

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Αν επρόκειτο να ονομαστεί ή εποχή μας από τα υλικά που τη χαρακτηρίζουν-όπως η εποχή του Λίθου ή η εποχή του Χαλκού και του Σιδήρου στο παρελθόν-θα έπρεπε ν' αποκληθεί Αιώνας των Πλαστικών γιατί οι πλαστικές ύλες κατέχουν πραγματικά εξέχουσα χρηστικά θέση στη σύγχρονη κοινωνία.

Τα γιγαντιαία μόρια ή αλλιώς πολυμερή μόρια συνθέτουν το υλικό όλων των ζωντανών οργανισμών. Τα κύτταρα τόσο των ζωικών όσο και των φυτικών ιστών, με το πρωτόπλασμά τους και τον πυρήνα τους, αποτελούνται από τέτοια μόρια. Ωστόσο η μοριακή δομή τους και η επίδραση της δομής αυτής πάνω στις ιδιότητές τους ήταν άγνωστες μέχρι και πριν από λίγες δεκαετίες.



Χάρη στις έρευνες που έγιναν σε πανεπιστήμια και σε βιομηχανικά εργαστήρια, έγινε γνωστό ότι τα πολυμερή είναι *μακρές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες* μικρότερων μορίων. Οι ερευνητές κατόρθωσαν να δημιουργήσουν, μέσα στα εργαστήρια, όχι μόνο πολυμερή πανομοιότυπα με ήδη υπάρχοντα αλλά και επί πλέον και καινούργια πολυμερή που δεν απαντώνται στη φύση. Τα επιτεύγματα αυτών των ερευνών αποτελούν πλήθος από πλαστικές ύλες, συνθετικές υφαντικές ύλες και συνθετικά ελαστικά.

2. Ιστορική Αναδρομή

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός **φυσικών**, **συνθετικών** και **τεχνητών** μεγαλομορίων με τεράστια σημασία. Έτσι το άμυλο, η κυτταρίνη και οι πρωτεΐνες παίζουν μεγάλο ρόλο στη διαδικασία της ζωής. Από την άλλη πλευρά το φυσικό καουτσούκ έχει μεγάλη τεχνολογική και εμπορική σημασία.



Ο άνθρωπος χρησιμοποίησε μερικές από τις φυσικές μεγαλομοριακές ενώσεις, όπως το άμυλο και τις πρωτεΐνες, από την αρχή της εμφάνισής του στον πλανήτη, εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια. Άρχισε να χρησιμοποιεί και άλλες τέτοιες ενώσεις, όπως ξύλο, βαμβάκι, μαλλί και ελαστικό, σχετικά πρόσφατα στην ιστορική του πορεία.

Αυτά και άλλες μεγαλομοριακές ενώσεις συνεισέφεραν σημαντικά στην προώθηση του πολιτισμού ικανοποιώντας τις ανάγκες του ανθρώπου για τροφή, ένδυση και στέγη.

Ο άνθρωπος επί αιώνες ήταν ευχαριστημένος χρησιμοποιώντας αυτές τις ουσίες όπως του τις προμήθευε η Φύση. Με την ανάπτυξη όμως της δομικής θεωρίας της Οργανικής Χημείας κατά τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, οι χημικοί άρχισαν να αναρωτιούνται τι ήταν αυτό που έδινε στα φυσικά αυτά υλικά τέτοιες ασυνήθιστες ιδιότητες. Το ξύλο, το βαμβάκι, το ελαστικό και το μετάξι έχουν, σε κυμαινόμενο βαθμό βέβαια, ιδιότητες όπως σκληρότητα, ελαστικότητα, αντοχή στον ελκυσμό, χημική αδράνεια.

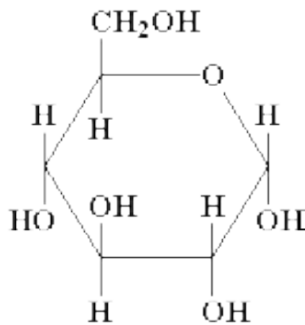


Αν η δομή τους μπορούσε να διευκρινιστεί ίσως οι χημικοί να ήταν σε θέση να συνθέσουν νέα υλικά με ακόμη «καλύτερες» ιδιότητες.

Οι πρώτες έρευνες πάνω στην δομή αυτών των υλικών έδειξαν ότι αυτή η δομή ήταν απίστευτα «πολύπλοκη». Το να τα μελετήσει μάλιστα κανείς στη στερεά κατάσταση εκείνη την εποχή ήταν πολύ δύσκολο, μια και οι υγροχημικές τεχνικές απαιτούσαν τη διάλυσή τους, πράγμα ιδιαίτερα δύσκολο. Πήρε αρκετά χρόνια προσεκτικών ερευνών, ώστε να έλθει η απάντηση, που από πρώτη όψη φαίνεται «απλή». Εκείνο το οποίο έκανε τις ενώσεις αυτές-τόσο δύσκολες στη μελέτη τους αλλά με τόσο ενδιαφέρουσες ιδιότητες-να έχουν κοινά χαρακτηριστικά ήταν η δομή τους. Βρέθηκε ότι όλες αυτές αποτελούνται από «γιγαντιαία μόρια» με μέσες σχετικές μοριακές μάζες (μοριακά βάρη) χιλιάδες ακόμη και εκατομμύρια.

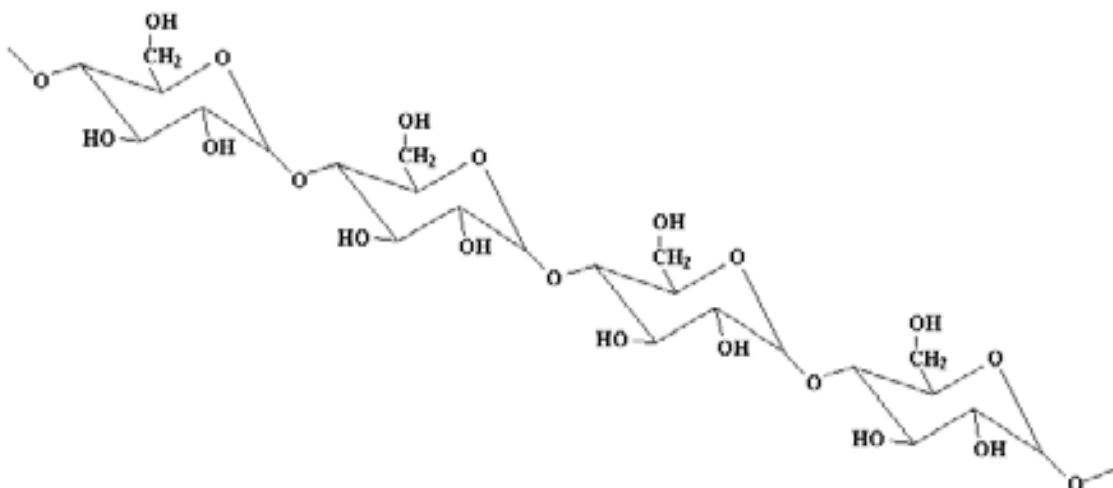
Πέρασαν αρκετά χρόνια επιπόνων ερευνών, ώστε να πιστοποιηθεί η δομή ορισμένων μεγαλομοριακών ενώσεων.

Μετά το 1930 πάντως, οι χημικοί ανέλυσαν ένα σχετικό μεγάλο αριθμό από αυτές και άρχισαν να καταλαβαίνουν ότι αυτά τα μεγαλομόρια ήταν φτιαγμένα από κάποια αρχικά, απλά «δομικά blocks» ή δομικές μονάδες. Το άμυλο π.χ. αλλά και η κυτταρίνη βρέθηκε ότι δημιουργούνται από τη συνένωση μεγάλου αριθμού μορίων γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$.

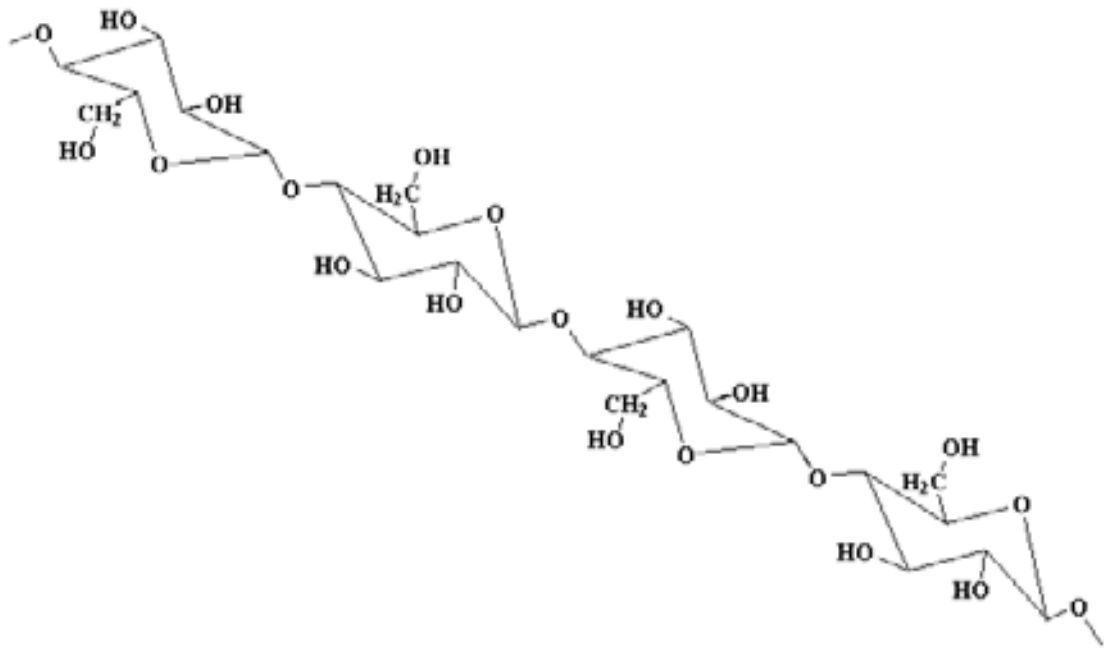


Δομή Γλυκόζης

ενώ οι δομές του αμύλου και της κυτταρίνης, είναι:



Δομή Αμύλου



Δομή Κυτταρίνης

Έτσι άνοιξε ο δρόμος τόσο για την επινώση νέων υλικών σε μίμηση και επέκταση της Φύσης όσο και για την ανεύρεση της δομής των παλαιών και των νέων υλικών.



Νέα υλικά μιμούμενα το μαλλί

Ίνες **Orlon** (συνθετική υφάνσιμη ίνα)

Acrilan (acrylic)
x240



Ίνες **Acrilan** (συνθετική υφάνσιμη ίνα)

3. Σταθμοί στη σύνθεση πολυμερών

Το **1839** ο Charles Goodyear, χημικός από το New Haven Connecticut (1800-1860), μετά από δεκαετή συνεχή πειραματισμό, βελτίωσε τις ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ σχεδόν τυχαία. Τοποθέτησε μίγμα καουτσούκ και θείου σε θερμή εστία και παρατήρησε ότι το μαυρισμένο μίγμα συνέχιζε να είναι ελαστικό παρ' όλη την υψηλή θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του φυσικού καουτσούκ ονομάστηκε βουλκανισμός και παρ' όλο που επόμενες ανακαλύψεις, άλλαξαν κάπως την αρχικά εφαρμοζόμενη από τον Goodyear διαδικασία, σήμερα, πάνω από 1,5 αιώνα μετά, η βασική διεργασία παραμένει η ίδια.



Η ανακάλυψη αυτή του Goodyear έκανε το καουτσούκ χρήσιμο για πολλές εφαρμογές και άνοιξε τον δρόμο για την ανάπτυξη της αυτοκινητοβιομηχανίας. Σήμερα βέβαια το φυσικό καουτσούκ έχει αντικατασταθεί στις χρήσεις του από διάφορα τεχνητά καουτσούκ με ποικίλη σύσταση, όπως το ελαστομερές που αναπτύχθηκε το 1930, από γερμανούς χημικούς, το οποίο είναι συμπολυμερές βουταδιενίου (75%) και στυρενίου (25%) και ονομάστηκε ως εκ τούτου SBRubber, το πολυβουταδιένιο, το πολυχλωροπρένιο, το καουτσούκ πολυουρεθάνης κ.λ.π.

Το **1870**, ο John Wesley Hyatt και ο αδερφός του Isaiiah συνειδητά και με προσπάθεια μετέτρεψαν ένα τροποποιημένο φυσικό πολυμερές, στο πρώτο στον κόσμο εμπορεύσιμο συνθετικό πολυμερές. Συνέθεσαν δηλ. για πρώτη φορά ένα πλαστικό που δεν υπήρχε πριν.



Χρησιμοποιώντας μια ελαφρώς νιτρωμένη μορφή της νιτροκυτταρίνης και ενώνοντάς την με καμφορά-προϊόν από το καμφιρόδεντρο-, ο Hyatt παρήγαγε ένα θερμοπλαστικό υλικό, τον κελλουλοΐτη, τόσο όμοιο με το ελεφαντοστόν, ώστε για χρόνια ήταν γνωστό ως τεχνητό ελεφαντοστόν, του οποίου η παραγωγή άρχισε το 1870.

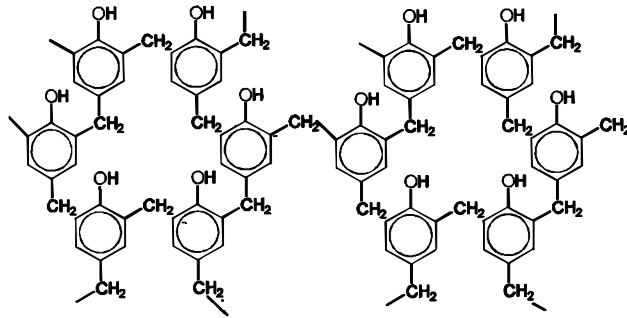
Ο κελλουλοΐτης ήταν εύθραυστος αλλά εξαιρετικό πλαστικό για φωτογραφικά φιλμ, οδοντόβουρτσες, μπάλες πίνγκ-πόγκ, κ.ά. Το βασικό του μειονέκτημα παρέμενε το ότι ήταν εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό. Κινηματογραφικά φιλμ από κελλουλοΐτη αναφλέγονταν συχνά από τη θερμότητα του προβολέα.



Το πρώτο πράγματι συνθετικό οργανικό πολυμερές ανήκει στον Leo Hendrick Baekeland, Βέλγο χημικό, ο οποίος πέρασε το μεγαλύτερο μέρος της ζωής του στις Η.Π.Α και εργάστηκε και σε πανεπιστήμια και στη βιομηχανία. Ο Baekeland ανακοίνωσε το **1909** τη σύνθεση μιας ρητίνης, που την ονόμασε βακελίτη και την επόμενη χρονιά ίδρυσε την εταιρεία Bakelite Corporation, για τη βιομηχανική παραγωγή της.



H.Staudiger



δομή βακελίτη

Το **1920**, διατυπώθηκε η έννοια του μονομερούς από τον Herman Staudinger, ο οποίος πήρε Νόμπελ για την έρευνά του στα πολυμερή.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1920, έγινε η επιβεβαίωση της ύπαρξης μονομερών, με ακτίνες Χ, από τους Kurt Meyer και Herman Mark, μετά από μελέτες στην κυτταρίνη και σε άλλα πολυμερή.

Στη δεκαετία του 1930, έγινε η διατύπωση μαθηματικής θεωρίας για την εξήγηση της δημιουργίας γεφυρών δεσμών από τον Paul Flory, ο οποίος τιμήθηκε επίσης με Νόμπελ Χημείας το 1974, για τη συνολική προσφορά του στη Χημεία των πολυμερών.

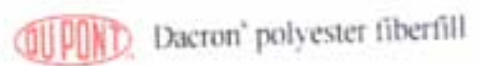
Στη δεκαετία του 1940, έγινε η ανάπτυξη της τεχνικής του σκεδασμού του φωτός από τον Peter Debye, για τη μέτρηση του μοριακού βάρους μεγάλων πολυμερών, κ.ά.

Στις αρχές του 20ου αιώνα, τα δεδομένα μεταβλήθηκαν έτσι ώστε να μην ευνοούνται πλέον οι συμπωματικές ανακαλύψεις από ιδιαίτερες ευφυείς επιστήμονες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα άρτια οργανωμένου, ορθώς κατευθυνόμενου και ισχυρά υποστηριζόμενου ερευνητικού προγράμματος είναι αυτό της εταιρείας Du Pont με επικεφαλής τον Wallace H. Carothers, που οδήγησε στην ανακάλυψη του πολυμερούς με το όνομα Nylon.



W.H. Carothers





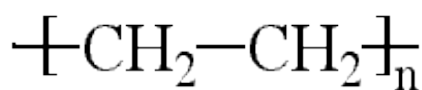
Τα εργαστήρια και το εργοστάσιο Nylon της Du Pont στις Η.Π.Α.

Η πρώτη χρήση του Nylon για το κοινό ήταν το **1938**, με τη μορφή τριχών για οδοντόβουρτσες. Εκείνο όμως που το έκανε διάσημο ήταν όταν τον Οκτώβριο του 1939 δοκιμάστηκε στην καλτσοβιομηχανία. 4000 ζευγάρια κάλτσες πουλήθηκαν στην πόλη της Ν.Υόρκης, στις 15 Μαΐου 1940, πρώτη μέρα της διαθέσεώς τους στο ευρύ κοινό. Κατά τη διάρκεια του 2^{ου} παγκοσμίου πολέμου το Nylon κυρίως χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αλεξιπτώτων, σχοιनिών και άλλου στρατιωτικού υλικού. Μόνο μετά το 1950 υπήρξε αρκετή παραγωγή, ώστε να γίνει ευρεία η χρήση αυτού.

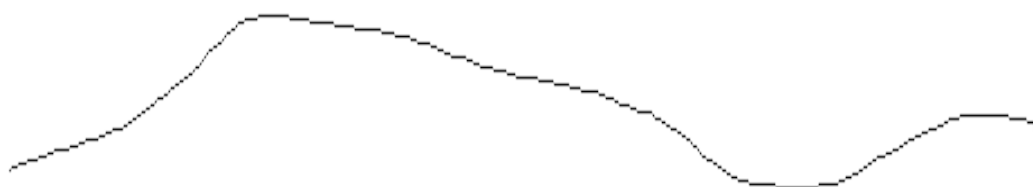
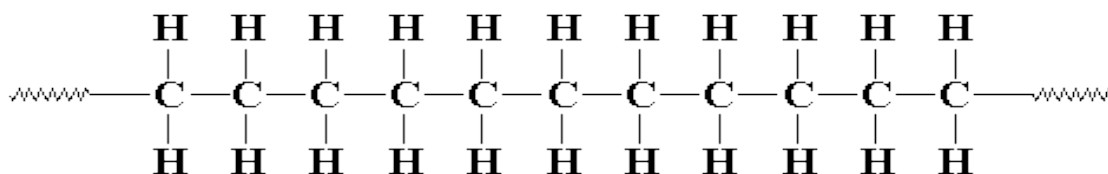
4. Κατηγορίες πολυμερών

4.1. Γραμμικά-διακλαδισμένα πολυμερή

Αναλόγως με τη διάταξη των μονομερών στη δομή ενός πολυμερούς, αυτά διακρίνονται σε **γραμμικά**, δηλ. εκείνα που στα μακρομόριά τους τα μονομερή διατάσσονται το ένα δίπλα στο άλλο χωρίς διακλαδώσεις και σε **διακλαδισμένα** πολυμερή, δηλ. εκείνα που τα μονομερή τους διατάσσονται με διακλαδώσεις. Η μακρομοριακή αλυσίδα στα γραμμικά πολυμερή έχει μόνο δύο άκρα, ενώ στα διακλαδισμένα περισσότερα από δύο άκρα, λόγω διακλαδώσεων. Τα γραμμικά πολυμερή παρουσιάζουν αντιστρεπτή συμπεριφορά ως προς την τήξη και τη διαλυτότητά τους, ενώ η συμπεριφορά των διακλαδισμένων, όσον αφορά αυτές τις ιδιότητες, εξαρτάται από τον αριθμό των διακλαδώσεων στο μόριο του πολυμερούς.



Το πολυαιθυλένιο, το πιο διαδεδομένο πολυμερές υλικό, υπάρχει είτε σαν γραμμικό ή υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE),



υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE)

είτε σαν διακλαδισμένο ή χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE).



διακλαδισμένο ή χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

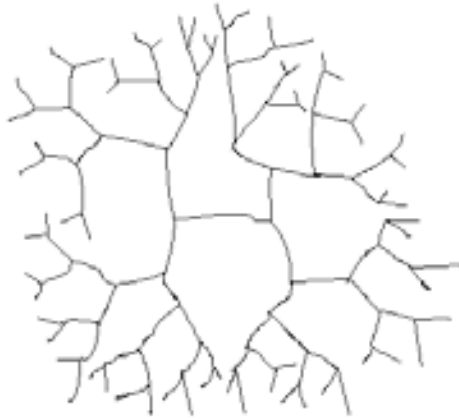
4.2. Αστρο-πολυμερή και Δενδριμερή

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο κατηγορίες πολυμερών, **τα αστρο-πολυμερή**, στα οποία πολλές πολυμερείς αλυσίδες συνδέονται σ' ένα κοινό κέντρο και τα οποία χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα στα λάδια των μηχανών



αστρο-πολυμερές

και τα **δενδριμερή πολυμερή**, στα οποία έχουμε πάλι πολλές διακλαδώσεις σε μορφή δένδρου (εδώ οφείλεται και το όνομά τους dendrimers).



Τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν πραγματικά ασυνήθιστες ιδιότητες. Η μεταφορά φαρμάκων είναι μια πιθανή χρήση τους. Ένα δενδριμερές σιλικόνης έχει την ιδιότητα να εγκλωβίζει οξυγόνο στα κλαδιά του και να το μεταφέρει, οπότε ερευνάται, αν μπορεί το πολυμερές αυτό να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τεχνητού αίματος.

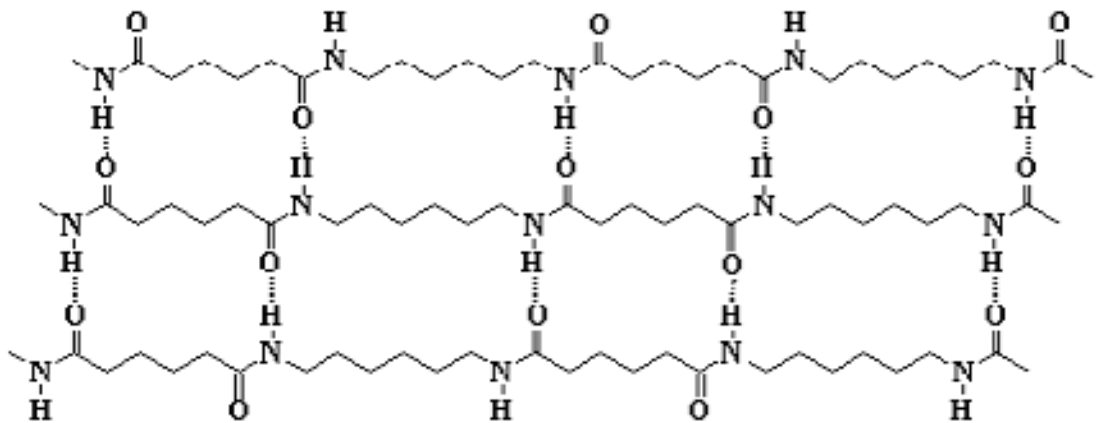
4.3. Άμορφα-κρυσταλλικά

Στα περισσότερα πολυμερή συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, ωστόσο σε κάποια κυριαρχεί ο κρυσταλλικός χαρακτήρας (πολυπροπυλένιο, συνδιοτακτικό πολυστυρένιο, νάιλον, τεφλόν) και σε κάποια ο άμορφος (πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυϊσοπρένιο, πολυανθρακικά).

Γενικά η ύπαρξη διακλαδώσεων στα μακρομόρια εμποδίζει την κρυσταλλικότητα και κατ' επέκταση και την αυξημένη πυκνότητα του πολυμερούς.

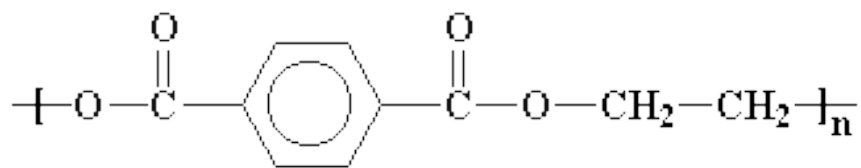
Η κρυσταλλικότητα καθιστά το πολυμερές γερό, αλλά συγχρόνως εύθραυστο, ενώ οι άμορφες περιοχές του προσδίδουν αντοχή ώστε να μπορεί να λυγίζει χωρίς να σπάζει.

Η κρυσταλλικότητα είναι αποτέλεσμα των διαμοριακών δυνάμεων. Η ύπαρξη πολικών ομάδων στα μακρομόρια συνεπάγεται την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων. Στο νάιλον ο έντονα κρυσταλλικός χαρακτήρας (ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την ικανότητα του πολυμερούς να διαμορφώνεται σε ίνες) οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων.

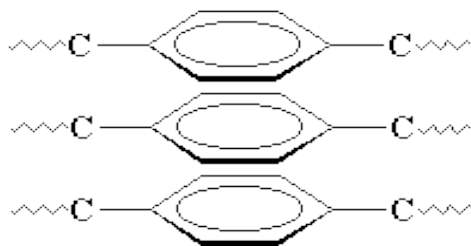


Η κρυσταλλική δομή του νάιλον συνήθως αποτελεί πάνω από το 50% της ποσότητας αυτού, το δε υπόλοιπο αποτελείται από την άμορφη δομή του

Στην περίπτωση ενός άλλου πολυμερούς υλικού, του τερεφθαλικού πολυεστέρα της αιθανοδιόλης (PET), ο οποίος χρησιμοποιείται ευρύτατα στην παρασκευή πλαστικών μπουκαλιών, δοχείων, υλικών συσκευασίας, κ.α.,



η κρυσταλλικότητα οφείλεται στην ύπαρξη πολικών πολυεστερικών ομάδων που οδηγούν το πολυμερές να σχηματίσει ισχυρούς και σταθερούς κρυστάλλους, καθώς επίσης η ισχύς των κρυστάλλων του πολυμερούς ενισχύεται από το γεγονός ότι οι αρωματικοί δακτύλιοι στο πολυμερές διατάσσονται σε κανονικές σειρές η μια πάνω στην άλλη συνεισφέροντας ακόμη περισσότερο στη σταθερότητα των κρυστάλλων του πολυμερούς.



Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς μπορεί να αυξηθεί με μηχανικές διεργασίες, όπως εφελκυσμό ή διαβίβαση του τηγμένου πολυμερούς μέσα από οπές.

4.4. Ισοτακτικά-συνδιοτακτικά-ατακτικά

Σε μια γραμμική πολυβινυλική αλυσίδα προερχόμενη από μονομερές του τύπου $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ο τρόπος σύνδεσης των μονομερών μπορεί να είναι του τύπου:

κεφαλής-ουράς

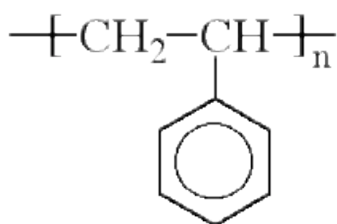
δηλ. ---- $\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}$ ----

ή κεφαλής-κεφαλής (ουράς-ουράς)

δηλ. ---- $\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CHX}-\text{CH}_2$ ----

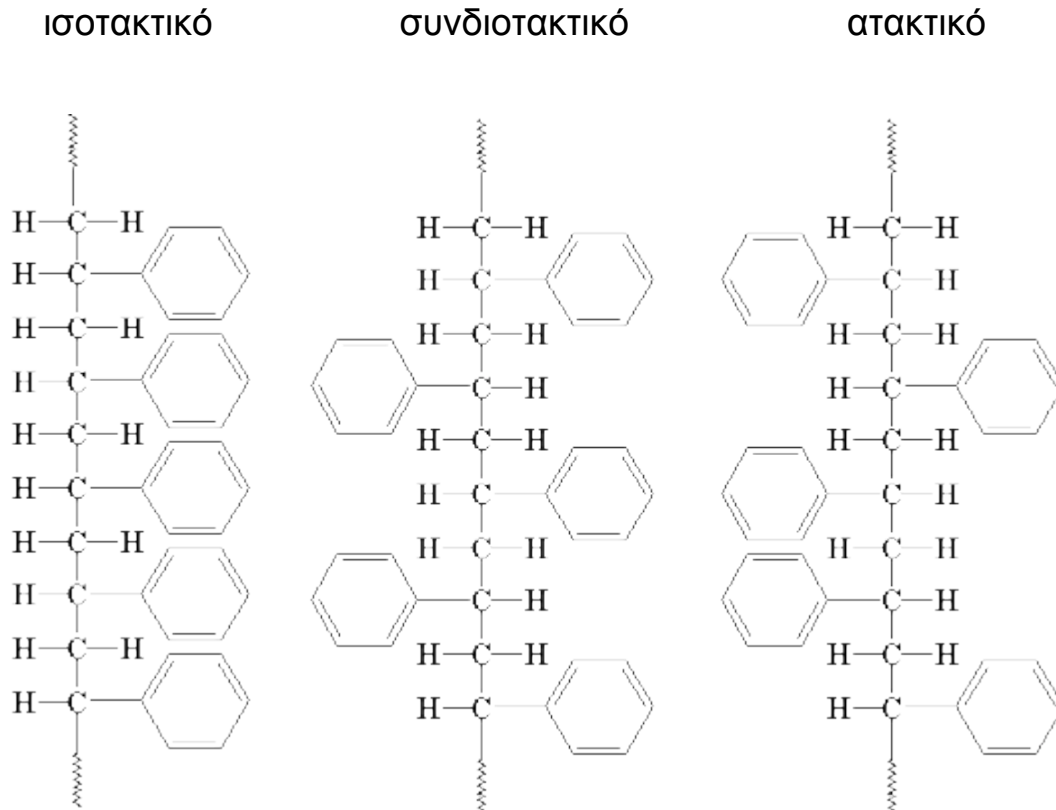
Το άτομο του άνθρακα της ομάδας CHX είναι ασύμμετρο, οπότε αντιστοιχούν σ' αυτό δύο οπτικοί αντίποδες, *d* και *l* και επομένως διάφορες στερεοχημικές διατάξεις.

Με βάση το κριτήριο αυτό, αν όλα τα άτομα άνθρακα, κατά μία διάταξη κεφαλής-ουράς, έχουν την ίδια στερεοδιάταξη δηλ. οι υποκαταστάτες *X* είναι προς την ίδια πλευρά της ανθρακικής αλυσίδας, το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως **ισοτακτικό**. Αν εναλλάσσονται κανονικά κατά μήκος της αλυσίδας, χαρακτηρίζεται ως **συνδιοτακτικό** ενώ, τέλος, αν διατάσσονται τυχαία, τότε το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως **ατακτικό**.



Το πολυστυρόλιο, ένα πολύ διαδομένο πολυμερές υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών δοχείων, υλικών συσκευασίας, αφρών, υφανσίμων ινών, κλπ., είναι ανάλογο με το αν οι φαινυλο-ομάδες βρίσκονται όλες προς την ίδια πλευρά σε σχέση με την ανθρακική αλυσίδα

(ισοτακτικό), αν εναλλάσσονται κανονικά (συνδιοτακτικό), ενώ αν διατάσσονται τυχαία (ατακτικό).

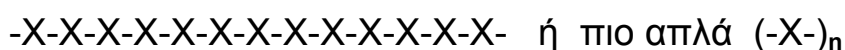


Τα ισοτακτικά και συνδιοτακτικά πολυμερή μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα σε κρυστάλλους και ίνες σε αντίθεση με τα ατακτικά.

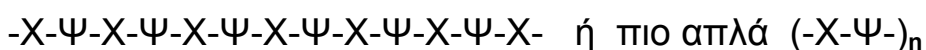
Ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών κανονικά μπορεί να παράγει μόνο ατακτικά πολυμερή.

4.5. Ομοπολυμερή-Συμπολυμερή

Ομοπολυμερή: πολυμερή τα οποία αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς. Μπορούμε να τα συμβολίσουμε ως:



Συμπολυμερή: πολυμερή τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών. Μπορούμε να συμβολίσουμε (για δύο διαφορετικά μονομερή) ως:



Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα **συμπολυμερή τύπου block** όπου τα μονομερή του ενός είδους είναι μαζεμένα σε ένα μέρος της αλυσίδας και του άλλου μονομερούς επίσης μαζεμένα σε άλλο μέρος.

-X-X-X-X-X-ψ-ψ-ψ-ψ-

Τύπου block συμπολυμερές είναι το **SBS** (στυρένιο-βουταδιένιο-στυρένιο) **καουτσούκ**, το οποίο χρησιμοποιείται στις σόλες των παπουτσιών και στις ρόδες των αυτοκινήτων.

Τα συμπολυμερή έχουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές των μεμονωμένων ομοπολυμερών, οφειλόμενες και στα δύο (ή περισσότερα) μονομερή. Π.χ. το HIPS (ένα συμπολυμερές πολυστυρενίου-βουταδιενίου) έχει τη σκληρότητα του πολυστυρενίου και την αντοχή στο σπάσιμο του ελαστομερούς βουταδιενίου.

4.6. Θερμοπλαστικά- Θερμοστατικά

Πλαστικά: ο όρος αναφέρεται σε υλικά τα οποία μπορούν να διαμορφωθούν σε ποικίλα σχήματα, συνήθως με την εφαρμογή θερμότητας και πίεσης, δηλ. μπορούν να πλασθούν.

Θερμοπλαστικά: λέγονται τα πλαστικά που μαλακώνουν όταν θερμανθούν και μπορούν να μορφοποιηθούν σε διάφορα σχήματα και σκληραίνουν όταν ψυχθούν. Η αντιστρεπτότητα της συμπεριφοράς τους επιτρέπει τη δυνατότητα ανακύκλωσής τους.

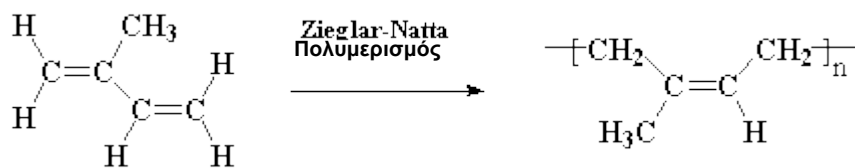
Πλαστικοποιητές: είναι πρόσθετα κατά την επεξεργασία ενός πολυμερούς, που έχουν σαν αποτέλεσμα να το κάνουν πιο μαλακό και πιο εύπλαστο. Συνήθως είναι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, οι οποίες εμποδίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς και έτσι το καθιστούν πιο εύπλαστο.

Θερμοστατικά ή Θερμοσκληρυνόμενα: λέγονται τα πλαστικά τα οποία είναι αρκετά μαλακά ώστε να πλασθούν, όταν παρασκευάζονται κατ' αρχήν αλλά όταν θερμανθούν σταθεροποιούνται μόνιμα. Κατά τη θέρμανσή τους συνεχίζεται ο πολυμερισμός τους με τη δημιουργία **cross linking** δηλ. τα θερμοστατικά πλαστικά έχουν υποστεί cross linking. Με επαναθέρμανσή τους αποσυντίθενται.

Ελαστομερή: είναι πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν ελαστικότητα ανάλογη με αυτήν του φυσικού καουτσούκ, δηλ. επιμηκύνονται εύκολα με την επίδραση εφελκυσμού και επιστρέφουν στο αρχικό τους σχήμα και μέγεθος με την άρση της τάσης (εφ' όσον δε ξεπερασθεί το όριο ελαστικότητας στις εκάστοτε θερμοκρασίες). Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή με ιδιαίτερα χαοτική συμπεριφορά μορίων.

4.7. cis-trans-πολυμερή

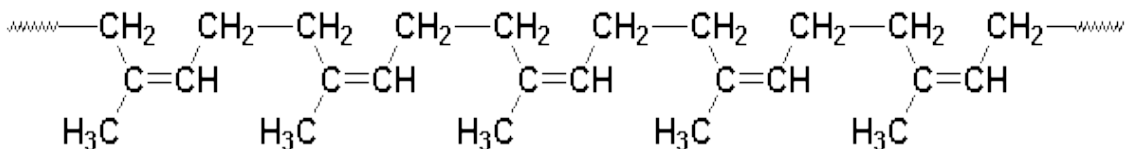
Σε πολυμερή με διπλούς δεσμούς στα μακρομόριά τους, όπως στα πολυδιένια που προκύπτουν με μηχανισμό 1-4 προσθήκης, έχουμε την εμφάνιση αλυσίδων με το σύνολο των διπλών δεσμών τους στην **cis**-διαμόρφωση και αλυσίδων με την **trans**- διαμόρφωση. Οι ιδιότητες των αντίστοιχων πολυμερών διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Τα trans- ισομερή είναι περισσότερο κρυσταλλικά. Έτσι ο πολυμερισμός του ισοπρενίου, μπορεί να οδηγήσει στο καουτσούκ (cis- πολυίσοπρένιο), το γνωστό ελαστομερές.



ισοπρένιο

cis- πολυίσοπρένιο

Πολυμερισμός

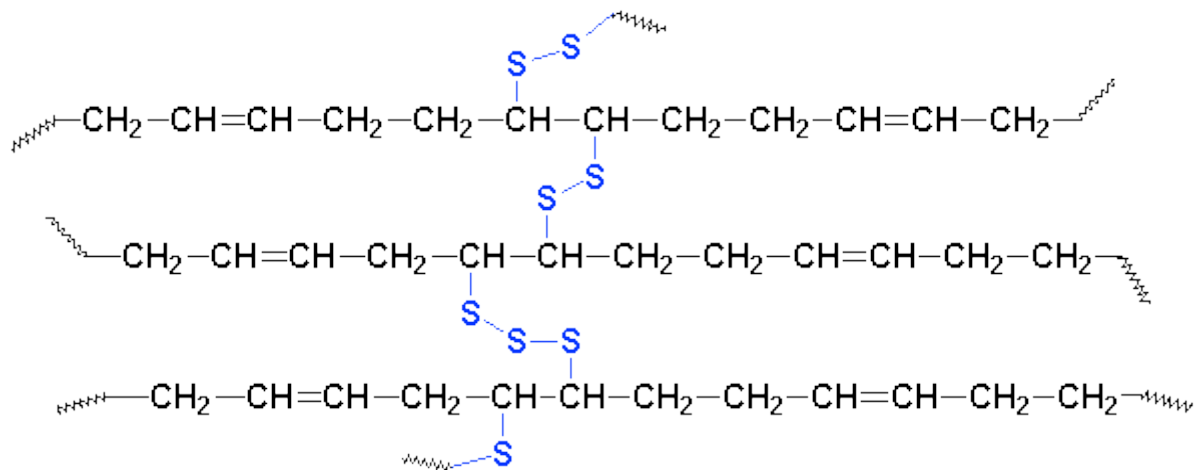


ή στην γουταπέρκα (trans- πολυίσοπρένιο), η οποία δεν είναι ελαστομερές και χρησιμοποιείται ως μονωτικό.

4.8. Δημιουργία «γεφυρών» (Cross-linking)

Η δημιουργία «γεφυρών» μεταξύ των μακρομορίων ενός πολυμερούς που έχει σαν αποτέλεσμα τη συνένωση όλων των μακρομορίων σε ένα γιγαντιαίο «υπερμόριο» με βελτιωμένες ιδιότητες, λέγεται **cross-linking**.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα cross-linking είναι ο βουλκανισμός ή θείωση του καουτσούκ (πολυϊσοπρενίου) δηλ. η δημιουργία δισουλφιδικών δεσμών μεταξύ των μακρομορίων. Το αποτέλεσμα είναι η μετατροπή μιας ποσότητας καουτσούκ σ' ένα μόνο μόριο. (Όταν δηλ. κρατάμε στα χέρια μας μια ρόδα αυτοκινήτου, κρατάμε ένα «μόριο» πολυμερούς).



Βουλκανισμένο καουτσούκ

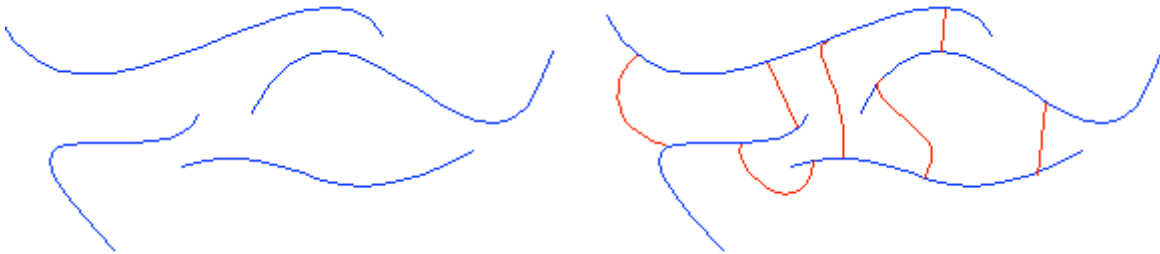
Επειδή όλα τα μόρια είναι συνδεδεμένα, όταν το βουλκανισμένο καουτσούκ θερμαίνεται, τα μόριά του δεν μπορούν να απομακρυνθούν μεταξύ τους, δηλ. το καουτσούκ αυτό δε μπορεί εύκολα να μαλακώσει, ενώ δε γίνεται εύθραστο όταν ψύχεται.

Άλλα ελαστομερή στα οποία εφαρμόζεται το cross-linking, είναι:

- Πολυβουταδιένιο
- Πολυϊσοβουτυλένιο
- Πολυχλωροπρένιο

Εκτός από τα ελαστομερή και σε άλλα πολυμερή εφαρμόζεται το cross-linking όπως π.χ. εποξυ-ρητίνες, πολυανθρακικά, πολυκυκλοπενταδιένιο.

Σχηματικά η διαφορά μεταξύ ενός, χωρίς cross-linking και μετά από cross-linking, φαίνεται στο σχήμα:



4.9. Θερμοπλαστικά ελαστομερή

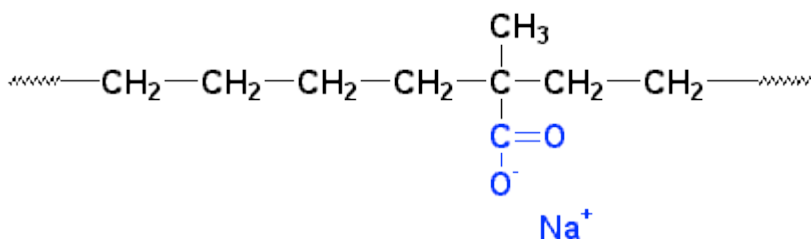
Πρόκειται για ελαστομερή με αναιρέσιμο cross-linking.

Συγκεκριμένα: το συνηθισμένο (στα ελαστομερή) cross-linking, είναι ομοιοπολικοί(δισουλφιδικοί)δεσμοί. Μπορούν όμως ρόλο «γεφυρών» μεταξύ των μακρομορίων να παίξουν δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις, όπως δεσμοί υδρογόνου και ιοντικοί δεσμοί, οι οποίοι καταργούνται όταν

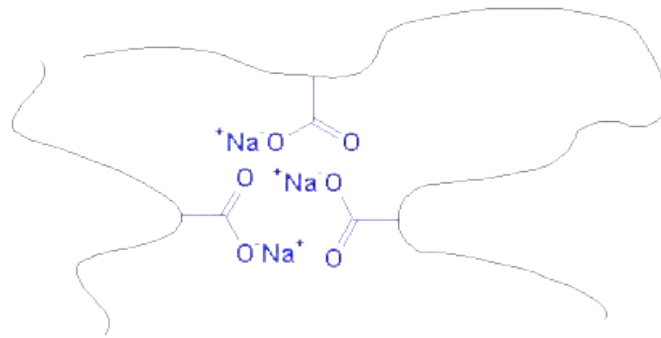
το πολυμερές θερμαίνεται. Έτσι τα θερμοπλαστικά ελαστομερή μπορεί να είναι:

Ιονομερή

Το Surlyn είναι το άλας με Na ενός συμπολυμερούς του πολυαιθυλενίου και μικρής ποσότητας μεθακρυλικού οξέος.

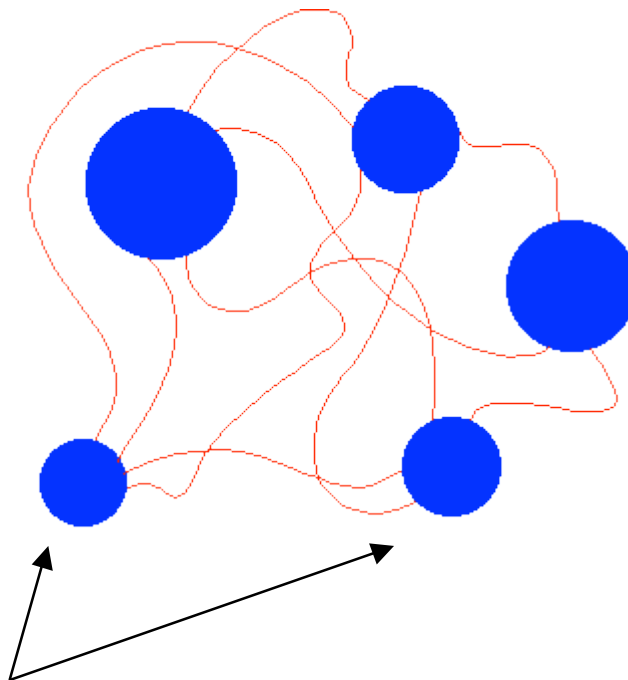


Οι καρβοξυλομάδες επειδή είναι ισχυρά πολικές ομάδες, ενώ το υπόλοιπο μόριο είναι μη πολικό, εμφανίζουν την τάση να διαχωριστούν από το υπόλοιπο μόριο και γι' αυτό το λόγο συγκεντρώνονται σχηματίζοντας συσσωματώματα. Έτσι το μόριο του Surlyn, παρουσιάζει την ακόλουθη εικόνα:



Συμπολυμερή τύπου Block

π.χ. το καουτσούκ SBS είναι συμπολυμερές που αποτελείται από πολυστυρένιο και πολυβουταδιένιο και παρουσιάζει την εξής μορφή:



Συσσωματώματα πολυστυρενίου.
Δρούν σαν γέφυρες ενώνοντας τις αλυσίδες
του πολυβουταδιενίου

Συμπολυμερή τύπου Block ενός μόνο μονομερούς

Συμπολυμερίζονται πολυμερή του ίδιου μονομερούς αλλά διαφορετικής πυκνότητας π.χ. B lock ισοτακτικού προπυλενίου (κρυσταλλικό) σε ατακτικό πολυπροπυλένιο (άμορφο). Οι κρυσταλλικές περιοχές συνδέουν τις άμορφες ως γέφυρες.

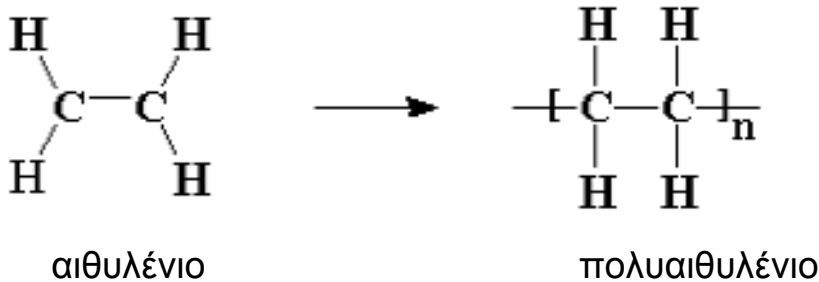
5. Σχηματισμός πολυμερών

5.1. Πολυμερή προσθήκης

Πολυμερή προσθήκης: τα πολυμερή που σχηματίζονται με αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης.

Πολυμερισμός προσθήκης: είναι η αντίδραση κατά την οποία πολλά μεμονωμένα μόρια μονομερούς, χρησιμοποιώντας τους πολλαπλούς δεσμούς τους και κάτω από κατάλληλες συνθήκες, συνενώνονται σε μακρομόρια με μοριακό βάρος ακριβές πολλαπλάσιο του μοριακού βάρους του μονομερούς.

π.χ. ο σχηματισμός πολυαιθυλενίου από αιθυλένιο



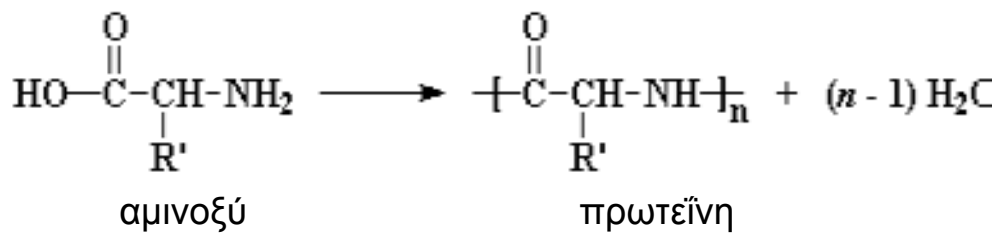
5.2. Πολυμερή συμπύκνωσης

Τα πολυμερή συμπύκνωσης δημιουργούνται με αντίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών μονομερών, κάθε ένα από τα οποία έχει δύο τουλάχιστον δραστικές ομάδες. Η συνένωση των μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα πραγματοποιείται με την ταυτόχρονη αποβολή μικρών μορίων, συνήθως νερού, μεθανόλης, HCl, κ.λ.π. (που σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ της δραστικής ομάδας του ενός μονομερούς και της αντίστοιχης του άλλου), δηλ. στις αντιδράσεις αυτές έχουμε και παραπροϊόντα.

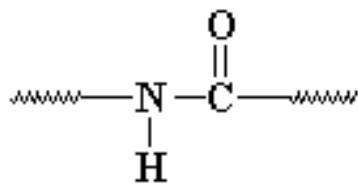
Οι ιδιότητες των πολυμερών συμπύκνωσης πλησιάζουν αυτές των φυσικών πολυμερών, μιμούνται δηλ. τη φύση.

Στα πολυμερή συμπύκνωσης ανήκουν και τα **βιοπολυμερή** (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, νουκλεϊκά οξέα).

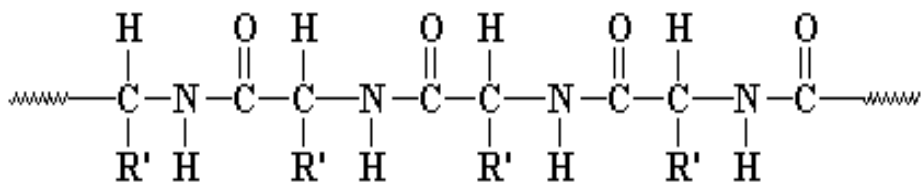
π.χ. οι πρωτεΐνες, που είναι η βάση της ζωής, είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων.



Στις πρωτεΐνες, τα αμινοξέα συνδέονται μεταξύ τους με αμιδικούς δεσμούς δηλ. οι πρωτεΐνες είναι φυσικά πολυαμίδια



αμιδικός δεσμός

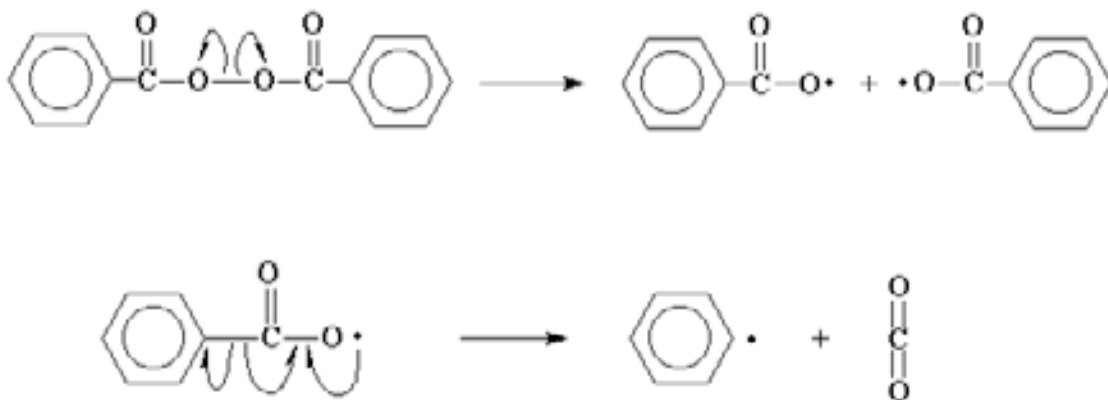


αλυσίδα πρωτεΐνης (πολυαμίδιο)

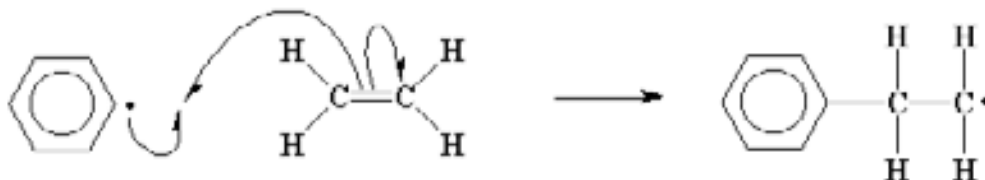
5.3. Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών

Χρησιμοποιείται για το σχηματισμό πολυμερών από βινυλικά μονομερή, δηλ. μικρά μόρια που περιέχουν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, όπως πολυστυρόλιο, πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυοξικός βινυλεστέρας και διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο.

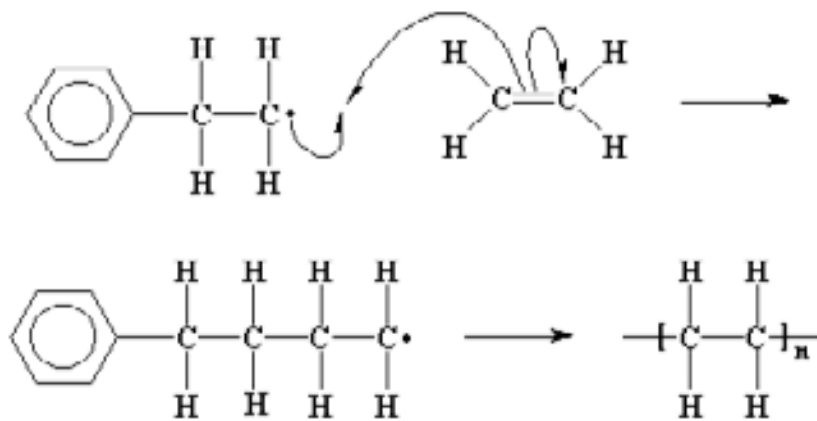
Η όλη διαδικασία αρχίζει με ένα μόριο το οποίο ονομάζεται **καταλύτης έναρξης (initiator)**. Αυτό μπορεί να είναι ένα μόριο σαν το υπεροξειδίο του βενζολίου, που έχει την τάση να δημιουργεί ελεύθερες ρίζες (χημική διέγερση), ή ένα μόριο μονομερούς το οποίο μετατρέπεται σε ρίζα με την επίδραση θερμότητας (θερμική διέγερση), φως (φωτοχημική διέγερση) ή ακτινοβολιών (ακτινοχημική διέγερση).



Η ελεύθερη ρίζα που δημιουργήθηκε προσβάλλει το διπλό δεσμό του μονομερούς δημιουργώντας μια νέα ρίζα



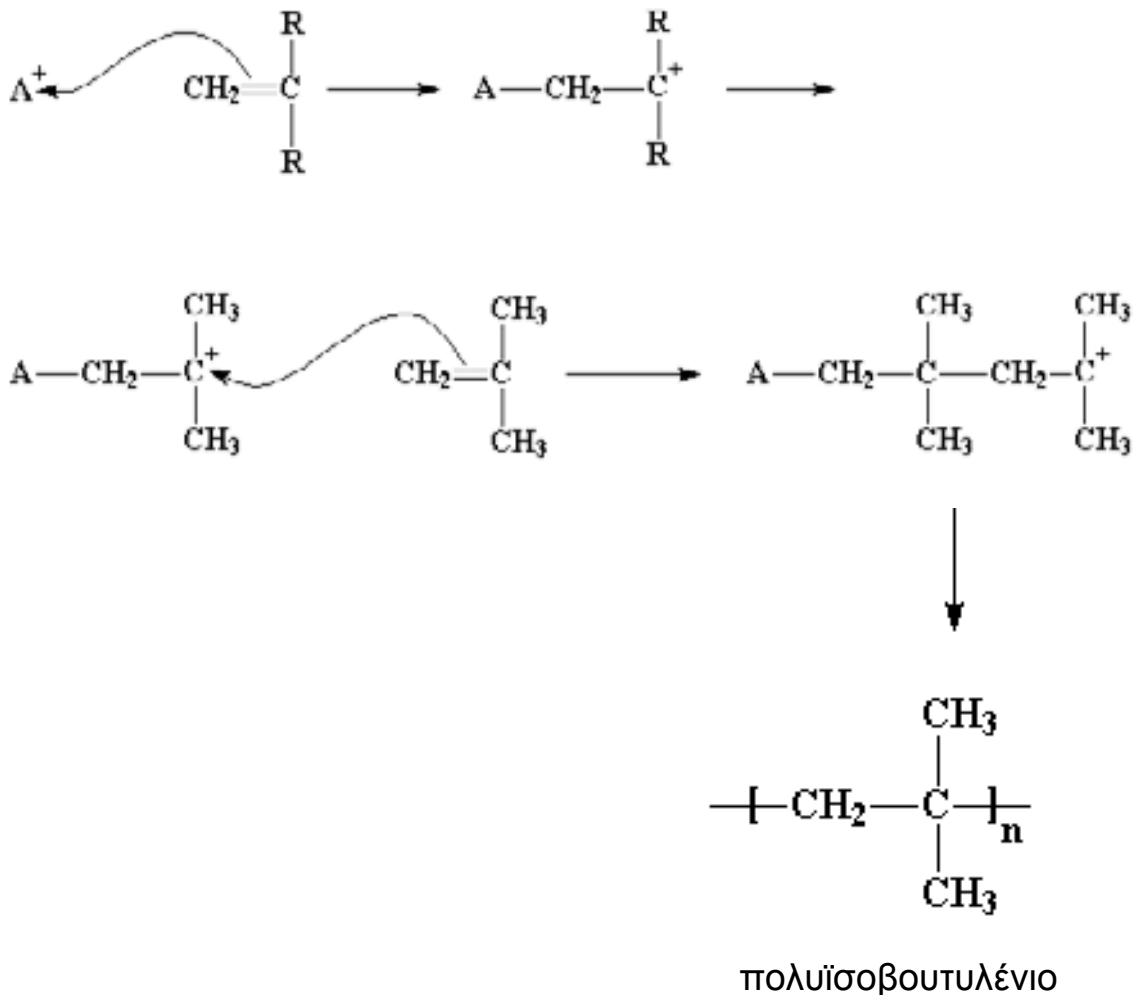
Η νέα ρίζα αντιδρά με ένα μόριο μονομερούς (στο παράδειγμά μας αιθυλενίου) με τον ίδιο τρόπο και διαρκώς καινούργια μονομερή προστίθενται στην πολυανθρακική αλυσίδα με μια διαδικασία που ονομάζουμε **διάδοση** (**propagation**) της αλυσιδωτής αντίδρασης



πολυαιθυλένιο

5.4. Κατιονικός πολυμερισμός

Χρησιμοποιείται γενικώς για σχηματισμό βινυλικών πολυμερών, εμπορικά όμως στο σχηματισμό του πολυϊσοβουτυλενίου. Ο **καταλύτης έναρξης** (initiator) είναι ένα κατιόν A^+ , το οποίο αποσπώντας ζεύγος ηλεκτρονίων από το διπλό δεσμό $C=C$ του μονομερούς, συνδέεται ομοιοπολικά με το ένα άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού μετατρέποντάς τον σε απλό αλλά με το άλλο άτομο άνθρακα θετικά φορτισμένο, δηλ. δημιουργείται ένα καρβοκατιόν. Το καρβοκατιόν προσβάλλει με τον ίδιο τρόπο ένα δεύτερο μονομερές και η διαδικασία διαδίδεται (**propagation**) με αποτέλεσμα μια αυξανόμενη πολυμερή αλυσίδα.

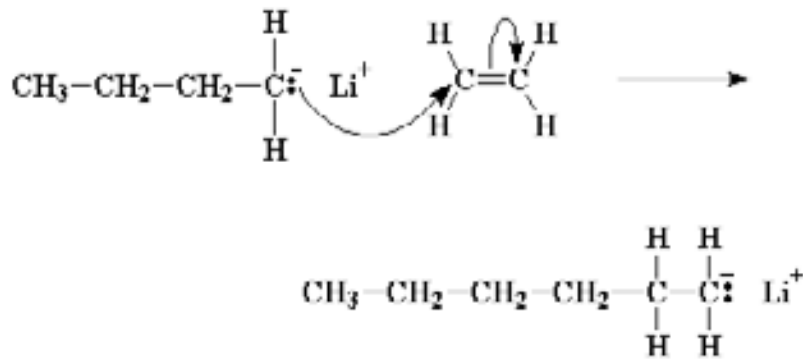


5.5. Ανιονικός πολυμερισμός

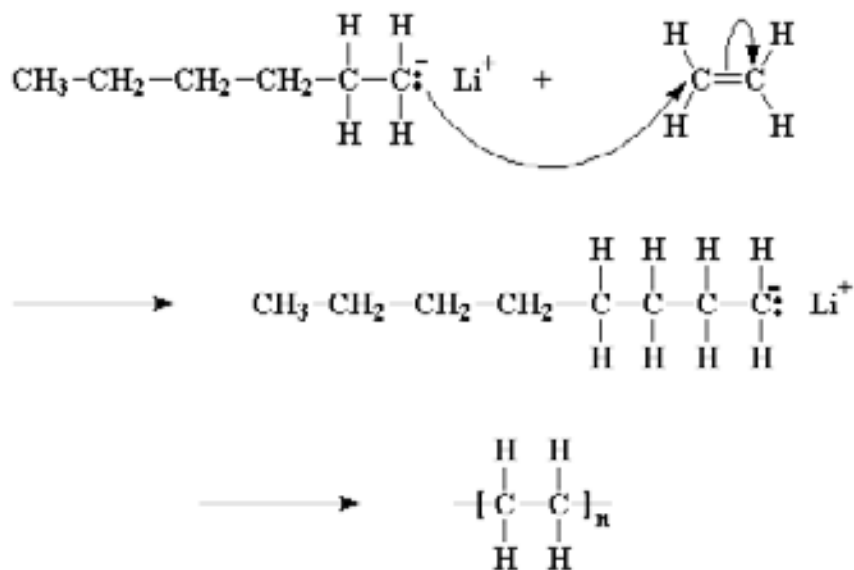
Χρησιμοποιείται, όπως και οι προηγούμενες μέθοδοι, για τη δημιουργία βινυλικών πολυμερών και η διαδικασία ξεκινά με **ένα ανιόν, ως καταλύτη έναρξης** (initiator), που συνήθως προέρχεται από το βουτυλολίθιο, το οποίο δίνει εύκολα βουτυλοανιόν.



Έναρξη (initiation): το καρβανιόν προσβάλλει το διπλό δεσμό του μονομερούς δημιουργώντας ένα νέο καρβανιόν

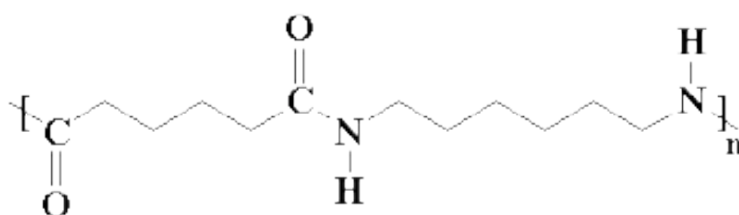


που με τη σειρά του **διαδίδει** (propagation) την αντίδραση δημιουργώντας την πολυμερή αλυσίδα



6. Δομή των πολυμερών

Πολυμερή: ο όρος εισάγεται το 1827 από τον Johns Jakob Berzelius ως σύνθετη λέξη από τις ελληνικές λέξεις πολύ και μέρος για να δηλωθούν ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που σχηματίζονται από τον **πολυμερισμό** (συνένωση) **μονομερών** δηλ. μορίων με μικρό μοριακό βάρος. Τα πολυμερή αναφέρονται συχνά και ως **μακρομόρια**. Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι ομοιοπολικοί. Τα μακρομόρια εμφανίζονται άλλοτε με τη μορφή πολύ μακριών αλυσίδων, άλλοτε σαν φύλλα και άλλοτε σαν περίπλοκο τρισδιάστατο δίκτυο. Παραδείγματος χάριν, ένα πολύ γνωστό πολυμερές υλικό, το nylon 6,6 που χρησιμοποιείται ευρύτατα, σαν τεχνητή υφάνσιμη ύλη, έχει δομή:



Nylon 6,6

Τα πολυμερή είναι πολύ γερά και συγχρόνως εύκαμπτα υλικά. Που οφείλεται όμως αυτό;

Στα περισσότερα πολυμερή τα μακρομόρια εμφανίζονται με τη μορφή τεράστιων αλυσίδων, που όμως δεν είναι άκαμπτες αλλά ελαστικές (λόγω της ελεύθερης περιστροφής των ατόμων γύρω από τους απλούς δεσμούς της πολυανθρακικής αλυσίδας). Τα μακρομόρια του πολυμερούς συστρέφονται και τυλίγονται γύρω από τον εαυτό τους, έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα μπερδεμένο μόρφωμα.

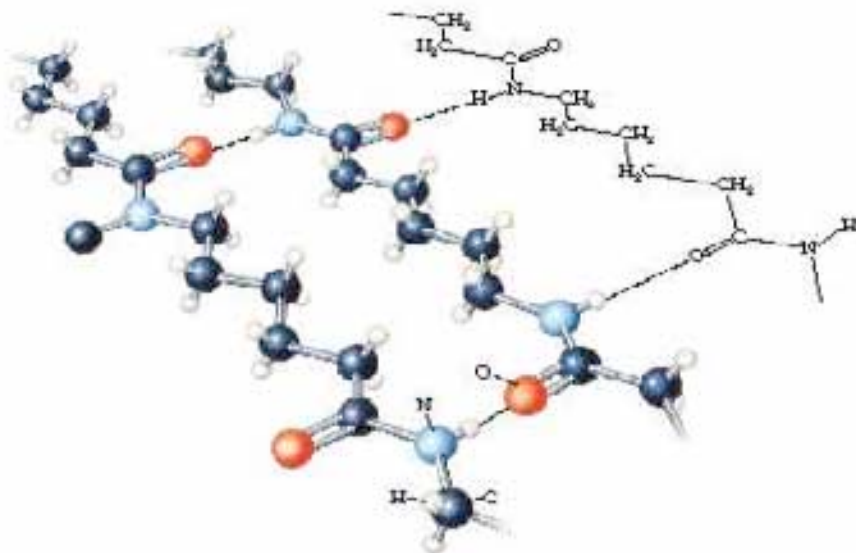


Το μόρφωμα αυτό μπορεί να παρομοιασθεί: σαν ένα μπερδεμένο κουβάρι από σπιν άγκους σε στερεή κατάσταση και σαν ένα πιάτο με μακαρόνια στην κατάσταση που το πολυμερές είναι εύπλαστο.

Σε στερεή κατάσταση τα μόρια έχουν περιορισμένη κινητικότητα-πολύ δύσκολα θα μπορούσε να αποσπασθεί ένας σπάγκος από το κουβάρι-ενώ γλιστρούν το ένα ως προς το άλλο, όπως τα μακαρόνια στο πιάτο, στην κατάσταση μορφοποίησής τους. Αυτός είναι ο ένας λόγος που τα πολυμερή σε στερεή κατάσταση είναι πολύ γερά υλικά, αλλά εύπλαστα, όταν θερμαίνονται (θερμοπλαστικά).

Ο δεύτερος λόγος είναι ότι οι διαμοριακές δυνάμεις επηρεάζουν τα πολυμερή εντονότερα απ' ό,τι τα μικρά μόρια (ακόμη και οι δεσμοί Van der Waals). Το πολυαιθυλένιο π.χ. παρότι δεν έχει πολικές ομάδες, λόγω των δεσμών Van der Waals, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αλεξίσφαιρων γιλέκων. (Όσο πιο έντονες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο λιγότερο εύπλαστο είναι το πολυμερές.)

Ο τρίτος λόγος είναι το μεγάλο μέγεθος των μακρομορίων, που δεν τους επιτρέπει την ευκινησία και την χαοτική συμπεριφορά των μικρών μορίων.



Σχηματική παράσταση του πολυμερούς νάιλον με τους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και τις αλυσίδες που σχηματίζονται.

7. Ίνες

Οι πολυμερικές ίνες είναι πολυμερή, των οποίων τα μόρια είναι τεντωμένα και ευθυγραμμισμένα το ένα δίπλα στο άλλο κατά μήκος του ίδιου άξονα, όπως στην εικόνα:



Πολυμερή τακτοποιημένα σε ίνες μπορούν να κλωστούν σε νήματα και να υφανθούν.

Τέτοια είναι:

Πολυαιθυλένιο

Πολυπροπυλένιο

Νάilon

Πολυεστέρες

Πολυακρυλονιτρίλιο

Κυτταρίνη

Πολυουρεθάνες

Kevlar και Nomex

Γενικά οι ίνες παρουσιάζουν αντοχή όταν τραβιούνται κατά μήκος του άξονά τους, ενώ είναι αδύναμες κατά την κατεύθυνση την κάθετη στον άξονα αυτό. Για το λόγο αυτό οι ίνες συνήθως χρησιμοποιούνται μαζί με άλλα υλικά και μάλιστα θερμοστατικά.

Υλικά τα οποία περιλαμβάνουν στη σύνθεσή τους θερμοστατικά υλικά ενισχυμένα με ίνες ονομάζονται **σύνθετα υλικά** (composites).



8. Ιδιότητες πολυμερών

Η καθημερινή εμπειρία και οι παρατηρήσεις στο εργαστήριο οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα πολυμερή έχουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Έτσι στην καθημερινή ζωή:

- το συχνά χρησιμοποιούμενο ποτήρι από Styrofoam είναι άσπρο, αδιαφανές, ελαφρό, μαλακό, εύκολα παραμορφώνεται και καταστρέφεται αλλά είναι εξαιρετικό θερμομονωτικό
- η θήκη μιας κασέτας είναι σκληρή, εύθραυστη, διαφανής σχεδόν σαν γυαλί
- η μαγνητοταινία είναι ανθεκτική και εύκαμπτη
- τα πλαστικά μπουκάλια για αναψυκτικά είναι διαφανή με μέτρια σκληρότητα και ευκαμψία
- μια τυπική πλαστική σακούλα είναι ελαφριά, διαφανής, εύκαμπτη και ελαστική.

Συμπληρωματικές πληροφορίες δίνουν οι εργαστηριακές μετρήσεις για την πυκνότητα, τη σκληρότητα, το σ.τ., την ελαστικότητα.

Η σύνδεση ιδιοτήτων και δομής των πολυμερών καθίσταται επομένως κάτι περισσότερο από απαραίτητη, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η κατευθυνόμενη σύνθεση πολυμερών με επιθυμητές ιδιότητες. Γενικά ο σχεδιασμός των πολυμερών, ώστε να έχουν τις κατάλληλες για τη χρήση που προορίζονται ιδιότητες, εστιάζεται στους εξής παράγοντες:

- το μήκος της αλυσίδας των πολυμερών
- η τρισδιάστατη δομή των πολυμερών
- οι διακλαδώσεις της αλυσίδας
- η χημική σύσταση των μονομερών
- οι γέφυρες μεταξύ των αλυσίδων
- η διεύθυνση των μονομερών μέσα στην αλυσίδα

Η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στις ιδιότητες των πολυμερών θα φανεί με συγκεκριμένα παραδείγματα και μάλιστα εξετάζοντας τα πολυμερή που αποκαλούνται τα «έξι μεγάλα» (the big six). Είναι εκείνα τα πλαστικά πολυμερή που αποτελούν τον κύριο όγκο των χρησιμοποιούμενων πολυμερών.

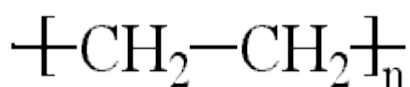
Σήμερα πάνω από 60.000 πλαστικά πολυμερή είναι γνωστά. Τα περισσότερα από αυτά συντέθηκαν για ειδικούς λόγους, από την

αντικολλητική επένδυση σκευών μέχρι τις ρητίνες για την αναπαλαίωση σε αντίκες.

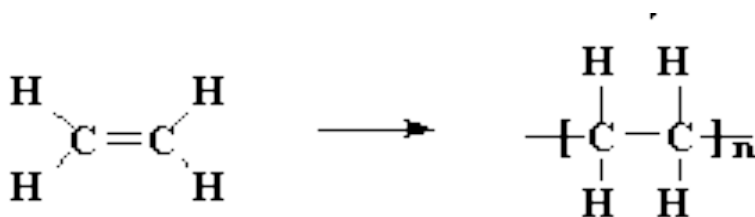
Παρόλα αυτά στην κορυφή της ετήσιας παραγωγής είναι:

- το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
- το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
- το πολυπροπυλένιο
- το πολυστυρόλιο
- το πολυβινυλοχλωρίδιο
- ο τερεφθαλικός πολυεστέρας

Πολυαιθυλένιο

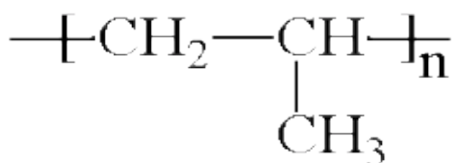


Είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο πολυμερές στη βιομηχανία των πλαστικών. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1934 στα εργαστήρια της βιομηχανίας Imperial Chemical Industries στην Μ. Βρετανία και η εμπορική χρήση του έγινε 5 χρόνια αργότερα, λίγο πριν αρχίσει ο Β' Παγκόσμιος Πόλεμος. Η πρώτη του εφαρμογή ήταν ως μονωτικό για ηλεκτρικά καλώδια στις εγκαταστάσεις των ραντάρ, και μάλιστα χαρακτηρίστηκε ως το πλαστικό που κέρδισε τον πόλεμο. Παρασκευάζεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου:



Η τιμή για το n και επομένως και το μήκος της αλυσίδας κυμαίνεται συνήθως από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες, ανάλογα με τις συνθήκες πολυμερισμού.

Πολυπροπυλένιο



Το προπένιο είναι ασύμμετρο αλκένιο και ο πολυμερισμός του μπορεί να δώσει ατακτικό, ισοτακτικό ή συνδιοτακτικό πολυμερές. Η

Λειτουργία του μηχανισμού ελευθέρων ριζών επιτρέπει το σχηματισμό μόνον ατακτικών πολυμερών. Το ατακτικό PP είναι μαλακό, κηρώδες, χωρίς αντοχή και σχεδόν άχρηστο.

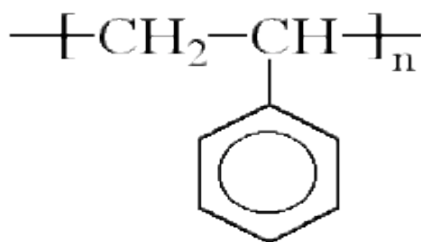
Παρασκευάζεται με Ziegler-Natta πολυμερισμό του προπυλενίου:



συνθετικούς τάπητες, επειδή δεν απορροφά το νερό.

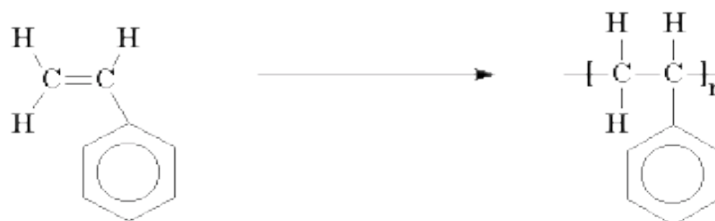
Το χρησιμοποιούμενο PP είναι κυρίως το ισοτακτικό. Χαρακτηριστική χρήση του με τη μορφή ίνας είναι για

Πολυστυρόλιο

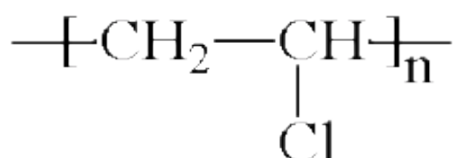


Είναι το πιο χρησιμοποιούμενο πλαστικό μετά το πολυαιθυλένιο. Είναι θερμοπλαστικό, βινυλικού τύπου πολυμερές. Ο πολυμερισμός του ακολουθεί συνήθως το μηχανισμό ελευθέρων ριζών, με σύγκρουση κεφαλής-ουράς, και οδηγεί σε ατακτικό πολυμερές με $n=5.000$.

Η διαφορετική επεξεργασία αυτού του πολυμερούς οδηγεί σε διάφορα είδη προϊόντων με πολύ χρήσιμες ιδιότητες.



Πολυβινυλοχλωρίδιο



Πολυμερές προσθήκης και θερμοπλαστικό, το PVC χρησιμοποιείται κυρίως ως σκληρό

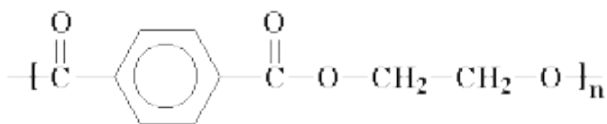
και ανθεκτικό πλαστικό στους σωλήνες υδρεύσεως, στους μουςαμάδες δαπέδου, στα παιχνίδια. Η ευθραυστότητά του καθιστά απαραίτητη την προσθήκη πλαστικοποιητή.

Παρασκευάζεται με πολυμερισμό του βινυλοχλωριδίου:



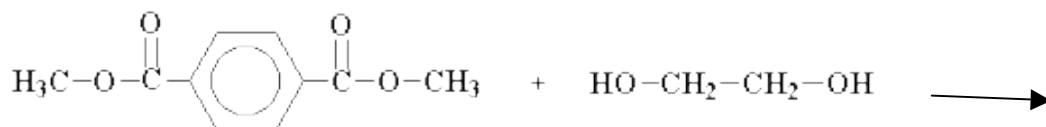
Το PVC είναι ανθεκτικό και στο νερό και στη φωτιά. Το πρώτο επιτρέπει τη χρήση του σε αδιάβροχα, κουρτίνες μπάνιου και σωλήνες υδρεύσεως. Το δεύτερο οφείλεται στην παρουσία του χλωρίου, το οποίο ελευθερώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και εμποδίζει την ανάφλεξη του πλαστικού.

Τερεφθαλικός πολυεστέρας

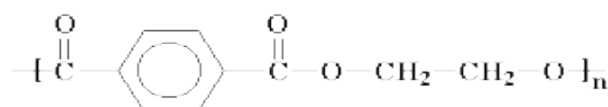


Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1941 από το βρετανό χημικό βιομηχανίας, Rox Whinfield.

Συμπολερές συμπυκνώσεως με πρώτες ύλες το τερεφθαλικό οξύ και την αιθυλενογλυκόλη:



Στην ικανότητά του να μετατρέπεται σε λεπτό νήμα οφείλεται η ευρεία χρήση του στην πλέξη υφασμάτων.



9. Τα πολυμερή στη σύγχρονη ζωή

Από τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν σε βιομηχανική κλίμακα ήταν το νάιλον, το 1938. Από τότε η τεχνολογία των πολυμερών αναπτύχθηκε εντυπωσιακά και σήμερα τα διάφορα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε όλους τους τομείς της καθημερινής ζωής, στην ένδυση και στα είδη οικιακής χρήσης, στην οικοδομική και στις κατασκευές, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη ναυπηγική, στην αεροναυπηγική, στην επίπλωση, στα χρώματα αλλά και στην ιατρική και τη φαρμακευτική, ακόμη και στον αθλητισμό.

Τα πλεονεκτήματά τους, όπως το χαμηλό κόστος παραγωγής, η εύκολη μορφοποίηση, η ποικιλία των προϊόντων και η αντοχή, καθιστούν τα πλαστικά πολύ χρήσιμα υλικά με ευρύτατη ποικιλία εφαρμογών και παραγωγή και κατανάλωση που αυξάνεται συνεχώς.

Η εκτεταμένη χρήση των πλαστικών δημιουργεί και πολλά προβλήματα. Το σημαντικότερο ίσως είναι ότι μετά τη χρήση τους δεν είναι εύκολη η ανακύκλωση ή η καταστροφή τους. Παραμένουν πολύ καιρό αναλλοίωτα στα σκουπίδια και αποτελούν σημαντική αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Επίσης η πρώτη ύλη, από την οποία προέρχονται τα πλαστικά, είναι το πετρέλαιο, μια μη ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Για να μην αποδειχθεί η εποχή των πλαστικών σύντομη, γίνονται μεγάλες προσπάθειες από τους Χημικούς για την αντικατάσταση του πετρελαίου, ως πρώτης ύλης για την παραγωγή πλαστικών, από άλλες ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως βιομάζα που προέρχεται από ξύλο, βαμβάκι, άχυρο, άμυλο, ζάχαρη και άλλα βιολογικά υλικά αλλά η έρευνα στον τομέα αυτό δεν έχει προχωρήσει ακόμη αρκετά.

Μπροστά στο μεγάλο κίνδυνο της ρύπανσης από πλαστικά που απειλεί τον πλανήτη μας, οι άνθρωποι εφαρμόζουν μεθόδους για τη μείωση αυτής, τον περιορισμό της, την ανακύκλωση των υλικών και την εξοικονόμηση της ενέργειας.

Έτσι, σήμερα ανακυκλώνονται το χαρτί, τα πλαστικά και όλα τα υλικά που δεν βιοδιασπώνται (όπως PVC, πλαστικές σακούλες) ή βιοδιασπώνται πολύ δύσκολα, χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (όπως ηλιακή, αιολική, γεωθερμική) και εφαρμόζονται τεχνικές επεξεργασίας των λυμάτων. Με την ανακύκλωση εξοικονομούνται ενέργεια και υλικά, με αποτέλεσμα να διατηρούνται οι φυσικοί πόροι για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Κοινός στόχος πρέπει να είναι όχι μόνον η μείωση του ρυθμού καταστροφής του φυσικού περιβάλλοντος αλλά και η αειφορική ανάπτυξη των οικοσυστημάτων, δηλ. εκείνη η αναπτυξιακή πορεία που μπορεί να ικανοποιήσει τις ανάγκες, χωρίς να στερήσει από τις επόμενες γενεές τη δυνατότητα να ικανοποιήσουν και αυτοί τις βασικές ανάγκες για την επιβίωσή τους.

Η πράσινη Χημεία

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 άρχισε να εμφανίζεται μια στροφή της επιστημονικής κοινότητας στην προστασία του περιβάλλοντος. Γρήγορα η προσοχή στράφηκε στις καταστροφές που έγιναν σ' αυτό αλλά και στην εφαρμογή μέτρων για την αποτελεσματική προστασία του. Είναι ενδεικτικό πως το 1970, στις Η.Π.Α., ιδρύθηκε η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency-EPA).



Η στροφή στην αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού προβλήματος συνίστατο στην αντιμετώπιση της ρύπανσης, όχι μετά τη δημιουργία της, αλλά στην αποτροπή της εμφάνισής της. Έτσι μέσα στο σχεδιασμό του EPA για το περιβάλλον (1991) είχε «γεννηθεί» ή έννοια της **Πράσινης Χημείας**, η οποία επίσημα ορίστηκε ως:

«ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και διαδικασιών, τα οποία ελαττώνουν ή αποτρέπουν πλήρως τη χρήση και το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών».



Η Πράσινη Χημεία δίνει έμφαση στην εφαρμογή καινοτομιών για την περιβαλλοντική προστασία και την ανθρώπινη υγεία. Η Πράσινη Χημεία σχεδιάζει πολυμερή που λαμβάνονται με διαδικασίες και μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον και την υγεία, χωρίς τοξικά ενδιάμεσα ή τελικά τοξικά προϊόντα ή παραπροϊόντα και που δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (πράσινα πολυμερή).

Η Πράσινη Χημεία φιλοδοξεί και προσπαθεί να ενώσει κυβερνητικούς, ακαδημαϊκούς και βιομηχανικούς φορείς με στόχο την προστασία του περιβάλλοντος και την υγεία του ανθρώπου. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί ανοικτή αλλά και πειθαρχημένη αντίληψη στη σχεδίαση υλικών, εφαρμόζοντας την αρχή **«καλύτερα το προλαμβάνειν παρά το θεραπεύειν»**.

10. Πολυμερή. Η προσέγγιση της Πράσινης Χημείας

Βιοδιασπώμενα πολυμερή

Βιοδιάσπαση (Biodegradation) είναι η αποικοδόμηση των χημικών ουσιών, η οποία προκαλείται από βιολογική δραστηριότητα και ιδιαίτερα από την ενζυματική δράση διαφόρων ενζύμων, και οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στη χημική δομή των υλικών. Πρακτικά ένα βιοδιασπώμενο πολυμερές θα πρέπει να διασπάται τελείως, μέσα σε συγκεκριμένο χρόνο, σε απλά χημικά μόρια που υπάρχουν στο περιβάλλον, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μεθάνιο (CH_4), νερό (H_2O) και ανόργανες ενώσεις.

Η βιοδιάσπαση των πλαστικών εξαρτάται, όχι μόνον από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή τους, αλλά επίσης από τη χημική δομή του υλικού και από τη σύσταση του τελικού προϊόντος.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι είτε φυσικής προέλευσης, είτε συνθετικά. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή βασίζονται κυρίως σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες (όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, κ.λ.π.) και μπορούν να παραχθούν φυσικά ή να συντεθούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν σα βάση τους κυρίως το πετρέλαιο. Πολλά φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή συνδυάζονται με συνθετικά για να παραχθούν πλαστικά υλικά που να ικανοποιούν τις εκάστοτε εμπορικές απαιτήσεις, δεδομένου ότι κάθε εμπορικό προϊόν πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις και να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες.

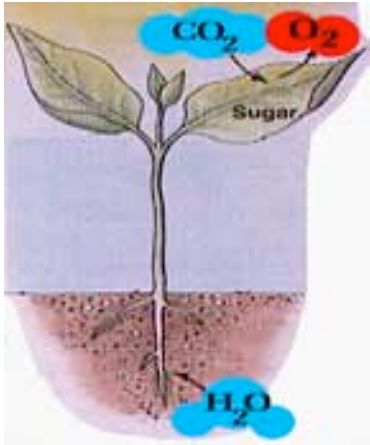
Ανάλογα με το μηχανισμό της βιοδιάσπασης τα βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται:

- Στα πολυμερή που η βιοδιάσπασή τους γίνεται σ' ένα στάδιο με τη βοήθεια μικροοργανισμών και βακτηρίων
- Στα πολυμερή, που πριν να γίνει αυτό το στάδιο, προηγείται ένα άλλο, στο οποίο με τη βοήθεια του νερού (υδροβιοδιασπώμενα) ή του φωτός (φωτοβιοδιασπώμενα), αποικοδομούνται οι μεγαλομοριακές αλυσίδες σε μικρότερες ή σε απλά μόρια και έτσι στη συνέχεια καθίσταται ευκολότερη η βιοδιάσπασή τους, λόγω βιολογικής δράσης διαφόρων βακτηρίων

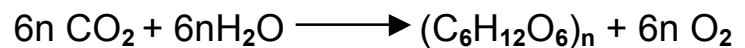
Οι σπουδαιότερες κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι:

- Βιοδιασπώμενα πολυμερή με πρώτη ύλη το άμυλο
- Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες
- Φωτοβιοδιασπώμενα πολυμερή
- Πολυμερή με πρόσθετα ελεγχόμενης αποσύνθεσης

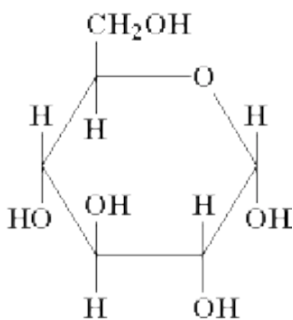
10.1. Βιοδιασπώμενα πολυμερή με πρώτη ύλη το άμυλο (Starch based biopolymers)



Το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης ευρύτατα διαδεδομένος στο φυτικό βασίλειο και αποτελεί αποταμιευτικό υλικό των φυτών. Συντίθεται από τα φυτά κατά τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης, από το CO₂ που παίρνουν τα φυτά από τον αέρα και το H₂O που παραλαμβάνουν αυτά από το έδαφος με τη βοήθεια της φωτεινής ενέργειας του ήλιου, σύμφωνα με την αντίδραση:

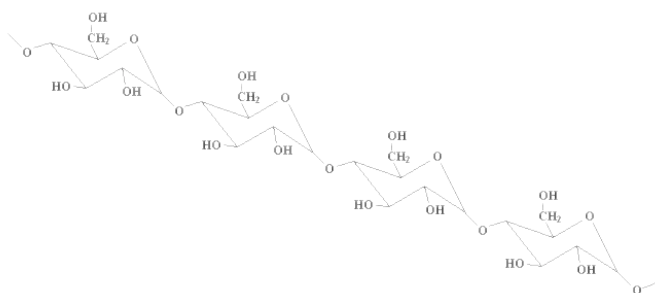


Το άμυλο είναι το κύριο συστατικό των δημητριακών, της πατάτας, του ρυζιού, της ταπιόκα και άλλων φυτικών προϊόντων. Το άμυλο είναι ένα γραμμικό πολυμερές (πολυσακχαρίτης), το οποίο δομείται από μόρια D-γλυκόζης που συνδέονται μεταξύ τους με α(1-4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς.



Δομή D-γλυκόζης

Το μήκος των αλυσίδων του άμυλου ποικίλει ανάλογα με τη φυτική πηγή της προέλευσής του αλλά συνήθως αυτές περιλαμβάνουν από 500-2000 μόρια D-γλυκόζης. Το άμυλο είναι μίγμα δύο σημαντικών μορίων, της αμυλόζης (10-13%) και της αμυλοπηκτίνης (70-90%). Η διαφορά των δύο μορίων είναι ότι η αμυλόζη έχει γραμμική ελικοειδή δομή με α(1-4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς, ενώ η αμυλοπηκτίνη, που αποτελεί συνήθως το περίβλημα των αμυλόκοκκων, έχει την ίδια δομή με την αμυλόζη, με μόνη διαφορά ότι μετά από περίπου κάθε 20 μόρια γλυκόζης έχει πλευρικές αλυσίδες ενωμένες με την κεντρική αλυσίδα, με α(1-4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς.



Αλυσίδα άμυλου

Τα τελευταία χρόνια η διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη παραγωγής υλικών «φιλικών» προς το περιβάλλον, οδήγησε στη σύνθεση πολυμερών υλικών με πρώτη ύλη το άμυλο.

Το βασικό πλεονέκτημα αυτών των πολυμερών υλικών είναι ότι αφ' ενός παράγονται από μια ανανεώσιμη πρώτη ύλη όπως είναι το άμυλο και αφ' ετέρου ότι είναι βιοδιασπώμενα λόγω της ενζυματικής διάσπασης των γλυκοζιτικών δεσμών μεταξύ των ομάδων του σακχάρου, γεγονός που οδηγεί σε σταδιακή αποικοδόμηση των αλυσίδων του αμύλου και καταλήγει σε μίγματα ολιγοσακχαριτών, δισακχαριτών, και τελικά σε γλυκόζη. Το πιο συνηθισμένο ένζυμο για την ενζυματική αποικοδόμηση του αμύλου είναι η α-αμυλάση, μάλιστα έχει βρεθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του πολυμερούς υλικού σε άμυλο, τόσο αυτό καθίσταται ευκολότερα βιοδιασπώμενο και δεν αφήνει αδιάσπαστα υπολείμματα.

Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών με πρώτη ύλη το άμυλο:

- Θερμοπλαστικά προϊόντα αμύλου
- Μίγματα πολυεστέρων-αμύλου
- Μίγματα αμύλου-πολυβινυλοαλκοόλης

10.2. Θερμοπλαστικά προϊόντα αμύλου (TPS)

Τα θερμοπλαστικά προϊόντα αμύλου (TPS) έχουν περιεκτικότητα σε άμυλο (αμυλόζη) >70%. Βάση της σύστασής τους αποτελεί το φυτικό άμυλο, το οποίο αναμιγνύεται με συγκεκριμένους διαλύτες που το πλαστικοποιούν και παράγει θερμοπλαστικά υλικά με ιδιότητες που ανταγωνίζονται αυτές των συμβατικών πλαστικών από «πετρέλαιο». Το κυριότερο πλεονέκτημα όμως που παρουσιάζουν, σε σχέση με τα πλαστικά από «πετρέλαιο», είναι η μεγάλη βιοδιασπαστικότητά τους.

Το άμυλο είναι ουσία εξαιρετικά υδρόφιλη, έτσι τα υλικά που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε άμυλο εμφανίζουν το μειονέκτημα να απορροφούν υγρασία από το περιβάλλον και να παραμορφώνονται. Για να μην εμφανίζουν τα θερμοπλαστικά προϊόντα αμύλου αυτό το σοβαρό πρόβλημα, το άμυλο συχνά αναμιγνύεται με υδρόφοβα πολυμερή από πετρέλαιο ή υφίσταται χημική επεξεργασία, που αποβλέπει στη μετατροπή των ελεύθερων -OH του αμύλου, τα οποία είναι εξαιρετικά υδρόφιλες ομάδες, σε ακετυλο-ομάδες, εστερο-ομάδες ή αιθερο-ομάδες.

Τα θερμοπλαστικά αυτά πολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και βιοδιασπαστικότητα και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις ταινίες και τα φύλλα συσκευασίας, στις τσάντες μεταφοράς τροφίμων (ψωμιού, λαχανικών, κ.λ.π.), αντικαθιστώντας έτσι τα προϊόντα του πολυαιθυλενίου, το οποίο διασπάται πολύ δύσκολα και ρυπαίνει σοβαρά το περιβάλλον.



Ειδικά στη γεωργία και στις καλλιέργειες η χρήση προϊόντων από θερμοπλαστικά πολυμερή αμύλου είναι πολύτιμη διότι τα προϊόντα αυτά αποσυντίθενται τελείως μέσα στο χώμα χωρίς να αφήνουν κανένα υπόλειμμα και το γεγονός αυτό απαλλάσσει τους αγρότες από την απομάκρυνσή τους από το χωράφι για λόγους πιθανής ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Ένας ιδιαίτερα αναπτυσσόμενος τομέας των θερμοπλαστικών υλικών είναι οι **χαλαροί αφροί αμύλου**. Τα υλικά αυτά μπορούν να αντικαταστήσουν τον αφρό πολυστυρολίου σε υλικά συσκευασίας ευαίσθητων εμπορευμάτων και σε μονωτικά οικοδομών και παράγονται πολύ εύκολα με ανάμιξη του αμύλου με 25-50% κ.β. νερό, προώθηση του μίγματος σ' έναν εξωθητή, ο οποίος λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία (υψηλότερη από το σ.ζ. του νερού, δηλ. 150-180°C) και ο οποίος εξασκεί ισχυρή διάτμηση. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες διάτμησης και θερμοκρασίας, το άμυλο διασπάται, χάνει την κρυσταλλικότητά του και πλαστικοποιείται με το νερό δημιουργώντας μίγμα με ομογενή άμορφη υφή. Σ' αυτό το μίγμα που εξέρχεται από τον εξωθητή, το νερό το οποίο περιέχει, επειδή βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σ.ζ. του, διαστέλλεται, μετατρέπεται σε ατμό και τελικά γίνεται αφρός, εξ' αιτίας της απότομης πτώσης της πίεσης.



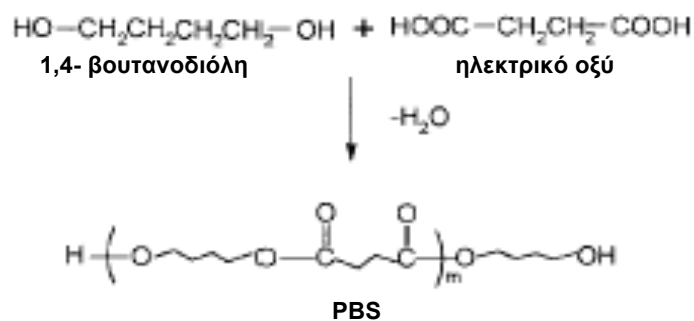
Στους χαλαρούς αφρούς αμύλου προστίθενται πλαστικοποιητές (όπως η γλυκερόλη), για να τους προσδώσουν καλύτερες ιδιότητες.

10.3. Μίγματα πολυεστέρων-αμύλου

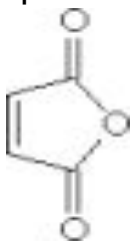


Οι πολυεστέρες είναι πολυμερή υλικά που προκύπτουν με πολλούς τρόπους, όπως από το συμπολυμερισμό δικαρβονικών οξέων με δισθενείς αλκοόλες, τον πολυμερισμό με άνοιγμα δακτυλίου διμερών οξέων, κ.λ.π.

Στην κατηγορία αυτή των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνήθεις χρησιμοποιούμενοι πολυεστέρες, σε μίγματα με άμυλο, είναι οι πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης μόνο με ηλεκτρικό οξύ (PBS) ή οι πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης με ηλεκτρικό και με αδιπικό οξύ ταυτόχρονα (PBSA). Τα παραπάνω μίγματα παράγουν πολυμερή για υψηλής ποιότητας υλικά συσκευασίας με τεράστια οικονομική σημασία καθώς το 50% του πολυεστέρα αντικαθίσταται στα μίγματα αυτά από βιοδιασπώμενα πολυμερή με άμυλο και έτσι δημιουργούνται βιοδιασπώμενα πολυμερή με κόστος παραγωγής σημαντικά μικρότερο. π.χ. η παρασκευή του πολυεστέρα του ηλεκτρικού οξέος με την 1,4-βουτανοδιόλη:



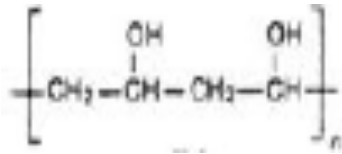
Μίγματα αμύλου με τους παραπάνω πολυεστέρες χρησιμοποιούνται συχνά στην παραγωγή υψηλής ποιότητας υλικών συσκευασίας (φύλλα, ταινίες, κ.λ.π.). Η οικονομική σημασία των μιγμάτων πολυεστέρων με άμυλο είναι τεράστια, διότι περίπου το 50% του πολυεστέρα (με κόστος παραγωγής περίπου 4 \$/ kg) αντικαθίσταται στα μίγματα αυτά από βιοδιασπώμενα πολυμερή αμύλου (με κόστος παραγωγής περίπου 1,50 \$/ kg), οδηγώντας σε σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής των προϊόντων.



Στα πολυμερή αυτά μίγματα προστίθενται και πολυεστέρες του μηλεϊνικού ανυδρίτη, σε ποσοστό περίπου 5% w/w, για να προσδώσουν σταθερότητα στα μίγματα. Επίσης στα πολυμερή αυτά μίγματα προστίθενται και πλαστικοποιητές για να ελαττώσουν την ευθραυστότητα και να βελτιώσουν την ευκαμψία τους.

μηλεϊνικός ανυδρίτης

10.4. Μίγματα αμύλου και πολυβινυλικής αλκοόλης(PVOH)



Η πολυβινυλική αλκοόλη είχε παραχθεί από το 1924 με σαπωνοποίηση οξικών πολυεστέρων της βινυλικής αλκοόλης και αρχικά χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά στην υφαντουργία. Σήμερα χρησιμοποιείται ευρύτατα, εκτός της υφαντουργίας, σαν σταθεροποιητικό υλικό πολυμερών γαλακτωμάτων, χρωμάτων, απορρυπαντικών, κ.λ.π.

Τα τελευταία χρόνια, η πολυβινυλική αλκοόλη χρησιμοποιείται επίσης και σαν θερμοπλαστικό υλικό, διότι τα προϊόντα που παράγονται από αυτήν εμφανίζουν μηχανικές και φυσικές ιδιότητες εφάμιλλες των παραδοσιακών πλαστικών, όπως π.χ. των πλαστικών πολυαιθυλενίου ή των πλαστικών από PVC, ενώ είναι φθηνότερα από αυτά και πλήρως βιοδιασπώμενα. Αυτό οφείλεται στο ότι η πολυβινυλική αλκοόλη είναι πολύ υδατοδιαλυτή και τα μεγαλομόριά της διασπώνται πολύ εύκολα με υδρόλυση προς μόρια σακχάρων, τα οποία στη συνέχεια καταναλώνονται με την ενζυματική δράση των βακτηρίων και των μικροοργανισμών.



Τελευταία, στο εμπόριο κυκλοφόρησαν πολυμερή προϊόντα από μίγματα αμύλου και πολυβινυλικής αλκοόλης, τα οποία παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως:

- ρυθμιζόμενη υδατοδιαλυτότητα, οπότε χρησιμοποιούνται σε νοσοκομειακές χρήσεις, για σακούλες, φιάλες και άλλα νοσοκομειακά αναλώσιμα υλικά.
- κακή διαπερατότητα από τον αέρα και αντοχή στους οργανικούς διαλύτες, οπότε χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης του τροφίμου λόγω απορρόφησης μελανιών, χρωστικών, κ.λ.π.
- πολύ μεγάλη βιοδιασπαστικότητα, οπότε η χρήση προϊόντων από τέτοια μίγματα δεν επιβαρύνει το περιβάλλον λόγω της ταχύτατης βιοδιάσπασης αυτών.

10.5. Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες

Οι πολυεστέρες είναι μεγαλομοριακές ενώσεις με επαναλαμβανόμενες εστερικές ομάδες μεταξύ των μονομερών και αποτελούν σημαντική κατηγορία πολυμερών υλικών με πάρα πολλές εφαρμογές. Πρέπει να σημειωθεί ότι, όταν οι εστερομάδες βρίσκονται σε πλευρικές αλυσίδες του πολυμερούς, αυτό δεν χαρακτηρίζεται σαν πολυεστέρας.



Τα πολυμερή από **βιοδιασπώμενους πολυεστέρες** παίζουν έναν κυρίαρχο ρόλο στα βιοδιασπώμενα πλαστικά, ο οποίος οφείλεται κυρίως στους πολύ εύκολα υδρολυόμενους εστερικούς δεσμούς τους. Οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες συνδυάζουν τις σπουδαίες ιδιότητες των παραδοσιακών πολυεστέρων (PET, πολυπροπυλένιο), την πλήρη βιοδιασπαστικότητα των πολυμερών προϊόντων που παράγονται από αυτούς και επίσης τη δυνατότητα που εμφανίζουν να παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (άμυλο, κυτταρίνη, άχυρα, κ.λ.π).

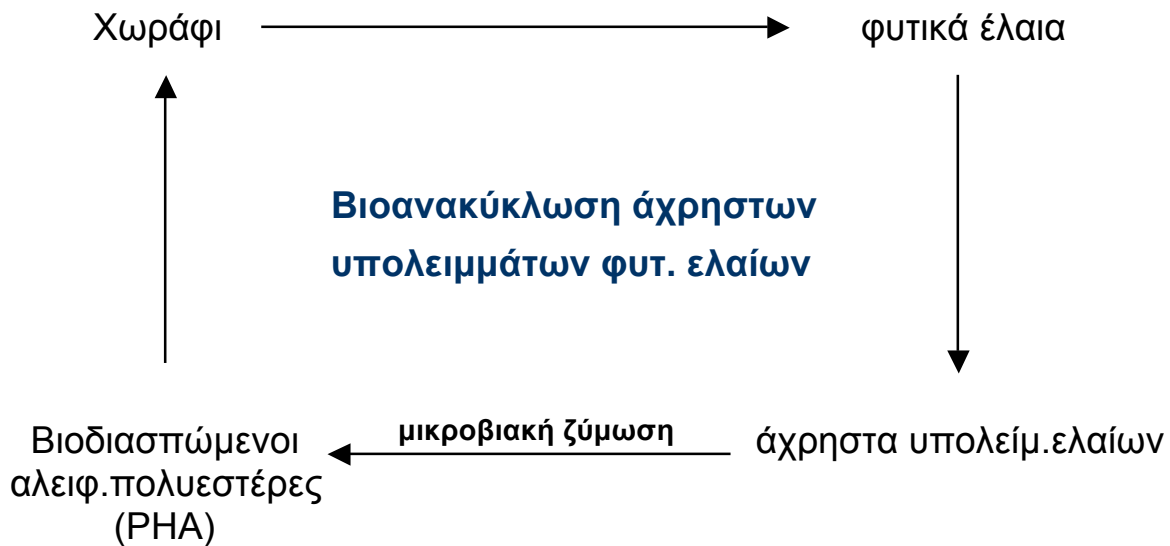
Οι πολυεστέρες που έχουν παραχθεί βιομηχανικά είναι πάρα πολλοί. Οι σπουδαιότεροι απ' αυτούς, με τα εμπορικά τους ονόματα, είναι:

- | | | | |
|---------------------------|----------------|------------------|-------|
| α) πολυεστέρες | αλειφατικών | υδροξυ-οξέων | (PHA) |
| β) πολυεστέρες | του | γαλακτικού οξέος | (PLA) |
| γ) πολυεστέρες | της ε | -καπρολακτόνης | (PCL) |
| δ) πολυβουτυλενοεστέρες | του | ηλεκτρικού οξέος | (PBS) |
| ε) αλειφατικοί-αρωματικοί | συμπολυεστέρες | | (AAC) |

Τα πολυμερή από **βιοδιασπώμενους πολυεστέρες** διακρίνονται στα πολυμερή από αλειφατικούς πολυεστέρες και στα πολυμερή από αρωματικούς πολυεστέρες. Τα πολυμερή από αλειφατικούς πολυεστέρες συνθετικά παράγονται από διόλες και δικαρβονικά οξέα μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης, είναι μεν πολύ εύκολα βιοδιασπάσιμα αλλά είναι ακριβά και δεν έχουν μηχανική αντοχή, όπως τα παραδοσιακά πλαστικά π.χ. του πολυαιθυλενίου. Τα πολυμερή από αρωματικούς πολυεστέρες παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες και είναι σχεδόν στο σύνολό τους ανθεκτικά σε μικροβιακές βιοχημικές διεργασίες.

Όλοι οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες αποικοδομούνται με υδρολυτική διάσπαση των εστερικών δεσμών τους και μετά με ενζυματική αποσύνθεση αυτών από μικροοργανισμούς και βακτήρια.

κατέληξαν στο περιβάλλον, αυξάνοντας τον όγκο των απορριμμάτων, προκαλώντας μόλυνση του νερού και του αέρα και υπερθέρμανση. Με τη μέθοδο αυτή, όχι μόνον αποφεύγονται τα παραπάνω, αλλά και χρησιμοποιούνται τα φυτικά αυτά έλαια για την παραγωγή πολύ χρήσιμων υλικών που είναι πλήρως βιοδιασπώμενα, δηλ. η όλη διεργασία είναι πλήρως βιοανακυκλώσιμη, όπως φαίνεται παρακάτω σχηματικά:



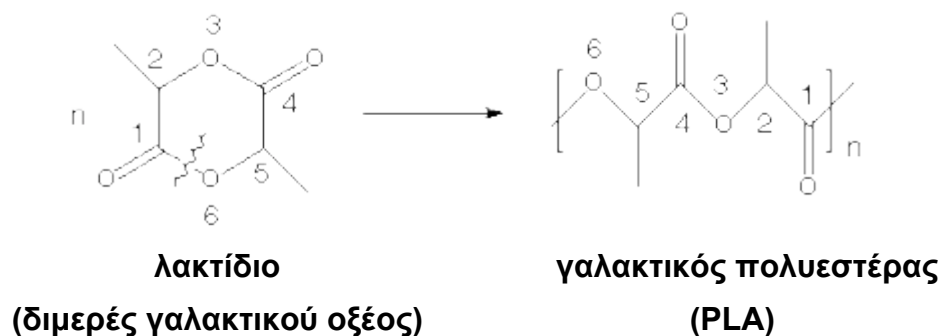
Από μελέτες βρέθηκε ότι οι βακτηριακά παραγώμενοι αλειφατικοί πολυεστέρες διασπώνται πλήρως μέσα σε 20 μέρες στο χωράφι.

Οι εφαρμογές των πολυμερών PHA είναι πάρα πολλές, όπως σε πλαστικά μπουκάλια και δοχεία, πλαστικά φιλμ, είδη συσκευασίας, κ.λ.π.

10.6.2. Πολυεστέρες του γαλακτικού οξέος (PLA)

Οι πολυεστέρες του γαλακτικού οξέος (PLA) είναι γραμμικοί αλειφατικοί πολυεστέρες που παράγονται με πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος. Στην αρχή σχηματίζεται το κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος (λακτίδιο) και στη συνέχεια, με πολυμερισμό ανοίγματος-δακτυλίου αυτού, παράγονται οι γαλακτικοί πολυεστέρες.

Ο σχηματισμός του PLA παρίσταται συνοπτικά, ως εξής:

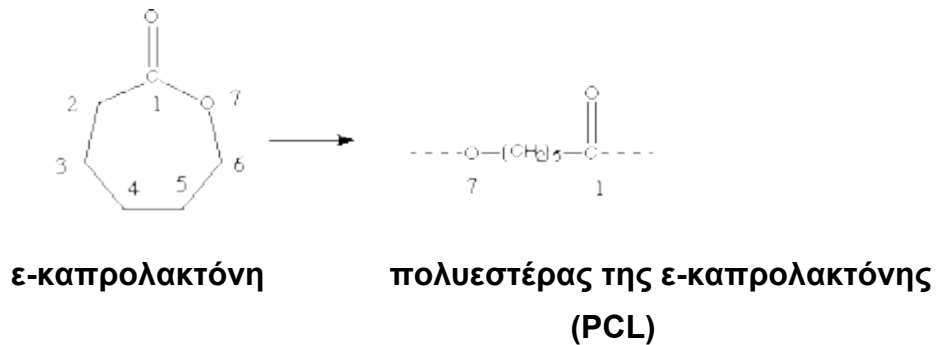


Οι εστερικοί δεσμοί των PLA εστέρων, διασπώνται πάρα πολύ εύκολα και με υδρόλυση αλλά και με ενζυματική διάσπαση από βακτήρια και μικροοργανισμούς. Οι γαλακτικοί πολυεστέρες, είναι πλήρως βιοδιασπάσιμοι και αυτή πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο (περίπου δύο εβδομάδες), υδρολύεται σε γαλακτικό οξύ και υδατοδιαλυτές ουσίες. Και στο δεύτερο στάδιο έχουμε τον πολύ γρήγορο μεταβολισμό αυτών από μικροοργανισμούς και βακτήρια του εδάφους σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα.

Επειδή οι ιδιότητες των PLA εστέρων μοιάζουν με αυτές των «παραδοσιακών» πολυμερών υλικών, του πολυστυρολίου και του PET, προϊόντα από γαλακτικούς πολυεστέρες μπορούν επάξια να τα αντικαταστήσουν, με σημαντικό όφελος για το περιβάλλον αφ ενός γιατί, όπως είδαμε τα προϊόντα από PLA είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα, αλλά αφ' ετέρου γιατί η πρώτη ύλη παρασκευής τους, το γαλακτικό οξύ, παρασκευάζεται από φθηνές ανανεώσιμες πρώτες ύλες π.χ. άμυλο, κυτταρίνη, βιομάζα κ.λ.π., αλλά για αυτήν την «πράσινη» παρασκευή γαλακτικού οξέος και PLA πολυεστέρων θα αναφερθούμε εκτενώς σε άλλη ενότητα.

10.6.3. Πολυεστέρες της ε-καπρολακτόνης (PCL)

Οι πολυεστέρες της ε-καπρολακτόνης (PCL) είναι πλήρως βιοδιασπώμενοι αλειφατικοί πολυεστέρες, οι οποίοι παράγονται με πολυμερισμό ανοίγματος του δακτυλίου της ε-καπρολακτόνης:



Οι πολυεστέρες της ε-καπρολακτόνης (PCL), αν και παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται πολύ λίγο λόγω του μεγάλου κόστους παραγωγής τους. Πρόσφατα όμως, η ανάμειξη των πολυμερών πολυεστέρων της ε-καπρολακτόνης (PCL) με πολυμερή αμύλου ή γαλακτικού οξέος οδήγησε σε μείωση του κόστους παραγωγής τους και αύξηση των χρήσεων αυτών.



Τα προϊόντα από πολυμερείς πολυεστέρες PCL χρησιμοποιούνται στην παραγωγή δίσκων τύπου «αφρού», καταλλήλων για τη συντήρηση τροφίμων και γενικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων συσκευασίας, τα οποία έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, όπως φύλλα περιτυλίγματος τροφίμων κ.λ.π.

Οι πολυεστέρες που ανήκουν σ' αυτήν την κατηγορία είναι πλήρως βιοδιασπώμενοι, αν και δεν παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Μάλιστα, επειδή οι ίδιοι παρουσιάζουν πολύ χαμηλά σ.τ., τα προϊόντα τους διασπώνται πολύ εύκολα με απλή κάλυψη με χώμα, λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται.

Η σημασία των πολυεστέρων αυτής της κατηγορίας για τη βιομηχανία είναι τεράστια, λόγω της ποικιλίας των προϊόντων που παράγονται και των ιδιοτήτων που αυτοί εμφανίζουν, γι' αυτό και γίνεται μια τεράστια προσπάθεια από τις βιομηχανίες να εξευρεθούν τρόποι παραγωγής τους από την ε-καπρολακτόνη με όσο το δυνατόν μικρότερο κόστος παραγωγής, όπως π.χ. με τη χρήση **τριφθορομεθανοσουλφονικού υτρίου** (yttrium triflate) σαν **καταλύτη** για τον πολυμερισμό, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό πάρα πολύ την απόδοση του πολυμερισμού.

10.6.4. Πολυβουτυλενοεστέρες του ηλεκτρικού οξέος(PBS)

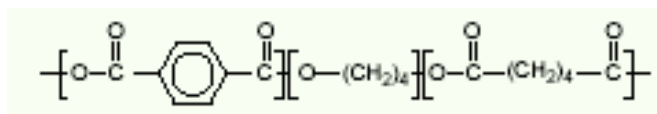


Οι πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης με ηλεκτρικό οξύ (PBS) είναι αλειφατικοί συνθετικοί πολυεστέρες με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του τερεφθαλικού πολυεστέρα (PET). Στην κατηγορία αυτή των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνήθως χρησιμοποιούνται οι πολυεστέρες, σε μίγματα με άμυλο. Τα παραπάνω μίγματα παράγουν πολυμερή για υψηλής ποιότητας υλικά συσκευασίας με τεράστια οικονομική σημασία καθώς το 50% του πολυεστέρα αντικαθίσταται στα μίγματα αυτά από βιοδιασπώμενα πολυμερή με άμυλο και έτσι δημιουργούνται βιοδιασπώμενα πολυμερή με κόστος παραγωγής σημαντικά χαμηλότερο.

Λόγω των έξοχων μηχανικών τους ιδιοτήτων, οι πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης με ηλεκτρικό οξύ (PBS) χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές, όπως ταινίες προστασίας και συσκευασίας τροφίμων, τσάντες μεταφοράς τροφίμων, κ.λ.π.

10.6.5. Αλειφατικοί-αρωματικοί συμπολυεστέρες (AAC)

Οι συμπολυεστέρες αυτής της κατηγορίας παράγονται με συμπολυμερισμό αλειφατικών και αρωματικών πολυεστέρων και συνδυάζουν τις εξαιρετικές ιδιότητες και την αντοχή των αρωματικών πολυεστέρων με τη μεγάλη βιοδιασπαστικότητα των αλειφατικών πολυεστέρων.



αρωματικός-αλειφατικός συμπολυεστέρας (AAC)

Ο συμπολυμερισμός αλειφατικών πολυεστέρων με αρωματικούς δημιουργεί συμπολυεστέρες (AAC) με εξαιρετικές βιοδιασπαστικές ιδιότητες και αντοχή. Τα συμπολυμερή αυτά συμπεριφέρονται όμοια με τα παραδοσιακά πλαστικά, όπως του πολυαιθυλενίου (κυρίως με τα χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου) και χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων (φρούτα, λαχανικά), μάλιστα δε για να μειωθεί το κόστος παραγωγής τους αναμιγνύονται με θερμοπλαστικά υλικά άμυλου.

Οι συμπολυεστέρες αλειφατικών πολυεστέρων με αρωματικούς αποτελούν τη μεγάλη υπόσχεση για την αντικατάσταση του πολυαιθυλενίου

στα προϊόντα περιτυλίγματος τροφίμων, φρούτων και λαχανικών, διότι παρουσιάζουν το μοναδικό πλεονέκτημα να μετατρέπονται πλήρως σε λίπασμα, παρά το γεγονός ότι η παραγωγή τους βασίζεται σε μεγάλο ποσοστό στο πετρέλαιο και άλλες ορυκτές πρώτες ύλες. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι, μέσα σ' ένα ενεργό μικροβιακό περιβάλλον, το πολυμερές γίνεται αόρατο στο μάτι μέσα σε μόλις 12 εβδομάδες.

10.6.6. Φωτοβιοδιασπώμενα πλαστικά (Photo-biodegradable plastics)

Τα φωτοδιασπώμενα πολυμερή είναι θερμοπλαστικά συνθετικά πολυμερή, στα οποία έχουν ενσωματωθεί **φωτοευαίσθητα χημικά πρόσθετα (promoters)**, π.χ. δικετόνες, ενώσεις με καρβονυλομάδα ή παράγωγα του φεροκενίου, τα οποία εξασθενούν τους δεσμούς των πολυμερών υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και τα διασπούν σε ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, επιταχύνοντας σημαντικά την αποικοδόμησή τους. Η αποτελεσματικότητα της βιοδιάσπασης των πολυμερών αυτών εξαρτάται από την ένταση της εκθέσεώς τους στην ηλιακή ακτινοβολία και ποικίλει ανάλογα με την εποχή, τη γεωγραφία, το είδος των ρύπων του νερού και τη σκίαση του περιβάλλοντος. Τα πλαστικά αυτής της κατηγορίας σχεδιάζονται και παράγονται έτσι ώστε να γίνονται αδύνατα και εύθραυστα, όταν εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία για παρατεταμένες χρονικές περιόδους.



Τα φωτοβιοδιασπώμενα πολυμερή αποικοδομούνται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και των φωτοευαίσθητων προσθέτων, σπάζουν μερικοί δεσμοί του πολυμερούς και αυτό μετατρέπεται σε ενώσεις με μικρότερο μοριακό βάρος (κεριά), οι οποίες στη συνέχεια εύκολα αποικοδομούνται από την ενζυματική δράση μικροοργανισμών και βακτηρίων του περιβάλλοντος.

Η χρησιμοποίηση των πολυμερών αυτής της κατηγορίας για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων μπορεί να έχει σημαντικό θετικό αντίκτυπο στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από πλαστικά απορρίμματα και στη ξηρά και στη θάλασσα.

Μια νέα προσέγγιση παραγωγής φωτοδιασπώμενων πολυμερών είναι η παραγωγή πλαστικών, τα οποία περιλαμβάνουν άλατα μετάλλων ή χειλικών ενώσεων μετάλλων που διευκολύνουν τη διαδικασία αποικοδόμησης. Τα πλαστικά αυτής της κατηγορίας μπορεί να αποτελέσουν τη λύση σε περιπτώσεις ρύπανσης του περιβάλλοντος, στις οποίες τα απορρίμματα δημιουργούν κίνδυνο στη χερσαία και στη θαλάσσια ζωή, όπως π.χ. τα πλαστικά δαχτυλίδια ποτών συσκευασίας έξι τεμαχίων.

10.6.7. Πρόσθετα ελεγχόμενης αποσύνθεσης

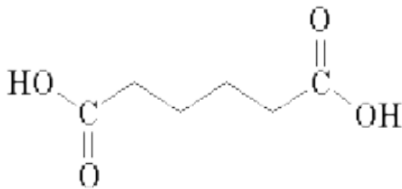
Τα πρόσθετα που προκαλούν ελεγχόμενη αποσύνθεση σε παραδοσιακά θερμοπλαστικά υλικά, καθώς και σε βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι γνωστά σαν **προδιασπαστές (prodegradants)** και βασίζονται γενικά σε ενώσεις μετάλλων μεταβατικών στοιχείων, όπως στεατικό κοβάλτιο ή μαγγάνιο, σε επίπεδα του 1-3% κ.β.

Με τα πρόσθετα ελεγχόμενης αποσύνθεσης είναι δυνατόν να ελεγχθεί το ποσοστό αποικοδόμησης του πλαστικού, από μερικές μέρες όσο μερικές εβδομάδες, μήνες ή και χρόνια, σε ενώσεις με μικρά μοριακά βάρη, οι οποίες τελικά αποικοδομούνται ευκολότερα από μικροοργανισμούς, σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα, χωρίς να ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Τα πολυμερή με πρόσθετα ελεγχόμενης αποσύνθεσης χρησιμοποιούνται στις ταινίες και τα φύλλα συσκευασίας, στις λεπτές πλαστικές τσάντες μεταφοράς τροφίμων, οι οποίες περιέχουν 1% προδιασπαστή και αποσυντίθενται πλήρως σε 18 εβδομάδες, κ.λ.π.

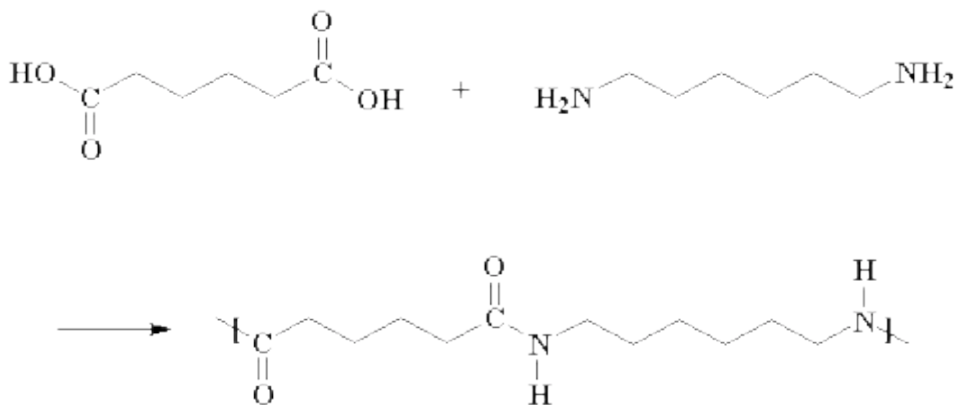
11. Πολυμερή και «πράσινες» συνθέσεις

11.1. Παρασκευή αδιπικού οξέος



Το αδιπικό οξύ είναι από μια από τις σπουδαιότερες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες πλαστικών. Η παραγωγή του αδιπικού οξέος, του οποίου η παγκόσμια παραγωγή πλησιάζει τα δύο εκατομμύρια τόνους το χρόνο και κατά το 90% χρησιμοποιείται στην παραγωγή του Nylon 6:6 αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση μελέτης ασφαλούς σχεδιασμού και εφαρμογής των αρχών της πράσινης χημείας.

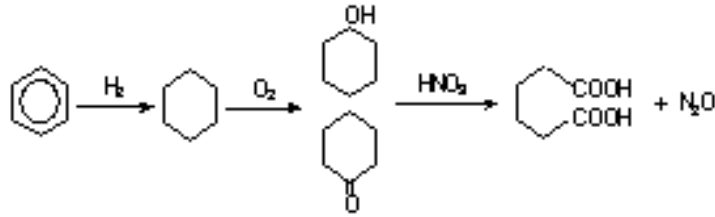
Το Nylon 6,6 παρασκευάζεται από τη συμπύκνωση του αδιπικού οξέος με τη εξαμεθυλενοδιαμίνη:



νάιλον 6,6

Μικρότερα ποσοστά αδιπικού οξέος χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολυουρεθάνων,, λιπαντικών, πλαστικοποιητών, κ.λ.π.

Η κλασική μέθοδος παρασκευής του 90 % της παραγόμενης ποσότητας του αδιπικού οξέος περιλαμβάνει **οξειδωση του κυκλοεξανίου** αρχικά με αέρα και καταλύτη ναφθενικό κοβάλτιο ή βορικό οξύ και ακολουθεί δεύτερη οξειδωση του μίγματος κετόνης και αλκοόλης με περίσσεια νιτρικού οξέος .



βενζόλιο κυκλοεξάνιο Κυκλοεξανόλη Αδιπτικό οξύ+ N₂O
 +κυκλοεξανόνη

Παρά το γεγονός ότι αυτή η μέθοδος παρασκευής του αδιπτικού οξέος ήταν μια επιτυχή μέθοδος για πολλά χρόνια σε πολλές μεγάλες χημικές βιομηχανίες, η ελάττωση των κινδύνων, οι οποίοι απειλούν την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον, οδήγησαν στην ανάγκη σχεδιασμού νέων λιγότερο επικινδύνων χημικών συνθέσεων. Σ' αυτό συνέβαλαν και διάφορα **πράσινα ζητήματα**, άμεσα σχετιζόμενα με την παραγωγή αδιπτικού οξέος:



- Τον Ιούνιο του 1974, στο **Flixborough** της Αγγλίας, συνέβη ένα σοβαρό χημικό ατύχημα], με 28 νεκρούς και 89 τραυματίες. Η χημική καταστροφή συνέβη σε βιομηχανική μονάδα οξείδωσης του κυκλοεξανίου που είναι ενδιάμεσο στάδιο στην παρασκευή αδιπτικού οξέος. Για να επιτευχθεί υψηλή εκλεκτικότητα, η βιομηχανική μονάδα

δούλευε με χαμηλά ποσοστά μετατροπής (<40%) του κυκλοεξανίου σε μίγμα κετόνης και αλκοόλης και για το λόγο αυτό ήταν υποχρεωμένη να χρησιμοποιεί τεράστιες ποσότητες χημικών ουσιών. Αν και η άμεση αιτία της χημικής καταστροφής πιστεύεται ότι είναι η μη σωστή εγκατάσταση των φυσητήρων της βιομηχανικής μονάδας, η κύρια αιτία είναι η χρήση τεράστιων ποσοτήτων πολλών εύφλεκτων χημικών και οξειδωτικών υλικών, εκρηκτικής παρουσία αέρα που οδήγησε σε ανεξέλεγκτη αντίδραση.

- Στο μίγμα κετόνης και αλκοόλης που προκύπτει από την οξείδωση προστίθεται νερό, για να απομακρύνονται τα ευδιάλυτα παραπροϊόντα και ο καταλύτης. Παρά το γεγονός ότι το κοβάλτιο επανακτάται σε μεγάλο ποσοστό, χρησιμοποιώντας στήλες ιονανταλλαγής, ένα ποσοστό του κοβαλτίου, που είναι ιδιαίτερα τοξικό βαρύ μέταλλο, διαφεύγει στο περιβάλλον. Επίσης η παραγωγική αυτή διαδικασία είναι ιδιαίτερα σπάταλη σε πρώτες ύλες και ενέργεια.

Στην περίπτωση της χρήσης, στη διαδικασία παραγωγής του αδιπικού οξέος, του βορικού οξέος (H_3BO_3), σαν καταλύτη, το στάδιο της οξείδωσης εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη απόδοση λόγω σταθερότητας σε περαιτέρω οξειδώσεις του βορικού εστέρα της κυκλοεξανόλης, αλλά το βορικό οξύ πρέπει να ανακτηθεί στη συνέχεια με εξάτμιση, μια διαδικασία που απαιτεί κατάλληλο εξοπλισμό και πολλή κατανάλωση ενέργειας.

- Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας, κατά την οξείδωση του μίγματος κετόνης και αλκοόλης με περίσσεια νιτρικού οξέος, δημιουργούνται προφανή προβλήματα διάβρωσης, συνδεδεμένα με τη χρήση πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3), τα οποία απαιτούν εξοπλισμό κατασκευασμένο από υψηλής ποιότητας ανοξείδωτο χάλυβα και τιτάνιο.

Το **μεγαλύτερο** όμως **πρόβλημα** που δημιουργείται είναι η εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων **υποξειδίου του αζώτου (N_2O)**, ενός αερίου που συντελεί στη δημιουργία του φαινομένου του “θερμοκηπίου” και είναι 200 φορές πιο δραστικό από το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Πρόσφατα έχει υπολογιστεί ότι πάνω από το 10 % του υποξειδίου του αζώτου, που εισήλθε στην ατμόσφαιρα, προέρχεται από βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής του αδιπικού οξέος, διότι για την παραγωγή κάθε kg αδιπικού οξέος παράγονται 0,3 kg υποξειδίου του αζώτου. Οι προσπάθειες να εμποδιστεί ή να περιορισθεί η εκπομπή N_2O από τις βιομηχανίες, με την υιοθέτηση διαφόρων παραγωγικών μεθόδων, δεν έδωσαν λύση στο υπάρχον πρόβλημα.

Η ανάγκη μιας εναλλακτικής, **πράσινης παραγωγής** του αδιπικού οξέος οδήγησε τις κυριότερες βιομηχανίες παραγωγής αδιπικού οξέος, το 1998, να αναζητήσουν λύσεις με σκοπό κυρίως τον περιορισμό της εκπομπής οξειδίου του αζώτου. Η εναλλακτική λύση φάνηκε να είναι η παραγωγή κυκλοεξανόλης με καταλυτική υδρογόνωση φαινόλης, η οποία προέρχεται από οξείδωση βενζολίου. Η πορεία αυτή όμως ομοιάζει με την κλασική οξειδωτική πορεία παρασκευής αδιπικού οξέος, απλώς το πρόβλημα μεταφέρεται κατά ένα στάδιο πίσω και παρά το γεγονός ότι η πορεία παραγωγής κυκλοεξανόλης με καταλυτική υδρογόνωση της φαινόλης χρησιμοποιήθηκε, εν τούτοις επειδή μειονεκτεί από άποψη

κόστους σε σχέση με τη μέθοδο παραγωγής του αδιπικού οξέος με οξειδωση του κυκλοεξανίου, δεν υιοθετήθηκε.

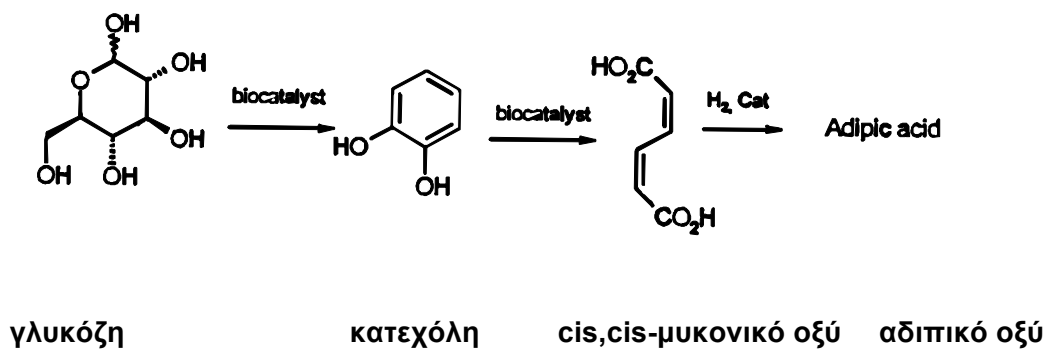
Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν κάποιες μερικώς «πράσινες» διεργασίες παραγωγής του αδιπικού οξέος, όπως η καρβοαλκοξυλίωση του βουταδιενίου ή η δικαρβονυλίωση του 1,4-διμεθοξυ-2-βουτενίου, αλλά για διάφορους λόγους δεν εφαρμόστηκαν ευρέως βιομηχανικά.

Η τέλεια οικολογική, μη τοξική πορεία παρασκευής αδιπικού οξέος (Μέθοδος Draths-Frost) ξεκινά με πρώτη ύλη γλυκόζη, η οποία



παραλαμβάνεται από τη ζύμωση αμύλου, κυτταρίνης, ημικυτταρίνης κ.λ.π., δηλαδή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Το νερό χρησιμοποιείται σαν κύριος διαλύτης των αντιδράσεων και έτσι αποφεύγεται η δημιουργία τοξικών ενδιάμεσων προϊόντων και επιβλαβών για το περιβάλλον παραπροϊόντων. Η γλυκόζη, με τη μέθοδο Draths-Frost, μετατρέπεται σε κατεχόλη, με τη βοήθεια ενός γενετικά σχεδιασμένου μικροβίου που δημιουργείται με την απομόνωση και την ενίσχυση γονιδίων από διαφορετικά μικρόβια, όπως *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Escherichia coli* και *Acinetobacter calcoaceticus* και *Escherichia coli*, μέσω μιας βιοσυνθετικής οδού που δεν υπάρχει στη φύση. Από οικονομικής απόψεως ωστόσο η λύση αυτή είναι ασύμφορη.

Η μετατροπή της γλυκόζης σε κατεχόλη και τελικά σε αδιπικό οξύ παριστάνεται ως εξής:



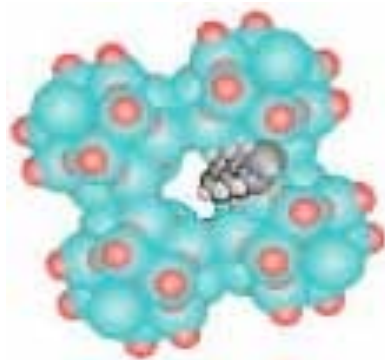
Η γλυκόζη αρχικά μετατρέπεται βιοκαταλυτικά σε κατεχόλη, η οποία στη συνέχεια, με τη βοήθεια των βιοκαταλυτών, γίνεται cis,cis-μυκονικό οξύ και το οποίο στη συνέχεια με καταλυτική υδρογόνωση μετατρέπεται σε αδιπικό οξύ.

Η μέθοδος Draths-Frost χρησιμοποιείται επίσης και για την παραγωγή της κατεχόλης, μέσω βιοκατάλυσης και με τη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών, όπως και στην περίπτωση του αδιπικού οξέος. Η κατεχόλη είναι κι αυτή σπουδαία βιομηχανική πρώτη ύλη στη σύνθεση αρωμάτων, φαρμακευτικών, αντιοξειδωτικών, αγροτικών και χημικών προϊόντων. Η πρώτη ύλη για την παρασκευή της κατεχόλης, με τη

συμβατική μέθοδο παρασκευής της, είναι το βενζόλιο, που παραλαμβάνεται από το πετρέλαιο, ενώ με τη βιοκαταλυτική σύνθεση αυτής, με τη μέθοδο παρασκευής Draths-Frost, η πρώτη ύλη είναι η γλυκόζη που παραλαμβάνεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

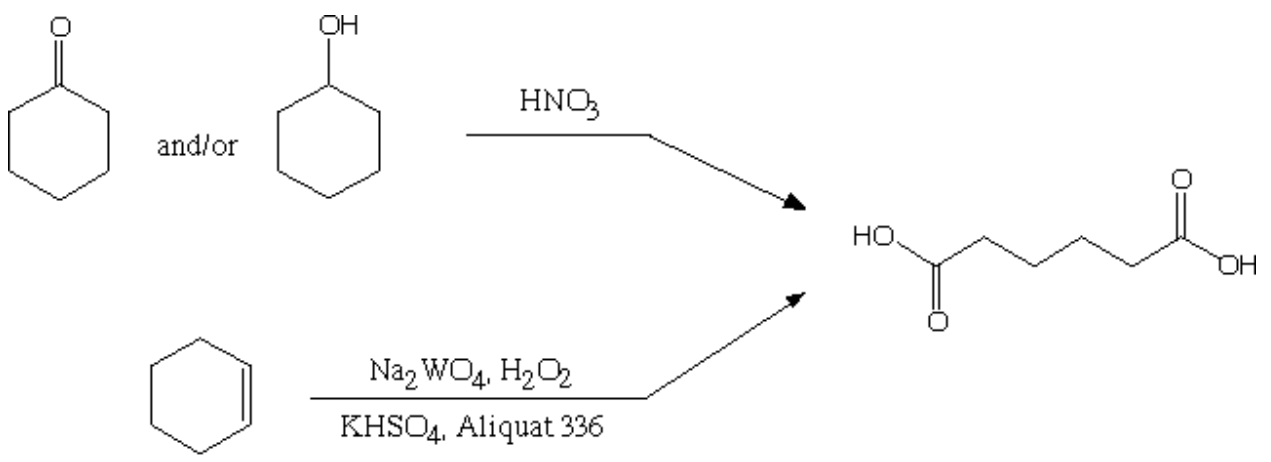
Η σημασία της μεθόδου Draths-Frost στη σύνθεση του αδιπικού οξέος και της κατεχόλης είναι τεράστια γιατί, για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πρώτες ύλες και όχι πετρέλαιο και άλλα ορυκτά καύσιμα, δεν εκπέμπεται N_2O , οι εργαζόμενοι δεν εκτίθενται σε επικίνδυνες και τοξικές χημικές ουσίες και τέλος δεν απελευθερώνονται στο περιβάλλον τοξικά παραπροϊόντα.

Η εταιρεία Asahi Kasei Corp. επινόησε μία εμπορική μέθοδο (πατέντα) παρασκευής αδιπικού οξέος από κυκλοεξανόλη, η οποία παρασκευάζεται με ενυδάτωση του κυκλοεξενίου. Η μέθοδος στηρίζεται στη χρήση ενός πρωτοποριακού καταλύτη high silica H-ZMS-5, ο οποίος παρουσιάζει έντονες υδροφοβικές ιδιότητες και έτσι καθίσταται ικανός για εκλεκτική απορρόφηση του κυκλοεξενίου.

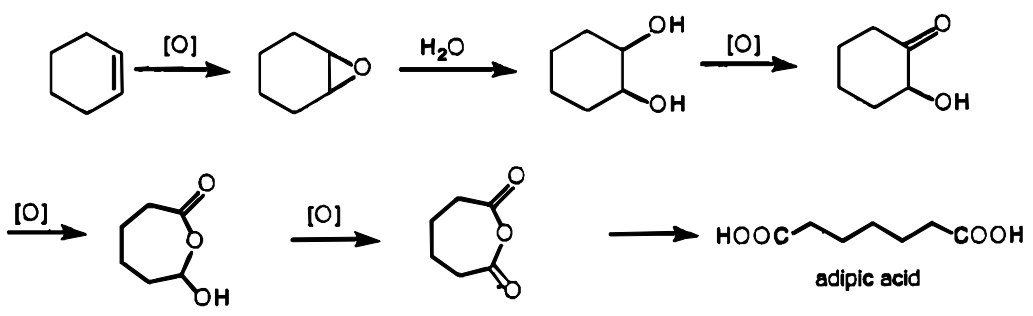


Τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον έχει αποκτήσει μια καινούργια μέθοδος παρασκευής αδιπικού οξέος που στηρίζεται στην ομογενή κατάλυση. Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται ετεροπολυμεταλλικοί εστέρες (HPMs), οι οποίοι ενεργοποιούν τα οξειδωτικά μέσα, όπως το οξυγόνο O_2 ή το υπεροξειδίο του υδρογόνου H_2O_2 , τα οποία ακολούθως οξειδώνουν το κυκλοεξένιο. Οξείδωση του κυκλοεξενίου με H_2O_2 , παρουσία καταλύτη βολφραμικού νατρίου ($NaWO_4$) σε συνθήκες κατάλυσης μεταφοράς φάσης και με καταλύτη μεταφοράς φάσης το $(CH_3(n-C_8H_{17})_3)NHSO_4$, δίνει μετά από θέρμανση επί 8 ώρες στους $75-90^{\circ}C$, απομονώσιμη ποσότητα αδιπικού οξέος σε απόδοση που φθάνει το 90% και με διαδικασία παρασκευής σαφώς πιο φιλικής προς το περιβάλλον.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται ο «παραδοσιακός» δρόμος παραγωγής του αδιπικού οξέος και η μέθοδος παραγωγής του με οξειδωση του κυκλοεξενίου παρουσία καταλύτη NaWO_4 :

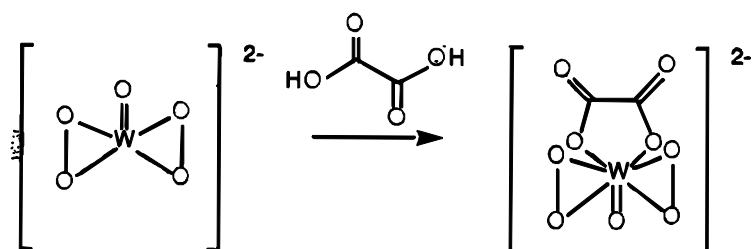


Παρατίθεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της ανωτέρω αναφερθείσης μεθόδου, που βασίζεται στην καταλυτική οξειδωση ολεφινών με τη βοήθεια ετεροπολυμεταλλικών εστέρων (HPM) ως καταλυτών:



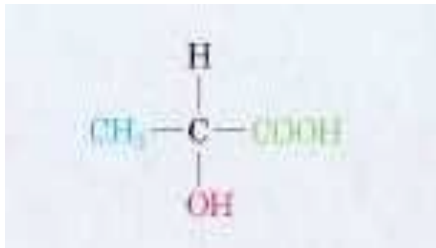
Η καταλυτικά δραστική χημική ένωση είναι το σύμπλοκο του υπεροξυβολφραμικού εστέρα. Η μέθοδος αυτή δεν περιορίζεται μόνο στην οξειδωση του κυκλοεξενίου αλλά μπορεί να εφαρμοστεί, με πολύ μεγάλες επίσης αποδόσεις, σε οξειδώσεις υποκαταστημένων κυκλοεξενίων και κυκλοπεντενίων.

Πρόσφατα η μέθοδος βελτιώθηκε, με αφαίρεση του καταλύτη μεταφοράς φάσης και πρόσθεση ενός καταλλήλου διδυνάμου οργανικού οξέος που ευρέθη ότι για την περίπτωση αυτή είναι το οξαλικό οξύ, λόγω σχηματισμού κατάλληλου συμπλόκου. Η αλλαγή αυτή στη μέθοδο οδηγεί σε απομονώσιμη ποσότητα αδιπικού οξέος σε απόδοση που φθάνει το 97% ως 100%.



Εκτός όμως από την παραπάνω διεργασία οξείδωσης, υπάρχουν και άλλες σχετικές διαδικασίες οξείδωσης του κυκλοεξενίου που πραγματοποιούνται με τη βοήθεια ετεροπολυμεταλλικών εστέρων (HPM), π.χ. η οξείδωση του κυκλοεξενίου από οξυγόνο, παρουσία μίγματος N-υδροξυφθαλιμιδίου, $Mn(acac)_2$ και $Co(OAc)_2$ σαν καταλύτες, οδηγεί σε παραγωγή αδιπικού οξέος με απόδοση 73%.

11.2. Σύνθεση γαλακτικού οξέος και πολυεστέρων του (PLA)



Το γαλακτικό οξύ, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, είναι ένα άχρωμο, υγρό, οργανικό οξύ, το οποίο αναμιγνύεται πλήρως με το νερό και την αιθανόλη. Το γαλακτικό οξύ αποτελεί προϊόν ζύμωσης της λακτόζης (ζάχαρη γάλακτος) και υπάρχει στο ξινό γάλα, το ξινόγαλα, τη γιαούρτι, κ.λ.π. Επίσης παράγεται και στους μύς κατά τη διάρκεια έντονης σωματικής δραστηριότητας. Το γαλακτικό οξύ χρησιμοποιείται εμπορικά σε φαρμακευτικά είδη και τρόφιμα, σε προϊόντα μαυρίσματος του δέρματος, στην κλωστοϋφαντουργία και στην παραγωγή των πλαστικών, των διαλυτών, των μελανιών και των λακκών.

Το γαλακτικό οξύ διαθέτει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα και απαντάται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές:



Από τα δύο ισομερή μόνο το (-)-γαλακτικό οξύ, απαντάται στη φύση και λαμβάνει μέρος στις βιολογικές διεργασίες.

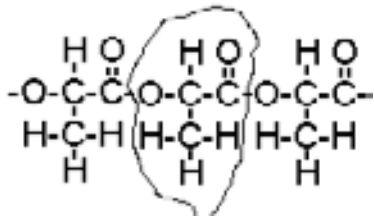
Το γαλακτικό οξύ και επομένως και οι πολυεστέρες του μπορεί να παρασκευασθεί χημικά από τα προϊόντα του πετρελαίου ή από τη ζύμωση της γλυκόζης, η οποία λαμβάνεται από τη ζύμωση του άμυλου και άλλων ουσιών αποτελεί μέθοδο παρασκευής λιγότερο ακριβή.



Ο κύκλος παραγωγής του γαλακτικού οξέος ξεκινάει από το καλαμπόκι. Όλη η ενέργεια που χρειάζονται τα βιολογικά συστήματα των φυτών προέρχεται αποκλειστικά από την ηλιακή ενέργεια (φωτοσύνθεση) και χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη αυτών και την παραγωγή καρπών, π.χ. καλαμποκιού και άλλων δημητριακών.

Το καλαμπόκι, μετά τη συγκομιδή, μεταφέρεται σε μύλους υγρής άλεσης, όπου το άμυλο του καλαμποκιού διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά της ψίχας του καλαμποκιού (πρωτεΐνες, λίπη, ίνες, στάχτη και

νερό) και μετατρέπεται με ενζυματική υδρόλυση σε δεξτρόζη (D- γλυκόζη). Στη συνέχεια και σε ουδέτερο pH η δεξτρόζη ζυμώνεται και μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ (γαλακτικό αλάτι). Με οξίνιση και μετά από μια σειρά σταδίων καθαρισμού, το γαλακτικό αλάτι μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ που αποκτάται τελικά σε καθαρή μορφή.

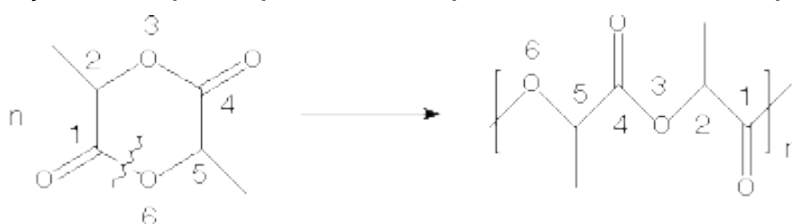


Υπάρχουν δύο κύριες πορείες παραγωγής γαλακτικών πολυεστέρων από το μονομερές γαλακτικό οξύ, με απ' ευθείας πολυμερισμό συμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος ή με πολυμερισμό με άνοιγμα του δακτυλίου, μέσω ενός ενδιαμέσου γαλακτικού διμερούς (lactide).

PLA

Η πρώτη πορεία παραγωγής γαλακτικών πολυεστέρων περιλαμβάνει απομάκρυνση του νερού με συμπύκνωση και χρήση διαλύτη, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και κενού και έτσι παράγονται μόνο πολυεστέρες μικρών ή μεσαίων μοριακών βαρών, κυρίως λόγω της ύπαρξης νερού και προσμίξεων. Άλλα μειονεκτήματα της πορείας αυτής είναι ο σχετικά μεγάλος αντιδραστήρας, ο οποίος απαιτείται για την πραγματοποίησή της, η ανάγκη εξάτμισης (μεγάλη κατανάλωση ενέργειας) και ανάκτησης του διαλύτη, ο αυξημένος χρωματισμός και η ρακεμοποίηση του προϊόντος.

Η δεύτερη πορεία παραγωγής γαλακτικών πολυεστέρων περιλαμβάνει σχηματισμό ενδιαμέσου κυκλικού διμερούς γαλακτιδίου και στη συνέχεια πολυμερισμό αυτού με άνοιγμα δακτυλίου (ring-opening polymerization), απομάκρυνση του νερού κάτω από ήπιες συνθήκες (και χωρίς τη χρήση διαλύτη) και παραγωγή ενός μικρού μοριακού βάρους προπολυμερούς. Αυτό το προπολυμερές, στη συνέχεια, καταλυτικά πολυμερίζεται και μετατρέπεται σε γαλακτικό πολυεστέρα (PLA).

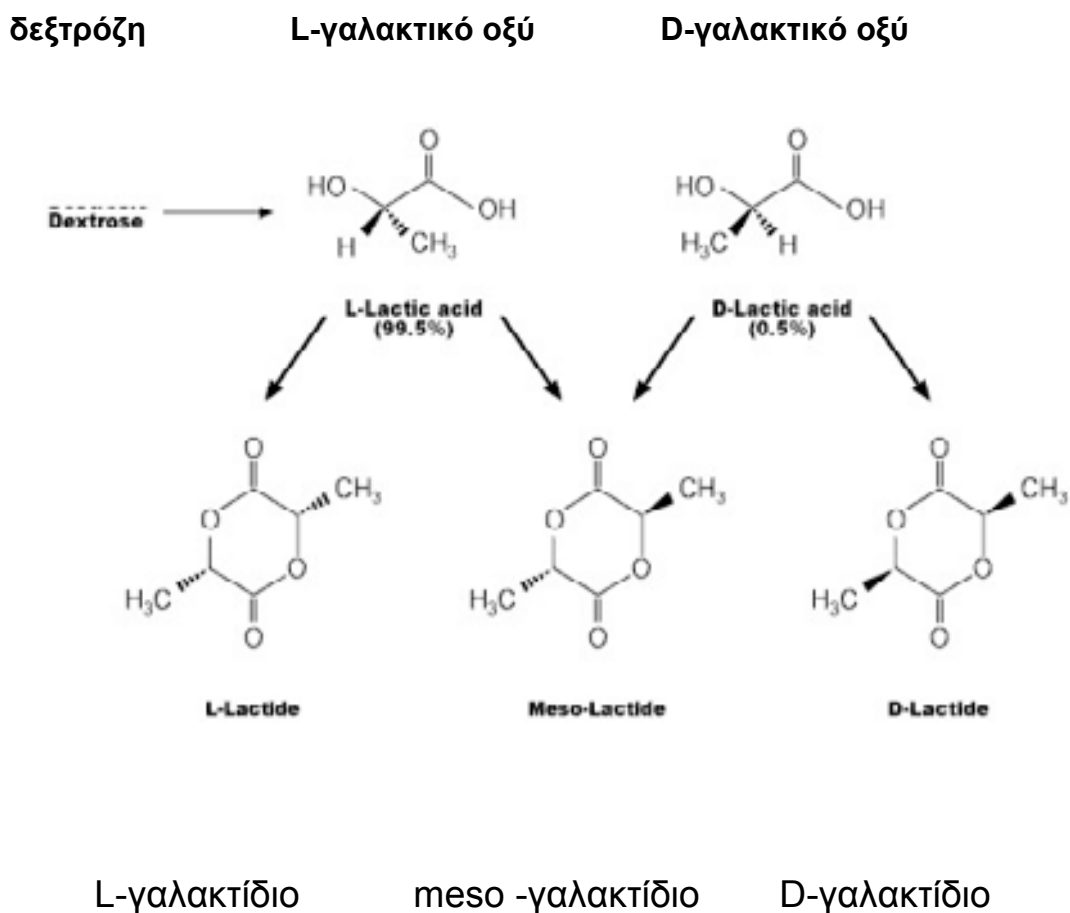


γαλακτίδιο
(διμερές του γαλακτικού οξέος)

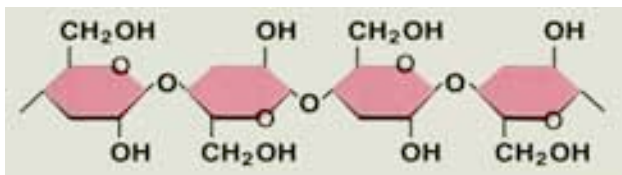
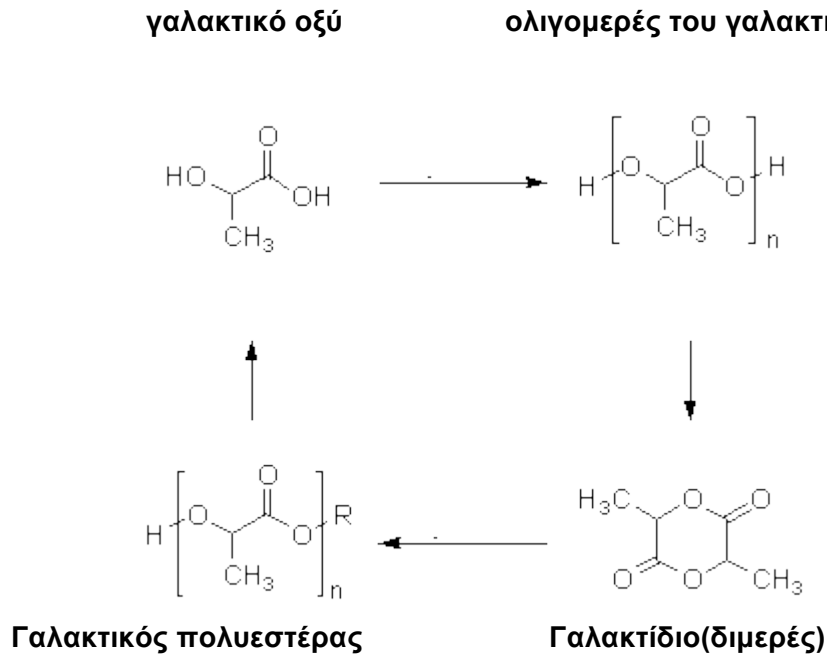
Γαλακτικός πολυεστέρας(PLA)

Όταν το γαλακτικό οξύ παρασκευάζεται χημικά από προϊόντα πετρελαίου, λαμβάνεται υπό τη μορφή και των δύο στερεοϊσομερών, με 50 % περιεκτικότητα σε καθ' ένα οπτικό αντίποδα (ρακεμικό μίγμα).

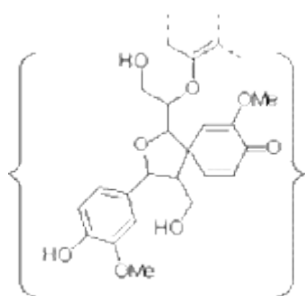
Αντίθετα όταν αυτό παράγεται από ενζυματική ζύμωση αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από το (-)- ή L- ισομερές (πάνω από 99,5 %) ενώ το (+)-ή D- ισομερές υπάρχει σε ποσοστό μικρότερο του 0,5 %. Η παραγωγή του ενδιάμεσου κυκλικού διμερούς γαλακτίδιου προκύπτει σε τρεις δυνατές μορφές: D,D-γαλακτίδιο L,L-γαλακτίδιο και L,D-γαλακτίδιο ή D,L-γαλακτίδιο που λέγεται μεσο-γαλακτίδιο. Τα δυο πρώτα γαλακτίδια είναι οπτικά ενεργά ενώ το μέσο- δεν είναι. Με τη ρύθμιση του ποσοστού της περιεκτικότητας των ισομερών στο γαλακτίδιο, πριν από τον πολυμερισμό αυτού προς γαλακτικό πολυεστέρα, παράγονται γαλακτικοί πολυεστέρες πολυεστέρες με επιθυμητά μοριακά βάρη και ιδιότητες, π.χ. γαλακτίδια με υψηλή περιεκτικότητα σε L,L-γαλακτίδιο, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κρυσταλλικών πολυεστέρων ενώ τα γαλακτίδια με υψηλή περιεκτικότητα σε D,D-γαλακτίδιο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή άμορφων πολυεστέρων.



Η δεύτερη πορεία παραγωγής γαλακτικών πολυεστέρων (PLA) φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Η δεύτερη πορεία πολυμερισμού του γαλακτικού οξέος εμφανίζει και άλλα πλεονεκτήματα, όπως τη λήψη γαλακτικών πολυεστέρων με ποικίλα μοριακά βάρη και επιθυμητές ιδιότητες.



Η δεύτερη πορεία πολυμερισμού του γαλακτικού οξέος εμφανίζει και άλλα πλεονεκτήματα, όπως τη λήψη γαλακτικών πολυεστέρων με ποικίλα μοριακά βάρη και επιθυμητές ιδιότητες.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται μεγάλες προσπάθειες να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της δεξτρόζης, εκτός από το καλαμπόκι, και βιομάζα, δηλ. υπολείμματα προϊόντων από αγροτικές καλλιέργειες (όπως άχυρα, κοτσάνια, φύλλα, κ.λ.π.).

Τα υπολείμματα αυτά αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται πολύ εύκολα σε σάκχαρα με ενζυματική ζύμωση (bio-refinery). Το απομένον υπόλειμμα που περιέχει λιγνίνη καίγεται και παράγει ατμό που με τη σειρά του παρέχει την απαραίτητη θερμική ενέργεια για τις διάφορες μετατροπές.

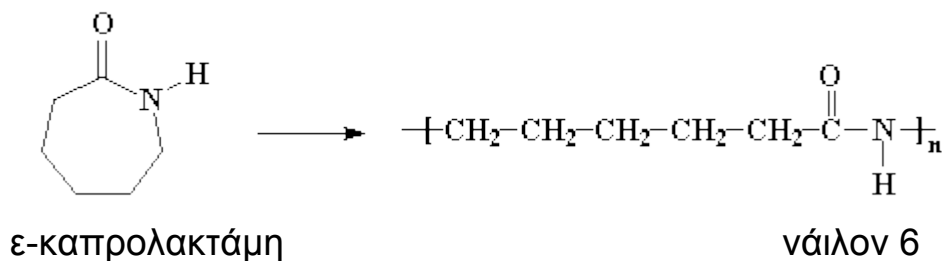
Μ' αυτόν τον τρόπο περιορίζεται σημαντικά η κατανάλωση πετρελαίου και ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας. Μάλιστα δε το καταπληκτικό είναι το ότι χρησιμοποιώντας την λιγνίνη σαν καύσιμο

στη μέθοδο παραγωγής πολυεστέρων του γαλακτικού οξέος από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, έχουμε συνολικά «**αρνητικό φαινόμενο του θερμοκηπίου**», δηλ. η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα με τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης είναι πολύ μεγαλύτερη από την εκπεμπόμενη συνολικά ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής γαλακτικών πολυεστέρων, οπότε δεν είναι παράλογο το ότι:

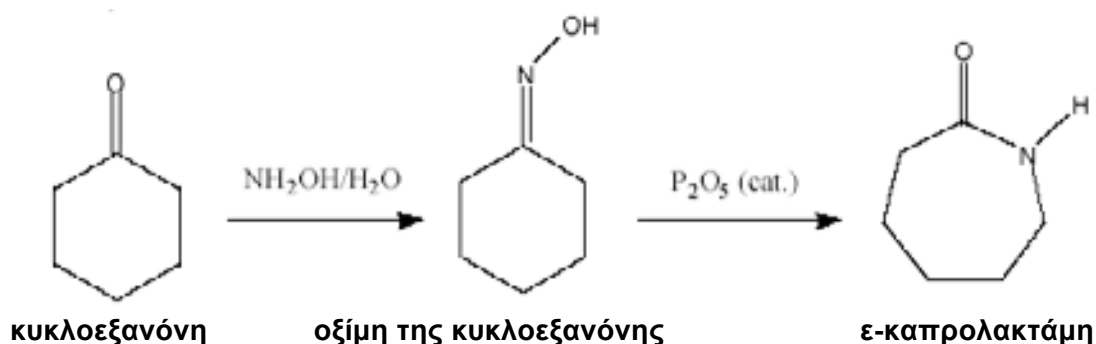
Η χρησιμοποίηση προϊόντων από γαλακτικούς πολυεστέρες από τους καταναλωτές, αποτελεί «αμυντική» στάση αυτών απέναντι στο φαινόμενο του «θερμοκηπίου».

11.3. Σύνθεση της ε-καπρολακτάμης

Η ε-καπρολακτάμη είναι σπουδαία πρώτη ύλη για την παραγωγή πολλών υλικών όπως πλαστικών, χρωμάτων και κυρίως του νάιλον 6:

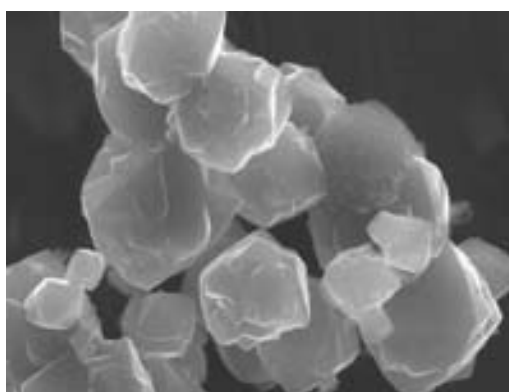


Η καπρολακτάμη παρασκευάζεται σήμερα με μια διεργασία πολλών σταδίων ξεκινώντας από το βενζόλιο ή το κυκλοεξανόνη, στη συνέχεια ακολουθεί οξειδωση αυτού σε κυκλοεξανόνη και αυτή με επίδραση υδροξυλαμίνης τελικά μετατροπή στην οξίμη της, η οποία στη συνέχεια με μετάθεση Beckman μετατρέπεται σε ε-καπρολακτάμη:



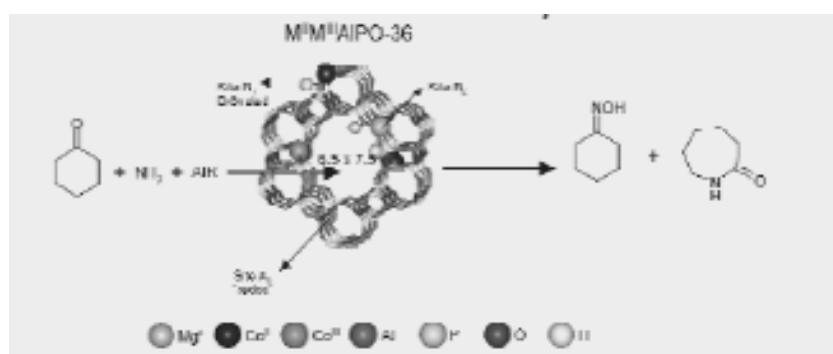
Για κάθε παραγόμενο τόνο ε-καπρολακτάμης, παράγονται πάνω από 4,5 τόνοι ανεπιθύμητου παραπροϊόντος θειικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, λόγω της εξουδετέρωσης των μεγάλων ποσοτήτων θειικού οξέος (oleum), που χρησιμοποιείται στην παραγωγή της οξίμης. Επίσης στα διάφορα στάδια παραγωγής της ε-καπρολακτάμης χρησιμοποιούνται πολύ τοξικά και διαβρωτικά υλικά, όπως θειικό οξύ H_2SO_4 και υδροξυλαμίνη, γι' αυτό καταβλήθηκαν μεγάλες προσπάθειες για τη λύση αυτών των οικολογικών και οικονομικών προβλημάτων της μεθόδου. Διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι προτάθηκαν, όπως μέθοδος παρασκευής με πρώτη ύλη το βουταδιένιο, κ.ά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επόμενες δύο μέθοδοι:

- Με φωτουποκατάσταση του κυκλοεξανίου από νιτροζυλοχλωρίδιο.
Με την επίδραση του φωτός είναι δυνατή η υποκατάσταση σε αλειφατικά και αλεικυκλικά μόρια από νιτροζυλοχλωρίδιο. Στην παραγωγή της ε-καπρολακτάμης, το νιτροζυλοχλωρίδιο, που δημιουργείται από την ανάμιξη του οξειδίου του αζώτου και του χλωρίου, αναμιγνύεται πριν την είσοδο των αερίων στον αντιδραστήρα με κυκλοεξάνιο και μετά από μια σειρά μετατροπών δημιουργείται οξίμη, η οποία με μετάθεση Beckman μετατρέπεται σε ε-καπρολακτάμη.
- Με ετερογενή κατάλυση και χρήση ζεολίθων ως καταλυτών



Η χρησιμοποίηση ζεολίθων, ως καταλυτών, στη σύνθεση χημικών προϊόντων, έχει εφαρμοστεί σε πολλές περιπτώσεις με εντυπωσιακά αποτελέσματα. Οι ζεόλιθοι, σαν καταλύτες, εντάσσονται στην κατηγορία των στερεών όξινων καταλυτών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για όλες τις αντιδράσεις που απαιτείται όξινη κατάλυση.

Στην περίπτωση της σύνθεσης της ε-καπρολακτάμης χρησιμοποιείται ένας ειδικά σχεδιασμένος διλειτουργικός νανοπορώδης ζεόλιθος ο οποίος καταφέρνει σε ένα μόνο στάδιο, χωρίς διαλύτη να συνθέσει την οξίμη και την ε-καπρολακτάμη από ένα μείγμα αέρα και αμμωνίας.



Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ένας ζεόλιθος του τύπου MII MIII AlPO-36, όπου MII είναι συνήθως ιόντα μαγνησίου Mg (II), ενώ MIII είναι συνήθως ιόντα κοβαλτίου Co(III) ή μαγγανίου Mn(III) και στον οποίο υπάρχουν και ενεργά κέντρα Bronsted αλλά και οξειδοαναγωγικά κέντρα.

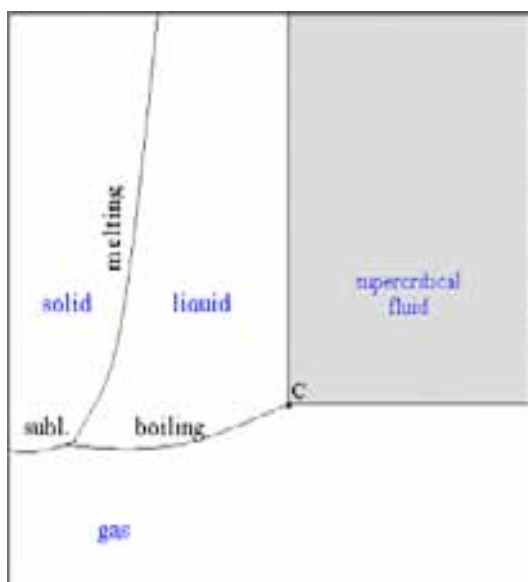
Στην μέθοδο αυτή:

- η υδροξυλαμίνη NH_2OH σχηματίζεται εύκολα *in situ* μέσα στους πόρους από NH_3 και O_2 στις Miii οξειδοαναγωγικές περιοχές
- η υδροξυλαμίνη μετατρέπει την κυκλοεξανόνη στην οξίμη της, στις ενεργές κατά Bronsted περιοχές και μέσα και έξω από τους νανοπόρους του ζεόλιθου
- η οξίμη ισομερίζεται (μετάθεση Beckman) σε ε-καπρολακτάμη μέσα στους πόρους του καταλύτη.

Η μέθοδος αυτή, με τη χρήση ζεόλιθων, παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα συγκρινόμενη με τις παραδοσιακές μεθόδους. Είναι συμφέρουσα και από ενεργειακής και από οικονομικής άποψης, ενώ ταυτόχρονα είναι πολύ «φιλική» προς το περιβάλλον. Το μόνο μειονέκτημα το οποίο και αποτελεί εμπόδιο στην εκτεταμένη χρήση ζεολιθικών συστημάτων στην βιομηχανία είναι η σύντομη απενεργοποίησή τους, πράγμα που επιβάλλει τη συνεχή αναγέννησή τους.

11.4. Σύνθεση πολυμερών με τη χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα

Η πλειοψηφία των χημικών διεργασιών για την παραγωγή πολυμεριών υλικών πραγματοποιείται σε διαλύματα με τη χρήση οργανικών διαλυτών, οι περισσότεροι των οποίων είναι πολύ επικίνδυνοι στην υγεία και το περιβάλλον, λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα τοξικοί και εύφλεκτοι. Επιπροσθέτως, οι διαλύτες αυτοί, λόγω της ανάγκης πλήρους διαχωρισμού τους από τα προϊόντα με ανακύκλωση ή απομάκρυνση στο τέλος της διεργασίας, αυξάνουν το συνολικό κόστος της παραγωγής των πολυμερών. Για τους λόγους αυτούς καταβλήθηκαν μεγάλες προσπάθειες να αντικατασταθούν οι διαλύτες αυτοί από εναλλακτικούς διαλύτες που δεν παρουσιάζουν τα παραπάνω μειονεκτήματα.



Ένας τέτοιος διαλύτης, ο οποίος παρουσιάζει μοναδική συμπεριφορά και ιδιότητες, αποτελεί το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (scCO₂). Το κρίσιμο σημείο για το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ χαρακτηρίζεται από κρίσιμη θερμοκρασία 31⁰C, κρίσιμη πίεση 73,8 bar και αντίστοιχη κρίσιμη πυκνότητα 0,466 g/mol. Πέραν αυτού του σημείου, καμία διακριτή υγρή ή αέρια φάση δεν μπορεί να υπάρξει και η καινούργια φάση (υπερκρίσιμη), παρουσιάζει ιδιότητες όμοιες με τις ιδιότητες και των δύο φάσεων μαζί.

Στο ανωτέρω σχήμα το σημείο C, παριστάνει το κρίσιμο σημείο της ουσίας, ενώ η γκριζα περιοχή την περιοχή της υπερκρίσιμης φάσης. Το διοξείδιο του άνθρακα στην υπερκρίσιμη φάση έχει ιδιότητες και αερίου και υγρού. Έτσι αυτό παρέχει ένα ιδανικό περιβάλλον για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων μεταξύ αερίων, καθ' όσον τα αντιδρώντα αέρια παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της υπερκρίσιμης φάσης του διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, επειδή είναι δυνατή η μεταβολή της πυκνότητάς αυτού, με πολύ μικρές μεταβολές στην πίεση και την θερμοκρασία, το διοξείδιο του άνθρακα στην υπερκρίσιμη φάση, αποτελεί ιδανικό μέσο για εκλεκτική εκχύλιση ουσιών, καθ' όσον η διαλυτότητα των μεμονωμένων ουσιών ενός υλικού εξαρτάται από την ακριβή τιμή της πυκνότητας του μέσου εκχύλισης. Εφαρμογή αυτού συμβαίνει π.χ. στην παραγωγή καφέ τύπου

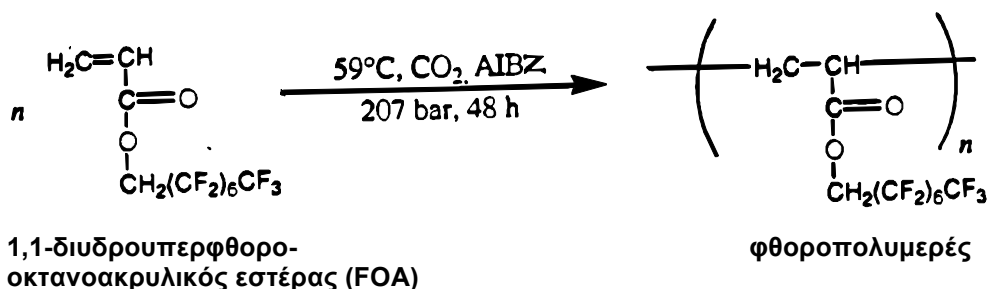
«ντεκαφεινέ», στο «στεγνό» καθάρισμα, στην αφαίρεση του λίπους από τα μέταλλα, κ.λ.π.).



Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ($scCO_2$) μπορεί να αντικαταστήσει άριστα πολλούς «παραδοσιακούς» οργανικούς διαλύτες στην παραγωγή πολυμερών υλικών, όπως π.χ. στα πολυφθορο πολυμερή. Τα πολυφθορο πολυμερή είναι πολυμερή υλικά με μεγάλο εύρος τεχνικών εφαρμογών, όπως ως λιπαντικά, υλικά επίστρωσης, λουστραρίσματος, κ.λ.π.

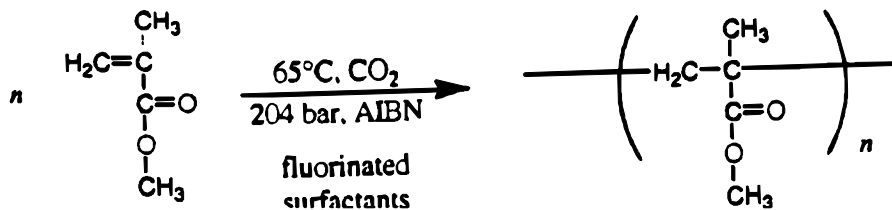
Είναι αδιάλυτα στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιούνται αποκλειστικά χλωροφθοράνθρακες (CFC) σαν διαλύτες.

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFC) έχουν επανειλημμένα κατηγορηθεί σαν η κύρια αιτία της μείωσης της στοιβάδας του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Το 1992 για πρώτη φορά προτάθηκε η αντικατάστασή τους από υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα στην παραγωγή πολυφθορο πολυμερών. Αυτή η πρωτοποριακή μέθοδος ομογενούς πολυμερισμού πραγματοποιείται με τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών του 1,1-διυδροπερφθο-ροοκτανοακρυλικού εστέρα (FOA), με εκκινητή αζω-bis-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) σε υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα.



Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα ελκυστικό μέσο διασποράς σε πολυμερισμούς που τα πολυμερή είναι αδιάλυτα σε αυτό, όπως τα πολυμερή που έχουν μικρή περιεκτικότητα σε υδρογόνο, γιατί ελαττώνει τα οργανικά απόβλητα που δημιουργούνται με τις συμβατικές μεθόδους και επιπλέον το ίζημα του μονομερούς που απομύνη αποστάζεται πολύ εύκολα από το πολυμερές με απόσταξη υπερκρίσιμου υγρού, χωρίς τη χρήση επιπρόσθετα οργανικού διαλύτη. Η διασπορά πραγματοποιείται με τη χρήση αμφιφιλικών προσθέτων που περιέχουν ένα φιλικό στο διοξείδιο του άνθρακα μέρος και ένα μέρος που σχετίζεται με το πολυμερές, γιατί έτσι δημιουργείται διασπορά του πολυμερούς στο διάλυμα και εμποδίζεται το πήξιμο και η ιζηματοποίησή του.

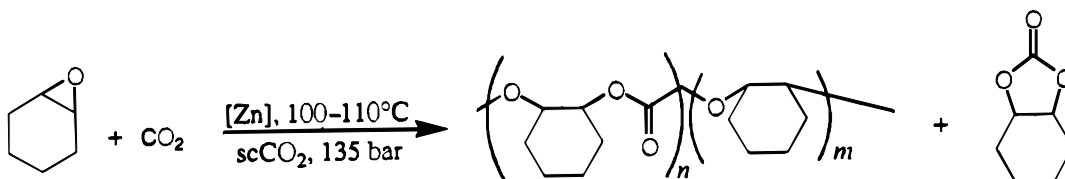
Παραδείγματα αντιδράσεων συμπολυμερισμού μεταξύ φθορομονομερών και υποστρωμάτων υδρογονανθράκων όπως π.χ. μεθυλομεθακρυλικού εστέρα ή στυρολίου οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερών με τη χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη.



μεθυλομεθακρυλικός εστέρας

μεθυλομεθακρυλικός πολυεστέρας

Η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως διαλύτη και αντιδραστήριου ταυτόχρονα σε συνδυασμό με εποξειδία, ως επιπλέον πρώτη ύλη, εφαρμόζεται σε συνθέσεις πολυμερών και ιδιαίτερα των πολυκαρβονικών εστέρων, όπως ο συμπολυμερισμός του διοξειδίου του άνθρακα σε διαλύτη υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα με 1,2-εποξυκυκλοεξάνιο και με απόδοση σε πολυμερές 69%. Σ' αυτού του είδους τις αντιδράσεις χρησιμοποιείται ως καταλύτης ο Zn (400 g πολυμερούς παράγονται ανά g Zn).



1,2-εποξυκυκλοεξάνιο

πολυμερές (απόδοση 69%)

Αν στην ανωτέρω αντίδραση συμπολυμερισμού χρησιμοποιηθεί, αντί του Zn, σαν καταλύτης το πορφυρινικό χρώμιο σε διαλυτή κατάσταση στο υπερκρίσιμο CO₂, η απόδοση του συμπολυμερισμού αυξάνει πάρα πολύ (3,9 kg πολυμερούς παράγονται ανά g χρωμίου).

12. Πολυμερή και ανανεώσιμες πρώτες ύλες



Οι χημικές βιομηχανίες δεν μετατρέπουν τις ανανεώσιμες πρώτες ύλες σε χημικά προϊόντα αλλά τα χημικά προϊόντα απλώς απομονώνονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με κάποιες διεργασίες και χωρίς περαιτέρω δομικές μετατροπές.

Πολλά τέτοια χημικά προϊόντα λαμβάνονται από τη **βιομηχανία του χαρτιού** και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή νεφτιού και βερνικιών, στην παραγωγή λαδιού από καλαμπόκι ή στην παραγωγή άλλων φυτικών λαδιών ή πολυμερών με βάση το άμυλο. Κάποια άλλα χημικά προϊόντα απλά απομονώνονται από τη βιομάζα.

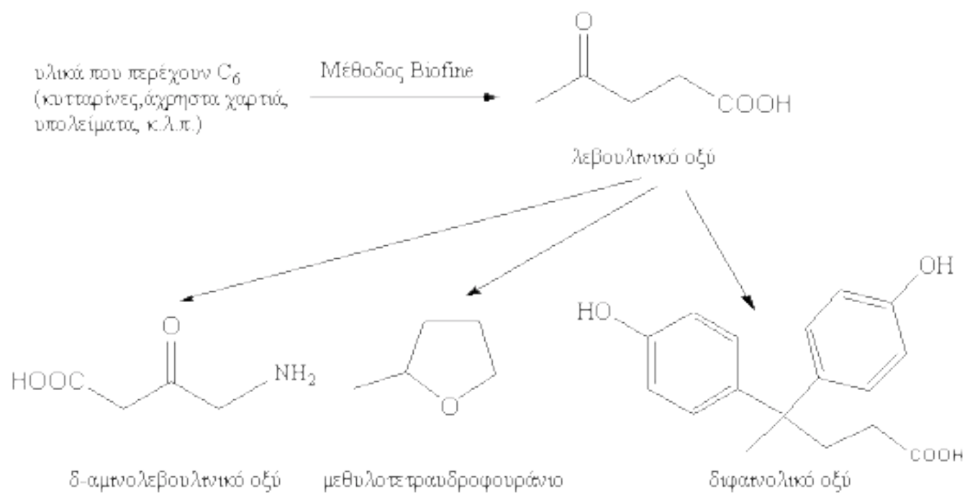
Η βιομηχανία χαρτιού παράγει ένα μεγάλο αριθμό χημικών προϊόντων, που περιλαμβάνουν παράγωγα της κυτταρίνης, όπως εστέρες και αιθέρες της, ραγιόν, σελοφάν, κ.λ.π. Μέσω κάποιων διεργασιών, οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες που αποτελούνται κυρίως από άμυλο, κυτταρίνη, λιγνίνη, κ.ά., μετατρέπονται σε χημικά προϊόντα με μικρό μοριακό βάρος, όπως γλυκόζη, ξυλόζη, βανιλίνη, διμεθυλοσουλφοξείδιο, κ.ά. Η γλυκόζη στη συνέχεια μετατρέπεται σε σορβιτόλη, με καταλυτική υδρογόνωση, και σε γλυκονικό οξύ, με οξειδωση. Η ξυλόζη επίσης με υδρογόνωση δίνει ξυλιτόλη, ενώ φουρφουράλη παράγεται με όξινη αφυδάτωση παραπροϊόντων του καλαμποκιού. Βανιλίνη και διμεθυλοσουλφοξείδιο παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα από τη **λιγνίνη**.

Πολύ διαδεδομένο υλικό στην παραγωγή πολυμερών είναι το δις φαινολικό οξύ (DPA). Παρασκευάζεται εύκολα από το λεβουλικό οξύ και δύο μόρια φαινόλης και μπορεί να αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές τη δις φαινόλη Α, η οποία είναι επίσης πολύ διαδεδομένο υλικό στην παραγωγή πολυμερών και προτιμάται λόγω του μικρότερου κόστους της. Παραγωγή όμως του λεβουλικού οξέος με χαμηλό κόστος από απορρίμματα χαρτιών που ξεκίνησε πειραματικά σε ποσότητα ενός τόνου την ημέρα και οδήγησε στην επιλογή του διςφαινολικού οξέος (DPA) ως πρόδρομης ένωσης πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

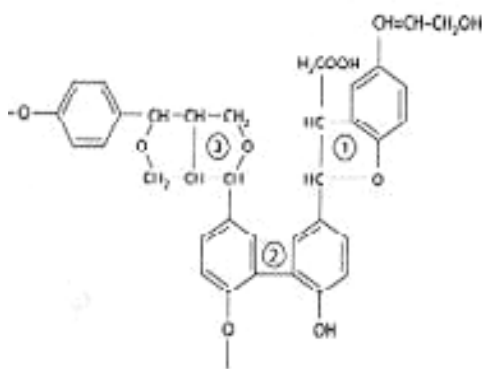
Άλλα πολύτιμα βιομηχανικά προϊόντα, τα οποία παράγονται με πολύ υψηλό κόστος με τις παραδοσιακές μεθόδους, αλλά μπορούν να παραχθούν επίσης με την παραπάνω μέθοδο είναι:

α) το μεθυλοτετραυδροφουράνιο-ένα ενισχυτικό των καυσίμων στους κινητήρες αυτοκινήτων με απόδοση 83%.

β) δ-αμινολεβουλινικό οξύ, ένα εντομοκτόνο ευρέως φάσματος που είναι πλήρως βιοδιασπάζσιμο.



Η **λιγνίνη** είναι μια πολυμερής χημική ένωση με περίπλοκη δομή και αποτελεί το βασικό δομικό συστατικό του ξυλώδους ιστού του φυτικού κόσμου.



Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες για να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη στην παραγωγή πολλών χρήσιμων προϊόντων όπως π.χ. στην παραγωγή κινονών, όπως επίσης και σαν συστατική ένωση σε συμπολυμερή ή μίγματα πολυμερών. Η χρήση της λιγνίνης σαν πρώτης ύλης στη χημική βιομηχανία περιορίζεται σημαντικά εξ' αιτίας της ετερογενούς δομής της και

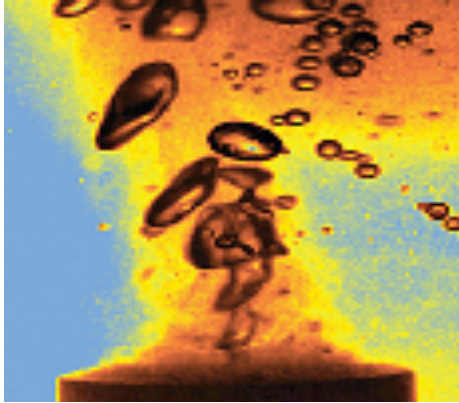
λόγω της δυσκολίας που εμφανίζει να μετατραπεί σ' ένα μόνον προϊόν. Κυρίως χρησιμοποιείται σαν λάσπη γεωτρήσεων, πρόσθετο υλικό σε άσφαλο και στην πλήρωση ενδιαμέσων κενών στο μπετόν.

Μεγάλης κλίμακας βιομηχανίες που βασίζονται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες , κυρίως καλαμπόκι, είναι του χαρτιού. Η βιομηχανία καλαμποκιού παράγει 250-350 δισεκατομμύρια λίβρες καλαμποκιού το χρόνο, που ισοδυναμούν με 500 εκατομμύρια βαρέλια ακατέργαστου πετρελαίου. Πάνω από 30 δισεκατομμύριο λίβρες αυτής της παραγωγής μετατρέπονται σε αιθανόλη και σιρόπι υψηλής ποιότητας φρουκτόζης και σε διάφορα άλλα προϊόντα, αρκετά από τα οποία είναι πολυμερή, όπως παράγωγα κελλουλόζης, λιγνίνη.

Αν και οι οικονομικές συγκρίσεις φανερώνουν ότι τα ανωτέρω προϊόντα ανταγωνίζονται ευνοϊκά με αυτά που πρ οέρχονται από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες, υπάρχουν σημαντικά τεχνολογικά εμπόδια για μια χημική βιομηχανία που βασίζεται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως μικρότερη ποικιλία πρώτων υλών, λιγότερες μέθοδοι μετατροπής αυτών σε άλλα υλικά, δυσκολία απομόνωσης καθαρών προϊόντων, χαμηλές αποδόσεις.

13. Πολυμερή και Υπερήχοι

Η πρώτη εμπορική εφαρμογή της χρήσης των υπερήχων έγινε το 1917 από τον Langevin, ο οποίος επιτόνησε μια τεχνική προσδιορισμού του βάθους της θάλασσας με τη βοήθεια υπερήχων. Από τότε οι υπέρηχοι χρησιμοποιήθηκαν σε πάρα πολλές εφαρμογές, κυρίως σε διαγνωστικές μεθόδους στην ιατρική, σε ελέγχους ποιότητας υλικών, κ.ά. Σ' όλες αυτές



τις μεθόδους χρησιμοποιούνται υπέρηχοι μικρής ισχύος και πολύ υψηλών συχνοτήτων (στην περιοχή των MHz) και δεν έχουν καμία απολύτως επίδραση στο φυσικό ή στο χημικό χαρακτήρα του εξεταζόμενου σώματος. Αντιθέτως, αν οι υπέρηχοι έχουν πολύ υψηλή ισχύ και χαμηλές συχνότητες (γενικά στην περιοχή των 20-40 KHz) και εφαρμοστούν σε κάποιο ρευστό, είναι πιθανό να προκαλέσουν σημαντικές φυσικές και χημικές αλλαγές στο

σώμα που ασκούνται, αλλαγές που οφείλονται στη δημιουργία και το επακόλουθο σπάσιμο φυσαλίδων και τη δημιουργία κοιλοτήτων. Αυτή η ηχητική δημιουργία κοιλοτήτων από τους υπέρηχους υψηλής ισχύος είναι και η βάση για τη χρησιμοποίησή τους στη Χημεία (**Sonochemistry**).

Η ιστορία της χρήσης των υπερήχων στη Χημεία ξεκίνησε τα αμέσως επόμενα χρόνια μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο και από τότε έχουν μελετηθεί πολλές εφαρμογές τους στη χημεία. Η μεγάλη όμως ώθηση στη **Χημεία των Υπερήχων** πραγματοποιήθηκε το 1986, όταν διοργανώθηκε το πρώτο Διεθνές Συμπόσιο της Χημείας των Υπερήχων στο Πανεπιστήμιο του Warwick της Μεγ. Βρετανίας. Στα χρόνια που ακολούθησαν η Χημεία των Υπερήχων είχε πολύ μεγάλη ανάπτυξη και πάρα πολλές εφαρμογές των υπερήχων ανακαλύφθηκαν.

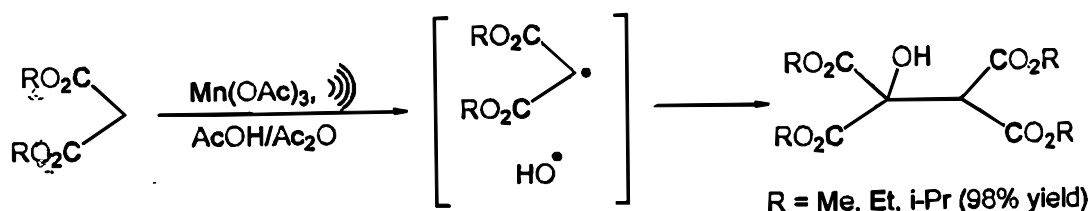
Χημεία των Υπερήχων ή Ηχοχημεία (Sonochemistry) είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της επίδρασης των υπερήχων στις χημικές αντιδράσεις. Ο όρος **Ηχοχημεία** (Sonochemistry) επικράτησε σε αντιστοιχία με τους όρους Φωτοχημεία, Ηλεκτροχημεία, κ.λ.π. Σε αντίθεση όμως μ' αυτούς τους τομείς η Ηχοχημεία δεν απαιτεί κάποια ιδιαίτερη ιδιότητα του αντιδραστηρίου που πρόκειται να ενεργοποιηθεί για να γίνει η χημική δράση, π.χ. την παρουσία χρωμοφόρων ομάδων στην Φωτοχημεία, την αγωγιμότητα στην Ηλεκτροχημεία, κ.λ.π., αλλά μόνον την ύπαρξη ενός ρευστού για να δημιουργηθούν οι κοιλοότητες και να μπορεί να μεταδοθεί η ισχύ των υπερήχων σ' όλο τον χώρο αντίδρασης.

Η Ηχοχημεία (Sonochemistry) όλο και περισσότερο αποτελεί την πρώτη επιλογή σε πάρα πολλές εφαρμογές, όταν αναζητούνται νέες

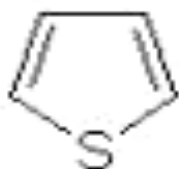
τεχνολογίες, στις οποίες να υπάρχει περιορισμός στην κατανάλωση ενέργειας και στην παραγωγή αποβλήτων. Μάλιστα βρέθηκε ότι, η Ηχοχημεία έχει εντυπωσιακά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, όπως Ηλεκτροχημεία, Βιοτεχνολογία, μεθόδους εκχύλισης, κ.λ.π.

Οι υπέρηχοι βοηθούν επίσης στην εκτέλεση καθαρών και ποσοτικών συνθέσεων πολυμερών αλλά συχνά συμβάλλουν και στην παραγωγή πολυμερών με βελτιωμένες ιδιότητες.

Σημαντικές πρόδρομες ενώσεις πολυμερών, οι οποίες δεν είναι εύκολο να παρασκευασθούν, παράγονται με τη βοήθεια της ακτινοβολία των υπερήχων με οξείδωση διαλκυλομηλονικών εστέρων. Έτσι παρασκευάζονται με ήπιο τρόπο αλκένια υποκατεστημένα με δέκτες ηλεκτρονίων.

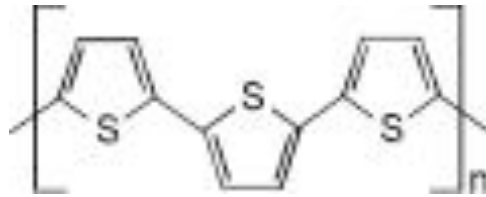


Τα αλκένια που παράγονται μ' αυτή τη μέθοδο είναι σημαντικές πρώτες ύλες για αντιδράσεις Diels-Adler, προσθήκης Michael και κυρίως για την παραγωγή πολυμερών υλικών. Η μέθοδος περιλαμβάνει την ακτινοβόληση με υπέρηχους ενός διαλύματος διαλκυλομηλονικού εστέρα και οξικού μαγγανίου(III) $Mn(OAc)_3$, από την οποία παράγεται αρχικά ένας υδροξυαιθανοτετρακαρβοξυλικός εστέρας, ο οποίος τελικά δίνει το αλκένιο. Σημαντικό είναι στη μέθοδο αυτή ότι οι αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με καταλυτικές ποσότητες οξειδωτικού $Mn(OAc)_3$, διότι το $Mn(II)$ που παράγεται, μπορεί να ξαναοξειδωθεί σε $Mn(III)$, αν επιδράσει ακτινοβολία υπερήχων σε διαλύματα αυτού σε οξικό οξύ.



Χαρακτηριστική περίπτωση που οι υπέρηχοι συμβάλλουν και στην καλύτερη απόδοση και στη βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς είναι η παραγωγή λεπτών υμενίων πολυμερών θειοφαινίου (φιλμ). Όταν ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός του θειοφαινίου γίνεται απουσία υπέρηχων υπάρχει χαμηλή απόδοση του πολυμερούς και παράγο

νται μακροσκοπικά ετερογενή φιλμ. Η ακτινοβολία με υπερήχους βελτιώνει την απόδοση και τα φιλμ γίνονται ελαστικά και ανθεκτικά, σε αντίθεση με την πιο εύθραυστη μορφή τους όταν παράγονται με τη συμβατική τεχνολογία.

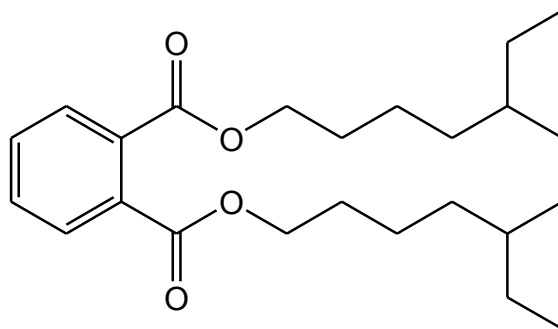


Τα αποτελέσματα των υπερήχων στις ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι πολύ σημαντικά. Οι υπέρηχοι δημιουργούν ωφέλιμες τροποποιήσεις στη χημεία των αντιδράσεων των ηλεκτροδίων και έτσι το ηλεκτρικό ρεύμα καθίσταται πολύ πιο αποτελεσματικό στις χημικές αυτές δράσεις. Στο μέλλον, είναι γενική πεποίθηση στην επιστημονική κοινότητα ότι η βιομηχανική ηλεκτροχημεία με τη συμβολή των υπερήχων θα αποτελέσει μια από τις πρώτες επιλογές σύνθεσης πολυμερών.

14. Η χρήση καταλυτών στη σύνθεση πολυμερών

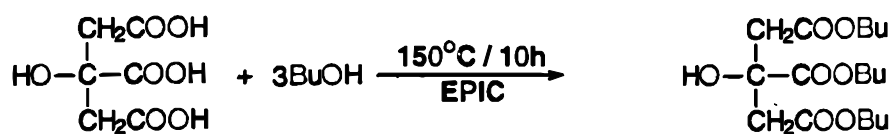
Η ανάγκη για ‘καθαρότερα πολυμερή’, απαλλαγμένα από πρόσθετα (πλαστικοποιητές ή σταθεροποιητές) επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον, οδήγησε στο σχεδιασμό χημικών συνθέσεων με προϊόντα ‘καθαρότερα πολυμερή’ αντικαθιστώντας ορισμένους καταλύτες από κατάλληλα επιλεγμένους νέους καταλύτες.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι εστέρες του φθαλικού οξέος, οι οποίοι ευρύτατα χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές. Επισημάνθηκε ότι οι δυοκυτλ φθαλικοί εστέρες, οι οποίοι περιέχονται ως πλαστικοποιητές σε πλαστικά παιδικά παιχνίδια, ελευθερώνονται όταν τα παιχνίδια πιέζονται, κάτι που συμβαίνει κυρίως όταν αυτά μπαίνουν στο στόμα των παιδιών. Η έρευνα έγινε σε 63 παιδικά παιχνίδια και σε 17 χώρες και διαπιστώθηκε ότι τα παιχνίδια περιείχαν 10%-40% φθαλικούς εστέρες, οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν ως τοξικά χημικά πρόσθετα.



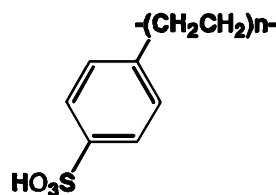
διοκτανικός φθαλικός εστέρας

Εναλλακτική μη τοξική λύση βρέθηκε με πλαστικοποιητές τους τριβουτυλ κιτρικούς εστέρες, οι οποίοι όμως παρασκευάζονται σε υψηλή θερμοκρασία με καταλύτες οργανικά τοξικά οξέα π.χ. το μεθανοσουλφονικό οξύ. Η χρήση φωσφορικού οξέος σε βάση αργίλου (EPIC) ως καταλύτη και οδηγεί την αντίδραση σχηματισμού κιτρικών εστέρων σε απόδοση 95% και είναι λύση σαφώς πιο φιλική προς το περιβάλλον.

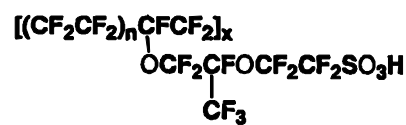


15. Ορόλος των πολυμερών σε άλλες κατηγορίες αντιδράσεων

Μια άλλη διάσταση της **Πράσινης Χημείας** των πολυμερών είναι η χρήση τους σε συνθέσεις άλλων προϊόντων, όπως η χρήση τους ως καταλύτες (ρητίνες) ή ως **υποστηρικτικά υποστρώματα αντιδραστηρίων**, εξασφαλίζοντας έτσι καθαρότητα του προϊόντος και εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Οι **ιοντοανταλλακτικές ρητίνες** χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος καταλυτικών εφαρμογών και σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν την κατάλληλη επιλογή στη βιομηχανική κατάλυση. Για παράδειγμα, έχουν δοθεί περίπου 300 διαφορετικές εφαρμογές της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης με βάση το πολυστυρένιο.



Ρητίνη πολυστυρολίου



Πολυφθοριομένη ρητίνη

Τα πολυμερή υποστηρικτικά υποστρώματα αποτελούνται από ένα πολυμερές που είναι συνήθως πολυστυρένιο με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, όπως ιόντα, οργανικά ή ανόργανα μόρια ή ακόμη και ένζυμα. Μερικές δυνατότητες των αντιδραστηρίων σε πολυμερή υποστηρικτικά υποστρώματα που εξασφαλίζουν καθαρότητα και εκλεκτικότητα σε ετερογενή συστήματα είναι:

- εύκολος διαχωρισμός αντιδρώντων και προϊόντων με απλή διήθηση
- μεγαλύτερη δυνατότητα επιλογής διαλυτών επειδή το ένα αντιδραστήριο της αντίδρασης ακινητοποιείται μέσα στο πολυμερές και μένει να διαλυθεί μικρότερος αριθμός αντιδραστηρίων
- σχεδόν ποσοτική ολοκλήρωση της αντιδράσεως
- απομόνωση των αντιδραστηρίων με απλή διήθηση, ώστε να παραληφθούν σε καθαρή μορφή σε διάλυμα ή συνδεδεμένα με το πολυμερές
- εύκολος χειρισμός των αντιδραστηρίων σε πολυμερή υποστηρικτικά υποστρώματα λόγω του ότι τα πολυμερή είναι αδιάλυτα και μη πτητικά
- Το περιβάλλον προστατεύεται αποτελεσματικότερα όταν τα απόβλητα και τα αντιδραστήρια σε μια χημική σύνθεση είναι σε στερεή φάση και μπορούν να διηθηθούν και όταν είναι ελαττωμένες οι ποσότητες διαλυτών που χρησιμοποιούνται.

16. Παράρτημα

16.1. Οι Ζεόλιθοι

Το παρατιθέμενο ένθετο που αφορά τους ζεολίθους κρίθηκε σκόπιμο να περιληφθεί στο εν λόγω πόνημα, λόγω της μεγάλης σημασίας των ζεολίθων στη βιομηχανία των πλαστικών.

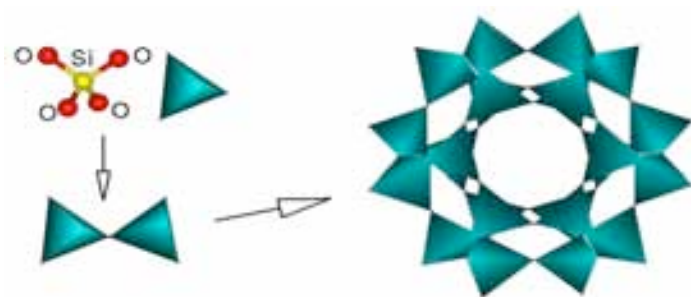
Μια άλλη διάσταση της **Πράσινης Χημείας** των πολυμερών είναι η χρήση τους, σε βιομηχανική κλίμακα, ως στερεών καταλυτών (**τεχνητών ζεολίθων**), οι οποίοι αντικαθίστουν, στην ομογενή κατάλυση, όξινους καταλύτες, όπως π.χ. το υδροφθορικό οξύ (HF).

Ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τον 18ο αιώνα από το Σουηδό ορυκτολόγο Cronstedt, που παρατήρησε ότι, αν ένας φυσικός ζεόλιθος θερμανθεί απότομα, τότε αρχίζει να 'χοροπηδάει' επειδή το νερό που περιέχει βράζει. Χρησιμοποιώντας τις ελληνικές λέξεις που σημαίνουν " λίθος που βράζει", ονόμασε το ορυκτό αυτό για πρώτη φορά ζεόλιθο.



Μια συνηθισμένη περιγραφή του φυσικού ζεόλιθου είναι ότι είναι μια κρυσταλλική αργιλοπυριτική ένωση με "σπηλαιώδη" δομή. Χημικά, οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικές εφυδατωμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις, των οποίων η κρυσταλλική δομή εγκλείει κοιλοότητες (ή πόρους) που καταλαμβάνονται από κατιόντα και μόρια νερού. Αυτά έχουν σημαντική ελευθερία κινήσεως και επιτρέπουν την ιονανταλλαγή και την αντιστρεπτή αφυδάτωση. Αυτός ο ορισμός τοποθετεί τους ζεόλιθους στην τάξη εκείνη των υλικών που είναι γνωστά σαν " μοριακά κόσκινα ".

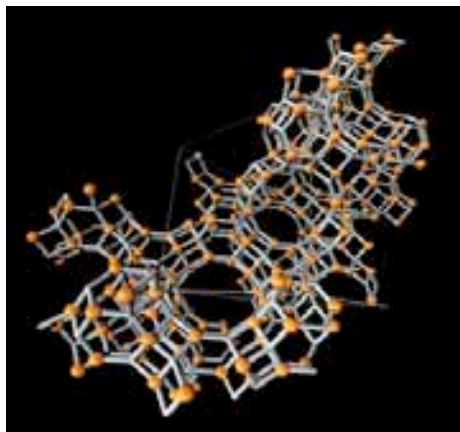
Χαρακτηριστικό γνώρισμα των ζεολίθων είναι ότι το κρυσταλλικό τους πλέγμα αποτελείται από τετραεδρικά δίκτυα ατόμων. Σ' αυτά τα τετράεδρα το άτομο του πυριτίου Si είναι στο κέντρο του τετράεδρου και στις τέσσερις κορυφές του υπάρχουν άτομα οξυγόνου O. Στη συνέχεια, αυτά τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους με τις κορυφές τους δημιουργώντας έτσι μια ποικιλία υπέροχων κρυσταλλικών δομών:



Δύο τετράεδρα ενωμένα

ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι, επομένως, κρυσταλλικές πυριτικές ενώσεις που αποτελούνται από αλληλοσυνδεόμενα SiO_4 και AlO_4 τετράεδρα, με λόγο ατόμων $(\text{Si} + \text{Al})/\text{O}$ να ισούται με $1/2$. Η αργιλο-πυριτική δομή των ζεόλιθων δημιουργεί αρνητικό φορτίο στη μάζα τους και έτσι έλκονται θετικά ιόντα που εγκαθίστανται στο εσωτερικό τους.



Η σύσταση και η δομή των ζεόλιθων ποικίλει σημαντικά, αλλά όλοι οι ζεόλιθοι είναι εφυδατωμένες κρυσταλλικές αργιλοπυριτικές ενώσεις του γενικού τύπου $\text{M}_x\text{D}_y(\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{n-x-2y}\text{O}_{2n}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, στις οποίες ο λόγος των ατόμων του Si προς τα άτομα του Al ποικίλει από 1:1 ως 6:1. Τυπικά, το M είναι μονοσθενές κατιόν, συνήθως Na ή K, ενώ το D είναι κάπιοιο δισθενές κατιόν, όπως Ca, Mg κ.ά. Επίσης ποικίλει πολύ και η περιεκτικότητα του ζεόλιθου σε νερό.

Αυτά τα μόρια σχηματίζουν σχετικά σταθερά, ανοικτά πλέγματα τετραέδρων Al/Si, ενωμένων μεταξύ τους, σχηματίζοντας γεωμετρικά ανοικτά κανάλια και κενά. Τα μονοσθενή και δισθενή κατιόντα και τα μόρια του νερού είναι πολύ ασθενικά δεσμευμένα στα κενά της δομής του ζεόλιθου και σ' αυτό οφείλονται οι σπουδαιότερες ιδιότητες των ζεολίθων.

Οι ζεόλιθοι έχουν βασικά τρεις διαφορετικές δομικές διαφοροποιήσεις:

- Υπάρχουν δομές με μορφή αλυσίδας, των οποίων τα ορυκτά σχηματίζουν πρισματικούς κρυστάλλους σε σχήμα βελόνας ή ακίδας, όπως π.χ. ο νατρολίτης (natrolite):



νατρολίτης ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, έφυδρο αργιλοπυριτικό νάτριο)

- Δομές με τη μορφή φύλλων, όπου οι κρύσταλλοι αποτελούνται από καλά διαχωριζόμενα φύλλα ή στρώματα, όπως π.χ. ο ελανδίτης (heulandite):



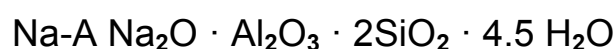
ελανδίτης $(Ca, Na)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} - 12H_2O$
έφυδρο αργιλοπυριτικό νατρασβέστιο

- και τέλος δομές που οι κρύσταλλοι έχουν περίπου εξισορροπημένες διαστάσεις, όπως π.χ.ο χαβαζίτης (Chabazite):



χαβαζίτης $CaAl_2Si_4O_{12} - 6H_2O$, έφυδρο αργιλοπυριτικό ασβέστιο

Περισσότεροι από 150 τύποι ζεόλιθων έχουν συντεθεί, ενώ έχουν βρεθεί περισσότεροι από 40 φυσικοί ζεόλιθοι. Ο χημικός τύπος ενός από τους πιο γνωστούς ζεόλιθους είναι:



Οι ζεόλιθοι δημιουργούνται με κρυστάλλωση υδατικών αλκαλικών ζελέ (gels), που περιέχουν πυρίτιο, αργίλιο και κατιόντα. Η ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης διαρκεί αρκετές εβδομάδες, σε συνθήκες πίεσης και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200° C. Μικρές αλλαγές στη συγκέντρωση του μίγματος, στην πίεση και στη θερμοκρασία προκαλούν σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του παραγόμενου ορυκτού.



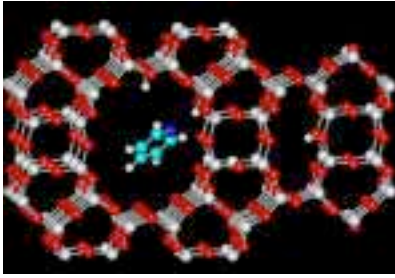
Αλλαγή της ανόργανης βάσης οδηγεί σε ποικιλία παραγομένων προϊόντων, ενώ πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα παρουσιάζει η χρήση τετραεδρικών οργανικών προτύπων, όπως π.χ. τετρααλκυλιωμένων αμμωνιακών κατιόντων NR_4^+ . Η χρήση μεγάλων τετραεδρικών οργανικών προτύπων οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό ζεολίθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε αργίλιο. Με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένων τέτοιων προτύπων συντίθενται ζεόλιθοι με συγκεκριμένες προδιαγραφές, οι οποίοι παρουσιάζουν εξόχως σημαντικές ιδιότητες.

Η δομή των ζεόλιθων μπορεί να τροποποιηθεί μετά τη σύνθεσή τους. Η απλούστερη τροποποίηση περιλαμβάνει την ανταλλαγή των έξτρα σωματιδίων του κρυσταλλικού πλέγματος ενώ ο λόγος Si/Al μπορεί να τροποποιηθεί με διεργασίες αφαργίλωσης, οι οποίες περιλαμβάνουν κατεργασία με ατμό, με οξέα και ανταλλαγή αμμωνιοκατιόντων. Επίσης, άλλα άτομα όπως B, Ga, Fe και Ti μπορούν να εισαχθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων.

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν στη δομή τους εκτεταμένες κενές περιοχές που επιτρέπουν σε μεγάλα κατιόντα μετάλλων, όπως του νατρίου, καλίου, βαρίου και ασβεστίου και σε σχετικά μεγάλα μόρια και κατιόντα, όπως νερού, αμμωνίας, ανθρακικών και νιτρικών ιόντων, να υπάρχουν. Στους πιο χρήσιμους χημικά ζεόλιθους, οι κενοί χώροι συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μακριά ευρύχωρα κανάλια μεταβλητού μεγέθους που εξαρτώνται από το είδος του ορυκτού. Αυτά τα κανάλια επιτρέπουν την εύκολη μετακίνηση των ιόντων και των μορίων προς το εσωτερικό και το εξωτερικό της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου. Τα τεράστια αυτά κανάλια εξηγούν επίσης γιατί αυτά τα ορυκτά παρουσιάζουν τόσο χαμηλά ειδικά βάρη.

Λόγω των μοναδικών πορωδών ιδιοτήτων τους, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές με μια παγκόσμια αγορά πολλών εκατομμυρίων τόνων το χρόνο. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες σε πετροχημικά συγκροτήματα (cracking), σε ιονανταλλαγές (αποσκλήρυνση του νερού και καθαρισμός) και στο διαχωρισμό και την αφαίρεση των αερίων και των διαλυτών. Άλλες εφαρμογές τους είναι στη γεωργία, την κτηνοτροφική παραγωγή και στην οικοδομική.

1. Κατάλυση

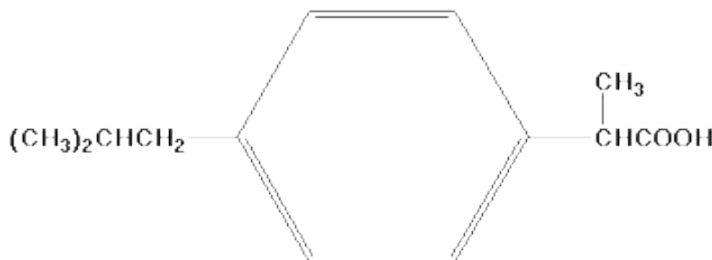


Υπάρχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση όξινων στερεών καταλυτών που θα αντικαταστήσουν, στην ομογενή κατάλυση, καταλύτες όπως το HF, το AlCl_3 , και το H_2SO_4 . Παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες αυτοί είναι πολύ δραστικοί, εν τούτοις αποτελούν ισχυρά διαβρωτικά μέσα, με αποτέλεσμα η χρήση τους

να προϋποθέτει πολύ ακριβείς εγκαταστάσεις και εξοπλισμό και ο καθαρισμός τους να αποτελεί δύσκολη και επικίνδυνη εργασία.

Η χρήση όξινων στερεών καταλυτών (ζεολίθων), σε αντικατάσταση των παραπάνω όξινων καταλυτών, παρουσιάζει μεγάλα πλεονεκτήματα διότι αυτοί είναι πολύ πιο ασφαλείς στη χρήση τους, δεν είναι διαβρωτικοί και επομένως δεν απαιτούν ακριβό εξοπλισμό, ο καθαρισμός του εξοπλισμού γίνεται πολύ εύκολα και με ασφάλεια ενώ είναι ανταγωνιστικοί και σε τιμή και σε δραστηριότητα.

Δύο παραδείγματα χρήσης ζεολίθων, ως καταλυτών, είναι η σύνθεση του ibuprofen (περισσότερο γνωστού με το εμπορικό όνομα Advil):



ibuprofen



και η σύνθεση καυσίμων με υψηλό αριθμό οκτανίων, οι οποίες στηρίζονταν αποκλειστικά στη χρήση, ως καταλυτών, των εξόχως διαβρωτικών και τοξικών χημικών ουσιών, του HF η πρώτη και του H_2SO_4 η δεύτερη.

Οι ζεολίθοι έχουν τη δυνατότητα να ενεργούν σαν καταλύτες στις χημικές αυτές αντιδράσεις διότι τα συνδεδεμένα πρωτόνια στο κρυσταλλικό τους πλέγμα προκαλούν πολύ υψηλή οξύτητα. Αυτό αξιοποιείται σε πολλές οργανικές αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένων της καταλυτικής διάσπασης (cracking) του αργού



πετρελαίου, της ισομερίωσης των υδρ/κων και της σύνθεσης καυσίμων στα διυλιστήρια του πετρελαίου και σε πετροχημικά συγκροτήματα.

Οι ζεόλιθοι επίσης χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες οξειδωσης ή αναγωγής, λόγω των μετάλλων που έχουν εισαχθεί στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Παραδείγματα αποτελούν η χρήση του ζεόλιθου τιτανίου ZSM-5 στην παραγωγή καπρολακτάμης και των ζεόλιθων χαλκού στη διάσπαση οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Όλοι αυτοί οι τύποι των αντιδράσεων υποστηρίζονται από τη μοναδική μικροπορώδη φύση των ζεόλιθων, η οποία επιδρά στερεοχημικά στην αντίδραση και ελέγχει την πρόσβαση των αντιδραστηρίων και των προϊόντων. Κατά συνέπεια οι ζεόλιθοι συχνά αναφέρονται ότι ενεργούν σαν **καταλύτες επιλεκτικοί στο σχήμα των αντιδραστηρίων**.

Όλο και περισσότερο, σε παγκόσμιο επίπεδο, η προσοχή των ερευνητών εστιάζεται στον ακριβή καθορισμό των ιδιοτήτων των ζεόλιθων, σαν καταλυτών, προκειμένου να πραγματοποιούνται πολύ συγκεκριμένες συνθέσεις χημικών ουσιών μεγάλης εμπορικής αξίας όπως π.χ. φαρμακευτικών ειδών και καλλυντικών.

2. Απορρόφηση και διαχωρισμός

Οι επιλεκτικές ιδιότητες των ζεόλιθων, λόγω του σχήματος των χημικών ενώσεων, είναι επίσης η βάση για τη χρησιμοποίησή τους στη **μοριακή απορρόφηση**. Η ικανότητά τους να απορροφούν επιλεκτικά μόνο συγκεκριμένα μόρια, απορρίπτοντας άλλα, έχει ανοίξει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών μοριακού “κοσκινίσματος”. Μερικές φορές ο έλεγχος της εισόδου ή μη μιας χημικής ουσίας μέσα στο ζεόλιθο είναι απλά θέμα μεγέθους και σχήματος των πόρων του. Σ’ άλλες περιπτώσεις, ενώ μπορούν και εισέρχονται διαφορετικοί τύποι μορίων στο ζεόλιθο, κάποιοι διαχέονται μέσω των καναλιών πιο γρήγορα, αφήνοντας άλλα μόρια κολλημένα πίσω, όπως συμβαίνει π.χ. στον καθαρισμό του παρα-ξυλολίου από το ζεόλιθο σιλικαλίτη (silicalite).



Στο διπλανό σχήμα φαίνονται τα κανάλια της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου σιλικαλίτη (silicalite) και πως το ιδιαίτερο σχήμα που έχει το μόριο του παρα-ξυλολίου, του επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση μέσα σ’ αυτά τα κανάλια, κίνηση που παρεμποδίζεται σ’ άλλα μόρια που δεν έχουν αυτό το σχήμα.

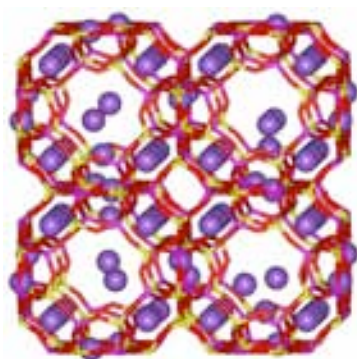
Ζεόλιθοι που περιέχουν κατιόντα

χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σαν ξηραντικά, εξ' αιτίας της πολύ μεγάλης συγγένειας που εμφανίζουν με το νερό και επίσης βρίσκουν εφαρμογές στο διαχωρισμό αερίων, όπου τα μόρια διαχωρίζονται με βάση τις ηλεκτροστατικές τους αλληλεπιδράσεις με τα μεταλλικά κατιόντα. Αντιστρόφως, κάποιοι υδρόφοβοι πυριτικοί ζεόλιθοι επιλεκτικά απορροφούν μόνο οργανικούς διαλύτες. Οι ζεόλιθοι μπορούν, συνεπώς, να διαχωρίζουν μόρια σύμφωνα με τις διαφορές που εμφανίζουν στο μέγεθος, στο σχήμα και στην πολικότητα.

3. Ιονανταλλαγή

Επειδή τα μεταλλικά κατιόντα που έχουν επιπρόσθετα εισαχθεί στον ζεόλιθο, συνδέονται πολύ χαλαρά στο κρυσταλλικό του πλέγμα, αυτά πολύ εύκολα ανταλλάσσονται από άλλα ιόντα, όταν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδατικό περιβάλλον. Αυτό το γεγονός βρίσκει εκτεταμένες εφαρμογές στην αποσκλήρυνση του νερού, στην οποία τα αλκαλοκατιόντα του ζεόλιθου Na και K, ανταλλάσσονται με τα “σκληρά” κατιόντα Ca και Mg, που υπάρχουν στο νερό, εξερχόμενα από το ζεόλιθο ενώ τα κατιόντα Ca και Mg εισέρχονται στο πλέγμα του ζεόλιθου και έτσι επιτυγχάνεται η αποσκλήρυνση του νερού.

Πολλές εμπορικές σκόνες πλυσίματος περιέχουν σημ. αντικές ποσότητες ζεόλιθου, για την αποσκλήρυνση του νερού, όπως π.χ. νάτριο ζεόλιθο A:



νάτριο ζεόλιθος A

Επίσης νερά, τα οποία είναι απόβλητα βιομηχανιών, μολυσμένα με βαριά μέταλλα ή ακόμη και με ραδιενεργά ισότοπα, μπορούν να καθαριστούν με ζεόλιθους.

Οι ζεόλιθοι συνεισφέρουν με πολλούς τρόπους στην ύπαρξη ενός καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος. Στην πραγματικότητα σχεδόν κάθε εφαρμογή των ζεόλιθων γίνεται από περιβαλλοντολογικό ενδιαφέρον και παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της ποσότητας των τοξικών αποβλήτων και στην κατανάλωση ενέργειας.

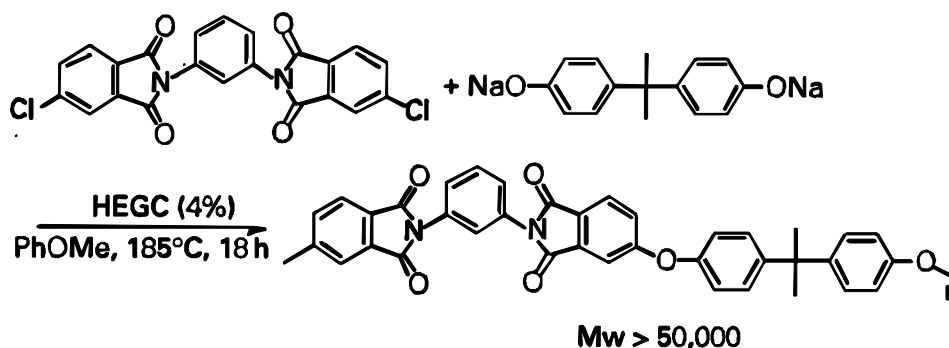


Στις σκόνες των απορρυπαντικών, οι ζεόλιθοι αντικατέστησαν τα επικίνδυνα φωσφορικά ενισχυτικά, τα οποία είναι ήδη απαγορευμένα σε πολλές χώρες του κόσμου, λόγω του κινδύνου της ρύπανσης του νερού.

Οι καταλύτες, εξ' ορισμού, κάνουν μια χημική διεργασία πιο αποτελεσματική, εξοικονομώντας ενέργεια και έμμεσα μειώνοντας τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα, οι χημικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε λιγότερα στάδια, ελαχιστοποιώντας έτσι τα απόβλητα και τα παραπροϊόντα. Σαν στερεά οξέα, οι ζεόλιθοι ελαττώνουν την ανάγκη της χρήσης διαβρωτικών υγρών οξέων και σαν καταλύτες οξειδοαναγωγής και απορροφητικά, απαλλάσσουν την ατμόσφαιρα από ρυπαντές, όπως τα καυσαέρια από τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs), που καταστρέφουν το όζον της ατμόσφαιρας. Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να απομακρύνουν επικίνδυνες οργανικές ουσίες από το νερό, βαριά μεταλλικά ιόντα, περιλαμβανομένων κι αυτών που παράγονται από πυρηνικούς αντιδραστήρες.

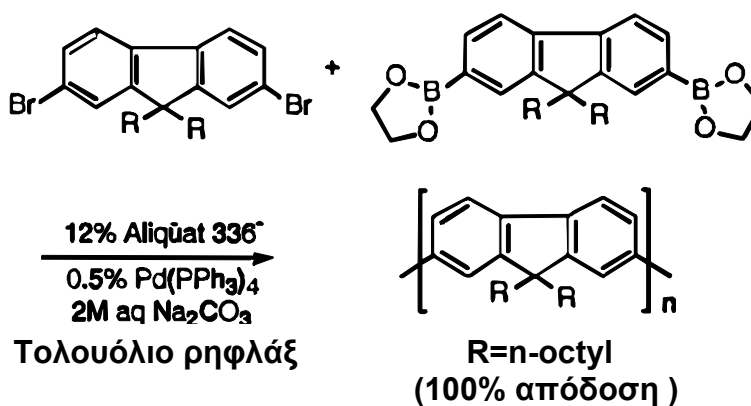
16.2. Η κατάλυση μεταφοράς φάσης (Phase-transfer catalysis)

Η κατάλυση μεταφοράς φάσης (**Phase-transfer catalysis**) είναι μια τεχνολογία με βιομηχανική εφαρμογή στη σύνθεση πολυμερών από την πρωτοπόρα εταιρεία GE Plastics. Η πρώτη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής από την εταιρεία αυτή ήταν η σύνθεση πολυκαρβονικών εστέρων από διφαινόλη και φωσγένιο, με διεπιφανειακή συμπύκνωση. Μια πρόσφατη παρασκευή πολυμερών από την GE Plastics (πατέντα) με την τεχνολογία κατάλυσης μεταφοράς φάσης είναι οι πολυαιθέρεςιμίδια.



HEGC=εξαμεθυλογουανίδινο χλωρίδιο

Η κατάλυση μεταφοράς φάσης (Phase-transfer catalysis) χρησιμοποιείται επίσης ως τεχνολογία παρασκευής πολυμερών πολυαρυλίων (πατέντα), τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτροοπτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται σε διόδους εκπομπής φωτός και σε συσκευές ηλεκτροφθορισμού .



17. Βιβλιογραφία

1. 1.14.Everest, L. *Behind the Poison Cloud: Union Carbide's Bhopal Massacre*. Banner Press, Birmingham, AL, 1986.
2. 15.Scott, R. *Process Optimization*, Symposium Series 100. Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, 1987.
3. *Eur. Chem. News*, 1999,**71**, 18.
4. *DE Patent 3441072* to Asahi Kasei Corp., 1985.
5. Draths, K. M., & Frost, J. W. In *Green Chemistry, Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes* (Anastsa, P. T., & Williamson, T. C. eds). Oxford University press, Oxford, 1998.
6. Sato, K., Aoki, M., & Noyori, R. *Science*, 1998, **281**,1646.
7. Corma, A., & Garcia, H. *Catal. Today*, 1997, **38**, 257.
8. Anon. *Chem. Week.*, 2000, **162**(25), 47.
9. Environmental Data Services. *ENDS Report 2000*, Vol.300. ENDS, London, pp. 19-21.
10. Isoda, Y., & Azuma, M. Japanese Patent 08053390 to Honshu Chemical Industries, 1996.
11. Varadarajan, S., & Miller, D. J. *Biotechnol. Prog.*, 1999, **15**, 845.
12. DeSimone, J. M., Gyan, Z., & Elsbernd, C. S. *Science*. 1992, **257**, 945.
13. DeSimone, J. M., Mayry, E. E., Menciloglou, Y. Z., McClain, J. B., Romack, T. J., & Combes, J. R. *Science*,1995, **265**,356.
14. Darensbourg, D. J., Staford, N. W., & Katsurao, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **104**, 11.
15. 28.Osawa, S., Ito, M., Tanaka, K., & Kuwano, J. *Synthe. Met.*, 1987, **18**, 145.
16. Osawa, S., Ito, M., Tanaka, K., & Kuwano, J. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1992, **30**, 19.
17. Linker, T., & Linker, U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 902.
18. 31.Sharma, M. M. *React. Polym. Sci.*,1995, **20**, 1.
19. Chakrabarti, A., & Sharma, M. M. *React. Polym.*, 1993, **20**, 1.
20. Hodge, P., & Sherrington, D. C. *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*. John Wiley, Chichester, 1980.
21. Clark, J. H. *Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*. VCH, New York, 1994.
22. Campbell, J. R., & Thackeray, J. W. US 4471105 (to GE Plastics), 1984; Boden, E. P., Phelps, P. D., Ramsey, D. L., Flowers, L. I., & Odle, R. R. US 5391692 (to GE Plastics), 1995.
23. Schmidhauser, J. C., & Brunelle, D. J. US 5830974 (to GE Plastics), 1998.

24. Inbasekaran, M., Wu, W., & Woo, E. P. US 5777070 (to Dow), 1998 [CA 129:123010].
25. Nicholas, M. j. *The Application of Environmental Life Cycle Approaches to Industrial Pollution Control and Policy-making: A Case Study of the Glass Industry. Volume 1.* EngD Porfolio, University of Surrey, 2001.
26. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/applications.html#gas>
27. <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/zeolites.htm>
28. <http://www.chem.ox.ac.uk/mom/zeolite/default.html>
29. <http://materials.binghamton.edu/labs/zeolite/zeolite.html>
30. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>
31. <http://www.mov.vic.gov.au/mineralogy/zeolite.html>
32. <http://palimpsest.anford.edu/waac/wn/wn18/wn18-1/wn18-106.html>
33. <http://www.chem.ox.ac.uk/mom/zeolite/zsm.html>
34. <http://www.mrs.org/publications/zeolite/zeolitetoc1.html>
35. http://stary.biom.cz/c/en/as/engl_le.html
36. <http://www.deh.gov.au/industry/waste/biodegradable/chapter2.html>
37. <http://www.public.iastate.edu/~cford/101Starch.html>
38. <http://www.deh.gov.au/industry/waste/biodegradable/chapter2.html>
39. <http://www.aaccnet.org/meetings/2000/Abstracts/a00ma352.htm>
40. <http://www.age.psu.edu/extension/factsheets/c/C17.pdf>
41. <http://www.deh.gov.au/industry/waste/biodegradable/chapter3.html>
42. <http://www.chem.hanyang.ac.kr/polychem/re1.htm>
43. <http://aem.asm.org/cgi/content/full/69/5/2498>
44. <http://www.riken.go.jp/lab>
45. [www/library/publication/review/html/No03/0309/03-09.html](http://www.library/publication/review/html/No03/0309/03-09.html)
46. http://archiv.ub.unimarburg.de/diss/z2000/0094/pdf/05_chapter03.pdf
47. <http://www.age.psu.edu/extension/factsheets/c/C17.pdf>
48. <http://www.deh.gov.au/industry/waste/biodegradable/chapter04.html>