



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

**Μελέτη διεργασιών πολυμερισμού με στόχο
την ανάπτυξη ημιαρωματικών
πολυαμιδικών δομών**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΩΣΑΝΝΑΣ ΜΠΟΥΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2015

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT.....	8
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΔΟΜΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ.....	12
1.1. Εισαγωγή στα γραμμικά πολυαμίδια	12
1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων	14
1.2.1. Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων	16
1.2.2. Χημικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων.....	24
1.3. Εφαρμογές Πολυαμιδίων	25
1.4. Βιβλιογραφία	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ.....	30
2.1. Τροποποίηση πολυμερικής αλυσίδας	30
2.2. Αρωματικά πολυαμίδια.....	30
2.3. Ημιαρωματικά πολυαμίδια	32
2.4. Χαρακτηριστικά και εφαρμογές MXD6.....	33
2.5. Βιβλιογραφία	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	40
3.1. Σύνθεση πολυαμιδίων.....	40
3.1.1 Μηχανισμός Χημικών Αντιδράσεων Πολυαμιδοποίησης	40
3.1.2. Κινητική Γραμμικού Σταδιακού Πολυμερισμού	43
3.2. Συμβατική βιομηχανική παραγωγή	45
3.3. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ ή SSP).....	48
3.4. Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης - Direct SSP.....	54
3.4.1. Κυριότεροι μηχανισμοί του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης	56
3.4.2. Παράμετροι ρυθμού του απευθείας ΠΣΚ	60
3.5. Βιβλιογραφία	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ.....	66

4.1. Ξωδομετρική Ανάλυση	66
4.1.1. Γενικά για τη μέθοδο	66
4.1.2. Εσωτερικό ιζώδες (IV).....	69
4.2. Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Ομάδων.....	71
4.2.1. Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων αμινομάδων (-NH ₂)	76
4.2.2. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)	78
4.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	81
4.4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	83
4.5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	86
4.6. Βιβλιογραφία	90
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ..	94
5.1. Πειραματική διαδικασία παρασκευής ημιαρωματικού άλατος MXD6.....	94
5.2 Χαρακτηρισμός ημιαρωματιών πολυαμιδικών αλάτων	95
5.2.1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης.....	96
5.2.2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων	96
5.2.3. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων	101
5.2.4. Φασματομετρία Υπερύθρου (FT-IR)	102
5.3. Βιβλιογραφία	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ.....	104
6.1 Προσδιορισμός συνθηκών μέσω TGA	104
6.1.1. Πειραματικές συνθήκες TGA για το πολυαμιδικό άλας MXD6	105
6.1.2. Μαθηματική επεξεργασία δεδομένων TGA.....	108
6.2. Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε αυτόκλειστο.....	112
6.2.1. Αντιδραστήρας	112
6.2.2. Απευθείας πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.....	113
6.3. Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδίων.....	115
6.3.1. Προσδιορισμός μοριακού βάρους	115
6.3.2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC-TGA).....	118
6.4. Βιβλιογραφία	120
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	122

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγγραφή αυτού του προλόγου σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας ως επιστέγασμα της προπτυχιακής μου έρευνας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η περάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήταν ανέφικτη χωρίς τη συμβολή ορισμένων προσώπων, τα οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά. Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου *Κ. Δ. Παπασπυρίδη* για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του, αλλά και για την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Στο σημείο αυτό θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα *Πορφύρη Αθανάσιο*, για τη διαρκή καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές του στη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συγγραφή του κειμένου, αλλά και την άμεση υποστήριξή του όλο αυτό το διάστημα τόσο σε συμβουλευτικό όσο και σε οργανωτικό επίπεδο, συμβάλλοντας έτσι τα μέγιστα στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Θερμές ευχαριστίες αξίζουν στην επίκουρη καθηγήτρια κα. *Βουγιούκα Ματίνα* για την αμέριστη συμμετοχή της, τη βοήθεια της, και την πιο έμπειρη προσέγγισή της σε πειραματικά εμπόδια που παρουσιάστηκαν.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον αναπληρωτή καθηγητή κ. *Κορδάτο Κωνσταντίνο* και στην αναπληρώτρια καθηγήτρια κα. *Ταραντίλη Πετρούλα* για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις τους, καθώς και στον ΕΕΔΙΠ κ. *Κορρέ Δημήτριο* για τη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή των θερμικών αναλύσεων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για τη μεταξύ μας άριστη συνεργασία, αλλά και τη διαμόρφωση φιλικού και ευχάριστου περιβάλλοντος καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Σωσάννα Μπούσια,

Αθήνα 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα γραμμικά πολυαμίδια, ή εμπορικά αναφερόμενα και ως nylons, αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες πολυμερών συμπύκνωσης, αντιπροσωπεύοντας το 4% της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών. Πρόκειται για ημικρυσταλλικά υλικά υψηλών αποδόσεων, λόγω της αυξημένης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου που εμφανίζουν μεταξύ των αλυσίδων τους. Ωστόσο, η χρήση τους σε εφαρμογές που απαιτούν ακόμα υψηλότερες θερμικές και μηχανικές αντοχές οδήγησε στην τροποποίηση των αλυσίδων τους με την παρεμβολή αρωματικού δακτυλίου. Μέσω της τεχνικής αυτής παράγονται αρωματικά και ημι-αρωματικά πολυαμίδια.

Έτσι, σύμφωνα με τις τελευταίες εξελίξεις, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας, όπου απαιτούνται υλικά υψηλής απόδοσης, εφόσον συνδυάζουν αναβαθμισμένες ιδιότητες και εύκολη κατεργασία. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Ωστόσο, η χρήση ημιαρωματικών πολυαμιδίων εκτείνεται και σε άλλους τομείς της βιομηχανίας, όπως στη συσκευασία τροφίμων, σε εφαρμογές σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές καθώς επίσης και σε ιατρικές εφαρμογές ως βιοϋλικά. Επίσης, συχνά μεταλλικά αντικείμενα αντικαθίστανται από ημιαρωματικά πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν.

Ο όρος ημιαρωματικό πολυαμίδιο χαρακτηρίζει ένα πολυαμίδιο, το οποίο αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων, η μία εκ των οποίων τουλάχιστον είναι αρωματική (αρωματική διαμίνη ή αρωματικό διοξύ). Ο όρος πολυαμίδιο MXD6 για παράδειγμα χαρακτηρίζει ένα ημιαρωματικό πολυαμίδιο που αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων. Ο πρώτος όρος αναφέρεται στην αρωματική διαμίνη (μέτα-ξυλένο- διαμίνη) και ακολουθείται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας του γραμμικού διοξέος (εν προκειμένω το αδιπικό οξύ), από την αντίδραση των οποίων σχηματίζεται και το εν λόγω πολυαμίδιο.

Το πρώτο στάδιο για την παραγωγή τέτοιου τύπου πολυαμιδίων περιλαμβάνει το σχηματισμό του αντίστοιχου άλατός τους, από την αντίδραση εξουδετέρωσης του διοξέος και της διαμίνης. Η ένωση αυτή ονομάζεται άλας του εκάστοτε πολυαμιδίου και με την παρασκευή αυτού εξασφαλίζεται η απαραίτητα αυστηρή στοιχειομετρία μεταξύ διοξέος και διαμίνης.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι διττός: αρχικά αριστοποιείται η σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων, με βάση την μέτα-ξυλένο-διαμίνη και το αδιπικό οξύ· εν συνεχεία αναπτύσσεται και βελτιστοποιείται διεργασία απευθείας πολυμερισμού αυτών, προς την παραγωγή ημιαρωματικού πολυαμιδίου MXD6.

Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει δύο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιούνται ισοθερμοκρασιακά πειράματα σε θερμοζυγό (TGA), με σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την εφαρμογή πολυμερισμού χαμηλού θερμοκρασιακού προφίλ. Από τα πειράματα αυτά προκύπτει ότι είναι εφικτός ο πολυμερισμός σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξεως του μονομερούς. Ως εκ τούτου, κατά το δεύτερο στάδιο δοκιμάστηκε εναλλακτική μέθοδος πολυμερισμού: εφαρμόστηκε απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (direct SSP) σε αντιδραστήρα-αυτόκλειστο. Παρατηρήθηκε ότι το συγκεκριμένο πολυαμίδιο εμφανίζει μια ενδιάμεση συμπεριφορά κατά τον SSP μεταξύ των αλειφατικών αλάτων και των πολυφθαλαμιδίων, κατά την οποία πλησιάζοντας στο σημείο τήξεως εμφανίζει έντονα το SMT. Καθ' όλη τη διάρκεια πολυμερισμού εφαρμόζουμε ροή αζώτου, το οποίο παρασύρει το παραγόμενο νερό, ωθώντας την ισορροπία προς τα δεξιά.

Όλα τα ανακτηθέντα προϊόντα από την πειραματική διαδικασία, άλατα και πολυμερή, χαρακτηρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν πλήρως με αναλυτικές και θερμικές μεθόδους, ώστε να αξιολογηθεί η καταλληλότητα της εν λόγω διεργασίας πολυαμιδοποίησης. Προκύπτει λοιπόν ότι η εφαρμογή του απευθείας ΠΣΚ στο ημιαρωματικό άλας MXD6 κρίνεται αποτελεσματική εφόσον ο πολυμερισμός εξαρχής λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της τήξης του άλατος, έχοντας ως αποτέλεσμα την αποφυγή των προβλημάτων που σχετίζονται με τις υψηλές θερμοκρασίες της τεχνολογίας τήγματος, όπως την κατανάλωση ενέργειας, την υποβάθμιση του πολυμερούς και της χρήσης διαλύτη.

ABSTRACT

Linear polyamides, commonly referred to as nylons, are an important category of condensation polymers, reflecting 4 wt.-% of plastics global production. Poly(ϵ -caprolactam) (PA6) and poly(hexamethylene adipamide) (PA6.6) are typical engineering thermoplastics of this category and play key role in industrial and commercial applications because of their high tensile strength, good chemical resistance and easy processing characteristics. However, aliphatic polyamides have some disadvantages such as high moisture absorption, due to their dense hydrogen bonding and moderate thermal properties, especially low glass transition values ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) which make them inappropriate for high temperature exposure or barrier demanding applications. For improving heat resistance and barrier properties of aliphatic polyamides, their backbone can be modified by the incorporation of aromatic rings, resulting wholly and semi aromatic polyamides.

Thus, semi-aromatic polyamides according to the recent developments have wide application in various industries, which require high performance materials, combining upgraded properties and easy processing. The most important area of application is the automotive industry. However, the use of semi-aromatic polyamides extends to other industries such as applications in electrical and electronic devices and in medical applications as biomaterials. Metal objects are frequently replaced by semiaromatic polyamide profiles because of their advantages.

Partially aromatic polyamides or semiaromatic polyamides are polymers in which at least 50% of their constituting diacids or diamines are aromatic. The nomenclature of some of the common semi-aromatic, or aliphatic aromatic polyamides resembles that used for nylons. For example, MXD6 describes a semiaromatic polyamide which consists of two type of monomers: the initial MXD refers to the aromatic diamine followed by the number of the chain length on the aliphatic diacid (adipic acid), the reaction of which leads to the specific polyamide.

The first stage in the production of such polyamides, includes the formation of the corresponding salts, through the neutralization reaction between diacids and diamines. This substance is called salt of the respective polyamide and ensures the rigorous stoichiometric end group balance.

The purpose of this thesis is twofold: firstly, to optimize the synthesis of semi-aromatic polyamide salts, based on m-xylene-diamine and adipic acid; further developing and optimizing a polymerization process so as to produce semi-aromatic polyamides MXD6.

This process involved two stages. Initially, isothermal thermo-gravimetric experiments (TGA) were conducted so as to determine the optimal conditions for low temperature profiles polymerization. According to these experiments, polymerization was possible at temperatures below the melting temperature of the monomer. Therefore, during the second phase an alternative method of polymerization was tested: Direct solid state polymerization (direct SSP) was applied in an autoclave-reactor. From these experiments, it became apparent that MXD6 shows an intermediate response compared to aliphatic salts and polyphthalamides during SSP, in which the SMT phenomenon becomes intense while getting closer to the melting point (T_m) of the salt. During the whole process of polymerization, flowing nitrogen dragged the produced water and pushed the reaction balance to the right.

All products recovered from the experimental procedure, both salts and polyamides, were fully characterized and identified by analytical, thermal and spectroscopic methods, so as to assess the suitability of this polyamidation process. Finally, it was implied that the application of direct SSP on semi-aromatic monomer MXD6 was effective since polymerization could begin at temperatures below the melting point of the monomer, so all the problems associated with the solution-melt technology like energy consumption, degradation of the polymer and use of solvent were avoided.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

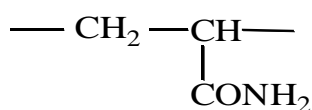
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΔΟΜΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

1.1. Εισαγωγή στα γραμμικά πολυαμίδια

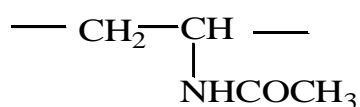
Τα προϊόντα πολυσυμπύκνωσης αμινοξέων ή διαμινών με δικαρβοξυλικά οξέα, τα οποία περιέχουν αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στην ανθρακική τους αλυσίδα, ονομάζονται πολυαμίδια. Αυτή η οικογένεια των πολυμερών ήταν αποτέλεσμα έρευνας του Wallace H. Carothers, στις αρχές τις δεκαετίας του 1930, στα πλαίσια της προσπάθειας που έκανε για την παραγωγή συνθετικών ινών. Αυτές οι ίνες έμοιαζαν και είχαν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με το φυσικό μετάξι, το οποίο τότε αποτελούσε το κατεξοχήν υλικό υψηλής ραπτικής. Είναι αξιοσημείωτο ότι ο Carothers παρασκεύασε συνθετικές ίνες από πολυεστέρα, προϊόντα συμπύκνωσης διοξέων με γλυκόλες, πριν την παρασκευή πολυαμιδικών ινών. Οι τελευταίες παρασκευάστηκαν σε μια προσπάθεια ανάπτυξης υλικών με καλύτερες ιδιότητες και λιγότερα προβλήματα κατά την παραγωγική τους διαδικασία [1,2].

Πιο συγκεκριμένα, και με βάση τη χημική κατάταξη των μακρομοριακών ενώσεων διακρίνονται δύο βασικοί τύποι πολυαμιδίων, τα γραμμικά πολυαμίδια τα οποία φέρουν τους αμιδικούς δεσμούς στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα, και εκείνα στα οποία οι αμιδικοί δεσμοί βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσίδες.

πολυακρυλαμίδιο



πολυβινυλακεταμίδιο



Σχήμα 1.1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυαμιδίων με τους αμιδικούς δεσμούς να βρίσκονται σε διακλάδωση και όχι στην κύρια ανθρακική αλυσίδα.

Τα γραμμικά πολυαμίδια τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον (Nylon®), είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων (τύπου -(AB)_n-) ή διαμινών και διβασικών οξέων (τύπου -(AABB)_n-), τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στη γραμμική τους αλυσίδα και

έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες των οποίων τα δομικά συστατικά είναι προσανατολισμένα κατά την διεύθυνση του άξονα. Άλλα εμπορικά ονόματα των γραμμικών πολυαμιδίων με τις αντίστοιχες εταιρίες παραγωγής είναι τα εξής: Zytel™ (Du Pont), Ultramid™ (BASF), Torayaka™ (Toray), Durethan™ (Bayer), Capron™ (Allied signal) και Akylon™ (Akzo) [2,3].

Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι, όπως ήδη αναφέραμε, για την παραγωγή συνθετικών ινών αλλά και λεπτών φύλλων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως είναι η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία συσκευασίας, η βιομηχανία παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης κλπ. Αξίζει να αναφέρουμε επίσης πως πολλά μεταλλικά αντικείμενα συχνά αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν σε όλες σχεδόν τις ιδιότητες αλλά και στο κόστος. Η ονοματολογία των πολυαμιδίων χαρακτηρίζει τα διάφορα προϊόντα με ένα ή δύο αριθμούς, οι οποίοι αναφέρονται στα άτομα του άνθρακα της δομικής μονάδας ή των δομικών μονάδων (μονομερή) που συμμετέχουν στη δομή του πολυμερούς. Έτσι ο όρος πολυαμίδιο 6,6 (PA 6,6 ή/και nylon 6,6) χαρακτηρίζει ένα γραμμικό πολυαμίδιο που αποτελείται από δύο είδη δομικών ομάδων, που κάθε μια από αυτές έχει 6 άτομα άνθρακα: ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στα 6 άτομα του άνθρακα της διαμίνης και ο δεύτερος στα 6 άτομα άνθρακα του διοξέος, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο. Βέβαια, οι δομικές μονάδες των μοακρομορίων δύνανται να είναι αλειφατικές, αρωματικές ή ανάμικτες ρίζες υδρογονανθράκων, καθορίζοντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων [1-2]. Στην περίπτωση αλειφατικής δομικής μονάδας σε συγκέντρωση υψηλότερη του 15 %, τα πολυαμίδια είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον (nylon). Από τον ορισμό αυτό γίνεται σαφές ότι στην κατηγορία των νάυλον συγκαταλέγονται και τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, όπου μία εκ των δύο δομικών μονάδων (AA ή BB) περιέχει αρωματικό δακτύλιο. Αντίθετα, στην περίπτωση που η συγκέντρωση των αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται ενωμένοι με αμιδικό δεσμό ξεπερνά το 85 %, τα εν λόγω πολυαμίδια ονομάζονται αρωματικά πολυαμίδια ή αραμίδια (aramids). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα εμπορικά πολυαμίδια από την κάθε κατηγορία.

Πίνακας 1.1. Κυριότερα εμπορικά γραμμικά, ημιαρωματικά και αρωματικά πολυαμίδια.

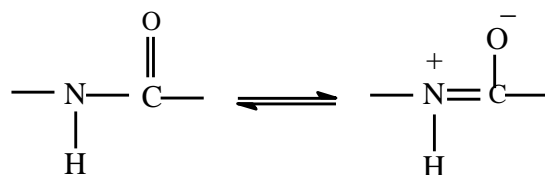
Πολυαμίδια	Χημικός Τύπος	Εμπορική Ονομασία
Γραμμικά Πολυαμίδια		
πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$	Zytel® (Du Pont) Ultramid® (BASF) Durethan® (Bayer)
πολυκαπροαμίδιο ή πολυαμίδιο 6 (PA 6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$	Akulon®, Nylatron® (DSM) Capron® (Honeywell) Novamid® (Mitsubishi engineering plastics) Technyl® (Rhone Poulenc) Amilan® (Toray)
πολυεξαμεθυλενοσεβακαμίδιο ή πολυαμίδιο 6.10 (PA 6.10)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$	
Ημιαρωματικά Πολυαμίδια		
πολυ(m-ξυλενοαδιπαμίδιο) ή πολυαμίδιο M6D6 (PA MXD6)	$[-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_x$	Reny® (Mitsubishi gas) Glamide® (Toyobo) Ixef® (Solvay)
πολυ(εξαμεθυλενοτερεφθαλαμίδιο) ή πολυαμίδιο 6.T (PA 6.T)	$[-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]_x$	Ultramid® T (BASF) Glamide® (Toyobo) Arlen® (Mitsui)
Αρωματικά Πολυαμίδια		
πολυ(p-φενυλτερεφθαλαμίδιο) (PPTA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]_x$	Twaron® (Akzo) Technora® (Teijin) Kevlar® (Du Pont) Amodel® (Solvay)
πολυ(m-φενυλσοφθαλαμίδιο) (PMIA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]_x$	Tejiconex (Teijin) Apial® (Unitika) Nomex® (Du Pont)

1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων

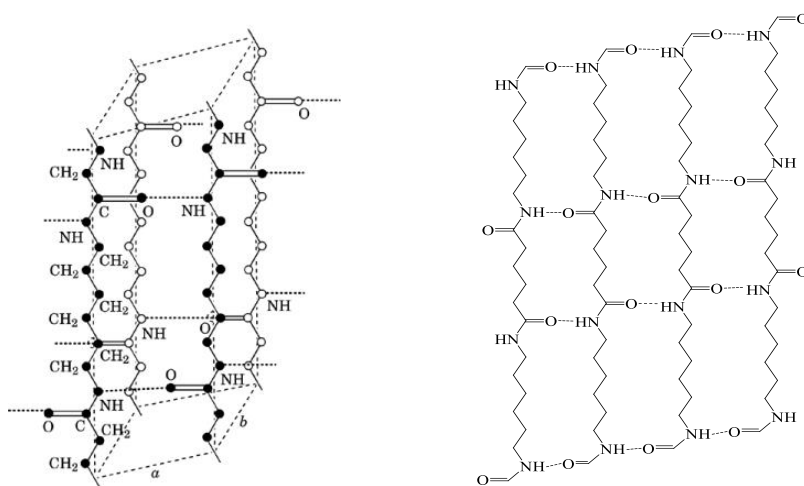
Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics), με ευρύ πεδίο εφαρμογών τόσο στη σύνθεση ινών όσο και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, τα οποία παρουσιάζουν σήμερα συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά. Επιλέχθησαν για εμπορικούς σκοπούς, λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και των ενδιάμεσων τους και των ικανοποιητικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

Ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων είναι η πολική φύση του αμιδικού δεσμού ($-\text{CONH}$) (Σχήμα 1.2), η οποία οδηγεί σε ισχυρή

έλξη μεταξύ των μακρομορίων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου του καρβονυλίου και του αμιδικού υδρογόνου (Σχήμα 1.3β). Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη και, για την περίπτωση του PA 6,6 οι μακροαλυσίδες συγκρατούνται σε απόσταση $2,8 \text{ \AA}$ μεταξύ τους (Σχήμα 1.3α), με αποτέλεσμα την αυξημένη κρυσταλλικότητα, την υψηλή θερμική αντοχή, την ακαμψία, την σκληρότητα, τη χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια και την ημιδιαφάνεια. Ως προς τις χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού οδηγεί στην ευαισθητοποίηση του σε δράση οξέων, αλκαλίων, ύδατος, αμινών κλπ. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου [4].



Σχήμα 1.2: Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω συντονισμού [4].



Σχήμα 1.3. (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6, όπου $a= 0.49 \text{ nm}$, $b= 0.54 \text{ nm}$ και $c= 1.72 \text{ nm}$ (β) επίπεδο ac του μοναδιαίου κελίου όπου οι αλυσίδες κείτονται σε παράλληλη διάταξη. Διακεκομμένες γραμμές: δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου [1-2, 8].

1.2.1. Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Μέσο μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος επηρεάζει το ιξώδες, την επεξεργασιμότητα του πολυμερούς καθώς και τις μηχανικές του ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή στην κρούση και στον εφελκυσμό. Τα πολυμερή στην πιο καθαρή μορφή τους, είναι μείγματα μορίων διαφορετικού μοριακού βάρους και αυτή η ανομοιομορφία μεγέθους οφείλεται στη διεργασία του πολυμερισμού. Για το λόγο αυτό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει στατιστική έννοια και εκφράζεται με διάφορα μέσα μοριακά βάρη. Για την πληρέστερη εκτίμηση της συμπεριφοράς του πολυμερούς, εκτός από το μέσο μοριακό βάρος, απαιτείται και η γνώση της καμπύλης της κατανομής των μοριακών βαρών. Η καμπύλη αυτή παρουσιάζει την αναλογία με την οποία συναντώνται τα διάφορα μεγέθη μορίων στη σύνθεση του δείγματος. Στο Σχήμα 1.4 παριστάνονται τυπικές καμπύλες κατανομής μοριακού βάρους [5].

Τα μέσα μοριακά βάρη που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για το χαρακτηρισμό των πολυμερών είναι τα ακόλουθα:

- Μέσου-αριθμού $\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
- Μέσου-βάρους $\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i (M_i^2)}{\sum_i N_i M_i}$
- Μέσου-ιξώδους $\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i (M_i^{a+1})}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$

όπου: a είναι η σταθερά από την σχέση Mark – Houwing – Sakurada $[\eta] = K \cdot M_n^a$

N_i είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακο βάρος ίσο με M_i

Ανάμεσα στα διάφορα μέσα μοριακά βάρη ισχύει η παρακάτω κατάταξη:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$$

Με την ίδια σειρά αυξάνεται η εξάρτηση του μέσου μοριακού βάρους από τα μόρια των μεγαλύτερων μοριακών βαρών, που βρίσκονται στο δείγμα [3].

Η ανομοιομορφία του μεγέθους των μορίων εκτιμάται από το εύρος της καμπύλης κατανομής καθώς και από τους λόγους των μέσων μοριακών βαρών. Σαν δείκτης διασποράς των μοριακών βαρών λαμβάνεται ο λόγος:

$$I_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{εξίσωση 1.1})$$

Στην περίπτωση που η τιμή του λόγου είναι ίση με τη μονάδα, τότε $\overline{M}_w = \overline{M}_n$. Αυτό σημαίνει ότι το προϊόν είναι μονοδιάσπαρτο και όλα τα μόρια του έχουν το ίδιο μέγεθος (μοριακό βάρος). Στις άλλες περιπτώσεις ισχύει:

$$I_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1 \quad (\text{εξίσωση 1.2})$$

Η ύπαρξη μονοδιάσπαρτων πολυμερών είναι πολύ σπάνια. Στις συνηθισμένες περιπτώσεις τα πολυμερή είναι πολυδιάσπαρτα και η ανομοιογένεια του μεγέθους των μορίων είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος I_w . Σε συνήθη πολυμερή ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2 και 50 [5].

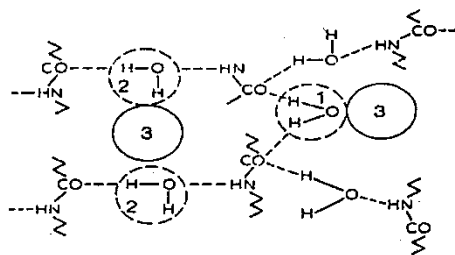
Η γνώση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους των προϊόντων πολυμερισμού επιτρέπει τον υπολογισμό του μέσου-αριθμού βαθμού πολυμερισμού \overline{x}_n , σύμφωνα με την εξίσωση 1.3:

$$\overline{M}_n = \overline{m}_o * \overline{x}_n \quad (\text{εξίσωση 1.3})$$

Όπου m_o είναι το μέσο μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Αν το πολυμερές είναι του τύπου $-|AB|_n-$ και M_A, M_B είναι τα μοριακά βάρη των A και B αντίστοιχα, τότε το m_o υπολογίζεται από τη σχέση $(M_A + M_B)/2$ [4]. Η πορεία επομένως του πολυμερισμού συνδέεται άμεσα με το μοριακό βάρος και μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός μετατροπής p , ο οποίος είναι απαραίτητος για την κατανόηση της κινητικής της αντίδρασης και για τον έλεγχο της διεργασίας.

Υγροσκοπικότητα πολυαμιδίων

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υποβαθμίζονται ελαφρώς με την απορρόφηση ύδατος, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με ξήρανση. Οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, και πιο συγκεκριμένα χάνονται οι μονωτικές τους ιδιότητες όσο η απορρόφηση ύδατος αυξάνεται. Η έντονη υγροσκοπικότητα, που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια, αποδίδεται στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού (Σχήμα 1.2), και πιο συγκεκριμένα η υγροσκοπικότητα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών. Οι Lebedeva et al. παρουσίασαν μια μελέτη για το μηχανισμό ρόφησης του ύδατος στο PA 6, ο οποίος παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 1.4. Δυο γειτονικές αμιδικές ομάδες σχηματίζουν ένα «κέντρο ρόφησης», το οποίο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να πληρωθεί από μέχρι τρία (3) μόρια ύδατος. Ένα μόριο ύδατος συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων και το νερό αυτό αποτελεί το «στενά συνδεδεμένο ύδωρ» (firmly bound water) (Σχήμα 1.4, 1). Από την άλλη πλευρά, δυο ακόμα μόρια ύδατος παρεμβάλλονται στη δομή, μέσω δεσμών υδρογόνου (θραύση των υπαρχόντων και σχηματισμός νέων) μεταξύ οξυγόνου των καρβονυλίων και αμιδικού υδρογόνου. Το ύδωρ αυτό κατατάσσεται στην περίπτωση του «χαλαρά συνδεδεμένου ύδατος» (loosely bound water) (Σχήμα 1.4, 2) [4].



Σχήμα 1.4: Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης ύδατος για το PA 6. 1: «στενά συνδεδεμένο ύδωρ», 2: «χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ», 3: θέσεις για τριχοειδή συμπίκνωση ύδατος

Διαλυτότητα πολυαμιδίων

Η διάλυση των πολυμερών περιλαμβάνει δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το πολυμερές απορροφά διαλύτη και διογκώνεται (δημιουργία πήγματος). Η διόγκωση

αυτή πραγματοποιείται από όλα τα άμορφα γραμμικά, διακλαδωμένα ή ελαφρώς διασταυρωμένα πολυαμίδια, άσχετα με το αν στη συνέχεια θα διαλυθούν τελείως ή όχι. Στο δεύτερο στάδιο, το διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται βαθμιαία σε διάλυμα. Η πορεία, που ακολουθείται, προβλέπει επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από το πήγμα και μεταφορά τους στην φάση του διαλύτη. Το δεύτερο στάδιο δεν πραγματοποιείται από πολυμερή πλέγματος και από ορισμένα ημικρυσταλλικά. Η τάση για διάλυση ευνοείται όταν υπάρχει χημική ομοιότητα ή ομοιότητα δομής μεταξύ διαλύτη και διαλυτού, καθώς και αν δημιουργούνται ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δύο αυτά διαφορετικά μόρια [5,6].

Τα πολυαμίδια διαλύονται σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, όπως είναι σε κανονικές συνθήκες τα ισχυρά οξέα (θειικό, υδροχλωρικό, νιτρικό, μυρμηκικό, οξικό, μονοχλωροξικό και τριχλωροξικό), οι φαινόλες (φαινόλη, κρεζόλη, θυμόλη), οι χλωριωμένες αλδεύδες, τα πυκνά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου σε αλκοόλες και τα αμίδια (φορμαμίδιο, ακεταμίδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο). Στους ασθενέστερους διαλύτες εν θερμώ περιλαμβάνονται ορισμένες αλκοόλες, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 για το nylon 66. Όταν ένα αλκοολικό διάλυμα πολυαμιδίου ψυχθεί, το πολυαμίδιο συνήθως καθιζάνει με την μορφή ενός λεπτόκοκκου στερεού.

Πίνακας 1.2: Θερμοκρασίες διάλυσης του nylon 6,6 σε αλκοόλες [1].

Διαλύτης	Θερμοκρασία διάλυσης °C
Αιθυλενογλυκόλη	162
Προπυλενογλυκόλη	158
1,3-βουτυλενογλυκόλη	162
1,5-Πενταμεθυλενογλυκόλη	176

Η διαλυτότητα των πολυαμιδίων στους συνήθεις διαλύτες αυξάνεται με τη μείωση του ποσοστού των μεθυλενομάδων ή με την παρουσία ατόμων υδρογόνου στην πολυαμιδική αλυσίδα, ενώ αντίθετα μεγάλος αριθμός μεθυλενομάδων ευνοεί τη

διαλυτότητα στους υδρογονάνθρακες [1]. Η γνώση των «καλών» διαλυτών των πολυαμιδίων είναι απαραίτητη για τις μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού τους βάρους, που αναλύονται στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Το σημείο τήξης T_m (K) ενός πολυμερούς ορίζεται ως ο λόγος της ενθαλπίας (ΔH_u) προς την εντροπία τήξης (ΔS_u), όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u} \quad (\text{εξίσωση 1.4})$$

Η ενθαλπία αποτελεί μέτρο των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των αλυσίδων. Η εντροπία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο πρόσθετους όρους, όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.10. Ο όρος ΔS_{exp} είναι η μεταβολή της εντροπίας, που σχετίζεται με την αύξηση όγκου και $(\Delta S_e)_v$ η μεταβολή της εντροπίας, που οφείλεται στην αύξηση του αριθμού των διαμορφώσεων, τις οποίες μπορεί να έχει ένα μακρομόριο κατά τη μεταβολή του από τη στερεά στην υγρή κατάσταση. Η μεταβολή της εντροπίας ελαττώνεται, καθώς η πολυμερική αλυσίδα γίνεται λιγότερο ελαστική.

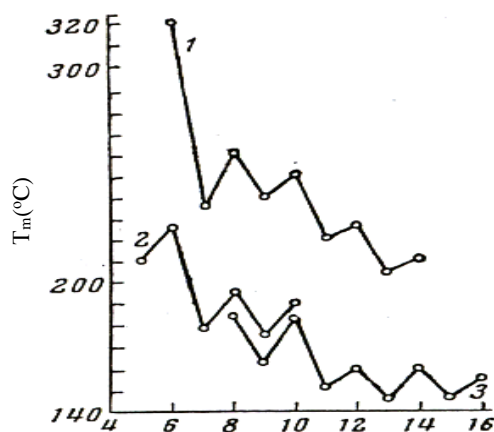
$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{exp}} + (\Delta S_e)_v \quad (\text{εξίσωση 1.5})$$

Οι αρωματικοί πολυεστέρες έχουν υψηλά σημεία τήξης, γιατί παρουσιάζουν χαμηλές εντροπίες τήξης. Αντίθετα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες έχουν πολύ χαμηλά σημεία τήξης σε σχέση με τα πολυαμίδια, γιατί παρουσιάζουν χαμηλές θερμοότητες τήξης.

Το σημείο τήξης ενός πολυμερούς επηρεάζεται σε ένα βαθμό από τον τύπο του πολικού δεσμού που φέρει το πολυμερές. Στα πολυαμίδια, όπως και στις πολουρίες, ο αμιδικός δεσμός (-CONH-), έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Έχει υπολογιστεί ότι το ενεργειακό φράγμα για την περιστροφή του δεσμού C-N στα πολυαμίδια είναι 15 kcal ή και άνω. Έτσι ο περιορισμός στην περιστροφή (χαμηλό ΔS) και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις εξαιτίας του υδρογόνου (ΔH), εξηγούν τα υψηλά σημεία τήξης των πολυαμιδίων και των πολουριών σε σχέση με τους πολυεστέρες και τις πολουρεθάνες.

Η διακύμανση του σημείου τήξης ανάλογα με τη φύση του πολυαμιδίου καθορίζεται επιπλέον από διάφορες παραμέτρους δομής, όπως είναι η συγκέντρωση

των αμιδικών δεσμών και η ύπαρξη πλευρικών υποκαταστατών. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, που σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (Σχήμα 1.5).



Αριθμός -CH₂ στην δομική μονάδα

Σχήμα 1.5: Μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα [1]. **1:** πολυαμίδια από εξαμεθυλενοδιαμίνη και διάφορα διβασικά οξέα, **2:** πολυαμίδια από ω-αμινοξέα, **3:** πολουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες δι-ισοκυανικές ενώσεις.

Επιπλέον, οι Korshak και Frunze [1] έχουν προτείνει την εξίσωση 1.6, όπου υπολογίζεται το σημείο τήξης (y) ενός πολυαμιδίου συναρτήσει της μεταβλητής x, η οποία είναι ο λόγος των αμιδικών δεσμών προς τις μεθυλομάδες στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (-CONH / -CH₂, σε μοριακό ποσοστό).

$$y = 7x + 110 \quad (\text{εξίσωση 1.6})$$

Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή υποκαταστατών στην κύρια αλυσίδα του πολυαμιδίου προκαλεί διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα, απομακρύνοντας τις αλυσίδες μεταξύ τους και αποδυναμώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολικών ομάδων. Όταν στο PA 6,6, εισάγεται υποκαταστάτης σε άτομο άνθρακα α-θέσης του διβασικού οξέος, το σημείο τήξης του πολυαμιδίου μειώνεται με αύξηση του μεγέθους του υδρογονάνθρακα, ενώ η απορρόφηση υγρασίας αυξάνεται. Έτσι, η επίδραση μίας μεθυλομάδας είναι ασθενέστερη από την επίδραση μίας αιθυλομάδας ή μεγαλύτερων ομάδων. Επιπλέον, είναι λογικό ότι όσο απομακρύνεται ο υποκαταστάτης από την πολική ομάδα τόσο λιγότερο επηρεάζει τις φυσικές

ιδιότητες του πολυαμιδίου. Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή δακτυλίου στην πολυαμιδική αλυσίδα, οδηγεί σε μείωση της ευκαμψίας του μακρομορίου, σε μείωση της διαλυτότητας και της απορρόφησης υγρασίας, καθώς και σε αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς.

Κρυσταλλικότητα πολυαμιδίων

Τα γραμμικά πολυαμίδια παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, η οποία σχετίζεται με τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες. Το σημείο διαρροής, η τάση θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα αυξάνονται, αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας. Αντιθέτως, η απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η μέγιστη κρυσταλλικότητα, που παρουσιάζουν τα γραμμικά πολυαμίδια φθάνει μέχρι 40-50 % και παρουσιάζεται στα PA 6.6, 6.10 και 6, των οποίων οι δομές επιτρέπουν καλή ευθυγράμμιση των μακροαλυσίδων και υψηλό βαθμό ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου στο επίπεδο των μακρομορίων [4]. Συνοψίζοντας τα παραπάνω, στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται ενδεικτικές ιδιότητες του PA 6.6 και PA6.

Πίνακας 1.3: Ενδεικτικές ιδιότητες των PA 6.6 και 6 [4] .

Φυσικές Ιδιότητες	PA 6.6	PA 6
Πυκνότητα, g/cm ³	1,14	1,13
Πυκνότητα κρυσταλλικού πολυαμιδίου, g/cm ³	1,22 - 1,24	1,23
Πυκνότητα άμορφου πολυαμιδίου, g/cm ³	1,07 - 1,09	1,09
Απορρόφηση υγρασίας σε 24 ώρες, %	1,5	
Σημείο μαλακοποίησης (T _s), °C	250	210
Σημείο τήξης (T _m), °C	264	225
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T _g), °C	50	40
Ενθαλπία τήξης κρυστάλλου (kcal/mol δομικής μονάδας)	11,2	5,5
Μηχανικές Ιδιότητες		
<i>Ρητινών</i>		
Τάση θραύσης, kg/cm ²	800	600-700
Μέτρο ελαστικότητας, kg/cm ²	30000	5000-7500
Επιμήκυνση κατά την θραύση, %	80-100	150-400
Σκληρότητα κατά Rockwell	R118	
<i>Προσανατολισμένου λεπτού φύλλου ή ίνας</i>		
Τάση θραύσης, kg/cm ²	4000-8600	4000-8500
Μήκος θραύσης, km	50-80	50-75
Επιμήκυνση κατά τη θραύση, %	20-35	20-35

1.2.2. Χημικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Οι χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων περιγράφονται από τις δυνατότητες αντίδρασης αυτών. Τα πολυαμίδια προσφέρονται για τρεις βασικούς τύπους αντιδράσεων:

- αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού, με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό του μακρομορίου
- αντιδράσεις υποκατάστασης του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων
- αντιδράσεις οξείδωσης, που οδηγούν σε αποσύνθεση της πολυαμιδικής δομής.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν η οξείδωση, η αμινόλυση και η αλκοόλυση, κατά τις οποίες πραγματοποιείται σχάση του αμιδικού δεσμού (-CONH-) με την επίδραση καρβοξυλομάδων (-COOH), αμινομάδων (-NH₂) και υδροξυλίων (-OH) αντίστοιχα. Η υδρόλυση ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με την αλκοόλυση και αποτελεί μία αντίδραση διάσπασης, η οποία συμβαίνει πολύ συχνά και είναι χαρακτηριστική των πολυμερών συμπύκνωσης .

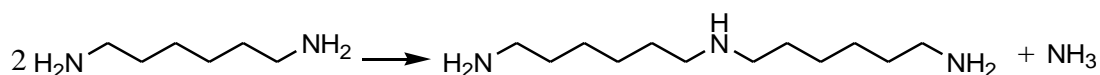
Στη δεύτερη κατηγορία, ανήκουν οι αντιδράσεις των πολυαμιδίων με αιθυλενοξειδίο και φορμαλδεΰδη, όπου είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, η παρατεταμένη έκθεση των πολυαμιδίων ακόμα και στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί σε βαθμιαία αποσύνθεση αυτών, υπό την επίδραση διεργασιών οξείδωσης.

Τέλος οι αντιδράσεις αποσύνθεσης στην τρίτη κατηγορία ενισχύονται με ανύψωση της θερμοκρασίας και εξαρτώνται από τη δομή του πολυμερούς, και την παρουσία ή απουσία οξυγόνου κατά τη θέρμανση . Οι αντιδράσεις των κατηγοριών (Α) και (Γ) αποτελούν τη βασική αρχή της μείωσης των αντοχών των πολυαμιδικών ρητινών, προκαλώντας την αποικοδόμηση του υλικού, ενώ ιδιαίτερα επιρρεπή στις αντιδράσεις αυτές είναι τα μεγαλύτερου μήκους μακρομόρια .

Τα συνήθη πτητικά προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης των PA 6.6 και 6, στους 305°C, είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, εξαμεθυλενοϊμίνη, n-εξυλαμίνη, n-επτυλαμίνη, και μεθυλαμίνη, ενώ περίπου το μισό άζωτο απορρίπτεται με τη μορφή αμμωνίας. Συγκρίνοντας τα διάφορα πολυαμίδια μεταξύ τους, το PA 6,6 είναι λιγότερο θερμικά σταθερό από το PA 6.10 ή το PA 6 και αρχίζει να σχηματίζει

πήκτωμα (gel), μετά τη θέρμανση του για 14 ώρες υπό ατμό στους 300 °C, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο, ιδιαίτερα όταν το πολυμερές προορίζεται για την παραγωγή ινών. Η δημιουργία πηκτώματος στο PA 6,6 αναφέρεται ότι οφείλεται στο αδιπτικό οξύ, καθώς στα πολυαμίδια μεγαλύτερων διοξέων (6.10 και 6.12) δεν παρατηρείται ο σχηματισμός πηκτώματος κατά τη διάρκεια παρατεταμένης θέρμανσής τους. Από την άλλη πλευρά, έχει προταθεί ότι η εμφάνιση τρισδιάστατου δικτύου είναι αποτέλεσμα της μετατροπής της εξαμεθυλενοδιαμίνης σε διεξαμεθυλενοτριάμίνη (bis-hexamethylene triamine, BHT), όπως φαίνεται στην Αντίδραση 1.1.

Η τριδραστική ένωση BHT παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας πλέγματος και, συγκεκριμένα, η πιθανότητα αυτή αυξάνεται, όταν η συγκέντρωση της στο πολυμερές είναι υψηλότερη από 0,2 mg/g πολυαμιδίου [4].



(Αντίδραση 1.1)

1.3. Εφαρμογές Πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι για την παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως είναι η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία συσκευασίας, οι βιομηχανίες παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης κλπ. Συχνά, μεταλλικά αντικείμενα αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως είναι:

- ✓ το μειωμένο ειδικό βάρος των πολυαμιδίων
- ✓ η καλή χημική τους αντίσταση
- ✓ η αντίσταση τους στη διάβρωση
- ✓ η δυνατότητα ανακύκλωσης
- ✓ η δυνατότητα οικονομικής παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων με έγχυση χωρίς να απαιτείται επιπλέον επεξεργασία

Παραγωγή ινών: Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά την υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, την αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και τη δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από πορεία προσανατολισμού. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες. Ακολούθησαν οι γυναικείες κάλτσες, καθώς και οι ζώνες ασφαλείας και τμήματα στις ρακέτες τένις. Οι ίνες που παράγονται προσφέρονται σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία πάχους, από τις πολύ λεπτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλτσών μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.

Αυτοκινητοβιομηχανία: Η βιομηχανία αυτοκινήτων είναι ο μεγαλύτερος τομέας εφαρμογών του νάϋλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στη βενζίνη και στα ορυκτέλαια, καθώς και οι καλές μηχανικές ιδιότητες του ικανοποιούν τις απαιτήσεις των εφαρμογών της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων, όπως είναι τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες. Πιο συγκεκριμένα, το PA 6,6 εφαρμόζεται ευρύτατα για την κατασκευή στοιχείων μηχανών, ιδίως στις περιπτώσεις όπου απαιτείται αθόρυβη λειτουργία και αποφυγή λιπάνσεως.

Ηλεκτρικά είδη: Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για τη χρήση του νάϋλον σε μία μεγάλη ποικιλία ηλεκτρικών εφαρμογών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα σπειρώματα και οι μπομπίνες, τμήματα για βιομηχανικούς διακόπτες και ρελέ, σύνδεσμοι καλωδίων και τμήματα μικρών μοτέρ. Οι ιδιότητες, που σχετίζονται με τη χημική του αντίσταση, εφαρμόζονται και σε αλκαλικές μπαταρίες.

Συσκευές: Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από νάϋλον, όπως διακόπτες, πηνία κλπ. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και σε μικρά τμήματα συσκευών, όπως μηχανικά τμήματα για ηλεκτρικά μαχαίρια κουζίνας, ανοιχτήρια, σεσουάρ και οδοντόβουρτσες. Τα γραμμικά πολυαμίδια, που χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υδρόλυση και σε θερμότητα, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές, που απαιτούν μακροχρόνια έκθεση σε ζεστό νερό και μέσα απολύμανσης.

Καταναλωτικά αγαθά: Τέλος, η χρήση του νάϋλον επεκτείνεται και σε πολλές εφαρμογές σχετικές με τρόφιμα. Εξαιτίας της θερμικής σταθερότητας, χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας, όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχαιρία σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη, όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη. Μία ακόμη σημαντική νέα εφαρμογή λεπτών φύλλων από νάϋλον είναι σε σακούλες μαγειρικής για φούρνους.



Σχήμα 1.6: Εφαρμογές πολυαμιδίων στην καθημερινότητα.

1.4. Βιβλιογραφία

1. V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
2. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία – Πείραμα – Κατ' οίκον Εργασία), Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
3. R.P. Brown, Handbook of plastics Test Methods, 2nd edition, George Godwin, Chapter six, p. 85-99.
4. Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 2004 Αθήνα.
5. Ε.Μ. Καμπούρης, Κ.Δ. Παπασπυρίδης, «Τεχνολογία πολυμερών: δομή – ιδιότητες πολυμερών», Αθήνα 1998, σελ. 5-15, 95.
6. H.R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, Chapter 15, p. 379-401.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

2.1. Τροποποίηση πολυμερικής αλυσίδας

Τα γραμμικά πολυαμίδια, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως αντοχή σε εφελκυσμό, καλή χημική αντίσταση, αντίσταση στη διάβρωση και δυνατότητα εύκολης μορφοποίησης και κατεργασίας, γεγονός που τα καθιστά μία πολύ σημαντική κατηγορία μηχανολογικών θερμοπλαστικών. Ωστόσο, κάποια χαρακτηριστικά τους, όπως η υψηλή απορρόφηση υγρασίας λόγω μεγάλης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου, η συρρίκνωση κατά τη διαδικασία μορφοποίησης τους και οι μειωμένες θερμικές ιδιότητες (π.χ. το σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους (T_g) κυμαίνεται στους 50°C), αποτελούν βασικά μειονεκτήματα τους για την χρήση τους σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες ή καλές ιδιότητες φράγματος.

Με σκοπό λοιπόν την βελτιστοποίηση της θερμικής και μηχανικής αντοχής των γραμμικών πολυαμιδίων, αλλά και των ιδιοτήτων φράγματος, η βασική τους αλυσίδα μπορεί να τροποποιηθεί με την παρεμβολή αρωματικών δακτυλίων. Μέσω της τεχνικής αυτής παράγονται αρωματικά και ημιαρωματικά πολυαμίδια [1]. Η προσθήκη ενός αρωματικού δακτυλίου στο πολυαμίδιο παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για το πολυμερές, μεταξύ των οποίων είναι η υψηλότερη τιμή T_g , υψηλότερο σημείο τήξης (T_m), και μειωμένη απορρόφηση υγρασίας και διαλυτών, προσφέροντας βελτιωμένες ιδιότητες στα πολυαμίδια, όπως καλύτερη διαστατική σταθερότητα και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

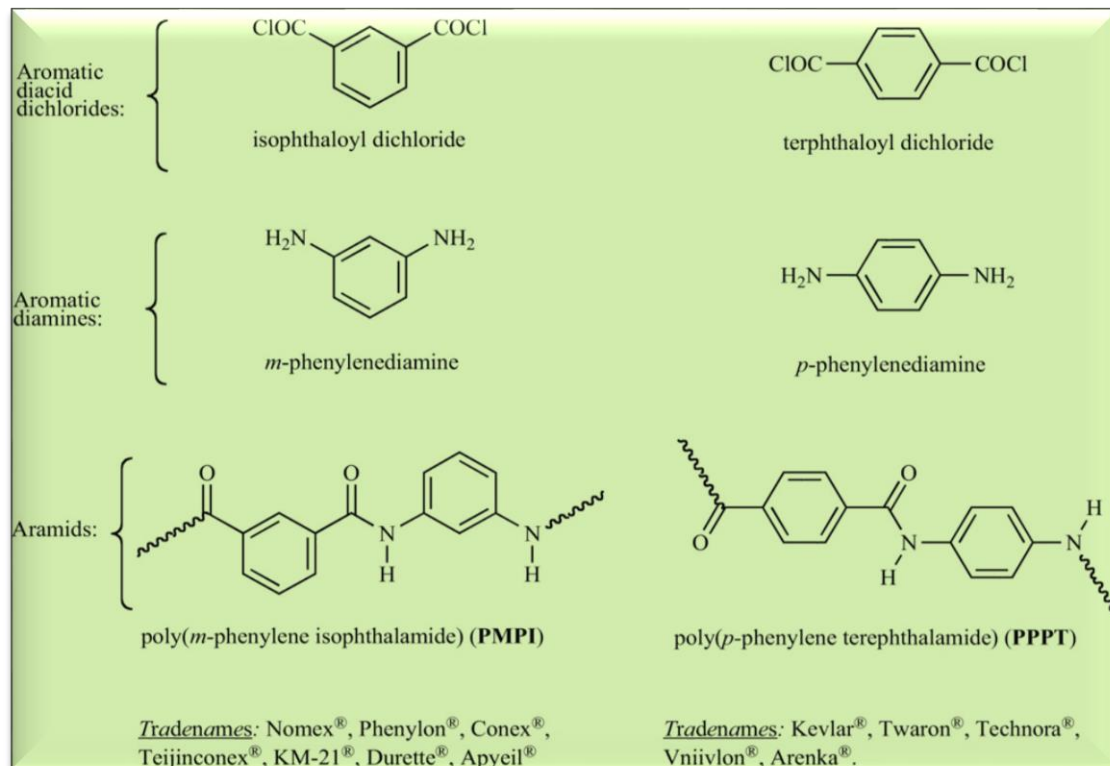
2.2. Αρωματικά πολυαμίδια

Σύμφωνα με την US Federal Trade Commission (FTC), τα αρωματικά πολυαμίδια, (ή αραμίδια) είναι σύνθετα πολυαμίδια στα οποία τουλάχιστον το 85% των αμιδικών δεσμών είναι απευθείας συνδεδεμένο με αρωματικούς δακτυλίους [3]. Το πρώτο αραμίδιο παρασκευάστηκε τη δεκαετία 1960-1970 από τον Stephanie Kwolek και την εταιρία E. I. DuPont de Nemours, ο οποίος παρουσίασε την πολυαμιδική ίνα Kevlar[®], η οποία αποτελείται αποκλειστικά από αρωματικά

μονομερή. Το πολυμερές αυτό παραμένει ακόμα το πιο γνωστό αρωματικό πολυαμίδιο. Σε σύγκριση με τα καλύτερα αλειφατικά πολυαμίδια παρέχει διπλάσια ή τριπλάσια μηχανική αντοχή, και περισσότερους από 100°C αύξηση στη θερμοκρασία μορφοποίησης και κατεργασίας. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι τα αρωματικά πολυαμίδια είναι πολυμερή υψηλής απόδοσης με εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές αντοχές, γεγονός που τα κάνει πολύ χρήσιμα σε προηγμένες τεχνολογίες [4].

Τα πολυμερή αυτά μπορούν να μορφοποιηθούν σε πυρανθεκτικές συνθετικές ίνες με υψηλές αντοχές σε εφελκυσμό, με εφαρμογές ως υλικά επίστρωσης και πληρωτικά υλικά στον τομέα της αεροναυπηγικής και της βιομηχανίας παραγωγής πολεμικών εξοπλισμών, όπως αλεξίσφαιρα γιλέκα, στην αθλητική βιομηχανία και στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό μεταξύ άλλων [3].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα πρώτα εμπορικά αραμίδια, τα μονομερή τους και κάποιες από τις εμπορικές τους ονομασίες των τελευταίων 40 ετών. Τα PPPT και PMPI είναι τα πιο σημαντικά από οικονομικής άποψης και είναι εμπορικά διαθέσιμα από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 από την εταιρία DuPont με πρώτες εμπορικές ονομασίες Kevlar® και Nomex® αντίστοιχα [3].



Σχήμα 2.1: Εμπορικές ονομασίες και χημικές δομές διοξέων και διαμινών σε μέτα- και παρά-αραμίδια [3].

Παρά ταύτα, τα αρωματικά πολυαμίδια έχουν πολύ υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης ($T_g > 250^\circ\text{C}$), και δεν έχουν σημείο τήξης (η αποικοδόμηση τους αρχίζει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C), γεγονός που καθιστά αδύνατη την παραγωγή τους μέσω πολυμερισμό τήγματος. Επίσης η χαμηλή διαλυτότητα τους σε κοινούς οργανικούς διαλύτες κάνει την κατεργασία τους ακόμα πιο δύσκολη και μειώνει τις εφαρμογές τους. Έτσι, τα αραμίδια παρασκευάζονται εμπορικά με χαμηλής θερμοκρασίας πολυμερισμό πολυσυμπύκνωσης, όπως μέσω αντίδρασης Schotten-Baumann με χλωρίδια οξέων και αμινών (διεπιφανειακός πολυμερισμός). Οι Gaymans [5] και Fink [6] έχουν συνοψίσει εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής αραμιδίων. Έτσι, τα αρωματικά πολυαμίδια μπορούν να παρασκευασθούν μέσω αντίδρασης διοξέων και δισοκυανικών, μέσω απευθείας πολυσυμπύκνωσης διοξέων και διαμινών με υψηλής θερμοκρασίας μεθόδων διάλυσης κλπ.

2.3. Ημιαρωματικά πολυαμίδια

Μερικώς αρωματικά ή ημιαρωματικά πολυαμίδια ονομάζονται τα πολυμερή των οποίων τουλάχιστον η μία από τις δύο δομικές μονάδες τους είναι αρωματική (αρωματική διαμίνη ή αρωματικό διοξύ). Τα περισσότερα από τα ημιαρωματικά πολυαμίδια θεωρούνται υλικά υψηλής απόδοσης. Οι ιδιότητες τους είναι σίγουρα πιο αναβαθμισμένες έναντι αυτών των γραμμικών πολυαμιδίων, αλλά ελαφρώς υποδεέστερες έναντι των αρωματικών. Ωστόσο, πλεονεκτούν έναντι των αρωματικών λόγω ευκολότερης κατεργασίας και μορφοποίησης από βιομηχανικής πλευράς [3].

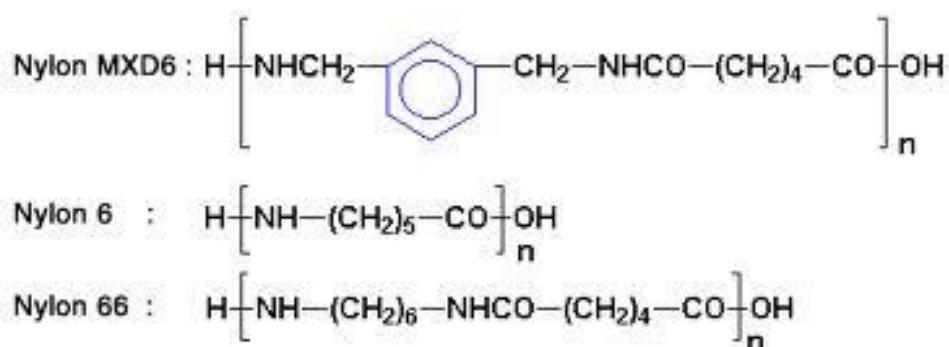
Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια διαχωρίζονται σε υποκατηγορίες ανάλογα με το μονομερές που εμπεριέχει τον αρωματικό δακτύλιο, καθώς και ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο συνδέεται ο αρωματικός δακτύλιος με τη δραστική ομάδα του εκάστοτε μονομερούς. Βάσει του τελευταίου διαχωρισμού, είναι δυνατές δύο περιπτώσεις : είτε να παρεμβάλλεται ανάμεσα στον αρωματικό δακτύλιο που είναι ενσωματωμένος στο μονομερές μία ή περισσότερες μεθυλενομάδες, είτε ο αρωματικός δακτύλιος να είναι απευθείας συνδεδεμένος με την επαναλαμβανόμενη εκάστοτε δραστική ομάδα του μονομερούς [4].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ασχοληθήκαμε με το MXD6, το οποίο ανήκει στην υποκατηγορία των αραλειφατικών πολυαμιδίων, και πιο συγκεκριμένα

των πολυαραλαμιδίων. Ως αραλειφατικά πολυαμίδια ονομάζονται τα ημιαρωματικά πολυαμίδια στα οποία μία ή περισσότερες μεθυλενομάδες παρεμβάλλονται μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του αμιδικού δεσμού. Εάν η παρεμβολή είναι μίας μόνο μεθυλενομάδας, το πολυμερές καλείται πολυαραλαμίδιο, που είναι και η περίπτωση του MXD6. Αντίθετα, στην περίπτωση που ο αρωματικός δακτύλιος είναι απευθείας συνδεδεμένος με τον αμιδικό δεσμό αναφερόμαστε στα πολυφθαλαμίδια.

2.4. Χαρακτηριστικά και εφαρμογές MXD6

Το νάυλον MXD6 αποτελεί τη γενική ονομασία που αποδίδεται σε μία ευρεία γκάμα ημιαρωματικών πολυαμιδίων, τα οποία παράγονται από την αρωματική διαμίνη μέτα-ξυλενοδιαμίνη MXDA και από αλειφατικά διοξέα, μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Το MXD6 είναι πολυαμίδιο υψηλής κρυσταλλικότητας, όπου εν συγκρίσει με το νάυλον 6 και νάυλον 6,6, εμπεριέχει έναν αρωματικό δακτύλιο στην κύρια αλυσίδα του. Η χημική αναπαράσταση των ανωτέρω πολυαμιδίων φαίνεται στο Σχήμα 2.2 [7].

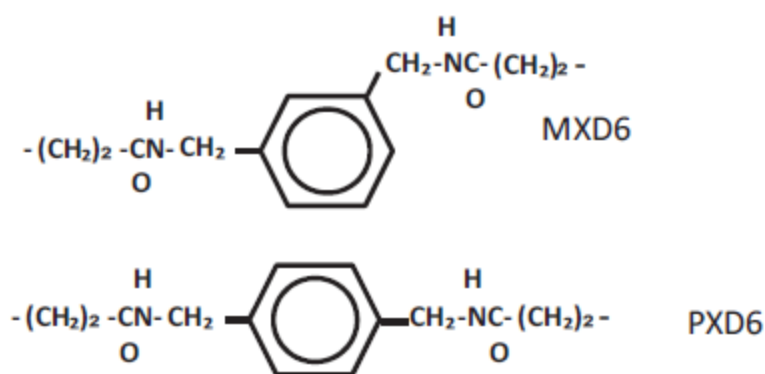


Σχήμα 2.2. Χημική αναπαράσταση της δομικής μονάδας των πολυαμιδίων Νάυλον MXD6, Νάυλον 6 και Νάυλον 6,6.

Η μέτα-ξυλενοδιαμίνη αποκτάται από το μέτα-ξυλένιο, που παίρνεται από λιθανθρακόπισσα ή πετρέλαιο ως μίγμα όρθο-, μέτα- και πάρα- ισομερών. Τα τελευταία δύο διαχωρίζονται εύκολα από το όρθο- και το ποσοστό αναλογίας είναι τυπικά 70:30 μέτα- προς πάρα-. Η Mitsubishi Gas Chemicals (MGC co.) πρωταρχικά παρήγαγε πολυμερές ως μίγμα μέτα-ξελενοδιαμίνης MXD και πάρα-ξυλενοδιαμίνης PXD, στην φυσική αναλογία 70:30, και διαπίστωσαν ότι το παραχθέν πολυαμίδιο

MXD6/PXD6 είχε υψηλότερο σημείο τήξης έναντι του MXD6 (258⁰C έναντι 238⁰C) και περίπου 10⁰C υψηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Ωστόσο, η ανάγκη για καλύτερο έλεγχο της σύνθεσης και της κρυσταλλικότητάς τους οδήγησε στην ανάγκη για παρασκευή αμιγούς μέτα-ξυλενοδιαμίνης MXDA. Συγκρίνοντας πολυμερή από αδιπικό οξύ και (i) αμιγή MXDA και (ii) 13-15% προσθήκη PXD στη διαμίνη, διαπιστώθηκε ότι το τελευταίο πολυμερές είχε υψηλότερο σημείο τήξης περίπου κατά 5 ⁰C και ενδείξεις καλύτερης θερμικής αντοχής και θερμικής σταθερότητας.

Τα πολυμερή που παρασκευάζονται από καθαρή πάρα-ξυλενοδιαμίνη έχουν ερευνηθεί αρκετά και παρά τις ελκυστικές τους ιδιότητες δεν έχουν αξιοποιηθεί εμπορικά. Ενδεικτικά, αξίζει να σημειωθεί ότι το σημείο τήξης του PXD6 είναι T_m=333 ⁰C έναντι του MXD6 που είναι T_m=238 ⁰C, γεγονός που οφείλεται στη συμμετρία που παρουσιάζει το πρώτο έναντι του δεύτερου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3 [4].



Σχήμα 2.3.: Χημική αναπαράσταση μέτα-ξυλενοαδιπαμιδίου MXD6 και πάρα-ξυλενοαδιπαμιδίου PXD6 [4].

Σε σύγκριση με το νάυλον 6 και νάυλον 6.6, το νάυλον MXD6 υπερτερεί ως προς τα ακόλουθα χαρακτηριστικά, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1 [7].

- Υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας
- Υψηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g)
- Χαμηλότερη απορρόφηση και διαπερατότητα υγρασίας
- Ευνοϊκότερες ταχύτητες κρυστάλλωσης (αργότερος ρυθμός κρυστάλλωσης), μεγαλύτερη ευκολία κατεργασίας και καλύτερη διαστατική σταθερότητα
- Εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος

Πίνακας 2.1. Φυσικές ιδιότητες του Nylon-MXD6, Nylon-66 και Nylon-6 (μέτρηση δείγματος προϊόντος έγχυσης) [7].

Items	Methods	Units	Nylon-MXD6	Nylon-66	Nylon-6
Specific Gravity	D792		1.22	1.14	1.14
Water Absorption (Equil. In water/20 Deg. C.)	D570	%	5.8	9.9	11.5
Moisture Regain (Equil. 65 %RH/20 Deg. C.)	D570	%	3.1	5.7	6.5
Heat Distortion Temp.	D648	Deg. C.	96	75	65
Glass Transition Temp.	DSC	Deg. C.	85	50	48
Melting Point	DSC	Deg. C.	237	260	220
Thermal Expansion	D696	η/cm Deg. C.	5×10^{-5}	10×10^{-5}	8×10^{-5}
Tensile Strength	D638	MPa	99	77	62
Tensile Elongation	D638	%	2.3	60	200
Tensile Modulus	D638	GPa	4.7	3.1	2.6
Flexural Strength	D790	MPa	160	130	120
Flexural Modulus	D790	GPa	4.4	2.9	2.4
Izod Impact (notched)	D256	J/m	20	39	59
Rockwell Hardness	D785	M Scale	108	89	85

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το νάυλον MXD6 ιδιαίτερα ελκυστικό για μία πληθώρα εφαρμογών και, δεδομένου ότι είναι υλικό ευκατέργαστο σε διεργασίες έγχυσης και εκβολής, χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, όπως επίσης στην παραγωγή μονονημάτων και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Οι προδιαγραφές μορφοποίησης του MXD6 συμφωνούν με τα κριτήρια μορφοποίησης άλλων υλικών, καθιστώντας ευχερή τη χρήση του σε συνδυασμό με πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) (PET), πολυπροπυλένιο (PP), ή πολυαιθυλένιο (PE), επιτυγχάνοντας συνεκβολή και συνέγχυση προς παραγωγή πολυστρωματικών δοχείων, μπουκαλιών και φύλλων συσκευασίας.

Ως υλικό συσκευασίας τροφίμων παρασκευάζεται βιομηχανικά από την κορυφαία βιομηχανία πλαστικών Mitsubishi Gas Chemicals (MGC co.), η οποία ηγείται στην τεχνολογία υλικών με αναβαθμισμένες ιδιοότητες φράγματος. Τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το MXD6 τόσο ελκυστικό προϊόν στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων αναλύονται στη συνέχεια [7].

❖ Ευνοϊκές ταχύτητες κρυστάλλωσης

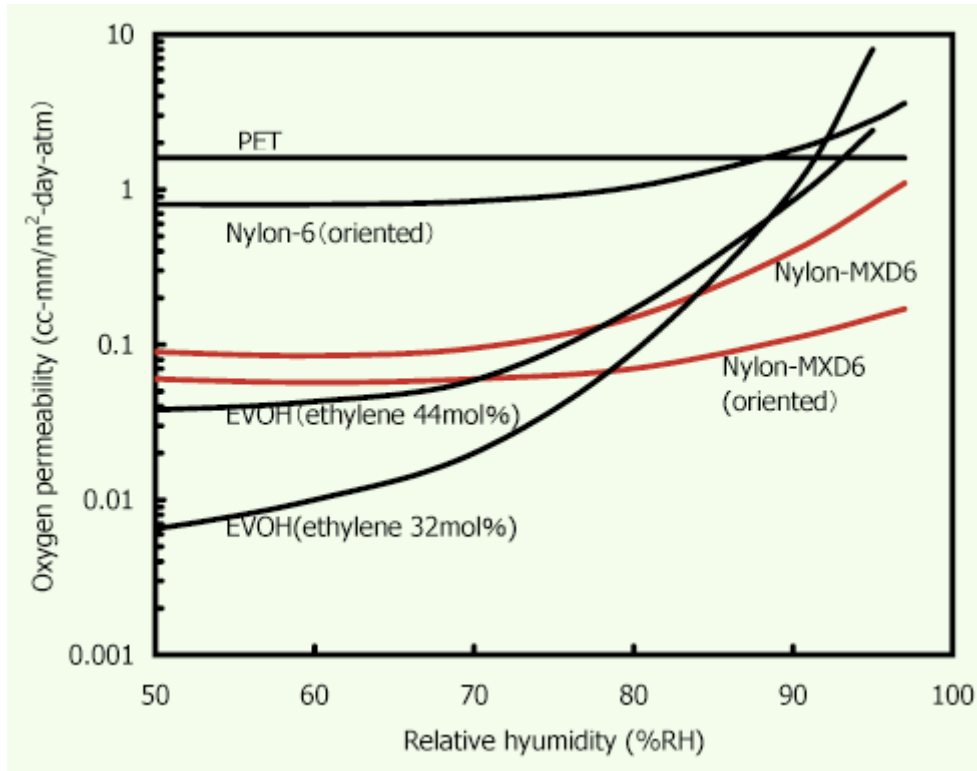
Το MXD6 δύναται να επιτύχει 31-33% κρυσταλλικότητα, αλλά η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι πολύ διαφορετική από αυτή των PA6 και PA66. Ενώ τα δύο τελευταία πολυαμίδια μπορούν να κρυσταλλωθούν περεταιίρω σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εξ' ου μειονεκτούν στο να αλλάζουν διαστάσεις, το MXD6 αφενός κρυσταλλώνει πολύ πιο αργά ακόμα και εκεί που παρουσιάζει το μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσής του (στους 170°C), αφετέρου δε είναι αδύνατο να κρυσταλλωθεί περεταιίρω σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξ' ου και παρουσιάζει άριστη διαστατική σταθερότητα [4].

❖ Εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος

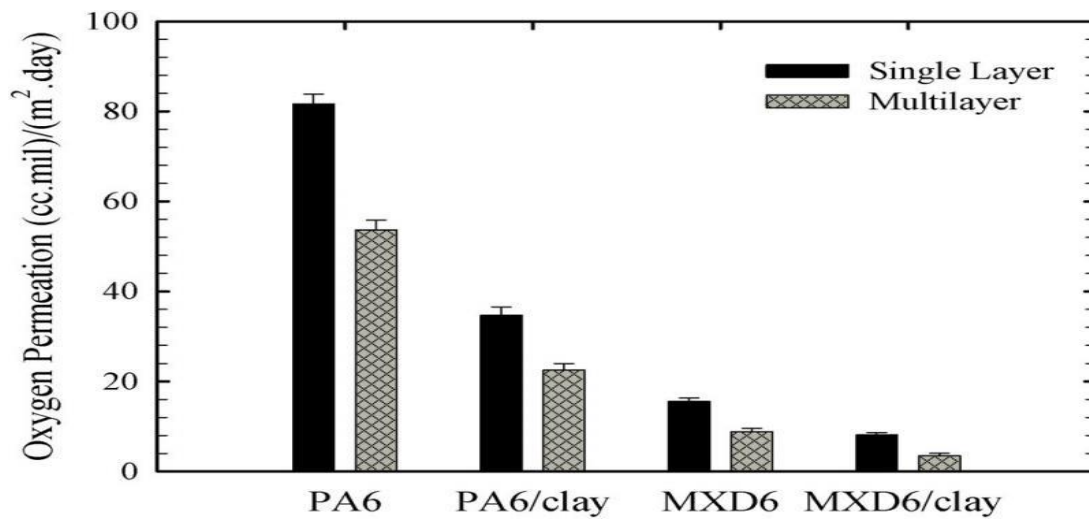
Το Nylon-MXD6 επιδεικνύει εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος ως προς το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το PA6 και το PET. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, οι ιδιότητες φράγματός του ξεπερνούν αυτές κάποιων συμπολυμερών, όπως η πολυ(αιθυλενοβινυλική αλκοόλη) (EVOH), το πολυ(βινυλιδενοχλωρίδιο) (PVDC) και το ακρυλονιτρίλιο (PAN) [7].

Πίνακας 2.2. Ποσοστά διαπερατότητας οξυγόνου σε φιλμ από MXD6, EVOH, PAN, Nylon-6, PET και PP [7].

Films	Oxygen permeation rate (cc/m ² -day-atm) 20 μm, 23 Deg. C.		
	60 %RH	80 %RH	90 %RH
Nylon-MXD6 (oriented)	2.8	3.5	5.5
Nylon-MXD6 (non-oriented)	4.3	7.5	20
EVOH-32	0.5	4.5	50
EVOH-44	2.0	8.5	43
PAN	17	19	22
Nylon-6 (oriented)	40	52	90
PET (oriented)	80	80	80
PP (oriented)	2500	2500	2500



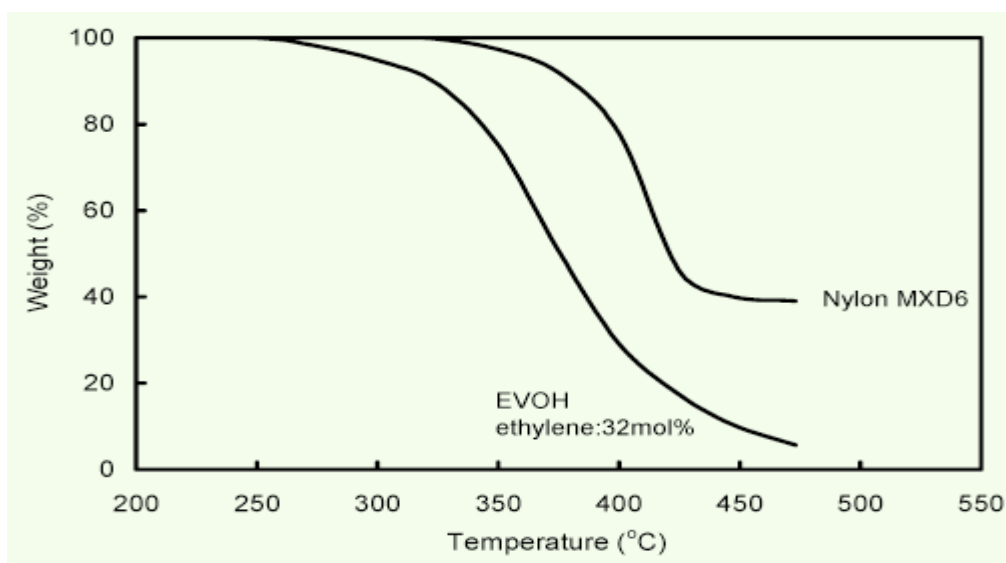
Σχήμα 2.4: Εξάρτηση διαπερατότητας οξυγόνου από την υγρασία [7].



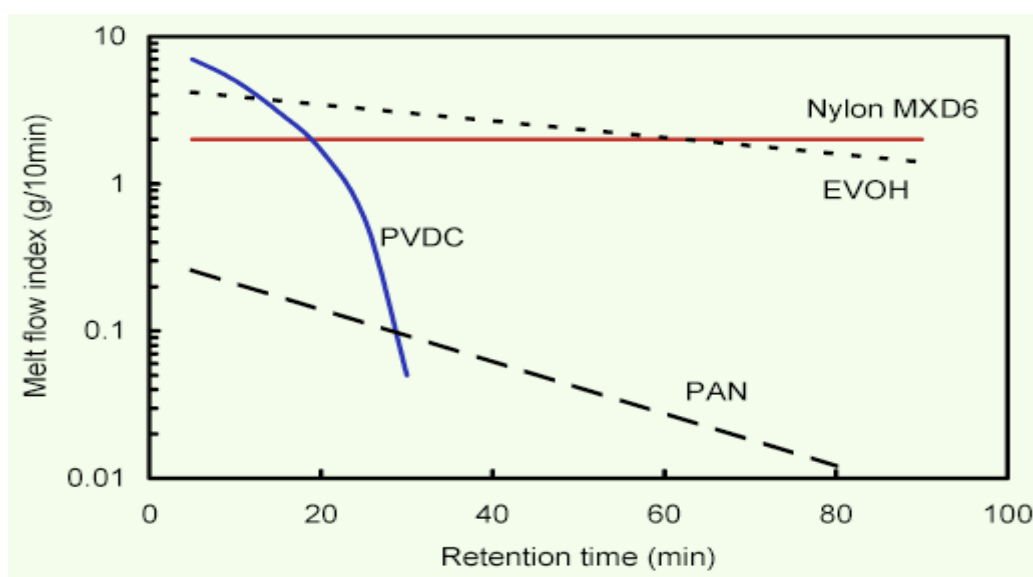
Σχήμα 2.5: Διαπερατότητα οξυγόνου σε παρθένο και ενισχυμένο μονοστρωματικό και πολυστρωματικό PA6 και MXD6 [7].

❖ Εξαιρετική ανακυκλωσιμότητα

Εξ' αιτίας της άριστης θερμικής σταθερότητας, είναι εύκολο να ανακυκλωθεί χωρίς δημιουργία ζελαρίσματος (formulation gel) ή αποσύνθεση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 και 2.7, το MXD6 είναι πιο σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες έναντι άλλων υλικών που χαρακτηρίζονται από καλές ιδιότητες φράγματος [7].



Σχήμα 2.6 : Καμπύλες TGA ρητινών με ιδιότητες φράγματος, συνθήκες: 10⁰ C/min σε αέρα.



Σχήμα 2.7: Θερμική σταθερότητα ρητινών με ιδιότητες φράγματος (Θερμοκρασία πειράματος: Nylon MXD6: 260⁰C, EVOH(ethylene 32 mol%):210⁰C, PVDC:180⁰C, PAN:210⁰C).

2.5. Βιβλιογραφία

1. W. Wang, X. Wang, R. Li, B. Liu, E. Wang, Y. Zhang, J. App. Pol. Sci., **2009**, 114, 2036-2042.
2. D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, M. Martens, High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components, DuPont Engineering Polymers.
3. M. Trigo-López, P. Estévez, N. San-José, A. Gómez, F.C. García, F. Serna, J. L. de la Peña, J. M. García, Rec. Pat. on Mat. Sci., **2009**, 2, 190-208.
4. K. Marchildon, Polyamides-Still Strong After Seventy Years, Macromol. React. Eng. **2011**, 5, 22-54.
5. Gaymans RJ. Polyamides. In: Rogers ME, Long TE, Eds. In synthetic methods in step-growth polymers. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken 2003.
6. Fink JK. High performance polymers. William Andrew Inc., Norwich, 2008.
7. <http://www.mgc.co.jp/eng/products/nop/nmxd6/about.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΟΠΟΙΗΣΗΣ

3.1. Σύνθεση πολυαμιδίων

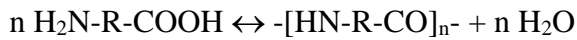
3.1.1 Μηχανισμός Χημικών Αντιδράσεων Πολυαμιδοποίησης

Σύμφωνα με τη θεωρία του Flory, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης (ή πολυσυμπύκνωσης) είναι εκείνη η οποία επιτυγχάνεται μεταξύ ζευγών δραστικών ομάδων και συνεπάγεται τη δημιουργία ενός νέου είδους συνδέσεως, το οποίο δεν υφίσταται στα αντιδρώντα σώματα (μονομερή). Αντίθετα, η αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης συνεπάγεται το άνοιγμα ενός δεσμού του αντιδρώντος σώματος (μονομερούς), ανεξάρτητα από το αν πρόκειται περί γραμμικής ή κυκλικής ένωσης και τη δημιουργία ενός όμοιου δεσμού με έτερα αντιδρώντα σώματα (μονομερή), χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων. Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων πολυμερισμού, όπως καθορίζεται βάσει του μηχανισμού και της κινητικής, περιλαμβάνει τις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

Ως αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού που οδεύουν κατά βαθμίδες, με ένα είδος διαμοριακής συμπύκνωσης μεταξύ των δραστικών ομάδων, με ταυτόχρονη απόσπαση συνήθως ενός μικρού μορίου. Τα πολυαμίδια παράγονται μέσω αντιδράσεων σταδιακού μηχανισμού και εναλλακτικές πορείες παρασκευής πολυαμιδίων διατυπώνονται στον Πίνακα 3.1, με επικρατέστερες πορείες τις αντιδράσεις β και ϵ [1].

Πίνακας 3.1. Αντιδράσεις Σύνθεσης Πολυαμιδίων [1].

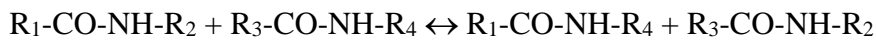
α. Συμπύκνωση αμινοξέος:



β. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη:

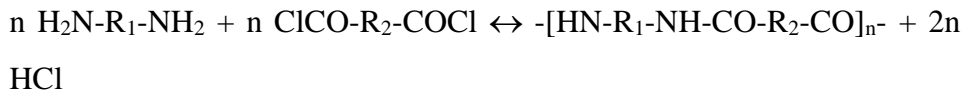


γ. Αντιδράσεις ανταλλαγής:

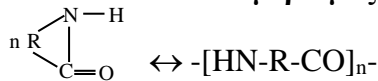


Όπου $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ πολυαμιδικές αλυσίδες

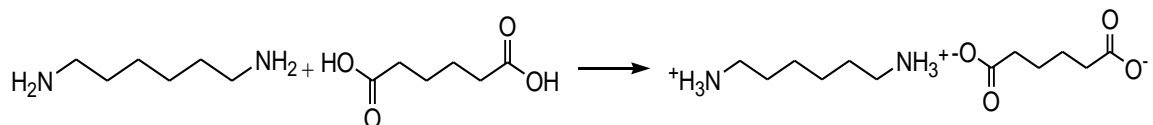
δ. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη:



ε. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης:



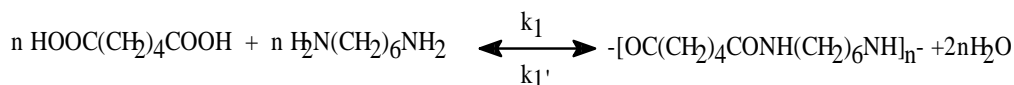
Η αντίδραση μεταξύ διαμίνης και διβασικού οξέος (Πίνακας 3.1β) έχει μελετηθεί ευρέως σε φάση τήγματος, διαλύματος και σε στερεά κατάσταση και εφαρμόζεται για την παρασκευή του PA 6.6 (αντίδραση αδιπικού οξέος και εξαμεθυλενοδιαμίνης). Για την εξασφάλιση της ακρίβειας των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών σχηματίζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου. Η αντίδραση σχηματισμού του άλατος περιλαμβάνει τη δημιουργία ιοντικών δεσμών ανάμεσα στις δραστικές ομάδες ($-\text{NH}_2$ και $-\text{COOH}$) της διαμίνης και του διοξέος αντίστοιχα και είναι έντονα εξώθερμη [1]:



Στην ίδια κατηγορία πολυμερών συμπύκνωσης με τα πολυαμίδια ανήκουν οι θερμοπλαστικοί και οι πολυανθρακικοί πολυεστέρες, που παρουσιάζουν ιδιαίτερα έντονο εμπορικό ενδιαφέρον και αποτελούν συχνά την πρώτη ύλη σε διεργασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, Λόγω του ίδιου μηχανισμού πολυμερισμού, συχνά στο παρόν κείμενο, εκτός από τα πολυαμίδια, θα αναφέρονται αποτελέσματα ερευνών και ως προς τα άλλα δύο υλικά. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις σύνθεσης παρατίθενται στον πίνακα 3.2, όπου δίδονται οι χημικές αντιδράσεις για την σύνθεση του πολυαμιδίου 6.6 (PA 6.6), του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET) και της πολυ(ανθρακικής διφαινόλης (BPA-PC). Τα αντίστοιχα παραπροϊόντα είναι νερό στην πολυαμιδοποίηση (α), νερό και αιθυλενογλυκόλη στην σύνθεση του PET (β) και φαινόλη στη σύνθεση του BPA-PC (γ).

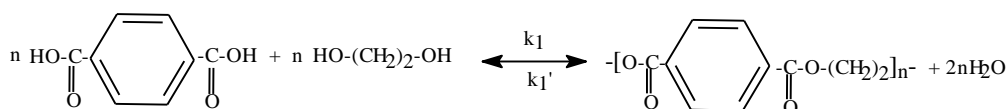
Πίνακας 3.2. Χημικές αντιδράσεις για την παρασκευή τυπικών πολυμερών συμπύκνωσης [2].

α. Αντίδραση παρασκευής PA 6,6

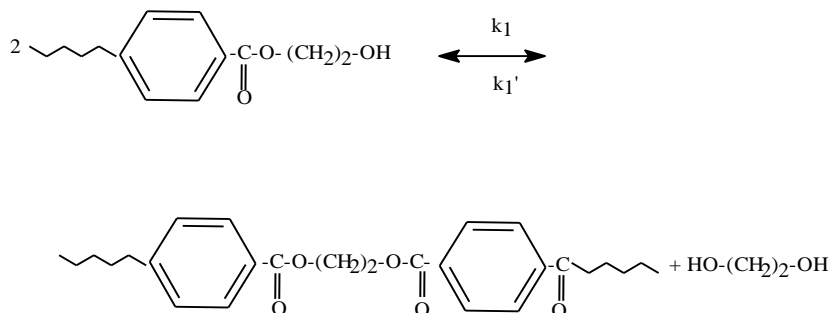


β. Αντιδράσεις παρασκευής PET

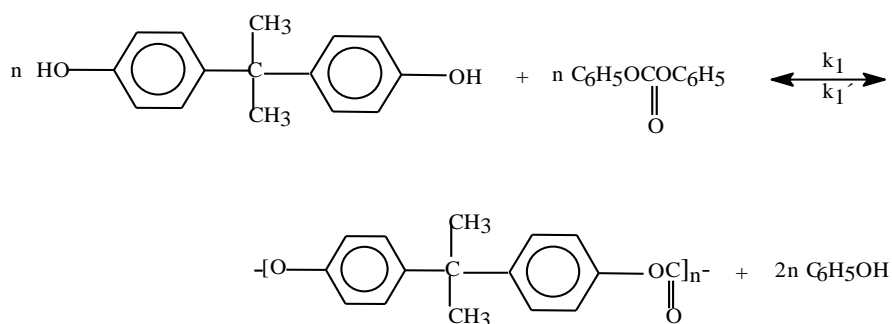
Εστεροποίηση: σχηματισμός ύδατος



Αντιδράσεις ανταλλαγής: σχηματισμός αιθυλενογλυκόλης (EG)



γ. Αντίδραση παρασκευής BPA-PC



Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε τους πιθανούς λόγους τερματισμού των ανωτέρω αντιδράσεων πολυμερισμού [3]. Από φυσικής πλευράς, η μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων των δραστικών ομάδων και η αύξηση του ιξώδους του μέσου αντίδρασης οδηγούν σε μείωση του αριθμού των συγκρούσεων των ομάδων και κατ' επέκταση του ρυθμού της αντίδρασης. Οι χημικοί παράγοντες που μειώνουν τη δραστηριότητα των ακραίων ομάδων συνοψίζονται στους παρακάτω:

- ❖ Τα διδραστικά μονομερή δεν είναι σε στοιχειομετρικές αναλογίες κατά την έναρξη της αντίδρασης.
- ❖ Το σύστημα της αντίδρασης βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.
- ❖ Οι δραστικές ομάδες έχουν υποστεί διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς (πχ. αποκαρβοξυλίωση των καρβοξυλομάδων), με αποτέλεσμα να καταστούν ανενεργές.
- ❖ Ο καταλύτης ή τα αρχικά μονομερή έχουν εξαντληθεί.

3.1.2. Κινητική Γραμμικού Σταδιακού Πολυμερισμού

Για να γίνει ευκολότερη η κατανόηση ορισμένων εννοιών, που θα χρησιμοποιήσουμε παρακάτω, κρίνεται σκόπιμη η παρουσίαση δύο βασικών όρων στις διεργασίες πολυμερισμού. Καταρχήν ορίζεται ο μέσος κατ' αριθμόν βαθμός πολυμερισμού (\bar{x}_n):

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} \quad (\text{εξίσωση 3.1})$$

Όπου N_0 ο αρχικός αριθμός μονομερών ή χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους ανά μονάδα όγκου, N ο αριθμός των μακρομορίων ή των χαρακτηριστικών ομάδων ενός

είδους σε κάποιο στάδιο της αντίδρασης πολυμερισμού ανά μονάδα όγκου. Αν τώρα συμβολίσουμε με p την έκταση (απόδοση ή μετατροπή) της αντίδρασης, αυτή ισούται με το κλάσμα των αρχικών χαρακτηριστικών ομάδων που αντέδρασαν. Στο τέλος της αντίδρασης, η έκταση είναι ίση με τη μονάδα ($p=1$).

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \quad (\text{εξίσωση 3.2})$$

Από τις εξισώσεις 3.1 και 3.2, σε περίπτωση που υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων κάθε είδους, προκύπτει η παρακάτω σχέση που ονομάζεται και εξίσωση Carothers:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p} \quad (\text{εξίσωση 3.3})$$

Από κινητικής πλευράς, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι διεργασίες ελεγχόμενης ισορροπίας και για το λόγο αυτό, βασική προϋπόθεση είναι η απομάκρυνση του συμπυκνώματος, ώστε να αποτραπεί ο αποπολυμερισμός, να μην επέλθει ισορροπία στο σύστημα και να ληφθεί πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους [4]. Ο Flory δίνει μια περισσότερο ποσοτική διάσταση στη μελέτη των αντιδράσεων αυτού του τύπου και μελετάει σαν παράδειγμα την αντίδραση μιας γλυκόλης και ενός διβασικού οξέος για την παραγωγή πολυεστέρα. Η αντίδραση παρακολουθείται με μέτρηση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων. Γενικά, ο έλεγχος των ακραίων δραστικών ομάδων θεωρείται σαν μια από τις πλέον εύχρηστες και αξιόπιστες μεθόδους για την παρακολούθηση μιας πορείας σταδιακού πολυμερισμού. Θεωρώντας ότι η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων και των υδροξυλίων είναι ίσες ανά πάσα στιγμή και ότι δεν πραγματοποιούνται παράπλευρες αντιδράσεις, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι απουσία καταλύτη η αντίδραση πολυμερισμού ακολουθεί κινητική 3^{ης} τάξης:

$$\frac{-dC}{dt} = KC^3 \quad (\text{εξίσωση 3.4})$$

όπου C : η συγκέντρωση των ελεύθερων ακραίων ομάδων (γραμμοϊσοδύναμα (greq)/μονάδα όγκου του συστήματος). Η συγκέντρωση αυτή καθορίζει τον αριθμό των μορίων του συστήματος.

K: η σταθερά της αντίδρασης, η οποία είναι ίδια για όλες τις δραστικές ομάδες και δε μεταβάλλεται με την αύξηση του μέσου μοριακού βάρους.

Εάν η πολυεστεροποίηση είναι καταλυόμενη τότε η αντίδραση ακολουθεί κινητική 2^{ης} τάξης [3]:

$$\frac{-dC}{dt} = K' C^2 \quad (\text{εξίσωση 3.5})$$

3.2. Συμβατική βιομηχανική παραγωγή

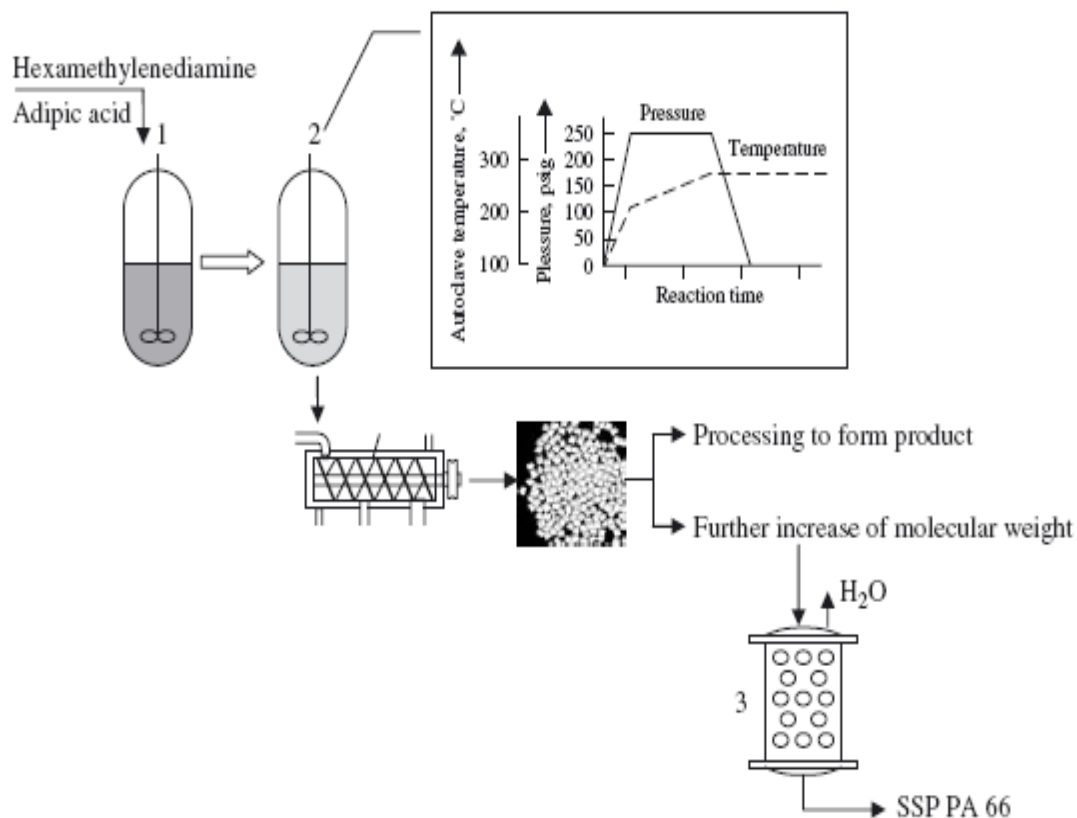
Η πιο χαρακτηριστική και διαδεδομένη μέθοδος βιομηχανικής παραγωγής πολυαμιδίων είναι ο πολυμερισμός διαλύματος τήγματος. Παρακάτω περιγράφεται μια τυπική διαδικασία παραγωγής του πιο γνωστού πολυαμιδίου, PA 6.6.

Η συνήθης βιομηχανική πορεία παραγωγής του PA 6.6 περιλαμβάνει αρχικά την δημιουργία υδατικού διαλύματος του άλατος του PA 6.6 με αντίδραση διαλύματος αδιπικού οξέος (56 % κ.β.) και εξαμεθυλενοδιαμίνης (44 % κ.β.). Η συγκέντρωση σε νερό του διαλύματος του άλατος ανέρχεται σε 50 % κ.β, ενώ η θερμοκρασία του ρυθμίζεται στους 50 °C για αποφυγή καταβύθισης. Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα του άλατος εισάγεται σε εξατμιστήρα, με σκοπό τη συμπύκνωση του έως συγκέντρωση 10-30 % κ.β. σε νερό. Το συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα εισάγεται σε αυτόκλειστο απουσία οξυγόνου, όπου θερμαίνεται στους 175-200 °C υπό πίεση 17 – 28 atm σε ρεύμα αδρανούς αερίου και πραγματοποιείται αρχικά για κάποιο χρονικό διάστημα πολυμερισμός διαλύματος. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 250-270 °C και λαμβάνει χώρα σταδιακή μείωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το νερό από το αντιδρόν μίγμα και να πραγματοποιείται τελικά πολυμερισμός τήγματος. Παράδειγμα συνθηκών λειτουργίας πολυμερισμού, για την παραγωγή PA 6.6, φαίνεται στον Πίνακα 3.3, όπου παράγεται πολυαμίδιο με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 80 (9000 g/mol), ενώ στο Σχήμα 3.1 διατυπώνεται σχηματικά η διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ο οποίος περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω [4].

Πίνακας 3.3. Συνθήκες λειτουργίας κατά την παραγωγή PA 6.6 [4].

Πολυμερισμός		
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>Διαλύματος</i>	<i>Τήγματος</i>
Αδιπικό οξύ	T = 254 °C	T = 267 °C
Εξαμεθυλενοδιαμίνη	t : 1 h	t : 1,1 h
Νερό	P = 18 atm	P = 1 atm

Στη βιβλιογραφία, έχουν προταθεί εναλλακτικές διεργασίες πολυμερισμού, με στόχο να εξαλειφθεί το βασικό μειονέκτημα της συμβατικής αυτής τεχνικής, το οποίο είναι ο ακριβός «κύκλος του νερού». Συνεπώς σε αρκετές ευρεσιτεχνίες περιγράφονται διεργασίες, όπου γίνεται ανάμειξη τήγματος αδιπικού οξέος με τήγμα εξαμεθυλενοδιαμίνης και κατόπιν εισαγωγή του μίγματος σε αντιδραστήρα για την παραγωγή προπολυμερών. Επίσης, στην ευρεσιτεχνία U.S. Pat. 4,213,884 [5], ο στόχος είναι η παρασκευή διαλυμάτων άλατος υψηλής συγκέντρωσης: αρχικά αδιπικό οξύ διαλύεται σε υδατικό διάλυμα άλατος PA 6,6 (40-65 % κ.β. σε άλας), και κατόπιν προστίθεται ισομοριακή ποσότητα διαμίνης. Το σχηματισθέν υδατικό διάλυμα έχει συγκέντρωση 70-90 % κ.β. σε άλας και πολυμερίζεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, σε θερμοκρασία 140-210 °C και πίεση 2-15 bar.



Σχήμα 3.1: Διεργασία παραγωγής PA 6.6: (1): πολυμερισμός διαλύματος, (2): πολυμερισμός τήγατος, (3): πολυμερισμός στερεάς κατάστασης [6].

Για την απλούστευση της συμβατικής τεχνολογίας έχει προταθεί και εναλλακτική παρασκευή στερεού άλατος του PA 6.6. Η προτεινόμενη διεργασία περιλαμβάνει ανάμειξη των αντιδρώντων, παρουσία κρυογενικού μέσου, ώστε να επιτευχθεί ψύξη του συστήματος και να αποφευχθούν τυχόν απώλειες της πτητικής διαμίνης. Επιπλέον, επιλέγονται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε το σχηματιζόμενο άλας να χαρακτηρίζεται από λεπτότατο διαμερισμό, ομοιογένεια και στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ομάδων, με στόχο να είναι δυνατή η χρήση του ως πρώτη ύλη για πολυμερισμό.

Τέλος, κατά την βιομηχανική παραγωγή των πολυαμιδίων χρησιμοποιούνται αφενός πρόσθετα για να βελτιώσουν ορισμένες ιδιότητες του προϊόντος, αφετέρου καταλύτες για τη μείωση του χρόνου αντίδρασης και την αύξηση του μοριακού βάρους μέχρι τα επιθυμητά όρια.

3.3. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ ή SSP)

Όπως αναφέρθηκε, η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του PA6.6 περιλαμβάνει αρχικά πολυμερισμό συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλατος πολυαμιδίου), απομάκρυνση του ύδατος από τον αντιδραστήρα και τελικά πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασία, που κυμαίνεται από 250 έως 270 °C (παράγραφος 3.2). Στην περίπτωση του PET, η εμπορική παραγωγή περιλαμβάνει τεχνική τήγματος των μονομερών (διμεθυλεστερας του τереφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τереφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 190 έως 285 °C [7].

Οι παραπάνω τεχνικές διακόπτονται συνήθως λόγω προβλημάτων λειτουργικής και κινητικής φύσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος [8]. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του PA 6.6, μια ανεπιθύμητη αντίδραση, που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε φάση τήγματος, είναι η μετατροπή της διαμίνης σε τριαμίνη, οδηγώντας σε σχηματισμό τρισδιάστατου δικτύου και τελικά σε εμφάνιση πηκτώματος (gel). Τα προβλήματα της θερμικής καταπόνησης εντείνονται κατά την παραγωγή θερμικά ευαίσθητων πολυμερών, όπως είναι το PA 4.6, λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (260–320 °C), οι οποίες οδηγούν σε αντιδράσεις οξείδωσης και σε κυκλοποίηση του μονομερούς (πχ. η 1,4 βουτανδιαμίνη αντιδρά προς πυρολιδίνη). Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας [4].

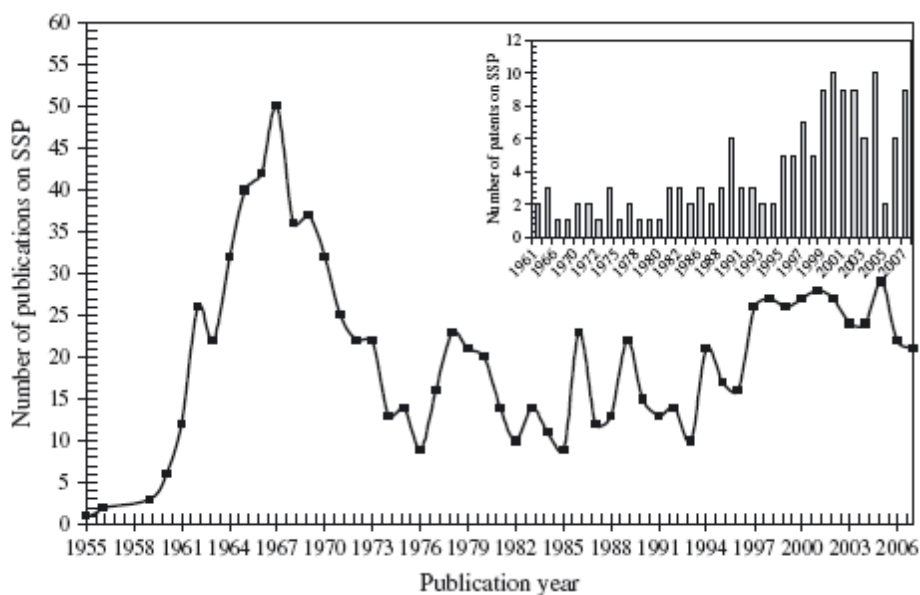
Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η τεχνική τήγματος οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις.

Η επιπλέον αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η περεταίρω βελτίωση των ιδιοτήτων του προϊόντος επιτυγχάνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP). Ο ΠΣΚ αποτελεί υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται τόσο για τα πολυμερή σταδιακού

όσο και αλυσωτού πολυμερισμού. Ένας σύντομος και κοινά αποδεκτός ορισμός της τεχνικής αυτής διατυπώνεται ως εξής [6]:

Η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης της (T_m), ώστε να διατηρείται η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος και να επιτρέπεται η έναρξη και διάδοση των τυπικών αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με τη διαβίβαση αδρανούς αερίου μέσω της αντιδρώσας μάζας ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης.

Η αρθρογραφία σχετικά με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης χρονολογείται από το 1960 (Σχήμα 3.2), ενώ την ίδια χρονιά ξεκινούν βιομηχανικές έρευνες και παρατηρείται μια αξιόλογη ανάπτυξη της τεχνικής σε βιομηχανικό επίπεδο, καλύπτοντας όλα τα πιθανά θέματα της διεργασίας: χημεία, φυσικοχημεία, θέματα χημικής μηχανικής. Την περίοδο 1960 – 1977 καταγράφεται μια υψηλή δραστηριότητα σε επίπεδο δημοσιεύσεων που αφορούν τον ΠΣΚ, ενώ έκτοτε συνεχίζει να αποτελεί θέμα συνεχούς έρευνας, ειδικά μετά το 1995. Επιπλέον αρχίζει να επεκτείνεται και σε διαφορετικά, πιο σύγχρονα ερευνητικά θέματα, όπως οι καταλύτες και τα νανοσύνθετα, προσφέροντας έτσι την δυνατότητα έρευνας σύνθετων αποτελεσμάτων και συμπεριφοράς υλικών με σκοπό την εξέλιξη των τελικών τους ιδιοτήτων [6].



Σχήμα 3.2. Ιστόγραμμα του αριθμού των δημοσιεύσεων και των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας πάνω στον SSP [6] .

Η τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία καθιστούν την εφαρμογή της ιδιαίτερα ελκυστική. Πρώτα από όλα, μέσω του SSP, είναι δυνατή η επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών, αλλά και η ομογενοποίηση του προϊόντος γεγονός μη εφικτό μέσω του πολυμερισμού τήγματος. Τα πολυμερή, που παρασκευάζονται με SSP (προϊόντα SSP), έχουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά της συμβατικής τεχνικής, καθώς οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των μονομερών και άλλες ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις έχουν περιοριστεί ή και εξαλειφθεί ακόμα, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας [8].

Κατά τον SSP, φαίνεται να σχηματίζονται μόνο γραμμικές αλυσίδες [9] και συνήθως τα προϊόντα SSP παρουσιάζουν αφ' ενός μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε φάση τήγματος από τα άλλα δείγματα, αφ' ετέρου περιέχουν μικρά ποσά μονομερών και ολιγομερών, ώστε δεν απαιτείται στάδιο καθαρισμού κατά τον πολυμερισμό.

Επιπλέον, η αύξηση του μοριακού βάρους, κατά τον SSP, συνοδεύεται από αύξηση στην κρυσταλλικότητα και στην τελειότητα των κρυστάλλων, ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του [4]. Η διεργασία μπορεί να είναι συνεχής,

χρησιμοποιεί απλό και χαμηλού κόστους εξοπλισμό, αποφεύγει τον δαπανηρό κύκλο προσθήκης – απομάκρυνσης ύδατος και είναι ιδιαίτερα φιλική στο περιβάλλον, καθώς δε χρησιμοποιείται διαλύτης, και συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης [10].

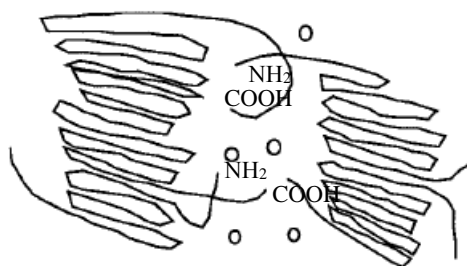
Ωστόσο, έχουν εντοπιστεί και μειονεκτήματα κατά τον ΠΣΚ, όπως είναι ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία αντίδρασης, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων ειδών και της υψηλής αντίστασης στη διάχυση του παραπροϊόντος. Ακόμα, έχει αναφερθεί συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η οποία σχετίζεται με τη χαμηλή θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s) της αντιδρώσας μάζας και με τη συσσώρευση του συμπυκνώματος σε αυτή [4].

Οι διεργασίες ΠΣΚ μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το αν η πρώτη ύλη είναι κρυσταλλικά μονομερή ή ημικρυσταλλικά προπολυμερή. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μελέτη των μονομερών περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ τα προπολυμερή έχουν εισαχθεί ήδη στην παραγωγική διαδικασία, το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάζει στην επεξεργασία της δεύτερης κατηγορίας πολυμερών [10].

- ✓ Στην πρώτη περίπτωση, το μονομερές (άλας πολυαμιδίου, αμινοξύ) μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης, η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξολοκλήρου σε μια πραγματικά στερεά κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, direct solid state polymerization). Πραγματοποιείται ουσιαστικά μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid – melt transition, SMT). Η εξήγηση του παραπάνω φαινομένου (SMT) βασίζεται στο σχηματιζόμενο νερό, το οποίο συσσωρεύεται στο πολυαμίδιο, λόγω της υγροσκοπικής φύσης του. Οδηγεί έτσι στο σχηματισμό περιοχών με χαμηλότερο σημείο τήξης, οι οποίες συνεχώς αυξάνονται και καταστρέφουν την στερεά δομή των κρυστάλλων. Τα μόρια του ύδατος της αντίδρασης ενυδατώνουν τις πολικές ομάδες της δομής του άλατος σύμφωνα με το μηχανισμό προσρόφησης του νερού στα πολυαμίδια, ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια: πρωτογενής ενυδάτωση (σταθερώς δεσμευμένο νερό κοντά

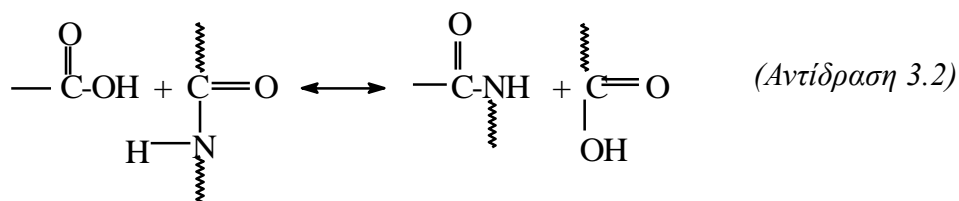
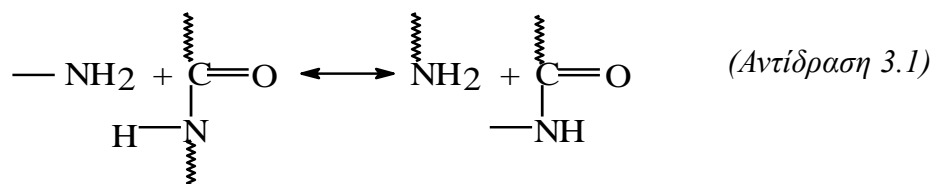
στα ενεργά κέντρα ρόφησης), δευτερογενής ενυδάτωση (χαλαρά δεσμευμένο νερό) και πολυμοριακή στρωμάτωση μορίων ύδατος, η οποία οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου χώρου ανάμεσα στα μακρομόρια και σε μείωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης εξασφαλίζουν μια οργανωμένη κατανομή του νερού στην κρυσταλλική δομή. Όταν το συσσωρευμένο ποσό ύδατος αυξάνεται, η υγροσκοπική κρυσταλλική φάση χαλαρώνει ή διαταράσσεται από το σχηματισμό περιοχών πολύ ενυδατωμένων. Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στο τέλος του σταδίου εισαγωγής και στην έναρξη του SMT, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη κινητικότητα και μεγάλους ρυθμούς αντίδρασης. Με την εξέλιξη της αντίδρασης, το μοριακό βάρος αυξάνεται, η υγροσκοπικότητα του συστήματος ελαττώνεται και τελικά τα σωματίδια επανέρχονται στην στερεά κατάσταση τους [11].

- ✓ Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή (πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους, που παράγονται μέσω συμβατικών τεχνικών πολυμερισμού) σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, solid state finishing, solid state postpolymerization). Ο Zimmerman πρότεινε το «μοντέλο των δυο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο ΠΣΚ εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, oligομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσης τους (Σχήμα 3.3). Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης είναι η ίδια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος [4].



Σχήμα 3.3. Σχηματική απεικόνιση του «μοντέλου των δυο φάσεων» για την περίπτωση των πολυαμιδίων. ο: H₂O ή ολιγομερή [4].

Οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για τα πολυαμίδια πραγματοποιούνται μέσω της αντίδρασης των αμινομάδων και καρβοξυλομάδων του προπολυμερούς, καθώς και μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής (interchange reactions). Στην δεύτερη περίπτωση, θεωρείται ότι οι αντιδράσεις ανταλλαγής παρέχουν ένα μηχανισμό για τη δραστηριότητα των ακραίων ομάδων, η οποία είναι μειωμένη λόγω της υψηλής αντίστασης στη διάχυση, και ορίζονται ως οι αντιδράσεις ανάμεσα στην αμινομάδα και στο αμιδικό δεσμό (Αντίδραση 3.1) ή ανάμεσα στην καρβοξυλομάδα και στον αμιδικό δεσμό (Αντίδραση 3.2) [12]:



Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, οι αντιδράσεις ανταλλαγής «μεταφέρουν» τις ενεργές ομάδες σε μικρή απόσταση μεταξύ τους για να αντιδράσουν με σκοπό την επέκταση της αλυσίδας. Επιπλέον, συμβάλλουν και στο σχηματισμό ειδικών

μορφολογικών τύπων στη δομή του πολυμερούς, επηρεάζοντας έτσι τις τελικές μηχανικές ιδιότητες [12].

Ολοκληρώνοντας την εισαγωγή αυτή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, αξίζει να επισημανθεί ότι η γεωμετρία της πρώτης ύλης του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης μπορεί να ποικίλει. Διακρίνεται στη βιβλιογραφία ο «προ-εκβολής ΠΣΚ» (preextrusion SSP), όπου τα προπολυμερή είναι υπό μορφή νιφάδων (flakes) ή κόκκων (pellets) (μέση διάμετρος σωματιδίου >1,0 mm) ή σκόνης (powder, μέση διάμετρος σωματιδίου <100 μm), και η «παραδοσιακή» αυτή τεχνική αποτελεί την κοινή εφαρμογή στη βιομηχανία. Ωστόσο, έχει προταθεί ο ΠΣΚ να πραγματοποιείται μετά από τη μορφοποίηση του προπολυμερούς, πχ. να εφαρμόζεται σε ίνες ή λεπτά φύλλα, και σε αυτές τις περιπτώσεις καλείται «μετα-εκβολής ΠΣΚ» (postextrusion SSP). Η τελευταία τεχνική είναι ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης, προσφέρει όμως σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον παραδοσιακό «προ-εκβολής ΠΣΚ», καθώς η γεωμετρία της αντιδρώσας μάζας (ίνες ή λεπτά φύλλα) έχει τουλάχιστον μια διάσταση μικρότερη έναντι των νιφάδων και των κόκκων, και επομένως επιτρέπει αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του συμπυκνώματος [4].

3.4. Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης - Direct SSP

Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης εφαρμόζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο παρουσιάζει σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον εφόσον ο πολυμερισμός εξαρχής λαμβάνει χώρα σε στερεά κατάσταση με αποτέλεσμα όλα τα προβλήματα που σχετίζονται με τις υψηλές θερμοκρασίες της τεχνολογίας τήγματος όπως κατανάλωση ενέργειας, υποβάθμιση του πολυμερούς και χρήση διαλύτη να αποφεύγονται [6].

Κατά τη διεργασία της απευθείας πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης, η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεως των μονομερών (Πίνακας 3.4) αλλά και του πολυμερούς, με την παρουσία φέροντος αερίου αζώτου, ή υπό κενό ή κάτω από υψηλές πιέσεις. Σε πολλές περιπτώσεις οι αντιδράσεις είναι τοποτακτικές και οι κρύσταλλοι του μονομερούς μπορούν να

τροποποιηθούν σε πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα πολυμερών, επιτρέποντας έτσι τη σύνθεση προασανατολισμένων πολυμερών με υψηλό κρυσταλλικότητα [6].

Πίνακας 3.4. Συνθήκες απευθείας ΠΣΚ (T , t : θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης και p : βαθμός πολυμερισμού).

Polymer	Starting Material	SSP Conditions
PA 4.6 [13]	Tetramethylenediammonium adipate (PA 4.6 salt, $T_m = 190$ °C)	T : 151 °C, $t = 7$ h, $p = 0.37$
PA 6.6 [13]	Hexamethylenediammonium adipate (PA 6.6 salt, $T_m = 192$ °C)	T : 151 °C, $t = 7$ h, $p = 0.27$
PA 6.10 [13]	Hexamethylenediammonium sebacate (PA 6.10 salt, $T_m = 171$ °C)	T : 138 °C, $t = 9.5$ h, $p = 0.12$
PA 12.6 [14]	Dodecamethylenediammonium adipate (PA 12.6 salt, $T_m = 151$ – 152 °C)	T : 138 °C, $t = 14$ h, $p = 0.90$
PA 12.10 [13]	Dodecamethylenediammonium sebacate (PA 12.10 salt, $T_m = 138$ °C)	T : 126 °C, $t = 8$ h, $p = 0.25$
PA 6 [15]	ϵ -aminocaproic acid ($T_m = 210$ – 212 °C)	T : 170 °C, $t = 12$ h, $p = 0.98$

3.4.1. Κυριότεροι μηχανισμοί του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Σε πολλές μελέτες του απευθείας ΠΣΚ, θεωρείται ότι ο πολυμερισμός ακολουθεί το μοντέλο πυρήνωσης και ανάπτυξης σύμφωνα με τις γνωστές αρχές της χημείας στερεάς κατάστασης [16]. Για παράδειγμα, ο Frayer κ.α. [17] πρότειναν ότι ο πολυμερισμός του PA 6.6 μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνει δύο στάδια, έναρξη και διάδοση. Η έναρξη ή στάδιο πυρήνωσης μπορεί να λάβει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια των κρυσταλλιτών, ή στις επιφάνειες στο εσωτερικό τους, όπου οι ακμές των κρυστάλλων, οι ατέλειες και οι ακαθαρσίες μπορούν να δράσουν ως ενεργά κέντρα κατάλληλα να προσφέρουν μοριακή κινητικότητα για να ξεκινήσει η αντίδραση. Παρόμοια συμπεράσματα προτάθηκαν και από τον Macchi [18] ο οποίος θερμαίνοντας κρυστάλλους αμινοκαπροϊκού οξέος ανακάλυψε ότι η κινητική της διεργασίας μπορεί να περιγραφεί από τρία στάδια: το πρώτο στάδιο πυρήνωσης, το μετέπειτα στάδιο όπου το μονομερές εξαφανίζεται με σταθερό ρυθμό και το τελικό στάδιο όπου πραγματοποιείται πολυσυμπύκνωση των πολυαμιδικών αλυσίδων με αργό ρυθμό μετά την εξάντληση των μονομερών.

Εκτός από τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος, σημαντικό ρόλο στο στάδιο πυρήνωσης παίζει και η σύσταση της αντιδρώσας μάζας. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου του ΠΣΚ, και ειδικότερα των αλάτων που περιέχουν εξαμεθυλοδιαμίνη (HMD) όπως PA 6.6, PA 6.10 [19-21], και στην παρούσα διπλωματική PA 6.T έχει παρατηρηθεί εξάτμιση της πτητικής διαμίνης [22]. Κατά την παραγωγή του PA 6.6 έχουν υιοθετηθεί διάφορες μέθοδοι για να αντισταθμίσουν την απώλεια της διαμίνης, όπως η εξαρχής εισαγωγή περίσσειας διαμίνης [23], η χρήση φέροντος αζώτου που περιέχει ατμούς διαμίνης, και τέλος η μείωση της θερμοκρασίας με σκοπό την ελαχιστοποίηση της απώλειας της εξαμεθυλοδιαμίνης [24]. Για την πιο αποτελεσματική αποφυγή του φαινομένου απώλειας της διαμίνης, έχει προταθεί από την ερευνητική ομάδα του κ. Παπασπυρίδη μία διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο η αντίδραση πραγματοποιείται σε κλειστό υπό πίεση σύστημα (αυτογενής πίεση) έως ότου να αντιδράσουν οι ελεύθερες αμινομάδες. Εν συνεχεία, στο δεύτερο στάδιο το σύστημα εκτονώνεται και με ταυτόχρονη ροή φέροντος αερίου απομακρύνονται σταδιακά νερό και τυχόν

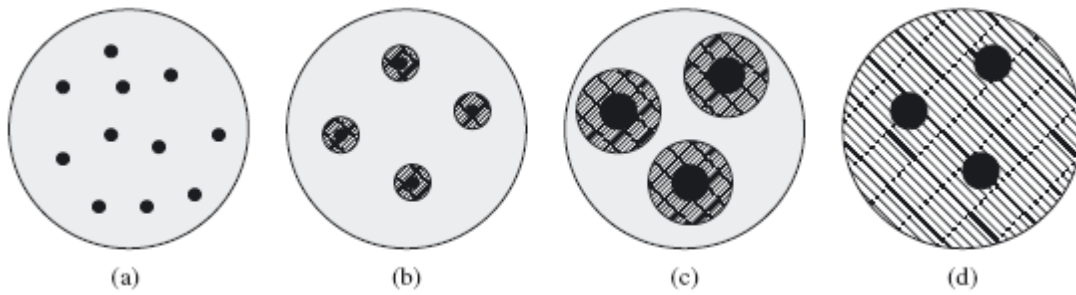
παραπροϊόντα οδηγώντας την ισορροπία της αντίδρασης δεξιά και προς υψηλότερους βαθμούς πολυμερισμού [25-26].

Σε μία πρόσφατη έρευνα [19], έχει αποδειχθεί ότι ο σχηματισμός νερού κατά τη θέρμανση προηγείται της απώλειας διαμίνης και έχει προκαλέσει μερική αποσύνθεση της κρυσταλλικής δομής του άλατος. Αυτή η πρόωρη εξέλιξη σε συνδυασμό με τη θεωρία του μοντέλου πυρήνωσης – ανάπτυξης προτείνει έναν μηχανισμό ΠΣΚ. Όσον αφορά το στάδιο της πυρήνωσης, το κρυσταλλικό πλέγμα και τα χαρακτηριστικά του, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων, ο αριθμός και ο τύπος των αστοχιών του πλέγματος και η παρουσία ακαθαρσιών, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Για παράδειγμα, οι ακμές και οι ατέλειες του κρυστάλλου, μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να εμποδίζουν τη διάδοση του πολυμερισμού εξαιτίας της φυσικής απομάκρυνσης των πολυμερικών μονάδων, ενώ σε άλλες περιπτώσεις να δρουν ως ενεργά κέντρα δεδομένου ότι ο προσανατολισμός των ενεργών μονάδων στις ελαττωματικές περιοχές στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών μπορεί να διαφέρει και να προωθεί την πυρήνωση στην πολυμερική φάση (αρχικό στάδιο). Οι ακαθαρσίες μπορούν να προκαλέσουν ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα που με τη σειρά τους επηρεάζουν την πορεία του πολυμερισμού, είτε αρνητικά εφόσον απομακρύνουν τις πολυμερικές μονάδες μεταξύ τους και έτσι εμποδίζουν τον πολυμερισμό, είτε θετικά διευκολύνοντας τη μοριακή κινητικότητα προωθώντας και τον πολυμερισμό [16]. Με βάση λοιπόν τις γνωστές αρχές της χημείας στερεάς κατάστασης, η αρχική εξέλιξη της HMD μπορεί να συσχετισθεί με το στάδιο πυρήνωσης: η εξαέρωση της διαμίνης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων ελαττωματικών περιοχών στο κρυσταλλικό πλέγμα και την αύξηση των ενεργών κέντρων που δημιουργούνται κατά το στάδιο πυρήνωσης, τα οποία αναπτύσσονται περαιτέρω μετά το σχηματισμό νερού.

Μετά το στάδιο της πυρήνωσης ακολουθεί το στάδιο της ανάπτυξης, το οποίο συχνά εξελίσσεται απρόσμενα. Σε περιπτώσεις υγροσκοπικών μονομερών και ανάλογα με τη θερμοκρασία αντίδρασης, έχει παρατηρηθεί ότι η μετάβαση από στερεό σε μορφή τήγματος, κυριαρχεί στις μέτρια οργανωμένες δομές άλατος μακρών αλυσίδων διαμινών – διοξέων με περιοχές υψηλής πολικότητας. Αυτό το φαινόμενο έχει αναλυθεί από την εργαστηριακή ομάδα του κ. Παπασπυρίδη [27,13,14,28,29] και σχετίζεται με τη συσσώρευση του νερού συμπύκνωσης στη μάζα της αντίδρασης. Μικροσκοπικά εξετάζοντας τη δομή του άλατος, το νερό που

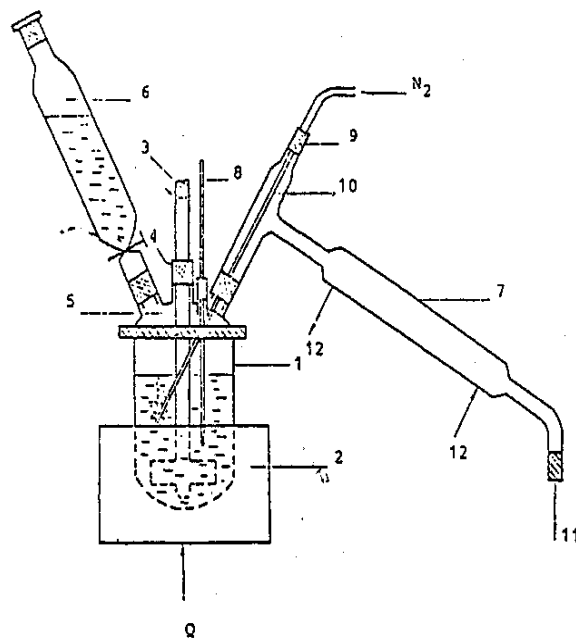
παράγεται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης ενυδατώνει τις πολικές ομάδες του αντιδρώντος, και όσο η ποσότητα του νερού αυξάνεται, καταστρέφεται ολοκληρωτικά η κρυσταλλική δομή του άλατος λόγω σχηματισμού πολύ ενυδατωμένων περιοχών. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση ξεκινά από τις ελαττωματικές περιοχές της κρυσταλλικής δομής του μονομερούς, οι οποίες αποτελούν τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης (Σχ. 3.4α). Όταν τα ενεργά κέντρα αυτά βρίσκονται στην επιφάνεια ή πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων το νερό που παράγεται μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί λόγω της θερμότητας που παρέχεται στο σύστημα, χωρίς να επηρεάσει την αντιδρώσα μάζα. Σε αντίθεση, στο εσωτερικό των κόκκων, το νερό δε μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί, με αποτέλεσμα να ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες της δομής του άλατος. Στην περίπτωση χαμηλού ρυθμού αντίδρασης και επομένως χαμηλής παραγωγής νερού σχηματίζονται μικρές ενυδατωμένες περιοχές, οι οποίες με την αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπώς του ρυθμού αντίδρασης (ακόμα μεγαλύτερη παραγωγή νερού) εξαπλώνονται με αποτέλεσμα το σημείο τήξης στις περιοχές αυτές να φθίνει και να μεταβαίνουν στη φάση του τήγματος (Σχ. 3.4β).

Εν συνεχεία, η αντίδραση εξελίσσεται με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό, και η ταυτόχρονα αυξανόμενη παραγωγή νερού οδηγεί σε καθολική τήξη της αντιδρώσας μάζας (Σχ. 3.4γ,δ). Το φαινόμενο αυτό καλείται μετάπτωση από τη στερεή κατάσταση στη φάση τήγματος (Solid Melt Transition, SMT phenomenon). Όσο η αντίδραση εξελίσσεται, το μοριακό βάρος αυξάνεται, ενώ η υγροσκοπικότητα του συστήματος μειώνεται με αποτέλεσμα την επαναφορά στη στερεά κατάσταση.



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση μοντέλου μετάπτωσης από τη στερεά φάση σε τήγμα. (·) = ανωμαλίες στην κρυσταλλική δομή του άλατος, μαύρη περιοχή = πυρήνας πολυμερικής φάσης αδιάλυτης σε νερό, διαγραμμισμένη περιοχή = “έντονα ενυδατωμένη” και τελικά τετηγμένη περιοχή [6].

Μακροσκοπικά, το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλη γυάλινη διάταξη. Στη διάταξη αυτή, κατά τη θέρμανση αιωρήματος άλατος σε υψηλό σημείου βρασμού διαλύτη παρατηρείται βαθμιαία συσσωμάτωση των κόκκων και τελικά πλήρης επίτηξη και καθίζηση αυτών (Σχ.3.5).



Σχήμα 3.5: Γυάλινη διάταξη όπου παρατηρείται μακροσκοπικά το SMT.

Συνοψίζοντας ο βασικός μηχανισμός απευθείας ΠΣΚ, ακολουθεί το μοντέλο πυρήνωσης – ανάπτυξης, και το μονομερές μετατρέπεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία αντίδρασης χαμηλότερη τόσο του άλατος όσο και του πολυμερούς. Στην πραγματικότητα όμως, η αντίδραση αυτή σπάνια λαμβάνει χώρα στη στερεά κατάσταση και ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και τη δομή του μονομερούς έχουμε εμφάνιση ή όχι του φαινομένου μετάπτωσης της στερεάς κατάστασης σε φάση τήγματος.

3.4.2. Παράμετροι ρυθμού του απευθείας ΠΣΚ

Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πιθανώς ο πιο σημαντικός παράγοντας του απευθείας ΠΣΚ, λόγω της αλληλεπίδρασής της με όλες σχεδόν τα στάδια της διεργασίας [21]. Μπορεί να σχετίζεται απευθείας με την εγγενή χημική αντίδραση, με την μοριακή κινητικότητα του μονομερούς και με τον αριθμό των ενεργών περιοχών στην επιφάνειά του, επηρεάζοντας σημαντικά τη διάρκεια των σταδίων πυρήνωσης και ανάπτυξης, καθώς και τη διάχυση του παραπροϊόντος. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερο είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, πέραν του οποίου ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνει πιο εντατικά [15, 30]. Ως εκ τούτου σε μονομερή που έχουν μελετηθεί όπως αμινοξέα [31] και άλατα πολυαμιδίων [30] έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται δραματικά ακόμα και μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας (π.χ. αύξηση 2 ° C της θερμοκρασίας). Δημιουργείται έτσι μία βέλτιστη θερμοκρασία όπου ο ρυθμός μεγιστοποιείται, πάνω από την οποία παρατηρούνται μεταπτώσεις σε κατάσταση ψευδο-τήγματος. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι όσο υψηλότερο είναι το σημείο τήξεως του μονομερούς, τόσο μεγαλύτερο είναι το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ΠΣΚ, επομένως απαιτείται μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας για αντίστοιχα αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης [31].

Σημαντική παράμετρο για το ρυθμό της αντίδρασης αποτελεί και η διάχυση του παραπροϊόντος, η οποία γίνεται εντονότερη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διάχυση του νερού μπορεί να ρυθμιστεί είτε εξ αρχής με τη χρήση όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος κόκκων, με διάμετρο μικρότερη από 4 mm [32], είτε με

τη ροή του φέροντος αερίου. Έτσι με κατάλληλη ρύθμιση της ροής του φέροντος αερίου επιτυγχάνεται ο έλεγχος της θερμοκρασίας από το στάδιο της διάχυσης [33].

Τέλος, ακόμη μία παράμετρος η οποία έχει μελετηθεί συστηματικά είναι η παρουσία καταλυτών με σκοπό να αντιμετωπιστεί ο χαμηλός ρυθμός αντίδρασης του απευθείας ΠΣΚ και η πιθανή επίτηξη. Όξινες, βασικές και ουδέτερες ενώσεις έχουν εξεταστεί για την καταλυτική τους δράση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την όξινη κατάλυση της πολυαμιδοποίησης η δράση των καταλυτών ακολουθεί το μοντέλο της πυρηνόφιλης υποκατάστασης [34-36]. Για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης αμινοξέων, η καταλυτική δράση βρέθηκε να είναι $1\% \text{H}_3\text{BO}_3 > 0.2\% \text{MgO} > 0.5\% (\text{COONH}_4)_2 > 0.5\% (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > 0.2\% \text{Na}_2\text{CO}_3 > 0.6\% \text{CH}_3\text{COOH} > 0.5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > 1\% \text{SnCl}_2$ [70]. Για τον ΠΣΚ άλατος PA 6,6 αναφέρονται ως καταλύτες οι εξής: $\text{H}_3\text{BO}_3 > (\text{COOH})_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{MgO}$ [21].

Επιπλέον έχει αποδειχθεί από την ερευνητική ομάδα του κ.Παπασπυρίδη [37] ότι η δράση των καταλυτών μπορεί να επηρεάσει και το μηχανισμό μετάπτωσης από τη στερεή κατάσταση σε φάση τήγματος των πολυαμιδικών αλάτων. Έχει αποδειχθεί, ότι η παρουσία ενός καλού καταλύτη συμβάλει στην ευκολότερη απομάκρυνση του παραγόμενου νερού, μακριά από τις αντιδρώσες περιοχές (Σχ.3.4). Συγκεκριμένα, φαίνεται να περιορίζεται η ενυδάτωση και να διευκολύνεται η διάχυση του νερού κατευθύνοντας έτσι την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά.

3.5. Βιβλιογραφία

1. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία – Πείραμα – Κατ' οίκον Εργασία), Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
2. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, Solid state polymerization, Progress in Polymer Science, accepted.
3. Κ. Παπασπυρίδης, Μελέτη της παραγωγής Nylon 12.6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1982.
4. Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 2004 Αθήνα.
5. H.R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, Chapter 15, p. 379-401
6. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey, 2009.
7. K. Ravindranath, R. Mashelkar, Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors IX, Solid state polycondensation process, J. Appl. Polym. Sci. 1990;39:1325-1345.
8. H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch, Process for the manufacture of high molecular weight polyamides, (Bayer AG), EP 410,230/91 A2 1991.
9. H.Morawetz, Polymerization in the solid state, J. Polym. Sci. 1966; Part C(12): 79-88.
10. C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation, Polymeric Materials Encyclopedia, C.R.C. Press, Inc., 1996, p.7819-7831.
11. C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation of aliphatic diamine-aliphatic diacid salts: a generalized mechanism for the effect of polycondensation water on reaction behaviour, Polymer V 2, 1982.
12. R. Srinivasan, C. Almonacil, S. Narayan, P. Desai, A. Abhiraman, Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid-state polymerization, Macromolecules 1998;31:6813-6821.

13. Papaspyrides C. Solid state polyamidation of aliphatic diamine-aliphatic diacid salts: a generalized mechanism for the effect of polycondensation water in reaction behaviour, *Polymer* 1990;31(3):490-495.
14. Papaspyrides C, Kampouris E. Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate. *Polymer* 1984;25:791-796.
15. Yamazaki T, Kaji K, Kitamaru R. Polymerization kinetics on the thermo induced solid state polycondensation of ϵ -aminocaproic acid and nylon 66 salt. *Bull. Kyoto Univ. Educ. Ser. B* 1983;63:53-63.
16. Grabar D, Hsia C. Catherine S. Morphological aspects of polymerization in the solid state. *J. Polym. Sci.: Part C* 1963;3:105-107.
17. Frayer P, Lando J. Polymerization of crystalline hexamethylenediammonium adipate. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 1969;A-1:465-483.
18. Macchi E, Morosoff N, Morawetz H. Polymerization in the crystalline state. X. Solid-state conversion of 6-aminocaproic acid to oriented nylon 6. *J. Polym. Sci: Part A-1.* 1965;6:2033-2049.
19. Papaspyrides C, Vouyiouka S, Bletsos I. New aspects on the solid state polyamidation of PA 6,6 salt. *Polymer* 2006;47:1020-1027.
20. Oya S, Tomioka M, Araki T. Studies on polyamides prepared in the solid state. Part I. Polymerisation mechanism. *Kobunshi Kagaku* 1966;23(254):415-421.
21. Khripkov E, Kharitonov V, Kudryavtsev G. Some features of the polycondensation of hexamethylene diammonum adipinate . *Khim. Volokna* 1970;6:63-65.
22. Volokhina A, Kudryavstev G, Raeva M, Bogdanov M, Kalmykova V, Mandrosova F, Okromchedidze N. Polycondensation reactions in the solid phase. V. Polycondensation of the diamine salts of terephthalic and hexahydroterephthalic acids in the solid state. *Khim. Volokna* 1964;6:30-3.
23. Silverman B, Raleigh N, Stewart L. Process for producing ultrahigh molecular weight polyamides (Monsanto Company). US Patent 3,562,206, 1971.

24. Wiloth F. Solid state preparation of polyamides (Vereinigte Glasstoff-Fabriken A.G.). US Patent 3,379,696, 1968.
25. Papaspyrides C, Vouyiouka S, Bletsos I. Preparation of polyhexamethyleneadipamide prepolymer by a low temperature process. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004;92:301-306.
26. Tynan G, Papaspyrides C, Bletsos I. Preparation of low-water-content, diamine-dicarboxylic acid monomer salts. (E.I. Du Pont de Nemours and Company). US Patent 5,941,634, 1998.
27. Papaspyrides C. Solid State Polyamidation. In: Salamone JC, ed. *The Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, Inc., 1996. p.7819-7831.
28. Kampouris E, Papaspyrides C. Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt. *Polymer* 1985;26:413-417.
29. Papaspyrides C. Solid-state polyamidation of nylon salts. *Polymer* 1988;29:114-117.
30. Zeng H, Feng L. Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt. *Gaofenzi Tongxun* 1983;5(5):321-327.
31. Volokhina A, Kudryavtsev G, Skuratov S, Bonetskaya A. The polyamidation process in the solid state. *J. Polym. Sci.* 1961;53:289-294.
32. Pilati F. Solid-state polymerization. *Comprehensive Polymer Science*. Vol.5. New York: Pergamon Press, 1989. pp. 201-216.
33. Yao K, Ray W. Modeling and analysis of new processes for polyester and nylon production. *AIChE J.* 2001;47(2):401-412.
34. Gaymans R, Schuijjer J. Polyamidation in the solid phase. In: Henderson JN, Bouton CT, eds. *Polymerization Reactors and Processes*. ACS Symp. Ser. 1979.
35. Korshak V, Frunze T. *Synthetic Heterochain Polyamides*, Jerusalem: IPST, 1964, pp.120.
36. Hiemenz P. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, New York:Marcel Dekker Inc. 1984, p.306

37. Katsikopoulos P, Papaspyrides C. Solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate. II. The influence of acid catalysts. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1994;32:451-456.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης και των προϊόντων κάθε πειραματικής σειράς περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ιξώδους διαλύματος του δείγματος, την ανάλυση ακραίων ομάδων, μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζονται μέσα μοριακά βάρη, τον καθορισμό του σημείου τήξεως (T_m) και του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) και της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) του υλικού μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), και φασματομετρικές αναλύσεις (FT-IR, XRD), ώστε να ληφθούν τα φάσματα των υλικών αυτών και να ταυτοποιηθούν με βάση χαρακτηριστικές κορυφές. Αναλυτικότερα, η κάθε μέθοδος χαρακτηρισμού παρουσιάζεται στη συνέχεια.

4.1. Ιξωδομετρική Ανάλυση

4.1.1. Γενικά για τη μέθοδο

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίηση. Προϋποθέτει όμως την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές [1].

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C [2]. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 4.1.).

Πίνακας 4.1: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [3].

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (cSt)}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα (g/ml)</p>	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες διαλύματος, η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη</p>	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \text{ (dl/g)}$ <p>Όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g/100ml διαλύτη)</p>	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln RV}{C} \text{ (dl/g)}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \text{ (dl/g)}$	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Οι προτεινόμενοι διαλύτες για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2857-70 είναι το μυρμηκικό οξύ (formic

acid HCOOH $90 \pm 0,2\%$ σε νερό) και η μέτα-κρεζόλη (m-cresol). Ένας επιπλέον προτεινόμενος διαλύτης είναι το θειϊκό οξύ [2,4].

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [3,5]:

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8VI} \quad (\text{εξίσωση 4.1})$$

όπου, t ο χρόνος εκροής του υγρού, l το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου, r η ακτίνα του τριχοειδούς, V ο όγκος του εκρέοντος υγρού, P η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς.

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$\eta = \frac{\rho g \pi r^4 t}{8VI} \quad (\text{εξίσωση 4.2})$$

Θέτοντας το κλάσμα $\frac{g\pi r^4}{8VI}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η εξίσωση 5.2 γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (\text{εξίσωση 4.3})$$

όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του υγρού (g/ml), $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/s^2) και t ο χρόνος εκροής (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η εξίσωση 4.3 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 4.1) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

$$RV = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K\rho t}{K_o\rho_o t_o} \quad (\text{εξίσωση 4.4})$$

$$\eta_{sp} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o} \quad (\text{εξίσωση 4.5})$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o C} \quad (\text{εξίσωση 4.6})$$

όπου, K, K_o οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη, ρ, ρ_o οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη, t, t_o οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα [3,4].

Στην παρούσα εργασία, κατά την επεξεργασία των χρόνων εκροής των πολυαμιδικών διαλυμάτων, υπολογίζεται το απόλυτο ιξώδες (η) διαλύτη και διαλύματος χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.3, καθώς και ο οριακός αριθμός ιξώδους (IV).

4.1.2. Εσωτερικό ιξώδες (IV)

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας ακολουθεί την πρότυπη μέθοδο ASTM D789 (1978), όπου ως διαλύτης είναι το μυρμηκικό οξύ. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων είναι 0,5 g/100 ml διαλύτη. Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες [η]. Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

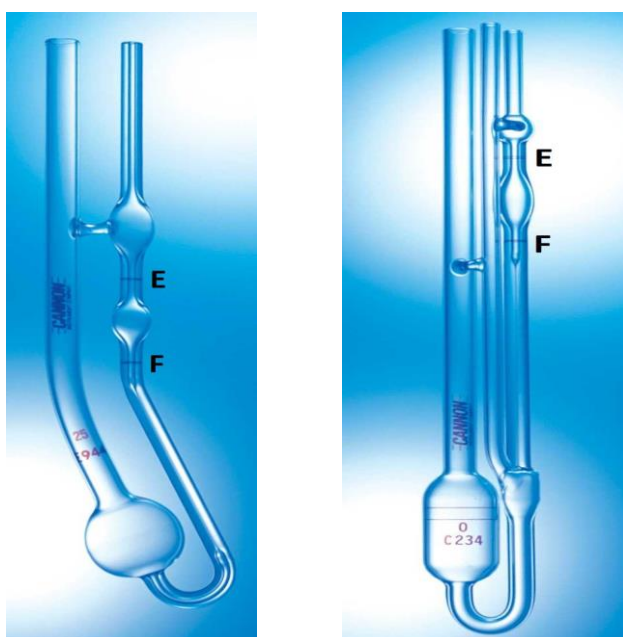
$$[\eta] = KM_v^a \quad (\text{εξίσωση 4.7})$$

όπου K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Τα K και a κυμαίνονται από 0,5 – 5*10⁻⁴ (dl/g).(g/mol)^{-a} και 0,5 – 0,8 αντίστοιχα [1]. Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 25°C για υλικά που ανακτήθηκαν από πολυμερισμό με ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης και προϊόντα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP). Αναλυτικότερα τα αντιδραστήρια και ο αναγκαίος εξοπλισμός παρουσιάζονται παρακάτω:

1. μυρμηκικό οξύ 90% για διαλύματα συγκέντρωσης 0,5 %
2. Ξηραντήρας με πεντοξείδιο φωσφόρου (sicapent P₂O₅).
3. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelohde σταθεράς K=0,002807 mm²/s² για τον προσδιορισμό ιξώδους των διαλυμάτων πολυαμιδίων σε HCOOH.
4. Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
5. Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10⁻² seconds.

Η προετοιμασία του πολυαμιδικού δείγματος περιλαμβάνει ξήρανση του στους 80°C για τέσσερις (4) ώρες (h) σε κενό 700 mbar. 0,15 g ξηραμένου δείγματος διαλύεται σε 30 ml διαλύτη HCOOH 90 % και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, το διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας 25 °C. Αφήνεται για λίγο στη θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετρείται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται το βήμα αυτό τουλάχιστον τρεις (3) φορές (Σχήμα 4.1). Η μέτρηση επαναλαμβάνεται για αποκλίσεις μεγαλύτερες από 1 %, ενώ η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για τα διαλύματα πολυαμιδίων και για τον διαλύτη [6]. Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους γίνεται με βάση την εξίσωση 4.8.

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} \quad (\text{εξίσωση 4.8})$$



(α)

(β)

Σχήμα 4.1: Ιξωδόμετρα τριχοειδούς (α) τύπου *Cannon – Fenske Routine* και (β) τύπου *Ubbelohde*.

4.2. Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Ομάδων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μια μη θερμοδυναμική μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) των πολυμερών, η οποία στηρίζεται στον προσδιορισμό του αριθμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων σε δεδομένη μάζα πολυμερούς (πχ. meq/kg). Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και υπολογίζεται έτσι ο συνολικός αριθμός μακρομορίων, που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος (εξίσωση 4.9). Επιπλέον, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυμερισμού, η ανάλυση των ακραίων ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό της μετατροπής της αντίδρασης βάσει των ελεύθερων ομάδων, που βρίσκονται σε έλλειμμα (εξίσωση 4.10).

$$\overline{M}_n = \frac{2 * 10^6}{[COOH] + [NH_2]} \quad (\text{εξίσωση 4.9})$$

$$P_t = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \quad (\text{εξίσωση 4.10})$$

όπου, $[-COOH]$ και $[-NH_2]$ οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων αντίστοιχα (meq/kg), $[C]_0$ και $[C]_t$ οι συγκεντρώσεις των ομάδων σε έλλειμμα τις χρονικές στιγμές 0 και t αντίστοιχα [1].

Η ανάλυση ακραίων ομάδων ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους και έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση άλλης μεθόδου. Ωστόσο, υπάρχουν τέσσερις βασικές προϋποθέσεις, που πρέπει να πληρούνται για την εφαρμογή της:

- ✓ Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.
- ✓ Ο αριθμός και ο τύπος των ακραίων ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.
- ✓ Άλλες δραστικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την ανάλυση, πρέπει είτε να απουσιάζουν, είτε να είναι δυνατή η διόρθωση του αποτελέσματος, λόγω της επίδρασης τους.

- ✓ *Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.*

Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσδιορισμού συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων είναι η τιτλοδότηση, η φασματοσκοπία, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου, φασματοσκοπία μάζας, καθώς και η αέρια χρωματογραφία, όπου εκτιμούνται τα προϊόντα αντίδρασης των ακραίων ομάδων. Η χρωματομετρία αποτελεί επιπλέον μια τεχνική προσδιορισμού των πολυαμιδικών αμινομάδων, οι οποίες αντιδρούν με δινιτροφθοροβενζένιο και το έγχρωμο παράγωγο του δινιτροβενζενίου ανιχνεύεται χρωματομετρικά.

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου ($-NH_2$ και $-COOH$) προσδιορίζονται κατά την τιτλοδότηση με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα. Η τιτλοδότηση των αμινομάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα πολυμερούς με διαλύτες, όπως κρεζόλη, μίγμα m-κρεζόλης και χλωροφορμίου, μίγμα φαινόλης και νερού, μίγμα φαινόλης και αιθανόλης, μίγμα φαινόλης και γλυκόλης. Για συμπολυμερή χρησιμοποιείται ως διαλύτης μεθυλική αλκοόλη, μίγμα μεθυλικής αλκοόλης με χλωροφόρμιο και βενζυλική αλκοόλη. Ο τιτλοδότης μπορεί να είναι διάλυμα π-τολουενιοσουλφονικού οξέος σε κρεζόλη, οξικού οξέος, υπερχλωρικού οξέος σε διάλυμα γλυκόλης και ισοπροπυλικής αλκοόλης.

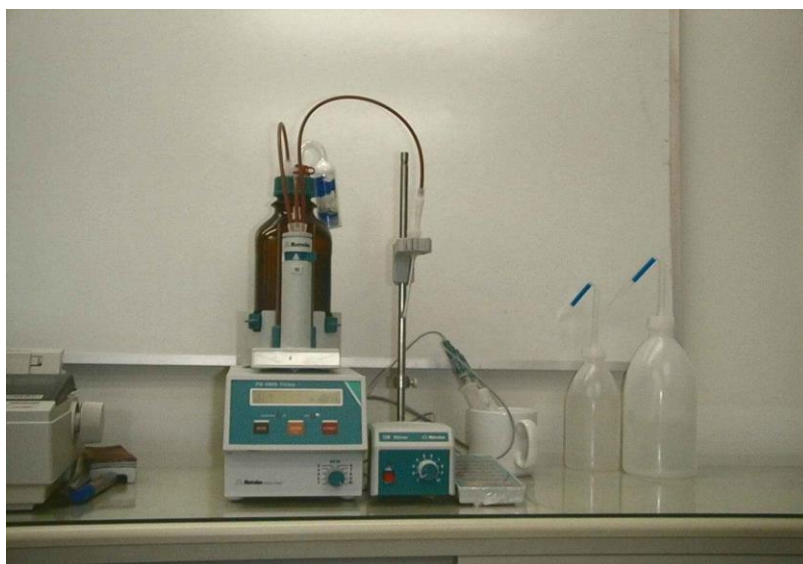
Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση π.χ. των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος ή βάσεως αντίστοιχα στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Βασική λοιπόν, προϋπόθεση είναι το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα, ώστε η τιτλοδότηση να είναι ακριβής. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης μπορεί να πραγματοποιηθεί αγωγιμομετρικά, ποτενσιομετρικά ή με την χρήση δείκτη, όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη, κόκκινη κρεζόλη, φαινολοφθαλεΐνη και μπλε θυμόλη [10].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (V_{EP}) σύμφωνα με την εξίσωση 4.11. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες, εκφράζεται σε χιλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κίλο πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent / 106 g πολυμερούς) [7].

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδοτη}} * V_{EP}}{m} \quad (\text{εξίσωση 4.11})$$

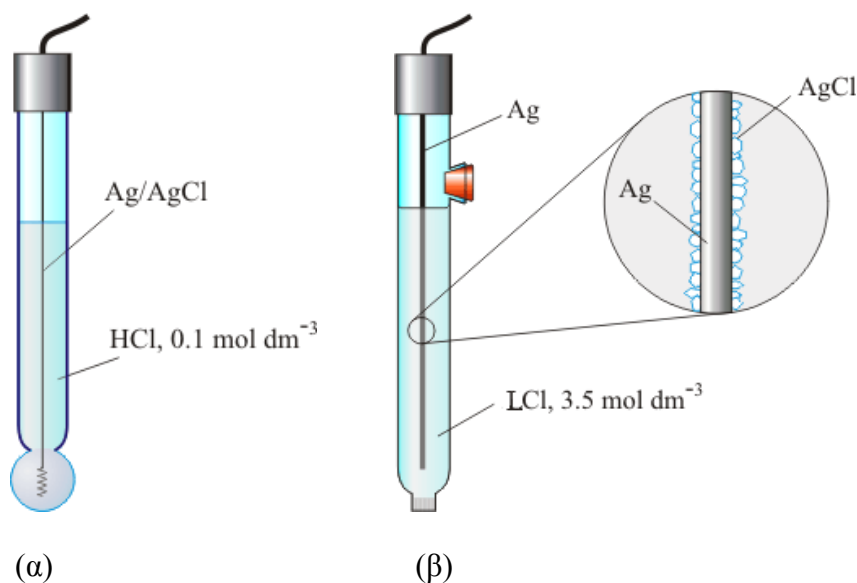
όπου, C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, $N_{\text{τιτλοδοτη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη και m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC.) (Σχήμα 4.2). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο 10 mL, ο οποίος γεμίζει και αδειάζει αυτόματα, και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



Σχήμα 4.2: Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino της Metrohm για τον αναλυτικό προσδιορισμό των ακραίων ομάδων.

Το δυναμικό στον τιτλοδότη, προσδιορίζεται από δύο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου $\text{Ag}/\text{AgCl Li}^+ \text{Cl}^-$ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (βλ. σχήμα 4.3.β.). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Μέσα στην γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^- / \text{γυαλί}$ [13].



Σχήμα 4.3: (α) Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και (β) Αργύρου (αναφοράς).

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με την χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση τιτλοδότησης ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [5].

Πιο ευαίσθητη μέτρηση είναι η διαφορική δυναμομετρική τιτλοδότηση, όπου κατασκευάζονται καμπύλες με τεταγμένη την πρώτη παράγωγο του δυναμικού. Η εντόπιση του τελικού σημείου γίνεται με τον υπολογισμό του μεγίστου της καμπύλης της πρώτης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο ($\frac{\partial E}{\partial Volume}$), και επομένως ο καθορισμός του σημείου εξουδετέρωσης (θέση μεγίστου) είναι ευκολότερος. Τέλος, η εντόπιση του τελικού σημείου, μπορεί να γίνει επίσης με το μηδενισμό της δεύτερης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο τιτλοδότησης ($\frac{\partial^2 E}{\partial^2 Volume}$) [4].

4.2.1. Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων αμινομάδων (-NH₂)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

- Μεθανόλη (MeOH), ρ = 0,79 kg/L
- Φαινόλη (C₆H₅OH), στερεό
- Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO₄) 70-72 % w/w, ρ = 1,68 kg/L.
- Διαλύτης: διάλυμα 90% φαινόλη σε 10% MeOH (w/w) (ή μενόλη)
- Μέσο τιτλοδότησης: διάλυμα HClO₄ (70-72 %) σε MeOH κανονικότητας ~ 0,025 meq/mL.
- Κρυσταλλικό οξικό οξύ (CH₃COOH)
- Άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP, KOOC-C₆H₄-COOH), στερεό.

Κανονικότητα τιτλοδότη: Για τον προσδιορισμό της κανονικότητας του διαλύματος του υπερχλωρικού οξέος (HClO₄) σε μεθανόλη (MeOH), ζυγίζονται 6 δείγματα στερεού άλατος καλίου φθαλικού οξέος (KHP potassium hydrogen phthalate, KOOC-C₆H₄-COOH) σε δοχεία ζέσεως, διαφορετικών μαζών.

Σε κάθε ποτήρι προστίθενται 75 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος (CH₃COOH) και τα διαλύματα αναδεύονται για λίγα λεπτά, μέχρι την πλήρη διάλυση του KHP. Στην συνέχεια, τιτλοδοτούνται με τον αυτόματο τιτλοδότη, όπως ακριβώς τιτλοδοτούνται και τα δείγματα των αλάτων για την εύρεση της συγκέντρωσης των αμινομάδων. Η αντίδραση, που πραγματοποιείται ανάμεσα σε άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP) και στο HClO₄ κατά την τιτλοδότηση, είναι η ακόλουθη:

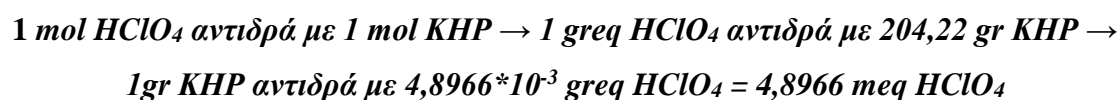


Πρόκειται για μετατροπή του άλατος οξέος (KHP) στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ (φθαλικό οξύ), με την επίδραση ενός ανόργανου ισχυρότερου οξέος, του HClO₄. Το KHP αποτελεί ασθενή βάση, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται διαλύτης το οξικό οξύ με σκοπό να προκληθεί το «φαινόμενο εξομοίωσης»: όταν μία βάση είναι πολύ ασθενής στο νερό για να τιτλοδοτηθεί, γίνεται πιο ισχυρή στο οξικό οξύ, καθώς το οξικό οξύ είναι ασθενέστερη βάση από το νερό. Το οξικό οξύ είναι και αυτός αμφιπρωτικός διαλύτης, που παρουσιάζει όμως περισσότερες ιδιότητες από το

νερό (protogenic solvent). Η ενίσχυση της βασικότητας του KHP επιτρέπει την ανίχνευση του τελικού σημείου της αντίδρασης, χωρίς μεγάλο σφάλμα.

Το υπερχλωρικό κάλιο $KClO_4$, που σχηματίζεται κατά την τιτλοδότηση, αποβάλλεται από το διάλυμα με την μορφή λεπτής άσπρης σκόνης, η οποία δημιουργεί το αντίστοιχο ίζημα [11].

Ο υπολογισμός του απαιτούμενου όγκου τιτλοδότη για το τελικό σημείο γίνεται με την εύρεση του μεγίστου της πρώτης παραγώγου του δυναμικού (E) προς τον προστιθέμενο όγκο διαλύτη. Η επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της κανονικότητας του τιτλοδότη (N), αφού πρώτα υπολογιστεί ο απαιτούμενος όγκος τιτλοδότη (V_{blank}) για το τυφλό διάλυμα, δηλαδή μόνο για τον διαλύτη (οξικό οξύ). Ο προσδιορισμός της κανονικότητας γίνεται με βάση την στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης τιτλοδότησης:



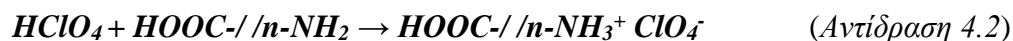
Η κανονικότητα προσδιορίζεται στη συνέχεια ως εξής:

$$N = \frac{meq HClO_4}{V_{EP}} = \frac{4,8966 \cdot W}{(V_{EP} - V_{blank})} \quad (\text{εξίσωση 4.12})$$

όπου, N: η κανονικότητα του τιτλοδότη σε meq/ml, W: η μάζα του KHP σε (g). Το V_{blank} ισούται με την τεταγμένη επί της αρχής της γραφικής παράστασης του όγκου V_{EP} ως προς τη μάζα του KHP. Ισούται, δηλαδή, με τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για διάλυμα με μηδενική συγκέντρωση-όταν τιτλοδοτείται μόνο ο διαλύτης, το κρυσταλλικό οξικό οξύ.

Μετρήσεις – Διαδικασία: Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή, είναι μίγμα φαινόλης – μεθανόλης σε αναλογία 90/10 % w/w αντίστοιχα και ονομάζεται μενόλη [4]. Πριν την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται υπό κενό ξήρανση του δείγματος (700mbar, 80 ° C, 4 hr). Συγκεκριμένα, 1 gr ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 70 ml μενόλης και αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου να διαλυθεί πλήρως.

Ακολουθεί η τιτλοδότηση, όπου πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση και σε κάθε δείγμα πραγματοποιούνται πολλαπλές επαναλήψεις:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος V_{EP} (ml) βάση της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των αμινομάδων (σε meq/Kg) υπολογίζεται ως εξής:

$$[-NH_2] = \frac{1000 \cdot N \cdot (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad (\text{εξίσωση 4.13})$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq/ml), V_{blank} ο τυφλός όγκος για το διαλύτη (μενόλη) (ml) και η m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g) [4].

4.2.2. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)

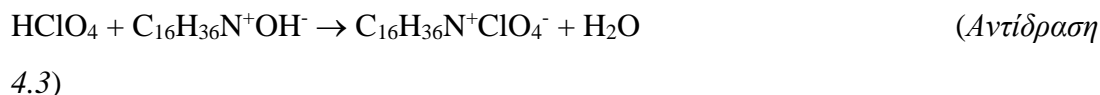
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

- Ορθο-κρεζόλη (o-cresol, C_7H_8O), $\rho = 1,04$ kg/L.
- Μεθανόλη (MeOH, CH_3OH), $\rho = 0,79$ kg/L.
- Ορθο-διχλωροβενζένιο (ODCB, $C_6H_4Cl_2$), $\rho = 1,31$ kg/L.
- Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
- Διάλυμα LiCl / MeOH, 20% w/v.
- Διαλύτης: 5:1 ορθο-κρεζόλη / 5 % (w/v) ODCB : 20 % (w/v) LiCl / MeOH.
- Δάλυμα $HClO_4$ σε MeOH κανονικότητας $\sim 0,025$ meq/mL
- Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH, $C_{16}H_{37}NO$) σε MeOH κανονικότητας 1N
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C_7H_8OH), $\rho = 1,05$ kg/L
- Μέσο τιτλοδότησης: TBAH σε BeOH κανονικότητας $\sim 0,05$ meq/mL
- Βενζοϊκό οξύ ($C_7H_6O_2$), στερεό.

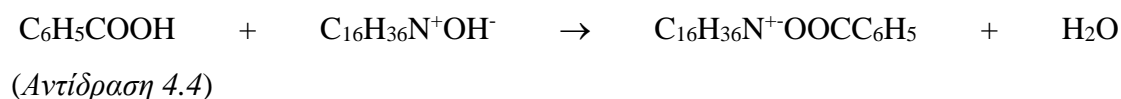
Κανονικότητα τιτλοδότη: Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με την χρήση διαλύματος TBAH σε βενζυλική αλκοόλη (μέσο τιτλοδότησης). Πειραματικά, η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης προκύπτει από τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων ξηραμένου βενζοϊκού οξέος (3h, 400 mbar, 60°C) διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη. Πριν την τιτλοδότηση, σε κάθε διάλυμα προστίθενται 30 mL

LiCl/MeOH και ποσότητα HClO₄ για να φθάσει το δυναμικό στα 420 mV. Ακολούθως γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζονται δυο ισοδύναμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά εμφάνισης στις δυο αντιδράσεις εξουδετέρωσης [14]:

1ο Ισοδύναμο σημείο:



2ο Ισοδύναμο σημείο:



Η κανονικότητα (σε meq/mL) υπολογίζεται με βάση την εξίσωση 4.14 και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της επίδρασης της υγρασίας και του CO₂ στον τιτλοδότη.

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad (\text{εξίσωση 4.14})$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/mL), w η μάζα του διαλυμένου βενζοϊκού οξέος (g), V_{EP1} ο όγκος του τιτλοδότη στο 1ο ισοδύναμο σημείο (mL), V_{EP2} ο όγκος του τιτλοδότη στο 2ο ισοδύναμο σημείο (mL) και V_{blank} ο τυφλός όγκος για τη βενζυλική αλκοόλη (mL).

Μετρήσεις – Διαδικασία: Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα ορθο-κρεζόλης με ορθο-διχλωροβενζένιο και διάλυμα LiCl/MeOH. Προσδιορίζεται το τυφλό του διαλύτη με τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων πολυαμιδίου (0,5, 1 και 1,5 g). Καταστρώνεται διάγραμμα με τον όγκο του τιτλοδότη που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο ως προς τη μάζα της διαλυμένης ουσίας. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank}, mL) που οφείλεται στην οξύτητα του διαλύτη [14].

Κατά την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται ξήρανση του δείγματος (80 °C, 4 ώρες, υπό κενό) και στη συνέχεια 1 g ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 70 ml διαλύτη και αναδεύεται όλη νύχτα. Στη συνέχεια, προστίθενται 30 mL διαλύματος LiCl/MeOH (20%) και κατάλληλη ποσότητα HClO₄, η οποία προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση των αμινομάδων (εξίσωση 5.15). Η προσθήκη του HClO₄ επιτρέπει την μετατροπή των ανιόντων –COO⁻ σε αδιάστατα μόρια (–

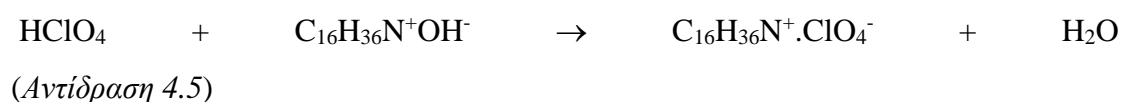
COOH), ώστε αυτά στη συνέχεια να είναι δυνατόν να αντιδράσουν κατά την τιτλοδότηση.

$$V_{HClO_4} = \frac{[NH_2] * w}{1000 * N_{HClO_4}} * 1,15 \quad (\text{εξίσωση 4.15})$$

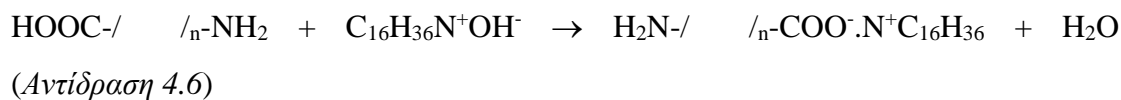
όπου, $[NH_2]$ είναι η συγκέντρωση των αμινομάδων (meq/kg), w η ποσότητα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g) και N_{HClO_4} η κανονικότητα του διαλύματος $HClO_4$.

Όταν το δυναμικό του διαλύματος φθάσει την τιμή των 420 mV, ξεκινάει η τιτλοδότηση. Προκύπτουν δύο ισοδύναμοι όγκοι (EP₁ και EP₂): το 1ο ισοδύναμο σημείο οφείλεται στην αντίδραση της περίσσειας του προστιθέμενου $HClO_4$ (Αντίδραση 4.5), ενώ το 2ο σημείο στην αντίδραση των $-COOH$ (Αντίδραση 4.6). Σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα πραγματοποιούνται δύο (2) έως τρεις (3) επαναλήψεις.

1ο Ισοδύναμο Σημείο:



2ο Ισοδύναμο Σημείο:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος $V_2 - V_1$ (mL), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των αμινομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής :

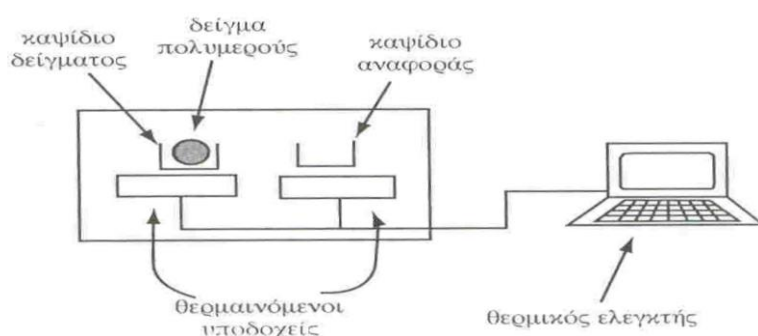
$$[COOH] = \frac{1000 * N * (V_2 - V_1 - V_{blank})}{m} \quad (\text{εξίσωση 4.16})$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/mL), w η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g), V_1 ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 1ο ισοδύναμο σημείο (mL), V_2 ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 2ο ισοδύναμο σημείο (mL) και V_{blank} ο τυφλός όγκος για τον διαλύτη (mL).

4.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπρόσθετα, μας επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα.

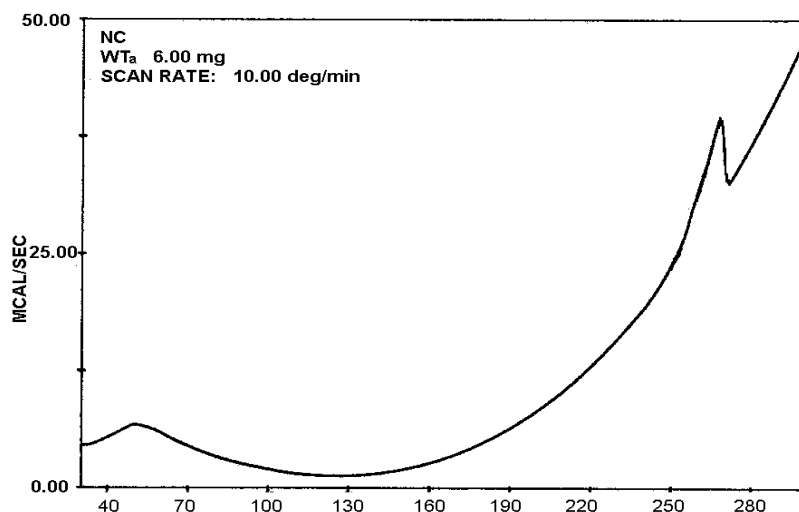
Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Σχημα 4.5): το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοζυγών.



Σχήμα 4.4. Απλοποιημένη διάταξη DSC.

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ό,τι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από

αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα (Σχήμα 4.5), όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [4,5] .



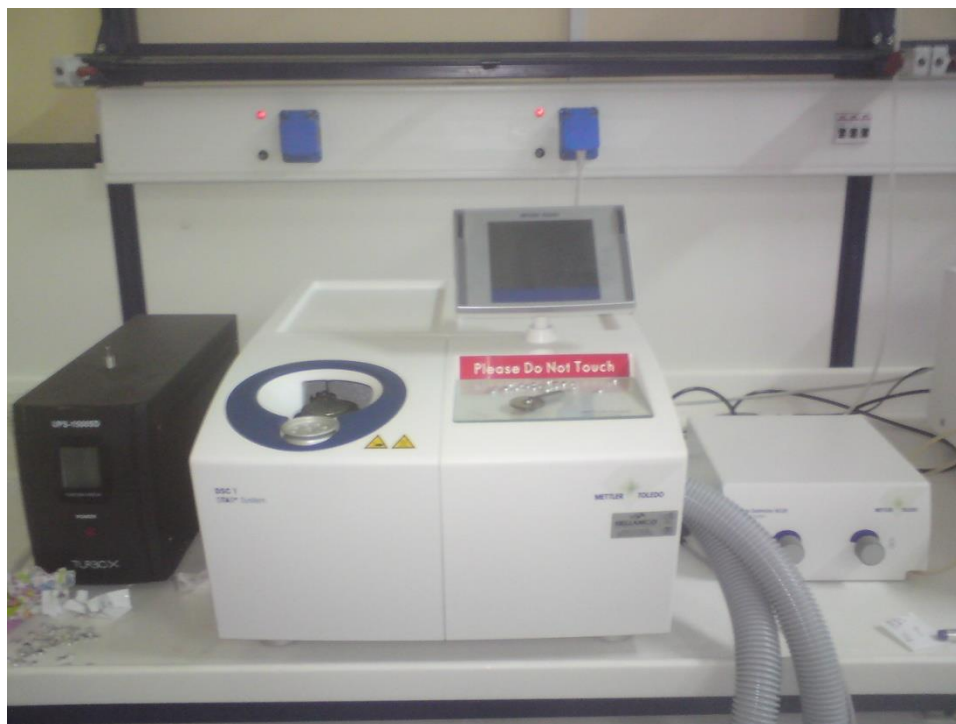
Σχήμα 4.5. Τυπικό θερμογράφημα DSC του PA 6.6.

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση [4]:

$$x_c = \frac{\Delta H_{polymer}}{\Delta H_f} * 100\% \quad (\text{εξίσωση 4.17})$$

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τα προϊόντα του αρχικού πολυμερισμού. Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το μοντέλο Perkin-Elmer 4 (Σχήμα 4.6). Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 300 °C σε φέρον άζωτο με ρυθμούς θέρμανσης 10 και 20°C/min και ρυθμό ψύξης 320 °C/min, ενώ το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-8 mg. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης στα πολυαμίδια η τιμή ΔH που πρέκυπτε διαιρούσαν με το ποσοστό του οργανικού μέρους που περιλαμβάνονταν στο μετρούμενο δείγμα (0,99), ενώ για

τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας στα πολυαμιδικά δείγματα μέσω της εξίσωσης 4.18, η τιμή ΔH_f για το PA 6.6 βρέθηκε βιβλιογραφικά ίση με 50,45 cal/g.



Σχήμα 4.6. Συσκευή DSC 1 της Mettler Toledo.

4.4. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το TG όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance).

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία

και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (data handling) [40]. Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι:

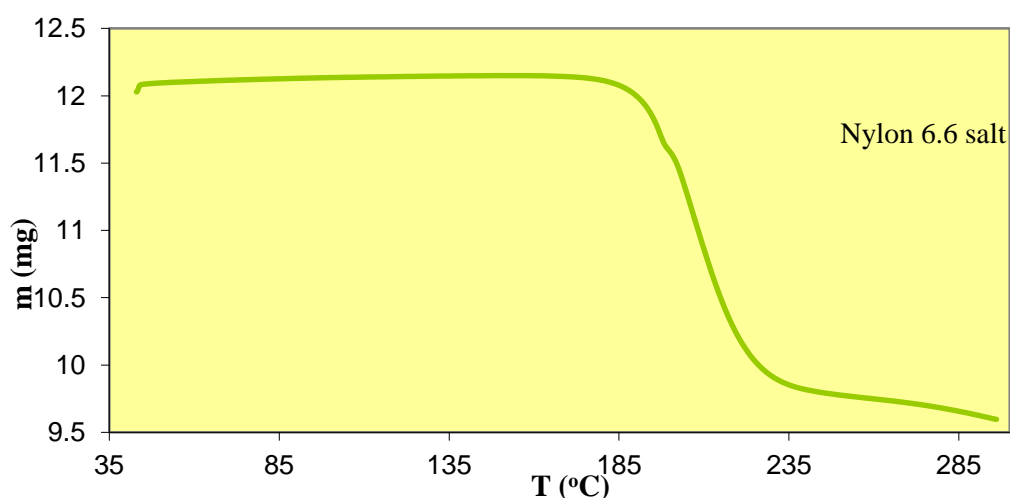
✓ Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

1. Προσδιορίζεται το σημείο μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
2. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.

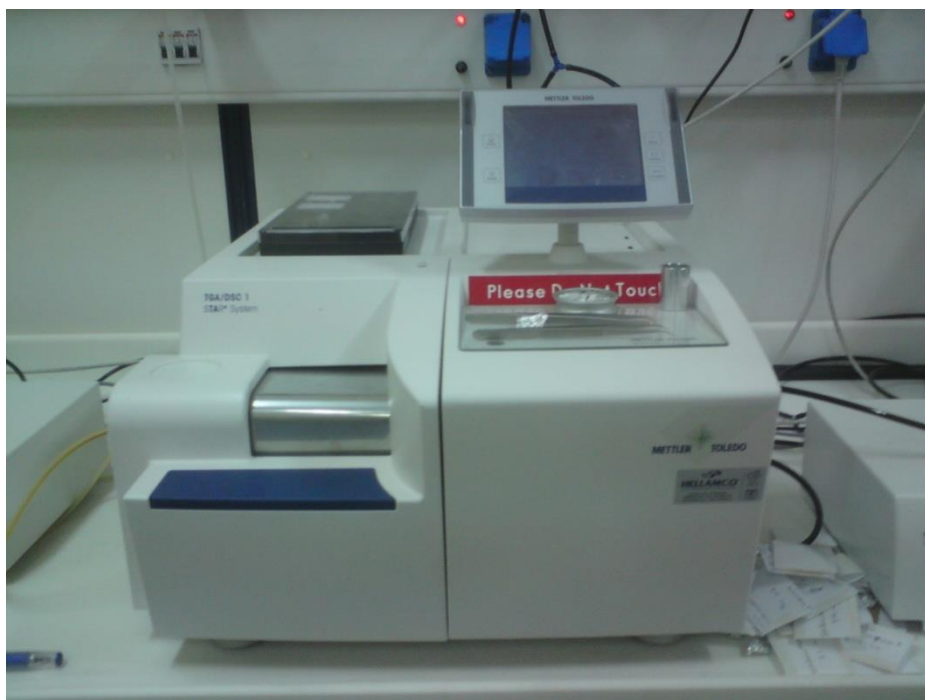
3. Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στη καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
4. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.

Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης.

- ✓ Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους. Η μέθοδος υπολογισμού της απώλειας βάρους περιγράφεται στις αντίστοιχες ASTM και ISO προδιαγραφές. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG.



Σχήμα 4.7. Χαρακτηριστικό γράφημα TGA άλατος πολυαμιδίου 6.6.



Σχήμα 4.8. Συσκευή TGA/DSC HT 1 της Mettler Toledo.

4.5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η υπέρυθη ακτινοβολία (Infrared – IR) ανακαλύφθηκε από τον Sir William Herschel στα 1800. Ερευνούσε την ενέργεια που συνδέεται με τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος. Το ηλιακό φως εστιαζόταν σε ένα πρίσμα, για να παραχθεί το ευρέως γνωστό ορατό φάσμα. Στη συνέχεια, ένα θερμόμετρο μετακινούνταν αργά κατά μήκος του ορατού φάσματος από το ιώδες ως το ερυθρό φως και η θερμοκρασία που έδειχνε καθώς διέσχιζε το φάσμα καταγράφονταν. Καθώς ο Herschel μετρούσε τις διαφορετικές θερμοκρασίες του φάσματος, παρατήρησε ότι όλα τα χρώματα είχαν θερμοκρασίες υψηλότερες από ένα θερμόμετρο-μάρτυρα κι ότι οι θερμοκρασίες αυξάνονταν όταν μετακινούσε το θερμόμετρο από το ιώδες προς το ερυθρό φως του φάσματος. Αφού κατέγραψε το γεγονός, αποφάσισε να μετρήσει τη θερμοκρασία ακριβώς χαμηλότερα από την ερυθρή περιοχή του φάσματος, σε μια περιοχή όπου δεν φαινόταν να υπάρχει ηλιακό φως και ανακάλυψε ότι αυτή η περιοχή είχε την υψηλότερη θερμοκρασία από όλες τις προηγούμενες. Την περιοχή αυτή την ονόμασε “*calorific rays*” και βρήκε ότι αυτές μπορούσαν να ανακλαστούν (reflected), να διαθλαστούν (refracted), να

απορροφηθούν (absorbed) και να μεταδοθούν (transmitted) διαμέσου των υλικών, όπως ακριβώς και το ορατό φως. Από αυτά τα ευρήματα, ο Herschel ορθά συμπέρανε ότι θα πρέπει να υπάρχει και φως μη ορατό από το ανθρώπινο μάτι, πέρα (χαμηλότερα) από την ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτές οι “*calorific rays*” αργότερα μετονομάστηκαν σε υπέρυθρο φως.

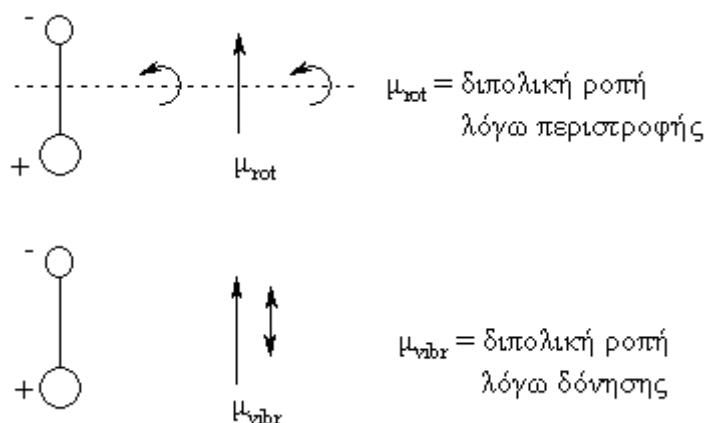
Τα πειράματα με το υπέρυθρο φως συνεχίστηκαν και οδήγησαν στην κατασκευή του πρώτου φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου το 1835. Έτσι η υπέρυθρη φασματοσκοπία διαδόθηκε και καθιερώθηκε ως σημαντικό εργαλείο στο χημικό χαρακτηρισμό ενώσεων κατά τις δεκαετίες μεταξύ 1850 και 1900, μέσω των πρωτοποριακών εργασιών των Coblentz και Angstrom. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος εκτείνεται από το τέλος της ορατής περιοχής έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8 έως 300 μm , διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- i. το εγγύς IR (800 nm έως 2,5 μm)
- ii. το μέσο IR (2,5 μm έως 50 μm)
- iii. το άπω IR (50 μm έως 300 μm).

Για τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιείται συνήθως η περιοχή του φάσματος με μήκος κύματος από 2 μέχρι 50 μm , δηλαδή εκείνη η περιοχή που αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4000 μέχρι 200 cm^{-1} και επομένως ανήκουν στο μέσο IR. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στην δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους .

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR – active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα, π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας.

Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.



Σχήμα 4.9. Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής (μ_{rot}) και δόνησης (μ_{vibr}).

Επίσης για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα επιβάλλει το μόριο να μην είναι συμμετρικό. Έτσι διατομικά ομοατομικά μόρια, όπως είναι το H_2 , N_2 κ.λ.π. δεν δίνουν υπέρυθρο φάσμα (IR – inactive). Η πολλαπλότητα των δονήσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα παράγει το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου, το οποίο αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει ως δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) της ένωσης και της διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών ομάδων της.

Στη φασματοσκοπία ένα υλικό ακτινοβολείται με φως και μετράται η ποσότητα φωτός που απορροφήθηκε συναρτήσει της ενέργειας του φωτός. Η ποσότητα φωτός που απορροφήθηκε εκφράζεται με την διαπερατότητα T , η οποία είναι ίση με το λόγο της έντασης της εξερχόμενης από το υλικό ακτινοβολίας (I) προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Κυρίως χρησιμοποιείται η επί τοις εκατό διαπερατότητα (% T). Αρκετά συχνά, και κυρίως στην υπεριώδη φασματοσκοπία, χρησιμοποιείται η απορρόφηση ή απορροφητικότητα, A , η οποία ορίζεται ως ο δεκαδικός λογάριθμος του λόγου I_0 / I :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

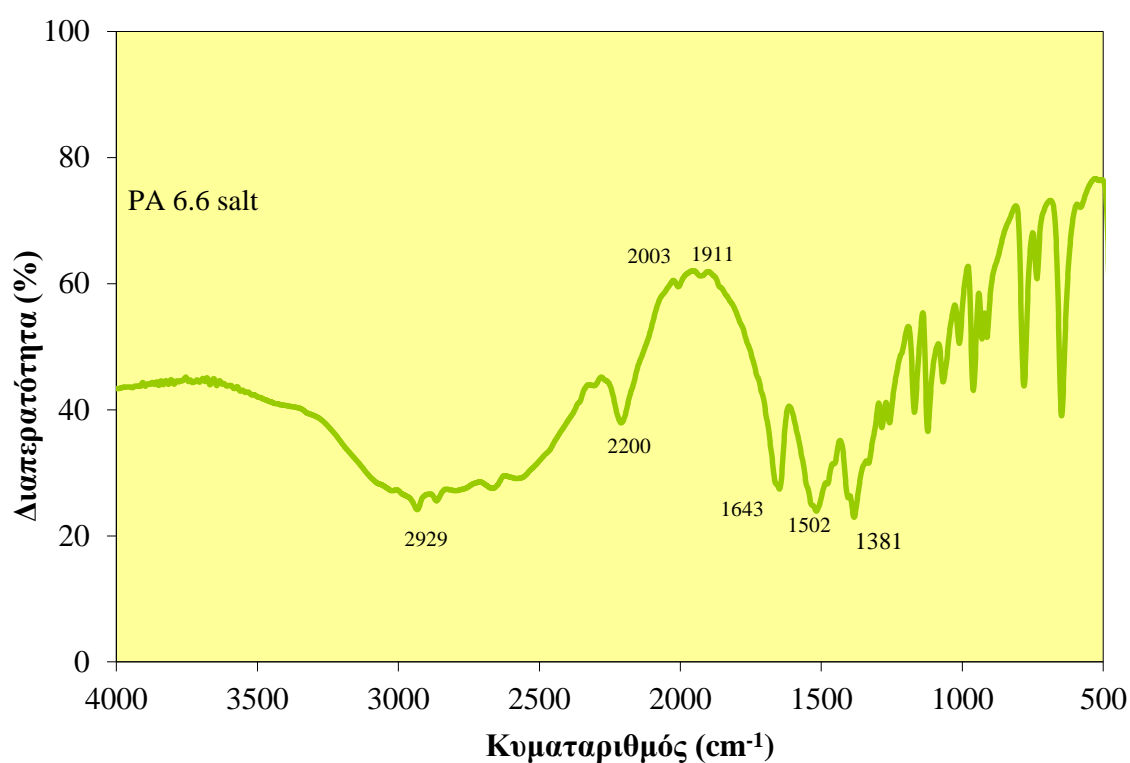
Η απορροφητικότητα ονομάζεται και οπτική πυκνότητα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται η απορροφητικότητα είναι επειδή το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωση του προς μελέτη δείγματος:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

όπου : ε = συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας ($M^{-1}cm^{-1}$).

l = μήκος διαδρομής (cm) της φωτεινής ακτίνας, που συμπίπτει με το μήκος της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα.

c = συγκέντρωση του δείγματος.



Σχήμα 4.10. Ενδεικτικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας του παρασκευασθέντος άλατος πολυαμιδίου 6,6.

4.6. Βιβλιογραφία

1. Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2007, σελ. 44 - 47.
2. ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers.
3. R. Brown, Handbook of plastics test methods, London: Georger Godwin Ltd., 1981, σελ:85 – 99.
4. Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, σελ. 160-174.
5. R. Young, P. Lovell, Introduction to Polymers, London: Chapman & Hall ed. 1991, σελ.176-178, 195-200,267.
6. P. Turner, P. Simon, Nylon flake and yarn relative viscosity, Cannon-Fenske visometers, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996.
7. G. Brauer, Chemical analysis, In:Encyclopedia of polymer science and technology, Vol.3, σελ. 653-657.
8. J. Walz, G. Taylor, Determination of the molecular weight of nylon, Anal. Chem, 1947;19:448.
9. A. Jenkins, Polymer science: A materials science handbook, New York: Elsevier 1972, Vol.1,σελ. 149-153.
10. V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 326-333.
11. I. Kolthoff, E. Sandell, E. Meehan, S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, New York: The Macmillan Company, 4th ed. 1969, σελ. 94-99, 708-714, 762, 940-950, 1046-1047.
12. Determination of amine end groups in polyamides by automatic potentiometric titration, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996.

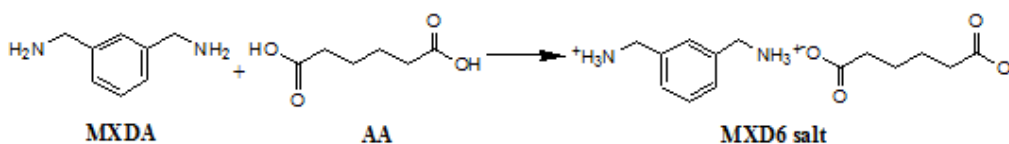
13. Θ.Ν. Σκουλικίδης, Φυσικοχημεία ΙΙΙβ, ΙΙ. Αριστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών, Ι. Ενεργειακή αριστοποίηση, Β. Θεωρητική ηλεκτροχημεία, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα 1984, σελ. 239-244.
14. Determination of carboxyl end groups in polyamides by automatic potentiometric titration, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

5.1. Πειραματική διαδικασία παρασκευής ημιαρωματικού άλατος MXD6.

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων πραγματοποιήθηκε μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης υδατικών διαλυμάτων αλειφατικών διοξέων και αρωματικών διαμινών (Σχ. 5.1.), όπου εξασφαλίζεται η απαραίτητη στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ομάδων και η καθαρότητα του προϊόντος. Μετά το πέρας της αντίδρασης και την καταβύθιση του άλατος, ακολουθεί διήθηση υπό κενό και ξήρανση στους 50 °C υπό κενό για 4 ώρες για την ανάκτηση του.



Σχήμα 5.1: Αντιδράση σύνθεσης ημιαρωματικού πολυαμιδικού αλάτος MXD6 salt.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- ✓ Μετα-ξυλενοδιαμίνη (MXDA) της Sigma-Aldrich.
- ✓ Αδιπικό οξύ (AA) της Merck Germany.
- ✓ Απιονισμένο νερό H₂O
- ✓ Απόλυτη αιθανόλη (abs EtOH) της Merck Germany.

Για την επίτευξη και τη διατήρηση απόλυτης στοιχειομετρικής αναλογίας των μονομερών, επιχειρήθηκε παρασκευή του αντίστοιχου άλατος μέσω της τεχνικής διαλύματος. Η παρασκευή πραγματοποιήθηκε με ανάμιξη των μονομερών σε υδατικό διάλυμα. Ο σχηματισμός του άλατος επιβεβαιώθηκε μέσω της πλήρους απορρόφησης

των μονομερών από το υδατικό περιβάλλον και τη δημιουργία διαυγούς καθαρού διαλύματος. Εν συνεχεία η καταβύθιση του άλατος πραγματοποιείται με προσθήκη μη-διαλύτη (απόλυτης αιθανόλης, abs. EtOH) σε ογκομετρική αναλογία 1:1. Έτσι, σε σχέση με την απευθείας καταβύθιση σε διάλυμα EtOH από αιθανολικά διαλύματα μονομερών, με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται εγκλωβισμός οξέος που δεν έχει αντιδράσει στο άλας, όπως επίσης και καλύτερη κοκκομετρία άλατος σε σχέση με την απευθείας παρασκευή σε EtOH, εφόσον η EtOH αποτελεί ισχυρό μη διαλύτη και προκαλεί μαζικότερη καταβύθιση και γρήγορη δημιουργία κρυστάλλων.

Για τη σύνθεση του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος MXD6 αρχικά υπολογίστηκε η διαλυτότητα έτοιμου άλατος MXD6 στο νερό, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο υπολογισμός του νερού που χρειάζεται για να καταβυθιστεί το άλας. Υπολογίστηκε ότι για την διάλυση 5 g άλατος χρειάστηκαν 22,5 ml νερού. Έτσι, αρχικά ζυγίζονται 73,1 g (0,5 mol) αδιπικού οξέος (AA) στα οποία προσθέτουμε 500 ml απιονισμένου νερού σε σφαιρική φιάλη (δεδομένου ότι για την πλήρη διάλυση θα χρειαζόνταν κατά αντιστοιχία 625 mL νερού). Στο διάλυμα κατόπιν προστέθηκαν 66 mL μετα-ξυλενοδιαμίνης και ακολούθησε η τοποθέτησή του σε περιστροφικό εξατμιστήρα, όπου με ανάδευση και προσθήκη θερμοκρασίας 50°C επιτεύχθηκε η διαύγαση του διαλύματος και άρα η αντίδραση εξουδετέρωσης και ο σχηματισμός δομής άλατος. Για την καταβύθιση του άλατος, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, ωστόσο προφανώς λόγω της υψηλής διαλυτότητας του άλατος MXD6 στο νερό δεν επιτεύχθηκε η καταβύθιση. Προς τούτο, χρησιμοποιήθηκε ισόποση ποσότητα EtOH και κατέστην εφικτή η καταβύθιση του άλατος. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό και το διήθημα που παρελήφθη αφέθηκε για ξήρανση σε συνθήκες 50°C και 400 mbar για 4 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία και τυχόν εγκλεισμός EtOH. Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το καθαρό άλας του ημιαρωματικού πολυαμιδίου MXD6, έτοιμο για περαιτέρω αναλύσεις και πολυμερισμό.

5.2 Χαρακτηρισμός ημιαρωματιών πολυαμιδικών αλάτων

Τα παραληφθέντα ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα αναλύθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν με τις εξής μεθόδους:

1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης
2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC, TGA)
3. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων αμινομάδων
4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

5.2.1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης

Η σταθμική απόδοση του παρασκευασθέντος ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος υπολογίστηκε 93%, καθ' ότι λάβαμε 130 g άλατος, έναντι της θεωρητικής ποσότητας των 140 g.

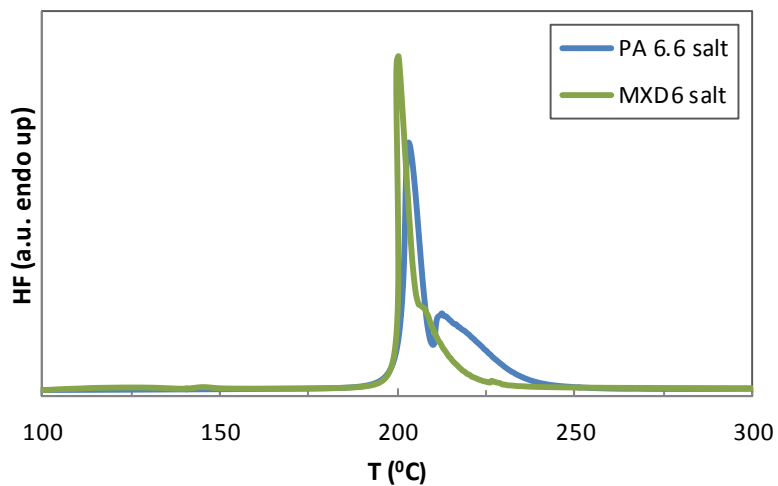
5.2.2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων

Για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του παρασκευασθέντος ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Μέσω των γραφημάτων των DSC που πραγματοποιήθηκαν μπορούμε να υπολογίσουμε το σημείο τήξης (T_m) και την ενθαλπία τήξης (ΔH_m) του παραγόμενου πολυαμιδικού άλατος. Επίσης, έγιναν πειραματικές μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), ώστε να υπολογιστεί και η θερμοκρασία αποικοδόμησης του άλατος (T_d). Όλες οι παραπάνω ιδιότητες παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 5.1.

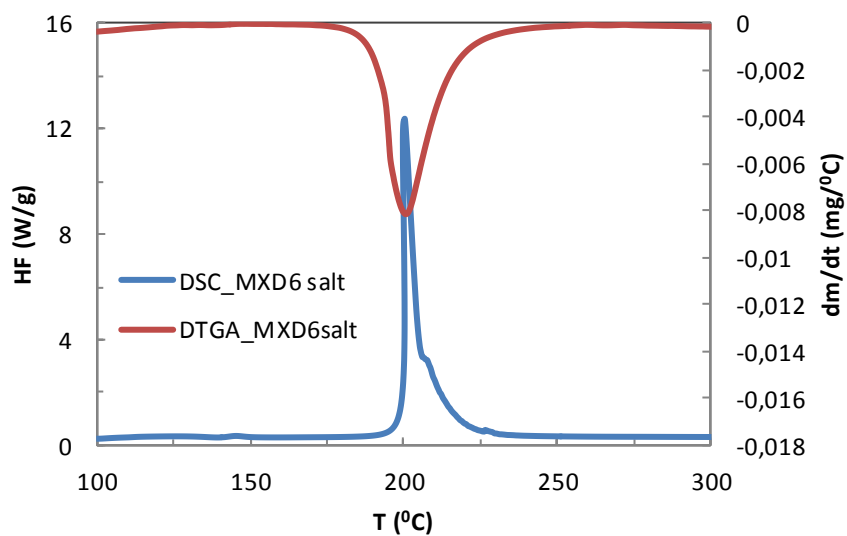
Πίνακας 5.1: Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδικών αλάτων.

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΑΤΩΝ				
Πολυαμιδικά άλατα	DSC		TGA	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
Αλάτι PA 6.6	203.3	592.29	220.57	6.16
Αλάτι MXD6	200.4	443.27	200.87	19.83

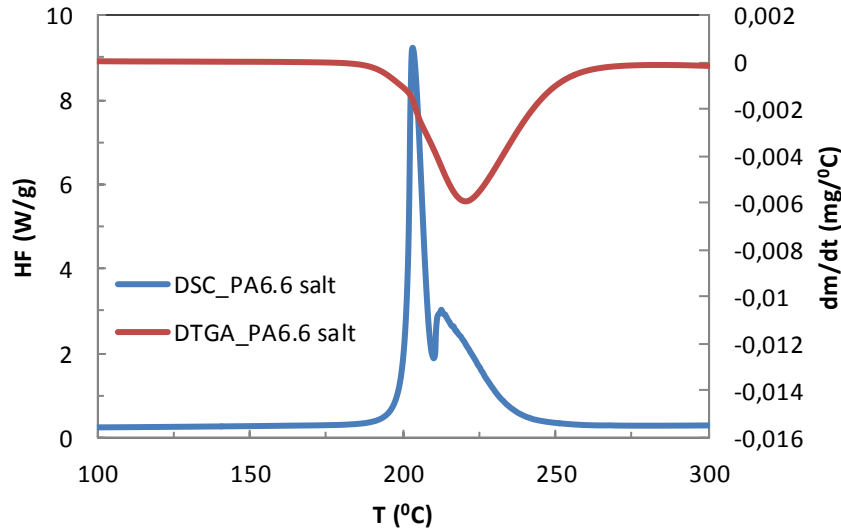
Στο σχήμα 5.2 φαίνονται τα συγκεντρωτικά γραφήματα των DSC που πραγματοποιήθηκαν για τα πολυαμιδικά άλατα PA 6.6 και MXD6. Αυτά αποκάλυψαν ενδόθερμη κορυφή για το άλας 6.6 στους 203.3 °C και για το άλας MXD6 στους 200.4 °C περίπου. Παρατηρείται επομένως όμοια συμπεριφορά όσον αφορά τα σημεία τήξης T_m των 6.6 και MXD6 (200⁰ C), όμως η μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας νερού πολυσυμπύκνωσης παρατηρείται 20⁰C πιο ψηλά για το 6.6. Αυτό δείχνει μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά η οποία είναι εγγενές χαρακτηριστικό του άλατος, επομένως αναμένεται να επιδείξουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά στον μετέπειτα απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Για το 6.6 παρατηρείται στο διάγραμμα DSC αρχικά μία οξεία κορυφή η οποία πιθανόν οφείλεται στην τήξη του κρυστάλλου του άλατος και κατόπιν μία δευτερεύουσα πιο αμβλεία κορυφή η οποία οφείλεται πιθανόν στην εξάτμιση νερού πολυσυμπύκνωσης. Αντίθετα, στο MXD6 έχουμε μία κορυφή και ενδεχομένως έχουμε επικαλυπτόμενα φαινόμενα. Έτσι, υποψιαζόμαστε ότι στην περίπτωση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του MXD6 ενδέχεται να καθίσταται ευχερής ο πολυμερισμός σε πραγματικά στερεά κατάσταση αποφεύγοντας την μετάπτωση σε φάση τήγματος λόγω SMT, ενώ στον πολυμερισμό του 6.6, λόγω του ότι προηγείται η τήξη του κρυστάλλου της πολυσυμπύκνωσης έχουμε αναπόφευκτα μετάπτωση σε τήγμα (SMT). Αυτή η παρατήρηση γίνεται καλύτερα αντιληπτή παρατηρώντας τα σχήματα 5.3 και 5.4, όπου η κορυφή που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας στο μεν άλας MXD6 ταυτίζεται με την ενδόθερμη κορυφή τήξης του άλατος, στο δε άλας 6.6 η κορυφή που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας ταυτίζεται με τη δεύτερη κορυφή του DSC, η οποία αντιστοιχεί στην παραγωγή νερού (πολυσυμπύκνωση).



Σχήμα 5.2: Συγκεντρωτικό θερμογράφημα DSC του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος MXD6 και του αλειφατικού άλατος 6.6.



Σχήμα 5.3: DTGA και DSC γραφήματα του άλατος MXD6.



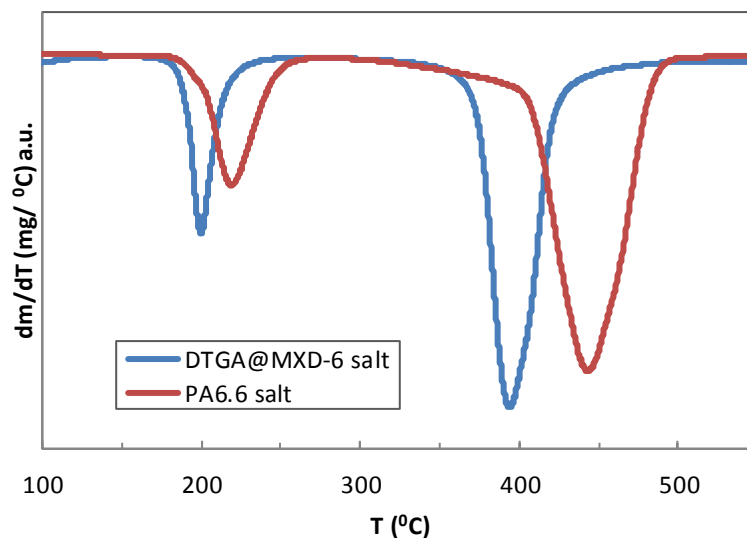
Σχήμα 5.4: DTGA και DSC γραφήματα του άλατος 6.6.

Από τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) αντλούνται πληροφορίες σχετικά με την θερμική σταθερότητα των παρασκευασθέντων αλάτων και υπολογίζεται η θερμοκρασία αποικοδόμησής τους. Επίσης υπολογίζοντας την πρώτη παράγωγο του γραφήματος TGA, προκύπτει το DTGA γράφημα από το οποίο φαίνεται ακριβέστερα ο ρυθμός μεταβολής μάζας του δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα:

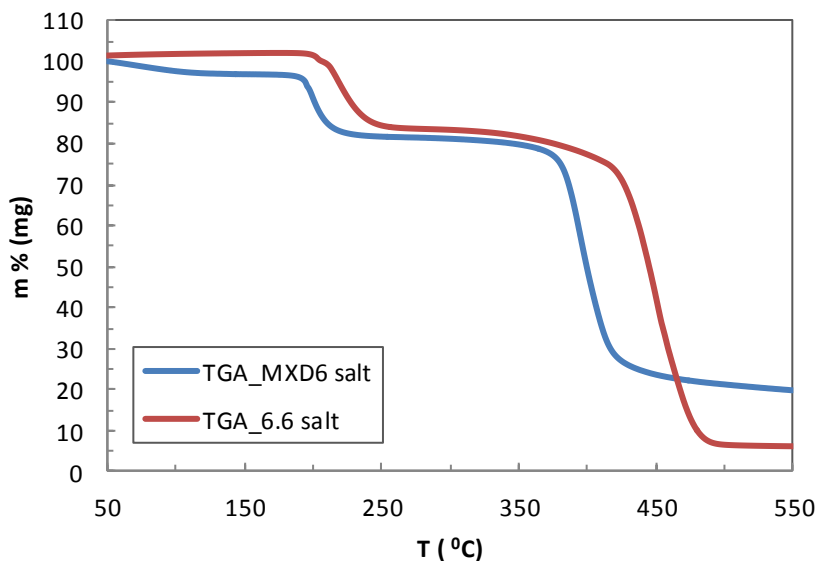
- ✓ Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.5) φαίνονται τα DTGA γραφήματα του εμπορικού άλατος 6.6 και του ημιαρωματικού άλατος MXD6. Για το άλας 6.6 διακρίνονται δύο περιοχές απώλειας μάζας. Στην πρώτη περιοχή (~220 °C) παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός απώλειας νερού και συνεπώς η κατάρρευση της δομής του άλατος (T_d), προς σχηματισμό του αντίστοιχου πολυμερούς, ενώ στη δεύτερη περιοχή (~ 450 °C) φαίνεται το σημείο θερμικής αποδόμησης του πολυμερούς. Η ομαλή χάραξη της καμπύλης υποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο αλάτι έχει πολύ καλή θερμική σταθερότητα και ομοιογένεια.
- ✓ Το αλάτι MXD6 εμφανίζει δύο περιοχές απώλειας μάζας (Σχήμα 5.6) κατά την θέρμανσή του. Η πρώτη βρίσκεται στη θερμοκρασία ~ 200.77 °C και αντιστοιχεί στην τήξη του άλατος και ταυτόχρονα στο μέγιστο ρυθμό απώλειας νερού και συνεπώς στην κατάρρευση της δομής του άλατος (T_d), προς σχηματισμό του αντίστοιχου πολυμερούς. Η δεύτερη περιοχή βρίσκεται

περίπου στους 396 °C και οφείλεται στην αποικοδόμηση του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου. Η ομαλή χάραξη της καμπύλης υποδηλώνει την αρκετά σταθερή θερμική συμπεριφορά του εν λόγω άλατος.

Τέλος, στα σχήματα 5.5 και 5.6 παρατίθενται συγκεντρωτικά για συγκριτικούς λόγους τα φάσματα DTGA και TGA των αλάτων (6.6, MXD6), όπου φαίνεται η σχέση της θερμικής τους σταθερότητας. Παρατηρείται ότι το ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας MXD6 παρουσιάζει μικρότερη απώλεια μάζας (μεγαλύτερο υπόλειμμα) σε σύγκριση με το εμπορικό άλας 6.6, σε πολύ στενό θερμοκρασιακό εύρος, κοντά στα σημεία τήξεως τους, γεγονός που οφείλεται στο υψηλότερο ανθρακικό περιεχόμενο του MXD6 έναντι του 6.6, το οποίο είναι μη αποδομήσιμο. Επίσης, το γεγονός ότι ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας του άλατος 6.6 παρατηρείται σε θερμοκρασία 20 °C μεγαλύτερη από το σημείο τήξεως του, αποδεικνύει τη θερμική του σταθερότητα και τη δυνατότητα πολυμερισμού του μέσω της τεχνικής τήγματος. Σε αντίθεση, η δομή του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος καταρρέει σε θερμοκρασίες σχεδόν ταυτόσημες με το σημείο τήξεως του, συνεπώς ο πολυμερισμός του με τεχνική SSP ευνοείται έναντι της τεχνικής τήγματος.



Σχήμα 5.5: DTGA γράφημα των πολυαμιδικών αλάτων MXD6 και 6.6 .



Σχήμα 5.6: Συγκεντρωτικό TGA γράφημα των πολυαμιδικών αλάτων 6.6, MXD6.

5.2.3. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων

Οι ελεύθερες αμινομάδες και καρβοξυλομάδες του παρασκευασθέντος πολυαμιδικού άλατος μετρήθηκαν πειραματικά με τη χρήση του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη της εταιρείας Metrohm του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών [3]. Η εξαγωγή των αποτελεσμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ανάλυσης ακραίων ομάδων που περιγράφεται στην παράγραφο 4.2 και τις αντίστοιχες εξισώσεις.

Το ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας που παρασκευάστηκε παρουσιάζει πολύ μικρή απόκλιση (1 – 5 %) από τις θεωρητικές ακραίες ομάδες. Ενδεχομένως αυτή η απόκλιση από τη θεωρητική τιμή (350 meq/kg) οφείλεται σε υγρασία που περιέχει το άλατι. Αυτές υπολογίζονται από την παρακάτω εμπειρική εξίσωση, όπου $MW_{\text{adipic acid}}$ και MW_{diamine} είναι τα μοριακά βάρη του αδιπικού οξέος και της μεταξυλενοδιαμίνης αντίστοιχα. Επομένως, το άλας που παρασκευάστηκε φαίνεται να είναι ισορροπημένη δομή. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε συγκρίνοντας τις τιμές D ($[-\text{COOH}] - [-\text{NH}_2]$) των αλάτων όπου παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στον αριθμό των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων. Όλα αυτά τα στοιχεία παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 5.2.

$$[-\text{NH}_2]_{\text{th}} = [-\text{COOH}]_{\text{th}} = 2 \cdot 10^6 / (\text{MW}_{\text{adipic acid}} + \text{MW}_{\text{diamine}}) \quad (\text{εξίσωση 5.1}),$$

όπου: $\text{MW}_{\text{adipic acid}} = 146.14 \text{ g/mol}$

$\text{MW}_{\text{diamine}} = 136.2 \text{ g/mol}$

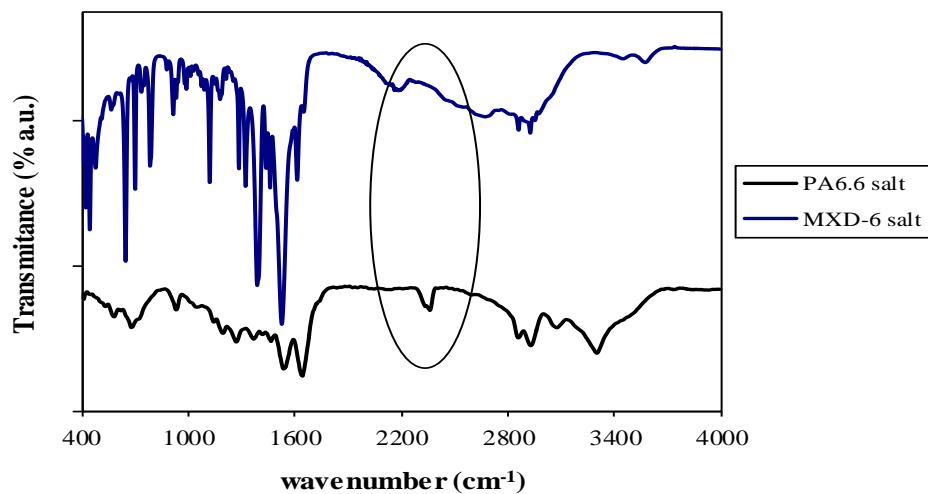
Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικές τιμές ακραίων δραστικών ομάδων των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.

Άλατα Πολυαμιδίων	$[\text{NH}_3^+]$ (meq/kg)	$[\text{COO}^-]$ (meq/kg)	$[\text{NH}_3^+]_{\text{th}} = [\text{COO}^-]_{\text{th}}$ (meq/kg)
Αλάτι PA 6.6	7531 ± 94	7728 ± 91	7623
Αλάτι PA MXD6	6654 ± 11	6699 ± 77	7084

5.2.4. Φασματομετρία Υπερύθρου (FT-IR)

Οι μετρήσεις έγιναν στον υπέρυθρο φασματογράφο **Biorad Excalibur FTS 3000MX** σε συχνότητες που κυμαίνονταν από $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ με βήμα 4 cm^{-1} . Για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις στο όργανο, πρώτα παρασκευάστηκαν παστίλιες από κάθε πολυαμιδικό άλας, το οποίο έχει ήδη ξηρανθεί, ώστε να μειωθεί ο θόρυβος που προκαλεί στο φάσμα η υγρασία. Το σχήμα 5.7 που δίνεται παρακάτω είναι ένα συγκεντρωτικό φάσμα που περιλαμβάνει τα ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Παρατηρούνται για το ημιαρωματικό άλας MXD6 οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης στα 2200 cm^{-1} (ασύμμετρη δόνηση NH_3^+), 1570 cm^{-1} και 1640 cm^{-1} (δόνηση παραμόρφωσης NH_3^+), 1624 cm^{-1} (συμμετρική δόνηση τάσης $\text{C}=\text{O}$) και 865 cm^{-1} (δόνηση $-\text{CH}$ του αρωματικού δακτυλίου), οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με το φάσμα του εμπορικού αλάτος 6.6 που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά [2],[3].



Σχήμα 5.7: Συγκεντρωτικό φάσμα FT-IR του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος MXD6 και του αλειφατικού άλατος 6.6.

5.3. Βιβλιογραφία

1. S. Vouyiouka, G. Koumantarakis, C. Papaspyrides, J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 104, 1609.
2. A.C. Boussia, S. N. Vouyiouka, A. D. Porfiris, C. D. Papaspyrides, Macromol. Mat. Eng., **2010**, 295, 812-821.
3. W. Wang, X. Wang, R. Li, B. Liu, E. Wang, Y. Zhang, J. App. Pol. Sci., **2009**, 114, 2036-2042.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

Με βάση λοιπόν όλες τις παραπάνω μεθόδους ταυτοποίησης και χαρακτηρισμού των ημιαρωματικών αλάτων που παρασκευάστηκαν, προκύπτει ότι η σύνθεσή τους είναι εφικτή και επίσης ότι τα μονομερή αυτά κρίνονται κατάλληλα για τον μετέπειτα πολυμερισμό τους προς υψηλών ιδιοτήτων ημιαρωματικά πολυαμίδια (MXD6). Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά μελετήθηκε η δυνατότητα πολυμερισμού των ημιαρωματικών αλάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της τήξης τους κατά 20 °C -30 °C μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο θερμοζυγό (TGA). Εν συνεχεία δοκιμάστηκε μία εναλλακτική μέθοδος πολυμερισμού όπου και παρατηρείται σε κάποιες περιπτώσεις μακροσκοπικά το φαινόμενο της μετάπτωσης από τη στερεή κατάσταση στη φάση τήγματος (SMT). Ουσιαστικά πρόκειται για απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (direct SSP) στο εκάστοτε ημιαρωματικό μονομερές, μέθοδος που εφαρμόζεται για πρώτη φορά για τη σύνθεση αυτού του τύπου ημιαρωματικού πολυαμιδίου. Κατά τη διάρκεια όλων αυτών των πειραμάτων η ελέγχουσα μεταβλητή είναι η θερμοκρασία.

6.1 Προσδιορισμός συνθηκών μέσω TGA

Πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακά πειράματα στο θερμοζυγό (TGA) ώστε να διερευνηθεί αν είναι εφικτός ο πολυμερισμός των ημιαρωματικών αλάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο τήξεως τους. Οι δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασίες από 20 °C έως 30 °C χαμηλότερες του σημείου τήξεως των μονομερών σε αδρανείς συνθήκες. Μέσω της μεθόδου αυτής ουσιαστικά προσομοιάζεται ένας αντιδραστήρας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται έμμεσα μέσω της απώλειας βάρους του άλατος, η οποία θεωρητικά αποδίδεται στο νερό που παράγεται κατά τη πολυσυμπύκνωσης.

Αυτή η απώλεια μάζας η οποία αποδίδεται στο παραγόμενο νερό μπορεί να συσχετισθεί με το βαθμό πολυμερισμού (p_i) μέσω της παρακάτω μαθηματικής εξίσωσης (6.1), κάνοντας την παραδοχή ίσης στοιχειομετρίας των ακραίων ομάδων ($[NH_2]_0 = [COOH]_0$) στα αρχικά μονομερή.

$$p_t = \frac{[NH_2]_0 - [NH_2]_t}{[NH_2]_0} = \frac{[H_2O]}{[NH_2]_0} \quad (\text{εξίσωση 6.1})$$

όπου, $[H_2O]$ είναι η συγκέντρωση του νερού πολυσυμπύκνωσης (gr-equs/kg), $[NH_2]_0$ η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων (gr-equs/kg) και $[NH_2]_t$ η συγκέντρωση των αμινομάδων σε χρόνο t (gr-equs/kg) [1].

Η απώλεια βάρους (ΔW , g) κάθε χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια του SSP αναμένεται να είναι ίση με το ποσοστό του νερού πολυσυμπύκνωσης το οποίο διαφεύγει και μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού (p_t), της αρχικής συγκέντρωσης των αμινομάδων και της μάζας του αντιδρώντος άλατος (m_t) σε κάθε χρονική στιγμή, εκφρασμένη σε kg (Εξ. 6.2).

$$\Delta W = 18 m_t [H_2O] = 18 p_t m_t [NH_2]_0 \quad (\text{εξίσωση 6.2})$$

Η θεωρητική απώλεια βάρους στο τέλος του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης υπολογίζεται βάση της εξίσωσης 6.2 όπου ο βαθμός πολυμερισμού (p_t) ισούται με 1. Πιο συγκεκριμένα η μειωμένη απώλεια βάρους $(\Delta W)_t$, εκφράζεται % και βασίζεται στην αρχική μάζα του δείγματος (m_0 σε kg). Ο ρυθμός $\frac{\partial(\Delta W)_t}{\partial t}$ (%/s) είναι ο ρυθμός αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, με την παραδοχή ότι δεν έχουμε διαφυγή της διαμίνης. Πολλές φορές η τελευταία παραδοχή δεν ισχύει απόλυτα σε πολυμερισμό στερεάς κατάστασης μονομερών που έχουν προκύψει από αντιδράσεις εξουδετέρωσης διοξέων-διαμινών, και ο προαναφερθείς ρυθμός ουσιαστικά είναι ο ρυθμός αποικοδόμησης του μονομερούς [2], [3].

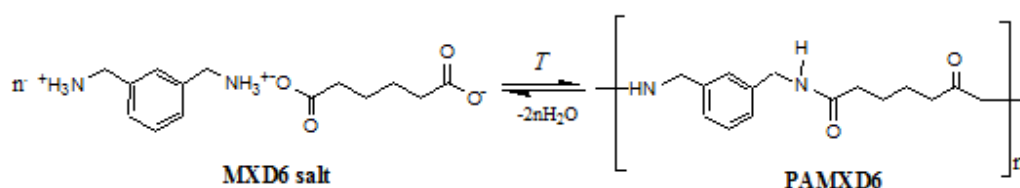
Ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή των συνθηκών διεξαγωγής των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο TGA για το πολυαμιδικό άλας MXD6.

6.1.1. Πειραματικές συνθήκες TGA για το πολυαμιδικό άλας MXD6

Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος MXD6 πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό (Mettler Toledo TGA/DSC1HT). Μικρές ποσότητες καλά ξηραμένου δείγματος της τάξης των 15 mg χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές ποσότητες. Το ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας MXD6, όπως προέκυψε από το χαρακτηρισμό του, έχει σημείο τήξεως στους

200.3°C, επομένως οι θερμοκρασίες διεξαγωγής του πολυμερισμού κυμάνθηκαν από 170°C έως 180°C. Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκε σε αδρανείς συνθήκες με ταυτόχρονη ροή αζώτου (30 mL/min).

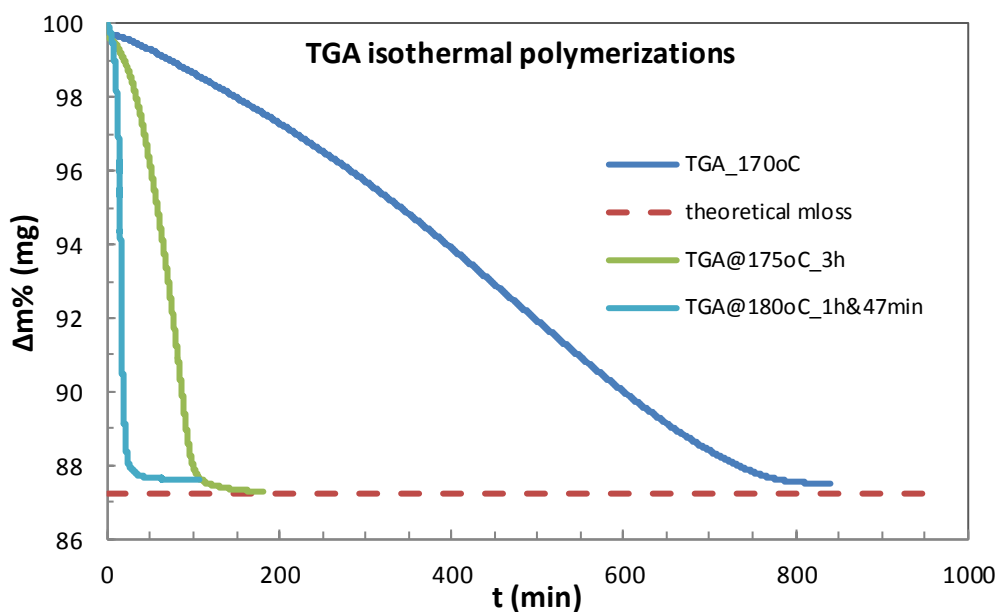
Με βάση τη θεωρητική στοιχειομετρία της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης (Σχήμα 6.1) και για βαθμό πολυμερισμού ίσο με 1 το παραγόμενο νερό αντιστοιχεί σε **θεωρητικό ποσοστό απώλειας μάζας 12,75 %**.



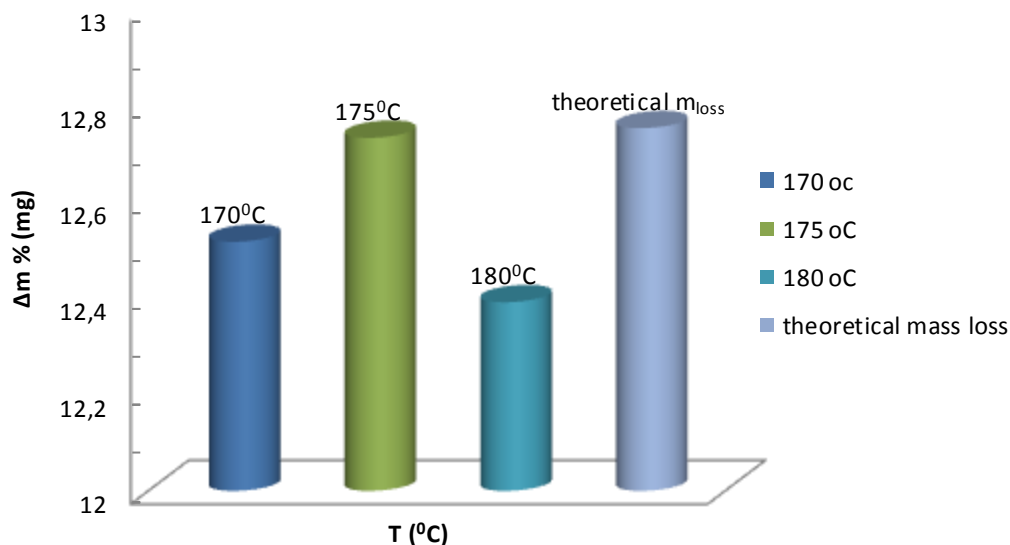
Σχήμα 6.1: Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του πολυαμιδικού άλατος MXD6.

Κατά τη διεξαγωγή του TGA στους 170 °C απαιτήθηκαν 14h για την επίτευξη πολυμερισμού, αφού τα πειράματα που διεξήχθησαν στην ίδια θερμοκρασία για 10 h και 12 h δεν έδειξαν να ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Παρατηρήθηκε ότι η απώλεια μάζας ήταν λίγο χαμηλότερη από την αναμενόμενη θεωρητική (12,51% η πειραματική απώλεια μάζας έναντι 12,75% της θεωρητικής), γεγονός που υποδεικνύει αφενός την επίτευξη τέτοιου μοριακού βάρους που στη δεδομένη θερμοκρασία δεν μπορούν οι μακροάλυσοι να κινηθούν με ευχέρεια ώστε να έρθουν σε επαφή οι εναπομένουσες ακραίες ομάδες, αφετέρου δε τη σταθερότητα της διαμίνης - βρισκόμαστε και σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη του σημείου βρασμού της (Tb=265 °C)-.

Αντίστοιχα, κατά τη διεξαγωγή του TGA στους 175 °C για 3h και στους 180 °C για 2 h πραγματοποιήθηκε με επιτυχία ο πολυμερισμός και καταγράφηκε απώλεια μάζας 12,73% και 12,39% αντίστοιχα έναντι 12,75% της θεωρητικής. Στο σχήμα 6.2 απεικονίζονται τα γραφήματα TGA για τις διάφορες θερμοκρασίες πολυμερισμού. Η διακεκομμένη γραμμή παριστά τη θεωρητική απώλεια μάζας.



Σχήμα 6.2 : Συγκεντρωτικό γράφημα TGA για τα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ.



Σχήμα 6.3: Ποσοστιαία απώλεια μάζας του άλατος MXD6 στα διάφορα ισοθερμοκρασιακά προφίλ.

Από το συγκεντρωτικό γράφημα TGA για τα τρία ισοθερμοκρασιακά προφίλ της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης του άλατος MXD6 (Σχήμα 6.2) παρατηρείται ότι για μικρή άνοδο της θερμοκρασίας (5°C) από τους 170°C στους 175°C ο απαιτούμενος χρόνος πολυμερισμού μειώνεται από τις 14 h στις 3 h αντίστοιχα, δηλαδή σχεδόν υποπενταπλασιάζεται, ενώ στη συνέχεια από τους 175°C στους 180°C

μειώνεται από τις 3 h στις 2 h, δηλαδή σχεδόν υποδιπλασιάζεται. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι η θερμοκρασία είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που επηρεάζει τον απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης και για μικρή άνοδο της θερμοκρασίας έχουμε ραγδαίες μεταβολές του ρυθμού αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης.

Επιπλέον, όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας στους 175 °C είναι μεγαλύτερη από αυτή των 170°C και πλησιάζει τη θεωρητική απώλεια μάζας, αφού σε υψηλότερη θερμοκρασία ευνοείται η κινητικότητα των μακρομορίων και η περεταίρω αντίδρασή τους προς υψηλότερο βαθμό μετατροπής. Αντίθετα, ωστόσο, παρατηρείται μία απόκλιση από αυτή τη λογική στους 180°C, όπου η απώλεια μάζας είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα άλλα δύο θερμοκρασιακά προφίλ. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε μετάβαση σε διαφορετικού τύπου αντίδραση με συνακόλουθη διαφορετική κινητική στη δεδομένη θερμοκρασία, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση φαινομένου SMT και στην πραγματοποίηση της αντίδρασης μέσω τεχνικής τήγματος.

6.1.2. Μαθηματική επεξεργασία δεδομένων TGA

Έγινε μια προσπάθεια εξαγωγής της ενέργειας ενεργοποίησης πολυμερισμού του MXD6 μέσω μαθηματικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των τριών θερμοκρασιών και το μοντέλο που εφαρμόστηκε παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Μία τυπική καμπύλη TGA ακολουθεί την εξίσωση :

$$dm/dt = f(m)*K(T)$$

Αν η μετατροπή της αντίδρασης έχει υπολογιστεί :

$$[a=(m-m_0)/(m_{eq}-m_0)],$$

τότε η εξίσωση γίνεται :

$$da/dt = f(a)*K(T) \rightarrow da/f(a) = K(T)dt \rightarrow g(a_1) = K(T_1)*t \left(\int_0-t_1 \text{ at } T=T_1 \right)$$

Έτσι, μπορεί κανείς να υπολογίσει το χρόνο t που απαιτείται για να επιτύχει συγκεκριμένο a_1 (0.1, 0.2, κτλ.) σε διάφορες θερμοκρασίες (T_1 , T_2 κτλ.) χωρίς να γνωρίζει τις κινητικές εξισώσεις.

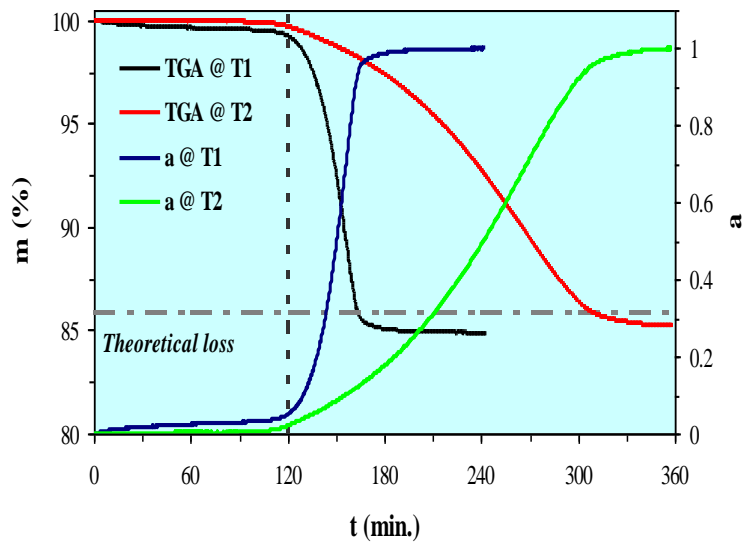
$$K(T) = A \exp(-E_a/RT) \rightarrow$$

$$g(a) = [A \exp(-E_a/RT)] * t \rightarrow$$

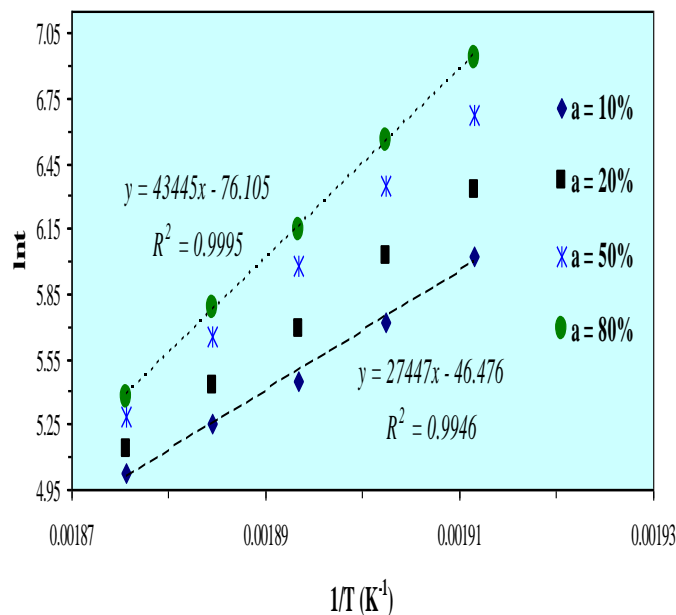
$$\ln[g(a)] = \ln A + \ln t - E_a/RT \rightarrow$$

$$\ln t = \ln[g(a)/A] + E_a/RT$$

Τέλος, από τη γραμμική προσαρμογή του $\ln t$ προς $1/T$ (στα διάφορα ποσοστά a), κανείς υπολογίζει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) από το συντελεστή κλίσης της ευθείας E_a/R και τον προεκθετικό παράγοντα από την αποτέμνουσα $\ln[g(a)/A]$, αν είναι γνωστή η συνάρτηση $g(a)$.

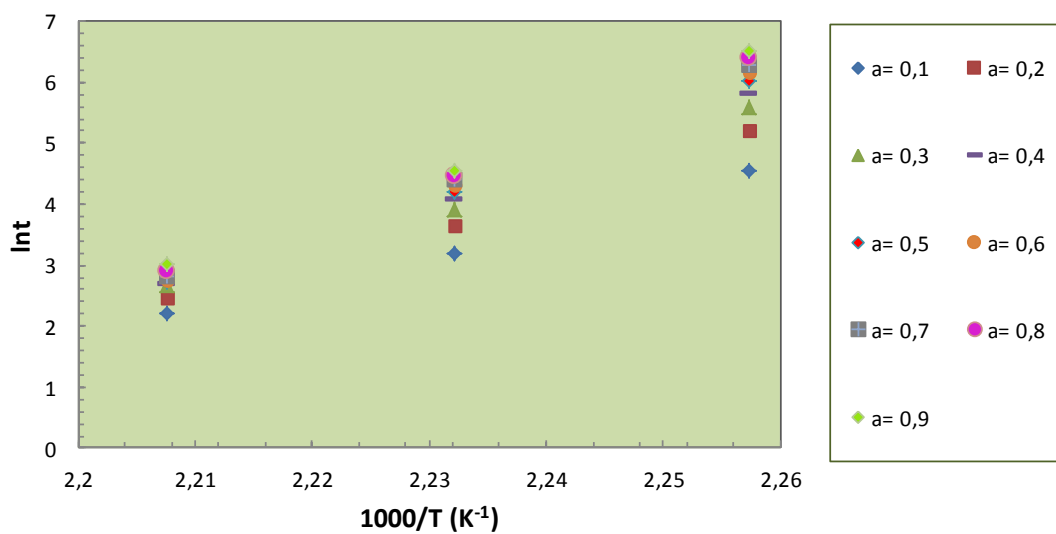


Σχήμα 6.4.: Τυπικές καμπύλες TGA δύο ισοθερμοκρασιακών προφίλ και αντίστοιχη εξάρτηση του χρόνου συναρτήσει του βαθμού μετατροπής.

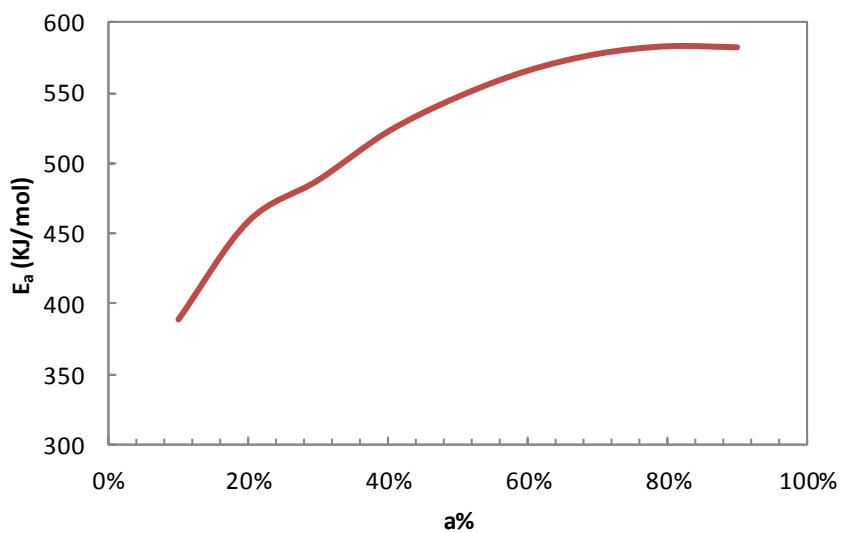


Σχήμα 6.5. : Κινητική προσέγγιση ανάστροφης θερμοκρασίας συναρτήσει χρόνου για τα επιμέρους ποσοστά μετατροπής.

Προσαρμόζοντας τα πειραματικά μας αποτελέσματα στο παραπάνω μαθηματικό μοντέλο προέκυψε το γράφημα που αναπαριστάται στο Σχήμα 6.6. Από αυτό με βάση τις παραπάνω εξισώσεις εξάχθηκε ένας συντελεστής ευθείας ο οποίος αντιστοιχεί σε τιμή ενέργειας ενεργοποίησης για τη δεδομένη τιμή μετατροπής και καταστρώθηκε το διάγραμμα βαθμού μετατροπής συναρτήσει της ενέργειας ενεργοποίησης. Από αυτή την καμπύλη και για το κάθε ζεύγος E_a και a υπολογίστηκε η μέση τιμή ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι, βρέθηκε $E_a=523,7$ **kJ/mol**. Παρατηρείται στο Σχήμα 6.7 η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με βάση το βαθμό μετατροπής, γεγονός που αποδίδεται στο ότι στη χαμηλή μετατροπή υπάρχουν πολλές ελεύθερες ακραίες ομάδες προς αντίδραση και το σύστημα δεν απαιτεί μεγάλη ενέργεια για την αντίδραση (αυξημένη κινητικότητα), ενώ σε μεγαλύτερους βαθμούς μετατροπής χρειάζεται μεγαλύτερη απορρόφηση ενέργειας από το σύστημα ώστε να προσδώσει την απαραίτητη κινητικότητα. Ο υπολογισμός του προεκθετικού παράγοντα δεν υπολογίστηκε, καθ' ότι για την εύρεση της συνάρτησης $g(a)$ απαιτείται η γνώση της τάξης της αντίδρασης και άλλων κινητικών μεγεθών που δεν κρίθηκε σκόπιμη στην παρούσα μελέτη.



Σχήμα 6.6: Κινητική προσέγγιση ανάστροφης θερμοκρασίας συναρτήσει χρόνου για τα επιμέρους ποσοστά μετατροπής.



Σχήμα 6.7: Καμπύλη ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης του πολυαμιδικού άλατος MXD6.

6.2. Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε αυτόκλειστο

Μετά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα που διεξήχθησαν στο TGA, πραγματοποιήθηκε απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα-αυτόκλειστο. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι ο πολυμερισμός μεγαλύτερης κλίμακας του MXD6 και η σύγκριση των αποτελεσμάτων σε σχέση με αυτών του TGA.

6.2.1. Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας για την πραγματοποίηση του πολυμερισμού των διάφορων ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων είναι ένα αυτόκλειστο της εταιρείας Parr Instrument Company όγκου 50 ml. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι διαλείποντος έργου και αποτελείται από 3 βασικά μέρη. Ένα σκεύος, σειράς 4792, ένα θερμαντικό μανδύα τύπου A2236H και έναν ρυθμιστή, σειράς 4836, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας εντός του σκεύους.

Το σκεύος (vessel) είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι διαστάσεων 3,3x5,8x17,5 cm και όγκου 50 ml. Οι προδιαγραφές αντοχής του κάνουν λόγο για τιμές πίεσης έως 70 bar και θερμοκρασίες μέχρι 450°C. Η κεφαλή του διαθέτει βαλβίδες εισόδου και εξόδου αζώτου για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του και μανόμετρο για την ένδειξη της πίεσης. Δεν υπάρχει δυνατότητα ανάδευσης, ενώ ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται μέσω θερμοστοιχείου το οποίο συνδέεται με το ρυθμιστή.

Ο ρυθμιστής (controller) είναι μορφής PID (proportional integral derivative), δηλαδή πρόκειται για αναλογικό-ολοκληρωτικό-διαφορικό ρυθμιστή θερμοκρασίας. Στο παρακάτω γράφημα διακρίνεται ο τρόπος λειτουργίας ενός τέτοιου ρυθμιστή, κατά τον οποίο ακολουθεί μία φθίνουσα ημιτονοειδής καμπύλη πλησιάζοντας ολοένα περισσότερο με επαναληπτική μέθοδο την επιθυμητή θερμοκρασία.



Σχήμα 6.8: Φωτογραφία όπου διακρίνεται ο αντιδραστήρας της Parr Instruments στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι πολυμερισμοί των αλάτων. Διακρίνεται επίσης ο ρυθμιστής και ο θερμαντικός μανδύας.

6.2.2. Απευθείας πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον απευθείας πολυμερισμό των ημιαρωματικών αλάτων, βασίζεται σε εργασίες της ερευνητικής ομάδας του κ. Παπασπυρίδη. Χαρακτηρίζεται από άνυδρες συνθήκες και ξεκινά από ξηρό ημιαρωματικό πολυαμιδικό αλάτι. Το προφίλ διεξαγωγής του πολυμερισμού στο αυτόκλειστο ακολουθεί τις συνθήκες που προέκυψαν από τα πειράματα στο TGA. Ο πολυμερισμός στο αυτόκλειστο πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά σε ανοιχτό σύστημα με ταυτόχρονη ροή αζώτου 10 ml/min. Η συνολική πορεία της διεργασίας αυτής αναπτύσσεται παρακάτω.

Πριν από κάθε πολυμερισμό τα άλατα ξηραίνονται σε φούρνο κενού (200 mbar) στους 50 °C για 4 ώρες. Κατόπιν τοποθετούνται 10 g άλατος στον ειδικό γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα (test tube) και με τη σφράγιση του αντιδραστήρα ξεκινάει η πορεία του πολυμερισμού. Αρχικά γίνονται 3 εκκενώσεις (purges) του

αντιδραστήρα με άζωτο, ώστε να φύγει όλο το οξυγόνο από το εσωτερικό του και να αδρανοποιηθεί έτσι η ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα.

Κατόπιν ξεκινάει η θέρμανση από τους 30 μέχρι την εκάστοτε T_{DSSP} και στη συνέχεια η ισοθερμοκρασιακή παραμονή στη θερμοκρασία D_{SSP} για 3 ώρες. Η αντίδραση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη ροή αζώτου (vented stage) 10 ml/min σε ατμοσφαιρική πίεση. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού, αφού η ροή του αζώτου συμπαρασύρει το παραγόμενο νερό και τυχόν παραπροϊόντα και έτσι ωθεί την αντίδραση ταχύτερα δεξιά προς την κατεύθυνση των προϊόντων. Η έξοδος του αντιδραστήρα οδηγείται σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει ένα ελαφρώς όξινο διάλυμα, το οποίο μετά το πέρας του πειράματος τιτλοδοτείται ώστε να διαπιστωθεί τυχόν απώλεια διαμίνης.

Τέλος ο αντιδραστήρας ψύχεται με την πίεση του αζώτου, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε οξειδωση του υλικού κατά την ψύξη, και ανοίγεται για να παραληφθεί το πολυμερές όταν η θερμοκρασία έχει πέσει κάτω από τους 45 °C. Κατόπιν, το πολυμερές ξηραίνεται σε φούρνο κενού σε συνθήκες 80 °C και 700 mbar για 4 ώρες. Μετά και το στάδιο της ξήρανσης το υλικό είναι έτοιμο για περαιτέρω αναλύσεις και χαρακτηρισμούς.

Οι πολυμερισμοί, βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο θερμοζυγό TGA, έλαβαν χώρα στους 175°C και 180°C για 3 ώρες. Παρατηρήθηκε μακροσκοπικά ότι το δείγμα στους 175°C παρέμεινε σε στερεά κατάσταση παρόμοιας μορφολογίας με αυτής του άλατος, ενώ στους 180°C παρατηρήθηκε έντονη συσσωμάτωση και επίτηξη του παραγόμενου πολυμερούς, που υποδηλώνει την εμφάνιση του φαινομένου SMT. Πράγματι, η παρατήρηση αυτή ταυτίζεται με την ίδια συμπεριφορά που παρατηρήσαμε και στο TGA.

Όπως προαναφέρθηκε, η έξοδος του αντιδραστήρα οδηγήθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε ένα ελαφρώς όξινο διάλυμα, με σκοπό την μετέπειτα τιτλοδότηση του δείγματος προς ποσοτική μέτρηση της διαμίνης που διέφυγε κατά τον πολυμερισμό. Τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων από τις δύο θερμοκρασίες πολυμερισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Ποσοτική μέτρηση απώλειας μέτα-ξυλενοδιαμίνης MXDA.

Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια MXD (mg)
175	15.2
180	22.2

Επομένως, πιστοποιείται και πειραματικά ότι με τις εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες του DSSSP οι οποίες είναι 100 °C κάτω από το σημείο βρασμού της διαμίνης, η διαφυγή διαμίνης είναι αμελητέα και άρα δεν υπάρχει διατάραξη της στοιχειομετρίας των ακραίων ομάδων.

6.3. Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδίων

Όλα τα ημιαρωματικά πολυαμιδικά υλικά που παραλήφθησαν από τον πολυμερισμό αυτογενούς πίεσης αφού υποβλήθηκαν σε ξήρανση υπό κενό (80 °C, 700 mbar, 4h), αναλύθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τις παρακάτω μεθόδους:

1. Προσδιορισμός μοριακού βάρους
2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC, TGA)

6.3.1. Προσδιορισμός μοριακού βάρους

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.2.1 τα πολυμερή είναι μίγματα μορίων διαφορετικών μοριακών βαρών και έτσι το μοριακό βάρος εδώ έχει στατιστική έννοια, για αυτό το λόγο και καλείται μέσο μοριακό βάρος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία υπολογίζεται το μέσο μοριακό βάρος για τα πολυαμίδια που παρασκευάστηκαν, το οποίο προκύπτει μόνο από ιξωδομετρικές αναλύσεις των πολυαμιδίων. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται το εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity IV) σε διαλύματα πολυαμιδίων συγκέντρωσης 0,5% σε πυκνό μυρμηκικό οξύ (HCOOH 90%) στους 25 °C. Με βάση τις τιμές του IV, υπολογίζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης το μέσο αριθμού μοριακό βάρος (M_n), με σταθερές $K=110 \cdot 10^{-5}$ dL/g και $a = 0.72$, οι οποίες ισχύουν για το PA 6.6 και χρησιμοποιούνται προσεγγιστική για το MXD6, ελλείψει βιβλιογραφικών δεδομένων [4].

$$[\eta] = 110 \cdot 10^{-5} \cdot (M_n)^{0.72} \quad (\text{εξίσωση 6.3})$$

Ο παρακάτω πίνακας (πίνακας 6.2) περιέχει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 6.2: Συνολικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας και προσδιορισμός \overline{M}_n όλων των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑΣ		
<u>Πολυαμίδια</u>	$[n]_{\text{mean}}$ (dL/g)	\overline{M}_n (g/mol)
PA MXD6 (175 °C)	0.242	1792
PA MXD6 (180 °C)	0.332	2780

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους, το οποίο προκύπτει από τον αναλυτικό προσδιορισμό των ακραίων ομάδων των πολυαμιδίων, έγινε κάνοντας την παραδοχή ότι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού έχουμε ίση κατανάλωση ακραίων ομάδων, και ως εκ τούτου ισόποσες ελεύθερες ακραίες ομάδες, δεδομένου ότι δεν κατέστην εφικτή η μέτρηση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων. Έτσι, με τιτλοδότηση δείγματος των πολυμερών μετρώνται οι ελεύθερες αμινομάδες και η εξίσωση 6.4 μετασχηματίζεται με την παραπάνω παραδοχή στην εξίσωση 6.5.

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 10^6}{[\text{NH}_2] + [\text{COOH}]} \quad (\text{εξίσωση 6.4})$$

$$\overline{M}_n = \frac{10^6}{[\text{NH}_2]} \quad (\text{εξίσωση 6.5})$$

Τα αποτελέσματα από τον αναλυτικό προσδιορισμό ακραίων ομάδων με χρήση της εξίσωσης 6.5 φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 6.3). Από τα

αποτελέσματα βλέπουμε μια μεγάλη απόκλιση του μέσου αριθμού μοριακού βάρους για τα δύο θερμοκρασιακά προφίλ, που αποδίδεται στη μεγάλη απόκλιση των ακραίων ομάδων. Στην υψηλότερη θερμοκρασία καταναλώθηκαν περισσότερες ακραίες ομάδες, άρα αναμενόμενο να έχουμε υψηλότερο μοριακό βάρος.

Πίνακας 6.3: Συνολικά αποτελέσματα αναλυτικού προσδιορισμού ακραίων ομάδων και προσδιορισμός M_n των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΡΑΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ			
Πολυαμίδια	[-NH ₂] (meq/kg)	\overline{M}_n (g/mol)	Μέσος όρος μετρήσεων \overline{M}_n (g/mol)
PA MXD6_175 ⁰ C	392,81	2.545	4.263
	167,188	5.981	
PA MXD6_180 ⁰ C	72,734	13.748	14.205
	68,2	14.662	

Από τις ιξωδομετρικές μετρήσεις προέκυψε ότι οι τιμές του IV για το PA MXD6 κυμαίνονται από 0.242 έως 0.332 (dL/g) με αντίστοιχα μοριακά βάρη από 1.792-2.780 g/mol. Τα μοριακά βάρη που προέκυψαν από την Mark-Houwling-Sakurada δεν είναι αξιόπιστα γιατί τα k και a είναι για το PA6.6 και αποτελούν μόνον ενδεικτικές τιμές. Ωστόσο, τα αποτελέσματα του IV συμφωνούν με αυτά των ακραίων ομάδων, αφού στους 180⁰C έχω υψηλότερο IV και λιγότερες εναπομένουσες ακραίες ομάδες. Με βάση τις μετρήσεις αυτές παρατηρείται αύξηση του μοριακού βάρους με αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας πολυμερισμού, γεγονός που

επαληθεύει ότι η θερμοκρασία είναι βασικός παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

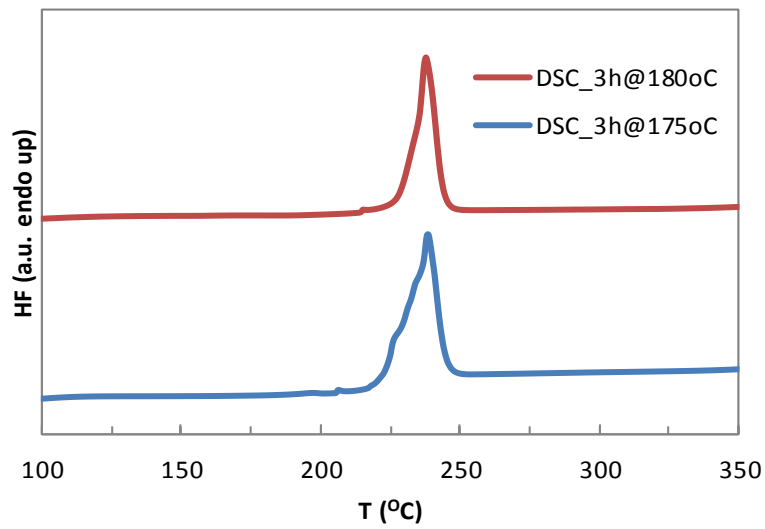
6.3.2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC-TGA)

Τα παρασκευασθέντα ημιαρωματικά πολυαμιδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν πλήρως ως προς τις θερμικές ιδιότητές τους με πειράματα DSC και TGA. Οι μετρήσεις θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (TGA) έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και ταυτόχρονη ροή αζώτου ογκομετρικής παροχής 10 mL/min.

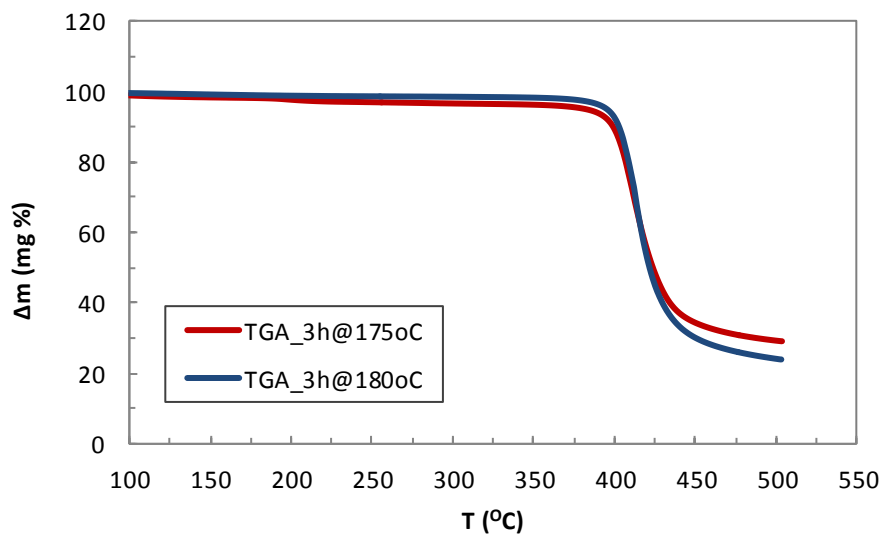
Τα αποτελέσματα για όλα τα πολυαμίδια παρουσιάζονται στα σχήματα 6.9 και 6.10 και παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 6.4 και περιλαμβάνουν μετρήσεις σημείου τήξης (T_m), ενθαλπίας τήξης (ΔH_m), και σημείου θερμικής αποδόμησης του υλικού (T_d). Με βάση τα αποτελέσματα αυτά παρατηρείται πλήρης σχηματισμός πολυαμιδικής δομής και καμία ένδειξη κορυφής άλατος. Για το πολυαμίδιο MXD6 το σημείο τήξεως κυμαίνεται από 237 °C έως 238 °C, που ταιριάζει βιβλιογραφικά με αυτό της MGC. Παρατηρείται ότι το σημείο αποδόμησης για τη μεγαλύτερη θερμοκρασία με συνακόλουθο μεγαλύτερο M.B. είναι υψηλότερο και το υπόλειμμα είναι μικρότερο, λόγω λιγότερων ελεύθερων άκρων.

Πίνακας 6.4: Συνολικά αποτελέσματα θερμικών ιδιοτήτων πολυαμιδίου MXD6.

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ				
Πολυαμίδια	DSC		TGA	
	T_m (°C)	ΔH_m(J g⁻¹)	T_d (°C)	Υπόλειμμα
PA MXD6 (175 °C)	238.49	98.02	412.77	29,13
PA MXD6 (180°C)	237.82	68.63	414.08	23,94



Σχήμα 6.9: Σάρωση DSC για το πολυαμίδιο MXD6, με ρυθμό σάρωσης 20°C/min.



Σχήμα 6.10: Γράφημα TGA για το πολυαμίδιο MXD6 στα δύο ισοθερμοκρασιακά προφίλ.

6.4. Βιβλιογραφία

1. Papaspyrides C, Vouyiouka S, Bletsos I. New aspects on the solid state polyamidation of PA 6,6 salt. *Polymer* 2006;47:1020-1027.
2. Oya S, Tomioka M, Araki T. *Kobunshi Kagaku* 1966;23(254):415–21.
3. Khrirkov E, Kharitonov V, Kudryavtsev G. *Khim Volokna* 1970;6:63–5.\
4. Καμπούρης Μ., Παπασπυρίδης Κ., *Τεχνολογία Πολυμερών (Δομή – Ιδιότητες Πολυμερών)*, Αθήνα 1998.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

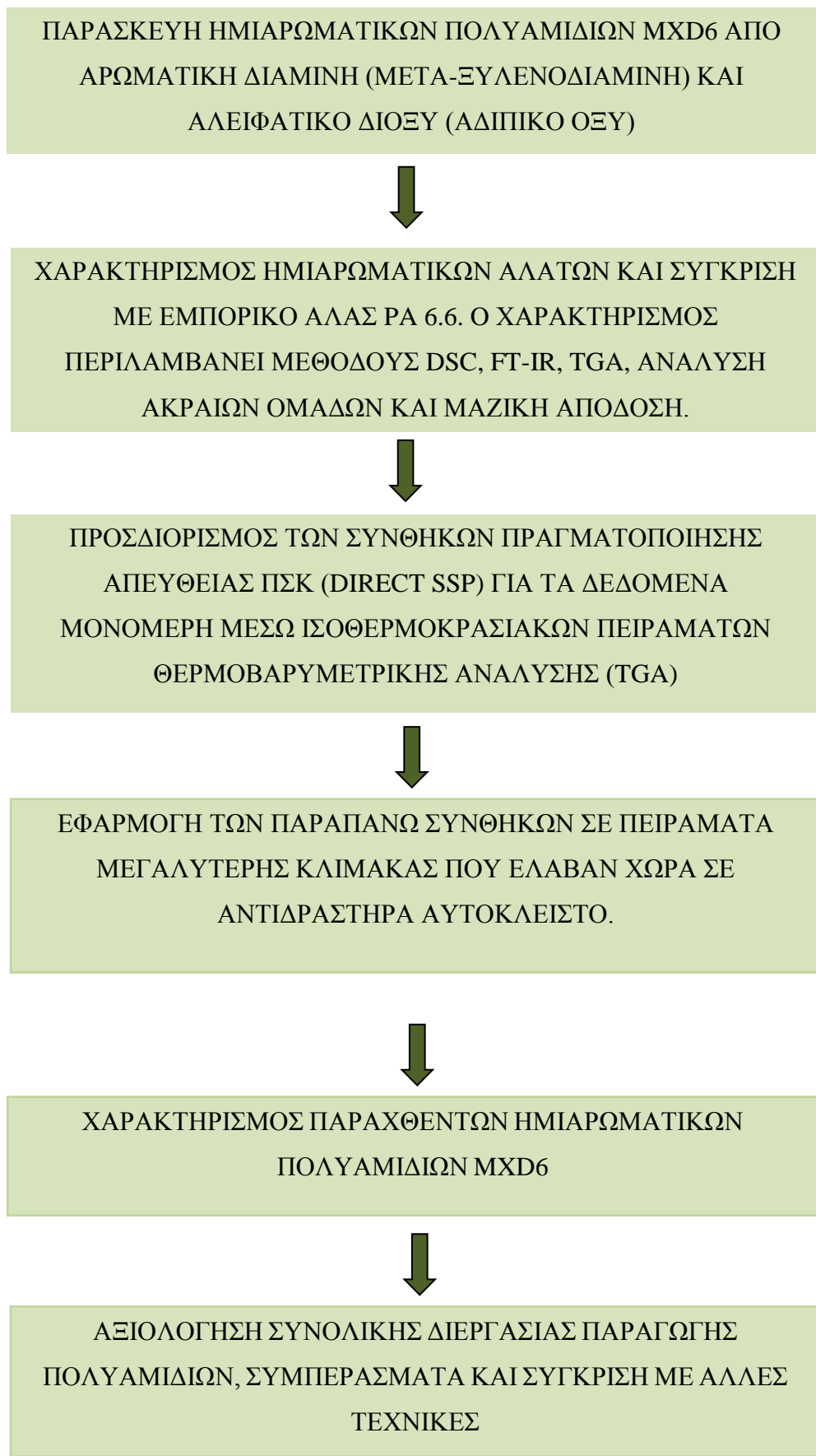
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων με βάση την μέτα - ξυλενοδιαμίνη, και εν συνεχεία η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση διεργασίας απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (direct SSP) για πρώτη φορά, προς παραγωγή των αντίστοιχων υψηλής απόδοσης πολυαμιδίων. Με τη διεργασία αυτή, μελετήθηκε ταυτόχρονα και η ικανότητα πολυμερισμού τέτοιου τύπου μονομερών σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την κανονική τους τήξη, καθώς και οι τελικές ιδιότητες των προϊόντων.

Πιο συγκεκριμένα, μετά την επιτυχή σύνθεση του ημιαρωματικού άλατος MXD6, διερευνήθηκαν οι συνθήκες του απευθείας ΠΣΚ μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Εν συνεχεία, πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα αυτόκλειστο, εφαρμόζοντας τις ίδιες συνθήκες με το TGA και διαπιστώθηκε η άμεση σχέση μεταξύ της μικρής και της μεγάλης κλίμακας (από τα 10 mg στα 10 g, δηλαδή 1000 φορές μεγαλύτερη κλίμακα). Επομένως, κυρίαρχος παράγοντας είναι η χημική αντίδραση και όχι φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή θερμότητας.

Επιπλέον, κατέστην εφικτός ο απευθείας ΠΣΚ σε πραγματική στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία 25⁰C κάτω από το σημείο τήξης του άλατος, αφού παρατηρήθηκε μακροσκοπικά ότι στους 175⁰C το πολυμερές παρέμεινε σε πραγματικά στερεά κατάσταση παρόμοιας μορφολογίας με αυτής του άλατος, ενώ μόλις 5⁰C πάνω, δηλαδή στους 180⁰C παρατηρήθηκε ότι αλλάζει άρδην η συμπεριφορά και έχουμε έντονη εμφάνιση SMT και άρα μετάπτωση σε κατάσταση τήγματος.

Ακόμα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή του απευθείας ΠΣΚ στα ημιαρωματικά μονομερή MXD6 κρίνεται αποτελεσματική εφόσον ο πολυμερισμός εξαρχής λαμβάνει χώρα σε στερεά κατάσταση, με αποτέλεσμα όλα τα προβλήματα που σχετίζονται με τις υψηλές θερμοκρασίες της τεχνολογίας τήγματος, όπως κατανάλωση ενέργειας, υποβάθμιση του πολυμερούς και χρήση διαλύτη, να αποφεύγονται.

Η συνολική πορεία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή αυτής της εργασίας δίδεται υπό μορφή διαγράμματος ροής στο σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1: Δενδροδιάγραμμα παρουσίασης σταδίων παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα αποτελέσματα όλων των χαρακτηρισμών και των αναλύσεων των παραχθέντων αλάτων και πολυμερών, οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα που αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

Ημιαρωματικά Άλατα Πολυαμιδίων

- ✓ Επιτυχής σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων από μετα-ξυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ. Επετεύχθησαν μαζικές αποδόσεις 90 – 97%, και ικανοποιητική ισορροπία ακραίων ομάδων.
- ✓ Με τη φασματομετρία υπερύθρου (FT-IR), διαπιστώθηκε ότι τα παραγόμενα ημιαρωματικά άλατα φέρουν στην δομή τους ιονισμένες αμινομάδες και καρβοξυλομάδες (δεσμοί NH^{3+} , COO^-), ταυτοποιώντας έτσι την επιτυχή σύνθεσή τους.
- ✓ Συγκρίνοντας τα θερμογραφήματα DSC και TGA του ημιαρωματικού άλατος MXD6 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης του σχεδόν ταυτίζεται με τη θερμοκρασία τήξεως του, με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός τέτοιου είδους μονομερών να ευνοείται με την τεχνική του απευθείας ΠΣΚ έναντι της τεχνικής τήγματος.

Ημιαρωματικά Πολυαμίδια

- ✓ Τα παραχθέντα πολυαμιδικά άλατα πολυμερίστηκαν για πρώτη φορά με εφαρμογή της τεχνικής του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (direct SSP), σε θερμοκρασιακά προφίλ που προσδιορίστηκαν από ισοθερμοκρασιακά πειράματα στο θερμοζυγό (TGA).

- ✓ Στον πολυμερισμό στους 180 °C παρατηρήθηκε μακροσκοπικά το φαινόμενο μετάπτωσης από τη στερεά κατάσταση στη φάση τήγματος (SMT), ενώ στους 175 °C το υλικό που παράχθηκε παρέμεινε σε στερεά κατάσταση.
- ✓ Η συνολική διεργασία παραγωγής των πολυαμιδίων κρίνεται αποτελεσματική με βάση την ικανοποιητική ποιότητα των προϊόντων, αλλά και λόγω της εξοικονόμησης ενέργειας (χαμηλά θερμοκρασιακά προφίλ) και της μη χρήσης διαλύτη. Όλα τα παραπάνω συνδυάζονται με ταυτόχρονη απουσία θερμικής καταπόνησης ή υποβάθμισης των προϊόντων λόγω εφαρμογής χαμηλών θερμοκρασιακών προφίλ.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με απώτερο στόχο την επίτευξη ταχύτερων χρόνων πολυμερισμού με ταυτόχρονη αύξηση του μοριακού βάρους και αποφυγή του φαινομένου SMT που συνεπάγεται προβλήματα σε βιομηχανική κλίμακα, θα μπορούσε σε επόμενο στάδιο η μελέτη να γίνει με διαδοχική εφαρμογή ισοθερμοκρασιακών προφίλ ΠΣΚ στο ίδιο δείγμα άλατος. Δεδομένου ότι κατά τον ΠΣΚ στους 175 °C βρέθηκαν εναπομένουσες ακραίες ομάδες, γίνεται αντιληπτό ότι θα μπορούσαμε να αυξήσουμε περεταίρω το M.B. αυξάνοντας τη θερμοκρασία και δίνοντας έτσι την απαραίτητη κινητικότητα ώστε να συνεχιστεί η αντίδραση πολυμερισμού. Έτσι, θα μπορούσε στη συνέχεια να αυξηθεί η θερμοκρασία στους 180 °C μέχρι μετατροπής όλων των ακραίων ομάδων, αυξάνοντας περεταίρω το M.B. Με αυτόν τον τρόπο κάνουμε τρόπον τινά μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης εξασφαλίζοντας ότι δεν θα έχουμε μετάπτωση στην κατάσταση τήγματος που παρατηρήθηκε στους 180 °C, αφού ήδη από τον πολυμερισμό στους 175 °C έχουμε αυξήσει το σημείο τήξης από τους 200 °C που είναι του άλατος στους 238 °C που είναι του πολυμερούς.