



בטיחות וגיהות בתעשיית הפלסטיק

מנחה

מוגש ע"י : מרכז המידע של המוסד לבטיחות ולגיהות

מחבר : אינג' א. ארנן

בקרה מקצועית : ד"ר אשר פרדו
מהנדס ישראל שרייבמן

במימון הפעולה המונעת ומחקר בבריאות ובבטיחות בעבודה

משרד התעשייה המסחר והתעסוקה

מרץ 2007

7	מבוא
8	א פרק א' - תיאוריה
9	1. החומרים הפלסטיים
9	1.1. חומרים תרמופלסטיים
14	1.2. חומרים תרמוסטטיים
16	1.3. תהליכי ייצור אופייניים
18	2. הגדרות ומושגים
18	2.1. רקע
18	2.2. שרשרת פולימרית
19	2.3. פולימריזציה - מנגנון של תהליך
20	2.4. המבנה המרחבי
21	2.5. משקלים מולקולריים ופילוגם
22	2.6. מעברים
24	2.7. גבישיות
25	3. תכונות פיזיקליות ותרמיות
28	4. תכונות מכניות של פולימרים
32	4.1. חוזק הנגיפה
32	4.2. קשיות, שחיקה וחיכוך
33	4.3. זחילה
33	4.4. התעייפות
34	5. תכונות אופטיות
35	6. תכונות חשמליות
35	6.1. התנגדות נפחית סגולית
35	6.2. חוזק דיאלקטרי
36	7. תכונות תרמיות
36	7.1. מקדם התפשטות תרמית
36	8. תכונות כימיות
37	8.1. קשר בין מבנה ותכונות
38	9. פוליסטירן (Polystyrene)
40	9.1. תכונות מתיחות/מאמץ
41	9.1.1. חוזק המשיכה
41	9.1.2. זחילה, הפוגה במאמץ והתעייפות
42	9.1.3. חוזק בפגיעה
42	9.2. פוליסטירן וקופולימרים
43	9.3. פוליסטירנים מיוחדים
43	9.4. פוליסטירנים מיוצבים
44	9.5. פולימרים המכילים משהי בעירה (QV)
44	9.6. פוליסטירנים אנטי-סטטיים
44	9.7. קופולימרים סטירנים

44	פוליסטירנים מכילי גומי	9.8
45	קופולימרים מתוספי גומי	9.9
45	קופולימרים סטירנים מכילי גומי חדשים	9.10
45	פולימרים סטירנים מחוזקי זכוכית	9.11
46	עמידות	9.12
47	אפיון	9.13
49	שימושים	9.15
49	גורמי בריאות וביטחון	9.15
50	פוליאורתן (Polyurethanes)	10
51	מאפייני משפחת הפוליאוריטנים	10.1
51	תצורות מסחריות	10.2
52	איזוציאנטים	10.3
52	TDI (Toluene diisocyanate)	10.4
52	MDI (Diphenyl Methane diisocyanate)	10.5
53	פוליאולים, חוצי קשרים ומארכי שרשראות	10.6
53	פוליאוריתאן תרמופלסטי	10.7
54	תכונות התנהגות	10.8
54	10.8.1 פוליאוריתאן חצי קשיח	
55	10.8.2 קצפי פוליאוריתאן	
57	10.8.3 פוליאוריתאן קשיח	
58	10.9 קצפי קשיחים בעלי מעטפת אינטגרלית	
58	10.10 קצפים מחוזקים בעלי מעטפת אינטגרלית	
59	10.11 SRIM	
60	10.12 הפקה	
61	10.13 ציוד	
61	10.14 הפקה מתמשכת ומקוטעת	
61	10.15 נתונים לעיבוד	
62	10.16 אפקט שיפור בגדלים של חלקים	
62	10.17 סוגי תרכובות שרף	
63	10.18 יישומים	
63	10.18.1 קצף בעל מעטפת אינטגרלית	
63	10.18.2 קצף תבניתי חצי קשיח	
63	10.18.3 פולימרים יצוקים וחצי קשיחים	
64	10.18.4 קצף קשיח בעל מעטפת אינטגרלית	
64	10.18.5 קצף קשיח	
64	10.19 מגמות עתידיות	
64	10.20 השפעות סביבתיות	
65	10.21 חומרים מתחרים	
65	11 פוליקרבונט (Polycarbonate)	
65	11.1 ההרכב הכימי	
67	11.2 תכונות ומאפיינים	

67	ממיסים, מסיסות ועמידות בפני המסה	11.2.1
68	משקל מולקולרי	11.2.2
68	גבישיות ומבנה	11.2.3
69	טמפרטורת המעבר הזכוכיתי (Tg) ותכונות התלויות בכך	11.2.4
69	התנהגות התכה	11.2.5
69	מעבר אור	11.2.6
70	תכונות מכניות	11.3
72	מגבלות	11.4
72	עיבוד	11.5
72	שיקולים בעיצוב המוצר	11.6
73	פרמטרים של עיבוד	11.7
73	תכונות העיבוד	11.8
73	סוגי תרכובות של שרף סינתטי	11.9
74	שימושים	11.10
74	גורמי בריאות ובטיחות	11.11
74	חומרים מתחרים	11.12
75	סיכום	12
76	ב סיכונים של החומרים הפלסטיים	
77	1. ניטרוצלולוזה	
77	1.1 אופן הייצור ושימושי החומר	
77	1.2 סיכונים	
78	1.3 אמצעי הגנה	
79	2. וינילים	
79	2.1 פי.וי.סי (Poly Vinyl Chloride)	
79	2.1.1 סיכונים	
79	2.1.2 שימושים	
79	2.1.3 סיכוני אש	
80	2.2 ויניל אצטט (Vinyl acetate)	
80	2.3 ויניל כלוריד (Vinyl Chloride)	
80	2.4 פולי ויניל (Poly vinyl)	
80	2.5 ויניל אלכוהול (Vinyl Alcohol)	
82	3. פוליאולפינים (Polyolefin)	
82	4. פוליאטילן	
82	4.1 סיכונים	
82	4.2 שימושים	
83	5. פוליפרופילן (Polypropylene)	
83	5.1 סיכונים	
83	6. שרפי אלקיד (Alkyd Resins)	
83	6.1 סיכוני אש והרעלה	
84	7. פוליאוריתאן (Polyurethane)	

84	7.1	פוליאוריתאן מוקצף
84	7.2	השימושים
84	7.3	הסיכונים
84	7.4	סיכוני אש
85	8	פוליאמידים
86	8.1	סיכונים
86	8.2	שימושים
86	9	פוליאסטר (Polyester)
86	9.1	סיכונים
87	9.2	תכונות החומרים
87	9.3	שימושים
87	10	אקרילים
88	10.1	שימושים
88	10.2	סיכוני אש והתפוצצות
89	11	שרפי מלמין (Melamine Resins)
89	11.1	שימושים
89	12	סיבי זכוכית משוריינים
89	12.1	שימושים
90	12.2	תוספת חומרים
90	12.3	אורור
91	12.4	תהליכי ייצור
91	12.5	ייצור בעיצוב דפוס פתוח
91	12.6	ייצור בדפוס סגור
91	12.7	סיכונים לעובדים
92	13	פולימרים המכילים פלור
93	13.1	אמצעי בטיחות
94	14	פוליסטירן (Polystyrene)
94	14.1	שימושים
94	14.2	סיכונים
95	14.3	אמצעי בטיחות
95	15	פוליקרבונט
95	15.1	שימושים
95	16	שריפת חומרים פלסטיים
96	16.1	הכרת תכונות החומר בעת פירוליזה
96	16.2	התנהגות חומרים פלסטיים בחימום
98	16.3	טמפרטורות הצתה
99	17	התנהגות חומרים פלסטיים בשריפה
101	17.1	Chlorinated Rubber
101	17.2	גומי
102	17.3	מקומות בהם מעורבים חומרים פלסטיים בוערים
102	18	בעירת חומרים פלסטיים

103	18.1	בעירת חומרים פלסטיים באווירה בלתי מבוקרת
104	18.2	היתרונות בשיטות הבדיקה
104	18.3	אפקט פעולה משותפת
105	18.4	ברום
105	19	מים
106	20	קצף
106	21	ערפל
107	22	חומרי כיבוי כימיים לחומרים הפלסטיים
108	23	סיכונים כימיים
108	24	מקדם הגבלת החמצן
110	25	חומרים מרעילי להבה
113	26	פריקה אלקטרוסטטית
113	26.1	מבוא לסיכוני פריקה אלקטרוסטטית
113	26.2	הצתת חומרים מסוכנים עקב פריקה אלקטרוסטטית
114	26.3	היווצרות מטענים אלקטרוסטטית
114	26.4	מוצקים
114	26.5	תופעת הפריקה האלקטרוסטטית
115	26.6	עקרונות יסוד בבטיחות חשמל סטטי
115	26.7	עקרונות פיקוח על פריקה אלקטרוסטטית
116	26.8	מניעת טעינה ופריקה אלקטרוסטטית
116	26.8.1	טעינה אלקטרוסטטית
117	26.8.2	מניעת טעינה אלקטרוסטטית
117	26.8.3	פריקה אלקטרוסטטית
118	26.8.4	מנגנון הכשל של פריקה אלקטרוסטטית
119	27	חשיפה משוקללת מירבית מותרת
119	28	גורמים מזיקים המחייבים בדיקה סביבתית תעסוקתית אחת לשנה
120	ג	יחידות תפעולי כימיקלים של מערכות בייצור של מונומרים/פולימרים בתעשייה הפלסטית
121	1	יחידות תפעולי כימיקלים של מערכות בייצור של מונומרים/פולימרים בתעשייה הפלסטית
121	1.1	ריאקטורים
122	1.2	יחידות תהליכים (Unit Operations)
123	1.3	הקטנה או הגדלת החומר
124	1.4	ערבול, ערבוב והפרדה
124	1.5	Mixing
124	1.6	מעבר חום (Heat Transfer)
125	1.7	ציוד עזר למערכות
		נספחים
128		רשימת ציורים
129		רשימת טבלאות
130		מראה מקום

מבוא

פולימרים קיימים על פני כדור הארץ מאז היווצרותו. היה זה ארג פולימרים טבעיים בדמותם של חלבונים, עמילנים, צלולוזה ושרפים שיצרו מרבד ירוק שכיסה ימים ויבשות. מקור השם פולימר בא מיוונית והוא נגזר משתי מילים: "פולי", שפירושה הרבה, ו"מרוס", שפירושה חלקיק. משמע, הרבה חלקיקים שחוברו יחדיו.

המייחד את החומרים הפולימריים מהחומרים המתכתיים או הקראמיים, היא היכולת של קבוצות אטומים יחידות הנקראות מונומרים, להתחבר יחד בעזרת קשריהן הכימיים לשרשראות פולימריות ארוכות בעלות משקל מולקולרי של מיליוני יחידות משקל. כדי לקבל שרשרת פולימרית ארוכה על היחידה הבסיסית, מונומר, להיות מצוידת לפחות בשני קשרים חופשיים שיאפשרו התקשרות היחידות המונומריות לשרשרת פולימרית. מבחינה זו היסודות פחמן וצורן, הארבע-ערכיים, הם בסיס נוח ליצירת פרודות ארוכות שרשרת. הפולימרים המבוססים על פחמן נקראים פולימרים אורגניים והפולימרים המבוססים על בסיס צורן נקראים פולימרים אנאורגניים.

פרק א'

תיאוריה

1. החומרים הפלסטיים

1.1. חומרים תרמופלסטיים (Thermoplastic)

כינוי זה שייך לחומרים הניתנים לריכוך בחימום ולשינוי צורתם לאחר הקשחתם מחדש. לדוגמה: וינילים, פוליסטירנים ואקריליים. ניתן לעתים להגדיר קבוצה זו כנוזל מקורר יותר (super cooled liquid), ולא כמוצק אמיתי. לקבוצה זו שייכים רוב חומרי האריזה. בנוסף, קיימת אפשרות הכלאה של שרפי היסוד בחומרים נוספים, כך שניתן לתכנן מראש את התכונות הנדרשות מחומר כלשהו בהתאם למטלה המיועדת לו במסגרת המוצר.

כיסוד לחומרים התרמופלסטיים משמשים מונומרים - מולקולות קטנות המסוגלות להגיב עם עצמן (Hooking Up) ותוך כדי כך להתחבר לשרשרת ארוכה מאוד. המונומרים לרוב מגיבים ולעתים בלתי יציבים, חומרים מסוכנים שיש לטפל בהם בזהירות רבה. בתנאים נאותים של טמפרטורה ולחץ בתוך הריאקטור (מיכל גדול ואטום) ובנוכחותו של יזם (Initiator), חומר שמטרתו להתגבר על המעכב (Inhibitor), המוסף למונומר כדי למנוע פלמור מוקדם ולהתחיל את תהליך הפלמור בזמן הנכון, במקרים מסוימים מוסיפים חומר הנקרא זרז (Catalyst), לשם יצירת תגובה וזירוז, אך הוא אינו משתתף בתהליך. יש לטפל בעדינות ושקידה במולקולות של המונומר כדי שיתחילו להתחבר ("Hooking Up") אחת עם השנייה, לשם יצירת מולקולת שרשרת ארוכה. בשינוי נתונים, כגון טמפרטורה, לחץ ומשך זמן בו המגיבים נחשפים לתנאים הללו, ניתן לייצר הרכבים שונים מאותו הפולימר. לדוגמה:

- (Low Density Polyethylene) LDPE
- (High Density Polyethylene) HDPE
- (High Molecular Weight High Density Polyethylene) HMWHDPE
- (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) UHMWPE

כל הפולימרים הללו מתחילים באותו המונומר Ethylene (Ethane), אך מסתיימים בחומרים פלסטיים שונים בעלי תכונות שונות. ניתן להשתמש בצורות שונות של ה-Polyethylene למטרות רבות ושונות, כאשר לכל חומר פלסטי שנבחר יש דרישות שונות. אף על פי שלכל סוג של Polyethylene שהובא בדוגמה הקודמת יש אותו מונומר התחלתי, Ethylene, ה-Polyethylene הוא התרמופלסטי היחיד שניתן לייצר עם התחלה של Ethylene בלבד. לפיכך, לכל חומר תרמופלסטי יש את המונומר שלו. עבור פולי פרופילן, פרופן (Propene) הוא המונומר, עבור פוליסטירן המונומר הוא Styrene. כדי ליצור פוליוויניל כלוריד יש צורך להתחיל עם VCM (Vinyl Chloride Monomer), כדי לייצר ABS Plastics נחוצים שלושה מונומרים: Acrylonitrile, Butadiene and Styrene. חומרים תרמופלסטיים מסוימים דורשים יותר ממונומר אחד וייתכן שהם אינם מונומרים במובן כפי שהוגדר לעיל. לדוגמה, מספר

פוליאוריתנים תרמופלסטיים דורשים Polyol & Isocyanate כדי להגיב לשם יצירת פולימר, מספר פולי-אסטרים תרמופלסטיים ידרשו Polyethylene Glycol & Terephthalic acid על מנת ליצור (Polyethylene Terephthalate) PET.

חומרים תרמופלסטיים אופייניים

(Acrylonitrile Butadiene Styrene) ABS

זהו Thermoplastic Terpolymer, פולימר העשוי בפלמור של שלושה מונומרים שונים. מדובר בחומר פלסטי חזק ביותר העמיד בשימושים גסים ושימושי מאוד כחלקי מבנה, כגון גוף של קרוואן, טלפונים, מקררים, כלים סניטאריים, צינורות, כלי עבודה, חלקים במטוסים. כאשר דרושות תכונות נוספות ולא ניתן להשיגן על ידי שינוי כמות אחד המונומרים, מבצעים הרכבים אחרים כדי להקנות את התכונות הללו. כאשר זה מתרחש, הוא מוגדר כתרכובת (Compound) או סגסוגת (הגדרה זו נכונה עבור כל החומרים התרמופלסטיים, לא רק עבור ABS). ניתן להקנות ל-ABS תכונות נוספות, כגון דיכוי להבות, צבע, תכונות משהה התחמצנות ועוד רבות אחרות. חומר ה-ABS אינו עמיד לפגעי מזג האוויר, כך ששימושו בחוץ מוגבל. במקרה זה יש לצפותו בשכבה דקה של חומר עמיד לפגעי מזג אוויר. ניתן לייצרו באקסטרוזיה (Extrusion) או בהזרקה לתבנית. כיום ניתן להעניק לחומר זה תכונות חוזק כה גבוהות, עד כי דרגות מסוימות נחשבות כחומר תרמופלסטי הנדסי.

Acetyl

חומר זה נחשב פעם רק כחומר הנדסי, אך כיום מקבל הערכה רבה כחומר תרמופלסטי דקורטיבי. מדובר בחומר גבישי בעל דרגת קושי גבוהה, עמיד טוב בפני כימיקלים, פולימר של Formaldehyde וככזה הוא מוגדר כחומר הנדסי. ניתן לייצרו באקסטרוזיה (Extrusion), בהזרקה לתבנית או בניפוח, תהליך בו מציבים צינור פלסטי בתוך תבנית ובעזרת משב אוויר מעניקים לצינור את צורת התבנית. משתמשים בתהליך זה כדי ליצור מיכלים למתיזים, עטים, מצתי סיגריות ומשחקים.

Acrylics

קיימים סוגים רבים של חומרים תרמופלסטיים אקריליים, אך המקובל ביותר הוא הפולימר המבוסס על (Polymethylmethacrylate) PMMA. לחומר זה תכונות אופטיות טובות ועמידות טובה בפני פגעי מזג אוויר, הוא חזק, עמיד לחום, למגוון רחב של כימיקלים ובעל הולכת חשמל נמוכה. עקב תכונות החומר, המוצרים האקריליים הם מחליפי הזכוכית. ניתן לייצרם באקסטרוזיה (Extrusion), בהזרקה לתבנית, ניתן לעצבם בעזרת ריק (ואקום) או בניפוח לצורות שונות.

מוצרים העשויים מאקרילים כוללים רמזורים, שלטים, מוצרים סניטאריים, בריכות שחייה, עדשות, פנסים ברכב ופנסי תאורה.

Cellulosic

תאית (Cellulosic). משפחה של חומרים תרמופלסטיים שמבחינה כימית שונים אחד ממשנהו בהרכב הבסיסי של הפולימר. הבסיס לחומרים הללו הוא הפולימר הטבעי. חומרים אלה דומים בתכונותיהם הפיסיקליות ולכן מתוארים יחד. לחומרים אלה תכונות אופטיות טובות, הם בעלי הולכת חשמל נמוכה, תכונות עמידות בפני חיכוך והתכה. התאיות כוללות:

(Nitrocellulose) Cellulose Nitrate

חומר בעל יציבות ממדית טובה אך בעל יציבות חום ואור נמוכה. אם הוא לא מוצב כיאות הוא דליק ביותר. מוצריו כוללים: זוויטני T, סרגלים וכלי שרטוט אחרים, מסגרות למשקפיים וקישוטים דקורטיביים בכלי מוסיקה.

Ethyl Cellulose

חומר בעל עמידות לחום גבוה ותכונות דחיסה טובות. חומר חזק בעל גמישות נמוכה תכונה טובה בטמפרטורות נמוכות. משמש לייצור ציוד חשמלי, חלקי מטפים ופנסים.

Cellulose Acetate

החומר השכיח ביותר של התאית, משמש כמבודד חשמלי, סרטים להקלטת קול, עדשות, סרטי מיקרו, משחקים ומחזיקי כלים.

Cellulose Acetate Butyrate

פולימר עמיד בפני פגעי מזג אוויר, משמש כציפוי עם גיליון מתכתי או מעורבב עם חלקיקי מתכת.

Cellulose Acetate Propionate

בעל תכונות אופטיות טובות מאוד ומשום כך משתמשים בו לייצור מוצרים כגון משקפי מגן, קוביות הבזקה, אריזות, מיכלים מצורות שונות וגלגלי הגה.

Fluoropolymers

פלואורופולימרים או פלואורופלסטיים - קבוצה של חומרים פלסטיים המאופיינים על ידי החלפת אטום מימן אחד או יותר בפלואור-אלקן (Fluorine Alkene), וזאת במטרה ליצור את המונומר. החומרים הפלואורופלסטיים בעלי תכונות עמידות טובות בתנאים כימיקליים סביבתיים, בעלי הולכה חשמלית נמוכה ועמידות לחום גבוה. מקדם החיכוך בחומרים אלה נמוך ביותר. הפלואורופלסטי המוכר ביותר הוא PTFE (Polytetrafluoroethylene), הידוע יותר בשמו המסחרי טפלון (Teflon). משפחת הפלואורופלסטיים כוללת חומרים רבים כגון:

• (Polyvinylfluoride) PVF

• Polyvinylidenefluoride

ניתן לייצרם באקסטרוזיה (Extrusion), בהזרקה לתבנית או לצפות באבקה, תהליך בו שכבה של אבקה תרמופלסטית מפוזרת על החלק שיש לצפות, לאחר מכן מחממים ומתקבלת שכבה חדשה על פני החלק המטופל.

Nitrile

שרפי ה-Nitrile הם PAN (Polyacrylonitrile), חומרים הידועים בתכונות אי-העברת הגזים הבולטות שלהם. בקבוקים ומיכלים העשויים Nitrile אטומים להעברה של חמצן או פחמן דו-חמצני דרך דפנותיהם ובכך משמשים כמפריד לכל גז אחר. בנוסף, חומרים אלה מציגים התנגדות טובה למיסים מסוג Hydrocarbon and Chlorinated Hydrocarbon, התנגדות חשמלית וכן תכונות מכניות טובות. ניתן לעבד Polyacrylonitrile בהזרקה או בניפוח.

Nylons

משפחת התרמופלסטיים הידועים כניילון שייכים לפולימרים הידועים כ-Polyamide. בעלי תכונות מכניות וחשמליות טובות, המדרגות אותם כחומרים תרמופלסטיים הנדסיים. בעלי תכונות התנגדות לבלייה, המאפשרות להם להיות שימושיים למטרות הנדסיות. עקב חוזקם וגמישותם הם יוצרים תחליף לגוף המתכתי בכלי עבודה. ניתן לקבוע את הניילונים על ידי הרכבה בקופולומריזציה (Copolymerization) ואף בעזרת Terpolymerization (פלמור של שלושה מונומרים לחומר תרמופלסטי אחד). ניתן לעבד ניילונים בהזרקה וניפוח. משפחת הניילונים משמשת בתעשיית הרכב והחשמל, ביגוד, שטיחים, ריפוד, כלי בית ועוד.

Polyesters

אלה הם פוליאסטרס רוויים (ללא קשרים קוולנטיים מרובים), במשפחה זו חומרים כגון PBT, Polybutyleneterephthalate, (Polyethylene) Terephthalate. לחומר PBT תכונות כימיות, מכניות וחשמליות טובות. בדרך כלל מיוצר בהזרקה. משמש לייצור מפסקי חשמל, בתי נתיכים, ראשי מפלגים ברכב, מאיצי משאבות וחלקים גדולים נעים אחרים. Polybutyleneterephthalate הוא חומר פלסטי שהחליף את בקבוקי השתייה מזכוכית, וזאת בעיקר עקב משקלו הנמוך, בהירותו ותכונתו כמחסום לפחמן דו-חמצני. שימושי בייצור סרטים וסיבים. בגדי הפוליאסטר עשויים מסיבי Polybutyleneterephthalate, וכן שטיחים, ריפוד וחוטי פוליאסטר בצמיגי רכב. משמש גם כציפוי על חומרים אחרים, כגון נייר, וניתן להפכו גם לסרטי צילום לקרני X.

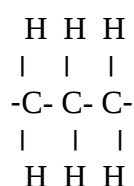
חומר ה-Polyethylene Terephthalate ניתן להזרקה, להזרקת תבנית לניפוח תבנית, או ציפוי בהזרקה (Extrusion Coated) - תהליך בו מתיכים פוליאסטר תרמופלסטי בעזרת Extruder ואז מפזרים אותו בשכבה דקה מעל חומר אחר).

Polyethylene

כיום, Polyethylene הוא החומר התרמופלסטי בעל מספר השימושים הרב ביותר. הוא משמש לייצור כלי בית, אריזות, שקיות אשפה, בקבוקי חלב, בקבוקים ומיכלים אחרים, יריעות בידוד בבניין, יריעות בחקלאות, בידוד חשמלי, צינורות ותעלות ועוד מאות שימושים אחרים. כל צורות ה-Polyethylene ניתנים להזרקה, הזרקת תבנית, ניפוח תבנית, ערגול (של שלושה או ארבעה גלילים ליצירת יריעות וסרטים) או יציקה סיבובית (Rotationally Cast) - תהליך בו אבקת שרף מוכנסת אל תוך תבנית מחוממת המסתובבת בכל המישורים, וגורם להתכה חלקית של השרף, שהזורם לכל פינות התבנית ומקבל את צורתה).

Polypropylene

המונומר של הפולי-פרופילן (PP) הוא פרופילן (Propylene), alkene כמו Ethylene (Ethane), המונומר של פוליאתילן. הקשר הכפול של מולקולת האתילן נשברת בעת הפלמור ושולחת אלקטרון בלתי מזווג לכל אחת ממולקולות הפחמן. פרופילן מגיב באותה הצורה בעת פלמורו ל-Polypropylene אך היות שיש רק שני אלקטרונים בלתי מזווגים וקיימים שלושה אטומי פחמן במולקולה, פונים האלקטרונים הבלתי מזווגים תמיד אל אטומי הפחמן הקיצוניים ונותנים לכל אחד מהם "קשר רופף", ("Dangling Bond"), שמוכן ליצור קשר קוולנטי מלא עם אלקטרונים בלתי מזווגים אחרים. היחידה שמתקבלת וחוזרת על עצמה ("Repeating Unit"), נראית כך:



Polypropylene חזק וגמיש יותר מפוליאתילן. לחומר זה תכונות עמידות בחום, בחומרים כימיים, בלחות והוא בעל יכולות ייצור. חומר זה ניתן להזרקה. משמש לייצור צעצועים, כלי בית, מזוודות, ריהוט, אריזה, בקבוקים ומיכלים, שפורפרות, סרטים, יריעות וחלקים נעים.

Polystyrene

החומר התרמופלסטי השלישי בכמויות הייצור שלו, אחרי פוליאתילן ופוליוויניל כלוריד, הוא הפוליסטירן (PS). בעל תכונות אופטיות, יציבות ממדית, התנגדות חשמלית וכימית, משמש לצביעה (כאשר הוא שקוף ולא מוקצף).

ניתן להשיגו בצורת גביש: Impact Polystyrene) HIP, (Medium Impact Polystyrene) MIP, High). משמש לאריזה, חלקים חשמליים, יריעות וסרטים, משחקים, ארונות כלים, דיפון פנימי של מקררים, קסטות שמע ווידאו, מכסים ומיכלים ועוד מגוון שימושים רחב. כאשר חומר זה מוקצף, הוא משמש לכוסות שתייה חד-פעמיות וכד'. בעל תכונות בידוד מעולות, משמש כמבודד במבנים. פוליסטירן ניתן להזרקה, להזרקת תבנית ולעיבוד בניפוח.

1.2. חומרים תרמוסטיים (Thermosetting)

כינוי זה ניתן לחומרים המתקשחים בחום ואינם ניתנים להיתוך נוסף ללא שינוי יסודי בתכונות החומר. התכונה קשורה בריאקציות ליצירת קשרי ההצלבה היוצרת מערכת תלת ממדית. חומרים השייכים למשפחה זו הם בין השאר, אוריאה ופנול. קשה לפרק את המבנה המורכב.

חומרים תרמוסטיים אופייניים

קבוצת החומרים הפלסטיים התרמוסטיים אינה שווה בגודלה לקבוצת החומרים התרמופלסטיים. לחומרים הפלסטיים התרמוסטיים תכונות עמידות טובות לחום ולחומרים כימיים, אי-מוליכות חשמלית, קשיות פנים ויציבות תרמית וממדית טובה. כדי להעניק לשרף תכונות מיוחדות מוסיפים לו חומרי מילוי.

פוליאוריתן (Polyurethane)

Polyurethane הוא החומר המיוצר ביותר, בעיקר כקצף. בצורתו הקצפית הוא למעשה חומר הבידוד השימושי ביותר. ניתן למצוא חומר זה בקירות בתים, במפעלי תעשייה, במקררים ובמקפיאים. כמו כן משתמשים בו הרבה כחומר ריפוד בבתים, במכוניות ובמזרנים.

שרפי Amino

כוללים את שרפי ה-Urea-Formaldehyde וה-Melamine-Formaldehyde. משמשים לדבקים, רבדים, ציפויים וקצפים. משמשים בתרכובות עיצוב כדי לייצר כלים סניטאריים, כפתורים, סכו"ם, התקני חיווט. משתמשים בשרפי ריבוד ליצירת ציפויי דלפקים, ציפויי שולחן, ריהוט ולוחות קיר. שרפי ההדבקה משמשים כדי לחבר את רבידי העץ, ריהוט, לוחות סיבית ורצפות. משתמשים בשרפי ציפוי על מנת לטפל בטקסטילים לעמידות לשומנים ועמידה כיווץ, וכן כתוספים להשהיית התלקחות לחומרים פלסטיים אחרים.

שרפי אפוקסי

בעלי התנגדות טובה להולכה חשמלית, טמפרטורה ועמידות כימית, בעלי התכווצות נמוכה והתנגדות טובה לנעיצה (Impact). משמש לציפויים וגימור.

שרפי פנול

אלה הם חומרים בעלי התנגדות להולכת חשמל, חום ועמידות כימית, קשיות פנים ויציבות תרמית וממדית טובה. כדי לתת תכונות מיוחדות מוסיפים לשרף חומרי מילוי. את שרפי הפנול מעצבים ביציקת תבנית. משמשים לייצור גופים לצידוד חשמלי ומפסקים, חלקים נעים, ידיות, חלקי מכשור, ידיות מכשור, גלגליות, גלילים וחלקי מיסבים אחרים.

פוליאסטר תרמוסטי

שרפים נוזליים שבדרך כלל מסופגים בסיבי זכוכית ונקראים פיברגלאס (Fiberglass). סיבים אלה חזקים וגמישים, משמשים בגופי מכוניות וסירות, מיכלים, כלים סניטאריים, לוחות מבנה וציוד שעשועים.

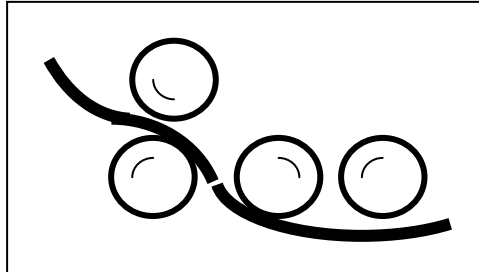
משרד המכרות האמריקאי (Bureau of Mines) במחקרו מס' 5971 (1964) מחלק את החומרים לפי הקבוצות.

טבלה 1: מיון חומרים לפי קבוצות

חומרים תרמופלסטיים	תרמוסטיים	שרפים מיוחדים	חומרי מילוי
אצטלים	אלקידים	אספלט	צלולוזה
אקריליים	אלליל	שרפים טבעיים (שללק, ליגנין, גומי)	מינרלים שונים
צלולוזה	אמינים	גומי טבעי וסינטטי	
פוליאטרים כלוריים	אפוקסים		
פלוואורוקרבונים	פורנים		
פוליאמידים (ניילון)	פנולים		
פוליקרבונטים	פוליאסטרים		
פוליאאתילנים	פוליאורטנים		
פולימתילנים			
פוליפרופילנים			
זהורית			
פוליסטירנים			
פולי וינילים			

1.3. תהליכי ייצור אופייניים

ערגול (Rolling)

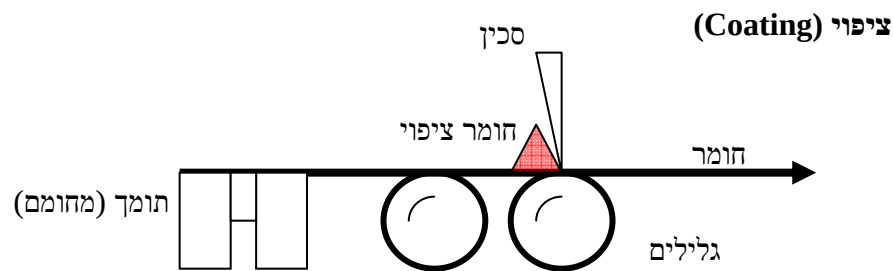


מתאים לחומרים תרמופלסטיים בלבד. לציפוי בדים, נייר, גלילים. החומר מרוכך, עובר דרך מספר מערכות גלילים בחימום של $120-150^{\circ}\text{C}$, עד לקבלת העובי הנדרש. החומר מקורר, מלופף ומוכן לעבודה. לעתים ישנם מספר מערגלים הנעים במהירויות שונות, לצורך החדרת מגמישים, צבעים, חומרי מילוי שונים. הסיכונים בעבודה בערגול הם:

- יצירת גזים ואדים כתוצאה מפירוק החומרים וקבלת מונומרים.
 - עבודה ליד מקורות חמים.
 - תפיסת אצבעות או חלקים אחרים בגלילים.
- כדי להתגבר על סיכונים אלה יש למגן את הגלילים, לאזור ולצנן את מקום העבודה.

ייציקות (Casting)

השימוש בייציקות ניתן להתבצע בחומרים תרמופלסטיים ותרמופלסטיים כאחד. יוצקים את שרפי החומר לתבנית. הפלמור מתבצע בתבנית כאשר מוסיפים לחומרים מגמישים, חומרי מילוי, פיגמנטים, זרזים או חומרים הגורמים לדעיכת קצב הריאקציה. הייציקות נעשות בצורה רציפה (במקרים של צנורות, שפופרות) ובצורה מנתית. פעולת האשפיה נעשית בטמפרטורות שונות בהתאם לחומרים ולצורות הסופיות המתבקשות. הציוד מכיל מיכל ערבוב ותבנית. בגמר הפעולה מפרקים את התבניות ומוציאים את המוצר. הסיכונים בעבודה הם בעיקר בשלבי הערבוב והייציקה. כתוצאה מקיום מסיסים שונים (פנול, בנזן וכו') יוצאים אדים לאווירת מקום העבודה. מאחר שהאדים רעילים ודליקים, יש לשמור על משטר סיכוני אש ורעילים בצורה הדוקה. יש לוודא ציוד מגן מתאים לעובדים, וכן לכלים ומערכות חשמל שלא יגרמו לניצוצות, הארכת מערכות ממתכת ומשטר אוורור מתאים.



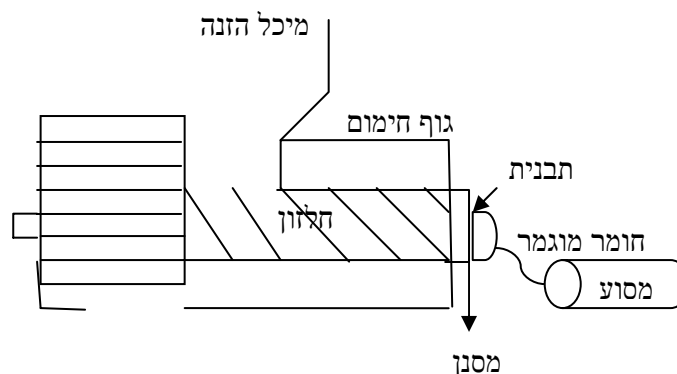
חומרים רבים, תרמוסטיים ותרמופלסטיים, משמשים לציפויים, בעיקר נייר, בד, מתכת, עץ, עור וגומי. השיטה לציפוי משתנה בהתאם לאופי המוצר, אולם בעיקרון, נעשה שימוש בעזרת מברשות, התזה, טבילה, ציפוי גלילי. לאחר מכן, בעזרת סכין, מצפים את המוצר. הסיכונים בעבודת הציפוי הם:

- יצירת גזים ואדים כתוצאה מפירוק החומרים וקבלת מונומרים.
- עבודה ליד מקורות חמים.
- תפיסת אצבעות או חלקים אחרים בגלילים.

להתגבר על סיכונים אלה יש למגן את הגלילים, לאוורר ולצנן את מקום העבודה.

משיכה (Extrusion)

שיטה זו רצופה ומקובלת ביותר בתעשייה הפלסטית. היא מוגבלת לחומרים תרמופלסטיים בלבד. המוצרים הם: מוטות, צינורות, שפופרות, ציפוי חוטים ופרופילים שונים. בשיטה ה"יבשה" טוחנים אבקה ודוחפים אותה קדימה דרך פתחי התבנית המתאימים. החומרים האופייניים בשימוש בשיטה זו הם שרפי אצטיל, אקריליים, צלולוזיים, פלואור, קרבונים, ניילון, פוליקרבונטים, פוליפרופילנים, פוליסטירנים ווינילים. יש צורך בשיטות מיוחדות בעבודה עם פלואורוקרבונים, פוליקרבונטים וניילון בגלל טמפרטורת העבודה הגבוהה הדרושה עבורן. בחומרים בעלי צמיגות נמוכה בטרם יאושפרו יש צורך בפיקוח מתמיד על קצב הכנסתם. בעזרת חילוץ, מזינים את החומרים לתבניות. בתבניות החומר מחומם, מקבל תכונות פלסטיות מתאימות ומוצא דרך התבנית.



2. הגדרות ומושגים

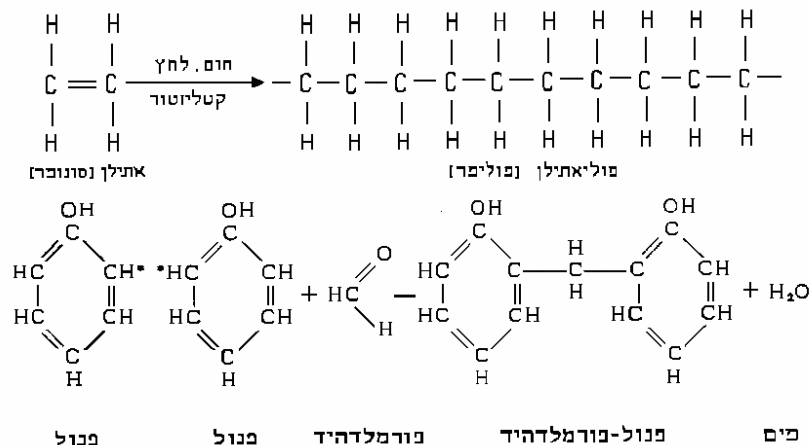
כדי להבין את תכונות החומרים בהם דנה חוברת זו, הוקדש פרק למושגים והגדרות בסיסיות לפלסטיקה וחומרים פולימריים.

2.1. רקע

כיום קיים מספר רב של משפחות פולימרים אך חשוב לציין כי מבין אלפי הפולימרים שעברו את שלב המעבדה קיימות בייצור מסחרי כ-60 משפחות של פולימרים. בכל משפחה קיימים תתי קבוצות רבות, סוגים בעלי שוני במבנה, בהרכב, בתוספות (כולל שריון) ובהתאמות. ככלל, הנתונים הקיימים הם בדרך כלל עבור ערכים ממוצעים, כאשר חשוב לזכור כי תכונות רבות תלויות בתנאי המדידה ובעיקר מושפעות מזמן (קצב) ומטמפרטורה.

2.2. שרשרת פולימרית

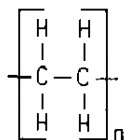
שרשרת פולימרית מיוצרת בתהליך המכונה פלמור. תהליך זה מתקיים בשתי דרכים: פלמור בחיבור או בעיבוי. תהליך יצירת שרשרת פולימרית מתחיל במונומר בעל קשר כפול שנפתח ויוצר שני קשרי חיבור חופשיים בפחמן.



את תהליך הפלמור יש להתניע בהספקת אנרגיה חיצונית, כגון חום, אור, לחץ או קטליזטור (זרז). בתהליך הפלמור, בדרך העיבוי נוצרת שרשרת פולימרית בהתחברות מולקולות מונומריות לא זהות זו עם זו. המולקולות יוצרות שרשרת פולימרית. כמובן שנוצר תוצר לוואי, בדרך כלל מים. תכונה נוספת הקיימת במשפחת החומרים הפולימריים היא היכולת ליצור מחומר מוצא אחד חומר פולימרי חדש, בהחלפת אחד ממרכיבי החוליה המונומרית של חומר המוצא. לדוגמה: ניתן להחליף

אחד או יותר מאטומי המימן במונומר מסוים באטומים או מולקולות אחרות וליצור חומר פולימרי חדש בעל תכונות שונות. ראה דוגמה בציור 1:

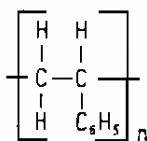
מונומר אתילן



פוליאתילן

ע"י החלפת מימן אחד
ב- C_6H_5 נוצר ה-

מונומר סטירן



פוליסטירן

ציור 1 : מעבר ממונומר אתילן למונומר סטירן

2.3. פולימריזציה - מגננון של תהליך

למעשה, קיימים מגננונים רבים לתהליך הפולימריזציה. ראינו כי מונומרים מגיבים בשני אופנים שונים: חיבור ועיבוי. מונחים אלה אמנם נכונים מבחינת התהליך הכימי, אך אינם מתייחסים לגורם העיקרי המעניין - קצב התגובה (קינטיקה). לכן מעדיפים להבחין בין שתי שיטות עיקריות לפלמור: פלמור שרשרתי ופלמור בשלבים.

פלמור שרשרתי מייצג בעיקר את תגובות החיבור והוא מאופיין על ידי המרכיבים הבאים:

1. בשלב התחלתי נוצרות שרשרות ארוכות.
2. מונומרים מתחברים לשרשרות גדולות ונעלמים באופן שוטף במהלך התגובה.
3. אין הפרשות של מולקולות קטנות.
4. מגיעים למשקלים מולקולריים גבוהים ביותר: $2 \times 10^6 \rightarrow 10^5$
5. זמן הפולימריזציה אינו מעלה את המשקל המולקולרי, אלא את דרגת ההיפוך. לעומת זאת, הקינטיקה של הפלמור בשלבים שונה, וזאת על פי הצעדים הבאים:
1. בשלב ההתחלתי נוצרים דימרים, טרימרים, טטרמרים (כלומר, זוגות של קבוצות פונקציונליות נוגדות המגיבות זו עם זו) והגידול מתבצע בשלבים.
2. המונומרים נעלמים בשלבים מוקדמים ביותר.
3. לרוב ישנה הפרשה של מולקולה קטנה.
4. משקל מולקולרי נמוך עד בינוני: עד כ-50,000.
5. זמן הפולימריזציה מעלה את המשקל המולקולרי ואת ההיפוך.

לפלמור בשלבים שייכות רוב תגובות העיבוי, אך גם מספר תגובות המבוססות על פתיחת טבעות ואפילו מקרים של תגובות חיבור (הדוגמה הבולטת היא של יצירת פוליאוריתאן מדו איזוציאנט ודו אלכוהול). כיוון שאחד האינדיקטורים הרגישים לנוכחות שרשרת ארוכה הוא עליית הצמיגות, הרי שבמקרה של פלמור בשלבים הצמיגות של המערכת עולה לאט ומגיעה לערכים גבוהים רק לקראת סיום התגובה, ואילו בפלמור שרשרתי מגיעים כבר בשלב מוקדם לצמיגות גבוהה, כאשר קיימת תערובת או תמיסה של שרשרת ארוכה עם מונומרים שטרם התפלמרו.

2.4. המבנה המרחבי

מבחינה מרחבית נוהגים לסווג שלוש צורות: שרשרת ישרה, שרשרת מסועפת ושרשרת מצולבת (תלת-ממדית). השרשרת הישרה (ליניארית) פשוט אינה מכילה הסתעפויות או התחברויות כימיות עם שרשרות שכנות. השרשרת המסועפת (Branched) מכילה תת-שרשרות צדדיות המתקבלות על ידי מנגנון המעבר. מרבית ההסתעפויות קצרות, אך די בהן כדי להוריד את דרגת הגבישיות בפולימרים בגלל הפרעה סטרית (תהודה במולקולה). כאשר קיימות הסתעפויות ארוכות יותר, הן משפיעות גם על תכונות הזרימה והעיבוד (הורדת הצמיגות ושיפור תנאי העיבוד בהיתוך או בתמיסה), אך לעומת זאת, שרשרת עם הסתעפויות ארוכות מאוד תיצור חומר בעל תכונת צמיגות גבוהה כתוצאה מהשתלבויות יתר בין שרשרות שכנות.

בשרשרת מצולבת (Cross linked) מדובר בקשרים ראשוניים בין השרשרות שמביאות למבנה שריגי. עם הגדלת הצילוב הופכת השרשרת לתרמוסטית, מפני שהיא מאבדת את יכולת התנועה וההמסה. הצילוב ממשי, אין יכולת המסה, אם כי ניתן לגרום לתפיחת הפולימר בעזרת ממיסים. זרימה תרמופלסטית קיימת במבנה שרשרת וגם הקשרים בין האטומים מתרופפים בתוך השרשרת. כאשר הטמפרטורה עולה ומגיעה לערך קריטי, הרסני לחומר, יחול ניתוק בין השרשרות ובין האטומים. לפיכך, בטמפרטורה גבוהה שרשרת מצולבת עמידה יותר משרשרת מסועפת ושרשרת מסועפת עמידה יותר משרשרת ישרה.



ציור 2: מבנה מרחבי

2.5. משקלים מולקולריים ופילוגם

המשקל המולקולרי הגבוה הוא פרמטר חשוב ביותר של המקרו-מולקולות. יש לזכור כי בדרך כלל, אין מקבלים בייצור התעשייתי שרשרות בעלות אורך אחיד. במציאות פוגשים שרשרות בעלות אורכים שונים. לכן אפשר רק להתייחס למשקל מולקולרי ממוצע מצד אחד ולדרגת רוחב פילוג מצד שני, על מנת לאפיין את הפולימר. מבחינה זו שונה תחום המקרו-מולקולות מהמושג המקובל של משקל מולקולרי קבוע ואחיד, המגדיר כל תרכובת במדע הכימיה. הבעיה הינה הגדרת צורת המיצוע, שכן קיימות מספר שיטות בסטטיסטיקה ובכל אחת נקבל ממוצע אחר. אם נסתכל על שרשרת פולימר, הרי מספר יחידות המבנה (מרים) n מגדיר את אורך השרשרת. לנתון זה נקרא DP – דרגת הפלמור (Degree of Polymerization). אם נרצה לבטא בעזרת משקל מולקולרי, יש צורך לכפול את DP במשקל המולקולרי של יחידת מר. מבין השיטות המיצוע מקובל ביותר לדון על ממוצע מספרי:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

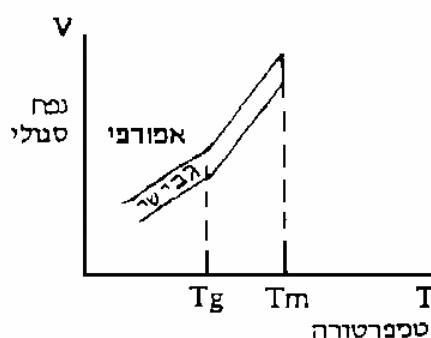
ואילו ממוצע משקלי:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

כאשר היחס: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ יכול להיות אומדן לרוחב הפילוג, ויחס קטן נחשב לפילוג צר יחסית.

2.6. מעברים

כדי להבין את התנהגות הפולימרים יש להכיר את המושג "טמפרטורת מעבר", המאפיינת מעברים בין פאזות ובין מצבים שונים. כאשר מדובר במעבר ראשוני, בין פאזה מוצקת גבישית ובין פאזה נוזלית אמורפית (הפולימרים אינם מתקיימים בפאזה הגזית), אנו פוגשים את טמפרטורת ההיתוך T_m . כאן אכן חלים שינויים ממשיים בתכונות תרמודינמיות ראשוניות (אנטלפיה, נפח סגולי) כמו במקרה של מולקולות קטנות. ההבדל העיקרי הוא כי אין כאן נקודת מעבר חדה, אלא תחום טמפרטורות הקשור בדרגות גבישיות שונות (נושא הגבישיות יורחב בהמשך), וכן בפילוג של משקלים מולקולריים. למעשה, T_m מגדירה את היעלמות הפאזה הגבישית, וזוהי הטמפרטורה הגבוהה ביותר במערכת בה נעלמים שרידי הגבישונים. טמפרטורה זו עולה עם עליית המשקל המולקולרי, ריכוז וגודל הגבישונים. טמפרטורה זו מושפעת בעיקר מקשיחות המבנה הכימי בשרשרת, נוכחות כוחות בין-מולקולריים חזקים וקבוצות צדדיות מגושמות. חשוב לציין כי לפולימרים אמורפיים אין מעבר פאזה ראשוני ולכן אין להם טמפרטורת היתוך (T_m). הם מתרככים בחום ומוקפאים כמו זכוכית, בטמפרטורה נמוכה. בפאזה האמורפית, לעומת זאת, קיימת טמפרטורת מעבר משנית חשובה ביותר הנקראת T_g (Glass transition temperature). טמפרטורה זו נקראת משנית כיוון שחל בה שינוי מדרגה בתכונות תרמודינמיות משניות (מקדם ההתפשטות התרמית או חום סגולי) המייצגות נגזרות של התכונות הראשוניות ביחס לטמפרטורה. מכאן, שהשינוי הבולט הוא בשיפוע של המשתנה עם הטמפרטורה, כפי שנראה בציור 3:

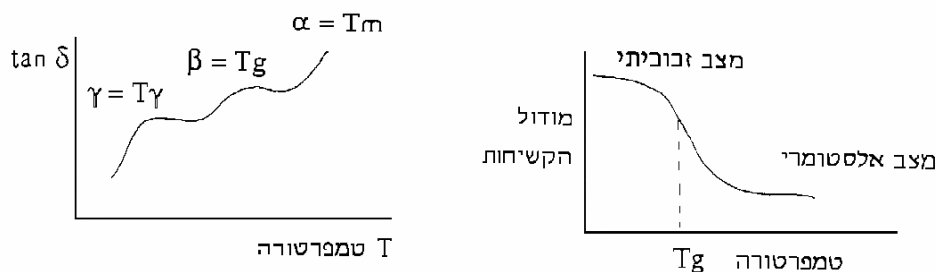


ציור 3: גרף טמפרטורת מעבר

בפולימר האמורפי חל מעבר T_g , בו השיפוע של הנפח הסגולי משתנה באופן חד משמעי עם עליית הטמפרטורה. מקדם ההתפשטות התרמית α , כלומר, השיפוע יראה קפיצה במעבר זה:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

גם בפולימר הגבישי נראה מעבר באותה טמפרטורה, המתייחסת לנוכחות הפאזה האמורפית בה קיים מצב של גבישיות למחצה ותמיד קיימים אזורים אמורפיים. אולם בחומר גבישי הנפח הסגולי יהיה תמיד נמוך מאשר באמורפי, תודות למבנה הקומפקטי המעלה את הצפיפות הקיימת גם בטמפרטורת מעבר ראשונית (T_m) ובה שינוי חד בנפח. יש לציין, כי מרבית התכונות הפיסיקליות משתנות בתחום ה- T_g , כאשר הבולטות הן התכונות הדינמיות. חל כאן בעיקר מעבר בין שני מצבים דינמיים בתוך הפאזה האמורפית: מעבר בין מצב "זכוכיתי", בו הניידות של חלק השרשרת מוקפאת (נפח חופשי מוקפא), ובין מצב "אלסטומרי" בעל ניידות, ההולכת ומתגברת עם עליית הטמפרטורה (עולה הנפח החופשי וכן יורדת הצמיגות). אגב, הנפח החופשי מאופיין על ידי ההפרש בין הנפח בפאזה הנוזלית ובין ערכה המחושב באפס המוחלט. נהוג להגדיר את המעבר כאשר נשאר נפח חופשי מוקפא (אין כאן התמצקות, אלא מצב של נוזל מוקפא) בשיעור של כ- 2.5%. מכאן גם חשיבות קצב הבדיקה והתדירות, המראים בעליל כי המעבר הוא דינמי ומאפיין מצב של רגיעה. למען הדיוק, רצוי לעבד בקצב איטי ביותר של שינוי טמפרטורה. ערכי T_g עולים עם עליית מהירות הבדיקה. למעשה, ניתן לראות עוד כמה טמפרטורות מעבר מעל ומתחת ל- T_g בניסוי דינמי מדויק בתחום רחב של טמפרטורות כמתואר בציור 4. העליונה תהיה (בפולימר גבישי למחצה) T_m ולאחריה T_g , אך גם T_y מראה שחרור דרגות חופש או ניידות בטמפרטורה נמוכה יותר. נראה כי טמפרטורות המעבר השונות משפיעות באופן מכריע על התנהגות הפולימרים. סביב T_g משתנים באופן דרסטי מודול הקשיחות, מקדמי דיפוזיה, צמיגות, מקדם שבירת אור ועוד.



ציור 4: תחום טמפרטורת מעבר

נהוג לאפיין צמיגות התך של כל פולימר ב- T_g . מעל T_m קיים מצב של נוזל אמורפי ומתחתיו מוצק גבישי למחצה. בפאזה האמורפית קיימת מוביליות רבה, המתבטאת בהתנהגות אלסטומרית: גמישות רכה

ויכולת לקבל דפורמציה גבוהה. מתחת ל-Tg מתנהגים רוב הפולימרים כמוצק קשיח ולעתים קרובות גם שבר, בדומה לזכוכית. כושר הדפורמציה יורד באופן דרסטי ואיתו הכושר לספיגת מכות וזעזועים (חוזק הנגיפה). לכן, כאשר קיימת טמפרטורת Tg נמוכה (ביחס לטמפרטורת החדר 25°C) יתנהג הפולימר כחומר דמוי גומי או עור והוא יהיה בעל רמת צפידה גבוהה. פולימרים רבים אחרים מצטיינים בערכי Tg גבוהים יחסית (פוליסטירן, פוליקרבונט ואחרים) ועקרונית יתנהגו בתנאי טמפרטורת חדר כגופים בעלי מודול קשיחות גבוה, התארכות נמוכה ונטייה לשבר פריך. אולם קיימים יוצאי דופן, כמו הפוליקרבונט, שהם צפידים (גוף צפיד - גוף שאינו משנה את צורתו בזמן תנועה) ביותר למרות קיום טמפרטורת מעבר Tg גבוהה - 150°C . לרוב הפלסטומרים ההנדסיים רצוי Tg גבוה (מעל 100°C), ואילו לאלסטומרים (גומי סינטטי) רצוי קיום של Tg מתחת ל- 50°C . קיימות אפשרויות לשנות את טמפרטורת Tg על ידי ריכוך חיצוני או על ידי קופילמור עם מונומרים אחרים שישפיעו בכיוון זה.

2.7. גבישיות

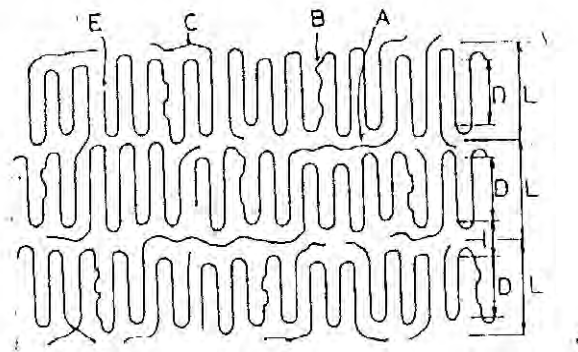
המורפולוגיה עוסקת במבנה המצב המוצק. קיימת אינדיקציה ברורה לפיה עקרונית, מסוגלים מרבית הפולימרים להתגבש, דהיינו ליצור מבנה מרחבי מסודר. אולם קיים שוני מוחשי בין ההתגבשות של שרשרות ארוכות לבין המקובל בתרכובות אורגניות או אנ-אורגניות בעלות משקל מולקולרי נמוך. בפולימרים אי אפשר להגיע למבנה גבישי בלעדי, כי תמיד קיימים אזורים חסרי גבישיות - אמורפיים. מכאן המונחים גבישי למחצה (סמי-קריסטלי), או אפיון לפי דרגת גבישיות, המוגדרת על ידי אחוז הפאזה הגבישית במאסה הכללית. כאשר מבנה בחומר מצולם בשיטת הדיפרקציה (התפשטות של קרני קול או אור) של קרני רנטגן, מקבלים הוכחה שקיים מבנה גבישי מסודר. השרשרות הארוכות יוצרות מבנה מיקרוסקופי שבו באזורים מסוימים קיים סדר ואילו באחרים אין, ראה ציור 5. כלומר, השרשרות הארוכות עוברות בתוך פאזות גבישיות (A) ואמורפיות (B) לסירוגין. זהו המודל הגבישי הנחשב כיום למיושן.

A - האזור הגבישי
B - האזור האמורפי



ציור 5: המבנה הגבישי

המודל החדש מדבר על קיום המבנה של שרשרת מקופלת. בהתבוננות במיקרוסקופ אלקטרוני מתגלה מבנה של שכבות (למלות) בצורת פירמידות, כאשר ציר האורך של השרשרת נמצא בניצב לפני הלמלות, בעלות עובי של כ-100 אנגסטרם (1 אנגסטרם שווה ל- 10^{-8} ס"מ).



- A - קווי קישור בין למלות
- B - גבול בין שני בלוקים
- C - קצה שרשרת (אמורפי)
- D - עובי השכבה הגבישית בלמלה
- E - חלל עקב קצה שרשרת
- L - עובי הלמלה

ציור 6: המבנה הגבישי, מודל השרשרת המתקפלת

כדאי לציין כי לנוכחות הגבישית השפעה מכרעת לגבי מספר תכונות כימיות ופיסיקליות. בדרך כלל עם עליית הגבישיות עולה ההתנגדות לכימיקלים וממיסים הגורמים בלייה בטבע. למעשה, קשה להמיס פולימר גבישי בממים מתאים, אלא בטמפרטורה המתקרבת לתחום ההיתוך. מבחינה מכנית מעלה הגבישיות את הקשיחות והחוזק, מה שמתבטא לרוב בעליית המודול וחוזק הכניעה, עם ירידה בהתארכות ובחוזק הנגיפה. גם התכונות האופטימיות מושפעות, כי השקיפות יורדת בנוכחות הגבישונים. הגבישיות רצויה ביותר לשימושים הנדסיים ולסיבים. נוהגים להוסיף הכוונה על ידי מתיחה והקפאת המבנה החדש (אוריינטציה).

3. תכונות פיסיקליות ותרמיות

ראולוגיה הוא מדע המטפל בקשר בין כוחות ומאמצים לבין דפורמציות (מעוותים) בגופים. הקשר בין

הכוח למאמץ מובא בנוסחה הבאה: $\sigma = \frac{F}{A}$, כאשר F = כוח, A = שטח, σ = מאמץ. הקשר בין

המאמץ למעוות מובא בנוסחה הבאה: $\sigma = E \cdot \epsilon$ כאשר: ϵ = מעוות יחסי, E = מודול האלסטיות,

σ = מאמץ. אי לכך עוסק בין היתר בתכונות הזרימה של פולימרים בתמיסה, בהתך ובתגובות של

מצב המוצק. תחילה אתייחס לבעיית הזרימה של הפולימרים. נושא זה חשוב מבחינה מעשית, כיוון

שבעת העיצוב והעיבוד של פולימרים חייבים לעבור שלב זה. שרשרות ארוכות (כאשר אינן

מצולבות) עשויות להחליק ולזרום כמו כל נוזל אחר כשהן נמצאות בתמיסה או במצב המאפשר תנועה

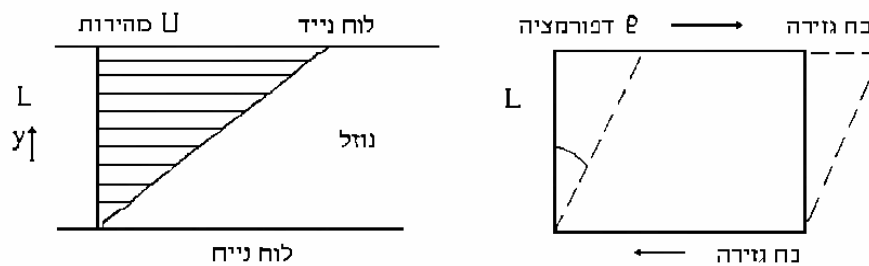
(מעל T_g במקרה של פולימר אמורפי, ומעל T_m בפולימר גבישי). קיימים כמה הבדלים בולטים

הנובעים מהצמיגות הגבוהה של הפולימרים ומאופי הזרימה המכונה "לא-ניוטונית". לשם כך נגדיר

את חוק ניוטון בו מופיע מקדם הצמיגות η . הזרימה היא דפורמציה בלתי הפיכה של גוף הנובעת מכוחות גזירה המשנים את הצורה והמיקום של חלקיקי החומר:

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

τ מייצג את מאמץ הגזירה (כוח גזירה ליחידת שטח) המופעל על הנוזל, ו- $\dot{\gamma}$ את קצב הגזירה (שינוי המהירות עם המרחק) המבטא את קצב הדפורמציה.

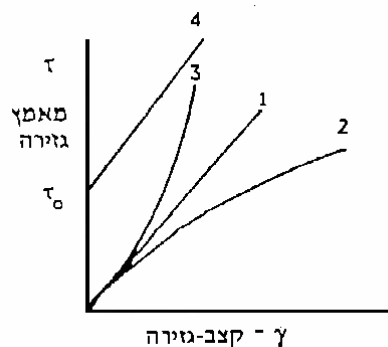


ציור 7: אופן הגדרת צמיגות

מבחינה פיסיקלית מוגדרת יחידת הצמיגות בתור הכוח הנדרש כדי לגרום לתנועת נוזל הנמצא בין שני לוחות מוצקים, האחד נע עם הנוזל והשני נמצא במנוחה, כאשר כל המשתנים (מרחק בין הלוחות, שטח החתך, מהירות) הם בגודל יחידתי. רק בנוזלים "פשוטים" פוגשים את המושג של צמיגות קבועה התלויה בטמפרטורה בלבד. התלות בטמפרטורה מתוארת לרוב על ידי משוואת ארניוס:

$$\eta = A \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right)$$

המשוואה מראה ירידה אקספוננציאלית של צמיגות עם עליית הטמפרטורה. ΔE מתאר אנרגיית שפעול (אנרגייה הגורמת לפעילות) לזרימה (ככל ש- $E\Delta$ גדל, תגדל הרגישות עם שינוי הטמפרטורה). בפולימרים, התברר כי הצמיגות אינה קבועה והיא משתנה עם תנאי הפעולה. לכן נוהגים לקרוא לנוזלים אלה "בלתי ניוטונים". אם נשרטט באופן גרפי את הקשר בין מאמץ וקצב הגזירה, ניווכח כי כנגד הקו הישר המייצג נוזל ניוטוני (1), קיימות מספר עקומות (2, 3, 4), המתארות משפחות נוזלים בלתי ניוטונים. בקו הישר המתאר את הנוזל הניוטוני הצמיגות מיוצגת על ידי השיפוע. בעקומה 2 הצמיגות הולכת ויורדת עם גידול קצב הגזירה. כך מתנהג נוזל פסאודופלסטי (פסאודופלסטי - הצמיגות קטנה ככל שמאמץ הגזירה קטן) ולמעשה רוב ההיתכים והתמיסות של הפולימרים משתייכים לקבוצה זו (Shear thinning). עקומה 3 מתארת נוזל דילטנטי, בו הצמיגות תגדל עם עליית קצב הגזירה (נוזל דילטנטי - חומר שהצמיגות שלו עולה ככל ששיעור מאמץ הגזירה עולה). עקומה 4 מתארת למעשה על ידי קו ישר המייצג את "נוזל בינגהם" (Bingham) – חומר ויסקואלסטי המתנהג כגוף קשה בלחץ נמוך אך זורם כנוזל ויסקוזי בלחץ גבוה, בדומה למשחת שיניים). בדרך כלל ההתייחסות היא ל"צמיגות מדומה". הצמיגות המדומה תיראה בעקומה הבאה:



ציור 8: קשר בין מאמץ גזירה לקצב גזירה

לסיכום, הצמיגות של היתך הפולימר תלויה בעיקר בתנאי הגזירה, במשקל המולקולרי וכן בטמפרטורה. אם לנוזל ניוטוני הנחנו תלות בטמפרטורה לפי משוואת ארניוס, הרי שלגבי התכי פולימרים משוואה זו מתאימה רק בטמפרטורות הגבוהות, כ- 100°C מעל לטמפרטורת המעבר הזכוכית - T_g . באזור הביניים נוהגים להשתמש במשוואה כללית הנקראת WLF. התנהגות הצמיגות סבוכה, אך למרות זאת עדיין מתייחסים לצמיגות כאל הנתון העיקרי המאפיין את מנגנון הזרימה. לשם כך יש צורך לבחור את הערך הנכון, רצוי בתחום תנאי גזירה נמוכה.

בתעשייה נכנס לשימוש מד זרימת ההיתך - MFI, המייצג כמעט בלעדי לסיווג פולימרים שונים. מד זה מייצג "נוזילות" (הפוך לצמיגות) במאמץ גזירה מוגדר, ולכן הוא תלוי בתנאי הגזירה. זהו אמצעי פשוט ומהיר לביקורת טיב לשם אחידות בייצור. השילוב של התנהגות דמוית נוזל ומוצק מכונה ויסקואלסטיות. ניתן להבחין בחמישה אזורים ויסקואלסטיים, וזאת כאשר מחממים פולימר ובודקים שינוי מודול ההרפיה עם הזמן או הטמפרטורה.



ציור 9: מודול ההרפיה

בפולימר מצולב קיימים רק שלושת האזורים הראשונים (הקו המרוסק בציור). אחד המאפיינים המייחדים את ההתנהגות הויסקואלסטית הוא נתון המורכב מהיחס בין זמן ההרפיה (עיכוב) - λ ובין זמן הפעולה - t . יחס זה נקרא "מספר דבורה".

$$De = \lambda t$$

לפולימרים בעלי משקל מולקולרי גבוה יהיה מספר דבורה גבוה, אך בזמן ארוך יורד הפרמטר הזה. תחום נוסף בריאולוגיה עוסק במאמצים או דפורמציות מתנוודדים (מחזוריים) ונותן מושג על תכונות דינמיות. כאן נכנס משתנה נוסף והוא התדירות (ω). אפשר לעתים להעתיק מתחום התדירות לתחום הזמן, ואם מצרפים השפעות זמן וטמפרטורה מקבלים הערכה של תכונות בתחום רחב של משתנים. לרוב עוסקים במאמץ או דפורמציה המתנוודדים באופן מחזורי, למשל בצורה סינוסואידלית.

$$S(t) = S_0 \sin(\omega t) \quad \text{מאמץ מחזורי} = S(t)$$

התגובה, בצורת עיבור מחזורי $\gamma(t)$, יכולה להיות מוזזת בתחום של $0^\circ < \phi < 90^\circ$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t + \phi)$$

כאשר הפאזה הינה אפס הדבר מציין התנהגות של מוצק אלסטי. פאזה של 90° מציינת התנהגות של נוזל ויסקוזי. נוח לבטא את ההתנהגות הדינמית במישור מורכב על ידי צירוף רכיבים ממשיים ודמיוניים.

$$\frac{S(t)}{\gamma(t)} = G(t) = G' + iG''$$

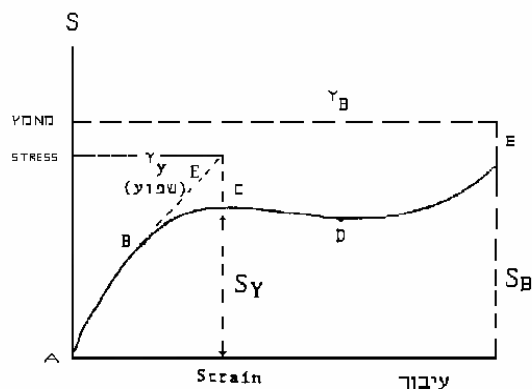
כאן מתקבל מודול מורכב $G(t)$ הבנוי מצירוף של אלמנט ממשי G' , המסמל את התגובה האלסטית האוצרת את האנרגיה Storage Modulus ואלמנט מדומה G'' המסמל אנרגיה מבזבזת Loss Modulus. ליחס ביניהם נקרא פקטור ההפסד המכני (Loss Factor):

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta)$$

$\tan(\delta)$ משמש בין היתר לאפיון מעברים תרמיים והרפיות. המשתנה G' משתנה עם התדירות בצורה דומה, אך הפוכה למודול עם הזמן, וגם כאן לאתר חמישה או שלושה מצבים ויסקואלסטיים.

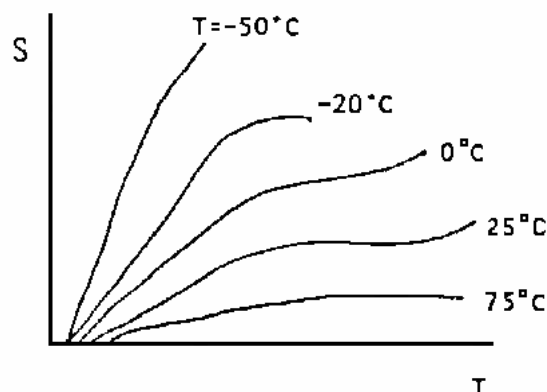
4. תכונות מכניות של פולימרים

קיימת הבחנה בין שני סוגי תכונות כאלה: אלו הנמדדות בזמנים קצרים ואלו הנמדדות בזמנים ארוכים. מבין התכונות הנמדדות בזמנים קצרים מאמץ עיבור, במצב מתיחה או לחיצה או כפיפה, הינו הבולט ביותר. במדידה זו מתקבלים מספר פרמטרים חיוניים ביותר: חוזק - מתיחה בשבר (SB), התארכות מקסימלית (γ_B), מודל הקשיחות (E - מודול האלסטיות), מאמץ (Sy), התארכות בכניעה (γ_y) וכן אנרגיית השבר (מקביל לצפידות Toughness). בציור 10 מתוארת עקומה אופיינית ליחסי מאמץ – עיבור במתיחה (בקצב קבוע): בין A לבין B קיים יחס הדוק למוצק אלסטי ואכן, השיפוע הראשוני נותן את גודלו של מודול הקשיחות E. ככל שהגוף קשיח יותר - המודול שלו יהיה גדול יותר, כלומר, לאותו מאמץ תהיה התארכות קטנה יותר.



ציור 10: עקומה אופיינית ליחסי מאמץ - עיבור מתיחה

מובן שכל חומר מראה תגובה שונה וכאמור יש להתחשב בהשפעת הקצב והטמפרטורה. בציור 11 מתואר באופן סכמטי יחסי מאמץ עיבור בטמפרטורות שונות. ניתן לראות, כי עם עליית הטמפרטורה, עולה ההתארכות - ויורדים חוזק המתיחה והמודול. הגוף הופך בהדרגה מקשיח ופריך לרך ומשיך.

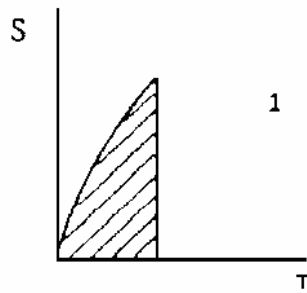


ציור 11: חוזק המתיחה כפונקציה של התארכות ותלות בטמפרטורה

הגדרת סוגי חומרים אופייניים

א. חומר קשיח ופריך (שביר)

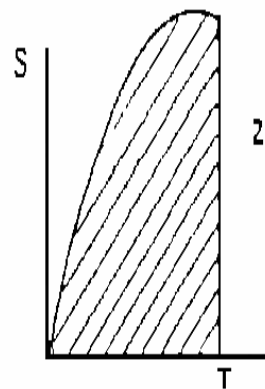
המאפיינים: מודול גבוה, התארכות נמוכה, שבר לפני שמגיעים לכניעה, שטח קטן מתחת לעקומה המאפיין צפיפות נמוכה. פולימר אופייני המגיב כך הוא פוליסטירן (ללא מודיפיקציה) ומרבית התרמוסטיים ללא שריון. השבירות היא תוצאה מהתארכות נמוכה עד לשבר (לרוב פחות מ- 2-5%)



ציור 12: חומר קשיח ופריך

ב. חומר קשיח וחזק

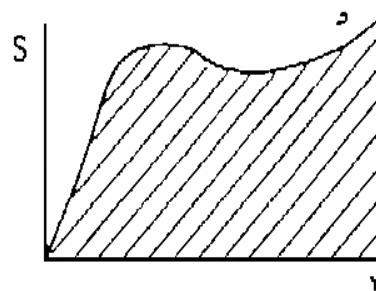
כאן מקבלים מודול וחוזק מתיחות גבוהים, עם התארכות בינונית מעבר למאמץ הכניעה. לדוגמה PVC קשיח.



ציור 13: חומר קשיח וחזק

ג. חומר קשיח וצפיד

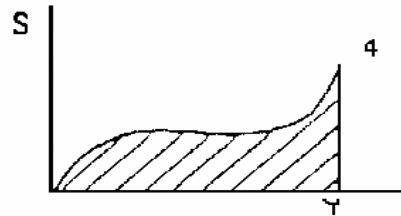
גוף זה מצטיין במודול גבוה, התארכות וחוזק סבירים ואנרגיית שבר גבוהה. בולטים בהתנהגות זו פולימרים הנדסיים שונים, כמו ניילון או פוליקרבונט.



ציור 14: חומר קשיח וצפיד

ד. חומר רך וצפיד

מודול נמוך יחסית, אך התארכות ואנרגיית שבר גבוהים. חומרים המשתייכים לקבוצה זו הם פוליאטילן או PVC מרוכך.



ציור 15: חומר רך וצפיד

גורם נוסף המשפיע על התכונות המכניות היא נוכחות האוריינטציה בשרשרות הפולימר. במקרה של סיבים נהוג למתוח מראש, לקבלת דרגת אוריינטציה גבוהה בכיוון הצירי. ביריעות וכן בגופים המתקבלים בשיחול או הזרקה מתקבלת לעתים קרובות אוריינטציה בכיוון הזרימה (כיוון המכונה). הדבר מתבטא בעליית חוזק המתיחה. בגופים דו-ממדיים אין הדבר רצוי, כי נוצרת אי-סימטריות בתכונות. תופעה דומה קיימת בגופים משוריינים (עם סיבים ארוכים), כאשר הכיווניות שייכת כאן לפאזה סיבית. ניתן להתגבר על זאת באמצעות שימוש בבד או בפיזור אקראי של הסיבים.

הרגישות לטמפרטורה ניכרת בחומרים התרמופלסטיים, אך פחות בתחום החומרים התרמוסטטיים. לכן, כדי לשמור על חוזק וקשיחות בטמפרטורה רחב יותר בחומרים התרמופלסטיים, יש לעבור למבנים קשיחים יותר, העלאת הגבישיות או צילוב חלקי של הפולימר. זהו התחום של הפולימרים הייחודיים הנקראים חומרים פלסטיים הנדסיים (Engineering Plastics). מרבית הפולימרים מראים חוזק מתיחה נמוך (יחסית למתכות) בתחום שבין 100 ל-1,000 ק"ג/סמ"ר. ניתן להגדיל את החוזק על ידי שריון. לאפוקסי משורייין בסיבי זכוכית ניתן להגיע לחוזק מתיחה של 2,000 ק"ג/סמ"ר, לעומת פלדה, לה חוזק מתיחה של 4,000 ק"ג/סמ"ר, אך אם נחלק את חוזק המתיחה במשקל הסגולי נקבל חוזק מתיחה סגולי (ליחידת משקל) גבוה יותר בחומרים פלסטיים בגלל צפיפותם הנמוכה: 1,000 באפוקסי משורייין לעומת 520 בפלדה. החתירה כיום היא לפולימרים הנדסיים בעלי חוזק מתיחה גבוה יותר גם ללא שריון. מאידך, הפולימרים המשוריינים, המכונים חומרים מרוכבים, מצטיינים בחוזק וקשיחות גבוהים. תכונה נוספת הינה חוזק הכניעה. חומרים פריכים נשברים לפני שמגיעים למאמץ כניעה, ואילו בחומרים משיכים קיימת דפורמציה פלסטית עד למאמץ השבר.

התארכות של פולימרים שונים נמצאת בתחום רחב ביותר, פחות מ-1% לחומרים תרמוסטטיים משוריינים ועד ל-500% לפוליאולפינים ובסביבות ה-1,000% לאלסטומרים. ההתארכות עצמה היא קנה מידה לגמישות הפולימר והיא קשורה בין היתר במשקל המולקולרי (עולה איתו). עם התבלות החומר יורדת ההתארכות באופן בולט. לכן, ההתארכות בשבר במתיחה משמשת לעתים קריטריון לכושר עמידות סביבתית. עקרונית, חשוב ביותר להתאים את אופי המדידה למצב בו נמצא הגוף בפעולה, מתיחה, כפיפה

ולחיצה. אף כי מרביתם כאמור לבדוק את תגובת הגוף למאמצי מתיחה, לעתים רצוי גם לבדוק את תגובת הגוף למאמצי גזירה (פיתול). קיימת גם בדיקה ישירה של חוזק הקריעה, בעיקר לגבי יריעות דקות, בדומה למקובל בתעשיית הנייר. מאחר שמדובר בשימוש לזמן ארוך, נוהגים לחשב את יריעת ערכי המאמץ המותר S עם הזמן, כאשר עורכים אקסטרפולציה ממדידות בתחום של 1,000 עד 10,000 שעות עד לתקופה של כ-50 שנה. יש קושי רב באקסטרפולציה, שלא תמיד תהיה ליניארית. את המידע מקבלים משבר בתנאי זחילה. מובן שיש כאן סיכון מסוים, אך אין מנוס מהערכת התקדמות הירידה, תוך שימוש במקדם ביטחון מתאים.

4.1. חוזק הנגיפה

תכונה זו חשובה ביותר לקביעת הקיים של גופים פולימרים, שיכולים להיפגע ממכות או מנפילה וקשורה לצפיפות החומר. חוזק הנגיפה נותן מושג על צפיפות, אך שיטת המדידה היא ארביטררית ומושפעת מגורמים רבים. מובן שגם כאן, כמו במקרה של מתיחה, יש חשיבות לכיוונויות ולדרגת הגבישיות. עם עליית שיעור הגבישיות, וכן עם עליית גודל הגבישונים, חלה ירידה בצפיפות החומר. לעומת זאת, עליית המשקל המולקולרי מעלה את חוזק הנגיפה.

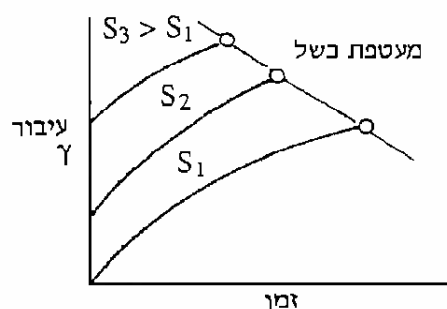
4.2. קשייות, שחיקה וחיכוך

קשייות היא תכונה המבטאת את התנגדות פני הגוף לחדירת כדור פלדה או יהלום המצוי תחת עומס סטנדרטי בזמן מוקצב. לעתים בודקים קושי על ידי שריטת הפנים במחט סטנדרטית. בפולימרים קשיחים קיים קשר ברור בין דרגת הקושי ובין מודול האלסטיות. שיטות המדידה הן רבות ואין תמיד התאמה טובה בין התוצאות. השימושית ביותר היא שיטת בריןל, בה מגדירים קושי על ידי היחס בין הכוח המופעל (בק"ג) ובין שיטת החדירה (ממ"ר). לרוב החומרים הפלסטיים ערכי בריןל בתחום 5 עד 50 כנגד 650 לפלדה. השחיקה הינה תכונה הנמדדת על ידי הפחתת משקל הגוף לאחר שפשוף כנגד גופי חיכוך מסתובבים, כמו בשיטת TABER. השחיקה שונה לגופים רכים או קשים ועולה עם עליית מקדם החיכוך. עקרונית, אפשר למצוא מתאמים בין קושי והתנגדות לשחיקה עבור פולימרים משיכים או פריכים, אף כאשר למשיכים יש התנגדות גבוהה יותר לשחיקה. מקדם החיכוך מאפיין התנגדות לתנועה בין שני שטחים ומוגדר כיחס בין הכוח המשיקי (טנגנציאלי) ובין הכוח הניצב (הנורמלי), כאשר גוף אחד נע כנגד גוף שני. כאן יש להבחין בין חיכוך כנגד גוף זר ובין חיכוך כנגד חומר זהה. קיים מקדם חיכוך סטטי ודינמי. עקרונית, מעוניינים במקדם חיכוך נמוך בחומרים המשמשים למיסבים, גלגלי שיניים או משטחי החלקה. עבור צמיגים, סוליות נעליים או ריצוף מעוניינים לרוב במקדם חיכוך גבוה, למניעת החלקה. אלו הן הגדרות למאמצים גבוהים לזמנים קצרים. קיימות הגדרות לחומרים בתנאים של מאמץ נמוך לפרקי זמן ארוכים, כגון כשל

בזחילה, התעייפות כתוצאה מהיסדקות תחת עומס ומדיום פעיל - ESC (Environmental Stress Cracking).

4.3. זחילה

הזחילה בהשפעת עומס סטטי כבר הוזכרה כדפורמציה של גופים ויסקואלסטיים. עם גודל העומס מגיעים לדפורמציות גבוהות יותר ולקצב גבוה יותר. קיימת זחילה ראשונית מהירה ומשנית איטית יותר. בחומרים תרמופלסטיים תשפיע גם הטמפרטורה באופן ניכר על הגדלת הזחילה. לגופים רכים קיימת דפורמציה גבוהה (בדומה להתארכות), אך בגופים קשיחים ייגרם כשל בעומסים לא גבוהים (ראה מעטפת הכשל בציור מס' 16). נתוני הזחילה (שינויים במודול ותנאי כשל) בתחום רחב של זמנים וטמפרטורה חיוניים לשם תכנון הנדסי. לפולימרים הנדסיים מיוחדים וכן תרמוסטיים משוריינים קיימת זחילה נמוכה יחסית. בדרך כלל מסייע השריון הסיבי בהורדת הדפורמציה בזחילה.



ציור 16: זחילה - מעטפת הכשל

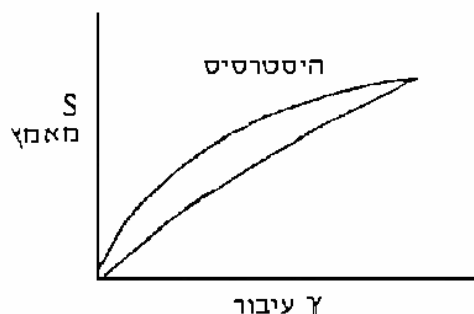
4.4. התעייפות

התעייפות החומר מתבטאת בכשל לאחר העמסה מחזורית לאורך זמן ניכר, כאשר הגוף מועמס מתחת למאמץ השבר. עם ירידת המאמץ גדל הזמן עד הכשל. קיים ערך סף שמתחתיו אין חשש לשבר (בערך 20-35% מחזק סטטי) ומקובל לבדוק עד ל- 10^7 נדנודים. עם עליית צפיזות החומר עולה בדרך כלל גם ההתנגדות לעייפות, ואילו נוכחות סדקים מגבירה את סכנת הכשל בהתעייפות.



ציור 17: עקומת מאמץ הסף

תופעת לוואי בעת ניסוי מחזורי היא התחממות הגוף (המאופיינת על ידי היסטורסיס בעקומת מאמץ עיבור מחזורית), הגורמת לכשל מוקדם.



ציור 18: עקומת מאמץ – עיבור מחזורי

העמסה מחזורית של גופים נותנת מידע כללי על התנהגות של חומרים בתנאים דינמיים ומתקבלים פרמטרים הנדסיים המאפיינים התנהגות ויסקואלסטית בתדירויות שונות. תופעה דומה (אך שונה במנגנון) היא סדיקה של פולימרים זכוכיתיים (פוליסטירן או אקריליים) בהשפעת ממיסים שונים וכימיקלים שונים, וכן קיימת סדיקה תרמית תחת עומס. כל אלו הן תופעות הקורות לאורך זמן. מרביתם כאן להשתמש במונח "עיבור קריטי", שיכול לשמש קריטריון להופעת הסדיקה, שבעקבותיה יופיע שבר פריך של הגוף. כדי להקטין את הופעת הסדיקה יש לדאוג למינימום מאמצים פנימיים (לעתים על ידי הרפיה), וכן למנוע מאמצים מכניים או תרמיים על ידי עיבוד שבבי, פינות חדות וכדומה.

5. תכונות אופטיות

לאחר שסקרתי את מהות התכונות המכניות של פולימרים, אתייחס ליתר התכונות, שהן פחות כוללניות ולפיכך חשובות באותם המקרים הספציפיים בהם נדרשת התכונה הנדונה. מבין התכונות האופטיות חשובה לרוב תכונת השקיפות, כלומר מעבר האור הנראה. השקיפות חשובה בעיקר כאשר מדובר בשימושים קונסטרוקטיביים כתחליף לזכוכית (חלונות, מחיצות, כיסוי לחממות בחקלאות), בשימושים אופטיים (עדשות, משקפיים וציוד אופטי כללי) וכן לשימושים באריזה ובכלי בית. הפולימרים השקופים ביותר הם אלה המופיעים במבנה אמורפי, כגון פוליקרבונט ופוליסטירן. כל שינוי כימי בפולימר או נדידה של מרכיבים שונים עלולים להוריד את מעבר האור. גורם מזיק נוסף הוא התהוות שריטות וסדקים בפני הפולימר עם החשיפה. למעשה, מעוניינים לקבל נתונים על מעבר אור בתחום רחב של הספקטרום, כולל בתחום האינפרא-אדום ואולטרה-סגול.

תכונה אופטית אחרת היא הברק הנקבע על ידי החזרת האור. לרוב הפולימרים פנים חלקים וברק גבוה. לעתים יש צורך בתוספות להורדת הברק (בסיבים למשל), אך לרוב זוהי תכונה רצויה, בעיקר בשטח מוצרי הצריכה, תחבורה, ריהוט וצעצועים. כיום מתעניינים גם בתכונת ההחזרה לבניית רפלקטורים לאגירת אנרגיית השמש. תכונה אופטית נוספת נקראת עכירות, והיא חשובה בעיקר בתחום האריזה. היא נקבעת על ידי אחוז החזרת האור המועבר הסוטה מן הקרן הפוגעת ביותר מ-25°.

כאשר העכירות עולה מעל 30%, נחשב החומר לשקוף למחצה. ההחזרה הכפולה מתקבלת בעיקר בפולימרים בעלי אוריינטציה והיא נמדדת על ידי ההבדל במקדם שבירת האור בשני הכיוונים.

6. תכונות חשמליות

התכונות החשמליות של פולימרים חשובות בתחומי שימוש רבים: בידוד לכבלי חשמל וטלפון, בידוד ברכיבים חשמליים, מכשירים ואבזרים חשמליים, לוחות מודפסים, רדאר ואלקטרוניקה. כן יש להזכיר את השימוש במוליכים למחצה המבוססים על פולימרים. מאידך, ניתן להשתמש בתכונות חשמליות כאמצעי מעקב או בדיקה ללא הרס לגבי מבנה ותכונות פולימרים: מהלך הפלמור, דגרגציה, טמפרטורת מעבר ועוד.

6.1. התנגדות נפחית סגולית

הפולימרים בעלי המבנה הקוולנטי נחשבים בעיקרון כמבודדי חשמל כתוצאה מחוסר נוכחות אלקטרונים חופשיים וניידים. הפרמטר המאפיין "התנגדות נפחית סגולית" מוגדר כהתנגדות החשמלית ρ בנפח פני קובייה בעלת צלע של יחידה ונמדד ביחידות של אוהם-ס"מ. הערכים המתקבלים למרבית הפולימרים נמצאים בתחום הגבוה 10^{15} - 10^{17} , כאשר לפוליסטירן ערך גבוה במיוחד - 10^{19} אוהם-ס"מ. נוכחות מבנה פולארי או קשרים כפולים (ניילון או פוליאסטר) מורידה את ההתנגדות. כאשר קיימים קשרים כפולים צמודים (לסירוגין) אפשר להגיע להתנגדויות נמוכות עוד יותר, בתחום של 10^3 - 10^{12} אוהם-ס"מ, שהוא התחום של מוליכים למחצה. ישנה חשיבות למציאת פולימרים שאינם משנים את תכונותיהם החשמליות בתחום רחב של טמפרטורות. קיימים מקרים מיוחדים בהם מעוניינים להקנות מוליכות חשמלית לפולימרים, ומשיגים זאת לרוב על ידי שימוש במלאנין מוליכים (פיח או אבקות מתכתיות). במקרים אלה עולה ההתנגדות עם עליית טמפרטורה.

6.2. חוזק דיאלקטרי

החוזק הדיאלקטרי מאופיין על ידי מפל המתח הגבוה ביותר ליחידת עובי בו עומד הגוף עד לפריצה בצורת ניצוץ או שבר, ומבוטא בקילוולט לס"מ עובי. לרוב הפולימרים נמצא חוזק דיאלקטי בסביבת 200 קילוולט לס"מ, ואילו ב-PVC הוא מתקרב ל-500. יש כאן אנלוגיה מובהקת לחוזק מכני, ולכן כל מה שמחליש את הגוף (כולל נוכחות סדקים או מאמצים) מוריד את החוזק הדיאלקטי. דבר זה אמור גם לגבי עליית הטמפרטורה ועליית התדירות. לגופים דקים יש גם חוזק דיאלקטי גבוה מאשר לגוף עבה. התכונה חשובה ביותר למבדדים ואביזרי חשמל, הצריכים לעמוד בתנאי מתח גבוה.

7. תכונות תרמיות

מבחינה מעשית מתעניינים גם בטמפרטורות גבוליות לשימוש, וכאן יש להבחין בין ערך סטטיסטי, המתקבל מנתוני שימוש ללא הרס החומר, ובין ערך סטנדרטי הנמדד בצורה מבוקרת ונקרא טמפרטורת עיוות תרמי. כאן מודדים את הטמפרטורה בה עובר החומר דפורמציה מוגדרת תחת עומס מוגדר. לטמפרטורה זו מתייחסים כגבול עליון לשימוש החומר ללא סכנת עיוות הצורה. מובן שהערך תלוי בעומס. אפשר גם לתאר עמידות תרמית בעזרת נתוני זמן טמפרטורה והשפעתם על תכונות מכניות וחשמליות. קיימים פולימרים מיוחדים המצטיינים בעמידות בטמפרטורות גבוהות ולכן הם נקראים HT (High temperature polymers).

7.1. מקדם התפשטות תרמית

מקדם התפשטות קווית של מרבית הפולימרים נע בתחום של $[10^{-5} (1-15)] [1/^\circ\text{C}]$, ובכך הם עולים על מתכות $[10^{-6} (1-12)] [1/^\circ\text{C}]$. דבר זה דורש התחשבות מיוחדת בעת תכנון גופים הנדסיים מפולימרים, בייחוד כאשר עוסקים במערכות הטרוגניות (עם מתכת למשל). כן יש לקחת בחשבון התכווצות של פולימרים בקירור תבנית, הנובעת משינויים תרמיים ושינוי פאזה. לפולימרים תרמוסטיים משוריינים מקדמי התפשטות נמוכים מאשר לתרמופלסטיים.

8. תכונות כימיות

ההתייחסות היא לעמידות בכימיקלים שונים (בעיקר מים, חומצות, בסיסים, ממיסים אורגניים) וכן לעמידותם בחשיפה לתנאים אקלימיים ולאש. מקובל לעקוב אחר עמידות כימית על ידי שינוי מסה. למרבית הפולימרים ספיגת מים נמוכה ביותר, פרט לניילון ותרכובות צלולוזה, הרגישים ללחות. כמו כן, רוב הפולימרים עומדים היטב בכימיקלים אנ-אורגניים מתונים בטמפרטורת החדר. הפוליאסטר והפוליקרבונט רגישים לבסיסים. קיימות טבלאות המתארות עמידות של חומרים בכימיקלים וטמפרטורות.

הפולימרים התרמופלסטיים נוטים לרוב להתמוסס במספר ממיסים אורגניים ספציפיים להם, אך המסיסות יורדת באופן ניכר עם עליית אורך השרשרת והגבישיות. במצב התרמוסטי אין לדבר על מסיסות, אם כי קיימת התרככות כתוצאה מתפיחה. הקשר בין הממס והפולימר מבוטא לעתים על ידי גודל הנקרא פרמטר המסיסות – δ . לרוב קיימת התמוססות כאשר יש קרבה כימית בין הפולימר והממיס. תכונה חשובה אחרת המודדת קצב מעבר גזים ואדים דרך שכבת חומר הנקראת פרמיאביליות. לאופי הגזים והקרבה הכימית, למבנה הפולימר ולדרגת הגבישיות השפעה רבה על מקדם הפרמיאביליות. תכונה זו חשובה ביותר באריזות מזון. מבין גורמי הטבע הגורמים להרס החומרים הפלסטיים יש להזכיר בעיקר את קרינת השמש בתחום האולטרה-סגול (UV). רוב הפולימרים רגישים לחשיפה לתנאים אקלימיים ודורשים הגנה מתאימה בצורת חומרים בולעי UV

ואנטיאוקסידנטים, או חומרי סיכוך בצורת פיגמנטים מתאימים. גורמי בלייה נוספים הם לחות, חום, שינויי טמפרטורה, רוחות ומזהמים, כולל כימיקלים תעשייתיים. קיימים כיום פולימרים מיוחדים העומדים בטמפרטורה של $200-250^{\circ}\text{C}$ בזמנים ממושכים. במנגנון הנקרא "אבלציה" משמשת השכבה העליונה כחומר מגן תרמי. השכבה מתפחמת במגע עם טמפרטורה גבוהה ובכך יוצרת שכבה המבודדת את החום ליתר חלקי המבנה. גורם חשוב אחר הוא עמידות בפני שריפה. רוב הפולימרים המבוססים על תרכובות אורגניות בוערים היטב, אך יש פולימרים הנחשבים כמכבים את עצמם, כמו PVC ואחרים. תופעות לוואי נוספות הן יצירת עשן והפרשות גזים רעילים או קורוזיביים. תוספות שונות, הנקראות מעכבי בעירה, פועלות לרוב כמאיטות את קצב הבעירה, אך אינן פותרות את הבעיה. קיימים מנגנונים שונים לעיכוב הבעירה: הפרשת גז מכבה, תגובה אנדו-תרמית, תגובה עם מצבי ביניים רדיקליים או יצירת שכבת בידוד. מדד פופולרי לעמידות נגד אש הוא אינדקס חמצן גבולי, LOI, הנקבע על ידי אחוז החמצן בתערובת של חמצן-חנקן ונדרש להחזקת להבה במשך שלוש דקות בארובה סטנדרטית. דורשים ערך מינימלי לדחיית אש בריכוז של $\text{LOI} = 28$. כמו כן קיימות מספר תופעות לוואי, שהחשובה שבהן היא רעילות של חומרים פלסטיים, הנובעת מהפרשה של מונומרים או חומר עזר (מייצבים המבוססים על עופרת וכו'). כמו כן יש להתייחס להתקפה הבקטריוλογית על חומרים פלסטיים, אם כי לרובם אין פירוק אנזימי, ודבר זה מהווה כחיסרון כאשר רוצים להיפטר מפסולת פלסטית. אחד החידושים בכיוון של הגדלת הרגישות לפירוק אנזימי הוא הכנסת פולי סוכרים או תוספות אחרות לתוך המערכת הפולימרית. קיימת הצלחה ברתימת אנרגיית השמש להריסה מהירה של יריעות וקופסאות פלסטיות בעזרת זרזים מיוחדים. החיפוש אחר מערכות פולימריות המאפשרות פירוק ביולוגי הוא אחד המאפיינים של התעוררות התודעה האקולוגית.

8.1. קשר בין מבנה ותכונות

המבנה הכימי-מרחבי קובע את חוזק הקשרים הראשוניים והמשניים, את מיקום טמפרטורות המעבר השונות ואת המורפולוגיה. לזאת יש להוסיף את השפעת ממדי השרשרת: משקל מולקולרי ופילוגו. קשיחות הפולימרים תלויה בעיקר במבנה הכימי ובמורפולוגיה. עליית המשקל המולקולרי תורמת לשיפור תכונות של חוזק: חוזק נגיפה ומתיחה, התארכות מקסימלית. הגבישות מעלה את חוזק המתיחה, אך מורידה את התארכות וחוזק הנגיפה. שיפור התנהגות עם עליית המשקל המולקולרי מגיע לעתים קרובות לערך אסימפטוטי שמעבר לו תוספת השיפור די קטנה, אך הקשיים בעיבוד הם משמעותיים. כמו כן עלול להיפגע תהליך הגיבוש עם עליית הצמיגות. בדרך כלל חשוב האיזון בין חוזק, קשיחות, צפיפות ושמירת התכונות בתחום הרחב של הטמפרטורה. השבחת התכונות המכניות מתבצעת על ידי שינוי במבנה הכימי, במורפולוגיה ובמבנה המרחבי. הקשחה במבנה הכימי נגרמת על ידי שימוש של טבעות ארומטיות או טרוציקליות בתוך השרשרת וכן בהחלפת קשרי מימן-פחמן בקשרי חנקן וחמצן. דבר זה מגדיל את חוזק הקשר הרלוונטי, אך מוסיף גם לחוזק קשרי

המשנה. קשיחות המבנה משפרת את התכונות המכניות והתרמיות, כאשר הבולטים הם הפוליאמידים-הארומטיים והפוליאמידים. חוזק וקשיחות מעולים מתקבלים מסיבים דקים ביותר בהם ניתן להתגבר על מרבית פגמי המבנה. שילוב של פולימרים עם סיבי שריון במערכות מורכבות מאפשרת קבלת תכונות מעולות ביותר. בטבלה הבאה נסכם השפעות של המבנה על התכונות הסופיות.

טבלה 2: השפעות המבנה על התכונות הסופיות

תכונה	משקל מולקולרי	פילוג מ"מ רחב	גבישיות	סיעוף	צילוב	פולאריות	מבנה כימי קשיח
חוזק מתיחה	+	-	-	-	0	+	+
חוזק כניעה	+	+	+	-	+	+	+
מודול אלסטיות	0	0	+	-	+	+	+
צפידות	+	-	-	+	-	+	-
קשיחות	+	-	+	-	+	+	+
התנגדות כימית	+	-	+	-	+	-	+
מסיסות	-	+	-	+	-	-	-
נקודת ריכוך	+	-	+	-	+	+	+
Tg	+	-	+	-	+	+	+
צפיפות	0	0	+	-	0	+	0
מליכות	-	0	-	0	-	+	0

9. פוליסטירן (Polystyrene) PS

פוליסטירן, האב של משפחת הפלסטיקים הסטירנים, הוא פולימר ליניארי בעל משקל מולקולרי גבוה המורכב מ- $CA_{mw}=1,000$ יחידות סטירן. הנוסחה הכימית שלו היא: $\{CH(C_6H_5)CH_2\}_n$. הצורה המסחרית השימושית של פוליסטירן היא אמורפית, ולפיכך בעלת שקיפות גבוהה. הקבוצה הפנילית מגבירה את טמפרטורת מעבר הזכוכית - Tg לכמעט $100^\circ C$. לפיכך, בתנאי הטמפרטורה האופפת הפולימר קשיח וצלול, ומעל Tg הוא הופך לנוזל צמיגי, שניתן להרכיבו עם מעט או אף ללא השחתה, וזאת על ידי טכניקות של הוצאה או הזרקה תבניתית. בקלות שכזו ניתן להפוך פוליסטירן למוצרים שימושיים שמצויים בשימוש רחב בשוק המסחרי. מקורו של הפולימר הינו שמן גס. החיסכון המצטבר באנרגיה במהלך ההרכבה והשימוש בהשוואה לחומרים אלטרנטיביים מפצה על אורך החיים הקצר של מוצרי פוליסטירן רבים. מונומר, סטירן, הוא מצרך כימי בשימוש עולמי. פוליסטירן מיוצר בכמויות גדולות, לרוב במפעלים של פולימריזציה מתמשכת. אחת מבעיות המפתח בהקשר לייצור הפולימר היא הפחתת החום של הפולימריזציה ושאיבת תמיסות צמיגיות מאוד. הפיכת המונומר לפולימר בהיבטי אנרגיה רצויה מאוד ומתרחשת באופן ספונטני עם החימום ללא הוספת כל זרזים. משום שתהליך הפולימריזציה מתמשך, בעיות הטיפול בחומר קטנות למינימום בתהליך הייצור.

על-פי כמעט כל תקן, הפולימר המיוצר טהור מאוד ולרוב יותר מ-99% משקלו פוליסטירן. עם זאת, ליישומים מיוחדים מוסיפים לעתים קרובות תוספים לפולימר. פותחו שימושיות ביותר שיטות לשיפור הקשיחות, ההתנגדות לממים ולטמפרטורה. מוצרי גומי המבוססים על בוטאדין מעלים את ההתנגדות לפגיעה. בקופולימריזציה של סטירן עם אקרילוניטריל מייצרים פלסטיקים בעלי התנגדות לוום והתנגדות לממים. השימוש בפלסטיקים אלה הוא נרחב. יישומי אריזות, לדוגמה כוסות חד פעמיות, ארונות טלויזיה, מגשי אוכל ובשר, קרטונים של ביצים, מהווה את התחום הרחב ביותר של פלסטיקים סטירניים. מבודד קצב קשיח, על צורותיו השונות, נמצא בשימוש גובר בתעשיית הבניין, ופלסטיקים סטירניים שונים מהווים תחליף לחלקי פלדה ואלומיניום ברכבים. היישומים מסתכמים בחיסכון באנרגיה העולה על ההשקעה הראשונית. המחיר של השגת תכונה נתונה, למשל חוזק התנגשות, הוא בין הנמוכים ביותר בהשוואה לחומרים מתחרים אחרים. התכונות המכניות הכלליות של פולימרים אלה נתונות בטבלה הבאה:

טבלה 3: פוליסטירן – תכונות מכניות

Super ABS	Standard ABS	Medium Acrylonitrile butadiene styrene Terpolymer (ABS)		HIPS- high impact Polystyrene	Medium high impact Polystyrene	Glass-filled PS ²	Poly (styrene-co-acrylonitrile) (SAN) ¹	Polystyrene (PS)	התכונה המכנית
		סוג 2	סוג 1						
1.04	1.04	1.05	1.05	1.05	1.05	1.20	1.08	1.05	משקל סגולי
108	103	108	99	95	103	103	107	96	נקודת קושי VICAT [°C]
34.5	41.4	53.8	31.0	29.6	39.6	131	68.9	42.0	התחום האלסטי [Mpa]
60	20	10	55	68	15	1.5	3.5	1.8	קריעה, התארכות [%]
1790	2070	2620	2620	2140	2690	7580	3790	3170	מודול יאנג [Mpa]
428	267	187	193	134	96	80	21	21	כוח לפגיעה Izod [J/m ²]
גבוה מאוד	גבוה מאוד	גבוה	בינוני- נמוך	בינוני- נמוך	נמוך	בינוני- נמוך	נמוך מאוד	נמוך מאוד	כוח לפגיעה בנפילה
בינוני- טוב	טוב	טוב	מצוין	מצוין	מצוין	קשה	מצוין	מצוין	קושי ייצור יחסי

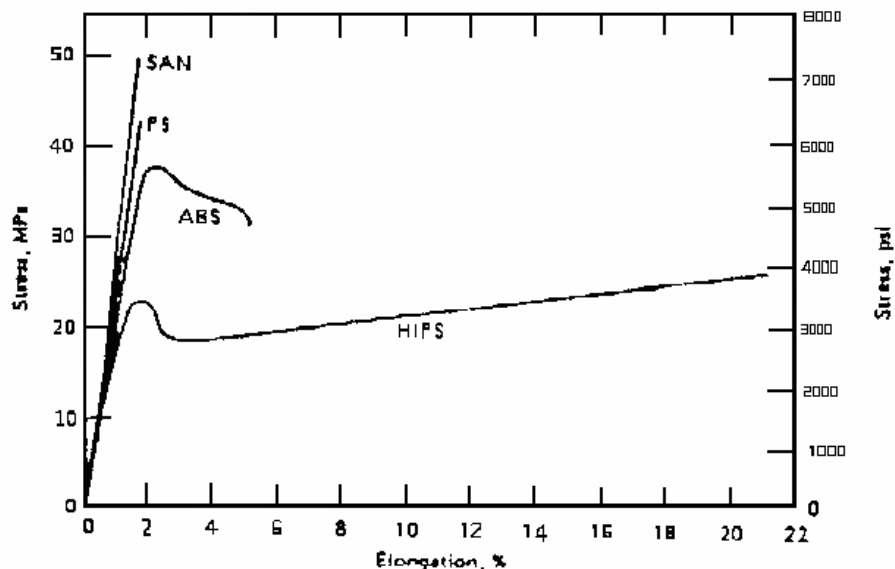
Wt. Acrylonitrile 24% -1

20% סיבי זכוכית -2

הבדלים משמעותיים בהתנהגות ניתן להשיג על ידי שימוש בפלסטיקי הסטירן השונים. בתוך כל הקבוצה יש לצפות לגיוון נוסף. כאשר נבחר שרף ליישום נתון, יש לקחת בחשבון תכונות אחרות והתנהגות פולימרית במהלך ההרכבה. גורמים אלה תלויים בצירוף של תכונות טבעיות בפולימר ובטכניקת ההרכבה והמכשירים. בהתאמה, יש להתחשב בגורמים כמו מראה המשטח של החלק והשפעתו על החוסן המכני. כלומר, התנגדות ארוכת טווח של התבנית למאמץ חיצוני.

9.1. תכונות מתיחות/ מאמץ

מייחסים לאנרגיית המתיחות את האינדיקציה לדרגת הקשיחות של הפולימר. לפוליסטירן בעל אימפקט גבוה (HIPS) יש אנרגיית מתיחות גבוהה יותר מאשר לפלסטיק ABS, כפי שרואים בציור 19. בהתבסס על טכניקות שונות של בדיקת האימפקט, חומרי ABS לרוב קשיחים יותר מאשר חומרי HIPS.



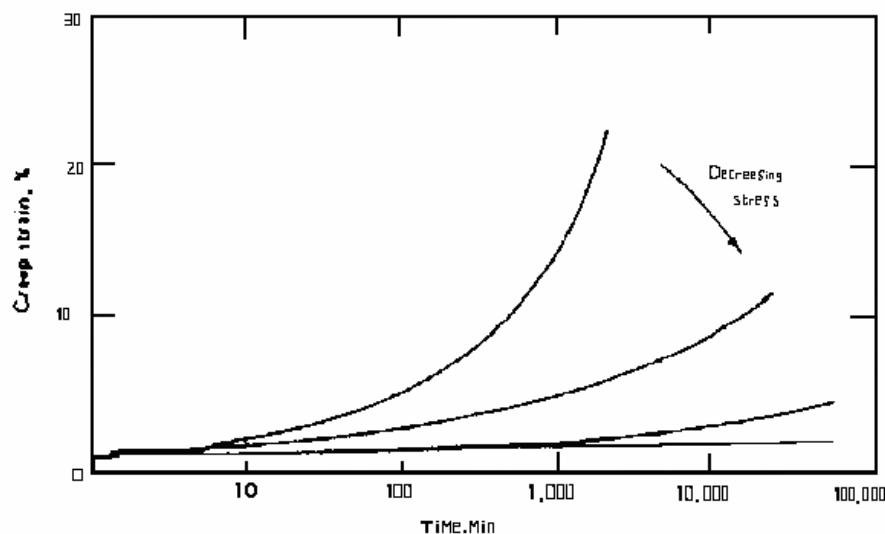
ציור 19: עקומת מתיחה לתוצרי סטירן

9.1.1. חוזק המשיכה

חוזק משיכה של פולימרי סטירן משתנה בהתאם לטמפרטורה: טמפרטורות גבוהות יותר מפחיתות את החוזק. עם זאת, מודול המתיחה בטווח הטמפרטורה של רוב הבחינות ($40-50^{\circ}\text{C}$) מושפע קלות בלבד. ההתארכות של פוליסטירן וקופולימרים סטירניים לא מושפעת מהטמפרטורה ($40-50^{\circ}\text{C}$), אבל התארכות של פולימרים מתוספי גומי (Rubber modified) בהתחלה גדלה כאשר הטמפרטורה עולה, אך קטנה לאחר מכן בטמפרטורות גבוהות יותר.

9.1.2. זחילה, הפוגה במאמץ והתעייפות

בחני ההנדסה ארוכי הטווח לפלסטיקים בסביבות טמפרטורות המיועדות לשימוש בחומרים, נחוצים על מנת לחזות את ההתנהגות הכוללת של פולימר היישום הנתון. מבחני זחילה כוללים את מדידת השינוי בצורה כפונקציה של הזמן עם מטען או מאמץ בלתי משתנה. מחקרים כאלה בוצעו עבור פלסטיקים המבוססים על סטירן. עקומות זחילה עבור פלסטיקים המבוססים על פוליסטירן והקופולימרים שלו בטמפרטורת החדר, הפגינו התארכות נמוכה ווריאציה קטנה במאמץ, בעוד הפולימרים המכילי גומי מציגים טווח התארכות נמוך, שבהמשך הופך להתארכות גדולה ונטולת רסן, לרוב עד 20% CA_{mw} לפני כשל.



ציור 20: עקומת התארכות אופיינית לסטירן מכיל גומי

מדידות הפוגה במאמץ, כאשר דעיכת המאמץ נמדדת כפונקציה של הזמן בלחץ קבוע, משמשות באופן נרחב כדי לחזות התנהגות ארוכת טווח של פלסטיקים מבוססי סטירן. בחנים אלה גם אומצו למדידות באטמוספירות אגרסיביות. מדידות הפוגה במאמץ משמשות גם להשיג נתוני מודול בטווח טמפרטורה רחב - התעייפות, מדידת כשל התעייפותי על ידי לחצים מחזוריים מכניים או טמפרטורה.

9.1.3 חוזק בפגיעה

קופולימרים של פוליסטירן וסטירן הם פולימרים שבירים תחת תנאי שימוש רגילים. מכה במהירות גבוהה בטמפרטורה מתחת ל- T_g תגרום לכשל קטסטרופלי ללא איזושהי דפורמציה משמעותית, סדקים או כניעה בפולימר. אף על פי כן, פולימרים סטירניים מכילי גומי הם בעלי התנגדות גבוהה יותר לפגיעה באופן משמעותי. פולימרים אלה מאופיינים בהלבנה משמעותית של הדוגמה במהלך הבוחן כתוצאה מהיווצרות סדקים והיפרדות שלב הגומי מהפולימר

המטריציוני. שבר של סטירן פולימרי יכול להיגרם על ידי יצירת תבניות כיווניות חד ציריות. מדידת חוזק בתבניות אלו נגד כיוון הזרם או על ידי העומס הדו צירי, כמו בבוחן Dart-Drop, מדגימה את השבירה של פולימר, שבתנאים אחרים הוא פולימר קשוח. תבניות מוזרקות של HIPS המיוצרות בטמפרטורות נמוכות, מועדות לשבירה במיוחד, בעוד פולימרי ה-ABS באופן כללי פחות נוטים להרכבה מזרזת של אניסטרופיות ולשבירה הנגרמת בעקבותיה. עם זאת הוכח, כי בתבניות ניתן להשיג קשיחות של PS על ידי הצגת כיווניות מאוזנת רב צירית. דרך אחת להשיג כיווניות זו היא על ידי תבנית אובייקטים בסימטריה סיבובית בטמפרטורות נמוכות, ועל ידי סיבוב חצי התבנית במהלך ולאחר המילוי - עד אשר הפולימר בתבנית די קר כדי להתנגד להפוגה מולקולרית. בנוסף, לקשיחות מחוזקת התנגדות לסדיקה משופרת בתבניות מסוג אלו.

שבירה של פולימרים סטירניים מכילי גומי שבתנאים אחרים היו קשיחים, מתרחשת לאחר בלייה של פולימרים אלה. נחקרו השפעות של תרמו-פלסטיקים מכילי גומי המזדקנים בחוץ. ניסויים אלה הראו, כי בלייה מפחיתה את האנרגיה של יוזמת הסדיקה, כך שחוזק הפגיעה הסופי נקבע על ידי אנרגיית התפשטות הסדק הטבועה בפולימר מכיל הגומי.

9.2. פוליסטירן וקופולימרים

פוליסטירן מצוי בשימוש כללי. לפוליסטירן משקל מולקולרי גבוה ($3^{3 \cdot 10^5 - MW} = 2$) והוא תרמו פלסטיק ברור כבדולח, קשה, קשיח וחסר טעם או ריח. הוא מייצר חום בקלות, יציבותו תרמית, משיכתו הספציפית הנמוכה ועלויותיו נמוכות. בנוסף, לחומרי פוליסטירן תכונות תרמיות וחשמליות מצוינות שהופכות אותם ליעילים גם בתור חומרי בידוד זולים. פוליסטירנים מסחריים הם לרוב פולימרים טהורים. כמות הפוליסטירן, אתילבנזן, הסטירנים, דימרים וטרימרים הופכת למינימלית על ידי הפחתה אפקטיבית של הנדיפות, או על ידי השימוש בזרזים עבור תהליכי המתלה והמסה בהתאמה. פוליסטירנים הם בעלי תוכן נדיף כללי נמוך ועוברים תהליך דפורמציה בחום רק בטמפרטורות גבוהות. התוכן של מונומר וממסים אחרים מאוד נמוך. לדוגמה: אתילבנזן, פוליסטירן, שימושי באריזות מזון. הדרגה הזניחה של הוצאת חומרים אורגניים מפוליסטירן היא בעלת חשיבות ראשונה במעלה ביישום זה. כאשר מוסיפים לפוליסטירן חומרי סיכה נוספים, כגון שמן מינרלי (Butyl stearate) וכו', נוצרים חומרים בעלי זרימה קלה. זרם משופר לרוב מושג במחיר של הפחתת טמפרטורת הדפורמציה בחום. לפוליסטירן בעל זרם קשיח יש משקל מולקולרי גבוה ודרגת נידוף נמוכה.

9.3. פוליסטירנים מיוחדים

פוליסטירנים מיוחדים מצויים בשימוש מסחרי ומדעי כאחד. על אף העובדה כי זהו למעשה פוליסטירן טהור, המבנים המולקולריים שלהם והתוספים שלהם מותאמים עד כדי הפיכתם ליעילים ביישומים מיוחדים. פוליסטירנים סטנדרטים הם אלה המיוצרים באופן זהיר וחומרי פוליסטירן מאופיינים. ניתן להשיג במשרד הלאומי לתקנים ובחברת Chemical Pressure. קיימים חומרים בעלי חלוקת משקל מולקולרי יחסית רחבה מאוד, ולעומת זאת נקודתית מאוד.

ניתן להשיג פוליסטירן איזוטקטי על ידי פולימריזציה של סטירן עם זרזים סטראוספציפים מסוג Ziegler Natta. בשל המבנה האיזוטקטי הרגיל, ניתן להפכו לגבישי ובעל מבנה שרשרת לוליינית בשלושה קפלים. הפולימר האיזוטקטי מצוי במצב האמורפי או הגבישי. הדגימות המצוננות הנלקחות מההיתך הן אמורפיות, אך הופכות לגבישיות אם מחממים ומצננים אותן לזמן מה בטמפרטורה הנמוכה במעט מנקודת ההיתוך הגבישית. קצב ההתגבשות איטי יחסית בהשוואה לפולימרים מתגבשים אחרים כמו פוליאטילן או פולי פרופילן. במצב האמורפי, תכונות הפוליסטירן האיזוטקטי דומות מאוד לאלו של הפוליסטירן הקונבנציונלי.

לפוליסטירן גבישי טמפרטורת היתוך גבוהה המצביעה על טמפרטורת מעבר ראשונית של 240°C . שלו הוא אינו מומס ברוב ממיסי הפוליסטירנים הנפוצים, וכתוצאה מהמבנה הספרוליטי בשלב הגבישי הוא אטום לאור. על אף שהוכן פוליסטירן גבוה איזוטקטית, הושגו פולימרים שבחלקם גבישיים ולרוב הם בעלי פחות מ-50% גבישיות יחסית. היעדר עניין מסחרי בפוליסטירן איזוטקטי יכול לנבוע באופן חלקי מדרגת גבישיותו הנמוכה וקצב התגבשותו האיטי.

9.4. פוליסטירנים מיוצבים

אלה הם חומרים בעלי תוכן נדיפות נמוך, תוספים של מייצבי אור, מסנני קרינה UV, Antioxidants וחומרים משתפי פעולה (Synergistic agents). מערכות ייצוב מוקדם עבור פוליסטירן כללו Methyl salicylate (QV) alkanolamines. בשנים האחרונות פותחו מערכות ייצוב משופרות. אלו כוללות סופג קרינה UV, לדוגמה Tinuvin P של חברת CIBA-GEIGY עם Antioxidant פנולי. פולימרים סטירניים מכילי גומי מיוצבים בחום עם נוגדי חמצניים גומיים שאינם מכתימים. לדוגמה: Irganox 1076 (CIBA-GEIGYcorp). הם משמשים בעיקר לייצור בתי תאורה.

9.5. פולימרים המכילים משהי בעירה (QV)

התוספת של משהי בעירה אינה הופכת את הפולימר ללא שריף, אלא מגדילה את ההתנגדות שלו להצתה ומפחיתה את קצב הבעירה שלו עם מקורות אש קטנים. על אף שהפיתוחים המסחריים העיקריים הם בתחום קצפי פוליסטירן, הוצעו יישומים רבים אחרים. כבר השתמשו הן בתוספים שאינם אורגניים (Hydrated aluminumoxide/antimonyoxide) והן בתוספים אורגניים

(alkyl and aryl phosphates). דווח על תופעות שיתוף פעולה (סינרגיסטיות) בין תרכובות הלוגניות ובין חומרים מעוררי רדיקלים חופשיים. מספר תרכובות הלוגניות חדשות ומונעי קורוזיה הם תוספים אפקטיביים.

9.6. פוליסטירנים אנטי-סטטיים

פותחו פוליסטירנים אנטי-סטטיים כתוספים או כציפויים, בעיקר על מנת להפחית למינימום את בעיות הצטברות האבק באחסנה. עבור פולימרים המבוססים על סטירן משתמשים באמינים אליקילים ואקרילים, בתרכובות ארבע אמוניות (QV), אניונים וכו'.

9.7. קופולימרים סטירניים

אקרילוניטריל, בוטאדין, אלפא מתאלסטירן, Maleic, Methylethacrylate, עברו קופולימריזציה עם סטירן על מנת להביא לקופולימרים מסחריים משמעותית. קופולימר אקרילוניטריל עם סטירן (SAN) מצויים זה זמן מה בהישג. קופולימרים אלה שקופים, ובהשוואה לפוליסטירן הם בעלי התנגדות גדולה יותר לממים ולסדקים וקשיחים יחסית. הם גם מהווים את חומר השלב המטריצי הקשיח של פלסטיקים הנדסיים ABS (QV). קופולימר בוטאדין מיוצר בעיקר לגומי ומשמש לצבעי שרף ודבקים מסחריים המבוססים על קופולימר סטירן-בוטאדין. רוב גושי הקופולימרים המיוצרים על ידי זרזים אניונים (כגון בוטיליתיום) הם גם אלסטרומרים. עם זאת, חלק מגושי קופולימרים אלה הם גומי תרמופלסטי. קופולימר Maleic Anhydride עם סטירן נוטה להיות בעל מבנים משתנים. בהתאמה, קופולימרים אקוימולרים מיוצרים לרוב לפי 48% משקל Maleic Anhydride. עם זאת, ניתן לייצר, באמצעים של ערבוב מתמיד ותהליכי המרה איטיים, קופולימרים עם תוכן נמוך של Maleic Anhydride. ניתן להשתמש בהם כשרפים המגיבים כימית, תוך התחשבות במשקלם המולקולרי. לדוגמה מערכות אפוקסיות, ציפויי שרף, קצף פוליסטירן עבור התגרענות, או עבור חומרים תבניתיים החסינים לחום גבוה.

9.8. פוליסטירנים מכילי גומי

מאגדים גומי לפוליסטירן בעיקר כדי להקנות לו קשיחות. החומרים הנוצרים נפוצים בשם HIPS (high impact Polystyrenes), ומצויים במגוון רחב. בפוליסטירנים מכילי גומי, הגומי מפוזר במטריצה הפוליסטירנית בתצורת חלקים עצמאיים ובודדים. על מנת להקשיח עם גומי בצורה אפקטיבית פוליסטירנים שבמצבם הרגיל שבירים, עבור חוזק פגיעה גבוה בתחום טמפרטורה רחב, יש לדאוג שטמפרטורת ה-Tg של הגומי תהיה מתחת ל-50°C.

9.9. קופולימרים מתוספי גומי

פולימרי אקרילוניטריל בוטאדין סטירן (ABS) הפכו למוצרים מסחריים חשובים מאז אמצע שנות החמישים. פולימרי ABS, כמו פוליסטירן מכיל גומי, הם מערכות דו שלביות שרכיב האלסטומר בהן מפוזר במטריצה הקופולימרית הקשיחה של סטירן-אקרילוניטריל (SAN). ההבדלים במבנה של שלבי הפיזור נובעים בעיקר מההבדלים בתהליכי הייצור, סוגי הגומי בהם השתמשו והווריאציות בריכוזי הגומי השונים. בשל אפשרות לשינויים בסוג ובריכוז של שלב הגומי, קיים מגוון רחב של פולימרי ABS. לרוב הם קשיחים (מודול בטמפרטורת החדר, $1.8-2.6$ GPA) ובעלי חוזק פגיעה חריצי מעולה בטמפרטורת החדר ($135-140$ J/M CA) ובטמפרטורות נמוכות יותר. לדוגמה, $40-50$ J/M צירוף זה של קשיחות, חוזק פגיעה והתנגדות ממיס הופכים את הפולימר ABS למתאים במיוחד ליישומים תובעניים. עוד תכונה חשובה של מספר פולימרי ABS היא נטיית המינימלית להתכווץ, כמו כן, פולימרי ABS מפגינים הרכבה קלה ומייצרים תבניות ותוצאות עם ברק מעולה, שניתן לעטרם בטכניקות רבות, כגון ציור לכה, מתוך ריק וליווי חשמלי.

9.10. קופולימרים סטירניים מכילי גומי חדשים

הוספת גומי של פולימרי סטירן, פרט ל-HIPS ו-ABS, הייתה שימושית למטרות ייחודיות. הושגה שקיפות יחד עם מתאל מתאקרילאט בתור קומונומר. קופולימרי סטירן מתאל מתאקרילאט שונו בהצלחה עם גומי. יכולת סיבולת משופרת הושגה על ידי שימוש בקופולימר סטירן אקרילוניטריל עם אלסטרומרים רוויים בעלי התנגדות לבלייה.

9.11. פולימרים סטירניים מחוזקי זכוכית

חיזוק זכוכית של PS ו-SAN משפר משמעותית את התכונות המכניות של הפולימרים. החוזק שלהם וקשיחות החלקים באופן כללי מוכפלים. קצבי זחילה והפוגה הופחתו משמעותית וזמני שבירה בזחילה גדלו. מקדם ההתרחבות התרמית מופחת ביותר מחצי ולרוב התגובה לשינויי טמפרטורה הופכת למינימלית. לרוב ניתן להיעזר בסיבי זכוכית בכ- 20% מהמשקל, לדוגמה: 6 מ"מ אורך, 0.009 מ"מ קוטר זכוכית, כדי להשיג שיפורים אלה. החומרים מחוזקי זכוכית הם פוליסטירן, קופולימר סטירן אקרילוניטריל, HIPS ו-ABS.

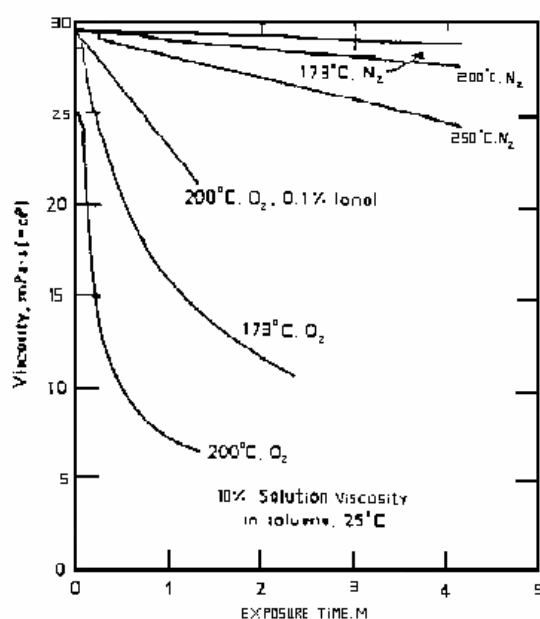
כיום קיימות ארבע גישות להפקת חלקי זכוכית מחוזקים:

- שימוש בתרכובת תבנית מחוזקת תרום-מעורבת.
- עירוב של רכזים מחוזקים עם שרף ראשוני.
- תהליך ישיר, בו הזכוכית נחתכת ונשקלת באופן אוטומטי ומעורבת עם הפולימר במכונת התבנית.
- הכנסת תרכובת כללית.

הבחירה בין תהליכים אלה תלויה בעיקר בכמות העבודה הנדרשת וברווחיות בהתאם.

9.12. עמידות

כמו כל הפולימרים הסינתטיים, פלסטיקי סטירן עלולים להינזק כתוצאה מחום, חמצון, קרינה אולטרה-סגולית, קרינת אנרגיית גבוהה ובקיעה, וזאת על אף שבשימוש רגיל רק קרינה אולטרה-סגולית יכולה להגביל את השימוש של פלסטיקים אלה. לפיכך מומלץ באופן עקרוני להימנע מהשימוש בפלסטיקי סטירן בחוץ. השחתה תרמית-חמצנית של פוליסטירן מתרחשת באופן הרבה יותר מהיר, דבר המוביל לרכיבים נדיפים נוספים, המכילים Aldehyde, Ketone, הצהבה של הפולימר המלווה בירידה דרמטית במשקל המולקולרי ומעט חציית קשרים. קצבים וכניעות רגישים מאוד לחמצן ולטמפרטורה. ציור 21 מראה את גודל ההתקפה החמצנית על פוליסטירן והגבול שעד אליו יכול האנטי-חמצני להגן על הפולימר.



ציור 21: ההתקפה החמצנית על פוליסטירן

9.13. אפיון

ארבע צורות אפיון הן בעלות עניין:

- ניתוח כימי, כלומר ניתוח כמותי ואיכותי של המרכיבים.
- אפיון מכני, כלומר בחני פגיעה ומתיחה.
- מורפולוגיה של שלב הגומי.
- ריאולוגיה בטווח של קצבי בקיעה.

תכונות אחרות הנמדדות הן התנגדות לסדיקה במאמץ, טמפרטורת שינוי חום, בעירה, זחילה

ותכונות אחרות, תלוי ביישום הספציפי.

מכיוון שפלסטיקים אלה כמעט תמיד מכילים תוספת אחת או יותר, יש שלושה מרכיבים לניתוח

כימי:

- מנת המשקל המולקולרי הגבוה, הפולימר.
 - התוספים, החומר המעצב והחומר משחרר התבנית.
 - השאריות הנותרות מתהליך הפולימריזציה.
- שיטות האפיון הרלוונטי עם התייחסות רשומות בטבלה 4. מבחנים מכניים מבוצעים על פי השיטות הנקובות בטבלה 5.

טבלה 4: מאפיינים כימיים - פוליסטירן

רכיבים בעלי משקל מולקולרי גבוה			תוספים			תוצרים שאריתיים		
משתנה	שיטה	אזכור	משתנה	שיטה	אזכור	משתנה	שיטה	אזכור
משקל מולקולרי	צמיגות	ASTM 703-44T ASTM D 2857	שמן מינרלי	GC / LC	177	Styrene	GC	178
פילוג משקל מולקולרי	SEC	ASTM 3536-76 ASTM 3593-80	Phthalate esters	GC	177	Solvents	GC	178
הרכבת קופולימר	אינפרה אדום	177	Stearate	אינפרה אדום	177	Oligomer s volatile content	בעיקר GC styrene & solvent	179 178
תכולת גומי	אינפרה אדום	177	אחר	באופן כללי LC	177	Methanol soluble		ASTM 703-T 44
יבול ההרכבה	מסילות	180						

1. SEC- Size Exclusion Chromatography
2. GC- Gas Chromatography.
3. LC- Liquid Chromatography

טבלה 5: מבחנים מכניים - פוליסטירן

בדיקה	תקן ASTM
מאמץ מתיחה	D638
מאמץ לחיצה	D695
מאמץ כפיפה	D790
IZOD	D256
זריקה	D3029
קושי	D785
Creep	D2990

1. Izod impact strength is an ASTM standard method of determining impact strength. A notched sample is generally used to determine impact strength.
2. Creep- Slow change in the dimensions of a material from prolonged stress.

קצב המשתנה הראומטרי הנבחן על ידי טסטר פגיעה הוא כלי חדש ערכי. חלוקת חלקי גומי בדרך כלל נמדדת על ידי מודד קולטר או ישירות על ידי פוטומיקרוגרפים אלקטרוניים. האחרון גם מספק פרטים על מורפולוגיית החלק. מחקרים ריאולוגיים נעשים בעזרת טסטר משיכה עם מד זרם נימי, או על ידי ספקטרומטר מכני רב עוצמה עבור קבלת ספציפיקציה של המוצר. בוחן פשוט של מדידת זרם ההיתוך (ASTM D 1238 condition d) מספק את הצורך, יחד עם מדידת טמפרטורת שינוי חום (ASTM D 1525). שני בחנים אלה, יחד עם תמיסת צמיגות למדידה של המשקל המולקולרי, היו בשימוש היסטורי על מנת לאפיין את הפוליסטירן. רק לאחרונה החלו להחליפם פיזור משקל מולקולארי וניתוחי שאריות.

9.14. שימושים

שימושים רבים של פלסטיקי הסטירן הוזכרו בהקשר של תכונות או מאפייני הפקה כגון חומרי משטח מאורכים המבוססים על פוליסטירן. שימושים אחרים מפורטים בטבלה 6.

טבלה 6: שימושי פוליסטירן

פולימר	מוצר	הערות
GPPS - HIPS	מיכלים למוצרי חלב, כלי אוכל, חומרי תצוגה, שילוט וכד'	מראה מבריק, חומר עודף בעל השימוש הגבוה ביותר בארה"ב
HIPS color 1 – scrap- HIPS color 2	כוסות לשתייה קרה, אריזות	חומר בעל מראה היוצר רושם
PE – AD - HIPS	מכלים קשיחים	חסם לחות, נוח לאטימה בחום בדומה ל- PE עם קלות ייצור הדומה ל- HIPS
HIPS – AD – Saran – AD - HIPS	מיכלים קשיחים לחיי מדף ארוכים בטמפ' החדר	חסם מצוין כנגד חדירת חמצן ולחות המושגת בעזרת תכונות השרף של ה- Saran. דרגת החסימה תיקבע על ידי עובי ה- Saran
HIPS – Scrap – AD – Saran – Ad – Scrap - HIPS	מיכלים קשיחים	בעל ערך בעת ייצור הפסולת

הערות לטבלה 6: GPPS - פוליסטירן בעל מטרות כלליות; HIPS - פוליסטירן בעל עמידות גבוהה למכה; PE - פוליאתילן, AD - שכבות מודבקות (אתילן-ויניל אצטט קופולימר); SARAN - ויניל-וינילדן כלוריד קופולימר, סימן מסחרי של חברת DOW כימיקלים; SCRAP - שאריות של חומרים המוספות בין שכבות המוצר על מנת להוסיף למוצר חוזק; 2 & 1 COLOR - מתייחסים לשכבות פוליסטירן בשני צבעים שונים (כחול לשכבה החיצונית ולבן לשכבה הפנימית).

9.15. גורמי בריאות ובטיחות

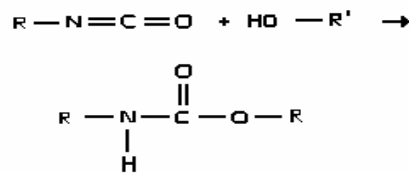
מגיע בתצורת גלולות. לפלסטיקים המבוססים על סטירן רמה נמוכה מאוד של רעילות. תחת תנאים רגילים של אחזקה ושימוש הם לא אמורים לגרום לבעיות מיוחדות תוך כדי עיכול, שאיפה, מגע עור או עין. חימום של פולימרים אלה לרוב מסתיים בשחרור מספר אדים. האדים מכילים מעט סטירן ובמקרה של קופולימרי סטירן-אקרילוניטריל, מעט אקרילוניטריל בנוסף לרמות נמוכות מאוד של פחמימנים מחומצנים. התכונות המזהירות של סטירן וכל אורגנים מחומצנים הן כאלו שכל אדם יכול להבחין באדים אף ברמות נמוכות מאוד, וריכוזים מסוכנים לרוב מגרים ודוחים. יש לספק תנאי אוורור מתאימים. פולימרי סטירן נשרפים בתנאי חום ואספקת חמצן נכונים. הדבר יכול להתרחש גם כאשר הם מכילים תוספת כימיקלים מעכבי בעירה. ברגע שהוצתו, פולימרים אלה נשרפים במהירות ומפיקים עשן שחור סמיך. יש להתייחס אל מוצרי שריפה כרעילים. טמפרטורת הצתה של מספר פולימרי סטירן מפורטות בטבלה 7. ניתן לכבות שריפות באמצעים קונבנציונליים, כלומר מים ומתז מים.

טבלה 7: טמפרטורת בעירה – פוליסטירן

פולימר	טמפרטורת הבזקה - התלקחות מינימלית [°C]	טמפרטורת התלקחות עצמית מינימלית [°C]	קצב בעירה [cm/s]
פוליסטירן - למטרות כלליות	340-360	488-496	<0.06
פוליסטירן- גומי סינטטי	385-399	435-474	<0.06
סטירן - אקרילוניטריל קופולימר	366	454	<0.06
אקרילוניטריל- בוטדיאן-סטירן	404	>404	<0.06

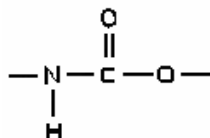
10. פוליאוריטן - PUR (Polyurethanes)

פוליאוריטן הוא פוליאיזוציאנטיים מהווים את מרכיבי המפתח בכימיה של הפוליאוריטן. המבנה הכללי שלהם הוא $R-(NCO)_n$, כאשר n מייצג לרוב 2-4 או אף ערך גדול יותר, ו-R מייצג קבוצה ארומטית או אליפטית. הקבוצה האיזוצינית ($-O=C=N$) מגיבה בקלות עם קבוצות הידרוקסיליות, על פי המשוואה הבאה:



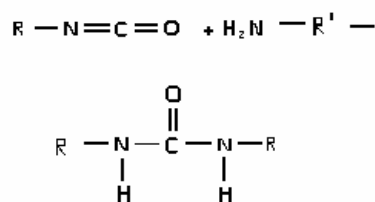
משוואה 1

השרשרת הנוצרת בין שני המשקעים R ו-R' נקראת הקבוצה האוריטנית, אשר משמה למעשה נגזר השם של כל הכימיה הפוליאוריטנית.



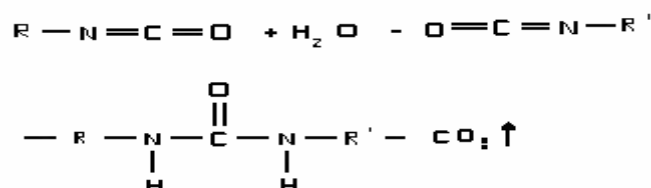
משוואה 2

למעשה, יש הרבה יותר תגובות המעורבות ביצירת פוליאוריטן. שתיים חשובות מאוד מהן מוצגות במשוואות 2 ו-3. התגובה של איזוציאנט עם אמין יוצרת קבוצה אוראית המתוארת במשוואה 2.

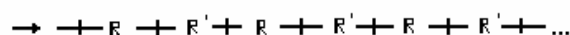
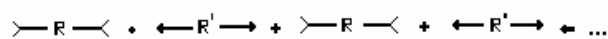


משוואה 3

במקרים רבים מעורבות הן התגובות ההידרוקסיליות והן אמינות. הפולימרים הנוצרים הם פוליאוריאן ופוליאוריטנים.



יצירת הפחמן הדו חמצני מביא ליצירת גז בתערובת התגובה. משתמשים בתופעה זו על מנת ליצור קצפי פוליאוריטן ובכך ליצור מקרומולקולות, כאשר פונקציונליות המרכיבים חייבת להיות 2 או יותר. תרכובות מונו-פונקציונליים ישימו קץ לתגובת השרשרת (משוואה 4).



משוואה 4

כאשר <- מייצג את הקבוצה האיזוציאנטית, >- מייצג את הקבוצה ההידרוקסיאלית או אמינית ו- <-> מייצג את הקשר שנוצר (קבוצה אוריטנית או אוראית). אם שתי התרכובות הן דו-פונקציונליות, המקרומולקולות הנוצרות הן ליניאריות (משוואה 4). פונקציונליות גבוהה יותר מולידה מוצרים מצולבים.

10.1. מאפייני משפחת הפוליאורטנים (PU)

המאפיין ביותר את משפחת הפוליאוריתן הוא מגוון התכונות העצום שניתן להשיג על ידי שילוב של מספר יחסית קטן של מרכיבים בסיסיים בצירופים שונים. אלה מהווים מקור לסיבים אלסטיים, קצף גמיש Slabstock ורוב האלסטומרים וכן לציפויים, דבקים, חומרי איטום ותחבושות. לפוליאוריטן הנמצא בשימוש יישומים רבים, הנדסיים בלבד, ותכונות רבות. על ידי שימוש בכמויות שונות של חומרי ניפוח ניתן לשנות למשל את הנקבוביות, דבר המוביל לצפיפות שיכולה לנוע בין הערכים 0.03-1.15 ג'"/סמ"ק עבור פוליאוריטן שאינו מחוזק. תהליך הזרקת חומר תגובה לתבנית (RIM - Reaction Injection Molding) מאפשר ייצור של חלקים בעלי גרדיאנט צפיפות פנימית, או קצפים בעלי מעטפת אינטגרלית. בנוסף, ניתן לשנות את הקשיחות או את מודול האלסטיות על ידי שינויים בהרכב הכימי. ניתן לייצר חומרים רכים, דמויי גומי (נקבוביים או קשיחים) ולהגיע אף למבנים קשיחים מאוד. עוד מאפיין חשוב הוא מגוון הדרכים בהן ניתן לעבד חומרי פוליאוריטן גולמיים, החל מיציקה ידנית וכלה בשיטת ה-RIM המאוד מתקדמת. שתי השיטות מאפשרות ייצור חלקים גדולים ומורכבים. למעשה, חופש העיצוב בלתי מוגבל, וכל זאת בעלויות נמוכות יחסית.

10.2. תצורות מסחריות

משפחת פוליאוריטאן נמצאת בשימוש הנדסת הפלסטיקה ומכילה מגוון רב של פוליאוריטנים המצויים בשימוש לציפוי, דבקים, תחבושות, קצפים גמישים, סיבים ויישומים ביו רפואיים.

10.3. איזוציאנטים (Izocyanates)

האיזוציאנטים הארומטיים הם החומרים החשובים ביותר במשפחה זו. הם מגיבים ביתר קלות בהשוואה לסוג האליפטי, הם פחות יקרים ולפיכך חלקם בנפח הייצור הוא הגדול ביותר. על אף הרעילות הטבועה בהם, ניתן לטפל באיזוציאנטים אם ננקטים אמצעי הזהירות והבריאות המתאימים.

10.4. TDI (Toluene diisocyanate)

בעל נפח הייצור הגדול ביותר מכל האיזוציאנטים. זהו דיאיזוציאנט שלרוב מצוי בתערובת של 80% איזומר ו- 20% איזומר 2,6. תערובת של TDI עם איזומרים ביחס שונה מיוצרים באופן מסחרי, כולל התרכובת 2,4 הטהורה. החלק העיקרי בייצור של TDI מאז 1988 היה לצרכי השוק של קצף הפוליאוריטן הגמיש. עם זאת נודעת חשיבות ל-TDI גם ביצירת תוצרי פוליאוריטן קשיחים או חצי קשיחים.

10.5. MDI (Diphenylmethane discarnate)

זהו הדיאיזוציאנט הארומטי השני בגודלו בנפח הייצור. המוצרים המסחריים שעשויים ממנו מכילים בעיקר שלושה איזומרים. כמו כן, MDI יכול להכיל מרכיבים בעלי יותר משני טבעות בנזן. סוג זה של חומר נופל תחת הקטגוריה של MDI פולימרי ומצוי במגוון מוצרים ליישומים שונים. האיזוציאנט היחיד האחר שיצוין כאן הוא HDI (naphthalene 1.5 diisocyanate) שונים. זהו תוצר מיוחד הנמצא בשימוש רק ליצירת תצורות אלסטומריות באיכות גבוהה. ל-NDI המבנה הבא:

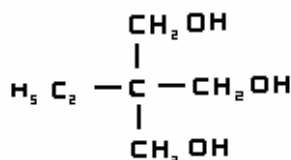


ציור 22: מבנה NDI

10.6. פוליאולים, חוצי קשרים ומאריכי שרשרות

אלה מהווים בני זוג לתגובה עם הדיאיזוציאנטים (הנקראים "הצד האזואי"), והם הידרוקסילים או מרכיבים המסתיימים במרכיבים אמיניים (הנקראים "הצד הפוליאולי"). קיים מגוון רחב שלהם בשוק המסחרי, בהם מרכיבים בעלי משקל מולקולרי נמוך המשמשים כמאריכי שרשרת (דו פונקציונאליים) או כחצי קשרים (בעלי פונקציונאליות גבוהה ביותר). בצירוף עם

הדיאזוציאנטים, הם משפיעים במיוחד על התכונות בתנאי טמפרטורה גבוהה של תוצר הפוליאוריטן. מבנים מייצגים הם:



החלקים הגמישים של הפוליאוריטן הם תרכובות בעלות משקל מולקולרי גבוה ביותר. מלבד היותם האחראים העיקריים לאלסטיות, הם גם קובעים את ההתנהגות בתנאי טמפרטורה נמוכה. על אף שניתן לשייכם לקבוצות אמיניות או הידרוקסיליות, פעמים רבות הם מכונים פוליאולים בעלי פונקציונליות של 2 או יותר. המשמעות היא, שקשר כימי יכול לבוא לידי ביטוי בחלק הגמיש. משקל מולקולרי ממוצע נע בין 500 ל-8,000, בהתייחס לניידות השרשרת הנדרשת. הפוליאולים חייבים להיות אליפטיים.

הקבוצות העיקריות של הפוליאולים הם הפוליאטרים והפוליאסטרים. הפוליאטרים נגזרים לרוב מפרופילן חמצני, והפוליאסטרים מיוצרים מחומצה אדיפטית. כל הנוסחאות הפרקטיות מכילות צירופים מתוכננים היטב של תוספים, כמו זרזים, מייצבים, חומרי ניפוח, מעכבי (משהי) בעירה, חומרים משחררי תבנית וכו'. תוספים נוספים שאינם פעילים הם מילויים ופיגמנטים.

תוצרי תגובה (PUR) של הקומבינציות השונות של המרכיבים שצוינו לעיל ביחסים שונים, עם או בלי מים או חומרי ניפוח חיצוניים, יוצרים מגוון רחב של תוצרים פולימריים. בשל דרגות הנקבוביות השונות, הצפיפות נעה בין 0.03 עד 1.15 ג'סמ"ק. בשימוש בהרכבים כימים שונים מודול האלסטיות יכול לנוע ביון ערכים האופייניים לחומרים דמויי גומי לאלה האופייניים לתרמו-פלסטיקה.

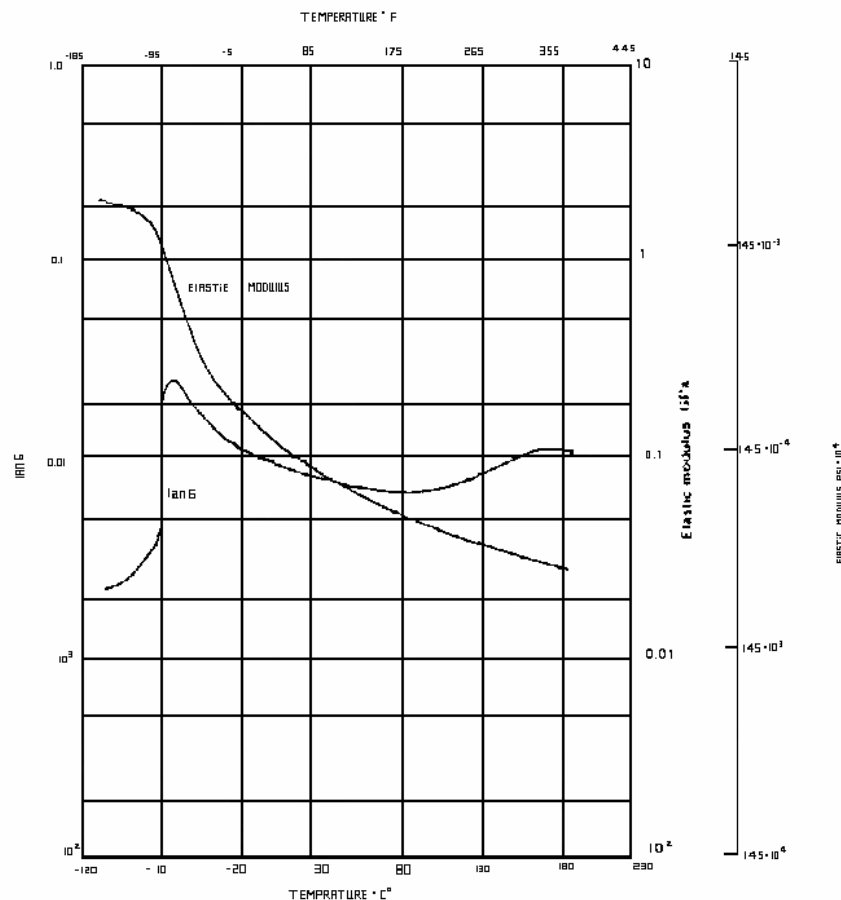
10.7. פוליאוריטן תרמופלסטי

חומרי גלם דו פונקציונאליים יוצרים פוליאוריטן ליניארי, כאשר תגובות שניוניות נמנעות. קומבינציות מסוימות עם מארכי שרשרות יוצרים פוליאוריטן שמעובד כמו התרמופלסטיים. החומרים מאוד צפודים בקבוצה זו, שמוצרים כמעט ללא שימוש בפוליאולים, לא יוכלו להצליח בשוק המסחרי. עם זאת, לאלסטומרים פוליאוריטנים תרמופלסטיים יישומים רבים, בהיותם קבוצה קטנה אך חשובה של חומרים אלסטומרים בעלי איכות גבוהה.

10.8. תכונות התנהגות

10.8.1. פוליאוריטן חצי קשיח

תכונות מכניות קריטיות ליישומים של חומרים אלה. לפוליאוריטן חצי קשיח שילוב טוב של חוזק מתיחה גבוה, התארכות רבה ובטווח רחב של טמפרטורה - הוא בעל התנהגות כפיפה מצוינת על אף תנאי ההתעייפות. ההתנגדות הגבוהה לקריעה חשובה ביישומים רבים. מודול האלסטיות משתנה בתנאי הטמפרטורה השונים. דוגמה מוצגת בציור 23.



ציור 23: פוליאוריטן - מודול האלסטיות ופקטור ההפסד

ההפחתה החדה במודל נעה מ- -30°C ועד 70°C נגרמה עקב טמפרטורת מעבר הזכוכית של שרשרות הפוליאורל הגמישות. הטמפרטורה הנמוכה של מעבר הזכוכית (T_g) מעידה על גמישות טובה בטמפרטורות הנמוכות ביותר, הריאליות לשימוש. עם זאת, גם מעבר ל- T_g יש הפחתה הדרגתית במודול.

10.8.2. קצפי פוליאוריטן

אלה תוצרי מערכות RIM גמישות בעלות צפיפות נמוכה. קצפי פוליאוריטן בעלי מעטפת אינטגרלית וצפיפות נמוכה מצויים בשימוש בעיקר למושביו אופניים וחלקים פנימיים ברכב. הם לרוב קצפים בעלי מבנה תא פתוח ומעטפת קשיחה אלסטית, שמגינה על הליבה הקצפית מפני נזק מכני. משטח חלק, רך וחסר חורים הוא יתרון נוסף. ברוב המקרים התכונות הפיסיות של הליבה והמעטפת נקבעות באופן נפרד. טבלה 7 מפרטת את הנתונים עבור מספר מערכות צפיפות נמוכה אופייניות.

טבלה 8: נתונים עבור מספר מערכות אופייניות בעלות צפיפות נמוכה

מטפת קצף אינטגרלית בעלת צפיפות נמוכה				תכונה
ליבת הקצף				
0.175	0.130	0.120	0.120	צפיפות $[g/cm^3]$
0.500	0.400	0.420	0.270	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
125	120	170	220	התארכות בזמן קריעה [%]
0.050	0.035	0.028	0.014	קושי ללחיצה ב- 40% לחיצה $[Mpa]$
<10	<10	<10	<15	עמידות ללחיצה בתנאים של 50% לחיצה, 22 שעות בטמפ' של $70^\circ C$ [%]
מעטפת הקצף				
3.5	2.2	2.2	1.7	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
120	120	160	220	התארכות בזמן קריעה [%]
5.5	4.5	4.5	5.0	עמידות להתרחבות קריעה $[kN/m]$

לתוצרי מערכות RIM גמישות צפיפות בינונית. תוצרים בעלי צפיפות הנעה בין 0.003 ל-0.700 ג/סמ"ק אופייניים לסוליות נעל, אך נמצאים גם ביישומים של חלקי רכב פנימיים. טבלה מס' 9 מדגימה תכונות של חומר כזה ומספקת מידע על תופעות הזדקנות לאחר שימוש.

טבלה 9: השתנות תכונות חומר לאחר שימוש

תכונה		לאחר ייצור	לאחר הזדקנות
ליבת הקצף			
0.450	0.450		צפיפות $[g/cm^3]$
3.9	3.0		מאמץ מתיחה $[Mpa]$
287	305		התארכות בזמן קריעה [%]
עמידות ללחיצה בתנאים של 50% לחיצה [%]			
6.1	30		22 שעות בטמפ' של $70^\circ C$
3.5	9.4		70 שעות בטמפ' של $20^\circ C$

4.9	4.5	עמידות להתרחבות קריעה $[kN/m]$
מעטפת הקצף		
8.2	10.1	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
367	350	התארכות בזמן קריעה [%]
15.4	10.8	עמידות להתרחבות קריעה $[kN/m]$

לתוצרי מערכות RIM צפיפות גבוהה. לפוליאוריטאן חצי קשיח, כולל חומרי RIM קשיחים, יש צפיפות הנעה בין 0.700 לבין 1.15 ג'סמ"ק והם מצויים בשימוש בעיקר עבור חלקי רכב חיצוניים אשר נדרשים לעמוד בנזקים אלסטיים חמורים.

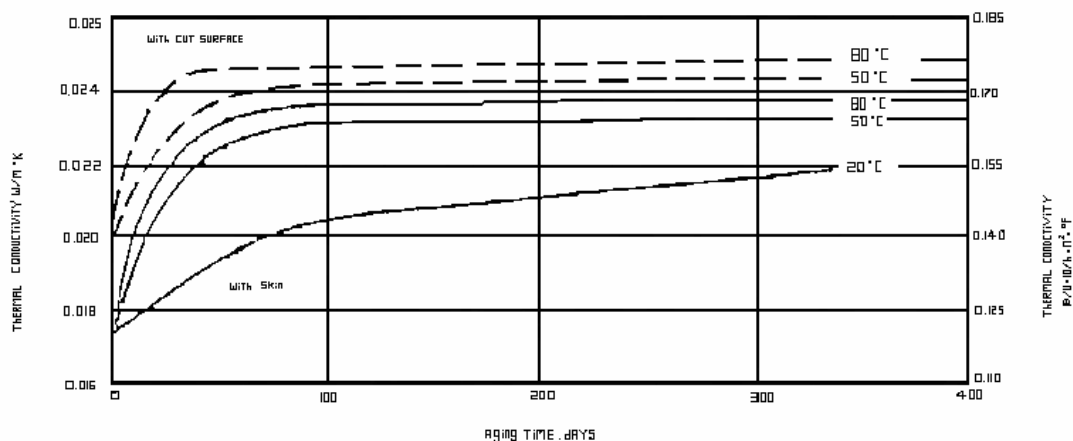
טבלה 10: תכונות מכניות של פוליאוריטן בעל צפיפות גבוהה

קצף מוצק של האלסטומר			מעטפת קצף אינטגרלית בעלת צפיפות גבוהה				תכונה
1.15	1.10	1.05	1.00	1.00	0.95	0.6	צפיפות $[g/cm^3]$
70	35	17	21	20	14	5.7	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
	300	380	150	180	300	250	התארכות בזמן קריעה [%]
					92		קושי 'שור' A
83	64	39	63	56	36		קושי 'שור' B
							מודול יאנג $[Gpa]$
2.60	1.40	0.300	1.250	0.95	0.275	0.225	-30°C
2.35	0.600	0.090	0.500	0.300	0.100	0.027	22°C
1.65	0.360	0.060	0.200	0.120	0.023	0.013	65°C
2.5	5.4	7	5.5	5			שקיעה- שעה אחת בטמ' של 120°C $[mm]$
					38	8.3	עמידות להתרחבות קרע $[kN/m]$

10.8.3. פוליאוריטן קשיח

יכולות להיות קוביות קשיחות של קצף או קצף קשיח בעל מעטפת אינטגרלית. לקצפי קוביות קשיחות ומערכות דומות מבנה תאי. לרוב התאים סגורים, אך קצפי תא פתוח מצויים עבור שימושים ייחודיים. בשל המבנה המצולב של החומר המטריצי, ניתן להשתמש בקצפים אלה בטמפרטורה של עד 150°C, תוך התחשבות בעומס המכני. הצפיפות נעה לרוב בין 0.03 עד 0.05 gr/cm³ וקוטר התא נע בין 0.025 עד 0.5 מ"מ בשל עליית הקצף. לתאים צורה אליפטית, הגורמת לאנאיזוטרופיות מסוימת בתכונות המקרוסקופיות. התכונה החשובה ביותר ליישומי פוליאוריטן קשיחים היא מוליכות תרמית נמוכה, או מקדם ה-K. מפני שלקצף יש תוכן חומרי

קשיח של 3-6 % בלבד, מקדם ה-K נקבע על ידי ההרכב של תא הגז. חומר הניפוח הרגיל הוא $CFCI_3$, אך ברוב המקרים הפרקטיים מים הם חלק מהנוסחה, שמובילה ליצירת פחמן דו חמצני. לגז זה חדירות גבוהה מאוד והוא עוזב את הקצף במהירות על ידי פיעפוע. מצד שני, אוויר מפעפע לתוך התאים, מה שמוביל לגידול ה-K עד שמושג שוויון. ציור 24 מדגים את התלות בטמפרטורה כפונקציה של הזמן שעובר.



ציור 24: מקדם K כפונקציה של הזמן כתלות בטמפרטורה

גידול משמעותי במקדם ה-K מתרחש אם הקצף ספוג במים. ספיגת מים בשיעור של 1% בלבד כמעט מכפילה את המוליכות התרמית, אבל אפילו תא סגור יכול לספוג בקלות 2-5% מים. לפיכך, מחסומי פיעפוע חשובים ביותר לקצפים קשיחים יש תפקודים מכניים נוספים ביישומים רבים, ולכן התכונות המכניות שלהם גם הן חשובות. טבלה 11 מספקת נתונים עבור קוביות קצף קשיחות בעלות צפיפויות שונות, ועל ההתנהגות בשריפה.

טבלה 11: תכונות פוליאוריטן בשריפה

קצף קשיח נקי			תכונה
0.090	0.050	0.032	צפיפות $[g/cm^3]$
			מאמץ לחיצה $[Mpa]$
0.70	0.35	0.20	במקביל לכיוון זרימת הקצף
0.60	0.20	0.11	בניצב לכיוון זרימת הקצף
0.90	0.27	0.20	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
5.0	5.2	4.0	התארכות בזמן קריעה [%]
29.2	6.5	6.2	מודול האלסטיות $[Mpa]$
			יציבות ממדית [%]
-0.1	-0.1	-0.3	3 שעות בטמפ' של $-30^\circ C$
+0.2	+0.5	+2	5 שעות בטמפ' של $130^\circ C$

8	12	9	תאים פתוחים [%]
0.027	0.021	0.021	פקטור K $[W/m \cdot ^\circ k]$
בדיקות דליקות			
...	...	B1/B2	בדיקת ארובה
B2	B2	...	בדיקת מבער קטן
...	M3	M1/M2	Epiradiateur בדיקת
III	III	V	בדיקת מניעת דליקות שוויצרית

10.9. קצפים בעלי מעטפת אינטגרלית

בדומה לקצפים חצי גמישים בעלי מעטפת אינטגרלית, הצפיפות של מערכות קשיחות יכולה להשתנות. מפני שלרוב הם משמשים ליישומים מבניים, הצפיפות שלהם יחסית גבוהה, 0.2-0.8 gr/cm³. טבלה 12 מספקת מספר תכונות מכניות של המערכות שעוצבו ליישומים של נשיאת מטען.

טבלה 12: תכונות מכניות של המערכות שעוצבו ליישומים של נשיאת מטען

מערכת II	מערכת I	תכונה
0.600	0.400	צפיפות $[g/cm^3]$
45	25	מאמץ כפיפה $[Mpa]$
44	25	מאמץ כפיפה ב-10 מ"מ סטייה $[Mpa]$
18	8	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
7	7	התארכות בזמן קריעה [%]
1.05	0.60	מודול הכפיפה $[Gpa]$
0.60	0.35	מודול המתיחה $[Gpa]$

10.10. קצפים מחוזקים בעלי מעטפת אינטגרלית

קצפים אלה הוצגו בסוף שנות ה-70. היתרונות העיקריים של מערכת מחוזקת הם קשיחות גבוהה יותר, התכופות בחום נמוכה יותר ומקדם קטן יותר עבור התפשטות תרמית. כל אלה מאפשרים ייצור מוצרים בעלי סיבולת מרחבית צפופה. מילויים אופייניים הם סיבי זכוכית, פתיתי זכוכית, נציץ (מיקה) (מחצב שקוף, המתפצל לעלים שקופים ומשמש כחומר בידוד במכשירים חשמליים) ומינרליים קרקעיים. השפעת המילויים על התכונות המכניות של הקצפים המוגמרים היא אותה השפעה, מועטה יחסית, על הקשיחות ומקדם ההתרחבות התרמית. לחומרים דמויי פתיתים יש השפעה יותר רצויה על תכונות אלו והם משפרים את היציבות המרחבית שבמפרטורות גבוהות יותר. שימוש של 20% נציץ, לדוגמה, יכול להגדיל את המודול של יאנג (Young) פי 3, אבל החוזק במתיחה וההתארכות בשבירה קטנים. סיבי זכוכית נוטים להתכווץ בתהליך מילוי התבנית,

דבר היוצר תכונות מכניות אנאיזוטרופיות. במקביל לכיוון הזרימה, לסיבים יש השפעה עצומה על הקשיחות, כיפוף בחום ומקדם ההתפשטות התרמית. ההפסד, במובנים של חוזק מתיחה מוקטן וההתארכות הסופית מתונה מאוד, עד 20% משקל של סיבי זכוכית בפוליאוריתן. טבלה 13 מדגימה השפעה של סיבי זכוכית טחונים ופתיתי זכוכית על התכונות.

טבלה 13: השפעת סיבי זכוכית טחונים ופתיתי זכוכית על התכונות

מערכת II			מערכת I			תכונה
20% סיבי זכוכית		לא ממולא	15% סיבי זכוכית		לא ממולא	
ניצב	מקביל		ניצב	מקביל		
1.15	1.15	1.04	1.12	1.12	1.01	צפיפות $[g/cm^3]$
32	32	24	20.7		22	מאמץ מתיחה $[Mpa]$
20	20	110	100	70	440	התארכות בזמן קריעה [%]
מודול הכפיפה $[Gpa]$						
2.23	2.76	0.906	...	...	...	בטמפ' של 30°C
1.21	1.38	0.518	0.573	0.932		בטמפ' החדר
0.738	0.994	0.311	...	...	...	בטמפ' של 65°C
שקיעה - שעה אחת בטמפ' של 120°C $[mm]$						
2.5	2.5	2.5	0.25	0.25	3	בליטה באורך $[mm]$ 100
5.6	5.6	13	18	10	15	בליטה באורך $[mm]$ 150
65	55	140	140	80	160	מקדם התפשטות תרמי ליניארי $[10^{-6}/k]$
107	107	213.5	...	...	...	כוח לפגיעה Izod $[J/m^2]$

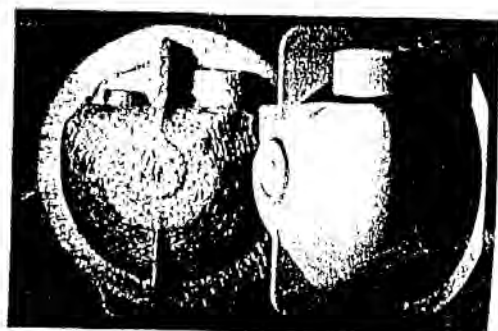
10.11. SRIM

סוג חדש של פוליאוריטן מחוזק הוא מוצר ה-RIM המבני (SRIM). למעשה, SRIM הם צירופים המכילים משטחי סיבי זכוכית אקראיים רב כיווניים או חסרי כיוון. משטחים אלה מוכנסים לתבנית, שלאחר מכן נסגרת וממולאת בתערובת התגובה של חומרי הגלם. בגלל הצמיגות הנמוכה מאוד שלו, החומר חודר למשטח המחוזק ומתלכד. בתהליך זה ניתן להשתמש בתוכן סיבי זכוכית עד 70% מהמשקל. הצירופים הנוצרים משלבים קשיחות גבוהה מאוד, שאפיינה זה עתה פוליאסטר ואפוקסי מרובדים, עם יתרונות תהליך ה-RIM. כלומר, ניתן לייצר חלקים בפחות מדקה. טבלה 14 מספקת נתונים מכניים על חומרי ה-SRIM.

טבלה 14: נתונים מכניים על חומרי SRIM

64% זכוכית		57% זכוכית	49% זכוכית	תכונה
ניצב	מקביל			
1700	1700	1700	1600	צפיפות [g/cm^3]
230	280	240	200	מאמץ מתיחה [Mpa]
<2	<2	<2	<2	התארכות בזמן קריעה [%]
0.014	0.022	0.014	0.01	מודול הכפיפה בטמפרטורת החדר [Gpa]
...	...	200	190	טמפ' הסטייה ב- $1.82 [Mpa]$ [$^{\circ}C$]
...	...	35	35	מקדם התפשטות תרמי ליניארי [$10^{-6}/k$]
				כוח לפגיעה Izod [J/m^2]
2830	1760	1000	750	- בטמפ' של $25^{\circ}C$
...	...	850	640	- בטמפ' של $-30^{\circ}C$

יש לציין כי SRIM אינו מחייב בשום אופן שימוש בסיבי זכוכית לחיזוק או הפיכה למשטחים חלקים ופשוטים. עם תצורות שעוצבו קודם ניתן לייצר אף חלקים מסובכים. ציור 25 מראה חלק בעל איכות גבוהה, ש-30% מתוכו משטח מחוזק של סיבי זכוכית אקראיים.



ציור 25: מוצר מחוזק בסיבי זכוכית

10.12. הפקה

התגובה הנוספת שמוליכה לתצורת הפוליאוריטן הסופית לרוב מבוצעת על ידי היצרן של מוצרים מוגמרים או חצי מוגמרים. היצרן מקבל חומרי גלם, כלומר איזוציאנטים, פוליאולים, חומרי ניפוח ותוספים מהספקים. היוצא מן הכלל הוא ה-TPUR, שמסופק בתוך שרף פולימרי. האיזוציאנטים והפוליאולים בדרך כלל נוזליים. הם נמדדים באופן סימולטני ומערבבים והנוזל המגיב מועבר לתבנית בה התגובה ממשיכה - עד שמגיעה למצב של מוצק שניתן להוציא מהתבנית. מגיבים או תוספים אחרים ניתן למדוד ישירות לתוך ראש במערבב, או לחלקם עוד קודם לצד הפוליאולי או האיזוציאנטי.

10.13. ציוד

שני תחומים מאוד קריטיים ביצירת פוליאוריטן הם שליטה מדויקת ביחסים הדרושים בין המרכיבים במהלך התהליך כולו, ותהליך עירוב אפקטיבי מאוד. מכשירי מדידה מיוחדים וראשי עירוב מיוחדים פותחו ובכך הגדילו את ההצלחה הטכנית של הפוליאוריטן. עם פיתוח פוליאולים פוליאטרים בעלי צמיגות נמוכה ומערכות תגובה מהירות כמעט נעלמו המערבבים הישנים מהשטח והוחלפו ברובם במערבבים מוחצים. כאן המרכיבים מוזרקים במהירות גבוהה לתוך חדר עירוב קטן, שם הם נמחצים לטיפות קטנות על ידי אנרגיה קינטית ואז הם מעורבבים על ידי ההתערבלות כתוצאה מהתגובה הכימית. תכנון של ראשי המערבב הפך לטכנולוגיה בפני עצמה. עוד תחום של טכנולוגיה מתקדמת הוא זה של מכשירי המדידה, שצריכים לטפל בדיוק גבוה מאוד בחומרים בעלי מגוון שונה מאוד של צמיגות ביחסים שבין 100:1 ועד 1:1. הם גם צריכים לספק לחצים גבוהים (100-300 bar) הנחוצים למערבל הדוחס. מגוון רחב של משאבות (הילוכים, בוכנה, תברוגת) וקומבינציות לאלה פותחו עבור מערכות הפוליאוריטן השונות.

10.14. הפקה מתמשכת ומקוטעת

התהליך המתמשך נועד לייצר חתיכות או שכבות, בעוד שהתהליך המקוטע נועד למלא חורים ולייצר חלקים תבניתיים. בתהליך המתמשך משתמשים במסרים על מנת ליצור את הצורה הרצויה של שטח החתך ובמקרים של שכבות לסדר אותן. תהליך ה-RIM, שהומצא בשנות ה-70 המאוחרות, מספק חלקים תבניתיים בעלי ליבה תאית ומעטפת מוצקה בעלת גרדיאנט צפיפות כשטח מעבר. תהליך ה-RIM מצריך הרכבים כימיים מיוחדים ולחצים גבוהים בתבנית (5 bar). תבניות מתכת ולחץ הידראולי מועדפים. לחלקי ה-RIM יש משטח מוגמר בכל הצדדים, ואפילו תבניות מסובכות וגדולות ניתנות למילוי.

10.15. נתונים לעיבוד

רוב חומרי הגלם של הפוליאוריטן הם נוזליים, בטמפרטורת החדר, וניתן לעבדם בטמפרטורות נמוכות יחסית של 20-45°C. ברגע שטמפרטורת עיבוד מסוימת נבחרה, יש לשמור עליה. שינויים בטמפרטורה עלולים להוביל לתנודות בצמיגות, בתגובתיות, בצפיפות ובאווורור. תנודות אלו עלולות לפגוע בדיוק המדידה, בבקרת הלחץ ובאיכות הערבוב. המיכלים של חומרי הגלם הם בלחץ אטמוספרי והלחצים הזקוקים להזרקה מיוצרים על ידי משאבות המדידה. על מנת לייצר בלוקים קשיחים של קצף ורבדים מתמשכים, יש לשפוך את תערובת התגובה על רצועת תמסורת בטמפרטורת החדר ובלחץ אטמוספרי נורמלי. שימוש בתהליך דומה נעשה כדי למלא חללים. התגובה הכימית הנוצרת מובילה לגידול מסוים בתחום, ואחריו תקופת קירור שבמהלכה

התגובה מתקרכת לסיומה. לגידול בטמפרטורה קיימת תופעה של האצה עצמית של התגובה וקידום תהליך ההקצפה על ידי אידוי או יצירה של חומר ניפוח. זה נבנה לבסוף, כאשר החלל ממולא או הרצועה העליונה של הממסר הדו רצועתי נוגע בקצף המתרחב. לרוב לא ניתן להשפיע על תופעות אלו על ידי שימוש בפרמטרים חיצוניים. האיזון הקריטי בין התגובה החוצה קשרים לבין תהליך ההקצפה חייב להיות מושג על ידי צירוף כימי מתוכנן היטב של חומרי גלם. תהליך ה-RIM מצריך, לעומת זאת, בקרת טמפרטורה לא רק של חומרי גלם, אלא גם של התבנית עצמה. התבנית צריכה לפחות 60°C פחות מטמפרטורת התגובה המקסימלית הנוצרת בתבנית. עם פלואורטריכלורומטן, המשמש בתור חומר הניפוח, טמפרטורות תבנית ממוצעות הן $50-70^{\circ}\text{C}$, זמן ההוצאה מהתבנית נקבע על ידי מצב התגובה, המאפשר הוצאה מתבנית ללא השחתת הצורה באופן בלתי הפיך. זמנים אופייניים למערכות צפיפות גבוהה הם 90 שניות עד 7 דקות, משתנה בהתאם לצירוף הכימי ולעובי הקיר.

10.16. אפקט שיפור בגדלים של חלקים

בגלל אפקט הקצפה מוגדר פחות או יותר, הפוליאוריטן ממלא את החלל הריק כמעט לחלוטין במהלך התגובה. עם זאת, בזמן שהחלקים מתקררים לטמפרטורת החדר מתרחשת התכווצות. ההבדל בין הגדלים התבניתיים לבין הגדלים החלקים, שניהם בטמפרטורת החדר, הוא $0.4-0.8\%$, בהתבסס על חלק בגודל של $10 \times 500 \times 1,000$ ובצפיפות של 0.6 gr/cm^3 . באפקט של משתני שיפור על תכונות התנהגות, נקבעים כמעט כל הפרמטרים של שיפור על ידי הצירוף הכימי. יש כמובן אפקטים של אחרי שיפור, המתרחשים לאחר ההוצאה מהתבנית, אך ברוב המקרים תכונות פיסיות אינן משתנות באופן משמעותי. לפיכך, פוסט שיפור מומלץ רק עבור צירופים כימים מיוחדים.

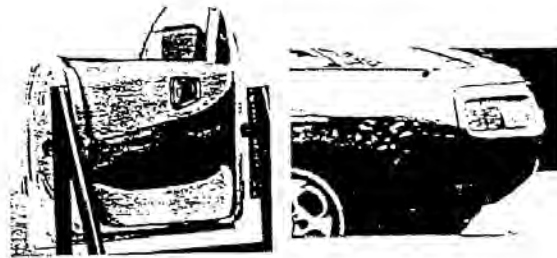
10.17. סוגי תרכובות שרף

פרפוליאולים, פוליאסטרים ומערכות TPUR, כל מערכות הפוליאוריטן המתוארות, מוכנות מחומרי גלם נוזליים. ערך הצמיגות שלהם, הנמדדת בטמפרטורת החדר, משתנה מ-CP 0.2-0.8 בצד האיזואי, ובערך ומ-CP 0.3-1.3 בצד הפוליאולי. צמיגויות מופחתות באופן מעריכי (אקספוננציאלי) כאשר הטמפרטורה עולה. לרוב מועברים חומרים אלה בחביות או במיכלי משאיות. דוגמאות לחומרי גלם מוצקים הם נפתלין 1.5 דיאיזוציאנט ומספר פוליאולים-פוליאסטרים, שמשמשים בהם לאלסטרומרים יצוקים. ל-NDI נקודת רתיחה של 127°C , והוא מסופק בצורה של פתיתים מוצקים. לפוליאולים-פוליאסטרים רבים נקודות רתיחה גבוהות מטמפרטורת החדר. אלה מתלכדים בתוף לצפיפות דמוית שעווה, המחייבת להיות מחוממת למצב מותך לפני העיבוד.

10.18. יישומים

10.18.1. קצף בעל מעטפת אינטגרלית

קצף זה מאופיין על ידי ליבה נקבובית ומעטפת קשיחה. הקצפים מיוצרים במגוון רחב של קשיחויות וצפיפויות בתהליך ה-RIM. PUR RIM מצוי בשימוש רחב בתעשיית הרכב. חומרים אלה נמצאים בשימוש בתהליך הייצור של חלקים פנימיים כמו הגה, ידיות הילוכים, משענות ראש, משענות ופנלים פנימיים. חלקים אופייניים חיצוניים בגוף הרכב כוללים "ספוילרים" וזכוכית עבה, כמו גם פאנלים של גוף הרכב ומשטחים, שלמעשה הם שטח השליטה של מערכות RIM מחזקות. דוגמה מייצגת של יישומי מערכת RIM מוצגת בציור 26.



ציור 26: יישומי מערכת RIM - ביסגלאס פוליאסטר

10.18.2. קצף תבניתי חצי קשיח

לרוב הקצפים מבנה תא פתוח והיסטרזה אלסטית סבירה, כך שמצויות בהם תכונות הנחתה וספיגה מכניות. לפיכך הם מצויים בשימוש של חלקים כמו משענות ראש וכריות בולמות תאונה, שמצריכים ספיגת אנרגיה. רוב יישומי הקצפים התבניתיים החצי קשיחים מצריכים מעטפת מחומר שונה (PVC (Polyvinyl chloride), לו מיתוספים הפוליאוריתאן על ידי יציקה סיבובית.

10.18.3. פולימרים יצוקים חצי קשיחים

כאשר הקצפים המוצקים או המיקרו-תאיים, בעלי קשיחות גבוהה, הם מתחרים בקבוצות בעלות צפיפות גבוהה ממשפחת ה-RIM, לדוגמה בשטח של חלקי רכב חיצוניים. יישומים אופייניים אחרים כוללים רכיבי העברת מטען אלסטיים, גלילים ובולמי זעזועים. ההתנגדות הגבוהה של חומרים אלה לשחיקה היא קריטית.

10.18.4. קצף קשיח בעל מעטפת אינטגרלית

בהתייחס לחלוקת צפיפותם, קצפים קשיחים בעלי מעטפת אינטגרלית הם בעלי מבנה של כריך (סנדוויץ'), כלומר, בעלי פנימיות נקבובית וחיצוניות קשיחה, עם אזור מעבר בין השניים. הקומבינציה הנוצרת של קשיחות גבוהה ומשקל נמוך הוביל ליישומים רבים. יישומים אופייניים לקצפים קשיחים בעלי מעטפת אינטגרלית הם מסגרות אור ופרופילים של מסגרות חלון, כמו גם למארזי מחשב אישי, רמקולים, טלוויזיות, רדיו ומכשירים אחרים, מעטה הטיה לרוח במשאיות וציפוי לכיסאות, שולחנות ומדפים. גמישות עיצוב בלתי מוגבלת הביאה לתועלת בעיקר ביישומי הריהוט השונים.

10.18.5. קצף קשיח

השימוש העיקרי של קצף פוליאוריטן קשיח הוא בידוד תרמי. לקצפים אלה נודעת חשיבות רבה בתעשיית התובלה, בעיקר של מזון קפוא - מיכליות, רכבות, משאיות, מטוסים ובספינות. הם בשימוש במחסנים, מקררי ראווע, מקררים ומקפואים. במקרים רבים השימוש בקצף קשיח פוליאוריטן יכול לחסוך עד 45% עובי קיר בהשוואה לחומרים מבודדים אחרים. זוהי תוצאה של המוליכות הסגולית התרמית הנמוכה של הקצף והשימוש בו כחלק מבני ברוב היישומים של אחסון מוצרים קפואים. יישומים נוספים משמשים בבידוד עבור ספינות אחסון, צנרת, דלתות, גגות וטנקים, בתור חומר בטון בעל משקל נמוך, עבור פנלי קירות ואדני חלון ובתור מבדד מורכב עבור בלוקים לבנייה.

10.19. מגמות עתידיות

פוליאוריטן ימשיך לחדור לתעשיית הרכב, תוך שהוא מחליף את תפקידם של חלקי המתכת. מערכות פוליאוריטן חדשות יאפשרו ייצור הדרגתי של חלקים גדולים יותר. עם פיתוח מערכות RIM מבניות, ימצאו חומרים בעלי קשיחות גבוהה אלה מגוון רחב של יישומים, כחלקים נושאי מטען, כמו למשל קורות בפגוש. פוליאוריטן צפוי לחדור לתעשיית המטוסים בייחוד כאשר יהיו בנמצא מערכות בעלות יציבות תרמית גבוהה יותר וטמפרטורות מסיטות חום. תיכון בעזרת מחשב כבר מיושם באופן נרחב לעיצוב חלקים ומבנים ולניבוי טיבם. יכולת זו תושלם בקרוב עם סימולציות מחשב של תהליך מילוי התבניות במערכות פוליאוריטן.

10.20. השפעות סביבתיות

חומר ניפוח עיקרי עבור קצף פוליאוריטן קשיח הוא CFCl_3 (Trichlorofluoromethane) ממשפחת ה-CFC (Chloro fluoro carbon). החששות הגוברים בנוגע להשפעת ה-CFC על שכבת האוזון בשכבה העליונה של האטמוספירה, הביאו להתנעת תוכניות מחקר לפיתוח

אלטרנטיביות לחומרי הניפוח הקלאסיים. על אף שהיו מספר מועמדים חלופיים שמתפרקים בגבהים נמוכים יותר, אף אחד מהם לא מצוי עדיין בייצור מסחרי והעלויות הצפויות לתחליפים שכאלה הן גבוהות יותר. לפיכך, קצפי פוליאוריתן קשיחים כנראה יזדקקו ל- CFCI_3 כחומר ניפוח עיקרי למספר שנים נוספות. עם זאת, הכמויות יפחתו בעתיד, כפי שנדרש על ידי התוכנית לאיכות הסביבה של האומות המאוחדות.

10.21. חומרים מתחרים

המתחרים העיקריים של פוליאוריתן חצי קשיח הם חומרים תרמו-פלסטיים הנדסיים:

PP - Polypropylene

PET - Polyethylene terephthalate

PA - polyamide

ABS - Acrylonitrile Butadiene Styrene

PBT - polybutylene terephthalate

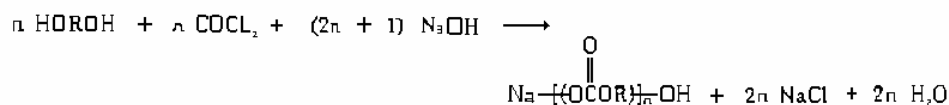
והמגוון הרחב של תערובות פולימרים כמו פוליפרופילן-חמצני ופוליסטירן בצורת גומי (PS), PC-ABS, PC - פוליאסטר. המתחרים העיקריים של פוליאוריתן קשיח הם פוליסטירן קצפי, משטחי זכוכית, תרכובות המייצרות משטחים תבניתיים, חומרי שרף תרמוסטיים ובייחוד פוליאסטרים לא רוויים וחומרי שרף אפוקסיים.

11. פוליקרבונט (PC) Polycarbonate

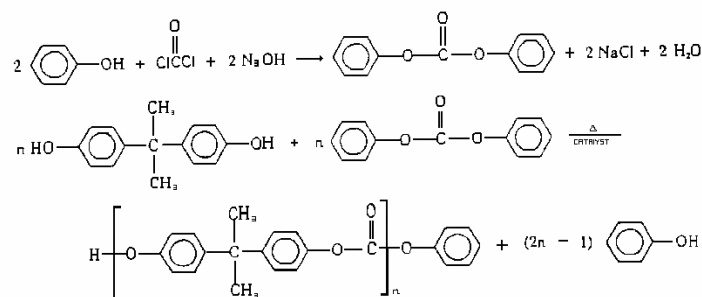
הפוליקרבונט הינו חומר תרמופלסטי הנדסי בעל ביצועים גבוהים, בעל חוזק יוצא דופן, שקיפות, עמידות בחום ויציבות ממדית.

11.1. ההרכב הכימי

מרבית הפוליקרבונטים המסחריים מופקים מ-BIS2,2 (4 הידרוקסופניל) PROPANE, ונמסרו מספר פרטים לגבי תהליכי הפולימריזציה המסחריים. התיאורים בספרות הטכנית וספרות הפטנטים נוטים להיות יותר קונספטואליים מאשר אופציונליים. תחילה השתמשו הן בתהליכים של תגובה ישירה והן בהתכה. בתהליך הראשון הפוסגן יוצר ריאקציה ישירה עם ביספנול A ומפיק בדרך זו פולימר בתמיסה. בתהליך השני הפוסגן יוצר ריאקציה תחילה עם הפנול על מנת להפיק קרבונט דיפניל, שבתורו יוצר ריאקציה עם ביספנול A להפקת פנול ופולימר מותך ללא ממיס. ה-Transesterification היא הדרך הפחות יקרה, אולם היא נפסלה עקב חוסר התאמתה ויכולתה ליצור מגוון רחב של מוצרים. הכימיה הבסיסית מודגמת במשוואה הבאה:



הריאקציה יכולה לפעול בתמיסה בעלת ממיס פולימר כמו מתילן כלוריד ולקבל חומצה כמו הפרידן. רוב הקרבונטים מופקים באמצעות אימוץ ממשקי של הריאקציה במשוואה לעיל. הביספנול פלוס 1-3% פנול לא פונקציונלי (השולט במשקל המולקולרי) מומס בסודיום הידרוקסיד. מוסיפים מתילן כלוריד כממיס פולימרים וכן טרטיאריאמין, ומפיצים גז פוסגן בתנועת ערבוב מהירה. כמו כן מוסיפים תמיסה סודה קאוסטית כנדרש, כדי לשמור על הבסיסיות. הפולימר הגדל נמס במתילן כלוריד והתוכן הפנולי של שלב זה מסתיים. הסודיום כלוריד, שהוא התוצר הנלווה, נשאר בשלב זה (Aqueous), יחד עם מלחי קרבונט שהופקו כתוצר נלווה של הריאקציה של חלק מהפוסגן עם הקאוסטיק. כאשר הריאקציה הושלמה, כלומר הפנולים נעלמים משלב ה-Aqueous, השלבים מופרדים ותמיסת הפולימר נשטפת במים, עוברת מיצוי בעזרת חומצה כדי להסיר את השאריות הקטליסטיות ולאחר מכן נשטפת במים כדי להביאה למצב תגובה ניטרלי. תהליכי הפרדת הפולימר לבידודו מממיסי הריאקציה נותרים בגדר סודות מסחריים שמורים. התהליכים כוללים הסרה מלאה או חלקית של החומרים הממיסים במים רותחים ולאחריה ייבוש בתנור, ייבוש באמצעות התזה ואידוי הממיסים. הסרה מוחלטת של הידרוקרבון כלורידי בעל רתיחה נמוכה מפולימר בעל נקודת התכה גבוהה ומהירות מאוד גבוהה, מציג אתגרים הנדסיים. כאשר מחממים תמיסה של מתילן כלוריד בטמפרטורות נמוכות יחסית נוצר קצף המסבך את החימום וההעברה המסיבית ועלול להוביל לכיבוי הצידוד כיוון שלפולימר יש טמפרטורת הפיכה למוצק גבוהה. לפיכך, יש להשתמש תחילה בלחץ מוגבר, כדי להביא למינימום את יצירת הקצף ובה בעת לשמור את הפולימר מעל לנקודת הפיכתו למוצק. ניתן להפחית את הלחץ בהדרגה ולהעלות את הטמפרטורה עם ההתקדמות בהסרת החומרים הממיסים. פעולה זו הופכת למסובכת יותר בשל העובדה כי הכלורו-הידרוקרבונים, שנוהגים להשתמש בהם כממיסי פולימריזציה, הם בלתי יציבים מבחינה תרמית והידרוליטית. המתילן כלוריד הלח עובר הידרוליזה ומאכל את המתכת בטמפרטורה נמוכה, בעוד שמתילן יבש מפיק HCL ופחמן ב-300°C, כאשר הוא בא במגע עם פלדת אל-חלד. דרושים חילופי ביניים של ממיס עם ממיס פחות מאכל (גורם לקורוזיה) לפני ההסרה הסופית של הממיסים. ביישומים רבים יש צורך בנוסחאות שונות זו מזו, כמו סיבי זכוכית, צבעים, חומרים מייצבים וחומרים מונעי בעירה. תהליכי בידוד שמפיקים פולימרים אבקתיים דורשים ייבוש נמרץ גם כאשר מדובר בתרכובות שקופות טבעיות. הריאקציות הבסיסיות מודגמות במשוואה הבאה:



קרבונט הדיפניל מופסק על ידי העברת הפוסגן ישירות לתמיסה קאוסטית של פנול. ניתן גם להפיקו בריאקציה בת שני שלבים, כמו זו הנהוגה בתהליך ממשקי הישיר לפולימריזציה. הקרבונט דיפניל עובר טיהור באמצעות הוצאה עם בסיס מהול ומדולל ומסירים ממנו שאריות של פניל כלורו פורמטים. תהליך הפולימריזציה יכול להיערך בשני שלבים: פרה-פולימריזציה ופוסט-פולימריזציה. כמויות שוות של ביספנול A וקרבונט דיפניל מומסות יחדיו עם 0.001-0.01 מולקולה של קטליסט בסיסי, תחת מעטפת של חנקן בריאקטור מתכתי. ריאקטורים של זכוכית או זכוכית פלדה עוברים דלמינציה (Delamination) על ידי הפולימר המתקרר כתוצאה של הידבקות מצוינת של פולימר בעל משקל מולקולרי גבוה לזכוכית וכוחות כיווץ חזקים מאוד. טמפרטורות ההתכה צריכות לעלות בהדרגה עד שמתחיל הזיקוק של הפנול, אש הטמפרטורה עולה בהדרגה ל-250°C בקצב שמאיץ את הסרת הפנול. זרימה קבועה של חנקן שומרת על אטמוספירה ומסייעת בהסרת הפנול. ניתן להסיר בנוחות 60-70% מהכמות התיאורטית של הפנול בטרם הופך הערבוב לקשה. בשלב זה לפולימר יש ויסקוזיות פנימית של בין 0.1-0.2 g/dl, תלוי בכמות הפנול שהוסרה. הפרה-פולימר מועבר למערכת ריאקטור שיכולה להתמודד עם מהירויות של יותר מ-S-1,000 PA, טמפרטורה של 300°C ולחץ קטן מ-130 Pa. כיוון שהחום וההעברה המסיבית שולטים בקצב, הזמן הנדרש לבנות משקל מולקולרי מ-0.2 ל-0.55 g/dl יכול לנוע מדקות לשעות, תלוי ביעילות מערכת הריאקטור.

11.2. תכונות ומאפיינים

11.2.1. ממיסים, מסיסות ועמידות בפני המסה

מרבית הפולימרים המסחריים מופקים ומאופיינים בהמסה, בעוד שמשמשים בתמיסות לציפוי חלקי פוליקרבונט. הממיסים עלולים להתגבש, להישבר או להשחית את פני השטח של החפצים העשויים מפוליקרבונט. כלורופורם, דיכלורתילן, סים-טטרכלוריתן ומתילן כלוריד הם הממיסים המועדפים. מתילן כלוריד הוא ממיס מצוין, בעל יתרונות של רעילות נמוכה ואינו נשרף בקלות. הידרוקרבונטים, אלקוהולים אליפטיים, אסטרנים וקטונים לא ממיסים פוליקרבונטים. הכלורובנזין, שניתן להשתמש בו בתהליך העיבוד של פוליקרבונטים, הוא

ממים מתאים בעל טמפרטורה גבוהה, אך הפולימר עשוי להתגבש ולהפוך למצב של ג'ל קשה בעת הצינון. האצטון מקדם התגבשות מהירה של הפולימר האמורפי וגורם לכישלון נחרץ של חלקי פוליקרבונטים לחוצים. בכל מקרה, יש להיזהר בבחירת הממסים לפעולות הצביעה והציפוי. הפוליקרבונט ביפנול A מוכיח יציבות הידרוליטית גבוהה. המים אינם משפיעים על pH ניטרלי או חומצתי, בעוד שחומר אלקלי מדולל מתקיף את פני השטח באיטיות. הרתחה של יריעת פוליקרבונט באלקלי מדולל מגרדת את פני השטח, הפולימר מתמוסס באיטיות כאשר החלק הלא מומס של הסרט שומר על חוזקו. היציבות ההידרוליטית יכולה לפחות בחלקה להיות מיוחסת למסילות הנמוכה במים של הפולימר לטמפרטורה Tg גבוהה. ממסים כמו דיאוקסן מפחיתים את העמידות להידרוליזה.

11.2.2. משקל מולקולרי

פולימר אופייני יהיה בעל משקל מולקולרי ממוצע של 30,000 ומספר ממוצע של 11,000 כדי לתת יחס פיזור של 2.7 לתבניות ההזרקה של הפוליקרבונט ביספנול A ויסקוזיות בטווח של 0.50-0.55 g/dl. מגמה חיובית בתכונות מכניות לעומת ויסקוזיות פנימית היא שיפוע מאוד תלול, עד שהוויסקוזיות מגיעה ל-0.45, כלומר, הערכים של כל התכונות מגיעים למקסימום בוויסקוזיות פנימית גבוהה מ-0.45. הוויסקוזיות של ההתכה ממשיכה לעלות ויכולה להפוך את החומר במהירות לבלתי ניתן לעיבוד. לדוגמה: פוליקרבונטים בעלי ערכי ויסקוזיות גבוהים מ-0.6 קשים מאוד להזרקה לתבניות. לפיכך יש צורך בהפשרה של פולימר בעל ויסקוזיות מספיק גבוהה כדי לאפשר לו תכונות מכניות מקסימליות, ופולימר בעל ויסקוזיות נמוכה מספיק כדי שיהיה בעל תכונות הזרימה הנחוצות למילוי תבניות.

11.2.3. גבישיות ומבנה

התכונות המכניות-אופטיות של הפוליקרבונטים הן אלו המשותפות לפולימרים אמורפיים. ייתכן סדר מסוים במבנה הגבישי, המביא לתוצאה של איבוד השקיפות. אולם הפולימר עשוי להתגבש עד דרגה מסוימת באמצעות חימום ממושך בטמפרטורות גבוהות, או במהירות באמצעות השריה באצטון. פולימר אמורפי אבקתי מתמוסס באופן חלקי באצטון והופך תחילה לדביק. לאחר מכן הוא מתקשה והופך להרבה פחות ממיס עם התגבשותו. יריעה או סיבים הלקוחים מפולימר בעל משקל מולקולרי נמוך נוטים להתגבש בעת ההשריה באצטון. אלה המבוססים על פולימר בעל משקל מולקולרי גבוה יותר מתרחבים ונעשים אלסטיים יותר.

11.2.4. טמפרטורת המעבר הזכוכיתית (Tg) ותכונות התלויות בכך

לפוליקרבונט ביספנול A מבנה מגושם וגדול, ונקודות החיבור נוטות להגביל את התנועה. היחידות החוזרות לאורך השרשרת ארוכות יותר מאלו של הפולימרים הרגילים ודבר זה מקשה על הסידור המוזמן. מאפיינים אלה משחקים תפקיד מפתח בקביעת התכונות הפיזיקליות. ה-Tg ב-149°C לפוליקרבונט ביספנול A גבוה באופן יוצא דופן בהשוואה לזה של הפוליסטירן, הניילון והפוליאטילן. בנקודת ה-Tg דטרמיננט חשוב של הרבה תכונות פיזיקליות מכניות, ישנה התפרצות משמעותית של ניידות מולקולרית. Tg גבוה מורה על יציבות ממדית מצוינת ועמידה בלחץ תחת עומס, שתי תכונות אופייניות לפוליקרבונט ביספנול A. ה-Tg קובע את גבול הטמפרטורה העליון לשימור התכונות המכניות והחשמליות, ואולם מנקודת מבט מעשית, לעתים רחוקות משתמשים בפולימרים ב-Tg שלהם.

11.2.5. התנהגות התכה

הפוליקרבונט ביספנול A מציג יציבות תרמית מעולה. הפולימר היבש יכול להישמר שעות במצב התכה עד ל-320°C ולזמנים קצרים גם עד 330-350°C, עם ירידה קלה בלבד באיכותו. ההתפרקות מתחילה מעל טמפרטורה זו ופיצוח מהיר מתרחש רק מעל 400°C. היציבות התרמית המעולה, יחד עם דרגה גבוהה של ארומטיות, חוברים יחדיו והופכים את הפוליקרבונט ביספנול A לעמיד שריפה. מדד החמצן שלו 26, הוא מדד כמותי של היציבות התרמית, המציינת כי תחת תנאי ניסוי באטמוספירה המורכבת דרושים 26% חמצן ו-74% חנקן לשימור בעירה. העמידות הפנימית של הפולימר בפני שריפה יכולה להשתפר עוד באמצעות הוספה של תוספים קטליטיים או קומנומרים המכילים הלוגן.

11.2.6. מעבר אור

לפוליקרבונט של שרף סינתטי שקיפות של מים ומעבר אור בסביבות 90%. האובך מינימלי, הספיגה בטווח האולטרה-סגול, הוא שלם ורמת חדירותו נמוכה. חשיפה למזג אוויר חיצוני גורמת להצהבה של פני השטח. לרוב משתמשים בפוליקרבונטים כתחליפים בעלי משקל קל, כ"זכוכית" עמידה שאינה נשברת וביישומים של מעבר אור. למשל, חופות שקופות במטוסים צבאיים בעלי מהירות גבוהה עומדים במפגש עם עופות במהירויות גבוהות. החוזק יחד עם השקיפות הופך את הפוליקרבונט כמועמד לזיגוג עמיד בפני כדורים. כיוון שריריות הפוליקרבונט חסרות את העמידות בפני שפשוף של הזכוכית, פותחו ציפויים קשים שקופים כדי להגן על פני השטח. מרכיבי מיסוך כנגד אולטרה-סגול מוכנסים גם הם לציפוי המגן, דבר שמספק עמידות להתקפות ממיסים.

11.3. תכונות מכניות

התכונות המכניות הבלתי רגילות של הפוליקרבונט ביספנול A מפורטת בטבלה 15.

טבלה 15: תכונות מכניות של פוליקרבונט

שיטת בדיקה ASTM	ערך	תכונה
Physical		
D 792	1.200	צפיפות $[g/cm^3]$
D 570	0.15	ספיגת מים, בעומק מטר למשך 24 שעות
	0.35	מים בשיווי משקל [%]
D 1003	86-89	העברת אור [%]
D 1003	1-2	אובך [%]
	1.586	אינדקס שבירת קרני אור
Thermal		
D 648		סטיית חום $[^{\circ}C]$
	132	ב- $[kPa]$ 1820
	138	ב- $[kPa]$ 455
C 351	1381.26	חום סגולי $kJ/kg \cdot K$
D 696	6.75×10^{-5}	התפשטות ליניארית תרמית ל- $[^{\circ}C]$
C 177	0.195	מוליכות תרמית $[W/m \cdot K]$
D 746	< -129	טמפ' פריכות $[^{\circ}C]$
	121	טמפ' שימוש רציף $[^{\circ}C]$
D 635	<25	דליקות $[mm]$
UL Standard		
UL 94	94V-2	בעובי $[mm]$ 3.18
UL 94	94 V-2	בעובי $[mm]$ 1.5
D 2863	25	אינדקס חמצן [%]
Electrical		
D 149	15	התנגדות חשמלית $[mV/m]$
D 150		משך ההתנגדות החשמלית
	3.17	ב- $[Hz]$ 60
	2.96	ב- $[Hz]$ 2.96
D 150		גורם הכוח
	0.0009	ב- $[Hz]$ 60
	0.010	ב- $[Hz]$ 1000
D 257	8×10^{16}	התנגדות נפחית $[cm]$

Mechanical		
D 638		מאמץ מתיחה [Mpa]
	62.1	כניעה
	65.5	סופי
D 638		התארכות [%]
	6-8	כניעה
	110	כשל
D 638	2380	מודול ההתארכות [Mpa]
D 790	93.1	מאמץ כפיפה [Mpa]
D 790	2340	מודול הכפיפה [Mpa]
D 695	86.2	מאמץ לחיצה [Mpa]
D 256		כוח לפגיעה Izod $[J/m^2]$
	860	עם חריץ
	ללא כשל	ללא חריץ
D 1822	475-630	כוח למתיחה $[kJ/m^2]$

בעוד שהמודול בטמפרטורת החדר שלו והחוזק הם באותו טווח כמו של יתר התרמופלסטיים האמורפיים, בטמפרטורות מופחתות, בהתאמה, עוצמת האימפקט שלו וההובלה יוצאים מן הכלל. מתחת ל-Tg רוב הפולימרים האמורפיים הינם נוקשים, דמויי זכוכית, קשים ושבירים במתח וכיפוף. הפוליקרבונט יוצא מן הכלל במובן זה. העקומה של הלחץ-מאמץ במתח חד צירי מאפיינת חומרים מוליכים, המרכיבים אזור תחילי Hookean, שלאחריו יש עיוות פלסטי עד לשבירה מוחלטת. האזור שמתחת העקומה של הלחץ-מאמץ, מדד של ספיגת האנרגיה להיקף יחידה, הוא בערך 65M/J. ערך זה גבוה פי 8.5 מספיגת האנרגיה של אלומיניום צבוע ו-60% מזה של פלדת הפחמן. חוזק (מדד המוליכות בדרגות של לחץ גבוה) נמדדות פי רוב באמצעות Tensile Impact, Notched Izod ו-Dart falling. הערך המצוטט ביותר הוא זה של ה-Izod המודד, בהתאם לתהליך שנקבע מראש, את ספיגת האנרגיה בתנאי Impact של מדגם המכיל חתך בצורת V. הפוליקרבונטים הוערכו כפולימרים ההנדסיים העמידים ביותר (Impact Resistance), עד שהוצגו הניילונים הקשיחים, העמידים באותה מידה. עמידות הפוליקרבונט נשארת גבוהה בטווח רחב של טמפרטורות. בדרך זו העמידות הפנימית הגבוהה של החומר נשמרת, אך הרגישות למגבירי לחץ צריכה להילקח בחשבון בחלקים שמיועדים לשימוש במצבים הכרוכים בעמידות להכאה (Impact). העיצוב הזהיר הינו הכרחי, כמו למשל הימנעות מזוויות חדות.

11.4. מגבלות

הפוליקרבונט הינו מסיס בהידרוקרבונטים כלוריים מסוימים, מסיס על ידי אצטון ומותקף על ידי בסיסים. מגבלה נוספת היא שטח הפוליקרבונט הרך יחסית, ולפיכך רגיש לשריטות. לבסוף, העמידות לאולטרה-סגול של הפוליקרבונט הלא אולטרה-סגול היא שולית. הוא נוטה להפוך לצהוב לאחר חשיפה לאור האולטרה-סגול. ואולם, שמירת התכונות גם לאחר ההצהבה טובה בדרך כלל.

11.5. עיבוד

ניתן לבנות פוליקרבונטים באמצעות כל פעולות העיבוד התרמופלסטיות הרגילות, שמהן השגורה ביותר היא תבניות ההזרקה. תנאי ההפעלה המומלצים הם טמפרטורות אחסון של $275-325^{\circ}\text{C}$ ולחצי תבנית של 69-138 MPa. ייבוש בחום מקדים נדרש כדי למנוע התפצלות הידרוליטית על ידי לחות בטמפרטורות העיבוד הגבוהות מאוד. ייבוש מקדים בתנאים לא הולמים עלול לגרום לחלקים שרוטים ולא יבדד המשקל המולקולרי. תבניות מבניות של הקצפה (ספוג מוקצף) הן התפתחות חדשה יחסית. תרכובת התבנית נטענת עם גז פנימי תחת לחץ ובאותו זמן עוברת תהליך של פלסטיק תרמי. מנפחים גז חנקן לתוך התמיסה, או שהתמיסה עשויה להכיל גורם כימי שמתרכב עם ייצור גז בטמפרטורת ההפיכה לפלסטיק. התמיסה הפלסטית מוזרקת לתבנית בלחץ נמוך בעלת נפח של 25-30%, גבוה מהמטען הדחוס. הגז הדחוס בתמיסה גורם לפולימר להתרחב ולמלא את התבנית. ניתן להפיק חלקים גדולים מאוד בלחצים יחסית נמוכים, כלומר חלקים מבניים בעלי חתכים רוחביים מורחבים עמידים יותר לדפורמציה מאשר מבנה מוצק בעל משקל זהה. הזרקת תבנית בנשיפה של פוליקרבונטים יוצרת מגוון של מיכלים, מבקבוקים בלתי שבירים לתינוקות ועד לבקבוקים בגודל 20 ליטר. יצירה תרמית של יריעות וסרטים ישימה לייצור של חלונות, שלטים, מגיני שמש, ייצור חלקי גוף למכוניות חשמליות, סירות ועוד.

11.6. שיקולים בעיצוב המוצר

קריטריונים מומלצים לעיצוב: מומלצת זווית של בין 0.5° ל- 2° כדי לחלץ את החלק מהתבנית. העמידות הממדית צריכה להיות במינימום של 3 מ"מ/מ"מ לפוליקרבונט לא מלא. זרימת החומר צריכה להיות מעבר לשטח התבנית. שינויים בעובי הקיר עלולים לגרום לעיקומים עיוותים ושקיעות האופייניות למוצרים תרמופלסטיים אחרים. עיצוב הפינות במוצר לא צריך להיות פחות מ-0.75 מ"מ, כאשר האופטימום יהיה 60% מעובי הקיר. עובי הקיר המקסימלי המומלץ הוא 9.50 מ"מ, אך להשגת התוצאות הטובות ביותר על הקיר להיות עבה מ-3.20 מ"מ.

11.7. נתוני עיבוד

ניתן לעבד את הפוליקרבונט באמצעות כל שיטות העיבוד התרמופלסטיות - תבניות הזרקה, תבניות נשיפה (ניפוח) ותבניות גומי מוקצף. יש לייבש את הפוליקרבונט לפני העיבוד. הפרמטרים המומלצים הינם מינימום 120°C למשך 3 עד 4 שעות במגשים, או הוצאת הלחות באמצעות מייבש. הייבוש הכרחי כדי להפחית את הלחות לרמה של 0.02%, על מנת למנוע את ההידרוליה במהלך העיבוד. כמו כן, כדי להימנע מעודף חום מומלץ שהחומר לא יתייבש לפרק זמן ממנשך מ-48 שעות. עבור תבניות הזרקה הלחץ צריך להיות 40-70 MPa לגבי פוליקרבונט לא מיתוסף, ולעלות את הלחץ לבין 50-80 למתוספי זכוכית. גודל הזריקה צריך להיות 40-60% מיכולת המכונה.

מחזור תבניות ההזרקה הטוב ביותר צורך מילוי מהיר, אולם ארוך דיו כדי שהשערים יקפאו וזמן הקירור יהיה קצר. טמפרטורת האחסנה לפוליקרבונט גבוהה יחסית - $270-330^{\circ}\text{C}$, ובדרך כלל טמפרטורת ההתכה צריכה להיות 10°C מעל לטמפרטורת המילוי המינימלית לחלק הספציפי. טמפרטורות גבוהות מאוד גורמות לפולימרים לרדת ברמתם ולאבד מתכונותיהם. טמפרטורת התבנית צריכה להיות $70-115^{\circ}\text{C}$ כדי לבקר את גימור פני השטח ורמות הלחץ של התבניות.

11.8. תכונות העיבוד

הפוליקרבונט הוא ניוטוני. כלומר, ההתכה אינה פונקציה של שיעור טווח עיבוד נורמלי. המוצרים זמינים במגוון רחב של ויסקוזיות למילוי לכל תבנית הזרקה. יוצא מן הכלל הוא הפוליקרבונט הנמצא בשימוש בתבניות נשיפה. ויסקוזיות ההתכה שלו היא פונקציה של קצב בלבד, והיא יורדת עם עליית הקצב. באופן כללי גזים אינם מעורבים בתהליך ההתכה של הפוליקרבונט, אולם במוצרים ברמה עלולות עשויות להיווצר בועות כתוצאה מייבוש בתנאים בלתי הולמים, טמפרטורות התכה גבוהות מדי או זמן שהייה ממושך בטמפרטורת התכה. לפוליקרבונט אין נקודת התכה אמיתית, כמו במקרה של הפולימרים הגבישיים, אולם יש לו טמפרטורת Tg גבוהה - 150°C בקירוב.

11.9. סוגי תרכובות של שרף סינתטי

מספר רב של סוגי פוליקרבונטים פותחו למטרות מיוחדות באמצעות עירוב בהתכה עם כמויות קטנות של תוספים שונים. בין התכונות המשתפרות באמצעות התוספים ניתן למנות את היציבות התרמית, היציבות לאולטרה-סגול, עמידות בשריפה, נוקשות, צבע, יכולת הגנה, עמידות בבלאי וקצפיות.

11.10. שימושים

מבין המאפיינים המעולים של הפוליקרבונט ניתן למנות את הנוקשות הרבה שלו, השקיפות, העמידה בפני שריפה ושמירת התכונות ההנדסיות שלו גם בטווח טמפרטורות של $140-200^{\circ}\text{C}$. מאזן תכונות זה מאפשר שימוש בפוליקרבונטים במגוון רחב - יצירת קסדות מיוחדות לאסטרונאוטים, ייצור חופות למטוסים המצויים בטווח רחב של טמפרטורות וחייבים לעמוד בנגיפה גם בהיתקלויות עם ציפורים, ריהוט לכלי תעופה מסחריים, ייצור שמשות עמידות בפני שבירה לבניינים, אוטובוסים ורכבות, חלונות בלתי עבירים לכדורים עבור מבני ציבור, מכונות משוריינות, עדשות עמידות בפני אימפקט לתאורה (מכונות, שימושים חיצוניים), בידוד חשמלי ואחסון מכני של מכשירים, בהם ציוד לעיבוד מזון וזיווד מחשבים. ליישומים נוספים משמש הפוליקרבונט היכן שנדרשות תכונות מכניות, חשמליות ועמידות בפני הידלקות. לדוגמה, קסדות בטיחות, ציוד סקי ועוד. הייצור והיישומים של פוליקרבונטים מסחריים יגדלו מהר יותר ברגע שיצרנים נוספים ייכנסו לתחום.

11.11. גורמי בריאות ובטיחות

הייצור של חלק מהשרף הסינתטי נעשה בהתאם לתנאים המפורטים בתקנות הפדראליות של תוספי מזון. מדובר בחומרים מייצבים, חומרי צבע וחומרים מעכבי חמצון שמשמשים בהם לייצור תרכובות המיועדות למזון ותואמות לתקנות. מתן אישורים לחומרים מצוי באחריות היצרן. הרעילות של מוצרי השריפה של פלסטיק וחומרי בנייה מעץ דורגה. פוליקרבונט לא מעוצב דורג במקום ה-27 מתוך 30 (1 - הגרוע ביותר, 30 - הטוב ביותר) ביחס לחוסר היכולת להרעיל ובמקום ה-30 ביחס לגרימת מוות. לא התגלו חומרי לוואי רעילים. מרכיב השריפה הגרוע ביותר היה פחמן חד חמצני.

11.12. חומרים מתחרים

Acrylonitrile Butadiene Styrene, בעיקר דרגות מעכבות חום, תחרותיים בשווקים הקטנים. מתחרים הנמנים בעיקר ביישומים של חום גבוה הם ה-Polyaerylates, פוליסולפון, הפולימידים ופולימרים גבישיים נוזליים.

12. סיכום

פולימר	תכונות אופייניות	שימושים עיקריים	השפעות סביבתיות
פוליסטירן	קשיח, מבריק, נוח לגיוון	אבזרי חשמל (זיווד), צעצועים, כלי בית, בידוד תרמי (מוקצף), לוחות בידוד לבנייה (מוקצף)	בעת בעירה משחרר אדים רעילים
פוליקרבונט	חוזק נגיפה גבוה, יציבות מכנית ותרמית, שקוף, מכבד את עצמו. חסרונות: רגיש ל-UV, נסדק תחת עומס	שימושים אלקטרוניים ואופטיים, גופי מכונות, תאורה ושמשות, חממות, כלים לא שבירים, כובעי מגן, CD, בקבוקי תינוקות	אינו רעיל ואינו משפיע על הסביבה
פוליאוריטן	יציבות כימית ומכנית	פלסטיקה מוקצפת, סוליות נעליים, ציפויים, אלסטומרים	חומר הניפוח העיקרי עבור קצף פוליאוריטן קשיח הינו CFC, הפוגע בשכבת האוזון

פרק ב'

סיכונים של החומרים הפלסטיים

סיכונים של החומרים הפלסטיים

ברגע שהחומרים הפלסטיים עברו את תהליך הפלמור, הם לא מהווים סיכון ידוע בשימוש לו נועדו. החומרים הפלסטיים משחררים תוצרי בעירה רעילים, כגון ויניל וכלור, היוצרים יחד את החומר פוליויניל-כלוריד (PVC). זהו חומר אינרטי לחלוטין, ובמקרה של שריפה, בטמפרטורה הגבוהה מ-110°C, חומר זה מתפרק לויניל כלוריד. הוויניל נפיץ והכלור רעיל. החומרים הפלסטיים הם Acetyl, Polyvinyl, Polyurethane, Polypropylene, Polyethylene, Polyesters, Cellulosic, Acrylic Chloride.

1. ניטרוצלולוזה (צלולוניטרט) $\{C_{12}H_{12}O_2(ONO_2)_3\}_n$

1.1. אופן הייצור ושימושי החומר

הכנתו מתבצעת על ידי הספגה של תאית (מכותנה או עץ) בחומצה חנקתית בריכוזים שונים. פעולת הניטרציה מצמידה קבוצות $(ONO_2)_3$ לתאית. התוצר יהיה בצורת סיב או נוזל צמיג לבן-צהוב, בהתאם לריכוזי החומצה. ככל שהריכוז גבוה יותר צבעו כהה יותר. להלן ריכוזי חומצה חנקתית (HNO_3) כפונקציית השימוש בניטרוצלולוזה:

טבלה 16: ריכוזי חומצה חנקתית כפונקציית השימוש בניטרוצלולוזה

מסיסות	שימושי החומר	אחוזי חנקן
כהלים, קטונים, אסטרים	ציפויי נייר, חומרים פלסטיים, לכות, דיו לדפוס, תוספות לפיגמנטים וצבעים	10.9-11.2
כהלים, קטונים, אסטרים	נייר צלופן, ציפויי נייר ובדים, אביזרים שונים, צעצועים, חלקי צנרת, צורות גיאומטריות שונות	11.3-12.2
כהל אתילי, גליקולים, אסטרים	דבקים, ציפויי נייר ובד, עור מלאכותי, לכות המתייבשות מהר	11.8-12.2
אצטון	חומרי הדף	12.6-12.8
אצטון	חומרי הדף, נפץ בצורות שונות	13.0-13.8

1.2. סיכונים

החומר רגיש לחום וללחץ דחיסה כבר מעל 1 ק"ג/סמ"ר. בטמפרטורה של 150°C הוא מתפרק תוך פליטת חום וחמצן. ב-35°C מתחילה התפרקות ראשונית כתוצאה ממגע עם חומרים חמים, כגון צנרת קיטור, מים חמים, חיכוך, חום הנפלט מנורות תאורה, מיקוד קרני שמש דרך פתחים לא מכוסים או חלונות בלתי צבועים, אוויר חם ללא החלפה. התפרקות החומר תשנה את צבעו מלבן לצהוב ותלווה בפליטת גזים צורבים. החומר רגיש לחומרים בסיסיים ולחומצות מינרליות, ובמגע איתם יפלוט חום וחמצן. החמצן המשוחרר, הנמצא בקבוצות (ONO_3) במולקולה, אינו מאפשר הפסקתו ולכן לחומר רמת סיכון גבוה. בשריפה החומר אינו פולט חום גבוה (4,500 קלוריות לגרם), בדומה לשריפת נייר

או תאית, אולם קצב הבעירה עצום. נמצא כי טון ניטרוצלולוזה נשרף בפחות מ-90 שניות. בשריפתו נפלטים גזים כגון חד תחמוצת הפחמן, חד דו תחמוצת חנקן וחומרי פירוק אחרים. גבול הפיצוץ התחתון של החומר הוא 3% ~ ולכן הוא מגיע בקלות למצב התפוצצות שתגרום להרס קירות, מחסנים, מיכלים, והיא מלווה בפריצת גזים רעילים מאזור הדליקה. אחסונו עם מיכלים אחרים תגרום בעת שריפה לעליית לחצים בהם ולדליקה והתפוצצות משולבים. מקרים בהם ניסו כבאים להתגבר על דליקת ניטרוצלולוזה הסתיימו בהרעלתם, מאחר שלא לבשו ציוד מגן עם אספקת אוויר אוטונומית, ולהתפוצצות בפריצת חלונות או דלתות כתוצאה מחדירת האוויר פנימה והורדת ריכוז הגזים הגבוהים באוויר מקום האחסון לתחום ההתפוצצות. הוספת קמפור ($C_{10}H_{16}O$) ממשפחת הנפתינים, המשמש כמדכא לניטרוצלולוזה, ללא בדיקה קבועה של אזורי האחסנה, גרמה להתאדותו ולתוספת גזים דליקים ופציצים, דבר שתורם להעלאת רמת הסיכון. הרטבת הניטרוצלולוזה בכוהל (כפי שמקובל אצל מספר יצרנים) באחסון בעבודה לא נכונה יכול לתרום להעלאת רמת הסיכון וליצירת כיסי אדים כוהליים שיידלקו בקלות.

1.3. אמצעי הגנה

אחסון הניטרוצלולוזה כחומר גלם או כמוצר מוגמר חייב להיות מתוכנן כך שלא יבוא במגע עם גופים חמים, זיק חשמלי או סיכוני אש. יש להפוך את חביות הניטרוצלולוזה כל תקופת זמן, כדי למנוע דחיסה. יש לאחסנו במיכלים סגורים (חביות אוטומיות, בקבוקים כהים). חומר בתפוזות ייבדק לכל שינוי בצבע. כמויות החומר יוגבלו וייחצצו על ידי מחסומים העמידים באש. יש לבנות את המחסן מחומרים עמידים באש עם פתחים נגד התפוצצות (Vent) אוטומטיים, ולהתקין מערכת התזת מים (רצוי אוטומטית). במקרה של שריפה, העובדים והכבאים המטפלים חייבים להרכיב ציוד נשימה אוטונומי (מסיכות המגן אינן מספיקות בגלל השילוב של חד תחמוצת הפחמן וגזים חנקניים). דילול הגזים ייעשה בזהירות, ויש לקחת בחשבון אפשרות פיצוץ. הכיבוי ייעשה בעזרת מים ובכמויות הגדולות האפשריות. לאחר השריפה תיתכן דליקה מחודשת, לכן יש לפזר את החומר שנשאר במצבורים קטנים ועל פני שטחים נרחבים.

2. וינילים

קבוצת היסוד לחומרים אלה הם האתילנים C_2H_4 , כאשר המונומר הוא CH_2CHR . החומרים הם תרמופלסטיים.

2.1. פי.וי.סי (Poly Vinyl Chloride)

המונומר נבנה על ידי תוספת של חומצה הידרוכלורית (HCL) לאצטילן - $CH \equiv CH + HCL$. הפלמור נעשה באוטוקלב בנוכחות בנזואיל פרוקסיד (Benzyl Peroxide), חומרי צביעה, מילוי, מגמישים וכו'. בעת הפלמור קיימים סיכונים שריפה, התפוצצות והרעלה כתוצאה מיציאת המונומרים לאוויר אזור העבודה. תחום הבעירה של המונומר VCM 4-21% ורמת הסף $TLV = 1ppm$. חדירת אדי החומר לגוף גורמת לסחרחורת, הרגשת חוסר שיווי משקל, כאבי ראש ואפקטים נרקוטיים. חשיפה ממושכת למונומרים גורמת לתופעות קרצינוגניות. חומר נוסף הגורם לתופעות שליליות הוא דיאוקטילפלטט (Diocetylphthalate), המשמש כמגמיש. פריצתו לחדר העבודה היא בצורת ענן לבן המורכב מרסיסי נוזל. בריכוז של 5 mg/m^3 הוא גורם לגירוי מערכות הנשימה.

2.1.1 סיכונים

הגורם העיקרי בסיכון החומר הוא חדירתו לגוף דרך דרכי הנשימה. כתוצאה מכך הוכנסו הגבלות חמורות ברמת החשיפה המותרת (TLV) למונומרים. רמת סף מותרת (לפי OSHA) הייתה 500 חל"מ טרם חשיפת המקרים, וירדה ל-1 חל"מ ל-8 שעות 15^c (c=ceiling) חל"מ ל-15 דקות חשיפה. מעל לרמה זו חייבים בהתקנת מערכות הגנה מתאימות, כגון אוורור מקומי וכללי ולבישת ציוד מגן במקרה תקלה.

2.1.2 שימושים

צנרות, שפופרות, כלים, אבזרי בניין, חלקי מגן, הלחמות, כמאיץ באירוסולים. בגלל ריחו המתקתק השתמשו במונומר עד לחשיפת הסיכונים שלו.

2.1.3 סיכונים אש

בפי.וי.סי. מוקשה, שכמות המגמיש בו קטנה, כמות הכלור תהיה 57-58% ממשקל החומר. כלור זה יוצא בצורת חומצה הידרוכלורית בטמפרטורה של 190°C . 70% מהתכולה נפלטת לאוויר תוך 10 דקות בטמפרטורה של 272°C . שאר החומר מתפרק ונשבר לשרשרות רוויות ובלתי רוויות בטמפרטורות שריפה גבוהות מ 300°C כאשר התוצרים הם ארומטיים, ובעיקר בנזן (תוצרי המגמישים בעיקר) בטמפרטורות בעירה מעל 500°C , לא הצליחו לגלות פוסגן

כתוצר שריפה. שריפת 1 ק"ג של פי.וי.סי. ומדידת ריכוזי התוצרים במטר, בתנאים מבוקרים, הראתה את התוצאות הבאות:

טבלה 17: שריפת 1 ק"ג של פי.וי.סי. ומדידת ריכוזי התוצרים חל"מ/מ"ק

התוצר	הריכוז שהתקבל	מנה קטלנית	הריכוז במנה קטלנית
חומצה הידרוכלורית	338,000	1,500	225
בנזן	1,250	20,000	0.06
טולואן	213	10,000	0.02
קסילן	195	10,000	0.02
נפתלין	75	200	0.33
פוסגן	25-500	50	0.5-10

לגבי פוסגן, הכמות משוערת בלבד. מאחר שהשריפה הייתה מבוקרת ומושלמת, חד תחמוצות הפחמן לא נמצא. האדים גורמים לגירוי העיניים והעור ולאפקטים נרקוטיים בחדירתם למערכות הנשימה. כחומר מוגמר הוא חסר סיכון ומשתמשים בו בתעשייה לחומרי אריזה, ציפויי נייר ובד.

2.2. ויניל אצטט (Vinyl acetate)

המונומר הוא חומצה אסטרית בלתי רוויה, מונוקרבוקסילית, העוברת ריאקציה עצמית חריפה. הפלומר יעוכב על ידי תוספת דיפניל אמין או הידרוקינון. ניתן ליצור קופולימר כגון תערובת של ויניל כלוריד עם וינילדין כלוריד (סאראן). המונומר ($CH_2CHOOC-CH_3$) הוא נוזל חסר צבע הרותח בטמפרטורה של $72.7^{\circ}C$ ולאדיו ריח מתקתק ברמת סף של 0.3 חל"מ = 1 מ"ג/מ"ק. לחץ האדים החללי שלו ב- $25.3^{\circ}C$ הוא 115 מ"ג כספית. בבדיקות חשיפה שנערכו נמצא כי ב-4,000 חל"מ למשך 120 דקות לקבוצת העכברושים שבבדיקה נגרמו אפקטים חמורים ביותר, וב-8,000 חל"מ למשך 120 דקות נגרם מוות לכל הקבוצה. בתעשייה נמצא, כי מגע עם החומר גורם לגירוי ולהתנפחות העור ודרכי הנשימה בריכוזים נמוכים מ-10 חל"מ. בריכוז של 20 חל"מ החומר גורם לגירוי בעיניים. הריכוזים המותרים לחשיפה הם 5-10 חל"מ. ציוד מגן: משקפי מגן, מסיכת מגן בעת פריצה או שימוש בכמויות גדולות. יש לאוורר היטב ובאופן רצוף את מקום העבודה.

2.3. ויניל כלוריד (Vinyl Chloride)

מונומר טהור חסר צבע וריח הדומה לכלורופורם. בנוכחות חמצן או אוויר בטמפרטורה של $-25^{\circ}C$ (-40) יתפוצץ, טמפרטורת הרתיחה $32^{\circ}C$ ולחץ אדים חלקי ב-25 = 531 מ"מ כספית. הגורמים לפיצוץ יכולים להיות זיק חשמלי, מכה, חבטה וכו'. תחום הפיצוץ הוא 7-16%. בייצור נוצר טריכלורואתן הגורם להפרעות בדרכי העיכול והכבד.

2.4. פולי ויניל (Poly vinyl)

הקבוצה שייכת לחומרים תרמופלסטיים. חומר היסוד שלה הוא אתילן (C_2H_4). המונומרים הם ונילים, כגון CH_2CHR , CH_2CHX ($X=Cl, -OH, -OOC-CH_3$).
הקבוצה פעילה מאוד מבחינה כימית ונוטה להגיב עם עצמה בקלות רבה בעזרת מנגנון של מונומרים חופשיים. לשמירת קצב הריאקציה מוסיפים חומרים מעכבים המאפשרים יצירת קו-פולימר, כגון תערובת ויניל- כלוריד עם וינילדן כלוריד (סאראן).

2.5. ויניל אלכוהול (Vinyl Alcohol)

אינו מהווה סיכון בריאותי. נעשה בו שימוש כתוספת לצבעים, לכות, דבקים, חומרי ציפוי שונים המתמוססים במים, חומצות אורגניות ופנול.

טבלה 18: ריכוז סיכוני אש - פולי וינילים

החומר	טמפרטורת עבודה מקסימלית $[C^{\circ}]$	שימושים	אפיון לאש
P.V Acetyl	45-65	דבקים, דיו, ציפוי לעץ	רמת דליקות נמוכה, נדלק מתמוסס, אש צהובה, עשן דליל, ריח חומץ, מונומר לא יציב, רמת רעילות נמוכה
P.V Alcohol	-	אריזות נמסות במים, כפפות לעבודה עם סולבנטים תוספת לצבעים, סבון דטרגנטים	נדלק בקלות, מתרכך, מתמוסס, מתנפח, ריח מתקתק
P.V Butyrol	32-60	שכבה פנימית של משקפי מגן	רמת דליקות נמוכה, נדלק, מתרכך, להבה כחולה עם קצה צהוב, ריח שמן שרוף, מונומר רעיל
PVC	50-80	חלקי ציפוי שונים, כיסויים, אריזות, חלקי מבנים, צנרות וכו'	רמת דליקות נמוכה, נדלק במגע עם אש, מתרכך באש ובחום, עשן טוקסי של כלור, ציוד מגן לנשימה (אוטונומית), מונומר רעיל, נרקוטי
PVC+ PV Acetyl	65-80	סיבי טקסטיל, חלקי לבוש שונים, תקליטים, ציפויים	רמת דליקות נמוכה, לא נדלק בקלות, להבה צהובה עם עשן רב, ריח חריף של כלורידים, ציוד מגן לנשימה ולגוף
Polyvinyl done Chloride	60-80	בד לכיסויים, וילונות וכו', כיסוי מזון	רמת דליקות נמוכה, קושי להידלק, מתרכך, ריח כלור בשריפה, ציוד מגן לנשימה, מונומר רעיל יחסית דליק

3. פוליאולפינים (Polyolefins)

קבוצה זו בנויה כשרשרות בלתי רוויות (Olefins) העוברות פלמור עצמי או עם חומרים אחרים. החומרים המוכרים מקבוצה זו הם הפוליאטילן והפוליפרופילן.

4. פוליאטילן

המונומר הוא האטילן ($CH_2 = CH_2$) - חומר פעיל ורגיש ביותר. תחום התפוצצות האטילן רחב - 3.1-30% וטמפרטורת ההתלקחות העצמית שלו $450^{\circ}C$ (להזכיר, זיק חשמלי סטטי, טמפרטורה של $600^{\circ}C$). פילמורו קטליטי ופולט חום רב. ניתן לפלמר את השרף עם בנזן לקבלת הפולימר פוליסטירן, מחמצון האטילן אצטלדהיד ומהקופולימר עם בוטילן מתקבל חומר קשיח גבישי בעל תכונות מצוינות להתנגדות לחשמל ועומד בחום ובלחץ. הפולימר בעל משקל מולקולרי של 10^4 , 10^5 , 10^6 (דבר המקנה תכונות החומר), ניתן ליצוק בקלות בתבניות. לתוצר פוליאטילן תכונות מכאניות טובות, חוזק וגמישות (מבחינה זו הוא משמש תווך בין הווינילים הגמישים לסטירנים הקשיחים). החומר עומד בפני מרבית הכימיקלים והממיסים, חסר ריח וטעם, עמידתו בפני מים טובה (ספיחה 0.03% ממשקלו), עמיד בחום (טמפרטורת העבודה לפוליאטילן בעל משקל סגולי נמוך 0.915-0.930, הוא $85-93^{\circ}C$. חומר בעל משקל סגולי גבוה של 0.950-0.960 יעמוד בטמפרטורה של $100-126^{\circ}C$).

4.1. סיכונים

הסיכון העיקרי בעיבוד השרף הוא היווצרות תנאי דליקה והתפוצצות כתוצאה ממגע עם גופים חמים, גיצים, אש פתוחה וכו'. מגעו עם העור גורם לכוויות. יש להתקין מערכת נגד התפוצצות (התראה, מערכות חשמל נגד התפוצצות, הארקות) ומערכות אוורור. הכניסה לאזורים בהם קרתה תקלה תהיה בעזרת ציוד מגן עם אספקת אוויר אוטונומית. שריפת החומר הפלסטי הניתך (צבע הלהבה כחול עם קצה צהוב ובעל ריח שעווה שרופה) תגרום להתהוות ריכוזים גבוהים של חד תחמוצת הפחמן (CO) במקומות בהם אין אוויר מספיק, וכן ריכוזים של גזים רעליים בהתאם לתוספות המוכלאות בחומר.

4.2. שימושים

שימושי הפוליאטילן רבים: יריעות (אריזה), כלי בית, מיכלים, צנרות, שפופרות, אריזות מזון, ציפוי נגד חומצות במיכלי מתכת, כבלים חשמליים, יציקות ואבזרים שונים.

5. פוליפרופילן (Polypropylene)

המונומר הוא פרופילן אוקסיד $\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$. פילמורו נעשה בעזרת חום ולחץ. למרות שחומר זה קל במשקלו הסגולי (0.900-0.915) מהפוליאתילן, הוא קשיח ממנו ועומד טוב יותר בחום. טמפרטורת העבודה המוצעת היא $145-162^\circ\text{C}$. הפוליפרופילן בעל יכולת נשיאת משקל ובעל התנגדות למאמצים ולכן מייצרים ממנו צינורות, בתי משאבה, מדחפים, ציפוי מיכלים ושפורפרות.

5.1. סיכונים

נשרף באיטיות כשלמוצר ריח הדומה לריח אספלט.

6. שרפי אלקיד (Alkyd Resins)

חומרי היסוד לקבוצת חומרים פלסטיים אלה הם חומצות אורגניות כפולות, כגון החומצה הפטאלית $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ או המלאית $(\text{HOOCCH}_2\text{CHOOH})$ המוכלאות עם כהלים כפולים, כגון גליצרול $(\text{CH}_2\text{OCHOH}-\text{CH}_2\text{OH})$ או פנטאריטול $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$. בהכלאתם בריאקטור מוסיפים שמנים כגון שמן פשתן, שמן קיק וחומרים אחרים, כגון נתר מאכל או ליתיום הידרוקסיד. לאחר הריאקציה ותהליכי הפלמור מוסיפים מדללים שונים, כגון ספירט, קסילן ונפטא, המהווים מערכת סיכונים נפרדת.

6.1. סיכונים אש והרעלה

הסיכון העיקרי הוא בהכנת החומרים ובפלמור עצמו. כתוצאה מאי תכנון נכון של הריאקטור, המערבל, מערכות קירור (חיצוניות בלבד), שסתומי ביטחון, דיסקות פריצה, מערכות בקרה ומדידה עלולה להיווצר ריאקציה אקסותרמית שתגיע ל- $150-200^\circ\text{C}$. כתוצאה מעליית טמפרטורה זו והיווצרות לחצים יתפוצץ הריאקטור. בחומצה הפטאלית הבלתי טהורה קיימים חומרי לוואי, כגון נפתלנים, פנולים, פירידינים, אנטרצינים וכו', שעלולים בעת פריצה להוות גורם להרעלת עובדים. אדי החומצה גורמים לגירוי דרכי הנשימה וקרומים ריריים, כאבי בטן, כוויות ופריחות. האפקטים של החומצה המלאית דומים. יש להפריד את אזורי העבודה לפי רמת הסיכון, להתאים מערכת גילוי ומערכות סינון אוויר ולחשב את שסתומי הפריצה כך שינווטו את הגזים לאחר פיצוץ לאזורים המיועדים לכך. העובדים יבצעו עבודתם עם החומרים כשהם לבושים סינרים, משקפי מגן וכפפות. בכל מקרה של פריצה יחבשו העובדים מסכות מגן מתאימות. יש להקפיד על הניקיון הן במקום העבודה והן בשירותים. דבר זה אמור לגבי טיפול בכל העבודות עם חומרי היסוד בתעשיית הפלסטית.

7. פוליאוריטן (Polyurethane)

שתי קבוצות עיקריות מרכיבות את הפוליאוריטן:

1. איזוציאנטיים (Isocyanate), שהקשרים שלהם הם $-N=C=O$.
 2. פוליהידרוקסיד (Polyhydroxyl), בעלי הקשרים $-SO, -NH_4, -NH_3, -OH, -OOH$.
- הפלמור בין שני המרכיבים הוא המהיר ביותר. כתוספות למרכיבים מוסיפים ממיסים ומדללים בהתאם לתכונות החומר המתבקשות, כגון אסטרים, קטונים, חומרים ארומטיים (כגון כלורו בנזן).

7.1. פוליאוריטן מוקצף

מוצרי ההקצפה מתבצעים בעזרת החדרת פריאון או חנקן ומבוססים על ריאקציה של TDI (Toluene di-isocyanate) ופוליאטרים או פוליאסטרים.

7.2. השימושים

אבזורים שונים לבית (פוליאוריטן מוקצף), כיסויים, וילונות, בדים ובגדים, חומרי בידוד, דבקים, סיבים. שימוש בחיי היום-יום הולך וגובר. השימוש הרחב ביותר הוא במוצר ההקצפה של החומר.

7.3. הסיכונים

חומרי היסוד מסוכנים מטבעם. מגע עם המונומרים גורם לאלרגיות, פגיעות בדרכי הנשימה, מפרקים פרוטאינים בגוף. רמת הסף המותרת שלהם היא 0.005 חל"מ.

7.4. סיכוני אש

הפוליאוריטן המוקצף הוא אחד החומרים המסוכנים ביותר בעת דליקה. טמפרטורת האש גבוהה מאוד, דבר המונע גישה קלה או טיפול בנפגעים. הלהבה מתפתחת ומתפשטת תוך עשירות שנייה ובקצב מהיר פי מאות רבות מזה של שטח פנים מקביל בעץ. המושג "מכבה עצמי" (self extinguishers), כפי שנהוג לכנות את אחת מתכונות החומר, מטעה ביותר. ניסויים שנערכו לבדיקת תכולת חומרי הפליטה בשריפת החומר הראו כי הם הכילו 1% חמצן, 20% דו תחמוצת הפחמן, 5% חד תחמוצת הפחמן. חום הלהבה הגיע ל- $1,000^{\circ}\text{C}$ וקצב התפשטותה היה 0.7 m/s . אנרגיית האקטיבציה של החומר הייתה 270 kJ/md , לעומת 63 kJ/md בעץ. Di-Isocyanate גורם לנזק חריף לברונכיטיס ולריאות בריכוזים נמוכים של 5-1 חל"מ. סיכוני החומר מסבירים מדוע בשריפת מכונת שציפויה הפנימי והמושבים עשויים מפוליאוריטן, אין סיכויי ליושביה להימלט כתוצאה מהרעלה. ניסוי נוסף נערך על ידי וולי (Wolley) ווודלי (Wadley) בשנת 1972. מחקרם הראה, כי בטמפרטורה של $200-300^{\circ}\text{C}$ החומר המוקצף התפרק למספר מרכיבים: מרכיב שהכיל חומרים דליקים במשקל של 5-10%

מהחומר הנשרף, שהתפרק תוך 15 דקות, מרכיב שני הכיל TDI חופשי במשקל של 1% מהחומר הנשרף, ואילו שאר החומרים היו מורכבים ממוצקים צהובים שהכילו תחמוצות חנקן. באווירה של חוסר חמצן חלה עלייה בריכוזי חד תחמוצת הפחמן בטמפרטורה של 500°C. ריכוז זה עלה בצורה תלולה לקראת חימום של 800-1,000°C (ראה טבלה). באוויר החופשי חלה עלייה של חד תחמוצת הפחמן ב-300°C ותלולה ב-600°C. ב-800°C, באווירה של חוסר חמצן, מקבלים ציאנידים אורגניים, אצטוניטריל, אקרילוניטריל, בנזו-ניטריל וכן חומצה ציאנית. ככל שטמפרטורת השריפה עלתה, ריכוזי הציאנידים באוויר עלו במקביל.

טבלה 19: רמות הרעלה של חד תחמוצת הפחמן (CO) וחומצה ציאנית (HCN)

בשריפת פוליאוריטן מוקצף (1 ק"ג חומר ל-מ"ק נפח)

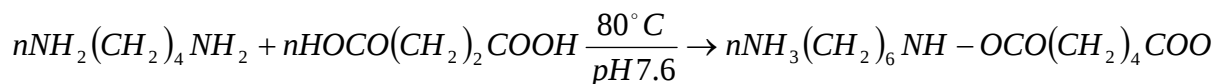
אטמוספירה	תוצרי שריפה	טמפרטורה (°C)	ריכוז שהתקבל	ריכוז מקסימלי ביחידה חל"מ (ppm)	יחס 5/4
חנקן	CO	800	166,000	3,000	55
	CO	1000	350,000	3,000	117
	HCN	800	4,960	300	17
	HCN	1000	47,500	300	105
אוויר	CO	800	29,600	3,000	99
	CO	1000	31,500	3,000	105
	HCN	800	3,340	300	11
	HCN	1000	22,500	300	83

למרות שהריכוז התיאורטי לפי חד תחמוצת הפחמן ביחס לחומצה ציאנית הוא 10:1, הסיכון המעשי הוא 30:1, ולכן יש לראות בחומצה הציאנית את הסיכון העיקרי. לגבי TDI - לכל 1 ק"ג חומר שרוף יש לצפות לפחות ל-1,000 חל"מ (כאשר רמת סף מותרת היא 0.005 חל"מ).

8. פוליאמידים

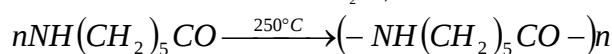
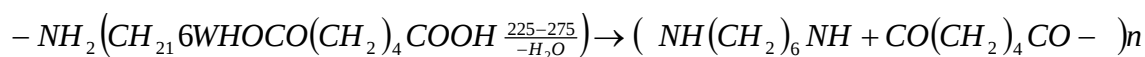
חומרי יסוד לקבוצה זו הם די-אמינים וחומצות כפולות. החומרים התעשייתיים המוכרים ביותר הם

Hexamethylene diamine = "6" ו-"11", "66"



Hexamethylene diamine + Adipic acid

Nylon salt



Nylon 66

8.1. סיכונים

סיכוני החומרים באים לידי ביטוי רק בפריצות כתוצאה משיבושים במערכות הייצור. חדירת הקסמטילן די-אמין למערכת הנשימה גורמת לגירוי חריף ולהרגשת עצבנות. חדירת הקפרולקטון גורמת לדימום מהאף בכמויות קטנות ולדימום פנימי בחדירות החוזרות על עצמן. בשריפת בדי ניילון נמצאו ריכוזים מרעילים של חומצה פרוסית (HCN 2%) שאדיה תוקפים את מערכת העצבים. מנה קטלנית לאדם היא חשיפה ל-300 ppm למספר דקות. בגדים שעשויים מסיבי פולי אמידים (ניילון, ריסלון) נדבקים לגוף במגע עם אש וגורמים לכוויות חמורות ביותר. בשריפה החומר נוטף.

8.2. שימושים

בפוליאמידים משתמשים לביגוד, בדים לשימוש ביתי, חלקי מכוניות (צנרת גמישה להעברת דלק, ציפוי כבלים) אביזרים שונים לשימוש ביתי.

9. פוליאסטר (Polyester)

הפוליאסטר מהווים קבוצה גדולה של חומרים פלסטיים תרמוסטיים המורכבים משרפים, שהמכנה המשותף שלהם הוא קבוצת האסטר (Ester). האסטר הם תרכובות אורגניות הנוצרות מריאקציה בין חומצה אורגנית וכוהל. האסטר המשתתפים בתהליך הפלמור עשויים מחומצה אורגנית כפולה וכהלים כפולים $(HOC - R = COH + HOOC = R - COOH)$. ריאקציות נוספות קיימות עם Acid Halides $(RCOCl + HOR)$ או חומצות דיאזו $(RCODH + CH_2N_2)$. תהליכי הפלמור דומים לייצור חומרים פלסטיים משרפי אלקיד (Alkyd). לאחר האסטור השרף הנוצר מקורר ומומס במונמר כגון סטירן (על סיכוניו ראה בפרק העוסק בפוליסטירן). הטיפול הסופי בשרפים, טיפול המבוצע במספר שלבים, יוצר חומר ג'לטיני הפולט חום גבוה עד קירורו. חום ריאקציה יכול להגיע ל-250°C.

9.1. סיכונים

סיכוני החומר הם בעיקר בשלבי הכנתו ובשריפת מוצריו, ולא בשימוש היומיומי שלו. החומרים השונים המרכיבים את המונומרים הם דליקים ורעילים במהותם. חומרים אלה הבאים במגע עם דרכי הנשימה גורמים לגירויים ובמגעם עם העור והעיניים גורמים לצריבות. בריכוז מתאים באוויר עלולים ליצור תערובות דליקות ופציצות. חומרים כגון מתיל-פורמט $(HCOOCH_3)$ או מתיל-אצטט (CH_3COOCH_3) נדלקים במגע עם גופים חמים במיוחד במצבם הגזי בעקבות חימום. כל ביצוע עבודות ניקוי, ערבוב וטיפול באזור הכנת המונומרים והפלמור חייבים בתכנון מערך בטיחות

תואם הכול, ממערך האוורור, שיטות העבודה, ניקוי, טיפול, אחזקה (במיוחד ריתוכים), תחזוקה וכו'. בשריפת מוצרים יש לצפות לריכוזים גבוהים של חד תחמוצת הפחמן, חומצה הידרו כלורית ולתחמוצות חנקתיות. הריכוזים יהיו בהתאם לתוספות השונות שהוספו לחומרים בעת הפלמור. טרם נרשמו הרעלות משמעותיות בשריפת פוליאסטרס.

9.2. תכונות החומרים

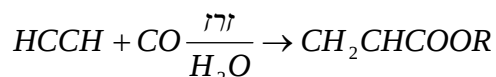
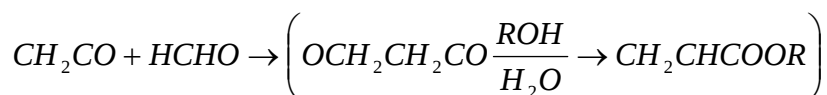
התוצר נוח לעיבוד, קולט פיגמנטים בקלות, בעל התנגדות רבה למעבר חשמל, בעל יציבות עצמית גבוהה, עומד בתנאי מזג אוויר, לא משנה צבעו באור, עומד בחום ובאש על ידי תוספות לחומר כגון בורקס (Borax), אלומינה (Alumina), פוספטים וכו'.

9.3. שימושים

שימושיו הם בעיקר בציפויים שונים של אבזרי בית, בדים (טרלן, דקרון).

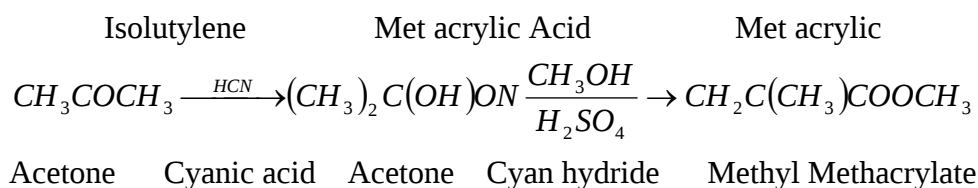
10. אקרילים

חומרי היסוד לקבוצה זו הם החומצה האקרילית (CH_2CHCOOH) והנגזרות שלה, כגון חומצה מטאקרילית ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{COOH}$). החומרים מתפלמרים בקלות בנוכחות אור, חום, חמצן ופראוקסידים שונים. ייצור אקרילטים מתבצעים לפי הריאקציות הבאות:



המרכיבים העיקריים בחומרים כגון אצטילן, קטון, חד תחמוצת הפחמן ופורמלדהיד הם דליקים, נפיצים ורעילים. הקטון (CH_2CO) דומה בתכונותיו הרעליות לפוסגן ($\text{TLV}=0.5\text{ppm}$), פוגע מיידית בדרכי הנשימה ועלול לגרום למוות תוך זמן קצר בעת פריצת אדיו לאווירת מקום העבודה. חד תחמוצת הפחמן, חומר רעיל (מנה קטלנית היא 300ppm למשך 5 דקות) ופציץ (תחום התפוצצות 12.5-74); אצטילן (HCCH) גם הוא פציץ ביותר (תחום התפוצצות 25-81%). כל ייצור אקרילטים בשיטות הללו מחייב אמצעי בטיחות מורכבים ביותר נגד אש, התפוצצות והרעלות. ייצור הנגזרות מאקרילטים מתבצעות לפי הריאקציות הבאות:





החומצה הציאנית HCN (TLV=5ppm) מסוכנת ביותר לעובד. האצטון דליק ופציץ (תחום התפוצצות 2.6-12.8%) שיטה זו מחייבת מערכות בקרה ופיקוח מיוחדות על הייצור. כתוספת משתמשים לעתים באתילן כלורוהידרין (CH₂CLCH₂OH), חומר שקוף ללא ריח מזהה המהווה סיכון לדרכי הנשימה (TLV=1ppm) ונספג דרך העור. השרפים האקריליים הנפוצים הם פולימתיל-מטאקרילט, פוליאקרילים, פולי אקרילוניטריל ופולימרים המורכבים מאקרילוניטריל בתוספת סטירן, בוטאדין וויניל כלוריד. אבק נסורת הפולימרים גורם לגירויים בדרכי הנשימה.

10.1 שימושים בתעשייה

את החומצה האקרילית מוסיפים לצבעים, לכות ודבקים. הפולימרים מקבוצה זו באים בשמות מסחריים שונים. פולימתיל-מטאקרילט מוכר כ-Lucite, Plexiglas, Perspex ומשמש כתחליף לזכוכית מאחר שהוא קל, גמיש ושקוף. פולימרים אחרים משתמשים לאבזרים רפואיים, בסיבים לבדים, חלקי מכוניות ומכונות, צנורות, שפופרות וכו'.

10.2 סיכוני אש והתפוצצות

הכלאת חומרים משחררת אנרגיה גבוהה ואדים במקומות בלתי מבוקרים. לאקרילוניטריל תחום פיצוץ של 3-17% והוא משחרר אדים בטמפרטורת החדר. לחץ אדים חלקי ב-26°C הוא 115 מ"מ כספית. למטאקרילונטריל לחץ אדים חלקי ב-26°C הוא 65 מ"מ כספית. החומרים נדלקים בקלות. נקודת ההתלקחות של החומצה האקרילית היא 54.4°C (O.C) ושל המטאקריליט 77.2°C (O.C). בשריפה, צבע ליבת האש הוא כחול/צהוב עם עטרה לבנה. בעת שריפה (ק"ג חומר ל-מ³ אוויר) ייפלטו לאווירה ריכוזים קטלניים של חומצה ציאנית, חד תחמוצת הפחמן וחומצה הידרו כלורית. קיום רמה ממיתה של רעלים מחייבת את העוסקים בייצור החומר בעיבודו ובהתקנתו למערכת גילוי, התרעה וטיפול מהיר בעת שריפה. כל העובדים יאומנו לשיטה ודרך התנהגות בעת תקלה. ציוד בטיחותי מתאים (מסיכות עם מסננים, מכשירים אוטונומיים לנשימה, משקפי מגן, סינרים, כפפות) יהיו לשימוש העובדים.

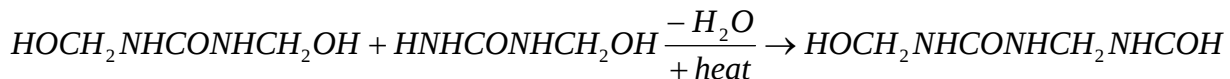
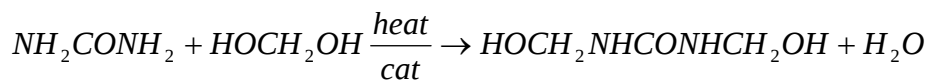
11. שרפי מלמין (Melamine Resin)

החומרים העיקריים הם מלמין ופורמלדהיד.

11.1 שימושים

דבקים, כלים, תוספות לציפוי בדים ונייר.

הייצור מתרחש בריאקציה שבין מימן של קבוצת אמין ($-NH_2$) והידרוקסיל ($-OH$) של פורמלדהיד:



Urea Resins

12. סיבי זכוכית משוריינים

השימוש בסיבי זכוכית משוריינים גדל והולך בתעשייה הכימית ובתעשיות רבות אחרות. החומר הוא קל, חזק, עומד בחומצות, קל לעיצוב ואין צורך באחזקה מרובה ושוטפת. בעל בידוד אקוסטי ותרמי.

12.1 שימושים

חלקי בניינים, חלקי טילים, מיכלים, חלקים בציד צבאי, אבזרים לחשמל, סירות, חלקי מכונות, בדים, כלי בית, ריהוט ואבזרים רבים העשויים מסיבי זכוכית. מספר רב והולך של עובדים משתתפים בתעשייה זו, חשופים לסיכוני החומר והתוספות שמוסיפים לו. החומר מכיל סיבי זכוכית (SiO_2) בצורות שונות (סיב מאורך, קצוץ, טחון) בקטרים שונים המחזק ומשולב בשרפים פלסטיים הנותנים לו את התכונות הנדרשות. הסיב מיוצר מסוגים שונים של זכוכית המכילים חומרים בסיסיים בכמויות שונות. הסוג "E", המשמש לעבודות במערכות חשמל, מכיל כמות קטנה של חומרים בסיסיים מסוג "C", העמיד בחומרים חומציים וברוב החומצות המוכרות. בדרך כלל מוסיפים מגמירים (Finisher) כגון ויניל סילן (Vinyl Silane) או מטאקרילט-כרומיק-כלוריד (Methacrylate-Chromic-Chloride). רוב השרפים בשימוש כיום הם תרמוסטיים, העוברים פלמור לדרגות קושי שונות. השרף הנוזלי בטרם עבר פלמור מוסף בכמויות שונות לסיבי הזכוכית. תוספת חום וזרזים שונים

מקשים את השרף. קרוב ל-80% מהשרפים הם פוליאסטרים, אולם אנו מוצאים אפוקסידים, סיליקונים, אקרילים ושרפים חדשים המיוצרים מדי שנה עבור תעשיית סיבי הזכוכית (תיאור מדויק אודות שרפים בשימוש תעשיות סיבי הזכוכית וקיום שרפים בלתי רוויים של פוליאסטרים (פוליאסטריוזיה), מונומרים בהרכבים שונים, ניתן למצוא ב- Glass Reinforcement Plastic (Morgan, P: Intarcieve Pub, N.Y.1961).

בדיקת הרכבם הכימי של חומרים אלה מצביעה על היות מרביתם חומרים רעילים, המצטברים בגוף ואינם מופרשים בקלות. כמו כן, בחלק מהמקרים הם דליקים ונפיצים ובעלי נקודות הבזקה נמוכות.

12.2. תוספת חומרים

1. חומרים נגד אש: כלורין, תרכובת SbO_3 , Tri phenyl, Stibite, נפטלינים עם כלורדים - עבור פוליאסטרים.
2. שרפים בולמי חום TAC (Triallyl Cyanurate) עבור פוליאסטרים.
3. הגדלת השקיפות ויכולת הראייה דרך Methyl Methacrylate. מונומר מגביר את שקיפות ויכולת העמידה במזג אוויר.
4. שרפים להגנה מפני חשמול Diallyl phthalate מגבירים את יכולת העמידה בחשמל.
5. חומרי מילוי ופיגמנטים: מיקה, חרסינות, צורן, $CaCO_3$, צבעים (בעיקר צבעים על בסיס כרום).
6. מזרזים Cobalt naphthenate, Dimethyl aniline עבור פוליאסטר.
7. מעכבים Tertiary Butyl Alcohol עבור פוליאסטרים.
8. משחררים מתבניות: מוסיפים חומרים אלה לצורך הוצאת החומר הגמור מהתבנית. מצפים את התבניות בחומרים כגון שעוות, שמני סיליקון, PVA ואחרים.

12.3. אוורור

סיבי זכוכית החודרים למערכות אוורור גורמים לכך שזרימת האוויר סופחת עימה חלקיקים מיקרוסקופיים של סיבי זכוכית. חלקיקים אלה מתפזרים בחלל העבודה וגורמים לגירוי בדרכי הנשימה. חלק מהמדענים מניחים, כי בדומה לאבק אסבסט (שטרם נמצאה הסיבה להיותו קרצינוגני), כך גם פעילות אבקת סיבי הזכוכית. ההנחה היתה, כי אם הנוכחות הפיזית של סיבי האסבסט גורמים לתופעות קרצינוגניות, יש לחשוש מזה לגבי סיבי זכוכית, אלומיניום וסיבים אחרים. הנחה זו לא הוכחה. הדעה היא כי הגודל המזיק יהיה אורך של למעלה מ-5 מיקרומטר וקוטר נמוך מ-3m (מיקרון). עובדים ומרכיבי תעלות אוורור מסיבי זכוכית נפגעו בגירוי מסיבים כתוצאה מהרצת המערכות לאחר הפעלתן.

12.4. תהליכי ייצור

מספר רב של תהליכים קיימים בייצור סיבי זכוכית משוריינים, אולם הם מתחלקים לשתי קבוצות עיקריות:

- ייצור בעיצוב דפוס פתוח.

- עיצוב בדפוס סגור.

12.5. ייצור בעיצוב דפוס פתוח

עיצוב בידיים: זוהי השיטה הישנה ביותר המופעלת עדיין במרבית המפעלים הקטנים. סיבי הזכוכית והשרפים (בתוספת זרזים) מוכנסים בידיים לתבניות. התבנית (החיובית) קעורה ועשויה מעץ, גבס, חומרים פלסטיים מחוזקים ואחרים. שכבות בד הזכוכית מוכנסים פנימה עד לעובי הדרוש. בעזרת כבישה ולחיצה מוציאים את האוויר. השרף מתפלמר במגע עם האוויר. החימום הוא חום חדר הייצור, אולם לעתים מחממים את התבנית ולעתים מתיזים פוליאסטר על פני דפנות היציקה כדי ליצור פנים חלקים וללא חירור.

ייצור בהתזה: לתבנית פתוחה מוכנסים פתיתים של סיבי זכוכית ושרף בעזרת שתי פיות התזה (Spray). סיבי הזכוכית קצוצים וקצרים. לעתים מוסיפים זרז לתערובת השרפים כדי לקצר את זמן הפלמור. התערובת מוכנסת לתבנית לפי העובי הנדרש, ובעזרת גלגלי לחץ דוחסים את האוויר ומוציאים אותו. הפלמור דומה לשיטה הקודמת ולעתים משלבים את שתי השיטות.

עיבוד חלקים יציקים: לאחר הפלמור עוברים החלקים עיבוד על ידי שיוף, ניסור, שפשוף וכו'.

12.6. ייצור בדפוס סגור

מערכות אלו מתיזות ומזריקות את החומרים לפי היחסים, המשקל והחומרים. בדרך כלל מייצרים חלקים סטנדרטיים, בקווי ייצור. התבניות מתוכננות לרכב/שכב ועשויות מגבס וחומרים פלסטיים קשיחים.

12.7. סיכונים לעובדים

חשיפה לחומרים, חדירה לדרכי הנשימה, דרמטיסיס, פגיעות בכבד ובכלי הדם – אלה הסיכונים האופייניים לעבודה בסיבי זכוכית. אדים הנפלטים מחומרי הפלמור, אבק סיבי הזכוכית מטחינה וניסור מהווים את הסיכונים העיקריים. בנוסף קיימים סיכונים אש מריכוזי אדים של חומרים דליקים ונפיצים, המהווים את מרבית המונמרים. עבודת ידיים וקרבת הפנים אל התבניות גורמות לחשיפה. אי קיום מערכות אוורור מתוכננת ונאותה, דרכים ושיטות עבודה (החל מצידוד מגן מתאים וכלה בבדיקות רפואיות שגרתיות) וכן בטיחות יגרמו נזקים מצטברים (!) לעובדים בתעשייה זו.

13. פולימרים המכילים פלואור

החומרים הפלסטיים העיקריים המורכבים מפוליפלואורידים הם אלה:

1. פולי טטראפלואורואטילן (PTFE) $(CF_2 = CF_2)_n$: טפלון, פלואון.
2. פולי מונוכלורוטריפלואורואטילן $(cclFcfF_2)_n$: Kel-F, פלואורוטן, מהסטאפלון.
3. פוליוניופלואוריד $(CH_2CHF)_n$.

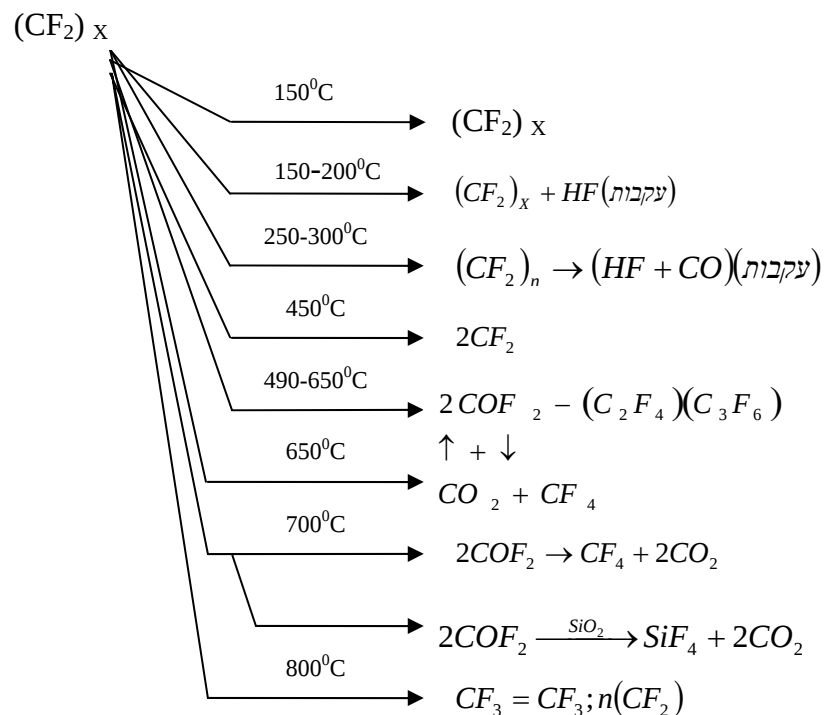
קבוצות חומרים אלו יציבות ביותר בעבודה עם כימיקלים (חומצות, בסיסים, מסיסים) עמידות בטמפרטורות עבודה גבוהה לחומרים פלסטיים - בין 150 ל-200°C יכולת בידוד חשמל ומקדם חיכוך נמוך. שימושן בתעשייה הקיימת רחב במיוחד (צנרת, חלקי משאבות, מערבלים, ציפויים) וכן בתעשיית החשמל והאלקטרוניקה, (חלקי מכונות, צירים, גלגלי שיניים וכו') בתעשייה המכנית, (חלקי מכונות, אבזרים שונים וכלי בית), החומר הנפוץ ביותר הוא הטפלון. המונומר טטראפלואורואטילן, הבא בצורה גזית, מתפלמר בעזרת חום ולחץ ויוצר פולימר הבנוי מ- $10^4 - 10^5$ יחידות יסוד. הקשרים בין הקבוצות חזקים ולכן עמידתם הטובה בעבודה. השימוש בחומר בחיי היום-יום אינו מהווה סיכון בעבודה, אולם עבודה בגופי טפלון מעל 150°C הראו אצל עובדי תעשייה קשיים בדרכי הנשימה, צמרמורת וזיעה בלתי מבוקרת. כאשר הטפלון עובר פירוליזה בטמפרטורות שונות, רמת סיכוני החומר משתנה בהתאם לטמפרטורת הפירוק. אחד המחקרים הראה:

טבלה 20: רמת סיכוני טפלון בעת פירוליזה

טמפרטורה [°C]	חומרי פירוק	תופעות אצל העובד
עד 150	אין פירוק	-
150-200	עקבות חומצה הידרו-פלואורית (HF)	הרגשת גירוי
200-250	עקבות חריפות יותר של חומצה הידרו-פלואורית	גירוי חריף
250-300	עקבות חד-תחמוצת הפחמן (CO), חומצה הידרו-פלואורית	גירוי חריף
300-350	כמות זעירה של הקספלואורופרופן	גירוי לכבד, נזק לריאות
350-400	עקבות חומצה הידרו-פלואורית, טטראפלואורואטילן	גירוי לכבד, נזק לריאות
400-450	פירוליזה	
450-500	מונומרים מורכבים מ: C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8	סכנת מוות בשהייה קצרה (מעל ל-30 דקות) בשריפת מספר ק"ג של טפלון
800	רדיקלים חופשיים של הקספלואורואטילן	

חימום החומר ב-375°C למשך 180 דקות בקצב שריפה של 40.5 gr/hour ייצור ריכוז של 39 חל"מ פלואורין. חיות המעבדה שנבדקו מתו כולן מנזקי חשיפה זו במשך 14 יום. מחקר נוסף התרכז במוצרי

פירוליזה מעל 560°C . נמצאו שברי פולימרים, בעיקר קרבונילפלוואוריד ($\text{C}=\text{CF}_2$) בצורה- $\text{O}-(\text{CF}_2)_x$ גובה הלחות באזור השריפה משפיע על רמת היווצרות הקרבוניל. בטמפרטורה זו נמצאו גם חלקיקים באוויר, כאשר גודל החלקיק הממוצע היה 0.5μ ולכן הסיכון שיחדור לריאות גבוה. בטמפרטורה מעל 650°C התוצר העיקרי היה CO_2CF_2 . בפירוליזה בטמפרטורה זו, בנוכחות צורן C_nO_2 , התוצר היה SiF_4 .



ציור 27: פירוליזה של טפלון בנוכחות אוויר

13.1. אמצעי בטיחות

- יש לאוורר בכל מקום בו קיים חשש למונומרים בעת עיבוד.
- אין לעשן במקומות בהם חורטים או מעבדים טפלון.
- בעבודה בטפלון אין לעלות מעל טמפרטורה של 150°C .
- אחסון גושים או חלקים מעל 50 ק"ג יהיה במקום עמיד בפני אש.
- שריפת חלקים או מוצרים חייב במקום מיועד לכך ובפיקוח רצוף וכן מיכל סגור עם ארובת פינוי גבוהה.
- לעובדים תינתן הדרכה בסיכוני החומר (מונומרים, תקלות, שריפה).

14. פוליסטירן (Polystyrene)

הפוליסטירן בנוי משני מרכיבים ראשיים:

סטירן ($C_6H_5CHCH_2$)

הסטירן בעל משקל סגולי של 0.9 גרם/סמ"ק, ונקודת רתיחה של $145^{\circ}C$. למונומר נקודת הבזקה $32.3^{\circ}C$ (FP), לחץ אדים חלקי ($6.5=25^{\circ}C$) (30.8) של 10 מ"מ כספית ($-40^{\circ}C$) = 16 מ"מ) ותחום התפוצצות 1-6.1%. רמת הסף המותרת היא 20 חל"מ. צמיגות (CP) = 0.71. החומר הוא נוזל שקוף בעל צבע צהוב בהיר וריח חריף. הקשר הכפול של קבוצת הוויניל גורם לריאקטיביות רבה, הידרציה חימצון, הלוגניזציה ופלמור מיוחד בנוכחות אור וחום. משמש אחד המרכיבים של ABS (אקרילוניטריל-בוטיצאין-סטירן).

אטיל בנזן (Ethyl Benzene =EB)

משמש חומר גלם בסנתזות אורגניות רבות, ממס בייצור צלולוז אצטט ובחומרים אחרים. לחומרים לחץ אדים גבוה של 100 חל"מ כספית בטמפרטורה של 25.9 ולכן הוא נדיף ביותר. תחום התפוצצות תחתון 1% ורמת סף רעילות מותרת של 100 חל"מ. תוספות לחומרים בתעשייה הם EB (אטיל בנזן) ו-DTA תערובת של פוליאסטר עם Biphenyl Ether שני חומרים אלה רעילים (רמת סף רעילות מותרת 1 חל"מ). קיים קושי רב באחסון ובשמירה על המונומר, היות שהוא רגיש ביותר לחום ומתפוצץ עם עליית לחץ במיכל האחסון. מוסיפים למונומר אינהיביטור (הנפוץ ביותר הוא TBC, המשמש כחומר נגד חמצון).

14.1 שימושים

בפוליסטירן משתמשים כחומר מוקצף (קל-קר) לעיצוב, בידוד, אריזה ומילוי.

14.2 סיכונים

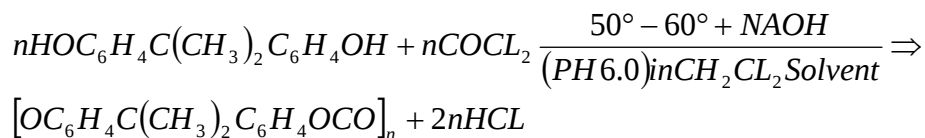
שני החומרים דומים באופי הסיכונים שלהם. חדירתם דרך העור מהירה, הם מתפשטים (מהיותם ממיסים) ברוב חלקי הגוף המכילים שומנים, אולם מופרשים ממנו בצורה מהירה (85% תוך 24 שעות). קיומו של קשר כפול גורם לכך שהחומרים אקטיביים, גורמים לנרקוזות מקומית במקום חדירתם, גירוי לעיניים, לפה, לדרכי הנשימה ובחשיפה ממושכת עלולים לגרום לאפקטים כרוניים.

14.3. אמצעי בטיחות

תכנון מערכות הייצור יהיה כזה שהן לא יפלטו לאווירה כל חומר באופן בלתי מבוקר. תהליכי הייצור חייבים להיות מבוקרים עם פיקוד מתאים רצוי אוטומטי ולא ידני. באזורי העבודה יש למדוד את הריכוזים באופן רצוף. יותקן אוורור שיתאם לרמת תקלה אפשרי. מנדפים יותקנו באזורים בהם קיים חשש לדליפה (ראה NFPA 30). יש לבטל את כל מקורות החשמל הישיר ולהשתמש ב-IP-65. טרם הכניסה למיכלים הם ינוקו ויישטפו וזרימת האוויר אליהם תבוצע כל משך זמן העבודה. כשהוא במיכל העובד יהיה לבוש, בבגד מגן מלא עם קו הזנת אוויר. בדיקות רפואיות רצופות יבוצעו לכל העובדים באזור בו קיים חשש לדליפת סטירן.

15. פוליקרבונט

קבוצת שרפים שפותחה תחת השם המסחרי (G.E) Lexan ו-Mobay Chem. CO-1 - חומרים קשיחים תרמופלסטיים שנמצאו עומדים בזעזועים בחום. החומר שקוף, עמיד במתחי חשמל, עמיד בחומרים כימיים ותכונותיו דומות למתכות. השימוש בהם רחב ביותר וכולל חלקי מכוונות, ציוד מגן.



משקל סגולי $12 \text{ [gr/cm}^3\text{]}$. עמידה בחום: 135°C

15.1. שימושים

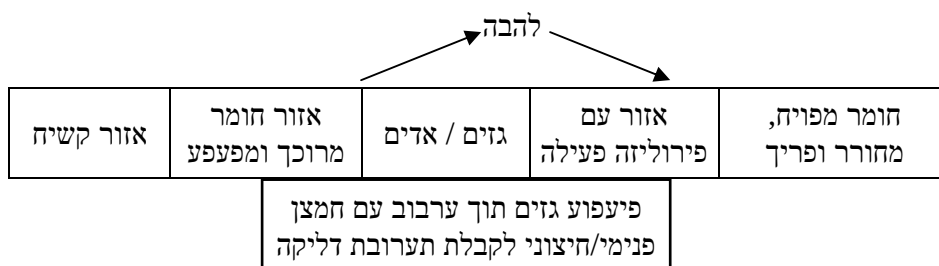
משמש במערכות חשמל, כובעי מגן, מגיני פנים, משקפי מגן, חלקי מכוניות וכו'.

16. שריפת חומרים פלסטיים

למרבית החומרים הפלסטיים העוברים תהליך בעירה התנהגות זהה. הבעירה גורמת להתבלות החומר תוך כדי פירוק הפולימר (המורכב ממולקולות ענק) למולקולות קטנות, שנשארות במצבן זה. תוספת חום מפתחת תהליך פירוליזה (שריפה איטית), הגורם לפליטת אדים ומשאיר מהחומר אפר מוקשה (מלבד Polyethylene). החומר מתחלק לשני מרכיבים עיקריים:

- חומר מרוכך ומפעפע.
- חומר מפויח ומחורר בין שטח הפנים ואזור הפירוליזה.

ציור 28: תהליך הפירוליזה



כאשר האש מתפשטת, חום מחזית הלהבה מעלה את הטמפרטורה של הפולימר המוצק הנמצא בחזית האש, כך שהוא עובר פירוק ופירוליזה. חום מאזור הריאקציה מגביר את קצב הריאקציות האקזותרמיות והאיוד, כך שכאשר האדים מגיעים לנקודת ההבזקה הספציפית שלהם הם נדלקים באזור פני הלהבה. האזור העיקרי של הריאקציה הוא בפאזה הגזים המעפפים מאזור האפר. חמצן החודר לאזור זה גורם לכך שהשריפה יכולה להיות מתוארת כדליקה פאזה גזית מפעפעת מתמשכת. הפירוליזה והפירוק הם תוצאה של חמצון חומרים דליקים בטמפרטורות שונות, קצב חימום אנדו-תרמי ואקזו-תרמי שונה, מקדם פיעפוע שונה ותכונות אפר לאזור זה. הכללה של כל החומרים הפלסטיים לגבי צורות והתנהגות בעת בעירה תהיה נכונה, ויש לבדוק לגופו של עניין כל חומר או קבוצת חומרים והתנהגותם בעת דליקה.

16.1 הכרת תכונות החומר בעת פירוליזה

שיטה להכרת תכונות החומר בעת פירוליזה היא בדיקת גובה הלהבה (מודדים את גובה הלהבה הנוצרת ומקבלים "הערכת להבה" (פירוליזה הוא תהליך פירוק ביומסה על ידי חימום לטמפרטורה גבוהה, הנעה בין 300°C ל- 500°C , ללא נוכחות חמצן. התהליך מסלק מהחומר את החומרים המתאדים, ולכן נהוג לקשר בין פירוליזה לדהידרציה. תוצר הפירוליזה קרוי Char, ומכיל אנרגיה בצורה מרוכזת יותר מחומר הביומסה המקורי).

16.2 התנהגות חומרים פלסטיים בחימום

ניטרו צלולוזה וצלולואיד הם חומרים דליקים מאוד. רוב החומרים הפלסטיים הנמצאים בשימוש רגיל נמצאים בין שני קצוות אלה. פוליסטירנים, מתאקרילטים, וינילים, צלולוז-אצטט ופוליאיתילן הם חומרים דליקים, אך אינם בוערים בקלות. האש המקיפה אותם חמה מאוד, לה והם עלולים להוסיף לה עוצמת בעירה רבה. חומרים פלסטיים רבים ניתכים לפני שהם בוערים, ולאחר מכן מתפרקים ליצירת אדים דליקים המזינים את הלהבות: בשלב ההתכה ולפני שהפירוק בחום נעשה בעל משמעות הם מהווים סיכון קטן מאוד. כאשר הם מגיעים לשלב הבעירה העזה, כמה מהם מהווים חומרי דלק מצוינים וקשים לכיבוי. סיכון האש בחומרים פלסטיים, גם אם הוא גבוה באחדים מהם, נוטה להיות מוגזם בהבנה הפופולרית. הסיבות יובהרו בטבלאות הבאות, שנלקחו מהספרות על חומרים פלסטיים.

טבלה 21: התנהגות חומרים פלסטיים בחימום

החומר	הטיפול	התוצאה
פורמבאר (פוליוויל פורמל)	חימום במבחנה	התכה, שינוי צבע מסוים, חריכה קלה וריח של פורמלדהיד
אלבאר (פוליוויל אצטאל)	חימום במבחנה	התכה, שינוי צבע, חריכה קלה, אין ריח של אצטלדהיד, אך אפשר לגלותו באמצעות ריאגנט שיפס, ריח דגים קל
פוליוויל פלוריד	חימום במבחנה	משחים ומשחיר מיד, התכה מועטה, יצירת חומצה מלחית רבה המזוהה על ידי ריח אמוניה
ויניל מעורב פולימר של כלוריד אצטט	חימום במבחנה	כמו פוליוויל פלוריד
פוליסטירן	חימום במבחנה	ניתך לנוזל שקוף שרותח, שינוי צבע קל מאוד, חריכה, ריח של מונומר
מתיל אקרילט	חימום במבחנה	אינו ניתך או נחרך באופן ניכר, מתפרק והמונומר מזדקק
בקאליט	חימום במבחנה ולהבה	נוכחות אבקת עץ גורמת חריכה רבה ויצירת עשן. דבר זה מכסה כל ריח אופייני, ללא אבקת עץ, אפשר לגלות פנול פורמלדהיד
אוריאה פורמלדהיד	חימום בלהבה	ריח חזק של פורמלדהיד ואמוניה. חריכה קלה, אך החומר בלתי דליק לחלוטין
אוריאה פורמלדהיד	חימום במבחנה	ריח מועט של פורמלדהיד. הריח העיקרי של אמוניה ופירצין
תיו אוריאה פורמלדהיד	חימום במבחנה	ריח חזק של מימן גופריתי ואמוניה
קזאין	חימום בלהבה	נחרך בקלות, ריח חזק של חלבון בוער. דליק יותר מאשר אוריאה, פורמלדהיד. הריח חזק מאוד ודוחה
צלולוז אצטט	חימום בלהבה	ניתך ונחרך, ריח חריף של צלולוז בוערת וחומצה אצטית
אתיל צלולוז	חימום בלהבה	נחרך, ניתך בקלות, ריח של צלולוז בוער יחד עם ריח שמן בלתי נעים
צלולוז אצטובוטירט	חימום בלהבה	נחרך וניתך. ריח ברור ואופייני של חומצה בוטירית

טבלה 22: קצב הבעירה של החומרים התרמופלסטיים

קצב הבעירה	החומר
איטי	אצטל פולימר וקופולימר
איטי	אקריליק
איטי	צלולוזיק-אטיל-צלולוזה
איטי וכבה מעצמו	צלולוז אצטט
איטי	צלולוז פרופיונט
איטי	צלולוז אצטט בוטירט
מהיר מאוד	צלולוז הידרט
כבה מעצמו	פוליאתר כלורי
כבה מעצמו	ניילון
מטפטף	פוליאטילן
איטי וכבה מעצמו	פולי פרופילן
אינו בוער	פולי-כלורו טרי-פולואורו-אטילן
איטי	פוליסטירן
מהיר עד כבה מעצמו	כנ"ל ממולא זכוכית
לא בוער עד כבה מעצמו	פוליקרבונט
איטי וכבה מעצמו	פנוקסי
איטי וכבה מעצמו	ויניל פולימר וקופולימר

16.3. טמפרטורות הצתה

טמפרטורות ההצתה הממשיות המובאות בטבלה הבאה מראות, שבאופן כללי חומרים פלסטיים בשימוש נפוץ ניצתים בטמפרטורות גבוהות באופן ניכר מאלו של חומרי דלק ומוצרי צלולוז רבים, כולל עץ ונייר. הם מהווים, לכן, סיכון אש מינימלי בהשוואה לחומרים אלה:

טבלה 23: טמפרטורת הצתה של חומרים פלסטיים

טמפרטורות גבוהות (°C)		החומר
הצתה עצמית	עם להבת הצתה	
520	340	שכבות פנול
492	339	אריג כותנה פנולי
500	379	מלמין ממולא נסורת עץ
610	481	מלמין ממולא מינרלים
488	345	שכבות פוליסטירן דחוסות
600	360	פוליויניל-כלוריד-אצטט, שקוף
450	304	צלולוז אצטט
460	301	פולימתיל מתאקרילאט

17. התנהגות חומרים פלסטיים בשריפה

ניטרו צלולוז וצלולואיד הם חומרים דליקים מאוד. רוב החומרים הפלסטיים הנמצאים בשימוש רגיל נמצאים בין שני קצוות אלה. הפוליסטירנים, מתאקריליטנים, וינילים, צלולוז-אצטטים ופוליאטילנים דליקים, אך אין הם בוערים בקלות. האש המקיפה אותם חמה מאוד, והם עשויים להוסיף לה עוצמת בעירה רבה. חומרים פלסטיים רבים ניתכים לפני שהם בוערים, ולאחר כן מתפרקים ליצירת אדים דליקים המזינים את הלהבות. בשלב ההתכה ולפני שהפירוק בחום נעשה בעל משמעות הם מהווים סיכון קטן מאוד. כאשר הם מגיעים לשלב הבעירה העזה, כמה מהם מהווים חומרי דלק מצוינים וקשים לכיבוי. סיכון האש הכרוך בחומרים פלסטיים, גם אם הוא גבוה באחדים מהם, נוטה להיות מוגזם בהבנה הפופולרית. הסיבות מתבררות בטבלאות הבאות, שנלקחו מהספרות על חומרים פלסטיים.

טבלה 24: התנהגות חומרים פלסטיים בחימום

החומר	הטיפול	התוצאה
פורמבאר (פוליוניל פורמל)	חימום במבחנה	התכה, שינוי צבע מסוים, חריכה קלה וריח של פורמלדהיד
אלבאר (פוליוניל אצטאל)	חימום במבחנה	התכה, שינוי צבע, חריכה קלה, אין ריח של אצטלדהיד, אך אפשר לגלותו באמצעות ריאגנט שיפס, ריח דגים קל
פוליוניל פלוריד	חימום במבחנה	משחים ומשחיר מיד, התכה מועטה, יצירת חומצה מלחית רבה המזוהה על ידי ריח ואמוניה
ויניל מעורב פולימר של כלוריד אצטט	חימום במבחנה	כמו פוליוניל פלוריד
פוליסטירן	חימום במבחנה	ניתך לנוזל שקוף שרותח, שינוי צבע קל מאוד, חריכה, ריח של מונומר
מתיל אקרילט	חימום במבחנה	אינו ניתך או נחרך באופן ניכר, מתפרק והמונומר מזדקק
בקליט	חימום במבחנה ולהבה	נוכחות אבקת עץ גורמת חריכה רבה ויצירת עשן. דבר זה מכסה כל ריח אופייני, ללא אבקת עץ, אפשר לגלות פנול פורמלדהיד
אוריאה פורמלדהיד	חימום בלהבה	ריח חזק של פורמלדהיד ואמוניה. חריכה קלה, אך החומר בלתי דליק לחלוטין
אוריאה פורמלדהיד	חימום במבחנה	ריח מועט של פורמלדהיד. הריח העיקרי של אמוניה ופירצין
תיו אוריאה פורמלדהיד	חימום במבחנה	ריח חזק של מימן גופריתי ואמוניה
קזאין	חימום בלהבה	נחרך בקלות, ריח חזק של חלבון בוער. דליק יותר מאשר אוריאה, פורמלדהיד. הריח חזק מאוד ודוחה
צלולוז אצטט	חימום בלהבה	ניתך ונחרך, ריח חריף של צלולוז בוערת וחומצה אצטית
אתיל צלולוז	חימום בלהבה	נחרך, ניתך בקלות, ריח של צלולוז בוערת יחד עם ריח שמן בלתי נעים
צלולוז אצטובוטירט	חימום בלהבה	נחרך וניתך. ריח ברור ואופייני של חומצה בוטירית

טבלה 25: קצב הבעירה של חומרים תרמופלסטיים

החומר	קצב הבעירה
אצטל פולימר וקופולימר	איטי
אקרילך	איטי
צלולוזיק-אטיל-פלולוז	איטי
צלולוז אצטט	איטי וכבה מעצמו
צלולוז פרופיונט	איטי
צלולוז אצטט בוטירט	איטי
צלולוז היטרט	מהיר מאוד
פוליאדר כלורי	כבה מעצמו
ניילון	כבה מעצמו
פוליאטילן	מטפטף
פולי פרופילן	איטי וכבה מעצמו
פולי כלורו טרי פולואורו-אתילן	אינו בוער
פוליסטירן	איטי
כנ"ל, ממולא זכוכית	מהיר עד כבה מעצמו
פוליקרבונט	לא בוער עד כבה מעצמו
פנוקסי	איטי וכבה מעצמו
ויניל פולימר וקופולימר	איטי וכבה מעצמו

טבלה 26: אלסטומר (Elastomers) - ערך קלורי גבוה בשעת שריפה

החומר	קלוריה/גרם
קש	3,300
נייר	3,900
סוכר	3,900
כותנה	4,000
עץ	4,500
צלולוז-ניטרט	4,500
גומי	9,500

17.1 Chlorinate Rubber

CL₂ נקשר בקלות עם קשר כפול, כך שבאופן תיאורטי ניתן להחדיר 51% מהקשרים הכפולים ב-CL₂. הגומי (C₁₀H₁₃CL₇) יוצר לראשונה על ידי Gladstone Hibbert בשנת 1888.

17.2 גומי (Flame Resistance)

דו-פונט מייצר את הגומי הבא "נגד אש":

- Neoprene or Poly chloroprene
- Hypolon or Chloro sulphonated
- Viton or Fluorinated Rubber

טבלה 27: כמות תוספים ב(%)

Neoprene Mix	כמות (%)
Neoprene G.S	100
Pan	2
Stearic acid	0.5
Magnesia	4
SbO ₃	25
Hard Clay	50
Zinc Borate	10
Tri cresyl Phosphate	10
Zinc	5

החומרים הפלסטיים השייכים ל-class A וניתן לכבות אותם בצורות הכיבוי ובאמצעות חומרי הכיבוי של class A, בעיקר מים. יתכן יוצא מן הכלל כאשר מדובר בחומר פלסטי נוזלי, או כאשר החומר התרמופלסטי הבושר ניתן ומתחיל לזרום (תרמוסטי אינו ניתן ברגע שקיבל את צורתו). במקרה זה יש להתייחס לחומר הפלסטי הניתן כאל דליקה מסוג B (חומר נוזלי) ולהשתמש בדרכים ובחומרים הכיבוי של סוג B. אם לא, מים בצורת ערפל אף הם יכבו מהר את הפלסטיק הבושר ויקררו אותו, כך שזה יתמצק מהר שוב.

17.3 מקומות בהם מעורבים חומרים פלסטיים בוערים

חומרים פלסטיים נמצאים בכל מקום ובאינספור צורות. בדליקות בבית מגורים נמצאו פריטים רבים העשויים פלסטיק. ניתן לטפל בהם כמו בכל דליקה במבנה. אם יש שם חומרים פלסטיים המכילים במולקולות שלהם כלור או חנקן, האפשרות של גילוי hydrogen chloride בגזי הבעירה היא קטנה. האפשרות של גילוי hydrogen cyanide הרבה יותר גבוהה, היות שיש יותר חומרים טבעיים

המוסיפים להשתחררות של hydrogen cyanide. בכל מקרה, גז הבעירה הידוע כקטלני בשריפות הללו הוא תת תחמוצת הפחמן (CO). במצבים כאלה יש להגן באמצעות מערכת נשימה סגורה (מג"ס – SCBA). כאשר יש צורך להגיב לאזעקת דליקה עם כמויות גדולות של פלסטיים, כגון מחסנים, בית חרושת לעיבוד או ייצור פלסטי, החלק הארי של מטען הבעירה יהיה פלסטי, עם מעט מאוד חומר אורגני (כפי שיהיה בדליקת מבנה). במקרה כזה, כל הסיכוי שיהיה שם, בגזי הבעירה, ריכוז גבוה ומסוכן של hydrogen chloride, כאשר מעורבים בדליקה PVC או תרמופלסטיים מכילי כלור אחרים. במקרים בהם מעורבות כמויות גדולות של ABS, ניילון או חומרים פלסטיים אחרים מכילי חנקן, תיווצר שם כמות גדולה משמעותית של hydrogen cyanide וכמות גדולה של תחמוצת חנקן, כאשר המימן ציאניד בוער. כמו בכל דליקה, גם כאן יש ללבוש את המג"ס בכל עת הכיבוי וגם בעת החיסול.

18. בעירת חומרים פלסטיים

חשיבות הבדיקה של רמת הסיכונים הנובעים משריפת חומרים אינה מוטלת בספק. גורמים רבים משפיעים על איכות הבדיקה והתוצאות המתקבלות. מגבלות הבדיקה העיקריות הן:

1. תנאי שריפה משתנים ממקרה למקרה. אין שריפה סטנדרטית ולכל שריפה האופי שלה, הנובע מתנאים סביבתיים שונים (לחות, טמפרטורה, זרימת אוויר וכיו"ב). הגזים המתפרקים בבעירה מהחומרים יכולים לגרום לדינמיקה שונה, כגון תכולת אש וקצת התפשטות, הרכב חומרים וכו'. לכן, אין אפשרות ליצור סימולציה.
2. פוטנציאל הסיכון לעתים אינו בא לידי ביטוי במעבדה או בשדה, ואין להקיש כיצד יתנהגו החומרים. לכן כמויות הרעלים הנוצרים (משריפת 1 ק"ג חומר במ³) עלולות להשתנות ממקרה למקרה.
3. תוספות לחומרים כגון חומרי הקשחה, ריכוך, מייצבים ומדללים, משנים את התנהגותם בעת שריפה. לעתים רחוקות מפרסם היצרן את ההרכב המדויק של החומר ועוד פחות את סיכוניו. המגמה הטבעית היא לצמצם עד כמה שאפשר את פירוט הסיכונים, כדי לתת לחומרים מגוון שימושים רחב יותר.
4. במקרים של דליקה או הרעלה מחומרים פלסטיים רוב התוצאות באות לאחר התקלה והן ידועות לציבור מצומצם ביותר.
5. מחיר הבדיקות גבוה.

למרות זאת קיימים מספר סוגים של בדיקות סטנדרטיות שאומצו על ידי מכוני התקנים: BSI- 476, ASTM-D 365, 635, 757, 2842, 2846, 2782, 4735

הבדיקות העיקריות בתקנים אלה עוסקות בעמידות החומרים המשמשים כאלמנטים בבנייה. למרות הקשיים המוזכרים לעיל, מתבצעת בדיקות של תהליכי שריפה. לדוגמה: בצלולוז (תאית) נמצא, כי בפירוליזה (200-500°C) התהוו מוצרי שריפה של חד ודו תחמוצת הפחמן, מימן, מתאן, חומצה פורמית ואצטית, אתנול, אלדהידים, קיטונים ואפר. כמו כן נמצא, כי מעל טמפרטורה של 371°C חלה התלקחות

ספונטנית של מוצרי צלולוז, כאשר הליגנין בתאית תורם 65% מהחום הנפלט מהריאקציה האקסותרמית. בפולי וינילים (פי.וי.סי., וינילאדין, כלורופרין) מוצר הפירוק העיקרי הוא חומצה הידרוכלורית. כאשר הפירוליזה התבצעה בחוסר אוויר, היה מתפרק המונומר של החומר המרכיב העיקרי במוצר - 40.6% בפוליסטירן, 91.4% בפולימטיל-מטאקרילט (פלקסיגלס) אולם רק 0.03% בפוליאיתילן ו-0.17% בפוליפרופילן. קצב התקדמות הלהבה בחומרים פלסטיים משתנה מחומר לחומר, לפי הלחצים וכמות החמצן המשתנה בריאקציה. פולימרים מלאכותיים בוערים בקצב מהיר מאשר תאית טבעית. שתי צורות עיקריות ללהבה: אש המוזנת ממקור חמצן (מתפתחת בצורה איטית) ואש ממקור דל חמצן. בשני המקרים קיימים כתוצאה מהשריפה ריכוזים גבוהים ביותר של חד תחמוצת הפחמן, הגורמים להרעלות ולמוות (גורם הנפוץ ביותר) בין העובדים והכבאים בדליקות. אולם, במקור דל חמצן כמות העשן רבה מאשר במקור עשיר בחמצן.

18.1 בעירת חומרים פלסטיים באווירה בלתי מבוקרת

קצב התקדמות הלהבה בחומרים פלסטיים משמש אמצעי להכרת תכונות הבעירה שלהם. תקן ארה"ב:

- Flammability of Plastic foam and Sheeting ASTM D-1692
- Flammability of self supporting Plastic ASTM D-635-68

מתארים את שיטות הבדיקה למציאת תכונות האש של החומר:

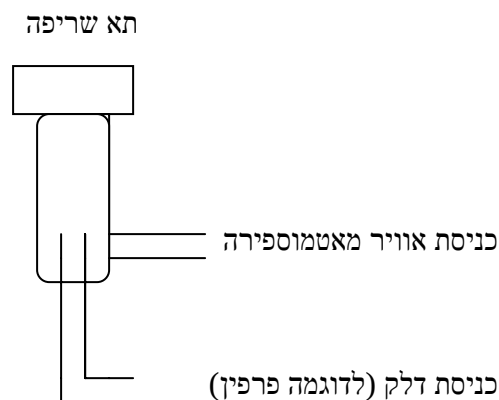
"... הניסוי: הדגם (12.7X1.27X1.27 ס"מ) מורכב בזווית של 45° על תפסן, בעזרת אמצעי חימום מחממים אותם למשך 15 שניות ומודדים את קצב התקדמות הלהבה על פני החומר בס"מ/דקה. ככל שקצב הבעירה מהיר יותר, החומר דליק יותר."

טבלה 28: בעירה של מספר חומרים פלסטיים

החומר	ס"מ/דקה	החומר	ס"מ/דקה
Cell Nitrate	5.0	Polyacetals	2.8
Cell Propionate	3.8-2.5	Alkyds	2.5
Cell Acetate	3.8-1.3	Poly ethylene	2.5
Polyester	5.0-1.3	Acriles	2-3
Polystyrene	5.0-1.3	Propylene	1.7

18.2 היתרונות בשיטות הבדיקה הם:

1. ניתן לבדוק מוצקים וגזים כאחד;
2. ניתן לשחזר את התוצאות.



שיטה להכרת תכונות החומר בעת פירוליזה היא בדיקת גובה הלהבה. מודדים את גובה הלהבה הנוצרת ומקבלים "הערכת להבה" (Flame Rating). לדוגמה, נתונים לצבעים עמידים להבה:

טבלה 29: הערכת להבה

10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	הערכת להבה (F.R)
0	Flash	-1.6	-1, 9, 3, 5	-3, 8, 5, 3	-5, 6, 7, 2	-7, 5, 8, 6	-1, 4, 10, 9	-11, 5, 13, 0	-13, 3, 14, 9	15	גובה להבה (ס"מ)

18.3. אפקט פעולה משותפת (Synergistic Effect)

כאשר משלבים שני חומרים, האפקט המשולב יהיה גדול מאשר השימוש בכל חומר בנפרד. דוגמה: הכלאת אנטומונים והלוגנים, זרחנים וכלורידים, ברומיידים ופראוקסידים אורגניים כגון Dicumyl Peroxide, הגורמים לפירוק הרדיקלים החופשיים וליצירת HBr. ישנם חומרים משותפים הפועלים על חלקים מוגדרים של מולקולת החומר הפלסטי ומשנים את תכונות האש שלו. ב-USP 2962464 (United State Patent) הודגמה השפעת תוספות חומרים על שינויי תכונות החומרים והאש בפוליאטילן:

טבלה 30: השפעת תוספים על שינויי תכונות בפוליאטילן

אחוזי תכולה			החומר
דוגמה ג'	דוגמה ב'	דוגמה א'	
67.8	67.8	89.2	פוליאטילן
10.8	10.8	10.8	Chlouride Paraffin
21.4	21.4	-	Sb ₂ O ₃
1.75	-	-	Pentoerythritol
115	65	15	Stability Temp.

18.4. ברומ (Br)

החומרים העיקריים המורכבים מברום הקיימים כיום בשוק הם:

Halon 1001 (CH_3Br), Halon 1011 (CH_2BrCl), Halon 1211 (CF_2BrCl), Halon 1301 (CF_3Br), Halon 2402 ($\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2-\text{Br}$).

הלון 1001 משמש לדיכוי אש במכלים המיכלים חומרים דליקים. שיטת הבדיקה של יעילות חומרים מדכאי להבה דומה בעיקרה לבדיקת מקדמי החמצן ($I.$), אולם בניגוד לשיטה זו, שבה בודקים את כמות החמצן המקסימלית של החמצן שתתמוך בבעירת חומר פלסטי, במקרה של חומרים מדכאים הבדיקה היא לגבי הכמות המינימלית של חומר מדכא. חומרי הברום עמידים יותר מאשר הכלורידים. הם משמשים לדיכוי היווצרות ריאקציות רדיקליות. מוסיפים אותם, יחד עם די-קיומיל פרוקסיד (Dicumyl Peroxide), בכמות של 3-10% לפוליסטירנים, ו-ABC, אך הם אינם טובים לפוליאוליפינים.

19. מים

מים הם החומר הזול והנפוץ ביותר לכיבוי דליקה. מים מורידים את טמפרטורת החומר הדולק לרמה שתמנע היווצרות ריכוזים רעילים ונפוצים, אך קורים מקרים בהם נוצרים גזים בלתי מומסים או חומרים בלתי מסיסים בעלי משקל סגולי נמוך ממים, שיצופו או יגלשו בעת שימוש במים למטרות כיבוי. יש לבדוק טרם שריפה את תכונות החומרים שבשימוש בתעשייה הפלסטית (או בכל תעשייה אחרת) כשהם באים במגע עם מים. גם חומרים המתמוססים בצורה מושלמת במים, כגון כהלים או אצטונים, יכולים להוות בעיה בעת דליקה. לדוגמה: דילול כוהל אתילי ל-50% יעלה את נקודת ההבזקה ל- 23.5°C , והמשך דילולו ל-10% יעלה את נקודת ההבזקה ל- 47.8°C . דילול חבית בת 200 ליטר מחומר זה בריכוז מרבי יצריך לפחות 1,160 ליטר מים עד לריכוז 10% או לנקודת הבזקה של 47.8°C . במקרה ספציפי זה יש להמשיך ולדלל בעזרת מים.

20. קצף

עבור נוזלים מסיסים במים, הקצף חייב להיות מסוג מיוחד. עיקרון הפעולה הוא מניעת חדירה של חמצן לאזור הבעירה, השנקת האש וקירור המקום.

21. ערפל

ריסוס בעזרת ערפל מוריד את ענן הגז הדליק-נפיץ-רעיל סביב מקור האש. חומרים רבים, כגון נפתה, בנזין, נפט ושמונים אינם מסיסים במים ואינם כבים בעת דליקה. ערפל יוצר לעתים מצב של הורדת ריכוזי הגזים והכנסתם לתחום הפיצוץ. נקודת הבזקה של בנזן לדוגמה, היא 7°C -, גם כאשר טמפרטורת הסביבה בעזרת הערפל תרד ל- $20-25^\circ\text{C}$ ואפילו בנקודת הקיפאון של המים

יתלקחו אדי הבנזין שיפרצו דרך הערפל. לכן, הסיכוי לפיצוץ יורד עם עליית גודל הגרגיר, באבקה שתתלקח, וזו צריכה על כן לעבור סינון דרך מסנן מס' 200. להלן דוגמה לרמת הסיכון של אבקת חומרים פלסטיים שונים (בהתאם לפרסום מס' 5971, משרד המכרות בארה"ב):

טבלה 31: רמת הסיכון של אבקת חומרים פלסטיים

הקבוצה	תחום מקדמי הפיצוץ	החומרים
תרמופלסטיים:		
אצטילים	>10	שרף אצטילי
אקריליים	$<.1-10$	מתיל-מטאקרילט-אתיל אקרילט
צלולוז (תאית)	$<.1-10$	חומרים ליציקת אתיל-צלולית
פולי אטרים כלוריים	.2	שרפי כהלים פולי אטרים כלוריים
פולואורוקרבונים	$<<.1$	פולימר של פוליאורואטילן
פולי אמידים (ניילון)	$0.4-10$	פולימר של ניילון
פוליקרבונטים	8.6	פוליקרבונט
פוליאיתלנים	$5.3-10$	פוליאיתלן בתהליך של לחץ נמוך
פולי מתילן	$<.1$	קרבוקסיפולימטילן
פולי פרופילן	$<.1-10$	פולי פרופילן
זהורית (ראיון)	0.1-0.2	
פוליסטירנים	$.9-10$	פוליסטירן, לטקס, ציפויים שונים
פולי וינילים	$<.1-10$	וינילים ווינילדנים
תרמוסטיים:		
שרפים אלקידיים	$<.1$	חומרי מילוי שונים שאינם מכבים עצמם
שרפים אליליים	$<.1-10$	דריבטים של כוהל אלילי
שרפים אמיניים	$<.1-10$	אוריאה - פורמלדהיד
שרפים אפוקסיים	$9.1-10$	שרפים אפוקסיים
שרפים פנוליים	$<.1-10$	פנול-פורמלדהיד
שרפים פולי אסטרים	$9.4-10$	די-מתיל טרפלטליק
שרפים פוליאוריתן	>10	קצף של פוליאוריתן

הסיכוי לפיצוץ אבק פלסטי זה גדל עם תוספות שונות של חומרים דליקים (שהם לעצמם סיכון לדליקה ופיצוץ רב), אולם תוספת חומרי מילוי, כגון אסבסט, זכוכית, מיקה, גיר וחרסיות שונות, יורידו את רמת הסיכון. הסיכון לפיצוץ של חומרים כגון שרפי פורמלדהיד, מלמין, אוריאה ופנול יעלה ככל שאחוז מולקולת החנקן בתרכובת ירד.

22. חומרי כיבוי כימיים לחומרים פלסטיים

טבלת האפקטיביות של חומרי כיבוי כימיים מבוססת על משקל יחסי המבצע את אותה הפעולה ביחס למתיל ברומיד (הלון 1001) = 100.

טבלה 32: חומרי כיבוי כימיים לחומרים פלסטיים

הלון 1001 = CH ₃ Br=100	הנוסחה	החומר
124	CO ₂	Carbon Dioxide
68-75	C CL ₄	Carbon Tetrachloride (אינו בשימוש פעיל)
100	CH ₃ Br	Methyl Bromide (הלון 1001)
80	CH ₂ BrCL	Chloro Bromo Methane (הלון 1011)
100-148	CBr ₂ F ₂	Di-bromo di-Flouro Methane (הלון 1202, פראון 12B2)
105-146	CBrF ₃	Bromo tri- Fluoro Methane (הלון 1202, פראון 12 B 2)
75	CBrCLF ₂	Bromo Chloro Di-Fluoro Methane (הלון 1301, פראון 1301 FE, פראון 13 B 1)
68-104	C CL ₂ F ₂	Di- Chloro Di-fluoro Methane (הלון 1211, פראון 12B 1)
50-96	C ₂ H ₅ Br	Ethyl Bromide (הלון 2001)
74-107	CBrF ₂ -CBrF ₂	Di- Bromo tetra Fluoro Ethane (הלון 2402)

טמפרטורות ההצתה הממשיות, שנערכו על ידי לבר ורייס, המובאות בטבלה 33, מראות שבאופן כללי חומרים פלסטיים הנמצאים בשימוש נפוץ ניצתים בטמפרטורות גבוהות באופן ניכר מאלה של חומרי דלק ומוצרי צלולוז רבים, כולל עץ ונייר. הם מהווים, לכן, סיכון אש מינימלי בהשוואה לחומרים אלה.

טבלה 33: טמפרטורות ההצתה של חומרים פלסטיים

טמפרטורות גבוהות (°C)		החומר
הצתה עצמית	עם להבת הצתה	
520	340	שכבות פנול
492	339	אריג כותנה פנולי
500	379	מלמין ממולא נסורת עץ
610	481	מלמין ממולא מינרלים
488	345	שכבות פוליסטירן דחוסות
600	360	פוליוויניל-כלוריד-אצטט, שקוף
450	304	צלולוז אצטט
460	301	פולימתיל מתאקרילאט

23. סיכונים כימיים

לכל חומר יש את ריכוז החמצן שלו (I_0). כאשר ריכוז החמצן באטמוספירה נמוך דיו, ההתלקחות אינה אפשרית והאטמוספירה נחשבת לאינרטית. אטמוספירה אינרטית עשויה להיות הגנה טובה מפני הצתות אלקטרוסטטיות. לגבי אבקות ומיסים רבים, אטמוספירה תיחשב אינרטית אם ריכוז החמצן בנפח יהיה 8% ומטה, להוציא חריגים כגון מימן, שהוא בעל תחום דליקות רחב (4-76%) ולכן ריכוז החמצן חייב לרדת מתחת ל-4%. לפעמים יכולים גם אוורור או דילול להפוך אטמוספירה לבלתי דליקה. תהליך ההדפסה עלול לגרום לסיכון במגע עם העור, העיניים ודרכי הנשימה.

24. מקדם הגבלת החמצן (Limiting Oxygen Index)

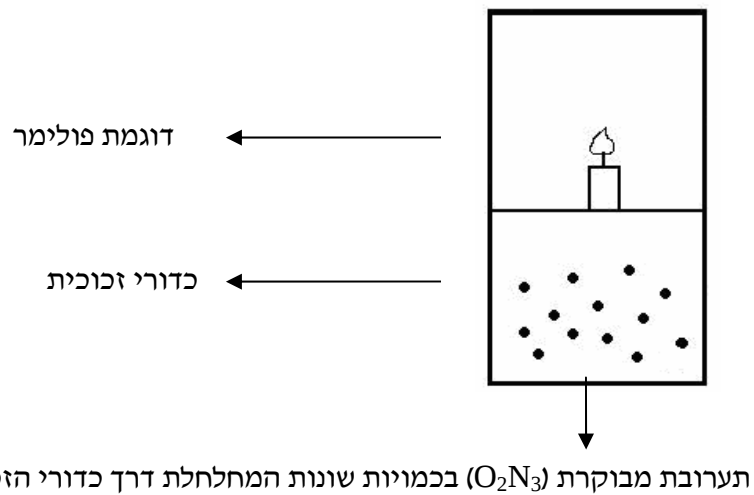
דם החמצן (I_0) מתאר בעירה של חומר פלסטי כלשהו עם כמות חמצן מינימלית ביחסים סטוכיומטריים. בשנת 1957 פיתחו שני מדענים בבריטניה שיטה למדידת מקדם החמצן, המוגדר כריכוז חמצן מינימלי המאפשר קיום בעירה.

$$I = \frac{0.21}{0.21 + 0.78} = \frac{O_2}{O_2 + N_2}$$

טבלאות מקדמי חמצן מראים, כי ככל שריכוז החמצן (באוויר $I=0.21$) נמוכים, הגז יידלק בקושי רב בגלל חוסר החמצן, וככל שרמת I_0 גבוהה מ-0.21, החומר יידלק בקלות רבה יותר בגלל עודף החמצן. קיימים חומרים המתפרקים ופולטים חמצן לאוויר, כגון ניטרוצלולוז. דוגמאות מקדמי I_0 עבור חומרים נבחרים: מימן - 0.054 או חמצן 5.4%, חד תחמוצת הפחמן - 0.076, פרופאן - 0.127, בוטן - 0.133, מתאן - 0.139. בדיקת חומרים אורגניים בלתי רוויים הראתה, כי ככל שהחומר פחות רווי, מקדם החמצן נמוך יותר. לדוגמה: מקדם לאצטילן (C_2H_2) - 0.085, אתילן (C_2H_4) - 0.105, מתאן (CH_4) - 0.139. בפרפינים, מקדם החמצן יורד ככל שהשרשרת קצרה יותר, ובחומרים ארומטיים בעלי שישה אטומי פחמן מקדם החמצן נשאר כמעט קבוע (0.183 ~). בחומרים פלסטיים השימוש במקדם החמצן מצביע על סיכונם ויכולת השימוש בהם בתעשייה או בבנייה:

טבלה 34: מקדם החמצון של חומרים פלסטיים עיקריים

Polymethylmethacrylate Plexiglass	0.173	PVC	0.450
Polypropylene	0.174	Graphite	0.635
Polyethylene	0.174	Teflon (PETE)	0.950
Polystyrene	0.183	Polypropylene + Asbest	0.205
Polybutadiene	0.183	Polypropylene + Chloride + Sb ₂ O ₂	0.282
Chlorinated Polyester	0.232	Silicone Rubber	0.303
Polycarbonate	0.260	Paraffin	0.160
Polyvinylidene Chloride	0.60	Carbon (Porous)	0.560
Polyethylene +50% AC ₂ O ₃	0.196	Carbon (Electrode)	0.635
Polyethylene+60% AC ₂ O ₂ +3	0.302	Polypropylene	0.174



ציור 29: שריפת פירוליזה

מקדמי הגבלת כמות חמצן

ריכוז חמצן באוויר המספיק כדי לגרום לבעירה והתפוצצות מחומר לחומר, נקרא "מגביל כמות החמצן" (I_0), העיקרון הוא, שככל שכמות החמצן התומכת בדליקה קטנה, החומר דליק יותר.

טבלה 35: ערכי ריכוז חמצן

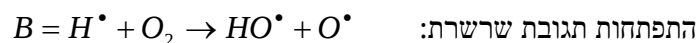
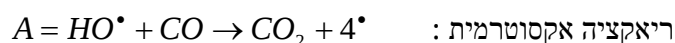
Limit	I_0	הנוסחה
311	0.054	H
1177	0.076	CO
1271	0.085	C ₂ H ₂
1258	0.111	CH ₃ OH
1335	0.105	C ₂ H ₄
1405	0.126	C ₂ H ₅ CH
1422	0.127	CH ₃ CH ₂ CH ₃
1436	0.132	CH ₃ (OH) ₂ CH ₃
-1540	0.133	C ₆ H ₆
1518	0.139	CH ₄

1.03% חמצן מספיק כדי לתמוך בבעירה/ התפוצצות.

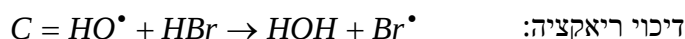
בתנאים מוגדרים ומגבילים, הדלק והחמצן באים ביחסים סטוכיומטריים באזור הריאקציה שבלהבה. ניתן לחשב מחום ריאקציה וחום ספציפי את הטמפרטורה המגבילה של הלהבה לדלק ידוע על ידי שימוש ב- I_0 . השימוש במקדמי חמצן מאפשר שחזור יכולת בעירה וכמות החומר הפעיל בשריפה. ניתן לחשב השפעות מדכאי להבה שונים בתנאים שונים מחום הריאקציה והחום הספציפי של הלהבה המירבית, וזאת בעזרת שימוש במקדם החמצן ושינויים ברמת הטמפרטורה הנובעים מתוספת חמצן או חומר אחר.

25. חומרים מרעילי להבה (Flame Poison)

תגובות שרשרת קיימות בחומרים בלתי יציבים המכילים רדיקלים חופשיים, כגון $O^{\bullet}L, H^{\bullet}, HO^{\bullet}, HOO^{\bullet}, CL^{\bullet}$. המטרה בשימוש בחומרים מונעי להבה היא ליצור מצב בו ריאקציה תשנה את התפתחותה ותרעיל את עצמה על ידי דיכוי. דוגמה לכך היא שימוש בהלוגנים, כגון כלור וברום כתוספת לחומרים פלסטיים כמעכבי ריאקציות.



מימן שנוצר בריאקציה A משתתף בריאקציה B. $HO^\bullet$ שנוצר בריאקציה B משתתף בריאקציה A. המטרה היא לבטל עד כמה שאפשר את קבוצות הרדיקלים ואת פעולתם. כדוגמה - תוספת ברום (Br_2)



קבוצת הידרוקסיל $HO^\bullet$ מוחלפת ב-Br או $o^\bullet$, שהם פחות ריאקטיביים. מרכז התפתחות הלהבה בשריפת חומרים פלסטיים ממוקדת במולקולות בעלות אנרגיית שפעול גבוהה. שינוי בריאקציה באזור זה משנה את קצב התפתחות הלהבה וגוּזל חום, שהיה משמש דלק ללהבה, ויוצר אדים כבדים המונעים מהחמצן לחדור לאזור כגון HCl , $SbCl_3$, SnO_3 , As_2O_3 , Bi_2O_3 . $SbCl_5$ ויוצרים אפקט קרוי (wall effect). דוגמאות נוספות הן התקנת רשת מתכת בנורות בטיחות ושימוש ב- Na_2CO_3 כתוספת לחנ"מ.

פולימרים המכילים קבוצות פחמן-כלור (C-CL) גורמים להרעלת האש ולדעיכת השריפה, ולכן מקדם החמצן I . בחומרים אלה, כגון PVC, גבוה (0.450) מפוליאתילן (0.174). טפלון ($CF_2=CF_2$) מכיל פחמן ופלואור, שני חומרים מעכבי דליקה ולכן $I = 0.95$. בדיקת תכולת החומרים הנפלטים מבעירת טפלון לא הראתה כי חומר זה עובר ריאקציה ישירה עם החמצן תוך התפחמות ופליטת כמויות זעירות של HF, ולא פולט מונומרים מודלים כמו CO או CF_4 . תוספת חומרים מעכבי להבה תעלה את מקדם החמצן:

טבלה 36: תוספת חומרים מעכבי להבה

חמצן (%)	כמות התוספת ל-100 קבוצות פחמן	תוספת לחומר
0.211	-	ללא תוספת
0.216	0.5	Bi_2O_3
0.239	0.5	As_2O_3
0.297	1.0	SrO_2
0.257	0.5	Sb_2O_3
0.257	0.5	Sb_2O_5

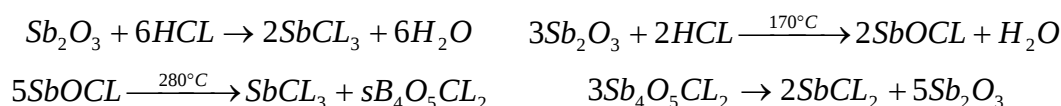
לאור זה, תכנון החומרים הפיזיים בצורה כזו שחשיפתם לחום ולחמצן לא יגרמו להתארכותם, מיושם על ידי בניית חומרים יציבים המתפרקים רק בטמפרטורות גבוהות ומשאירים כמות גדולה של אפר לאחר השריפה. בניית חומרים פלסטיים עמידים בפני חום וחמצן, ללא הכלאה, מעלה את משקלם, ולכן היה צורך בהכנסת חומרים מדכאי להבה ולשלבם במבנה המולקולרי

של החומרים הפלסטיים. לדוגמה: כלורינוציה של פוליאטילן, או הכלאת פוספור-פוליאול (phosphorus) בפוליאוריטנים. מטרת ההכלאה היא יצירת חומרים שבמגעם עם אש, חום וחמצון יפרישו אדים כבדים שיעטפו את אזור הדליקה. החדרת זרחנים מגבירה את קצב ייצור האפר וכמותו על חשבון הלהבה ומורידה את משכה. הלוגנים גורמים להפסקת שרשרת היווצרות רדיקל חופשי, גרם מול של פחמן יוצר בחום שריפתו 26.4 קלוריות ל-CO ו-94.000 קלוריות ל-CO₂. חום זה לא נוצר אם הפחמן הופך לאפר באופן מהיר.

אנטימון (Sb)

מוסיפים את החומר בצורת SbClO, SbO₅, Sb₂O₃ בכמויות של 5-15% ממשקל החומרים הפלסטיים. בעת שריפה קיים אפקט משותף של SbO₂+Cl⁻ במולקולה. בטמפרטורה של 170°C נוצרת שכבה מוצקת או נוזלית למחצה, המונעת מחמצן לחדור לתחומי השריפה בעזרת Antimony Ox chloride. ב-280°C הופך האנטימון ל-Sb₄O₅CL₂.

צורת הריאקציה היא:



חומר זה מוסף למרבית החומרים מקבוצות הפוליאטילן, פוליסטירן, פולי פרופילן ופולי וינילים.

הלוגנים

אלה כלורידים טובים במיוחד בתרכובות כלור-זרחן לדיכוי להבות המתחוללות בפאזות גזיות. למגמישים מוסיפים כלורידים בפעולה משותפת עם פרפינים (15%) ודיפנילים (20%). ערבוב החומרים וצורת הקשרים במולקולה חייבים להיות בצורה כזו שלא יפרישו כלור או חומצה הידרו כלורית. שימושיים כתוספת לניילון (כל הקבוצות) ולפוליסולפונים. הם אינם טובים לפוליאוליפינים ולפי.וי.סי.

פלואוריד

הפלואורידים אפקטיביים ויקרים. עבודת החדרתם טומנת סיכונים תעשייתיים חמורים.

תרכובות זרחן

תערובות זרחניות בתוספת כלורידים אנטימון ואחרים משמשות לדיכוי להבה.

כמו כן מוסיפים P₂O₃, P₂O₄, P₂O₅, PF₃, PF₅, PCL₃, PCL₅, BR₂, PAS₅, POCL₃, POCL₅.

תרכובת אלו נמצאות בשימוש הרחב ביותר כמדכאי להבה בתעשייה הפלסטית. הן טובות בתרכובות ארומטיות, אולם אינן טובות בדיכוי להבה בפוליאוליפינים, אקרילים, פוליאסטרס, אפוקסידים ופוליפנולים.

26. פריקה אלקטרוסטטית

26.1. מבוא לסיכוני פריקה אלקטרוסטטית

פריקה אלקטרוסטטית היא מעבר של ניצוץ חשמלי בין שני גופים הטעונים במטענים חשמליים נוגדים: פלוס (+) ומינוס (-). כאשר הניצוץ פורץ בתוך סביבה דליקה או נפיצה הוא עלול לגרום לשריפה או לפיצוץ.

26.2. הצתת חומרים מסוכנים עקב פריקה אלקטרוסטטית

כאשר פריקת מטענים אלקטרוסטיים אינה מבוקרת היא עלולה לגרום לדליקה או לפיצוץ. סיכון כזה קיים במעבדות ומפעלים שבהם מייצרים או מטפלים בחומרים רגישים לפריקה אלקטרוסטטית כגון חומרי נפץ, דלק, כימיקלים אורגניים, אבקות אורגניות ומתכות, גזים ואירוסולים דליקים וסיבים אורגניים. להלן רשימה חלקית של מגזרי תעשייה ומוסדות שבהם עלולה להיווצר הצתה של חומר מסוכן:

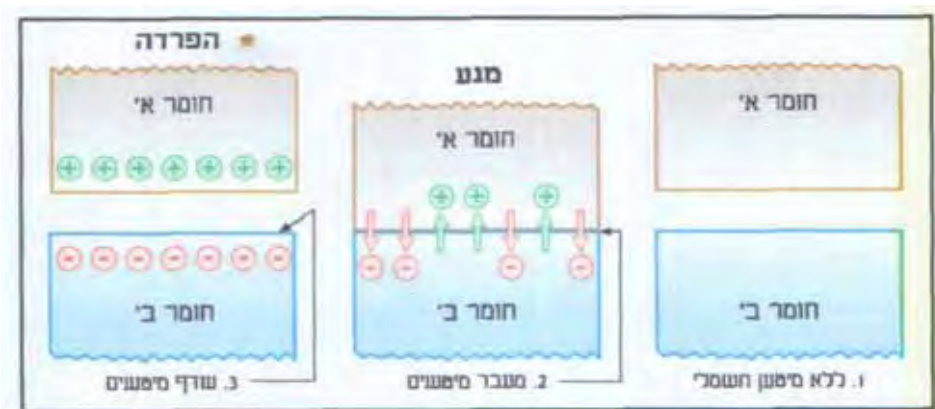
- בתי חולים, עקב הצתת אדי תרופות בחמצן.
- תעשיות הדלק והשמנים - הצתת אדי דלק וממיסים.
- ספנות ותחבורה (מיכליות להובלת דלק וכימיקלים) - הצתת אדי דלק וכימיקלים.
- אלקטרוניקה - הצתת ממיסים וגזים דליקים; הרס רכיבים או מעגלים מודפסים.
- תעשיית הטקסטיל - הצתת סיבים של צמר, כותנה וסיבים סינתטיים.
- תעשייה בטחונת - הצתת חומרי נפץ ופירוטכניקה, הצתת כימיקלים.
- תעשיית הפלסטיקה - הצתת כימיקלים, אבקות אורגניות וגזים דליקים.
- מכוני תערובת וטחנות קמח - הצתת אבק של מוצרים חקלאיים ("אבק חקלאי").
- תעשיית העץ - הצתת נסורת ואבקת עץ.

הסכנה הטמונה בפריקה אלקטרוסטטית גדולה במיוחד, משום שהיא אינה גלויה לעין. רק היכרות עם תהליך ההיווצרות של פריקה אלקטרוסטטית, עם התנאים המאפשרים אותה ועם הסביבה הנוטה לשריפה או לפיצוץ, עשויה לאפשר נקיטת צעדי מניעה.

26.3. היווצרות מטענים אלקטרוסטטיים

26.4. מוצקים

כאשר שני חומרים שונים, א' ו-ב', באים במגע, מתקיים מעבר אלקטרונים מחומר א' לחומר ב'. כתוצאה מכך נוצר בחומר ב' עודף מטענים שליליים ובחומר א' חוסר מטענים שליליים, שפירושו טעינה חיובית.



איור 30: היווצרות חשמל סטטי במוצקים

אם מרחיקים את שני החומרים זה מזה, לכל אחד מהם יהיה מטען חשמלי זהה, אך בקיטוב הפוך. זוהי המשמעות של טעינה אלקטרוסטטית. אם שני החומרים הם מוליכים, לדוגמה, שתי מתכות: המטענים הנוצרים זורמים מיד בין המתכות ובתוכן ומנטרלים (מונעים) את הצטברות עודף המטען. לכן, בהפרדה מלאה לא ייווצרו מטענים עודפים משמעותיים. כלומר: מטענים משמעותיים ייווצרו רק אם אחד החומרים אינו מוליך. בתהליך כזה ניתן להתייחס לגוף האדם כמוליך. בחשמל סטטי נעשה שימוש נרחב במונח "התנגדות נפחית".

26.5. תופעת הפריקה האלקטרוסטטית

פריקה אלקטרוסטטית היא תופעה טבעית ושכיחה, המלווה את קיומנו בחיי היום-יום. ניתן לחוש בתופעה דרך מופעה השונים: ברקים, חבטות פריקה אלקטרוסטטית לאדם, פריקה אלקטרוסטטית מריהוט וממכשירים, בכלי טיס ועוד. המטען האלקטרוסטטי (א"ס) והשדה החשמלי הסטטי מנוצלים לתועלת האדם, כגון במכונות צילום, בקולטי אבק ופיח, בגילוי מתכות ובשימושים רבים נוספים. לתופעות הפריקה האלקטרוסטטית יש, למרבה הצער, גם היבטים שליליים ידועים:

- בטיחות: גרימת פיצוצים או דליקות עקב פריקה אלקטרוסטטית דרך חומרים מסוכנים, כגון כימיקלים, אבקות, דלק, חומרי נפץ, פירוטכניקה (אבק שריפה) וכיו"ב.

- אמינות: גרימת נזק למעגלים ולרכיבים אלקטרוניים (השמדת רכיבים ופגיעה באיכות המוצר ובאמינותו).

26.6. עקרונות יסוד בבטיחות חשמל סטטי

הוראות הבטיחות בחשמל סטטי נגזרות משני עקרונות יסוד:

1. צמצום ומזעור הסיכון ומנגנון הפעלתו.
2. בהתרחש אירוע, מזעור תוצאותיו כדי שלא יהיו נפגעים וכדי שהנזק שייגרם למתקנים יצומצם עד כמה שאפשר.

יישום מוצלח של שני עקרונות אלה דורש פעולה בו זמנית במספר מישורים, כמפורט להלן:

- מניעת צבירתם של מטעני חשמל סטטי על גבי גופים מוליכים, על ידי הארקתם.
 - מניעת פריקה אלקטרוסטטית על ידי גישור בין רכיבים מוליכים, כאשר אין אפשרות למנוע היווצרות מטענים אלקטרוסטיים. לדוגמה, בכלי טיס. גישור כזה יוצר מערך שווה פוטנציאל.
 - צמצום הרגישות והכמות של חומרים/רכיבים דליקים או פציצים במקום העבודה.
 - צמצום מספר האנשים המורשים לשהות במקום עבודה עתיר סיכון.
 - התקנת אמצעים לשחרור מהיר ומבוקר של גלי הלם (פיצוץ) ולכיבוי אוטומטי של דליקה.
- שני האמצעים הראשונים מכוונים לענות על עיקרון הבטיחות הראשון - צמצום האיום. שלושת האמצעים האחרונים מיועדים לענות על עיקרון הבטיחות השני - צמצום הנזק, אם יתרחש אירוע.

26.7. עקרונות פיקוח על פריקה אלקטרוסטטית

כפי שכבר הוסבר, מטען אלקטרוסטטי נוצר כתוצאה מחיכוך והפרדה בין שני חומרים שונים. הואיל וזהו תהליך טבעי בכל מקום שיש בו תנועה וחיכוך בין חומרים, לא ניתן למנוע היווצרות מטענים אלקטרוסטיים. מטען אלקטרוסטטי נוצר גם עקב השראת שדה חשמלי. לדוגמה, כאשר ענן חולף מעל גופים מוליכים בלתי מוארקים. נגדיר את מכלול האמצעים הדרושים למניעת תאונות ונזקים מפריקה אלקטרוסטטית כ"בקרת מטענים אלקטרוסטיים". ניתן להפעיל בקרת מטענים אלקטרוסטיים בשתי שיטות עיקריות:

1. **מניעת טעינה אלקטרוסטטית** של גופים המצויים בקרבת חומרים מסוכנים או רכיבים רגישים. מטען אלקטרוסטטי הנאחז בגוף מבודד, או מטען אלקטרוסטטי הנצבר במוליך, יוצרים סביבם שדה חשמלי. עוצמתו של השדה החשמלי נמדדת ביחידות של וולט למטר (V/m). כאשר עוצמת השדה האלקטרוסטטי מגיעה לכמה אלפי וולט למטר, האוויר מתייב (מתמלא ביונים - מולקולות גז הנושאות עימן מטען חשמלי), התנגדותו החשמלית קורסת ומטען אלקטרוסטטי יתפרק מגוף א' לגוף ב' דרך האוויר. בגמר התהליך שני הגופים יהיו בעלי אותו פוטנציאל.

הפוטנציאל המשותף יהיה נמוך מזה שהיה לגוף הטעון במטען אלקטרוסטטי שגרם לתהליך מעבר המטען.

2. מניעת פריקה אלקטרוסטטית דרך אווירה דליקה או נפיצה, או מניעת אווירה נפיצה בנתיבי הפריקה האלקטרוסטטית בין שני גופים טעונים. משתמשים בשיטה זו כאשר אין אפשרות למנוע את הטעינה. לדוגמה, בכלי טיס או בגופים מתכתיים שאין כל אפשרות להאריקם. לא קיימת אפשרות למנוע את היווצרותם של מטענים אלקטרוסטטיים, ולכן לא קיימת שיטה שלישית - מניעת יצירה של מטענים אלקטרוסטטיים. מניעה כזו אינה אפשרית מבחינה פיזיקלית.

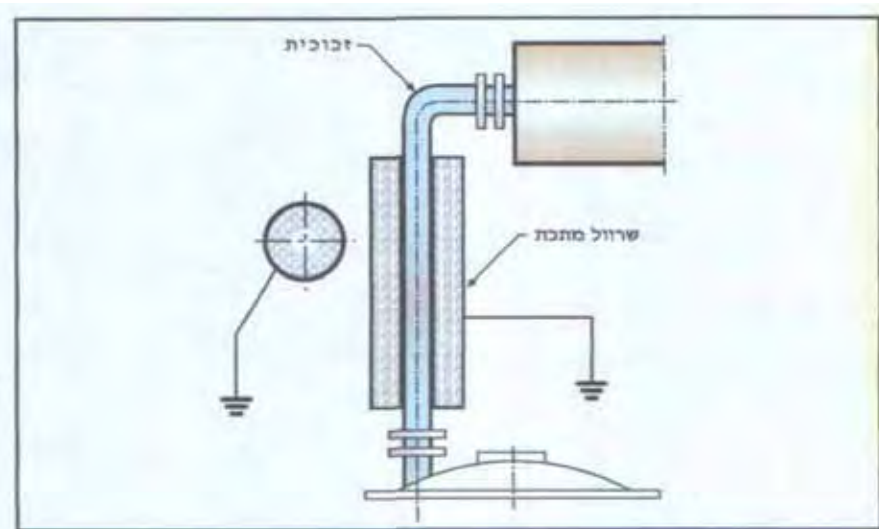
26.8. מניעת טעינה ופריקה אלקטרוסטטית

26.8.1 טעינה אלקטרוסטטית

מטענים אלקטרוסטטיים נוצרים בתהליך חיכוך בגופים מבודדים ומועברים לתוך גופים מוליכים בלתי מוארקים. בגופים כאלה תיתכן צבירה משמעותית של מטענים סטטיים הודות לקיבול החשמלי הגבוה שיש למוליך. גודלו של המטען האלקטרוסטטי תלוי בקיבולו החשמלי של הגוף המוליך. גם מטען אלקטרוסטטי הנצבר במוליך עשוי לגדול ככל שהקיבול גדול יותר. יחידת הקיבול החשמלי היא "פרד" (Farad), אך מכיוון שהיא מייצגת קיבול גדול מאוד, משתמשים ב- $\text{pF} = \text{פיקו פרד}$. $1 \text{ פרד} = \text{מיליון מיליונים פיק ופרד}$ ($1 \text{ Farad} = 10^{12} \text{ pF}$). לדוגמה: מטען אלקטרוסטטי נוצר בביגוד סינתטי ומועבר לגוף האדם הלוכש בגדים כאלה. גוף האדם עשוי מחומר מוליך חשמל ומהווה קבל חשמלי משמעותי ($150\text{--}400 \text{ pF}$). נעליים בעלות סוליות מבודדות חשמל, כגון סוליית גומי, מונעות הארקת אדם לאדמה. אדם הטעון במטען אלקטרוסטטי יימצא בפוטנציאל אלקטרוסטטי אופייני של 15,000 וולט. בתנאי יובש, של למשל 20% לחות יחסית, אדם עלול להיטען במטען אלקטרוסטטי עד 25,000–30,000 וולט. טעינה אלקטרוסטטית גוברת באופן טבעי בעיקר בחודשים המתאפיינים באוויר יבש, בסתיו ובאביב. בעיית הפריקה האלקטרוסטטית אינה נעלמת לחלוטין בחורף ובקיץ. בחורף יש יובש מוגבר באולמות סגורים, המחוממים בהסקה מרכזית. בקיץ – מזגני אוויר מרכזיים מקררים ומייבשים את האוויר. כל מי שמשמש במכונית וסובל מחבטות פריקה אלקטרוסטטית בעת היציאה מכלי הרכב, יכול לחוש בהבדל ברמות הטעינה בין עונות השנה.

26.8.2. מניעת טעינה אלקטרוסטטית

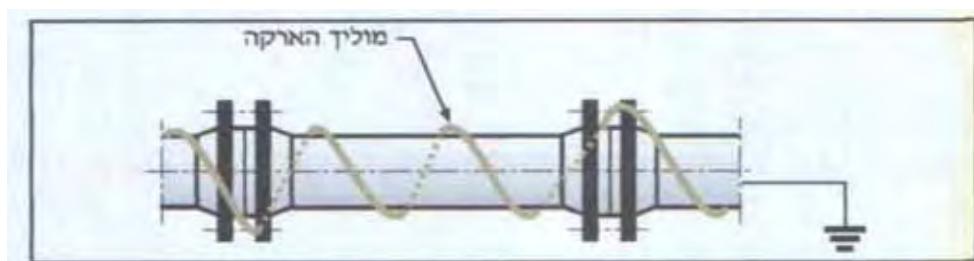
מניעת טעינה אלקטרוסטטית נעשית בעיקר על ידי הארקה של גופים מוליכים למסה של כדור הארץ. שיטות נוספות מונעות טעינה של מבודדים בדרך של פיזור מטעני חשמל סטטי באמצעות הגברת לחות האוויר, יצירת סביבה מוליכה-מפזרת מטענים או נטרול מטענים אלקטרוסטטיים על ידי מיינני אוויר (יוניזטורים).



איור 31: הארקה של רכיבי מתכת המורכבים על צינור לא מוליך

26.8.3. פריקה אלקטרוסטטית

פריקה אלקטרוסטטית היא תהליך שבו השדה האלקטרוסטטי סביב גוף טעון גורם ליינון האוויר ולהתפרקות פורצת ("פריקת הבזק") בין שני גופים סמוכים. כאשר הפריקה עוברת דרך חומר פציץ או דליק, קיימת סכנה של התפוצצות או שריפה. ניתן למנוע פריקה אלקטרוסטטית בעיקר על ידי גישור בין מוליכים, לשם יצירת מערך שווה פוטנציאל. "מערך" מתייחס לעמדת העבודה, העובד, החומרים, הכלים וכל הקשור בהם.



איור 32: אין אפשרות להאריק צינורות זכוכית או פלסטיק, לכן מלפפים מוליך הארקה באופן רופף סביב לצינור המבודד או מניחים את המוליך במקביל לו. כך משיגים חיבור בין עוגני המתכת והארקתם

האדם הוא "נשאן" מובהק למטענים אלקטרוסטטיים. המוליכות החשמלית של הרקמות הביולוגיות מאפשרות למטען האלקטרוסטטי הנאגר בגוף להשתחרר בבת אחת, באנרגיה המסוגלת לגרום להצתת אש או להפעלת חומר נפיץ. אחת משיטות הבקרה המרכזיות מתייחסת לאדם עצמו. השיטה כוללת "קשירה מוליכה" של העובד לתחנת העבודה לשם יצירת מערך שווה פוטנציאל ומניעת טעינה אלקטרוסטטית. לשם כך משתמשים בצמיד יד מוליך. אמצעי אחר הוא הארקת הרגל, באמצעות רצועות עקב (לגוסטים) או נעלי בטיחות אנטיסטטיות. הארקת עמדת העבודה נעשית על ידי מגשר נחושת - מוליך המגשר את עמדת העבודה אל הארקת היסוד.

26.8.4. מנגנון הכשל של פריקה אלקטרוסטטית

נכנה את צירוף האירועים, הנסיבות והתנאים הגורמים להצתת חומרים מסוכנים על ידי פריקה אלקטרוסטטית "מנגנון הכשל של פריקה אלקטרוסטטית". מנגנון הכשל יתקיים אם יתקיימו בו-זמנית שלושה גורמים, כמפורט להלן:

- **"נשאן" (carrier)** של מטען אלקטרוסטטי. גוף מוליך בעל קיבול חשמלי עצמי משמעותי (10pF ויותר) או מבודד שאינו מוצק (נוזל, אבק, גרגרים, אירוסול, גז וכיו"ב).

- **קולטן (receptor)** של מטען אלקטרוסטטי. גוף מוליך מוארק, או בעל קיבול עצמי משמעותי (גם אם אינו מוארק). כל גוף מתכתי מוארק עשוי לשמש קולטן.

- **רכיב רגיש או תווך דליק או נפיץ**, דרכו מתפרק המטען האלקטרוסטטי מהנשאן אל תווך הקולטן.

האזור 33 בעמוד הבא מציג את המשולש, שכל אחת מצלעותיו חיונית לקיומו של מנגנון הכשל. בקרת הפריקה האלקטרוסטטית אפשרית על ידי:

- סילוקו של נשאן המטען. לדוגמה: הארקת נשאן הופכת אותו לקולטן.
 - סילוק התווך הדליק/פציץ.
 - דילול החומר באווירה נפיצה אל מתחת לריכוז הנפיץ/הדליק (Explosion Limit) של התערובת.
 - החדרת תוספים מוליכים לנוזלים מבודדים.
 - סינון חלקיקי אבק ואדי מים מגזים דליקים וכיו"ב.
- התקן הישראלי – מת"י 1069 ותקן NFPA 77, מפרט דרכי פיקוח על פריקה אלקטרוסטטית בתעשיות שונות.



איור 33: משולש הכשל האלקטרוני

27. חשיפה משוקללת מירבית מותרת

טבלה 37: חומרים מסוכנים שקיימות עבורם תקנות

שם הגורם המזיק או סוג העובדים הנבדק	מס' קובץ התקנות ושנת פרסומן + תכיפות הבדיקות הסביבתיות-תעסוקתיות	TLV-TWA	TLV-Stel	רמת הפעולה AL	תקופת העבודה המינימאלית לצורך הגדרת "עובד ב..." + מידע נוסף	התדירות לביצוע הבדיקות הרפואיות: א. ראשונית ב. חוזרת ראשונה ג. חוזרת שניה ואילך
בנון (בנזול)	ק.ת. 4562 1983 ק.ת. 5958 1999	חל"מ (1) 0.6	חל"מ (1) 2.0	חל"מ 0.3	1 יום בשבוע (2)	א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה. ב. לאחר 3 חודשים ג. כל 6 חודשים
	כל 3 חודשים					
ממיסים פחמימניים ארומטיים (מפ"א): 1. טולואן (טולואן) 2. קסילן קסילול 3. סטירן	ק.ת. 5504 1993 ק.ת. 5958 1999	חל"מ 50	חל"מ (3) 75	חל"מ 25	10 ימים ב-2 חודשים (5)	א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה. ב. לאחר 3 חודשים ג. כל 12 חודשים
	כל 6 חודשים	100 20	150 50 (4)	50 10		
ממיסים פחמימניים הלוגניים (מפ"ה): 1. טריכלור-אתילן 2. פרכלור-אתילן 3. 1,1,1-טריכלור-אתאן 4. מתילן כלוריד	ק.ת. 5309 1990 ק.ת. 5958 1999	חל"מ 50	חל"מ 100	חל"מ 25	10 ימים ב-2 חודשים (5)	א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה. ב. לאחר 3 חודשים ג. כל 12 חודשים
	כל 6 חודשים	25 200	100 350	12.5 100		

א. לפני תחילת העבודה ב. לאחר 12 חודשים ג. במשך 10 השנים הראשונות: כל 12 חודשים. החל מהשנה ה-11 לעבודה: כל 6 חודשים	14 ימים (6) בחודש	חל"מ 0.5	חל"מ 5	חל"מ 1	ק.ת. 5958 1999	ק.ת. 4556 1983	ויניל כלוריד
					כל 3 חודשים		
א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה ב. לאחר 3 חודשים; ג. כל 12 חודשים; תפקודי ריאה-כל 6 חודשים	10 ימים ב-2 חודשים (5)	חל"מ 0.0025	חל"מ 0.02	חל"מ 0.005	ק.ת. 5958 1999	ק.ת. 5504 1993	איזוציאנטים
					כל 6 חודשים		
א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה ב. תוך 6 חודשים מתחילת העבודה ג. כל 12 חודשים	25 שעות בחודש	חל"מ 0.5	חל"מ 5	חל"מ 1	בשלבי חקיקה כל 6 חודשים כרגע: פעם בשנה		אתילן-אוקסיד
א. תוך 1 חודש לפני תחילת העבודה ב. לאחר 3 חודשים ג. כל 2 שנים	25 שעות בחודש	חל"מ 0.15		תקרה חל"מ 0.3	בשלבי חקיקה כל 6 חודשים כרגע: פעם בשנה		פורמלדהיד

- (1) ישונה בעתיד ל-0.5 חל"מ (TWA) ול-2.5 חל"מ (Stel).
- (2) ישונה בעתיד ל-20 שעות בחודש.
- (3) יוסר בעתיד מהתקנה.
- (4) ישונה בעתיד ל-40 חל"מ.
- (5) ישונה בעתיד ל-50 שעות בחודש.
- (6) ישונה בעתיד ל-40 שעות בחודש.

פרק ג'

**יחידות תפעולי כימיקלים של מערכות בייצור
מונומרים/פולימרים בתעשייה הפלסטית**

1. יחידות תפעולי כימיקלים של מערכות בייצור מונומרים/פולימרים בתעשייה הפלסטית.

1.1. ריאקטורים

התפרקות חלקית של חומר יוצרת ריכוזי חום בייחוד בריאקטור. במקרים כאלה קשה לעקוב אחר התפרצות הריאקציה. יכולים להיווצר תהליכים קטליטיים - דבר הגורם לכיסי חום גבוהים יותר (והתפוצצות), מה שנקרא עישון (fume off). לכן יש למצוא ולאתר גורם קטליטי זה עוד בשלבי מעבדה. בריאקציות שיצאו משליטה (Runaway Reaction) יש לזרוק את התוכן לתוך כמות גדולה של מים, לדילול, להגביל את כמויות החומר בריאקטור ולוודא מחסה לעובדים במקרה של תקלה. כאשר קיים חשש להתפוצצות יש להפעיל שיטות אורור, סגירה אוטומטית, קירור, דילול מידי (Quenching). חומר העובר ריאקציה חריפה עם מים או חומרים אורגניים אחרים עלול להתפוצץ. חומרים יכולים להתפלמר באופן ספונטני, או לעבור ריאקציה אקסותרמית בה הטמפרטורה והלחץ עולים במהירות וקשה לשלוט בהם. יש תהליכים שבדרך קבע עובדים בטמפרטורות ובלחצים גבוהים, וכל פריצה במערכת תגרום לשחרור גזים ואדים דליקים. קיימים חומרים ותהליכים הפועלים בטווח קצר מפוטנציאל ההתפוצצות של החומרים, וחומרים שאבקתם יכולה לגרות להתפוצצות, וכן תהליך מנתי (Batch Processes) או תהליך רצוף (Continuous Process).

התהליכים מתחלקים לשני סוגים – תהליך מנתי (Batch) ותהליך רצוף. תהליך מנתי מחייב הכנסת כל החומרים המשתתפים בו למיכל או למקום אחר בו הוא מתחולל, כגון ריאקטור (פאודלר). תהליך מסוג זה קשה יותר לבקרה בטיחותית מאשר תהליך רצוף, באשר כמויות גדולות של חומרים מתרכזות במקום אחד. ציוד עזר רב המשתתף בתהליך חייב אף הוא להיות בקרבת מקום, כגון מכשור וחומרים המיועדים להכוונת הריאקציה בעת שינוי תוואי, פינוי וריקון או שינוי בתנאי הזרימה במקרה של תקרית בתהליך. תהליך רציף מזין את החומרים למערכות ולתוואים מוגדרים מראש. החומרים עלולים לשנות את מבנם וצורתם באופן קבוע ובפרקי הזמן מדודים. מערכת פיקוח מדויקת מאפשרת בתהליך רצוף בקרה רציפה. ישנה אפשרות לעצור את התהליך הרציף (Startup/Shutdown). ניתן לעשות זאת בכל פרק ופרק של התהליך, בכל מקרה שהריאקציה אינה מתנהגת לפי המתוכנן. בעזרת מערכות שחרור ופריקת לחצים והורדת טמפרטורות (מסוכן במקרה של פריקת חומרים רעילים ודליקים לאווירה) אפשר להגיע לאיתור תקלה במהירות ולסגירת המערכת באופן אוטומטי או ידני (תכנון מראש של עצירה ידנית/ אוטומטית והשפעה על יחידות שכנות). בשתי השיטות יש לבדוק ניקיון חומרים מבחינת קיום "מזהמים" (Hazardous impurities), שעלולים לגרום לתגובה מסוכנת בריאקציה בתהליך. חומרים קורוזיביים במיוחד גורמים לתקלות בחומרים מהם בנויה המערכת ומצריכים תחזוקה שוטפת ומיוחדת. כן יש לבדוק אם עלול להתהוות מצב מסוכן עקב שפיכת חומרים המשתתפים בתהליך (טפטוף או דליפה מהמערכת), וכן האם פינוי חומר לוואי עלול לגרום לתקלות בטיחותיות.

1.2. יחידות תהליכים (Unit Operations)

התעשייה הכימית בנויה מסדרות תהליכים שמטרתם לשנות את תכונותיהם והרכבם של החומרים בהתאם לצרכים. הערכת הסיכונים והטיפול בחומרים ובתהליכים חייבים להיבדק לרמת הסיכון הפוטנציאלי והמעשי בכל שלב ושלב של התהליכים. להלן חלוקת המערכות השונות למספר קבוצות סיכונים (אנו נמצא חלוקה שונה בספרות, עד 100 קבוצות תהליכים, והדבר תלוי באדם המחלק):

1. איוד (Evaporation) ופיעפוע (Diffusion) של גזים דליקים ורעילים.
 2. התזה (Spraying), ערפול (Misting) וריסוס (Fogging) של נוזלים דליקים, רעילים וקורוזיביים (שיתוך).
 3. האבקה (Dusting), פיזור (Dispersion), גריסה וטחינה (Size Reduction) של מוצקים דליקים ורעילים. אווירת חנקן או CO_2 .
 4. ערבול וערבוב (Mixing) של חומרים דליקים עם מחמצנים חזקים (ריאקטורים, מערבלים). אווירת חנקן או CO_2 (יכול להתפרק ל- CO).
 5. מעבר חום (Heat Transfer) וייבוש (Drying) של חומרים בלתי יציבים.
 6. הגדלת הלחצים, דחיסה וחיכוך של חומרים בלתי יציבים.
 7. הפרדה (Separation) של החומרים - גזים, נוזלים ומוצקים במופע (Phase) מהמדיום המגן עליהם, כגון גזים אינרטיים. בד"כ חנקן יבש.
 8. שינוע, טיפול (Material Handling), אריזה וצורת משלוח.
- במרבית המקרים אנו מוצאים יותר מאשר פעולה אחת, כלומר מספר פעולות משולבות יחדיו, ולכן גם הסיכונים משולבים. יש לתכנן ולחשב את רמת הסיכונים למערכת, לאדם ולסביבה בטרם נתחיל בתכנון מפורט. תקלות במערכות ובמכשיר הבקרה ואמינותם יופרדו מהתכנון ויחושבו בנפרד לכל מצב אפשרי הנראה, בחלוקה שונה, לפי אופי התהליך. בפיעפוע של גזים ונוזלים אנו מוצאים את התהליכים הבאים:

- זיקוק (Distillation);
- איוד (Evaporation);
- מיצוי (Extraction);
- ספיגה (Absorption).

הסיכון העיקרי בקבוצה זו הוא בצורת החומר ואפשרותו לפרוץ לאווירה בצורה בלתי מבוקרת. המטרה למקם יחידות מסוג כזה במבנה פתוח עם סידורים נאותים נגד התפוצצות ודליקה על ידי אורור נכון ואמצעים נגד התפוצצות.

הסיכוי לכניסה לתחום דליקה והתפוצצות

הזיקוק הוא הפרדה של נוזל על ידי איוד חלקי של התערובת ועיבוי האדים הנוצרים. ככל שהחומר נדיף יותר לחץ אדי חלקי בטמפרטורה נתונה (עד לנקודה הקריטית) בתערובת, כן קצב הזיקוק יגדל. גמר תהליכי הזיקוק תלויים באופי החומרים המשתתפים. במושג **איוד** אנו מתכוונים להוצאת מים מחומר כלשהו בשיטה של הפעלת טמפרטורה. האדים הנוצרים (מים) מעובדים ומוצאים מהמערכת. מירב החומרים המשתתפים בסוגי תהליכים אלה הם פולימרים

מופע (פאזה) נוזל/אדים.

זיכוך זיקוק (Rectification) - כאשר הזיקוק המבוצע בדרך כזאת האדים מתרוממים ממקום כלשהו (Still) ובאים במגע עם אדים מעובים שהתאדו מאותו מקור. האדים מתעבים אף הם, מעבירים את החום הנוצר וכך מעשירים את קצב האיוד. האדים המעובים נקראים "שטף איוד" (Flux). כמות השטף (Flux) חשובה ביותר לתכנון המערכות (איסוף הזיקוקים, לחץ אטמוספרי, ייבוש, מתקן לשרתוח (ריתוך פלסטי)).

שיטות האיוד - נקודת שיווי משקל/גז (לפי חוק הנרי). שיטה זו משמשת כאשר נוצרות בעיות בזיקוק. בין הבעיות נמנה הפרדה בין המופעים השונים, עיבוי האדים ופינוי המוצקים והנוזלים. בשיטת מנה או רציפה, פינוי משאבות, מגדל פיעפוע (Bubble Tower). היווצרות כיסים בעלי תחום פיצוץ, פריצת אוויר, דליפה פנימה והחוצה.

1.3. הקטנה או הגדלת החומר

בקטגוריה זו אנו מוצאים את סוגי התהליכים הבאים:

- א. טחינה (Grinding);
- ב. כתישה, ריסוק (Crushing);
- ג. דישה, חיבוט (Milling);
- ד. עיבוד מכני - (Machining);
- ה. הידוק (Compacting);
- ו. משיכה (Extruding);
- ז. ניפוי (Screening);
- ח. יציקה (Molding);
- ט. איסוף אבק (Dust Collecting).

המכנה המשותף בקבוצה זו הוא אבקות דליקות, רעילות ופציצות בגדלים ובנפחים שונים. האבקה יוצא לאטמוספירה עלול לזהם את הסביבה או את מערכות המפעל עצמו. חיכוך עצמי בין גרגרי החומר ובין הסביבה יכול לגרום לתקלה. נדרשים בקרה על כמויות וסוגי אבק, אמצעים נגד התפוצצות ודליקה, ערבוב אבקות עם חומרים מחמצנים (התפוצצות אבק).

1.4. ערבול, ערבוב והפרדה

- א. התזה, ערפול (Spraying, Misting, Fogging);
- ב. פיזור, תפזורת, פיעפוע (הפצה) (Dispersing, Diffusing);
- ג. סינון (Filtering);
- ד. צנטריפוגה (Centrifuging);
- ה. ערבוב (Mixing);
- ו. טלטול, נדנוד, הרעדה (Agitating);
- ז. הפרדה על ידי ציפה או שכבות (Separating layering and flotation);
- ח. הפרדה לקבוצות (Classifying Screening);
- ט. שיקוע (Precipitating).

ערבוב והפרדה בין חומרים מסוכנים גורמים לתקלות רבות. הפרדה זו מורכבת מגזים, נוזלים ומוצקים. התזה, ערפול וריסוס של חומרים דליקים מהווה סיכון לפיצוץ. שיטה נכונה של ערבול וערבוב חשובה ביותר. אסור שחומרים זרים, כמו מחמצנים, יהיו נוכחים. מערכות החשמל והבקרה צריכות להיות בנויות וממוקמות כך שלא תקרה תקלה של פיעפוע החומר למערכות. תחום הפיצוץ של גז/אוויר תלוי בטמפרטורה, ולכן הקירור והאוורור חשובים. גזים יכולים לגרום להקצפה. ירידה בריכוז החומרים (כגון acetyl peroxide) יכולה להכניסם לתחום פיצוץ. צנטריפוגות – מכונות המסתובבות מהר, דורשות מיגון מכונות.

1.5. Mixing

- ערבוב גז/גז – אין בדרך כלל בעיות.
- ערבוב גז/מוצק (Solid fuels lunnnes) - ריאקציה מהירה וחריפה.
- ערבוב גז/נוזל – במקומות בהם קיימת אפשרות לניצוץ.
- ערבוב נוזל/נוזל – צמיגות נמוכה: מערבול מהיר.
- צמיגות גבוהה: ציוד מיוחד.
- צמיגות: מאחורי קירות מגן.
- ערבוב מוצק/מוצק.

1.6. מעבר חום (Heat Transfer)

החימום והקירור הם חלק בלתי נפרד מהפעילויות במפעל הכימי, ומשמשים בהם חומרים כגון חנקן, חמצן, אוויר נוזלי וכן חומרים בטמפרטורות של $+2,000^{\circ}\text{C}$. התהליכים העיקריים במעבר חום הם:

- א. חימום (Heating);
- ב. קירור (Cooling).
- ג. קירור קריאוגני (Cryogenic cooling);
- ד. עיבוי (Condensing);
- ה. ייבוש (Drying);
- ו. ייבוש המים (Dehydrating).

המכשיר המקובל ביותר הוא מחליף חום (Heat exchanger) בצורת גליל, דרכו מועבר חומר, והמעטפת החיצונית מאפשרת הזרמת גז או נוזלים לחימום/קירור. במקומות בהם מתפתח לחץ חייבים להתקין פורץ לחץ או דסקית פריצה.

ריאקטור

ריאקטור הוא אחד מאמצעי מעבר חום, ערבוב, חימום ולעתים הפרדה. בריאקטור יש להיזהר במקדמים של מעברי החום. השוואה בין חימום המרכז לצדדים (hot spot) בטמפרטורה מקומית או שמירת לחצים וטמפרטורה, משנה את יציבות החומרים. יש לבדוק ריאקציות צד המתחוללות, סתימת צנרת, שקיעת חומרים. סיכונים בתהליכי הלוגניזציה של חומרים אורגניים ותהליכים קורוזיביים ונפיצים, תקלות באספקת החומר, בטיחות מכנית ושסתומי ביטחון.

1.7. ציוד עזר למערכות

מיכלי לחץ יתוכננו בהתאם לספציפיקציות הבטיחות ולסטנדרטים הבטיחותיים. במיכלי הלחץ יובאו בחשבון סוג המתכת ועוביה, הטמפרטורה והלחצים הנבנים בתוך המיכלים והשתלבותם בעבודה, היווצרות קורוזיה במיכלים, שיטות כניסה למיכלים וכן אפשרות הורקת המיכלים באופן מוחלט. יש להתקין על מיכלי הלחץ אמצעים להוצאה ופריקת הלחצים מערכת ברזים שלא תיתקף על ידי קורוזיה, וכן צנרת מתאימה להעברת הקיטור. מיכלי הלחץ ייבדקו באופן קבוע ויעמדו בכל סעיפי החוק הנוגעים להם (חוק הבטיחות בעבודה). נוסף למיכלי לחץ לקיטור, יש להתאים את מיכלי הלחץ האחרים, כגון אמוניה או גזים קריאוגניים, לדרישות החוק והעבודה. יש למקם את מיכלי הלחץ השונים במקומות מתאימים. כשיש צורך, יוקמו חומות לקליטת החומרים במקרה של תקלה והכוונת החומרים למערכות ביוב מתאימות. כן יוקמו המיכלים במבנים הבנויים מחומרים שיוכלו לעמוד בדליקתן האפשרית.

טבלה 38- ריכוז תכונות עבור פולימרים שונים

תכונה	שיטת הבדיקה ASTM DIN	יחידת מידה	PTFE (1)	PFA	FEP	ETFE	ECTFE	PVDF	PP	PA
צפיפות	53 479	g/cm ³	2,14-2,19	2,12-2,17	2,12-2,17	1,71-1,78	1,67-1,70	1,75-1,78	0,904-0,907	1,10-1,15
		°C	250-260	250-260	200-205	150-180	150-180	150-170	90-100	80-100
דליקות			לא דליק	לא דליק	לא דליק	כבה מעצמו	כבה מעצמו	כבה מעצמו	דליק	דליק
ספיגות מים	53 495	%	<0,01	0,03	<0,01	<0,1	<0,1	0,03	<0,05	
שקיפות			אטום	אטום חלבי	אטום חלבי	אטום חלבי	אטום חלבי	אטום	אטום חלבי	אטום חלבי
עמידות לקרינה			0.006 MGy	0.04 MGy	0.01 MGy	0.03 MGy	0.01 MGy	0.1 MGy	MGy 0.2	0.04 MGy
התאמה לאוכל			כן	לא	כן	לא	לא	כן	כן	כן
מאמץ מתחה ב-23°C	53 456	N/mm ²	29-39	27-32	19-25	36-48	41-54	38-50	25-40	40-60
ב-70°C			-	-	-	-	-	-	18-28	18-28
ב-150°C			14-20	15-21	4-6	8-12	3,5-4,5	7,5-10,5	-	-
הגבול האלסטי ב-23°C	53 455	N/mm ²	10	14	12	24	34	46	25-40	40-80
התארכות ברגע קריעה ב-23°C	53 455	%	200-500	300	250-350	200-500	200-300	20-250	400-800	40-280
מודול E התארכות ב-23°C	53 457	N/mm ²	400-800	650	350-700	500-1200	1200-1800	800-1800	1100-2100	1600-2000
גבול מאמץ כפיפה ב-23°C	53 452	N/mm ²	18-20	15	-	25-30	D50	D55	45-60	40-60
מודול E בכפיפה	53 457	N/mm ²	600-800	650-700	660-680	1000-1500	d1700	1200-1400	800-1500	1000-1600
קשיות Ball 132/60	53 456	N/mm ²	25-36	25-30	23-29	34-40	55-65	62-68	58-80	50-80
קשיות Rockwell R	ASTM-d-785		-	-	-	45-55	85-95	100-115	-	90-100
קשיות Shore D	53 505		55-72	60-65	55-60	63-75	70-80	73-85	70-75	-
מקדם החיכוך הדינמי כנגד פלדה, יבש	(2)		0,05-0,2	0,2-0,3	0,3-0,35	0,3-0,5	0,65	0,2-0,4	0,3-0,5	0,3-0,35

215-221	158-167	165-178	240-247	265-275	253-282	300-310	327	°C	ASTM 2116	טמפ' התכה	תכונות תרמיות
55-80	55-60	80-92	76	71-74	d51	-	50-60	°C	53 461	יציבות ממדיית תחת חימום A Kp/cm³	
165-195	85-95	146-150	115	104	70	-	130-140		ISO R 75	(4,6) B Kp/cm³	
6-12	15-18	8-12	4-8	8-12	8-14	10-16	10-16	1K·10		מקדם התפשטות תרמי ליניארי	
0,21-0,23	0,22	0,17	0,15	0,23	0,2	0,22	0,23	W/K·m	52612	מוליכות תרמית ב-23°C	
1,5-2,1	1,68	1,38	-	1,95	1,17	1,09	1,01	Kj/Kg·K		חום סגולי ב-23°C	
<30	<30	43	60	30	>95	>95	>95	%		רמת החמצן	
4-12	2,26-2,4	7,8-9,0	2,6	2,6	2,1	2,06-2,1	2,0-2,1		53 483	התנגדות חשמלית ב-10³	תכונות חשמליות
3,5-9	2,25	6,4-7,6	2,5	2,6	2,06-2,1	2,06-2,1	2,0-2,1			התנגדות חשמלית ב-10	
270-2700	<4	120-200	90	6-8	2-8	0,2	0,3-0,5	10	53 483	גורם ההפסד כתוצאה מהתנגדות חשמלית ב-10³	
300-3300	<5	1500-1900	90	50	2-8	0,8	0,7-1,0			גורם ההפסד כתוצאה מהתנגדות חשמלית ב-10³	
10	>10	10	10	10	10	10	10	V·cm	53 482	התנגדות נפחית	
10	>10	10	10	10	10	10	10	V	53 482	התנגדות משטחית	
KA3 a-b	KA 3c	KA1	-	-	KA3c	-	KA3c		53 480	התנגדות לזחילה	
-	-	>30	135	>75	>300	-	>360	sec	ASTM 495	התנגדות קשתית	
30-80	60-90	40-80	50-80	60-90	50-80	50-80	40-80	KV/mm	53 481	מאמת להתנגדות חשמלית	
0,5	4,3	0,06	1,5	4,7	3,8	-	0,7	Cm³/m² d/bar		חדירות לחנקן	חדירות גז
1,2	19	0,05	0,39	15,6	30	-	2,05	Cm³/m² d/bar		חדירות לחמצן	
4	61	0,2	17	38	60	-	5,7	Cm³/m² d/bar		חדירות לפחמן דיאוקסיד	
1	2,1	4,5	9	0,6	2	-	0,03	g/m²/d		חדירת אדי מים	
(1)- תרמופלסטי אשר לא ניתן אקסטרוזיה											
(2)- מבחן לא ע"פ תקנים, מקדם החיכוך נתון לשינויים ולכן לא ישמש רק כמדריך.											

רשימת ציורים

פרק א' - תיאוריה

19	 מעבר ממנומר אתילן למנומר סטירן	ציור 1:
21	 מבנה מרחבי	ציור 2:
22	 גרף טמפרטורת מעבר	ציור 3:
23	 תחום טמפרטורת מעבר	ציור 4:
24	 המבנה הגבישי	ציור 5:
25	 המבנה הגבישי, "מודל השרשרת המתקפלת"	ציור 6:
26	 אופן הגדרת צמיגות	ציור 7:
27	 קשר בין מאמץ גזירה לקצב גזירה	ציור 8:
27	 מודול הרפיה	ציור 9:
29	 עקומה אופיינית ליחסי מאמץ - עיבור מתיחה	ציור 10:
29	 חוזק המתיחה כפונקציה של התארכות ותלות בטמפרטורה	ציור 11:
30	 חומר קשיח ופריך	ציור 12:
30	 חומר קשיח וחזק	ציור 13:
30	 חומר קשיח וצפיד	ציור 14:
31	 חומר רך וצפיד	ציור 15:
33	 זחילה - מעטפת הכשל	ציור 16:
33	 עקומת מאמץ הסף	ציור 17:
34	 עקומת מאמץ - עיבור מחזורי	ציור 18:
40	 עקומת מתיחה לתוצרי סטירן	ציור 19:
41	 עקומת התארכות אופיינית לסטירן מכיל גומי	ציור 20:
46	 ההתקפה החמצנית על הפוליסטירן	ציור 21:
53	 מבנה NDI	ציור 22:
55	 פוליאוריתן מודל האלסטיות ופקטור הפסד	ציור 23:
58	 מקדם K כפונקציה של הזמן כתלות בטמפרטורה	ציור 24:
60	 מוצר מחוזק בסיסי זכוכית	ציור 25:
63	 יישומי מערכת RIM - ביסגלאס פוליאסטר	ציור 26:

פרק ב' - סיכונים של החומרים הפלסטיים

93	 פירוליזה של טפלון בנוכחות אוויר	ציור 27:
95	 תהליך הפירוליזה	ציור 28:
109	 שריפת פירוליזה	ציור 29:
114	 היווצרות חשמל סטטי במוצקים	ציור 30:
117	 הארקה של רכיבי מתכת המורכבים על צינור לא מוליך	ציור 31:
117	 מוליך הארקה	ציור 32:
119	 משולש הכשל האלקטרוסטטי	ציור 33:

רשימת טבלאות

פרק א' - תיאוריה

15	טבלה 1: מיון חומרים לפי קבוצות
38	טבלה 2: השפעות המבנה על התכונות הסופיות
39	טבלה 3: פוליסטירן – תכונות מכניות
47	טבלה 4: מאפיינים כימיים - פוליסטירן
48	טבלה 5: מבחנים מכניים - פוליסטירן
48	טבלה 6: שימושי פוליסטירן
50	טבלה 7: טמפרטורת בעירה - פוליסטירן
55	טבלה 8: נתונים עבור מספר מערכות אופיינית בעלות צפיפות נמוכה
56-55	טבלה 9: השתנות תכונות חומר לאחר שימוש
56	טבלה 10: תכונות מכניות של פוליאוריתן בעל צפיפות גבוהה
58-57	טבלה 11: תכונות פוליאוריתן בשריפה
58	טבלה 12: תכונות מכניות של המערכות שעוצבו ליישומים של נשיאת מטען
59	טבלה 13: השפעת סיבי זכוכית טחונים ופתיתי זכוכית על תכונות
60	טבלה 14: נתונים מכניים על חומרים SRIM
71-70	טבלה 15: תכונות מכניות - פוליקרבונט
	פרק ב' - סיכונים של החומרים הפלסטיים
77	טבלה 16: ריכוזי חומצה חנקתית כפונקציית השימוש בניטרולולוזה
80	טבלה 17: שריפת ק"ג אחד של PVC ומדידת ריכוזי התוצרים במטר
81	טבלה 18: ריכוזי סיכוני אש - פולי וינילים
85	טבלה 19: רמות הרעלה של חד תחמוצת הפחמן וחומצה ציאנית בשריפת פוליאוריתן מוקצף
92	טבלה 20: רמת סיכוני חומר הטפלון בעת פירולזה
97	טבלה 21: התנהגות חומרים פלסטיים בעת חימום
98	טבלה 22: קצב הבעירה של החומרים התרמופלסטיים
98	טבלה 23: טמפרטורת הצתה של חומרים פלסטיים
99	טבלה 24: התנהגות חומרים פלסטיים בחימום
100	טבלה 25: קצב הבעירה של חומרים תרמופלסטיים
100	טבלה 26: אלסטומר - ערך קלורי גבוה בשעת שריפה
101	טבלה 27: כמות תוספים באחוזים
103	טבלה 28: בעירה של חומרים פלסטיים
104	טבלה 29: הערכת להבה
104	טבלה 30: השפעת תוספים על שינויי תכונות בפוליאיתילן
106	טבלה 31: רמת הסיכון של אבקת חומרים פלסטיים
107	טבלה 32: חומרי כיבוי כימיים לחומרים פלסטיים
107	טבלה 33: טמפרטורת הצתה של חומרים פלסטיים
109	טבלה 34: מקדם החמצן של חומרים פלסטיים עיקריים
110	טבלה 35: ערכי ריכוז חמצן
111	טבלה 36: תוספת חומרים מעכבי להבה
119	טבלה 37: חשיפה משוקללת מירבית מותרת
	פרק ג' - יחידת תפעולי כימיקלים של מערכות בייצור של מונומרים/פולימרים בתעשייה הפלסטית
127-126	טבלה 38: ריכוז של תכונות עבור פולימרים שונים

מראה מקום:

1. Flammable Hazardous Materials J.H. Meidl, Glencor Press, London.
2. The common sense Approach to Hazardous Materials, Franc.L.Feer. Dan a Bradstreet Comp. N.Y, 210-242.
3. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1988.
4. Kaufman and J.J.Falcetta, Introduction to polymer Science and Technology, Wiley, 1977.
5. Nielson, Mechanical Properties of Reinhold, 1962.
6. Schwartz & S. H. Goodman, Plastics materials and processes, Reinhold, 1982.
7. Designing reaction Vessels for polymerization: L.F.Olbright; C.G.Bild. Chem. Eng. Sep. 1975 p.121-128.
8. Polyurethane foam: some studies relating to the behavior in fire; Roberts, A.F. Fire Tech. vol. 7, 3. Aug.1971.
9. The preliminary surface spread of flame, B.S standard 476. Part 7; surface of rapid flame test, ASTM D-1692.
10. International Civil defence no. 243/6, Geneva.
11. Smoke and Toxicity hazards of plastics in fire. C.P. Bouses. Ame occup. Hyg vol.17, p. 143-157.
12. Toxicity of PVC, fire & flam 4, 15, 19.
13. Fiber-glass, K&M montayau, Environment vol. 16/7.
14. Consideration of fiber carcinogenesis symposium paper on the biological effect's of Asbestos, France. Oct. 2-5. P. 72.
15. Introduction of Asbestos and fiber-glass: J. Nat cancer. Inst.48.
16. Styrene Monomer: Hygiene guide series, AIWA.
17. Acceptable concentration of styrene, U.S standard, Z-37.15. ANSI.
18. The evaluation and control chemicals in polystyrene manufacturing, Ann occup. Hyg, vol.17.
19. Ethyl Benzene, Hygiene guide series, AIHN.
20. Mode of Inhibiting polymer. Flammability: Martin C.P. Jones G.W: Combust, flam. 10/2 135-139; 10/3 295-304.1966.
21. Flammability of Gases and vapors: Cow are H.F, Jones G. Bull. U.S Bur of mines. No. 503 p. 155.

22. Flammability Handbook for plastics: Hilado, O.J Technomatic pub. Conn 06902.
23. Little, B.R; Plat man, S.R; Fieve, R.R: Clim chem. 14, 1211.
24. אריה קפלן, מבוא לחומרים הנדסיים, אורט, 1992
25. אריה רם, פולימרים וחומרים פלסטיים, מכלול, 1992
26. ד. אלון ; ד.ג ברנדון ; ש. נדיב ; א. רוזן, מבוא להנדסת חומרים, מכלול, 1974
27. א. ארנן, מבוא להנדסת בטיחות בתעשייה הכימית, הוצאת אוניברסיטת בן גוריון בנגב, נובמבר 2000.
28. א. ארנן, הוצאת טבלת ממיסים אורגניים, הוצאת קמ"ג, 1973