



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ
ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΣΤΟΧΟ
ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΕΙΦΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΟΥ 6Τ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΟΛΕΜΗ ΑΡΤΕΜΙΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2015

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	6
Θεωρητικό μέρος.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ.....	9
1.1. Εισαγωγή στα γραμμικά πολυαμίδια.....	9
1.2. Δομή και Ιδιότητες Πολυαμιδίων.....	11
1.2.1 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....	12
1.2.2 Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....	17
1.2.3 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....	19
1.3 Χρήσεις πολυαμιδίων.....	21
Βιβλιογραφία.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ.....	25
2.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλής απόδοσης.....	25
2.2. Αρωματικά πολυαμίδια.....	25
2.3. Ημιαρωματικά πολυαμίδια.....	28
2.4 Χρήσεις και εφαρμογές των ημιαρωματικών πολυαμιδίων.....	31
Αυτοκινητοβιομηχανία.....	31
Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές.....	32
Πολυαμιδικά συστήματα για ιατρικές εφαρμογές.....	32
Βιβλιογραφία.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ.....	35
3.1 Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού.....	35
<i>Κινητική Γραμμικού Σταδιακού Πολυμερισμού.....</i>	<i>37</i>
3.2. Βιομηχανική παραγωγή.....	38
3.3. Τεχνικές Πολυμερισμού.....	40
3.3.1. Τεχνική πολυμερισμού μάζας.....	41
3.3.2. Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος.....	42
3.3.3. Τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος.....	42
3.3.4. Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος.....	44
3.4. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης.....	45
3.5 Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.....	49
3.5.1 Παράμετροι που καθορίζουν τον ρυθμό αντίδρασης του direct SSP.....	53
Βιβλιογραφία.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ.....	58

4.1	Ιξωδομετρική ανάλυση	58
4.2.	Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Ομάδων.....	62
4.2.1.	Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων αμινομάδων (-NH ₂)	66
4.2.2.	Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)	68
4.3	Θερμοβαρομετρική Ανάλυση (TGA)	71
4.4.	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC	73
4.5.	Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR	75
	Βιβλιογραφία	84
	Πειραματικό μέρος.....	87
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ 6Τ	88
5.1	Εισαγωγή	88
5.2	Σύνθεση άλατος πολυαμιδίου 6Τ	88
5.3	Παρασκευή άλατος 6Τ με καταλύτη	91
5.3.1	Παραγωγή άλατος 6Τ με συγκαταβύθιση καταλύτη	92
5.3.2	Παρασκευή παρτίδας άλατος με ξηρή ανάμειξη καταλύτη	92
5.4	Χαρακτηρισμός αλάτων 6Τ	93
5.4.1	Θερμικές μέθοδοι.....	93
5.4.2	Ανάλυση ακραίων ομάδων	97
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΚΛΙΜΑΚΑ ..	99
6.1	Εισαγωγή	99
6.2	Συνθήκες ΑΠΣΚ στο θερμοζυγό.....	100
6.3	Συμπεριφορά αλάτων 6Τ κατά τον ΑΠΣΚ.....	101
6.4	Χαρακτηρισμός προϊόντων του ΑΠΣΚ	103
	Κεφάλαιο 7° ΑΝΑΓΩΓΗ ΑΠΣΚ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ	107
7.1	Εισαγωγή	107
7.1.1	Πειραματική διάταξη	108
7.2	ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα	110
7.2.1	Εισαγωγή	110
7.2.2	ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα χωρίς προσθήκη διαμίνης.....	110
7.2.3	ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα με προσθήκη διαμίνης.....	114
7.3	ΑΠΣΚ σε κλειστό σύστημα.....	116
7.3.1	Εισαγωγή	116
7.3.2	Σύγκριση ΑΠΣΚ ανοικτού και κλειστού συστήματος	116
7.3.3	ΑΠΣΚ κλειστού συστήματος μεταβαλλόμενης διάρκειας.....	121

7.4 Καταλυτικός ΑΠΣΚ κλειστού συστήματος	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8° ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	126
8.1 Ανακεφαλαίωση	126
8.2 Συμπεράσματα	129
8.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	132

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από μια βασική άλυσο αποτελούμενη από δομικές μονάδες, που συνδέονται μεταξύ τους με τις αμιδικές ομάδες $-CONH_2$ ή $-CONH-$.

Ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών πολυσυμπύκνωσης και πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics). Χωρίζονται σε γραμμικά, ημιαρωματικά και αρωματικά πολυμερή με τις θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες να καλυτερεύουν όσο τροποποιείται η βασική τους αλυσίδα και παρεμβάλεται ο αρωματικός δακτύλιος. Λόγω των υψηλών προδιαγραφών των ημιαρωματικών και αρωματικών πολυμερών, αυτά βρίσκουν εφαρμογές σε βιομηχανίες αυτοκινήτου και ηλεκτρικών ειδών. Κατά αυτόν τον τρόπο, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για οικονομική παράγωγη πολυαμιδίων υψηλής απόδοσης σε βιομηχανική κλίμακα.

Η παρούσα εργασία αφορά στην σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδίου 6T, το οποίο αποτελείται από μια διαμίνη, την εξαμεθυλενοδιαμίνη, εν συντομία HMD και ένα ημιαρωματικό οξύ, το τερεφθαλικό οξύ, TA, καθώς και στην βελτιστοποίηση των τελικών ιδιοτήτων του προϊόντος.

Το πρωταρχικό στάδιο για την παραγωγή του πολυαμιδίου 6T περιλαμβάνει τον σχηματισμό του αντίστοιχου άλατος, μέσω της αντίδρασης εξουδετέρωσης του διοξέος και της διαμίνης. Η συγκεκριμένη διαδικασία εξασφαλίζει την στοιχειομετρία μεταξύ των δυο ενώσεων η οποία κρίνεται απαραίτητη για την εν συνεχεία σύνθεση του πολυμερούς.

Δεύτερο και κύριο στάδιο είναι η διαδικασία του πολυμερισμού, η οποία χωρίζεται σε δυο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη αφορά σε πολυμερισμούς που έγιναν σε μικροκλίμακα στον θερμοζυγό (TGA), ενώ η δεύτερη αφορά σε πολυμερισμούς που έλαβαν χώρα σε μεγαλύτερη κλίμακα, στον αντιδραστήρα (bomb reactor). Λόγω της δυνατότητας που δίνει ο αντιδραστήρας, έγιναν τροποποιήσεις παραμέτρων με σκοπό την βελτιστοποίηση των τελικών ιδιοτήτων των πολυμερών, όπως αυτές μετρούνταν μετά το πέρας κάθε πειράματος. Βασικός σκοπός είναι η εξάλειψη του φαινομένου SMT (solid-melt transition) και η αύξηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων πολυαμιδίων με αποφυγή διαφυγής της διαμίνης. Το δεύτερο επιτυγχάνεται με εναλλαγή χρόνων κλειστού και ανοικτού συστήματος στον αντιδραστήρα, με προσθήκη περίσσειας διαμίνης στο εσωτερικό του και με προσθήκη καταλύτη κατά την σύνθεση του άλατος. Παρόλα αυτά το φαινόμενο SMT δεν περιορίζεται όταν ο αντιδραστήρας παραμένει κλειστός (autogenous).

Στη συνέχεια γίνεται ο χαρακτηρισμός των ημιαρωματικών πολυαμιδίων που προέκυψαν βάσει των δύο παραπάνω προαναφερθέντων μεθόδων που ακολουθήθηκαν. Χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι όπως: TGA, DSC, NMR και ιξωδομετρία. Τέλος, γίνεται σύγκριση και συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και πρόταση για μελλοντική έρευνα.

ABSTRACT

Polyamides are characterized by a certain chain which consists of structural units that are connected with aminoacetic bonds ($-\text{CONH}_2$ or CONH). They belong in the general category of polymers that are formed with the polycondensation technique and more specifically they are named engineering thermoplastics. They are separated into linear, semi-aromatic and aromatic polymers. Referring to their mechanical properties, they get improved while their basic chain is modified by the incorporation of an aromatic ring. Because of the high standards of the semi-aromatic and aromatic polymers, the main area of their applications is the automotive industry and the electrical devices. As a result, it is necessary to force an economic production of high performance polyamides on an industrial scale.

On the other hand, the technique of the direct solid state polymerization onto polyamide monomer, finds wide application in laboratory scale since it is superior to the conventional solution-melt techniques, using simpler equipment, eliminating the use of water as a solvent and operating at milder conditions. The challenge, however for an industrial scale use of this technique assumes an actual solid state polymerization in the absence of any changes concerning the phase of the polymer or any solid to melt transition, phenomena.

So, this thesis concerns the synthesis of the semi-aromatic polyamide 6T under the technique of direct solid state polymerization. The primary step for the production of polyamide 6T involves the formation of the corresponding salt by the neutralization reaction of the diacid and the diamine. This process ensures the stoichiometry between the two compounds which is necessary for the subsequent synthesis of the polymer.

The second main step is the polymerization process which was studied into two separate polymerization methods. The first method relates to the micro-scale where the polymerization process takes place in TGA, in order to select the right conditions for the reaction of polymerization, and the second method relates to the polymerization process that takes place in a laboratory scale using an autoclave reactor. Because of the flexibility provided by the reactor, there were parameters modified in order to optimize the final properties of the polymers, as measured at the end of each experiment. The main purpose is to control the phenomenon SMT (solid-melt transition) and increase the molecular weight of the produced polyamides while limiting the loss of diamine.

Thereafter, all the received polyamides are characterized by methods such as thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) and solution viscometry. Based on the results, it appears that the direct solid state polymerization is feasible on the semi-aromatic 6T salts, without displaying solid to melt transition, thus making the polyamide suitable for production on a larger scale through the polymerization technique already described.

Θεωρητικό μέρος

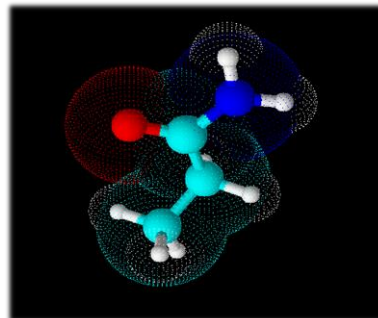
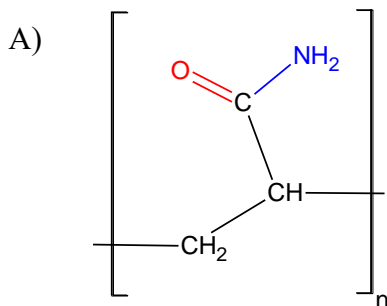
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

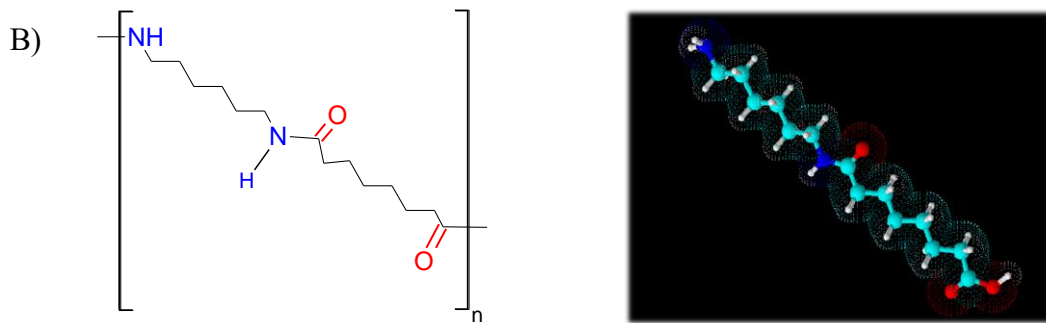
Εισαγωγική θεωρία στα πολυαμίδια

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 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.





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 του άξονα. Άλλα εμπορικά ονόματα των γραμμικών πολυαμιδίων με τις αντίστοιχες εταιρίες παραγωγής είναι τα εξής: Zytel™ (Du Pont), Ultramid™ (BASF), Torayaka™ (Toray), Durethan™ (Bayer), Capron™ (Allied signal) και Akylon™ (Akzo) [2, 3].

Η ονοματολογία των πολυαμιδίων χαρακτηρίζει τα διάφορα προϊόντα με ένα ή δύο αριθμούς, οι οποίοι αναφέρονται στα άτομα του άνθρακα της δομικής μονάδας ή των δομικών μονάδων (μονομερή) που συμμετέχουν στη δομή του πολυμερούς. Έτσι ο όρος πολυαμίδιο 6,6 (PA 6,6 ή/και nylon 6,6) χαρακτηρίζει ένα γραμμικό πολυαμίδιο που αποτελείται από δύο είδη δομικών ομάδων που κάθε μια από αυτές έχει 6 άτομα άνθρακα: ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στα 6 άτομα του άνθρακα της διαμίνης και ο δεύτερος στα 6 άτομα άνθρακα του διοξέος, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο. [4]

Πίνακας 1.1 Παραδείγματα και ονοματολογία ορισμένων γραμμικών πολυαμιδίων.

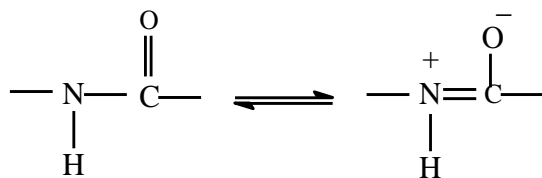
Ονοματολογία	Χημική ένωση
Πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο ή Nylon 6.6 (PA 6.6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$
Πολυκαπροαμίδιο ή Nylon 6 (PA 6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$
Πολυτετραμεθυλενοαδιπαμίδιο ή Nylon 4.6 (PA 4.6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$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

1.2. Δομή και Ιδιότητες Πολυαμιδίων

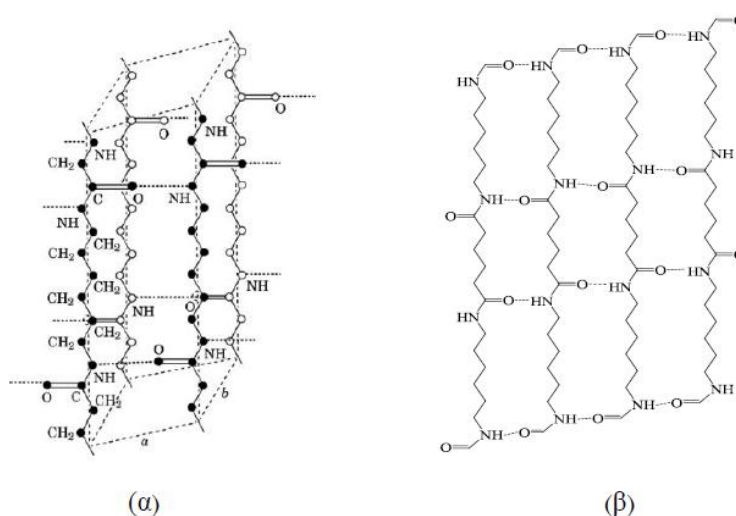
Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics), με ευρύ πεδίο εφαρμογών τόσο στη σύνθεση ινών καθώς και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, τα οποία παρουσιάζουν σήμερα συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά. Επιλέχθηκαν για εμπορικούς σκοπούς, λόγω του χαμηλού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

Ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων είναι η πολική φύση του αμιδικού δεσμού ($-\text{CONH}$) (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). Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη και, για την περίπτωση του PA 6,6 οι μακροαλυσίδες συκρατούνται σε απόσταση $2,8 \text{ \AA}$ μεταξύ τους (Εικόνα 1.3β), με αποτέλεσμα την αυξημένη κρυσταλλικότητα, την υψηλή θερμική αντοχή, την ακαμψία, την σκληρότητα, τη χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια και την ημιδιαφάνεια. Ως προς τις

χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού οδηγεί στην ευαισθητοποίηση του σε δράση οξέων, αλκαλίων, ύδατος, αμινών κλπ. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου [5].



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



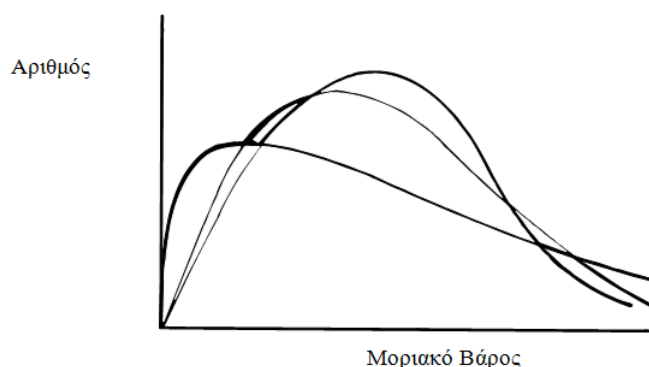
Εικόνα 1.3 (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6 όπου $a = 0.49 \text{ nm}$, $b = 0.54 \text{ nm}$ και $c = 1.72 \text{ nm}$. (β) επίπεδο ac του μοναδιαίου κελίου όπου οι αλυσίδες κείτονται σε παράλληλη διάταξη. Διακεκομμένες γραμμές: δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου.

1.2.1 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Μέσο μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος επηρεάζει το ιζώδες, την επεξεργασιμότητα του πολυμερούς καθώς και τις μηχανικές του ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή στην κρούση και στον εφελκυσμό. Τα πολυμερή στην πιο καθαρή μορφή τους, είναι μείγματα μορίων διαφορετικού μοριακού βάρους και αυτή η ανομοιομορφία μεγέθους οφείλεται στη διεργασία του πολυμερισμού. Για το λόγο αυτό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει στατιστική έννοια και εκφράζεται με διάφορα μέσα μοριακά βάρη. Για την πληρέστερη εκτίμηση

της συμπεριφοράς του πολυμερούς, εκτός από το μέσο μοριακό βάρος, απαιτείται και η γνώση της καμπύλης της κατανομής των μοριακών βαρών. Η καμπύλη αυτή παρουσιάζει την αναλογία με την οποία συναντώνται τα διάφορα μεγέθη μορίων στη σύνθεση του δείγματος. Στην Εικόνα 1.4 παριστάνονται τυπικές καμπύλες κατανομής μοριακού βάρους [6] .



Εικόνα 1.14 Καμπύλες κατανομής μοριακών βαρών για διαφορά δείγματα πολυμερούς που δίνει τον αριθμό μορίων συναρτήσει του μοριακού βάρους.

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

$$\rightarrow \text{Μέσου - αριθμού } \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\rightarrow \text{Μέσου - βάρους } \bar{M}_w = \frac{\sum N_i (M_i^2)}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\rightarrow \text{Μέσου - z } \bar{M}_z = \frac{\sum N_i (M_i^3)}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$\rightarrow \text{Μέσου - ιξώδους } \bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i (M_i^{a+1})}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

όπου a είναι η σταθερά από την σχέση Mark – Houwing – Sakurada $[\eta] = \mathbf{K} \cdot \mathbf{M}^a$

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

Ανάμεσα στα διάφορα μέσα μοριακά βάρη ισχύει η παρακάτω κατάταξη:

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

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:

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

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

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

Η ύπαρξη μονοδιάσπαρτων πολυμερών είναι πολύ σπάνια. Στις συνηθισμένες περιπτώσεις τα πολυμερή είναι πολυδιάσπαρτα και η ανομοιογένεια του μεγέθους των μορίων είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος I_w . Σε συνήθη πολυμερή ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2 και 50 [6].

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

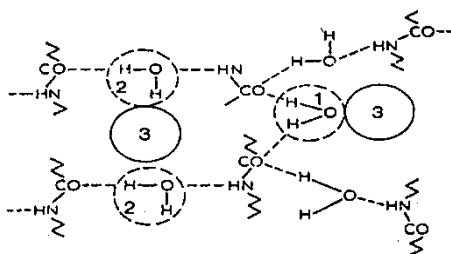
$$\overline{M}_n = \overline{m}_o * \overline{x}_n \quad (\text{εξίσωση 1.3})$$

Όπου m_o είναι το μέσο μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Αν το πολυμερές είναι του τύπου $-|AB|_n-$ και M_A , M_B είναι τα μοριακά βάρη των A και B αντίστοιχα, τότε το m_o υπολογίζεται από τη σχέση $(M_A + M_B)/2$ [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. Η έντονη υγροσκοπικότητα, που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια, αποδίδεται στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού (Εικόνα 1.5), και πιο συγκεκριμένα η υγροσκοπικότητα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών. Οι Lebedeva et al. παρουσίασαν μια μελέτη για το μηχανισμό ρόφησης του ύδατος στο PA 6, ο οποίος παριστάνεται γραφικά στην Εικόνα 1.5. Δυο γειτονικές αμιδικές ομάδες σχηματίζουν ένα «κέντρο ρόφησης», το οποίο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να πληρωθεί από μέχρι τρία (3) μόρια ύδατος. Ένα μόριο ύδατος συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων και το νερό αυτό αποτελεί το «στενά συνδεδεμένο ύδωρ» (firmly bound water) (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 διογκωση αυτή πραγματοποιείται από όλα τα άμορφα γραμμικά, διακλαδωμένα ή ελαφρώς διασταυρωμένα πολυαμίδια, άσχετα με το αν στη συνέχεια θα διαλυθούν τελείως ή όχι. Στο δεύτερο στάδιο, το διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται βαθμιαία σε διάλυμα. Η πορεία, που ακολουθείται, προβλέπει επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από

το πήγμα και μεταφορά τους στην φάση του διαλύτη. Το δεύτερο στάδιο δεν πραγματοποιείται από πολυμερή πλέγματα και από ορισμένα ημικρυσταλλικά. Η τάση για διάλυση ευνοείται όταν υπάρχει χημική ομοιότητα ή ομοιότητα δομής μεταξύ διαλύτη και διαλυτού, καθώς και αν δημιουργούνται ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δύο αυτά διαφορετικά μόρια [6, 7]

Τα πολυαμίδια διαλύονται σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, όπως είναι σε κανονικές συνθήκες τα ισχυρά οξέα (θειϊκό, 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 συνήθεις διαλύτες αυξάνεται με τη μείωση του ποσοστού των μεθυλενομάδων ή με την παρουσία ατόμων υδρογόνου στην πολυαμιδική αλυσίδα, ενώ αντίθετα μεγάλος αριθμός μεθυλενομάδων ευνοεί τη διαλυτότητα στους υδρογονάνθρακες [1].

1.2.2 Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων

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

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

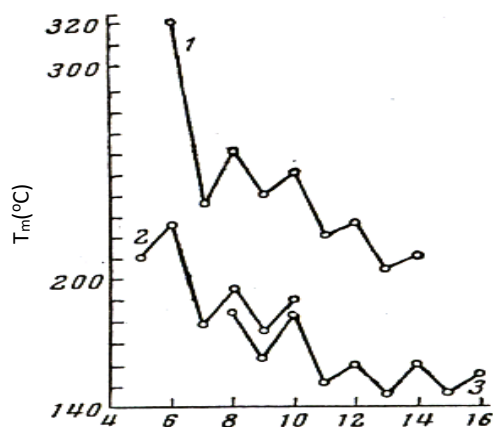
Η ενθαλπία αποτελεί μέτρο των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των αλυσίδων. Η εντροπία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο πρόσθετους όρους, όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.5. Ο όρος ΔS_{exp} είναι η μεταβολή της εντροπίας, που σχετίζεται με την αύξηση όγκου και $(\Delta S_e)_v$ η μεταβολή της εντροπίας, που οφείλεται στην αύξηση του αριθμού των διαμορφώσεων, τις οποίες μπορεί να έχει ένα μακρομόριο κατά τη μεταβολή του από τη στερεά στην υγρή κατάσταση. Η μεταβολή της εντροπίας ελαττώνεται, καθώς η πολυμερική αλυσίδα γίνεται λιγότερο ελαστική.

(εξίσωση 1.5)

Οι αρωματικοί πολυεστέρες $\Delta S_u = \Delta S_{\text{exp}} + (\Delta S_e)_v$ έχουν υψηλά σημεία τήξης, γιατί παρουσιάζουν χαμηλές εντροπίες τήξης. Αντίθετα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες έχουν πολύ χαμηλά σημεία τήξης σε σχέση με τα πολυαμίδια, γιατί παρουσιάζουν χαμηλές θερμοότητες τήξης.

Το σημείο τήξης ενός πολυμερούς επηρεάζεται σε ένα βαθμό από τον τύπο του πολικού δεσμού που φέρει το πολυμερές. Στα πολυαμίδια, όπως και στις πολυουρίες, ο αμιδικός δεσμός (-CONH-), έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Έχει υπολογιστεί ότι το ενεργειακό φράγμα για την περιστροφή του δεσμού C-N στα πολυαμίδια είναι 15 kcal ή και άνω. Έτσι ο περιορισμός στην περιστροφή (χαμηλό ΔS) και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις εξαιτίας του υδρογόνου (ΔH), εξηγούν τα υψηλά σημεία τήξης των πολυαμιδίων και των 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. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, που σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (Εικόνα 1.6).



Αριθμός -CH₂ στην δομική μονάδα

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:** πολουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες δι-ισοκυανικές ενώσεις.

Επιπλέον, οι Korshak και Frunze [1] έχουν προτείνει την εξίσωση 1.6, όπου υπολογίζεται το σημείο τήξης (y) ενός πολυαμιδίου συναρτήσει της μεταβλητής x , η οποία είναι ο λόγος των αμιδικών δεσμών προς τις μεθυλομάδες στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα ($-\text{CONH} / -\text{CH}_2$, σε μοριακό ποσοστό).

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

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

Κρυσταλλικότητα πολυαμιδίων

Η παρουσία του πολικού δεσμού στο μόριο του πολυαμιδίου επιτρέπει τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Για τα κοινά πολυαμίδια, όπως 11 είναι το νάυλον 6.6 και το νάυλον 6, 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 που προσδίδει καλές ιδιότητες στο υλικό. Οι κρυσταλλικές περιοχές που δημιουργούνται προσδίδουν ακαμψία, μηχανική αντοχή, καλή χημική συμπεριφορά, αντοχή σε ερπυσμό, θερμοκρασιακή σταθερότητα και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, οι άμορφες περιοχές συμβάλλουν ώστε το υλικό να παρουσιάζει αντοχή στην κρούση και υψηλή τάση εφελκυσμού. Η κρυσταλλικότητα 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 χαρακτηριστικό παράδειγμα το πολυαμίδιο NDT/INDT (γνωστό επίσης και ως PA 6/3.T ή PA TMD.T), για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιούνται ως μονομερή ισομερή του τριμεθυλοεξαμεθυλενοδιαμίνης και τερεφθαλικό οξύ.[8]

1.2.3 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων

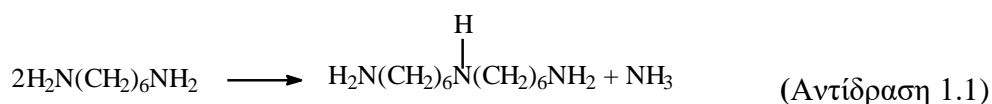
Οι χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων περιγράφονται από τις δυνατότητες αντίδρασης αυτών. Τα πολυαμίδια προσφέρονται για τρεις βασικούς τύπους αντιδράσεως :

- 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 οξείδωση, αμινόλυση και αλκοόλυση, κατά τις οποίες πραγματοποιείται σχάση του αμιδικού δεσμού (-NHCO-) με την επίδραση καρβοξυλομάδων (-COOH), αμινομάδων (-NH₂) και υδροξυλίων (-OH) αντίστοιχα. Η υδρόλυση ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με την αλκοόλυση και αποτελεί μία αντίδραση διάσπασης, η οποία συμβαίνει πολύ συχνά και είναι χαρακτηριστική των πολυμερών συμπύκνωσης [5,9].

Στην **κατηγορία (B)**, ανήκουν οι αντιδράσεις των πολυαμιδίων με αιθυλενοξειδίο και φορμαλδεΐδη, όπου είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, η παρατεταμένη έκθεση των πολυαμιδίων ακόμα και στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί σε βαθμιαία αποσύνθεση αυτών, υπό την επίδραση διεργασιών οξειδωσης. Οι **αντιδράσεις αποσύνθεσης (Γ)** ενισχύονται με ανύψωση της θερμοκρασίας και εξαρτώνται από τη δομή του πολυμερούς, και την παρουσία ή απουσία οξυγόνου κατά την θέρμανση. Οι αντιδράσεις των κατηγοριών (A) και (Γ) αποτελούν την βασική αρχή της μείωσης των αντοχών των πολυαμιδικών ρητινών, προκαλώντας την αποικοδόμηση του υλικού, ενώ ιδιαίτερα επιρρεπή στις αντιδράσεις αυτές είναι τα μεγαλύτερου μήκους μακρομόρια .

Τα συνήθη πτητικά προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης των PA 6,6 και 6, στους 305°C, είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, εξαμεθυλενοϊμίνη, n-εξυλαμίνη, n-επτυλαμίνη, και μεθυλαμίνη, ενώ περίπου το μισό άζωτο απορρίπτεται με την μορφή αμμωνίας. Συγκρίνοντας τα διάφορα πολυαμίδια μεταξύ τους, το PA 6,6 είναι λιγότερο θερμικά σταθερό από το PA 6,10 ή το PA 6 και αρχίζει να σχηματίζει πήκτωμα (gel), μετά τη θέρμανση του για 14 ώρες υπό ατμό στους 300°C, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο, ιδιαίτερα όταν το πολυμερές προορίζεται για την παραγωγή ινών. Η δημιουργία πηκτώματος στο PA 6,6 αναφέρεται ότι οφείλεται στο 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 πλευρά, έχει προταθεί ότι η εμφάνιση τρισδιάστατου δικτύου είναι αποτέλεσμα της μετατροπής της εξαμεθυλενοδιαμίνης σε διεξαμεθυλενοτριάμίνη (bis-hexamethylene triamine, BHT), όπως φαίνεται στην Αντίδραση 1.1. Η τριδραστική ένωση BHT παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας πλέγματος και, 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⁻¹, και είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τα ελαφριά μέταλλα (2.7-3.0 g ml⁻¹) και με το χάλυβα (7.8-8.0 g ml⁻¹) [11].

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

- ✓ το μειωμένο ειδικό βάρος των πολυαμιδίων
- ✓ η καλή χημική τους αντίσταση
- ✓ η αντίσταση τους στη διάβρωση
- ✓ η δυνατότητα ανακύκλωσης
- ✓ η δυνατότητα οικονομικής παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων με έγχυση χωρίς να απαιτείται επιπλέον επεξεργασία [5]

Παραγωγή ινών: Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά την υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, την αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και τη δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από πορεία προσανατολισμού. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες. Ακολούθησαν οι γυναικείες κάλτσες, καθώς και οι ζώνες ασφαλείας και τμήματα στις ρακέτες τένις. Οι ίνες που

παράγονται προσφέρονται σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία πάχους, από τις πολύ λεπτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλτσών μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.

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

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

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

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



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^ο

Πολυαμίδια υψηλής απόδοσης

2.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλής απόδοσης

Τα εμπορικά διαθέσιμα πολυαμίδια αποτελούνται συνήθως από διοξέα ή αμινοξέα έξι (6) ατόμων άνθρακα. Οι ιδιότητες, όπως το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή στην τριβή και την θερμοκρασία, αποδίδονται στην χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή που διαθέτουν, και συγκεκριμένα στην πυκνότητα των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν οι χαρακτηριστικές ομάδες $-NH-$ και $-CO-$ μεταξύ των γειτονικών μοριακών αλυσίδων. Από την άλλη, παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα κατά την χρήση τους σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες ή καλές ιδιότητες φράγματος, τα οποία οφείλονται σε ιδιότητες όπως είναι η υψηλή απορρόφηση υγρασίας λόγω μεγάλης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου και η συρρίκνωση κατά τη διαδικασία μορφοποίησής τους (T_g) κυμαίνεται στους $50\text{ }^\circ\text{C}$. [1]

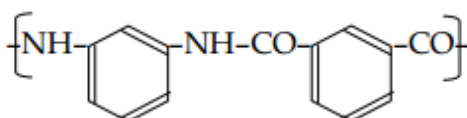
Με σκοπό λοιπόν την βελτιστοποίηση της θερμικής και μηχανικής αντοχής των γραμμικών πολυαμιδίων, αλλά και των ιδιοτήτων φράγματος η βασική τους αλυσίδα μπορεί να τροποποιηθεί με την παρεμβολή αρωματικών δακτυλίων. Μέσω της τεχνικής αυτής παράγονται αρωματικά και ημιαρωματικά πολυαμίδια [2]. Η προσθήκη ενός αρωματικού δακτυλίου στο πολυαμίδιο παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για το πολυμερές. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν υψηλότερη τιμή T_g , υψηλότερο σημείο τήξης (T_m), και 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

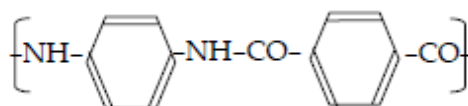
Η αυξημένη ζήτηση, λοιπόν, συνθετικών πολυμερών για να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά υλικά, όπως το ξύλο, το μέταλλο και τις φυτικές ίνες, ενίσχυσε την έρευνα για κατασκευή και χρήση πιο ευέλικτων πολυμερικών υλικών. Τα υλικά αυτά συγχρόνως έπρεπε να εμφανίζουν και ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Μία απαραίτητη ιδιότητα είναι η ανθεκτικότητα τους και ο χαρακτηρισμός τους από 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., είναι ένας γενικός 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) το οποίο 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 ώθηση στη σύνθεση πολυαμιδίων που περιείχαν κυρίως para-προσανατολισμένους κυκλικούς δακτυλίους. Τότε παρατηρήθηκε ότι, 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. Και τα δύο προϊόντα υπάρχουν στο εμπόριο σε διάφορες μορφές, όπως συνεχείς ίνες, υφάσματα κομμένων ινών, πολτός (pulp) κ.ά [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 φορές.

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/m³. 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. Στον Πίνακα 2. 1 φαίνονται οι τυπικές φυσικές ιδιότητες διάφορων τύπων Kevlar®.

Πίνακας 2.2 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων τύπου Kevlar.

Τύπος Προϊόντος	Kevlar®	29	49	68	119	129	KM2
Διάμετρος νήματος	12, 15	12, 15	12	12	12, 15	12	12
Πυκνότητα (kg/m ³)	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

Οι αυξημένες αυτές ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων, υποστηρίζονται εξαιτίας της μορφολογίας των μορίων τους. Οι αρωματικοί δακτύλιοι, που αποτελούν μεγάλο τμήμα του μορίου, προσδίδουν 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 πολλές περιπτώσεις, αυξάνεται η δυσκολία για χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά την 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 κλασική 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 διαμινών. Για παράδειγμα, το PA 6.T σύμφωνα και με τα παραπάνω έχει σχηματιστεί από τον συνδυασμό εξαμεθυλενοδιαμίνης και τερεφθαλικού οξέος.

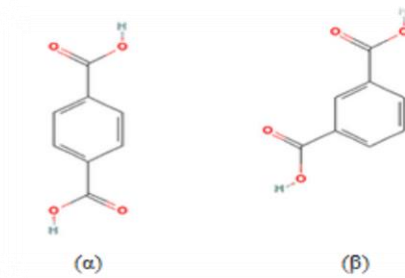
Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, που είναι επίσης γνωστά και ως πολυφθαλαμίδια (PPA), είναι συνδυασμός αρωματικών και αλειφατικών στελεχών. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια στοχεύουν ώστε να γεφυρώσουν το χάσμα που υπάρχει μεταξύ της χαμηλής απόδοσης των αλειφατικών πολυαμιδίων, όπως του PA 6 και PA 6.6, και της

υψηλής τιμής των αρωματικών πολυαμιδίων. 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, τεραφθαλικό 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 πολυαμιδία 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 μελετήθηκε το τεραφθαλαμίδιο PA 6.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 τις ηλεκτρικές ιδιότητες [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 μεταλλικά αντικείμενα αντικαθίστανται από ημιαρωματικά πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως: υψηλές θερμικές ιδιότητες, υψηλές μηχανικές ιδιότητες, μεγάλη αντοχή σε διαλύτες και ιδιότητες φράγματος.

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:



σωληνώσεις εισαγωγής αέρα, καλύμματα μαρσπιέ, δεξαμενές και καλοριφέρ, συλλέκτες καυσίμου, ηλεκτρικές συνδέσεις κλπ., 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 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 Νάυλον 6 ή νάυλον 6.6 [3].

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 αγωγίμα και ταυτόχρονα ηλεκτρικοί μονωτές. Οι Martens and Toroulos [17] πρόσφατα περιέγραψαν ένα ημιαρωματικό πολυαμίδιο, το οποίο δρα ως θερμικά αγωγίμο σύνθετο υλικό, και προτείνουν τη χρήση του ως συστατικό στα LEDs , ταυτόχρονα ο Kitani κ.α. [18] έχουν επίσης αναφέρει 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.

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^ο

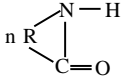
Τεχνικές πολυμερισμού για την παραγωγή πολυαμιδίων

3.1 Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού

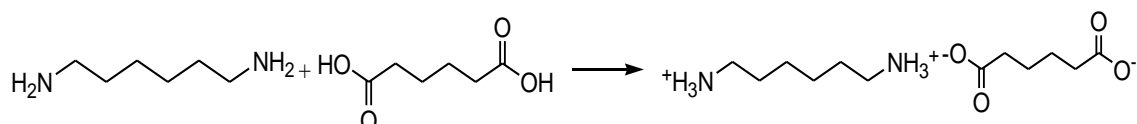
Σύμφωνα με τη θεωρία του Flory, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης (ή πολυσυμπύκνωσης) είναι εκείνη η οποία επιτυγχάνεται μεταξύ ζευγών δραστικών ομάδων και συνεπάγεται τη δημιουργία ενός νέου είδους συνδέσεως, το οποίο δεν υφίσταται στα αντιδρώντα 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. Τα πολυαμίδια παράγονται μέσω αντιδράσεων σταδιακού μηχανισμού και εναλλακτικές πορείες παρασκευής πολυαμιδίων διατυπώνονται στον Πίνακα 3.1, με επικρατέστερες πορείες τις αντιδράσεις β και ϵ [1].

Πίνακας 3.1 Αντιδράσεις Σύνθεσης Πολυαμιδίων [1].

<p>α. Συμπύκνωση αμινοξέος:</p> $n \text{ H}_2\text{N-R-COOH} \leftrightarrow -[\text{HN-R-CO}]_n- + n \text{ H}_2\text{O}$
<p>β. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη:</p> $n \text{ H}_2\text{N-R}_1\text{-NH}_2 + n \text{ HOOC-R}_2\text{-COOH} \leftrightarrow -[\text{HN-R}_1\text{-NH-CO-R}_2\text{-CO}]_n- + 2n \text{ H}_2\text{O}$
<p>γ. Αντιδράσεις ανταλλαγής:</p> $\text{R}_1\text{-CO-NH-R}_2 + \text{R}_3\text{-CO-NH-R}_4 \leftrightarrow \text{R}_1\text{-CO-NH-R}_4 + \text{R}_3\text{-CO-NH-R}_2$ <p>Όπου R₁, R₂, R₃, R₄ πολυαμιδικές αλυσίδες</p>
<p>δ. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη:</p> $n \text{ H}_2\text{N-R}_1\text{-NH}_2 + n \text{ ClCO-R}_2\text{-COCl} \leftrightarrow -[\text{HN-R}_1\text{-NH-CO-R}_2\text{-CO}]_n- + 2n \text{ HCl}$
<div style="text-align: center;">  </div> <p>ε. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης:</p> $\leftrightarrow -[\text{HN-R-CO}]_n-$

Η αντίδραση μεταξύ διαμίνης και διβασικού οξέος (Πίνακας 3.1β) έχει μελετηθεί ευρέως σε φάση τήγματος, διαλύματος και σε στερεά κατάσταση και εφαρμόζεται για την παρασκευή του PA 6.6 (αντίδραση αδιπικού οξέος και εξαμεθυλενοδιαμίνης). Για την εξασφάλιση της ακρίβειας των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών σχηματίζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου. Η αντίδραση σχηματισμού του άλατος περιλαμβάνει τη δημιουργία ιοντικών δεσμών ανάμεσα στις δραστικές ομάδες (-NH₂ και -COOH) της διαμίνης και του διοξέος αντίστοιχα και είναι έντονα εξώθερμη [1]:



Κινητική Γραμμικού Σταδιακού Πολυμερισμού

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

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

Όπου N_0 ο αρχικός αριθμός μονομερών ή χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους ανά μονάδα όγκου, N ο αριθμός των μακρομορίων ή των χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους σε κάποιο στάδιο της αντίδρασης πολυμερισμού ανά μονάδα όγκου. Αν τώρα συμβολίσουμε με p την έκταση (απόδοση ή μετατροπή) της αντίδρασης, αυτή ισούται με το κλάσμα των αρχικών χαρακτηριστικών ομάδων που αντέδρασαν. Στο τέλος της αντίδρασης, η έκταση είναι ίση με τη μονάδα ($p=1$).

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

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

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

Από κινητικής πλευράς, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι διεργασίες ελεγχόμενης ισορροπίας και για το λόγο αυτό, βασική προϋπόθεση είναι η απομάκρυνση του συμπυκνώματος, ώστε να αποτραπεί ο αποπολυμερισμός, να μην επέλθει ισορροπία στο σύστημα και να ληφθεί πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους [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^{ης} τάξης:

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

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

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

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

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

3.2. Βιομηχανική παραγωγή

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η παραγωγή των πολυαμιδίων γίνεται με πολυμερισμό τήγματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διαδικασία παραγωγής του πολυαμιδίου, PA 6.6.

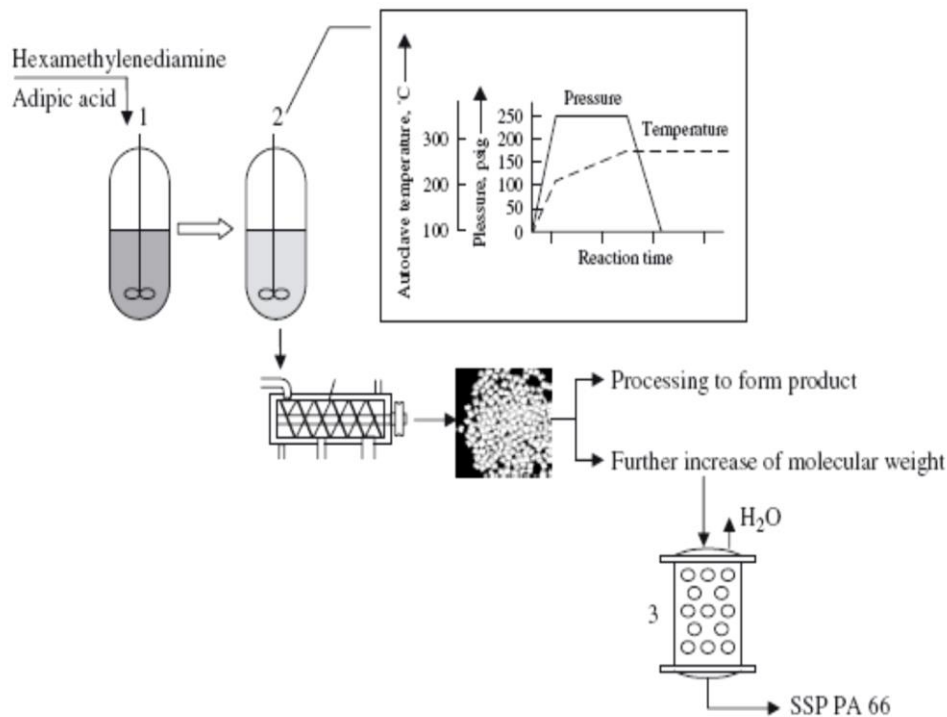
Η βιομηχανική πορεία που ακολουθείται για την παραγωγή του PA 6.6 περιλαμβάνει αρχικά την δημιουργία υδατικού διαλύματος του άλατος του PA 6.6 με αντίδραση διαλύματος αδιπικού οξέος (56 % κ.β.) και εξαμεθυλενοδιαμίνης (44 % κ.β.). Η συγκέντρωση σε νερό του διαλύματος του άλατος ανέρχεται σε 50 % κ.β, 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 στο Εικόνα 3.1 διατυπώνεται σχηματικά η διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ο οποίος περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω [3].

Πίνακας 3.2 Συνθήκες λειτουργίας κατά την παραγωγή PA 6.6 [3].

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

Στη βιβλιογραφία, έχουν προταθεί εναλλακτικές διεργασίες πολυμερισμού, με στόχο να εξαιρεθεί το βασικό μειονέκτημα της συμβατικής αυτής τεχνικής, το οποίο είναι ο ακριβός «κύκλος του νερού». Συνεπώς σε αρκετές ευρεσιτεχνίες περιγράφονται διεργασίες, όπου γίνεται ανάμειξη τήγματος αδιπικού οξέος με τήγμα εξαμεθυλενοδιαμίνης και κατόπιν εισαγωγή του μίγματος σε αντιδραστήρα για την παραγωγή προπολυμερών. Επίσης, στην ευρεσιτεχνία U.S. Pat. 4,213,884 [4], ο στόχος είναι η παρασκευή διαλυμάτων άλατος υψηλής συγκέντρωσης: αρχικά αδιπικό οξύ διαλύεται σε υδατικό διάλυμα άλατος PA 6.6 (40-65 % κ.β. σε άλας), και κατόπιν προστίθεται ισομοριακή ποσότητα διαμίνης. Το σχηματισθέν υδατικό διάλυμα έχει συγκέντρωση 70-90 % κ.β. σε άλας και πολυμερίζεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, σε θερμοκρασία 140-210 °C και πίεση 2-15 bar.



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

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 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 και
- 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].

Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας [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 είναι απαραίτητα η απομόνωση και ο καθαρισμός του τελικού πολυμερούς, καθώς και η ανάκτηση και 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 κατσβύθιση

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 πυρηντικό μαγνήσιο, κá.

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

- ο 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 υπερθειϊκό 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 μικκυλιοποίησης*, τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία με συσσωμάτά τους στο διάλυμα, γνωστά ως μικκύλια (micelles).
- Αμέσως πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης, 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 μικκυλίου και η υδρόφοβη ουρά στο εσωτερικό του.

Ο αριθμός των μικκυλίων είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του γαλακτωποιητή, και αποτελούν τα κέντρα πολυμερισμού. Η συγκέντρωσή 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. Η τεχνική αυτή ως εξής [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, και συμβάλλει 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.

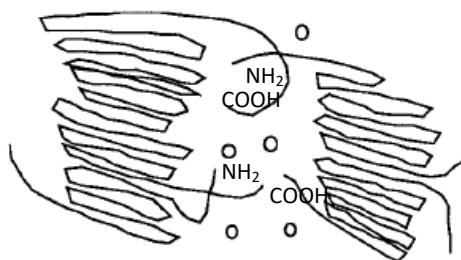
- I. Κατά τον SSP, παρατηρείται χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και έντονη εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία αντίδρασης, αποτέλεσμα της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων ειδών και της υψηλής αντίστασης στη διάχυση των δραστικών ομάδων και του παραπροϊόντος.
- II. Επιπλέον, μπορεί να παρατηρηθεί συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας μαλακοποίησης (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 εξολοκλήρου 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 στο σχηματιζόμενο νερό, το οποίο συσσωρεύεται στο πολυαμίδιο, λόγω της υγροσκοπικής φύσης του, με αποτέλεσμα να οδηγεί έτσι στο 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.

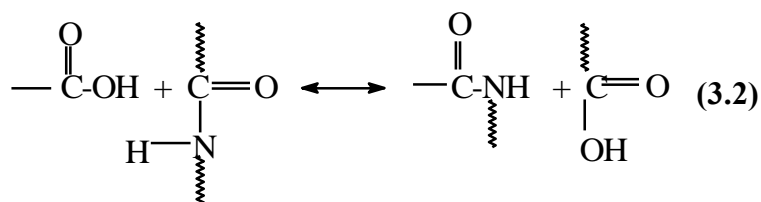
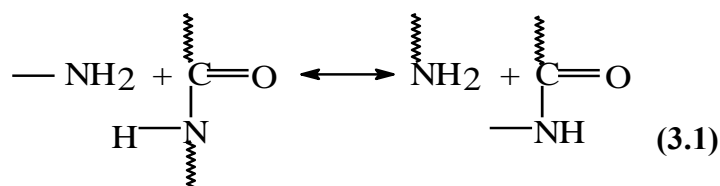
Οι χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης εξασφαλίζουν μια οργανωμένη κατανομή του νερού στην κρυσταλλική δομή. Η υγροσκοπική κρυσταλλική φάση χαλαρώνει ή διαταράσσεται από το σχηματισμό περιοχών πολύ ενυδατωμένων με την αύξηση του συσσωρευμένου ποσού ύδατος. Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στο τέλος του σταδίου εισαγωγής 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 [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 postpolymerization*). Ο SSP εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού 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: H₂O 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 το 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. Συμβάλλοντας, κατά αυτόν τον τρόπο, 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:

- 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.
- B. «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 συμυκνώματος. Αλλά είναι ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης. [3].

3.5 Απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης

Ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης εφαρμόζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο παρουσιάζει σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον εφόσον ο πολυμερισμός εξ αρχής 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].

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).

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

Όσον 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. Συγκεκριμένα, 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 Papaspyrides et al. [18], αποδείχθηκε ότι η απώλεια της HMD προηγούνταν της παραγωγής νερού και προκαλούσε μερική αποσύνθεση της δομής του άλατος. Αυτή η πρόωμη 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 Papaspyrides et al. [14,21-23] και έχει συσχετισθεί με τη συσσώρευση του νερού που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση εντός της αντιδρώσας μάζας.

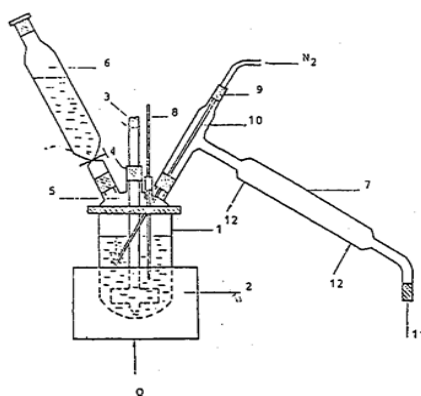
Εξετάζοντας τη δομή του άλατος, το παραγόμενο νερό ενυδατώνει τις πολικές ομάδες του αντιδρώντος, με αποτέλεσμα όσο η ποσότητα του νερού αυξάνεται, να καταστρέφεται ολοκληρωτικά η κρυσταλλική δομή του άλατος λόγω σχηματισμού πολύ ενυδατωμένων περιοχών. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση ξεκινά από τις ελαττωματικές περιοχές της κρυσταλλικής δομής του μονομερούς, οι οποίες αποτελούν τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης (Εικόνα 3.3α). 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, δε μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί, κι 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 3.3β).

Η αντίδραση εξελίσσεται με αυξανόμενο ρυθμό, και η ταυτόχρονα αυξανόμενη παραγωγή νερού οδηγεί σε καθολική τήξη της αντιδρώσας μάζας (Εικόνα 3.3γ,δ). Το φαινόμενο καλείται μετάπτωση από τη στερεή κατάσταση στη φάση τήγματος (Solid Melt Transition, SMT phenomenon). Όσο η αντίδραση εξελίσσεται, το μοριακό βάρος αυξάνεται, ενώ η υγροσκοπικότητα του συστήματος μειώνεται με αποτέλεσμα την επαναφορά στη στερεά κατάσταση.

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 που καθορίζουν τον ρυθμό αντίδρασης του direct SSP

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

- A. η θερμοκρασία
- B. η διάχυση του παραπροϊόντος
- C. οι καταλύτες

Πιο αναλυτικά, η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πιθανώς ο πιο σημαντικός 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].

Δεύτερη σημαντική παράμετρο αποτελεί η διάχυση του παραπροϊόντος. Αυτή γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για να ελεγχθεί η διάχυση δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται, 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 $1\% \text{H}_3\text{BO}_3 > 0.2\% \text{MgO} > 0.5\% (\text{COONH}_4)_2 > 0.5\% (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > 0.2\% \text{Na}_2\text{CO}_3 > 0.6\% \text{CH}_3\text{COOH} > 0.5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > 1\% \text{SnCl}_2$ [70]. Για τον ΠΣΚ άλατος PA 6,6 αναφέρονται ως καταλύτες οι εξής: $\text{H}_3\text{BO}_3 > (\text{COOH})_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{MgO}$ [16].

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.

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 polyhexamethyleneadipamide 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 ϵ -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^ο

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, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίηση. Προϋποθέτει όμως την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές [1].

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C [2].

Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1 Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [3].

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (cSt)}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα (g/ml)</p>	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες διαλύματος, η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη</p>	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)

$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - I$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \text{ (dl/g)}$ Όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g/100ml διαλύτη)	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln RV}{C} \text{ (dl/g)}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \text{ (dl/g)}$	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Στην παρούσα διπλωματική, για την ιξωδομετρία, χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ συμπυκνωμένο (H₂SO₄, 96%). 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 (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία διαλύτης είναι το θειικό οξύ συμπυκνωμένο (H_2SO_4 96%) για το πολυαμίδιο 6T σε συγκέντρωση 0,5 g/100ml διαλύτη. 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°C για υλικά που ανακτήθηκαν από πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP). Αναλυτικότερα τα αντιδραστήρια και ο αναγκαίος εξοπλισμός παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Θεϊκό οξύ συμπυκνωμένο (H₂SO₄ 96%) για διαλύματα ημιαρωματικών πολυαμιδίων (PA 6.T και PA 12.T).
2. Ξηραντήρας με πεντοξείδιο φωσφόρου (sicapent P₂O₅).
3. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Cannon–Fenske σταθεράς K=0,02308 mm²/s² για τον προσδιορισμό ιξώδους των διαλυμάτων πολυαμιδίων σε H₂SO₄.
4. Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
5. Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10⁻² seconds.

Για την προετοιμασία του δείγματος απαιτείται ξήρανση πέντε (5) ωρών (h) υπό κενό 700 mbar. Έπειτα 0,5 g ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 100 ml διαλύτη H₂SO₄ 96% και αφήνεται προς ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια, το διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας 25 °C. Αφήνεται για λίγο στη θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετρίεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται το βήμα αυτό 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.

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



(α)

(β)

Εικόνα 4.1 Ιξωδόμετρα τριχοειδούς (α) τύπου Cannon – Fenske Routine και (β) τύπου Ubbelohde.

4.2. Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Ομάδων

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

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

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

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

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

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

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

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

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου ($-NH_2$ και $-COOH$) προσδιορίζονται κατά την τιτλοδότηση με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα. Η τιτλοδότηση των αμινομάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα πολυμερούς με διάφορους διαλύτες, παράυτα στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το πυκνόθειικό οξύ για την διαλυτοποίηση του παραγόμενου πολυμερούς. Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση π.χ. των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος ή βάσεως αντίστοιχα στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Βασική λοιπόν, προϋπόθεση είναι το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα, ώστε η τιτλοδότηση να είναι ακριβής. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης μπορεί να πραγματοποιηθεί αγωγιμομετρικά, ποτενσιομετρικά ή με την χρήση δείκτη, όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη, κόκκινη κρεζόλη, φαινολοφθαλεΐνη και μπλε θυμόλη [11].

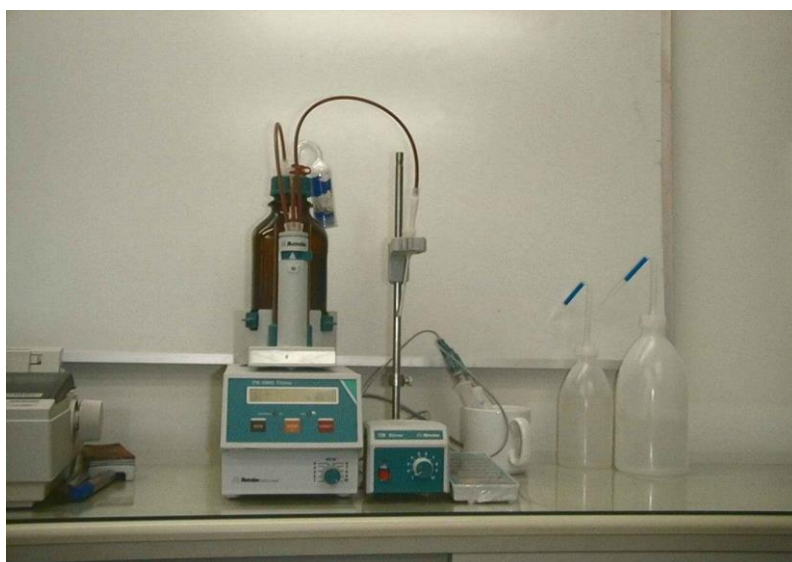
Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (V_{EP}) σύμφωνα με την εξίσωση 4.11. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες,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

ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent / 106 g πολυμερούς) [12].

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

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

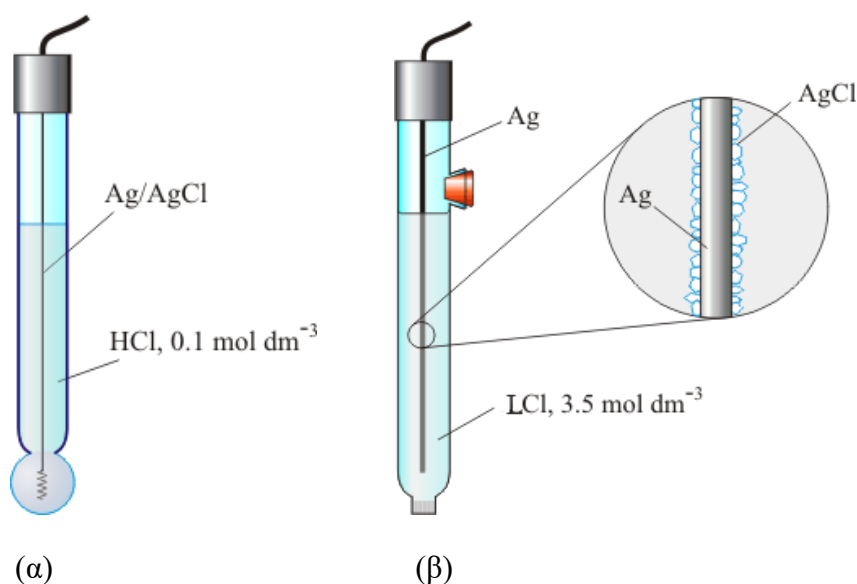
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrimo, Brinkmann Instruments, INC.) (Εικόνα 4.2). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα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



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

Το δυναμικό στον τιτλοδότη, προσδιορίζεται από δύο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται

ηλεκτρόδιο αργύρου Ag/AgCl Li⁺ Cl⁻ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (Εικόνα 4.3β.). 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, που πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag / AgCl / H₃O⁺+Cl⁻ / γυαλί [13].



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 (-NH₂)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

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

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

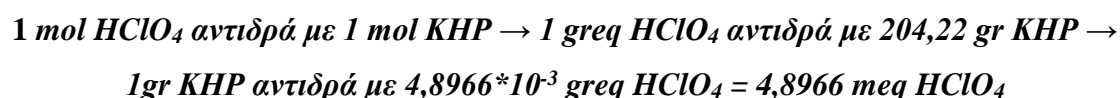
Σε κάθε ποτήρι προστίθενται 75 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος (CH₃COOH) και τα διαλύματα αναδεύονται για λίγα λεπτά, μέχρι την πλήρη διάλυση του KHP. Στην συνέχεια, τιτλοδοτούνται με τον αυτόματο τιτλοδότη, όπως ακριβώς τιτλοδοτούνται και τα δείγματα των αλάτων για την εύρεση της συγκέντρωσης των αμινομάδων.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



Πρόκειται για μετατροπή του άλατος οξέος (KHP) στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ (φθαλικό οξύ), με την επίδραση ενός ανόργανου ισχυρότερου οξέος, του HClO₄. Το KHP αποτελεί ασθενή βάση, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται διαλύτης το οξικό οξύ με σκοπό να προκληθεί το «φαινόμενο εξομοίωσης»: όταν μία βάση είναι πολύ ασθενής στο νερό για να τιτλοδοτηθεί, γίνεται πιο ισχυρή στο οξικό οξύ, καθώς το οξικό οξύ είναι ασθενέστερη βάση από το νερό. Το οξικό οξύ είναι και αυτός αμφιπρωτικός διαλύτης, που παρουσιάζει όμως 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 KClO₄, 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_{blank}) για το τυφλό διάλυμα, δηλαδή μόνο για τον διαλύτη (οξικό οξύ). Ο προσδιορισμός της κανονικότητας γίνεται με βάση την στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης τιτλοδότησης:



Η κανονικότητα προσδιορίζεται στη συνέχεια ως εξής:

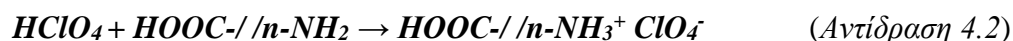
$$N = \frac{\text{meqHClO}_4}{V_{EP}} = \frac{4,8966 \cdot W}{(V_{EP} - V_{\text{blank}})} \quad (\text{εξίσωση 4.12})$$

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

Μετρήσεις – Διαδικασία: Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή, είναι μίγμα φαινόλης – μεθανόλης σε αναλογία 90/10 % w/w αντίστοιχα

και ονομάζεται μενόλη [4]. Πριν την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται υπό κενό ξήρανση του δείγματος (700mbar, 80 ° C, 4 hr). Συγκεκριμένα, 1 gr ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 70 ml μενόλης και αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου να διαλυθεί πλήρως.

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



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

$$[-\text{NH}_2] = \frac{1000 \cdot N \cdot (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad (\text{εξίσωση 4.13})$$

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

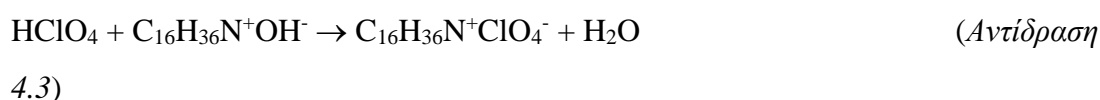
4.2.2. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

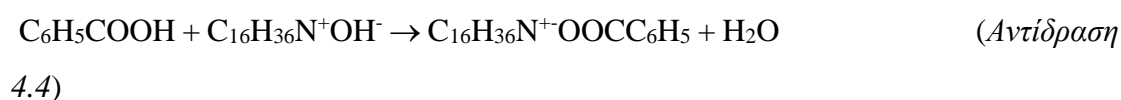
- Ορθο-κρεζόλη (o-cresol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$), $\rho = 1,04 \text{ kg/L}$.
- Μεθανόλη (MeOH, CH_3OH), $\rho = 0,79 \text{ kg/L}$.
- Ορθο-διγλωροβενζένιο (ODCB, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), $\rho = 1,31 \text{ kg/L}$.
- Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
- Διάλυμα LiCl / MeOH, 20% w/v.
- Διαλύτης: 5:1 ορθο-κρεζόλη / 5 % (w/v) ODCB : 20 % (w/v) LiCl / MeOH.
- Δάλυμα HClO_4 σε MeOH κανονικότητας $\sim 0,025 \text{ meq/mL}$
- Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH, $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$) σε MeOH κανονικότητας 1N
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, $\text{C}_7\text{H}_8\text{OH}$), $\rho = 1,05 \text{ kg/L}$
- Μέσο τιτλοδότησης: TBAH σε BeOH κανονικότητας $\sim 0,05 \text{ meq/mL}$
- Βενζοϊκό οξύ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), στερεό.

Κανονικότητα τιτλοδότη: Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με την χρήση διαλύματος ΤΒΑΗ σε βενζυλική αλκοόλη (μέσο τιτλοδότησης). Πειραματικά, η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης προκύπτει από τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων ξηραμένου βενζοϊκού οξέος (3h, 400 mbar, 60°C) διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη. Πριν την τιτλοδότηση, σε κάθε διάλυμα προστίθενται 30 mL LiCl/MeOH και ποσότητα HClO₄ για να φθάσει το δυναμικό στα 420 mV. Ακολουθώς γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζονται δυο ισοδύναμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά εμφάνισης στις δυο αντιδράσεις εξουδετέρωσης [15]:

1ο Ισοδύναμο σημείο:



2ο Ισοδύναμο σημείο:



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

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

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

Μετρήσεις – Διαδικασία: Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα ορθο-κρεζόλης με ορθο-διχλωροβενζένιο και διάλυμα LiCl/MeOH. Προσδιορίζεται το τυφλό του διαλύτη με τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων πολυαμιδίου (0,5, 1 και 1,5 g). Καταστρώνεται διάγραμμα με τον όγκο του τιτλοδοτή που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο ως προς τη μάζα της διαλυμένης ουσίας. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank}, mL) που οφείλεται στην οξύτητα του διαλύτη [15].

Κατά την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται ξήρανση του δείγματος (80 °C, 4 ώρες, υπό κενό) και στη συνέχεια 1 g ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε

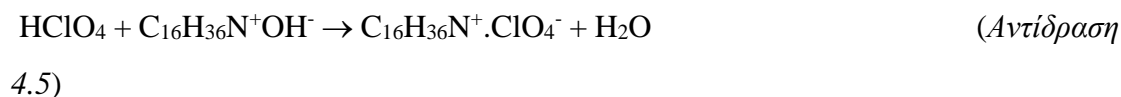
70 ml διαλύτη και αναδεύεται όλη νύχτα. Στη συνέχεια, προστίθενται 30 mL διαλύματος LiCl/MeOH (20%) και κατάλληλη ποσότητα HClO₄, η οποία προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση των αμινομάδων (εξίσωση 5.15). Η προσθήκη του HClO₄ επιτρέπει την μετατροπή των ανιόντων –COO⁻ σε αδιάστατα μόρια (–COOH), ώστε αυτά στη συνέχεια να είναι δυνατόν να αντιδράσουν κατά την τιτλοδότηση.

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

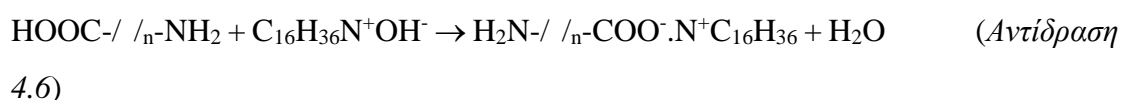
όπου, [-NH₂] είναι η συγκέντρωση των αμινομάδων (meq/kg), w η ποσότητα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g) και NHClO₄ η κανονικότητα του διαλύματος HClO₄.

Όταν το δυναμικό του διαλύματος φθάσει την τιμή των 420 mV, ξεκινάει η τιτλοδότηση. Προκύπτουν δύο ισοδύναμοι όγκοι (EP₁ και EP₂): το 1ο ισοδύναμο σημείο οφείλεται στην αντίδραση της περίσσειας του προστιθέμενου HClO₄ (Αντίδραση 4.5), ενώ το 2ο σημείο στην αντίδραση των –COOH (Αντίδραση 4.6). Σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα πραγματοποιούνται δύο (2) έως τρεις (3) επαναλήψεις.

1ο Ισοδύναμο Σημείο:



2ο Ισοδύναμο Σημείο:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος V₂–V₁ (mL), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των αμινομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής :

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

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/mL), w η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g), V₁ ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 1ο ισοδύναμο σημείο (mL), V₂ ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 2ο ισοδύναμο σημείο (mL) και V_{blank} ο τυφλός όγκος για τον διαλύτη (mL).

4.3 Θερμοβαρομετρική Ανάλυση (TGA)

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

Η 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 θερμοβαρομετρική 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

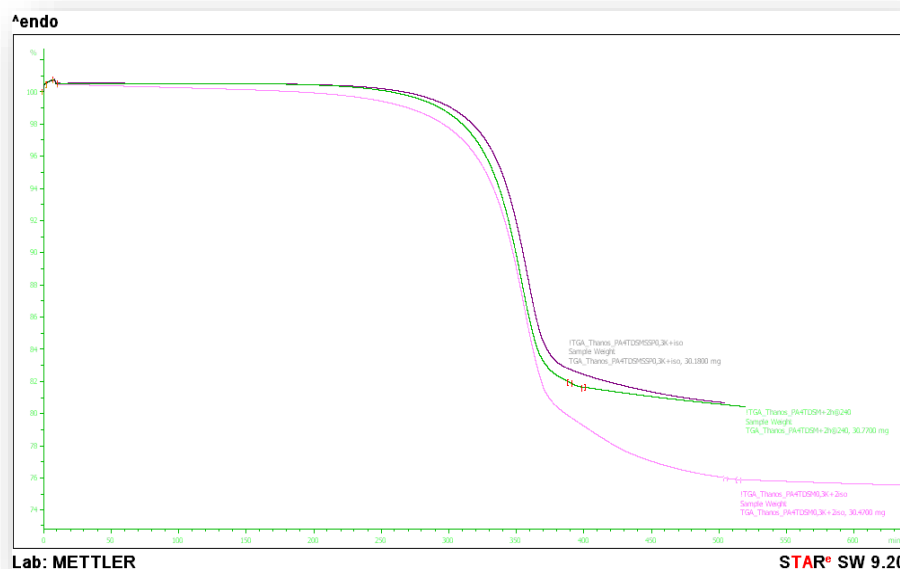
πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των 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 μεγίστου 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

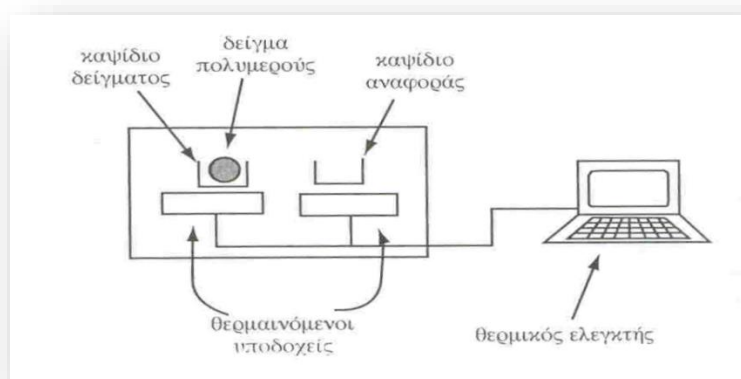


Εικόνα 4.4 Παράδειγμα καμπυλών PA 4.T

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.

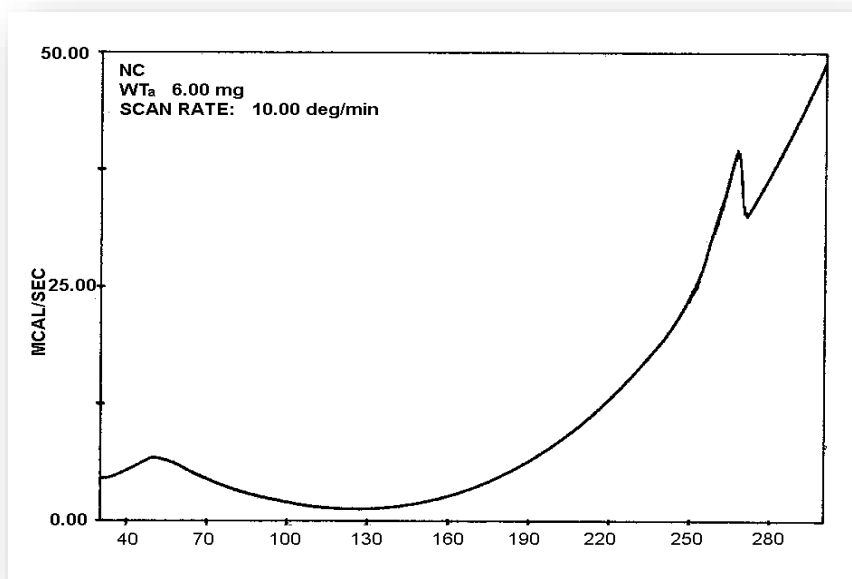
Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Εικόνα 4.5): το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και 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 (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση [4]:

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

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τα προϊόντα του αρχικού πολυμερισμού. Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το μοντέλο Perkin-Elmer 4 (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 ΔH 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 4.17, η τιμή ΔH_f για το PA 6.6 βρέθηκε βιβλιογραφικά ίση με 50,45 cal/g.



Εικόνα 4.7 Συσκευή DSC 1 της Mettler Toledo.

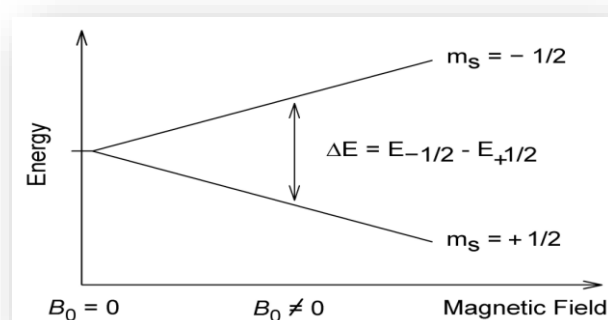
4.5. Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR

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 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 ^1H και ο πυρήνας του ^{13}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 $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 9/2$. Οι πυρήνες ^1H και ^{13}C έχουν κβαντικό αριθμό σπιν $I = 1/2$, 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 ΔE 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}C και ^1H το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εκδηλώνουν και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων όπως ^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , αλλά και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων όπως ^{13}C . Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα όπως ^{12}C και ^{16}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 :

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

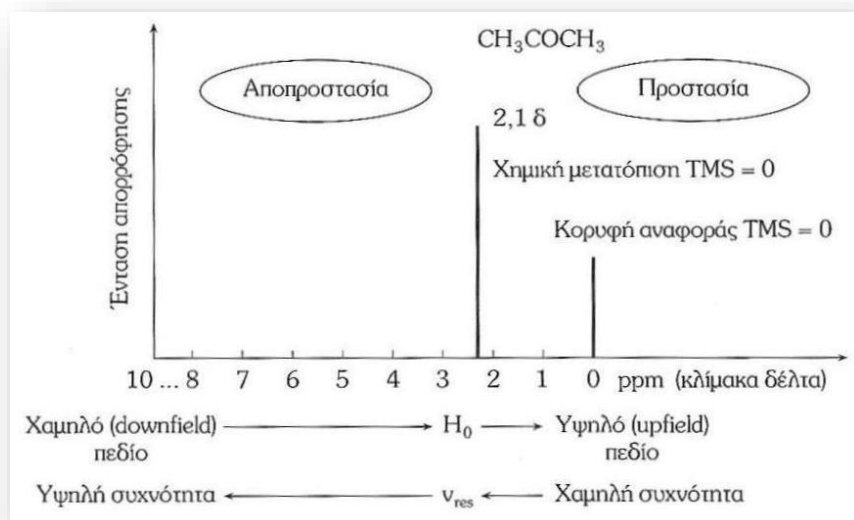
όπου

- ν_i = συχνότητα συντονισμού του αναλύτη (Hz)
- $\nu_{αναφ}$ = συχνότητα συντονισμού της ουσίας αναφοράς (Hz)
- $\nu_{οργ}$ = 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 1H όσο και του ^{13}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.

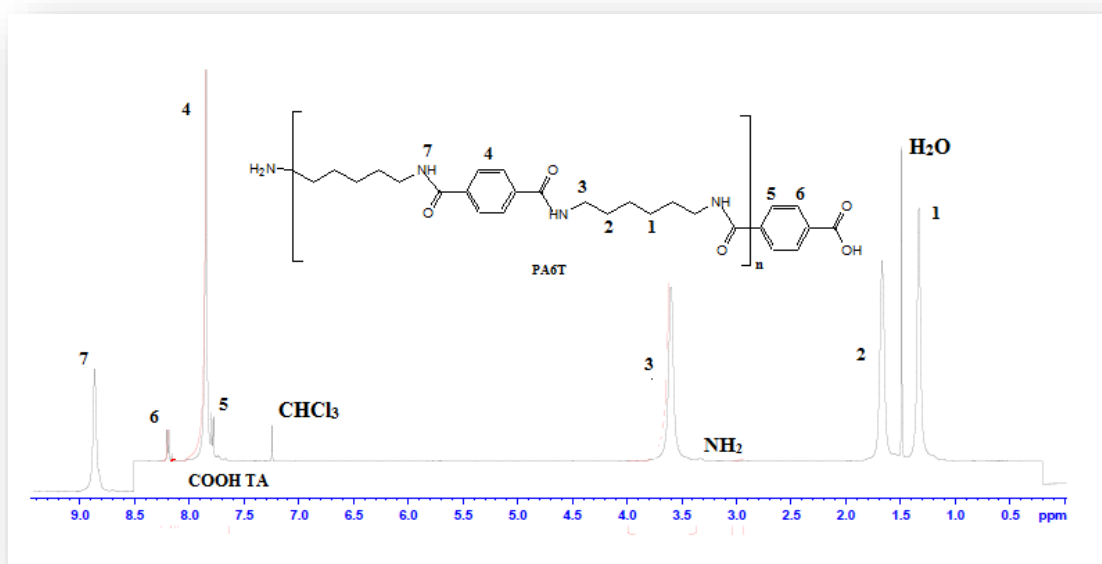
Η περιοχή όπου λαμβάνουν χώρα οι απορροφήσεις NMR είναι αρκετά περιορισμένη. Σχεδόν όλες οι απορροφήσεις 1H NMR παρατηρούνται μεταξύ 0-10 δ αριστερά της απορρόφησης TMS, ενώ σχεδόν όλες οι απορροφήσεις ^{13}C NMR παρατηρούνται μεταξύ 1-220 δ αριστερά της απορρόφησης των ανθράκων του TMS. Η κλίμακα δ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

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. Ο αριθμός κάθε κορυφής αντιστοιχεί στην ένωση που φέρει τον ίδιο αριθμό.



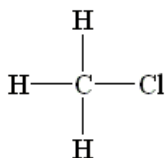
Εικόνα 4.10 Φάσμα NMR δείγματος πολυαμιδίου 6T.

Ερμηνεία φάσματος ^1H NMR

- Αριθμός των σημάτων: είναι ενδεικτικός των διαφορετικών ειδών πρωτονίων που υπάρχουν στο μόριο ή των μη ισοδυνάμων πρωτονίων. Μια γρήγορη ματιά στη δομή ενός μορίου, αρκεί για να αποφασίσουμε πόσα είδη μη ισοδυνάμων 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 ισοδυνάμων 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

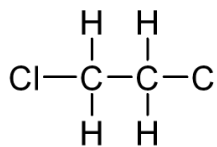
προκύπτει και ο κανόνας $n+1$. Η απόσταση μεταξύ των επιμέρους κορυφών σε μια πολλαπλή κορυφή ονομάζεται σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με J . Οι σταθερές σύζευξης μετρούνται σε Hz και λαμβάνουν τιμές μεταξύ 0-18 Hz. Η ακριβής τιμή της σταθεράς σύζευξης μεταξύ δύο γειτονικών πρωτονίων εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου. Οι τυπικές τιμές για τα αλκάνια ανοιχτής αλυσίδας κυμαίνονται μεταξύ 6 και 8 Hz. Οι σχάσεις σπιν-σπιν στα φάσματα ^1H 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 συζεύγνυνται, αν και ορισμένες φορές εμφανίζουν μικρή σύζευξη όταν χωρίζονται από έναν π δεσμό.
3. Δύο ομάδες που συζευγνύονται μεταξύ τους έχουν την ίδια σταθερά σύζευξης

Χαρακτηριστικά και ερμηνεία φάσματος ^{13}C NMR

Στην φασματομετρία ^{13}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, η λεγόμενη 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}C παρουσιάζει ομοιότητες αλλά και διαφορές με το φάσμα του ^1H . 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 άνθρακες 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}C NMR και βρίσκονται πάντα στο απώτατο άκρο του χαμηλού πεδίου του φάσματος, στην περιοχή 170-220 δ.

Μια διαφορά 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}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}C με κάποιον γειτονικό πυρήνα άνθρακα δεν γίνεται αντιληπτή, επειδή η χαμηλή φυσική αφθονία του ^{13}C καθιστά απίθανο να βρεθούν ταυτόχρονα δύο τέτοιοι πυρήνες σε γειτονικές θέσεις. Επίσης, δεν γίνεται αντιληπτή σύζευξη των πυρήνων του ^{13}C με γειτονικά υδρογόνα, επειδή τα φάσματα του ^{13}C καταγράφονται συνήθως με την τεχνική της αποσύζευξης ευρείας ζώνης (broadband decoupling). Αυτό σημαίνει ότι,

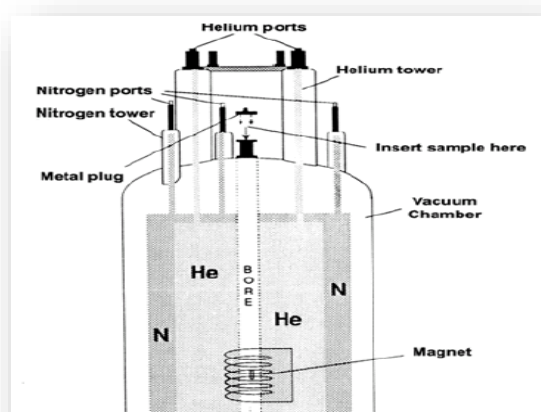
κατά τον ίδιο χρόνο που το δείγμα ακτινοβολείται με έναν παλμό ραδιοσυχνότητας για να καλυφθούν οι συχνότητες συντονισμού του άνθρακα, ακτινοβολείται και με έναν δεύτερο ευρύ παλμό ραδιοσυχνότητας που καλύπτει όλες τις συχνότητες συντονισμού των υδρογόνων. Αυτή η πρόσθετη ακτινοβολήση αναστρέφει τόσο 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}C NMR και μια από τις πιο χρήσιμες είναι η DEPT-NMR, η οποία καθιστά εφικτή την αναγνώριση σημάτων που οφείλονται σε CH_3 , CH_2 , 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.

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 δειγματολειφθεί 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].

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. Όξενκιουν-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, 7th 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.

Πειραματικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

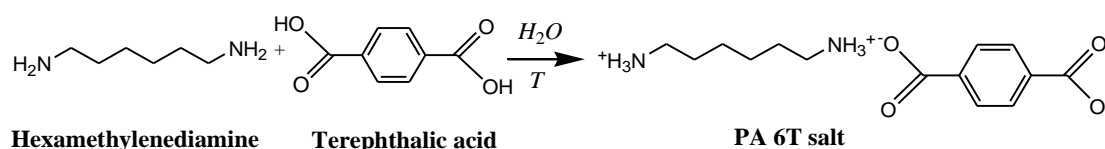
Σύνθεση Ημιαρωματικού Άλατος 6T

5.1 Εισαγωγή

Η παρούσα εργασία, στο πειραματικό μέρος της περιέχει την παραγωγή άλατος του ημιαρωματικού πολυαμιδίου 6T σε παρτίδες οι οποίες δεν περιείχαν κάποιο πρόσθετο και σε παρτίδες οι οποίες περιείχαν καταλύτη ως πρόσθετο με διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης. Αφού βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία παρασκευής ως προς την καθαρότητα, την μαζική απόδοση και των τελικών ιδιοτήτων του παρθένου άλατος, ακολούθησε η συγκαταβύθιση παρτίδας άλατος με καταλύτη. Η παρασκευή ισορροπημένης δομής άλατος υψηλής καθαρότητας κρίνεται πολύ σημαντική, εφόσον οι συγκεκριμένες παρτίδες θα χρησιμοποιηθούν σε πειράματα απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΑΠΣΚ ή DSSP).

5.2 Σύνθεση άλατος πολυαμιδίου 6T

Για την παραγωγή του πολυαμιδίου 6T απαιτείται η παρασκευή του άλατος του με σκοπό την μετέπειτα ευχερή χρήση του προς πολυμερισμό. Η δημιουργία του άλατος πραγματοποιείται με σκοπό την εξασφάλιση της ακρίβειας των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών των μονομερών. Η αντίδραση σχηματισμού του άλατος περιλαμβάνει τη δημιουργία ιοντικών δεσμών ανάμεσα στις δραστικές ομάδες (-NH₂ και -COOH) της εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) και του τереφθαλικού οξέος (TA) αντίστοιχα και είναι έντονα εξώθερμη. Η αντίδραση εξουδετέρωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.1 Αντίδραση εξουδετέρωσης HMD και TA προς σχηματισμό άλατος 6T, σε υδατικό περιβάλλον.

Για τη σύνθεση του άλατος, ζυγίζονται τα μονομερή σε στερεή μορφή, σε στοιχειομετρικές αναλογίες. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1). Παρασκευάστηκαν δύο παρτίδες παρθένου άλατος 6T (No1 και No2), μία σε κλίμακα 0.5 mol και μία δεύτερη σε κλίμακα 1 mol.

Πίνακας 5.1 Πίνακας χρησιμοποιηθέντων ποσοτήτων προς παραγωγή δυο παρτίδων άλατος 6T.

Άλας 6T	HMD (g)	TA (g)	H₂O (mL)	Θεωρητική ποσότητα (g)	Μαζική απόδοση (g-%)
No 1	58,4*	83,1	500	141	128 - 91
No 2	117*	166,2	850	282	305 - 108
*Στην ποσότητα της HMD χρησιμοποιήθηκε περίσσεια 0,5% λόγω πτητικότητας της ένωσης.					
** Η μαζική απόδοση υπερβαίνει το 100%, λόγω της επαναχρησιμοποίησης του μητρικού υγρού από την 1 ^η παρασκευή.					

Η εξαμεθυλενοδιαμίνη και το τερεθφαλικό οξύ, μετά την ζύγιση προστίθενται μαζί σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει ήδη απιονισμένο νερό. Εν συνεχεία η φιάλη προσαρμόζεται σε διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα (Εικόνα 5.2), εμβαπτίζεται σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο (60°C) κι ακολουθεί η ανάμειξη των μονομερών με την εκκίνηση της περιστροφής του συστήματος. Η χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα πλεονεκτεί στην ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας, στην ιδανική ανάμειξη των αντιδρώντων, αλλά και στη δυνατότητα άμεσης προσθήκης ή εξάτμισης διαλύτη που παρέχει η εν λόγω διάταξη. Επίσης να σημειωθεί επιπλέον, ότι η φιάλη επικοινωνεί με πλάγιο ψυκτήρα, ο οποίος επιτρέπει την ταχεία επιστροφή τυχόν ατμοποιημένου διαλύματος στην φιάλη.



Εικόνα 5.2 Εισαγωγή περιστροφικής φιάλης στον εξατμιστήρα.

Η περιστροφή του συστήματος συνεχίζεται μέχρις ότου παρατηρηθεί ο σχηματισμός ενός κορεσμένου και διαυγούς διαλύματος άλατος (περίπου 20min., Εικόνα 5.3). Η δημιουργία του διαυγούς διαλύματος είναι μία έμμεση ένδειξη της ολοκλήρωσης της αντίδρασης εξουδετέρωσης, εφόσον το τερεφθαλικό οξύ, όντας πλήρως αδιάλυτο στο νερό, καταναλώνεται πλήρως από τη διαμίνη, προς σχηματισμό του υδατοδιαλυτού άλατος, το οποίο και απορροφάται από το υδατικό περιβάλλον. Σε διαφορετική περίπτωση, παρατηρούνται αιωρούμενοι αδιάλυτοι κόκκοι οξέως, οπότε και επιβάλλεται διόρθωση είτε με προσθήκη περίσσειας διαμίνης, ή ποσότητας νερού.



Εικόνα 5.3 Διαυγές διάλυμα άλατος μετά το πέρας της διαδικασίας στον περιστροφικό εξατμιστήρα.

Τέλος, για την παραλαβή του προϊόντος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, η φιάλη αποσυνδέεται από τον εξατμιστήρα και τοποθετείται στο ψυγείο (5°C) για 18-20 ώρες, έτσι ώστε να καταβυθιστεί το αλάτι (Εικόνα 5.4). Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται και η χρήση μη διαλύτη (πχ. αιθανόλης ή ισοπροπανόλης) μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος της διεργασίας. Εν τέλει, το διάλυμα διηθείται υπό κενό και παραλαμβάνεται το αλάτι στη στερεά φάση και σε μορφή μεγάλων διάφανων κρυστάλλων.

Η παρασκευή Νο1 έρχεται εις πέρας, με μαζική απόδοση **91%**, εφόσον τελικά παραλαμβάνονται 128g άλατος από τα αναμενόμενα 141,5g. Στην παρασκευή Νο2, χρησιμοποιήθηκε το μητρικό υγρό της πρώτης και επιπλέον 350 mL φρέσκου ύδατος, οδηγώντας σε απόδοση που έφτασε το **108%**, με τελική μάζα άλατος 305g. Αυτό αποδεικνύει ότι στην δεύτερη παρασκευή, η χρήση του προηγούμενου μητρικού υγρού, το οποίο περιείχε ήδη διαλυμένο άλας, ενίσχυσε σημαντικά την καταβύθιση.



Εικόνα 5.4 Το αλάτι 6T όπως καταβυθίστηκε μετά τη διατήρηση στην ψύξη.

5.3 Παρασκευή άλατος 6T με καταλύτη

Η παρασκευή παρτίδων άλατος 6T που περιέχουν καταλύτη ως πρόσθετο πραγματοποιήθηκε με δυο μεθόδους, η πρώτη και πιο χρονοβόρα ήταν μέσω της τεχνικής της συγκαταβύθισης και η δεύτερη, σαφώς ταχύτερη της πρώτης, ήταν με ξηρή ανάμειξη (dry blending) του καταλύτη με παρθένο αλάτι. Ο καταλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν ο μονοϋδρίτης υποφωσφορώδους νατρίου ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), και το ποσοστό προσθήκης ήταν 1% κ.β. Παρακάτω αναλύονται λεπτομερώς και οι δυο πειραματικές διαδικασίες.

5.3.1 Παραγωγή άλατος 6T με συγκαταβύθιση καταλύτη

Ο μονοϋδρίτης υποφωσφοριώδους νατρίου είναι πλήρως διαλυτός στο νερό, αφού προσδιορίστηκε πειραματικά πως 1g αυτού διαλύεται σε μόλις 1ml νερού, συνεπώς κατά τη διεργασία παρασκευής, σίγουρα πέρασε στη φάση του διαλύματος και θα πρέπει να έχει ενσωματωθεί σε αυτό κατά την καταβύθιση με ψύξη σύμφωνα με την μέθοδο που ανέπτυξαν οι *Papaspyrides et. al. Polymer 29 (5), 1433 (1986)* και *J. Pol. Sci. Part C. Pol. Letters, 25, 363 (1987)*.

Έτσι, η διαδικασία παραγωγής άλατος επαναλαμβάνεται για την κλίμακα του 1 mol, έτσι ζυγίζονται 166g TA και 117g HMD και ογκομετρούνται 700ml απιονισμένου νερού. Σκοπός του πειράματος είναι η ενσωμάτωση 1%wt. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ στο τελικό προϊόν. Όμως κάθε μόριο του συγκεκριμένου καταλύτη έχει δεσμευμένο ένα μόριο νερού, το οποίο όμως δεν πρέπει να προσμετρηθεί στην ποσότητα που ζυγίζεται, επομένως σύμφωνα με τους παρακάτω υπολογισμούς:

$$Mr_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 105,99 \text{ g/mol}$$

$$Mr_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

Στα 105,99 g καταλύτη τα 18 g είναι H_2O

Στο 1 g καταλύτη τα $x = 0,17$ g είναι H_2O

Συνεπώς για την επίτευξη πραγματικής αναλογίας 1%wt. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ στο τελικό προϊόν, θα πρέπει να προστεθούν 3.3g αντί 2.82g καταλύτη στα 282g άλατος. Εφόσον έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι ζυγίσεις, προστίθενται στη φιάλη τα δύο μονομερή το νερό και επιπλέον ο καταλύτης. Η μέθοδος παρασκευής εκτός από την προσθήκη του καταλύτη, είναι πανομοιότυπη με αυτή του παρθένου άλατος. Τελικά η μαζική απόδοση της διεργασίας ήταν 97%.

5.3.2 Παρασκευή παρτίδας άλατος με ξηρή ανάμειξη καταλύτη

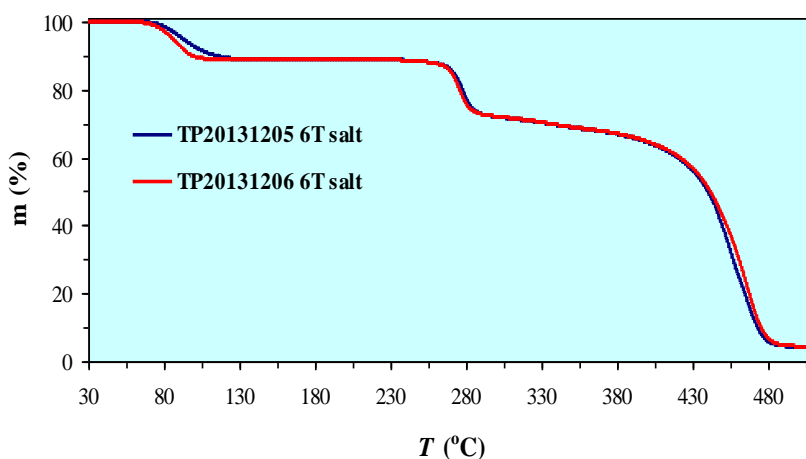
Σε μια προσπάθεια περαιτέρω αξιοποίησης του καταλύτη $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, παρασκευάστηκαν επί τόπου παρτίδες των 10g άλατος που περιείχαν 1%wt. καταλύτη με ξηρή ανάμειξη ως εξής: ζυγίστηκαν ποσότητες 10 g παρθένου άλατος και 1.17 g καταλύτη, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε με ομογενοποίηση σε γουδί. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η πραγματική περιεκτικότητα 1%wt. σε καταλύτη, ενώ στην περίπτωση της συγκαταβύθισης δεν είναι γνωστή η τελική περιεκτικότητα του καταλύτη.

5.4 Χαρακτηρισμός αλάτων 6T

Όλες οι παρτίδες αλάτων 6T που παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν με θερμικές (DSC, TGA) και αναλυτικές (ποτενσιομετρική τιτλοδότηση) μεθόδους, ώστε να αξιολογηθεί αφενός η επαναληψιμότητα της διεργασίας παρασκευής και αφετέρου η καταλληλότητά τους για μετέπειτα διεργασία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

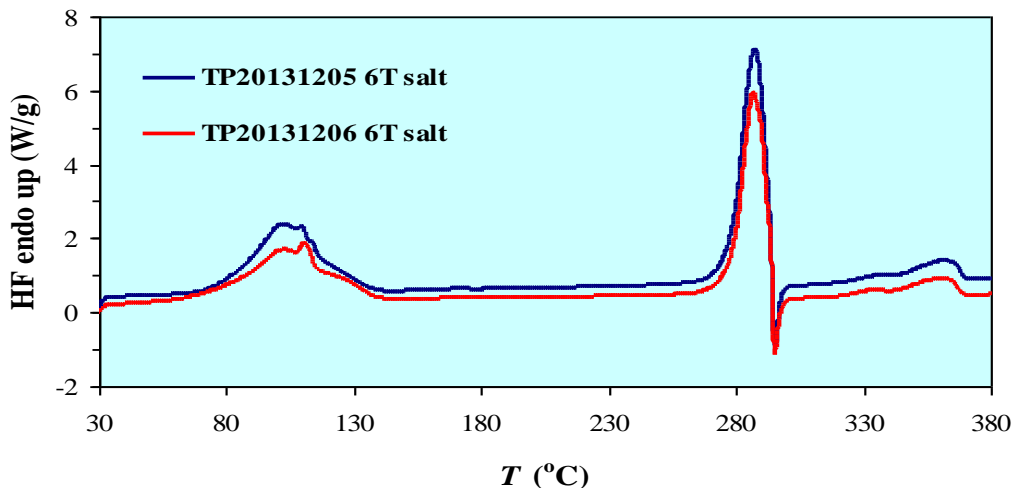
5.4.1 Θερμικές μέθοδοι

Παρασκευάστηκαν δείγματα των ~10mg όλων των παραγόμενων αλάτων και εισήχθησαν στον θερμοζυγό (TGA) και στον θερμιδομετρητή (DSC). Ακολούθησε θέρμανση από τους 30°C μέχρι τους 500°C και τους 380°C με ρυθμό 10°C/min. αντίστοιχα για το κάθε όργανο. Όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνες 5.5, 5.6), οι δυο καμπύλες παρτίδων παρθένου άλατος 6T συμπίπτουν, επομένως η ανωτέρω διαδικασία παραγωγής άλατος κρίνεται αξιόπιστη και απόλυτα επαναλήψιμη.



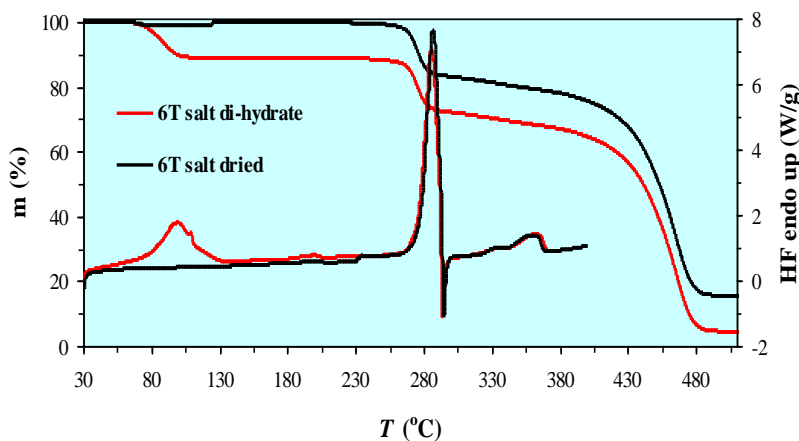
Εικόνα 5.5 Συγκριτικό διάγραμμα TG ανάλυσης μεταξύ των δυο παρτίδων άλατος.

Πιο συγκεκριμένα, η απώλεια μάζας που παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 80 – 120°C (Εικόνα 5.5) συμπίπτει με την αντίστοιχη ενδόθερμη κορυφή στο DSC (Εικόνα 5.6) και οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας των δειγμάτων. Από υπολογισμούς προκύπτει ότι η απώλεια αυτή αντιστοιχεί σε 2 mol νερού ανά mol άλατος, επομένως το άλας 6T σχηματίζει δι-υδρίτες κατά την καταβύθισή του, επιβεβαιώνοντας έτσι πηγές από τη βιβλιογραφία.



Εικόνα 5.6 Συγκριτικό διάγραμμα DSC ανάλυσης μεταξύ των δυο παρτίδων άλατος.

Συνεπώς, για την αποφυγή του φαινομένου αυτού, το άλας εφεξής θα πρέπει να ξηραίνεται εντατικά μετά την παραλαβή του. Πράγματι μετά από ξήρανση υπό κενό στους 80°C για 4 ώρες της παρτίδας Νο1, η απώλεια μάζας και η ενδόθερμη κορυφή εξαλείφονται κατά τον χαρακτηρισμό TGA και DSC (Εικόνα 5.7), χωρίς να επηρεάζεται περαιτέρω η θερμική σταθερότητα του άλατος.



Εικόνα 5.7 Συνδιαστικό διάγραμμα TGA και DSC μετά ξήρανσης υπό κενό της παρτίδας άλατος Νο1.

Συνεχίζοντας την ανάλυση των θερμογραφημάτων (Εικόνες 5.5 και 5.6), στη θερμοκρασιακή περιοχή από 250-300°C παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια μάζας η οποία αντιστοιχεί σε μία μεγάλη ενδόθερμη κορυφή. Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός του άλατος προς παραγωγή πολυαμιδίου 6T και νερού. Έτσι η

απώλεια μάζας αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του νερού πολυσυμπύκνωσης (θεωρητική απώλεια 12.75%wt.), ενώ η ολοκλήρωση ενδόθερμης κορυφής δίνει τιμή ενθαλπίας πολύ κοντινή σε αυτή της εξάτμισης νερού στη δεδομένη θερμοκρασία. Για τη συμπεριφορά του νερού πολυσυμπύκνωσης γίνεται εκτενής αναφορά στα επόμενα κεφάλαια.

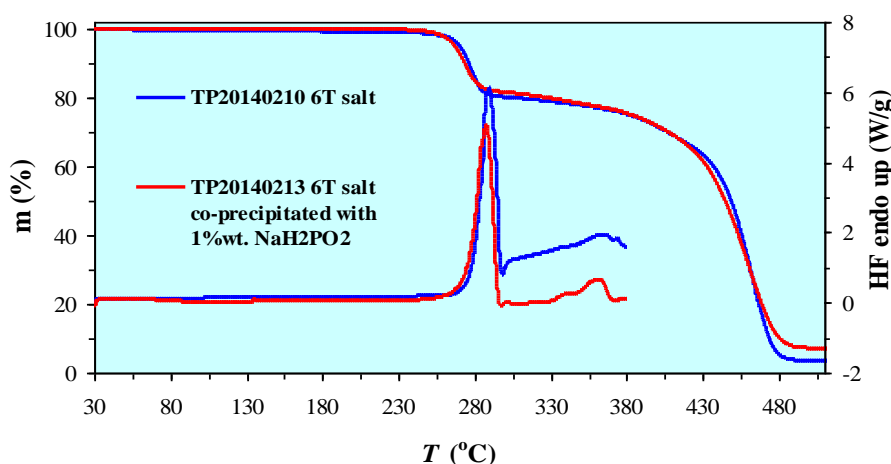
Στην θερμοκρασιακή περιοχή των 370°C, παρατηρείται μία μικρή ενδόθερμη κορυφή (Εικόνες 5.6 και 5.7), που όμως δεν αντιστοιχεί σε κάποια απώλεια μάζας και πρόκειται για το σημείο τήξης του πολυαμιδίου 6T, το οποίο σχηματίστηκε κατά τη θέρμανση στο DSC και πρόλαβε μάλιστα να κρυσταλλώσει και να δώσει αυτό το ενδόθερμο. Τέλος μετά τους 430°C ξεκινά η πλήρης αποδόμηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς (Εικόνες 5.5 και 5.7). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.2) καταγράφονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των παρτίδων άλατος που παρασκευάστηκαν. Σαν γενικότερο συμπέρασμα, το δείγμα μας φέρεται απόλυτα επαναλήψιμο, μιας και η ανάμειξη των δύο παρτίδων δεν επηρεάζει σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Πίνακας 5.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τριών παρτίδων άλατος 6T

<i>Θερμικές Ιδιότητες</i>	<i>Παρτίδα No1</i>	<i>Παρτίδα No2</i>	<i>Αναμεμειγμένη παρτίδα</i>
<i>Όπως παραλήφθηκαν</i>			
<i>T (°C)</i>	101.9	110.1	99.6
<i>ΔH (J/g)</i>	313.9	293.2	288.0
<i>T_m (°C)</i>	285.2	283.9	283.7
<i>ΔH_m (J/g)</i>	509.3	515.7	499.2
<i>Μετά από ξήρανση</i>			
<i>T_m (°C)</i>	283.2	283.8	284.5
<i>ΔH_m (J/g)</i>	488.8	472.4	506.2

Κατόπιν, υποβλήθηκε σε χαρακτηρισμό θερμικών ιδιοτήτων (TGA και DSC) και η παρτίδα άλατος 6T η οποία παρασκευάστηκε μέσω τεχνικής συγκαταβύθισης με 1%wt. Na₂H₂PO₂·H₂O και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη παρτίδα παρθένου άλατος. Οι

συγκριτικές καμπύλες TGA και DSC του χαρακτηρισμού παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 5.8).



Εικόνα 5.8 Συγκριτικό διάγραμμα TGA και DSC ανάλυσης για το παρθένο και το με συγκαταβυθισμένο καταλύτη αλάτι 6T.

Σημειώνεται πως οι θερμικές ιδιότητες των δυο παρτίδων που αφορούν στο παρθένο αλάτι αλλά και στο αλάτι με το 1% κ.β. συγκαταβυθισμένο καταλύτη είναι παρόμοιες, όμως, με μια πιο προσεκτική ματιά, ακόμα και σε αυτόν τον υψηλό ρυθμό θέρμανσης που ακολουθούν οι παραπάνω αναλύσεις διακρίνεται μια μικρή επιτάχυνση της αντίδρασης στο αλάτι με τον μονοϋδρίτη υποφωσφοριώδους νατρίου στη θερμοκρασία που ξεκινάει ο πολυμερισμός, γεγονός απαραίτητο ώστε να θεωρηθεί επιτυχής η προσθήκη καταλύτη στο άλας του 6T. Επίσης, πολύ σημαντική παρατήρηση, σχετικά με τα οφέλη του καταλύτη είναι ότι σε θερμοκρασίες της τάξης των 500°C, φαίνεται να σταματά την αποδόμηση του πολυμερούς νωρίτερα. Σε ποσοστιαία ανάλυση, το υπόλειμμα παρθένου πολυμερούς είναι 3.2% wt σε σχέση με την αρχική του μάζα, ενώ το υπόλειμμα του πολυμερούς με συγκαταβυθισμένο καταλύτη είναι 6.8% wt., δηλαδή σχεδόν το διπλάσιο. Η επιτάχυνση αυτή καθώς και η μεγαλύτερη τιμή υπολείμματος θα εξεταστούν διεξοδικά σε επόμενο κεφάλαιο. Οι τιμές των θερμικών ιδιοτήτων παρατίθενται στον Πίνακα 3 παρακάτω.

5.4.2 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των παρτίδων παρθένου άλατος 6T και του άλατος που προήλθε από τη συγκαταβύθιση με καταλύτη, ώστε να διαπιστωθεί τυχόν επιροή του καταλύτη στις ακραίες ομάδες. Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα, προστίθενται τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων που έλαβαν χώρα σε αυτόματο τιτλοδοτή (Εικόνα 5.9) και αφορούν στις μετρήσεις των αμινομάδων [-NH₂] και των καρβοξυλομάδων [-COOH].



Εικόνα 5.9 Αυτόματος τιτλοδοτής για τον αναλυτικό προσδιορισμό ακραίων ομάδων (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC.).

Από τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων (Πίνακας 5.3) προκύπτει ότι τόσο το παρθένο, όσο και το καταλυτικό αλάτι είναι ισορροπημένες δομές, αφού οι ακραίες ομάδες είναι σχεδόν ίσες μεταξύ τους, αλλά και πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή των 7083 meq/kg. Επιπλέον φαίνεται ότι η παρουσία του καταλύτη δεν επηρεάζει καθόλου τις ακραίες ομάδες του άλατος. Αυτό υπογραμμίζει ακόμα μία φορά την συνολική αποτελεσματικότητα και επαναληψιμότητα της διεργασίας παρασκευής που εφαρμόστηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα και κρίνει τα εν λόγω άλατα ως κατάλληλα υλικά για την μετέπειτα εφαρμογή απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Πίνακας 5.3 Σύγκριση θερμικών και αναλυτικών ιδιοτήτων του παρθένου άλατος 6T και του άλατος 6T με καταλύτη.

Άλατα 6T	T_m (°C)	ΔH_m (°C)	T_d (°C)	[-NH₂] (meq/kg)	[-COOH] (meq/kg)	[-NH₂]_{th.} (meq/kg)
6T παρθένο Νο1	285.9	466.3	279.9	7078	7092	7083
6T με καταλύτη	285.6	460.4	275.4	7085	7080	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς

Κατάστασης στη μικροκλίμακα

6.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο πειραματικό κομμάτι εξετάστηκε η ικανότητα πολυμερισμού του ημιαρωματικού άλατος 6T στη μικροκλίμακα. Η διεξαγωγή των μικρο-πολυμερισμών πραγματοποιήθηκε στο θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/DSC1 HT σε ποσότητα 10 - 20 mg. Η τεχνική αυτή προσομοιάζει έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, όπου ο ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται έμμεσα μέσω της απώλειας βάρους του άλατος, η οποία αποδίδεται στο νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της πολυσυμπύκνωσης. Επίσης με την τεχνική αυτή μελετάται αποκλειστικά η χημική αντίδραση, μιας και σε αυτή την κλίμακα και με την ακρίβεια την οποία προσφέρει ο θερμοζυγός, εξαλείφονται οποιαδήποτε εμπόδια μεταφοράς θερμότητας ή μάζας που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την πορεία της αντίδρασης.

Η απώλεια μάζας λόγω παραγόμενου νερού, ως παραπροϊόν μπορεί να συσχετισθεί με το βαθμό πολυμερισμού (p_t) μέσω της εξίσωσης (6.1), κάνοντας την παραδοχή ίσης στοιχειομετρίας των ακραίων ομάδων ($[-NH_2]_0 = [-COOH]_0$) στα αρχικά μονομερή, γεγονός που ισχύει για τις παρτίδες των αλάτων που παρασκευάστηκαν.

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

όπου: $[H_2O]$ είναι η συγκέντρωση του νερού πολυσυμπύκνωσης (gr-equs/kg),

$[-NH_2]_0$ η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων (gr-equs/kg) και

$[-NH_2]_t$ η συγκέντρωση των αμινομάδων σε χρόνο t (gr-equs/kg).

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

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

Η θεωρητική απώλεια βάρους στο τέλος του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης υπολογίζεται βάση της Εξίσωσης 6.2 όπου ο βαθμός πολυμερισμού (p_r) ισούται με 1. Ειδικότερα η μειωμένη απώλεια βάρους $(\Delta W)_r$, εκφράζεται % και βασίζεται στην αρχική μάζα του δείγματος (m_0 σε kg). Ο ρυθμός $\frac{\partial(\Delta W)_r}{\partial t}$ (%/s) είναι ο ρυθμός αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, με την παραδοχή ότι δεν έχουμε διαφυγή της διαμίνης. Στη συνέχεια ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων στο TGA, για τα ημιαρωματικά μονομερή του PA 6T.

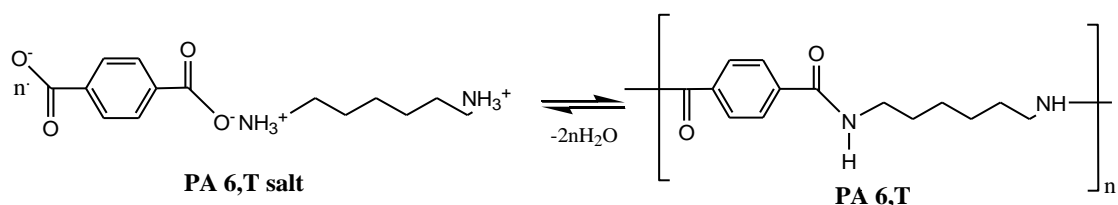
6.2 Συνθήκες ΑΠΣΚ στο θερμοζυγό

Οι παρτίδες των ημιαρωματικών αλάτων 6T που παρασκευάστηκαν έχουν σημείο τήξεως (T_m) κοντά στους 285°C, με βάση το χαρακτηρισμό DSC από το προηγούμενο κεφάλαιο. Με βάση την τιμή αυτή επιλέγεται ως θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού οι 260°C, έτσι ώστε να προστατευτεί η αντιδρώσα μάζα τόσο από πιθανή μετάπτωση στη φάση του τήγματος (φαινόμενο SMT) όσο και από πιθανές παράπλευρες αντιδράσεις αποδόμησης.

Το συνολικό θερμοκρασιακό προφίλ που εφαρμόστηκε, περιελάμβανε εισαγωγή του δείγματος στο όργανο στους 30°C, γρήγορη θέρμανση με ρυθμό 20°C/min. μέχρι τους 150°C, εν συνεχεία θέρμανση από τους 150°C μέχρι τους 260°C με ρυθμό 1°C/min., ώστε να προσομοιαστούν ρυθμοί θέρμανσης που εφαρμόζονται σε αντιδραστήρες μεγαλύτερης κλίμακας, και τέλος ισοθερμοκρασιακή παραμονή στους 260°C για 2 ώρες. Ο θάλαμος του θερμοζυγού αδρανοποιείται με ταυτόχρονη ροή αζώτου ρυθμισμένη στα 30 mL/min., προστατεύοντας από τυχόν οξείδωση και ταυτόχρονα συμπεριφέροντας τα παραπροϊόντα εκτός του θαλάμου αντίδρασης.

Μικρές ποσότητες ξηραμένου άλατος της τάξης των 10 - 20 mg χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές ποσότητες και τοποθετήθηκαν σε αλουμινένια καψίδια όγκου 40 ul, τα οποία κατόπιν σφραγίζονταν με ειδικό καπάκι, το οποίο έφερε οπή διαφυγής των παραπροϊόντων διαμέτρου 50 μm . Έτσι η περίπτωση που εξετάζεται στο θερμοζυγό, προσομοιάζει μόνο την περίπτωση του ανοιχτού συστήματος.

Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού του άλατος 6T προς πολυαμίδιο 6T και νερό φαίνεται στην Εικόνα 6.1.

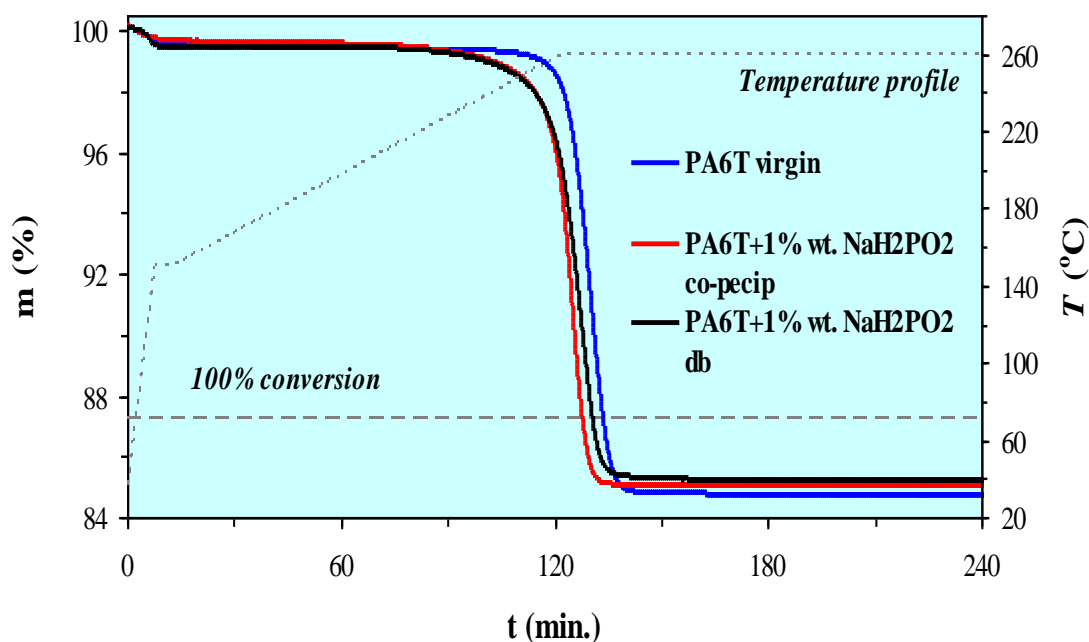


Εικόνα 6.1 Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης άλατος 6T προς PA 6T.

Πιο συγκεκριμένα όταν πολυμερίζεται 1 mol άλατος 6T, με μοριακό βάρος 282.34 g, απελευθερώνονται 2 mol νερού. Όπερ σημαίνει ότι, εφόσον το μοριακό βάρος 2 mol H₂O είναι 36 g, η θεωρητική απώλεια νερού για 1 mol άλατος είναι (36/282.34)% = 12.75%. Επομένως, εάν δεν επιτευχθεί η θεωρητική απώλεια, το συμπέρασμα είναι πως η αντίδραση δεν έχει έρθει εις πέρας. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου η πειραματική απώλεια μάζας υπερβαίνει την αντίστοιχη θεωρητική, το συμπέρασμα είναι ότι η αντίδραση έχει μεν ολοκληρωθεί, αλλά εκτός από το νερό πολυσυμπύκνωσης, υπάρχει επιπλέον απώλεια κάποιας πτητικής ένωσης, η οποία αποδίδεται στη διαμίνη. Αυτό είναι αναμενόμενο, εφόσον η θερμοκρασία αντίδρασης είναι 260°C, ενώ το σημείο βρασμού της εξαμεθυλενοδιαμίνης είναι 55°C χαμηλότερο, δηλαδή 205°C.

6.3 Συμπεριφορά αλάτων 6T κατά τον ΑΠΣΚ

Συγκριτικά πειράματα απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης διεξήχθησαν στο θερμοζυγό για τις παρτίδες του παρθένου άλατος 6T, του άλατος 6T με συγκαταβύθιση καταλύτη (1% wt. NaH₂PO₂·H₂O) αλλά και του άλατος 6T με ξηρή ανάμειξη 1% wt. καταλύτη NaH₂PO₂·H₂O. Παρακάτω (Εικόνα 6.2) παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και των 3 παρτίδων άλατος. Με παχιά διακεκομμένη γραμμή φαίνεται η θεωρητική απώλεια μάζας του άλατος 6T για μετατροπή ίση με 1 (12.75%), ενώ με ψιλή διακεκομμένη γραμμή φαίνεται η εξέλιξη του θερμοκρασιακού προφίλ, ώστε να γίνεται αντιληπτό σε ποια ακριβώς θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η απώλεια μάζας.



Εικόνα 6.2 Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας-χρόνου τριών δειγμάτων άλατος 6T κατά τον πολυμερισμό.

Παρατηρώντας το διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, διακρίνεται εμφανώς και στις 3 περιπτώσεις, η αντίδραση πολυμερισμού ολοκληρώθηκε, αφού η απώλεια μάζας ξεπέρασε τη θεωρητική τιμή και μάλιστα από τη χρονική στιγμή $t=150\text{min}$. παρέμεινε σταθερή.

Επιπλέον, στις περιπτώσεις προσθήκης καταλύτη στο πολυαμιδικό αλάτι φαίνεται ότι η έναρξη της αντίδρασης του πολυμερισμού γίνεται νωρίτερα από ότι στο παρθένο, δηλαδή η εκκίνηση της αντίδρασης λαμβάνει χώρα από χαμηλότερη θερμοκρασία. Με μια πιο προσεκτική ματιά, ανάμεσα στα δυο δείγματα που φέρουν καταλύτη, παρατηρείται εντονότερα σε εκείνο με τον συγκαταβυθισμένο NaH_2PO_2 πως η αντίδραση είναι ακόμη γρηγορότερη. Παρόλα αυτά η εξέλιξη της αντίδρασης είναι ίδια, αφού και στις 3 περιπτώσεις οι καμπύλες είναι παράλληλες, εκφράζοντας έτσι τον ίδιο μηχανισμό.

Εκτός αυτού, μια σημαντική παρατήρηση σχετικά με την θετική επιρροή που προσφέρει ο καταλύτης στο δείγμα είναι πως μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυαμίδιο διατηρεί μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας του. Αυτό σημαίνει ότι εφόσον η αντίδραση ξεκίνησε νωρίτερα, δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η απώλεια της πτητικής διαμίνης πρέπει να περιορίστηκε σε σχέση με την περίπτωση του παρθένου,

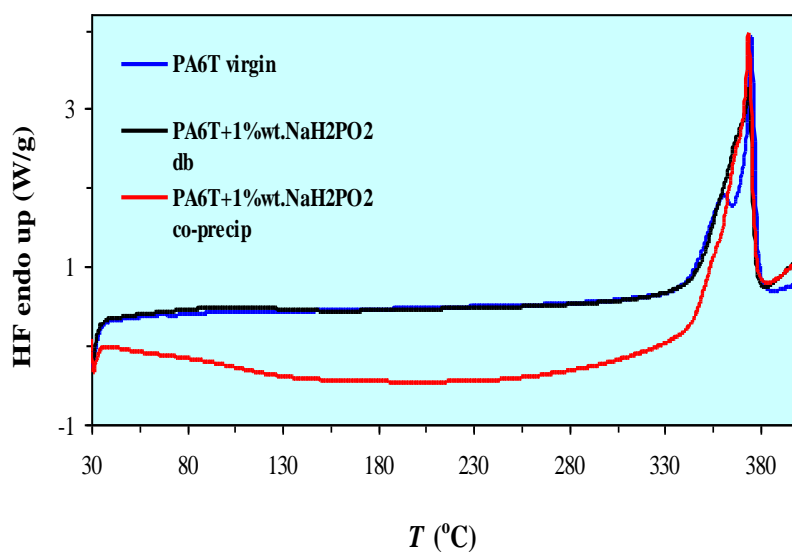
πράγμα που ισχύει μιας και το παρθένο παρουσιάζει την μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Αν αυτή η απώλεια αναχθεί σε απώλεια ακραίων αμινομάδων (Πίνακας 6.1) τότε η καταστροφή της στοιχειομετρικής αναλογίας των ακραίων ομάδων γίνεται ξεκάθαρη. Το πρόβλημα με την απώλεια της διαμίνης στην παραγωγή πολυμερών, ειδικά για διαμίνες κοντών αλυσίδων που είναι και πιο πτητικές, είναι πολύ σημαντικό και θα αναφερθεί εκ νέου παρακάτω στην εργασία, όπου λαμβάνουν χώρα πολυμερισμοί σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σε κάθε περίπτωση είναι αναμενόμενο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια διαμίνης, τόσο περισσότερες θα είναι οι ακραίες καρβοξυλομάδες στο τελικό πολυαμίδιο, εμποδίζοντας έτσι την παιρετέρω αύξηση του μοριακού βάρους.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι και στις 3 εξεταζόμενες περιπτώσεις τα τελικά πολυαμιδικά προϊόντα διατήρησαν τη στερεή φάση τουλάχιστον σε αυτή την κλίμακα, χωρίς την εμφάνιση κάποιου συσσωματώματος ή επίτηξης.

6.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων του ΑΠΣΚ

Μετά το πέρας των αντιδράσεων ΑΠΣΚ, τα καψίδια αποσύρθηκαν από το θερμοζυγό, ανοίχτηκαν και τα παραληφθέντα πολυαμίδια 6T υποβλήθηκαν σε ανάλυση DSC, για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων, ενώ στο παρθένο δείγμα πραγματοποιήθηκε και ανάλυση NMR, για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης.

Με βάση την ανάλυση DSC (Εικόνα 6.3), επιβεβαιώνεται η πλήρης μετατροπή του άλατος σε πολυαμίδιο, αφού η μόνη ενδόθερμη κορυφή που ανιχνεύτηκε είναι αυτή του πολυαμιδίου 6T, κοντά στους 375°C. Κατά τα άλλα και στις 3 περιπτώσεις οι τιμές των σημείων τήξεως και των αντίστοιχων τιμών ενθαλπίας είναι παραπλήσιες (Πίνακας 6.1).



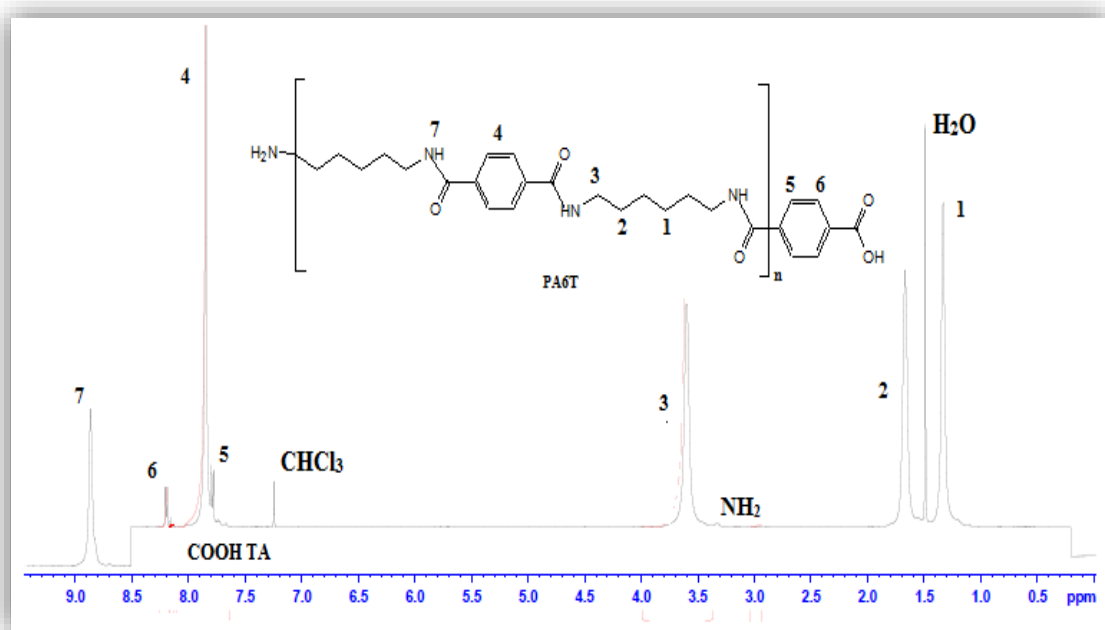
Εικόνα 6.1 Συγκριτικό φάσμα DSC ανάλυσης των παραληφθέντων τριών δειγμάτων πολυαμιδίου 6T.

Παρακάτω (Πίνακας 6.1) παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τριών πολυμερών, παρθένου, συγκαταβυθισμένο με καταλύτη και με ξηρή ανάμιξη καταλύτη με το πολυμερές, όπως προέκυψαν από τα πειράματα σε μικροκλίμακα που περιγράφησαν νωρίτερα.

Πίνακας 6.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6T στο TGA

Ιδιότητες	Παρθένο PA6T	PA6T+1% NaH ₂ PO ₂ (db)	PA6T+1%NaH ₂ PO ₂ (co-precip.)
T_m (°C)	374.1	373.0	372.5
ΔH_m (J/g)	149.6	173.2	150.8
HMD _{loss} (%wt.)	2.1	1.8	1.5
-NH ₂ _{loss} (meq/kg)	362	310	258

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι μια αναλυτική μέθοδος ταυτοποίησης μιας ουσίας. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η αντιστοιχία της δομής του πολυαμιδίου με τις προκύπτουσες κορυφές στο παραληφθέν φάσμα (Εικόνα 6.4). Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών 4, που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια στο μέσο της αλυσίδας, και 5,6 που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια των ακραίων καρβοξυλομάδων, μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου.



Εικόνα 6.2 Διάγραμμα NMR ταυτοποίησης του παραληφθέντος παρθένου PA6T.

Με βάση λοιπόν την ανάλυση NMR που πραγματοποιήθηκε μόνο για το δείγμα του παρθένου 6T (Πίνακας 6.2), επιβεβαιώνεται η υπόθεση που έγινε παραπάνω σχετικά με την περίσσεια καρβοξυλομάδων, αφού οι αμινομάδες έχουν σχεδόν καταναλωθεί, μόλις 24 meq/kg, ενώ τα καρβοξύλια ήταν σχεδόν 20 φορές περισσότερα, δηλαδή 459 meq/kg. Έτσι το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου περιορίστηκε στα 4000g/mol.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό από αυτές τις πρώτες πειραματικές παρατηρήσεις, ότι για να αυξηθεί περαιτέρω το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου, θα πρέπει να βρεθούν τεχνικές οι οποίες θα περιορίζουν την εξάτμιση της διαμίνης. Αυτές ακριβώς οι τεχνικές θα μελετηθούν διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 6.2 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων από την ανάλυση NMR στο παρθένο PA 6T.

NMR ανάλυση στο παρθένο 6T	Τερεφθαλικό οξύ			Ακραίες ομάδες				Μοριακό βάρος
	Αλυσίδα	Ελεύθερο		[-COOH]		[-NH ₂]		M _n *
	(%wt.)	(%wt.)	meq/kg	%wt.	meq/kg	%wt.	meq/kg	g/mol
	49,1	0,2	24	6,8	459	0,3	24	4000
*M _n = 2000000 / ([-NH ₂] + [-COOH] + [-TA])								

Κεφάλαιο 7^ο

Αναγωγή ΑΠΣΚ σε εργαστηριακή κλίμακα

7.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται μία κλιμάκωση (scale up) του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του άλατος 6T σε διάταξη μεγαλύτερης κλίμακας προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διερεύνηση πολυμερισμού στη μικρο-κλίμακα του θερμοζυγού αλλά και να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός του. Έτσι, οι πολυμερισμοί έλαβαν πλέον χώρα σε αντιδραστήρα-αυτόκλειστο όπου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα άλατος της τάξης των 10 g, δηλαδή 1000 φορές άνοδος σε κλίμακα σε σχέση με το θερμοζυγό, ενώ εφαρμόστηκε το ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ που μελετήθηκε πρότινος. Ήδη, με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε από το προηγούμενο κεφάλαιο σχετικά με τον ΑΠΣΚ του άλατος 6T, μπορούν να διατυπωθούν κάποιες πρώτες σκέψεις για τυχόν δυσκολίες και προβλήματα που ίσως επιφέρει η αύξηση της κλίμακας:

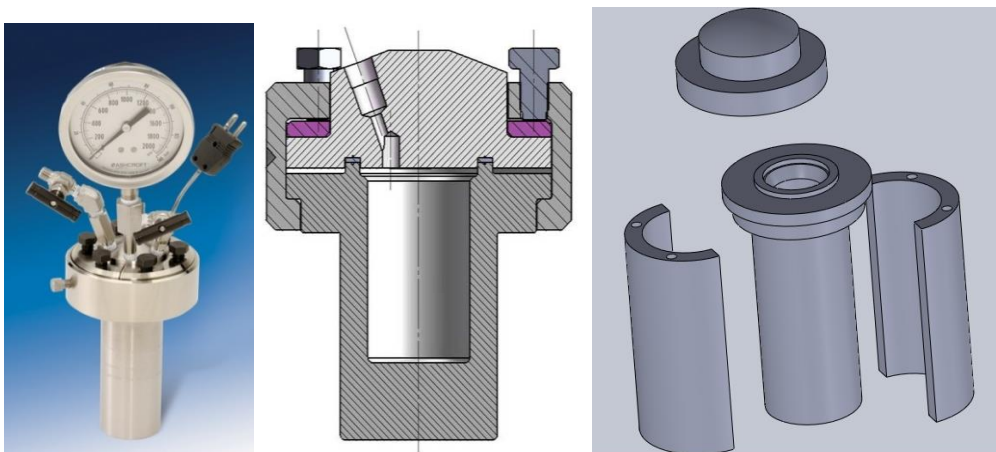
- *Απώλεια διαμίνης.* Το βασικότερο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά των πολυμερισμό των πολυαμιδικών αλάτων είναι η απώλεια της πτητικής διαμίνης. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε ήδη στη μικρή κλίμακα καθώς το πείραμα διεξάγεται στους 260°C όταν η εξαμεθυλενοδιαμίνη έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού ($T_b^0_{\text{HMD}}=205^\circ\text{C}$). Η απώλεια μάλιστα είναι πολύ μεγαλύτερη στον αντιδραστήρα καθώς υπάρχει ροή αζώτου το οποίο τροφοδοτείται δια μέσου της αντιδρώσας μάζας (από κάτω προς τα πάνω), με αποτέλεσμα να παρασύρει προς τα έξω μεγάλη ποσότητα διαμίνης.
- *Ακρίβεια μέτρησης θερμοκρασίας.* Στο θερμοζυγό, η πλήρως ελεγχόμενη διακύμανση της θερμοκρασίας, η μεγάλη ευαισθησία του οργάνου στην παραμικρή αυξομείωση θερμοκρασίας, καθώς και η μικρή ποσότητα άλατος που χρησιμοποιείται, εξαλείφουν οποιαδήποτε παρεμπόδιση μεταφοράς θερμότητας ή μάζας και έτσι καθιστούν ιδανικές τις συνθήκες της διεργασίας. Αντίθετα, στον αντιδραστήρα είναι πολύ πιο δύσκολος ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της θερμοκρασιακής κατανομής στο

εσωτερικό του αντιδραστήρα. Αυτό οφείλεται στον κυρίως στον τρόπο θέρμανσης του αντιδραστήρα ο οποίος γίνεται με αγωγή από την περιφέρεια προς το εσωτερικό.

- *Εμφάνιση ψυχρών σημείων.* Λόγω της ανομοιομορφής γεωμετρίας του αντιδραστήρα ιδιαίτερα στην περιοχή όπου σφραγίζει το καπάκι και δεν υπάρχει δυνατότητα θέρμανση, είναι αναπόφευκτη η συνεχής απώλεια θερμότητας, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ψυχρές περιοχές σε κάποια σημεία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σε αυτά τα σημεία να συμπυκνώνεται ποσότητα διαμίνης ή ακόμα και νερού με αποτέλεσμα να μην μπορεί να αντιδράσει.

7.1.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πολυμερισμού των αλάτων πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα της εταιρείας Parr Instruments (μοντέλο σειράς 4700) (Εικόνα 7.1). Ο αντιδραστήρας είναι χωρητικότητας 100 ml και διαθέτει ενσωματωμένο μανόμετρο για την πίεση στο εσωτερικό, βαλβίδες εισόδου - εξόδου αερίου με στρόφιγγες καθώς και υποδοχή για θερμοστοιχείο για την θερμοκρασία στο εσωτερικό του. Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και είναι σχεδιασμένος για θερμοκρασίες έως 350°C και πίεση έως 100 bar.



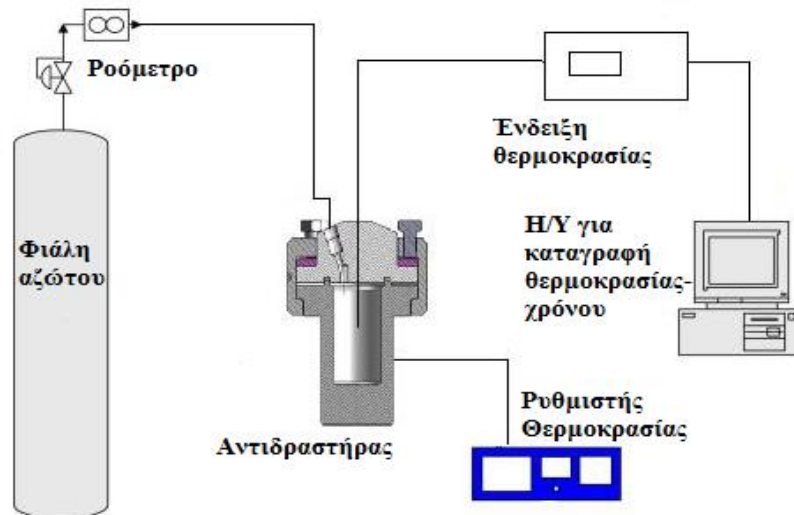
Εικόνα 7.1 Αντιδραστήρας (bomb reactor) της Parr Instruments

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει επίσης έναν εξωτερικό αλουμινένιο μανδύα για την θέρμανση του αντιδραστήρα, στον οποίο είναι ενσωματωμένες 4 αντιστάσεις συνολικής ισχύος 600 W (εικόνα 7.2α). Οι αντιστάσεις αυτές ελέγχονται από έναν ηλεκτρονικό ρυθμιστή PID (Proportional Interval Derivative) (εικόνα 7.2β) JUMO e-tron. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης πυρότουβλα και στη συνέχεια επιπλέον φύλλα υαλοβάμβακα για την μόνωση της διάταξης.



Εικόνα 7.2 α) Εξωτερικός μανδύας με μόνωση β) Ρυθμιστής θερμοκρασίας γ) Διάταξη εν λειτουργία

Τέλος, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα εφαρμόστηκε σταθερή ροή αζώτου καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων για την διαμόρφωση αδρανούς ατμόσφαιρας. Η συνολική πειραματική διάταξη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 7.3):



Εικόνα 7.3 Πειραματική διάταξη

7.2 ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα

7.2.1 Εισαγωγή

Ο αντιδραστήρας αυτόκλειστο με την ευελιξία παροχών που παρέχει, επέτρεψε την εκτέλεση πολλών πειραμάτων και την εφαρμογή διάφορων τεχνικών ή διορθώσεων που στην κλίμακα του θερμοζυγού δε θα ήταν εφικτές. Έτσι εφαρμόστηκαν 2 βασικές προσεγγίσεις πειραμάτων πολυμερισμού, εκείνα που έγιναν σε ανοικτό σύστημα και εκείνα που έγιναν σε κλειστό σύστημα. Σε αυτό το σημείο, γίνεται επικέντρωση στην προσέγγιση του ανοιχτού συστήματος, όπου το σύστημα παραμένει ανοικτό στο περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος, με αποτέλεσμα να η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα να είναι συνεχώς ίση με την ατμοσφαιρική και μία παράλληλη ροή αζώτου να εξασφαλίζει την αδρανή ατμόσφαιρα στο εσωτερικό. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα που εφαρμόστηκαν σε ανοικτό σύστημα, καθώς και κάποιο παράμετροι βελτιστοποίησης που εφαρμόστηκαν για την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους του πολυαμιδίου 6T.

7.2.2 ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα χωρίς προσθήκη διαμίνης

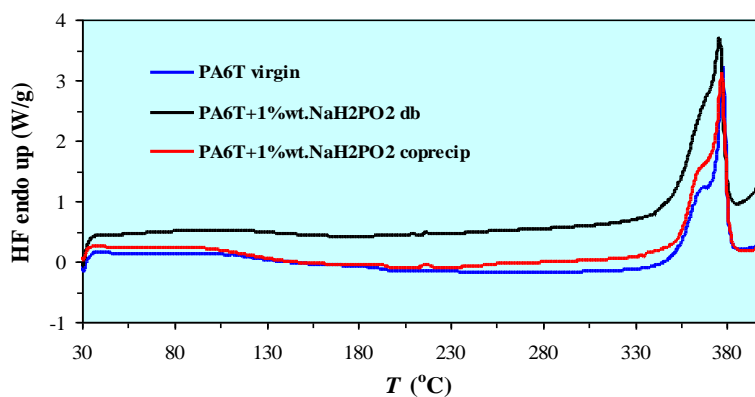
Αρχικά επαναλήφθηκε η σύγκριση των 3 παρτίδων αλάτων 6T ως προς τον πολυμερισμό, όπως είχε προηγηθεί και στη μικροκλίμα. Έτσι ζυγίστηκαν δείγματα 10 g από κάθε παρτίδα άλατος (παρθένου άλατος, συγκαταβυθισμένου με καταλύτη και παρθένου με ξηρή ανάμιξη καταλύτη).

Η κάθε παρτίδα τοποθετείται στον αντιδραστήρα, ακολουθεί η σφράγιση του και η έκπλυση του εσωτερικού του με υπερπίεση αζώτου εις τριπλούν (purging), με σκοπό να απομακρυνθεί όλο το οξυγόνο από τον αντιδραστήρα. Εν συνεχεία, ξεκινάει γρήγορη θέρμανση από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 150°C, ενώ μετά εφαρμόζεται ράμπα ρυθμού θέρμανσης 1°C/min. μέχρι τους 260°C και τελικά ισοθερμοκρασιακή παραμονή για 2 ώρες στη θερμοκρασία αυτή. Επίσης, σημαντική λεπτομέρεια στην εξέλιξη των πειραμάτων είναι η τοποθέτηση δοκιμαστικού σωλήνα με αραιωμένο οξικό οξύ στην έξοδο του αντιδραστήρα προς μέτρηση της διαμίνης που πιθανόν να διαφεύγει. Το διάλυμα, μετά το τέλος του πειράματος τιτλοδοτείται για την ακριβή μέτρηση της ποσότητας που έχει διαφύγει.

Με το πέρας του πειράματος, ο αντιδραστήρας αποσυνδέεται από το θερμαντικό μανδύα και ψύχεται σε υδατόλουτρο, κατόπιν ανοίγεται και παραλαμβάνεται το πολυαμίδιο 6T, που θα χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις TGA, DSC, ιξωδομετρία διαλύματος και NMR.

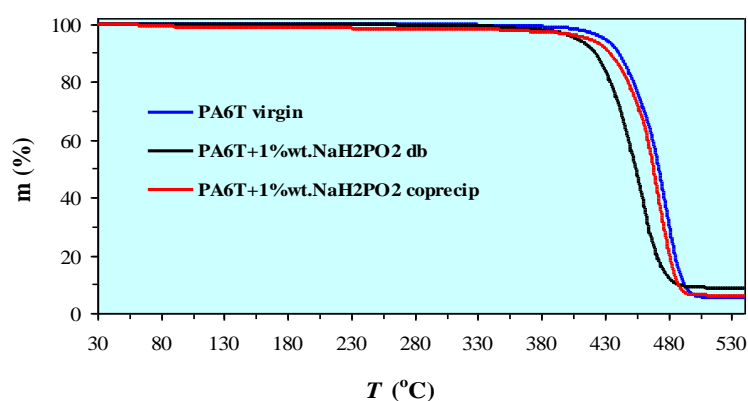
Ξεκινώντας από τη σύγκριση της απώλειας διαμίνης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, παρατηρείται ότι η εφαρμογή καταλύτη περιορίζει κάπως τη διαφυγή αυτή, ενώ οι τιμές απώλειας είναι κοντά μεν αλλά λίγο χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες απώλειες αμίνης που καταγράφηκαν στα πειράματα του θερμοζυγού.

Περνώντας λοιπόν στη σύγκριση των ιδιοτήτων των 3 παραληφθέντων πολυαμιδίων 6T, παρατηρείται ότι οι θερμικές ιδιότητες σημείου και ενθαλπίας τήξεως (T_m , ΔH_m), όπως αυτές προσδιορίζονται από το θερμογράφημα DSC (Εικόνα 7.4) είναι παραπλήσιες, αφού οι καμπύλες σχεδόν επικαλύπτονται. Οι τιμές φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 1.



Εικόνα 7.4 Φάσμα DSC των παραληφθέντων πολυαμιδίων 6T.

Αντίθετα, στη συγκριτική καμπύλη TGA παρατηρείται μία ξεκάθαρη διαφορά κατά την αποδόμηση (400 – 510°C), με το παρθένο να παρουσιάζει την υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Τα δύο πολυαμίδια που περιείχαν καταλύτη, φαίνεται να έχουν μία επιταχυνόμενη αποδόμηση, η οποία είναι πιο έντονη για το αλάτι που είχε αναμειχθεί με ξηρή ανάμειξη με τον καταλύτη, παρουσιάζοντας και το χαμηλότερο σημείο αποδόμησης (T_d), ενώ και το υπόλειμμα αυτών είναι αρκετά υψηλότερο του παρθένου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1.



Εικόνα 7.5 Φάσμα TGA των παραληφθέντων πολυαμιδίων 6T.

Συνεχίζοντας το χαρακτηρισμό των εν λόγω πολυαμιδικών προϊόντων και συγκρίνοντας τις τιμές της ιξωδομετρίας διαλύματος, είναι πλέον προφανές ότι η επίδραση του καταλύτη είναι σημαντική στην αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους $[\eta]$, αφού σύμφωνα με τον Πίνακα 7.1 παρατηρείται αύξηση της τάξης του 15-40%.

Πίνακας 7.3 Ιδιότητες παραληφθέντων πολυαμιδίων 6T ανοιχτού συστήματος

Ιδιότητες	PA6T παρθένο	PA6T+1% NaH ₂ PO ₂ db	PA6T+1% NaH ₂ PO ₂ co-precip.
T_m (°C)	376.2	374.3	375.5
ΔH_m (J/g)	107.5	146.0	122.2
T_d (°C)	480.9	463.5	478.0
Residue (%wt.)	5.2	8.5	5.8
$[\eta]$ (dL/g)	0.473	0.547	0.654
HMD _{loss} (%wt.)	1.7	1.3	1.6

Τέλος περνώντας στην χημική σύσταση των παραληφθέντων πολυαμιδίων, έτσι όπως αυτή προέκυψε από τη φασματοσκοπία NMR, φαίνεται πλέον ξεκάθαρα η καταλυτική δράση του $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.2) το ποσοστό αδέσμευτου τереφθαλικού οξέως που είναι μεγαλύτερο βρίσκεται στο παρθένο πολυμερές ενώ τα δυο δείγματα με τον καταλύτη είναι ισόποσα. Σχετικά ικανοποιητική διαφορά για την θετική και αξιόλογη δράση του καταλύτη παρατηρείται στο μοριακό βάρος των παραγόμενων πολυμερών. Το πολυμερές με τον συγκαταβυθισμένο καταλύτη φτάνει τα 5400 g/mol αφήνοντας σε δεύτερη μοίρα τα άλλα δυο.

Με βάση λοιπόν τη συνολική εικόνα της σύγκρισης των ιδιοτήτων των παραληφθέντων πολυαμιδίων, μπορεί να διεξαχθεί ασφαλώς το συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά της μικροκλίμακας επιβεβαιώνεται και στη μεγαλύτερη κλίμακα. Από την άλλη πλευρά, ο καταλύτης που παρατηρήθηκε ότι ξεκινά την αντίδραση από χαμηλότερη θερμοκρασία όπως φάνηκε από τα πειράματα της μικροκλίμακας, πραγματικά προέκυψε περιορίζει τη διαφυγή διαμίνης οδηγώντας σε προϊόντα υψηλότερου μοριακού βάρους μέσω της φασματοσκοπίας NMR που διεξήχθη στη μεγάλη κλίμακα.

Πίνακας 7.2 Ανάλυση χημικής σύστασης των πολυαμιδίων μέσω NMR.

Παρτίδες PA6T	Εξαμεθυλενο διαμίνη	Τερεφθαλικό οξύ			Ακραίες ομάδες				Μοριακό βάρος
	Αλυσίδας	Αλυσίδας	Ελεύθερο		[-COOH]		[-NH ₂]		M _n [*]
	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)	meq/kg	%wt.	meq/kg	%wt.	meq/kg	g/mol
Virgin	44,2	49,5	0,51	61	5,5	367	0,3	31	4350
Dry blend	44,7	49,7	0,12	15	5,2	350	0,2	21	5200
Co-precip.	44,6	50,3	0,12	15	4,8	319	0,2	21	5400
*M _n = 2000000 / ([-NH ₂] + [-COOH] + [-TA])									

7.2.3 ΑΠΣΚ σε ανοικτό σύστημα με προσθήκη διαμίνης

Όπως προαναφέρθηκε, ίσως το πιο κρίσιμο εμπόδιο που πρέπει να επιλυθεί για να βελτιστοποιηθεί η σύνθεση των πολυαμιδίων είναι η διαφυγή της πτητικής διαμίνης. Από εκεί ξεκινούν προβλήματα όπως η κατανάλωση των αμινομάδων του άλατος μέσω εξάτμισης, η οποία εμποδίζει την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυαμιδίου και αφήνει ελεύθερο τερεφθαλικό. Για να αντισταθμιστεί λοιπόν αυτό το πρόβλημα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ανοικτό σύστημα με προσθήκη 2% διαμίνης από την αρχή του πειράματος, ανανεμειγμένη με το αλάτι. Το ποσοστό προσθήκης υπολογίστηκε σύμφωνα με το ποσό που διέφυγε και τιτλοδοτήθηκε στην έξοδο του αντιδραστήρα στα προηγούμενα πειράματα.

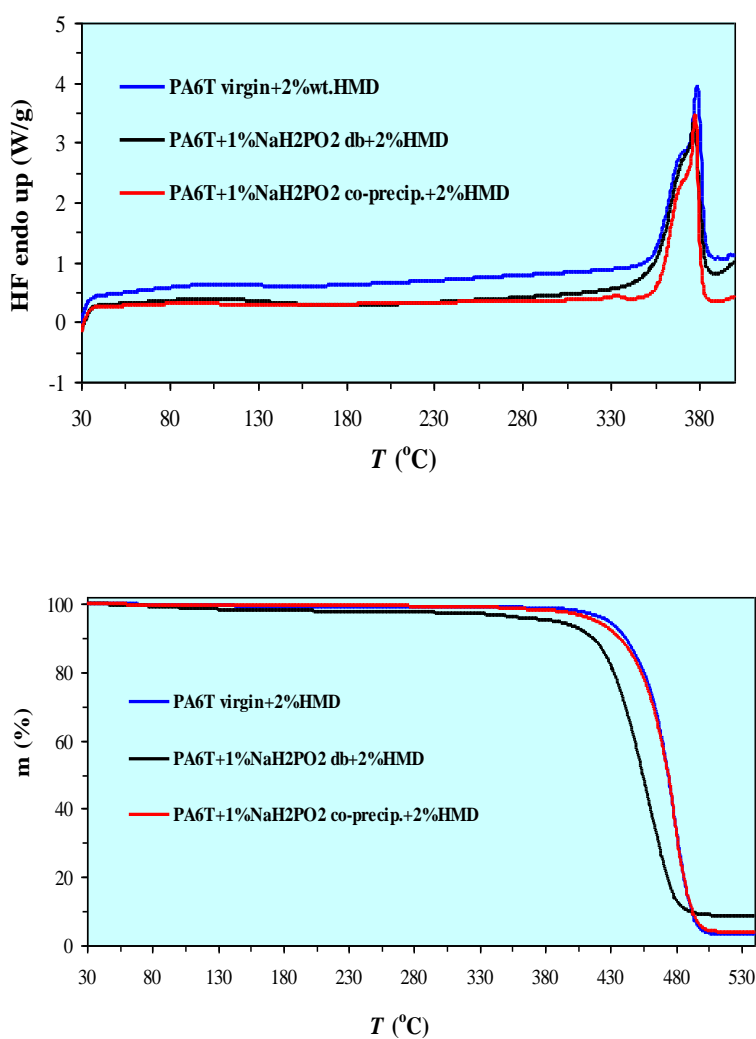
Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 7.3), οι θερμικές ιδιότητες των προϊόντων βρέθηκαν ελαφρώς αυξημένες. Τα προϊόντα ιξωδομετρήθηκαν και όπως φαίνεται το ιξώδες αυξήθηκε εμφανώς σε σχέση με προηγούμενα πειράματα. Το ιξώδες του πολυμερούς με το συγκαταβυθισμένο καταλύτη αυξήθηκε από 0.654 dL/g σε 0.700 dL/g, ποσοστό αύξησης που ανέρχεται στο 7%, ενώ το πολυμερές με ξηρή ανάμειξη ανήλθε από τα 0.547 dL/g σε 0.638 dL/g δηλαδή 16.6% παραπάνω και τέλος το παρθένο το οποίο είχε και τη μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση στο ιξώδες του με 22.5%.

Πίνακας 7.3 Συγκεντρωτικός πίνακας θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων

Ιδιότητες PA6T	6Tsalt+ 2%HMD	PA6T+1% NaH ₂ PO ₂ db +2%HMD	PA6T+1% NaH ₂ PO ₂ co-prec. +2%HMD
<i>T_m</i> (°C)	377.3	375.3	376.7
ΔH_m (J/g)	129.2	147.4	145.2
<i>T_a</i> (°C)	482.8	461.1	481.6
Residue (%wt.)	3.2	8.4	3.9
[η] (dL/g)	0.586	0.638	0.700
HMD loss (%wt.)	1.5	3.5	3.7

Η συμπεριφορά των θερμικών ιδιοτήτων είναι παρόμοια με την αρχική, με μία μικρή αύξηση στα σημεία τήξεως η οποία ίσως οφείλεται στην αύξηση του μοριακού βάρους

που προέκυψε λόγω συμμετοχής περισσότερης αμίνης στην αλυσίδα του πολυμερούς. Οι καμπύλες DSC επικαλύπτονται όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, ενώ η συμπεριφορά αποδόμησης στο TGA για τα πολυαμίδια με καταλύτη είναι και αυτή όμοια, οπότε και επιβεβαιώνεται ότι πιθανόν ο καταλύτης επιταχύνει και την αντίδραση αποδόμησης. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσθήκη της περίσσειας της διαμίνης επέφερε ικανοποιητική αντιστάθμιση της απώλειας, λόγω εξάτμισης, αποδίδοντας έτσι πολυαμίδια 6T καλύτερων ιδιοτήτων.



Εικόνα 7.6 (α) Φάσματα DSC (β) Καμπύλες TGA πειραμάτων με χρήση περίσσειας αμίνης.

7.3 ΑΠΣΚ σε κλειστό σύστημα

7.3.1 Εισαγωγή

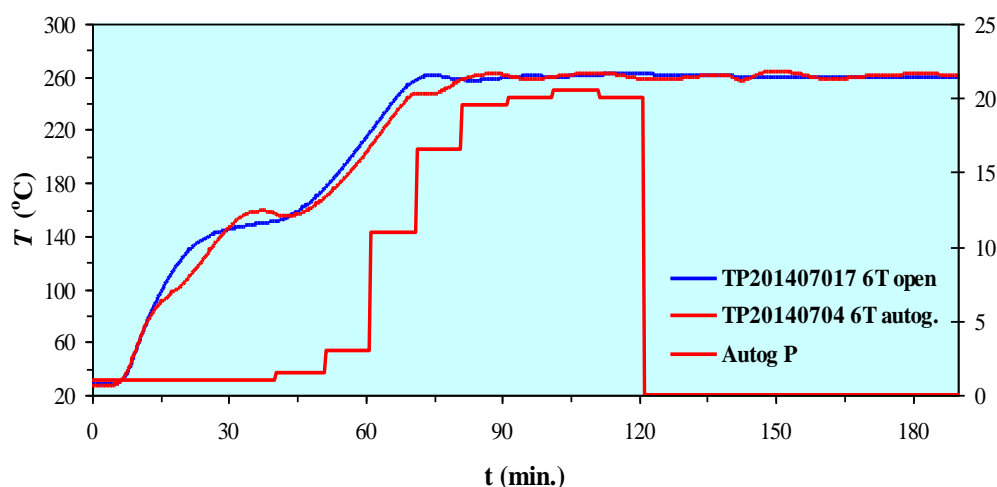
Στη συνέχεια αυτής της διπλωματικής εργασίας, δοκιμάστηκε η συμπεριφορά του κλειστού συστήματος κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, έτσι ώστε να λυθεί το πρόβλημα διαφυγής της διαμίνης, αφού συγκρατείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μέχρις ότου αντιδράσει. Οι ποσότητες του άλατος καθώς και το θερμοκρασιακό προφίλ που εφαρμόστηκε ήταν ακριβώς τα ίδια με το ανοικτό σύστημα. Η μόνη διαφορά έγκειται στον τρόπο χειρισμού της βαλβίδας εξόδου του αντιδραστήρα, η οποία παραμένει κλειστή από την αρχή του πειράματος, και μάλιστα με μία μικρή αρχική υπερπίεση αζώτου (2 bar), και μέχρι να παρέλθει 1 ώρα ισοθερμοκρασιακής παραμονής στους 260°C. Κατόπιν η βαλβίδα ανοίγει, ο αντιδραστήρας εκτονώνεται και για την υπολειπόμενη 1 ώρα του πειράματος το σύστημα λειτουργεί ως ανοικτό. Αμέσως γίνεται αντιληπτό ότι κατά τη διάρκεια του κλειστού συστήματος ο πολυμερισμός συνεχίζεται κανονικά παράγοντας νερό το οποίο δε μπορεί να διαφύγει, συνεπώς αυξάνεται η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το φαινόμενο αυτό καλείται ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης και έχει μελετηθεί διεξοδικά από το εργαστήριο μας.

7.3.2 Σύγκριση ΑΠΣΚ ανοικτού και κλειστού συστήματος

Το παρθένο άλας του 6T πολυμερίστηκε στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα διατηρώντας το σύστημα την πρώτη ώρα κλειστό και εν συνεχεία ανοικτό στο περιβάλλον, ώστε να γίνει μια πρώτη διερευνητική σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου προϊόντος και του προϊόντος όπως προέκυψε από το ανοικτό σύστημα καθ'όλη την διάρκεια των 2 ωρών. Και για τα δυο δείγματα το θερμοκρασιακό προφίλ ήταν : από τους 150° C μέχρι τους 260°C με 1°C/min και έπειτα διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στους 260° C για δυο ώρες, ενώ η ροή αζώτου ιδιαίτερα για την περίπτωση του ανοικτού συστήματος μηδενίστηκε, ώστε να περιοριστεί περαιτέρω η απώλεια διαμίνης.

Παρακάτω (Εικόνα 7.7) παρατίθεται το διάγραμμα θερμοκρασίας πίεσης και για τους δύο πολυμερισμούς. Όπως φαίνεται από το συγκεκριμένο διάγραμμα, η θερμοκρασία αυξάνεται ομαλά αλλά και διατηρείται σταθερή στους 260°C με μικρές διακυμάνσεις για την περίπτωση του ανοικτού συστήματος (μπλε γραμμή). Διάγραμμα πίεση δεν υπάρχει για το ανοικτό σύστημα, μιας και αυτή είναι πάντα σταθερή και ίση με την

ατμοσφαιρική. Αντίθετα, στην περίπτωση του κλειστού συστήματος (κόκκινη γραμμή), το θερμοκρασιακό προφίλ διαταράσσεται συνεχώς από τη διαρκή αλλαγή της θερμοδυναμικής ισορροπίας που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μιας και στην αέρια φάση υπάρχουν και εναλλάσσονται τόσο κάποια ποσότητα διαμίνης όσο και το νερό πολυσυμπύκνωσης που παράγεται. Η πίεση φτάνει στη μέγιστη τιμή των 22.5 bar, και οφείλεται πρωτίστως στην παρουσία του νερού της αντίδρασης, το οποίο στους 260°C είναι ήδη ατμός.



Εικόνα 7.7 Διάγραμμα θερμοκρασίας και πίεσης αντιδραστήρα, συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης.

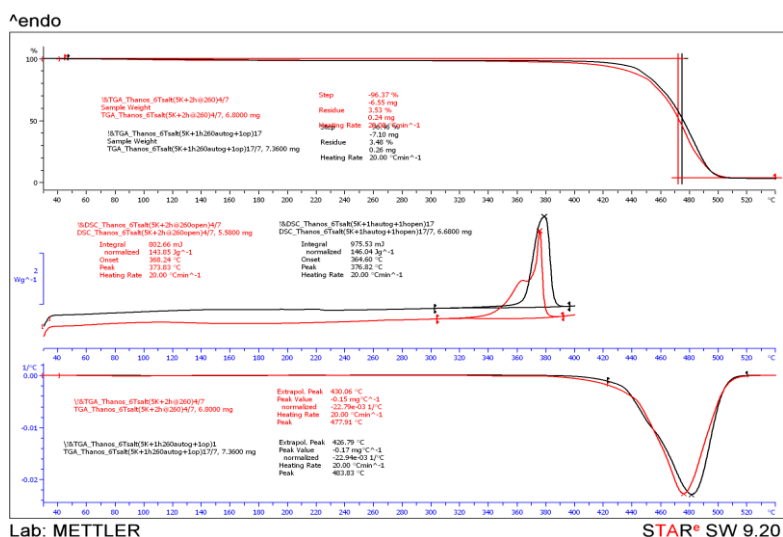
Η παρουσία και η αλληλεπίδραση του νερού με την αντιδρώσα μάζα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης ενδέχεται να συνοδεύεται, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και τη φύση του άλατος, από το φαινόμενο μετάβασης από την στερεή κατάσταση στην κατάσταση τήγματος (solid melt transition, SMT). Για να επιτευχθεί η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης σε πραγματικά στερεά κατάσταση, το παραγόμενο νερό είναι αναγκαίο να απαχθεί του χώρου που βρίσκεται το προϊόν, διότι λόγω της υγροσκοπικής φύσης της αντιδρώσας μάζας, μπορεί να προκαλέσει την ενυδάτωσή της, με αποτέλεσμα την πτώση του σημείου τήξεως. Με μία τέτοια συμπεριφορά δεν εξασφαλίζεται πλέον ότι η θερμοκρασία αντίδρασης είναι ρυθμισμένη σε περιοχή μακριά από την τήξη.

Στην περίπτωση του άλατος 6T, φάνηκε ότι στην περίπτωση του ανοικτού συστήματος δεν αντιμετωπίστηκε πρόβλημα διατήρησης της στερεάς κατάστασης, λόγω του ότι ο χρόνος απομάκρυνσης του νερού δεν επέτρεπε οιαδήποτε αλληλεπίδραση με το σύστημα. Έτσι, ο μακροσκοπικά το παραληφθέν υλικό παρουσίαζε παρόμοια εικόνα με το παρθένο αλάτι (Εικόνα 7.8). Αντίθετα, στην περίπτωση του κλειστού συστήματος, το νερό παραμένει εγκλωβισμένο στον αντιδραστήρα για περίπου 1.5 ώρα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται στο τελικό πολυμερές ένα είδος συσσωματώματος, το οποίο μαρτυρά την εμφάνιση του φαινομένου SMT.



Εικόνα 3.8 Αξιολόγηση διατήρησης στερεάς κατάστασης με βάση το αλάτι 6T.

Περνώντας στο θερμικό χαρακτηρισμό των παραληφθέντων πολυαμιδικών δειγμάτων 6T (Εικόνα 7.9), παρατηρείται μία βελτίωση της θερμικής σταθερότητας αλλά και εν γένει των θερμικών ιδιοτήτων στην περίπτωση του κλειστού συστήματος. Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με την τιτλοδότηση 60% χαμηλότερης ποσότητας αμίνης στην έξοδο του ανιδραστήρα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με την εφαρμογή του σταδίου κλειστού συστήματος, διέφυγε λιγότερη διαμίνη, έτσι υπήρχε περισσότερη διαθέσιμη προς αντίδραση, οπότε το μοριακό βάρος πρέπει να είναι υψηλότερο. Πράγματι, με βάση τις μετρήσεις ιξωδομετρίας διαλύματος, παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή οριακού αριθμού ιξώδους $[\eta]$ από 0.478 σε 0.851 dL/g, δηλαδή αύξηση σχεδόν 80%.



Εικόνα 7.9 Συγκριτικό θερμογράφημα TGA/DSC για τα προϊόντα 6T από ανοικτό και κλειστό σύστημα.

Οι συγκεντρωτικές τιμές των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για τη σύγκριση ανοιχτού κλειστού συστήματος συνοψίζονται παρακάτω στον Πίνακα 7.4. Για την ολοκλήρωση όμως του χαρακτηρισμού και την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, είναι απαραίτητη η ανάλυση της χημικής σύστασης των 2 πολυμερών, όπως αυτή θα προκύψει από τη φασματοσκοπία NMR.

Πίνακας 7.4 Συγκριτικές τιμές ανοιχτού κλειστού συστήματος

Σύστημα πολυμερισμού	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)	HMD _{loss} (%wt.)	[η] (dL/g)
Ανοικτό	373.8	143.8	477.9	1.2	0.473
Κλειστό	376.8	146.1	483.8	0.5	0.851

Έτσι λοιπόν στον Πίνακα 7.5 φαίνονται τα αποτελέσματα χημικής σύστασης των πολυαμιδίων από το ανοικτό και το κλειστό σύστημα. Τα αποτελέσματα κρίνονται θεαματικά και σε απόλυτη συμφωνία με τις προηγούμενες αναλύσεις, αφού το πολυμερές που προέκυψε από την αυτογενή διαδικασία, δεν είχε καθόλου ελεύθερο τερεθφαλικό οξύ, γεγονός που μαρτυρά τον πολύ υψηλό περιορισμό διαφυγής της αμίνης, με άμεσο αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση του μοριακού του βάρους από 4350 σε 7400g/mol. Μία επίσης πολύ σημαντική παρατήρηση από τον πίνακα είναι

ότι η αναλογία ακραίων ομάδων ([-NH₂]:[-COOH]) ανέβηκε στο 0.65 από 0.08 που ήταν στο ανοιχτό σύστημα. Αυτό όχι μόνο επιβεβαιώνει τη διατήρηση της διαμίνης στο σύστημα, αλλά δηλώνει περεταίρω ότι εφόσον υπάρχουν ακόμα διαθέσιμες ακραίες ομάδες, το μοριακό βάρος μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο με πιθανή αύξηση του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Με βάση λοιπόν τη διεξοδική ανάλυση των προϊόντων ΡΑ6Τ ανοικτού και κλειστού συστήματος, προκύπτει ότι η εφαρμογή αυτογενούς σταδίου στον απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης ελαχιστοποιεί την διαφυγή αμίνης, προσδίδοντας στο πολυαμίδιο βελτίωση ιδιοτήτων και αύξηση μοριακού βάρους. Δυστυχώς όμως, η αλληλεπίδραση του νερού κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού προκαλεί την εμφάνιση του φαινομένου SMT, οδηγώντας το προϊόν σε συσσωμάτωση και επίτηξη, κρίνοντας έτσι ακατάλληλη την εφαρμογή ΑΠΣΚ σε ακόμα μεγαλύτερη κλίμακα πχ βιομηχανική, λόγω τεχνικών προβλημάτων που θα δημιουργηθούν από την απότομη αύξηση του ιξώδους της αντιδρώσας μάζας.

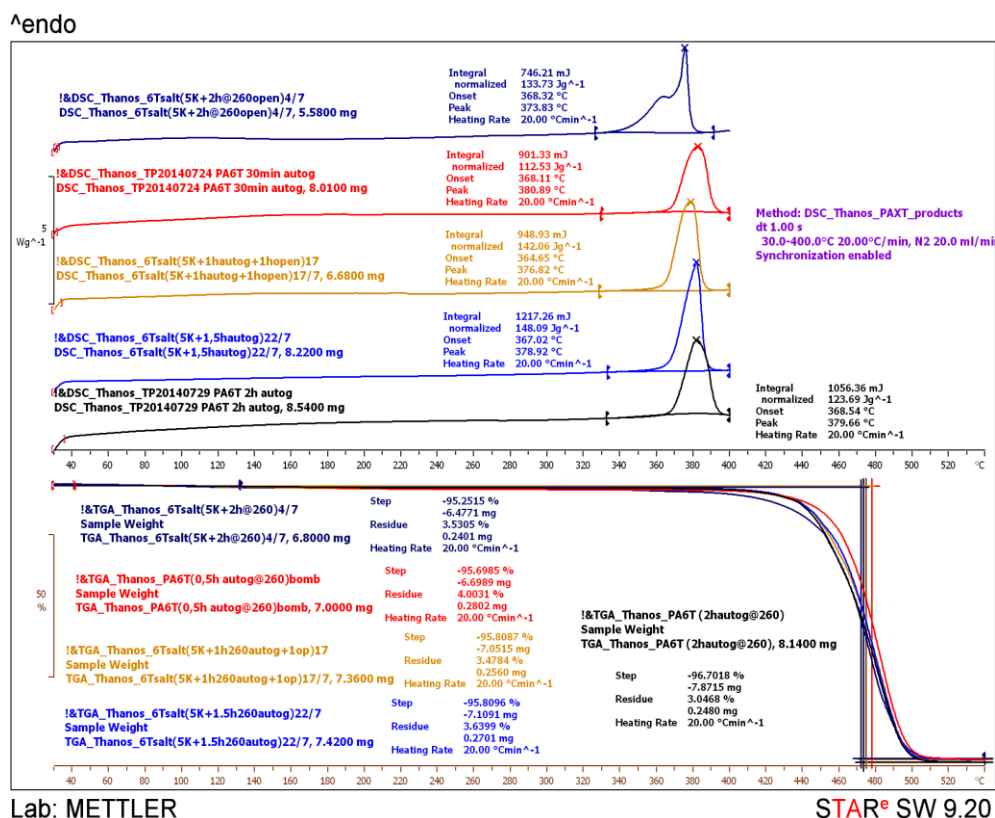
Πίνακας 7.5 Ανάλυση χημικής σύστασης μέσω NMR για τα πολυαμίδια ανοικτού και κλειστού συστήματος.

Σύστημα πολυμερισμού ΡΑ6Τ	Εξαμεθυλενο διαμίνη	Τερεφθαλικό οξύ		Ακραίες ομάδες				Μοριακό βάρος	
	Αλυσίδας	Αλυσίδας	Ελεύθερο		[-COOH]		[-NH ₂]		M _n *
	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)	meq/kg	%wt.	meq/kg	%wt.	meq/kg	g/mol
Ανοικτό	44,2	49,5	0,51	61	5,5	367	0,3	31	4350
Κλειστό	45,7	54,3	0	0	2,5	165	1,1	107	7400
*M _n = 2000000 / ([-NH ₂] + [-COOH] + [-TA])									

7.3.3 ΑΠΣΚ κλειστού συστήματος μεταβαλλόμενης διάρκειας.

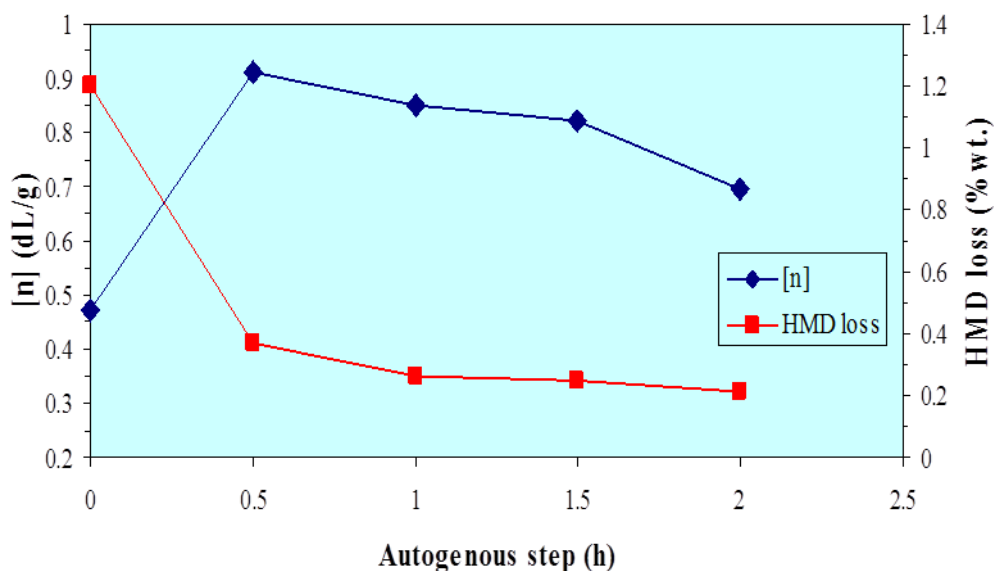
Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν παραπάνω και για να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά του κλειστού συστήματος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ΑΠΣΚ παρθένου άλατος στον αντιδραστήρα, μεταβάλλοντας κάθε φορά τη διάρκεια του κλειστού συστήματος. Έτσι πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 νέα πειράματα, διάρκειας κλειστού συστήματος 0.5 h, 1.5 h και 2h, διατηρώντας την ίδια ποσότητα άλατος (10 g) αλλά και το ίδιο θερμοκρασικό προφίλ. Τα 2 προηγούμενα πειράματα ανοικτού (0 h) και κλειστού (1 h) κρατούνται ως πειράματα αναφοράς, και με βάση αυτά θα ακολουθήσει η σύγκριση των διάφορων αναλύσεων.

Από τις καμπύλες της θερμικής ανάλυσης TGA/DSC των προς σύγκριση δειγμάτων PA6T (Εικόνα 7.10), προκύπτει ότι δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη τάση σε τιμές θερμικών ιδιοτήτων ή/και θερμικής σταθερότητας, εκτός βέβαια από την περίπτωση της αναφοράς του ανοικτού συστήματος, το οποίο εξ'αρχής παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά.



Εικόνα 7.10 Συγκριτικό θερμογράφημα TGA/DSC για τα προϊόντα PA6T από ΑΠΣΚ διαφορετικής διάρκειας κλειστού συστήματος.

Εν συνεχεία, έγινε σύγκριση των τιμών $[\eta]$ που προέκυψαν από την ιξωδομετρία διαλύματος καθώς και της τιτλοδοτούμενης ποσότητας αμίνης στην έξοδο του αντιδραστήρα. Εκεί παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ιξώδους των προϊόντων μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος που το σύστημα παραμένει κλειστό, ενώ τη μεγαλύτερη τιμή του φτάνει όταν το σύστημα είναι 0.5 ώρα κλειστό με $[\eta] = 0.911$ dL/g (Εικόνα 7.11). Από το ανοικτό σύστημα (0.478dl/g, 0 h) φαίνεται αρχικά μία απότομη αύξηση του ιξώδους, όμως η συνεχόμενη πτωτική τάση που ακολουθεί, μπορεί μόνο να αποδοθεί στην υδρόλυση που υπόκειται το προϊόν υπό αυτές τις συνθήκες ($T = 260^{\circ}\text{C}$ and $P = 20$ bar) κατακερματίζοντας έτσι τις μακροαλυσίδες του πολυμερούς και ελαττώνοντας την τιμή $[\eta]$. Το ίδιο συμβαίνει και με τις τιμές απώλειας διαμίνης ξεκινώντας από 1.7%wt. για το ανοικτό σύστημα και καταλήγοντας μόλις στο 0.2% wt. για 2 h κλειστό σύστημα. Σε όλες τις περιπτώσεις, πλην του ανοικτού συστήματος, το προϊόν επέδειξε το φαινόμενο SMT, επιβεβαιώνοντας ότι η αλληλεπίδραση του νερού είναι η κύρια υπεύθυνη για την παρουσία του φαινομένου αυτού. Οι τιμές των θερμικών ιδιοτήτων, των μετρήσεων ιξώδους διαλύματος, αλλά και της απώλειας διαμίνης φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.6.



Εικόνα 7.11 Σύγκριση τιμών οριακού αριθμού ιξώδους, $[\eta]$, και διαφυγής διαμίνης συναρτήσει της διάρκειας κλειστού συστήματος.

Πίνακας 6 Συγκεντρωτικές ιδιότητες πολυαμιδίων 6T όπως προέκυψαν από τα πειράματα μεταβαλλόμενου χρόνου κλειστού συστήματος.

Διάρκεια κλειστού σταδίου (min.)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)	[η] (dL/g)
0 (open)	373.8	133.7	477.9	0.473
30	380.9	112.5	484.3	0.911
60	376.8	142.1	483.8	0.851
90	378.9	148.1	483.5	0.820
120	379.7	123.7	482.2	0.697

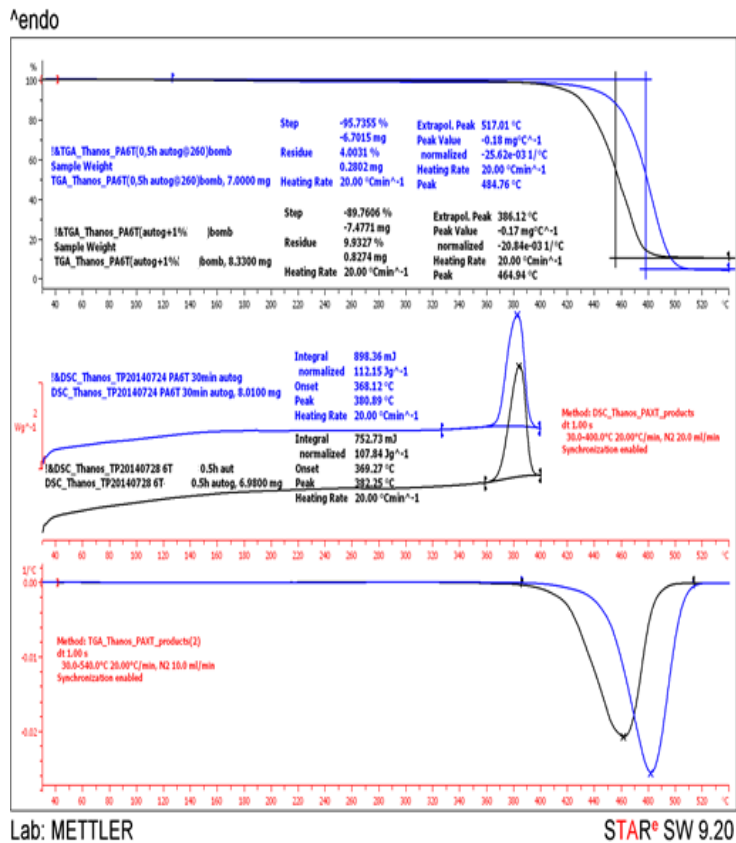
7.4 Καταλυτικός ΑΠΣΚ κλειστού συστήματος

Το τελευταίο πείραμα κλείνοντας την διπλωματική, ήταν μία σύγκριση μεταξύ του βέλτιστου προφίλ πολυμερισμού όσον αφορά την επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους, με ταυτόχρονη ενσωμάτωση καταλύτη. Έτσι πολυμερίστηκαν 2 παρτίδες άλατος, μία παρθένα, και μία αναμειγμένη με 1%wt. $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με ξηρή ανάμειξη. Η ξηρή ανάμειξη του καταλύτη με το παρθένο αλάτι πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα εξασφαλίζει την πραγματική αναλογία που ζυγίστηκε. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων έδειξε περαιτέρω αύξηση μοριακού βάρους από 7400 σε 10100 g/mol για την παρτίδα που περιείχε τον καταλύτη, και κατανάλωση ακόμα περισσότερων ακραίων ομάδων επιβεβαιώνοντας ακόμα μία φορά την καταλυτική δράση του $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, σύμφωνα με τις τιμές από τον Πίνακα 7.7.

Πίνακας 7.7 Ανάλυση πολυαμιδίων μέσω NMR, σύγκριση παρθένου και καταλυτικού ΑΠΣΚ

Παρτίδες ΡΑ6Τ	Εξαμεθυλενο διαμίνη	Τερεφθαλικό οξύ			Ακραίες ομάδες				Μοριακό βάρος
	Αλυσίδας	Αλυσίδας	Ελεύθερο		[-COOH]		[-NH ₂]		M _n *
	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)	meq/kg	%wt.	meq/kg	%wt.	meq/kg	g/mol
Παρθένο	45,7	54,3	0	0	2,5	165	1,1	107	7400
1%NaH₂PO₂	45,0	55,0	0.08	8	1,8	124	0,8	74	10100
*M _n = 2000000 / ([-NH ₂] + [-COOH] + [-TA])									

Από την άλλη πλευρά κοιτώντας τη θερμική συμπεριφορά των παραληφθέντων πολυαμιδίων (Εικόνα 7.12), δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά στις τιμές σημείων τήξεως και ενθαλπίας, όμως αν γίνει εστίαση στην περιοχή της αποδόμησης, το πολυαμίδιο που περιέχει καταλύτη είναι φανερό ότι αποδομείται πολύ ταχύτερα (20°C χαμηλότερη τιμή T_d), αφήνοντας ταυτόχρονα υπερδιπλάσιο υπόλειμμα (4 έναντι 9%). Αυτό αποδεικνύει ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης επιταχύνει και την αντίδραση αποδόμησης του πολυαμιδίου, μεταφέροντας τη σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Έτσι παράγονται ταχύτερα εξανθρακώματα, τα οποία παρεμποδίζουν τη συνέχιση της αποδόμησης, αφήνοντας έτσι μεγαλύτερο υπόλειμμα. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την υπόθεση που έγινε στη μικροκλίμακα για τη συμπεριφορά του καταλύτη και έτσι αποδεικνύεται ότι ο ρόλος του εκτός από καταλυτικός μπορεί να είναι και επιβραδυντής καύσης, καθιστώντας τη συγκεκριμένη ουσία πολυκειτουργικό πρόσθετο.



Εικόνα 7.12 Θερμική συμπεριφορά παρθένου και καταλυτικού ΡΑ6Τ.

Έτσι λοιπόν, συνοψίζοντας το κεφάλαιο αυτό, γίνεται αντιληπτό ότι το ημιαρωματικό άλας 6Τ δύναται να πολυμεριστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα, επιβεβαιώνοντας τα πειράματα μικροκλίμακας που προηγήθηκαν στο θερμοζυγό. Η εφαρμογή ανοικτού συστήματος πλεονεκτεί στο γεγονός ότι δεν επιφέρει την εμφάνιση του φαινομένου SMT, διατηρώντας έτσι την πραγματική στερεή κατάσταση του προϊόντος, μειονεκτεί όμως στην υψηλή απώλεια διαμίνης, αποτρέποντας την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών. Μία λύση βελτιστοποίησης για το ανοικτό σύστημα είναι η χρήση περίσσειας διαμίνης ή/και η χρήση κάποιου καταλύτη. Αντίθετα στην περίπτωση του κλειστού συστήματος, η απώλεια διαμίνης ελαχιστοποιείται, επιτρέποντας την επίτευξη πολύ υψηλών μοριακών βαρών, δυστυχώς όμως η εμφάνιση του φαινομένου SMT, οδηγεί σε το πολυαμίδιο σε επίτηξη και συσσωμάτωση, αποτρέποντας έτσι την εφαρμογή της τεχνικής αυτής σε αντιδραστήρες με αναμεικτήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

Ανακεφαλαίωση Και Συμπεράσματα

8.1 Ανακεφαλαίωση

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση του αλειφαρωματικού πολυαμιδίου 6T (εξαμεθυλενοτερεφθαλαμίδιο). Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε αρχικά την παραγωγή ημι-αρωματικού άλατος 6T υψηλής καθαρότητας και τον εν συνεχεία απευθείας πολυμερισμό του στη στερεά κατάσταση (ΑΠΣΚ). Μέσω του πειραματικού σχεδιασμού βελτιστοποιούνται διάφοροι παράμετροι πολυμερισμού με στόχο την επίτευξη υψηλότερου τελικού μοριακού βάρους, αξιολογείται η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης τεχνικής πολυμερισμού για την περίπτωση των αλειφαρωματικών πολυαμιδίων, ενώ παράλληλα γίνεται διερεύνηση της εμφάνισης του φαινομένου μετάβασης στη φάση του ψευδοτήγματος (SMT).

Πιο συγκεκριμένα, η παρασκευή του άλατος 6T πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής διαλύματος σε τρεις διαφορετικές παρτίδες. Αρχικά παρασκευάστηκε το παρθένο άλας 6T, αναμιγνύοντας ισομοριακές ποσότητες εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) και τερεφθαλικού οξέος (TA) σε θερμό υδατικό περιβάλλον, μέχρι την παραλαβή ενός κορεσμένου και διαυγούς υδατικού διαλύματος άλατος. Εν συνεχεία το εν λόγω διάλυμα ψύχεται μέχρι καταβυθίσεως του άλατος. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε η παραγωγή μιας δεύτερης παρτίδας άλατος 6T, στην οποία προστέθηκε ένυδρο υποφωσφορώδες νάτριο ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$), μία ουσία γνωστή για την καταλυτική της δράση στα πολυαμίδια. Η διαδικασία παρασκευής ήταν ίδια, εφαρμόστηκε όμως η τεχνική της συγκαταβύθισης του καταλύτη σε περιεκτικότητα 1% κ.β. Τέλος, παρασκευάστηκε και μια τρίτη παρτίδα άλατος με απλή ξηρή ανάμειξη του παρθένου άλατος με 1% κ.β. του προαναφερόμενου καταλύτη.

Εν συνεχεία, στα παρασκευασθέντα άλατα διενεργήθηκε απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης με χρήση της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Η τεχνική αυτή λειτουργεί στη μικρο-κλίμακα και επιτρέπει την έμμεση παρακολούθηση της πορείας του πολυμερισμού, μέσω της απώλειας βάρους κυρίως του νερού πολυσυμπύκνωσης, αλλά και άλλων πτητικών παραπροϊόντων, όπως της διαμίνης. Σκοπός σε αυτό το σημείο είναι να ελεγχθεί η δυνατότητα πολυμερισμού του άλατος 6T στη θερμοκρασία

των 260°C για 2 ώρες, χωρίς την εμφάνιση ψευδοτήγματος, αλλά και να μελετηθεί η συμπεριφορά των τριών διαφορετικών παρτίδων αλάτων.

Τέλος, δείγματα άλατος από την κάθε παρτίδα, πολυμερίστηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα, χρησιμοποιήθηκε δηλαδή ποσότητα άλατος 1000 φορές μεγαλύτερη, σε εργαστηριακό αντιδραστήρα αυτόκλειστο. Στο συγκεκριμένο πειραματικό μέρος, έγιναν τροποποιήσεις παραμέτρων, όπως ο χρόνος παραμονής στο αυτόκλειστο, η εξ' αρχής προσθήκη περίσσειας διαμίνης, η χρήση καταλύτη, η εφαρμογή σταδίου αυτογενούς πίεσης (κλειστό σύστημα), με σκοπό την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους του τελικού προϊόντος. Όλα τα ανακτηθέντα προϊόντα, χαρακτηρίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν πλήρως με αναλυτικές, θερμικές και φασματομετρικές μεθόδους, ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της εν λόγω διεργασίας πολυαμιδοποίησης.

Παρασκευή ημιαρωματικού άλατος 6T μέσω της τεχνικής διαλύματος. Ανάπτυξη διεργασίας παρασκευής σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Παρασκευή παρθένου άλατος 6T, αλλά και παρτίδας άλατος με συγκαταβύθιση 1% κ.β. καταλύτη $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Χαρακτηρισμός προϊόντων.

Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΑΠΣΚ ή DSSP) στη μικροκλίμακα με χρήση του θερμοζυγού και για τα τρία δείγματα προς την παραγωγή πολυαμιδίων PA6T. Σύγκριση και αξιολόγηση θερμογραφημάτων, προσδιορισμός συνθηκών πολυμερισμού. Χαρακτηρισμός των προϊόντων.

ΑΠΣΚ στον αντιδραστήρα - αυτόκλειστο (1000 φορές αύξηση κλίμακας) με εφαρμογή της τεχνολογίας ανοικτού συστήματος. Απόδειξη καταλυτικής δράσης. Χαρακτηρισμός προϊόντων και σύγκριση με μικροκλίμα.

Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης στον αντιδραστήρα σε ανοικτό σύστημα με προσθήκη περίσσειας διαμίνης (HMD). Χαρακτηρισμός προϊόντων. Επιβεβαίωση μηχανισμού διαφυγής διαμίνης. Χαρακτηρισμός προϊόντων

Σύγκριση ΑΠΣΚ ανοικτού και κλειστού συστήματος. Εμφάνιση φαινομένου SMT. Πολλαπλή λειτουργία του καταλύτη. Συνολική αξιολόγηση διεργασίας πολυμερισμού.

Εικόνα 8.4 Δενδροδιάγραμμα παρουσίασης σταδίων παρούσας διπλωματικής εργασίας.

8.2 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών και των αναλύσεων των παραχθέντων προϊόντων, οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα όπως αυτά αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

Άλατα πολυαμιδίου 6T

- Επιτυχής ανάπτυξη διεργασίας παρασκευής άλατος 6T μέσω της τεχνικής διαλύματος, εκμεταλλευόμενοι τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η διάταξη του περιστροφικού εξατμιστήρα (ομοιογενής θερμοκρασία αντίδρασης, ανάδευση μέσω περιστροφής, επί τόπου προσθήκη ή απομάκρυνση διαλύτη), ιδιαίτερα όταν η παραγόμενη ποσότητα άλατος είναι της τάξης του 1 mol (282.34 g).
- Επιτυχής σύνθεση παρθένων πολυαμιδικών αλάτων από εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) και τεραφθαλικό οξύ (TA). Η απόδοση της διεργασίας παρασκευής κυμάνθηκε μεταξύ 90-95%, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα της, ενώ τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων έδειξαν ισορροπημένη διασπορά των ακραίων ομάδων [-NH₂] και [-COOH] πολύ κοντά στις θεωρητικές τιμές, καθιστώντας έτσι τα συγκεκριμένα άλατα κατάλληλα για πολυμερισμό.
- Επιτυχής σύνθεση άλατος 6T συγκαταβυθισμένο με καταλύτη (NaH₂PO₂*H₂O) με απόδοση 97%. Η επιλογή του συγκεκριμένου καταλύτη έγινε βάσει της υψηλής διαλυτότητας του στο νερό, αλλά και της αυξημένης καταλυτικής του δράσης στα πολυαμίδια. Τα αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων και πάλι ήταν ικανοποιητικά πλησιάζουν τις θεωρητικές τιμές, αλλά και αυτές της αντίστοιχης καθαρής παρτίδας.
- Τα αποτελέσματα των αναλύσεων TGA και DSC αποδεικνύουν ότι και οι τρεις παρτίδες αλάτων που παρασκευάστηκαν έχουν παρόμοια θερμική συμπεριφορά, επομένως η ενσωμάτωση καταλύτη δεν επηρεάζει ούτε τις θερμικές ιδιότητες.

Πολυαμίδια 6T

- Τα παραχθέντα πολυαμιδικά άλατα πολυμερίστηκαν αρχικά στη μικροκλίμακα του θερμοζυγού (TGA), από όπου φάνηκε ότι ακόμα και σε θερμοκρασία 25°C κάτω του σημείου τήξης των, δύνανται να πολυμεριστούν πλήρως αλλά και να διατηρήσουν ταυτόχρονα την στερεά κατάσταση.
- Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε τελική απώλεια μάζας μεγαλύτερη της θεωρητικής, γεγονός που υποδεικνύει ότι πέραν του σχηματιζόμενου νερού, υπήρξε και διαφυγή της πτητικής διαμίνης. Αυτό επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση ακραίων ομάδων μέσω NMR, όπου βρέθηκε μεγάλη περίσσεια καρβοξυλομάδων και σχεδόν μηδενικές αμινομάδες.
- Η σύγκριση των θερμογραφημάτων πολυμερισμού των τριών παρτίδων άλατος 6T, φανερώνει μια επιτάχυνση του πολυμερισμού για τα άλατα που περιέχουν καταλύτη, επιβεβαιώνοντας αφενός την καταλυτική δράση του $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, αλλά αφετέρου αποδεικνύοντας την επιτυχή ενσωμάτωση του καταλύτη στο αλάτι κατά την διαδικασία παρασκευής του. Επιπλέον, φαίνεται ότι η παρατηρούμενη επιτάχυνση δεν επιφέρει αλλαγή στο μηχανισμό της αντίδρασης, απλώς την εκκίνηση της αντίδρασης από χαμηλότερες θερμοκρασίες, περιορίζοντας έτσι τη διαφυγή της πτητικής διαμίνης.
- Οι πολυμερισμοί που ακολούθησαν στον αντιδραστήρα, ακολουθώντας την προσέγγιση του ανοικτού συστήματος, είχαν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους διαλύματος και συνεπώς την αύξηση του μέσου αριθμού μοριακού βάρους για τα πολυμερή που περιέχουν καταλύτη, με τιμές :
 - PA6T παρθένο, $[\eta] = 0,478$ dL/g και $M_n = 4350$ g/mol
 - PA6T+1%NaH₂PO₂ ξηρής ανάμιξης $[\eta] = 0,547$ dL/g και $M_n = 5200$ g/mol
 - PA6T+1%NaH₂PO₂ συγκαταβύθισης $[\eta] = 0,654$ dL/g και $M_n = 5400$ g/mol
- Η εξ' αρχής προσθήκη περίσσειας διαμίνης (2% κ.β.) σε πειράματα ανοικτού συστήματος φαίνεται πως συμβάλλει ακόμη περισσότερο στην αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, αφού αποκαθιστά και ισοσταθμίζει την

απώλεια διαμίνης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι τιμές που καταγράφηκαν είχαν ως εξής:

- PA6T παρθένο $[\eta]$, = 0,586 dL/g
- PA6T+1%NaH₂PO₂ ξηρής ανάμιξης, $[\eta]$ = 0,638 dL/g
- PA6T+1%NaH₂PO₂ συγκαταβύθισης, $[\eta]$: 0,700 dL/g

- Η διαφυγή της διαμίνης περιορίστηκε ακόμα περισσότερο κατά την προσθήκη ενός σταδίου αυτογενούς πίεσης (autogenous step, κλειστό σύστημα) διάρκειας 1h στους 260°C. Τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά με τιμές ιξώδους διαλύματος 0,478 dL/g και $M_n=4350$ g/mol και 0,851dL/g με $M_n= 7400$ g/mol για το ανοικτό και το κλειστό σύστημα αντίστοιχα. Παρόλο το θετικό αποτέλεσμα στο μοριακό βάρος, παρατηρήθηκε το φαινόμενο SMT στο παραγόμενο πολυμερές. Αυτό προήλθε από την αδυναμία διαφυγής του παραγόμενου νερού από το σύστημα, η οποία προκάλεσε την ενυδάτωση της αντιδρώσας μάζας, οδηγώντας στην μείωση του σημείου τήξεως και τελικά στην καθολική μετάβαση στην κατάσταση τήγματος.
- Μία περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς του κλειστού συστήματος πραγματοποιήθηκε με πειράματα που έλαβαν χώρα στο παρθένο αλάτι, με εναλλαγή χρόνων παραμονής στο αυτογενές στάδιο. Ως αποτέλεσμα παρατηρήθηκε η μείωση του ιξώδους διαλύματος όσο αυξάνονταν ο χρόνος παραμονής στο κλειστό σύστημα, γεγονός που μαρτυρά την εμφάνιση της αντίστροφης αντίδρασης παρουσία του νερού, δηλαδή της υδρόλυσης του πολυμερούς.
- Τελικό συγκριτικό πείραμα που διεξήχθη ανάμεσα στο παρθένο και το αλάτι συγκαταβυθισμένο με καταλύτη στον αντιδραστήρα, έδειξε θεαματικά αποτελέσματα με αύξηση ιξώδους κατά 48% και $M_n = 10100$ g/mol. Όμως και πάλι η μετάβαση σε κατάσταση ψευδοτήγματος ήταν αναπόφευκτη. Παρόλα αυτά, εντυπωσιακή ήταν και η διαφορά στη θερμική σταθερότητα (μέσω TGA) των δύο υλικών, με το καταλυτικό προϊόν να παρουσιάζει ταχύτερη αποδόμηση μετά τους 400°C (ενδεικτικά 20°C χαμηλότερο T_d) αλλά και αρκετά υψηλότερο υπόλειμμα, γεγονός που ερμηνεύεται με το ότι ο καταλύτης καταλύει και την

αποδόμηση του πολυαμιδίου, προσδίδοντας του έτσι και μία δεύτερη λειτουργία, αυτή της καθυστέρησης ανάπτυξης φλόγας (flame retardant).

- Τα προϊόντα από όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα σε ανοιχτό σύστημα διατήρησαν τη στερεά κατάσταση, αποδεικνύοντας ότι το 6T κρίνεται κατάλληλο για την επίτευξη πολυμερισμού πραγματικής στερεάς κατάστασης. Επιπλέον, ο καταλύτης και η προσθήκη περίσσειας διαμίνης στο ανοικτό σύστημα διενήργησαν θετικά στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, επομένως η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να κριθεί κατάλληλη προς χρήση σε βιομηχανική κλίμακα, με μόνη απαίτηση τη χρήση μηχανικής ανάδευσης.
- Αντίθετα, σε εκείνα τα πειράματα που έστω και για μικρό χρονικό διάστημα εφαρμόστηκε κλειστό σύστημα, έτυχαν όλα του φαινομένου SMT. Προφανώς λοιπόν, πρόκειται για ένα αναπόφευκτο φαινόμενο που προκαλείται όταν το παραγόμενο νερό της πολυσυμπύκνωσης δεν βρίσκει διαφυγή. Έτσι το παραγόμενο προϊόν έχει τη μορφή συσσωματώματος, γεγονός που κρίνει τελικά τη διεργασία ακατάλληλη από τεχνολογικής άποψης.

8.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Διεξαγωγή πειραμάτων σταθερής υπερπίεσης (π.χ. 5 bar), η οποία αφενός θα προστατεύει το σύστημα από τη διαφυγή της πτητικής αμίνης, αφετέρου μόλις η πίεση ξεπεράσει την επιβαλλόμενη τιμή, το σύστημα θα εκτονώνεται, αποβάλλοντας το παραγόμενο νερό, πιθανώς εμποδίζοντας έτσι το φαινόμενο SMT.
- Εφαρμογή όλων των βελτιστοποιημένων πειραμάτων πολυμερισμού για μίγμα δύο ημιαρωματικών αλάτων, π.χ. 4T και 6T σε αναλογία 50:50, προς την παραγωγή συμπολυμερούς.