

Wprowadzenie

Zgodnie z przepisami dotyczącymi ochrony środowiska wyroby z tworzyw sztucznych powinny być oznakowane symbolami znormalizowanymi w skali międzynarodowej. Symbole te pozwalają na zidentyfikowanie materiału z którego dany wyrób został wykonany, np. PE – polietylen lub PP – polipropylen. Jeśli wyrób nie został oznakowany, można podjąć próbę określenia rodzaju tworzywa. Jeśli taka konieczność zaistnieje, to chemik posiadający praktykę w tej dziedzinie, powinien rozpoznać tworzywo w ciągu kilku minut. Natomiast rozpoznanie nieznanego tworzywa przez chemika nie będącego specjalistą w zakresie tworzyw sztucznych może być trudne.

Istnieje wiele sposobów identyfikacji tworzyw sztucznych, posługujących się różnymi metodami:

- chemicznymi – reakcja na działanie kwasów, zasad, soli i rozpuszczalników organicznych, określenie liczby zmydlenia, oznaczenie typowych pierwiastków, zachowanie się podczas pirolizy,
- fizycznymi – oznaczenie ciężaru właściwego, własności mechanicznych, cieplnych, elektrycznych, luminescencyjnych, współczynnika załamania światła, chłonności fal akustycznych itp.
- fizykochemicznymi – określenie odporności na działanie płomienia i zachowania się w płomieniu, zachowanie się tworzywa po wyjęciu z płomienia,
- organoleptycznymi – określenie wrażeń wzrokowych, dotykowych, słuchowych, zapachowych i smakowych.

Pełna analiza chemiczna polimerów i tworzyw sztucznych ze względu na obecność środków pomocniczych (takich jak: barwniki, plastyfikatory, utwardzacze, zmiękczacze, przeciwutleniacze, napełniacze, itp.) jest problemem złożonym. Proste testy i oznaczenia wybranych właściwości pozwalają jednak często określić rodzaj występującego w nim podstawowego polimeru, a na tej podstawie określić z dużym prawdopodobieństwem tworzywa sztuczne, będące przedmiotem identyfikacji.

Tworzywa sztuczne można zidentyfikować na podstawie:

- cech zewnętrznych – wyglądu, konsystencji i postaci wyrobu, przezroczystości i przeświecania (tę własność mają tylko nieliczne tworzywa), barwy (np. nie wszystkie tworzywa mogą występować w barwach jasnych), kruchości, giętkość, odporności na zarysowanie,
- przybliżonej gęstości (próba pływalności)
- odporności na działanie kwasów, zasad i rozpuszczalników organicznych
- temperatury topnienia/mięknienia
- zachowania się w płomieniu (próba nefrytowa) – palność, barwa płomienia, zachowanie tworzywa po wyjęciu z płomienia, zapach próbki po zgaszeniu, postać próbki po działaniu płomienia (zwęglenie, spienienie, itp.),
- badania produktów rozkładu termicznego bez kontaktu z płomieniem – zmiana konsystencji, zapach oraz odczyn produktów gazowych i par,
- reakcja Liebermana-Strocha-Morawskiego – test na zabarwienie.

W większości wypadków wykonanie wyżej wymienionych testów i oznaczeń wystarczy do określenia jedynie tylko nazwy grupy tworzyw do której należy badana próbka, nie zaś nazwy jej odmiany handlowej. W praktyce jednak na ogół takie rozpoznanie wystarcza.

Odczynniki i sprzęt

1. Próbki tworzyw sztucznych do identyfikacji
2. Stężony kwas siarkowy
3. Stężony kwas solny
4. Kwas octowy i kwas mrówkowy
5. Bezwodnik octowy
6. Rozpuszczalniki dostępne w laboratorium: aceton, chloroform, dichlorometan, czterochlorek węgla, octan etylu, toluen, DMF, dioksan, etanol, fenol, tetrahydrofuran, cykloheksan
7. Wodorotlenek sodu
8. Łopatki dentystyczne
9. Łopata miedziana
10. Probówki szklane
11. Szkiełka zegarkowe
12. Pipety Pasteura i miarowe
13. Szczypce
14. Palnik gazowy
15. Mieszadło typu Vortex

Wykonanie ćwiczenia

A. Opis cech zewnętrznych

Przy opisie cech zewnętrznych należy wziąć pod uwagę takie cechy jak: przezroczystość (duża, np. dla polistyrenu, poliwęglanu czy poli(metakrylanu metylu)), barwa, dźwięk jaki wydaje próbka po rzuceniu jej na blat stołu (np. metaliczny dźwięk dla polistyrenu), rodzaj powierzchni (np. tłusta, trudno zwilżalna, w dotyku przypominająca parafinę powierzchnia jest cechą charakterystyczną dla poliolefin, takich jak, polietylen, polipropylen), zapach.

B. Oszacowanie gęstości tworzywa (próba pływalności)

Próbkę tworzywa wrzucić do zlewki z wodą destylowaną i określić jej gęstość względem wody. Zwrócić uwagę na dokładne zwilżenie próbki. Próba ta pozwala na rozdzielenie badanych próbek tworzyw na dwie grupy: lżejszych od wody (tworzywo pływa) i cięższych od wody (tworzywo osiada na dnie). Próba ta jest uproszczonym sposobem na oszacowanie ciężaru właściwego badanej próbki.

C. Zachowanie próbki tworzywa w otwartym płomieniu

Niewielki kawałek tworzywa (wielkości ziarna ryżu) umieścić na łopatkę miedzianej* i ogrzewać ostrożnie** w płomieniu palnika obserwując jego zachowanie się do momentu zapalenia się próbki. Określić palność (czy żarzy się lub pali, czy gaśnie po wyjęciu z płomienia), kolor płomienia w trakcie spalania próbki w płomieniu (np. poli(chlorek winylu) barwi płomień na kolor zielony) i po wyjęciu z płomienia, wygląd oraz zapach, a także kolor spalającego się i rozkładającego tworzywa.

* łopata powinna być czysta, wszelkie pozostałości polimerów należy wypalić w płomieniu palnika, a następnie usunąć za pomocą papieru ściernego

** palące się tworzywo może przyskać i ociekać, należy ogrzewać wolno, aby móc zaobserwować zachodzące zjawiska

D. Zachowanie próbki tworzywa podczas ogrzewania w probówce

Niewielki kawałek tworzywa umieścić w probówce szklanej i ogrzewać w płomieniu palnika. U wylotu próbki umieścić zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy, określić odczyn wydzielających wskutek rozkładu termicznego gazów i par oraz określić zapach. Zaobserwować również zabarwienie produktów ogrzewania.

E. Zachowanie próbki na działanie kwasów, zasad i rozpuszczalników organicznych

Niewielką ilość rozdrobnionego tworzywa umieścić w kilku szklanych probówkach i dodać niewielką ilość (1-2 mL) kwasu (np. stężony kwas siarkowy lub solny, kwas octowy lub mrówkowy), zasady (np. stężony roztwór wodorotlenku sodu) oraz dostępnych rozpuszczalników organicznych (np. aceton, chloroform, czterochlorek węgla, dichlorometan, octan etylu, etanol, toluen, DMF, dioksan, cykloheksan, tetrahydrofuran). Po kilku minutach zaobserwować zachowanie się próbki tworzywa (całkowite rozpuszczenie, przyklejenie się do ścianek próbki, pęcznienie, zaoblenie krawędzi próbki).

F. Zachowanie próbki tworzywa w teście Libermana-Storcha-Morawskiego

W probówce umieścić niewielki kawałek badanego tworzywa, zalać go niewielką ilością (około 1-2 mL) bezwodnika octowego, a następnie probówkę ogrzać na łaźni wodnej. Po ostudzeniu dodać kilka kropel stężonego kwasu siarkowego. Zaobserwować barwę roztworu i próbki przed dodaniem i po dodaniu kwasu siarkowego. Po około 10 minutach ponownie ogrzać probówkę (do około 100°C) oraz zaobserwować barwę roztworu i próbki.

Zakres materiału

Co to jest związek wielkocząsteczkowy, polimer, tworzywo sztuczne, mer, monomer, stopień polimeryzacji, poliaddycja, polikondensacja, depolimeryzacja, degradacja i destrukcja polimeru, najważniejsze polimery i tworzywa sztuczne, klasyfikacja tworzyw sztucznych, elastomery, plastomery, duroplasty, termoplasty, podstawowe cechy fizyczne i użytkowe tworzyw sztucznych.

Literatura uzupełniająca

1. Korytkowska-Wałach A, Gibas M, Kajewska-Kania K, *Chemia Makrocząsteczek. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
2. Rabek JF, *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2013.
3. Pielichowski J, Puszyński A, *Chemia Polimerów*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
4. Rabek JF, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2008.
5. Pielichowski J, Puszyński A, *Preparatyka Polimerów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne TEZA, Kraków 2005.

Porównanie wybranych cech i właściwości najważniejszych polimerów

Tworzywo (symbol)	T _m /T _i [°C]	d [g/cm ³]	Palność i objawy spalania	Zapach produktów rozkładu termicznego	Odczyn produktów rozkładu termicznego	Barwa płomienia w obecności Cu	Charakterystyczny rozpuszczalnik tworzywa	Charakterystyczna barwa w teście Libermana
Polietylen niskiej gęstości (LDPE)	105/110-125	0,89 - 0,93	pali się żółtym z niebieską podstawą płomieniem, po wyjęciu z płomienia nadal pali się, ścieka kroplami	parafiny	obojętny	-	na gorąco w toluenie, CHCl ₃ i CCl ₄	-
Polietylen wysokiej gęstości (HDPE)	120/130-135	0,94 - 0,98					wrzący toluen, wytrąca się po ochłodzeniu	
Polipropylen (PP)	150/160-170	0,85 - 0,92						
Polistyren (PS)	90/-	1,04 - 1,08	łatwopalny, żółto-pomarańczowy płomień, kopcący	hiacyntów, słodki (styrenu)	obojętny	-	CCl ₄ , CHCl ₃ , aceton, dioksan, octan etylu	żółto-brunatna (po dodat. ogrzaniu)
Poli(metakrylan metylu) (PMMA)	100/-	1,16 - 1,20	pali się żółtym z niebieską podstawą płomieniem, również po wyjęciu z płomienia	słodki, owocowy (metakrylan metylu)	obojętny	-	CHCl ₃ , aceton, octan etylu, dioksan	-
Poliwęglan (PC)	-/220-230	1,20 - 1,22	pali się żółto-pomarańczowym płomieniem, kopcący, gaśnie poza płomieniem, ulega rozkładowi	gryząco-słodki (fenolu)	słabo kwaśny	-	CHCl ₃ , tetrahydrofuran, dioksan, cykloheksan	-
Poli(octan winylu) (PVAC)	40-80/-	1,17 - 1,20	pali się małym, ciemnożółtym płomieniem, ścieka kroplami	kwasu octowego	kwaśny	-	CHCl ₃ , aceton, octan etylu, dioksan, CHCl ₄	żółtawa (powoli), do szaro-niebieskiej
Poli(alkohol winylowy) (PVAL)	200 (rozkład)	1,21 - 1,31	pali się żółtym płomieniem, lekko kopci	ostry, cierpki	kwaśny	-	woda, DMF	żółtawa (powoli), brązowo-czarna (po dodat. ogrzaniu)
Poliuretan (PU)	-/75-130	1,20 - 1,26	pali się niebieskawo-żółtym płomieniem, pali się poza płomieniem, ścieka kroplami	nieprzyjemny, ostry	zasadowy	-	może rozpuszczać się w DMF, kwas octowy, kwas mrówkowy	jasnożółta
Poliamid 6 (PA)	200/220	1,12 - 1,15		palonego białka (włosów)	zasadowy	-	stęż. kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas solny, fenol	jasnożółta przechodząca w czerwoną (po dodat. ogrzaniu)
Poliamid 6.6 (PA)	230/250-260	1,14 - 1,17						
Poli(formaldehyd) (POM)	-/175	1,42	pali się dobrze	formaldehydu (monomeru)	kwaśny	-	-	-
Octan celulozy (CA)	120-175/230	1,30	żółtozielony iskrzący płomień, kopcący, gaśnie po wyjęciu z płomienia	kwasu octowego (i papieru)	kwaśny	-	CH ₂ Cl ₂ , aceton, dioksan, octan etylu, kwas octowy	-
Poli(chlorek winylu) (PVC)	90/200	1,38 - 1,41	gaśnie po wyjęciu z płomienia, kopcący, ulega rozkładowi	ostry, cierpki (chlorowodoru)	kwaśny	zielona	dioksan, tetrahydrofuran, cykloheksan	niebieska (powoli, po dodat. ogrzaniu)
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	70/265	1,38 - 1,41	pali się małym płomieniem, również poza płomieniem, lekko kopcący, ścieka kroplami	gryząco-słodki	lekko kwaśny	-	fenol, mocne kwasy, np. kwas trifluorooctowy	-
Poli(tetrafluoroetylen) (PTFE)	-/320-330	2,14 - 2,30	prawie niepalny	białe opary przy bardzo mocnym ogrzewaniu	kwaśny	-	nierozpuszczalny	-
Żywica mocznikowo-formaldehydowa (UF)	119/-	1,20-1,31	pali się b. słabo, tworząc kuliste krople, gaśnie poza płomieniem, barwa płomienia niebieskożółta	palonej ryby	zasadowy	-	lodowaty kwas octowy, stężony kwas solny	żółtawo-pomarańczowa (po dodat. ogrzaniu)