

Γιώργος Π. Καραγιαννίδης - Ειρήνη Δ. Σιδερίδου

# Χημεία Πολυμερών



*Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων*

ISBN T.A' 960-431-991-4

© Copyright, 2006, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Γ. Καραγιαννίδης - Ειρ. Σιδερίδου

---

*Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.*

---



**Φωτοστοιχειοθεσία  
Εκτύπωση**

**Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ**

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς  
Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19  
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229  
e-mail: info@ziti.gr

**Βιβλιοπωλείο**

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη  
Τηλ. 2310.203.720, Fax 2310.211.305  
e-mail: sales@ziti.gr

[www.ziti.gr](http://www.ziti.gr)

## Πρόλογος

---

**Η** χημεία των πολυμερών είναι μία σχετικά νέα επιστήμη, αφού το πρώτο συνθετικό πολυμερές, ο βακελίτης, παρασκευάστηκε από τον Leo Baekeland το 1907, ενώ η έννοια του μακρομορίου προτάθηκε από τον Hermann Staudinger το 1926. Από τότε χρειάστηκαν άλλες δύο δεκαετίες για να γίνει κοινή συνείδηση σε όλους τους ενασχολούμενους με τα πολυμερή η έννοια αυτή και μόλις το 1947 η Χημεία των πολυμερών ενώσεως καθιερώθηκε ως ξεχωριστός κλάδος της Χημείας.

Η νέα λοιπόν Επιστήμη έχει σήμερα να αντιμετωπίσει δύο προβλήματα. Το πρώτο αναφέρεται στη σοβαρή προσπάθεια που καταβάλλεται από τους ακαδημαϊκούς κυρίως, για την καθιέρωση της διδακτέας ύλης τόσο σε προπτυχιακό όσο και σε μεταπτυχιακό επίπεδο. Το δεύτερο σχετίζεται με το πρώτο, αφού εκεί που φαίνεται ότι έχει παγιωθεί η άποψη για μία συγκεκριμένη ύλη, νέα ύλη πολλαπλάσια σε όγκο εμφανίζεται στα 100 και πλέον περιοδικά που δημοσιεύουν πρωτότυπες εργασίες στον επιστημονικό αυτό χώρο. Είναι φανερό λοιπόν, ότι πρόκειται για μία επιστήμη που τροφοδοτεί με ιδέες, αλλά κυρίως με νέα, έξυπνα, πρωτοποριακά υλικά πολλούς άλλους επιστημονικούς κλάδους, οι οποίοι με τη σειρά τους μελετούν τα υλικά αυτά και τα προωθούν προς τις αξιοθαύμαστες εφαρμογές τους.

Σύμφωνα με στοιχεία της American Chemical Society, σήμερα δεν είναι καθόλου τυχαίο το γεγονός ότι πάνω από το 50% των Χημικών και Χημικών Μηχανικών, καθώς επίσης ένας μεγάλος αριθμός Φυσικών και Μηχανολόγων Μηχανικών και σχεδόν όλοι οι επιστήμονες και τεχνικοί που εμπλέκονται με τα υλικά, ασχολούνται με τα πολυμερή, τα οποία αποτελούν ίσως την σημαντικότερη κατηγορία των προηγμένων υλικών.

Ήταν λοιπόν κοινή πεποίθηση των συγγραφέων εδώ και πολύ καιρό, ότι θα έπρεπε να γραφεί ένα βιβλίο επικεντρωμένο στο χώρο της Χημείας πολυμερών. Έτσι επτά χρόνια μετά την εμφάνιση του συγγράμματος «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών», έρχεται το βιβλίο αυτό να καλύψει μία ανάγκη. Η ανάγκη αυτή αναφέρεται στην αναγνώριση της «Μακρομοριακής Χημείας ή Χημείας πολυμερών» ως του τρίτου υποχρεωτικού μαθήματος μετά την Ανόργανη και

την Οργανική Χημεία στα Χημικά Τμήματα της Ελλάδας. Είναι αδιανόητο στον 21ο αιώνα, ένα σημαντικό μέρος των αποφοίτων Χημικών να μην γνωρίζει έστω και τις βασικές αρχές της Χημείας των μεγάλων μορίων. Θα πρέπει να υπενθυμίσουμε εδώ, ότι ακόμη και πριν 40 χρόνια οι «κάποιες ηλικίας σημερινοί συνάδελφοι» έπαιρναν κάποιες γνώσεις μακρομοριακής χημείας μέσα από το μάθημα της Οργανικής Χημείας, που και αυτές δεν δίνονται σήμερα, λόγω της φυσιολογικής διόγκωσης της ύλης και του μαθήματος αυτού.

Το βιβλίο αυτό αποφασίστηκε να γραφεί μετά από 30 και πλέον χρόνια ενασχόλησης των συγγραφέων, τόσο διδακτικά όσο και ερευνητικά, με την Επιστήμη των πολυμερών (πλαστικών και ελαστομερών). Απευθύνεται τόσο στους προπτυχιακούς όσο και στους μεταπτυχιακούς φοιτητές των Τμημάτων Χημείας, Χημικών Μηχανικών, Φυσικής, Μηχανικών Υλικών, Βιοχημείας, Ιατρικής κ.ά. Ακόμη στους συναδέλφους, που δραστηριοποιούνται στο χώρο των πλαστικών, ελαστομερών, ινών, κολλητικών ουσιών και επιχρισμάτων με την ελπίδα ότι θα βρουν την απάντηση σε κάποια από τα προβλήματά τους. Η ελπίδα αυτή πηγάζει από την καθημερινή επικοινωνία με τους συναδέλφους αυτούς και τους προβληματισμούς τους. Επίσης από τις αμέτρητες συζητήσεις με τους προπτυχιακούς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του ΑΠΘ, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές μας στην ειδίκευση «Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών», καθώς επίσης και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές μας στο Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών με τίτλο «Διεργασίες και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών».

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην ονοματολογία των πολυμερών, όπου επικρατεί πράγματι μία ακαταστασία, αφού έχουμε να αντιμετωπίσουμε συνήθως τρεις τουλάχιστον διαφορετικές ονομασίες για κάθε πολυμερές, μια εμπειρική, αναγκαστικά την εμπορική, η οποία εμφανίζεται με διάφορες παραλλαγές, και την ονομασία που προτείνεται από την IUPAC, η οποία τις περισσότερες φορές είναι δύσχρηστη και προσιτή μόνο στους ακαδημαϊκούς.

Πολλοί υποστηρίζουν ότι τα φυσικά και τα συνθετικά πολυμερή θα έπρεπε να εξετάζονται στα πλαίσια δύο διαφορετικών μαθημάτων. Ωστόσο τα πολυμερή, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους, παρουσιάζουν ορισμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες που οφείλονται καθαρά στη μακρομοριακή τους φύση, δηλαδή εμφανίζουν ιδιότητες που φαίνονται να μην υπακούουν στους κλασικούς νόμους της Χημείας και της Φυσικής.

Στο τέλος του βιβλίου έχουν προστεθεί ορισμένα κεφάλαια, που αναφέρονται στα υγροκρυσταλλικά πολυμερή, φωτονικά πολυμερή, αγωγίμα πολυμερή, θερμοσταθερά πολυμερή, στις εφαρμογές των πολυμερών στην Ιατρική και στα πρόσθετα πολυμερών, τα οποία πιστεύουμε ότι θα βοηθήσουν τον αναγνώστη εκείνον,

που αργότερα θα χρειαστεί να έχει μία μεγαλύτερη επαφή με τα θέματα αυτά. Είναι λοιπόν μία καλή αρχή.

Προτάσεις για την καλύτερη απόδοση ορισμένων όρων καθώς επίσης υποδείξεις σχετικές με λάθη και τυπογραφικές αβλεψίες θα είναι πάντα ευπρόσδεκτες.

Θα θέλαμε από το σημείο αυτό να ευχαριστήσουμε τις Εκδόσεις Π. Ζήτη & Σία Ο.Ε., για την σοβαρότατη προσπάθεια που κατέβαλαν για να ολοκληρωθεί το έργο αυτό.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2006

*Γιώργος Παν. Καραγιαννίδης*

*Ειρήνη Δημ. Σιδερίδου*

## Περιεχόμενα

---

### Κεφάλαιο 1

---

#### Εισαγωγή

1.1	Ιστορική αναδρομή .....	17
1.2	Η έννοια του μακρομορίου .....	24
1.3	Βασικές έννοιες .....	33
1.4	Κατάταξη των πολυμερών .....	45
1.5	Ονοματολογία πολυμερών .....	50
1.5.1	Εισαγωγή .....	50
1.5.2	Ονοματολογία κατά IUPAC .....	53
1.5.3	Ονοματολογία συμπολυμερών .....	61
1.5.4	Ονοματολογία γραμμικών ανόργανων πολυμερών και πολυμερών συναρμογής .....	62

### Κεφάλαιο 2

---

#### Δομή μακρομορίων

2.1	Συντακτική ισομέρεια .....	65
2.2	Στερεοϊσομέρεια .....	69
2.2.1	Γεωμετρική ισομέρεια .....	70
2.2.2	Στερεοκανονικότητα .....	73
2.2.3	Οπτική στερεοϊσομέρεια .....	80
2.3	Διαμορφώσεις μακρομορίων .....	80
2.3.1	Διαμορφώσεις μικρών μορίων .....	81
2.3.2	Διαμορφώσεις μακρομορίων .....	92
2.4	Ευκαμψία αλυσίδας .....	100

### Κεφάλαιο 3

---

#### Μέγεθος και σχήμα μακρομορίων

3.1	Εισαγωγή .....	105
-----	----------------	-----

3.2	Στατιστικός υπολογισμός των διαστάσεων υποθετικής ιδανικής μακρομοριακής αλυσίδας .....	108
3.2.1	Στατιστική του τυχαίου περιπάτου (random walk statistics) .....	109
3.2.2	Στατιστική των τυχαίων πτήσεων (random flight statistics) .....	110
3.3	Στατιστικός υπολογισμός διαστάσεων πραγματικής μακρομοριακής αλυσίδας .....	115
3.4	Διαστάσεις μακρομοριακών αλυσίδων σε αραιό διάλυμα .....	121

## Κεφάλαιο 4

### Μέσα μοριακά βάρη πολυμερούς

4.1	Εισαγωγή .....	125
4.2	Κατανομή μοριακών βαρών (Molecular weight distribution) (MWD) .....	125
4.3	Μέσα μοριακά βάρη .....	127
4.3.1	Μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό .....	128
4.3.2	Μέσο μοριακό βάρος σε βάρος .....	129
4.3.3	z-Μέσο μοριακό βάρος .....	131
4.3.4	Μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος .....	132
4.4	Σχέση μεγέθους μακρομοριών και ιδιοτήτων πολυμερούς .....	135

## Κεφάλαιο 5

### Προσδιορισμός μέσων μοριακών βαρών

5.1	Διάλυση πολυμερών .....	137
5.2	Τεχνικές προσδιορισμού μέσων μοριακών βαρών .....	141
5.3	Ανάλυση ακραίων ομάδων (End-group analysis) .....	142
5.4	Ωσμωτικές ιδιότητες (Colligative properties) .....	142
5.5	Σκεδασμός του φωτός (Light scattering) .....	146
5.6	Υπερφυγοκέντρωση (Ultracentrifugation) .....	149
5.7	MALDI .....	149
5.8	Ιξωδομετρική μέθοδος (Viscometry) .....	150
5.9	Χρωματογραφία διέλευσης διαμέσου πηκτής (Gel permeation chromatography-GPC) .....	154

## Κεφάλαιο 6

### Στερεή κατάσταση πολυμερών

6.1	Εισαγωγή .....	157
6.2	Άμορφη ή υαλώδης κατάσταση .....	158

6.3	Κρυσταλλική κατάσταση .....	164
6.4	Κινητική της κρυστάλλωσης .....	166
6.5	Παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση κρυσταλλικότητας .....	168
6.6	T <sub>g</sub> και T <sub>m</sub> συμπολυμερών .....	171
6.7	Καταστάσεις των πολυμερών .....	173

## Κεφάλαιο 7

---

### Αντιδράσεις πολυμερισμού

7.1	Εισαγωγή .....	175
7.2	Σταδιακός πολυμερισμός .....	177
7.3	Αλυσιδωτός πολυμερισμός .....	178
7.4	Διαφορές μεταξύ σταδιακού πολυμερισμού και αλυσιδωτού πολυμερισμού .....	180
7.5	Ιδιαιτερότητες κατά τον σταδιακό πολυμερισμό .....	183

## Κεφάλαιο 8

---

### Σταδιακός πολυμερισμός

8.1	Εισαγωγή .....	185
8.2	Κινητική γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού .....	186
8.3	Σχέση μέσου μοριακού βάρους σε αριθμό και έκτασης αντίδρασης .....	189
8.4	Κατανομή μοριακών βαρών .....	191
8.5	Τρόποι διακοπής σταδιακού πολυμερισμού .....	195
8.6	Χρησιμοποίηση του ενός μονομερούς σε μικρή περίσσεια .....	196

## Κεφάλαιο 9

---

### Πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού

9.1	Πολυεστέρες .....	199
9.1.1	Γενικές μέθοδοι παρασκευής πολυεστέρων .....	199
9.1.2	Κατηγορίες Πολυεστέρων .....	201
9.1.2.1	Θερμοπλαστικοί Πολυεστέρες .....	202
9.1.2.2	Δικτυωμένοι Πολυεστέρες .....	209
9.1.2.3	Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) .....	212
9.2	Πολυαμίδια .....	214
9.2.1	Εισαγωγή .....	214
9.2.2	Γενικές μέθοδοι παραγωγής πολυαμιδίων .....	214
9.2.3	Ιδιότητες πολυαμιδίων .....	219



9.3	Πολυουρεθάνες .....	221
9.3.1	Εισαγωγή .....	221
9.3.2	Σύνθεση πολυουρεθανών .....	221
9.3.3	Ιδιότητες πολυουρεθανών .....	224
9.3.4	Πολυουρεθανικές ίνες Spandex .....	225
9.4	Πολυαιθέρες .....	227
9.4.1	Εισαγωγή .....	227
9.4.2	Εποξειδικές ρητίνες .....	227
9.4.3	Αρωματικοί πολυαιθέρες .....	231
9.5	Πολυσουλφίδια .....	231
9.6	Πολυσουλφόνες .....	233
9.7	Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (PF), (φαινολοπλάστες) .....	235
9.8	Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΰδης (UF) .....	238
9.9	Ρητίνες μελαμίνης-φορμαλδεΰδης (MF) .....	239

## Κεφάλαιο 10

### Αλυσιδωτός πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

10.1	Εισαγωγή .....	241
10.2	Εκκινητές (Initiators) .....	244
10.3	Κινητική .....	245
10.4	Αντιδράσεις μεταφοράς (Chain transfer reactions) .....	250
10.4.1	Διακλαδώσεις .....	251
10.5	Επιβραδυντές και παρεμποδιστές .....	252

## Κεφάλαιο 11

### Αλυσιδωτός κατιοντικός πολυμερισμός

11.1	Εισαγωγή .....	257
11.2	Έναρξη κατιοντικού πολυμερισμού .....	257
11.3	Πρόοδος κατιοντικού πολυμερισμού .....	260
11.4	Τερματισμός .....	262
11.5	Κινητική κατιοντικού πολυμερισμού .....	263
11.6	Εφαρμογές .....	266

## Κεφάλαιο 12

### Αλυσιδωτός ανιοντικός πολυμερισμός

12.1	Εισαγωγή .....	269
------	----------------	-----

12.2 Έναρξη ανιοντικού πολυμερισμού .....	269
12.3 Πρόοδος και Τερματισμός .....	271
12.4 Κινητική ανιοντικού πολυμερισμού .....	273
12.5 Εφαρμογές .....	275

## Κεφάλαιο 13

### Αλυσιδωτός στερεοκανονικός πολυμερισμός

13.1 Εισαγωγή .....	277
13.2 Μηχανισμός στερεοκανονικού πολυμερισμού .....	278
13.3 Μηχανισμός συνδυστακτικού πολυμερισμού .....	282
13.4 Υπάρχει ζωντανός πολυμερισμός με καταλύτες Ziegler-Natta; .....	285
13.5 Μεταλλοκένια: οι νέοι καταλύτες του στερεοκανονικού πολυμερισμού .....	285

## Κεφάλαιο 14

### Πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού

14.1 Πολυδρογονάνθρακες .....	289
14.1.1 Πολυαιθυλένια, Polyethylenes .....	289
14.1.1.1 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, Linear low density polyethylene (LLD-PE) .....	291
14.1.1.2 Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας, Very low density polyethylene (VLD-PE) ή Ultra low density polyethylene (ULD-PE) .....	292
14.1.1.3 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, High-density polyethylene (HD-PE) .....	292
14.1.1.4 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, Low-density polyethylene (LDPE) .....	293
14.1.1.5 Συμπολυμερή αιθυλενίου / (μεθ-)ακρυλικού οξέος, Ethylene / (meth-) acrylic acid copolymers (EMAA/EAA) .....	294
14.1.1.6 Συμπολυμερή αιθυλενίου / ακρυλικού αιθυλεστέρα, Ethylene / ethyl acrylate copolymers (EEA) .....	295
14.1.1.7 Συμπολυμερή αιθυλενίου / ακρυλικού μεθυλεστέρα, Ethylene / methyl acrylate copolymers (EMA) .....	295
14.1.1.8 Συμπολυμερή αιθυλενίου / οξικού βινυλεστέρα, Ethylene / vinyl acetate copolymers (EVA) .....	296
14.1.1.9 Συμπολυμερή αιθυλενίου / βινυλικής αλκοόλης, Ethylene / vinyl alcohol copolymers (EVOH) .....	297
14.1.1.10 Ιοντομερή, Ionomers .....	298

14.1.1.11 Δικτυωμένα πολυαιθυλένια, Cross-linked poly ethy lenes	298
14.1.2 Πολυπροπυλένιο, Polypropylene	299
14.1.3 Πολυισοβουτυλένιο ή πολυισοβουτένιο, Polyisobutylene	301
14.1.4 Πολυισοπρένιο, Polyisoprene (συνθετικό καουτσούκ)	303
14.1.5 Πολυστυρένιο, Polystyrene	304
14.1.6 Πολυακετυλένιο, Polyacetylene	307
14.2 Αλογονούχα βινυλοπολυμερή	307
14.2.1 Πολυβινυλοχλωρίδιο, Poly(vinyl chloride)	307
14.2.2 Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο, Poly(vinylidene chloride)	310
14.2.3 Πολυβινυλοφθορίδιο, Polyvinylfluoride	311
14.2.4 Πολυβινυλιδενοφθορίδιο, poly(vinylidene fluoride)	312
14.2.5 Πολυχλωροτριφθοροαιθυλένιο, Polychlorotrifluoroethylene	313
14.2.6 Πολυτετραφθοροαιθυλένιο, Polytetrafluoroethylene	314
14.2.7 Πολυχλωροπρένιο, Polychloroprene	315
14.3 Βινυλοπολυμερή με πολικές πλευρικές ομάδες	317
14.3.1 Πολυ(ακρυλικό οξύ), Poly(acrylic acid)	317
14.3.2 Πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας), Poly(methyl acrylate)	318
14.3.3 Πολυ(μεθακρυλικό οξύ), poly(methacrylic acid)	318
14.3.4 Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), Poly(methyl methacrylate)	319
14.3.5 Πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας), Poly(hydroxyethyl methacrylate)	321
14.3.6 Πολυακρυλονιτρίλιο, Polyacrylonitrile	321
14.3.7 Πολυακρυλαμίδιο, Polyacrylamide	323
14.3.8 Πολυ(οξικός βινυλεστέρας), Poly(vinyl acetate)	324
14.3.9 Πολυ(βινυλική αλκοόλη) Poly(vinyl alcohol)	325
14.3.10 Πολυβινυλοκαρβαζόλιο, Polyvinylcarbazole	327
14.4 Πολυαιθέρες	328
14.4.1 Πολυοξυμεθυλένιο ή πολυφορμαλδεΰδη, Polyoxymethylene or polyformaldehyde)	328
14.4.2 Πολυαιθυλενογλυκόλη ή πολυαιθυλενοξειδίο, Polyethyleneglycole - polyethyleneoxide	329
14.4.3 Πολυεπιχλωρυδρίνη, Polyepichlorhydrin	330

## Κεφάλαιο 15

### Συμπολυμερισμός

15.1 Εισαγωγή	333
15.2 Σύσταση συμπολυμερούς	335
15.3 Λόγοι δραστηκότητας	339

15.4 Τύποι συμπολυμερισμού .....	340
15.5 Συμπολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες .....	344
15.6 Συσταδικά συμπολυμερή .....	349
15.7 Εμβολιασμένα συμπολυμερή .....	350

## Κεφάλαιο 16

---

### Ανόργανα πολυμερή

16.1 Εισαγωγή .....	355
16.2 Πολυσιλοξάνια .....	355
16.3 Πολυφωσφορονιτρικά πολυμερή (πολυφωσφαζένια) .....	358
16.4 Οργανομεταλλικά πολυμερή .....	359
16.5 Πολυμερή συναρμογής .....	359
16.6 Αλατοπολυμερή .....	361
16.7 Άλλα ανόργανα πολυμερή .....	361
16.8 Η διεργασία Sol-Gel .....	364
16.9 Είναι το γυαλί ένα πολυμερές; .....	365

## Κεφάλαιο 17

---

### Φυσικά πολυμερή

17.1 Εισαγωγή .....	367
17.2 Πρωτεΐνες και πολυπεπίδια .....	368
17.3 Πολυνουκλεοτίδια .....	374
17.4 Πολυζαχαρίτες (υδατάνθρακες) .....	376
17.5 Φυσικά ελαστομερή .....	383

## Κεφάλαιο 18

---

### Υγροκρυσταλλικά πολυμερή

18.1 Εισαγωγή .....	385
18.2 Τύποι υγρών κρυστάλλων .....	387
18.2.1 Θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι .....	387
18.2.2 Λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι .....	391
18.3 Ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων .....	393
18.3.1 Εναντιοτροπισμός και μονοτροπισμός .....	393
18.3.2 Ανισοτροπικές ιδιότητες υγρών κρυστάλλων .....	393
18.3.3 Πολυμορφισμός .....	394
18.3.4 Προσανατολισμός των μορίων από ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο .....	394

18.4 Ταυτοποίηση υγροκρυσταλλικών φάσεων .....	396
18.5 Υγροκρυσταλλικά πολυμερή (Liquid-crystalline polymers, LCs) .....	398
18.6 Παρασκευή υγροκρυσταλλικών πολυμερών .....	402
18.7 Εφαρμογές των υγροκρυσταλλικών πολυμερών .....	403
18.7.1 Τνες .....	403
18.7.2 Μεμβράνες (φιλμς) .....	403
18.7.3 Υγροκρυσταλλικά πλαστικά αντικείμενα .....	404
18.7.4 Συστήματα αποθήκευσης πληροφοριών .....	405

## Κεφάλαιο 19

### Φωτονικά πολυμερή

19.1 Εισαγωγή .....	407
19.2 Οπτικές ιδιότητες υλικών .....	409
19.3 Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες .....	410
19.4 Μη γραμμικά οπτικά πολυμερή .....	412
19.5 Φωτονικές εφαρμογές .....	415

## Κεφάλαιο 20

### Αγώγιμα πολυμερή

20.1 Εισαγωγή .....	421
20.2 Ιοντικός αγώγιμα πολυμερή .....	423
20.3 Εφαρμογές .....	425
20.4 Ηλεκτρονικός αγώγιμα πολυμερή .....	426
20.5 Σπουδαιότερα αγώγιμα πολυμερή .....	429
20.6 Ηλεκτροφωταυγή πολυμερή .....	434

## Κεφάλαιο 21

### Θερμοσταθερά πολυμερή

21.1 Εισαγωγή .....	437
21.2 Τάξεις θερμοσταθερών πολυμερών .....	438
21.2.1 Πολυιμίδια .....	438
21.2.2 Πολυβενζιμιδαζόλια .....	440
21.2.3 Πολυπυρρόνες (Πυρρόνες) .....	441
21.2.4 Πολυκινοξαλίνες .....	442
21.3 Εκτίμηση της θερμικής σταθερότητας .....	444

**Κεφάλαιο 22****Εφαρμογές των πολυμερών στην Ιατρική**

22.1 Εισαγωγή .....	447
22.2 Βιοσταθερά τεχνητά όργανα .....	449
22.3 Βιοδιασπάσιμα πολυμερή .....	456
22.4 Ελεγχόμενη απελευθέρωση βιοδραστικών ουσιών με την βοήθεια των πολυμερών .....	457

**Κεφάλαιο 23****Πρόσθετα πολυμερών**

23.1 Πληρωτικά υλικά .....	459
23.2 Ενισχυτικά μέσα .....	461
23.3 Συνδετικά μέσα .....	461
23.4 Πλαστικοποιητές .....	463
23.5 Σταθεροποιητές .....	465
23.6 Επιβραδυντές καύσης .....	468
23.7 Αντιστατικά .....	469
23.8 Χρωστικές .....	470
23.9 Άλλα πρόσθετα .....	471

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

Παράρτημα I. Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τήξης .....	475
Παράρτημα II. Ακρωνύμια στη χημεία και τεχνολογία των πολυμερών .....	479
Παράρτημα III. Εμπορικές ονομασίες των κυριότερων πολυμερικών προϊόντων ....	485
Παράρτημα IV. Πίνακας αναμιξιμότητας διαλυμάτων .....	493
Παράρτημα V. Διαλύτες και μη διαλύτες των κυριοτέρων πολυμερών συμπύκνωσης .....	494
Παράρτημα VI. Διαλύτες και μη διαλύτες των κυριοτέρων πολυμερών προσθήκης .....	496
Παράρτημα VII. Κώδικες ανακύκλωσης πλαστικών .....	498
Βιβλιογραφία .....	499
Ευρετήριο όρων .....	505

# 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

## Εισαγωγή

### 1.1 Ιστορική αναδρομή

Τα πολυμερή αποτελούν τη βάση της δομής όλων των ζωντανών οργανισμών. Οι πρωτεΐνες και οι πολυζαχαρίτες, βασικά δομικά συστατικά των ζωικών και φυτικών κυττάρων και σπουδαιότατη πηγή τροφής πολλών ζωντανών οργανισμών, καθώς και τα νουκλεϊνικά οξέα που ελέγχουν την αναπαραγωγή των κυττάρων είναι πολυμερή. Ωστόσο η κατανόηση της δομής τους έγινε δυνατή μόλις το 1926, όταν πρώτος ο Hermann Staudinger απέδειξε ότι είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες (μακρομόρια) και όχι από κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως πολλοί επιστήμονες πίστευαν προηγουμένα.

Η διευκρινισμένη δομή των πολυμερών επέτρεψε στη συνέχεια τη μελέτη της επίδρασης της μακρομοριακής δομής στις ιδιότητες και οδήγησε στην παρασκευή συνθετικών πολυμερών με προκαθορισμένες ιδιότητες, ώστε να δημιουργηθούν νέα υλικά για την αντιμετώπιση συγκεκριμένων ειδικών αναγκών της αγοράς. Το γεγονός αυτό προκάλεσε επανάσταση στη σύγχρονη τεχνολογία. Η αγορά κατακλείστηκε από μία πληθώρα συνθετικών πολυμερών σε διάφορες μορφές, όπως πλαστικά, ίνες, ελαστομερή, επιχρίσματα και κόλλες, τα περισσότερα από τα οποία έχουν ιδιότητες που δεν παρουσιάζει κανένα φυσικό υλικό. Επομένως δεν είναι καθόλου υπερβολικός ο χαρακτηρισμός που έδωσε για τον εικοστό αιώνα ο Ιταλός καθηγητής Guilio Natta:

*«Αν επρόκειτο να χαρακτηριστεί ο αιώνας μας από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο, όπως στο παρελθόν η εποχή του Λίθου και η εποχή του Χαλκού, θα έπρεπε να ονομαστεί αιώνας των Πολυμερών».*

Ο Guilio Natta μαζί με τον Ελβετό συνάδελφό του Carl Ziegler τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel της Χημείας (1963) για την πρωτοποριακή τους εργασία στον πολυμερισμό των ολεφινών και την παραγωγή του γραμμικού πολυαιθυλενίου και

του πολυπροπυλενίου.

Πριν το 1950 και στο απώτερο παρελθόν τα παραδοσιακά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για να καλύψουν τις ανάγκες της καθημερινής ζωής ήταν τα μέταλλα, το γυαλί, το ξύλο, η πέτρα, το τούβλο, το τσιμέντο ως συνδετική ύλη, ενώ το βαμβάκι, το μαλλί και άλλα αγροτικά και κτηνοτροφικά προϊόντα αποτελούσαν την πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών, υφασμάτων κ.ά.. Σήμερα κατακλυζόμαστε από μία πληθώρα νέων υλικών όπως συνθετικές ίνες, πλαστικές τσάντες, πλαστικά χρώματα, αφροί πολυουρεθάνης, έδρανα και διάφορα γρανάζια (οδοντωτοί τροχοί) από νάilon, μαγειρικά σκεύη επικαλυμμένα με τεφλόν, φιλμ συσκευασίας, συνθετικές κόλλες, βαλβίδες καρδιάς από σιλικόνη, τεχνητά δόντια και πολλά άλλα, ο πίνακας των εφαρμογών αυτών φαίνεται να μην έχει τέλος. Σε αρκετούς τομείς, τα νέα υλικά έχουν σχεδόν αντικαταστήσει πλήρως τα παραδοσιακά υλικά εξαιτίας βασικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως οι μηχανικές αντοχές, η ελαστικότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος, η αντοχή στη διάβρωση, η χαμηλή θερμική ηλεκτρική και ηχητική αγωγιμότητα και το χαμηλό κόστος.

Η επιστήμη των υλικών περιλαμβάνει τέσσερα βασικά πεδία:

- ◆ **Μέταλλα**
- ◆ **Πολυμερή**
- ◆ **Κεραμικά**
- ◆ **Ανόργανοι ημιαγωγοί, οπτικά υλικά κ.ά.**

Πολλές σύγχρονες κατασκευές, μηχανές και λεπτοί μηχανισμοί πραγματοποιούνται με ένα συνδυασμό των ανωτέρω τάξεων υλικών.

**Δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι σήμερα πάνω από το 50% των Χημικών και Χημικών μηχανικών καθώς επίσης και ένας μεγάλος αριθμός Φυσικών και Μηχανολόγων μηχανικών και σχεδόν όλοι οι επιστήμονες και τεχνικοί που εμπλέκονται με τα υλικά ασχολούνται με τα πολυμερή, τα οποία αποτελούν ίσως την σημαντικότερη τάξη στα προηγμένα υλικά.**

Ανατρέχοντας στο παρελθόν, η σχέση του ανθρώπου με τα πολυμερή θα μπορούσε να χωριστεί σε τρεις περιόδους:

### **Πρώτη περίοδος (πριν από το 1839)**

Η περίοδος αυτή χαρακτηρίζεται από τέλεια άγνοια του ανθρώπου για την ύπαρξη μακρομοριακών ενώσεων, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιεί στην καθημερινή ζωή του φυσικά πολυμερή, όπως το **βαμβάκι, λινό, μαλλί, μετάξι, δέρμα, χαρτί, γυαλί, φυσικό ελαστικό (καουτσούκ), γουταπέρκα, βαλάτα, σελλάκη κ.ά.**



## Δεύτερη περίοδος: (1839-1907)

Το 1839 οι Goodyear και Hancock ανακαλύπτουν το **βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού** και εγκαινιάζει μια νέα εποχή στην οποία ο άνθρωπος τροποποιεί τη δομή φυσικών πολυμερών με σκοπό να τα μετατρέψει σε πολύτιμα τεχνολογικά υλικά σύμφωνα με τις ανάγκες του, αγνοώντας ωστόσο πάντα τη μακρομοριακή τους δομή. Από το βουλκανισμό του φυσικού ελαστικού με μεγαλύτερες ποσότητες θείου (30-50%) παρασκευάζεται λίγο αργότερα ο **εβονίτης**, σκληρή ύλη, που χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για αρκετά χρόνια και κατεργάζεται μόνο με τη βοήθεια κοπτικών εργαλείων όπως τόννου κ.ά.

Την ίδια περίπου εποχή (Schönbein, 1846) η μερική νίτρωση της κυτταρίνης επιτρέπει τη διαλυτοποίησή της σε μίγμα αλκοόλης-αιθέρα και την παρασκευή του **κολλωδίου**, που χρησιμοποιείται για την επίδεση τραυμάτων, ως στεγανωτικό υλικό, αλλά κυρίως για την παρασκευή της πρώτης τεχνητής ίνας γνωστής ως **Rayon** (τεχνητό μετάξι) από τροποποιημένη κυτταρίνη (Chardonnet, 1889). Επίσης με διάλυση μερικώς νιτρωμένης κυτταρίνης σε αλκοολικό διάλυμα καμφοράς παρασκευάζεται το πρώτο θερμοπλαστικό υλικό, ο **κελλουοΐτης** (celluloid) ή **πλαστικοποιημένη νιτρική κυτταρίνη** (Hyatt, 1868). Λίγο αργότερα παρασκευάζεται η **βισκόζη** (αλκαλικό διάλυμα των ξανθογονικών εστέρων της κυτταρίνης) και μπαίνουν οι βάσεις της βιομηχανικής παραγωγής του τεχνητού μεταξιού με τη μέθοδο της βισκόζης. Ταυτόχρονα το τεχνητό μετάξι παρασκευάζεται και από διάλυμα κυτταρίνης σε αμμωνιακό διάλυμα οξειδίου του χαλκού (χαλκοαμμωνιακή μέθοδος). Επίσης από τη βισκόζη, με εξώθησή της από λεπτή σχισμή και μορφοποίησή της σε φιλμ, λαμβάνεται η **κελοφάνη ή σελοφάν** (cellophane), το πρώτο υλικό συσκευασίας που παρασκεύασε ο άνθρωπος (1924).

Την ίδια περίοδο, παρασκευάζονται νέες υφάνσιμες ίνες πρωτεϊνικής φύσεως (**λανιτάλη**) για την αντικατάσταση του μαλλιού, από αναγέννηση αλκαλικού διαλύματος της καζεΐνης του γάλακτος με οξίνιση (υγρή ινοποίηση). Οι ίνες αυτές στη συνέχεια κατεργάζονται με φορμαλδεΰδη, οπότε από την αντίδραση της φορμαλδεΰδης με τις αμινομάδες διαφορετικών μακρομορίων δημιουργούνται σταυροδεσμοί (μεθυλενικές γέφυρες) που αυξάνουν την αντοχή των ινών. Με ανάλογο τρόπο παρασκευάζεται από την καζεΐνη ο **γαλάλιθος**, σκληρό πλαστικό προϊόν, που χρησιμοποιείται σε αντικατάσταση του ελεφαντόδοντου για την κατασκευή κουμπιών, ζαριών, διάφορων παιγνιδιών, κοσμημάτων κ.ά.

Παρά τις σημαντικότερες αυτές ανακαλύψεις οι επιστήμονες αγνοούσαν παντελώς την ύπαρξη μακρομοριακών ενώσεων. Το 1861 ο T. Graham μελετώντας τη συμπεριφορά ορισμένων φυσικών πολυμερών σε διάλυμα, παρατήρησε ότι αυτά δείχνουν πολύ χαμηλή σχεδόν αμελητέα ταχύτητα διάχυσης, δεν διαπερνούν

ημιπερατές μεμβράνες και δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν. Τα διαλύματα αυτά, που δεν παρουσιάζουν τις συνηθισμένες ιδιότητες των διαλυμάτων, τα ονόμασε «κolloειδή διαλύματα» ή απλώς «κolloειδή» (από την ελληνική λέξη *κόλλα*) ενώ τα διαλύματα από τα οποία η διαλυμένη ουσία μπορεί να ληφθεί σε κρυσταλλική μορφή «κρυσταλλοειδή». **Στα κolloειδή διαλύματα τα μόρια της ουσίας ενώνονται μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις van der Waals και σχηματίζουν κolloειδή σωματίδια διαστάσεων 1-1000 nm.** Αργότερα διαπιστώθηκε ότι κolloειδή διαλύματα σχηματίζουν και άλλα υλικά, όπως ανόργανα άλατα, σωματίδια χρυσού, σάπωνες, ταννικό οξύ κ.ά. των οποίων η δομή είναι τελείως διαφορετική από αυτή των φυσικών πολυμερών.

Πολλοί επιστήμονες πίστευαν λοιπόν τότε ότι το φυσικό ελαστικό, η κυτταρίνη το άμυλο και οι πρωτεΐνες είναι κolloειδή. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι χαρακτηρίζαν τη φυσική συσσωμάτωση των μορίων κατά ομάδες ως πολυμερισμό και το κolloειδές σωματίδιο που προκύπτει ως πολυμερές, (polymer, από τις ελληνικές λέξεις πολύ και μέρος) εφόσον αποτελείται από πολλά μέρη. Ήταν πολύ δύσκολο να φανταστούν την εποχή εκείνη ότι τα μόρια μπορεί να ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και να σχηματίζουν γιγαντιαία μόρια (μακρομόρια). Αυτό ήταν απόλυτα δικαιολογημένο, γιατί πριν τη δουλειά του Raoult και του van't Hoff τη δεκαετία του 1880, δεν υπήρχαν μέθοδοι για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της διαλυμένης ουσίας. Όταν αναπτύχθηκαν πειραματικές μέθοδοι και εφαρμόστηκαν σε δείγματα φυσικού ελαστικού και αμύλου, προσδιορίστηκαν μοριακά βάρη από 10.000 μέχρι 40.000. Οι τιμές αυτές μαρτυρούσαν την ύπαρξη πολύ μεγάλων μορίων, οι επιστήμονες όμως δεν δέχονταν αυτή την πιθανότητα για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, διότι είχε παρατηρηθεί ότι όταν μία ένωση με τελείως διευκρινισμένη δομή βρεθεί σε κolloειδή κατάσταση, το μοριακό βάρος που παρουσιάζει είναι πολύ μεγαλύτερο από το πραγματικό, άρα ο νόμος του Raoult δεν ισχύει για τα κolloειδή συστήματα. Δεύτερον, τις δεκαετίες του 1890 και 1900 ήταν πολύ δημοφιλής η θεωρία των συμπλόκων συναρμογής και της σύνωσης των μικρών μορίων σε φυσικά συσσωματώματα.

### Τρίτη περίοδος (από το 1907 μέχρι σήμερα)

Η εποχή αυτή χαρακτηρίζεται από την παρασκευή των πρώτων συνθετικών πολυμερών και τη διευκρίνιση της δομής τους. Το 1907 ο Baekeland παρασκεύασε το πρώτο συνθετικό πολυμερές, με συμπύκνωση περίσσειας φορμαλδεΐδης και φαινόλης σε αλκαλικό περιβάλλον ή περίσσειας φαινόλης και φορμαλδεΐδης σε όξινο περιβάλλον. Η συμπύκνωση της φαινόλης με τη φορμαλδεΐδη ήταν γνωστή στους οργανικούς χημικούς της εποχής εκείνης, δεν ήταν όμως γνωστή η έννοια

της δραστηριότητας (functionality), δηλαδή ότι η φαινόλη είναι τριδραστική ένωση, ενώ η φορμαλδεΰδη διδραστική. Η χρησιμοποίηση από το Baekeland ελεγχόμενων ποσοτήτων φαινόλης-φορμαλδεΰδης, οι οποίες μάλιστα χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα, αποδεικνύει ότι γνώριζε τη δραστηριότητά τους. Δεν υπάρχουν όμως αποδείξεις, που να βεβαιώνουν ότι γνώριζε και τη δομή του **βακελίτη** (bakelite), δηλαδή του προϊόντος που παρασκεύασε.

Η τρίτη περίοδος σηματοδεύτηκε στη συνέχεια από τρία συνέδρια στα οποία μπήκαν οι βάσεις για την ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών. Το πρώτο έγινε το 1926 στο Ντύσσελτορφ, όπου ο H. Staudinger απέδειξε την ύπαρξη των μακρομορίων. Τόση ήταν η εντύπωση που δημιούργησε στους εκατοντάδες συνέδρους, που κάποιος τόνισε: «Εντυπωσιαζόμαστε τόσο όσο θα συνέβαινε στους ζωολόγους, αν θα άκουγαν ότι κάπου στην Αφρική βρέθηκε ελέφαντας που έχει μήκος 500 και ύψος 200 μέτρα».

Από τότε χρειάστηκε να περάσει μια δεκαετία για να γίνει συνείδηση η έννοια του μακρομορίου, οπότε το 1936 στο συνέδριο που έγινε στο Καίμπριτζ όχι μόνο δεν υπήρξε αμφισβήτηση γύρω από την ύπαρξη μακρομορίων, αλλά το μεγαλύτερο μέρος των εισηγήσεων αναφερόταν πλέον στη μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων πολυμερισμού, σε μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους, στη σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων νέων πολυμερών και των πεδίων εφαρμογής τους. Στο συνέδριο αυτό ξεχώρισε η φυσιογνωμία του W. Carothers, ο οποίος ανέπτυξε τα αποτελέσματα της δεκάχρονης ερευνητικής του δουλειάς στο πεδίο των πολυμερών.

Τέλος μία δεκαετία αργότερα, δηλαδή το 1947 η IUPAC οργάνωσε το πρώτο διεθνές συνέδριο πολυμερών στη Λιέγη. **Στο συνέδριο αυτό η Χημεία των Πολυμερών (Polymer Chemistry) καθιερώθηκε ως ξεχωριστός κλάδος της Χημείας.** Ωστόσο σήμερα αναγνωρίζεται ότι η Χημεία των πολυμερών δεν αποτελεί απλά ένα κλάδο της παραδοσιακής Χημείας, αλλά μια ευρύτερη περιοχή της επιστήμης, η οποία περιλαμβάνει όλη τη Χημεία και αρκετά άλλα επιστημονικά πεδία αφού τα πολυμερή εκτός από χημικές ουσίες είναι ταυτόχρονα υλικά. **Η επιστήμη των πολυμερών** (polymer science) στηρίζεται στις αρχές της ανόργανης, οργανικής, φυσικής και αναλυτικής χημείας, αλλά και της φυσικής, μηχανικής και της βιολογίας. Ένας επιστήμονας για να ασχοληθεί με θέματα της επιστήμης των πολυμερών πρέπει να μπορεί να συνδυάσει γνώσεις από όλα τα παραπάνω πεδία που αναφέρθηκαν. Οι μακρομοριακές ενώσεις παρουσιάζουν ιδιότητες οι οποίες εμφανίζονται να αψηφούν τους κλασσικούς νόμους της Χημείας και της Φυσικής.

Η σύνθεση των πρώτων πολυμερών, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1, ήταν υπόθεση ορισμένων εμπνευσμένων ερευνητών, όμως τα τελευταία τριάντα χρόνια η κατευθυνόμενη έρευνα για την παραγωγή νέων υλικών πραγματοποιεί-

ται στα μεγάλα βιομηχανικά ή ερευνητικά εργαστήρια εξαιτίας της ανάγκης παρασκευής νέων ειδών πλαστικών, ελαστικών, κολλητικών ουσιών, ινών και επιχρισμάτων (χρώματα, βερνίκια), ενώ η επιστήμη των πολυμερών εδραιώνεται στην ακαδημαϊκή κοινότητα αρκετά αργότερα.

Η ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών υπήρξε ραγδαία και συνέβαλε σημαντικά στην αλματώδη ανάπτυξη που παρατηρήθηκε τα τελευταία χρόνια στην «επιστήμη των υλικών» (**materials science**) καθώς επίσης στη βιοχημεία, βιοφυσική και μοριακή βιολογία.

**Πίνακας 1.1** Χρονολογίες ορόσημα στην εξέλιξη της επιστήμης των πολυμερών

Έτος	Πολυμερές	Ερευνητής
<b>1839</b>	<b>Παράγεται το πρώτο τροποποιημένο φυσικό πολυμερές</b>	
1839	Βουλκανισμένο καουτσούκ	Goodyear, Hancock
1846	Νιτρική κυτταρίνη	Schönbein
1868	Κελλουλοΐτης	Hyatt
1889	Ίνες αναγεννημένης κυτταρίνης	Chardonnet
1890	Ίνες ραιγιόν (μέθοδος χαλκαμμωνίας)	Despeisses
1890	Πλαστικά καζεΐνης-φορμαλδεΰδης	Kriesche, Spitteler
1892	Ίνες ραιγιόν (μέθοδος βισκόζης)	Cross, Bevan, Beadle
<b>1907</b>	<b>Παράγεται το πρώτο συνθετικό πολυμερές</b>	
1907	Βακελίτης	Baekeland
1919	Οξική κυτταρίνη	C. and H. Dreyfus
1927	Αλκυδικές ρητίνες	Kienle
1929	Ελαστομερή Thiokol	Patrick
1930	Πολυστυρένιο	Staudinger
<b>1930</b>	<b>Γενική αποδοχή της έννοιας του μακρομορίου</b>	
1931	Ακρυλικά	Röhm
1931	Πολυβινυλοχλωρίδιο	Klatte, Semon
	Πολυχλωροπρένιο	Carothers
	Πολυισοβουτυλένιο	Otto, Mueller, Cunradi

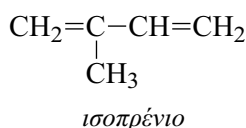
Πίνακας 1.1 (συνέχεια)

Έτος	Πολυμερές	Ερευνητής
1939	Μελαμίνη	Henkel
	Διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο	Fawcett, Gibson
	Νάilon-6,6	Carothers
1941	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	Plunkett
1942	Ακόρεστοι πολυεστέρες	Ellis, Rust
1943	Πολουρεθάνες	Bayer
	Νάilon-6	Schlack
	Σιλικόνες	Rochow, Hyde, Andrianov
1944	Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	Whinfield, Dickson
1946	Ρητίνες ABS	–
1947	Εποξειδικές ρητίνες	Castan, Greenlee
1956	Γραμμικό πολυαιθυλένιο	Ziegler, Hogan
1957	Πολυπροπυλένιο	Natta
1959	Πολυακετάλες	Staudinger, McDonald
	Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)	Schnell, Fox
1961	Πολυβενζιμιδαζόλια	Vogel, Marvel
1964	Πολυιμίδια	Sroog
	Ιοντομερή	Rees
1966	Πολυφαινυλενοξειδίο	Hay
	Αραμίδια	Morgan
1968	Πολυφαινυλενοσουλφίδιο	Philips Petroleum
1970	Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας)*	–

\* Ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) άρχισε να παράγεται σχεδόν ταυτόχρονα από μία πλειάδα μεγάλων εταιριών αμέσως μετά την εκπνοή της πατέντας για τους καταλύτες της παραγωγής του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα).

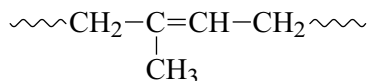
## 1.2 Η έννοια του μακρομορίου

Από τα μέσα του 19ου αιώνα παρατηρήθηκε ότι ορισμένες ενώσεις, αν και έχουν την ίδια εκατοστιαία χημική σύσταση, παρουσιάζουν τελείως διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, χωρίς να είναι ισομερείς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτέλεσε το ζεύγος **ισοπρενίου-καουτσούκ**. Το ισοπρένιο είναι ένα πτητικό υγρό, ενώ το καουτσούκ ένα ελαστικό στερεό, που διογκώνεται σε ορισμένους διαλύτες, ενώ σε άλλους διαλύεται δίνοντας ένα παχύρευστο διάλυμα, σαφώς διαφορετικό από το λεπτόρευστο διάλυμα του ισοπρενίου στους ίδιους διαλύτες. Ήδη το 1826 ο Faraday κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο εμπειρικός τύπος του καουτσούκ είναι  $(C_5H_8)_x$  και το 1860 απομονώθηκε ισοπρένιο (3-5%) στα πτητικά προϊόντα της ξηρής απόσταξης του καουτσούκ.

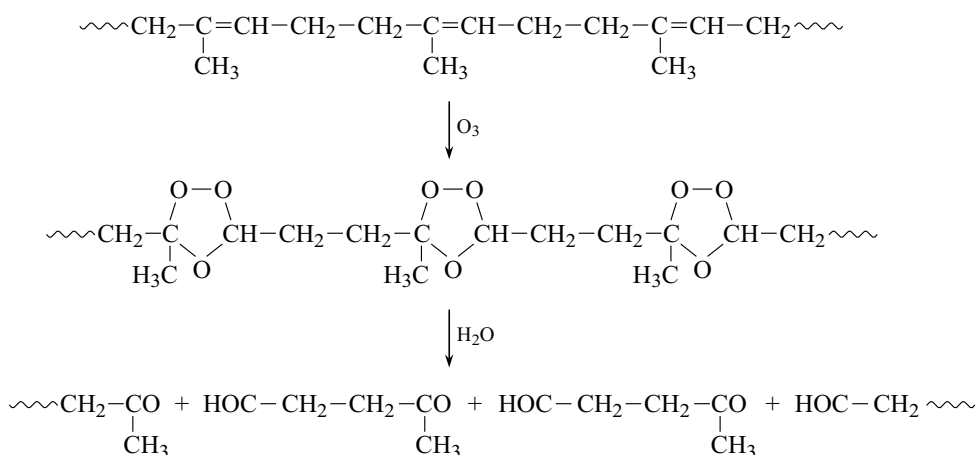


Με βάση τις παρατηρήσεις ότι δεν κρυσταλλώνεται, είναι ευαίσθητο στη θέρμανση και παρουσιάζει χαμηλή ταχύτητα διάχυσης και υψηλό μοριακό βάρος συμπεράναν ότι το καουτσούκ ανήκει στη τάξη των κολλοειδών.

Στην αρχή του εικοστού αιώνα ο Harries (1904) διαπίστωσε ότι ο οξονισμός του καουτσούκ παρέχει το αντίστοιχο οζονίδιο, άρα περιέχει στο μόριο του διπλούς δεσμούς. Συγχρόνως στα προϊόντα υδρόλυσης του οζονιδίου απομόνωσε λαιβουλινική αλδεΰδη  $(CH_3COCH_2CH_2CHO)$  και απέδειξε έτσι την παρουσία στο «μόριο του καουτσούκ» της ομάδας:



Οι ομάδες αυτές προφανώς θα μπορούσαν να συνδυαστούν είτε σε κυκλικές δομές είτε σε ανοικτές αλυσίδες. Προτιμήθηκε η κυκλική δομή, αποτελούμενη πιθανόν από πέντε έως επτά ισοπρενικές ομάδες, διότι η χημική ανάλυση βεβαίωσε την παρουσία ενός διπλού δεσμού ανά ομάδα ισοπρενίου και εκατοστιαία χημική σύσταση ανταποκρινόμενη ακριβώς στον εμπειρικό τύπο  $(C_5H_8)_x$ , και επειδή η παραδοχή της ανοικτής αλυσίδας δημιουργούσε το πρόβλημα της δομής των ακραίων ομάδων.

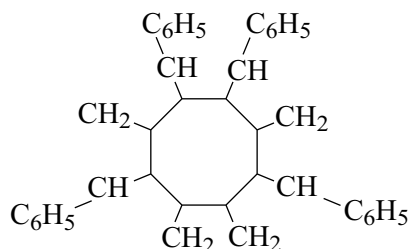


Οξονισμός του καουτσούκ και υδρόλυση του αντίστοιχου οξονιδίου.

Την ίδια εποχή τους ερευνητές προβληματίζε και η διευκρίνιση της δομής της κυτταρίνης, του αμύλου και των πρωτεϊνών. Στην πρώτη δεκαετία του εικοστού αιώνα απέδειξαν ότι ο εμπειρικός τύπος της κυτταρίνης και του αμύλου είναι  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$  όπου τα μόρια της γλυκόζης μπορούν να συνδυαστούν, όπως και στην περίπτωση του καουτσούκ, σε κυκλικές δομές ή ανοικτές αλυσίδες. Όμως επικράτησε η άποψη της κυκλικής δομής, λόγω της μη ύπαρξης ακραίων υδροξυλικών ομάδων που θα μπορούσαν εύκολα να ανιχνευθούν με βάση τον αναγωγικό τους χαρακτήρα. Σ' ότι αφορά την άλλη σημαντική τάξη φυσικών πολυμερών, τις πρωτεΐνες, το 1914 ο Emil Fischer έδειξε ότι πρέπει να σχηματίζονται από την «ομοιοπολική» σύνδεση αμινοξέων διαφορετικής σύστασης. Παρασκεύασε μάλιστα ένα πολυπεπτίδιο αποτελούμενο από 18 αμινοξέα και υποστήριξε ότι είναι όμοιο σ' ότι αφορά το μοριακό του βάρος με τις περισσότερες φυσικές πρωτεΐνες, αλλά αναγνώρισε ότι οι πρωτεΐνες πρέπει να αποτελούνται από διαφορετικά αμινοξέα και με διαφορετική σειρά.

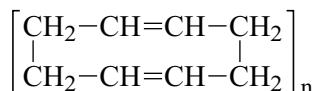
Το τελευταίο μισό του 19ου αιώνα, όταν τους επιστήμονες απασχολούσε η διευκρίνιση της δομής των φυσικών πολυμερών, μία άλλη ομάδα ερευνητών αποτελούμενη από συνθετικούς οργανικούς χημικούς, έφθασε τελείως συμπτωματικά, στη σύνθεση πολυμερικών προϊόντων χωρίς να δείχνει όμως κανένα ενδιαφέρον για τη σύστασή τους. Στην προσπάθειά τους να παρασκευάσουν καθαρές ενώσεις σε υψηλές αποδόσεις, απομόνωναν ως παραπροϊόντα ανεπιθύμητα λάδια, πίσσες ή μη αποσταζόμενα υπολείμματα τα οποία απέρριπταν. Υπάρχουν όμως και λίγες αξιόλογες περιπτώσεις που τράβηξαν την προσοχή τους.

Γύρω στα 1860 αναφέρεται η σύνθεση των πρώτων δειγμάτων πολυαιθυλενογλυκόλης  $H-[OCH_2CH_2]_n-OH$  με βαθμό πολυμερισμού μέχρι 6 και η σωστή απόδοση της δομής τους. Το 1839 παρατηρείται η μετατροπή του στυρενίου σε ζελατινώδη μάζα, το 1866 αποδίδεται στη διεργασία αυτή ο όρος «πολυμερισμός» και το 1910 διατυπώνεται η άποψη ότι έχει κυκλική δομή αποτελούμενη από τέσσερις, πέντε ή και περισσότερες δομικές μονάδες στυρενίου, όπως για παράδειγμα η δομή,

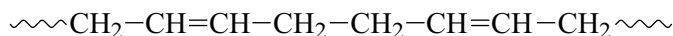


και ότι τα κυκλικά αυτά μόρια συνενώνονται μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις για να σχηματίσουν κολλοειδή σωματίδια.

Τη δεκαετία του 1910 πολυμερίζεται το βουταδιένιο από τους Lebedev και Harries και στο πολυβουταδιένιο που προκύπτει αποδίδεται η δομή του κυκλοοκταδιενίου,



θεωρώντας συγχρόνως ότι οι κυκλικές αυτές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους με δευτερεύουσες δυνάμεις για να σχηματίσουν κολλοειδή σωματίδια, σε πλήρη αναλογία με τη δομή του καουτσούκ. Στη συνέχεια όμως ο Lebedev τολμά να υποστηρίξει ότι το πολυβουταδιένιο και το καουτσούκ έχουν μάλλον τη δομή ανοικτής αλυσίδας,

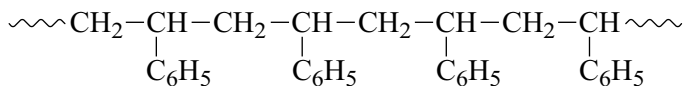


Ενώ όμως γνώριζε ότι τα πολυμερή παρουσίαζαν μεγάλο μοριακό βάρος, ταυτόχρονα πίστευε ότι δημιουργούνται από τη φυσική συσσωμάτωση μικρών μορίων.

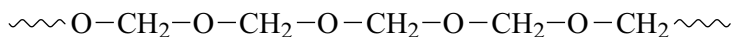
Το 1920 ο Γερμανός χημικός H. Staudinger σε μία πολύ σημαντική δημοσίευση (H. Staudinger, Ber., 53, 1073, 1920) απέρριψε την άποψη ότι οι πολυμερικές ενώσεις είναι κολλοειδή και υποστήριξε την ύπαρξη γιγαντιαίων μορίων που σχηματίζονται από την ένωση μικρών μορίων με τους κλασικούς ομοιοπολικούς



δεσμούς (μακρομόρια). Πρότεινε για το πολυστυρένιο, πολυοξυμεθυλένιο και καουτσούκ τη δομή μακριάς ανοικτής αλυσίδας.



*πολυστυρένιο*



*πολυοξυμεθυλένιο*

Μελετώντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες μελών της ομόλογης σειράς της πολυφορμαλδεΐδης διαπίστωσε ότι οι ιδιότητες των ενώσεων αυτών δεν παραμένουν σταθερές, αλλά μεταβάλλονται κατά τρόπο συνεχή, που εξαρτάται από το μοριακό τους βάρος. Κάθε μέλος παρουσίασε για παράδειγμα το δικό του ιξώδες και όχι ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό ιξώδες που να μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία μικκυλίων. Από τον προσδιορισμό του ιξώδους του διαλύματος κάθε μέλους της ομόλογης αυτής σειράς ο Staudinger εκτίμησε το μοριακό του βάρος.

Η θεωρία του Staudinger για την ύπαρξη μακρομορίων δεν έγινε αμέσως αποδεκτή από την επιστημονική κοινότητα, αλλά αντίθετα ξεσήκωσε ποικιλία αντιδράσεων. Ο ίδιος όμως συνέχισε τις έρευνές του προς την ίδια κατεύθυνση. Παρατήρησε ότι η υδρογόνωση του φυσικού ελαστικού, όπως και η μετατροπή του σε άλλα παράγωγα, δεν καταστρέφει τις κολλοειδείς του ιδιότητες και ότι τα φυσικά πολυμερή, σε αντίθεση με άλλα υλικά, **παρουσιάζουν κολλοειδή συμπεριφορά σε όλους τους διαλύτες που διαλύονται**. Το μεγάλο πρόβλημα όμως που αντιμετώπιζε για την υποστήριξη της θεωρίας του ήταν η διευκρίνιση της δομής των ακραίων ομάδων των μακρομορίων. Δεν μπορούσε για παράδειγμα να εξηγήσει πως επιτυγχάνεται στο πολυισοπρένιο ο κορεσμός των δεσμών των δύο ακραίων ατόμων άνθρακα. Αρχικά (1925) θεώρησε ότι οι ακραίοι άνθρακες ανενεργοποιούνται λόγω του μεγάλου μεγέθους της αλυσίδας και παραμένουν τρισθενείς, ενώ αργότερα (1928) πρότεινε τον κορεσμό τους με ένωση τους και σχηματισμό μεγάλου δακτυλίου. Η τελευταία άποψη ήταν δημοφιλής μέχρι το 1937 όταν ο P. Flory διευκρίνισε το μηχανισμό του αλυσιδωτού πολυμερισμού και έκανε σαφές ότι τα άκρα των μακρομορίων αποτελούνται από άτομα που συμπληρώνονται κανονικά από τα μόρια του εκκινητή, που προκάλεσαν τον πολυμερισμό. Την ίδια εποχή ο Σουηδός χημικός και φυσικός Th. Svedberg επινόησε την πρώτη αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους γιγαντιαίων μορίων με τη βοήθεια μιας πολύπλοκης φυγοκέντρου μεγάλης ταχύτητας (βραβείο

Νόμπελ χημείας 1926). Με τις ακριβέστερες αυτές μετρήσεις του μοριακού βάρους και τη μελέτη με ακτίνες-X της δομής της κυτταρίνης και άλλων πολυμερών επιβεβαίωσαν τελικά τη θεωρία του Staudinger.

Για την πρωτοποριακή του δουλειά στην απόδειξη της ύπαρξης μακρομοριακών ενώσεων ο Staudinger τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1953. Στη συνέχεια ο ίδιος και πολλοί άλλοι επίσης αξιόλογοι επιστήμονες όπως οι H. Mark, W.H. Carothers, και P. Flory (βραβείο Νόμπελ 1974) θεμελίωσαν την «Επιστήμη των Πολυμερών».

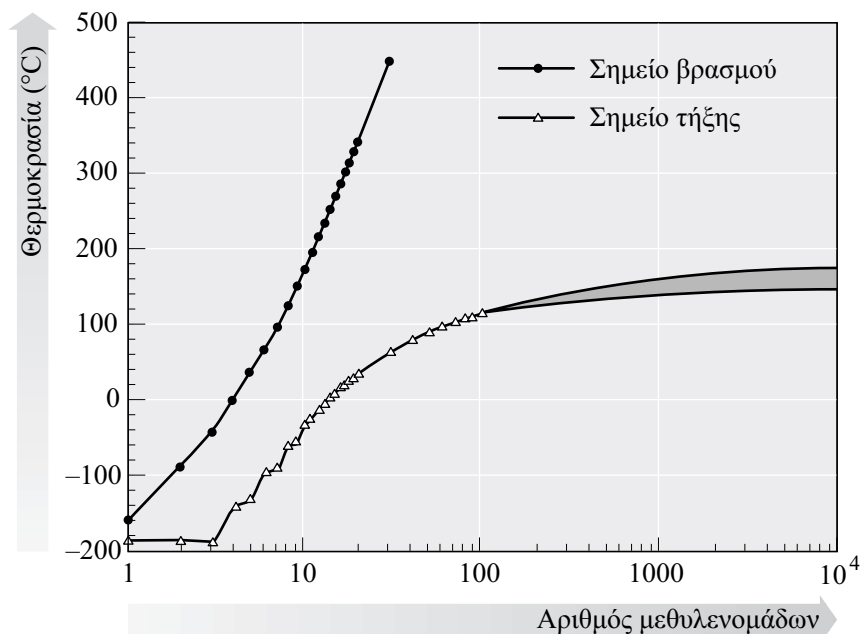
*Σήμερα ο όρος πολυμερές, κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία, που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων.*

Αμέσως όμως προέκυψε το ερώτημα, ποιός είναι αυτός ο ικανοποιητικός αριθμός των δομικών μονάδων, ώστε το μόριο να χαρακτηριστεί μακρομόριο και η ουσία αντίστοιχα πολυμερές. Για να γίνει ευκολότερα κατανοητή η απάντηση στο ερώτημα αυτό θα αναφερθούμε στο χαρακτηριστικό παράδειγμα της ομόλογης σειράς των κανονικών κορεσμένων υδρογονανθράκων ( $C_nH_{2n+2}$ ) και θα εξετάσουμε πως μεταβάλλονται οι ιδιότητες των μελών της σειράς με την αύξηση του μοριακού βάρους. Αξίζει να αναφέρουμε ότι κάθε μέλος της σειράς αυτής χαρακτηρίζεται από την επανάληψη ορισμένου αριθμού μεθυλενομάδων ( $CH_2$ ) και ότι τα 4 πρώτα μέλη της, μεθάνιο  $CH_4$ , αιθάνιο  $CH_3CH_3$ , προπάνιο  $CH_3CH_2CH_3$ , και βουτάνιο  $CH_3(CH_2)_2CH_3$  είναι αέρια, το πεντάνιο έως το δεκαεπτάνιο υγρά και τα ανώτερα μέλη  $CH_3(CH_2)_nCH_3$  ( $n > 15$ ) στερεά. Στον πίνακα 1.2 αναφέρονται τα σημεία βρασμού (ζέσεως) και τήξης των μελών της σειράς και στο σχήμα 1.1 απεικονίζεται η μεταβολή αυτών των ιδιοτήτων με τον αριθμό των μεθυλενομάδων του κάθε μέλους.

Το σημείο βρασμού των ενώσεων αυξάνει συνεχώς όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος ώσπου από κάποιο ανώτερο μέλος και πάνω δεν παρατηρείται πλέον βρασμός αλλά αποσύνθεση της ένωσης. Αυτό εξηγείται με την παραδοχή ότι οι διαμοριακές δυνάμεις πλέον ως σύνολο γίνονται τόσο ισχυρές, ώστε να μπορούν να συγκρατούν ισχυρά τα μόρια στην υγρή κατάσταση και να μην τα επιτρέπουν να μεταβούν στην αέρια κατάσταση ακόμη και με ελαττωμένη πίεση. Έτσι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ο υδρογονάνθρακας με μεγάλο μοριακό βάρος αρχίζει να αποσυνθέεται, αφού είναι αδύνατο να εξατμιστεί.

**Πίνακας 1.2** Σημεία βρασμού και τήξης μελών της ομόλογης σειράς των κανονικών κορεσμένων υδρογοναθράκων  $[H-(CH_2)_n-H]$  ή  $(C_nH_{2n+2})$ .

α/α	Αριθμός ατόμων άνθρακα	Σημείο βρασμού (°C)	Σημείο τήξης (°C)
1	1	-161,5	-182,5
2	2	-88,6	-183,3
3	3	-42,1	-187,7
4	4	-0,5	-138,3
5	5	36,1	-129,7
6	6	68,7	-95,3
7	7	98,4	-90,6
8	8	125,7	-56,8
9	9	150,8	-53,5
10	10	174,1	-29,7
11	11	195,9	-25,6
12	12	216,3	-9,6
13	13	235,4	-5,5
14	14	253,5	6,0
15	15	270,5	10,0
16	16	287,0	18,0
17	17	303,0	22,0
18	18	316,7	28,0
19	19	330,0	32,0
20	20	343,0	36,8
21	30	450,0	66,0
22	40	539,0	81,0
23	50	—	91,9
24	60	—	98,5
25	70	—	105,0
26	80	—	110,0
27	90	—	113,0
28	100	—	115,0
29	1000	—	128,0
30	10000	—	130,0



**Σχήμα 1.1** Μεταβολή της θερμοκρασίας βρασμού και τήξης των μελών της ομόλογης σειράς των κορεσμένων υδρογονθράκων σε σχέση με τον αριθμό των μεθυλενομάδων τους.

Ανάλογη συμπεριφορά δείχνει και το σημείο τήξης το οποίο από το προπάνιο και πάνω αυξάνει συνεχώς με την αύξηση των μεθυλενομάδων, αλλά στα ανώτερα μέλη τείνει προς την οριακή τιμή των 135 °C (θερμοκρασία τήξης του πολυαιθυλενίου). Η διχαλωτή μορφή της καμπύλης τήξης στην περιοχή του πολυαιθυλενίου, δείχνει την διακύμανση του σ.τ. ενός πολυμερούς γενικότερα, το οποίο επηρεάζεται από το βαθμό κρυσταλλικότητας, δηλαδή από τη θερμική προϊστορία του.

Παρατηρείται λοιπόν ότι πάνω από μία οριακή τιμή μοριακού βάρους (ή καλύτερα περιοχή μοριακών βαρών) οι ενώσεις συμπεριφέρονται διαφορετικά και η συμπεριφορά αυτή ουσιαστικά δεν επηρεάζεται από το μοριακό τους βάρος. Επίσης παρουσιάζουν ιδιότητες που οφείλονται αποκλειστικά και μόνο στο μεγάλο μέγεθος των μορίων τους, όπως για παράδειγμα υψηλό ιξώδες και μηχανικές ιδιότητες (ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά). Στον πίνακα 1.3 αναφέρονται οι ιδιότητες των αλκανίων ανάλογα με το μέγεθος της αλυσίδας τους. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ του πολυαιθυλενίου και του κεριού είναι η μηχανική συμπεριφορά τους. Ενώ το παραφινικό κέρι είναι ένα εύθραστο στερεό, το πολυαιθυλένιο είναι ένα σκληρό πλαστικό στερεό. Το κέρι είναι 100% κρυσταλλικό σώμα, όπου οι

αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακούς δεσμούς van der Waals (Σχ. 1.2). Στο πολυαιθυλένιο αντίθετα όπου οι αλυσίδες έχουν μεγάλο μήκος το κρυσταλλικό φυλλίδιο σχηματίζεται από αναδιπλώσεις της ίδιας της αλυσίδας η οποία περιφέρεται και μεταξύ των φυλλιδίων συνδέοντας αυτά μεταξύ τους (Σελ. 165-166). Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται ισχυρές συνδέσεις μέσα στα φυλλίδια και μεταξύ αυτών. Επίσης στο πολυαιθυλένιο υπάρχει και ένα ποσοστό άμορφης φάσης η οποία προσδίδει στο υλικό ευκαμψία.

**Πίνακας 1.3** Φυσική κατάσταση και εφαρμογές των διαφόρων αλκανίων

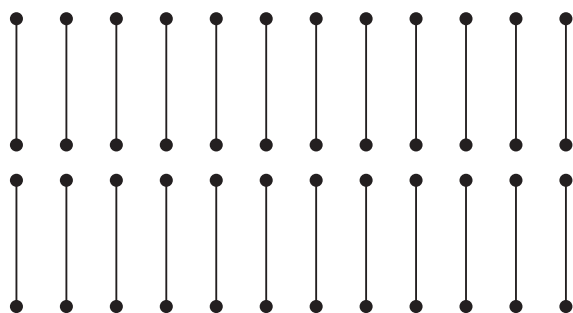
Αριθμός ατόμων άνθρακα αλυσίδας	Κατάσταση και ιδιότητες υδρογονάνθρακα	Χρήση ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας
1-2	Αέρια	Φυσικό αέριο
3-4	Αέρια	Υγραέριο
5-10	Υγρά χαμηλού ιξώδους	Βενζίνη
10-15	Υγρά μετρίου ιξώδους	Κηροζίνη
15-25	Υγρά υψηλού ιξώδους	Πετρέλαιο και Ορυκτέλαια
25-50	Μαλακά στερεά	Παραφινικά κεριά
1000-3000	Σκληρά πλαστικά στερεά	Πολυαιθυλένιο

Το μοριακό βάρος που απαιτείται ώστε μία ουσία να χαρακτηριστεί πολυμερές είναι αντικείμενο συνεχών συζητήσεων, αλλά πολλοί πολυμεριστές θεωρούν ότι ένα μοριακό βάρος περίπου 25.000 g/mol είναι το ελάχιστο που απαιτείται για τα περισσότερα πολυμερή ώστε να παρουσιάσουν καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι ενώσεις χαμηλοτέρου μοριακού βάρους χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή.

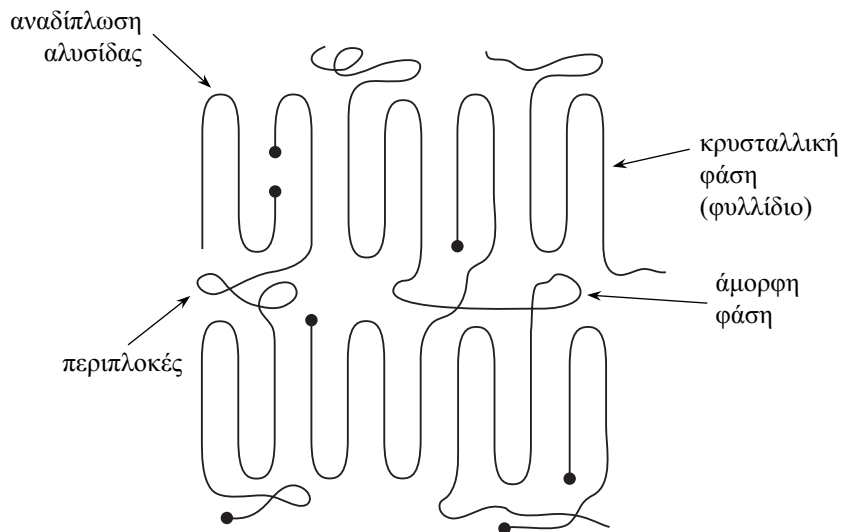
Ορισμένες φορές μπορεί να συναντήσουμε στην ξένη βιβλιογραφία και τον όρο «High polymers», δηλαδή πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος. Ο επιθετικός προσδιορισμός «High» έχει την έννοια ότι ο βαθμός πολυμερισμού (Σελ. 177) είναι τόσο μεγάλος, ώστε η επίδραση των ακραίων ομάδων στα μακρομόρια μπορεί να αγνοηθεί. Ακόμη πολλές από τις ιδιότητες όπως το σημείο τήξης, το σημείο υαλώδους μετάβασης και το μέτρο ελαστικότητας δεν μεταβάλλονται με περαιτέρω αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Ως μία τέτοια τυπική τιμή του βαθμού πολυ-

μερισμού αναφέρεται συνήθως το 100 και άνω. Οι ιδιότητες όπως το ιξώδες του τήγματος ή των διαλυμάτων πολυμερούς, καθώς επίσης οι μηχανικές αντοχές συνεχίζουν να αυξάνονται αυξανόμενου του βαθμού πολυμερισμού, αλλά οι ιδιότητες αυτές εξαιρούνται του ανωτέρω χαρακτηρισμού.

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τον ορισμό της IUPAC, **ολιγομερές** είναι η ουσία που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, αλλά οι ιδιότητές της μεταβάλλονται με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή μερικών δομικών μονάδων στα ή από τα μόρια της.



*κρυσταλλικό παραφινικό κεριό*

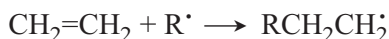


**Σχήμα 1.2** Σχηματική απεικόνιση της δομής και μορφολογίας ενός κρυσταλλικού παραφινικού κεριού και ενός ημικρυσταλλικού πολυαιθυλενίου.

### 1.3 Βασικές έννοιες

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των πολυμερών καλούνται **μονομερή**. Για να χρησιμοποιηθεί μία χημική ένωση ως μονομερές θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες να μπορεί να αντιδράσει. Ο αριθμός των δραστικών θέσεων ενός μονομερούς χαρακτηρίζει τη **δραστικότητα** του. Μονομερή όπως το αιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) ή το αμινοξύ ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ ) είναι διδραστικά, ενώ αντίθετα η γλυκερίνη  $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$  τριδραστική και το βουταδιένιο ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) τετραδραστικό.

Ο διπλός δεσμός του αιθυλενίου ενεργοποιούμενος από μία ελεύθερη ρίζα ή ιόν οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερούς



Το αμινοξύ συμπυκνώνεται με τα άλλα μόρια του αμινοξέος μέσω των αμινο ( $-\text{NH}_2$ ) και καρβοξυ ( $-\text{COOH}$ ) ομάδων για να σχηματίσουν ένα πολυαμίδιο. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση πολυμερισμού αποτελείται από μία σειρά απλών οργανικών αντιδράσεων ομοίων με την αντίδραση συμπύκνωσης

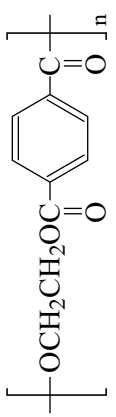

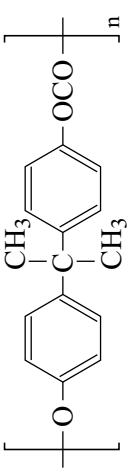
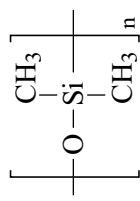


Από κάθε μονομερές προκύπτει μία ή και περισσότερες μονάδες που συμμετέχουν στη δομή των μακρομορίων του αντίστοιχου πολυμερούς. Από το αιθυλένιο για παράδειγμα προκύπτουν δύο μονάδες, η μεθυλενο- ( $-\text{CH}_2-$ ), και η αιθυλενο ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ).

Η *μεγαλύτερη μονάδα* που προέρχεται από ένα μονομερές καλείται **μονομερής μονάδα** (monomer unit). Στην περίπτωση του αιθυλενίου επομένως μονομερής μονάδα είναι η αιθυλενο- και του αμινοξέος  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$  η ομάδα ( $-\text{NHRCO}-$ ).

Η διεργασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μίγματος μονομερών σε πολυμερές καλείται **πολυμερισμός** (polymerization). Εάν από ένα πολυμερισμό εκτός από το πολυμερές παράγονται και παραπροϊόντα, όπως στην περίπτωση του αμινοξέος όπου εκτός από το πολυαμίδιο παράγεται και νερό, τότε οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων του πολυμερούς είναι υπόλοιπα των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Αντίθετα όταν κατά τον πολυμερισμό δεν παράγονται παραπροϊόντα, όπως π.χ. στον πολυμερισμό του αιθυλενίου οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Τη διαφορά αυτή παρατήρησε για πρώτη φορά ο

**Πίνακας 1.4** Πολυμερισμοί που δημιουργούν παραπροϊόντα (πολυσυμπυκνώσεις) και οδηγούν σε ορισμένα σημαντικά πολυμερή συμπύκνωσης.

Μονομερές	Πολυμερές (Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα)	Μονομερές μονάδα
$n \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ + $n \text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$\xrightarrow{-2n\text{H}_2\text{O}}$  <p><i>Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)</i></p>	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-$
$n \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ + $n \text{ClCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	$\xrightarrow{-2n\text{HCl}}$  <p><i>Πολυ(εξάμεθιλενοαδιπαμίδιο)</i></p>	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$
$n \text{ClCOCl}$ + $n \text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$\xrightarrow{-2n\text{HCl}}$  <p><i>Πολυ(ανθρακικός 4,4'-ισοπροπυλιδενο-διφαινυλεστέρας)</i></p>	$-\text{CO}-$ $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$
$n (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	$\xrightarrow{-2n\text{H}_2\text{O}}$  <p><i>Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο</i></p>	$-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$



**Πίνακας 1.5** Πολυμερισμοί χωρίς παραπροϊόντα (πολυμερισμοί προσθήκης), που οδηγούν σε ορισμένα σημαντικά πολυμερή προσθήκης.

Μονομερές	Πολυμερές (Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα)	Μονομερής μονάδα
$n \text{ CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[ -\text{CH}_2- \right]_n$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
$n \text{ CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}- \right]_n$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
$n \text{ CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right]_n$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
$n \text{ CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}- \right]_n$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
$n \text{ CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}- \right]_n$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$

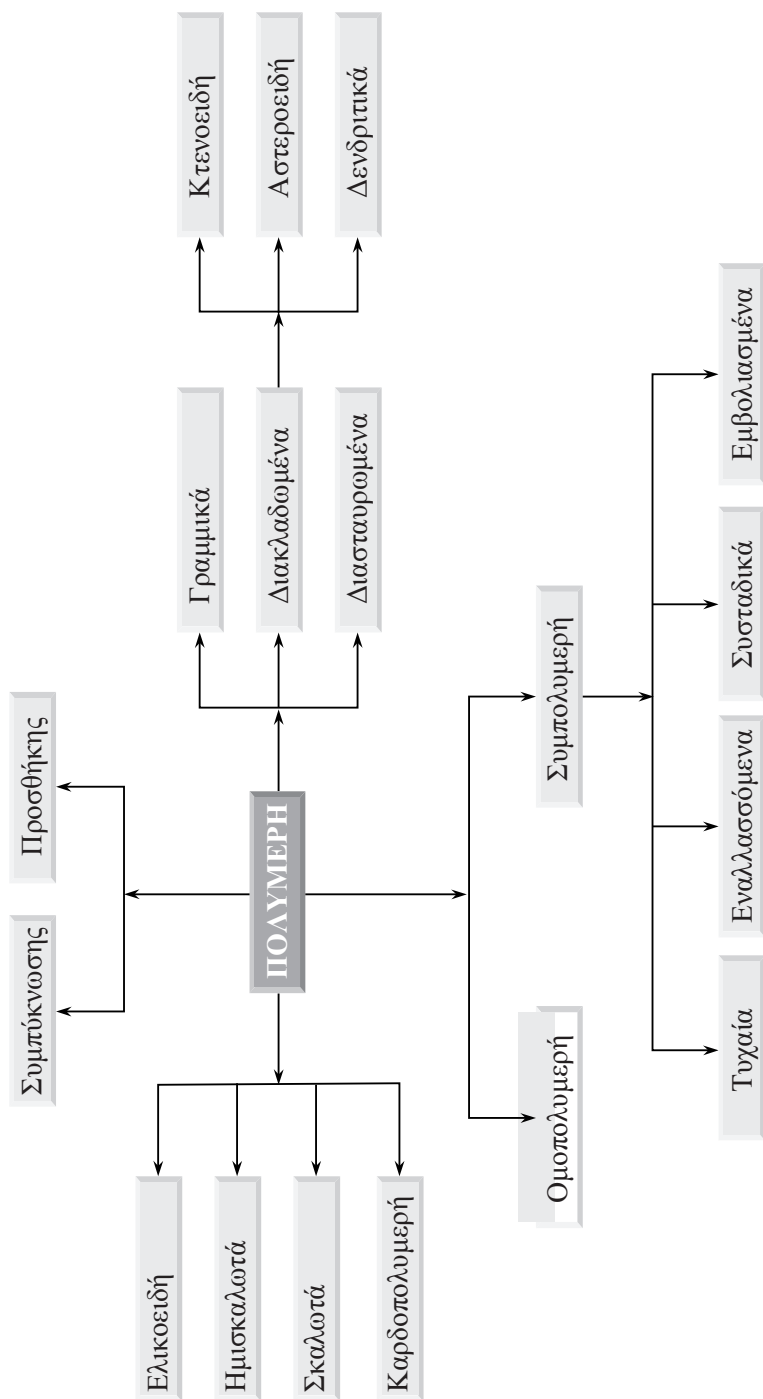
Πολυαιθθλένιο

Πολυπροπλένιο

Πολυστφρένιο

Πολυβινυλχλωρίδιο

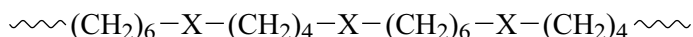
Πολυ(μεθακρυλικός  
μεθυλεστέρας)



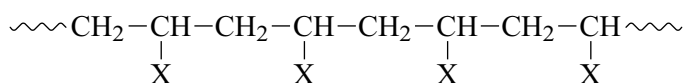
Σχήμα 1.3 Διάκριση των πολυμερών

Carothers, ο οποίος το 1929 πρότεινε την κατάταξη των πολυμερών με βάση τη σχέση μονομερούς/μονομερούς μονάδας σε **πολυμερή συμπύκνωσης** και **πολυμερή προσθήκης** (Σχ. 1.3). Στα πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers) οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν, ενώ στα πολυμερή προσθήκης (addition polymers) οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από **αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης** (polycondensations), ενώ τα πολυμερή προσθήκης από **αντιδράσεις προσθήκης** (addition reactions). Στους Πίνακες 1.4 και 1.5 αναφέρονται ορισμένα από τα σπουδαιότερα πολυμερή συμπύκνωσης και προσθήκης.

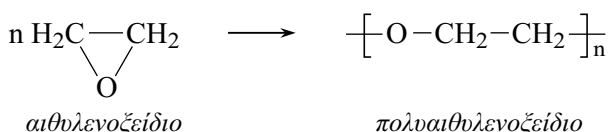
Τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από την αντίδραση δύο διαφορετικών δραστικών ομάδων, οι οποίες συνήθως βρίσκονται σε διαφορετικά μονομερή. Το πολυμερές περιέχει τις δραστικές ομάδες με μία νέα συμπυκνωμένη μορφή, αφού αυτές αντέδρασαν μεταξύ τους με σύγχρονη απομάκρυνση κάποιου μικρού μορίου. Η νέα ομάδα *X* π.χ. εστερική, αμιδική κ.ά., εμφανίζεται με μία κανονικότητα κατά μήκος της κύριας αλυσίδας των μακρομορίων, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα,

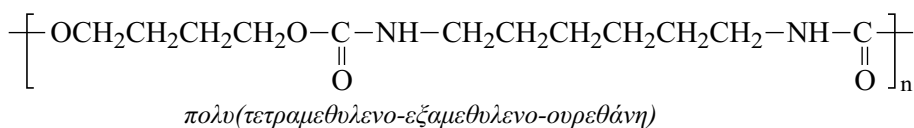
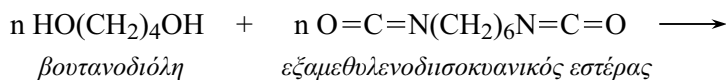
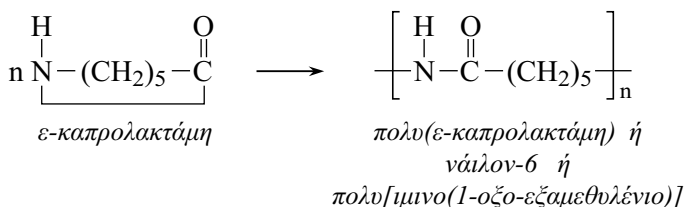


Τα πολυμερή προσθήκης αντίθετα προέρχονται από αντιδράσεις προσθήκης συνήθως βινυλο-μονομερών και η κύρια αλυσίδα των μακρομορίων αποτελείται από άτομα άνθρακα που φέρουν πλευρικούς υποκαταστάτες,



Η διάκριση αυτή των αντιδράσεων πολυμερισμού, ενώ ήταν αρκετά επαρκής για την εποχή εκείνη, γρήγορα δημιούργησε έντονο προβληματισμό, διότι παρατηρήθηκαν ορισμένοι πολυμερισμοί, που ενώ δεν παράγουν παραπροϊόντα παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου, της ε-καπρολακτάμης ή των δισοκυανικών εστέρων με διόλες :





Τα πολυμερή αυτά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως πολυμερή προσθήκης, διότι το μοριακό βάρος του μονομερούς και της μονομερούς μονάδας είναι το ίδιο, αλλά και ως πολυμερή συμπύκνωσης, διότι στην κύρια αλυσίδα υπάρχει ετεροάτομο. Αρχικά οι πολυμερισμοί αυτοί θεωρήθηκαν ως ένας τρίτος τύπος αντιδράσεων πολυμερισμού και χαρακτηρίστηκαν ως **πολυπροσθήκες** (polyadditions). Αργότερα ο Flory μελετώντας το *μηχανισμό* των αντιδράσεων πολυμερισμού, διαπίστωσε ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες στο **σταδιακό πολυμερισμό** (step polymerization) και τον **αλυσιδωτό πολυμερισμό** (chain polymerization). Οι περισσότεροι από τους πολυμερισμούς που είχαν χαρακτηριστεί ως πολυσυμπυκνώσεις και αρκετές πολυπροσθήκες ανήκουν με τη νέα διάκριση στο σταδιακό πολυμερισμό. Σ' ό,τι αφορά τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου και της ε-καπρολακτάμης, αυτός μπορεί να είναι σταδιακός ή αλυσιδωτός ανάλογα με τις συνθήκες που εφαρμόζονται. Η παρασκευή των πολυουρεθανών ακολουθεί το μηχανισμό σταδιακού πολυμερισμού.

Στο σταδιακό πολυμερισμό όλα τα μόρια των μονομερών συμμετέχουν στην αντίδραση από την αρχή. Συνήθως το μέγεθος των μορίων αυξάνεται αργά και η συγκέντρωση των μονομερών ελαττώνεται αρκετά πριν αυξηθεί σημαντικά ο βαθμός πολυμερισμού. Το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι ότι δύο μικρού μήκους αλυσίδες μπορούν να αντιδράσουν και να σχηματίσουν μία μεγαλύτερη.

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός μικρού αριθμού ενεργών κέντρων. Τα κέντρα αυτά προσθέτονται στα μονομερή με τέτοιο τρόπο ώστε το ενεργό κέντρο να μετατοπίζεται κατά μήκος της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και να μπορεί να προστεθεί ένα άλλο μονομερές. Έτσι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης κάποια μόρια αναπτύσσονται γρήγορα και αποκτούν σημαντικό

μέγεθος, ενώ εξακολουθεί να υπάρχει στο σύστημα σημαντική ποσότητα μονομερούς. Τέλος δύο μικρού σχετικά μήκους αλυσίδες μπορούν να αντιδράσουν και να δώσουν μία μεγαλύτερη, αλλά στην περίπτωση αυτή η τελευταία δεν μπορεί πλέον να αναπτυχθεί περισσότερο (αντίδραση τερματισμού, Σελ. 179).

Η δομή των πολυμερών που αναφέρονται στον πίνακα 1.4 και 1.5 περιγράφεται από την επανάληψη μιας δομικής μονάδας. Η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου (χωρίς να παίρνεται υπόψη το μονομερές από το οποίο προήλθε) καλείται **επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (constitutional repeating unit)**.

Στα πολυμερή προσθήκης η επαναλαμβανόμενη μονάδα σχεδόν πάντοτε ταυτίζεται με τη μονομερή μονάδα. Εξάιρεση αποτελεί μόνον το πολυαιθυλένιο και το πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) στα οποία η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι μικρότερη από τη μονομερή μονάδα. Στα πολυμερή συμπύκνωσης που προέρχονται από τη συμπύκνωση ενός μονομερούς, η επαναλαμβανόμενη μονάδα ταυτίζεται επίσης με τη μονομερή μονάδα, ενώ στα πολυμερή συμπύκνωσης που προέρχονται από τη συμπύκνωση δύο διαφορετικών μονομερών η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται και από τις δύο αντίστοιχες μονομερείς μονάδες.

Ο συνολικός αριθμός  $n$  των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενός μακρομορίου αλυσιδωτού πολυμερισμού καλείται **βαθμός πολυμερισμού του μακρομορίου (degree of polymerization)**. Αυτός καθορίζει και το μοριακό του βάρος ( $M = nM_0$ , όπου  $M_0$  το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας). Τα πολυμερή, σε αντίθεση με τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μεγέθους και επομένως παρουσιάζουν ένα **μέσο βαθμό πολυμερισμού** και ένα **μέσο μοριακό βάρος**. Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται καλύτερα από μία κατανομή μοριακών βαρών (**molecular weight distribution**), η οποία περιγράφεται από διάφορα μέσα στατιστικά μοριακά βάρη (Σελ. 127).

### Ομοπολυμερή - Συμπολυμερή

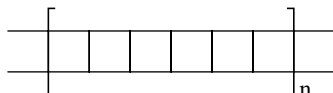
Τα πολυμερή ανάλογα με τον αριθμό των ειδών των μονομερών μονάδων που περιέχουν, διακρίνονται σε **ομοπολυμερή** (homopolymers) όταν έχουν ένα είδος μονομερούς μονάδας και σε **συμπολυμερή** (copolymers), όταν έχουν περισσότερα είδη. Ομοπολυμερή είναι για παράδειγμα η πολυαιθυλενογλυκόλη, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, ενώ συμπολυμερές το πολυ(στυρένιο-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) και γενικά τα πολυμερή που προέρχονται από περισσότερα από ένα μονομερή. Ωστόσο τα πολυμερή συμπύκνωσης που προέρχονται από τον πολυμερισμό δύο μονομερών του τύπου **a-a** και **b-b** όπως ο πολυ(αδιπικός αιθυλενεστέρας) όπου





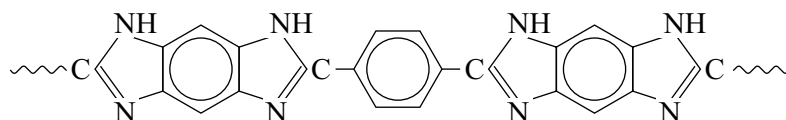


οποία το μακρομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν σχεδόν τα περισσότερα από τα θερμοσταθερά πολυμερή.



Σχήμα 1.5 Γενικό σκαρίφημα σκαλωτού πολυμερούς.

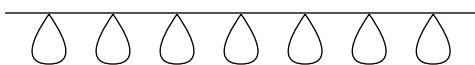
Τα πλήρως σκαλωτά πολυμερή είναι πλήρως αδιάλυτα και δύστηκτα και συνεπώς δύσχρηστα για συνήθεις εφαρμογές (Σελ. 438), γι' αυτό στη συνέχεια αναπτύχθηκαν τα **ημισκαλωτά πολυμερή**.



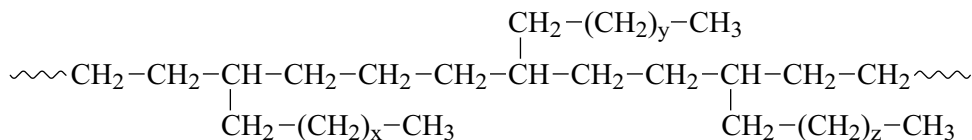
ημισκαλωτό πολυμερές (πολυβενζιμιδαζόλιο)

Σχήμα 1.6 Ημισκαλωτά μακρομόρια (G. Karayannidis et al «Makromol chem.» 1982, 183, 293).

Οι V. Korshak και S. Vinogradova ανέπτυξαν μία τάξη θερμοσταθερών πολυμερών με σημαντική διαλυτότητα τα οποία ονόμασαν «cardo-polymers». Η λέξη cardo στα λατινικά σημαίνει βρόγχος και δόθηκε από το σχήμα των πλευρικών ομάδων.



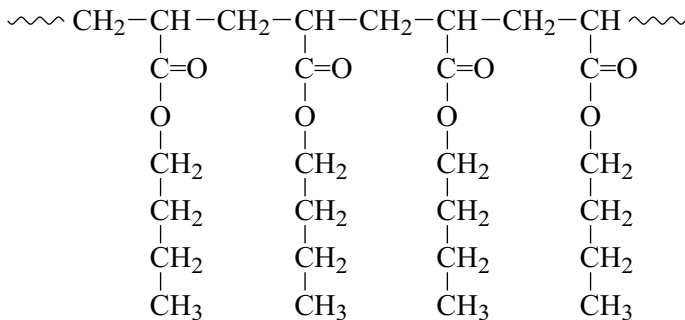
Παράδειγμα διακλαδωμένου πολυμερούς αποτελεί το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Οι διακλαδώσεις κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον όγκο και να ελαττώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς. Παραδείγματα διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν επίσης τα εμβολιασμένα συμπολυμερή.



πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας

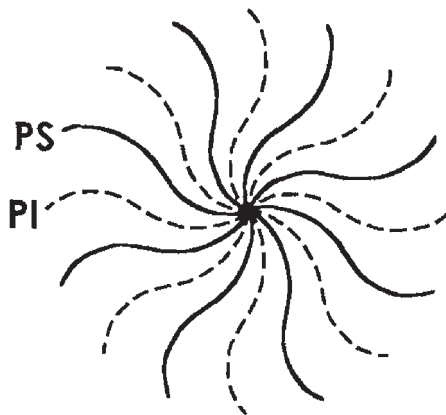


Ειδική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν τα **κτενοειδή πολυμερή** (comblike polymers), στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μία σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση. Ο πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας) είναι ένα κτενοειδές πολυμερές, αφού η πλευρική εστερική ομάδα εμφανίζεται στην κύρια αλυσίδα κάθε δεύτερο άτομο άνθρακα και διαθέτει ένα αλκύλιο σημαντικού μήκους, το βουτύλιο.



*πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας)*

Μία άλλη σημαντική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών είναι τα **αστεροειδή πολυμερή** (star or radial polymers), στα οποία τρεις ή περισσότεροι κλάδοι, που είναι μακρομόρια, ξεπροβάλλουν από ένα κεντρικό πυρήνα, ο οποίος μπορεί να είναι ένα απλό άτομο ή μία χημική ομάδα. Ενδεικτικά αναφέρεται το αστεροειδές πολυμερές που πήρε το όνομα **Βεργίνα** από το χαρακτηριστικό αστέρι με 16 ακτίνες που βρέθηκε επάνω στη χρυσή λάρνακα στον τάφο του βασιλιά Φιλίππου.



**Σχήμα 1.7**

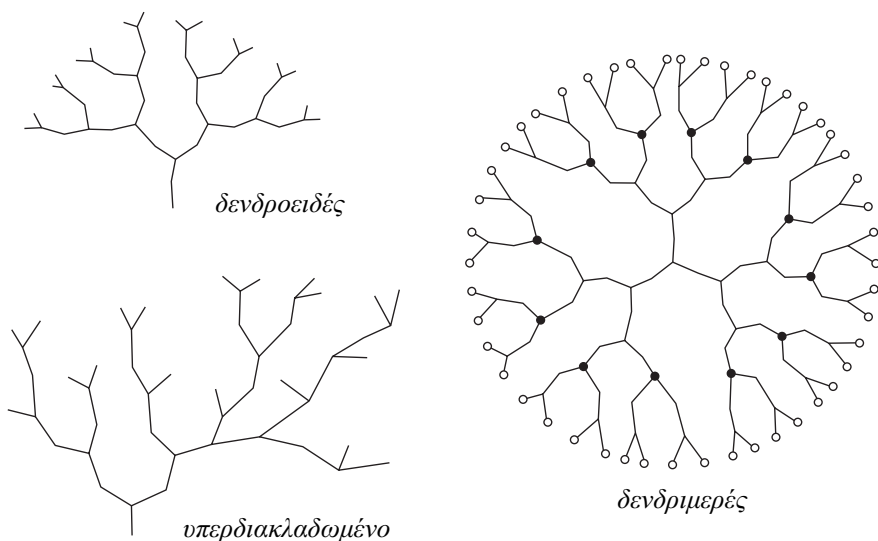
Το αστεροειδές συσταδικό συμπολυμερές Βεργίνα με 16 μικτούς κλάδους (8 κλάδοι πολυστυρενίου και 8 πολυισοπρενίου) (Nikos Hadjichristidis et al. «Macromolecules» 1997, 30, 2373).

Τυπικό παράδειγμα διασταυρωμένου πολυμερούς αποτελεί το βουλκανισμένο φυσικό καουτσούκ. Το φυσικό καουτσούκ αποτελείται από μακρομόρια που οικοδομούνται από την επανάληψη ισοπρενικών ομάδων. Κατά το βουλκανισμό παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων αλυσίδες από άτομα θείου, οι οποίες καλούνται **σταυροδεσμοί** (crosslinks). Τα διασταυρωμένα πολυμερή εξαιτίας των σταυροδεσμών παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δεν διαλύονται και δεν τήκονται με τη θέρμανση. Αντίθετα τα γραμμικά και τα διακλαδωμένα πολυμερή δεν παρουσιάζουν πάντοτε σταθερότητα διαστάσεων, διαλύονται σε ορισμένους διαλύτες και τήκονται με τη θέρμανση.

Ειδική κατηγορία πολυμερών, η οποία αναπτύχθηκε τελευταία, από τους Tomalia και Fréchet είναι τα **δενδριτικά πολυμερή**. Αυτά αποτελούν ένα σύνολο αρχιτεκτονικών δομών οι οποίες θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες

- ◆ Δενδροειδή πολυμερή (Dendrons)
- ◆ Δενδριμερή (Dendrimers)
- ◆ Υπερδιακλαδωμένα πολυμερή (Hyperbranched polymers)

Η λέξη Dendron προέχεται από την ελληνική λέξη δένδρο, αφού η όλη δομή του μακρομορίου προσομοιάζει με αυτή του αναπτυσσόμενου δένδρου.



Τα δενδριμερή έχουν μάλλον σφαιρική συμμετρία στο χώρο, αφού η ανάπτυξή τους γίνεται από ένα κεντρικό πυρήνα (πολυδραστικό μόριο), όπως στα αστεροειδή, με τη διαφορά ότι συνεχίζει ακτινωτά με τη συνεχή δημιουργία νέων κλάδων. Τέλος

το μακρομόριο του δενδριμερούς καλύπτεται από μία εξωτερική σφαιρική επιφάνεια, που φέρει χαρακτηριστικές ακραίες ομάδες. Το μέγεθος ενός δενδριμερικού μακρομορίου μπορεί να ξεπεράσει τα 10 nm και το μοριακό βάρος το 1.000.000.

Τα υπερδιακλαδωμένα μακρομόρια φέρουν πολλούς, κλάδους, οι οποίοι όμως δεν ξεκινούν από ένα κεντρικό πυρήνα όπως στα δενδριμερή. Έτσι θα μπορούσαν να παραλληλισθούν περισσότερο με τα κτενοειδή, όμως και πάλι οι κλάδοι δεν ξεπροβάλλουν από μία κεντρική γραμμική μακρομοριακή αλυσίδα.

Τα δενδροειδή και δενδριμερή παράγονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης πολλών σταδίων, ενώ τα υπερδιακλαδωμένα με αντιδράσεις ενός σταδίου πολυδραστικών μονομερών τύπου  $AB_x$ .

## 1.4 Κατάταξη των πολυμερών

Τα πολυμερή εκτός από τη διάκρισή τους σε πολυμερή συμπύκνωσης και προσθήκης, ομοπολυμερή και συμπολυμερή, γραμμικά διακλαδωμένα ή διασταυρωμένα, μπορούν επίσης να ταξινομηθούν στις επόμενες κατηγορίες (Σχ. 1.8) με βάση,

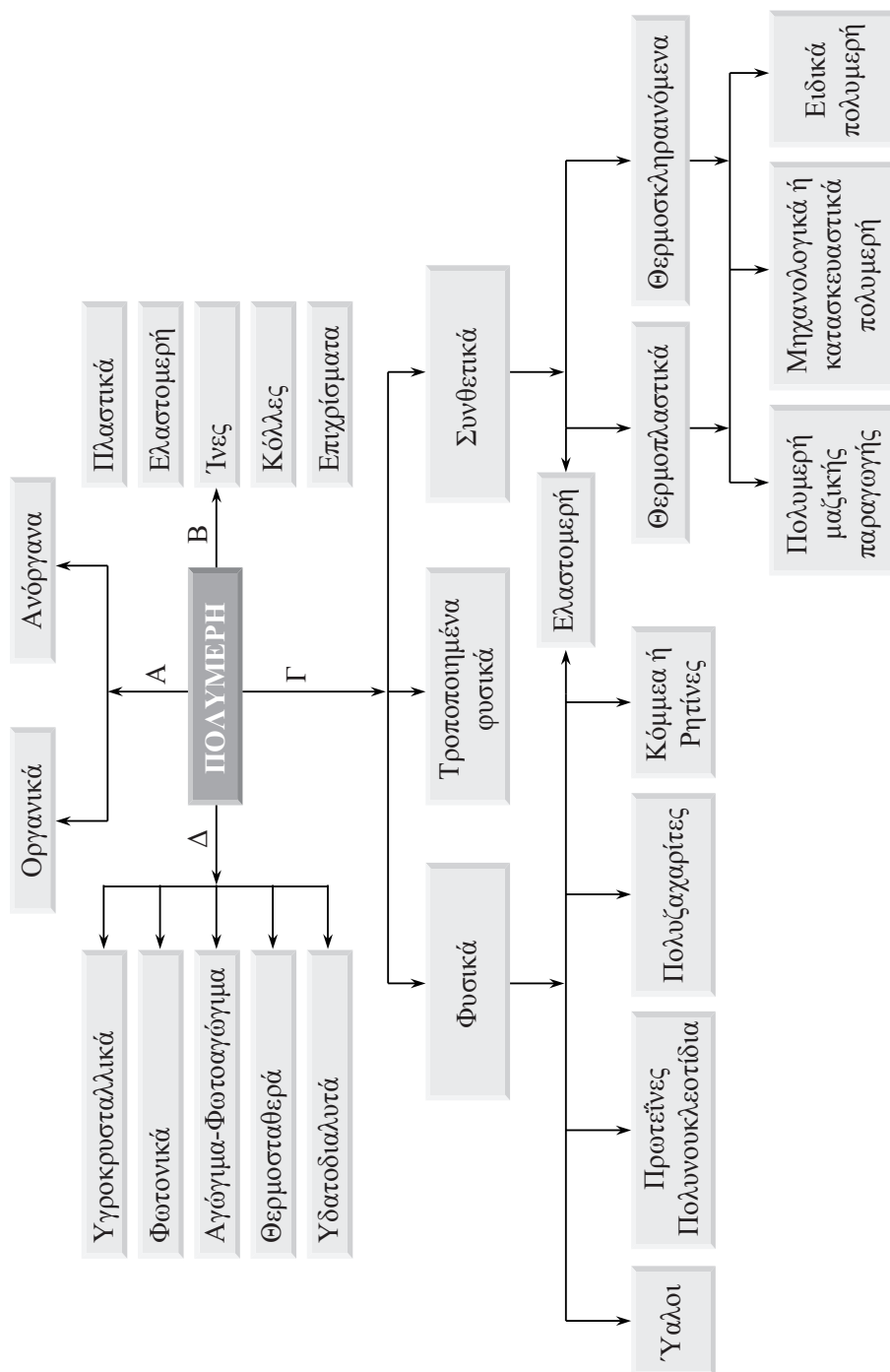
- ♦ τη χημική σύσταση
- ♦ το πεδίο εφαρμογών
- ♦ την προέλευσή τους
- ♦ κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα
- ♦ ή ακόμη και τον τρόπο μορφοποίησης,

### A. Κατάταξη με βάση τη χημική σύσταση

Διακρίνονται αρχικά όπως και οι απλές χημικές ενώσεις σε οργανικά και ανόργανα.

**Οργανικά πολυμερή**, είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Στη δομή τους μπορεί να συμμετέχουν και άτομα άλλων στοιχείων με την υπόθεση όμως να μην περιέχονται στην κύρια αλυσίδα.

**Ανόργανα πολυμερή**, είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα, αλλά άτομα ενός ή περισσότερων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων. Στην κατηγορία αυτή προφανώς υπάγονται και τα πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικές ενώσεις, συχνά όμως παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία και ως ξεχωριστή τάξη.



Σχήμα 1.8 Κατάταξη των πολυμερών

Υπάρχουν βέβαια και τα **οργανομεταλλικά πολυμερή**. Είναι πολυμερή που περιέχουν μέταλλο είτε στην κύρια αλυσίδα (πολυμερή συμύκνωσης-πολυάλατα), είτε στην πλευρική αλυσίδα (πολυμερή προσθήκης). Ειδική κατηγορία αποτελούν τα **χημικά** πολυμερή ή **πολυμερή συναρμογής** στα οποία το μέταλλο βρίσκεται στην κύρια αλυσίδα και αποτελεί τμήμα ενώσεως συναρμογής (μονομερές).

Με βάση τη χημική σύσταση τα πολυμερή διακρίνονται επίσης σε **ομοαλυσιδωτά** (homochain) και **ετεροαλυσιδωτά** (heterochain). Ομοαλυσιδωτά είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δημιουργείται από την επανάληψη του ίδιου είδους ατόμου π.χ. πολυολεφίνες, πολυσιλάνια, ενώ ετεροαλυσιδωτά από την επανάληψη δύο ή περισσότερων ειδών στοιχείων π.χ. πολυαιθέρες, πολυαμίδια κ.ά.

## B. Κατάταξη με βάση το πεδίο εφαρμογών

Μία άλλη αρκετά συνηθισμένη διάκριση των πολυμερών είναι αυτή που γίνεται με βάση τη εφαρμογή ή χρήση τους σε **πλαστικά, ελαστομερή, ίνες, κόλλες και επιχρίσματα**. Προφανώς σε μία τέτοια διάκριση ο αναγνώστης δεν θα πρέπει να εκπλαγεί, εάν ένα πολυμερές εμφανιστεί σε περισσότερους από ένα χώρους εφαρμογής. Για παράδειγμα ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) χρησιμοποιείται ως πλαστικό για την κατασκευή φιαλών αναψυκτικών, εξαρτημάτων διαφόρων μηχανών, ως υφάνσιμη ίνα (Dacron, Terylene, Trevira), αλλά και ως φιλμ (θερμοδιαφάνειες, πλάκες ακτινογραφίας κ.ά.)

Όταν τα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες χρήσεις ως εξαρτήματα μηχανών π.χ. οδοντωτοί τροχοί κ.ά., τότε χαρακτηρίζονται ως **μηχανολογικά πλαστικά** (engineering plastics). Στην κατηγορία αυτή υπάγονται ορισμένα πολυαμίδια, κάποιοι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες οι πολυακετάλες κ.ά.

## Γ. Κατάταξη με βάση την προέλευση

Διακρίνονται σε φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά πολυμερή.

♦ **Φυσικά πολυμερή** είναι η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, το φυσικό ελαστικό, ύαλοι κ.ά.

♦ **Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή** είναι η οξική και νιτρική κυτταρίνη, η αναγεννημένη κυτταρίνη κ.ά.

♦ **Συνθετικά πολυμερή** είναι όλα τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών (πολυολεφίνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, σιλικόνες κ.ά.).

## Δ. Κατάταξη με βάση κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα

### ◆ Υγροκρυσταλλικά πολυμερή (liquid crystalline polymers)

Πρόκειται για πολυμερή τα οποία όπως και οι απλές ανόργανες ή οργανικές υγροκρυσταλλικές ενώσεις έχουν την ιδιότητα να παρουσιάζουν κάποια στοιχεία αυτοοργάνωσης (τάξης) όταν βρίσκονται σε κατάσταση τήγματος ή διαλύματος. Η ιδιότητα αυτή δημιουργεί τις προϋποθέσεις για ένα πλήθος νέων τεχνολογικών εφαρμογών.

### ◆ Φωτονικά πολυμερή (photonics)

Τα φωτονικά πολυμερή είναι εκείνα που θα υπηρετήσουν την φωτονική τεχνολογία, όπως σήμερα συμβαίνει με τους μεταλλικούς αγωγούς στην ηλεκτρονική τεχνολογία. Με άλλα λόγια, φαίνεται ότι σύντομα το φωτόνιο θα αντικαταστήσει το ηλεκτρόνιο στη θέση του φέροντος σωματιδίου. Πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως η μετάδοση σήματος, η διακοπή, η ενίσχυση και η διαμόρφωση μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρησιμοποίηση φωτονικών πολυμερών. Προς το παρόν οι εφαρμογές περιορίζονται στη μετάδοση σήματος με οπτικές ίνες (fiber-optic cables).

### ◆ Αγώγιμα και φωτοαγώγιμα πολυμερή (conductive and photoconductive polymers)

Είναι αντίστοιχα τα πολυμερή που άγουν σε κάποιο βαθμό το ηλεκτρικό ρεύμα (ημιαγωγοί) ή άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα όταν πέσει επάνω τους φως (φωτοαγωγοί).

### ◆ Θερμοσταθερά πολυμερή (heat-resistant polymers)

Είναι αυτά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τα υπόλοιπα (200-500 °C). Τα πιο γνωστά θερμοσταθερά πολυμερή είναι τα πολυιμίδια και τα πολυβενζιμιδαζόλια.

### ◆ Υδατοδιαλυτά πολυμερή (water-soluble polymers)

Διαλύονται εύκολα στο νερό και χρησιμοποιούνται με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων. Τέτοια πολυμερή είναι η πολυ(βινυλική αλκοόλη), πολυβινυλοπυρρολιδόνη, η μεθυλοκυτταρίνη, και διάφοροι πολυηλεκτρολύτες όπως το πολυ(ακρυλικό οξύ).

## Ε. Κατάταξη με βάση τον τρόπο μορφοποίησης

Τέλος τα πολυμερή θα μπορούσαν να διακριθούν και με βάση τον τρόπο μορφοποίησης. Έτσι διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά (thermoplastics)** και **θερμοσκληραινόμενα (thermosettings)**.

♦ **Τα θερμοπλαστικά** είναι πολυμερή που όταν θερμαίνονται πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης) μαλακώνουν και με την εφαρμογή πίεσης αποκτούν το επιθυμητό σχήμα. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε μήτρες (καλούπια) για την παραγωγή συγκεκριμένων αντικειμένων, ή με συνεχή διέλευση του μαλακού πολυμερικού προϊόντος μέσα από μήτρα για την παραγωγή συνεχούς προϊόντος (ίνες, μεμβράνες, σωλήνες). Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση. Έτσι κακότεχνα αντικείμενα επαναμορφοποιούνται και μάλιστα αυτό μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές.

♦ **Τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή** μορφοποιούνται επίσης με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και καταλύτη, αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια δομή και μετά τη μορφοποίηση. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί, οπότε το νέο πολυμερές (**θερμοσκληρυνόμενο - thermoset**) δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση, ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγούμενα διαλύοταν. Είναι μία άτηκτη και αδιάλυτη μάζα που δεν μπορεί να ξαναμορφοποιηθεί. Μερικές φορές, ιδιαίτερα όταν η διασταύρωση των μακρομορίων δεν έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο ελαφρά **διόγκωση** (swelling) κατά την επαφή του πολυμερούς με το διαλύτη. Είναι φανερό ότι τα κακότεχνα αντικείμενα από την προαναφερθείσα διαδικασία απορρίπτονται.

Τα δικτυωμένα πολυμερή, συχνά αποκαλούμενα και **ρητίνες\*** (resins) παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων και αντοχή στη θερμότητα και στην τριβή, ενώ τα θερμοπλαστικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση και στις διάφορες παραμορφώσεις.

Δικτυωμένα πολυμερή είναι και τα διάφορα ελαστομερή, τα οποία ούτε σταθερότητα διαστάσεων παρουσιάζουν ούτε είναι ανθεκτικά στη θερμότητα εκτός ορισμένων εξαιρέσεων (σιλικόνες). Τα διάφορα ελαστομερή που μπορεί να είναι είτε φυσικά (καουτσούκ) είτε συνθετικά, είναι αρχικά γραμμικά και μόνο στο τελευταίο στάδιο της μορφοποίησης δικτυώνονται (βουλκανισμός του καουτσούκ) για να αποκτήσουν τις γνωστές ελαστικές ιδιότητες και μηχανικές αντοχές. Ο λόγος για τον οποίο τα ελαστομερή παρά τη δικτύωσή τους δεν σκληραίνονται οφείλεται αποκλειστικά στη χημική δομή τους.

\* Με τον όρο ρητίνη αρχικά εννοούσαμε κάθε κολλώδες φυτικό κυρίως έκκριμα, που με την πάροδο του χρόνου σκληρύνεται (ρητίνη των κωνοφόρων δένδρων). Αργότερα ο όρος επεκτάθηκε στα δικτυωμένα συνθετικά πολυμερή (ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεϋδης) και σήμερα χρησιμοποιείται αδιακρίτως ιδιαίτερα στην αγορά για κάθε πολυμερές, έχει δηλαδή εξελιχθεί κακώς σε συνώνυμο του όρου πολυμερές. Παρόλη τη ασάφεια στη χρησιμοποίηση του όρου τα τροποποιημένα φυσικά πολυμερή, όπως για παράδειγμα αυτά της κυταρίνης ή της καζεΐνης δεν χαρακτηρίζονται ως ρητίνες.