



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

*ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ*  
*ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ*

---

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ**  
**ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**  
**ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Παπαμηνάς Αντρέας**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ.Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

**ΑΘΗΝΑ 2016**

# Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία αποτελεί την επισφράγιση της προπτυχιακής μου μελέτης όπως απαιτείται για την ολοκλήρωση των σπουδών μου και την ένταξη μου ως μέλος της κλειστής κοινότητας των διπλωματούχων Χημικών Μηχανικών.

Η έρευνα αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016, με τίτλο «Βελτιστοποίηση συνθηκών πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων». Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο κύριος Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για τη μοναδική ευκαιρία που μου πρόσφερε να εργαστώ ως μέλος της ερευνητικής του ομάδας, όπως επίσης και για την καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης της διπλωματικής μου εργασίας, τόσο εντός όσο και εκτός του εργαστηρίου.

Δράττομαι της ευκαιρίας για να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα *Πορφύρη Αθανάσιο*, για τη συνεχή καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου χάρισε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συγγραφή του κειμένου, καθώς επίσης και για την υποστήριξη του όλο αυτό το διάστημα τόσο σε συμβουλευτικό όσο και σε οργανωτικό επίπεδο. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Βουγιούκα Ματίνα για την αμέριστη βοήθεια και την έμπειρη προσέγγιση που μου πρόσφερε σε πειραματικά εμπόδια και ερευνητικές δυσκολίες που παρουσιάστηκαν. Επιπλέον ευχαριστίες αξίζουν και στον κ. Κορρέ Δημήτριο, μέλος ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, για τη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή των θερμικών αναλύσεων και την εμπειρογνωσία του στην επίλυση διαφόρων τεχνικών δυσκολιών που συνάντησα κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών ανεξαιρέτως, για την άριστη συνεργασία που υπήρξε μεταξύ μας και για τη δημιουργία του φιλικού και ευχάριστου εργασιακού χώρου καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Παπαμηνάς Αντρέας,

Αθήνα 2016.

# Περιεχόμενα

|  |             |
|--|-------------|
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>   | <b>vii</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>viii</b> |
| <b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>  | <b>1</b>    |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> Εισαγωγική Θεωρία Στα Πολυαμίδια.....</b>                    | <b>1</b>    |
| 1.1 Εισαγωγή στα γραμμική πολυαμίδια.....  | 1           |
| 1.2 Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων.....  | 3           |
| 1.2.1 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....   | 5           |
| 1.2.2 Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....  | 9           |
| 1.2.3 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....   | 12          |
| 1.3 Χρήσεις πολυαμιδίων.....   | 14          |
| 1.4 Βιβλιογραφία   |             |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> Πολυαμίδια Υψηλής Απόδοσης.....</b>                          | <b>18</b>   |
| 2.1 Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλής απόδοσης.....                                       | 18          |
| 2.2 Αρωματικά πολυαμίδια.....  | 18          |
| 2.3 Ημιαρωματικά πολυαμίδια.....   | 21          |
| 2.4 Χρήσεις και εφαρμογές ημιαρωματικών πολυαμιδίων.....                               | 25          |
| 2.5 Βιβλιογραφία   |             |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> Τεχνικές Πολυμερισμού Προς Την Παραγωγή Πολυαμιδίων...29</b> |             |
| 3.1 Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού.....       | 29          |
| 3.2 Βιομηχανική παραγωγή πολυαμιδίων.....  | 32          |
| 3.3 Τεχνικές πολυμερισμού.....   | 34          |
| 3.3.1 Τεχνική πολυμερισμού μάζας.....  | 34          |
| 3.3.2 Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος.....   | 36          |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.3.3 Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος.....  | 36        |
| 3.3.4 Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος.....  | 38        |
| 3.4 Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.....  | 39        |
| 3.5 Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.....  | 43        |
| 3.5.1 Παράμετροι καθορισμού του ρυθμού αντίδρασης του απευθείας πολυμερισμού<br>στερεάς κατάστασης..... | 47        |
| 3.6 Βιβλιογραφία  |           |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> Μέθοδοι Ανάλυσης Πολυαμιδίων.....</b>   | <b>52</b> |
| 4.1 Ιξωδομετρική ανάλυση.....   | 52        |
| 4.2 Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων ομάδων πολυαμιδικών αλάτων.....                                    | 56        |
| 4.2.1 Αναλυτικός προσδιορισμός αμινομάδων (-NH <sub>2</sub> ) .....                                     | 59        |
| 4.2.2 Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH).....                                    | 61        |
| 4.3 Θερμοβαρομετρική Ανάλυση (TGA).....   | 63        |
| 4.4 Διάφορη θερμομετρία σάρωσης (DSC).....  | 65        |
| 4.5 Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....   | 68        |
| 4.6 Βιβλιογραφία  |           |
| <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>   | <b>79</b> |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> Παρασκευή Και Ανάλυση Των Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών<br/>Αλάτων.....</b>      | <b>79</b> |
| 5.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.....                            | 79        |
| 5.2 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.....  | 85        |
| 5.2.1 Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης.....   | 86        |
| 5.2.2 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με τις μεθόδους DSC και TGA.....                                 | 86        |
| 5.2.3 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων.....   | 90        |
| 5.3 Βιβλιογραφία  |           |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> Ισοβαρικά Πειράματα Απευθείας Πολυμερισμού Στερεάς<br/>Κατάστασης.....</b>    | <b>93</b> |

|   |            |
|---|------------|
| 6.1 Προσδιορισμός θερμοκρασιακών συνθηκών πολυμερισμού μέσω TGA.....  | 94         |
| 6.1.1 Πειραματικές συνθήκες πολυμερισμού στο θερμοζυγό για το πολυαμιδικό αλάτι 6.Τ.....                                      | 95         |
| 6.1.2 Πειραματικές συνθήκες πολυμερισμού στο θερμοζυγό για το πολυαμιδικό αλάτι 4.Τ.....                                      | 98         |
| 6.2 Απευθείας πολυμερισμός στερεά κατάστασης σε αυτόκλειστο σύστημα.....  | 100        |
| 6.2.1 Αντιδραστήρας.....  | 101        |
| 6.2.2 Δοχείο εξισορρόπησης πίεσης.....  | 102        |
| 6.2.3 Περιγραφή της διάταξης.....   | 103        |
| 6.2.4 Απευθείας πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.....   | 104        |
| 6.3 Χαρακτηρισμός παραχθέντων πολυαμιδίων.....  | 108        |
| 6.3.1 Μακροσκοπική παρατήρηση του υλικού σε σχέση με την πίεση πολυμερισμού.....  | 108        |
| 6.3.2 Ιξωδομετρική ανάλυση παραχθέντων πολυαμιδίων.....   | 109        |
| 6.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.).....   | 111        |
| 6.3.4 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με αναλύσεις TGA και DSC.....  | 114        |
| 6.3.5 Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) στα παραχθέντα πολυαμίδια.....                                     | 121        |
| 6.3.6 Συσχέτιση του μοριακού βάρους με την πίεση πολυμερισμού – Παράπλευρες αντιδράσεις.....                                  | 124        |
| 6.3.6.1 Η παράπλευρη αντίδραση του πολυαμιδίου 6.Τ.....   | 124        |
| 6.3.6.2 Η παράπλευρη αντίδραση του πολυαμιδίου 4.Τ και η παραγωγή πυρολιδίνης.....  | 125        |
| 6.4 Βιβλιογραφία  |            |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> Συμπεράσματα και Αξιολόγηση Διεργασίας.....</b>   | <b>130</b> |
| 7.1 Γενικευμένα συμπεράσματα.....   | 130        |
| 7.1.1 Συμπεράσματα για τα ημιαρωματικά άλατα 4.Τ και 6.Τ.....   | 130        |
| 7.1.2 Συμπεράσματα για τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 4.Τ και 6.Τ.....  | 131        |
| 7.2 Σύγκριση της μεθόδου απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε υποπίεσεις με τις συμβατικές μεθόδους πολυμερισμού..... | 132        |

|   |     |
|---|-----|
| 7.3 Μελλοντικές προτάσεις για διερεύνηση..... | 133 |
|---|-----|

## Περίληψη

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, επίσης γνωστά και με το όνομα πολυφθαλαμίδια (PPA), παράγονται εδώ και χρόνια ευρέως στη βιομηχανία πολυμερών λόγω του ότι έχουν την ευχέρεια να συνδυάζουν τόσο τις αρωματικές ιδιότητες που κατέχουν τα αρωματικά πολυαμίδια, όσο και τις αλειφατικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα γραμμικά. Κατά κάποιο τρόπο συνεισφέρουν στη γεφύρωση του χάσματος όσο αφορά τις ιδιότητες των αλειφατικών πολυαμιδίων, όπως είναι λόγω χάρη το νάυλον 6.6 και αυτές των αραμιδικών πολυμερών, με το να κείτονται σε μια ενδιάμεση φυσική κατάσταση με έμμεσες ιδιότητες και από τις δυο κύριες προαναφερθείσες ομάδες. Από τα μεν αραμιδικά πολυαμίδια λαμβάνουν τη χαρακτηριστική τους ακαμψία και την αυξημένη τους αντοχή, όταν καταπονούνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο δε αλειφατικός τους προσανατολισμός όμως δεν τους επιτρέπει τη συνεχή έκθεση σε ιδιαίτερα αυξημένες θερμοκρασίες. Οι συνδυαστικές αυτές ιδιότητες των ημιαρωματικών πολυαμιδίων τα έφερε στο προσκήνιο του βιομηχανικού ενδιαφέροντος με χρησιμότητα σε ένα επαρκές φάσμα εφαρμογών που αποτελείται από εξαρτήματα αυτοκινήτων μέχρι καθημερινά οικιακά σκεύη και ηλεκτρονικές συσκευές. Υπάρχουν δυο κύριες συνθετικές οδοί για να ληφθεί ένα πολυμερές της συγκεκριμένης δομής. Η πρώτη συνδυάζει μια αλειφατική διαμίνη με ένα αρωματικό οξύ, ενώ η δεύτερη μια αρωματική διαμίνη με ένα αλειφατικό οξύ. Στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε η πρώτη μέθοδος, χρησιμοποιώντας πάντα το τερεφθαλικό οξύ ως το αρωματικό οξύ στις αντιδράσεις και τις διαμίνες εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) και 1,4-μεθυλενοδιαμίνη, έξι και τεσσάρων ανθράκων αντίστοιχα, προς την παραγωγή των ημιαρωματικών πολυαμιδίων PA 6.T και PA 4.T.

Η διαδικασία παραγωγής των τελικών προϊόντων που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, είχε ως πρώτο στάδιο τη σύνθεση των αντίστοιχων πολυαμιδικών αλάτων μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης του αρωματικού τερεφθαλικού οξέος και τις κατάλληλης διαμίνης. Το προϊόν μιας τέτοιας αντίδρασης ονομάζεται άλας του εκάστοτε πολυαμιδίου και παρασκευάζεται με στόχο την εξασφάλιση της αυστηρής στοιχειομετρίας ανάμεσα στις ακραίες καρβοξυλομάδες και αμινομάδες. Στη συνέχεια, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των συγκεκριμένων αλάτων μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης και θερμικών μεθόδων ανάλυσης για να κριθεί η καταλληλότητα τους για χρήση προς την παρασκευή των τελικών πολυαμιδίων. Εφόσον οι ιδιότητες των πολυαμιδικών αλάτων κρίθηκαν επαρκής, ακολούθησε ο πολυμερισμός τους σε μια διαδικασία δυο σταδίων. Αρχικά, μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων σε θερμοζυγό, προσδιορίστηκαν σε μικροκλίμακα οι θερμοκρασιακές συνθήκες πολυμερισμού και εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά παρείχαν την ευχέρεια να πολυμεριστούν σε θερμοκρασίες κατώτερες του σημείου τήξεώς τους. Έπειτα, τα στοιχεία που λήφθηκαν από το προηγούμενο στάδιο εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα προς τη διεξαγωγή πειραμάτων απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Από τα πειράματα αυτά

παραλήφθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες πολυμερών που ήταν εύκολο πλέον να οδηγηθούν προς χαρακτηρισμό μέσω θερμικών μεθόδων ανάλυσης και ιξωδομετρίας. Επίσης, μέσω μιας μετατροπής της συμβατικής διάταξης του πολυμερισμού, έγινε για πρώτη φορά δυνατή η μελέτη της επίδρασης της πίεσης σε ένα σύστημα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και η παραμετροποίηση της, συναρτήση των ιδιοτήτων των τελικών πολυαμιδίων.

Η συγκεκριμένη τεχνική πολυμερισμού παρόλο που συναντά ορισμένα προβλήματα, αποδείχθηκε πολύ αποδοτική, φιλική προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα οικονομική. Μερικά από τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων στο αυτόκλειστο ήταν η διαφυγή της διαμίνης όσο εξελισσόταν η αντίδραση, κάτι που οδηγούσε τις καρβοξυλομάδες στο αντιδρών σύστημα να βρίσκονται σε περίσσεια. Επιπλέον συναντήθηκε το φαινόμενο SMT καθώς επίσης και η αύξηση της πίεσης του συστήματος λόγω της απομάκρυνσης του παραγόμενου νερού κατά την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης. Καταλήγοντας, ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης μέσω της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης αποδείχθηκε αποτελεσματικός όσο αφορά την παρασκευή των πολυαμιδίων 6.T και 4T, αρκεί το θερμοκρασιακό προφίλ που χρησιμοποιείται να είναι ορθό, η πίεση πολυμερισμού να μην υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια μετά τα οποία το υλικό συσσωματώνεται και η διαφυγή της διαμίνης να μην είναι ανεξέλεκτη.



# Abstract

Semi-aromatic polyamides, also known as polyphthalamides (PPA), are vastly produced in polymers industry for years due to their ability to combine not only the aromatic properties of aromatic polymers but also the aliphatic properties of the aliphatic ones. In a way they contribute in bridging the gap between the properties of aliphatic polymers such as nylon 6.6 and those of the aromatic polymers, by resting somewhere in between the two. Semi-aromatic polymers obtain some of the characteristic stiffness and increased durability as that of the aramid polymers when they are exposed to high temperatures. On the other hand, their aliphatic part prevents them from being used for long in extremely high elevated temperature conditions. These combined properties of semi-aromatic polymers brought them to the forefront of industrial interest for to be used in a wide range of applications such as car compartments, daily utensils and electronic appliances. There are two major synthetic routes in order to obtain a polymer of such a structure. The first one combines an aliphatic diamine with an aromatic acid whereas the second method is via an aromatic diamine with an aliphatic acid. In this project, we used only the first method. The aromatic acid in use was always terephthalic acid which reacted with diamines hexamethylenediamine (HMD) and 1,4-methylenediamine, of six and four carbons respectively, to produce the semi-aromatic polyamides 6.T and 4.T.

The manufacture process that was contacted during this paper began by synthesizing the corresponding polyamide salts, through a neutralization reaction of the aromatic terephthalic acid and the appropriate diamine. The product of such a reaction is called the salt of the respective polyamide and is prepared in order to ensure the strict stoichiometry needed between the end carboxyl and amino groups. Characterization of those salts by potentiometric titration and thermal analysis was followed to determine their suitability for further use in preparation of the final polyamide. Since the properties of the polyamide salts deemed sufficient, a two step polymerization was contacted. Initially, isothermal microscale experiments in a thermobalance (TGA), determined the appropriate temperature conditions needed for the polymerization. It was also concluded that these polyamide salts, met the required specifications to be used for polymerization at temperatures below their melting point. Afterwards, the collected data from the previous step were applied on a laboratory scale to contact direct solid state polymerization in an autoclave reactor. From these experiments we received larger amounts of polymers that could be easily used to characterize them via thermal and viscometry analysis. Also, through a patent of the contractual set up of the process, we were finally able to study for the first time how the system pressure affects the product.

This polymerization technique, even though it meets some problems, it was proven to be extremely efficient, environmentally friendly and economical at the same time. Examples of the encountered problems during the experiments were the escape of the diamine during the reaction progression which led the carboxyl groups in the system to

be in excess. Additionally, we faced the SMT phenomenon as well as the increase in the pressure in the autoclave system, due to the water produced from the polycondensation reaction. In conclusion, it is safe to say that the direct solid state polymerization in this particular experimental arrangement has proven to be not only effective regarding the production of polyamide 6.T and 4.T, providing that the temperature profile is correct, diamine escape is under control and the polymerization pressure will not exceed allowable limits, after which caking of the material takes place.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

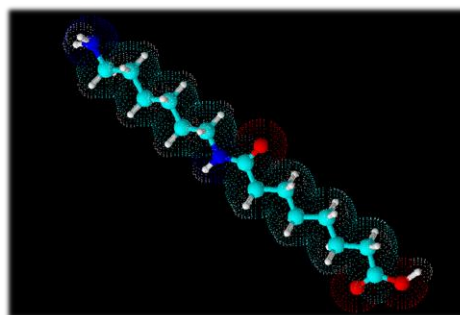
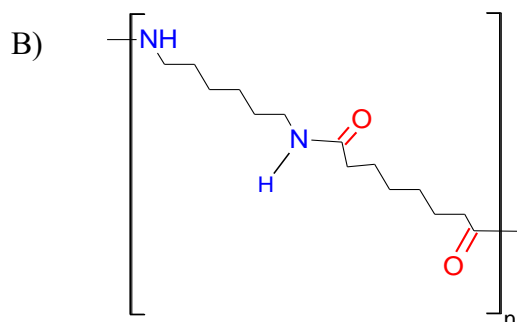
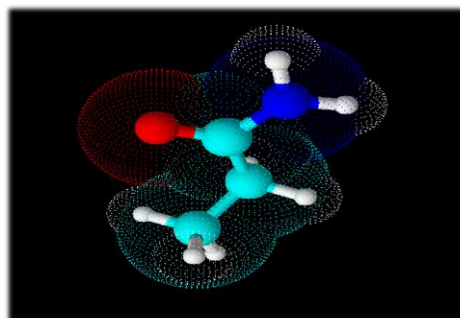
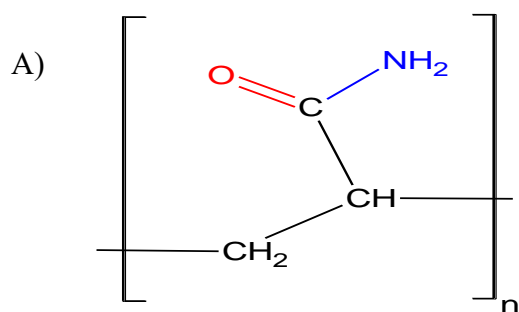
### Εισαγωγική θεωρία στα πολυαμίδια

#### 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 από 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 όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.1.



**Εικόνα 1.1** Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυαμιδίων A) με διακλαδωμένους αμιδικούς δεσμούς (πολυακρυλαμίδιο) και B) με γραμμικούς αμιδικούς δεσμούς (νάυλον 6,6)

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 ενός 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].

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 έξι άτομα

άνθρακα. Συγκεκριμένα ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στα έξι άτομα του άνθρακα της διαμίνης που αποτελεί τη μια δομική μονάδα του πολυαμιδίου, ενώ ο δεύτερος στα έξι άτομα άνθρακα του διοξέος, της άλλης δομικής μονάδας, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο. [4]

Ορισμένα επιπλέον παραδείγματα γραμμικών πολυαμιδίων παραθέτονται στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί:

**Πίνακας 1.1** Παραδείγματα και ονοματολογία ορισμένων γραμμικών πολυαμιδίων.

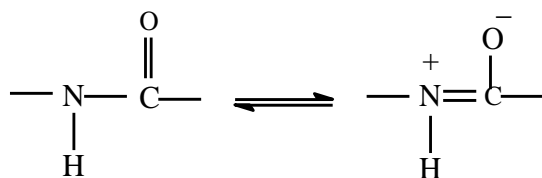
| Ονοματολογία   | Χημική ένωση  |
|--|---|
| <b>Πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο<br/>ή Nylon 6.6 (PA 6.6)</b>    | $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$ |
| <b>Πολυκαπροαμίδιο<br/>ή Nylon 6 (PA 6)</b>                  | $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$                           |
| <b>Πολυτετραμεθυλενοαδιπαμίδιο<br/>ή Nylon 4.6 (PA 4.6)</b>  | $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$ |
| <b>Πολυεξαμεθυλενοσεβακαμίδιο<br/>ή Nylon 6.10 (PA 4.10)</b> | $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$ |

## 1.2 Δομή και Ιδιότητες Πολυαμιδίων

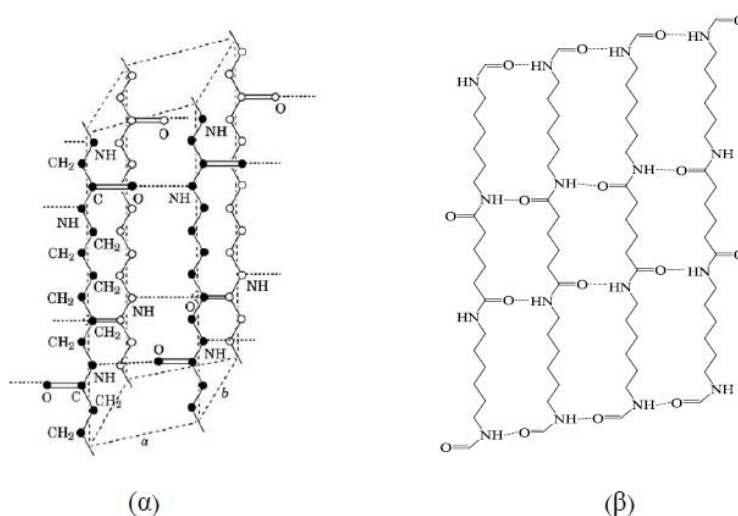
Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics) με ευρύ πεδίο εφαρμογών τόσο στη σύνθεση ινών καθώς και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, τα οποία παρουσιάζουν σήμερα συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά. Επιλέχθηκαν για εμπορικούς σκοπούς λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και των ενδιαμέσων 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 ( $-\text{CONH}$ ) (Εικόνα 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 (Εικόνα 1.3α).



**Εικόνα 1.2** Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω εμφάνισης φαινομένου συντονισμού [5].



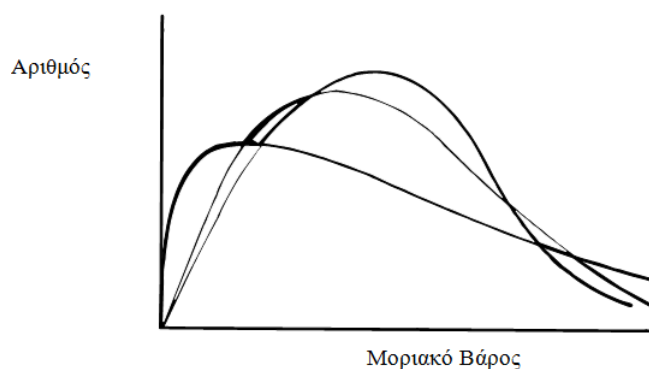
**Εικόνα 1.3** (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6 όπου  $a = 0.49 \text{ nm}$ ,  $b = 0.54 \text{ nm}$  και  $c = 1.72 \text{ nm}$ . (β) επίπεδο  $ac$  του μοναδιαίου κελίου όπου οι αλυσίδες κείτονται σε παράλληλη διάταξη. Διακεκομμένες γραμμές: δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου.

Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη και συγκεκριμένα για την περίπτωση του PA 6,6 οι μακροαλυσίδες συγκρατούνται σε απόσταση  $2,8\text{\AA}$  μεταξύ τους (Εικόνα 1.3β), με αποτέλεσμα την αύξηση κρυσταλλικότητας, την υψηλή θερμική αντοχή, την ακαμψία, την σκληρότητα, τη χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια καθώς 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 τέτοιου είδους αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου [5].

## 1.2.1. Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων

### Μέσο μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος ενός πολυαμιδίου επηρεάζει το ιξώδες, μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους στο χαρακτηρισμό ενός πολυμερούς, καθότι είναι ένας έμμεσος τρόπος καθορισμού της επεξεργασιμότητας του πολυμερούς καθώς και των μηχανικών του ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα η αντοχή στην κρούση και στον εφελκυσμό. Τα πολυμερή στην πιο καθαρή τους μορφή, 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 κατανομής των μοριακών βαρών. Η καμπύλη αυτή παρουσιάζει την αναλογία με την οποία συναντώνται τα διάφορα μεγέθη μορίων στη σύνθεση του δείγματος. Στην Εικόνα 1.4 παριστάνονται τυπικές καμπύλες κατανομής μοριακού βάρους [6].



**Εικόνα 1.4** Καμπύλες κατανομής μοριακών βαρών για διαφορά δείγματα πολυμερούς που δίνει τον αριθμό μορίων συναρτήσει του μοριακού βάρους.

Τα μέσα μοριακά βάρη που χρησιμοποιούνται ευρύτερα ως προς 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 – z  $\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i (M_i^3)}{\sum_i N_i M_i^2}$
- 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  $[\eta] = K \cdot M^a$

$N_i$  είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος ίσο με  $M_i$ .

Ανάμεσα στα διάφορα μέσα μοριακά βάρη ισχύει η παρακάτω κατάταξη:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

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:

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

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

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

Η ύπαρξη μονοδιάσπαρτων πολυμερών είναι πολύ σπάνια. Στο μεγαλύτερο ποσοστό περιπτώσεων, 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 [6].

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

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

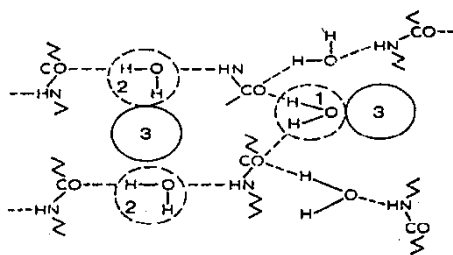
Στην *εξίσωση 1.3*,  $m_o$  είναι το μέσο μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Αν το πολυμερές είναι τύπου  $-|AB|_n-$  και  $M_A$ ,  $M_B$  είναι τα μοριακά βάρη των A και B αντίστοιχα, τότε το  $m_o$  υπολογίζεται από τη σχέση  $(M_A + M_B)/2$  [5].

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, καθώς το νερό είναι καλός αγωγός ηλεκτρισμού. Η έντονη υγροσκοπικότητα, που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια, αποδίδεται και πάλι στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού (Εικόνα 1.5). Πιο συγκεκριμένα, η υγροσκοπικότητα αυξάνεται ευθέως ανάλογα με την 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 στην Εικόνα 1.5. Δυο γειτονικές αμιδικές ομάδες σχηματίζουν ένα «κέντρο ρόφησης» το οποίο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να πληρωθεί μέχρι και από τρία 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) (Εικόνα 1.5, 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) (Εικόνα 1.5 ,2) [5].



**Εικόνα 1.5** 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 την επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από το πήγμα και τη 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 αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δύο αυτά διαφορετικά μόρια [6, 7]

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 αλδεΐδες, 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 4 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 συνηθέστερους 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].

### 1.2.2. Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Το σημείο τήξης  $T_m$  (K) ενός πολυμερούς ορίζεται ως ο λόγος της ενθαλπίας ( $\Delta H_u$ ) προς την εντροπία τήξης ( $\Delta S_u$ ), 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 1.5. Ο όρος  $\Delta S_{\text{exp}}$  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.

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

Οι αρωματικοί πολυεστέρες έχουν υψηλά σημεία τήξης λόγω του ότι παρουσιάζουν χαμηλές εντροπίες τήξης. Αντίθετα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες έχουν πολύ χαμηλά σημεία τήξης σε σχέση με τα πολυαμίδια γιατί παρουσιάζουν χαμηλές θερμότητες 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 πολυουρίες, ο αμιδικός δεσμός (-CONH-) έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Έχει υπολογιστεί ότι το ενεργειακό φράγμα για την περιστροφή του δεσμού C-N στα πολυαμίδια κυμαίνεται στα 15 kcal και άνω. Έτσι ο περιορισμός στην περιστροφή (χαμηλό  $\Delta S$ ) και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις εξαιτίας του υδρογόνου ( $\Delta H$ ) εξηγούν τα υψηλά σημεία τήξης των πολυαμιδίων και των πολυουριών σε σχέση με τους πολυεστέρες και τις πολυουρεθάνες.

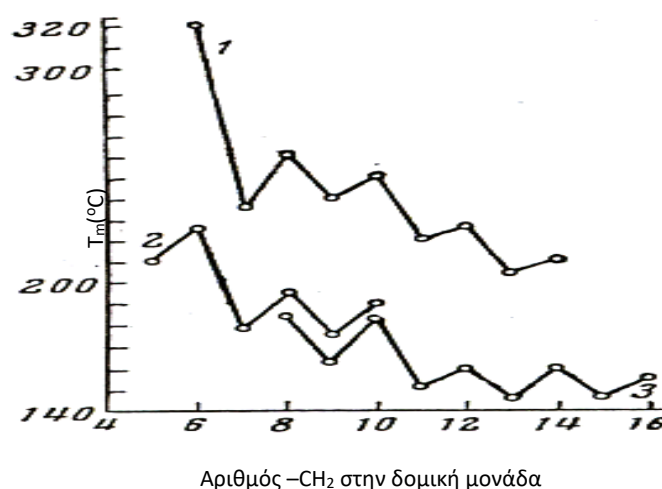
Η διακύμανση του σημείου τήξης ανάλογα με τη φύση του πολυαμιδίου καθορίζεται επιπλέον από διάφορες παραμέτρους δομής όπως είναι η συγκέντρωση των αμιδικών δεσμών και η ύπαρξη πλευρικών υποκαταστατών στο μόριο. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης αυξάνει ευθέως ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών η οποία σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Γενικά έχει γίνει η παρατήρηση ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερα σημεία τήξεως από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (Εικόνα 1.6).

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 / -CH<sub>2</sub>, σε μοριακό ποσοστό).

$$(\text{εξίσωση 1.6})$$

Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι η εισαγωγή υποκαταστατών στην κύρια αλυσίδα του πολυαμιδίου προκαλεί διατάραξη στο κρυσταλλικό του πλέγμα, απομακρύνοντας τις αλυσίδες μεταξύ τους και αποδυναμώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολικών ομάδων λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Όταν στο PA 6,6, εισάγεται υποκαταστάτης σε άτομο άνθρακα  $\alpha$ -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 οδηγούμαστε στο λογικό συμπέρασμα 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, μείωση της διαλυτότητας και της απορρόφησης υγρασίας καθώς και σε αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς.



**Εικόνα 1.6** 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:** πολυουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες δι-ισοκυανικές ενώσεις.

### Κρυσταλλικότητα πολυαμιδίων

Η παρουσία του πολικού δεσμού στο μόριο του πολυαμιδίου επιτρέπει το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Για τα κοινά πολυαμίδια, όπως είναι το νάιλον 6.6 και το νάιλον 6, 11 η συνήθης χωρική τοποθέτηση των αμιδικών δεσμών επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου όταν οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την κρυσταλλική δομή του μορίου ανά περιοχές. Τα πολυαμίδια που εμφανίζουν την συγκεκριμένη δομή

μπορούν να θεωρηθούν ημικρυσταλλικά και αποτελούνται από ένα συνδυασμό κρυσταλλικά διαταγμένων περιοχών και άμορφων περιοχών, όπου η συγκέντρωση τους σε δεσμούς υδρογόνου είναι μικρή. Η ανάπτυξη της ημικρυσταλλικής αυτής δομής είναι αυτή που προσδίδει τις καλές ιδιότητες που συνοδεύουν το υλικό. Οι κρυσταλλικές περιοχές που δημιουργούνται προσδίδουν ακαμψία, μηχανική αντοχή, καλή χημική συμπεριφορά, αντοχή σε ερπυσμό, θερμοκρασιακή σταθερότητα και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Ταυτόχρονα, οι άμορφες περιοχές του συμβάλλουν ώστε το υλικό να παρουσιάζει αντοχή στην κρούση και υψηλή τάση εφελκυσμού. Η κρυσταλλικότητα όμως του πολυμερούς μπορεί να διαταραχθεί από υποκατάστατα στις αλυσίδες του πολυμερούς που εμφανίζονται κατά την διαδικασία ευθυγράμμισης των αλυσίδων. Συχνά τα άμορφα πολυμερή κατασκευάζονται σκόπιμα, με πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό του πολυαμιδίου NDT/INDT (γνωστό επίσης και ως PA 6/3.T ή PA TMD.T), για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιούνται ως μονομερή τα ισομερή του τριμεθυλο-εξαμεθυλενοδιαμίνη και τερεφθαλικό οξύ.[8]

### 1.2.3 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων

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

- A)** Αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό του μακρομορίου.
- B)** Αντιδράσεις υποκατάστασης του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων.
- Γ)** Αντιδράσεις οξείδωσης που οδηγούν σε αποσύνθεση της πολυαμιδικής δομής.

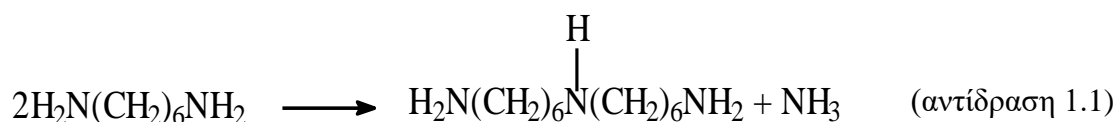
Στην **κατηγορία (A)** ανήκουν η οξεόλυση, αμινόλυση και αλκοόλυση, κατά τις οποίες πραγματοποιείται σχάση του αμιδικού δεσμού (-NHCO-) με την επίδραση καρβοξυλομάδων (-COOH), αμινομάδων (-NH<sub>2</sub>) και υδροξυλίων (-OH) αντίστοιχα. Η υδρόλυση ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με την αλκοόλυση και αποτελεί μία

αντίδραση διάσπασης η οποία συμβαίνει πολύ συχνά και είναι χαρακτηριστική των πολυμερών συμπύκνωσης [5,9].

Στην **κατηγορία (B)**, ανήκουν οι αντιδράσεις των πολυαμιδίων με αιθυλενοξειδίο και φορμαλδεΰδη, όπου είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης. Σημειώνεται και αξίζει προσοχής το γεγονός ότι η παρατεταμένη έκθεση των πολυαμιδίων ακόμα και στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί σε βαθμιαία αποσύνθεση αυτών υπό την επίδραση διεργασιών οξείδωσης.

Οι **αντιδράσεις αποσύνθεσης (Γ)** ενισχύονται με ανύψωση της θερμοκρασίας και εξαρτώνται από τη δομή του πολυμερούς και την παρουσία οξυγόνου κατά την 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 διοξειδίο του άνθρακα, νερό, εξαμεθυλενοϊμίνη, n-εξυλαμίνη, n-επτυλαμίνη, και μεθυλαμίνη, ενώ περίπου το μισό άζωτο απορρίπτεται με την μορφή αμμωνίας. Συγκρίνοντας τα διάφορα πολυαμίδια μεταξύ τους, το PA 6,6 είναι το λιγότερο θερμικά σταθερό σε σχέση με τα PA 6,10 και PA 6, ενώ 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 αδιπικό οξύ, καθώς στα πολυαμίδια μεγαλύτερων διοξέων (6,10 και 6,12) δεν παρατηρείται ο σχηματισμός πηκτώματος κατά την διάρκεια παρατεταμένης θέρμανσής τους. Από την άλλη, 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 την δυνατότητα δημιουργίας πλέγματος και πιο συγκεκριμένα, η πιθανότητα αυτή αυξάνεται όταν η συγκέντρωση της στο πολυμερές είναι υψηλότερη από 0,2 mg/g πολυαμιδίου [5].



### 1.3 Χρήσεις πολυαμιδίων

Τα βασικά πλεονεκτήματα των πολυμερικών/πλαστικών υλικών τα κατατάσσουν ως σύγχρονα υλικά με ένα πλήθος εφαρμογών τόσο στον καταναλωτικό όσο και στον κατασκευαστικό τομέα. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι το χαμηλό ειδικό βάρος, δεδομένου ότι η πυκνότητα των περισσοτέρων στερεών μηχανολογικών πολυμερών κυμαίνεται από 0.9 ως 1.9 g ml<sup>-1</sup> και είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τα ελαφριά μέταλλα (2.7-3.0 g ml<sup>-1</sup>) και το χάλυβα (7.8-8.0 g ml<sup>-1</sup>) [11].

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ένας από τους σημαντικότερους τομείς εφαρμογής τους, αν όχι ο πιο σημαντικός, είναι η παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων πολυαμιδίων. Η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας όπως η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία συσκευασίας, οι βιομηχανίες παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης και άλλα. Πιο συχνά από όσο θα υπολογίζαμε, διάφορα μεταλλικά υλικά χάνουν τη θέση τους και αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν αυτά σε σχέση με τα πρώτα όπως είναι για παράδειγμα:

- ✓ 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 [5]

**Παραγωγή ινών:** Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στη βιομηχανία παραγωγής 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 επεξεργασία που





στοχεύει στον προσανατολισμό τους. 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 αποτελεί στις μέρες μας το μεγαλύτερο τομέα εφαρμογής του νάιλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στη βενζίνη και στα ορυκτέλαια καθώς και οι καλές του μηχανικές ιδιότητες ικανοποιούν τις υψηλές απαιτήσεις της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων όπως είναι για παράδειγμα τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες κλπ. 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 νάιλον 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 νάιλον σε διάφορα σημεία 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 του σταθερότητας χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχίρια σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη. Μία ακόμη σημαντική νέα εφαρμογή λεπτών φύλλων από νάilon είναι σε σακούλες μαγειρικής για φούρνους.

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές στις οποίες τα βασικά υλικά παραγωγής είναι τα πολυαμίδια.



## 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. ANTHONY ANTON, BENNETT R. BAIRD, E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc. Polyamides, Fiber. Vol.3, p. 584-585
5. Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 2004 Αθήνα.
6. Ε.Μ. Καμπούρης, Κ.Δ. Παπασπυρίδης, «Τεχνολογία πολυμερών: δομή – ιδιότητες πολυμερών», Αθήνα 1998, σελ. 5-15, 95.
7. H.R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, Chapter 15, p. 379-401
8. Παλκοπούλου, Σ. Σύνθεση και μελέτη αλάτων ημιαρωματικών πολυαμιδίων, διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2012
9. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Polyamides General
10. Παπασπυρίδης Κ. Μελέτη της παραγωγής Nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως. Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ. Αθήνα 1982. σελ. 1-30, 31, 69-76, 99
11. Μ. Βουγιούκα, Σημειώσεις μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### Πολυαμίδια υψηλής απόδοσης

#### **2.1 Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλής απόδοσης**

Τα γραμμικά πολυαμίδια, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι η 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 υψηλή απορρόφηση υγρασίας λόγω μεγάλης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου, η συρρίκνωση κατά τη διαδικασία μορφοποίησης τους, μειωμένες θερμικές ιδιότητες π.χ. το σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους ( $T_g$ ) κυμαίνεται στους  $50^{\circ}\text{C}$ , αποτελούν τα βασικά τους μειονεκτήματα που αποτρέπουν τη χρήση τους σε εφαρμογές με υψηλές θερμοκρασιακές απαιτήσεις ή καλές ιδιότητες φράγματος. [1]

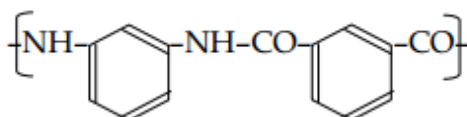
Με απότερο λοιπόν σκοπό τη βελτιστοποίηση της θερμικής και μηχανικής αντοχής των γραμμικών πολυαμιδίων αλλά και των ιδιοτήτων φράγματος η βασική τους αλυσίδα μπορεί να τροποποιηθεί με την παρεμβολή αρωματικών δακτυλίων. Μέσω της τεχνικής αυτής παράγονται αρωματικά και ημιαρωματικά πολυαμίδια [2]. Η προσθήκη ενός αρωματικού δακτυλίου στο πολυαμίδιο παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για το πολυμερές. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την ανύψωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) καθώς και του σημείου τήξεως ( $T_m$ ), μειωμένη απορρόφηση της υγρασίας και των διαλυτών. Αυτά τα απαραίτητα πλεονεκτήματα εκδηλώνονται ως εξελίξεις στη σταθερότητα διαστάσεων, βελτιωμένη αντίσταση σε διαλύτη (και υδρόλυση) και την καλύτερη διατήρηση σε υψηλές θερμοκρασίες μηχανικών ιδιοτήτων. [3]

#### **2.2 Αρωματικά πολυαμίδια**

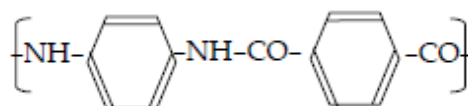
Η αυξημένη ζήτηση συνθετικών πολυμερών για να αντικαταστήσουν πιο παραδοσιακά υλικά όπως ήταν το ξύλο, το μέταλλο και οι φυτικές ίνες, ενίσχυσε τη δείψη για κατασκευή και χρήση πιο εύχρηστων πολυμερικών υλικών. Τα υλικά αυτά

συγχρόνως έπρεπε να εμφανίζουα και ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, το οποίο θα μπορούσε να εκμεταλλευτεί η βιομηχανία για την παραγωγή των διαφόρων προϊόντων της. Δυο απαραίτητες ιδιότητες λόγω χάρη, είναι η ανθεκτικότητα και οι καλές θερμικές ιδιότητες. Τα υλικά που ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντικαταστάτες του χάλυβα και των ινών γυαλιού για χρήση ως ενισχυτικά τμήματα σε σύνθετα υλικά. Τα αρωματικά πολυαμίδια ή αλλιώς αραμίδια, καλύπτουν με επιτυχία τις συγκεκριμένες απαιτήσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο όρος αραμίδιο, όπως ορίστηκε από την Ομοσπονδιακή Επιτροπή Εμπορίου των Η.Π.Α., αποτελεί ένα γενικό όρος για μία τεχνητή ίνα της οποίας η βάση είναι ένα συνθετικό πολυαμίδιο μακράς αλυσίδας στο οποίο τουλάχιστον το 85% των αμιδικών δεσμών συνδέονται ευθέως με δύο αρωματικούς δακτυλίους [4].

Τα αρωματικά πολυαμίδια άρχισαν να συντίθενται από την δεκαετία του '50 μετά τη βιομηχανική επανάσταση του nylon®. Τα πρώτα από αυτά περιορίζονταν κυρίως σε συνθέσεις που περιείχαν τμήματα meta-προσανατολισμένου φαινυλενίου. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι η πολύ-m-φαινυλενοισοφθαλαμίδη (MPD-I) που περιλαμβάνει δύο δακτυλίους m-φαινυλενίου με τον ακόλουθο τύπο:



Στη δεκαετία του '60, οι βελτιωμένες μέθοδοι σύνθεσης, τα νέα μονομερή και οι διαλύτες που δημιουργήθηκαν, έδωσαν νέα ώθηση στη σύνθεση πολυαμιδίων που περιείχαν κυρίως para-προσανατολισμένους κυκλικούς δακτυλίους. Τότε παρατηρήθηκε ότι τα πολυμερικά διαλύματα υγρής μορφής, κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, δίνουν ίνες υψηλής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας. Ανάμεσα στα αραμίδια που προέκυψαν τότε ήταν και η πολύ (p-φαινυλενοτερεφθαλαμίδη) (PPD-T ή PPTA), η οποία έχει τον ακόλουθο τύπο:



Η PPD-T είναι ένα σύμμορφο ισομερές της MPD-I και είναι αδιάλυτη στον καταλύτη πολυμερισμού της. Είναι το βασικό πολυμερές για την αραμιδική ίνα Kevlar®, η οποία

κατασκευάστηκε από την E.I. DuPont de Nemours, και την ίνα Twaron της Akzo Nobel.

Η ίνα Kevlar® υπήρξε η πρώτη p-αραμιδική ίνα που εισήχθη στο εμπόριο από τη DuPont το 1972. Η Twaron είναι μία άλλη PPD-T ίνα, που κατασκευάστηκε από την Akzo Nobel στις αρχές της δεκαετίας του '80. Τα δύο αυτά προϊόντα κατακλύουν το εμπόριο σε διάφορες μορφές όπως συνεχείς ίνες, υφάσματα κομμένων ινών και πολτός (pulp) μεταξύ άλλων[5] .

Το Kevlar® διαθέτει ένα μοναδικό συνδυασμό υψηλής μηχανικής αντοχής, υψηλού μέτρου ελαστικότητας και θερμικής σταθερότητας. Στον αέρα, το συγκεκριμένο υλικό αποδεικνύει ότι η μηχανικές του αντοχές είναι επτά φορές μεγαλύτερες από ότι ισοβαρούς ποσότητας χάλυβα. Στο νερό της θάλασσας το πλεονέκτημα αυτό του υλικού αυξάνεται κατά είκοσι περίπου φορές. Στον πίνακα 2.1 φαίνονται οι τυπικές φυσικές ιδιότητες διάφορων τύπων Kevlar®.

**Πίνακας 2.1** Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων τύπου Kevlar.

| Τύπος Προϊόντος                | Kevlar <sup>®</sup> | 29     | 49   | 68   | 119    | 129  | KMI2 |
|--------------------------------|---------------------|--------|------|------|--------|------|------|
| Διάμετρος νήματος              | 12, 15              | 12, 15 | 12   | 12   | 12, 15 | 12   | 12   |
| Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> ) | 1440                | 1440   | 1450 | 1440 | 1440   | 1450 | 1440 |
| Εφελκυστική αντοχή (GPa)       | 2.9                 | 2.9    | 2.9  | 3.0  | 3.1    | 3.4  | 3.3  |
| Επιμήκυνση (%)                 | 3.6                 | 3.6    | 2.8  | 3.3  | 4.4    | 3.3  | 4.2  |
| Μέτρο ελαστικότητας (GPa)      | 70                  | 70     | 135  | 99   | 55     | 99   | 64   |
| Απορρόφηση υγρασίας (%)        | 5-7                 | 5-7    | 3-4  | 4-6  | 5-7    | 4-6  | 5-7  |

Τα αρωματικά πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες τήξης, εξαιρετική θερμική σταθερότητα, αντοχή στη φλόγα και μικρή διαλυτότητα σε αρκετούς ανόργανους και οργανικούς καταλύτες. Η πυκνότητα της PPD-T, ως

παράδειγμα αρωματικού πολυαμιδίου, είναι 1430-1460 kg/m<sup>3</sup>. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι μεγαλύτερη από τους 375°C, η θερμοκρασία τήξης τους βρίσκεται στους 530°C και η θερμοκρασία αποσύνθεσής τους γύρω στους 550°C. Οι αυξημένες αυτές ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων υποστηρίζονται κατά κύριο λόγο εξαιτίας της μορφολογίας των μορίων τους. Οι αρωματικοί δακτύλιοι που αποτελούν μεγάλο τμήμα του μορίου προσδίδουν σε αυτό ακαμψία και σταθερότητα.[6].

### 2.3 Ημιαρωματικά πολυαμίδια

Μπορεί οι αυξημένες ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων και ιδιαίτερα οι θερμικές να τα καταστούν κατάλληλα για πολλές εφαρμογές στις οποίες απαιτείται θερμική αντοχή και σταθερότητα των υλικών όμως, πολύ συχνά βγαίνουν στην επιφάνεια μειονεκτήματα από την χρήση των υλικών αυτών. Αρχικά, τα μονομερή που χρησιμοποιούνται έχουν αυξημένη τοξικότητα και σε ουκ'ο λίγες περιπτώσεις, αυξάνεται ο κίνδυνος χρήσης τους ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία παραγωγής των αρωματικών πολυαμιδίων έχουν εξετασθεί και έχουν χαρακτηριστεί επικίνδυνα για την υγεία. Τα μονομερή των αρωματικών πολυαμιδίων χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα υλικά γιατί βασίζονται σε ισχυρά οξέα και βάσεις και είναι έντονα δραστικές χημικές ουσίες [8].

Επιπλέον τα αραμίδια δεν δίνουν την ικανότητα προς επεξεργασία κατά την φάση τήγματός τους. Τέλος, το υψηλό κόστος παραγωγής των αρωματικών πολυαμιδίων γρήγορα οδήγησε στην ανάγκη για παραγωγή και χρήση ενός καινούργιου υλικού το οποίο θα είχε την δυνατότητα να συνδυάζει τις καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων, αλλά συγχρόνως να ελαχιστοποιεί κατά το δυνατό το κόστος παραγωγής. Η ανάγκη αυτή ήταν που οδήγησε στη διάδοση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων.

Στην κλασσική ονοματολογία, T και I, που αντιπροσωπεύουν το τερεφθαλικό και το ισοφθαλικό οξύ αντίστοιχα, συνοδεύονται από έναν αριθμό που υποδεικνύει το μήκος του αλειφατικού μέρους, δηλαδή στην περίπτωση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, το μήκος της αλυσίδας των διαμιμών. Για παράδειγμα, το PA 6.T σύμφωνα και με τα παραπάνω έχει σχηματιστεί από τον συνδυασμό μονομερών μεταξύ της

εξαμεθυλενοδιαμίνης, μιας αμίνης με έξι άτομα άνθρακα στο μόριο της και του τερεφθαλικού οξέος.

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, γνωστά και ως πολυφθαλαμίδια (PPA), είναι συνδυασμός αρωματικών και αλειφατικών στελεχών. Ως γνωστόν, η δομή του πολυμερούς είναι αυτή που του προσδίδει και τις ιδιότητες του. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ημιαρωματικών πολυαμιδίων είχε και ακόμα έχει ως βασικό στόχο τη γεφύρωση του χάσματος που υπάρχει ανάμεσα στις ιδιότητες των αλειφατικών πολυαμιδίων, όπως του PA 6 και PA 6.6, και των αρωματικών πολυαμιδίων, όπως είναι το PA MXDT.

Τα πρώτα, τα αλειφατικά πολυαμίδια, μπορεί να είναι είτε κορεσμένα, δηλαδή ενώνονται μέσω απλών δεσμών, όπως για παράδειγμα το εξάνιο, είτε ακόρεστα όπως λόγω χάρη το εξένιο, στα οποία συναντούμε διπλούς ή και τριπλούς δεσμούς. Το επίθετο αλειφατικό στην ονομασία του πολυαμιδίου προσδιορίζει την απουσία κλειστών δακτυλίων στην αλυσίδα του πολυμερούς. Τα αλειφατικά πολυαμίδια ως επί το πλείστον δείχνουν χαρακτηρίζονται από χαμηλότερα σημεία τήξης, σε σχέση με τα αρωματικά πολυαμίδια, κάτι που τα καθιστά μια αποτρεπτική επιλογή για την βιομηχανική παραγωγή.

Τα αρωματικά πολυαμίδια ή αλλιώς γνωστά και ως αραμίδια, φέρουν αρωματικούς δακτυλίους στην πολυμερική τους αλυσίδα και για το λόγο αυτό παρουσιάζουν υψηλότερα σημεία τήξεως σε σχέση με τα αλειφατικά. Η σταθερή δομή που προσφέρουν οι δακτύλιοι τους προσδίδουν στα αραμίδια μερικά γενικά χαρακτηριστικά όπως:

- i. Αντοχή στη τριβή
- ii. Υψηλά σημεία ανάφλεξης
- iii. Κακοί αγωγοί ηλεκτρισμού και θερμότητας
- iv. Ευαίσθητα σε καταπόνηση με UV ακτινοβολία
- v. Ευαίσθητα σε καταπόνηση με οξέα και άλατα
- vi. Δεν παρουσιάζουν ευδιάκριτα σημεία τήξης, αλλά μεταπέπτουν απευθείας σε κατάσταση αποικοδόμησης σε θερμοκρασίες γύρω στους 500°C
- vii. Δυσδιάλυτα σε πολικούς διαλύτες

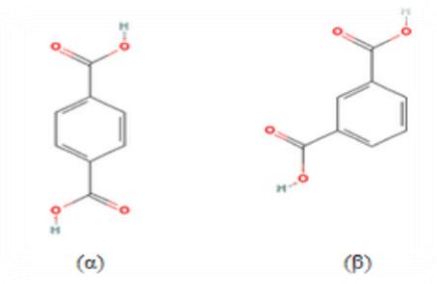


Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια συντίθενται με απότερο σκοπό να παραχθεί ένα πολυμερές που θα συνδυάζει ιδιότητες ανάμεσα στις δυο προαναφερόμενες ομάδες, παράγοντας ένα υλικό που θα είναι ικανό να καλύψει τις ανάγκες που θέτει κάθε φορά η βιομηχανική παραγωγή. Ως αποτέλεσμα, τα ημιαρωματικά PA έχουν κρυσταλλική μορφή και παρουσιάζουν υψηλές μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες. Υπάρχει ένα εύρος από προϊόντα σε διάφορες μορφές, είτε ενισχυμένα είτε όχι, σε τομείς όπως η μηχανική αντοχή, η θερμική αντοχή, το ιξώδες και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων των μηχανολογικών στοιχείων αυτοκινήτων, διάφορες ηλεκτρονικές και οικιακές συσκευές κ.λπ.. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά περίπλοκοι συνδυασμοί μονομερών για να σχηματίσουν πολυαμίδια με επιθυμητές ιδιότητες. Την τεχνολογία των ημιαρωματικών πολυαμιδίων έχουν αναπτύξει πολλές εταιρίες στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και οι Arkema, DuPont, EMS Grivory και Evonik [7].

Οι λόγοι που καταστούν τα πολυφθαλαμίδια και ιδιαίτερα τα τερεφθαλαμίδια εμπορικά προϊόντα είναι οι εξής:

- ✓ Φθηνές πρώτες ύλες (τα αρωματικά μονομερή τους, τερεφθαλικό και ισοφθαλικό οξύ παράγονται ευρέως εφόσον χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και σε άλλα πολυμερή όπως στους πολυεστέρες, και έτσι είναι σχεδόν ανέξοδα).
- ✓ Το TPA και το αδιπικό οξύ (AA) είναι παρόμοιου μήκους και έτσι είναι δυνατός ο συμπολυμερισμός τους με την μικρότερη δυνατή διαταραχή της κρυσταλλικής δομής της στερεάς κατάστασης.
- ✓ Τα πολυμερή με βάση το τερεφθαλικό οξύ είναι γνωστά για την χαμηλή απορρόφηση υγρασίας και για τις ελάχιστες επιδράσεις της υγρασίας στις μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.
- ✓ Τέλος, ο διπλός δεσμός του καρβονυλίου του τερεφθαλαμιδίου είναι στη σωστή θέση για να συζευχθεί με τους διπλούς δεσμούς του αρωματικού δακτυλίου και να ενισχύει την ακαμψία της δομής [9].

Τα πιο ευρέως γνωστά ημιαρωματικά πολυαμίδια περιέχουν τερεφθαλικό, και μερικές φορές ισοφθαλικό, οξύ (Εικόνα 2.1), γεγονός που είναι υπεύθυνο για την ονομασία τους ως πολυφθαλαμίδια (PPA).



**Εικόνα 2.1** Τεραφθαλικό (TPA) και Ισοφθαλικό (IPA) οξύ.

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται και συγκρίνονται οι ιδιότητες των πολυαμιδίων 6.6, 6.T, και 6.I. Από τα οποία προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- το σημείο τήξεως πολυαμιδίων με βάση το IPA είναι κατά μέσο όρο 150 °C χαμηλότερο από το σημείο τήξης των αντίστοιχων πολυαμιδίων με βάση το TPA.
- εξαιτίας της λιγότερο οργανωμένης κρυσταλλικής δομής του ισοφθαλικού οξέος τα αντίστοιχα πολυαμίδια κρυσταλλώνουν με πιο αργό ρυθμό και μόνο κάτω από ειδικές συνθήκες με αποτέλεσμα το PA 6.I να έχει πολύ μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό [9].

**Πίνακας 2.2** Ιδιότητες πολυαμιδίων που περιέχουν αρωματικό δακτύλιο. Jackson[10], Nielinger κ.α. [11], Morgan και Kwolek[12], Gorton[13].

| Πολυμερές  | Σημείο Τήξεως (°C) | Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης (°C) | Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa) |
|------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Νάυλον 6.6 | 265                | 60                              | 490                       |
| Νάυλον 6.T | 370                | 125                             | 480                       |
| Νάυλον 6.I | 210(170-230)       | 120-130                         | 57-65                     |

Η πιο απλή μορφή των πολυφθαλαμιδίων (PPA) προκύπτει από τον πολυμερισμό απλής ευθείας αλυσίδας αλειφατικής διαμίνης και απλού αρωματικού οξέος, TPA ή IPA[9]. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν το τερεφθαλαμίδιο PA 6.T και PA 4.T .

## 2.4 Χρήσεις και εφαρμογές των ημιαρωματικών πολυαμιδίων

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια βγήκαν στην επιφάνεια για να αποτελέσουν μία μέση λύση ανάμεσα στις χαμηλές θερμικές αποδόσεις των αλειφατικών πολυαμιδίων και στην υψηλή τιμή των αρωματικών. Τα προϊόντα τους εμφανίζονται με πολλών ειδών τροποποιήσεις, όπως ενισχυμένα με ίνες γυαλιού, με προσθήκη διαφόρων τροποποιητών, με επιβραδυντικά καύσης, καθώς και με ανεπτυγμένες συγκεκριμένες ιδιότητες τους όπως οι ηλεκτρικές [7].

Λόγω του ότι συνδυάζουν αναβαθμισμένες ιδιότητες και εύκολη κατεργασιμότητα, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας, όπου απαιτούνται υλικά υψηλής απόδοσης. Έτσι, ο βασικός τομέας εφαρμογής τους, είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Ωστόσο συναντώνται και σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές αλλά και σε ιατρικές εφαρμογές ως βιοϋλικά. Επίσης, συχνά αποτελούν υποκατάστατα για μεταλλικά αντικείμενα λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν.

### Αυτοκινητοβιομηχανία

Η χρήση μηχανολογικών θερμοπλαστικών στην αυτοκινητοβιομηχανία έχει αυξηθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 25 χρόνια με πολλές νέες εφαρμογές σε συστήματα μετάδοσης κίνησης, ηλεκτρικά εξαρτήματα, σασί, αλλά και σε άλλα εξαρτήματα του αυτοκινήτου, καθώς συμβάλουν στη μείωση του βάρους, αύξηση της παραγωγής (ευκολότερη συναρμολόγηση, ολοκλήρωση των νέων τμημάτων και συστημάτων) και μεγαλύτερη ευελιξία σχεδιασμού.

Επίσης, τα πολυαμίδια έχουν τεράστια επιτυχία σε ορισμένες εφαρμογές, όπως οι σωληνώσεις εισαγωγής αέρα, καλύμματα μαρσπιέ, δεξαμενές και καλοριφέρ, συλλέκτες καυσίμου, ηλεκτρικές συνδέσεις και αυτό οφείλεται στην εξαιρετική ισορροπία τους ανάμεσα σε ιδιότητες όπως αντίσταση στο πετρέλαιο, θερμική σταθερότητα, μηχανική αντοχή, σκληρότητα και άλλες. Κατ' επέκταση, η αντοχή των πολυφθαλαμιδίων σε αντιψυκτικά είναι ένας άλλος παράγοντας που δρα υπέρ τους, καθώς σε μια έρευνα της επίδρασης αντιψυκτικού διαλύματος στα πολυαμίδια το 1995, οι Garrett και Owens [14] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι επιδόσεις των ημιαρωματικών πολυφθαλαμιδίων είναι ανώτερες από αυτές των αλειφατικών πολυαμιδίων, όπως νάιλον 6 ή νάιλον 6.6 [3].



**Εικόνα 2.2** Εξαρτήματα βιομηχανικών αυτοκινήτων κατασκευάζονται από ημιαρωματικά πολυαμίδια επιτυγχάνοντας μείωση κόστους, μείωση βάρους εξαρτήματος, εύκολη και άμεση αντικατάσταση αν χρειάζεται, αντοχή σε φυσικές και χημικές διαβρώσεις.

### Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές

Τα ημιαρωματικά πολυμερή και τα σύνθετά τους, αποτελούν κατάλληλα υλικά στον τομέα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς καλύπτουν τις απαιτήσεις για ελαφρύτερα, λεπτότερα και πιο συμπαγή υλικά. Επίσης, μπορούν να μορφοποιηθούν μέσω έγχυσης έτσι ώστε να έχουν επαρκή θερμική αντίσταση και να αντέχουν στην επιφανειακή κατεργασία. Πάνω στο θέμα αυτό, ο Oka κ.α. [16] περιέγραψαν ημιαρωματικά πολυαμίδια, με λευκή χρωστική ουσία για χρήση ως ανακλαστήρες στα LEDs αλλά και ως διάφανα στεγανωτικά υλικά για τους ημιαγωγούς [15].

Τα LEDs και άλλες ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές απαιτούν υλικά τα οποία να είναι θερμικά αγωγά και ταυτόχρονα ηλεκτρικοί μονωτές. Οι Martens and Toroulos [17] πρόσφατα περιέγραψαν ένα ημιαρωματικό πολυαμίδιο, το οποίο δρα ως θερμικά αγωγά σύνθετο υλικό, και προτείνουν τη χρήση του ως συστατικό στα LEDs. Ταυτόχρονα ο Kitani [18] αναφέρει επίσης τη χρήση του σύνθετου ημιαρωματικού πολυαμιδίου στις συσκευασίες των LEDs.

### Πολυαμιδικά συστήματα για ιατρικές εφαρμογές

Τα ημιαρωματικών πολυαμιδίων βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στον τομέα μεμβρανών, και συγκεκριμένα στις μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιούνται στην ιατρική για αιμοκάθαρση [10]. Επίσης πολυαμίδια όπως είναι τα πολυμερή με αμιδικό δεσμό, μπορούν να διαμορφωθούν για να μιμούνται τη φυσική συμπεριφορά των μαλλιών ακόμα και με την παρουσία υγρασίας.

## 2.5 Βιβλιογραφία

1. Κ. Παπασπυρίδης, Μελέτη της Παραγωγής Nylon 12,6 με Πολυμερισμό Στερεάς Καταστάσεως, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 1982, σελ. 1-30
2. W. Wang, X. Wang, R. Li, B. Liu, E. Wang, Y. Zhang, J. App. Pol. Sci., 2009, 114, 2036-2042.
3. D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, M. Martens, High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components, DuPont Engineering Polymers.
4. Elsabee, M., Nassar, M., El-Begawy, S. Preparation and Characterization of Some Aromatic/Aliphatic Polyamides. American Journal of Polymer Science. 2012;2(1):7-13.
5. Κατερέλος, Δ. Μηχανική συμπεριφορά σε στατική και δυναμική καταπόνηση σύνθετων υλικών με παρουσία τάσης. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών. Πανεπιστήμιο Πατρών. 2009.
6. Gallini, J. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc..Vol.3: 558-581.
7. Kemmish, D. Practical Guide to High Performance Engineering Plastics. Smithers-Rapra.2011.
8. Weber, J. Polyamides, General. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc..2006.1-47.
9. Marchildon, K. Polyamides-Still Strong After Seventy Years, Macromo React. Eng. 2011;5:22-54.
10. J. B. Jackson, Polymer 1969, 10, 159.
11. W. Nielinger, B. Brassat, D. Neuray, Angew. Makromol. 1981,
12. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, Macromolecules 1975, 8, 104.
13. B. S. Gorton, J. Appl. Polym. Sci. 1965, 9, 3753.
14. Garrett, D. and G. Owens, "Polyphthalamide Resins for Use as Automotive Engine Coolant Components," SAE Technical Paper Series #950192, 4 pages, 1995.

15. 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.
16. Oka, H., Matsuoka, H., Kuri, T.: US20067009029 (2006).
17. Martens, M.M., Topoulos, G.: US2006293427A1 (2006).
18. Kitani, M., Ichikawa, H., Tsukioka, T., Miki, T., Kuramoto, M.: EP1939949 (2008).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### Τεχνικές πολυμερισμού για παραγωγή πολυαμιδίων

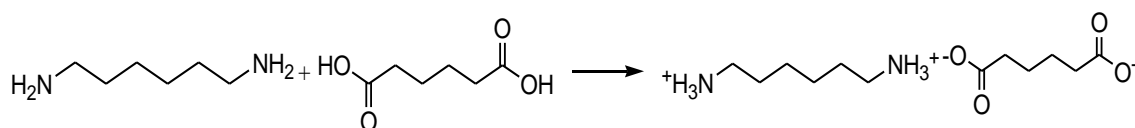
#### **3.1 Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού**

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 όπως για παράδειγμα ένα υδατικό μόριο. 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].

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 (1:1) μεταξύ διαμίνης και διοξέος σχηματίζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου. Η

αντίδραση σχηματισμού του άλατος περιλαμβάνει τη δημιουργία ιοντικών δεσμών ανάμεσα στις δραστικές ομάδες (-NH<sub>2</sub> και -COOH) της διαμίνης και του διοξέος αντίστοιχα και είναι έντονα εξώθερμη [1]:



**Πίνακας 3.1** Αντιδράσεις Σύνθεσης Πολυαμιδίων [1].

α. Συμπύκνωση αμινοξέος



β. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη



γ. Αντιδράσεις ανταλλαγής

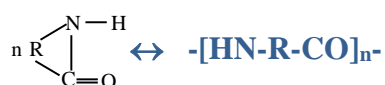


Όπου R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> πολυαμιδικές αλυσίδες

δ. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη



ε. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης



### Κινητική Γραμμικού Σταδιακού Πολυμερισμού

Για να γίνει ευκολότερη η κατανόηση ορισμένων εννοιών που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια, 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 [3]. 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<sup>ης</sup> 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<sup>ης</sup> τάξης [2]:

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

### 3.2 Βιομηχανική παραγωγή πολυαμιδίων

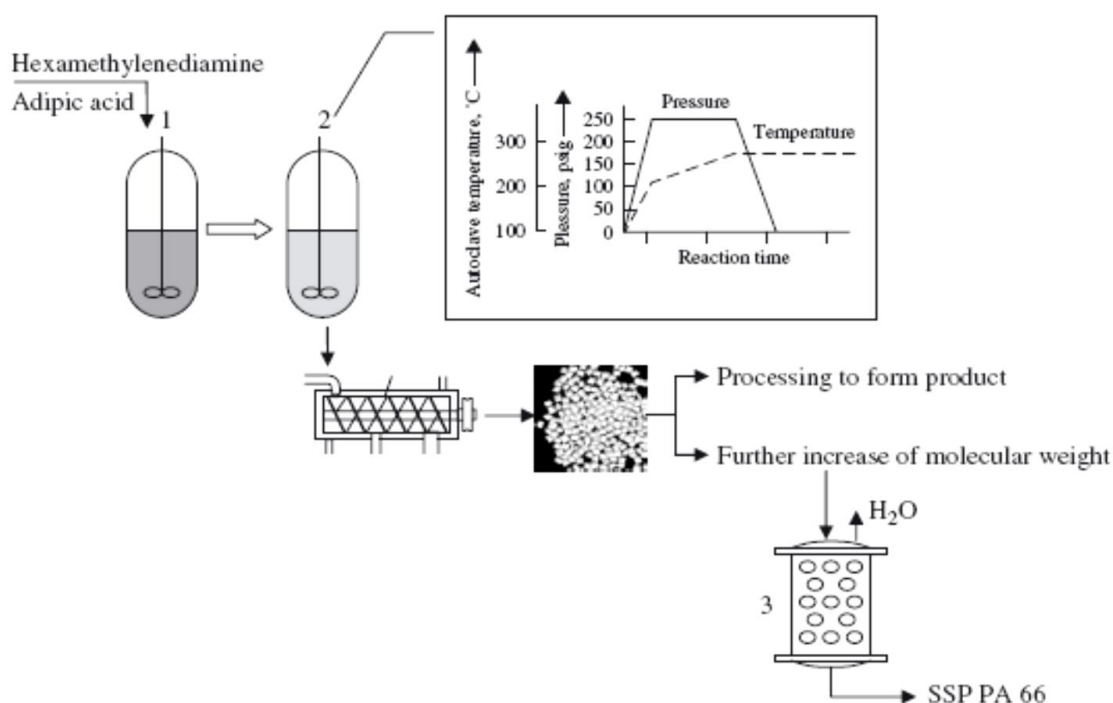
Σε βιομηχανικό επίπεδο, η παραγωγή των πολυαμιδίων γίνεται ως επί το πλείστον με πολυμερισμό τήγματος, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει συγκριτικά με άλλες μεθόδους, με κύριο πλεονέκτημα το κόστος παραγωγής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διαδικασία παραγωγής του πολυαμιδίου PA 6.6.

Η βιομηχανική πορεία που ακολουθείται για την παραγωγή 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 3.2, όπου παράγεται πολυαμίδιο με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 80 (9000 g/mol), ενώ στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ο οποίος περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω [3].

**Πίνακας 3.2** Τυπικές συνθήκες λειτουργίας κατά την παραγωγή PA 6.6 [3].

|                    | Μέθοδος Πολυμερισμού |            |
|--------------------|----------------------|------------|
| Τροφοδοσία         | Διαλύματος           | Τήγματος   |
| Αδipικό οξύ        | T = 254 °C           | T = 267 °C |
| Εξαμεθυλενοδιαμίνη | t : 1 h              | t : 1,1 h  |
| Νερό               | P = 18 atm           | P = 1 atm  |



**Εικόνα 3.1** Διεργασία παραγωγής PA 6.6: (1): πολυμερισμός διαλύματος, (2): πολυμερισμός τήγματος, (3): πολυμερισμός στερεάς κατάστασης [5].

Στη βιβλιογραφία, έχουν προταθεί εναλλακτικές διεργασίες πολυμερισμού, με στόχο να εξαλειφθεί το βασικό μειονέκτημα της συμβατικής αυτής τεχνικής, το οποίο είναι ο ακριβής «κύκλος του νερού». Συνεπώς σε αρκετές ευρεσιτεχνίες περιγράφονται διεργασίες όπου γίνεται ανάμειξη τήγματος αδipικού οξέος με τήγμα εξαμεθυλενοδιαμίνης και κατόπιν εισαγωγή του μίγματος σε αντιδραστήρα για την παραγωγή προπολυμερών. Σε άλλες περιπτώσεις ο στόχος είναι η παρασκευή

διαλυμάτων άλατος υψηλής συγκέντρωσης όπως περιγράφεται στην ευρεσιτεχνία U.S. Pat. 4,213,884 [4] : 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.

### 3.3 Τεχνικές Πολυμερισμού

Σε βιομηχανική κλίμακα, έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος τεχνικών διεξαγωγής των πολυμερισμών (σταδιακού και αλυσωτού μηχανισμού), οι οποίες μπορούν να χωρισθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- Πολυμερισμός μάζας (bulk technique), όπου περιλαμβάνεται ο πολυμερισμός τήγματος και ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης
- Πολυμερισμός διαλύματος (solution technique)
- Πολυμερισμός αιωρήματος (suspension technique)
- Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion technique)

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού ενός συγκεκριμένου μονομερούς εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες του συγκεκριμένου συστήματος πολυμερισμού όπως διαμορφώνονται για το συγκεκριμένο μονομερές, το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού που θα ακολουθήσει και τις απαιτούμενες προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς [3].

#### 3.3.1 Τεχνική πολυμερισμού μάζας

Ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα προϊόντα. Στον αντιδραστήρα πολυμερισμού προστίθεται μόνο το μονομερές (και ο διεγέρτης, αν πρόκειται για αλυσωτό πολυμερισμό), το οποίο μετασχηματίζεται σε πολυμερές. Ωστόσο, είναι η τεχνική που παρουσιάζει τις μεγαλύτερες δυσκολίες ως προς τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας και για το λόγο αυτό δεν εφαρμόζεται σε αντιδράσεις οι οποίες :

- Παρουσιάζουν χαμηλό θερμοτονισμό
- Παρουσιάζουν υψηλή μετατροπή ενώ το αντιδρών σύστημα έχει ακόμα χαμηλό ιξώδες
- Έχουν τη δυνατότητα για μορφοποίηση του αντιδρώντος μίγματος του πολυμερισμού σε τελικά προϊόντα (cast polymerization)

Η τεχνική μάζας μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή σταδιακού μηχανισμού και αλυσωτού, με τον αλυσωτό ωστόσο να είναι περιορισμένος λόγω του έντονου εξώθερμου στις περιπτώσεις των βινυλικών μονομερών. Ο πολυμερισμός μάζας μπορεί να διεξάγεται είτε με ανάδευση είτε χωρίς ανάδευση.[6]

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές πολυμερισμού, ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- οι εγκαταστάσεις που απαιτούνται είναι σχετικά απλές
- οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
- το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα
- το πολυμερές λαμβάνεται σε μορφή τήγματος που είναι επεξεργάσιμη. [4]

Στον πολυμερισμό τήγματος, το μονομερές ή τα μονομερή, μεγάλης καθαρότητας, θερμαίνονται μέσα στον αντιδραστήρα πολυμερισμού στη θερμοκρασία τήξης τους ή και υψηλότερα με αυξημένη πίεση αρχικά και ελαττωμένη προς το τέλος για μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Η θερμοκρασία πολυμερισμού θα πρέπει να είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης του παραγόμενου πολυμερούς έτσι ώστε τα δραστικά άκρα των παραγόμενων μακρομορίων να μπορούν να συνεχίζουν την αντίδραση και όχι να αδρανοποιούνται στη στερεά μάζα του πολυμερούς.

Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούνται αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. 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 δικτύου και τελικά σε εμφάνιση πηκτώματος (gel) [7].

Τα προβλήματα της θερμικής καταπόνησης εντείνονται κατά την παραγωγή θερμικά ευαίσθητων πολυμερών όπως είναι το πολυ(τετραμεθυλενο αδιπαμίδιο) (PA 4,6), λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (260-320 °C), οι οποίες οδηγούν σε αντιδράσεις οξείδωσης και κυκλοποίησης του μονομερούς (πχ. η 1,4 βουτανοδιαμίνη αντιδρά προς πυρολιδίνη) [8].

Πέρα από αυτά, το υψηλό ιξώδες τήγματος που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η δυσκολία στην απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας [3,6].

### **3.3.2 Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος**

Ο πολυμερισμός διαλύματος δεν παρουσιάζει τις δυσκολίες της τεχνικής μάζας ως προς τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας, ωστόσο απαιτεί απομόνωση και καθαρισμό του τελικού πολυμερούς, καθώς επίσης και ανάκτηση-ανακύκλωση του διαλύτη. Στην τεχνική αυτή το ή τα μονομερή διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη, όπου προστίθενται και όλα τα απαραίτητα μέσα για την αντίδραση (πχ διεγέρτης, καταλύτης). Το τελικό πολυμερές μπορεί να είναι διαλυτό ή αδιάλυτο στον διαλύτη. Με αυτό το κριτήριο της δημιουργίας ή όχι ετερογένειας κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, η τεχνική διαλύματος μπορεί να διακριθεί σε:

- A. Τυπικούς πολυμερισμούς διαλύματος
- B. Πολυμερισμούς με καταβύθιση
- Γ. Πολυμερισμούς διαχωριστικής επιφάνειας [6]

### **3.3.3 Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος**

Κατά την τεχνική αυτή ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, στο οποίο το μονομερές (οργανική φάση) φέρεται σε διάσπαρτη φάση με τη μορφή σταγονιδίων. Η φάση διασποράς δεν πρέπει να είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς. Κατά κανόνα, η φάση διασποράς είναι το νερό (υδατική φάση) και καθίσταται το μέσο μεταφοράς θερμότητας, ενώ το ιξώδες όλου του συστήματος αλλάζει ελάχιστα με την πρόοδο της αντίδρασης. Το μέγεθος των αιωρούμενων

σωματιδίων είναι της τάξης 10-1000 μm σε διάμετρο και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αποτελούν 'μικροαντιδραστήρες', στο εσωτερικό των οποίων πραγματοποιείται κατά βάση πολυμερισμός μάζας. Για το λόγο αυτό, σε περιπτώσεις αλυσωτού πολυμερισμού οι χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες πρέπει να διαλύονται στο μονομερές, να είναι δηλαδή ελαιοδιαλυτοί.

Για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σταγόνων κατά τη διεργασία είναι απαραίτητη η χρήση μέσων αιωρηματοποίησης και η προσεκτική ανάδευση. Τα μέσα αιωρηματοποίησης μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή, πχ ζελατίνη, κυτταρίνη, πολυβινυλική αλκοόλη ή ηλεκτρολύτες ή μη υδατοδιαλυτά ανόργανα συστατικά όπως ο καολίνης, το πυρηνικό μαγνήσιο και άλλα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο πολυμερισμός οδηγείται μέχρι υψηλές μετατροπές, οπότε παραλαμβάνεται το πολυμερές σε συμπαγείς κόκκους ή μικρά 'μαργαριτάρια', ειδικότερα όταν το πολυμερές είναι άμορφο και κάτω του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Ο πολυμερισμός αιωρήματος οδηγεί σε πορώδες πολυμερές, το οποίο είναι ιδανικό για την απορρόφηση προσθέτων και διεργασίες ξηρής ανάμειξης.[6]

Σε σύγκριση με τον πολυμερισμό μάζας ο πολυμερισμός αιωρήματος παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα:

- Το πολυμερές που λαμβάνεται έχει σε μικρή έκταση ρύπανση από το σταθεροποιητή αιωρήματος
- Το νερό μπορεί να περιέχει μολυντές όπως μεταλλικά ιόντα τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς.
- Απαιτούνται πορείες διαχωρισμού από την υδατική φάση και ξήρανση.
- Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού αιωρήματος είναι:
- Εξαιρετικές ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας σε όλες τις φάσεις
- Ευχέρεια ανάδευσης και θερμοκρασιακού ελέγχου σε όλες τις φάσεις
- Απουσία προβλημάτων ανάκτησης και διαχείρισης των διαλυτών
- Χαμηλό κόστος
- Έλεγχος μεγέθους του κόκκου του πολυμερούς σε μεγάλο εύρος
- Δυνατότητα παραγωγής κόκκων σε προκαθορισμένη μορφή
- Σχετικά μικρή ρύπανση του προϊόντος [9]

### 3.3.4 Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε ένα διφασικό σύστημα όπου το μονομερές διασπείρεται με μορφή γαλακτώματος σε μια υδατική φάση. Είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική για τη διεξαγωγή ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθερό γαλάκτωμα πολυμερούς στο νερό το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει ή απαιτεί διαχωρισμό για την παραλαβή του πολυμερούς. Πλαστικά χρώματα, βερνίκια και επικαλυπτικά μπορεί να είναι προϊόντα πολυμερισμού γαλακτώματος.

➤ Τα κύρια συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

- Το μονομερές
- Το μέσο διασποράς (συνήθως το νερό)
- Ο γαλακτωματοποιητής
- Ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης

Τυπικοί διεγέρτες είναι το υπερθειικό αμμώνιο, ορισμένως αζω-ενώσεις και οξειδοαναγωγικά συστήματα.

➤ Στους γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνονται διάφορες τασιενεργές ουσίες οι οποίες διακρίνονται σε:

- Ιοντικές (τα άλατα των αλκανίων των ανωτέρων λιπαρών οξέων, των ρητινικών οξέων και των ναφθενικών οξέων)
- Μη ιοντικές (υδροξυμεθυλοκυτταρίνη, πολυ(βινυλική αλκοόλη))

Γενικά, οι τασιενεργές ουσίες είναι μόρια που αποτελούνται από μία πολική ή ιοντική ομάδα ή κεφαλή και μια υδρογονανθρακική αλυσίδα ή ουρά.

➤ Οι γαλακτωματοποιητές έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Είναι υδατοδιαλυτοί λόγω του πολικού μέρους της κεφαλής και με την προϋπόθεση ότι η ουρά δεν είναι υπερβολικά μεγάλη (συνήθως 10 με 20 άτομα C).
- Μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια μεταξύ μιας υδατικής και μιας ελαιώδους φάσης. Διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο στη διεπιφάνεια ώστε η πολική τους κεφαλή (υδρόφιλη ομάδα) να βρίσκεται στην υδατική φάση ενώ η υδρογονανθρακική ουρά στη μη υδατική (υδρόφοβη) φάση.



- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα τασιενεργά αυτά μόρια της διεπιφάνειας είναι σε ισορροπία με τασιενεργά μόρια στο διάλυμα. Πάνω από μια χαρακτηριστική συγκέντρωση, γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μηκυλλιοποίησης, τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία με συσσωμάτά τους στο διάλυμα, γνωστά ως μικκύλια (micelles).
- Αμέσως πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μηκυλλοποίησης, τα μικκύλια έχουν σφαιρικό σχήμα με τυπικές διαμέτρους από 5 – 10 nm ενώ ανά μικκύλιο συντάσσονται 20 – 100 τασιενεργά μόρια. Τα τασιενεργά μόρια διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε η πολική κεφαλή να βρίσκεται στην επιφάνεια του μηκυλλίου και η υδρόφοβη ουρά στο εσωτερικό του.

Ο αριθμός των μικκυλίων είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του γαλακτωποιητή και αποτελούν τα κέντρα πολυμερισμού. Η συγκέντρωση τους καθορίζει τον αριθμό των κέντρων πολυμερισμού και επομένως το ρυθμό της αντίδρασης πολυμερισμού και το μέγεθος των τελικών σωματιδίων του πολυμερούς [10].

### 3.4 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

Ο ΠΣΚ-SSP (Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης – Solid State Polymerization) αποτελεί υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται τόσο για τα πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού πολυμερισμού. Με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης επιτυγχάνεται αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Η τεχνική αυτή ακολουθεί την εξής διαδικασία [11]:

*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 τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα:

- I. Με την τεχνική του SSP, είναι δυνατή η επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών, καθώς και η ομογενοποίηση του προϊόντος, γεγονός μη εφικτό μέσω του πολυμερισμού τήγματος.
  - II. Τα πολυμερή, που παρασκευάζονται με SSP (προϊόντα SSP), παρουσιάζουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά της συμβατικής τεχνικής, γιατί λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας της μεθόδου έχουν περιοριστεί οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των μονομερών και άλλες ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις [12].
  - III. Με την τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP), έχουμε σχηματισμό γραμμικών αλυσίδων και τα προϊόντα που παράγονται παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα καθώς και μικρά ποσά μονομερών και ολιγομερών, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται στάδιο καθαρισμού κατά τον πολυμερισμό. [13]
  - IV. Επιπλέον, η αύξηση του μοριακού βάρους, κατά τον SSP, μπορεί να συνεπάγεται και αύξηση στην κρυσταλλικότητα και στην τελειότητα των κρυστάλλων, ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του [3]. 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 ενώ συμβάλλει και στην εξοικονόμηση ενέργειας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης [14].
- Ωστόσο, όπως συμβαίνει με όλες τις τεχνικές πολυμερισμού έτσι και η τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα:
- I. Κατά τον SSP, παρατηρείται χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και έντονη εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία αντίδρασης, αποτέλεσμα της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων ειδών και της υψηλής αντίστασης στη διάχυση των δραστικών ομάδων και του παραπροϊόντος.
  - II. Επιπλέον, μπορεί να παρατηρηθεί συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας

μαλακοποίησεως ( $T_s$ ) της αντιδρώσας μάζας και της συσσώρευσης του παραπροϊόντος σε αυτή [3].

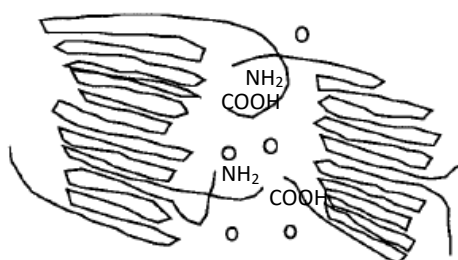
Ανάλογα με το αν η πρώτη ύλη είναι κρυσταλλικά μονομερή (εργαστηριακή κλίμακα) ή ημικρυσταλλικά προπολυμερή (παραγωγική κλίμακα) οι διεργασίες SSP διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [14] :

**A.** Το μονομερές (άλας πολυαμιδίου, αμινοξύ) πολυμερίζεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης, τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης, η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξ'ολοκλήρου σε μια πραγματικά στερεά κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, direct solid state polymerization). Πιο συγκεκριμένα, γίνεται μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid – melt transition, SMT). Το φαινόμενο SMT βασίζεται κατά κόρον στο σχηματιζόμενο νερό, το οποίο συσσωρεύεται στο πολυαμίδιο, λόγω της υγροσκοπικής φύσης του, με αποτέλεσμα να ευνοεί το σχηματισμό περιοχών με χαμηλότερο σημείο τήξης, οι οποίες συνεχώς αυξάνονται και καταστρέφουν την στερεά δομή των κρυστάλλων. Οι πολικές ομάδες της δομής του άλατος ενυδατώνονται από τα μόρια του ύδατος της αντίδρασης τις σύμφωνα με το μηχανισμό προσρόφησης του νερού στα πολυαμίδια.

Οι χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης εξασφαλίζουν μια οργανωμένη κατανομή του νερού στην κρυσταλλική δομή. Η υγροσκοπική κρυσταλλική φάση χαλαρώνει ή διαταράσσεται από το σχηματισμό περιοχών πολύ ενυδατωμένων με την αύξηση του συσσωρευμένου ποσού ύδατος. Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στο τέλος του σταδίου εισαγωγής και στην έναρξη του SMT, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη κινητικότητα και μεγάλους ρυθμούς αντίδρασης. Μετά την εξέλιξη και το τέλος της αντίδρασης, το μοριακό βάρος αυξάνεται, η υγροσκοπικότητα του συστήματος ελαττώνεται και τελικά τα σωματίδια επανέρχονται στην στερεά κατάσταση τους. Το φαινόμενο SMT έχει αναλυθεί και θα επεξηγηθεί εκτενέστερα στη συνέχεια του κεφαλαίου [15].

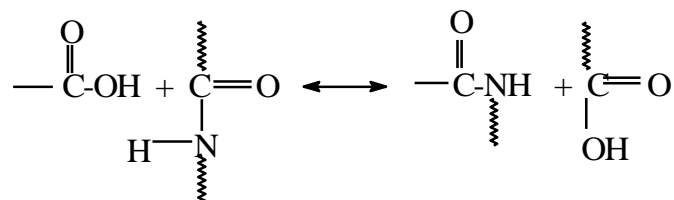
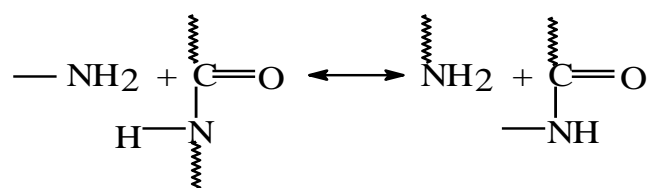
**B.** Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή (πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους) σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, solid state finishing, solid state πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους

(παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσης τους (Εικόνα 3.2) [3].



**Εικόνα 3.2** Σχηματική απεικόνιση του «μοντέλου των δυο φάσεων» για την περίπτωση των πολυαμιδίων. ο: H<sub>2</sub>O ή ολιγομερή [3].

Πρέπει να αναφέρουμε ότι μέσω της αντίδρασης των αμινομάδων και καρβοξυλομάδων του προπολυμερούς αλλά και μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για τα πολυαμίδια. 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 (3.1) ή ανάμεσα στην καρβοξυλομάδα και στον αμιδικό δεσμό (3.2):



Με τον

παραπάνω μηχανισμό γίνεται αντιληπτό ότι οι αντιδράσεις ανταλλαγής δρουν ως «φορείς» των ενεργών ομάδων για τη μεταφορά τους σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, με σκοπό να αντιδράσουν έτσι ώστε να επεκταθεί η αλυσίδα. Κατά αυτόν τον

τρόπο συμβάλλουν στο σχηματισμό ειδικών μορφολογικών τύπων στη δομή του πολυμερούς επηρεάζοντας τις τελικές μηχανικές ιδιότητες.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η γεωμετρία της πρώτης ύλης του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης μπορεί να είναι 2 ειδών και είναι μείζονος σημασίας για τη γεωμετρία του τελικού προϊόντος:

#### **A**

«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.

«μετα-εκβολής ΠΣΚ» (postextrusion SSP), όπου ο ΠΣΚ πραγματοποιείται μετά από τη μορφοποίηση του προπολυμερούς, πχ. να εφαρμόζεται σε ίνες ή λεπτά φύλλα. Η τελευταία τεχνική προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα 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. Αλλά είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης.

### **3.5 Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (DSSP)**

Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (DSSP – direct solid state polymerization) εφαρμόζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο παρουσιάζει σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον και για βιομηχανική εφαρμογή, 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 [11]. Η πρόταση αυτή μελετάτε και αναλύεται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Κατά τη διεργασία της απευθείας πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης, η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεως των μονομερών (Πίνακας 3.3) 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 [11].

**Πίνακας 3.3** Συνθήκες απευθείας ΠΣΚ (T, t : θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης και p: βαθμός πολυμερισμού).

| Πολυμερές            | Μονομερές έναρξης (starting material)                                       | Συνθήκες SSP                                    |
|----------------------|---|---|
| <b>PA 4.6 [13]</b>   | Tetramethylenediammonium adipate<br>(PA 4.6 salt, $T_m = 190$ °C)           | <b>T: 151 °C, t = 7 h,</b><br><b>p = 0.37</b>   |
| <b>PA 6.6 [13]</b>   | Hexamethylenediammonium adipate<br>(PA 6.6 salt, $T_m = 192$ °C)            | <b>T: 151 °C, t = 7 h,</b><br><b>p = 0.27</b>   |
| <b>PA 6.10 [13]</b>  | Hexamethylenediammonium sebacate<br>(PA 6.10 salt, $T_m = 171$ °C)          | <b>T: 138 °C, t = 9.5 h,</b><br><b>p = 0.12</b> |
| <b>PA 12.6 [14]</b>  | Dodecamethylenediammonium adipate<br>(PA 12.6 salt, $T_m = 151$ – $152$ °C) | <b>T: 138 °C, t = 14 h,</b><br><b>p = 0.90</b>  |
| <b>PA 12.10 [13]</b> | Dodecamethylenediammonium sebacate<br>(PA 12.10 salt, $T_m = 138$ °C)       | <b>T: 126 °C, t = 8 h,</b><br><b>p = 0.25</b>   |
| <b>PA 6 [15]</b>     | $\epsilon$ -aminocaproic acid<br>( $T_m = 210$ – $212$ °C)                  | <b>T: 170 °C, t = 12 h,</b><br><b>p = 0.98</b>  |

Όσο αφορά στους μηχανισμούς που διέπουν τον άμεσο SSP, μια σειρά μελετών αναφέρουν ότι η αντίδραση οδεύει μέσω πυρήνωσης (nucleation) και ανάπτυξης (growth) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα του μονομερούς [14].

Εκτός των χαρακτηριστικών του κρυσταλλικού πλέγματος, σημαντική επίδραση στο στάδιο της πυρήνωσης φαίνεται να έχει και η σύσταση της αντιδρώσας μάζας. Ως παράδειγμα παρατίθεται κατά τα αρχικά στάδια του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης αλάτων PA 6.6 και 6.10 [16-18], παρατηρείται απώλεια πτητικής εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD), κάτι το οποίο έχει επίσης παρατηρηθεί και σε διάφορα αρωματικά άλατα [19].

Σε μια πρόσφατη μελέτη των Papaspyridides et al. [18], αποδείχθηκε ότι η απώλεια της HMD προηγούνταν της παραγωγής νερού και προκαλούσε μερική αποσύνθεση της δομής του άλατος. Αυτή η πρώιμη απόδραση της HMD από τον κρύσταλλο του πολυαμιδικού άλατος σε συνδυασμό με τη θεωρία του μοντέλου πυρήνωσης-ανάπτυξης, συνιστά ένα μηχανισμό αντίδρασης για τον άμεσο SSP.

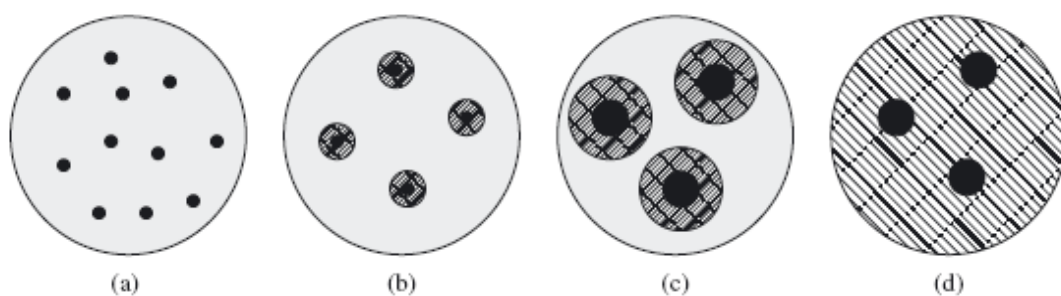
Πράγματι όσον αφορά το στάδιο της πυρήνωσης, τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος όπως το μέγεθος των κρυστάλλων, ο αριθμός και ο τύπος των κρυσταλλικών ατελειών και η ύπαρξη ακαθαρσιών, αναμένονται να επηρεάζουν σημαντικά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Επί παραδείγματι, άκρα κρυστάλλων και ατέλειες μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να εμποδίσουν την ανάπτυξη του πολυμερισμού μέσω φυσικού διαχωρισμού των μονάδων προς πολυμερισμό, ενώ σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να δράσουν ως ενεργά κέντρα, εφόσον ο προσανατολισμός των αντιδρώντων στοιχείων στις ελαττωματικές επιφάνειες μέσα στον κρύσταλλο μπορεί να είναι διαφορετικός και να προωθεί την πυρήνωση της πολυμερικής φάσης. Οι ακαθαρσίες από την άλλη, μπορούν να δρουν ως ατέλειες πλέγματος που συνακόλουθα επιδρούν στον πολυμερισμό με τον προαναφερθέντα τρόπο, μπορούν να δρουν ως φυσικοί διαλύτες που αναχαιτίζουν τον πολυμερισμό ή μπορούν να διευκολύνουν την κινητικότητα των μορίων ευνοώντας τον πολυμερισμό [20].

Μετά την πυρήνωση ακολουθεί το στάδιο της ανάπτυξης. Σε περιπτώσεις υγροσκοπικών μονομερών και σε εξάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης, παρατηρείται μια μετάπτωση από τη στερεά στην υγρή φάση κυρίως σε μέτρια οργανωμένες δομές άλατος με υψηλή συγκέντρωση πολικών κέντρων. Αυτό το φαινόμενο έχει εξηγηθεί από τους Papaspyridides et al. [14,21-23] και έχει συσχετισθεί με τη συσσώρευση του νερού που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση εντός της αντιδρώσας μάζας.

Εξετάζοντας τη δομή του άλατος, το παραγόμενο νερό ενυδατώνει τις πολικές ομάδες του αντιδρώντος, με αποτέλεσμα όσο η ποσότητα του νερού αυξάνεται, να 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 (Εικόνα 3.3a). Όταν αυτά βρίσκονται στην επιφάνεια ή πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων το νερό που παράγεται μπορεί να

απομακρυνθεί λόγω της θερμότητας που παρέχεται στο σύστημα χωρίς να επηρεάσει την αντιδρώσα μάζα. Αντίθετα όμως, το νερό που υπάρχει στο εσωτερικό των κόκκων, δεν μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί και έτσι 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 μειώνεται και να μεταβαίνουν στη φάση του τήγματος (Εικόνα 3.3b).

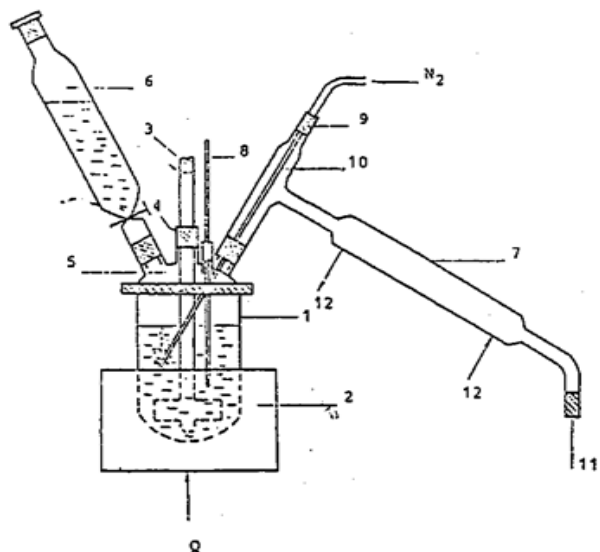
Η αντίδραση εξελίσσεται με αυξανόμενο ρυθμό και η ταυτόχρονα αυξανόμενη παραγωγή νερού οδηγεί σε καθολική τήξη της αντιδρώσας μάζας (Εικόνα 3.3c,d). Το φαινόμενο, όπως αναφέθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο του κεφαλαίου, καλείται μετάπτωση από τη στερεή κατάσταση στη φάση τήγματος (Solid Melt αυξάνεται, ενώ η υγροσκοπικότητα του συστήματος μειώνεται με αποτέλεσμα την επαναφορά στη στερεά κατάσταση).



**Εικόνα 3.3** 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 [10].

Στην παρακάτω εικόνα μπορεί να παρατηρηθεί το φαινόμενο σε κατάλληλη γυάλινη διάταξη. Κατά τη θέρμανση αιωρήματος άλατος σε υψηλού σημείου βρασμού διαλύτη παρατηρείται βαθμιαία συσσωμάτωση των κόκκων κι εν τέλει πλήρης επίτηξη και καθίζηση αυτών (Εικόνα 3.4).





**Εικόνα 3.4** Γυάλινη διάταξη όπου παρατηρείται μακροσκοπικά το SMT.

### 3.5.1 Παράμετροι καθορισμού του ρυθμού αντίδρασης του direct SSP

Οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν το ρυθμό της αντίδρασης άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι :

1. Θερμοκρασία
2. Η διάχυση του παραπροϊόντος
3. Καταλύτες

Πιο αναλυτικά, η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι δικαιολογημένα ο σημαντικότερος παράγοντας του απευθείας ΠΣΚ, λόγω της αλληλεπίδρασής της με όλες σχεδόν τα στάδια της διεργασίας [16]. 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 [24, 25]. Ως εκ τούτου σε μονομερή που έχουν μελετηθεί όπως αμινοξέα [19] και άλατα πολυαμιδίων [25] 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 [19].

Μια δεύτερη σημαντική παράμετρος είναι η διάχυση του παραπροϊόντος. Αυτή γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για να ελεγχθεί η διάχυση δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται αποτελεσματικότερα: η επιβολή ροής φέροντος αερίου ή η χρήση μικρότερου μεγέθους κόκκων. Έτσι με κατάλληλη ρύθμιση της ροής του φέροντος αερίου επιτυγχάνεται ο έλεγχος της θερμοκρασίας από το στάδιο της διάχυσης.

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 [26-28]. Για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης αμινοξέων, η καταλυτική δράση βρέθηκε να είναι 1%  $H_3BO_3$ , 0.2%  $MgO$  > 0.5%  $(COONH_4)_2$  >

Η παρουσία ενός καλού καταλύτη συμβάλει στην ευκολότερη απομάκρυνση του παραγόμενου νερού, μακριά από τις αντιδρώσες περιοχές (Εικόνα 3.3). Συγκεκριμένα, φαίνεται να περιορίζεται η ενυδάτωση και να διευκολύνεται η διάχυση του νερού κατευθύνοντας έτσι την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά.

### 3.6 Βιβλιογραφία

1. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία – Πείραμα – Κατ' οίκον Εργασία), Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012
2. Κ. Παπασπυρίδης, Μελέτη της παραγωγής Nylon 12.6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1982.
3. Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 2004 Αθήνα.
4. Καμπούρης Ε. Τεχνολογία Πολυμερών, Διεργασίες Πολυμερισμού, Τόμος Ι, Αθήνα 2003
5. Ravindranath K, Mashelkar R. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39:1325
6. Μ. Βουγιούκα, Σημειώσεις του Μαθήματος 'Μηχανική Πολυμερών', Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012, σελ. 86-104
7. Gaymans R, Sikkema D. The Comprehensive Polymer Science. 1989, 5:357
8. Roerdink E, Warnier J. Polymer. 1985, 26:1582
9. H.R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, Chapter 15, p. 379-401
10. Π.Α. Ταραντίλη, Σημειώσεις του Μαθήματος 'Μηχανική Πολυμερών', Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, Φεβρουάριος 2009, σελ. 93-113
11. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey, 2009.
12. H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch, Process for the manufacture of high molecular weight polyamides, (Bayer AG), EP 410,230/91 A2 1991.
13. H.Morawetz, Polymerization in the solid state, J. Polym. Sci. 1966; Part C(12): 79-88.
14. C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation, Polymeric Materials Encyclopedia, C.R.C. Press, Inc., 1996, p.7819-7831.

15. 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.
16. E. Khripkov, V. Kharitonov, G. Kudryavtsev, Some features of the polycondensation of hexamethylene diammonium adipate, *Khim. Volokna* 1970, 6, 63.
17. S. Oya, M. Tomioka, T. Araki, Studies on polyamides prepared in the solid state. Part I. Polymerisation mechanism, *Kobunshi Kagaku* 1966, 23(254), 415.
18. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, Preparation of polyhexamethylenedipamide prepolymer by a low temperature process, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 301.
19. A. Volokhina, G. Kudryavtsev, S. Skuratov, A. Bonetskaya, The polyamidation process in the solid state, *J. Polym. Sci.* 1961, 53, 289.
20. D. Grabar, C. Hsia, S. Catherine, Morphological aspects of polymerization in the solid state, *J. Polym. Sci.: Part C*, 1963, 3, 105.
21. C. Papaspyrides, E. Kampouris, Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate, *Polymer* 1984, 25, 791.
22. C. Papaspyrides, Solid-state polyamidation of nylon salts, *Polymer* 1988, 29, 114.
23. E. Kampouris, C. Papaspyrides, Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt, *Polymer* 1985, 26, 413.
24. Yamazaki T, Kaji K, Kitamaru R. Polymerization kinetics on the thermo induced solid state polycondensation of  $\epsilon$ -aminocaproic acid and nylon 66 salt. *Bull. Kyoto Univ. Educ. Ser. B* 1983;63:53-63
25. Zeng H, Feng L. Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt. *Gaofenzi Tongxun* 1983;5(5):321-327
26. Gaymans R, Schuijjer J. Polyamidation in the solid phase. In: Henderson JN, Bouton CT, eds. *Polymerization Reactors and Processes*. ACS Symp. Ser. 1979.
27. Korshak V, Frunze T. *Synthetic Heterochain Polyamides*, Jerusalem: IPST, 1964, pp.120.

28. Hiemenz P. Polymer Chemistry. The Basic Concepts, New York:Marcel Dekker Inc. 1984, p.306

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### Μέθοδοι ανάλυσης πολυαμιδίων

#### 4.1 Ιξωδομετρική ανάλυση

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος. Αυτό 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, για το λόγο ότι συνδυάζει πειραματική ταχύτητα και ευκολία εκτέλεσης. Σαν μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να παρατεθεί το γεγονός ότι προϋποθέτει 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 σε κατάλληλο διαλύτη, χωρίς τη δυνατότητα διεκπαιρέωσης χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, ενώ 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).

Στην παρούσα διπλωματική, για την ιξωδομετρία χρησιμοποιήθηκε συμπυκνωμένο θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%) για τα πολυαμίδια 6T και 4T σε συγκέντρωση 0,5 g/100ml διαλύτη. 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]:

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

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 ( $\rho$ ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας ( $g$ ):

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

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

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

Θέτοντας το  $\frac{g \pi r^4}{8Vl}$  ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η εξίσωση 4.2 γράφεται ως εξής:

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

όπου,  $\eta$  το απόλυτο ιξώδες (cP),  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού (g/ml),  $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$  η σταθερά του ιξωδομέτρου ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ) 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:

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

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

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

όπου,  $K$ ,  $K_o$  οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη,  $\rho$ ,  $\rho_o$  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 ( $\eta$ ) διαλύτη και διαλύματος χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.3, καθώς και ο οριακός αριθμός ιξώδους (IV).

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ . 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  $0,5 - 5 \cdot 10^{-4} (\text{dl/g}) \cdot (\text{g/mol})^{-a}$  και  $0,5 - 0,8$  αντίστοιχα [1]. Η μέτρηση πραγματοποιείται στους  $25^\circ\text{C}$  για υλικά που ανακτήθηκαν από πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP). Αναλυτικότερα τα αντιδραστήρια και ο αναγκαίος εξοπλισμός παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Θεϊικό οξύ συμπυκνωμένο ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%) για διαλύματα ημιαρωματικών πολυαμιδίων (PA 6.T και PA 4.T).



- Ξηραντήρας με πεντοξείδιο φωσφόρου (sicapent  $P_2O_5$ ).
- Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Cannon–Fenske σταθεράς  $K=0,02308 \text{ mm}^2/\text{s}^2$  για τον προσδιορισμό ιξώδους των διαλυμάτων πολυαμιδίων σε  $H_2SO_4$ .
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και  $10^{-2}$  seconds.

Για την προετοιμασία του προς ιξωδομέτρηση δείγματος λαμβάνονται 0,5 g πολυαμιδίου τα οποία διαλύονται σε 100 ml διαλύτη  $H_2SO_4$  96% και το διάλυμα αφήνεται προς ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι πλήρης διάλυσης.

Στη συνέχεια, το καθαρό διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο βρίσκεται σε κάθετη θέση σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Αφήνεται για λίγο στη θερμοκρασία του λουτρού μέχρις ότου θεωρηθεί ότι λουτρό και ιξωδόμετρο βρίσκονται και τα δυο στους  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Καταγράφεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και το βήμα επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τρεις (3) φορές. 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.

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

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά παραδείγματα ιξωδομέτρων που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο της ιξωδομετρίας. Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στη συγκεκριμένη εργασία είναι τύπου Cannon-Fenske Routine.



**Εικόνα4.1**  
 Ιξωδόμετρα τριχοειδούς  
 (α) τύπου Cannon – Fenske  
 Routine και  
 (β) τύπου Ubbelohde.

## 4.2 Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Ομάδων Πολυαμιδικών Αλάτων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυαμιδικού άλατος αποτελεί μια μη θερμοδυναμική μέθοδο προσδιορισμού των πραγματικών ακραίων ομάδων  $[-COOH]$  και  $[-NH_2]$  που υπάρχουν σε ένα αλάτι και κατ'επέκταση τη δυνατότητα κατά κάποιο τρόπο του ίδιου του άλατος να πολυμεριστεί μετέπειτα στο επιθυμητό πολυαμίδιο. Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός εφαρμόστηκε σε meq/kg. Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του άλατος και μέσω αυτού υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός μακρομορίων που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου ( $-NH_2$  και  $-COOH$ ) προσδιορίζονται κατά την τιτλοδότηση με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα.

Η εξίσωση 4.9 προσδιορίζει τις θεωρητικές ακραίες ομάδες ενός άλατος οι οποίες συγκρίνονται με τις πραγματικές υπολογιζόμενες από την τιτλοδότηση ακραίες ομάδες, για να χαρακτηριστεί η ποιότητα του άλατος.

$$[-NH_2] = [-COOH] = \frac{2 \cdot 10^6}{MW_{salt}} \quad (\text{εξίσωση 4.9})$$

όπου,  $[-COOH]$  και  $[-NH_2]$  οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων αντίστοιχα (meq/kg) [1].

Ο όρος "ποιότητα άλατος" εισάγεται με σκοπό να δοθεί μια πιο πρακτική ερμηνεία της σημασίας των πραγματικών ακραίων ομάδων που χαρακτηρίζουν ένα αλάτι. Όσο πιο κοντά ο αριθμός των πραγματικών ακραίων ομάδων στις υπολογιζόμενες θεωρητικές, ουσιαστικά τόσο πιο ευνοϊκότερες είναι οι συνθήκες σε ενδομοριακό επίπεδο για να επιτευχθεί ορθός και αποτελεσματικός πολυμερισμός.

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 για παράδειγμα των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης επιτυγχάνεται όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων (ανάλογα με το ποιές τιτλοδοτώ) έχει αντιδράσει πλήρως με το οξύ ή τη βάση αντίστοιχα. Η συνέχιση προσθήκης 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 για μια ακριβής τιτλοδότηση είναι το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο να βρίσκονται όσο το δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ τους. 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 [11].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη που εισήχθη στο διάλυμα 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 κιλό άλατος (mequivalent/kg άλατος) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια άλατος (equivalent / 106 g άλατος) [12].

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

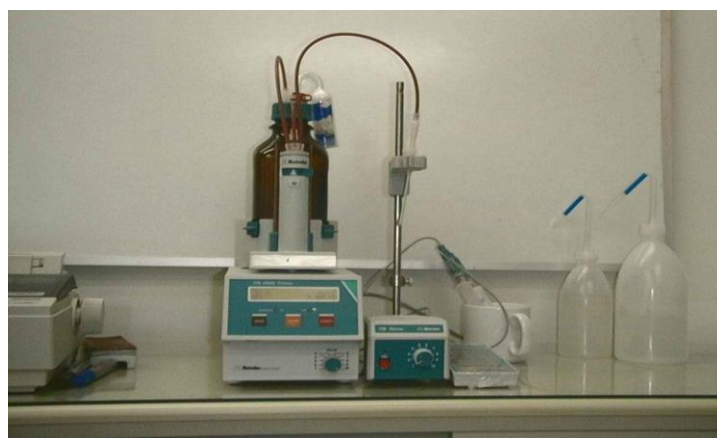
όπου,  $C$  η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων,  $N_{\text{τιτλοδοτη}}$  η κανονικότητα του τιτλοδοτή και  $m$  η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδικού άλατος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο τιτλοδοτή μοντέλου 716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC, ο οποίος παρουσιάζεται στην εικόνα 4.2. Ο αυτόματος τιτλοδοτής 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 προς τιτλοδότηση διάλυμα. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδοτή τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ) καθώς επίσης και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).

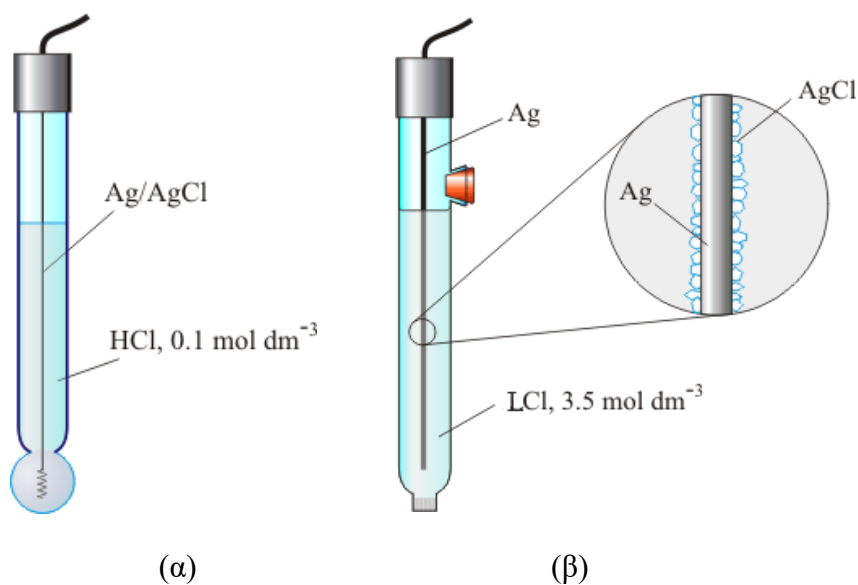
Το δυναμικό στον τιτλοδοτή, προσδιορίζεται από δύο ηλεκτρόδια με τον εξής τρόπο:

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $\text{Li}^+$   $\text{Cl}^-$  (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) σε αιθανόλη (Εικόνα 4.3β.) ενώ 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, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3.α. 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 πάνω στον οποίο έχει αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο:  $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{H}_3\text{O} + \text{Cl}^- / \text{γυαλί}$  [13].



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



**Εικόνα 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, ο εντοπισμός 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 (-NH<sub>2</sub>)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

- Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO<sub>4</sub>) 70-72 % w/w, ρ = 1,68 kg/L.
- Διαλύτης: διάλυμα 90% φαινόλη σε 10% MeOH (w/w) (ή μενόλη)
- Κρυσταλλικό οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH)
- Άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP, KOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH), στερεό.

**Υπολογισμός Κανονικότητας τιτλοδότη:** Για τον προσδιορισμό της κανονικότητας του διαλύματος του υπερχλωρικού οξέος (HClO<sub>4</sub>) σε μεθανόλη (MeOH), ζυγίζονται 6 δείγματα στερεού άλατος καλίου φθαλικού οξέος (KHP potassium hydrogen phthalate, KOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH) σε δοχεία ζέσεως, διαφορετικών μαζών.

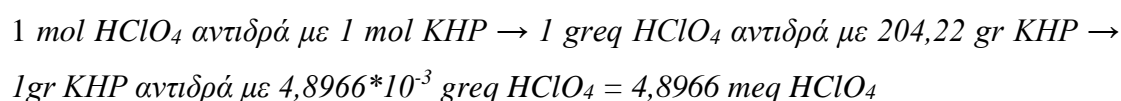
Σε κάθε ποτήρι προστίθενται 75 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος (CH<sub>3</sub>COOH) και τα διαλύματα αναδεύονται για λίγα λεπτά μέχρι την πλήρη διάλυση του KHP. Στην συνέχεια, τιτλοδοτούνται με τον αυτόματο τιτλοδότη, όπως ακριβώς τιτλοδοτούνται και τα δείγματα των αλάτων για την εύρεση της συγκέντρωσης των αμινομάδων. Η αντίδραση που πραγματοποιείται ανάμεσα σε άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP) και στο HClO<sub>4</sub> 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 HClO<sub>4</sub>. Το KHP αποτελεί ασθενή βάση, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται διαλύτης το οξικό οξύ με σκοπό να προκληθεί το «φαινόμενο εξομοίωσης». Σύμφωνα με το προαναφερόμενο φαινόμενο, 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 περισσότερο όξινες 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<sub>4</sub>, που σχηματίζεται κατά την τιτλοδότηση, αποβάλλεται από το διάλυμα με την μορφή λεπτής άσπρης σκόνης η οποία δημιουργεί το αντίστοιχο ίζημα [14].

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<sub>blank</sub>) 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:

$$N = \frac{meqHClO_4}{V_{EP}} = \frac{4,8966 * W}{(V_{EP} - V_{blank})} \quad (\text{εξίσωση 4.12})$$

όπου, N: η κανονικότητα του τιτλοδότη σε meq/ml, W: η μάζα του KHP σε (g). Το Vblank ισούται με την τεταγμένη επί της αρχής της γραφικής παράστασης του όγκου VEP 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.

#### 4.2.2 Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)

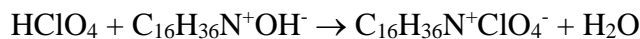
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

- Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
- Διάλυμα LiCl / MeOH, 20% w/v.
- Δάλυμα HClO<sub>4</sub> σε MeOH κανονικότητας ~0,025 meq/mL
- Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH, C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>NO) σε MeOH κανονικότητας 1N
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OH), ρ = 1,05 kg/L
- Μέσο τιτλοδότησης: TBAH σε BeOH κανονικότητας ~0,05 meq/mL
- Βενζοϊκό οξύ (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), στερεό.

**Υπολογισμός Κανονικότητας 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 HClO<sub>4</sub> 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 [15]:

### 1ο Ισοδύναμο σημείο:



(αντίδραση 4.3)

### 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 CO<sub>2</sub> 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<sub>EP1</sub> ο όγκος του τιτλοδότη στο 1ο ισοδύναμο σημείο (mL), V<sub>EP2</sub> ο όγκος του τιτλοδότη στο 2ο ισοδύναμο σημείο (mL) και V<sub>blank</sub> ο τυφλός όγκος για τη βενζυλική αλκοόλη (mL).

Δεν θα μπορούσαμε να παραλείψουμε από την αναφορά αυτή μια επιπλέον χρήση της μεθόδου που αναλύσαμε στην παράγραφο αυτή, η οποία παρόλο που δεν χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη έρευνα, αποτελεί μια σημαντική λύση σε ζητήματα χαρακτηρισμού άλλων πολυαμιδίων. Πέρα λοιπόν από την εκτίμηση της ποιότητας ενός άλατος, η ανάλυση ακραίων ομάδων μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά και σαν μια άμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός πολυαμιδίου, έχοντας ως βασικό της πλεονέκτημα το γεγονός ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση άλλης μεθόδου. Ωστόσο υπάρχουν τέσσερις βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για την εφαρμογή της στην περίπτωση που επιθυμείται η εφαρμογή της για προσδιορισμό των ακραίων ομάδων ενός πολυαμιδίου:

- i. Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.
- ii. Ο αριθμός και ο τύπος των ακραίων ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.



- iii. 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.
- iv. Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.

Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσδιορισμού συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων είναι η τιτλοδότηση, διάφορες μέθοδοι φασματοσκοπίας όπως για παράδειγμα 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 η μέθοδος της τιτλοδότησης εφαρμόστηκε προς τον προσδιορισμό ακραίων ομάδων μόνο για τα αλάτια πολυαμιδίων και όχι για την ανάλυση των παραγόμενων πολυμερών για το λόγο ότι τα PA 6T και PA 4T που μελετήθηκαν είναι δυσδιάλυτα στους διαλύτες που χρησιμοποιεί η μέθοδος ανάλυσης ακραίων ομάδων πολυαμιδίων. Μια πιο κατάλληλη μέθοδος για τη μελέτη των ακραίων ομάδων των PA 6T και PA 4T που ερευνήθηκαν, είναι η τεχνική φασματομετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

### **4.3 Θερμοβαρομετρική Ανάλυση (TGA)**

Η θερμοβαρομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική που καταγράφει τη μάζα του δείγματος σε συνάρτηση με ένα επιβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, 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 θερμοβαρομετρική 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.

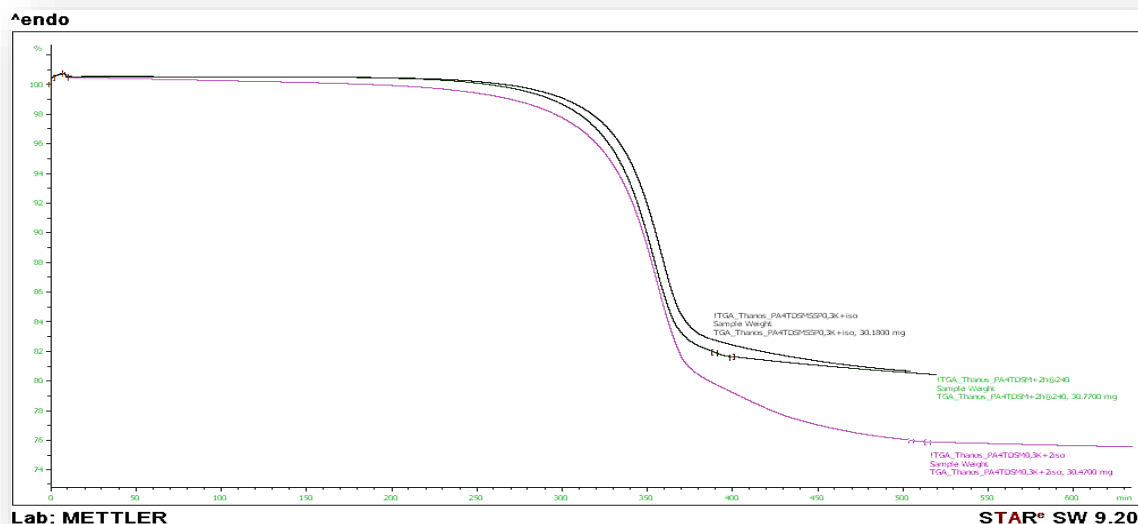
Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα 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 οργάνου είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων (instrument control) / επεξεργασίας δεδομένων (data handling).

Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων (Εικόνα 4.4). 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 [7]. Τέτοιες πληροφορίες είναι:

- Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους.
- Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους υπολογίζεται εύκολα μια και είναι αυτή που αντιστοιχεί στο ακρότατο της DTG καμπύλης.
- Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους.

- 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



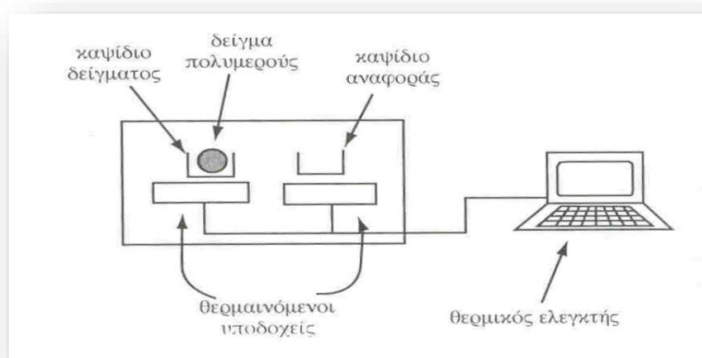
**Εικόνα 4.4** Παράδειγμα καμπυλών PA 4.T

#### 4.4 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.

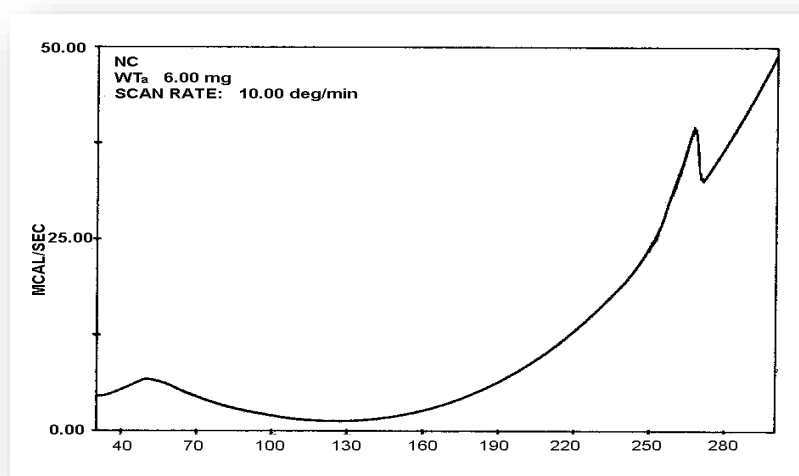
Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Εικόνα 4.5). Το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και 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.



**Εικόνα 4.5** 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 (Εικόνα 4.6) όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [4,5].



**Εικόνα 4.6** Τυπικό θερμογράφημα DSC του PA 6.6.

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) 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 ( $\Delta H_f$ ), το ποσοστό κρυσταλλικότητας ( $x_c$ ) δίνεται από την εξίσωση 4.15 [4]:

$$x_c = \frac{\Delta H^{polymer}}{\Delta H_f} * 100\% \quad (\text{εξίσωση 4.15})$$

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 (Εικόνα 4.7). 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 8-10 mg. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης στα πολυαμίδια η τιμή  $\Delta H$  που πρέκυπτε διαιρούνταν με το ποσοστό του οργανικού μέρους που περιλαμβάνόταν στο μετρούμενο δείγμα (0,99), ενώ για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας στα πολυαμιδικά δείγματα μέσω της εξίσωσης 4.15.



**Εικόνα 4.7** Συσκευή DSC 1 της Mettler Toledo.

## 4.5 Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει ο όρος «συντονισμός».

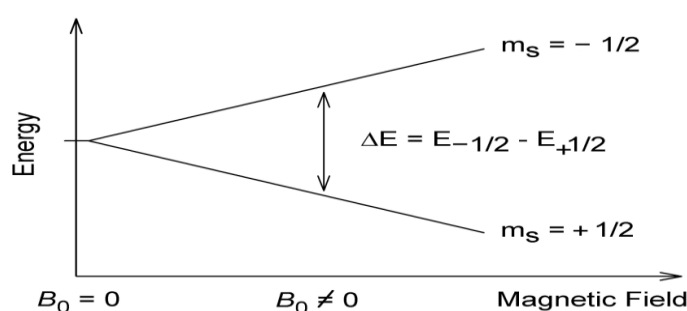
Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλεπίδραση με τους πυρήνες του αναλύτη είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων. Εκτός από ταυτοποίηση δομής, η μέθοδος NMR συμβάλλει και στην στερεοχημική ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων παρέχοντας τη συγκεκριμένη στερεοχημική διάταξη του ανθρακικού σκελετού [8].

### Θεωρία μηχανισμού NMR

Άτομα των οποίων οι πυρήνες περιέχουν περιττό αριθμό πρωτονίων ή/και περιττό αριθμό νετρονίων, διαθέτουν σπιν. Το πρωτόνιο  $^1\text{H}$  και ο πυρήνας του  $^{13}\text{C}$  διαθέτουν σπιν, τα οποία προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο όταν δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση όμως που αυτοί οι πυρήνες βρεθούν σε ένα ισχυρό εξωτερικό πεδίο τότε αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό πυρηνικού σπιν  $I$  σύμφωνα με τον τύπο

$2I + 1$ , όπου  $I = \frac{0,1}{2}, \frac{1,3}{2}, \dots, \frac{9}{2}$ . Οι πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  έχουν κβαντικό αριθμό σπιν  $I = \frac{1}{2}$ , άρα έχουν μόνο δύο πιθανούς προσανατολισμούς, είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα με αυτό. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας και άρα ευνοείται έναντι του αντιπαράλληλου (Εικόνα 4.8). Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (συνήθως στην περιοχή των ραδιοκυμάτων), λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και έχουμε αναστροφή του σπιν όπου οι πυρήνες από την κατάσταση της χαμηλότερης μεταβαίνουν σε αυτή της υψηλότερης ενέργειας. Όταν

πραγματοποιηθεί η αναστροφή αυτή οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία από όπου προέρχεται και ο όρος πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός. Η συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα. Όσο αυξάνεται η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου, τόσο αυξάνεται και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της παράλληλης και αντιπαράλληλης διάταξης των πυρήνων, με αποτέλεσμα να απαιτείται ακτινοβολία υψηλότερης ενέργειας (άρα και συχνότητας) για την αναστροφή του σπιν (Εικόνα 4.8).



**Εικόνα 4.8** Ενεργειακή διαφορά  $\Delta E$  μεταξύ της παράλληλης και αντιπαράλληλης διάταξης των πυρηνικών σπιν σε συνάρτηση με την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου  $H_0$ .

Όπως αναφέρθηκε, εκτός από τους πυρήνες  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$  το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εκδηλώνουν και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων όπως  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , αλλά και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων όπως  $^{13}\text{C}$ . Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα όπως  $^{12}\text{C}$  και  $^{16}\text{O}$ .

### Χημική Μετατόπιση

Διαφορετικοί πυρήνες συντονίζονται σε διαφορετικές συχνότητες, όπως επίσης και άτομα του ίδιου στοιχείου που βρίσκονται σε διαφορετικό περιβάλλον απαιτούν διαφορετική συχνότητα απορρόφησης. Όλοι οι πυρήνες στα μόρια περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό, δηλαδή:

$$H_{\text{Πραγματικό}} = H_{\text{Εφαρμοζόμενο}} - H_{\text{Τοπικό}}$$

Οι πυρήνες δηλαδή προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου από τα ηλεκτρόνια που τους περιβάλλουν. Δεδομένου ότι η ηλεκτρονιακή κατανομή γύρω από κάθε πυρήνα σε ένα μόριο είναι διαφορετική, ο κάθε πυρήνας προστατεύεται σε διαφορετικό βαθμό, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα. Εάν το όργανο του NMR είναι αρκετά ευαίσθητο, οι διαφορές αυτές σε κάθε πυρήνα ανιχνεύονται, οπότε λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα για κάθε χημικά διακριτό πυρήνα άνθρακα ή υδρογόνου κάποιου μορίου (χημική μετατόπιση, chemical shift). Έτσι το φάσμα NMR μιας οργανικής ένωσης μας παρουσιάζει αποτελεσματικά το δίκτυο σύνδεσης ανθράκων-υδρογόνων και κατά συνέπεια τη δομή της ένωσης.

### Φάσμα NMR

Ένα φάσμα NMR παριστάνεται ως απορρόφηση ενέργειας συναρτήσει της κλίμακας δ (κλίμακα δέλτα), η οποία αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά. Μία μονάδα δέλτα (δ) ισούται με 1 μέρος στο εκατομμύριο (ppm, part per million) της συχνότητας λειτουργίας του φασματομέτρου. Οι χημικές μετατοπίσεις σε αυτή την κλίμακα, έχουν την ίδια τιμή, ανεξάρτητα από το μαγνητικό πεδίο ή τη συχνότητα λειτουργίας του οργάνου που χρησιμοποιείται. Για να προσδιοριστεί η θέση μιας απορρόφησης, το γράφημα του NMR βαθμολογείται και χρησιμοποιείται κάποιο σημείο αναφοράς. Στο δείγμα προστίθεται μικρή ποσότητα τετραμεθυλοσιλανίου ( $TMS = Si(CH_3)_4$ ) και στο γράφημα που λαμβάνουμε δημιουργείται μια απορρόφηση αναφοράς. Ισχύει ο παρακάτω τύπος για το δ:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{αναφ}}}{\nu_{\text{οργ}}} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{οργ}}} \cdot 10^6$$

όπου:

- $\nu_i$  = συχνότητα συντονισμού του αναλύτη (Hz)
- $\nu_{\text{αναφ}}$  = συχνότητα συντονισμού της ουσίας αναφοράς (Hz)
- $\nu_{\text{οργ}}$  = συχνότητα λειτουργίας του οργάνου (MHz)

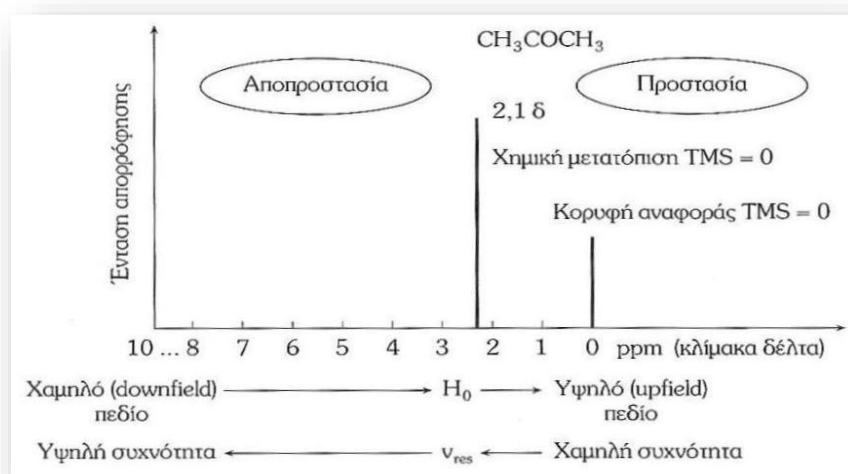


- $\Delta\nu$  = διαφορά συχνοτήτων συντονισμού του αναλύτη ως προς την ουσία αναφοράς [8].

Η κορυφή που λαμβάνεται για το TMS είναι σε υψηλότερο πεδίο από τις απορροφήσεις των περισσότερων οργανικών ενώσεων, τόσο σε μετρήσεις του  $^1\text{H}$  όσο και του  $^{13}\text{C}$ . Η θέση στο γράφημα, όπου ένας πυρήνας απορροφά, καλείται χημική μετατόπιση. Η χημική μετατόπιση του TMS ορίζεται κατά σύμβαση ίση με το μηδέν και οι άλλες απορροφήσεις εμφανίζονται κατά κανόνα σε χαμηλότερο πεδίο.

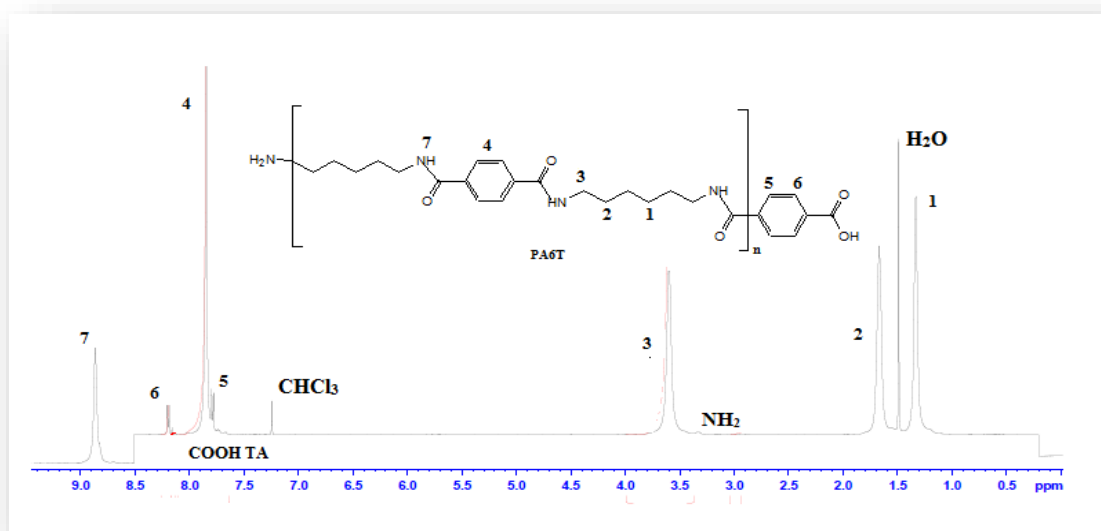
Η περιοχή όπου λαμβάνουν χώρα οι απορροφήσεις NMR είναι αρκετά περιορισμένη. Σχεδόν όλες οι απορροφήσεις  $^1\text{H}$  NMR παρατηρούνται μεταξύ 0-10 δ αριστερά της απορρόφησης TMS, ενώ σχεδόν όλες οι απορροφήσεις  $^{13}\text{C}$  NMR παρατηρούνται μεταξύ 1-220 δ αριστερά της απορρόφησης των ανθράκων του TMS. Η κλίμακα δ χρησιμοποιείται για να έχουμε ένα σύστημα μέτρησης για όλα τα φασματομέτρα NMR και οι απορροφήσεις εκφράζονται σε σχετικούς και όχι απόλυτους όρους (ppm της συχνότητας του φασματομέτρου).

Η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Το αριστερό τμήμα του φάσματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου (downfield), ενώ το δεξιό τμήμα αντιπροσωπεύει την πλευρά υψηλού πεδίου (upfield). Γενικά η θωράκιση (shielding) ενός πυρήνα μειώνεται όταν αυξάνει η ηλεκτραρνητικότητα των γειτονικών ομάδων. Οι συχνότητες συντονισμού των αντίστοιχων πρωτονίων θα είναι υψηλές στην αριστερή πλευρά και χαμηλές στη δεξιά πλευρά του γραφήματος αντίστοιχα.



**Εικόνα 4.9** Διάγραμμα συχνοτήτων συντονισμού.

Ένα παράδειγμα φάσματος NMR είναι το παρακάτω διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυαμιδίου 6T που παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία. Ο αριθμός κάθε κορυφής αντιστοιχεί στην ένωση που φέρει τον ίδιο αριθμό.



**Εικόνα 4.10** Φάσμα NMR δείγματος πολυαμιδίου 6T

### Ερμηνεία φάσματος <sup>1</sup>H NMR

**Αριθμός των σημάτων:** είναι ενδεικτικός των διαφορετικών ειδών πρωτονίων που υπάρχουν στο μόριο ή των μη ισοδύναμων πρωτονίων. Μια γρήγορη ματιά στη δομή ενός μορίου, αρκεί για να αποφασίσουμε πόσα είδη μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν. Σε περίπτωση αμφιβολίας μπορούμε να διερευνήσουμε αντικαθιστώντας ένα πρωτόνιο με μια ομάδα X. Εάν τα πρωτόνια είναι χημικώς ισοδύναμα τότε θα σχηματισθεί το ίδιο προϊόν ανεξάρτητα με το ποιο πρωτόνιο αντικαθιστούμε. Αν τα δύο πρωτόνια δεν είναι χημικώς ισοδύναμα τότε θα σχηματισθούν κατά την υποκατάσταση διαφορετικά προϊόντα. Τελικά, όσες ομάδες μη ισοδύναμων πρωτονίων έχουμε στο μόριο, τόσα σήματα έχουμε στο φάσμα.

**Χημικές μετατοπίσεις:** οι διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις προκαλούνται από τα μικρά τοπικά μαγνητικά πεδία των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τους διαφορετικούς πυρήνες. Οι πυρήνες που προστατεύονται καλύτερα από τα ηλεκτρόνια, χρειάζονται ισχυρότερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονιστούν και συνεπώς απορροφούν στη

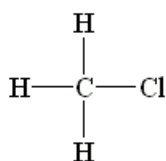
δεξιά πλευρά του γραφήματος NMR. Οι πυρήνες που χρειάζονται ασθενέστερο πεδίο για να συντονιστούν, βρίσκονται στην αριστερή μεριά του γραφήματος NMR.

**Ολοκλήρωση:** το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή του φάσματος είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή. Ολοκληρώνοντας το εμβαδόν κάθε κορυφής μπορούμε να μετρήσουμε το σχετικό αριθμό των διαφόρων ειδών πρωτονίων σε ένα μόριο.

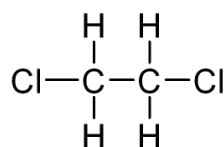
**Διάσχιση των σημάτων:** Στα φάσματα NMR παρουσιάζεται πολύ συχνά το φαινόμενο της διάσπασης της απορρόφησης ενός πρωτονίου σε πολλαπλές κορυφές. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται σχάση σπιν-σπιν και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών σπιν (spin/spin coupling) γειτονικών πυρήνων. Είναι ενδεικτική του αριθμού και της γεωμετρίας των γειτονικών πυρήνων. Σύμφωνα με ένα γενικό κανόνα, που αποκαλείται κανόνας n+1, πρωτόνια με n ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια, εμφανίζουν n+1 κορυφές στο φάσμα NMR. Σε περίπτωση άλλων πυρήνων εκτός του υδρογόνου, ισχύει η γενική σχέση για την πολλαπλότητα της κορυφής: *σχάση spin – spin = 2nI + 1*, όπου I ο κβαντικός αριθμός πυρηνικού σπιν. Το υδρογόνο έχει  $I = 1/2$ , από όπου προκύπτει και ο κανόνας n+1. Η απόσταση μεταξύ των επιμέρους κορυφών σε μια πολλαπλή κορυφή ονομάζεται σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με J. Οι σταθερές σύζευξης μετρούνται σε Hz και λαμβάνουν τιμές μεταξύ 0-18 Hz. Η ακριβής τιμή της σταθεράς σύζευξης μεταξύ δύο γειτονικών πρωτονίων εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου. Οι τυπικές τιμές για τα αλκάνια ανοιχτής αλυσίδας κυμαίνονται μεταξύ 6 και 8 Hz.

Οι σχάσεις σπιν-σπιν στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR εκφράζονται συνοπτικά με τρεις κανόνες:

1. τα χημικώς ισοδύναμα πρωτόνια δεν εμφανίζουν σχάση σπιν-σπιν. Τα ισοδύναμα πρωτόνια είναι δυνατό να βρίσκονται στον ίδιο ή σε διαφορετικούς άνθρακες αλλά τα σήματά τους δεν υφίστανται σχάση.



Τρία πρωτόνια ισοδύναμα.  
Δεν παρατηρείται σχάση.



Τέσσερα πρωτόνια ισοδύναμα.  
Δεν παρατηρείται σχάση

2. Το σήμα ενός πρωτονίου με  $n$  ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια σχάζεται σε πολλαπλό με  $n+1$  κορυφές και σταθερά σύζευξης  $J$ . Πρωτόνια που απέχουν μεταξύ τους περισσότερο από δύο άτομα άνθρακα συνήθως δεν συζεύγγονται, αν και ορισμένες φορές εμφανίζουν μικρή σύζευξη όταν χωρίζονται από έναν  $\pi$  δεσμό.
3. Δύο ομάδες που συζευγνύονται μεταξύ τους έχουν την ίδια σταθερά σύζευξης

### **Χαρακτηριστικά και ερμηνεία φάσματος $^{13}\text{C}$ NMR**

Στην φασματομετρία  $^{13}\text{C}$  NMR χρησιμοποιείται το ισότοπο άνθρακα-13 το οποίο όμως απαντά σε ποσοστό μόλις 1,1% στη φύση. Αυτό συνεπάγεται πολύ μικρότερη ευαισθησία στην μέθοδο αυτή. Δυο τεχνικές χρησιμοποιούνται για να επιλύσουν το πρόβλημα αυτό. Η τεχνική του μέσου όρου σημάτων μας επιτρέπει να μηδενίσουμε τον ηλεκτρονικό θόρυβο του οργάνου (background) κάνοντας πολλαπλές μετρήσεις ( $>100$ ) και έτσι παίρνουμε τις πραγματικές απορροφήσεις των πυρήνων του άνθρακα. Επειδή όμως η κάθε σάρωση απαιτεί 5-10 λεπτά η τεχνική αυτή είναι πολύ χρονοβόρα. Εδώ έρχεται η δεύτερη τεχνική, γνωστή ως τεχνική μετασχηματισμού NMR κατά Fourier (FT-NMR). Όλα τα σύγχρονα φασματόμετρα χρησιμοποιούν την τεχνική FT-NMR η οποία αντί να μεταβάλλει την ισχύ του μαγνητικού πεδίου κρατώντας σταθερή τη συχνότητα όπως συμβαίνει στα παλαιότερα φασματόμετρα, ακτινοβολεί το δείγμα με έναν σύντομο παλμό ραδιοσυχνότητας μέσα σε μαγνητικό πεδίο σταθερής ισχύος συντονίζοντας ταυτόχρονα όλους τους πυρήνες. Το σύνθετο και περίπλοκο σήμα που προκύπτει υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία μέσω μετασχηματισμών Fourier και καταλήγει στην συνήθη μορφή του φάσματος. Έτσι απαιτούνται μερικά μόνο δευτερόλεπτα για να καταγραφεί ολόκληρο το φάσμα.

Το φάσμα του  $^{13}\text{C}$  παρουσιάζει ομοιότητες αλλά και διαφορές με το φάσμα του  $^1\text{H}$ . Παρατηρούμε μια οξεία απλή κορυφή για κάθε μη ισοδύναμο άτομο άνθρακα. Σε περίπτωση ύπαρξης επιπέδου συμμετρίας οι συμμετρικοί άνθρακες είναι ισοδύναμοι και δίνουν μια μόνο κορυφή. Η χημική μετατόπιση είναι επίσης παρόμοια με αυτή των πυρήνων υδρογόνου αν και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Η ηλεκτραρνητικότητα είναι ένας από αυτούς και το ότι οι άνθρακες οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με οξυγόνο, άζωτο ή αλογόνα απορροφούν σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τους άνθρακες των αλκανίων λόγω της ελάττωσης της ηλεκτρονιακής τους πυκνότητας. Άλλος παράγοντας είναι ότι οι άνθρακες με υβριδισμό  $sp^3$  απορροφούν γενικά στην περιοχή 0-90 δ, ενώ άνθρακες με υβριδισμό  $sp^2$  απορροφούν στην περιοχή

100-220 δ. Οι καρβονυλικοί άνθρακες (C=O) είναι ιδιαίτερα εμφανείς στα φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR και βρίσκονται πάντα στο απώτατο άκρο του χαμηλού πεδίου του φάσματος, στην περιοχή 170-220 δ.

Μια διαφορά των δυο φασμάτων είναι ότι οι κορυφές δε παρουσιάζουν ομοιόμορφο μέγεθος παρότι σχεδόν όλες οφείλονται στο συντονισμό ενός άνθρακα. Η διαφορά αυτή προκαλείται από διάφορους παράγοντες και αποτελεί γενικό χαρακτηριστικό των φασμάτων  $^{13}\text{C}$  NMR. Αυτή η διαφορά μεγέθους επίσης δυσκολεύει πολύ την ολοκλήρωση των κορυφών, η οποία είναι όμως συχνά μη αναγκαία αφού οι περισσότερες κορυφές οφείλονται σε ένα μόνο άνθρακα.

Μια ακόμα βασική διαφορά είναι η έλλειψη σχάσης σπιν-σπιν. Η σύζευξη ενός πυρήνα  $^{13}\text{C}$  με κάποιον γειτονικό πυρήνα άνθρακα δεν γίνεται αντιληπτή, επειδή η χαμηλή φυσική αφθονία του  $^{13}\text{C}$  καθιστά απίθανο να βρεθούν ταυτόχρονα δύο τέτοιοι πυρήνες σε γειτονικές θέσεις. Επίσης, δεν γίνεται αντιληπτή σύζευξη των πυρήνων του  $^{13}\text{C}$  με γειτονικά υδρογόνα, επειδή τα φάσματα του  $^{13}\text{C}$  καταγράφονται συνήθως με την τεχνική της αποσύζευξης ευρείας ζώνης (broadband decoupling). Αυτό σημαίνει ότι κατά τον ίδιο χρόνο που το δείγμα ακτινοβολείται με έναν παλμό ραδιοσυχνότητας για να καλυφθούν οι συχνότητες συντονισμού του άνθρακα, ακτινοβολείται και με έναν δεύτερο ευρύ παλμό ραδιοσυχνότητας που καλύπτει όλες τις συχνότητες συντονισμού των υδρογόνων. Αυτή η πρόσθετη ακτινοβολία αναστρέφει τόσο γρήγορα τα σπιν των υδρογόνων, ώστε τα τοπικά μαγνητικά τους πεδία αποκτούν μηδενικούς μέσους όρους, οπότε δεν λαμβάνει χώρα σύζευξη με τον άνθρακα.

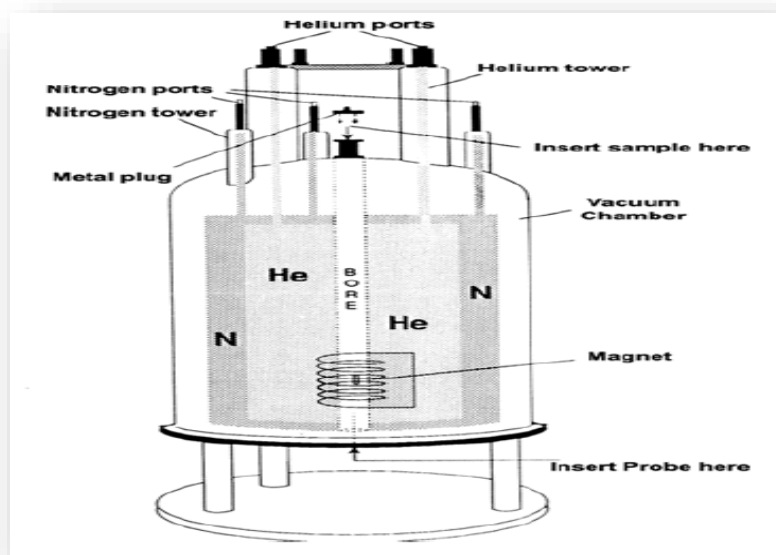
Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνικές για τα φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR και μια από τις πιο χρήσιμες είναι η DEPT-NMR, η οποία καθιστά εφικτή την αναγνώριση σημάτων που οφείλονται σε  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  και τεταρτοταγείς άνθρακες. Δηλαδή μπορούμε να προσδιορίσουμε και τον αριθμό των υδρογόνων του κάθε άνθρακα.

### **Οργανολογία NMR**

Τα βασικά μέρη του οργάνου για τη λήψη φάσματος NMR είναι η γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF), ο προενισχυτής, ο μαγνήτης, ο αισθητήρας, ο ανιχνευτής και ο καταγραφέας.

Το σημαντικότερο και ακριβότερο τμήμα των οργάνων NMR είναι ο μαγνήτης διότι τόσο η ευαισθησία όσο και η διαχωριστική τους ικανότητα αυξάνονται, με αυξανόμενη

ένταση, ομοιογένεια και σταθερότητα του μαγνητικού πεδίου. Πρόκειται για έναν μαγνήτη με τη μορφή σωληνοειδούς, με υπεραγώγιμο υλικό όπως π.χ. κράμα νιοβίου-τιτανίου Nb-Ti. Η μαγνήτιση του υπεραγώγιμου υλικού είναι μόνιμη και επιτυγχάνεται με τη διατήρηση του σε περιβάλλον υγρού ήλιου ( $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Το σωληνοειδές είναι βυθισμένο μέσα σε ήλιο και όλο το σύστημα είναι τοποθετημένο μέσα σε δοχείο Dewar, το οποίο περιβάλλεται από ένα άλλο τέτοιο δοχείο γεμάτο με υγρό άζωτο ( $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Μέσα στο μαγνήτη υπάρχουν πηνία τα οποία έχουν σκοπό να διατηρήσουν την ομοιογένεια του πεδίου. Ο μαγνήτης είναι θερμικά μονωμένος, ώστε το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 4.11).



**Εικόνα 4.11** Διάταξη φασματομέτρου NMR.

Στο κέντρο του συστήματος του μαγνήτη τοποθετείται ο αισθητήρας. Αυτός περιλαμβάνει τον απαραίτητο εξοπλισμό (συντονιζόμενα κυκλώματα) για την εκπομπή υψίσυχνων παλμών προς το δείγμα ώστε να διεγερθούν οι παρατηρούμενοι πυρήνες και να γίνει λήψη της κυματομορφής αποδιέγερσης. Η αποδιέγερση των πυρήνων επάγει στο πηνίο παρατήρησης ένα ρεύμα, το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται και καταλήγει στο δέκτη όπου διαμορφώνεται. Αφού δειγματοληφθεί και ψηφιοποιηθεί, υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier. Με τη μαθηματική αυτή επεξεργασία λαμβάνεται στο πεδίο συχνοτήτων το σύνολο των κορυφών συντονισμού του συστήματος που εξετάζεται [9,10].

## 4.6 Βιβλιογραφία

1. Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, σελ. 46-50.
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. Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, ΕΜΠ, 2004, σελ. 119-133
8. Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008, σελ. 383-408
9. H.H. Willard, L.L. Merrit, J.A. Dean, F.A. Settle, Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth, 7<sup>th</sup> Edition, 1988, p.378–379.
10. Μάρκου, Σ. Συνεστιακή μικροσκοπία και συστήματα Laser. Πτυχιακή εργασία. Α.Π.Θ. Σχολή θετικών επιστημών-Τμήμα πληροφορικής. Θεσσαλονίκη. 2009.
11. V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 326-333.
12. G. Brauer, Chemical analysis, In:Encyclopedia of polymer science and technology, Vol.3, σελ. 653-657.
13. Θ.Ν. Σκουλικίδης, Φυσικοχημεία ΙΙβ, ΙΙ. Αριστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών, Ι. Ενεργειακή αριστοποίηση, Β. Θεωρητική ηλεκτροχημεία, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα 1984, σελ. 239-244.
14. 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.

15. 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<sup>ο</sup>

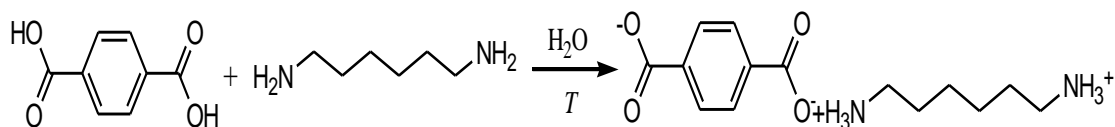
### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ

### ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ

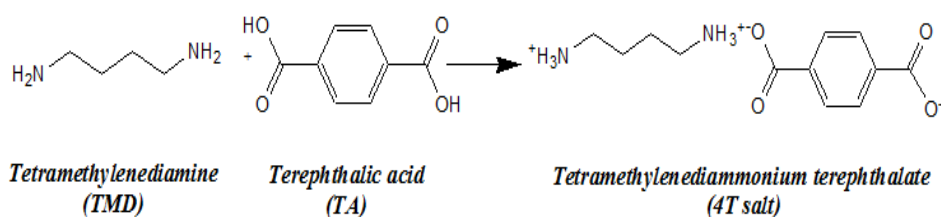
### ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

#### 5.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων

Οι πειραματικές δραστηριότητες ξεκίνησαν με την εξοικείωση στις διαδικασίες σύνθεσης και ανάλυσης των ημιαρωματικών αλάτων. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης υδατικών διαλυμάτων αρωματικών διοξέων και αλειφατικών διαμικών (Σχήμα 5.1) κατά την οποία εξασφαλίζονται οι στόχοι για στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ομάδων καθώς επίσης και καθαρότητας του αλάτος. Και οι δυο προαναφερθέντες στόχοι αποτελούν σημαντικές παραμέτρους στη παραλαβή του τελικού προϊόντος. Όπως αποδείχθηκε και πειραματικά, όσο πιο καθαρό και ολοκληρωμένο το παραγόμενο αλάτι, τόσο πιο καθαρό και υψηλότερου μοριακού βάρους πολυμερές θα παραχθεί στη συνέχεια μέσω των αντιδράσεων πολυμερισμού.



*Αντίδραση εξουδετέρωσης για την παραγωγή αλάτος PA 6.T*



*Αντίδραση εξουδετέρωσης για την παραγωγή άλατος PA 4.T*

**Σχήμα 5.1** Αντιδράσεις σύνθεσης ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.

Η αντίδραση εξουδετέρωσης ολοκληρώνεται όταν όλη η ποσότητα διοξέως αντιδράσει με όλη την ποσότητα της διαμίνης ή όσο το περισσότερο δυνατή. Τότε παρατηρείται διαυγές διάλυμα που υποδηλώνει την παρουσία διαλυμένου άλατος σε αυτό. Με το πέρας της αντίδρασης γίνεται παραλαβή του παραγόμενου άλατος. Η παραλαβή μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους, κάθε μια εξ'αυτών όμως με διαφορετικά αποτελέσματα στην όψη και την κοκκομετρία του παραλαμβανόμενου προϊόντος. Αναλυτικά οι μέθοδοι παραλαβής του παραγόμενου άλατος από το διάλυμα είναι:

### **1. Καταβύθιση με ολονόχτια ψύξη στους 0-1 °C**

Το άλας καταβυθίζεται στη φιάλη και ανακτάται με διήθηση υπό κενό. Ακολουθεί ξήρανση στους 50 °C υπό κενό για 4 ώρες για την απομάκρυνση της επιπλέον υγρασίας. Το αλάτι αφήνεται σε αρκετό χρόνο για να δημιουργήσει κρυστάλλους οι οποίοι παραλαμβάνονται με τη διήθηση. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί προηγούμενη γνώση της διαλυτότητας του παραγόμενου άλατος στο νερό (ή στον εκάστοτε διαλύτη) έτσι ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση διαλύματος που θα επιτρέψει την αυθόρμητη καταβύθιση του προϊόντος.

### **2. Καταβύθιση με αντιδιαλύτη την αιθανόλη**

Σε αναλογία 1:3 διαλύματος-αντιδιαλύτη, το νερό δεσμεύεται με την αιθανόλη ελευθερώντας το αλάτι που βρίσκεται διαλυμένο σε αυτό. Το αλάτι ανακτάται με διήθηση υπό κενό και ακολουθεί ξήρανση στους 50 °C υπό κενό για 4 ώρες για την απομάκρυνση της επιπλέον υγρασίας. Το αλάτι παραλαμβάνεται σε μορφή λευκής

πούδρας λόγω της στιγμιαίας καταβύθισης η οποία δεν επιτρέπει στο στάδιο της πυρήνωσης να εξελιχθεί. Έτσι δεν δημιουργούνται καθόλου κρύσταλλοι όμως η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η ταχύτερη από αυτές που μελετήθηκαν. Κύριο μειονέκτημα της το γεγονός ότι οι αποδόσεις του παραγόμενου άλατος είναι μειωμένες (σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους) καθώς αρκετή ποσότητα του παραμένει στο διάλυμα και δεν καταβυθίζεται. Ως μειονέκτημα της θα μπορούσαμε να επισημάνουμε και την κατανάλωση ποσότητας αιθανόλης η οποία όμως μπορεί να στη συνέχεια να διαχωριστεί από το νερό.

### **3. Φυσική εξάτμιση**

Το διάλυμα άλατος αφού απλωθεί σε μεγάλη επιφάνεια εντός κατάλληλου σκεύους (π.χ. δίσκος) αφήνεται να εξατμιστεί φυσικά. Η διαδικασία είναι πιο χρονοβόρα από τις προηγούμενες και για το λόγο αυτό υποβοηθάτε με τη χρήση απαγωγών. Μια εξάτμιση ποσότητας 500 ml παρατηρήθηκε να διαρκεί μέχρι και 5 μέρες παρόλο που φυσικά ο ρυθμός εξάτμισης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η ροή αέρα πάνω από την επιφάνεια εξάτμισης καθώς επίσης και η ίδια η φυδικοχημεία του διαλύματος. Ενώ η χρονοτριβή είναι το κύριο μειονέκτημα της διαδικασίας που περιγράφεται, ως πλεονέκτημα της αναφέρεται το ότι ο σχετικά αργός ρυθμός απομάκρυνσης του νερού επιτρέπει την εκτενή εξέλιξη των σταδίων πυρήνωσης και ανάπτυξης στο αλάτι έτσι η διαδικασία έχει τη μέγιστη απόδοση αφού δεν χάνεται καθόλου προϊόν. Επίσης, σημειώνεται ότι με τη μέθοδο αυτή αποδίδει μεγαλύτερους και πιο συμπαγείς κρυστάλλους συγκριτικά με τις υπόλοιπες.

Η μορφολογία του πολυαμιδικού άλατος που παραλαμβάνεται στο στάδιο αυτό μας προϋποθέτει για τη μορφολογία του τελικού πολυμερούς που θα παραλάβουμε κατά τον πολυμερισμό. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η μορφολογία του άλατος που οδηγείται στον πολυμερισμό είναι όμοια με τη μορφολογία του παραγόμενου πολυμερούς. Έτσι, η μέθοδος που θα ακολουθηθεί για την ανάκτηση του άλατος από το διάλυμα θα καθορίσει ουσιαστικά την κοκκομετρία του τελικού πολυαμιδίου αν δεν ληφθούν άλλα μέτρα για τον έλεγχο αυτής. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν εκτενώς όλες οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν στην παράγραφο αυτή και καταλήξαμε στη χρήση της τελευταίας για το λόγο ότι έχει τη μεγαλύτερη απόδοση (>98%). Επίσης με κατάλληλο

προγραμματισμό μεταξύ όλων των πειραματικών διαδικασιών, η χρονοτριβή σχεδόν απαλείφεται.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των πολυαμιδικών αλάτων είναι τα εξής:

- ✓ Εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) της Merck Germany.  
(1,6-Diaminohexane, 99%, MW=116.21 g/mol , C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)
- ✓ Τετραμεθυλενοδιαμίνη της Acros Organics.  
(1,4-Diaminobutane, 99% , MW=88.15, C<sub>4</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub>)
- ✓ Τερεφθαλικό οξύ (TPA) της Merck Germany.  
(Terephthalic acid for synthesis, >98%, M=166.13 g/mol, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)
- ✓ Απόλυτη αιθανόλη (abs EtOH) της Merck Germany.

#### **Γενικά τεχνικά στοιχεία της διαδικασίας**

Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης εξελίσσονται σε υδατικά διαλύματα μέσα σε σφαιρικές φιάλες. Οι διαμίνες φυλάσσονται σε θερμοκρασίες 0-1°C για να διατηρούνται σε στερεά κατάσταση, λόγω της πτητικής τους φύσης. Η προσθήκη των αντιδρώντων στον όγκο διαλύματος γίνεται με την εξής σειρά και για συγκεκριμένους λόγους: η διαμίνη προστίθεται στη φιάλη πριν το τερεφθαλικό οξύ όπου βρίσκεται ήδη ο απαιτούμενος όγκος νερού, για το λόγο ότι είναι ευδιάλυτη σε αυτόν. Αυτό γίνεται με σκοπό τη μείωση των απωλειών σε διαμίνη που παρατηρούνται γενικότερα στα πειράματα λόγω της πτητικής τους φύσης. Έπειτα, το τερεφθαλικό οξύ (TPA) προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα νερού-διαμίνης υπό ελαφριά ανάδευση.

Καθώς γίνεται η προσθήκη του TPA παρατηρείται και κατανάλωση του, λόγω της αντίδρασης εξουδετέρωσης που εξελίσσεται άμεσα. Το ίδιο το τερεφθαλικό οξύ (TPA) είναι αδιάλυτο στο νερό και σχηματίζει υδρόφοβες μάζες σε αυτό στην προσπάθεια του να μειώσει την επιφάνεια διαβροχής του. Η παρουσία αδιάλυτου TPA στη φιάλη αντίδρασης υποδηλώνει ότι η αντίδραση έπαψε να εξελίσσεται εξαιτίας ενός εκ των δυο ακόλουθων παραγόντων:

**1. Έλλειψη διαμίνης:** Η ποσότητα διαμίνης που εισάγαμε στον όγκο νερού έχει καταναλωθεί πλήρως από το TPA έτσι πρέπει να γίνει μια διόρθωση με προσθήκη επιπλέον ποσότητας διαμίνης. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε πολύ συχνά κατά την εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών γιατί παρόλο που οι μετρούμενες ποσότητες αντιδρώντων ήταν ορθές, η πτητικότητα των διαμινών δημιουργούσε έλλειμμα αμινομάδων στο διάλυμα και περίσσεια τερεφθαλικού οξέος. Μια περίσσεια ποσότητα της τάξης του 5% υπολογιζόταν κατά τη ζύγιση της διαμίνης για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό.

**2. Έλλειψη νερού:** Ο όγκος του διαλύματος στον οποίο εκτελείτο η αντίδραση δεν ήταν αρκετός για να επιτρέψει την πλήρη εξέλιξη της. Παρόλο που οι στοιχειομετρικές αναλογίες των αντιδρώντων ήταν ορθές, η έλλειψη όγκου αντίδρασης επιτρέπει σε τέτοιες περιπτώσεις στην υδροφοβική φύση του τερεφθαλικού οξέος να εμποδίσει την περαιτέρω εξέλιξη της αντίδρασης. Το συγκεκριμένο πρόβλημα δεν ήταν τόσο συχνό καθώς ευνοείται κυρίως κατά την προσπάθεια για καταβύθιση του άλατος στον όγκο διαλύματος, όπου ο όγκος διαλύματος είναι σημαντικός και συγκεκριμένος.

Για να αντιμετωπιστεί όσο το δυνατόν καλύτερα η εκφυγή της διαμίνης στις αντιδράσεις, κατά τη ζύγιση της υπολογίζεται και προστίθεται μια περίσσεια ποσότητα της τάξης του 5% που προσεγγιστικά θα χανόταν κατά τη διαδικασία. Φυσικά αυτό δεν είναι τίποτα περισσότερο από μια προσεγγιστική διόρθωση καθώς οι διαμίνες μεταξύ τους έχουν διαφορετική πτητικότητα και δραστηριότητα. Ένας δεύτερος τρόπος αντιμετώπισης του προβήματος πτητικότητας των διαμινών ήταν η προετοιμασία διαλυμάτων νερού-διαμίνης κατάλληλων συγκεντρώσεων, τα οποία φυλάσσονταν επίσης σε θερμοκρασίες 0-1 °C. Με τον τρόπο αυτό δεν ήταν απαραίτητη η ζύγιση διαμίνης σε κάθε παρασκευή άλατος, καθώς το τερεφθαλικό οξύ (TPA) προστίθεται απευθείας στο συγκεκριμένο διάλυμα. Για να είναι όμως αποτελεσματική η διαδικασία αυτή, κρίνεται απαραίτητη η συστηματική τιτλοδότηση των συγκεκριμένων διαλυμάτων για να επαληθεύεται ο αριθμός των ελεύθερων ακραίων αμινομάδων που βρίσκονται στο διάλυμα και θα λάβουν μέρος στην αντίδραση με τις καρβοξυλομάδες του TPA.

### Ημιαρωματικό άλας πολυαμιδίου 6.Τ.

Για τη σύνθεση του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος 6.Τ αρχικά ζυγίζονται 39.0 g (0.33mol) εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) τα οποία προστίθενται σε 500 ml απιονισμένου νερού. Έπειτα, 55.37 g τερφθαλικού οξέος (TPA) ζυγίζονται και προστίθενται σταδιακά στη φιάλη. Το διάλυμα αναδεύεται ελαφρώς σε θερμοκρασία 60°C για 2h περίπου με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα χωρίς την επιβολή κενού. Το πέρας της αντίδρασης σηματοδοτείται όταν παρατηρηθεί καθαρό διάλυμα. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταγγίζεται σε κατάλληλο σκεύος όπου αφήνεται να εξατμιστεί με τη βοήθεια απαγωγέα. Ακολουθεί ήπια ξήρανση του άλατος στους 50°C για 2 ώρες για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το καθαρό άλας του ημιαρωματικού πολυαμιδίου 6.Τ έτοιμο για περαιτέρω αναλύσεις και πολυμερισμό. Μετρώντας το βάρος του ταψιού στο οποίο το διάλυμα αφέθηκε προς εξάτμιση πριν και μετά τη συλλογή του προϊόντος, υπολογίζουμε το βάρος του άλατος με την πρόσθετη υγρασία που συγκρατεί. Με μια επιπλέον ζύγιση μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης στο φούρνο, για απομάκρυνση της τελευταίας, υπολογίζουμε το καθαρό βάρος του παραχθέντος άλατος. Αφού η στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων είναι 1:1, το θεωρητικό βάρος που αναμένεται από την αντίδραση εξουδετέρωσης προκύπτει με απλή πρόσθεση των αντιδρώντων μαζών και ίσο με 94,37 g. Το πραγματικό καθαρό βάρος που υπολογίστηκε ήταν ίσο με 87,0 g. Η απόδοση της διεργασίας υπολογίζεται στο 92,1%. Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται τα στάδια που ακολουθούνται κατά την παρασκευή του άλατος 6.Τ:



Το TPA προστίθεται στο διάλυμα νερού-διαμίνης και η αντίδραση εκκινά λόγω της υψηλής δραστηριότητας της διαμίνης

2h, 60°C



Το διαυγές διάλυμα υποδεικνύει το πέρας της αντίδρασης και την παρουσία διαλυμένου άλατος 6Τ στο διάλυμα

**Εικόνα 5.1** Πειραματική διάταξη παρασκευής ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος 6.Τ.

### **Ημιαρωματικό άλας πολυαμιδίου 4.Τ.**

Η παραγωγή του άλατος πολυαμιδίου 4.Τ ακολουθεί σχεδόν την ίδια διαδικασία με αυτή του 6.Τ με μερικές διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην ιδιαίτερη 1,4 τετραμεθυλενοδιαμίνη. Αρχικά, 91,53 g ( mol) της αμίνης ζυγίζονται και μεταφέρονται σε κωνική φιάλη μαζί με 500 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια ζυγίζονται 48,86g τερεφθαλικού οξέος τα οποία προστίθενται σταδιακά στο διάλυμα. Το σύστημα βρίσκεται σε συνεχή ελαφριά ανάδευση για χρονικό διάστημα 2h η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα είτε με μια απλή διάταξη ανάδευσης όπως φαίνεται στην εικόνα 5.1. Η διαφοροποίηση της διαδικασίας από αυτή της παραγωγής του πολυαμιδικού άλατος 6.Τ είναι το γεγονός πως η θέρμανση του συστήματος δεν κρίνεται απαραίτητη για την επίτευξη πλήρους εξουδετέρωσης. Η αντίδραση εκκινά και εξελίσσεται πλήρως αυθόρμητα σε θερμοκρασία δωματίου κάτι που οφείλεται στη δραστικότητα της 1,4 τετραμεθυλενοδιαμίνης. Το πέρας της αντίδρασης και πάλι σηματοδοτείται από το διαφανές διάλυμα που προκύπτει όταν όλες οι καρβοξυλομάδες του TPA αντιδράσουν με τις αμινομάδες της 1,4 τετραμεθυλενοδιαμίνης προς την παραγωγή άλατος 4.Τ. Στη συνέχεια το διάφανο διάλυμα μεταγγίζεται σε κατάλληλο σκεύος και αφήνεται προς εξάτμιση με την υποβοήθεια απαγωγού. Η διαδικασία της ξήρανσης μπορεί να κρατήσει από τέσσερις έως έξι μέρες ανάλογα με την πυκνότητα του διαλύματος. Όταν το νερό εξατμιστεί, το παραλαμβανόμενο αλάτι οδηγείται προς ξήρανση στους 50°C για 2h για απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το καθαρό άλας του ημιαρωματικού πολυαμιδίου 4.Τ έτοιμο για περαιτέρω αναλύσεις και πολυμερισμό. Η απόδοση της μεθόδου υπολογίζεται στο 99.0% με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην περίπτωση του άλατος 6.Τ.

## **5.2 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων**

Για το χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των παραγόμενων πολυαμιδικών αλάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πιο κάτω μέθοδοι οι οποίες περιγράφηκαν αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο:

1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης
2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC, TGA)
3. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων αμινομάδων

### 5.2.1 Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης

Οι μαζικές αποδόσεις των παραχθέντων πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί.

**Πίνακας 5.1** Μαζική απόδοση αλάτων 6T και 4T

| Πολυαμιδικά Άλατα | Θεωρητική μάζα (grams) | Ληφθήσα μάζα (grams) | % μαζική απόδοση |
|-------------------|------------------------|----------------------|------------------|
| Αλάτι PA 6.T      | 94.37                  | 87.0                 | 92.1             |
| Αλάτι PA 4.T      | 140.39                 | 139.0                | 99.0             |

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παραλαβή των πολυαμιδικών αλάτων είναι πολύ αποδοτική και στις δυο περιπτώσεις. Με την υπομονετική ξήρανση του διαλύματος σε κανονικές συνθήκες αποφεύγουμε εντελώς την απώλεια άλατος λόγω διαλυτότητας του στο νερό με αποτέλεσμα την αύξηση των μαζικών αποδόσεων συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους παραλαβής τους. Επιπλέον λαμβάνουμε και μια αρχική ένδειξη του ποσοστού της υγρασίας που μπορεί να εγκλωβίσει το κάθε αλάτι καθώς και τις επιπτώσεις που υφίσταται η δομή του με την απομάκρυνση της.

### 5.2.2 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με τις μεθόδους DSC και TGA

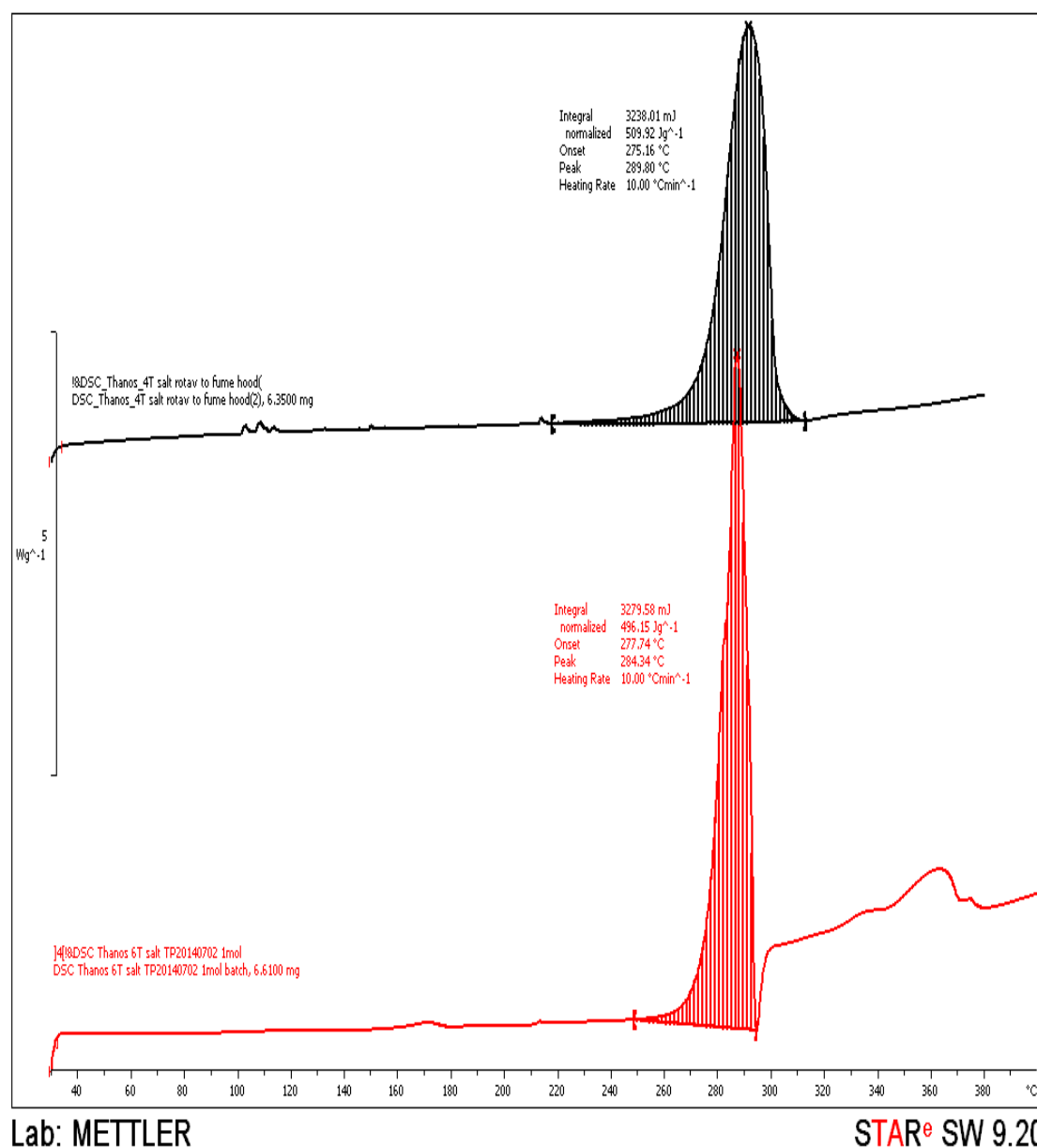
Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών αποικοδόμησης ( $T_d$ ) των πολυαμιδικών αλάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου μπορούμε επίσης να ανιχνεύσουμε την παρουσία ανεπιθύμητης υγρασίας στα δείγματα μας και να επιβεβαιώσουμε αν οι διαδικασίες που ακολουθήσαμε προηγουμένως για την απομάκρυνση της είναι επαρκής ή όχι. Επίσης



έγιναν αναλύσεις για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν, με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα γραφήματα που λαμβάνονται από την ανάλυση DSC μας επιτρέπουν την αναγνώριση του σημείου τήξης ( $T_m$ ) και τον υπολογισμό της αντίστοιχης ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_m$ ) των δειγμάτων.

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά γραφήματα των DSC που λήφθηκαν για τα πολυαμιδικά αλάτια 6.T και 4.T που αναλύθηκαν.

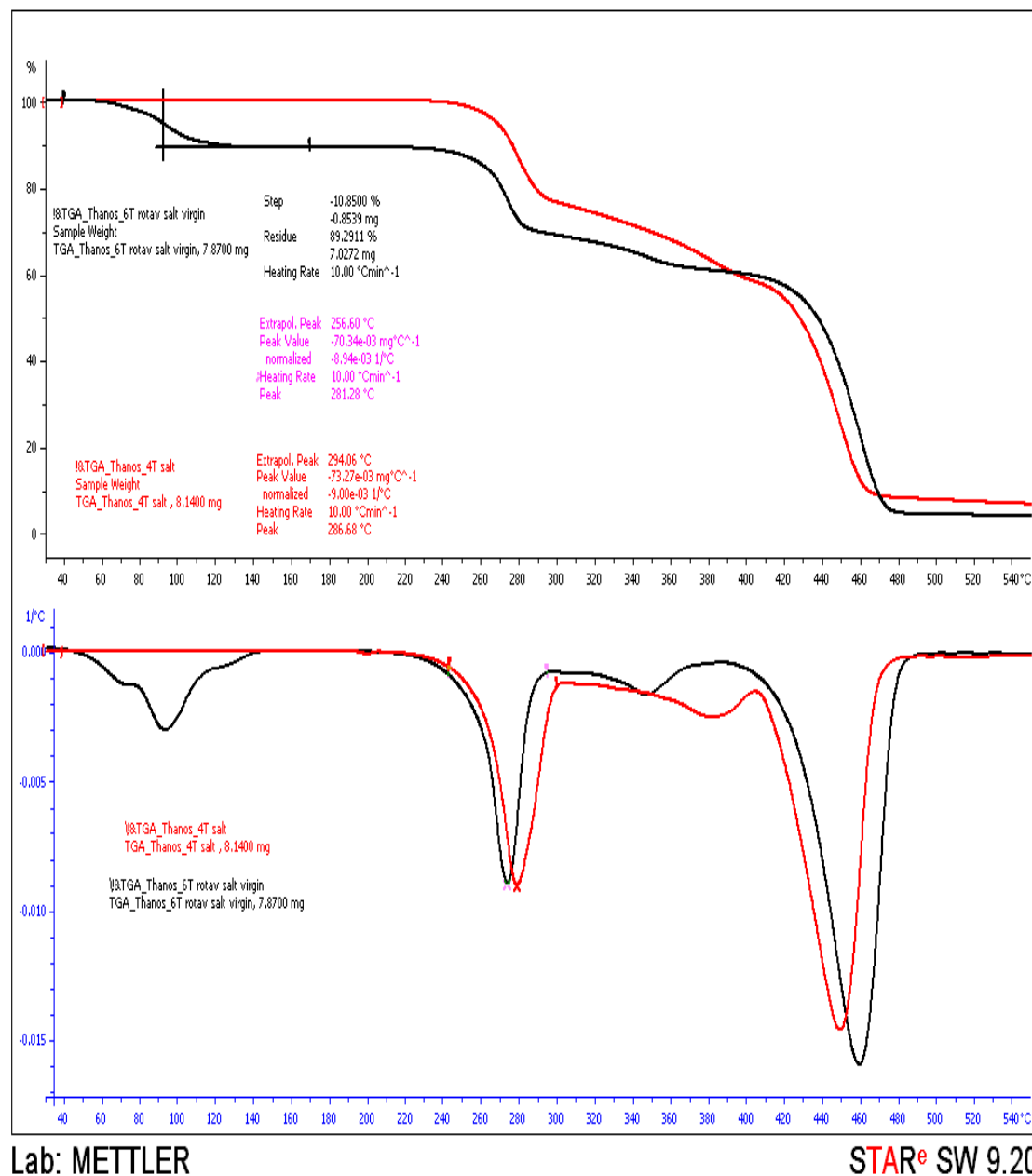
^endo



**Σχήμα 5.2** Συγκεντρωτικά γραφήματα DSC ανάλυσης των παρασκευασμένων αλάτων 4.T και 6.T

Στη συνέχεια και στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά γραφήματα των TGA που λήφθηκαν για τα πολυαμιδικά αλάτια 6.T και 4.T που αναλύθηκαν.

^endo



**Σχήμα 5.3** Συγκεντρωτικά διαγράμματα ανάλυσης με τη μέθοδο TGA των παρασκευασμένων αλάτων 4.T και 6.T

### Ανάλυση των διαγραμμάτων DSC και TGA

Από το συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC, διακρίνουμε μια εξώθερμη καμπύλη της οποίας η κορυφή αντιπροσωπεύει το σημείο τήξης ( $T_m$ ) του εκάστοτε υλικού. Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα η καμπύλη αρχίζει να σχηματίζεται πριν το σημείο τήξης, φτάνει στο μέγιστο της στο σημείο  $T_m$  και στη συνέχεια αρχίζει την κάθοδο της. Το σημείο έναρξης του "ανεβάσματος" της καμπύλης (onset) μαρτυρά ουσιαστικά την έναρξη της τήξης του υλικού ενώ η γραμμοσκιασμένη περιοχή κάτω από την καμπύλη ισούται με την ενθαλπία τήξης, η οποία υπολογίζεται από το όργανο σε mJ/g.

Η θερμομετρική ανάλυση μας επιτρέπει να διακρίνουμε το σημείο ολικής αποδόμησης των υλικών ( $T_d$ ), την υγρασία αν υπάρχει την οποία συγκράτησε το αλάτι, καθώς επίσης και το υπόλειμμα (residue). Η γνώση του σημείου  $T_d$  είναι απαραίτητη (ειδικά στην περίπτωση των αντίστοιχων πολυαμιδίων) καθώς θέτει το όριο στις θερμοκρασιακές δυνατότητες του υλικού άρα και στις εφαρμογές του. Μια άλλη πληροφορία που δίνεται να εξαχθεί από την ανάλυση TGA αφορά τη μικροδομή του άλατος. Πιο συγκεκριμένα, από το step% (όπως φαίνεται στο διάγραμμα TGA) μπορούμε να υπολογίσουμε πόσα moles νερού εγκλείονται ως κρυσταλλικό νερό ανά mole άλατος. Μελετώντας τα διαγράμματα TGA, παρατηρούμε ότι το πολυαμιδικό αλάτι 4T δεν εγκλείει καθόλου μόρια νερού στη δομή του αφού η καμπύλη είναι ευθεία μέχρι και τους 200°C κάτι που υποδηλώνει πως δεν υπάρχει καμία απώλεια μάζας λόγω υγρασίας. Η περίπτωση του άλατος 6T όμως είναι πιο περίπλοκη. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι το υλικό παρουσιάζει μια μείωση στη μάζα του η οποία ισούται με  $step=10.8500\%$ . Αυτό το step% αντιπροσωπεύει τα 2 mole νερού που εγκλείονται ανά mole άλατος 6T. Με την πληροφορία αυτή καταλήγουμε στο χαρακτηρισμό του άλατος 6T ως **διυδρίτη**.

Τα αποτελέσματα που αφορούν τις θερμικές ιδιότητες που προέκυψαν από τις δυο αναλύσεις των δυο ημιαρωματικών αλάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται συνοπτικά στον ακόλουθο πίνακα 5.2.

**Πίνακας 5.2** Θερμικές ιδιότητες ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων 6.T και 4.T

|                      | <u>ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΑΤΩΝ</u> |                        |              |            |
|----------------------|----------------------------------|------------------------|--------------|------------|
| Πολυαμιδικά<br>άλατα | DSC                              |                        |              | TGA        |
|                      | $T_m$ (°C)                       | $\Delta H_m$<br>(mJ/g) | $Onset$ (°C) | $T_d$ (°C) |
| Αλάτι PA 6.T         | 284.34                           | 279.58                 | 277.74       | 281.28     |
| Αλάτι PA 4.T         | 289.90                           | 238.01                 | 275.16       | 286.68     |

### 5.2.3 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων

Η ποτενσιομετρία αποτελεί μια από τις εγκυρότερες μεθόδους για την καταμέτρηση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων και αμινομάδων των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα πολυαμιδικά αλάτια καθώς επίσης και στα πλείστα αλειφατικά πολυαμίδια λόγω της απλότητας της και τις μεγάλης ακρίβειας που προσφέρει. Για την καταμέτρηση των αλάτων που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino της εταιρείας Metrohm του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών. Τα αποτελέσματα εξήχθησαν και αναλύθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο ανάλυσης ακραίων ομάδων και τις αντίστοιχες εξισώσεις που περιγράφονται στην παράγραφο 4.2.

Οι ελεύθερες ακραίες ομάδες ενός άλατος είναι και η κύρια παράμετρος αξιολόγησης της ποιότητας αυτού. Ως πρώτο βήμα, υπολογίζονται οι θεωρητικές ακραίες ομάδες σύμφωνα με την εξίσωση 5.1 που παρουσιάζεται πιο κάτω. Συγκρίνοντας τις θεωρητικές ακραίες ομάδες των αλάτων που παρασκευάστηκαν με τις καταμετρούμενες ομάδες, παρατηρούμε μια μικρή απόκλιση όχι μεγαλύτερη της τάξης του 5%. Αυτή η μικρή απόκλιση από τις αναμενόμενες τιμές μας καταδεικνύει ότι τα

άλατα είναι εξισσοροπημένα και κατάλληλα για χρήση για μετέπειτα πολυμερισμό. Η ανάγκη για καλής ποιότητας αλάτων για ένα επιτυχή πολυμερισμό επισημάνθηκε σε προηγούμενη παράγραφο.

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

όπου,  $\text{MW}_{\text{terephthalic acid}}$  και  $\text{MW}_{\text{diamine}}$  τα μοριακά βάρη του τερφθαλικού οξέος και της χρησιμοποιούμενης διαμίνης αντίστοιχα.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι θεωρητικές και πραγματικές τιμές των ακραίων καρβοξυλομάδων και αμινομάδων των πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν:

**Πίνακας 5.3** Συγκεντρωτικές τιμές ακραίων δραστικών ομάδων των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.

| <b>ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΡΑΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ</b> |  |                                       |  |                       |
|--|--|---------------------------------------|--|-----------------------|
| <b>Άλατα<br/>Πολυαμιδίων</b>                   | <b>[NH<sub>3</sub><sup>+</sup>]<br/>(meq/kg)</b> | <b>[COO<sup>-</sup>]<br/>(meq/kg)</b> | <b>[NH<sub>3</sub><sup>+</sup>]<sub>th</sub>=[COO<sup>-</sup>]<sub>th</sub><br/>(meq/kg)</b> | <b>D<br/>(meq/kg)</b> |
| Αλάτι PA 6.T                                   | 7059   | 6997                                  | 7083   | -62                   |
| Αλάτι PA 4.T                                   | 7885   | 7888                                  | 7865   | -3                    |

### 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.
4. Porfyris A., Vouyiouka S., Papaspyrides C., Rulkens R, Grolman E., Poel Vanden G., J. Appl. Polym. Sci., 2016, DOI: 10.1002/APP.42987.
5. Papaspyrides C., Porfyris A., Rulkens R., Grolman E., Poel Vanden G., in J. Pol. Sci.: Part A, 2016, DOI: 10.1002/pola.28126
6. Papaspyrides C., Porfyris A., Vouyiouka S., Rulkens R., Grolman E., Poel Vanden G., J. Appl. Polym. Sci., 2016, DOI: 10.1002/APP.43271

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΙΣΟΒΑΡΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ

#### ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

#### ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η μελέτη των αλάτων που περιεγράφηκε προηγουμένος του παρόντος κεφαλαίου, μας οδήγησε στο ασφαλές συμπέρασμα ότι τα ημιαρωματικά πολυαμιδικά αλάτια 6.Τ και 4.Τ που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο είναι κατάλληλα προς περαιτέρω ανάλυση και πολυμερισμό προς παραγωγή των αντίστοιχων, υψηλής ποιότητας, πολυαμιδίων 6.Τ και 4.Τ. Οι μέθοδοι πολυμερισμού για την επίτευξη της παρασκευής πολυαμιδίων είναι πολλές και οι πλείστες εξ'αυτών έχουν κατά καιρούς μελετηθεί διεξοδικά. Ακόμα και τώρα όμως, οι τεχνολογίες παραγωγής πολυαμιδίων δεν έχουν κορεστεί. Πολλές από αυτές μάλιστα βρίσκονται σε αρκετά πρώιμα στάδια, όπως σε πρώιμο στάδιο βρίσκεται και η μέθοδος πολυμερισμού που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο απευθείας πολυμερισμός πολυαμιδικών αλάτων σε συνθήκες στερεάς κατάστασης (direct solid state polymerization, DSSP) εντός αυτόκλειστου συστήματος, σε εργαστηριακή κλίμακα, έχοντας ως μεταβαλλόμενη παράμετρο την πίεση κατά την έκθεση σε ένα συγκεκριμένο θερμοκρασιακό προφίλ. Πρόκειται για μια εναλλακτική μέθοδο πολυμερισμού, κατά την οποία η θερμοκρασία του συστήματος δεν υπερβαίνει τους 270 °C ( $\pm 5$  °C) και τη θερμοκρασία τήξης των προϊόντων. Η άνοδος της θερμοκρασίας γίνεται με ήπιο τρόπο, συγκεκριμένα με βήμα 1.5-2 °C/min, έτσι ώστε να επιτευχθεί ίδια θερμοκρασία στα εξωτερικά τοιχώματα και το κέντρο του αντιδραστήρα. Τα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου θα αναλυθούν στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού.

## 6.1 Προσδιορισμός θερμοκρασιακών συνθηκών πολυμερισμού μέσω TGA

Αρχικά, έγινε μελέτη στο θερμοζυγό (TGA) ώστε να διερευνηθεί αν τα πολυαμιδικά άλατα 4.T και 6.T που παράχθηκαν, είναι δυνατόν να πολυμεριστούν σε χαμηλότερες από το σημείο τήξεως τους θερμοκρασίες, έτσι ώστε ο DSSP να έχει νόημα. Θέλοντας να έχουμε μια ζώνη ασφαλείας από το σημείο τήξεως, οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε θερμοκρασίες περίπου 20 °C χαμηλότερα του σημείο τήξεως των αλάτων, πάντα σε αδρανείς συνθήκες.

Ουσιαστικά μέσω της διαδικασίας αυτής γίνεται μια προσομοίωση του πολυμερισμού που θέλουμε να εκτελέσουμε σε μικροκλίμακα για διερεύνηση των συνθηκών αντίδρασης, με τη λεπτομέρεια όμως ότι στο θερμοζυγό είναι δυνατόν να γίνει μόνο μια έμμεση εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης μέσω της καταμετρούμενης απώλειας βάρους του άλατος, που παρατηρείται κατά την διάρκεια του πειράματος και οφείλεται στην απώλεια μορίων νερού κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Η θεωρία πίσω από την έμμεση αυτή εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης έγκειται στο συσχετισμό της απώλειας νερού με το βαθμό πολυμερισμού. Αυτόν ακριβώς το συσχετισμό επιτρέπει η εξίσωση 6.1 με την παραδοχή ότι το μονομερές άλατος που οδηγείται στην αντίδραση είναι στοιχειομετρίας 1:1, δηλαδή οι αποτελείται από ίσο αριθμό καρβοξυλομάδων και αμινομάδων ( $[NH_2]_0 = [COOH]_0$ ).

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

όπου,  $[H_2O]$  η συγκέντρωση του νερού πολυσυμπύκνωσης σε (gr-equs/kg) που θεωρούμε ότι χάνεται,  $[NH_2]_0$  η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων υπολογισμένη σε (gr-equs/kg) και  $[NH_2]_t$  η συγκέντρωση των αμινομάδων με την πάροδο χρόνου t σε (gr-equs/kg) [1].

Αφού η αντίδραση εκτελείται σε αδρανής συνθήκες, είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι η μετρούμενη σε γραμμάρια (g) απώλεια βάρους ( $\Delta W$ ) σε κάθε χρονική στιγμή του πολυμερισμού, εκφράζεται μέσω της εξίσωσης 6.2 που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, η απώλεια βάρους που μας ενδιαφέρει, ισούται με το νερό πολυσυμπύκνωσης το οποίο διαφεύγει κατά την εξέλιξη της αντίδρασης και εκφράζεται συναρτήση του βαθμού



πολυμερισμού ( $p_t$ ), των αρχικών συγκεντρώσεων των αμινομάδων και της αντιδρώσας μάζας ( $m_t$ ) του μονομερούς σε κάθε χρονική στιγμή εκφρασμένη σε κιλά (kg).

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

Στην πιο πάνω εξίσωση γίνεται η υπόθεση ότι το μονομερές πολυμερίζεται πλήρως άρα ο βαθμός πολυμερισμού ( $p_t$ ) ισούται με μονάδα.

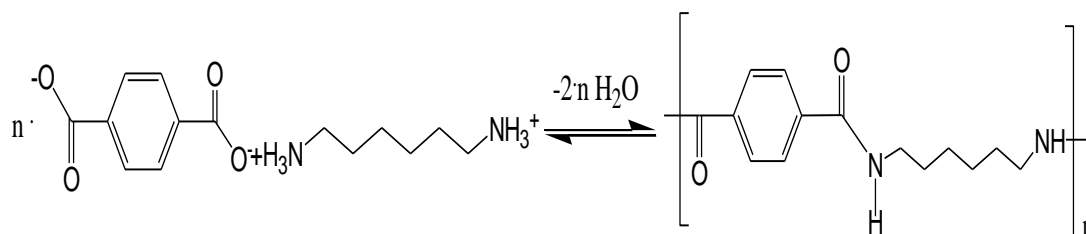
Πιο συγκεκριμένα η μειωμένη απώλεια βάρους ( $\Delta W$ )<sub>t</sub>, εκφράζεται σε ποσοστό και βασίζεται στην αρχική μάζα του δείγματος ( $m_0$ ) υπολογισμένη σε κιλά (kg). Ο όρος  $\frac{\partial(\Delta W)_t}{\partial t}$  (%/s) συμβολίζει το ρυθμό αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, με την παραδοχή ότι δεν υπάρχει καμία διαφυγή διαμίνης κατά τη διαδικασία. Στην πλειοψηφία των πολυμερισμών στερεάς κατάστασης, η προηγούμενη παραδοχή δεν είναι αντιπροσωπευτική της διαδικασίας, έτσι ο ρυθμός που αναφέρθηκε ουσιαστικά προσφέρει το ρυθμό αποικοδόμησης του μονομερούς όχι τον πραγματικό ρυθμό αντίδρασης. [2], [3].

### **6.1.1 Πειραματικές συνθήκες πολυμερισμού στο θερμοζυγό για το πολυαμιδικό αλάτι 6.T**

Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (DSSP), του άλατος 6T μελετήθηκε σε μικροκλίμακα σε θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/DSC1HT. Σε κάθε πειραματικό εγχείρημα χρησιμοποιήθηκαν περίπου 30mg άλατος, ενώ επικρατούσαν αδρανείς συνθήκες με ταυτόχρονη ροή αζώτου παροχής 30ml/min. Το θερμοκρασιακό προφίλ στο οποίο εκτελέστηκε ο πολυμερισμός, επιλέχθηκε λαμβάνοντας υπόψη το σημείο τήξεως ( $T_d$ ) του άλατος που προέκυψε από τη θερμική του ανάλυση που προηγήθηκε. Συγκεκριμένα για το αλάτι 6T, το σημείο τήξεως που λάβαμε ήταν στους 281.28°C έτσι επιλέχθηκε ένα θερμοκρασιακό προφίλ περίπου 20°C χαμηλότερα για να γίνει έλεγχος αν το αλάτι έχει την ευχέρεια να πολυμεριστεί σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεως του. Η χρονική διάρκεια του πολυμερισμού επιλέχθηκε στις δυο ώρες (2h) μέσα από δεδομένα παλαιότερων προσπαθειών.

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης που παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1 και με την παραδοχή ότι έχουμε πλήρη πολυμερισμό, υπολογίζεται ότι το

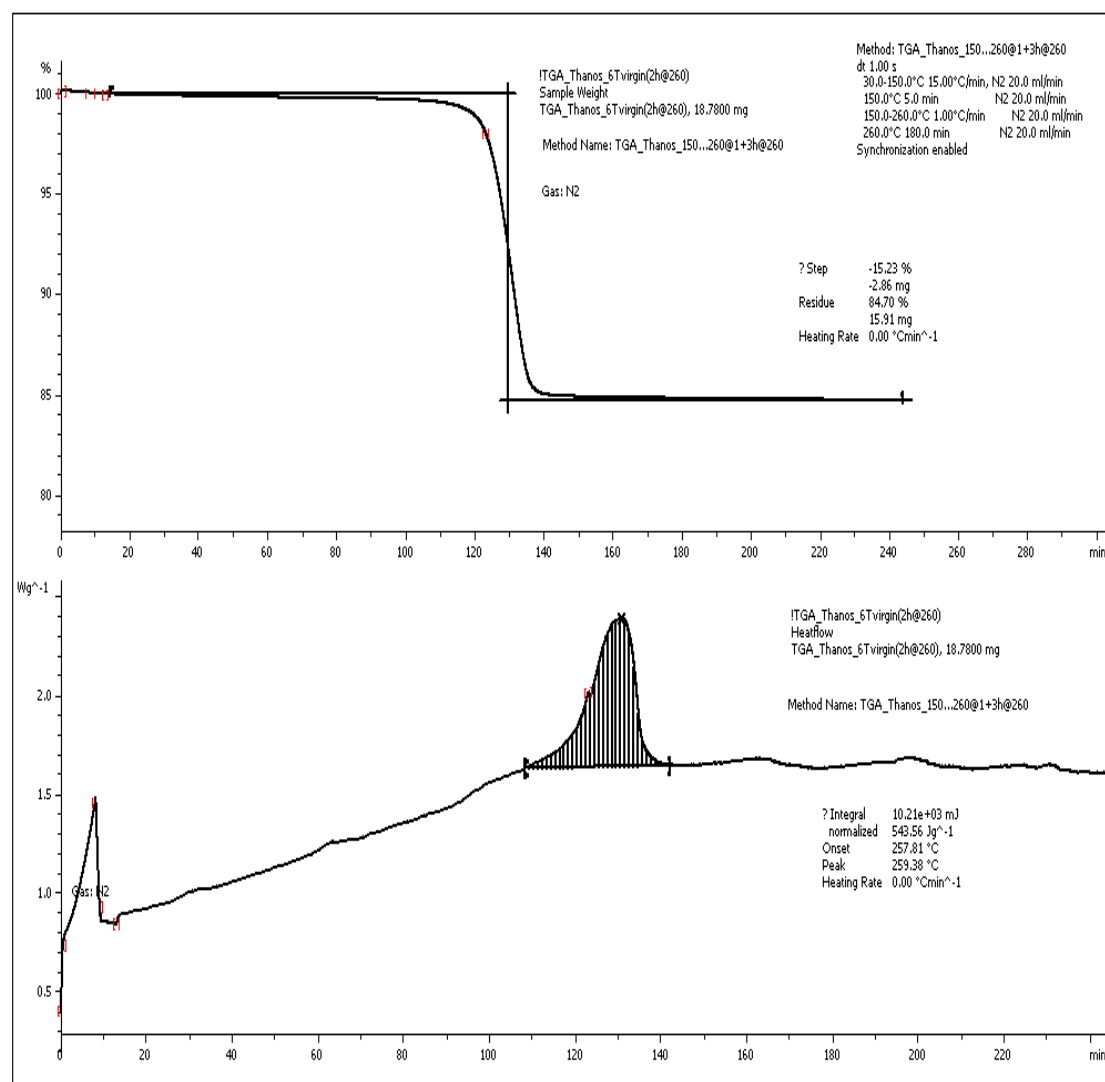
νερό που αποβάλλεται κατά την αντίδραση αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας της τάξης του 12.75% ανά mole άλατος. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στη θεωρητική απώλεια μάζας νερού πολυσυμπύκνωσης.



**Εικόνα 6.1** Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του πολυαμιδικού άλατος 6.T

Συγκρίνοντας τη θεωρητική απώλεια μάζας από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης που μόλις αναφέραμε, με την πραγματική απώλεια μάζας που εμφανίζεται κατά τον πολυμερισμό στο θερμοζυγό, μπορούμε να εξάγουμε αντιπροσωπευτικά συμπεράσματα όσο αφορά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Στο σχήμα 6.1 που ακολουθεί παρατίθεται το γράφημα TGA από τον πολυμερισμό του άλατος 6T στο θερμοζυγό.

^endo



Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

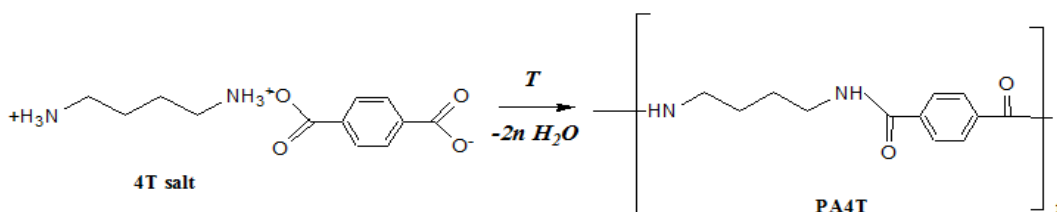
**Σχήμα 6.1** Διάγραμμα TGA από τον μικροπολυμερισμό του πολυαμιδικού άλατος 6T στο θερμοζυγό

Μελετώντας τα αποτελέσματα των πιο πάνω διαγραμμάτων διαπιστώνουμε ότι η απώλεια μάζας από το νερό πολυσυμπύκνωσης κυμαίνεται στο 15.23% ανά μόριο άλατος, ποσοστό που υπερβαίνει το θεωρητικό. Άρα η απώλεια ακραίων ομάδων διαμίνης [-NH<sub>2</sub>-] κυμαίνεται στα 427 meq/kg. Η διαφορά αυτή μας οδηγά αναπόφευκτα στα εξής δυο σημαντικά συμπεράσματα:

- i. Η αντίδραση στις επιλεγμένες θερμοκρασιακές συνθήκες και για τον επιλεγμένο χρόνο πολυμερισμού (2h), εξελίσσεται πλήρως. Αυτό σημαίνει ότι το πείραμα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο θερμοζυγό ήταν επιτυχές και το υλικό κρίνεται κατάλληλο για περαιτέρω μελέτη σε μεγαλύτερη κλίμακα.
- ii. Η υπερβαίνουσα απώλεια μάζας που καταμετρήθηκε οφείλεται, σύμφωνα με τη θεωρία, στη διαφυγή διαμίνης από το σύστημα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει τεράστια σημασία σε πολυμερισμούς μεγαλύτερης κλίμακας καθώς συμβάλλει σημαντικά στην απώλεια τελικού προϊόντος.

### 6.1.2 Πειραματικές συνθήκες πολυμερισμού στο θερμοζυγό για το πολυαμιδικό αλάτι 4T

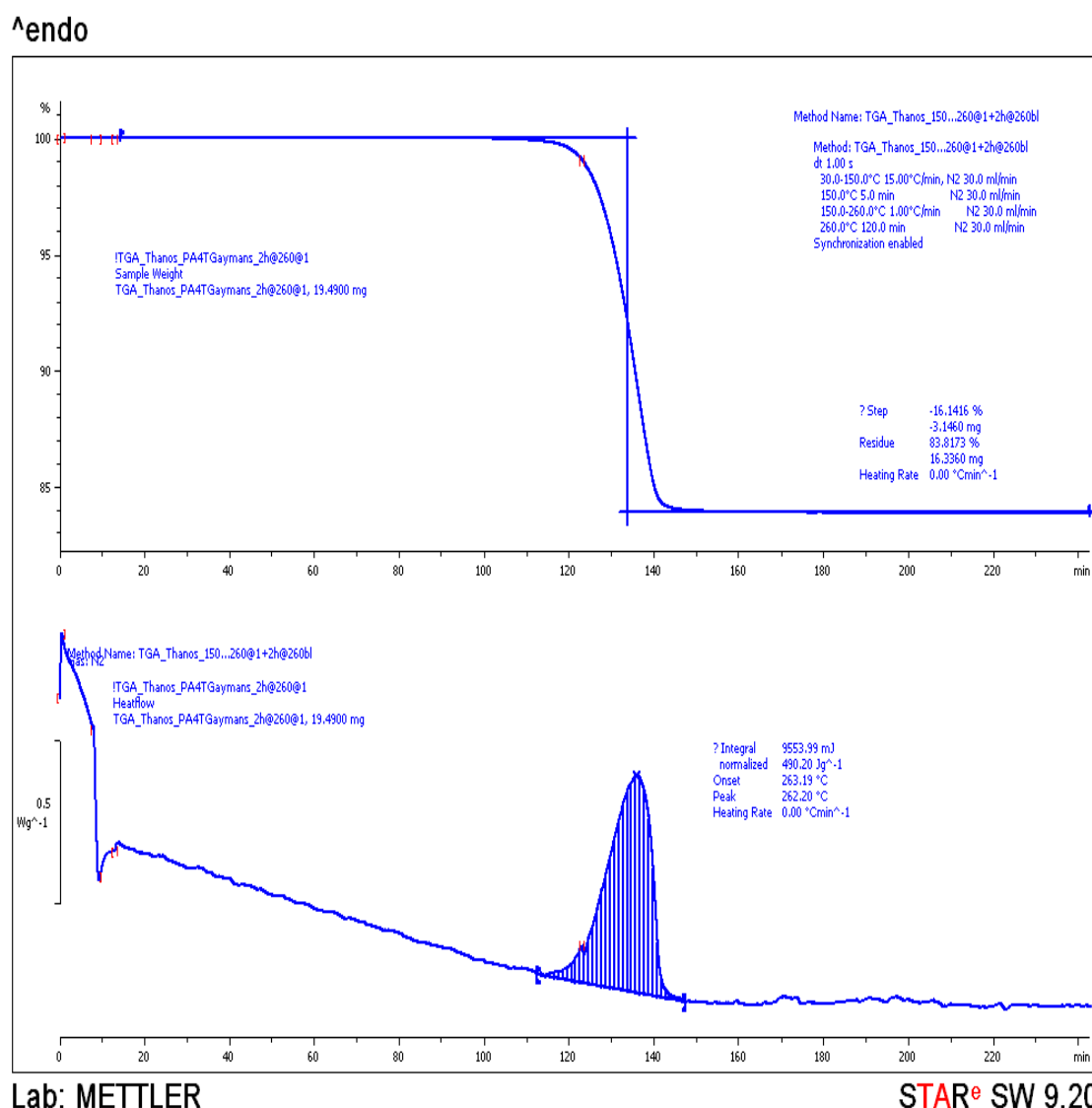
Όπως ακριβώς και με το αλάτι 6T έτσι και με το αλάτι 4T, τα πειράματα εξελίχθηκαν σε θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/DSC1HT, σε αδρανείς συνθήκες με ροή αζώτου 30ml/min. Ο χρόνος πολυμερισμού ήταν και σε αυτή την περίπτωση στις δυο ώρες (2h), ενώ το θερμοκρασιακό προφίλ επιλέχθηκε ακριβώς όπως και στο αλάτι 6T. Η απώλεια νερού υπολογίζεται και πάλι έμμεσα από τη διαφορά μάζας με βάση την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του άλατος 4T όπως αυτή παρουσιάζεται στην εικόνα 6.2 και με την παραδοχή πλήρους πολυμερισμού.



**Εικόνα 6.2** Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του πολυαμιδικού άλατος 4T

Από την αντίδραση που παρουσιάζεται πιο πάνω, η θεωρητική απώλεια νερού πολυσυμπύκνωσης είναι 14.2% ανά mole άλατος. Η σύγκριση της θεωρητικής απώλειας μάζας με την πραγματική απώλεια μάζας που προέκυψε, επιτρέπει την εκτίμηση της

διαφυγής της διαμίνης. Στο σχήμα 6.2 που παρατίθεται στη συνέχεια παρουσιάζεται το γράφημα TGA από τον μικροπολυμερισμό του άλατος 4T.



**Σχήμα 6.2** Διάγραμμα TGA από τον μικροπολυμερισμό του πολυαμιδικού άλατος 4T στο θερμοζυγό

Από το πιο πάνω διάγραμμα TGA, η απώλεια μάζας αντιστοιχεί στο 16.14%, ποσοστό το οποίο υπερβαίνει τη θεωρητική απώλεια μάζας και μεταφράζεται σε απώλεια διαμίνης της τάξης 441meq/kg. Αυτό ουσιαστικά μεταφράζεται σε πλήρη εξέλιξη του πολυμερισμού και μερική διαφυγή της τετραμεθυλενοδιαμίνης. Επομένως, το θερμοκρασιακό προφίλ και ο χρόνος πολυμερισμού που επιλέχθηκαν είναι

κατάλληλες συνθήκες για απευθείας πολυμερισμό του άλατος 4T σε στερεά κατάσταση (DSSP) προς παρασκευή του αντίστοιχου ημιαρωματικού πολυαμιδίου 4T. Οι ίδιες συνθήκες θα επιλεγθούν και για την εκτέλεση των πειραμάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα με στόχο να ληφθούν μεγαλύτερες ποσότητες πολυμερούς που θα μπορούν να οδηγηθούν σε αναλυτικές διαδικασίες για το χαρακτηρισμό του.

Μια σημαντική λεπτομέρεια της μεθόδου μικροπολυμερισμού που αναλύσαμε πιο πάνω, είναι ότι με το συγκεκριμένο όργανο είναι δυνατή η προσομοίωση μόνο του πολυμερισμού ανοιχτού συστήματος, χωρίς δηλαδή οποιαδήποτε ύπαρξη υπερπίεσης στο προς μελέτη σύστημα. Στα πειράματα που εξελίχθηκαν στην εργαστηριακή κλίμακα που ακολούθησε, έγινε μελέτη και της επίδρασης της πίεσης στα συστήματα πολυμερισμού κάτι που δεν ήταν δυνατόν να μελετηθεί στο θερμοζυγό λόγω αδυναμίας του οργάνου. Από τα πειράματα στο θερμοζυγό καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα πολυαμιδικά αλάτια 6T και 4T που μελετήθηκαν, δίνεται να πολυμεριστούν σε θερμοκρασίες κατώτερες του σημείου τήξεωσ τους. Αυτό μας επιτρέπει να τα οδηγήσουμε προς απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης όπου η προηγούμενη προϋπόθεση είναι το κύριο χαρακτηριστικό της διεργασίας.

## **6.2 Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε αυτόκλειστο σύστημα**

Ο σκοπός της έρευνας που διεξήχθη στο θερμοζυγό ήταν να μελετηθούν οι συνθήκες θερμοκρασίας στις οποίες ο πολυμερισμός των ημιαρωματικών αλάτων βελτιστοποιείται. Στη συνέχεια, η μελέτη μεταφέρθηκε σε μεγαλύτερης κλίμακας αντιδραστήρα όπου διεξήχθησαν πειράματα απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα σε συνδυασμό με δοχείο εξισορρόπησης πίεσης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η εξέλιξη της παραγωγής σε μεγαλύτερη κλίμακα έτσι ώστε να αυξηθεί η ποσότητα παραγόμενου πολυμερούς και η βελτιστοποίηση των συνθηκών πολυμερισμού με στόχο την εξάλειψη των φαινομένων διαφυγής διαμίνης και SMT, μελετώντας όμως παράλληλα τις μεταβολές στο τελικό προϊόν που επακολουθούν την επιβολή διάφορων πίεσεων στο σύστημα.

Σε παλαιότερες έρευνες λάβαμε αποτελέσματα για απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (DSSP) σε κλειστά συστήματα, χωρίς δηλαδή την παρουσία δοχείου εξισορρόπησης πίεσης, όπου το σύστημα αφηνόταν να αναπτύξει αυτόνομα όση πίεση

ήταν εντός των δυνατοτήτων του. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έχοντας υπόψη τα δεδομένα αυτά, έγινε μελέτη της επίδρασης της πίεσης στην παραγωγή του τελικού προϊόντος. Ο DSSP μελετήθηκε σε πιέσεις ατμοσφαιρικής πίεσης και υπερπιέσεων 1 bar, 2.5 bar και 5 bar ενώ έχοντας ήδη δεδομένα για εντελώς κλειστό σύστημα καταφέραμε να σχηματίσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και πώς το τελικό προϊόν επηρεάζεται από το θερμοκρασιακό προφίλ και την πίεση που επιβάλλονται στο σύστημα.

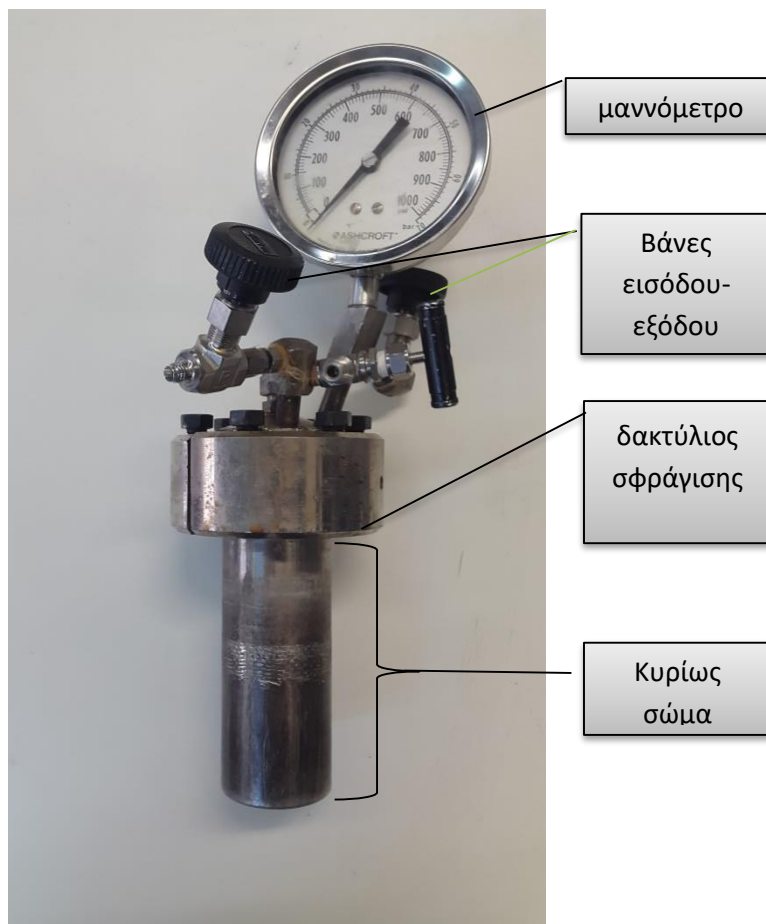
### **6.2.1 Αντιδραστήρας**

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων DSSP των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων 6.T και 4.T είναι ένα αυτόκλειστο της εταιρείας PARR INSTRUMENT COMPANY σε σειρά με ένα δοχείο εξισορρόπησης πίεσης το οποίο πρόκειται για ιδιοκατασκευή. Πρόκειται για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ο όγκος ο οποίος αποτελείται από τρία βασικά μέλη: ένα σκεύος σειράς 4792, ένα θερμαντικό μανδύα και ένα ρυθμιστή σειράς 4836 για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στην οποία επιβάλλεται το σκεύος.

Το σκεύος 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 και 450°C. Η κεφαλή του αντιδραστήρα διαθέτει βαλβίδες εισόδου και εξόδου από τις οποίες χορηγείται ροή αζώτου για προς την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του, ενώ συνδέεται και μανόμετρο για τον έλεγχο της πίεσης στο εσωτερικό του. Δεν υπάρχει δυνατότητα ανάδευσης λόγω του περιορισμένου όγκου (πέραν από τη ροή αζώτου), 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. Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα μέρη του αυτόκλειστου.

### **Εικόνα 6.1:** Ο αντιδραστήρας

*Στο γυμνό σώμα του αντιδραστήρα διακρίνονται οι βάνες εισόδου και εξόδου ενώ υπάρχει και μια τρίτη η οποία διατηρείται μόνιμα σφραγισμένη. Στο πάνω μέρος συνδέεται το μανόμετρο καταμέτρησης πίεσης του εσωτερικού του αυτόκλειστου, ενώ οι δυο ημικυκλικοί δακτύλιοι σφραγίζουν το κυρίως σώμα για επίτευξη της επιθυμητής στεγανοποίησης.*



### **6.2.2 Δοχείο εξισορρόπησης πίεσης**

Ο πολυμερισμός σε κλειστά συστήματα με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς οδηγεί σε συσσωματώματα λόγω εγκλωβισμού του παραγόμενου νερού. Στην παρούσα διπλωματική εργασία δοκιμάστηκε μια τροποποιημένη διάταξη από τις μέχρι τώρα δοκιμασμένες μεθοδολογίες που μελετήθηκαν σε παλαιότερες έρευνες. Η νέα διάταξη περιλαμβάνει το δοχείο εξισορρόπησης πίεσης, του οποίου ο σκοπός δεν είναι άλλος από το να επιτρέπει στους παραγόμενους υδρατμούς να απομακρύνονται από τον κύριο όγκο ελέγχου και να υγροποιούνται στον όγκο του δοχείου. Η συγκεκριμένη διάταξη επιτρέπει τη διατήρηση της πίεσης εντός του αυτόκλειστου στα επιθυμητά επίπεδα. Έτσι καταφέραμε να πολυμερίσουμε το υλικό σε ενδιάμεσες πιέσεις λαμβάνοντας έτσι ένα υψηλότερο μοριακό βάρος συγκριτικά με το ανοιχτό σύστημα, ενώ ταυτόχρονα αποφύγαμε εντελώς οποιαδήποτε φαινόμενα συσσωμάτωσης του πολυμερούς κάτι που για βιομηχανική παραγωγή είναι πολύ σημαντικό.



### 6.2.3 Περιγραφή της διάταξης

Ο θερμαντικός μανδύας καλύπτει το κυρίως σώμα του αντιδραστήρα, αφήνοντας όμως εκτεθειμένο το κεφάλι του. Στη συνέχεια, ολόκληρο το σύστημα επενδύεται με υαλοβάμβακα, θερμομονωτική ταινία και αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να διατηρείται όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη η θερμοκρασία σε όλα τα σημεία του συστήματος. Η μόνωση κρίνεται αναγκαία στο να αποφευχθούν οποιαδήποτε κρύα σημεία στη διάταξη, τα οποία θα επέτρεπαν την τοπική υγραποίηση είτε του παραγόμενου από την αντίδραση νερού, είτε της διαμίνης που απελευθερώνεται κατά τον πολυμερισμό. Όπως μελετήθηκε σε παλαιότερες έρευνες, η επιτυχής μόνωση του συστήματος αποτελεί ένα αναγκαίο βήμα προς την επιτυχία του πειράματος καθώς η υγραποίηση της αμίνης εντός του συστήματος θα την απέτρεπε από το να συμμετάσχει στην αντίδραση πολυμερισμού, έχοντας καταστροφικές συνέπειες στην παραγωγή του πολυαμιδίου, ενώ η υγραποίηση του νερού εντός του αυτόκλειστου κρύβει κινδύνους εγκλεισμού του στο ίδιο το προϊόν. Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζεται η πλήρης διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων αφού το σύστημα είχε μονωθεί. Η φιάλη αζώτου συνδέεται στο σύστημα για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας του αυτόκλειστου και του δοχείου εξισορρόπησης πίεσης.



**Εικόνα 6.2** Η πλήρης διάταξη του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό

### **Επεξήγηση της προηγούμενης διάταξης:**

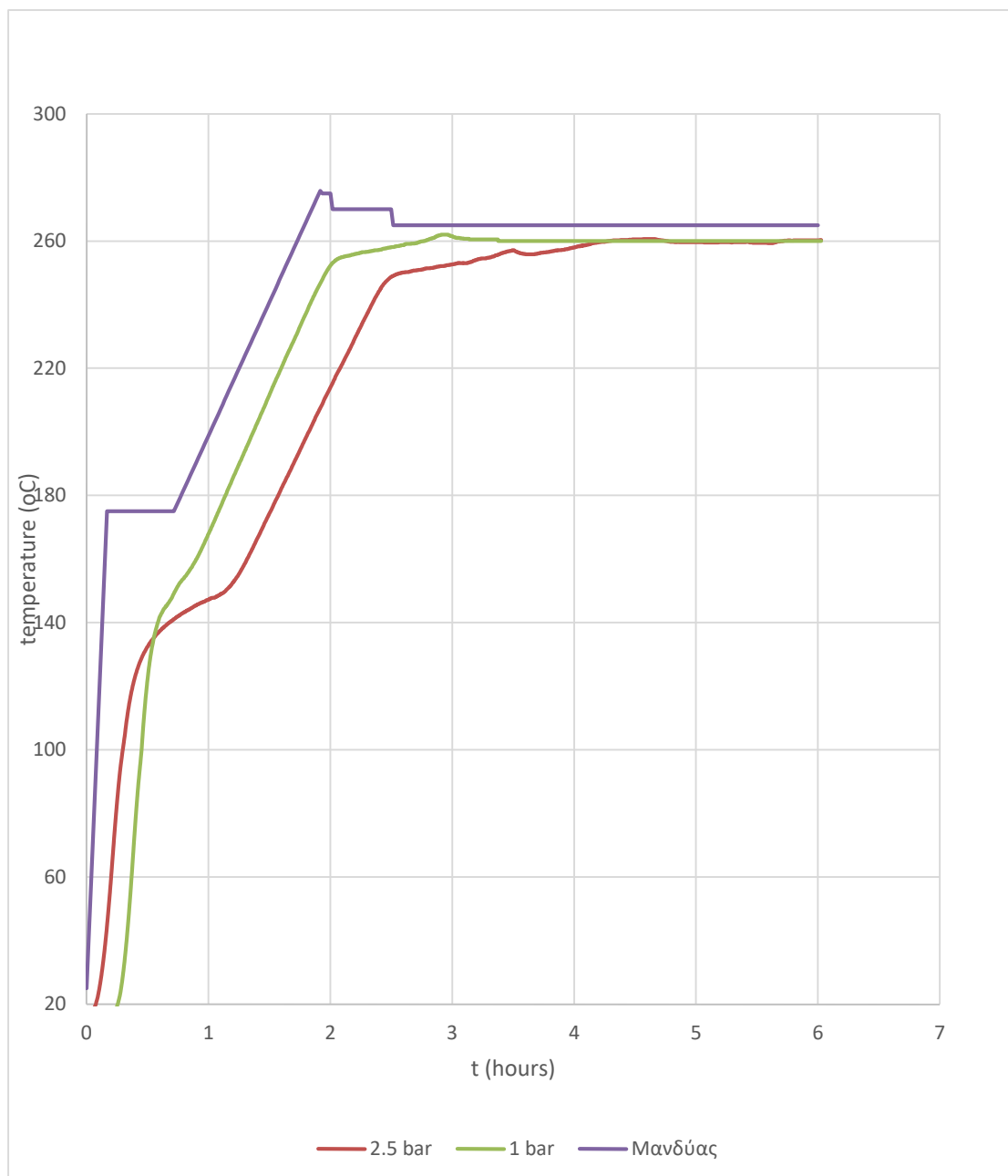
- 1: Το αυτόκλειστο σκεύος βρίσκεται εσωτερικά του θερμαντικού μανδύα. Εξωτερικά ο μανδύας έχει θερμομονωθεί με υαλοβάμβακα και αλουμινόχαρτο.
- 2: Ο ρυθμιστής PDI μέσω του οποίου ρυθμίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ που θα ακολουθήσει ο θερμαντικός μανδύας.
- 3: Το δοχείο εξισορρόπησης πίεσης που χρησιμοποιείται για την επίτευξη της επιθυμητής πίεσης εντός του αυτόκλειστου δοχείου.
- 4: Το καταγραφικό που συνδέεται με το θερμοστοιχείο για την καταγραφή και τον έλεγχο της θερμοκρασίας εντός του αυτόκλειστου δοχείου. Το θερμοστοιχείο βυθίζεται στο σώμα του αντιδραστήρα μέσω ειδικής οπής στο κεφάλι του.
- 5: Το μαννόμετρο για τον έλεγχο της πίεσης εντός του αυτόκλειστου.
- 6: Φιάλη αζώτου προς αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας. Επίσης συμβάλλει στη διόρθωση της πίεσης του αυτόκλειστου σε περίπτωση διαρροής.

### **6.2.4 Απευθείας πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων**

Οι βασικές αρχές στη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον απευθείας πολυμερισμό των ημιαρωματικών αλάτων, βασίζονται σε παλαιότερες εργασίες της ερευνητικής ομάδας του κ.Παπασπυρίδη που ασχολήθηκαν με παρεμφερή θέματα. Αυτές οι αρχές είναι οι άνυδρες συνθήκες και η έναρξη της αντίδρασης από πλήρως ξηραμένο ημιαρωματικό πολυαμιδικό αλάτι. Τα πειράματα που εξελίχθηκαν στο TGA προσέφεραν το θερμοκρασιακό προφίλ που ακολουθήθηκε κατά τη διεξαγωγή του πολυμερισμού στο αυτόκλειστο σύστημα, ενώ η μελέτη ασχολήθηκε με την επίδραση της πίεσης του συστήματος πολυμερισμού στο τελικό προϊόν και στη διαδικασία γενκότερα. Η συνολική πορεία της διεργασίας αναλύεται στη συνέχεια:

- Πριν από κάθε πολυμερισμό, το προς αντίδραση αλάτι υποβαλλόταν σε ξήρανση υπό κενό στα 400mbar και στους 50°C για 4 ώρες. Έπειτα η αντιδρώσα μάζα ζυγιζόταν σε ζυγό ακριβείας στα 10 mg και τοποθετείτο στο αυτόκλειστο σκεύος.

- Το σκεύος σφραγιζόταν με το υλικό στο εσωτερικό του και ακολουθούσε η μόνωση του με υαλοβάμβακα και μονωτική ταινία πριν μεταφερθεί στο θερμαντικό μανδύα.
- Αφού το θερμοστοιχείο τοποθετείτο στον αντιδραστήρα σε κατάλληλη υποδοχή, το καταγραφικό μηχάνημα συνδεόταν με τον Η/Υ και μέσω κατάλληλου προγράμματος αναγνώρισης και μετάφρασης των δεδομένων του καταγραφικού, ο Η/Υ ήταν έτοιμος να σχηματίσει την αντιπροσωπευτική καμπύλη θερμοκρασίας του εσωτερικό του αντιδραστήρα καθόλη τη διεργασία. Μέσω των δεδομένων αυτών, μπορούσαμε να λάβουμε μια συγκριτική καμπύλη της θερμοκρασίας που επιβάλλαμε στο σύστημα μέσω του μανδύα, με την πραγματική θερμοκρασία την οποία είχε το σύστημα καθόλη τη διαδικασία. Είναι ευκόλος εννοούμενο ότι το επιθυμητό αποτέλεσμα ήταν πάντα οι δυο θερμοκρασιακές καμπύλες να μην διαφέρουν ιδιαίτερα. Στο σχήμα 6.3 που παρατίθεται πιο κάτω υποδικνύεται η θερμοκρασιακή ψαλίδα που υπήρχε ανάμεσα στην επιβαλλόμενη θερμοκρασία από τον μανδύα θέρμανσης και την πραγματική θερμοκρασία στο εσωτερικό του αυτόκλειστου που κατέγραφε το θερμοστοιχείο και αντιλαμβανόταν πρακτικά το σύστημα, καθόλη τη διάρκεια του πολυμερισμού για τις πιέσεις των 1 bar και 2.5 bar. Σημειώνεται επίσης ότι δεν υπήρχε καμία ουσιώδες διαφορά στις ληφθείσες θερμοκρασιακές καμπύλες μεταξύ των δυο πολυαμιδικών αλάτων γι' αυτό και δεν γίνεται κάποια διάκριση τους στο σχήμα που ακολουθεί. Με άλλα λόγια, η καμπύλη κατανομής θερμοκρασίας ήταν χαρακτηριστικό της πειραματικής διάταξης, η οποία ήταν ίδια σε κάθε πολυμερισμό και όχι του υλικού που πολυμεριζόταν κάθε φορά.



**Σχήμα 6.3** Η θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στην επιβαλλόμενη θερμοκρασία από τον μανδύα θέρμανσης και την πραγματική θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για πιέσεις 1 bar και 2.5 bar.

Όπως συμπεραίνουμε από το πιο πάνω διάγραμμα, η μέγιστη διαφορά στην επιβαλλόμενη και την πραγματική θερμοκρασία συναντάται στην έναρξη της πειραματικής διαδικασίας και μέχρι τις 2.5 περίπου ώρες όπου φτάνει την επιθυμητή θερμοκρασία στην οποία θα εξελιχθεί ο πολυμερισμός. Μετά το χρονικό αυτό σημείο, το αυτόκλειστο σύστημα συμμορφώνεται με την επιβαλλόμενη θερμοκρασία και εκεί

εκκινάται ουσιαστικά ο πολυμερισμός του υλικού, σε στερεά πάντα κατάσταση αφού βρισκόμαστε υπό του σημείου τήξης ( $T_d$ ) του άλατος. Όπως είναι φυσικό, η παρατηρούμενη διαφορά θερμοκρασίας εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης που επιβλήθηκε από τη ρύθμιση του συστήματος. Ο ρυθμός αυτός αναλύεται στο επόμενο βήμα:

- Το θερμοκρασιακό προφίλ που επέβαλλε ο μανδύας στον αντιδραστήρα ρυθμιζόταν μέσω ενός P.I.D. ρυθμιστή ως εξής: με την έναρξη της διεργασίας ο θερμοκρασιακός μανδύας αύξανε τη θερμοκρασία από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους  $160\text{ }^\circ\text{C}$  με βήμα  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Η επιβαλλόμενη θερμοκρασία ήταν σχετικά μεγάλη έτσι ώστε το σύστημα να φτάσει πιο γρήγορα στην επιθυμητή χωρίς αχρείαστη καθυστέρηση. Όταν το εσωτερικό του αντιδραστήρα συναντούσε και αυτό τους  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , το θερμοκρασιακό βήμα ρυθμιζόταν στον  $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$  μέχρι το σύστημα να φτάσει τους  $260^\circ\text{C}$ . Το βήμα του  $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  είναι τέτοιο ώστε να μην υπάρχει σημαντική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της επιβαλλόμενης από τον μανδύα θερμοκρασίας και της πραγματικής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα που καταγράφει το θερμοστοιχείο. Όταν η θερμοκρασία στο εσωτερικό έφτανε τους  $260^\circ\text{C}$  ο πολυμερισμός είχε ήδη εκκινήσει και το σύστημα αφηνόταν να πολυμεριστεί στη θερμοκρασία αυτή για τρεις ώρες (3h). Από τα πειράματα στο θερμοζυγό το θερμοκρασιακό προφίλ που ακολουθήθηκε ήταν για δυο ώρες πολυμερισμού, όμως στα πραγματικά πειράματα το σύστημα αφηνόταν για 3, ακόμα και 3.5 ώρες στη θερμοκρασία πολυμερισμού για να είμαστε σίγουροι ότι όλη η ποσότητα του υλικού πολυμερίστηκε.
- Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το σύστημα αφηνόταν να ψυχθεί σε λουτρό μέχρι τους  $40^\circ\text{C}$  έτσι ώστε να είναι εφικτή η διαχείριση του. Σημειώνεται επίσης ότι κατά τη τελική αυτή διαδικασία το υλικό επιβαλλόταν σε μια νέα μικρή ροή αζώτου, με πανομοιότυπο τρόπο όπως η αρχική εκκαθάριση αζώτου, έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν οξείδωση του υλικού.
- Τέλος, το αυτόκλειστο αποσφραγιζόταν και το υλικό παραλαμβάνονταν με σπαθίδα και οδηγείτο προς χαρακτηρισμό και περαιτέρω ανάλυση.

### 6.3 Χαρακτηρισμός των παραχθέντων πολυαμιδίων

Στην προηγούμενη παράγραφο περιγράφηκε η διαδικασία πολυμερισμού των παραγόμενων ημιαρωματικών αλάτων. Μετά την παραλαβή τους, τα πολυμερή οδηγούνται προς ανάλυση έτσι ώστε το προϊόν να χαρακτηρισθεί και να κριθεί η καταλληλότητα του για χρήση στην παραγωγή πολυαμιδικών προϊόντων. Οι μέθοδοι που επιστρατεύθηκαν για την ανάλυση των πολυαμιδίων είναι οι εξής:

1. Ιξωδομετρία
2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
3. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με αναλύσεις TGA και DSC
4. Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

#### 6.3.1 Μακροσκοπική παρατήρηση του υλικού σε σχέση με την πίεση πολυμερισμού

Στην εικόνα 6.6, παρουσιάζονται οι μορφολογικές διαφορές στο πολυαμίδιο 6.Τ όταν αυτό πολυμεριστεί σε υποπίεσεις των 1 bar, 2.5 bar και 5 bar. Τα αποτελέσματα για το πολυαμίδιο 4Τ ήταν τα ίδια.



**Εικόνα 6.6:** Μορφολογικές διαφορές στο PA 6.Τ μετά από πολυμερισμό σε πιέσεις των 1bar, 2.5bar και 5bar

Όπως διακρίνεται και από την πιο πάνω εικόνα όσο αυξάνεται η πίεση του συστήματος πολυμερισμού, το υλικό τήνει προς συγκόλληση. Στην υποπίεση του 1<sup>ος</sup> bar το υλικό δεν παρουσίασε καθόλου συσσωμάτωση, το προϊόν παραλήφθηκε στην ίδια μορφολογία που ήταν το αλάτι όταν το εισάγαμε στο αυτόκλειστο. Στη συνέχεια, στα 2.5 bar παρατηρείται μια ελαφριά συσσωμάτωση του υλικού, όχι όμως ιδιαίτερα έντονη σε σχέση με τον υπόλοιπο όγκο του. Τέλος, στα 5 bar υποπίεσης, η συσσωμάτωση του πολυαμιδίου είναι καθολική. Το υλικό συσσωματώθηκε πλήρως σε ένα στερεό σώμα προσκολλημένο στο θερμοστοιχείο. Τα πιο πάνω επαληθεύονται και σε μικροκλίμακα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.) που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Η συγκόλληση του υλικού οφείλεται στην εμφάνιση του φαινομένου SMT το οποίο εντείνεται όσο η πίεση του συστήματος αυξάνεται. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνουν τη θεωρία ότι το φαινόμενο SMT συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη νερού στο σύστημα πολυμερισμού. Παρόλο που το αλάτι είχε ξηρανθεί πλήρως πριν την εισαγωγή του στο αυτόκλειστο, το νερό που εκλείεται μέσα από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης όπως αυτή παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι αρκετό για να προκαλέσει την έντονη εμφάνιση του φαινομένου.

➤ *Το γεγονός ότι σε χαμηλές πιέσεις δεν παρουσιάζεται καθόλου το φαινόμενο SMT μας οδηγά στο άμεσο συμπέρασμα ότι το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι πράγματι άρικτα συνδεδεμένο με την παρουσία νερού στο σύστημα πολυμερισμού. Αν ο λόγος εμφάνισης του φαινομένου ήταν κάτι διαφορετικό, όπως για παράδειγμα ο τρόπος διάχυσης του υλικού ή ο τρόπος εξέλιξης των αλυσίδων του πολυμερούς, τότε η συσσωμάτωση του υλικού όφειλε να διακρίνεται κανονικά σε κάθε πίεση πολυμερισμού.*

Σε μια βιομηχανική παραγωγή, η συγκόλληση του υλικού όπως φαίνεται στη τρίτη φωτογραφία είναι απαγορευτική καθώς θα προκαλούσε σοβαρά προβλήματα στο σύστημα ανάδευσης του αντιδραστήρα. Σημειώνεται δε ότι στα πειράματα που εκτελέστηκαν δεν υπήρξε καμία ανάδευση του συστήματος καθώς το μέγεθος της διάταξης δεν το επέτρεπε. Ουσιαστικά, η ανάδευση με ροή αζώτου ήταν η μόνη εφικτή επιλογή ανάδευσης, όμως και αυτή αποκλείστηκε καθώς ευνοούσε τη διαφυγή της διαμίνης από το σύστημα, φαινόμενο που έχει αρνητικές επιπτώσεις στην εξέλιξη του πολυμερισμού όπως προαναφέρθηκε.

### 6.3.2 Ιξωδομετρική Ανάλυση

Η συγκεκριμένη μέθοδος όπως περιγράφει αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.1, είναι μια εύκολη και άμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους πολυμερών. Στην περίπτωση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων 4T και 6T που παράχθηκαν μέσω DSSP,

το ιξωδομετρούμενο διάλυμα αποτελείτο από 30ml θειϊκού οξέος και 15mg του εκάστοτε άλατος που ισοδυναμεί σε πυκνότητα 0.5mg/100ml. Ο διαλύτης σε όλα τα προς ιξωδομέτρηση διαλύματα είναι πανομοιότυπης σύστασης και οι μετρήσεις εκτελούνται πάντα στις ίδιες σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και ιξωδομέτρου έτσι ώστε να λαμβάνονται συγκρινόμενα αποτελέσματα. Τα πολυαμίδια που αναλύθηκαν με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 6T και 4T που παράχθηκαν σε πιέσεις ανοιχτού συστήματος, 1 bar, 2.5 bar και 5 bar. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στους πίνακες 6.1 και 6.2.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρό θειϊκό οξύ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%). Σε ορισμένα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ διαφορετικής συσκευασίας, τις ίδιες όμως προέλευσης και συγκέντρωσης. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται δυο διαφορετικοί διαλύτες τους οποίους ονομάζουμε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) και οι αντίστοιχοι χρόνοι εκροής τους. Σημειώνεται ότι η σταθερά του ιξωδομέτρου που χρησιμοποιήθηκε είναι  $K=0,2308\text{mm}^2/\text{s}^2$ , ενώ η στήλη IV του πίνακα 6.2 υπολογίστηκε μέσω των εξισώσεων που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 4.1.

**Πίνακας 6.1** Χρόνοι εκροής καθαρού διαλύτη

| Καθαρός διαλύτης H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) | t (s) |
|---|-------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)                    | 57.53 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)                    | 59.00 |

**Πίνακας 6.2** Αποτελέσματα ιξωδομετρίας ημιαρωματικών πολυαμιδίων 4T και 6T

| Χρόνοι Ιξωδομετρίας    |             |       |                                    |       |
|------------------------|-------------|-------|------------------------------------|-------|
| Ημιαρωματικό Πολυμερές | P (bar)     | t (s) | Διαλύτης                           | IV    |
| P.A. 6T                | Open system | 71.80 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) | 0.431 |
| P.A. 6T                | 1           | 74.95 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) | 0.524 |
| P.A. 6T                | 2.5         | 78.43 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) | 0.614 |
| P.A. 6T                | 5           | 79.63 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) | 0.658 |
| P.A. 4T                | Open system | 66.43 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) | 0.282 |
| P.A. 4T                | 1           | 67.22 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) | 0.234 |
| P.A. 4T                | 2.5         | 64.41 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) | 0.145 |
| P.A.4T                 | 5           | 64.41 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) | 0.148 |



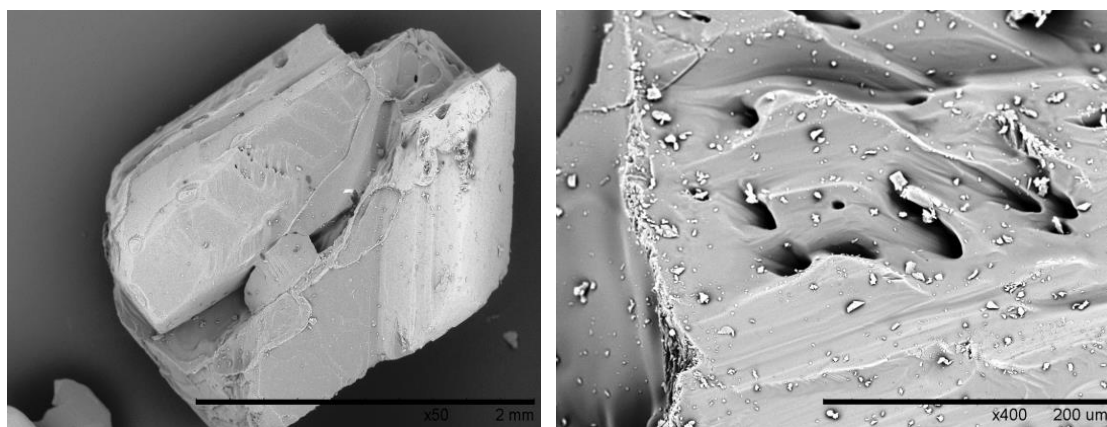
### Ανάλυση αποτελεσμάτων ιζωδομετρίας

Η ανάλυση των μετρήσεων της ιζωδομετρίας μας οδηγά στα εξής δυο αποτελέσματα που αναλύονται ακολούθως:

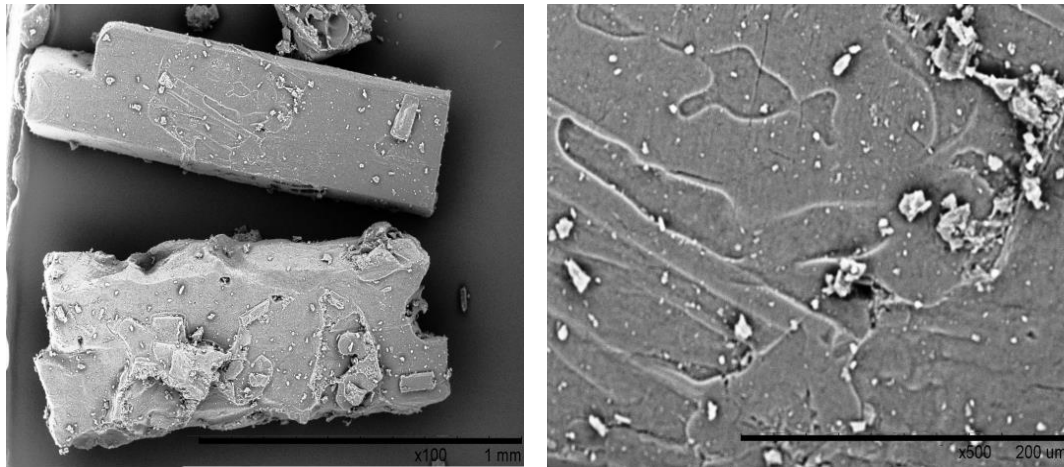
1. Η ιζωδομέτρηση των παραχθέντων ημιαρωματικών πολυαμιδίων έχει ως απώτερο σκοπό να συγκρίνει τη διαφορά στα μοριακά βάρη πανομοιότυπων πολυαμιδίων τα οποία παράχθηκαν σε διαφορετικές πιέσεις, έτσι ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για το πώς η πίεση του συστήματος επηρεάζει το τελικό μοριακό βάρος του υλικού καθώς και την έκβαση του πολυμερισμού. Ως μέτρο σύγκρισης των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης IV: όσο μεγαλύτερος ο δείκτης IV, τόσο μεγαλύτερο το ιζώδες προσμετρούμενου διαλύματος άρα τόσο μεγαλύτερο και το μοριακό βάρος του εκάστοτε υλικού.
2. Στο συγκεκριμένο μοντέλο το πολυαμίδιο 4T παρουσιάζει μια απόκλιση από τα αναμενόμενα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια μείωση στο IV ενώ η πίεση του συστήματος πολυμερισμού αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου δεν ακολουθά το μοντέλο που αναφέραμε στο προηγούμενο συμπέρασμα όπως κάνει το PA 6T.

### **6.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε τη μικροδομή τόσο των πολυαμιδικών αλάτων, όσο και των πολυμερών τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη μελέτη της δομής των αλάτων 4T και 6T που παράχθηκαν μέσω των αντιδράσεων εξουδετέρωσης και στη συνέχεια για τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 4T και 6T που παράχθηκαν μέσω του DSSP. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στη συνέχεια στις εικόνες 6.4 και 6.5.



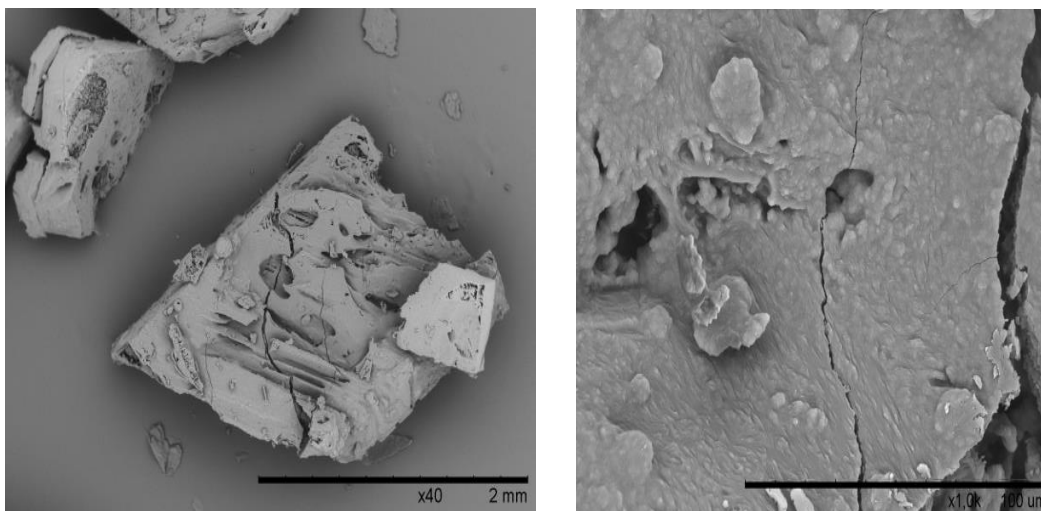
(a) Αλάτι 4T



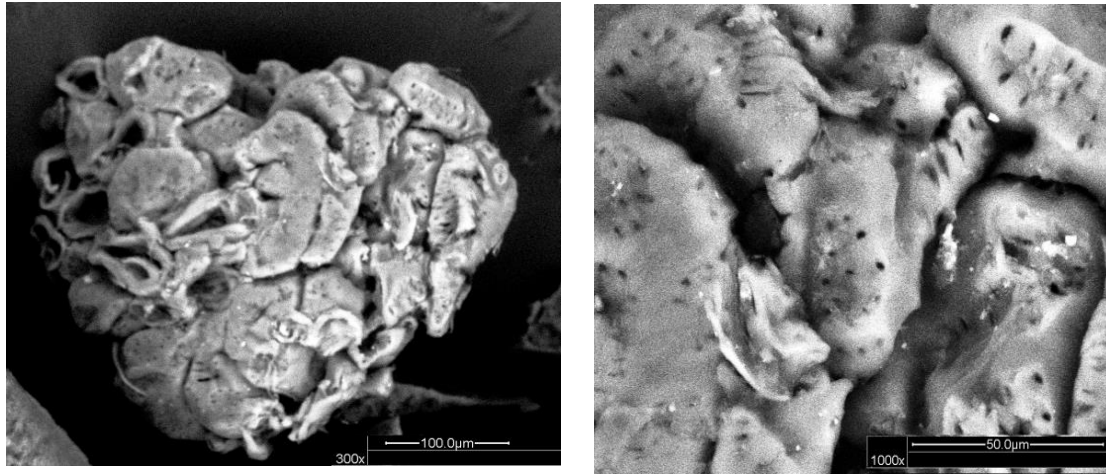
(b) Αλάτι 6T

**Εικόνα 6.4** Μικρο-φωτογραφίες SEM των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον DSSP. (α) αλάτι 4T, (β) αλάτι 6T

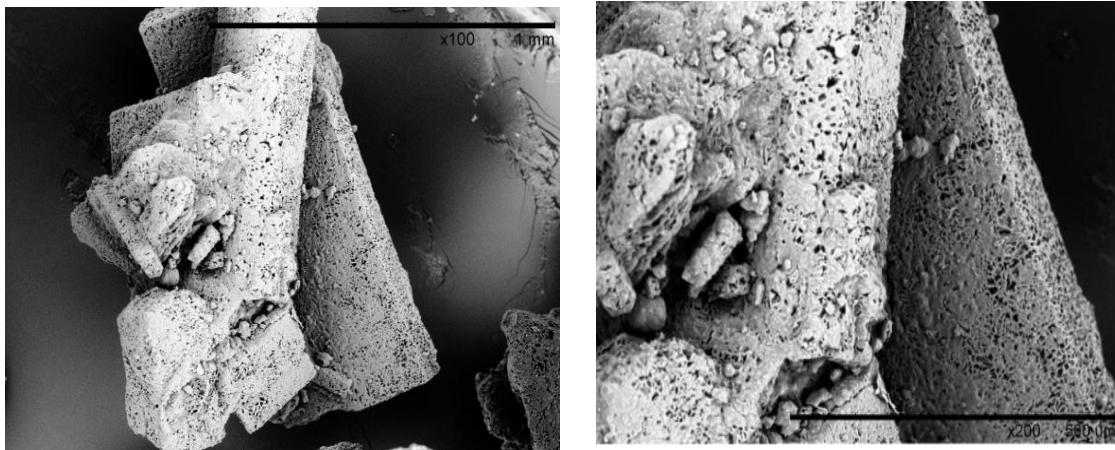
Όπως φαίνεται καθαρά στις πιο πάνω φωτογραφίες, τα ημιαρωματικά άλατα σχηματίζουν ευδιάκριτους κρυστάλλους. Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δυο αλάτων από τη φωτογράφιση, κάτι που ήταν σχετικά αναμενόμενο καθώς και τα δυο είναι ημιαρωματικά άλατα και παραλήφθησαν με την ίδια μέθοδο. Στην εικόνα 6.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 4T και 6T ανοιχτού και εντελώς κλειστού συστήματος που προέκυψαν από τον πολυμερισμό των αντιστοίχων αλατών:



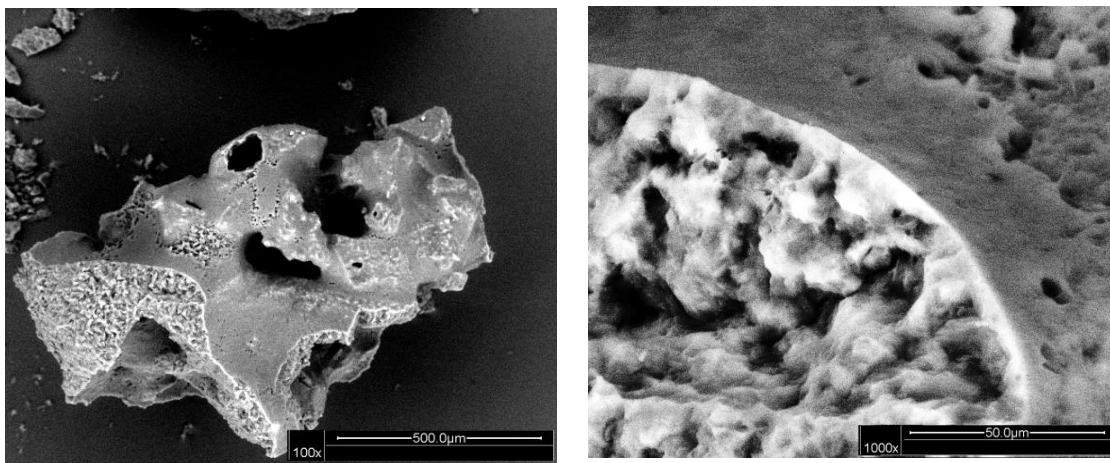
(a) PA 4T ανοιχτού συστήματος



(b) PA 4T εντελώς κλειστού συστήματος



(c) PA 6T ανοιχτού συστήματος



(d) PA 6T εντελώς κλειστού συστήματος

**Εικόνα 1.5** Φωτογραφίες SEM μετά από DSSP στους 260°C για τα ημιαρωματικά (a) PA4T ανοιχτού συστήματος, (b) PA4T κλειστού συστήματος, (c) PA6T ανοιχτού συστήματος και (d) PA6T κλειστού συστήματος.

- ❖ Σημειώνεται ότι παρουσιάζονται εικόνες μόνο για ανοιχτά συστήματα πολυμερισμού και για εντελώς κλειστά συστήματα, καθώς σε αυτές είναι πιο ευδιάκριτες οι δομικές διαφορές που προκαλούνται από τον πολυμερισμό σε υψηλές πιέσεις.

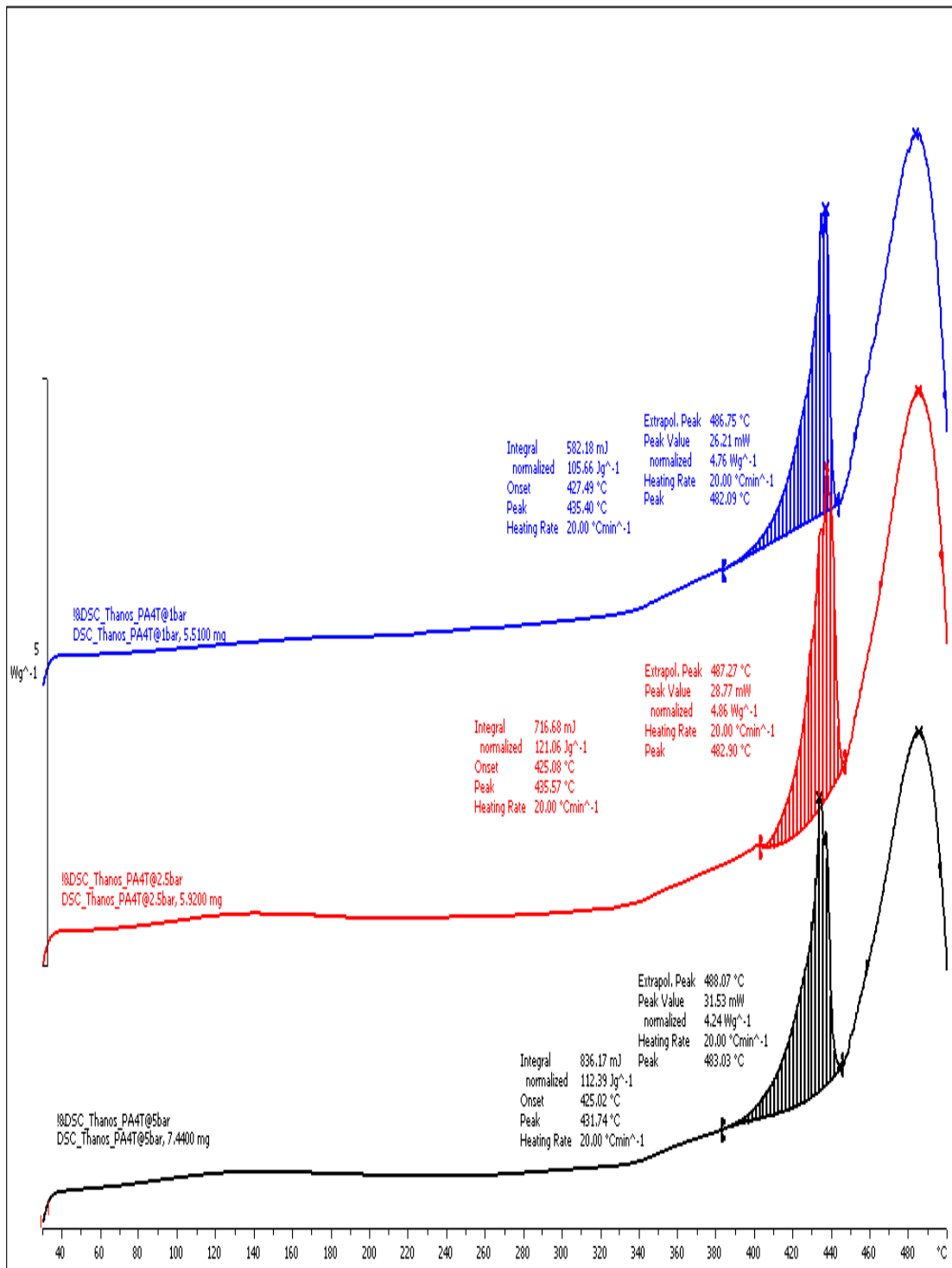
Στις φωτογραφίες ανοιχτών συστημάτων (a) και (c) παρατηρούμε ότι μορφολογικά, τα παραγόμενα ημιαρωματικά πολυαμίδια έχουν ίδια μορφολογία με τα αντίστοιχα πολυαμιδικά άλατα από τα οποία πολυμερίστηκαν (εικόνα 6.1). Σαν διαφορά μεταξύ των δυο πολυαμιδίων σημειώνονται οι μικρές τρύπες και εκδοχές που φαίνονται στην επιφάνεια του PA 6T, οι οποίες απουσιάζουν από το PA 4T. Αυτές υποδηλώνουν την έκλειση μορίων κρυσταλλικού νερού από τη δομή του υλικού κάτι που συμβαδίζει με τα δεδομένα που προέκυψαν από τη θερμιδομετρία μάζας (TGA) που προηγήθηκε της συγκεκριμένης ανάλυσης, κατά την οποία χαρακτηρίσαμε το πολυαμιδικό αλάτι 6T ως διυδρίτη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος και την έναρξη της διαδικασίας του πολυμερισμού, τα κρυσταλλικά νερά του άλατος τήνουν να απελευθερώνονται στο σύστημα μέσα από τις συγκεκριμένες τρύπες που παρατηρούμε στις φωτογραφίες. Αντίστοιχα, όσο αφορά το αλάτι 4T, όπως υποδήχθηκε και στο TGA δεν εγκλείει μόρια κρυσταλλικού νερού στη δομή του και για το λόγο αυτό το πολυμερές δεν παρουσιάζει τις μικρορωγμές και τρύπες που παρουσιάζει το PA 6T.

Η δομή του πολυαμιδίων διαφέρει αισθητά όμως όταν μελετήσουμε τις φωτογραφίες (b) και (d) που αφορούν τον πολυμερισμό σε εντελώς κλειστά συστήματα. Εδώ βλέπουμε ξεκάθαρα την έντονη συσσωμάτωση του υλικού που παρατηρείται και μακροσκοπικά σε υψηλές πιέσεις. Η δομή δεν έχει καμία σχέση με την αρχική δομή του άλατος που εισήχθει στον αντιδραστήρα ενώ περαιτέρω ανάλυση, που θα αναλυθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού, υποδικνύει και τον εγκλεισμό νερού στο παραγόμενο πολυαμίδιο.

#### **6.3.4 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με αναλύσεις TGA και DSC**

Όπως ακριβώς και στην περίπτωση των πολυαμιδικών αλάτων, έτσι και με τα αντίστοιχα πολυαμίδια, επιστρατεύθηκαν οι αναλύσεις TGA και DSC για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών. Στα σχήματα 6.1 έως και 6.4 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των ισοβαρικών αναλύσεων που εκτελέστηκαν για τα δυο υλικά, ενώ στους πίνακες 6.3 και 6.4 παρατίθενται οι θερμικές τους ιδιότητες.

^endo

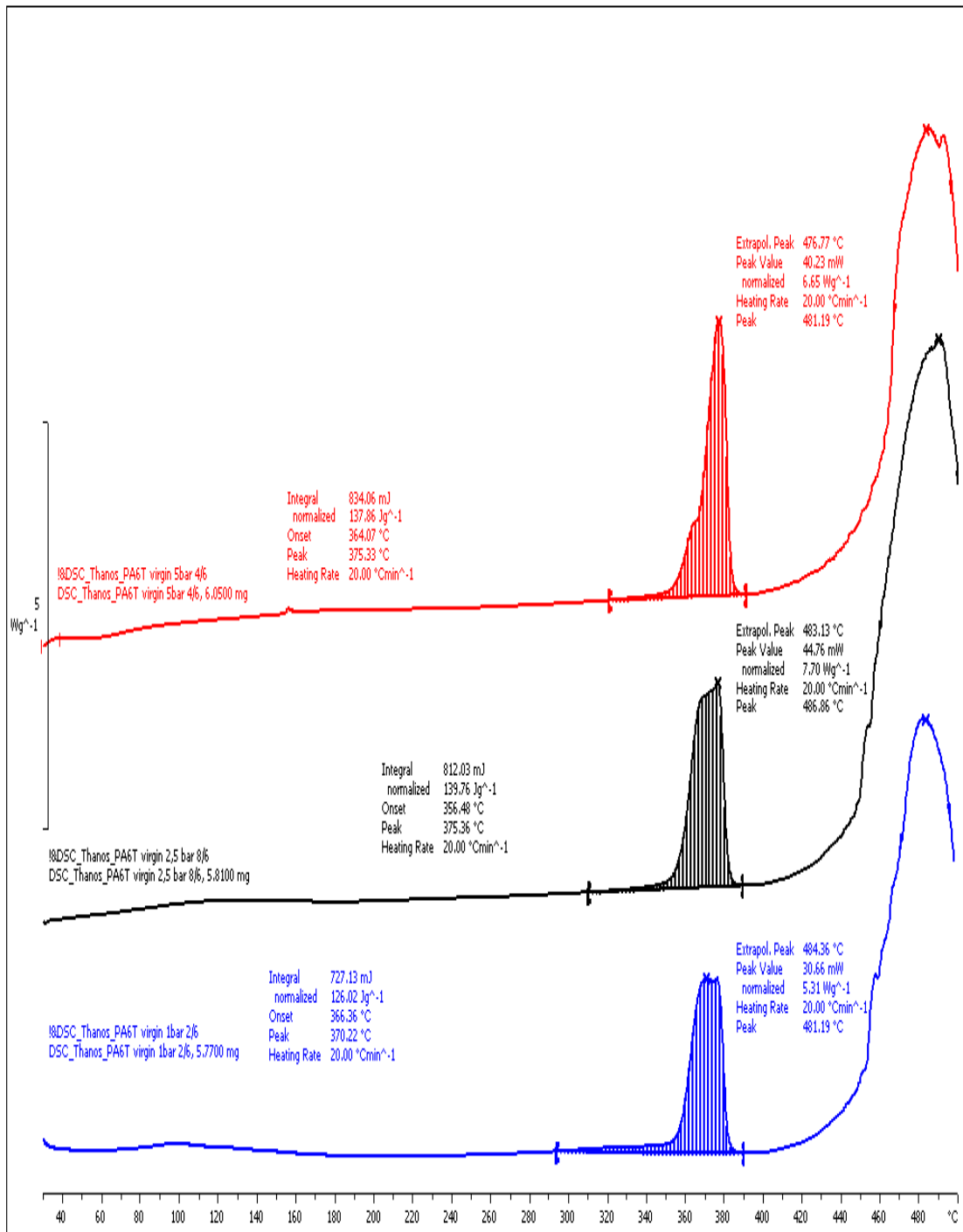


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

**Σχήμα 6.1** Συγκεντρωτικά διαγράμματα ισοβαρικών αναλύσεων DSC του ημιαρωματικού PA 4.T που παράχθηκε μέσω DSSP.

^endo

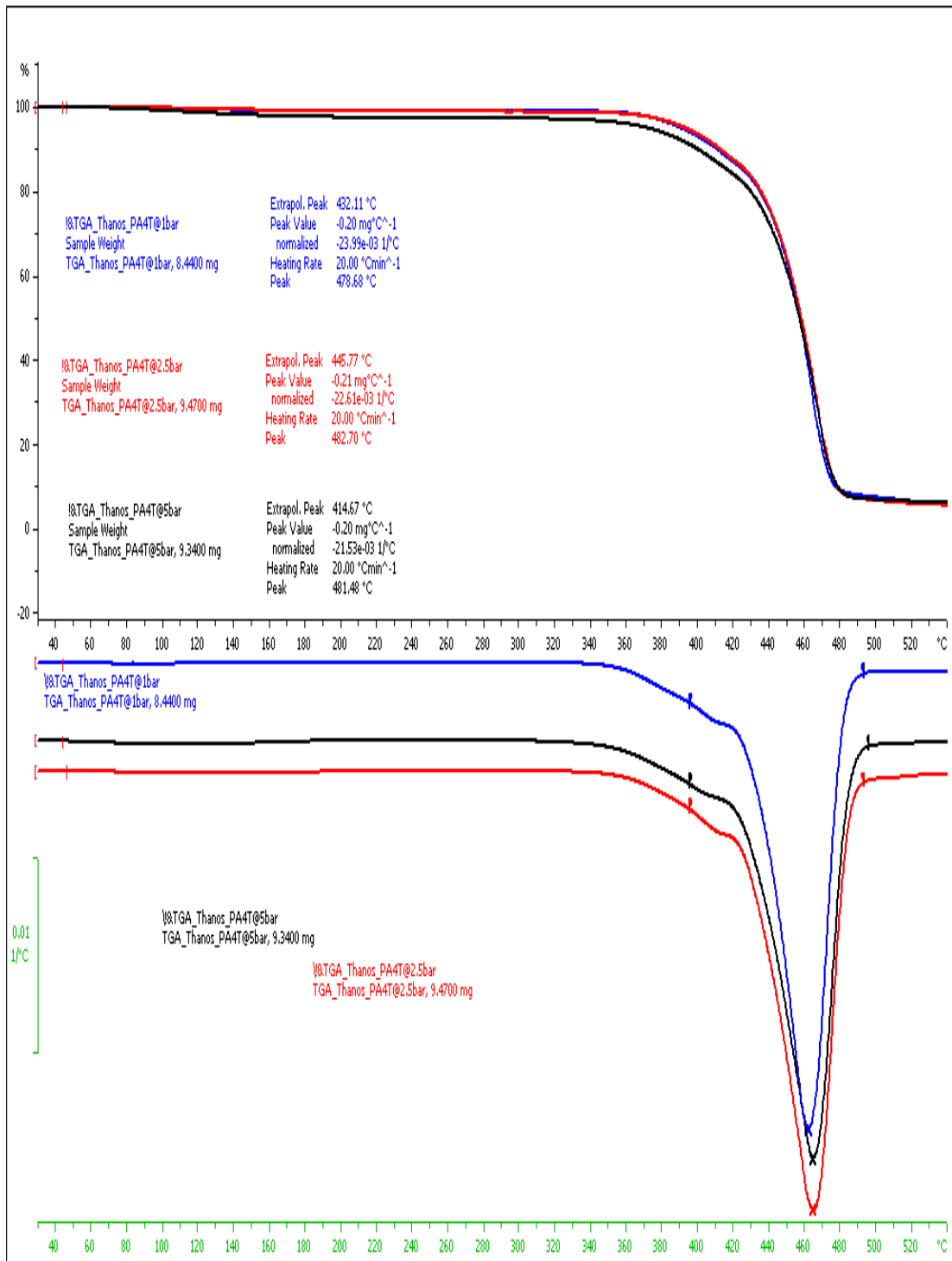


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

**Σχήμα 6.2** Συγκεντρωτικά διαγράμματα ισοβαρικών αναλύσεων DSC του ημιαρωματικού PA 6T που παράχθηκε μέσω DSSP.

^endo

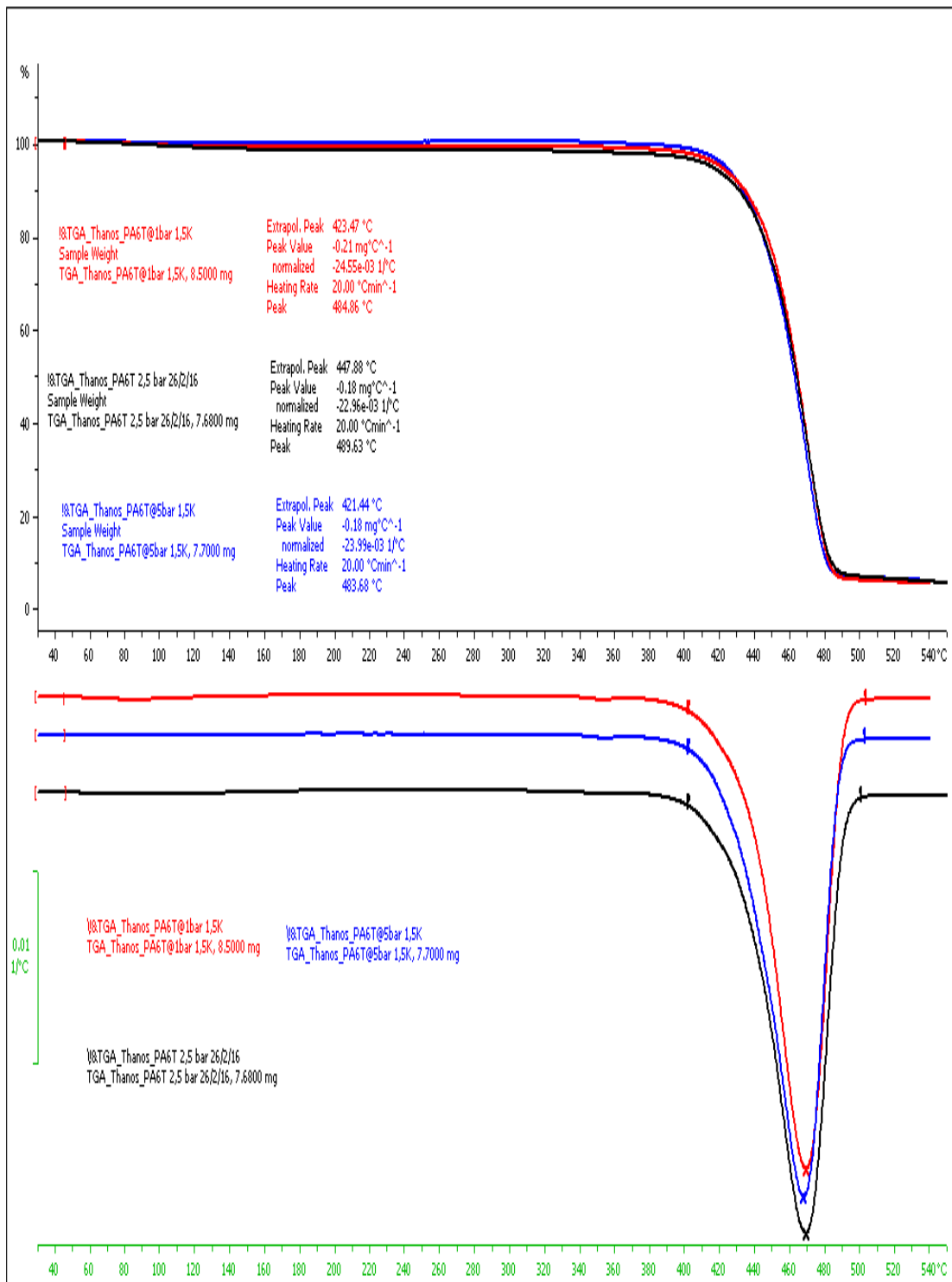


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

**Σχήμα 6.3** Συγκεντρωτικά διαγράμματα ανάλυσης TGA των παραχθέντων ημιαρωματικών PA 4T

^endo



Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

**Σχήμα 6.4** Συγκεντρωτικά διαγράμματα ανάλυσης TGA των παραχθέντων ημιαρωματικών PA 6T



Τα αποτελέσματα των ανωτέρων αναλύσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 6.3 και 6.4 για τα PA 4T και PA 6T αντίστοιχα:

**Πίνακας 6.3** Θερμικές ιδιότητες ημιαρωματικού πολυαμιδίου 4.T που παράχθηκε στις πιέσεις που μελετούμε

| <b>ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PA 4T</b> |            |                     |                   |            |
|---------------------------------|------------|---------------------|-------------------|------------|
| <b>Πίεση<br/>(bar)</b>          | <b>DSC</b> |                     |                   | <b>TGA</b> |
|                                 | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (mJ/g) | <i>Onset</i> (°C) | $T_d$ (°C) |
| <b>1</b>                        | 435.40     | 582.18              | 427.49            | 478.68     |
| <b>2.5</b>                      | 435.57     | 716.68              | 425.08            | 482.70     |
| <b>5</b>                        | 431.74     | 836.17              | 425.02            | 481.48     |

**Πίνακας 6.4** Θερμικές ιδιότητες ημιαρωματικού πολυαμιδίου 6.T που παράχθηκε στις πιέσεις που μελετούμε

| <b>ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PA6T</b> |            |                     |                   |            |
|--------------------------------|------------|---------------------|-------------------|------------|
| <b>Πίεση<br/>(bar)</b>         | <b>DSC</b> |                     |                   | <b>TGA</b> |
|                                | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (mJ/g) | <i>Onset</i> (°C) | $T_d$ (°C) |
| <b>1</b>                       | 370.22     | 727.13              | 366.36            | 484.86     |
| <b>2.5</b>                     | 375.36     | 812.03              | 356.48            | 489.63     |
| <b>5</b>                       | 375.33     | 834.06              | 364.07            | 483.68     |

### Ανάλυση θερμικών ιδιοτήτων

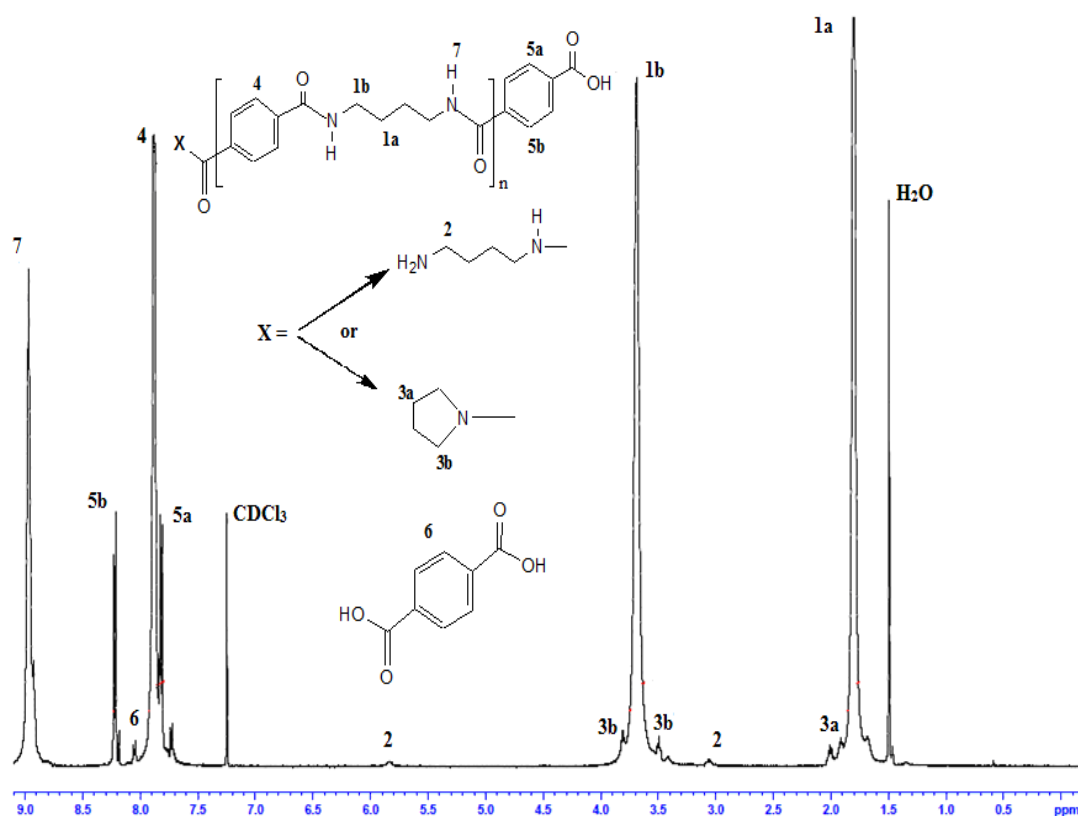
Η θεωρία πίσω από τα διαγράμματα είναι ακριβώς η ίδια με την περίπτωση των πολυαμιδικών αλάτων που αναλύσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Πιο αναλυτικά, όπως και με τα διαγράμματα DSC των αλάτων έτσι και με τα αντίστοιχα των πολυαμιδίων μπορούμε να διακρίνουμε τα σημεία  $T_m$ , να υπολογίσουμε την ενθαλπία τήξης ( $\Delta H$ ) καθώς και το σημείο έναρξης της (onset). Αντίστοιχα, από τα διαγράμματα TGA μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη συμπεριφορά του υλικού καθώς αυτό οδηγείται προς υποβάθμιση και να διακρίνουμε καθαρά το σημείο  $T_d$  του. Φυσικά, η σημασία όλων των αναλύσεων που διεξάγονται δεν είναι η απλή διάκριση των χαρακτηριστικών σημείων του εκάστοτε υλικού, αλλά η ερμηνεία τους και η εξαγωγή χειροπιαστών συμπερασμάτων για τη χρηστικότητα τους με βάση τα χαρακτηριστικά αυτά.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων των PA 4T και PA 6T μπορούμε να προχωρήσουμε στα εξής συμπεράσματα:

- Τα σημεία  $T_d$  και των δυο υλικών δεν διαφέρουν ιδιαίτερα ανεξαρτήτως της πίεσης πολυμερισμού, άρα τα φυσικά όρια της αντοχής των δυο υλικών προτού να προκύψει η πλήρης αποικοδόμηση τους δεν τα διαχωρίζουν μεταξύ τους.
- Παρατηρώντας τα σημεία onset των δυο πολυαμιδίων, είναι ξεκάθαρο πως το PA 6T αρχίζει να αποικοδομείται σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το PA 4T. Το πρώτο παρουσιάζει έναρξη αποικοδόμησης γύρω στους 360 °C ενώ το PA 4T μετά τους 425 °C. Έτσι, παρόλο που τα δυο υλικά έχουν παρόμοιο σημείο ολικής αποικοδόμησης, στην πράξη μια κατασκευή από PA 6T θα αρχίσει να καταστρέφεται σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με μια αντίστοιχη που φτιάχτηκε με PA 4T.
- Τα υλικά με πιο χαμηλό μοριακό βάρος ξεκινούν να αποικοδομούνται γρηγορότερα σε σχέση με τα υλικά υψηλότερου μοριακού βάρους.
- Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ανάλυση DSC συμφωνούν με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την ιξωδομετρία. Συγκεκριμένα φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα υλικά αποκτούν υψηλότερο μοριακό βάρος.

### 6.3.5 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Τα προϊόντα που λήφθηκαν από τους πολυμερισμούς που εκτελέστηκαν υποβλήθηκαν σε φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) για να ληφθεί μια πιο άμεση αναλυτική εικόνα για τη σύσταση των παραχθέντων πολυμερών, που δεν μπορούσαμε να έχουμε μέσω των άλλων μεθόδων που προαναφέρθηκαν. Ενδεικτικά παραδείγματα από τα φάσματα που λήφθηκαν για το κάθε πολυαμίδιο, παρουσιάζονται στη συνέχεια μαζί και με δεδομένα που λήφθηκαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων αυτών.



**Σχήμα 6.5** Φάσμα NMR πολυαμιδίου 4T

Στο φάσμα NMR του PA 4T, πέραν των ακραίων ομάδων παρατηρείται και η ύπαρξη μιας επιπλέον ομάδας πρωτονίων, η οποία συμβολίζεται με X. Το άκρο X δύνεται να αντιπροσωπεύει την παραγόμενη πυρολιδίνη ή την κανονική συνέχιση της πολυμερικής αλυσίδας. Συγκεντρωτικά όλα τα δεδομένα που εξάγονται από τη συγκεκριμένα ανάλυση παραθέτονται στον πίνακα 6.5. Σημειώνεται ότι για το πολυαμίδιο 4T, ήταν δυνατή η ανάλυση με τη μέθοδο NMR και λήψη στοιχείων μόνο των προϊόντων ανοιχτού συστήματος και πίεσης 1 bar.

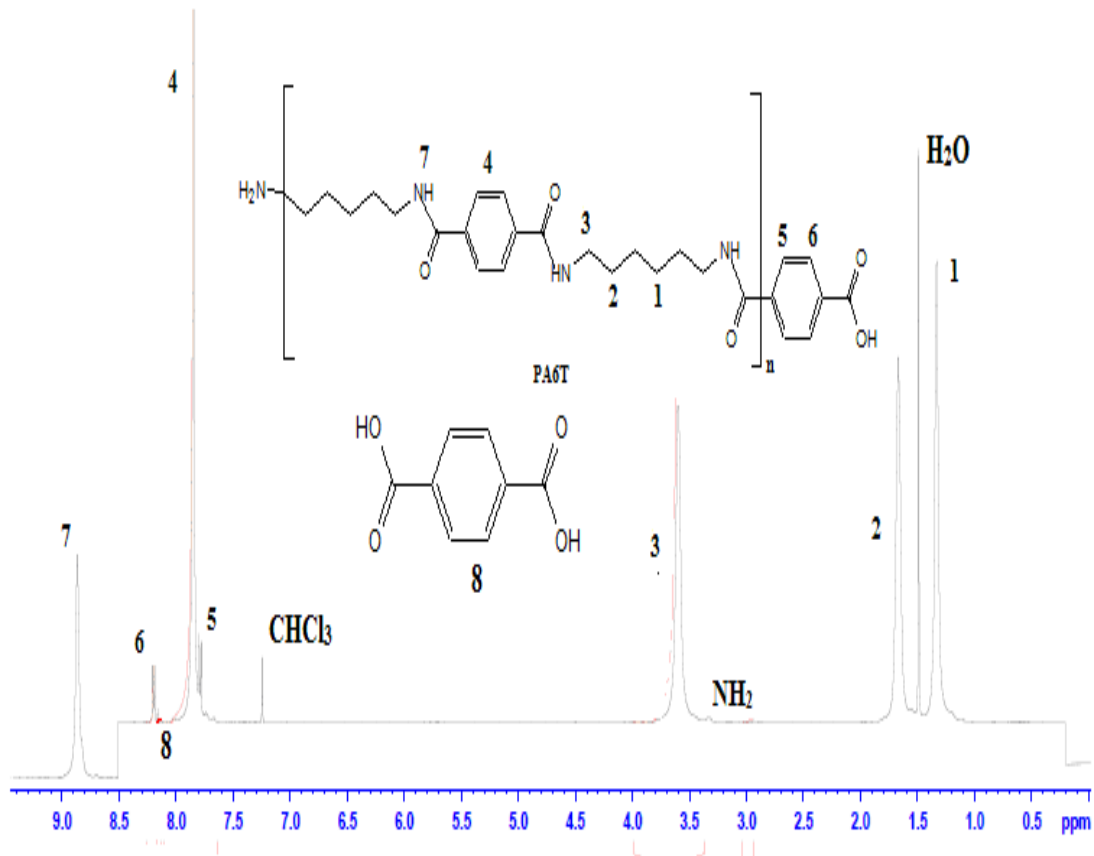
**Πίνακας 6.5** Δεδομένα για το πολυαμίδιο 4T από την ανάλυση NMR

| Πολυαμίδιο                        | Ακραίες Ομάδες    |                               |                  | Υπολογιζόμενο<br>Μοριακό Βάρος<br>(M <sub>n</sub> ) g/mol |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|---|
|                                   | [-COOH]<br>meq/kg | [-NH <sub>2</sub> ]<br>meq/kg | [-PRD]<br>Meq/kg |   |
| PA 4T –<br>ανοιχτού<br>συστήματος | 667               | 31                            | 224              | 2200  |
| PA 4T – 1 bar                     | 694               | 0                             | 862              | 1200  |

Όπως αναμενόταν, κατά τον πολυμερισμό του άλατος 4T, εξαιτίας της φύσης της ίδιας της τετραμεθυλενοδιαμίνης, εξελίσσεται η παράλληλη αντίδρασης κυκλοποίησης της διαμίνης προς την παραγωγή πυρολιδίνης και αμμωνίας όπως φαίνεται και από τις κορυφές του NMR. Η μέθοδος φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αποδείχτηκε η μόνη κατάλληλη μέθοδος από αυτές που εφαρμόστηκαν που μπορεί να ανιχνεύσει επακριβώς την ύπαρξη του «ξένου» μορίου της πυρολιδίνης καθώς επίσης και την ποσότητα της στο τελικό πολυμερές.

Είναι σημαντικό το γεγονός πως με την αύξηση της πίεσης διεξαγωγής του πολυμερισμού, το συγκεκριμένο φαινόμενο της εξέλιξης παράπλευρης αντίδρασης αυξάνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης πυρολιδίνης η οποία αποτρέπει τη επέκταση της πολυαμιδικής αλυσίδας. Ακόμα και η μικρή διαφορά πίεσης του ενός bar μεταξύ του ίδιου υλικού που μελετήθηκαν στο NMR προκαλεί αύξηση της ποσότητας της πυρολιδίνης κατά 638 meq/kg, ενώ οι ελεύθερες αμινομάδες στο πολυμερές του 1bar μηδενίζονται. Ως επακόλουθο αυτών, η επιρροή στο μοριακό βάρος του πολυαμιδίου είναι η σημαντική μείωση του (μείωση κατά 1000 g/mol μεταξύ των PA 4T ανοιχτού συστήματος και του PA 4T 1bar).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ίδια ανάλυση για το πολυαμίδιο 6T σε όλες τις πιέσεις πολυμερισμού που μελετήθηκαν στο NMR.



**Εικόνα 6.6** Φάσμα NMR πολυαμιδίου 6T

Εδώ δεν παρατηρείται η ύπαρξης οποιασδήποτε άλλης ομάδας εκτός των καρβοξυλίων και των αμινομάδων σε σημαντικές ποσότητες. Στον πίνακα 6.6 που ακολουθεί δίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης ανάλυσης.

**Πίνακας 6.6** Δεδομένα για το πολυαμίδιο 6T από την ανάλυση NMR

| Πολυαμίδιο                  | Ακραίες Ομάδες |                | Υπολογιζόμενο Μοριακό βάρος ( $\bar{M}_n$ ) g/mol |
|-----------------------------|----------------|----------------|---|
|                             | TPA meq/kg     | Διαμίνη Meq/kg |   |
| PA 6T - ανοιχτού συστήματος | 483            | <40            | 4100  |
| PA 6T – 1 bar               | 229            | 185            | 4800  |
| PA 6T – 2.5 bar             | 214            | 178            | 5100  |
| PA 6T – 5 bar               | 207            | 127            | 6000  |

Τα δεδομένα που λήφθηκαν από τις θερμικές μεθόδους ανάλυσης επιβεβαιώνονται πλήρως και από τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Το μοριακό

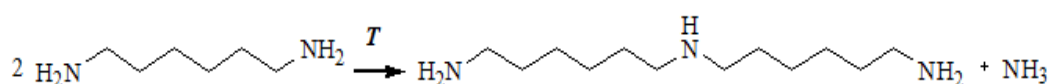
βάρος του πολυαμιδίου αυξάνεται όσο αυξάνεται η πίεση του συστήματος διεξαγωγής πολυμερισμού.

### 6.3.6 Συσχέτιση του μοριακού βάρους με την πίεση πολυμερισμού - Παράπλευρες αντιδράσεις

Όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα των αναλύσεων NMR και ιξωδομετρίας, το μοριακό βάρος των πολυαμιδίων ακολουθεί ένα μοντέλο σε σχέση με την πίεση στην οποία εξελίσσεται ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης. Ως γενική αρχή, παρατηρήθηκε ότι όσο πιο αυξημένη είναι η πίεση του συστήματος, τόσο υψηλότερο προκύπτει το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς, κάτι που είναι συνεπές και με παλαιότερες έρευνες που μελετούσαν μόνο το ανοιχτό ή εντελώς κλειστό σύστημα. Στην περίπτωση του εντελούς κλειστού συστήματος, τα μοριακά βάρη των μελετούμενων πολυμερών είχαν σημαντικά αυξημένα μοριακά βάρη σε σχέση με τα πολυμερή που παρασκευάζονταν από συστήματα σε ατμοσφαιρική πίεση.

#### 6.3.6.1 Η παράπλευρη αντίδραση του πολυαμιδίου 6.T.

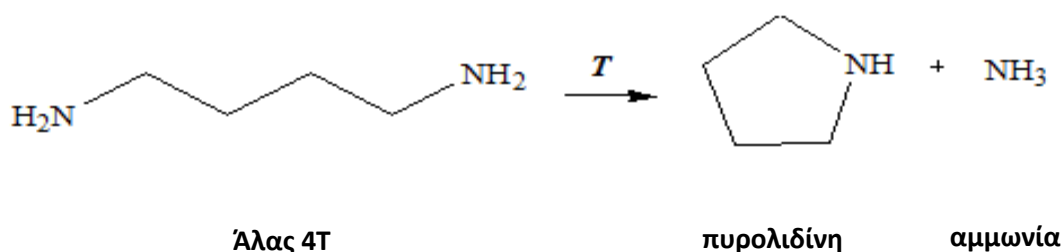
Το PA 6T ακολουθά το μοντέλο που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Μια περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου πολυαμιδίου υποδικνύει τη δυνατότητα εξέλιξης της παράπλευρης αντίδρασης που ακολουθεί:



Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι μια παράπλευρη αντίδραση η οποία είναι δυνατόν να εξελιχθεί κατά τον πολυμερισμό του άλατος 6T λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας. Κατά την αντίδραση αυτή δυο μονομερή του άλατος εγκλωβίζουν μεταξύ τους ένα δραστικό μόριο –NH. Αυτό δεν δημιουργά οποιοδήποτε πρόβλημα στην επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας παρά μόνο παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας διακλαδώσεων που θα μετέβαλλαν το γραμμικό χαρακτήρα της αλυσίδας του PA 6T. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι μηδαμινό σε σύγκριση με την εξέλιξη της πολυσυμπύκνωσης, τόσο μάλιστα που δύσκολα ανιχνεύεται από το NMR, ενώ όταν παρατηρείται σε μεγαλύτερη έκταση, δρα υπέρ της αύξησης του μοριακού βάρους του υλικού.

### 6.3.6.2 Η παράπλευρη αντίδραση του πολυαμιδίου 4Τ και η παραγωγή πυρολιδίνης

Το πολυαμίδιο 4Τ, όπως υποδείχθηκε από τις αναλύσεις NMR και ιξωδομετρίας δεν ακολουθά το μοντέλο αύξησης του μοριακού βάρους με την αύξηση της πίεσης του συστήματος. Αντίθετα μάλιστα, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του μοριακού βάρους του, όσο η πίεση ανεβαίνει από την ατμοσφαιρική σε πιέσεις των 1 bar, 2.5 bar και 5 bar. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη δομή της ίδιας της τετραμεθυλενοδιαμίνης, χάρη στην οποία εννοείται μια παράπλευρη αντίδραση η οποία εξελίσσεται ταυτόχρονα με την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης. Η συγκεκριμένη αντίδραση παρουσιάζεται στη συνέχεια:



Η πιο πάνω αντίδραση εννοείται στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Κατά την αντίδραση αυτή, η διαμίνη κυκλοποιείται λόγω του κατάλληλου μήκους της αλυσίδας της, με αποτέλεσμα τη δημιουργία του αρωματικού δακτυλίου της πυρολιδίνης και ενός μορίου αμμωνίας. Η πυρολιδίνη είναι ένα αδρανές χημικά μόριο λόγω της σταθερότητας που παρέχεται από την αρωματική διάταξη, έτσι όταν προσκολληθεί στο ένα άκρο της πολυαμιδικής αλυσίδας, την αδρανοποιά χημικά αποτρέποντας την περαιτέρω επιμήκυνση της. Ως συνέπεια, το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου 4Τ μειώνεται όσο το φαινόμενο κυκλοποίησης και δημιουργίας πυρολιδίνης παίρνει σημαντικές διαστάσεις κάτι που εννοείται με την αύξηση της πίεσης του συστήματος.

## 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. Khripkov E, Kharitonov V, Kudryavtsev G. *Khim Volokna* 1970;6:63–5.
4. Theodore F. Novitsky, Christopher A. Lange, Lon J. Mathias, Scott Osborn, Roger Ayotte, Steven Manning. Eutectic melting behavior of polyamide 10,T-co-6,T and 12,T-co-6,T copolyterephthalamides. *Polymer* 51 (2010) 2417e2425.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ

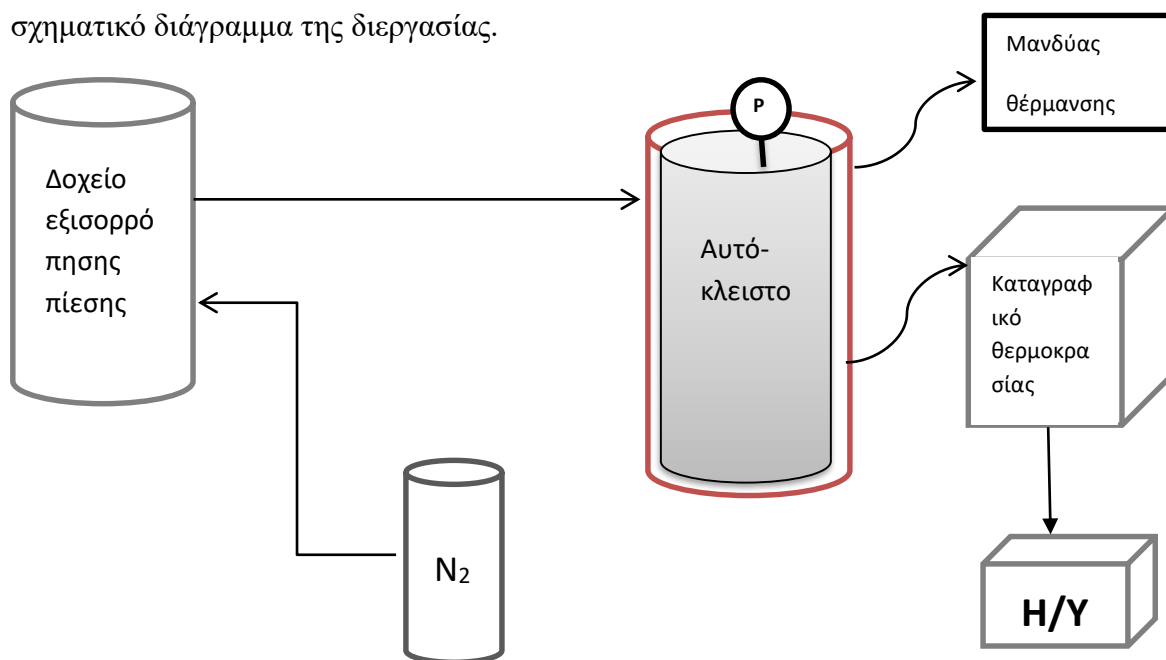
## ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιελάμβανε τη σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων χρησιμοποιώντας μόνιμα ως βάση το τερεφθαλικό οξύ καθώς επίσης και τον μετέπειτα πολυμερισμό των μονομερών αυτών μέσω απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (DSSP) προς την παραγωγή των αντίστοιχων ημιαρωματικών πολυαμιδίων υψηλών ιδιοτήτων. Μέσω των πειραμάτων που εκτελέστηκαν, μελετήθηκε η δυνατότητα πολυμερισμού των συγκεκριμένων πολυαμιδικών αλάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τα κανονικά σημεία τήξεως τους και τα τελικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες των πολυμερικών προϊόντων. Για πρώτη φορά, έγινε μελέτη του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης όχι μόνο σε ανοιχτά και σε εντελώς κλειστά συστήματα αλλά και σε ένα εύρος πιέσεων, με στόχο τη μελέτη της μεταβολής του μοριακού βάρους του προϊόντος καθώς επίσης και των μορφολογικών του ιδιοτήτων συναρτήσει των διαφόρων πιέσεων. Με βασικές παράμετρος τη θερμοκρασία και την πίεση πολυμερισμού, εξάχθηκαν συμπεράσματα αναφορικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες που μπορούν επιλεκτικά να αποκτήσουν τα συγκεκριμένα πολυαμίδια από το συνδυασμό των παραμέτρων αυτών. Επίσης έγινε ένα πρώτο βήμα στην αναγνώριση ενός συγκεκριμένου σημείου πίεσης, για το εκάστοτε πολυμερές, πέρα από το οποίο παρατηρείται η εμφάνιση του φαινομένου SMT.

Για να γίνει η διερεύνηση πιο συγκεκριμένη, τα προς μελέτη πολυαμίδια ήταν τα PA 6.T και PA 4.T, τα οποία παράχθηκαν από τα αντίστοιχα ημιαρωματικά άλατα 6.T και 4.T. Πρώτο βήμα της διαδικασίας αποτελούσε η επιτυχής παραγωγή των συγκεκριμένων αλάτων μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης του τερεφθαλικού οξέος με την κατάλληλη αμίνη, η μελέτη και η αξιολόγηση αυτών των προϊόντων μέσω κατάλληλων μεθόδων και η μετέπειτα διερεύνηση των συνθηκών του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (DSSP) του εκάστοτε άλατος μέσω πειραμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Από τα πειράματα μικροκλίμακας δεν ήταν δυνατή

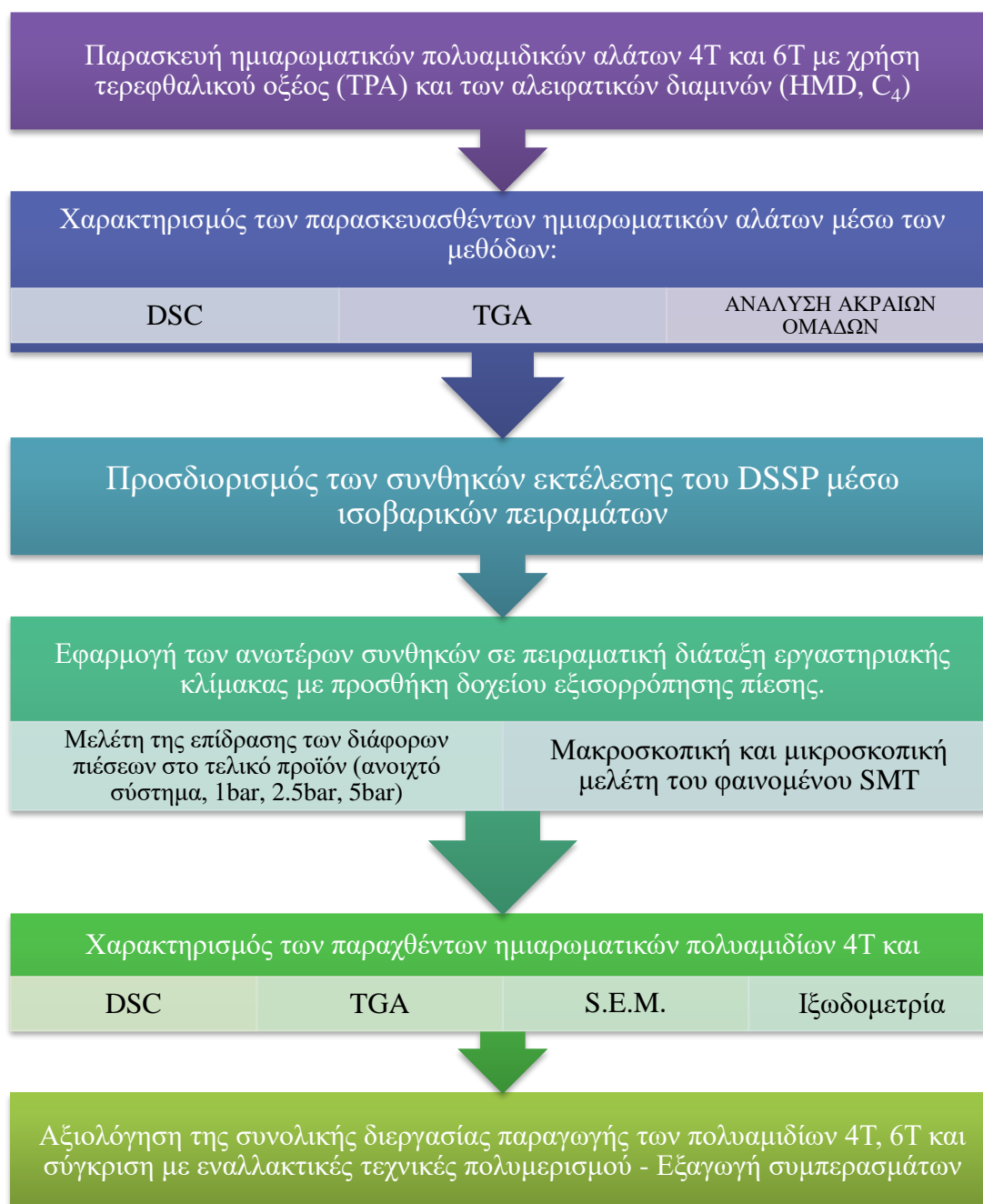
η μελέτη της επίδρασης της πίεσης λόγω αδυναμίας του οργάνου. Στη συνέχεια, τα πειράματα μεταφέρθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα όπου για πρώτη φορά στην κλασσική διάταξη απευθείας ΠΣΚ, προσαρμόστηκε κατάλληλο δοχείο εξισορρόπησης πίεσης δικής μας κατασκευής. Στην κλίμακα αυτή τα πειράματα εξελίχθηκαν στο κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ που εξάχθηκε από τα πειράματα στο θερμοζυγό, ενώ έγινε αντιληπτή η επίδραση της πίεσης τόσο στο μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος όσο και στη μορφολογία του. Επιτεύχθηκε η παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων πολυμερούς καθώς επίσης και η κατά δύναμη βελτιστοποίηση των συνθήκων πολυμερισμού για την αποφυγή του προβλήματος της διαφυγής διαμίνης που αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προς επίλυση ζητήματα για μη κλειστά συστήματα.

Επιπλέον, στη συγκεκριμένη κλίμακα, ήταν εφικτή η μικροσκοπική και μακροσκοπική μελέτη του φαινομένου SMT και η εκμετάλλευση του για την επίτευξη του στόχου του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε θερμοκρασίες αισθητά κατώτερες του σημείου τήξεως των μονομερών. Ο επιτυχής πολυμερισμός των πολυαμιδικών αλάτων σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες είναι γιγαντιαίας σημασίας καθώς εξαλείφει τα προβλήματα που συσχετίζονται με τις υψηλές θερμοκρασίες και τα οποία συναντά κανείς κατά τον συμβατικό πολυμερισμό τήγματος, όπως για παράδειγμα η υποβάθμιση του προϊόντος, η χρήση διαλύτη και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας κατά τη διεργασία. Στο σχήμα 7.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας.



**Σχήμα 7.1** Διάγραμμα ροής της διεργασίας

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται ένα δεντροδιάγραμμα της συνολικής πορείας που ακολουθήθηκε για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής έρευνας.



**Σχήμα 7.2:** Δεντροδιάγραμμα της πορείας που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Τα τελικά συμπεράσματα που εξάγονται από το σύνολο των αναλύσεων και των πειραματικών διαδικασιών που εκτελέστηκαν τόσο στα ημιαρωματικά άλατα, όσο και στα αντίστοιχα πολυαμίδια αναφέρονται στη συνέχεια σε μια επιγραμματική σύνοψη.

## 7.1 Γενικευμένα συμπεράσματα

### 7.1.1 Συμπεράσματα για τα ημιαρωματικά άλατα 4.T και 6.T.

1. Η σύνθεση των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης τεραφθαλικού οξέος με την εκάστοτε αλειφατική διαμίνη, ήταν απόλυτα επιτυχής. Οι μαζικές αποδόσεις του παραχθέντος άλατος ήταν και στις δυο περιπτώσεις ανώτερες του 92%. Μάλιστα, το αλάτι 4T για το οποίο δεν υπάρχουν ιδιαίτερα ερευνητικά δεδομένα παράχθηκε σε απόδοση που άγγιζε το 99%. Τέλος, επιτεύχθηκε μια ικανοποιητική ισορροπία καρβοξυλομάδων και αμινομάδων και στα δυο αλάτια, κοντά στην αναλογία 1:1 που αποτελεί το βέλτιστο, όπως προέκυψε από την τιτλοδότηση ακραίων ομάδων.
2. Μέσω των μεθόδων DSC και TGA που επιστρατεύθηκαν για την ανάλυση των παραχθέντων αλάτων, παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες τήξεως ( $T_m$ ) και οι θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_d$ ) των υλικών είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, σχεδόν πανομοιότυπες, με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός τέτοιων υλικών μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος να καθίσταται πρακτικά αδύνατος.
3. Τα σημεία τήξεως ( $T_m$ ) των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων ακολουθούν ένα μοτίβο ανάλογο με τον αριθμό μεθυλενομάδων των μορίων. Όσο ο αριθμός μεθυλενομάδων αυξάνει, τα σημεία τήξεως των αλάτων μειώνονται. Την ίδια συμπεριφορά ακολουθούν, όπως αναμενόταν και οι αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης ( $\Delta H_f$ ) των υλικών όπως φάνηκε από την ανάλυση στο DSC.
4. Κατά τη συγκεκριμένη διπλωματική έρευνα, μελετήθηκαν και δοκιμάστηκαν αρκετές διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής και παραλαβής ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων και εκτιμήθηκε ότι η βέλτιστη εξ'αυτών, ήταν η παρασκευή του άλατος σε περιστροφικό αναδευτήρα με περίσσεια νερού και παραλαβή του προϊόντος μέσω φυσικής εξάτμισης του διαλύτη σε κατάλληλο σκεύος. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα ήταν υπερκάθαρο. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι εύκολη, δεν απαιτεί ακρίβεια στον όγκο του διαλύτη και προσφέρει την ευχέρεια απομάκρυνσης οποιασδήποτε περίσσειας αμίνης που τυχόν παραμένει στους κρύσταλλους του άλατος μέσω έκπλυσης.

### 7.1.2 Συμπεράσματα για τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 4.T και 6.T.

1. Τα πολυαμίδια 4T και 6T παράχθηκαν από τα αντίστοιχα πολυαμιδικά άλατα του προηγούμενου σταδίου μέσω απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (DSSP) σε κατάλληλα θερμοκρασιακά προγράμματα τα οποία καθορίστηκαν από την προσομοίωση του πολυμερισμού στο θερμοζυγό (TGA). Για πρώτη φορά έγινε μελέτη και συσχέτιση όχι μόνο της θερμοκρασία πολυμερισμού αλλά και της πίεσης πολυμερισμού, με το μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.
2. Οι πιέσεις στις οποίες μελετήθηκε ο DSSP των δυο υλικών ήταν η ατμοσφαιρική, 1bar, 2.5 bar και 5 bar, σε πανομοιότυπα θερμοκρασιακά προφίλ. Τόσο PA 6.T όσο και στο PA 4.T, παρατηρήθηκε αύξηση του μοριακού βάρους και βελτιστοποίηση των θερμικών ιδιοτήτων του υλικού με την διεξαγωγή του πολυμερισμού σε υψηλότερες πιέσεις. Σε πιέσεις κοντά και άνω των 5 bar παρατηρήθηκε έντονα το φαινόμενο SMT που οδηγούσε κάθε φορά σε συγκόλληση του υλικού στο θερμοστοιχείο και δημιουργία συσσωμάτων, κάτι το οποίο θα ήταν απαγορευτικό σε μια βιομηχανική παραγωγή.
3. Στο δοχείο εξισορρόπησης πίεσης παρατηρήθηκε συσσώρευση διαμίνης η οποία διέφευγε από το σύστημα κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι σε κάθε περίπτωση η θεωρητική απώλεια μάζας της αντίδρασης ήταν μικρότερη της πραγματικής, διαφορά η οποία οφείλεται στην απροσδιόριστη διαφυγή της διαμίνης.
4. Επίσης στο δοχείο εξισορρόπησης πίεσης παρατηρήθηκε υγραποίηση νερού λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας που επικρατεί στο εσωτερικό του δοχείου συγκριτικά με τη θερμοκρασία του αυτόκλειστου. Το νερό αυτό προερχόταν από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.
5. Το πολυαμίδιο 6.T όπως φάνηκε από την ανάλυση ευνοείται από τον πολυμερισμό σε υπερπίεσεις μέχρι και 5 bar. Μετά τη συγκεκριμένη πίεση παρατηρείται έντονα το φαινόμενο SMT σε ένα αλάτι το οποίο υπο κανονικές συνθήκες δεν παρουσιάζει τέτοια φαινόμενα. Αντίθετα, το πολυαμίδιο 4.T έδειξε ότι η αύξηση της πίεσης του πολυμερισμού δεν επιφέρει πάντα την επιθυμητή αύξηση του μοριακού βάρους, λόγω της εξέλιξης της παράπλευρης αντίδρασης της πυρολιδίνης η οποία αποτρέπει την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού.
6. Η συνολική διαδικασία παραγωγής των πολυαμιδίων κρίνεται επιτυχής και ευνοϊκή καθώς τα παραγόμενα προϊόντα επιδεικνύουν ικανοποιητικό μοριακό βάρος και θερμικές ιδιότητες. Επίσης, η μέθοδος του DSSP αυτή καθ'αυτή καταναλώνει λιγότερη ενέργεια λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών προφίλ στα οποία εξελίσσεται ο πολυμερισμός, ενώ ούτε απαιτεί χρήση κατάλληλου διαλύτη.

## **7.2 Σύγκριση της μεθόδου απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (DSSP) σε υποπίεσεις με τις συμβατικές μεθόδους πολυμερισμού**

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποτελεί μονόδρομο στο δρόμο προς την παραγωγή πολυαμιδίων PA 6.Τ και PA 4.Τ μέσω των αντίστοιχων πολυαμιδικών αλάτων. Αυτό γιατί τα συγκεκριμένα αλάτια έχουν σχετικά χαμηλά σημεία τήξεως κάτι που καθιστά τη μέθοδο πολυμερισμού τήγματος απαγορευτική. Κύριο χαρακτηριστικό του DSSP είναι η διατήρηση του υλικού σε στερεά μορφή καθ' όλη τη διαδικασία και η αποφυγή ανεπιθύμητων φαινομένων όπως αυτό του SMT. Αν μας ζητείτο να ερμηνεύσουμε όσο πιο λακωνικά την παρούσα εργασία, θα συγκλίναμε στα εξής δυο σημαντικά συμπεράσματα:

Μέσω των πολυαμιδίων που μελετήθηκαν, έγινε άμεση συσχέτιση του φαινομένου SMT με την παρουσία νερού. Το αλάτι 6.Τ σε ατμοσφαιρική πίεση πολυμερίζεται χωρίς να εμφανίζεται καθόλου συσσωμάτωση στο υλικό, ενώ σε πιέσεις των 5 bar και άνω, το φαινόμενο συσσωμάτωσης είναι εξαιρετικά έντονο κάτι που είναι απαγορευτικό σε βιομηχανικές παραγωγές.

Το δεύτερο κομβικό σημείο που λαμβάνεται από τη διπλωματική εργασία είναι ο επιτυχής περιορισμός της διαφυγής της διαμίνης στο σύστημα κάτι που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου. Όπως αποδείχθηκε, η διαφυγή της διαμίνης αποτρέπει την συνέχιση των πολυαμιδικών αλυσίδων και την αύξηση του μοριακού βάρους.

Παρόλο που τα πολυαμίδια που μελετήθηκαν δεν είναι κατάλληλα για πολυμερισμό μέσω άλλων μεθόδων, τα πλεονεκτήματα του DSSP δεν παύουν να είναι σημαντικά. Αυτά τα πλεονεκτήματα απαριθμούνται στη συνέχεια:

**1. Χαμηλότερο κόστος πολυμερισμού:** Λόγω της διεξαγωγής του πολυμερισμού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των σημείων τήξεως των μονομερών, η κατανάλωση ενέργειας είναι αισθητά μειωμένη συγκριτικά με άλλες μεθόδους πολυμερισμού, όπως είναι για παράδειγμα ο πολυμερισμός τήγματος. Η κατανάλωση ενέργειας σε μια βιομηχανική παραγωγή, μεταφράζεται ως κόστος λειτουργίας της μονάδος. Με τον DSSP, το κόστος αυτό μειώνεται τόσο λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών, όσο και χάρη στους μικρούς σχετικά χρόνους διεκπεραίωσης της διαδικασίας.

**2. Μη απαίτηση διαλύτη:** Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης δεν περιλαμβάνει τη χρήση διαλύτη για την εκτέλεση του. Αυτό έχει ως έκβαση, πέραν της περαιτέρω μείωσης του κόστους της διεργασίας και την επιπλέον απλοποίηση της.

**3. Αποφυγή θερμικής καταπόνησης του υλικού:** Έρχεται ως φυσικό επακόλουθο των χαμηλών θερμοκρασιών στις οποίες ο πολυμερισμός εκτελείται, αλλά σίγουρα

αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου. Τα συγκεκριμένα πολυαμίδια που παράχθηκαν κατά τη διπλωματική αυτή εργασία είναι ημιαρωματικής φύσης. Αυτό ουσιαστικά μεταφράζεται ως απομάκρυνση του υλικού από τις πλήρως αρωματικές ιδιότητες που θα το καθιστούσαν ανθεκτικό στην έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες και πρόσληψη ελαφρώς αλειφατικών ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό, σε τέτοιου είδους πολυμερή (ημιαρωματικά) είναι καίριας σημασίας οι θερμοκρασίες στις οποίες εκτίθενται όπως επίσης και ο χρόνος έκθεσης τους, για να αποφευχθεί η αλλοίωση της δομής τους. Εκτός από τις χαμηλές θερμοκρασίες πολυμερισμού, ο DSSP προσφέρει και μικρότερους χρόνους πολυμερισμού κάτι που επίσης συμβάλλει στην αποφυγή της θερμικής καταπόνησης του υλικού.

4. Για πρώτη φορά έγινε σύνδεση του κύριου σώματος του αντιδραστήρα (αυτόκλειστο) με ένα αυτοδημιούργητο δοχείο εξισορρόπησης πίεσης το οποίο χρησίμευε στην αποτροπή της ανόδου της πίεσης και στη διατήρηση της στα επιθυμητά επίπεδα στο εσωτερικό του αυτόκλειστου. Αυτό το δοχείο ήταν που μας έδωσε τη δυνατότητα διεξαγωγής των πειραμάτων σε πιέσεις ενδιάμεσα του εντελώς ανοιχτού και εντελώς κλειστού συστήματος. Επιπλέον μας έδωσε τη δυνατότητα να καθορίσουμε με σχετική ακρίβεια την πίεση που μπορεί να ανεχτεί ένα τέτοιο υλικό στο συγκεκριμένο σύστημα πολυμερισμού, πρωτού εμφανίσει το ανεπιθύμητο για την βιομηχανική παραγωγή φαινόμενο SMT.

### 7.3 Μελλοντικές προτάσεις για διερεύνηση

Σαν μελλοντική πρόταση, προτείνεται η παρασκευή συμπολυμερών με τη συγκεκριμένη διεργασία όπως για παράδειγμα συμπολυμερή PA 6Tco8T ή PA 6Tco10T. Ο στόχος ενός συμπολυμερούς είναι η συσχέτιση των καλύτερων ιδιοτήτων δυο διαφορετικών πολυαμιδίων σε ένα υλικό, όπως η πτώση του σημείου τήξεως σε χαμηλότερα σημεία διατηρώντας όμως άλλες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες στα επιθυμητά επίπεδα. Η βιομηχανική παραγωγή πολυμερών εδώ και δεκαετίες καταβάλλει τεράστιες προσπάθειες για την επίτευξη όλο και καλύτερων υλικών που θα μπορούν εύκολα και οικονομικά να παραχθούν σε κλίμακες που θα καλύπτουν τις όλο και αυξανόμενες ανάγκες της. Για το λόγο αυτό πλέον, όλες οι μεγάλες βιομηχανικές βιομηχανίες ανά το παγκόσμιο, δεν αρκούνται στην παραγωγή απλών πολυμερών αλλά έκαναν την αναπόφευκτη στροφή προς τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών τους με διάφορα πρόσθετα και καταλύτες και στην παραγωγή σύνθετων συμπολυμερών που ικανοποιούν τις αυξημένες φυσικοχημικές και μηχανικές απαιτήσεις του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Έχοντας μελετήσει διεξοδικά τη μέθοδο του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, το επόμενο εύλογο βήμα θα ήταν γίνει προσπάθεια μελέτης του για εφαρμογές σε πιο ρεαλιστικές βιομηχανικές παραγωγές.