



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΣΥΝΕΡΓΕΙΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ Χ. ΜΠΟΥΣΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2011

«Η έγκριση διδακτορικής διατριβής υπό της Ανώτατης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλοί αποδοχήν των γνώμων του συγγραφέως.»

(Ν. 5343/1932, Άρθρ. 202)

Στους γονείς μου....

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|----------------------------|------|
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ | i |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | vii |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | ix |
| ABSTRACT | xiii |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

| | |
|--|----|
| 1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια | 1 |
| 1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων | 4 |
| 1.2.1. Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων | 5 |
| 1.2.2. Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων | 8 |
| 1.3. Σύνθεση πολυαμιδίων | 10 |
| 1.3.1. Μηχανισμός χημικών αντιδράσεων πολυαμιδοποίησης | 10 |
| 1.3.2. Κινητική γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού | 13 |
| 1.4. Εφαρμογές πολυαμιδίων | 16 |
| 1.5. Βιβλιογραφικές αναφορές | 23 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

| | |
|---|----|
| 2.1. Πολυμερισμός διαλύματος-τήγματος | 27 |
| 2.1.1. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος ... | 27 |
| 2.1.2. Περιορισμοί του πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος | 29 |
| 2.2. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) | 31 |
| 2.2.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 31 |
| 2.2.2. Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης | 31 |
| 2.2.2.1. Εισαγωγή στον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 31 |
| 2.2.2.2. Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 33 |
| 2.2.2.3. Παράμετροι ρυθμού αντίδρασης κατά τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 36 |
| 2.2.3. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης | 38 |
| 2.2.3.1. Εισαγωγή στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 38 |
| 2.2.3.2. Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 40 |
| 2.2.3.3. Παράμετροι ρυθμού αντίδρασης κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.3.4. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 52 |
| 2.2.3.5. Κινητική μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 55 |
| 2.3. Πολυμερισμός τήγματος άνυδρων συνθηκών | 60 |
| 2.3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών | 60 |
| 2.3.2. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών | 62 |
| 2.4. Βιβλιογραφικές αναφορές | 68 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ ΥΨΗΛΟΥ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

| | |
|---|-----------|
| 3.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 77 |
| 3.2. Επίδραση δομής στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 78 |
| 3.3. Εφαρμογές πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 85 |
| 3.4. «Πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου .. | 88 |
| 3.4.1. Εισαγωγή στην «πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 88 |
| 3.4.2. Πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου βιολογικής πρώτης ύλης | 88 |
| 3.4.3. Βιοτεχνολογική σύνθεση α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου..... | 91 |
| 3.5. Βιβλιογραφικές αναφορές | 95 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-ΑΡΓΙΛΩΝ

| | |
|--|------------|
| 4.1. Εισαγωγή στην νανοτεχνολογία | 97 |
| 4.2. Εισαγωγή στα νανοσύνθετα πολυμερών-αργίλων | 99 |
| 4.3. Δομή, ιδιότητες και οργανική τροποποίηση αργίλων | 105 |
| 4.4. Δομή και χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων | 108 |
| 4.4.1. Δομή νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων | 108 |
| 4.4.2. Χαρακτηρισμός δομής νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων | 110 |
| 4.5. Ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων | 112 |
| 4.6. Τεχνικές σύνθεσης νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων | 116 |
| 4.6.1. Σύνθεση αργίλου με τεχνολογία κολλοειδούς πήγματος (sol-gel) | 116 |
| 4.6.2. Εμφωλιασμός πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα | 117 |
| 4.6.3. Εμφωλιασμός τήγματος | 118 |
| 4.6.3.1. Εισαγωγή στον εμφωλιασμό τήγματος | 118 |
| 4.6.3.2. Εμφωλιασμός τήγματος σε νανοσύνθετα πολυαμιδικής βάσεως | 120 |
| 4.6.4. Επί τόπου πολυμερισμός | 124 |
| 4.6.4.1. Εισαγωγή στον επί τόπου πολυμερισμό | 124 |
| 4.6.4.2. Επί τόπου πολυμερισμός σε νανοσύνθετα πολυαμιδίων μονομερούς αμινοξέος | 126 |
| 4.6.4.3. Επί τόπου πολυμερισμός σε νανοσύνθετα πολυαμιδίων μονομερούς διαμίνης και διοξέος | 129 |
| 4.7. Βιβλιογραφικές αναφορές | 132 |

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ

| | |
|--|------------|
| 5.1. Διατάξεις πολυμερισμού πολυαμιδικών δομών | 139 |
| 5.1.1. Περιγραφή πειραματικών διατάξεων | 139 |
| 5.1.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας | 142 |
| 5.2. Διάταξη μεταπολυμερισμού πολυαμιδικών δομών | 145 |
| 5.2.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης | 145 |
| 5.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας | 149 |
| 5.3. Διάταξη ανάμιξης-μορφοποίησης πολυαμιδικών δομών | 150 |
| 5.3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης | 150 |
| 5.3.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας | 152 |
| 5.4. Βιβλιογραφικές αναφορές | 154 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

| | |
|--|------------|
| 6.1. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος | 157 |
| 6.1.1. Εισαγωγή | 157 |
| 6.1.2. Πρώτες ύλες | 159 |
| 6.1.3. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου | 160 |
| 6.1.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου | 162 |
| 6.1.4.1. Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) | 162 |
| 6.1.4.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) | 164 |
| 6.1.4.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD) | 166 |
| 6.1.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) | 167 |
| 6.1.4.5. Ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου | 168 |
| 6.1.5. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού πολυαμιδικής μήτρας νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου | 173 |
| 6.1.6. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού νανοδομής νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου | 179 |
| 6.2. Διερεύνηση αδυναμίας αποφολίδωσης ορυκτών αργίλων σε μήτρες PA n.6 | 184 |
| 6.2.1. Εισαγωγή | 184 |
| 6.2.2. Πρώτες ύλες και παρασκευή αλάτων PA n.6 | 186 |
| 6.2.3. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου | 187 |
| 6.2.4. Θερμική επεξεργασία αργίλων | 188 |
| 6.2.5. Επεξεργασία αργίλων με υδατικά διαλύματα διαμινών | 188 |
| 6.2.6. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου και επεξεργασμένων αργίλων | 189 |
| 6.2.7. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμών πολυαμιδικής μήτρας νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου | 189 |
| 6.2.8. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού νανοδομής νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου | 193 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.3. | Μηχανισμός αλληλεπίδρασης PA n.6 και οργανικά τροποποιημένου αργίλου | 201 |
| 6.4. | Ανακεφαλαίωση | 204 |
| 6.5. | Βιβλιογραφικές αναφορές | 207 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ PA 6.6-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ

| | | |
|----------|--|-----|
| 7.1. | Εισαγωγή | 213 |
| 7.2. | Προετοιμασία προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου | 217 |
| 7.3. | Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου | 219 |
| 7.4. | Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 221 |
| 7.4.1. | Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων | 221 |
| 7.4.2. | Ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου | 226 |
| 7.4.3. | Προσδιορισμός χρωματικών μεταβολών με χρωματομετρία | 228 |
| 7.4.4. | Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) | 230 |
| 7.4.5. | Περίθλαση ακτίνων X (XRD) | 232 |
| 7.4.6. | Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) | 233 |
| 7.5. | Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου | 233 |
| 7.6. | Αποτελέσματα και συζήτηση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου | 237 |
| 7.6.1. | Επίδραση του συντελεστή μεταφοράς μάζας στον ρυθμό μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 237 |
| 7.6.2. | Ανάλυση μοριακού βάρους προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 238 |
| 7.6.2.1. | Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης | 245 |
| 7.6.2.2. | Θερμική αποικοδόμηση PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ | 246 |
| 7.6.2.3. | Θερμική σταθερότητα νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου κατά τον ΠΣΚ | 249 |
| 7.6.2.4. | Κατανομή μοριακών βαρών κατά τον ΠΣΚ | 251 |
| 7.6.2.5. | Επίδραση της αργίλου στην εξέλιξη του μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ ... | 251 |
| 7.6.3. | Ανάλυση μορφολογικών χαρακτηριστικών προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 252 |
| 7.6.3.1. | Θερμικές μεταπτώσεις και δευτερογενής κρυστάλλωση κατά τον ΠΣΚ | 252 |
| 7.6.3.2. | Κρυσταλλικότητα και δομή κρυσταλλικής φάσης κατά τον ΠΣΚ | 258 |
| 7.6.3.3. | Ρυθμός κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ | 262 |
| 7.6.4. | Κινητική μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης: επίδραση της αργίλου | 264 |
| 7.6.5. | Μηχανισμός κατάλυσης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης από την παρουσία της αργίλου | 271 |
| 7.7. | Ανακεφαλαίωση | 274 |
| 7.8. | Βιβλιογραφικές αναφορές | 278 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ PA 6.6-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ: ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ

| | | |
|-------------|---|------------|
| 8.1. | Εισαγωγή | 283 |
| 8.2. | Προετοιμασία προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη | 286 |
| 8.3. | Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη | 289 |
| 8.4. | Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη | 291 |
| 8.4.1. | Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων | 291 |
| 8.4.2. | Ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου | 291 |
| 8.4.3. | Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) | 291 |
| 8.4.4. | Περίθλαση ακτίνων X (XRD) | 292 |
| 8.5. | Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη | 293 |
| 8.6. | Αποτελέσματα και συζήτηση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη | 295 |
| 8.6.1. | Ανάλυση μοριακού βάρους προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη | 295 |
| 8.6.2. | Ανάλυση θερμικών χαρακτηριστικών προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη | 301 |
| 8.6.2.1. | Θερμικές μεταπτώσεις και δευτερογενής κρυστάλλωση κατά τον ΠΣΚ | 301 |
| 8.6.2.2. | Κρυσταλλικότητα κατά τον ΠΣΚ | 305 |
| 8.6.3. | Κινητική μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης: επίδραση καταλύτη και συστήματος καταλύτη-αργίλου | 307 |
| 8.6.4. | Μηχανισμός ανταγωνιστικής αλληλεπίδρασης καταλύτη-αργίλου κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του νανοσυνθέτου PA 6.6 | 313 |
| 8.7. | Ανακεφαλαίωση | 316 |
| 8.8. | Βιβλιογραφικές αναφορές | 319 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΒΙΟΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ ΥΨΗΛΟΥ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

| | | |
|-------------|--|------------|
| 9.1. | Εισαγωγή | 323 |
| 9.2. | Παρασκευή πολυαμιδικών αλάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 327 |
| 9.2.1. | Πορεία παρασκευής πολυαμιδικών αλάτων | 327 |
| 9.2.2. | Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαμιδικών αλάτων | 331 |
| 9.2.2.1. | Προσδιορισμός pH πρότυπου υδατικού διαλύματος | 332 |
| 9.2.2.2. | Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων | 333 |
| 9.2.2.3. | Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) | 333 |
| 9.2.2.4. | Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) | 334 |
| 9.2.2.5. | Περίθλαση ακτίνων X (XRD) | 335 |
| 9.2.2.6. | Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) | 335 |
| 9.2.3. | Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού πολυαμιδικών αλάτων | 336 |

| | |
|---|------------|
| 9.3. Παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 342 |
| 9.3.1. Πολυμερισμός τήγματος άνδρων συνθηκών | 342 |
| 9.3.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης | 344 |
| 9.3.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαμιδίων | 344 |
| 9.3.3.1. Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) | 345 |
| 9.3.3.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD) | 345 |
| 9.3.3.3. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων | 346 |
| 9.3.3.4. Προσδιορισμός ιζώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου | 346 |
| 9.3.3.5. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) | 347 |
| 9.3.3.6. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) | 347 |
| 9.3.3.7. Μέτρηση απορρόφησης υγρασίας | 347 |
| 9.3.4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου | 348 |
| 9.3.4.1. Πολυμερισμός τήγματος άνδρων συνθηκών | 348 |
| 9.3.4.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης | 356 |
| 9.4. Ανακεφαλαίωση | 358 |
| 9.5. Βιβλιογραφικές αναφορές | 362 |

| | |
|---|------------|
| <u>ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u> | 367 |
|---|------------|

| | |
|--|------------|
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΑΚΡΟΝΥΜΙΩΝ | 375 |
|--|------------|

| | |
|---|------------|
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ | 377 |
|---|------------|

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγγραφή αυτού του προλόγου σηματοδοτεί την ολοκλήρωση ενός μεγάλου και ιδιαίτερα σημαντικού κεφαλαίου της ζωής μου, από το οποίο αποχωρώ πλουσιότερη –λίγο ή πολύ– σε γνώση, αλλά κυρίως γεμάτη πολύτιμες εμπειρίες για την μετέπειτα επαγγελματική και προσωπική ζωή μου.

Η ανά χείρας διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κωνσταντίνου Δ. Παπασπυρίδη. Η μελέτη είχε ως στόχο την τροποποίηση και αριστοποίηση πολυαμιδικών δομών αξιοποιώντας την νανοτεχνολογία ή παρεμβαίνοντας στην δομική μονάδα, με ταυτόχρονη εφαρμογή τεχνικών πολυμερισμού ευεργετικών για την ποιότητα του πολυμερούς και την μείωση του λειτουργικού κόστους, όπως είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.

Η περάτωση, όμως, της διδακτορικής μου διατριβής θα ήταν ανέφικτη χωρίς την συμβολή ορισμένων προσώπων, τα οποία νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω. Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τον Καθηγητή μου Κ. Παπασπυρίδη για την ανάθεση της μελέτης, την επισταμένη και ουσιαστική καθοδήγηση, την επιστημονική και πνευματική εκπαίδευση που μου παρείχε, λειτουργώντας πάνω απ' όλα ως δάσκαλος, και τέλος για την συμπαράσταση που μου επέδειξε στις όποιες δυσκολίες ανέκυψαν. Επιπροσθέτως, νιώθω την ανάγκη να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες στην συμβουλευτική μου επιτροπή, την Επίκουρη Καθηγήτρια Πετρούλα Ταραντίλη για το ειλικρινές και ανιδιοτελές ενδιαφέρον προς κάθε μου προσπάθεια και την συνολικότερη υποστήριξη, αλλά και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Φώτη Ρήγα για το συστηματικό ενδιαφέρον που μου εξέφραζε σε κάθε φάση της ερευνητικής μου δραστηριότητας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Αθανάσιο Τσολομούτη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Γλυκερία Κακάλη για την ουσιαστική τους βοήθεια σε επιστημονικά θέματα του πεδίου της γνώσης τους, που κατά καιρούς με απασχόλησαν.

Ιδιαίτερη μνεία οφείλω στην συνεισφορά της Λέκτορος Σταματίνας Βουγιούκα, που στάθηκε αγόγγυστα και ανιδιοτελώς δίπλα μου καθ' όλη την διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής, μεταλαμπαδεύοντάς μου τον ευέλικτο τρόπο επιστημονικής σκέψης της, αλλά κυρίως στηρίζοντάς με ηθικά σε κάθε δυσκολία, γεγονός που μου δίνει την χαρά να την θεωρώ φίλη. Επίσης, αναπόσπαστο μέρος της μαθητείας μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών είναι η γνωριμία με εξαιρετους συναδέλφους, χαρισματικούς επιστήμονες και υπέροχους ανθρώπους, τους Δρ. Παντελή Κοίλιαρη, Δρ. Νίκο Χατζηγηρηγορίου, Δρ. Δημήτρη Κορρέ, Υ.Δ. Σώζοντα Βασιλάκο, Δρ. Σοφία Μάη, Δρ. Έλλη Μπαραμπούτη, Υ.Δ. Θάνο Πορφύρη και Υ.Δ. Αιμίλιο Σταματόγλου, η παρουσία των οποίων κατέστησε την εμπειρία μου αυτή αξέχαστη.

Κλείνοντας, αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, στους γονείς μου Χαράλαμπο και Παρέση, στα αδέρφια μου Μιχάλη, Σουζάνα, Παντελή και Νικόλα, αλλά και στον Χρήστο, για την παροχή κάθε μορφής στήριξης, απαραίτητης για την ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής, εξασφαλίζοντάς μου με κάθε δυνατό τρόπο –υπό αντίξοες συχνά συνθήκες– μία ατμόσφαιρα ηρεμίας και συμπαράστασης. Σας ευχαριστώ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα γραμμικά πολυαμίδια (PA), ευρέως γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον[®], κατέχουν ιδιαίτερα σημαντική θέση ανάμεσα στα μηχανολογικά θερμοπλαστικά πολυμερή, λόγω της ποικιλομορφίας και της ικανοποιητικής σχέσης κόστους-απόδοσης που τα χαρακτηρίζει. Αντιστοιχούν σε 4 % της συνολικής ζήτησης πολυμερών, εκ της οποίας το 90 % συγκεντρώνουν το PA 6.6 και PA 6. Οι κυρίαρχες εφαρμογές στις οποίες ανταποκρίνονται τα πολυαμίδια είναι οι ίνες, οι μηχανολογικές ρητίνες, τα φύλλα, οι επιστρώσεις κ.α., με την σχετική αγορά να επιδεικνύει μία σταθερή ανάπτυξη από τα μέσα της δεκαετίας του 1980.

Ωστόσο, οι τρέχουσες συνθήκες της αγοράς θέτουν νέα δεδομένα στην βιομηχανία των πολυαμιδίων, με κυρίαρχη την ανάγκη της τελευταίας να στραφεί σε πιο εξειδικευμένες αγορές και να καλύψει εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, το «κλειδί» είναι αφενός η ανανέωση και αναβάθμιση των υλικών αυτών, και αφετέρου η αριστοποίηση των ιδιοτήτων τους στο χαμηλότερο δυνατό κόστος. Στην κατεύθυνση της ανανέωσης των πολυαμιδίων, καθώς η σχετική αγορά αντιμετωπίζει την ανάγκη της επέκτασης σε εφαρμογές που παραδοσιακά αδυνατούσε να αντεπεξέλθει για να αντιμετωπίσει τον ανταγωνισμό από άλλες πολυμερικές ρητίνες, η πρόκληση της δημιουργίας και εμπορευματοποίησης νέων πολυαμιδικών δομών, οι οποίες δύνανται να ανταποκριθούν σε διαφορετικές ή περισσότερο απαιτητικές εφαρμογές παρουσιάζεται ιδιαίτερα ελκυστική. Οι διαθέσιμες λύσεις θα μπορούσαν να συνοψιστούν σε δύο προσεγγίσεις, είτε τροποποιώντας και αναβαθμίζοντας τις ιδιότητες των υλικών αυτών με την ενσωμάτωση προσθέτων, ή εν γένει με παρέμβαση στην δομική μονάδα. Επιπροσθέτως, και οι δύο προσεγγίσεις είναι θεμιτό να πλαισιωθούν από βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής, όπως μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εφαρμογή του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), λόγω της ανάγκης για ρητίνες υψηλότερου μοριακού βάρους, ή του πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, στοχεύοντας στην αποφυγή της χρήσης του νερού με συνεπαγόμενο περιορισμό κόστους και φυσικών πόρων. Επίσης, οι εν λόγω τεχνικές είναι ευεργετικές ως προς την ποιότητα του πολυμερούς, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο θερμικής αποικοδόμησης.

Αναφορικά με την ενσωμάτωση προσθέτων, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής η μελέτη επικεντρώνεται στην ενίσχυση ενός εκ των σημαντικότερων εμπορικών πολυαμιδίων, του PA 6.6, με αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας, και ειδικότερα μέσω της δημιουργίας νανოსυνθέτων PA 6.6-ορυκτών αργίλων. Για αυτόν τον σκοπό, αρχικά προσεγγίζεται η δυνατότητα παρασκευής των εν λόγω δομών με εφαρμογή της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού, στην προσπάθεια να προταθεί μία μέθοδος παρασκευής συμβατή με την εμπορικά εφαρμοζόμενη διεργασία πολυμερισμού του PA 6.6, την τεχνική διαλύματος-τήγματος. Ταυτόχρονα, διερευνάται το σχετικό κενό της διαθέσιμης βιβλιογραφίας περί της επίτευξης πλήρως αποφολιδωμένων νανოსύνθετων δομών με την εν λόγω μέθοδο, από όπου προκύπτει ένας εγγενής μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των συνυπαρχόντων συστατικών, ελέγχοντας την δυνατότητα για επιτυχή διασπορά της αργίλου με εφαρμογή της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού σε μήτρες πολυαμιδίων μονομερούς διαμίνης και διοξέος.

Στην ίδια κατεύθυνση της αναβάθμισης των πολυαμιδίων με χρήση προσθέτων, μελετάται ο συνδυασμός δύο τεχνολογιών αιχμής της σχετικής βιομηχανίας, του ΠΣΚ με την νανοτεχνολογία. Πράγματι, η εφαρμογή ενός τελικού σταδίου μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού μοριακού βάρους και, ως εκ τούτου, ο συνδυασμός της εφαρμογής του ΠΣΚ στην περίπτωση του PA 6.6, ενός από τα σημαντικότερα εμπορικά πολυαμίδια που αντικατοπτρίζει περί το 40 % της συνολικής ζήτησης των πολυαμιδίων, με τα πλεονεκτήματα της νανοτεχνολογίας, εν δυνάμει θα απέδιδε πολυαμίδια προσαρμοσμένα σε ειδικές και υψηλών απαιτήσεων εφαρμογές. Από την μελέτη αναδεικνύονται οι ορυκτές άργιλοι ως «πολυδραστικοί» καταλύτες για τις διεργασίες πολυαμιδοποίησης στερεάς κατάστασης, καθώς από τον συνδυασμό της νανοτεχνολογίας με την εν λόγω τεχνική πολυμερισμού είναι δυνατή η παραγωγή υλικών υψηλών απαιτήσεων, εκμεταλλευόμενοι τα οφέλη των δύο τεχνολογιών. Ταυτόχρονα, η κινητική ενίσχυση της διεργασίας από την παρουσία της αργίλου παρέχει λύση στο βασικότερο πρόβλημα της διεργασίας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, τους εν γένει χαμηλούς ρυθμούς που την χαρακτηρίζουν.

Επιπλέον, η μελέτη στρέφεται στην διερεύνηση νέων καταλυτικών συστημάτων της διεργασίας μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PA 6.6, δεδομένης της κεφαλαιώδους σημασίας της κατάλυσης για την εν λόγω διεργασία. Για αυτόν τον σκοπό επιλέγεται προς μελέτη ένα συμβατικό πρόσθετο της διεργασίας, δηλαδή ένα αντιοξειδωτικό φωσφορικής βάσης, λόγω της συχνής χρήσης αυτής της οικογένειας των προσθέτων στις αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης, αλλά και λόγω της ελλιπούς γνώσης της δράσης τους ως πιθανών

καταλυτών. Ταυτόχρονα, μελετάται και ο συνδυασμός του με την ορυκτή άργιλο, στην προσπάθεια να καθοριστεί η αλληλεπίδρασή τους ως προς τον ρυθμό της αντίδρασης. Στόχος είναι ξανά η ανάδειξη νέων «πολυδραστικών» καταλυτικών συστημάτων, κατευθυνόμενων προς την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυαμιδίου, την μακράς διαρκείας θερμική σταθερότητα και την κινητική αριστοποίηση της διεργασίας ΠΣΚ. Πράγματι, το μελετηθέν αντιοξειδωτικό αναδεικνύεται ένας ισχυρός καταλύτης του ΠΣΚ του PA 6.6, ενώ διαπιστώνεται μία ανταγωνιστική δράση μεταξύ αυτού και της ορυκτής άργιλου.

Τέλος, αναφορικά με την τροποποίηση των ιδιοτήτων και συνακόλουθα των εφαρμογών των πολυαμιδίων με εν γένει τροποποίηση της δομής τους, μέρος της παρούσας διατριβής επικεντρώνεται στην δημιουργία εναλλακτικών πολυαμιδικών δομών, και συγκεκριμένα στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, με την ενίσχυση του αλειφατικού χαρακτήρα τους να δύναται να αποτελέσει λύση προς επέκταση των υλικών αυτών σε εφαρμογές όπου απαιτείται συγκλίνουσα συμπεριφορά μεταξύ πολυολεφινών και πολυαμιδίων. Για την παρασκευή των πολυαμιδικών δομών αξιοποιείται μία πρόσφατη βιοτεχνολογική εξέλιξη που παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω ζύμωσης παραφινών ή λιπαρών οξέων, παρακάμπτοντας τα μειονεκτήματα της συμβατικής χημικής σύνθεσης. Έτσι, προσφέρεται μία «πράσινη» προσέγγιση στην κατεύθυνση της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, αφενός λόγω της χρήσης βιοσυνθετικών μονομερών για την παρασκευή των πολυαμιδίων, και αφετέρου λόγω της τεχνικής πολυμερισμού που εφαρμόστηκε, ως αποτέλεσμα συνδυασμού ενός σταδίου πολυμερισμού τήγματος άνυδρων και ήπιων συνθηκών, με ένα τελικό στάδιο μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Πράγματι, ο εν λόγω συνδυασμός τεχνικών πολυμερισμού οδηγεί σε προϊόντα απαλλαγμένα από θερμική αποικοδόμηση, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται η κοστοβόρα χρήση του νερού ως διαλύτη, αλλά και οι υψηλές θερμοκρασίες, με τα συνακόλουθα περιβαλλοντικά οφέλη.

Συνοψίζοντας, αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτελεί η αναβάθμιση των πολυαμιδικών ρητινών, αξιοποιώντας τα οφέλη της νανοτεχνολογίας ή/και του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Για πρώτη φορά στην διαθέσιμη βιβλιογραφία μελετάται εις βάθος ο συγκερασμός των δύο ανωτέρω τεχνολογιών, με ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση των νανοενισχυτικών στην διεργασία του ΠΣΚ αλλά και στην συμβατική τεχνική πολυμερισμού που εφαρμόζεται εμπορικά για την παραγωγή του PA 6.6. Ταυτόχρονα, αναδεικνύονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συνυπαρχόντων συστατικών στις διεργασίες πολυμερισμού και του νανοενισχυτικού. Επιπλέον, μελετάται η παρασκευή καινοτόμων πολυαμιδικών δομών

Διδακτορική διατριβή Α. Χ. Μπούσια

υψηλού αλειφατικού περιεχομένου με αξιοποίηση βιοσυνθετικών μονομερών, συνδυάζοντας τα ευεργετικά οφέλη της τεχνικής του ΠΣΚ.

ABSTRACT

Linear polyamides (PA), commonly referred to as nylons[®], are very important engineering thermoplastics, owing to the versatility and the satisfactory cost-performance ratio that they possess. They reflect almost 4 % of the total polymer demand, 90 % out of which is referred to PA 6.6 and PA 6. The principal end uses of polyamides are as fibers, engineering resins, films, coatings etc, with the pertinent market showing a constant increase since the mid 1980s.

However, the current market status has set a new challenge to polyamides industry, with the main characteristic being the need of these materials to meet more specialized markets and cover more demanding applications. The “key” to achieve the latter lays in upgrading polyamides, together with optimizing their properties with the lower possible cost. In the direction of upgrading polyamides, as the pertinent market is confronted with the need of expanding to applications that could not traditionally meet in order to overcome the competition by other polymer resins, the challenge of synthesizing and commercializing new polyamide structures that could correspond to different and/or more demanding applications seems particularly attractive. At this point, the available solutions could be summarized in two approaches, either by modifying the materials properties by additives incorporation, or by inherently intervening to the repeat unit. Furthermore, it is desirable to combine both approaches with production process optimization, such as by applying solid state polymerization (SSP), due to the need of higher molecular weight resins, or anhydrous melt polymerization, with both techniques bypassing the use of water as a solvent with consequent cost and natural resources saving. Moreover, the latter polymerization techniques are beneficial towards polymer quality, minimizing the risk of thermal degradation.

Regarding the additives incorporation approach, the research within this dissertation framework was focused on modifying one of the most commercially important polyamides, PA 6.6, by exploiting the benefits of nanotechnology, and more specifically on preparing PA 6.6-clay nanocomposites. For this purpose, the potential of preparing the pertinent structures

through the in situ intercalative polymerization method was firstly assessed, towards the direction of suggesting a preparation method that is compatible with the commercial polymerization process for PA 6.6 production, i.e. the solution-melt polymerization technique. Simultaneously, the work was driven by the existing literature gap concerning the achievement of fully exfoliated nanocomposite structures through the in situ polymerization method, and an inherent interaction mechanism was revealed between the co-existing components, which controls the possibility of clays successful dispersion in polyamide matrices of diamine and diacid monomers.

In the same direction of upgrading polyamides through additives incorporation, the work further focused on merging two state-of-the art technologies of polyamides industry, SSP and nanotechnology. Indeed, the application of a final stage of solid state post-polymerization is an indispensable part of high-molecular weight polyamides production, and thus a combination of SSP in PA 6.6 case, one of the most important polyamides reflecting approximately 40 % of the total polyamides demand, with nanotechnology benefits, could potentially result in polyamides suitable for special and highly demanding applications. Through this work, clays are evidenced as “multifunctional” catalysts for solid state polyamidation processes, since the combination of nanotechnology with the pertinent polymerization technique renders the production of high performance materials possible, exploiting both technologies benefits. At the same time, the kinetic enhancement owing to clay presence offers a viable solution to the most important SSP drawback, the inherently lower rates compared to melt processes.

Furthermore, part of this dissertation was devoted to exploring new catalyst systems for PA 6.6 SSP, given the fundamental importance of catalysis for the pertinent polymerization process. For this purpose, a conventional additive used in this process, i.e. a phosphorous-based antioxidant is selected, due to its often presence in such reactions, but also due the incomplete knowledge of possible catalytic action of this additives family. At the same time, its combination with nanofiller is also examined, in the direction of determining their interactions with respect to the reaction rate. The goal of the study remains, as above mentioned, to reveal new “multifunctional” catalytic systems, driven towards polyamides properties enhancement, long term thermal stability, and kinetic optimization of SSP process. Indeed, the studied antioxidant is proved to be a strong PA 6.6 SSP catalyst, meanwhile counteractions between this additive and clay are detected.

Finally, regarding the modification of polyamides properties -and consequently their applications- though inherently intervening to their repeat unit, part of this dissertation was focused on preparing alternative polyamide structures, and more specifically long-chain polyamides, with the aliphatic content increase being a possible solution for the expansion of these materials to applications where bridging the gap between polyamides and polyolefins is desired. For the preparation of the polyamide structures, a recent development offered by biotechnology is exploited, with the latter offering the possibility to synthesize long-chain diacids through fermentation of paraffins or fatty acids, overcoming the conventional chemical synthesis limitations. This way, a “green” approach towards long-chain polyamides production is offered, on one side owing to the use of biosynthetic monomers, and on the other side due to the applied polymerization process, which is a combination of an anhydrous melt stage and a solid state finishing. Indeed, the latter combination leads to thermal degradation-free products, simultaneously avoiding the costly use of water as solvent, as well as the high temperature profiles, with consequential environmental benefits.

Concluding, the scope within this dissertation is to upgrade polyamide resins together with optimizing polymerization processes, by exploiting the benefits of nanotechnology and/or solid state polymerization. In this direction, the combination of the aforementioned technologies is for the first time studied, emphasizing on the effect of the nanofiller on the SSP process, as well as on the conventional polymerization technique applied for the commercial production of PA 6.6. Meanwhile, the interactions between the coexisting species during the polymerization processes and the nanofiller are highlighted. Furthermore, the preparation of novel long-chain polyamides is assessed, using biosynthetic monomers and exploiting the benefits of SSP.

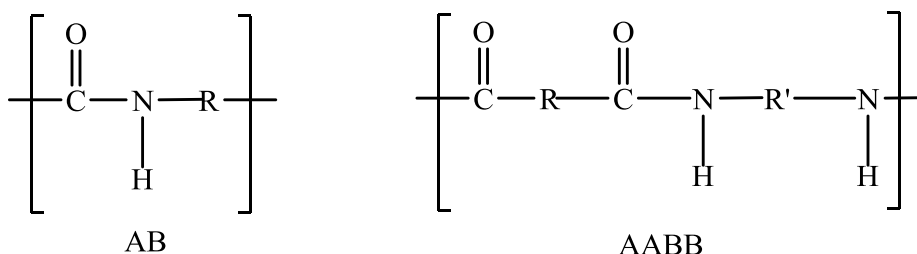
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

Στο Κεφάλαιο 1 πραγματοποιείται η εισαγωγή στην επιστήμη των πολυαμιδίων. Αρχικά δίδεται ο ορισμός τους και αναφέρονται οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, με κεντρικό άξονα αναφοράς το πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6) που αποτελεί το σημαντικότερο μέρος της παρούσας διατριβής και παράλληλα του εμπορικού ενδιαφέροντος. Στην συνέχεια περιγράφονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των πολυαμιδίων. Τέλος, παρατίθενται στατιστικά στοιχεία μέσω των οποίων διαφαίνεται η σημερινή θέση των πολυμερών αυτών στην αγορά αλλά και οι μελλοντικές τάσεις.

1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια

Πολυαμίδια ονομάζονται τα πολυμερή που περιέχουν την αμιδική ομάδα –CONH– στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα τους. Πρόκειται περί ισχυρών, ημιδιαφανών, ημικρυσταλλικών πολυμερών, που χαρακτηρίζονται στην πλειοψηφία τους από μέτριο κόστος και ευχερή μορφοποίηση μέσω τεχνικών τήγματος. Η τακτικότητα στην αλληλουχία των αμιδικών ομάδων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας καθορίζει δύο κατηγορίες πολυαμιδίων: AB και AABB.



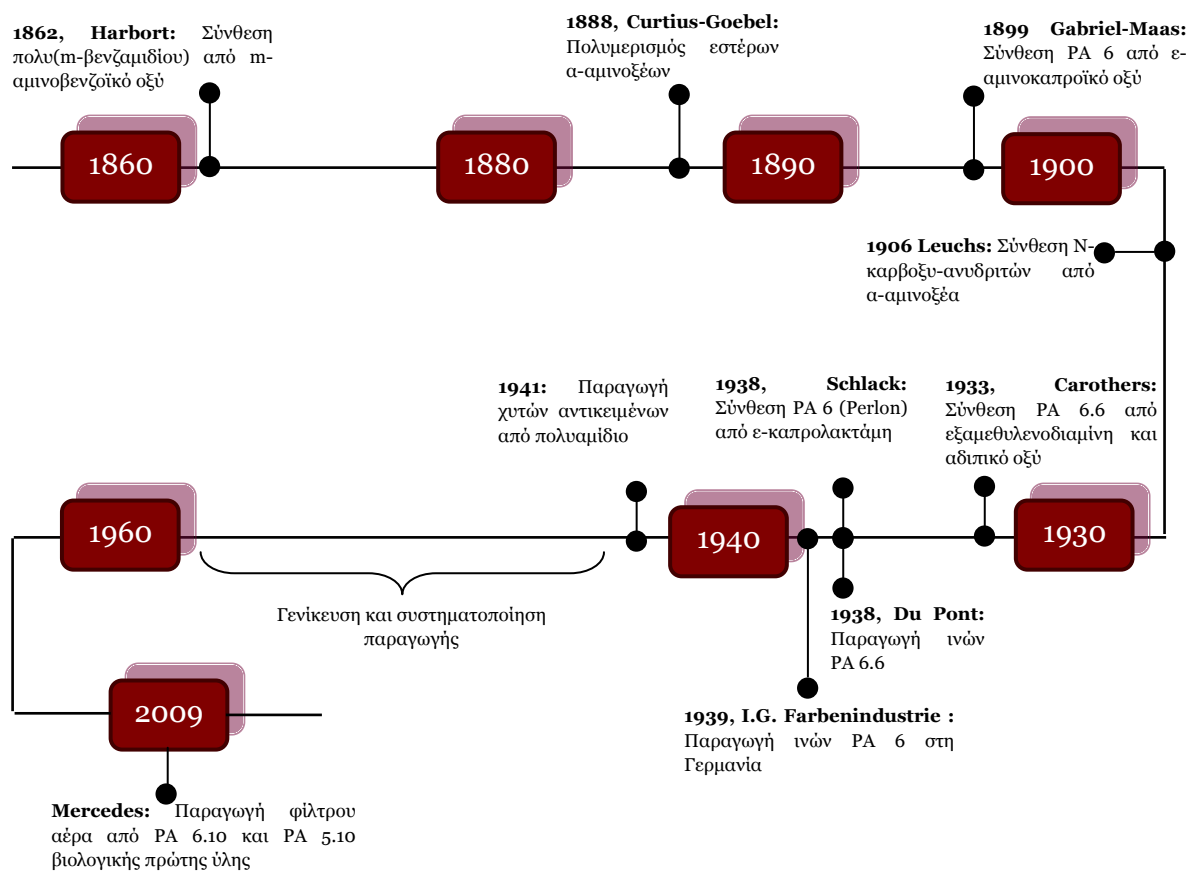
Στην πρώτη κατηγορία AB, όλες οι αμιδικές ομάδες βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση κατά μήκος της αλυσίδας, και το πολυαμίδιο προέρχεται από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ω-αμινοξέων. Στην δεύτερη κατηγορία AABB, όπου οι αμιδικές ομάδες εναλλάσσονται σε κατεύθυνση κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, το πολυαμίδιο προέρχεται από αντίδραση

πολυσυμπύκνωσης διαμινών με δικαρβοξυλικά οξέα. Οι ομάδες R και R' στις απεικονιζόμενες δομές αντιπροσωπεύουν την δομική μονάδα του μακρομορίου, και δύνανται να είναι αλειφατικές, αρωματικές ή ανάμικτες ρίζες υδρογονανθράκων, καθορίζοντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων [1–2]. Στην περίπτωση αλειφατικής δομικής μονάδας σε συγκέντρωση υψηλότερη του 15 %, τα πολυαμίδια είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον® (nylon®). Από τον ορισμό αυτό γίνεται σαφές ότι στην κατηγορία των νάυλον συγκαταλέγονται και τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, όπου μία εκ των δύο δομικών μονάδων (AA ή BB) περιέχει αρωματικό δακτύλιο. Αντίθετα, στην περίπτωση που η συγκέντρωση των αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται ενωμένοι με αμιδικό δεσμό ξεπερνά το 85 %, τα εν λόγω πολυαμίδια ονομάζονται αρωματικά πολυαμίδια ή αραμίδια (aramids). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα εμπορικά πολυαμίδια από την κάθε κατηγορία.

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

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

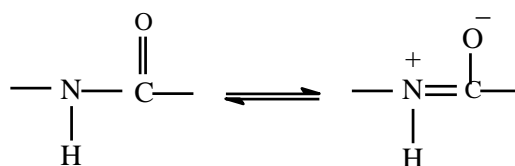
Το νάυλον παρουσιάστηκε ως αποτέλεσμα των προσπαθειών του Carothers το 1933 στα εργαστήρια της εταιρείας Du Pont E.I. de Nemours (Η.Π.Α) για την παραγωγή συνθετικών ινών, ενώ ο ίδιος ερευνητής μελετούσε με επιτυχία μέχρι το 1930 την σύνθεση πολυεστέρων από διοξεία και διόλες. Σχεδόν παράλληλα με τον Carothers, ο Schlack εργαζόταν στα εργαστήρια της I.G. Farbenindustrie πάνω στον πολυμερισμό της ε-καπρολακτάμης. Στις Η.Π.Α, η παραγωγή νάυλον σε βιομηχανική κλίμακα και η επεξεργασία του για την παραγωγή ινών άρχισαν το 1938 από την εταιρεία Du Pont. Στην Γερμανία, στα τέλη του 1939, η εταιρεία I.G. Farbenindustrie διέθεσε στο εμπόριο τα πρώτα προϊόντα της ομάδας των γραμμικών πολυαμιδίων, με την εμπορική ονομασία Perlon (PA 6). Η πρώτη πραγματική επιτυχία μορφοποιημένων προϊόντων νάυλον ήταν στην χρήση του στις γυναικείες κάλτσες το 1940. Το 1941, με την συμμετοχή των Η.Π.Α στον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο, το νάυλον χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή πολεμικού υλικού, πχ. για αλεξίπτωτα και σχοινιά. Μετά το τέλος του πολέμου, η παραγωγή των πολυαμιδίων γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη. Τα πρώτα χυτά αντικείμενα από πολυαμιδικές ρητίνες κατασκευάστηκαν το 1941, ενώ γενικεύτηκε και συστηματοποιήθηκε η παραγωγή τους στα τέλη του 1950 (Σχήμα 1.1) [3–6].



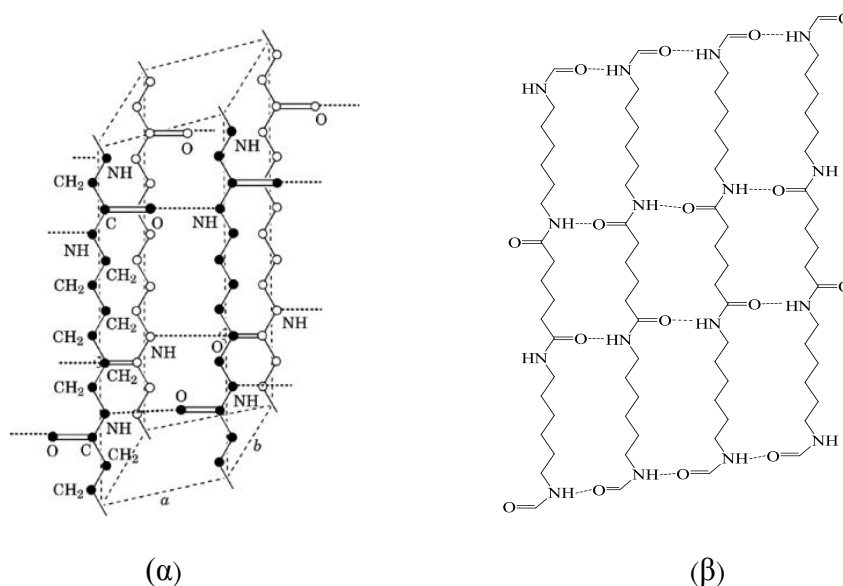
Σχήμα 1.1. Ορόσημα στην εξέλιξη των πολυαμιδίων [4–6].

1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics) [7], με ευρύ πεδίο εφαρμογών τόσο στην σύνθεση ινών καθώς και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, τα οποία παρουσιάζουν σήμερα συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά. Καθίστανται ελκυστικά για εμπορικούς σκοπούς λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και των ενδιάμεσων τους, καθώς και των ικανοποιητικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Ιδιαίτερα καθοριστική για τις ιδιότητες των πολυαμιδίων είναι η πολική φύση του αμιδικού δεσμού N–C (Σχήμα 1.2), η οποία οδηγεί σε ισχυρή έλξη μεταξύ των μακρομορίων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου του καρβonyλίου και του αμιδικού υδρογόνου (Σχήμα 1.3). Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη και, για την περίπτωση του PA 6.6, οι μακροαλυσίδες συγκρατούνται σε απόσταση 0.49 nm μεταξύ τους (Σχήμα 1.3β).



Σχήμα 1.2. Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω συντονισμού [8].



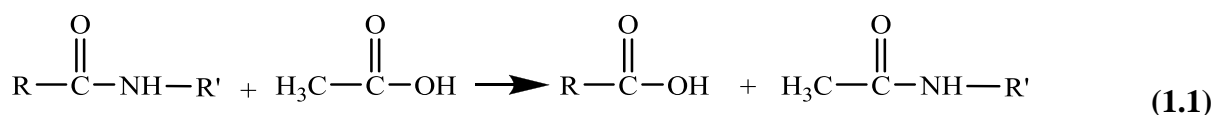
Σχήμα 1.3. (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6, όπου $a = 0.49 \text{ nm}$, $b = 0.54 \text{ nm}$ και $c = 1.72 \text{ nm}$
 (β) επίπεδο ac του μοναδιαίου κελίου όπου οι αλυσίδες κείτονται σε παράλληλη διάταξη.
 Διακεκομμένες γραμμές: δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου [1–2,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

Ως απόρροια της ανωτέρω δομικής τους ιδιαιτερότητας, τα πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από αυξημένη κρυσταλλικότητα, υψηλή θερμική αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα, χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια και ημιδιαφάνεια [7–9]. Ως προς τις χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού τα καθιστά επιρρεπή σε δράση οξέων, αλκαλίων, ύδατος, αμινών κλπ. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου [3].

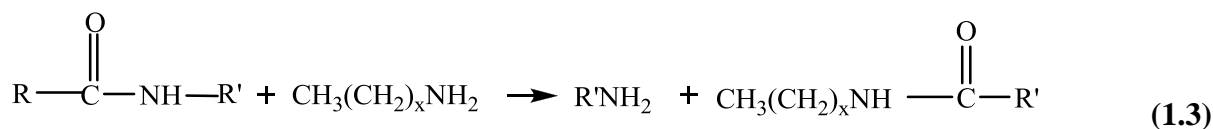
1.2.1. Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού

Σε αυτή την κατηγορία 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, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά για τις δύο πρώτες περιπτώσεις στις Αντιδράσεις 1.1 και 1.2. 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 [10]. Όπως είναι σαφές, από τις εν λόγω αντιδράσεις πραγματοποιείται αποπολυμερισμός του μακρομορίου.

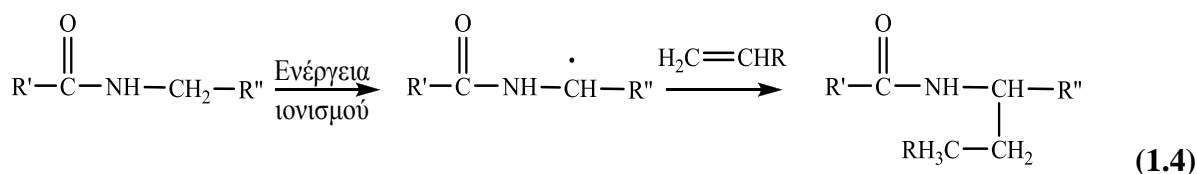


Επίσης, στην ίδια κατηγορία αντιδράσεων εντάσσονται και οι αντιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ κλασμάτων των πολυαμιδικών αλυσίδων (Αντίδραση 1.3). Η αντίδραση οδεύει μέσω αντιδράσεων αμινόλυσης ή οξείδωσης, η οποία ακολουθείται εκ νέου από πολυσυμπύκνωση των προϊόντων τους. Αυτές οι αντιδράσεις θεωρούνται πολύ σημαντικές στην διεργασία πολυμερισμού τήγματος ή/και στερεάς κατάστασης, όπου θα αναφερθούμε στο Κεφάλαιο 3, καθώς είναι το μέσο για την επίτευξη ομοιόμορφης ανακατανομής του μοριακού βάρους ισορροπίας, ή –στην περίπτωση της δημιουργίας συμπολυμερών πολυαμιδίων– για την ομοιόμορφη διασπορά των μονομερών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων.



Αντιδράσεις εμβολιασμού πολυαμιδίων

Η αντίδραση εμβολιασμού περιλαμβάνει την χημική αντίδραση πρόσθετων πολυμερικών μονάδων, συνήθως μη πολυαμιδικής φύσεως, στην πολυαμιδική αλυσίδα [2]. Στις αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής λαμβάνει χώρα υποκατάσταση του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων. Λόγω της χημικής αδράνειας που συνήθως χαρακτηρίζει τα πολυαμίδια, απαιτείται παροχή υψηλών ποσοτήτων ενέργειας ώστε να δημιουργηθούν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες εν συνεχεία λειτουργούν ως κέντρα εμβολιασμού. Κύριο δραστικό ενδιάμεσο προϊόν θεωρείται η ελεύθερη ρίζα αλκυλίου, που προκύπτει από την απόσπαση του α-υδρογόνου που βρίσκεται παρακείμενο του αζώτου της αμιδικής ομάδας [11]. Μία τυπική περίπτωση εμβολιασμού με βινυλικό μονομερές παρουσιάζεται στην Αντίδραση 1.4:



Ο εμβολιασμός δύναται να πραγματοποιηθεί επίσης και στο άζωτο της αμιδικής ομάδας, όπως συμβαίνει κατά την αντίδραση των πολυαμιδίων με αιθυλενοξειδίο, όπου είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης [4]. Πάντως, αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την ουσιαστική μελέτη που έχει επικεντρωθεί στο αντικείμενο του εμβολιασμού των πολυαμιδίων [2], η σχετική τεχνολογία δεν εφαρμόζεται στην πρωτογενή βιομηχανία εκτεταμένα, αλλά αποτελεί λύση όταν συντρέχουν ειδικές απαιτήσεις εφαρμογών που εγγυώνται την απόσβεση της προστιθέμενης αξίας των πρώτων υλών και της επεξεργασίας.

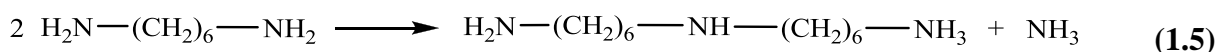
Αντιδράσεις αποσύνθεσης πολυαμιδίων

Η παρατεταμένη έκθεση των πολυαμιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί σε βαθμιαία αποσύνθεση αυτών, υπό την επίδραση διεργασιών οξειδωσης. Οι αντιδράσεις αποσύνθεσης ενισχύονται με ανύψωση της θερμοκρασίας και εξαρτώνται από την δομή του πολυμερούς,

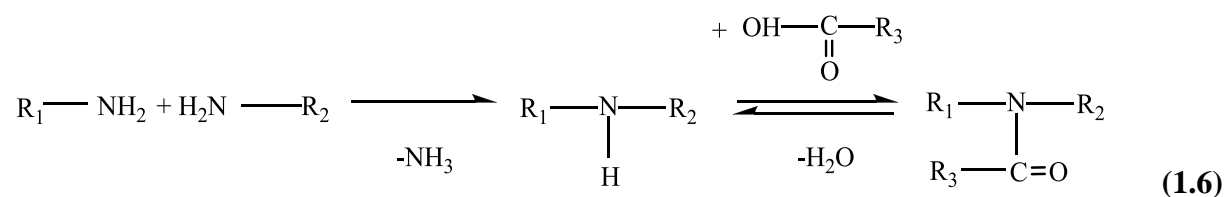
και την παρουσία ή απουσία οξυγόνου κατά την θέρμανση [12]. Οι αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής σε συνδυασμό με την υδρόλυση, αμινόλυση–οξεόλυση–αλκοόλυση, αποτελούν την βασική αρχή της μείωσης των αντοχών των πολυαμιδικών ρητινών, προκαλώντας την αποικοδόμηση και τον χρωματισμό του υλικού [4], ενώ ιδιαίτερα επιρρεπή στις αντιδράσεις αυτές είναι τα μεγαλύτερου μήκους μακρομόρια [1].

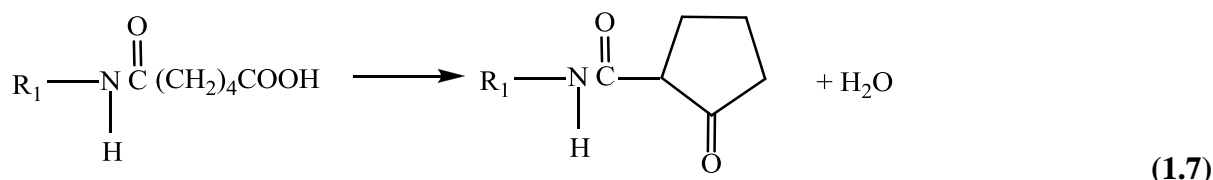
Τα συνήθη πτητικά προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης των PA 6.6 και 6 στους 305°C είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, εξαμεθυλενοϊμίνη, n-εξυλαμίνη, n-επτυλαμίνη, και μεθυλαμίνη, ενώ περίπου το μισό άζωτο απορρίπτεται με την μορφή αμμωνίας. Συγκρίνοντας τα διάφορα πολυαμίδια μεταξύ τους, το PA 6.6 είναι λιγότερο θερμικά σταθερό από το PA 6.10 ή το PA 6 και αρχίζει να σχηματίζει πήκτωμα (gel), μετά την 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 κλάσμα του αδιπικού οξέος, καθώς στα πολυαμίδια μεγαλύτερων διοξέων (6.10 και 6.12) δεν παρατηρείται ο σχηματισμός πηκτώματος κατά την διάρκεια παρατεταμένης θέρμανσής τους [12].

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 1.5. Η τριδραστική ένωση BHT παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας πλέγματος [13–16] και, συγκεκριμένα, η πιθανότητα αυτή αυξάνεται, όταν η συγκέντρωσή της στο πολυμερές είναι υψηλότερη από 0.2 mg g⁻¹ πολυαμιδίου (0.9 mmol kg⁻¹) [17].



Όμοια, η δημιουργία δευτεροταγών αμινομάδων στην πολυαμιδική αλυσίδα αποτελεί σημείο έναρξης διακλάδωσης (Αντίδραση 1.6). Τέλος, σε υψηλές θερμοκρασίες και παρατεταμένους χρόνος πολυμερισμού παρατηρείται κυκλοποίηση του αδιπικού οξέος (Αντίδραση 1.7).



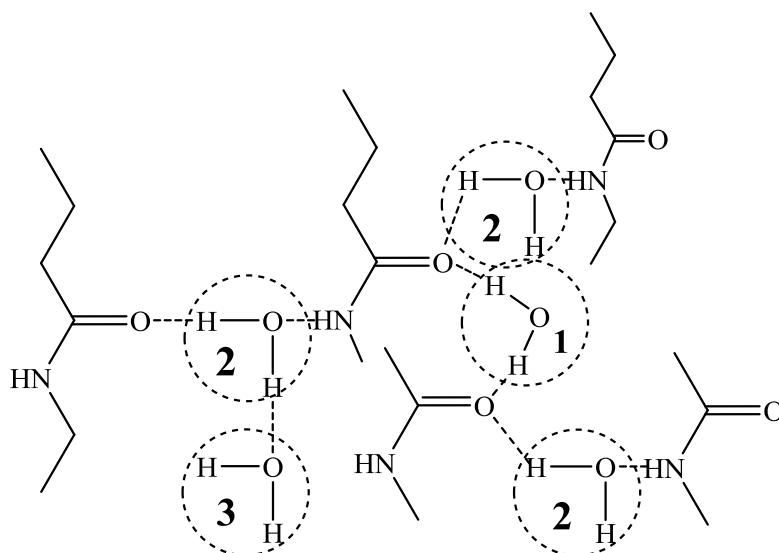


1.2.2. Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων τόσο ως ίνες όσο και ως χυτά αντικείμενα έχουν αποτελέσει το θέμα πολλών ερευνών. Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των ελατών (ductile) υλικών, εμφανίζουν δηλαδή την θραύση μετά το σημείο διαρροής κατά την δοκιμή εφελκυσμού [7]. Όπως για όλα τα πολυμερή, οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων είναι σε άμεση εξάρτηση με το μοριακό βάρος τους και την κατανομή αυτού. Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή σε εφελκυσμό των πολυαμιδικών ινών αυξάνεται σημαντικά με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού (DP). Για DP από 250 έως 600, η αύξηση αυτή είναι μικρότερη, ενώ είναι αμελητέα για DP>600 [1]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι εμπορικές ίνες υψηλής αντοχής χαρακτηρίζονται από μέσο μοριακό βάρος $\approx 20000 \text{ g mol}^{-1}$, όπου διαφαίνεται η ουσιαστική εξάρτηση της αντοχής τους από το βαθμού πολυμερισμού [17].

Η απορρόφηση υγρασίας αποτελεί μείζον θέμα για τα πολυαμίδια, καθώς η υγροσκοπικότητά τους είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με άλλα πολυμερή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για το PA 6.6 η απορρόφηση υγρασίας σε συνθήκες δωματίου ($T=21^\circ\text{C}$ και $\text{RH}=65\%$) αγγίζει το $\approx 4.5\%$, ενώ για τους πολυεστέρες στις ίδιες συνθήκες η αντίστοιχη τιμή δεν ξεπερνά το 0.4% . Η υγροσκοπικότητα αποδίδεται στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού (Σχήμα 1.2), και πιο συγκεκριμένα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, όπως θα συζητηθεί πιο εκτενώς στο Κεφάλαιο 2 [18].

Οι Lebedeva et al. [19] παρουσίασαν μία μελέτη για τον μηχανισμό ρόφησης του νερού στο PA 6, ο οποίος παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 1.4. Δύο γειτονικές αμιδικές ομάδες σχηματίζουν ένα «κέντρο ρόφησης», το οποίο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να πληρωθεί από κατά μέγιστο τρία (3) μόρια νερού. Ένα μόριο νερού συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων και το νερό αυτό αποτελεί το «στενά συνδεδεμένο νερό» (firmly bound water) (Σχήμα 1.4, 1). Από την άλλη πλευρά, δύο ακόμα μόρια νερού παρεμβάλλονται στην δομή, μέσω δεσμών υδρογόνου (θραύση των υπαρχόντων και σχηματισμός νέων) μεταξύ οξυγόνου των καρβονυλίων και αμιδικού υδρογόνου. Το νερό αυτό κατατάσσεται στην περίπτωση του «χαλαρά συνδεδεμένου νερού» (loosely bound water) (Σχήμα 1.4, 2).



Σχήμα 1.4. Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης νερού για το PA 6 [19].

1: «στενά συνδεδεμένο νερό», 2: «χαλαρά συνδεδεμένο νερό», 3: θέσεις για τριχοειδή συμύκνωση νερού.

Η απορρόφηση υγρασίας επιφέρει πλαστικοποίηση του πολυαμιδίου, η οποία συνεπάγεται μεταβολές στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητές του. Πιο συγκεκριμένα, υποβαθμίζονται οι μηχανικές αντοχές (μέτρο ελαστικότητας, τάση παραμόρφωσης κ.τ.λ.) και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Αντίθετα, η κρυσταλλικότητα αυξάνει, καθώς το νερό καταστρέφει τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, επιτρέποντας στις υδρογονανθρακικές αλυσίδες καλύτερη διεύθετηση. Οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, και πιο συγκεκριμένα χάνονται οι μονωτικές τους ιδιότητες όσο η απορρόφηση νερού αυξάνεται. Ωστόσο, όλες οι ανωτέρω μεταβολές είναι αντιστρεπτές, καθώς η απορρόφηση υγρασίας μπορεί να αντιμετωπιστεί με ξήρανση.

Όσον αφορά στις θερμικές μεταπτώσεις των πολυαμιδίων, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης σε σχέση με τα άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή, ως αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 1.3). Κατά την τήξη, οι δεσμοί αυτοί καταστρέφονται και η ενέργεια τους κυμαίνεται από 3–7 kcal mol⁻¹ [1, 9]. Η διακύμανση του σημείου τήξης ανάλογα με τη φύση του πολυαμιδίου καθορίζεται 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, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 2 [1]. Από την άλλη, 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. Τέλος, 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 και υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς.

Η κρυσταλλικότητα των περισσότερων γραμμικών πολυαμιδίων, όπως του PA 6.6 και 6 είναι υψηλή, και σχετίζεται με τις αναβαθμισμένες μηχανικές τους ιδιότητες. Το σημείο διαρροής, η τάση θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα, η αντοχή σε χημικά και η θερμική σταθερότητα αυξάνονται, αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας. Αντιθέτως, η απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η μέγιστη κρυσταλλικότητα, που παρουσιάζουν τα γραμμικά πολυαμίδια αγγίζει το 40–50 % και παρουσιάζεται στα PA 6.6, 6.10 και 6, των οποίων οι δομές επιτρέπουν καλή ευθυγράμμιση των μακροαλυσίδων και υψηλό βαθμό ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου στο επίπεδο των μακρομορίων [12].

1.3. Σύνθεση πολυαμιδίων

1.3.1. Μηχανισμός χημικών αντιδράσεων πολυαμιδοποίησης

Σύμφωνα με την θεωρία του Flory, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διαίρονται σε δύο κατηγορίες. Η αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης είναι εκείνη η οποία πραγματοποιείται μεταξύ ζευγών δραστικών ομάδων και συνεπάγεται την 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 την δημιουργία ενός όμοιου δεσμού με έτερα αντιδρώντα σώματα (μονομερή), χωρίς τον σχηματισμό παραπροϊόντων. Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων πολυμερισμού, όπως καθορίζεται βάσει του μηχανισμού και της κινητικής, περιλαμβάνει τις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

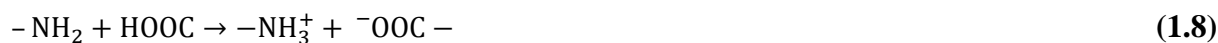
Ως αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού που οδεύουν κατά βαθμίδες, με ένα είδος διαμοριακής συμπύκνωσης μεταξύ δραστικών ομάδων, με ταυτόχρονη απόσπαση συνήθως ενός μικρού μορίου (παραπροϊόν, συμπύκνωμα). Το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνει με αργό ρυθμό, οδεύοντας μέσω δημιουργίας διμερούς, τριμερούς, τετραμερούς,....*n*-μερούς κ.ο.κ. Ως εκ τούτου, για την επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης (ενδεικτικά μετατροπή μονομερούς > 98 %). Τα πολυαμίδια παράγονται μέσω αντιδράσεων σταδιακού

μηχανισμού [1, 2, 10, 13] και εναλλακτικές πορείες παρασκευής πολυαμιδίων διατυπώνονται στον Πίνακα 1.2, με επικρατέστερες πορείες τις Αντιδράσεις β και ε.

Πίνακας 1.2. Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων [2, 8].

| Κατηγορία αντίδρασης | |
|---|---|
| α) Συμπύκνωση αμινοξέος | $n \text{H}_2\text{N-R-COOH} \leftrightarrow -[\text{HN-R-CO}]_n- + n \text{H}_2\text{O}$ |
| β) Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη | $\text{H}_2\text{N-R}_1-\text{NH}_2 + n \text{HOOC-R}_2-\text{COOH} \leftrightarrow -[\text{HN-R}_1-\text{NH-CO-R}_2-\text{CO}]_n- + 2n \text{H}_2\text{O}$ |
| γ) Αντιδράσεις ανταλλαγής | $\text{R}_1-\text{CO-NH-R}_2 + \text{R}_3-\text{CO-NH-R}_4 \leftrightarrow \text{R}_1-\text{CO-NH-R}_4 + \text{R}_3-\text{CO-NH-R}_2$ όπου, $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ πολυαμιδικές αλυσίδες |
| δ) Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη | $n \text{H}_2\text{N-R}_1-\text{NH}_2 + n \text{ClCO-R}_2-\text{COCl} \leftrightarrow -[\text{HN-R}_1-\text{NH-CO-R}_2-\text{CO}]_n- + 2n \text{HCl}$ |
| ε) Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης | $n \begin{array}{c} \text{N-H} \\ \\ \text{R} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array} \longleftrightarrow -[\text{HN-R-CO}]_n-$ |

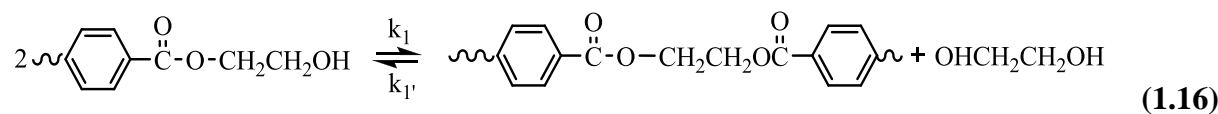
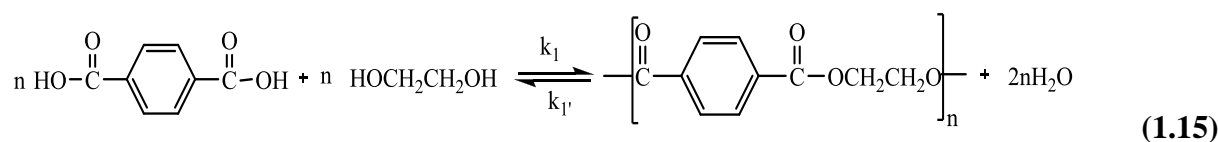
Η αντίδραση μεταξύ διαμίνης και διβασικού οξέος (Πίνακας 1.3, β) έχει μελετηθεί ευρέως σε φάση τήγματος, διαλύματος και σε στερεά κατάσταση, και εφαρμόζεται για την παρασκευή του PA 6.6. Για την εξασφάλιση της ακρίβειας των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών, σχηματίζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου (Αντίδραση 1.8) και στην συνέχεια η πορεία πολυαμιδοποίησης θεωρείται ότι περιλαμβάνει τις ισορροπίες 1.9 έως 1.11 [8, 10]:





Σύμφωνα με την Αντίδραση 1.9, το άλας μετασχηματίζεται σε πολυαμίδιο. Στις Αντιδράσεις 1.10 και 1.11, πραγματοποιείται μεταφορά πρωτονίων από το νερό στις δραστικές ομάδες, με αποτέλεσμα να ιονίζονται και να συμμετέχουν επομένως στην 1.9 με τη μορφή αμμωνιακού ιόντος ($-\text{NH}_3^+$) και καρβοξυλικού ανιόντος ($-\text{COO}^-$). Παρουσία όξινου καταλύτη, ο μηχανισμός που προτείνεται περιγράφεται στις Αντιδράσεις 1.13 και 1.14. Είναι εμφανές ότι η πορεία της πολυαμιδοποίησης επηρεάζεται από την ποσότητα του νερού και από το pH στο αντιδρών σύστημα, καθώς και από τις διακυμάνσεις στην διηλεκτρικότητα του μίγματος, οι οποίες επιδρούν στις συγκεντρώσεις των δραστικών ομάδων, που μετέχουν στην Αντίδραση 1.9, και στην μορφή των ομάδων [8, 17, 20].

Στην ίδια κατηγορία πολυμερών συμπύκνωσης με τα πολυαμίδια ανήκουν οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες, που παρουσιάζουν ιδιαίτερα έντονο εμπορικό ενδιαφέρον. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις σύνθεσης είναι οι Αντιδράσεις 1.15 (εστεροποίηση) και 1.16 (μετεστεροποίηση), με παραπροϊόντα το νερό και την αιθυλενογλυκόλη αντίστοιχα [21].



Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε τους πιθανούς λόγους τερματισμού των ανωτέρω αντιδράσεων πολυμερισμού [4]. Από φυσικής πλευράς, η μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων των δραστικών ομάδων και η αύξηση του ιξώδους του μέσου αντίδρασης οδηγούν σε μείωση του αριθμού των συγκρούσεων των ομάδων και κατ' επέκταση του ρυθμού της αντίδρασης. Οι χημικοί παράγοντες που μειώνουν την δραστικότητα των ακραίων ομάδων συνοψίζονται στους παρακάτω:

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

1.3.2. Κινητική γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού

Για να γίνει ευκολότερη η κατανόηση ορισμένων εννοιών, που θα χρησιμοποιήσουμε παρακάτω, κρίνεται σκόπιμη η παρουσίαση δύο βασικών όρων στις διεργασίες πολυμερισμού. Καταρχήν ορίζεται ο μέσος κατά αριθμό βαθμός πολυμερισμού (DP):

$$DP = \frac{N_0}{N} \quad \text{(Εξίσωση 1.1)}$$

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 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 ($p=1$).

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{(Εξίσωση 1.2)}$$

Από τις Εξισώσεις 1.1 και 1.2, σε περίπτωση που υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων κάθε είδους, προκύπτει ότι:

$$DP = \frac{1}{1 - p} \quad \text{(Εξίσωση 1.3)}$$

Από κινητικής πλευράς, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι διεργασίες ελεγχόμενης ισορροπίας και, για τον 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 [22–24]. Στην περίπτωση της

πολυαμιδοποίησης (Πίνακας 1.3β), η σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) δίδεται από την Εξίσωση 1.4, και η τιμή της έχει βρεθεί να κυμαίνεται από 100, για υψηλές συγκεντρώσεις νερού στο αντιδρών μίγμα, έως 900 για χαμηλές συγκεντρώσεις νερού [13, 20, 25–27].

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{[NHCO]_{ισορ.}[H_2O]_{ισορ.}}{[COOH]_{ισορ.}[NH_2]_{ισορ.}} = \frac{A[H_2O]_{ισορ.}}{P_{ισορ.}} = B \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 1.4})$$

όπου, k_1 , k'_1 οι σταθερές ρυθμού για τον πολυμερισμό και την υδρόλυση αντίστοιχα, $[COOH]_{ισορ.}$, $[NH_2]_{ισορ.}$, $[H_2O]_{ισορ.}$, $[CONH]_{ισορ.}$, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων σε κατάσταση ισορροπίας, $P_{ισορ.} = [COOH]_{ισορ.} \cdot [NH_2]_{ισορ.}$, B ο προεκθετικός παράγοντας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, $-\Delta H_a$ η ενθαλπία αντίδρασης, T η απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η ενθαλπία αντίδρασης ($-\Delta H_a$) της πολυαμιδοποίησης σε φάση τήγματος κυμαίνεται από 6–7 kcal mol⁻¹, υποδεικνύοντας τον εξώθερμο χαρακτήρα της διεργασίας. Συνεπώς, μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης αναμένεται να μετατοπίσει την ισορροπία προς υψηλότερου μοριακού βάρους προϊόντα, σε σταθερή συγκέντρωση νερού στο αντιδρών σύστημα. Ταυτόχρονα, όμως, μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του νερού και επομένως μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά ανάλογη με την ενθαλπία εξάτμισής του (ενδόθερμη διεργασία). Τα δυο αυτά φαινόμενα (πολυαμιδοποίηση – εξάτμιση ύδατος) παρουσιάζουν παρόμοιες ενθαλπίες και επομένως αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα οι επιπτώσεις της μεταβολής της θερμοκρασίας στην ισορροπία να είναι μικρές και να οδηγούν τελικά σε μικρή αύξηση του $P_{ισορ.}$ [17, 25].

Μια σημαντική διαφορά μεταξύ των πολυαμιδίων και των πολυεστέρων είναι ότι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K) για τα πολυαμίδια είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη για τους πολυεστέρες, και επομένως υψηλότερη συγκέντρωση παραπροϊόντος είναι ανεκτή στην πρώτη περίπτωση, όπου οι απαιτήσεις απομάκρυνσης του γίνονται λιγότερο αυστηρές [28]. Για παράδειγμα, στα πολυαμίδια, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η σταθερά ισορροπίας ποικίλλει μεταξύ 100–900, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για αντιδράσεις ανταλλαγής και εστεροποίηση (Σχήμα 1.6β), που χρησιμοποιούνται ευρέως στα μοντέλα πολυμερισμού τήγματος του PET είναι 0.5–1 και 1.25 αντίστοιχα [29–32].

Όσον αφορά στις μελέτες κινητικής, μια πρώτη ποσοτική προσέγγιση στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού δόθηκε από τον Flory [33], ο οποίος χρησιμοποίησε ως παράδειγμα την γραμμική πολυεστεροποίηση μιας γλυκόλης και ενός διβασικού οξέος. Ωστόσο, η

ανάλυσή του είναι δυνατόν να εφαρμοστεί σε όλα τα πολυμερή συμπύκνωσης και παρουσιάζεται παρακάτω σε σχέση με τα πολυαμίδια.

Υιοθετώντας την αρχή της ανεξαρτησίας δράσεως των ακραίων δραστικών ομάδων και θεωρώντας μονόδρομη αντίδραση (δηλαδή μακράν του σημείου ισορροπίας), ο Flory κατέληξε σε εκφράσεις ρυθμού 2^{ης} (Εξίσωση 1.5) και 3^{ης} τάξης (Εξίσωση 1.6) ως προς τις ακραίες δραστικές ομάδες. Στην περίπτωση της κινητικής 3^{ης} τάξης, είναι εμφανές ότι οι καρβοξυλομάδες δρουν καταλυτικά και κατά συνέπεια η συγκέντρωσή τους υπεισέρχεται στο τετράγωνο στον τύπο της ταχύτητας.

$$2^{\text{ης}} \text{ τάξης:} \quad -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_2 [\text{COOH}][\text{NH}_2] \quad (\text{Εξίσωση 1.5})$$

$$3^{\text{ης}} \text{ τάξης:} \quad -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 [\text{COOH}][\text{NH}_2] \quad (\text{Εξίσωση 1.6})$$

όπου, $[\text{COOH}]$, $[\text{NH}_2]$ οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων (meq kg^{-1}), k_2 ο συντελεστής ρυθμού για 2^{ης} τάξης αντίδραση ($\text{kg meq}^{-1}\text{h}^{-1}$), k_3 ο συντελεστής ρυθμού για 3^{ης} τάξης αντίδραση ($\text{kg}^2 \text{meq}^{-2}\text{h}^{-1}$).

Η ολοκλήρωση των Εξισώσεων 1.5 και 1.6 διαφοροποιείται ανάλογα με τη σχέση των αρχικών τιμών των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ομάδων, και επιτρέπει τον προσδιορισμό της σταθεράς ρυθμού της αντίδρασης [8]:

1. Αν στο αντιδρών μίγμα υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ομάδων ($[\text{COOH}]_0 = [\text{NH}_2]_0$), οι συντελεστές ρυθμού k_2 και k_3 δίδονται από τις Εξισώσεις 1.7 και 1.8 βάσει της τάξης της κινητικής:

$$2^{\text{ης}} \text{ τάξης:} \quad \frac{1}{[\text{COOH}]} - \frac{1}{[\text{COOH}]_0} = k_2 t \quad (\text{Εξίσωση 1.7})$$

$$3^{\text{ης}} \text{ τάξης:} \quad \frac{1}{[\text{COOH}]^2} - \frac{1}{[\text{COOH}]_0^2} = 2k_3 t \quad (\text{Εξίσωση 1.8})$$

2. Σε αντίθετη περίπτωση (πχ. $[\text{COOH}]_0 > [\text{NH}_2]_0$), οι σταθερές ρυθμού k_2 και k_3 δίδονται από τις σχέσεις:

$$2^{\text{ης}} \text{ τάξης: } \frac{1}{[\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0} \ln \left(\frac{[\text{COOH}][\text{NH}_2]_0}{[\text{COOH}]_0[\text{NH}_2]} \right) = k_2 t \quad (\text{Εξίσωση 1.9})$$

$$3^{\text{ης}} \text{ τάξης: } \frac{1}{([\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0)^2} \ln \left(\frac{[\text{COOH}][\text{NH}_2]_0}{[\text{COOH}]_0[\text{NH}_2]} \right) + \frac{1}{[\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0} \left(\frac{1}{[\text{COOH}]_0} - \frac{1}{[\text{COOH}]} \right) = k_3 t \quad (\text{Εξίσωση 1.10})$$

Τέλος, το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n , g mol^{-1}) υπολογίζεται συναρτήσει των συγκεντρώσεων των ακραίων ομάδων, βάσει της Εξίσωσης 1.11 [8, 12]:

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{[\text{COOH}] + [\text{NH}_2]} \quad (\text{Εξίσωση 1.11})$$

όπου, $[\text{COOH}]$, $[\text{NH}_2]$ οι συγκεντρώσεις των ακραίων ομάδων (meq kg^{-1}).

1.4. Εφαρμογές πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια κατέχουν ιδιαίτερα σημαντική θέση ανάμεσα στα μηχανολογικά θερμοπλαστικά πολυμερή, λόγω της ποικιλομορφίας και της ικανοποιητικής σχέσης κόστους-απόδοσης που τα χαρακτηρίζει. Σε μια προσπάθεια να συνοψίσουμε τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν παραθέτουμε τα σημαντικότερα [2, 7, 34]:

- ✓ Καλές μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση, σκληρότητα)
- ✓ Υψηλό σημείο τήξεως (PA 6: 220 C°; PA 6.6: 265 C°)
- ✓ Καλή αντοχή σε χημικά
- ✓ Καλή αντοχή σε κόπωση, ιδιαίτερα υπό φόρτιση
- ✓ Εξαιρετική αντοχή σε τριβή
- ✓ Ηλεκτρικές μονωτικές ιδιότητες

- ✓ Δυνατότητα παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων με έγχυση
- ✓ Καλή εμφάνιση
- ✓ Μειωμένο ειδικό βάρος (-50% σε σχέση με το αλουμίνιο)

Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι η παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως είναι η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η βιομηχανία συσκευασίας, η βιομηχανία παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης κλπ. Συχνά, μεταλλικά αντικείμενα αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που περιγράφηκαν [35].

Παραγωγή ινών: Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά στην υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, στην αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και στην 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 στην βιομηχανία καλτσών μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.



Σχήμα 1.6. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων στην παραγωγή ινών.

Αυτοκινητοβιομηχανία: Η βιομηχανία αυτοκινήτων είναι ο μεγαλύτερος τομέας εφαρμογών του νάυλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στην βενζίνη και στα ορυκτέλαια, καθώς και οι καλές μηχανικές ιδιότητές 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 χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή στοιχείων μηχανών, ιδίως στις περιπτώσεις όπου απαιτείται αθόρυβη λειτουργία και αποφυγή λιπάνσεως.



Σχήμα 1.7. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Ηλεκτρολογία–Ηλεκτρονική: Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για την χρήση του νάυλον 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 την χημική του αντίσταση, εφαρμόζονται και σε αλκαλικές μπαταρίες.



Σχήμα 1.8. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων στην ηλεκτρολογία και την ηλεκτρονική.

Συσκευές: Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από νάυλον, 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.



Σχήμα 1.9. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων σε συσκευές.

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



Σχήμα 1.10. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων σε καταναλωτικά αγαθά.

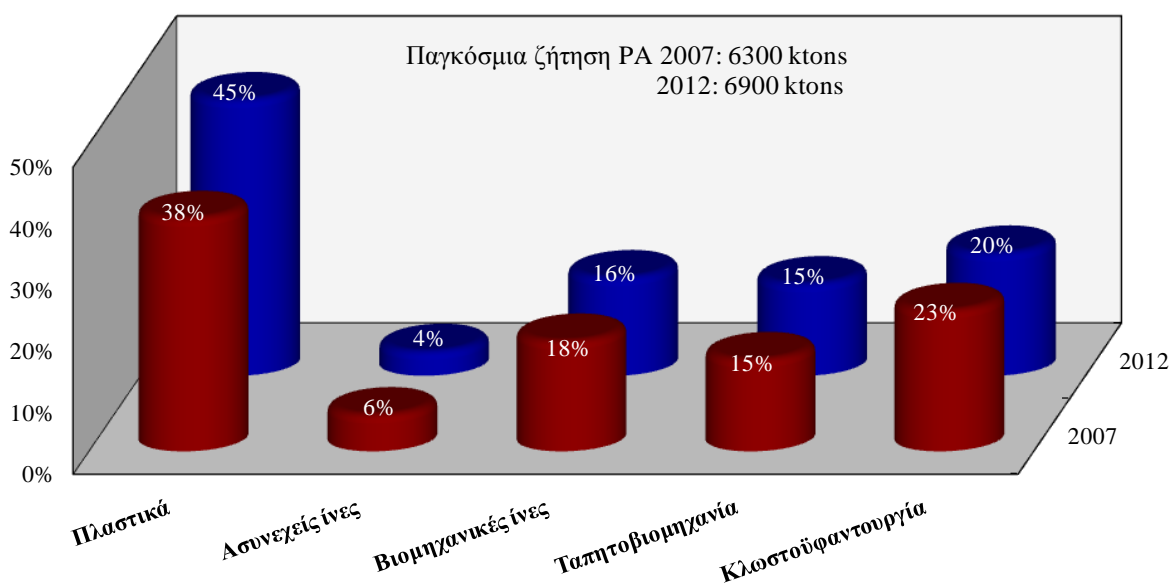
Στα πλαίσια των ποικίλων εφαρμογών των πολυαμιδίων, αξίζει να δώσουμε μια εικόνα της κατάστασης των πολυαμιδίων σήμερα και της θέσης τους στην αγορά. Αρχικά, πρέπει να τονιστεί ότι τα παρά τον ισχυρό ανταγωνισμό που δέχονται τα πολυαμίδια τα τελευταία χρόνια από άλλα φθηνότερα υλικά, όπως είναι το PET για τις ίνες και το πολυπροπυλένιο (PP) για την κατασκευή χυτών αντικειμένων, η αγορά τους χαρακτηρίζεται από μια συνεχή αύξηση της τάξεως του 1.8 % ανά έτος (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3. Ετήσια ανάπτυξη πολυαμιδίων ανά τομέα εφαρμογής και τύπο PA για το διάστημα 2007–2012 [34].

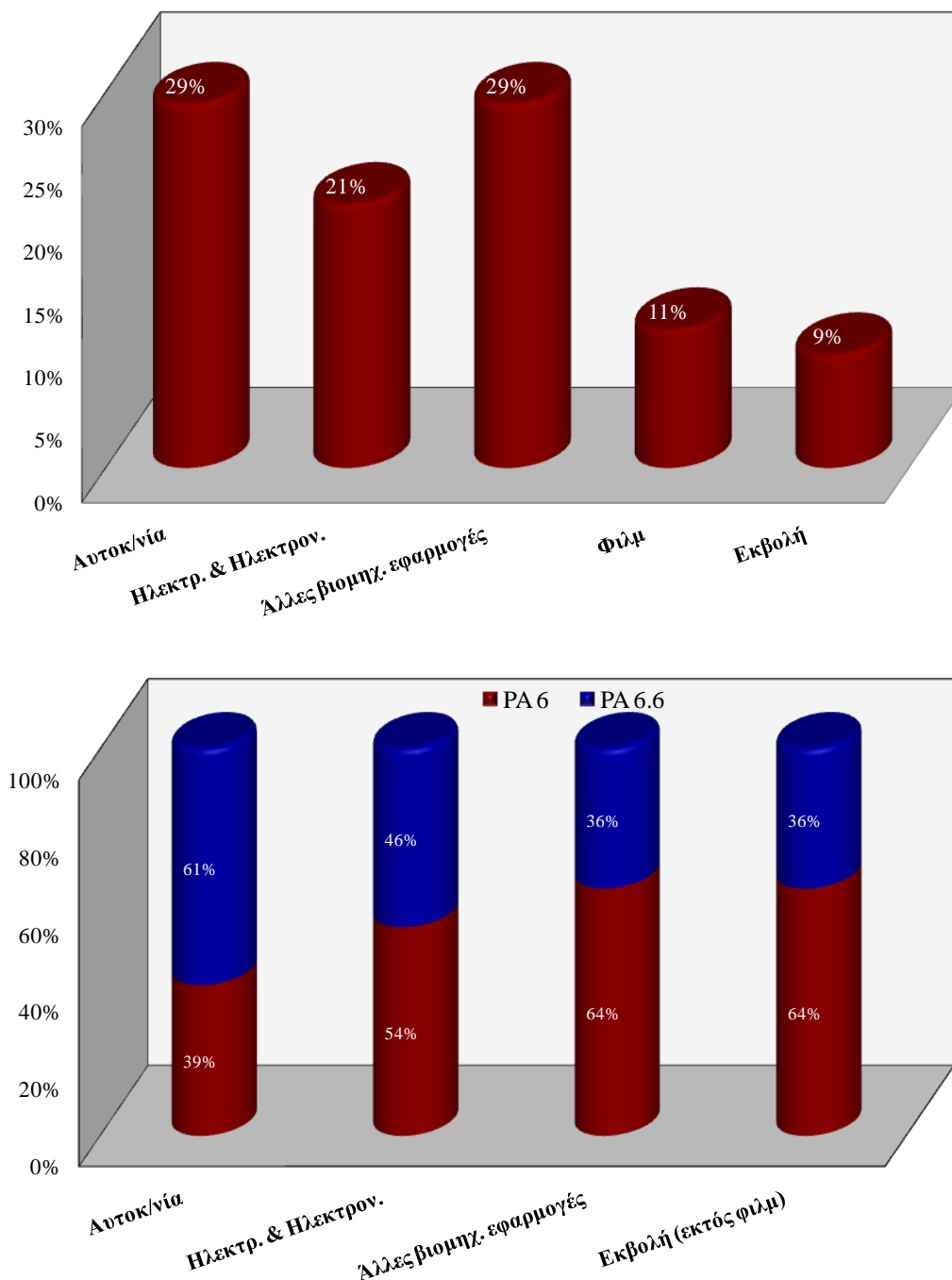
| | PA 6 και 6.6 | PA 6 | PA 6.6 |
|------------------------|--------------|--------|--------|
| Ίνες | -0.5 % | -0.9 % | 0.2 % |
| Πλαστικά | | | |
| ● Θερμοπλαστική Ρητίνη | 4.9 % | 5.3 % | 4.4 % |
| ● Φύλλα (Φιλμ) | 6.1 % | 6.2 % | 1.2 % |
| Συνολικά | 1.8 % | 1.6 % | 2.0 % |

Όπως διαφαίνεται από τον Πίνακα 1.3, επικρατεί μια στασιμότητα της αγοράς απέναντι στις πολυαμιδικές ίνες, οι οποίες το 2007 κατείχαν το 63 % της συνολικής κατανάλωσης πολυαμιδίων. Χαρακτηριστικά, το 2001 η αγορά για τις πολυαμιδικές ίνες μειώθηκε κατά 8.5 % και η πρόβλεψη για αύξηση της ζήτησής τους είναι πολύ απαισιόδοξη σε σχέση με τις υπόλοιπες ίνες, όπου η αύξηση αναμένεται αρκετά υψηλότερη (4–5 %) [36].

Ωστόσο, φαίνεται ότι ξεκινάει μια νέα εποχή στην ιστορία του νάυλον, καθώς η χρήση του ως θερμοπλαστική ρητίνη και φιλμ αναπτύσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και καταλαμβάνει συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό στην αγορά, με την πρόβλεψη για αύξηση της ζήτησης να είναι σημαντικά πιο ευοίωνη (Πίνακας 1.3, Σχ. 1.11) [37]. Η αύξηση της ζήτησης των πολυαμιδίων ως θερμοπλαστικών αποδίδεται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, λόγω αύξησης της παραγωγής σε χώρες της Ασίας, σε συνδυασμό με την επέκταση της ενσωμάτωσης πολυαμιδικών εξαρτημάτων στα αυτοκίνητα στοχεύοντας σε μείωση βάρους, που συνεπάγεται περιορισμού κόστους και ενεργειακών απαιτήσεων, καθώς και ανακυκλωσιμότητα. Επίσης, όσον αφορά την αγορά των φύλλων (φιλμ), αυτή υποκινείται κυρίως από την ζήτηση του PA 6 προς αυτήν την εφαρμογή, ιδιαίτερα στις χώρες της Ασίας. Στο Σχήμα 1.12 παρουσιάζεται η απορρόφηση των PA 6 και PA 6.6 ως πλαστικού (θερμοπλαστική ρητίνη και φιλμ) ανά τομέα εφαρμογής για την ευρωπαϊκή αγορά το έτος 2007 [34].



Σχήμα 1.11. Παγκόσμια ζήτηση πολυαμιδίων του έτους 2007 και πρόβλεψη για το 2012 ανά τομέα εφαρμογής [34].



Σχήμα 1.12. Ευρωπαϊκή αγορά θερμοπλαστικής ρητίνης πολυαμιδίων ανά τομέα εφαρμογής και καταμερισμός σε PA 6 και PA 6.6 [34].

Εν κατακλείδι, πρέπει να αναφέρουμε ότι οι συνθήκες της αγοράς θέτουν νέα δεδομένα στην βιομηχανία των πολυαμιδίων. Από τους ειδικούς αναφέρεται ότι τα πολυαμίδια πρέπει να στραφούν σε πιο εξειδικευμένες αγορές και να καλύψουν εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, το «κλειδί» είναι η ανανέωση των υλικών αυτών, και η αριστοποίηση των ιδιοτήτων τους στο χαμηλότερο δυνατό κόστος. Κάτι τέτοιο απαιτεί

βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής και επεξεργασίας, όπως είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης λόγω της ανάγκης υψηλότερου μοριακού βάρους ρητινών (Κεφάλαιο 2) ή ο πολυμερισμός τήγματος άνυδρων συνθηκών, στοχεύοντας στην αποφυγή της χρήσης του νερού με συνεπαγόμενο περιορισμό κόστους και φυσικών πόρων (Κεφάλαιο 2).

Επιπλέον, η τροποποίηση της δομής των πολυαμιδίων αποτελεί λύση με μεγάλη ευελξία ως προς το τελικό προϊόν, και αυτό εξηγεί την στροφή της εν λόγω βιομηχανίας προς εναλλακτικές πολυαμιδικές δομές, όπως τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου (Κεφάλαιο 3), όπου η ενίσχυση του αλειφατικού χαρακτήρα τους δύναται να αποτελέσει λύση προς επέκταση των υλικών αυτών σε εφαρμογές όπου απαιτείται συγκλίνουσα συμπεριφορά μεταξύ πολυολεφινών και πολυαμιδίων. Τέλος, η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας με σκοπό την τροποποίηση των ιδιοτήτων των συμβατικών εμπορικών πολυαμιδίων (Κεφάλαιο 4) είναι ένας ιδιαίτερα ελκυστικός τρόπος για να επιτευχθεί τροποποίηση και αναβάθμιση των ιδιοτήτων τους.

1.5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1]. V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
- [2]. J. Weber, **Polyamides**, In: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, NJ 1996, 19, 463.
- [3]. Κ. Παπασπυρίδης, **Μελέτη της παραγωγής nylon 12.6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως**, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 1982, 1-30, 31, 69-76, 99.
- [4]. P. Painter, M. Coleman, **Fundamentals of polymer science: An introduction text**, Technomic Inc., Lancaster 1994, 30-34.
- [5]. M. I. Kohan, **The history and development of nylon-66**, In: High Performance Polymers: Their Origin and Development, eds.: R. B. Seymour, G. S. Kirshenbaum, Elsevier, New York 1986, 19–37.
- [6]. Σ. Βουγιούκα, **Αριστοποίηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών ρητινών με τεχνολογία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης**, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
- [7]. Κ. Παναγιώτου, **Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών**, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000, 10, 271, 403.
- [8]. P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker Inc., New York 1984, 283, 306, 308.
- [9]. S. Aharoni, **N-Nylon: Their synthesis, structure and properties**, John Wiley & Sons, London 1997, 9, 130-134.
- [10]. S. Fakirov, **Solid state reactions in linear polycondensates**, In: Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamides, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 1990, 1-65.
- [11]. E. J. Burrell, **Formation and identification of unique radical sites in irradiated amides**, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 574.
- [12]. W. Sweeny, **Polyamides**, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons 1968, 10, 521-528, 534, 537, 544-547.
- [13]. R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic polyamides**, In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357-373.
- [14]. JP 4-93323, (1992), Asahi Chemical Industry Ltd., invs.: K. Shimizu, S. Ise.
- [15]. US 5,403,910, (1995), E. I. Du Pont de Nemours & Company, invs.: E. Leonard, E. Kosinski, R. Soelch.
- [16]. US 5,140,098, (1992), BASF, invs.: G. Pipper, P. Hildenbrand, W. Mueller.

- [17]. J. Zimmerman, M. Kohan, **Nylon – selected topics**, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 2565.
- [18]. D. Miles, J. Briston, **Polymer technology**, Chemical Publishing Co. Inc., New York 1979, 318-341.
- [19]. V. Lebedeva, G. Andrianova, A. Chalykh, **Sorption of water vapour by polyamides of different hydrophilicity**, Int. Polymer Sci. Tech. 1966, 8, T/19.
- [20]. F. Mallon, H. Ray, **A comprehensive model for nylon melt equilibria and kinetics**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1213.
- [21]. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, **Solid State Polymerization**, Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 10.
- [22]. F. Chen, R. Griskey, **Thermally induced solid state polycondensation of nylon 66, nylon 6-10 and polyethylene terephthalate**, AIChE J. 1969, 15(5), 680.
- [23]. T. Chang, **Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)**, Polym. Eng. Sci. 1970, 10(6), 364.
- [24]. K. Samant, K. Ng, **Synthesis of prepolymerization stage in polycondensation processes**, AIChE J. 1999, 45(8), 1808.
- [25]. J. Zimmerman, **Equilibria in solid phase polyamidation**, J. Polym. Lett. 1964, 2, 955.
- [26]. D. Steppan, M. Doherty, M. Malone, **A kinetic and equilibrium model for nylon 6,6 polymerization**, J. Appl. Polym. Sci. 1987, 33, 2333.
- [27]. N. Ogata, **Studies on polycondensation reactions of nylon salt. I. The equilibrium in the system of polyhexamethylene adipamide and water**, Makromol. Chem. 1960, 42, 52.
- [28]. K. Yao, W. Ray, **Modeling and analysis of new processes for polyester and nylon production**, AIChE J. 2001, 47(2), 401.
- [29]. K. Ravindranath, R. Mashelkar, **Finishing stages of PET synthesis: a comprehensive model**, AIChE J. 1984, 30(3), 415.
- [30]. B. Duh, **Effects of the carboxyl concentration on the solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83, 1288.
- [31]. T. Peli, T. Davis, **Diffusion and reaction in polyesters melts**, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1973, 11, 1671.
- [32]. P. Kosky, E. Guggenheim, **Solid-state polymerization in poly(butylene terephthalate): the equilibrium constant**, Polym. Eng. Sci. 1985, 25(18), 1145.
- [33]. P. Flory, **Principles of polymer chemistry**, Cornell University Press, Ithaca 1975, 75-83, 317-325.

- [34]. P. Radici, **Combining the best of Nylon 6 and Nylon 66**, Tecnon Orbichem Polyamide and Intermediates conference 2008, Congress Proceedings, Germany 2008.
- [35]. B. De Bievre, **Advantages of PA 6 in automotive applications**, 1st World Congress Polyamide 2000: The Polyamide Chain, Congress Proceedings, Switzerland 2000.
- [36]. T. Krauch, **Key factors of success in the PA market**, 4th World Congress Polyamide 2003: The Polyamide Chain, Congress Proceedings, Switzerland 2003.
- [37]. F. Charaf, **Review of the global polyamide chain (PAC)**, 1st World Congress Polyamide 2000: The Polyamide Chain, Congress Proceedings, Switzerland 2000.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται προσπάθεια να περιγραφεί η τεχνολογία που περιβάλλει τις αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης, τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο, με σκοπό να διαμορφωθεί ολοκληρωμένη εικόνα των τεχνικών παραγωγής πολυαμιδίων, και να θεμελιωθούν οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Αρχικά, παρουσιάζεται η συμβατική τεχνική πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος που ακολουθείται βιομηχανικά για την παραγωγή των πολυαμιδίων, η οποία όμως χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους αντίδρασης, στοιχεία που διακυβεύουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Στην συνέχεια γίνεται εκτενέστερη αναφορά στην τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή συμπύκνωσης, π.χ. σε πολυαμίδια και πολυεστέρες, με στόχο να αυξηθεί ο βαθμός πολυμερισμού και να βελτιωθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Τα σημαντικότερα εμπορικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής εντοπίζονται στην χρήση απλού και χαμηλού πάγιου κόστους εξοπλισμού, καθώς και η αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων της συμβατικής τεχνολογίας πολυμερισμού. Τέλος, παρουσιάζεται η τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, η οποία δύναται να συνδυαστεί με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης προς παρασκευή πολυαμιδίων βελτιωμένης ποιότητας. Τα οφέλη της εφαρμογής της εν λόγω τεχνικής έγκεινται στις ηπιότερες συνθήκες διεργασίας και την απουσία νερού, παρακάμπτοντας έτσι τα μειονεκτήματα της τεχνικής διαλύματος τήγματος.

2.1. Πολυμερισμός διαλύματος-τήγματος

2.1.1. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος

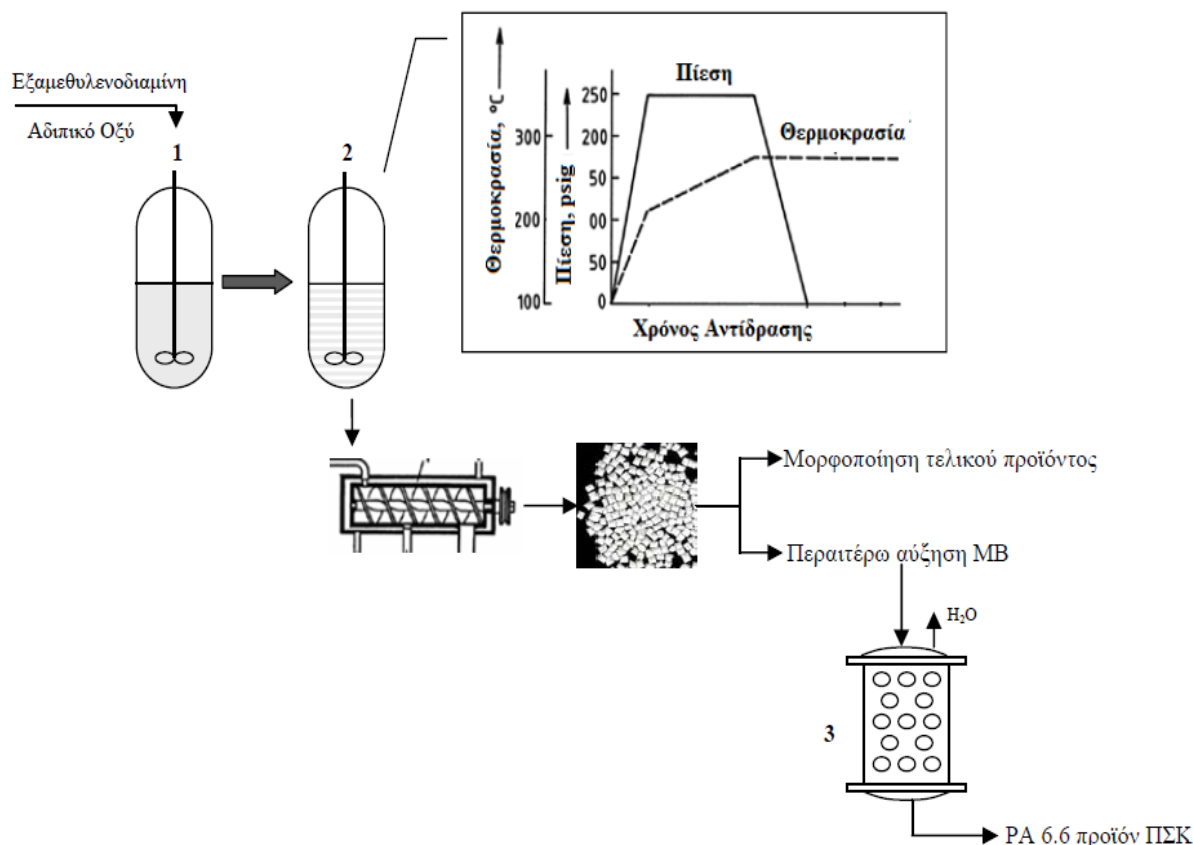
Πρόκειται για την συμβατική τεχνολογία παραγωγής πολυαμιδίων σε βιομηχανικό επίπεδο, η οποία είναι συνδυασμός δύο τεχνικών πολυμερισμού, αποτελούμενη από ένα στάδιο πολυμερισμού διαλύματος ακολουθούμενου από ένα δεύτερο στάδιο πολυμερισμού

τήγματος. Συγκεκριμένα, η συνήθης πορεία παραγωγής του PA 6.6 περιλαμβάνει αρχικά την δημιουργία υδατικού διαλύματος του άλατος του PA 6.6 (Αντίδραση 1.8, Κεφάλαιο 1) [1–4] με αντίδραση διαλύματος αδιπικού οξέος (56 % w/v) και εξαμεθυλενοδιαμίνης (44 % w/v) [3]. Η συγκέντρωση σε νερό του διαλύματος του άλατος ανέρχεται σε 50% w/v, ενώ η θερμοκρασία του ρυθμίζεται στους 50 °C για αποφυγή καταβύθισης [5]. Στην συνέχεια, το υδατικό διάλυμα του άλατος εισάγεται σε εξατμιστήρα, με σκοπό την συμπύκνωσή του έως συγκέντρωση 10–30% w/v 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 αντιδρών μίγμα και να πραγματοποιείται τελικά πολυμερισμός τήγματος [4]. Παράδειγμα συνθηκών λειτουργίας πολυμερισμού, για την παραγωγή PA 6.6, φαίνεται στον Πίνακα 2.1, όπου παράγεται πολυαμίδιο με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 80 (9000 g mol⁻¹) [6], ενώ στο Σχήμα 2.1 περιγράφεται σχηματικά η διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης που περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη Παράγραφο [7].

Πίνακας 2.1. Ενδεικτικές συνθήκες λειτουργίας κατά την παραγωγή PA 6.6 [6].

| Τροφοδοσία | Συνθήκες Πολυμερισμού | |
|--------------------|-----------------------|-----------|
| | Διαλύματος | Τήγματος |
| Αδιπικό οξύ | T: 254 °C | T: 267 °C |
| Εξαμεθυλενοδιαμίνη | t : 1 h | t : 1.1 h |
| Νερό | P : 18 atm | P : 1 atm |

Κατά την βιομηχανική παραγωγή των πολυαμιδίων χρησιμοποιούνται αφενός πρόσθετα για να βελτιώσουν ορισμένες ιδιότητες του προϊόντος, αφετέρου καταλύτες για την μείωση του χρόνου αντίδρασης και την αύξηση του μοριακού βάρους μέχρι τα επιθυμητά επίπεδα. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται είναι αντιοξειδωτικά, αντιστατικά, θερμικοί σταθεροποιητές, πλαστικοποιητές, λιπαντικά, πληρωτικά μέσα, σταθεροποιητές του μοριακού βάρους, ενώσεις που προστατεύουν το πολυαμίδιο από την υπεριώδη ακτινοβολία κ.α. [8].



Σχήμα 2.1. Διεργασία παραγωγής PA 6.6 [7].

1: παρασκευή άλατος PA 6.6, 2: πολυμερισμός διαλύματος-τήγματος, 3: πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως ενώσεις που περιέχουν φώσφορο. Τέτοιες ενώσεις είναι το φωσφορικό οξύ, το πολυφωσφορικό οξύ, το φωσφορώδες οξύ, καθώς και άλατα των οξέων του φωσφόρου, όπως το φωσφορικό νάτριο, φωσφορώδες αμμώνιο. Εκτός των ενώσεων που περιέχουν φώσφορο, άλλοι καταλύτες είναι το θειϊκό οξύ, το νιτρικό οξύ, το υδροβρώμιο, το υδροϊώδιο κ.α. Η προσθήκη των καταλυτών και των λοιπών προσθέτων λαμβάνει χώρα κατά την δημιουργία του υδατικού διαλύματος άλατος του πολυαμιδίου ή κατά την εισαγωγή του μίγματος αντίδρασης στον αντιδραστήρα πολυμερισμού τήγματος [4, 9–11].

2.1.2. Περιορισμοί του πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος

Ένα βασικό μειονέκτημα της διεργασίας διαλύματος-τήγματος είναι ο ακριβός «κύκλος του νερού». Προς την κατεύθυνση της εύρεσης εναλλακτικών διεργασιών που το εξαλείφουν, στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί εναλλακτικές διεργασίες πολυμερισμού. Σε αρκετές ευρεσιτεχνίες [12–14] 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 [15], ο στόχος είναι η παρασκευή διαλυμάτων άλατος υψηλής συγκέντρωσης: αρχικά αδιπικό οξύ διαλύεται σε υδατικό διάλυμα άλατος PA 6.6 (40–65 % w/v σε άλας), και κατόπιν προστίθεται ισομοριακή ποσότητα διαμίνης. Το σχηματισθέν υδατικό διάλυμα έχει συγκέντρωση 70–90 % w/v σε άλας και πολυμερίζεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, σε θερμοκρασία 140–210°C και πίεση 2–15 bar.

Ένα δεύτερο μειονέκτημα της εν λόγω διεργασίας είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής. Υπό αυτές τις συνθήκες ευνοούνται αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα την θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος [16]. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του PA 6.6, μια ανεπιθύμητη αντίδραση, που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε φάση τήγματος, είναι η μετατροπή της πρωτοταγούς αμινομάδας σε δευτεροταγή, οδηγώντας σε σχηματισμό τρισδιάστατου δικτύου και τελικά σε εμφάνιση πηκτώματος (gel) (Αντιδράσεις 1.5–1.6, Κεφάλαιο 1) [5, 17–19], όπως και αντιδράσεις κυκλοποίησης (Αντίδραση 1.7, Κεφάλαιο 1). Τα προβλήματα της θερμικής καταπόνησης εντείνονται κατά την παραγωγή θερμικά ευαίσθητων πολυμερών, όπως είναι το PA 4.6, λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (260–320 °C), οι οποίες οδηγούν σε αντιδράσεις οξειδωσης και σε κυκλοποίηση του μονομερούς (πχ. η 1,4 βουτανοδιαμίνη αντιδρά προς πυρολιδίνη) [18, 20–22]. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος που αναπτύσσεται κατά την δεύτερη φάση, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας.

Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η εν λόγω τεχνική διακόπτεται συνήθως λόγω προβλημάτων λειτουργικής και κινητικής φύσης, ενώ οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις. Για παράδειγμα, μια χαρακτηριστική τιμή μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, που μπορεί να επιτευχθεί με τη συμβατική τεχνική, είναι 15000 – 25000 g mol⁻¹ και η αντίστοιχη ρητίνη είναι κατάλληλη για τη σύνθεση ινών, ενώ το μοριακό βάρος πρέπει να είναι υψηλότερο από 30000 g mol⁻¹ για μορφοποίηση με έγχυση ή για την παραγωγή λεπτών φύλλων με εμφύσηση [4, 23–26].

2.2. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ)

2.2.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Στα πολυμερή συμπύκνωσης, όπως είναι τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες, υψηλότερα μοριακά βάρη επιτυγχάνονται μέσω του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) (solid state polymerization, SSP) [27]. Ο ΠΣΚ εντάσσεται στις τεχνικές πολυμερισμού μάζας και η θεμελιώδης αρχή της τεχνικής αυτής περιλαμβάνει την θέρμανση της πρώτης ύλης σε αδρανή ατμόσφαιρα ή υπό κενό, σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεως, επιτρέποντας την έναρξη και διάδοση των αντιδράσεων πολυμερισμού. Με βάση το μοριακό βάρος της πρώτης ύλης διακρίνονται δύο κατηγορίες ΠΣΚ, ο **άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης** και ο **μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης**, οι οποίοι θα αναπτυχθούν στην συνέχεια, με ιδιαίτερη έμφαση στην δεύτερη περίπτωση, καθώς μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή.

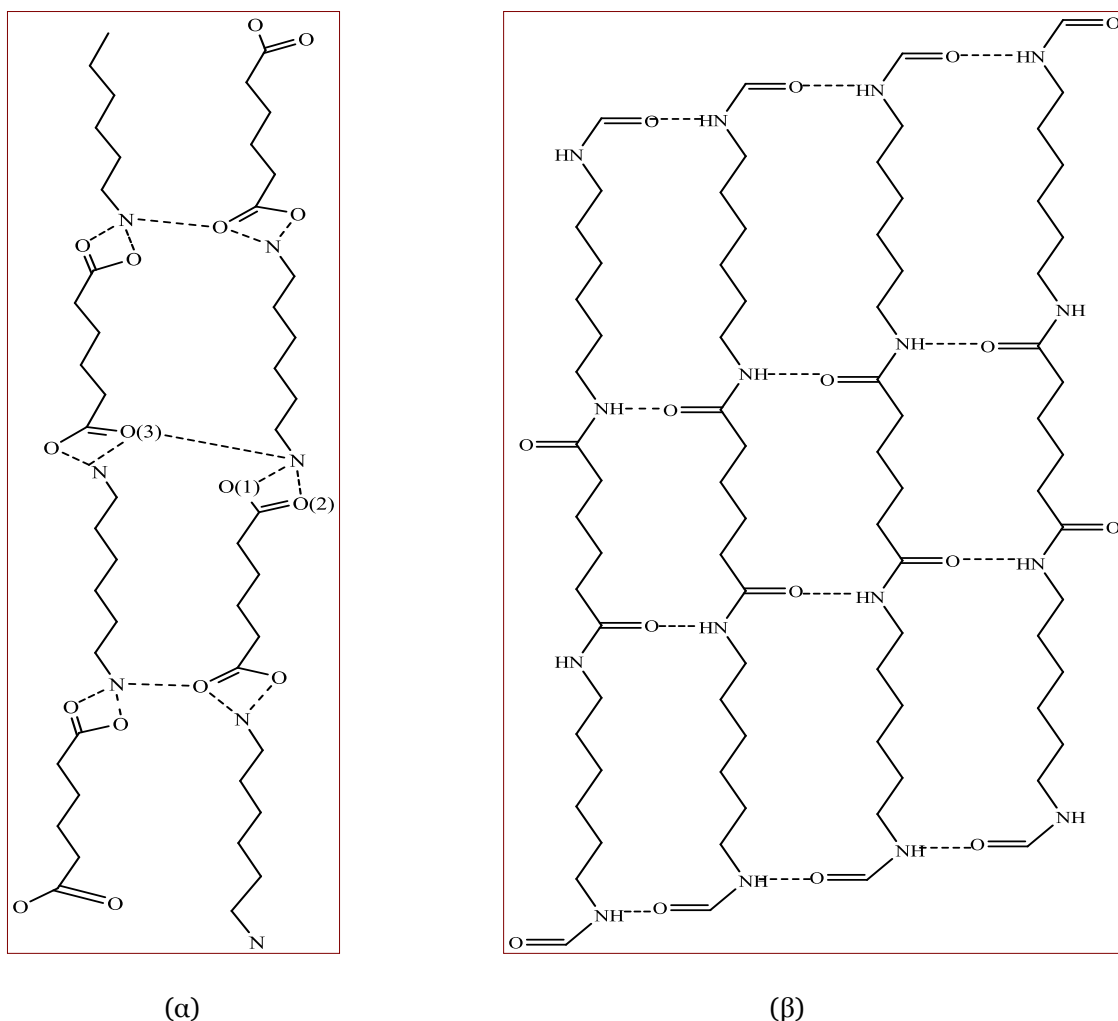
2.2.2. Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης

2.2.2.1. Εισαγωγή στον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Στην περίπτωση του **άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης** (direct solid state polymerization) την πρώτη ύλη αποτελούν ξηρά, κρυσταλλικά μονομερή. Το μονομερές (άλας πολυαμιδίου, αμινοξύ) μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης που οδεύει κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα του μονομερούς π.χ. του άλατος πολυαμιδίου (Σχήμα 2.2α) [27–28], επιτρέποντας τον σχηματισμό μονοκρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης και πλήρη σχηματισμό δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 2.2β), και η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξολοκλήρου σε πραγματικά στερεά κατάσταση [29–35]. Πραγματοποιείται, ουσιαστικά, μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid–melt transition, SMT), η οποία οφείλεται στην δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, λόγω της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος [29–31].

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες μονομερών που δύνανται να πολυμεριστούν σε στερεά κατάσταση. Οι κρύσταλλοι των μονομερών αντιδρούν σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης τους αλλά και αυτού του προκύπτοντος πολυμερούς (T_m) (Πίνακας 2.2), υπό συνθήκες ροής αδρανούς αερίου, υπό κενό ή υπό πίεση. Σε πολλές περιπτώσεις, οι αντιδράσεις άμεσου πολυμερισμού είναι τοποτακτικές και οι μονοκρύσταλλοι των

μονομερών δύνανται να μετατρέπονται σε πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα πολυμερούς, επιτρέποντας την παρασκευή πολυμερών υψηλού προσανατολισμού [27].



Σχήμα 2.2. Μοναδιαίο κελίο άλατος PA 66. (α) οι δεσμοί υδρογόνου N-H-O (1) και N-H-O (2) σχηματίζονται ενδομοριακά και ο N-H-O (3) διαμοριακά. (β) δεσμοί υδρογόνου μεταξύ παράλληλων αλυσίδων στην α-μορφή [27].

Παρά την εφαρμογή του άμεσου ΠΣΚ μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα, η εν λόγω τεχνική εμφανίζει σημαντικό πρακτικό ενδιαφέρον, καθώς ο πολυμερισμός πραγματοποιείται εξ αρχής σε στερεά κατάσταση, παρακάμπτοντας τα μειονεκτήματα που απορρέουν από τις υψηλές θερμοκρασίες της τεχνολογίας τήγματος, δηλαδή την κατανάλωση ενέργειας και την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς [27, 29].

Πίνακας 2.2. Ενδεικτικές συνθήκες άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επιτυγχανόμενες μετατροπές πολυμερισμού (p).

| Πολυμερές | Πρώτη ύλη | Συνθήκες αντίδρασης |
|---------------|--|--|
| PA 4.6 [36] | Άλας PA 4.6 ($T_m = 190\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 151\text{ }^\circ\text{C}, t = 7\text{ h}, p = 0.37$ |
| PA 6.6 [36] | Άλας PA 6.6 ($T_m = 192\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 151\text{ }^\circ\text{C}, t = 7\text{ h}, p = 0.27$ |
| PA 6.10 [36] | Άλας PA 6.10 ($T_m = 171\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 138\text{ }^\circ\text{C}, t = 9.5\text{ h}, p = 0.12$ |
| PA 12.6 [46] | Άλας PA 12.6 ($T_m = 151\text{--}152\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 138\text{ }^\circ\text{C}, t = 14\text{ h}, p = 0.90$ |
| PA 12.10 [29] | Άλας PA 12.10 ($T_m = 138\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 126\text{ }^\circ\text{C}, t = 8\text{ h}, p = 0.25$ |
| PA 6 [37] | ϵ -αμινοκαπροϊκό οξύ ($T_m = 210\text{--}212\text{ }^\circ\text{C}$) | $T: 170\text{ }^\circ\text{C}, t = 12\text{ h}, p = 0.98$ |

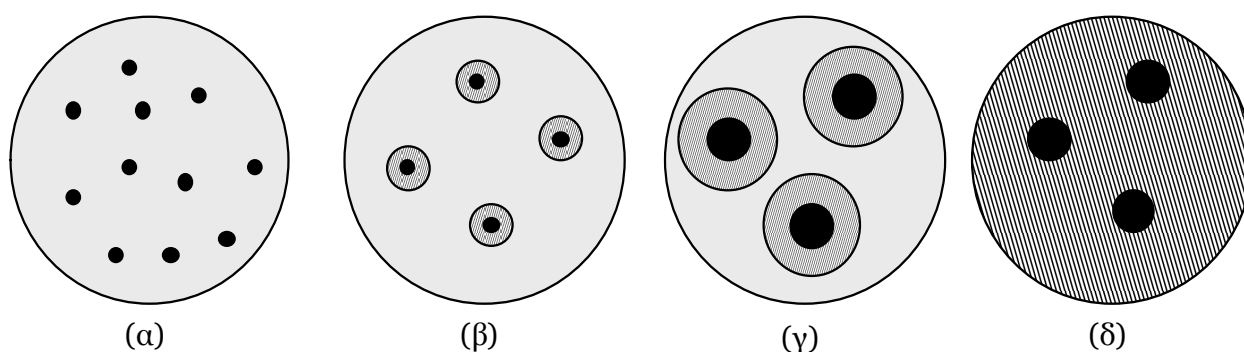
2.2.2.2. Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Όσον αφορά τους μηχανισμούς που διέπουν τον άμεσο ΠΣΚ, μία σειρά μελετών αναφέρουν ότι η αντίδραση οδεύει μέσω πυρήνωσης (nucleation) και ανάπτυξης (growth) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα του μονομερούς [31]. Επί παραδείγματι, οι Frayer et al. [38] πρότειναν ότι η διεργασία άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του άλατος PA 6.6 μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο στάδια, την έναρξη (initiation) και την επέκταση (propagation). Η έναρξη ή πυρήνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια ή/και στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών, όπου άκρα κρυστάλλων, ατέλειες ή ακαθαρσίες/προσμίξεις δρουν ως ενεργά κέντρα, προσανατολίζοντας τα αντιδρώντα στοιχεία και διευκολύνοντας την κινητικότητά τους. Παρόμοια εικόνα παρουσιάστηκε από τους Macchi et al. [39], οι οποίοι υπέβαλαν μονοκρυστάλλους ϵ -αμινοκαπροϊκού οξέος σε θέρμανση και κατέληξαν ότι η κινητική της διεργασίας αποτελούνταν από τρία στάδια: μία περίοδο επώασης, ένα στάδιο κατά το οποίο το μονομερές καταναλώνεται με σταθερό ρυθμό, και τέλος ένα αργό στάδιο πολυσυμπύκνωσης των πολυαμιδικών αλυσίδων μετά την εξάντληση του μονομερούς.

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 [40–42], παρατηρείται απώλεια της πτητικής εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD), κάτι το οποίο έχει επίσης παρατηρηθεί και σε διάφορα αρωματικά άλατα [43]. Σε μία πρόσφατη μελέτη των Papaspyridides et al. [42], 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 την θεωρία του μοντέλου πυρήνωσης-ανάπτυξης, συνιστά έναν μηχανισμό αντίδρασης για τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. 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 [44]. Με βάση τις αρχές της χημείας στερεάς κατάστασης, η απόδραση της HMD στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού φαίνεται να συνδέεται με το στάδιο της πυρήνωσης: η απώλειά της οδηγεί στην δημιουργία νέων ατελειών στις επιφάνειες των κρυστάλλων και στην αύξηση των ενεργών κέντρων για την πυρήνωση της παραγόμενης πολυμερικής φάσης.

Μετά την πυρήνωση ακολουθεί το στάδιο της ανάπτυξης. Σε περιπτώσεις υγροσκοπικών μονομερών και σε εξάρτηση με την θερμοκρασία της αντίδρασης, παρατηρείται μία μετάπτωση από την στερεά στην υγρή φάση, κυρίως σε μέτρια οργανωμένες δομές άλατος με υψηλή συγκέντρωση πολικών κέντρων. Αυτό το φαινόμενο έχει εξηγηθεί από τους Papaspyridides et al. [45–48] και έχει συσχετισθεί με την συσσώρευση του νερού που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση εντός της αντιδρώσας μάζας.

Συγκεκριμένα, το παραγόμενο –κατά τον ΠΣΚ– νερό ενυδατώνει τις πολικές ομάδες του αντιδρώντος και, καθώς η ποσότητά του αυξάνει, η κρυσταλλική δομή του άλατος καταστρέφεται από την δημιουργία περιοχών υψηλής ενυδάτωσης. Ειδικότερα, η αντίδραση ξεκινά στα σημεία κρυσταλλικών ατελειών, τα οποία αποτελούν τα ενεργά κέντρα (Σχήμα 2.3α). Στην περίπτωση που τα ενεργά κέντρα βρίσκονται πάνω ή πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων, το παραγόμενο νερό απομακρύνεται εύκολα προς το περιβάλλον θερμαντικό μέσο, χωρίς να επηρεάσει την αντιδρώσα μάζα. Αντίθετα, στο εσωτερικό του κόκκου, το νερό αδυνατεί να απομακρυνθεί και ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες του άλατος. Στην περίπτωση που κυριαρχούν χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης (δηλαδή χαμηλοί ρυθμοί παραγωγής νερού), διευθετείται μία οργανωμένη διάταξη του παραπροϊόντος μέσα στον κρύσταλλο. Καθώς η ποσότητα του συσσωρευμένου νερού αυξάνεται, τα ενεργά κέντρα περιβάλλονται από μία «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο σημείο τήξεως και σύντομα μεταπίπτει σε κατάσταση τήγματος (Σχήμα 2.3β).



Σχήμα 2.3. Σχηματική απεικόνιση μοντέλου της μετάπτωσης από την στερεά φάση του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid-melt transition phenomenon, SMT) [48].

(●) = Ατέλειες στην κρυσταλλική δομή του μονομερούς, συμπαγής περιοχή=πυρήνες πολυμερούς αδιάλυτοι στο νερό, γραμμοσκιασμένη περιοχή = «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή και τελικά τετηγμένη περιοχή.

Έπειτα από την δημιουργία των περιοχών τήγματος, η αντίδραση οδεύει κυρίως σε κατάσταση ημι-τήγματος με αποτέλεσμα ο ρυθμός να αυξάνεται σημαντικά, καθώς η συσσώρευση νερού προκαλεί επέκταση της συνολικής περιοχής τήγματος (Σχήμα 2.3.γ). Στο τέλος πραγματοποιείται αλληλοεπικάλυψη αυτών των περιοχών, εξηγώντας έτσι την μετάπτωση της αντίδρασης από στερεά σε κατάσταση τήγματος (solid-melt transition, SMT phenomenon) (Σχήμα 2.3.δ). Περαιτέρω πρόοδος της αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση του

μοριακού βάρους συνεπαγόμενη την μείωση της υγροσκοπικότητας του συστήματος, με αποτέλεσμα να αποκαθίσταται ο χαρακτήρας στερεάς κατάστασης.

Συνοψίζοντας τους κυρίαρχους μηχανισμούς που διέπουν τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης θα μπορούσαμε να αποδώσουμε έναν περισσότερο ακριβή ορισμό: « Ο άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης συχνά ακολουθεί το μοντέλο πυρήνωσης-ανάπτυξης και το μονομερές μετατρέπεται σε πολυμερές σε μία θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείο τήξης τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς. Ωστόσο, η αντίδραση σπάνια λαμβάνει χώρα σε πραγματική στερεά κατάσταση, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και την δομή του μονομερούς».

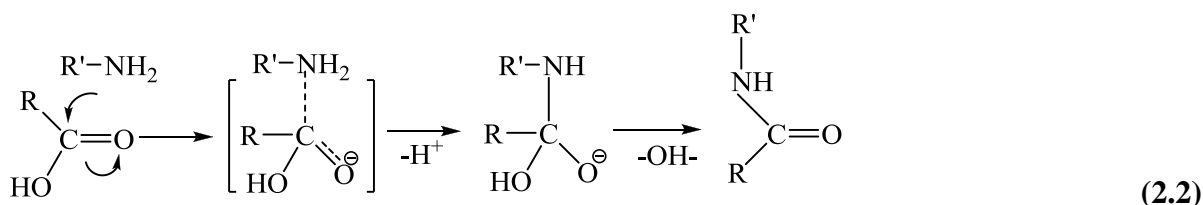
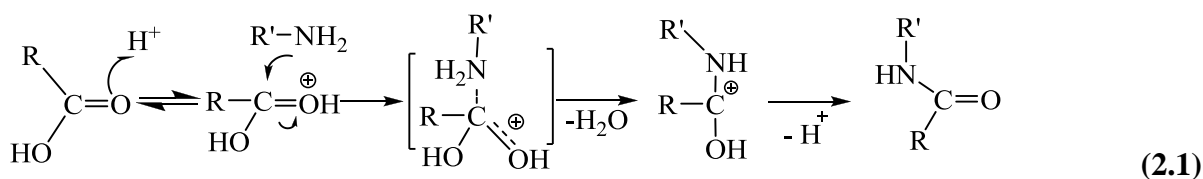
2.2.2.3. Παράμετροι ρυθμού αντίδρασης κατά τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Η **θερμοκρασία** της αντίδρασης είναι πιθανότατα ο πιο σημαντικός παράγοντας του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, λόγω της αλληλεπίδρασής της με όλα τα στάδια της διεργασίας [33]. Μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με την εγγενή χημική αντίδραση, λόγω της μοριακής κινητικότητας του μονομερούς και του αριθμού ενεργών κέντρων στην επιφάνειά του που επιδρούν σημαντικά στην διάρκεια των σταδίων πυρήνωσης και ανάπτυξης, αλλά και στην διάχυση του παραπροϊόντος. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερης διάρκειας είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, μετά το οποίο ο ρυθμός του πολυμερισμού αυξάνεται πιο έντονα [37, 49]. Συνεπώς, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης των μονομερών συνήθως χαρακτηρίζεται από υψηλούς συντελεστές θερμοκρασίας, π.χ. στην περίπτωση των αμινοξέων [50] και πολυαμιδικών αλάτων [49] ο ρυθμός διπλασιάζεται για αύξηση 2°C της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να θεμελιώνεται σε κάθε περίπτωση μία μέγιστη θερμοκρασία πέραν της οποίας λαμβάνει χώρα μετάπτωση από στερεά φάση σε κατάσταση τήγματος, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη Παράγραφο. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι σε περίπτωση μονομερούς υψηλού σημείο τήξης, το δυνατό θερμοκρασιακό εύρος για άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης διευρύνεται, ο συντελεστής θερμοκρασίας μειώνεται και συνεπώς η επίδραση της θερμοκρασίας στην διεργασία καθίσταται λιγότερο σημαντική [50].

Μία άλλη παράμετρος που μπορεί να επηρεάζει την διεργασία του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι η **διάχυση του παραπροϊόντος**, με την επίδρασή της να είναι περισσότερο έντονη σε υψηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης, όπου η χημική

αντίδραση δεν θεωρείται πλέον το στάδιο ελέγχου της διεργασίας [26, 51–52]. Η επίδραση της διάχυσης του παραπροϊόντος μπορεί να διαφανεί εξετάζοντας την επίδραση του μεγέθους του αντιδρώντος σωματιδίου και του ρυθμού ροής του αδρανούς αερίου, στον ρυθμό της αντίδρασης. Ωστόσο, η επίδραση του μεγέθους του σωματιδίου αμελείται από τους περισσότερους ερευνητές, καθώς έχει βρεθεί σημαντική μόνο για μέγεθος κόκκων μικρότερων των 20–25 mesh [53]. Από την άλλη, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος από την επιφάνεια του σωματιδίου επηρεάζεται κυρίως από την ροή του αδρανούς αερίου [6] και σε πολλές περιπτώσεις, για χαμηλούς ρυθμούς ροής, η διεργασία έχει βρεθεί να ελέγχεται από την διάχυση.

Μία άλλη παράμετρος του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι η παρουσία **καταλυτών**, η οποία έχει μελετηθεί ευρέως, αποσκοπώντας στην υπερπήδηση των χαμηλών ρυθμών αντίδρασης αλλά και πιθανή συσσωμάτωση της αντιδρώσας μάζας. Οξίνες, βασικές και ουδέτερες ενώσεις έχουν εξεταστεί για την καταλυτική τους δράση. Ειδικότερα, όσον αφορά την καταλυόμενη από οξέα πολυαμιδοποίηση, η δράση των καταλυτών ακολουθεί το σχήμα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Το πρωτόνιο ενός οξέος (π.χ. H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2SO_4) προστίθεται στο οξυγόνο του καρβονυλίου, καθιστώντας την ομάδα του καρβονυλίου πιο επιρρεπή σε πυρηνόφιλη προσβολή από την ομάδα NH_2 (Αντίδραση 2.1). Έτσι, το οξυγόνο προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια χωρίς να χρειάζεται να λάβει αρνητικό φορτίο, όπως συμβαίνει στην μη καταλυόμενη υποκατάσταση (Αντίδραση 2.2) [54–56].



Καταλύτες που έχουν μελετηθεί κατά τον πολυμερισμό τήγατος αμινοξέων ή διαμινών με διοξέα είναι το χλωρίδιο του ψευδαργύρου ($ZnCl_2$), το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), το οξείδιο

του μαγνησίου (MgO), το βορικό οξύ (H_3BO_3) κ.α. [57]. Ειδικότερα, για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης ω -αμινοξέων, η απόδοση κάποιων καταλυτών έχει βρεθεί να ακολουθεί την εξής κατάταξη: 1% H_3BO_3 , 0.2% MgO > 0.5% $(COONH_4)_2$ > 0.5% $(CH_3COO)_2Zn$ > 0.2% Na_2CO_3 > 0.6% CH_3COOH > 0.5% $(NH_4)_2SO_4$ > 1% $SnCl_2$ [32]. Για τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης του άλατος PA 6.6, η αναφερθείσα κατάταξη καταλυτών είναι: H_3BO_3 > $(COOH)_2$ > H_3PO_4 > MgO. Αντίθετα, αδρανή έχουν βρεθεί να είναι οι εξής ενώσεις: Na_2CO_3 , $NaHSO_4$ και $(SiO_2)_n$ [33].

Για την εξήγηση της καταλυτικής δράσης έχουν αποδοθεί διάφοροι μηχανισμοί στην βιβλιογραφία. Οι Khrirkov et al. [58] υποστήριξαν αναφορικά με τον πολυμερισμό του άλατος PA 6.6 ότι η μη καταλυόμενη πολυσυμπύκνωση περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταξύ των ακραίων ομάδων των μονομερών και των αυξανόμενου μήκους πολυμερικών αλυσίδων. Η έναρξη και η επέκταση θεωρούνται ότι λαμβάνουν χώρα στις ατέλειες των κρυστάλλων του άλατος. Από την άλλη, στην καταλυόμενη διεργασία, αναφέρθηκε η παρουσία γραμμικών ολιγομερών έπειτα από ένα μικρό χρονικό διάστημα της αντίδρασης, και έτσι θεωρήθηκε ότι η ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων επιτυγχάνεται όχι μόνο μεταξύ του μονομερούς και των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά και μεταξύ των ίδιων των ολιγομερών.

Από την άλλη, οι Papaspyridis et al. [59] συσχέτισαν την απόδοση των καταλυτών στα άλατα πολυαμιδίων με τον μηχανισμό της μετάπτωσης από στερεά φάση σε κατάσταση τήγματος. Προτάθηκε ότι παρουσία ενός καλού καταλύτη στην αντιδρώσα δομή, απομακρύνεται ευχερέστερα το παραγόμενο νερό από τα κέντρα της αντίδρασης (Σχήμα 2.3). Με άλλα λόγια, η ενυδάτωση περιορίζεται και η διάχυση του νερού ευνοείται, ώστε να ενισχύεται η δεξιά πορεία της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης.

2.2.3. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης

2.2.3.1. Εισαγωγή στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (post-SSP) εφαρμόζεται σε χαμηλού ή μεσαίου μοριακού βάρους ημικρυσταλλικά ή άμορφα προπολυμερή, μέσω θέρμανσής τους σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης (T_m), και υψηλότερη του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g), σε ρεύμα αδρανούς αερίου ή υπό κενό [27, 31, 60–69]. Τα προπολυμερή βρίσκονται σε μορφή κόκκων, νιφάδων (μέση διάμετρος >1.0 mm), πούδρας (μέση διάμετρος <100 μm) (ΠΣΚ προ εκβολής), ή ακόμη και ινών ή λεπτών φύλλων (ΠΣΚ μετά την εκβολή), επιτρέποντας έτσι την ευχερέστερη απομάκρυνση του παραπροϊόντος. Ενδεικτικές συνθήκες

μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επιτυγχανόμενα μοριακά βάρη παρατίθενται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2. Ενδεικτικές συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επιτυγχανόμενα μοριακά βάρη.

| Προπολυμερές | Συνθήκες ΠΣΚ | Μεταβολή Μοριακού Βάρους |
|-------------------------------|--|---|
| PA 6 [70] | $T = 115 - 205^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 24 \text{ h}$ | $\overline{M}_{n0} = 2500 - 18700 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $\bar{d} = 0.2 - 0.5 \text{ mm}$ | $\overline{M}_{nt} = 18000 - 37000 \text{ g mol}^{-1} (t=24\text{h})$ |
| | $Q_{N_2} = 1.2 \text{ L min}^{-1}$ | |
| PA 4.6 [71] | $T = 190 - 280^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 8 \text{ h}$ | $\overline{M}_{n0} = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $\bar{d} = 0.1 - 0.2 \text{ mm}$ | $\overline{M}_{nt} = 8200 - 46800 \text{ g mol}^{-1} (t=8\text{h})$ |
| | $v_{N_2} = 4 \text{ cm sec}^{-1}$ | |
| PA 6 [72] | $T = 190 - 220^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 12 \text{ h}$ | $\overline{M}_{n0} = 17000 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $\bar{d} = 1.2 - 1.4 \text{ mm}$ | $\overline{M}_{nt} = 24000 - 32000 \text{ g mol}^{-1} (t=12\text{h})$ |
| | $Q_{N_2} = 0.06 \text{ L min}^{-1}$ | |
| PA 4.6 σε μορφή ινών [73] | $T = 240 - 260^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 4 \text{ h}$ | $\overline{M}_{v0} = 41000 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $Q_{N_2} = 13 \text{ L min}^{-1}$ | $\overline{M}_{vt} = 60000 - 110000 \text{ g mol}^{-1} (t = 2\text{h})$ |
| PA 6.6 [61] | $T = 160 - 200^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 4 \text{ h}$ | $\overline{M}_{n0} = 17300 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $\bar{d} = 1.4 - 1.7 \text{ mm}$ | $\overline{M}_{nt} = 19300 - 25700 \text{ g mol}^{-1} (t=4\text{h})$ |
| | $Q_{N_2} = 0.26 \text{ L min}^{-1}$ | |
| PA 6.6 [67] | $T = 90 - 135^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 10 \text{ h}$ | $\overline{M}_{n0} = 10000 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $\bar{d} = 1.8 \text{ mm}$ | $\overline{M}_{nt} = 12000 - 20500 \text{ g mol}^{-1} (t=10\text{h})$ |
| | $Q_{N_2} = 0.7 - 3.6 \text{ L min}^{-1}$ | |
| PA 6.6 σε μορφή ινών [68, 73] | $T = 220 - 250^{\circ}\text{C}$ | |
| | $t = 0 - 2 \text{ h}$ | $\overline{M}_{v0} = 40000 \text{ g mol}^{-1}$ |
| | $Q_{N_2} = 14 \text{ L min}^{-1}$ | $\overline{M}_{vt} = 66000 - 280000 \text{ g mol}^{-1} (t = 2\text{h})$ |

2.2.3.2. Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Ο Zimmerman [62, 74] πρότεινε το «μοντέλο των δυο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο ΠΣΚ εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσής τους (Σχήμα 2.4). Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης θεωρείται η ίδια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος στην ίδια θερμοκρασία.

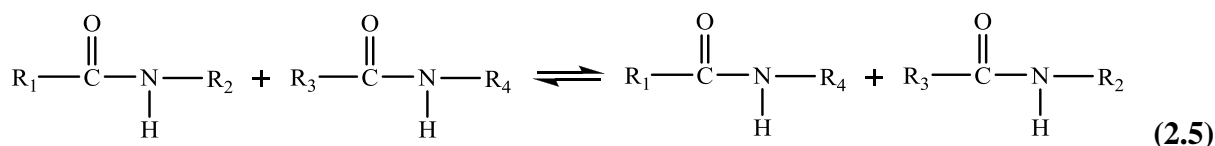
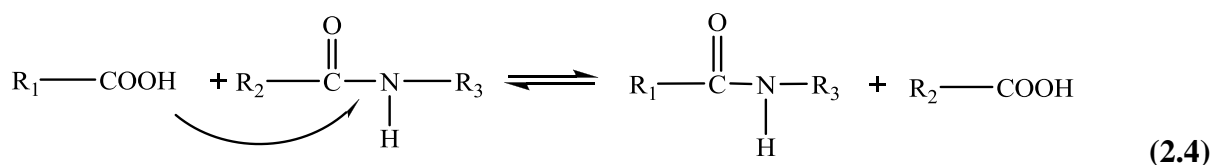
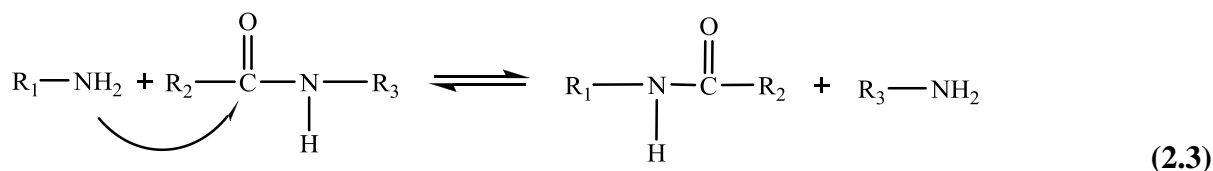


Σχήμα 2.4. Σχηματική απεικόνιση του «μοντέλου των δυο φάσεων» για την περίπτωση των πολυαμιδίων.

Η διάχυση των ακραίων ομάδων στην άμορφη φάση θεωρείται ότι πραγματοποιείται είτε μέσω μεταθετικής κίνησης (translation) χαμηλού μοριακού βάρους μορίων (ολιγομερών), είτε μέσω τμηματική διάχυσης άκρων των αλυσίδων (segmental diffusion), ή τέλος μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής (χημική διάχυση) (Πίνακας 1.2, γ), που θεωρείται ότι παρέχουν ένα μηχανισμό για τη δραστηριότητα των ακραίων ομάδων, η οποία είναι μειωμένη λόγω της υψηλής αντίστασης στην διάχυση.

Οι αντιδράσεις ανταλλαγής δύνανται να συμβούν είτε ανάμεσα στην αμινομάδα και στον αμιδικό δεσμό (Αμινόλυση, Αντίδραση 2.3) είτε ανάμεσα στην καρβοξυλομάδα και στον αμιδικό δεσμό (Οξεόλυση, Αντίδραση 2.4), είτε τέλος ανάμεσα σε δύο αμιδικούς δεσμούς (Αμιδόλυση, Αντίδραση 2.5) [57]. Αυτές οι αντιδράσεις δεν επιφέρουν σημαντική αλλαγή στο μοριακό βάρος, αλλά στην τοπική σύνθεση του πολυμερούς, μεταφέροντας τις ενεργές ομάδες σε μικρή απόσταση μεταξύ τους για να αντιδράσουν με σκοπό την επέκταση της αλυσίδας [75]. Με αυτήν την αναδιάταξη στο μήκος των μακροαλυσίδων, η κινητικότητα των τμημάτων στις άμορφες περιοχές ευνοείται, επιταχύνοντας την διάχυση των ακραίων

ομάδων και προσφέροντας έτσι έναν μηχανισμό μετανάστευσης [76]. Επιπλέον, οι μεγάλοι μήκους αλυσίδες είναι περισσότερο επιρρεπείς στις αντιδράσεις ανταλλαγής, με αποτέλεσμα την μείωση της κατανομής του μοριακού βάρους στο πολυμερές [57].



Από την άλλη, βασισμένος στο «μοντέλο των δυο φάσεων», ο Duh πρότεινε την κατηγοριοποίηση των ακραίων ομάδων που βρίσκονται στην άμορφη περιοχή σε δύο ομάδες: τις ενεργές και τις ανενεργές. Οι τελευταίες περιλαμβάνουν χημικά αδρανείς ομάδες και άκρα αλυσίδων που βρίσκονται παγιδευμένα στην κρυσταλλική περιοχή και αδυνατούν να συμμετέχουν στην αντίδραση [77–78].

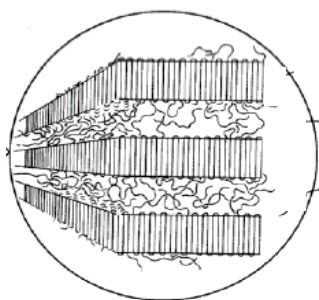
Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποτελεί μία πολύπλοκη διεργασία καθώς, εκτός από την απαιτούμενη χημική συνάφεια των αντιδρώντων, επηρεάζεται έντονα και από φυσικούς παράγοντες, λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των ειδών που αντιδρούν, αλλά και του αμφίδρομου χαρακτήρα των αντιδράσεων συμύκνωσης [6, 31, 75, 79–80]. Πράγματι, στην χημική αντίδραση παρεμβάλλονται φαινόμενα μεταφοράς μάζας τόσο όσον αφορά (α) τις δραστικές ομάδες όσο και (β) το παραπροϊόν της συμύκνωσης (Σχήμα 2.5).

Συνολικά, μπορούν να καθοριστούν τέσσερα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας: η εγγενής κινητική της χημικής αντίδρασης, η διάχυση των δραστικών ομάδων, η διάχυση του παραπροϊόντος στην στερεά αντιδρώσα μάζα (εσωτερική διάχυση) και η διάχυση του

παραπροϊόντος από την επιφάνεια της αντιδρώσας μάζας στο περιβάλλον (επιφανειακή διάχυση).

Ως εκ των άνω, καθίσταται εμφανές ότι κατά τον ΠΣΚ μπορεί να υπάρξει έλεγχος της αντίδρασης από την διάχυση των ακραίων ομάδων, λόγω της περιορισμένης κινητικότητας, κάτι που δεν ισχύει στην τεχνική διαλύματος-τήγματος. Αυτοί οι περιορισμοί εντείνονται σε παρατεταμένους χρόνους αντίδρασης, όταν οι δραστικές ομάδες που βρίσκονται σε εγγύτητα έχουν ήδη αντιδράσει, η συγκέντρωση και η κατανομή τους έχει μειωθεί τοπικά και η μετανάστευση των ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει είναι απαραίτητη για την συνέχιση της αντίδρασης [75]. Έτσι εξηγείται η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου.

ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ



Στάδια διεργασίας:
- Χημική αντίδραση: Χημική συνάφεια ακραίων ομάδων
- Διάχυση ακραίων ομάδων: Κινητικότητα άκρων αλυσίδων
- Εσωτερική απομάκρυνση παραπροϊόντος μέσω διάχυσης

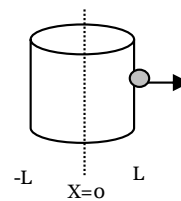
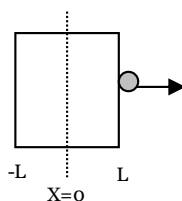
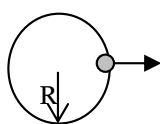
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ

Στάδιο διεργασίας: Απομάκρυνση παραπροϊόντος από την επιφάνεια

Α) Μορφή αντιδρώντος σωματιδίου
Πούδρα (σφαίρα)

Β) Μορφή αντιδρώντος σωματιδίου
Νιφάδα (επίπεδο φύλλο)

Γ) Μορφή αντιδρώντος σωματιδίου
Κόκκος (κύλινδρος)



Σχήμα 2.5. Σχηματική απεικόνιση των χημικών και φυσικών σταδίων στο εσωτερικό και την επιφάνεια του αντιδρώντος σωματιδίου [81].

Επιπλέον, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος μέσω διάχυσης αποτελεί προϋπόθεση για την επίτευξη υψηλών ρυθμών ΠΣΚ, και διαχωρίζεται σε εσωτερική διάχυση, δηλαδή μέσα στο στερεό αντιδρών σωματίδιο, και σε επιφανειακή διάχυση, δηλαδή από την επιφάνεια του σωματιδίου στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Πρέπει να αναφερθεί ωστόσο, ότι παρά την θεωρητική αυτή κατηγοριοποίηση, η εσωτερική και εξωτερική διάχυση είναι αλληλένδετες και επηρεάζονται από παρόμοιες παραμέτρους, εφόσον και οι δύο οδηγούν σε εξάλειψη της συγκέντρωσης του παραπροϊόντος στην ζώνη της αντίδρασης, αποτρέποντας έτσι τον αποπολυμερισμό και οδηγώντας την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσαμε να διατυπώσουμε έναν πιο ακριβή ορισμό του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης: «Κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης το προπολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και χαμηλότερη του σημείου τήξης (T_m), ώστε να αποκτήσουν οι ακραίες ομάδες την απαιτούμενη κινητικότητα για να αντιδράσουν και να προαχθούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης στις άμορφες περιοχές».

2.2.3.3. Παράμετροι ρυθμού αντίδρασης κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη Παράγραφο, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποτελεί μια σύνθετη διεργασία, καθώς περιλαμβάνει χημικά και φυσικά στάδια. Με βάση την κινητική της αμφίδρομης αντίδρασης πολυμερισμού και τους περιορισμούς που τίθενται από τη φύση του ΠΣΚ, τα πιθανά ελέγχοντα στάδια της διεργασίας συνοψίζονται παρακάτω και καθένα από αυτά ενδέχεται να είναι σημαντικά βραδύτερο από τα άλλα και να καθορίζει επομένως την ταχύτητα της όλης δράσης [20, 51, 81–82]:

- η χημική αντίδραση,
- η διάχυση των ακραίων δραστικών ομάδων στο στερεό πολυμερές,
- η διάχυση του παραπροϊόντος στο στερεό πολυμερές (εσωτερική διάχυση),
- η διάχυση του παραπροϊόντος από την επιφάνεια του στερεού πολυμερούς προς την αέρια φάση του φέροντος αερίου (διάχυση επιφάνειας).

Λόγω της πολυπλοκότητας του ΠΣΚ, διαφορετικές πειραματικές συνθήκες οδηγούν σε διαφορετικά και συχνά αντιφατικά συμπεράσματα, υποδεικνύοντας ότι τα χημικά και φυσικά στάδια που εμπλέκονται στην διεργασία, γεννούν ποικίλες παραμέτρους αντίδρασης. Σε όλες τις περιπτώσεις, στόχος είναι να αξιολογηθεί η επίδραση κάθε πιθανού παράγοντα στον

ρυθμό της αντίδρασης, να προταθεί σχετικός μηχανισμός, να προβλεφθεί η συμπεριφορά κατά τον ΠΣΚ και τελικά να βελτιστοποιηθεί η συνολική διεργασία. Ακολουθώντας, παρουσιάζονται και αναλύονται οι παράγοντες του ρυθμού.

Η **θερμοκρασία της αντίδρασης** αναδεικνύεται ως η πιο καθοριστική παράμετρος, καθώς αλληλεπιδρά με όλα τα στάδια της διεργασίας, την χημική αντίδραση, την κινητικότητα των δραστικών ομάδων και την διάχυση του παραπροϊόντος [27, 42, 51, 64–66, 72–73, 83–85]. Ο ρόλος της είναι ιδιαίτερα σημαντικός, καθώς μεταβολή της τιμής της μπορεί να επηρεάσει και να αλλάξει τον ελέγχοντα μηχανισμό [51, 86–87], οδηγώντας ακόμα και σε μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης [26]. Ο Walas [88] έχει επισημάνει ότι όταν η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας αντίδρασης στον ρυθμό της αντίδρασης είναι έντονη, η χημική αντίδραση πολυμερισμού είναι το ελέγχον στάδιο του ΠΣΚ.

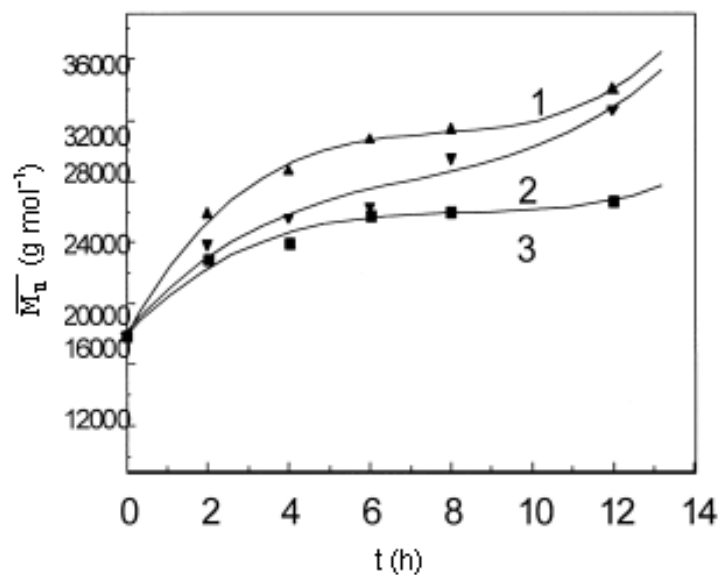
Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία υποδεικνύεται από τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a), οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 43.9 – 340.7 kJ mol⁻¹ στην περίπτωση των πολυαμιδίων, και μεταξύ 62.7 – 177.6 kJ mol⁻¹ στην περίπτωση των πολυεστέρων (Πίνακας 2.3), όντας γενικότερα υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές για τεχνική τήγματος [27, 66].

Αύξηση στην θερμοκρασία του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης οδηγεί σε αύξηση του συνολικού ρυθμού της διεργασίας (Σχήμα 2.6), ως συνέπεια της αύξησης της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης, της κινητικότητας των ακραίων δραστικών ομάδων, των ρυθμών διάχυσης (διάχυση παραπροϊόντος εντός του σωματιδίου του πολυμερούς και από την επιφάνεια του σωματιδίου προς το φέρον αέριο, διάχυση των ακραίων ομάδων) καθώς και των αντίστοιχων ρυθμών μεταφοράς μάζας [27, 31, 51, 64–65, 67–68, 73, 83–86]. Σύμφωνα με τη θεωρία του Duh [78], αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οδηγεί επιπλέον και σε μείωση της συγκέντρωσης των ανενεργών ακραίων ομάδων, δεδομένου ότι μερικές από αυτές μεταφέρονται στην άμορφη φάση ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης του πολυμερούς, που πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία ΠΣΚ.

Αν και υπάρχουν αποκλίσεις στην βιβλιογραφία για την βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης, γενικά είναι αποδεκτό ότι επιλέγεται τιμή που βρίσκεται όσο το δυνατόν πιο κοντά στο σημείο τήξης του πολυμερούς (T_m), χωρίς να παρουσιάζονται προβλήματα θερμικής αποικοδόμησης και συσσωμάτωσης των αντιδρώντων σωματιδίων. Οι προτεινόμενες θερμοκρασίες ΠΣΚ ποικίλλουν μεταξύ 20–160°C κάτω από το τελικό T_m και οι βέλτιστες θερμοκρασίες είναι ακριβώς κάτω από το T_m [65, 57, 71–72, 86, 89–91].

Πίνακας 2.3. Κινητικά μεγέθη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την παραγωγή πολυαμιδίων και πολυεστέρων.

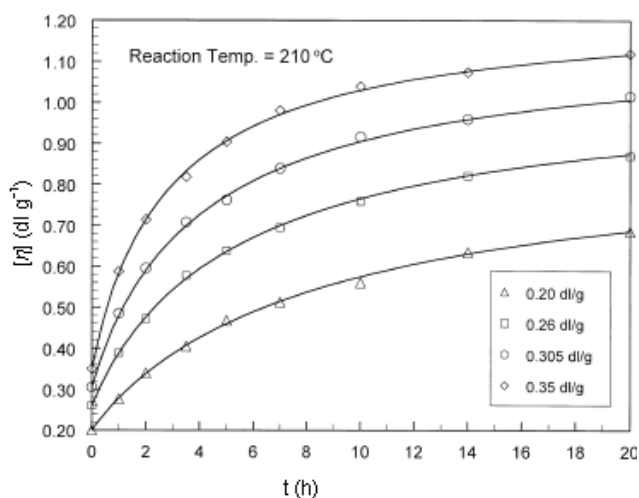
| Πηγές | Πρώτη ύλη | Πειραματικές συνθήκες | Ενέργεια ενεργοποίησης (kcal mol ⁻¹) |
|-------------------------|--|---------------------------------------|--|
| Khripkov et al. [33] | Άλας PA 6.6 | 180–188 °C 0–8 h, N ₂ | Μη καταλυόμενη 81.5 Καταλυόμενη αντίδραση 57.8 – 72.8 |
| Oya et al. [34] | ε-αμινοκαπροϊκό οξύ | 140–185 °C 0–30 h, υπό κενό | Δυο στάδια ως προς t 1 ^ο : 38.1 2 ^ο : 32.1 |
| Griskey et al. [67] | PA 6.6 d _{μέση} = 0.18 cm | 90–135 °C 0–10 h, N ₂ | 13.0 |
| Chen et al. [82] | PA 6.6 d _{μέση} = 0.35–0.20 cm | 120–180 °C | 10.5 |
| | PA 6.10 d _{μέση} = 0.22–0.34 cm | 5–20 h, N ₂ | 13.2 |
| Fujimoto et al. [64] | PA 6.6 d _{μέση} = 0.30 cm | 160–210 °C 0–80 h, N ₂ | 26.0 |
| Srinivasan et al. [73] | Ίνες PA 6.6 | 220–250 °C 0–4 h, N ₂ | 76.0 |
| Srinivasan et al. [68] | Ίνες PA 6.6 | 220–250 °C 0–4 h, N ₂ | Κινητική 2 ^{ης} τάξης: 42.0 Κινητική 3 ^{ης} τάξης: 61.0 |
| Chen et al. [82] | PET d _{μέση} = 0,10–0,21 cm | 160–200 °C 5–20 h, N ₂ | 42.5 |
| Duh [57] | PET d _{μέση} = 106–160 μm | 200–230 °C 0–20 h, N ₂ | 23.6 |
| Duh [77] | PET | 190–220 °C 0–30 h, N ₂ | 19.3 |
| Jabarin et al. [78] | Εμπορικό PET | 200–250 °C 0–16 h, N ₂ | 18.4 – 23.2 |
| Kim et al. [26] | Εμπορικό PET d _{μέση} = 0.25–0.28 cm | 160–230 °C | 160–200 °C: 19.0 – 35.0 |
| | | 0–12 h, N ₂ | 200–230 °C: 15.0 – 16.0 |
| Karayanidis et al. [92] | Λεπτά φύλλα PET | 210–240 °C 0–8 h, υπό κενό | 23.8 |
| Shi et al. [93] | PBA–PC d _{μέση} = 75–125 μm | 120–165 °C 0–10 h, N ₂ | 23.8 |
| Shi et al. [94] | PBA–PC d _{μέση} = 75–125 μm | 90–135 °C 0–4 h, scCO ₂ | 138 bar: 15.5 |
| | | | 207 bar: 11.6 |
| | | | 345 bar: 11.4 |
| Sun et al. [95] | PEN Πολυ(ναφθαλικός αιθυλεστέρας) | 200–245 °C 0–15 h, N ₂ | 7.9 |



Σχήμα 2.6. Επίδραση θερμοκρασίας αντίδρασης στην μεταβολή του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) κατά τον ΠΣΚ του PA 6 σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης : (1) 220 °C, (2) 200°C και (3) 190 °C [72].

Μία δεύτερη παράμετρος του ρυθμού του ΠΣΚ είναι η **αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων**, η οποία θεωρείται ότι επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητα των αλυσίδων και την διάχυση των αντιδρώντων ειδών. Όσο χαμηλότερη είναι ή αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (δηλαδή υψηλότερη τιμή αρχικού μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, \overline{M}_{n_0} ή εσωτερικού ιξώδους διαλύματος του προπολυμερούς, $[\eta_0]$), τόσο υψηλότερο μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ επιτυγχάνεται στο τέλος του ΠΣΚ (Σχήμα 2.6, 2.7) [70–71, 84]. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το υψηλό \overline{M}_{n_0} διασφαλίζει μία πιο συμπαγή διευθέτηση στην άμορφη φάση, και συνεπώς μία υψηλότερη συγκέντρωση και πιο ομοιογενή κατανομή των δραστικών ομάδων στην ζώνη της αντίδρασης, σύμφωνα πάντα με μοντέλο δύο φάσεων. Μία παρεμφερής εξήγηση δίδεται και από τον Duh [77], ο οποίος υποδεικνύει ότι σε προπολυμερή χαμηλότερου αρχικού μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν ευχερέστερα να διευθετηθούν σε συμπαγείς κρυστάλλους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού χημικά αδρανών ακραίων ομάδων, λόγω του εγκλωβισμού τους στην κρυσταλλική φάση. Στην ίδια κατεύθυνση, η επίδραση της ανάτηξης στον ρυθμό του ΠΣΚ σχετίζεται με την διάχυση των ακραίων ομάδων: μία ανακατανομή των δραστικών ακραίων ομάδων επιτυγχάνεται μέσω ανάτηξης κάποια χρονική στιγμή μετά την έναρξη του ΠΣΚ,

μικραίνοντας τις αποστάσεις μεταξύ των δραστικών ομάδων και διευκολύνοντας την αντίδραση μεταξύ τους [70, 84, 96–99].

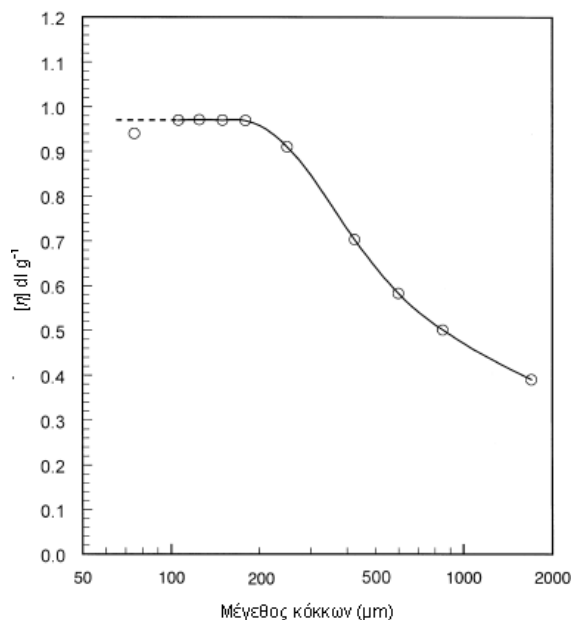


Σχήμα 2.7. Επίδραση του εσωτερικού ιξώδους διαλύματος του προπολυμερούς ($[\eta]$) στην εξέλιξη του ΠΣΚ του PET στους 210 °C [77].

Η γεωμετρία των προπολυμερών και ο ρυθμός ροής φέροντος αερίου διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο, λόγω του αμφίδρομου χαρακτήρα των περισσότερων αντιδράσεων συμπίκνωσης. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος του αντιδρώντος σωματιδίου επηρεάζει έντονα τον γενικό ρυθμό όταν η διεργασία ελέγχεται από την διάχυση του παραπροϊόντος μέσα στο πολυμερές (εσωτερική διάχυση), ενώ η εν λόγω επίδραση καθίσταται λιγότερη ισχυρή όταν η διεργασία ελέγχεται τόσο από την διάχυση όσο και από την χημική αντίδραση [23, 84]. Κατά συνέπεια, μικρότερο μέγεθος προπολυμερούς σωματιδίου μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού του ΠΣΚ, λόγω της μικρότερης απόστασης προς διάχυση και της αυξημένης επιφάνειας ανά μονάδα όγκου του σωματιδίου (λόγος A/V) [6, 77].

Από την άλλη πλευρά, η επιφανειακή διάχυση του παραπροϊόντος επηρεάζεται κυρίως από την ροή του φέροντος αερίου: επιτάχυνση της ροής δύναται να αυξήσει τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και ενέργειας στο εξεταζόμενο σύστημα αερίου-στερεού, και να περιορίσει την αντίσταση του παραπροϊόντος στην διάχυση από την επιφάνεια του αντιδρώντος σωματιδίου στο κυρίως μέρος της αέριας φάσης, οδηγώντας σε αύξηση της ταχύτητας του μεταπολυμερισμού (Σχήμα 2.8) και συνεπώς σε μείωση του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα ΠΣΚ [6, 77, 93–94]. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι για συγκεκριμένη θερμοκρασία αντίδρασης, αύξηση της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου κατά τον ΠΣΚ

μικρού μεγέθους δειγμάτων PET είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή ελέγχοντος σταδίου της διεργασίας, μεταβαίνοντας από έλεγχο της επιφανειακής διάχυσης παραπροϊόντος σε έλεγχο της χημικής αντίδρασης [87].

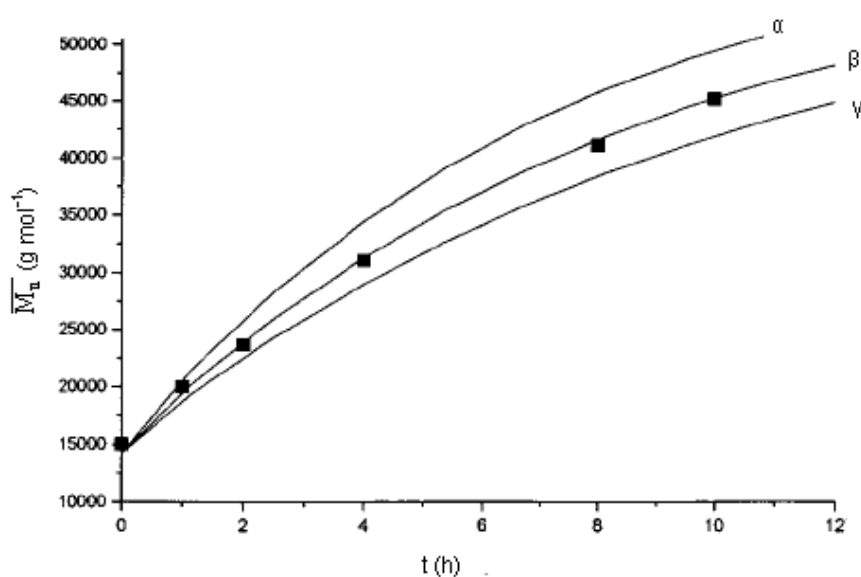


Σχήμα 2.8. Επίδραση κοκκομετρίας στον ρυθμό του ΠΣΚ του PET στους 230 °C [77].

$$[\eta]_{\text{προπολυμερούς}} = 0.35 \text{ dl g}^{-1}, T = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}, t = 5 \text{ h}, N_2 = 5 \text{ ft min}^{-1}.$$

Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επίδραση των δύο αυτών παραμέτρων εξαρτάται ισχυρά από τα χαρακτηριστικά της χημικής αντίδρασης, όπως είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας (K_{eq}), η οποία είναι ανάλογη των απαιτήσεων για απομάκρυνση του παραπροϊόντος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες: η σταθερά ισορροπίας των πολυαμιδίων είναι εκατοντάδες φορές μεγαλύτερη αυτής των πολυεστέρων, και συνεπώς στην πρώτη περίπτωση είναι ανεκτή σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση παραπροϊόντος, με συνακόλουθες μικρότερες απαιτήσεις απομάκρυνσής του [6]. Πιο συγκεκριμένα, η K_{eq} των πολυαμιδίων κυμαίνεται μεταξύ 100–750 ανάλογα με την συγκέντρωση νερού στο αντιδρών σύστημα [20, 100–102], ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την αντίδραση εστεροποίησης και μετεστεροποίησης, οι οποίες εφαρμόζονται εκτενώς για την περιγραφή της συμπύκνωσης τήγματος του PET, είναι 0.5–1 και 1.25 αντίστοιχα. Συσχετίζοντας αυτές τις τιμές K_{eq} με δεδομένα ΠΣΚ, βρέθηκε ότι στην περίπτωση του PET μία μείωση της διαμέτρου του αντιδρώντος σωματιδίου από 0.266 cm σε 0.14 cm έχει ως συνέπεια την μείωση του χρόνου αντίδρασης κατά 56 %, ενώ η αντίστοιχη μείωση στην περίπτωση του PA 6.6 ήταν μόλις 3% [6].

Η **κρυσταλλικότητα** (x_c) είναι επίσης μία παράμετρος η οποία θεωρείται ότι επιδρά στον ρυθμό του ΠΣΚ, λόγω της αλληλεπίδρασής της με άλλες κρίσιμες παραμέτρους, όπως είναι η κινητικότητα των ακραίων ομάδων και η διάχυση του παραπροϊόντος, ενώ η επίδρασή της δεν θεωρείται μονοσήμαντη. Συγκεκριμένα, με βάση το «μοντέλο δύο φάσεων», οι αντιδράσεις ΠΣΚ στην άμορφη φάση αναμένεται να ευνοούνται σε υψηλά κρυσταλλωμένα ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπου μία αύξηση της x_c οδηγεί σε απόρριψη περισσότερων ακραίων ομάδων στην άμορφη φάση και εν συνεχεία σε αύξηση του ρυθμού [23, 84, 103]. Από την άλλη, η απομάκρυνση των παραπροϊόντων από την αντιδρώσα μάζα ενδέχεται να δυσχεραίνεται από έναν υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, λόγω περιορισμών που τίθενται από το συμπαγές, καλά οργανωμένο κρυσταλλικό πλέγμα [104]. Με άλλα λόγια, ο βαθμός κρυσταλλικότητας δεν αποτελεί παράγοντα μονοσήμαντης επίδρασης καθώς σχετίζεται με τον μηχανισμό που ελέγχει τον ρυθμό: σε αντιδράσεις που ελέγχονται από την απομάκρυνση του παραπροϊόντος, υψηλή κρυσταλλικότητα μειώνει τον ρυθμό επιβάλλοντας υψηλότερη αντίσταση στην μεταφορά μάζας, ενώ σε διεργασίες που ελέγχονται από την χημική αντίδραση, η υψηλή κρυσταλλικότητα οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού του ΠΣΚ λόγω αύξησης της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές [26]. Μάλιστα, έχει προταθεί ότι για βέλτιστη συμπεριφορά τα αντιδρώντα σωματίδια θα πρέπει να έχουν επαρκή κρυσταλλικότητα ώστε να αποτραπεί η συσσωμάτωσή τους [6, 10]. Συγκεκριμένα, οι Wu et al. [84] πρότειναν την τιμή του 40% (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9. Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας (x_c) στο επιτυγχανόμενο μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\bar{M}_n) κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6 [84].

α: $x_c = 40\%$, β: $x_c = 30\%$, γ: $x_c = 20\%$.

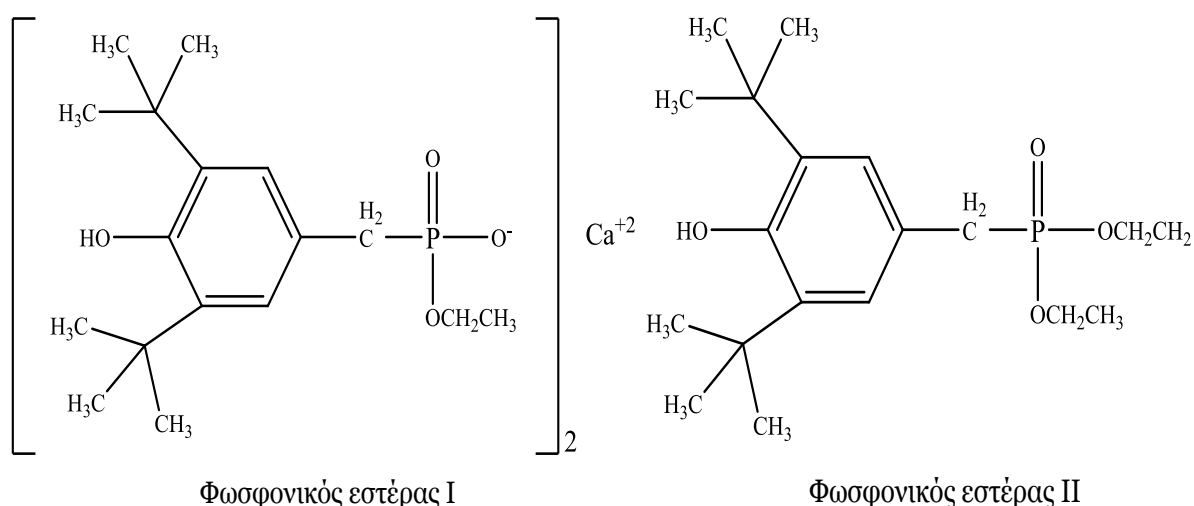
Από την άλλη, οι μελέτες σχετικά με την εξέλιξη της κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ εκφράζουν αντιφατικές απόψεις. Πράγματι, κατά τους Wu et al. [84] η κρυσταλλικότητα μπορεί να θεωρηθεί σταθερή κατά τον ΠΣΚ, αντίθετα με τους Li et al. [104] που παρατήρησαν σταδιακή αύξηση της τελειότητας και /ή του μεγέθους των κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ του PA 66 και του PET. Οι Kim et al. [26] παρατήρησαν ότι η κρυσταλλικότητα του PET αυξάνεται σημαντικά μέσα στις πρώτες ώρες του ΠΣΚ και μετά σταθεροποιείται, παρουσιάζοντας μόνο ελαφρές διακυμάνσεις με αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Τέλος, οι Vougiouka et al. [105] διαπίστωσαν μείωση της κρυσταλλικότητας κατά την διάρκεια του ΠΣΚ, η οποία αποδόθηκε στην αύξηση του μοριακού βάρους, η οποία εμπόδισε την αναδίπλωση των αλυσίδων στην κρυσταλλική φάση, λόγω κινητικής παρεμπόδισης. Επίσης, συνεργιστικά στην παρατηρηθείσα μείωση της κρυσταλλικότητας θεωρήθηκε ότι έδρασαν και οι πιθανές αντιδράσεις ανταλλαγής κατά τον ΠΣΚ, οι οποίες επιφέρουν μορφολογικές μεταβολές στην κρυσταλλική δομή, μέσω δημιουργίας βρόχων και γεφυρών, οι οποίοι με την σειρά τους οδηγούν σε δομική αναδιοργάνωση των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς.

Τέλος, η χρήση **καταλυτών** αποτελεί θέμα εξαιρετικού ερευνητικού ενδιαφέροντος με στόχο την παράκαμψη του κύριου βιομηχανικού μειονεκτήματος του ΠΣΚ, δηλαδή τον χαμηλό ρυθμό της αντίδρασης [106]. Συγκεκριμένα, η προσθήκη εύκολα διαχεόμενων, όξινων κυρίως ενώσεων (π.χ. H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2SO_4) αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης, ενώ απουσία των εν λόγω ουσιών η αντίδραση ελέγχεται από την διάχυση των όξινων ακραίων ομάδων που δρουν αυτοκαταλυτικά [70]. Στην περίπτωση του ΠΣΚ των πολυαμιδίων, κατάλληλοι καταλύτες κρίνονται ενώσεις φωσφόρου, όπως το φωσφορικό οξύ, το φωσφονικό οξύ, το υποφωσφοριώδες οξύ, το 2-πυριδυλ-αιθυλοφωσφονικό οξύ (PEPA), και τα υποφωσφορικά μεταλλικά άλατα, όπως είναι το υποφωσφορικό άλας νατρίου (SHP) και μαγγανίου (MnHP) [107–109]. Συνήθως, στον καταλύτη προστίθεται και μια βάση, όπως είναι ένας αλκαλικός μεταλλικός διεστέρας, για να ελαττωθεί η θερμική αποικοδόμηση. Πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι η υγρασία στους κόκκους του προπολυμερούς φαίνεται να απενεργοποιεί τον καταλύτη, και για αυτό η απομάκρυνση του ύδατος από την επιφάνεια του κόκκου ευνοείται με την χρήση αδρανούς αερίου χαμηλού σημείου δρόσου [4].

Επίσης, πρόσθετα πολυουρεθάνης κρίνονται αποδοτικά για την αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού κατά τον ΠΣΚ πολυαμιδίων και πολυεστέρων. Τα πρόσθετα αυτά προκύπτουν από αντίδραση δι-ισοκυανικών ενώσεων, όπως μεθυλοδι(φαινυλο) ισοκυανική ή

κυκλοεξυλενοδι-ισοκυανική ένωση με μια διόλη, όπως γλυκόλη, 1,3-κυκλοβουτανοδιόλη, αιθυλενογλυκόλη, προπυλενογλυκόλη [110].

Πιο πρόσφατα, η χρήση υδροξυ-φαινυλο-αλκυλο-φωσφονικών εστέρων (Σχήμα 2.10), που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία των πολυαμιδίων ως αντιοξειδωτικά, βρέθηκε να καταλύει τον ΠΣΚ, όπως κατεδείχθη από αύξηση του σχετικού ιξώδους διαλύματος του προϊόντος κατά 57 % σε σύγκριση με την μη-καταλυόμενη διεργασία. Η απόδοση του καταλύτη σχετίστηκε με την δομή των φωσφονικών εστέρων και με την κινητικότητα των προσθέτων μέσα στο στερεό πολυμερές, υπονοώντας την δυνατότητα μερικής ενσωμάτωσης του μορίου του καταλύτη στην πολυαμιδική δομή. Η ενσωμάτωση μπορεί να λάβει χώρα στο στάδιο της ανάμιξης τήγματος και προλαμβάνει έτσι την απώλεια του καταλύτη αν συντρέχει λόγος πτητικότητας (όπως στην περίπτωση του φωσφονικού εστέρα II, Σχήμα 2.10) [105]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η καταλυτική δράση των δύο αυτών προσθέτων βρέθηκε εντονότερη όταν ενσωματώθηκαν κατά την σύνθεση του PA 6.6. Συγκεκριμένα, όταν η πολυσυμπύκνωση του άλατος εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος πραγματοποιήθηκε παρουσία των φωσφονικών εστέρων (1000 ppm), το σχετικό ιξώδες διαλύματος προϊόντος ΠΣΚ 200 °C αυξήθηκε κατά 230 % (φωσφονικός εστέρας I) και 288 % (φωσφονικός εστέρας II), σε σύγκριση με την μη-καταλυόμενη διεργασία. Επιπλέον, η σημασία της καταλυτικής δράσης των εν λόγω προσθέτων εντείνεται από τον διττό χαρακτήρα τους, καθώς πρόκειται για πολυδραστικούς καταλύτες (multifunctional catalysts), με την αντιοξειδωτική τους δράση να πλαισιώνει την καταλυτική, όπως αποδείχθηκε και από το ανοιχτότερο χρώμα των προϊόντων.



Σχήμα 2.10. Χημική δομή των φωσφονικών εστέρων που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6 [105].

Τέλος, πρόσφατες μελέτες στον ΠΣΚ του PET υποδεικνύουν την καταλυτική δράση νανοσωματιδίων, όπως η ορυκτή άργιλος (layered silicate, clay) [111] και το διοξείδιο του πυριτίου (silica) [112–113], θέμα που θα συζητηθεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 7, καθώς η διερεύνηση της καταλυτικής δράσης των αργιλικών νανοσωματιδίων στον ΠΣΚ του PA 6.6 αποτέλεσε σημαντικό μέρος της διατριβής αυτής.

2.2.3.4. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Οι διεργασίες ΠΣΚ χαρακτηρίζονται από απλές απαιτήσεις εξοπλισμού, χαμηλές θερμοκρασίες και ανάγκη για ατμόσφαιρα απουσία οξυγόνου, η οποία επιτυγχάνεται είτε μέσω ροής αδρανούς αερίου είτε με εφαρμογή κενού ή υψηλής πίεσης. Η επιλογή μίας από τις αναφερθείσες εναλλακτικές εξαρτάται από την κλίμακα της εφαρμογής και την πρώτη ύλη. Μία διεργασία υπό κενό συνήθως επιλέγεται σε παραγωγές μικρής δυναμικότητας, εφόσον σε μεγαλύτερη κλίμακα ο κίνδυνος εισαγωγής οξυγόνου με συνακόλουθη οξειδωση και κιτρίνισμα του πολυμερούς είναι μεγαλύτερος [114–115]. Υψηλή πίεση (196–490 MPa) μπορεί να εφαρμοσθεί στην περίπτωση του ΠΣΚ μονομερών με σκοπό την παραγωγή προσανατολισμένων πολυμερών, αλλά οδηγεί σε χαμηλούς ρυθμούς πολυμερισμού λόγω της υψηλής αντίστασης στην διάχυση του παραπροϊόντος [116].

Από την άλλη πλευρά, η ροή αδρανούς αερίου εφαρμόζεται εκτενώς σε βιομηχανικό και εργαστηριακό επίπεδο, εξυπηρετώντας τρεις σκοπούς: απομάκρυνση του παραπροϊόντος, αποκλεισμός του οξυγόνου από την ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα και θέρμανση της αντιδρώσας μάζας. Το μειονέκτημα αυτής της περίπτωσης είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις για θέρμανση και ξήρανση του αδρανούς αερίου. Τα πιο συνήθη αέρια για αυτήν την χρήση είναι το άζωτο (N_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το ήλιο (He) [117–118], υπέρθερμος ατμός [20] και υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ($scCO_2$) [25, 93–94, 119]. Επιπλέον, υπάρχουν τρεις επιλογές για την θέρμανση της πρώτης ύλης:

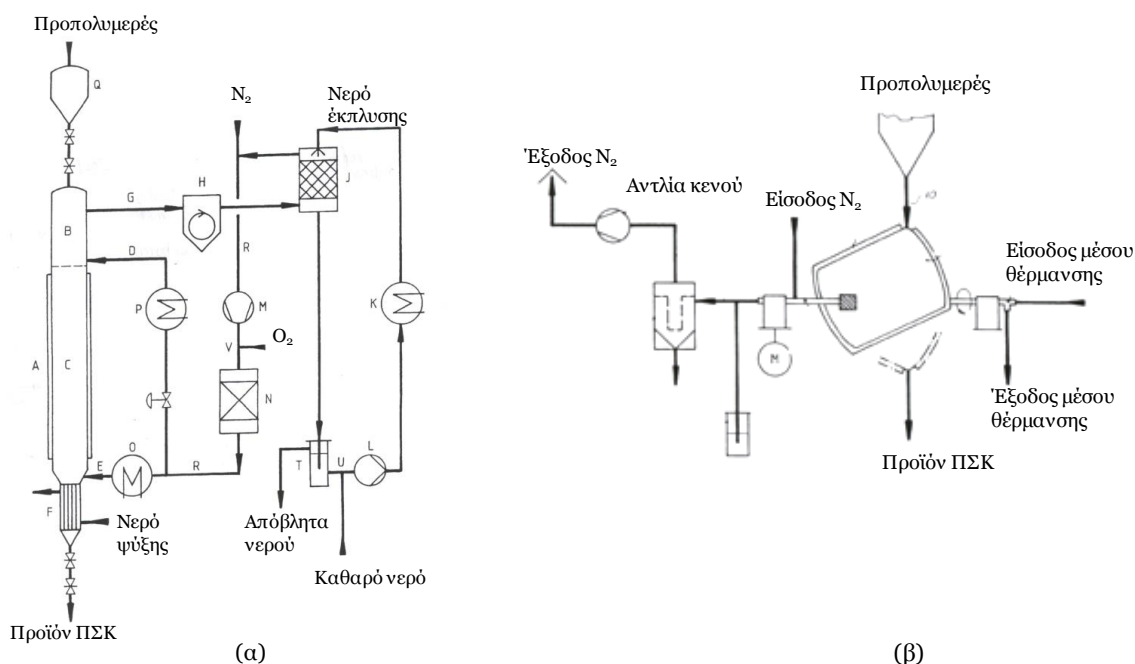
- σε συνεχή ροή αδρανούς αερίου (ανοικτό σύστημα), όπου ευνοείται η απαγωγή των παραπροϊόντων [70–71, 73, 93, 120–121]· χρησιμοποιείται κυρίως στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης
- σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (κλειστό σύστημα), όπου εμποδίζεται η απώλεια μονομερών και ολιγομερών [18, 34]· το σύστημα αυτό εφαρμόστηκε συνήθως στις προηγούμενες δεκαετίες στον ΠΣΚ μονομερών

- αρχικά σε αδρανή ατμόσφαιρα και μετά σε συνεχή ροή αδρανούς αερίου [34, 122]· το σύστημα αυτό περιλαμβάνει τα πλεονεκτήματα των δύο παραπάνω συστημάτων και επομένως επιτρέπει αρχικά την διατήρηση της απαραίτητης στοιχειομετρικής αναλογίας των δραστικών ομάδων και στην συνέχεια την ικανοποιητική απομάκρυνση του παραπροϊόντος προκειμένου να ευνοηθεί η αντίδραση πολυμερισμού.

Οι αντιδράσεις ΠΣΚ πραγματοποιούνται σε μία ποικιλία διατάξεων (συνεχούς και διαλείποντος έργου) ανάλογα με την κλίμακα, π.χ. υάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες, αντιδραστήρες ρευστοποιημένης (fluidized bed) και στερεάς κλίνης (fixed bed), σε περιστρεφόμενα δοχεία (rotating flasks), σε τυμπανοειδείς ξηραντήρες (tumbler dryers), σε αδρανή υγρά μέσα (liquid inert medium), σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με σύστημα ανάδευσης (vertical reactors with stirring blades), σε περιστρεφόμενους αναμεικτήρες κοκκόμορφων στερεών (rotating blenders) κ.α. Η διάταξη της διεργασίας μπορεί επίσης να περιλαμβάνει μονάδα ανακυκλοφορίας και καθαρισμού του αδρανούς αερίου, έτσι ώστε να απομακρύνονται αέρια παραπροϊόντα, ολιγομερή και τυχόν ατμοσφαιρικός αέρας που έχει διαπεράσει (Σχήμα 2.11) [81].

Σε βιομηχανική κλίμακα, έχει επικρατήσει ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης να πραγματοποιείται είτε με συνεχή διεργασία σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, είτε με διεργασία διαλείποντος έργου σε περιστρεφόμενο δοχείο υπό κενό [24]. Στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, η πρώτη ύλη, ως μια συναφής μάζα στερεού, κινείται κατά μήκος της στήλης και αδρανές αέριο διαβιβάζεται κατά αντirroή (Σχήμα 2.11.α). Οι αντιδραστήρες ασυνεχούς διεργασίας περιλαμβάνουν ένα περιστρεφόμενο θερμαινόμενο δοχείο, στο οποίο εισάγεται η πρώτη ύλη και από το οποίο απομακρύνεται μετά την πάροδο του χρόνου της αντίδρασης (Σχήμα 2.11.β). Ταυτόχρονα, εφαρμόζεται κενό στο δοχείο κατά την διεργασία.

Σε πολλές περιπτώσεις, προβλήματα μεταφοράς μάζας και ενέργειας αλλά και συσσωμάτωσης αντιμετωπίζονται μέσω μηχανικής ανάδευσης των στερεών αντιδρώντων σωματιδίων [123–124]. Επιπρόσθετα, η ενέργεια μικροκυμάτων έχει εφαρμοσθεί προς αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, ως αποτέλεσμα της διέγερσης και της θέρμανσης του συμπυκνώματος η οποία εν συνεχεία αυξάνει το ρυθμό διάχυσής του [103, 125]. Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρά το πολλά υποσχόμενο αποτέλεσμα, η τελευταία τεχνική παραμένει μέχρι στιγμής σε εργαστηριακή κλίμακα.



Σχήμα 2.11. Διατάξεις πολυμερισμού στερεάς κατάστασης [24].

(α) Συνεχής διεργασία: Α: αντιδραστήρας στερεάς κλίνης, Q: δοχείο αποθήκευσης προπολυμερούς, Β: πρώτη ζώνη αντιδραστήρα (π.χ. 90 – 150 °C), C: δεύτερη ζώνη αντιδραστήρα (π.χ. 180–230 °C), F: ζώνη ψύξης αντιδραστήρα, D: είσοδος φέροντος αερίου για την ζώνη Β του αντιδραστήρα, E: είσοδος φέροντος αερίου για τη ζώνη C του αντιδραστήρα, P, O, K: εναλλάκτες θερμότητας, R: σωλήνωση φέροντος αερίου από την πηγή αερίου, N: καταλυτικός καθαρισμός φέροντος αερίου, V: παροχή O₂, G: έξοδος φέροντος αερίου, H: κυκλώνας, J: έκλιση φέροντος αερίου, L: αντλία καθαρού νερού. (β) Ασυνεχής διεργασία: περιστρεφόμενο δοχείο.

Τέλος, συνοψίζοντας τα τεχνικά χαρακτηριστικά της διεργασίας, στον Πίνακα 2.4 παρατίθενται ενδεικτικά οι συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα ΠΣΚ ύψους 3.95 m και πλάτους 0.406 m για την παραγωγή PA 6.6 με τελικό DP = 170 [126].

Πίνακας 2.4. Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα ΠΣΚ για την παραγωγή PA 6.6 με τελικό DP=170 [126].

| Συνθήκες ΠΣΚ | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Χρόνος παραμονής | 3.5 h |
| Ρυθμός τροφοδοσίας | 1.36 kg/min |
| Ρυθμός αερίου | 47.2 L s ⁻¹ (25 °C, 1 atm) |
| Θερμοκρασία τροφοδοσίας | 25 °C |
| Θερμοκρασία εισρέοντος αερίου | 190 °C |
| Χαρακτηριστικά προπολυμερούς | |
| Κοκκομετρία | 1.6 mm |
| [COOH] | 60 meq kg ⁻¹ |
| [NH ₂] | 60 meq kg ⁻¹ |
| DP | 146 (MB~17000 g mol ⁻¹) |

2.2.3.5. Κινητική μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Ο ΠΣΚ αποτελεί μία σύνθετη διεργασία περιλαμβάνοντας τόσο φυσικά όσο και χημικά στάδια. Βάσει της αμφίδρομης αντίδρασης της πολυαμιδοποίησης και τους περιορισμούς που τίθενται από την φύση του ΠΣΚ, ήδη αναφέρθηκαν τα πιθανά ελέγχοντα στάδια της διεργασίας με τις αντίστοιχες κρίσιμες παραμέτρους (Παράγραφος 2.2.2.3). Η κινητική που διέπει τον πολυμερισμό στερεάς φάσης καλύπτει όλα τα πιθανά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας που σχετίζονται με τα προαναφερθέντα στάδια. Τα μοντέλα που περιγράφουν τον ΠΣΚ μπορούν να ταξινομηθούν σε πειραματικές και θεωρητικές προσεγγίσεις, όπου εντάσσονται και ζητήματα μοντελοποίησης και προσομοίωσης της διεργασίας. Στην πειραματική προσέγγιση, δίνεται έμφαση στον υπολογισμό των συντελεστών ρυθμού των διάφορων χημικών αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται κατά την διεργασία, βάσει πειραματικών δοκιμών και μέσω «απλών» κινητικών μοντέλων. Επιπλέον, μελετάται η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων (Παράγραφος 2.2.2.3) στον ρυθμό της διεργασίας, ώστε να καθοριστεί ο ελέγχων μηχανισμός. Στην δεύτερη περιοχή πραγματοποιείται μοντελοποίηση της συνολικής διεργασίας και δημιουργούνται «αναλυτικά» ή «πλήρη» μοντέλα, όπου διαφορικές εξισώσεις περιγράφουν τις χρονικές και χωρικές μεταβολές όλων των χημικών ειδών. Το ισοζύγιο κάθε χημικού είδους περιέχει τους ρυθμούς όλων των αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχει, καθώς και όρους διάχυσης [75].

Οι διαφοροποιήσεις στα μοντέλα αυτά έγκεινται στον αριθμό των κυρίων και παράπλευρων χημικών αντιδράσεων, στον αριθμό των ελεγχόντων σταδίων που λαμβάνονται υπόψη, και στην μαθηματική τεχνική που χρησιμοποιείται. Και οι δύο περιοχές κινητικής του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης εξελίσσονται με ταχείς ρυθμούς και αναμένεται περαιτέρω μελλοντική δραστηριότητα σε αυτές, δεδομένου ότι ο σημαντικότερος στόχος είναι να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας και να καθιερωθεί ένας κοινά αποδεκτός μηχανισμός, χρήσιμος στο σχεδιασμό αντιδραστήρων.

Οι εκφράσεις ρυθμού που προκύπτουν από την «πειραματική προσέγγιση» είναι χρήσιμες για την πρόβλεψη των μοριακών βαρών που είναι δυνατό να επιτευχθούν, αλλά και για την σύγκριση της δραστηριότητας διαφορετικών προπολυμερών. Απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί, ωστόσο, η διατήρηση των ίδιων κρίσιμων πειραματικών συνθηκών ώστε να μην μεταβάλλεται το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης. Επιπλέον, η κινητική ανάλυση βάσει «απλών» κινητικών μοντέλων μπορεί να ακολουθήσει την αντίστροφη πορεία: είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι κρίσιμες παράμετροι με σκοπό την διεξαγωγή του ΠΣΚ σε συνθήκες ελέγχου εκλογής [75].

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η κινητική ανάλυση του ΠΣΚ βάσει πειραματικής προσέγγισης είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς απεικονίζει την φαινόμενη δραστηριότητα του συστήματος, η οποία αποκλίνει από αυτήν σε κατάσταση διαλύματος ή τήγματος, όπου μπορούν να αμεληθούν περιορισμοί στην μεταφορά μάζας. Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε και θα ομαδοποιήσουμε τα «απλά» κινητικά μοντέλα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία, με θέμα τον ΠΣΚ. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται δυο βασικές κατηγορίες των εκφράσεων αυτών: τα κινητικά μοντέλα βάσει της θεωρίας του Flory και τα μοντέλα δύναμης του χρόνου. Σε αυτά τα μοντέλα λαμβάνεται υπόψη μόνο η αντίδραση πολυαμιδοποίησης, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που αποτρέπουν την ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων, αλλά και της συνεχούς απομάκρυνσης του παραπροϊόντος ή/και των ολιγομερών μέσω του ρεύματος αδρανούς αερίου.

Όσον αφορά τα **μοντέλα βάσει της θεωρίας του Flory**, αυτά βασίζονται στην αρχή ίσης δραστηριότητας των ακραίων ομάδων κατά τον σταδιακό πολυμερισμό, η οποία καθορίζει την εγγενή δραστηριότητα όλων των δραστικών ομάδων ως σταθερή και ανεξάρτητη από το μοριακό τους μέγεθος [127]. Πολλές διαφορετικές, αλλά ισοδύναμες, ολοκληρωμένες εκφράσεις των εξισώσεων του Flory έχουν αναπτυχθεί από αρκετούς ερευνητές, όσον αφορά την μονόδρομη αντίδραση της πολυαμιδοποίησης.

Πιο συγκεκριμένα, οι Vouyiouka et al. [61] ολοκλήρωσαν τις εξισώσεις αυτές βάσει των συγκεντρώσεων των ακραίων ομάδων που έχουν αντιδράσει (x) και την μετατροπή του πολυμερισμού (p_t) για τον ΠΣΚ του PA 6.6. Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων του προπολυμερούς (περίσσεια αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων), οι εκφράσεις για κινητική 2^{ης} ή 3^{ης} τάξης ποικίλλουν (Εξισώσεις 2.1–2.4).

● **Περίσσεια καρβοξυλομάδων**

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_2([\text{COOH}]_0 - x)([\text{NH}_2]_0 - x) \xrightarrow{x=[\text{NH}_2]_0 p_t}$$

$$A_2 = \frac{1}{D_0} \left(\ln \frac{1}{[\text{COOH}]_0} + \ln \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0 p_t}{1 - p_t} \right) = k_2 t$$

Εξίσωση 2.1

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3([\text{COOH}]_0 - x^2)([\text{NH}_2]_0 - x) \xrightarrow{x=[\text{NH}_2]_0 p_t}$$

$$A_3 = \frac{1}{D_0^2} \ln \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0 p_t}{[\text{COOH}]_0(1 - p_t)} - \frac{1}{D_0} \left(\frac{1}{[\text{COOH}]_0 - [\text{NH}_2]_0 p_t} - \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \right) = k_3 t$$

Εξίσωση 2.2

● **Περίσσεια αμινομάδων**

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_2([\text{COOH}]_0 - x)([\text{NH}_2]_0 - x) \xrightarrow{x=[\text{COOH}]_0 p_t}$$

$$A_2 = \frac{1}{D_0} \left(\ln \frac{1}{[\text{NH}_2]_0} + \ln \frac{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t}{1 - p_t} \right) = k_2 t$$

Εξίσωση 2.3

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3([\text{COOH}]_0 - x^2)([\text{NH}_2]_0 - x) \xrightarrow{x=[\text{COOH}]_0 p_t}$$

$$A_3 = \frac{1}{D_0^2} \ln \frac{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t}{[\text{NH}_2]_0(1 - p_t)} - \frac{1}{D_0} \left(\frac{1}{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t} - \frac{1}{[\text{NH}_2]_0} \right) = k_3 t$$

Εξίσωση 2.4

όπου, $[\text{COOH}]_0$ και $[\text{NH}_2]_0$ οι αρχικές συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων (mmol kg^{-1}), k_2 ($\text{kg mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$) και k_3 ($\text{kg}^2 \text{mmol}^{-2} \text{h}^{-1}$) οι σταθερές του ρυθμού για κινητική 2^{ης} και 3^{ης} τάξης, D_0 η αρχική περίσσεια ακραίων ομάδων (mmol kg^{-1}).

Επίσης, οι Gaymans et al. [71] εξέτασαν τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης PA 4.6 και πρότειναν μια κινητική έκφραση συναρτήσει του γινομένου των συγκεντρώσεων των ακραίων ομάδων (P) και της τάξης της αντίδρασης (n) (Εξίσωση 2.5). Στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η αντίδραση μεταπολυμερισμού δεν ακολούθησε κινητική 3^{ης} τάξης, αλλά η τάξη (n) κυμάνθηκε μεταξύ 3.5 έως 5.2, υποδεικνύοντας αύξηση της τάξης αντίδρασης με μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k(\sqrt{P}^n) \rightarrow \left(\frac{1}{\sqrt{P_t}} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{\sqrt{P_0}} \right)^{n-1} = (n-1)kt$$

Εξίσωση 2.5

όπου, k η σταθερά του ρυθμού ($\text{kg}^{n-1} \text{mmol}^{-(n-1)} \text{h}^{-1}$), n η τάξη αντίδρασης, $P = [-\text{COOH}][-\text{NH}_2]$ ($\text{mmol}^2 \text{kg}^{-2}$).

Σύμφωνα με τους Srinivasan et al. [73] που υπέθεσαν στοιχειομετρική αναλογία στο προπολυμερές PA 6.6, ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται μέσω του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (Εξίσωση 2.6). Επιπρόσθετα, οι Jabarín et al. [128] χρησιμοποίησαν την Εξίσωση 2.7 και την συσχέτισαν με μέσου-αριθμού μοριακό βάρος κατά τον ΠΣΚ με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^n \xrightarrow{\overline{M}_n = \frac{1}{[\text{COOH}]}} (\overline{M}_n)^{n-1} - (\overline{M}_{n_0})^{n-1} = (n-1)kt$$

Εξίσωση 2.6

$$\overline{M}_n = \overline{M}_{n_0} + k\sqrt{t} \quad \text{Εξίσωση 2.7}$$

όπου, k η σταθερά του ρυθμού για την (2.6) ($\text{g}^{n-1} \text{mmol}^{-(n-1)} \text{h}^{-1}$) και για την (2.7) ($\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), n η τάξη της αντίδρασης.

Εναλλακτικά, το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Duh [77–78] (Εξίσωση 2.8) είναι βασισμένο στην υπόθεση ότι κατά τον ΠΣΚ υπάρχουν ενεργές και ανενεργές ακραίες ομάδες (Παράγραφος 2.2.2.2). Προτάθηκε ότι ο ΠΣΚ ακολουθεί κινητική 2^{ης} τάξης και η προτεινόμενη Εξίσωση ρυθμού συμπεριλαμβάνει την φαινόμενη σταθερά ρυθμού και την φαινόμενη συγκέντρωση ανενεργών ακραίων ομάδων, η οποία βρέθηκε μειούμενη γραμμικά με την θερμοκρασία του ΠΚΣ. Η εν λόγω έκφραση ρυθμού θεωρήθηκε επαρκής στις περιπτώσεις που η διεργασία ελέγχεται τόσο από την χημική αντίδραση όσο και από την διάχυση των ακραίων ομάδων.

$$\begin{aligned} -\frac{d[C]}{dt} &= 2k_2([C_0] - [C_{ai}])^2 \rightarrow \frac{[C]_0 - [C]_t}{t} \\ &= 2k_2([C_0] - [C_{ai}])[C]_t - 2k_2([C_0] - [C_{ai}])[C_{ai}] \end{aligned} \quad \text{Εξίσωση 2.8}$$

όπου, $[C]_0$ η αρχική συγκέντρωση ακραίων ομάδων (mmol kg^{-1}), $[C]_t$ η ολική συγκέντρωση ακραίων ομάδων σε κάθε χρονική στιγμή (mmol kg^{-1}), $[C_{ai}]$ η σταθερή φαινόμενη συγκέντρωση ανενεργών ακραίων ομάδων (mmol kg^{-1}), k_2 η φαινόμενη σταθερά ρυθμού για 2^{ης} τάξης αντίδραση ($\text{kg mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Τα μοντέλα βάσει της θεωρίας του Flory μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να λάβουν υπόψη το «μοντέλο των δύο φάσεων» του Zimmerman (Παράγραφος 2.2.2.2) [62, 74]. Οι ακραίες ομάδες και οι ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους (συμπύκνωμα, ολιγομερή) βρίσκονται αποκλειστικά στις άμορφες περιοχές, όπου η ισορροπία θεωρείται ίδια με αυτή σε πλήρως άμορφο πολυμερές ή τήγμα πολυμερούς, στην ίδια θερμοκρασία. Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις των ακραίων ομάδων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις ΠΣΚ θα έπρεπε να διορθωθούν ως εξής (Εξίσωση 2.9):

$$[C]_a = \frac{[C]}{1 - X_c} \quad \text{Εξίσωση 2.9}$$

όπου, $[C]_a$ η συγκέντρωση ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές (mmol kg^{-1}), $[C]$ η συγκέντρωση ακραίων ομάδων στην μάζα πολυμερούς (mmol kg^{-1}), x_c το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας.

Το «μοντέλο των δύο φάσεων» εφαρμόστηκε στην μελέτη ΠΣΚ ινών PA 6.6 [68]. Υποθέτοντας ισορροπία ακραίων ομάδων στο προπολυμερές και δείκτη πολυδιασποράς ίσο με 2 ($\overline{M}_v \sim \overline{M}_w = 2\overline{M}_n$) κατά τον ΠΣΚ, αναπτύχθηκε μία έκφραση ρυθμού με βάση την τάξη της αντίδρασης (n), το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος και τον βαθμό κρυσταλλικότητας (x_c) (Εξίσωση 2.10). Τα δεδομένα προσαρμόζονται εξίσου καλά σε κινητική 2^{ης} και 3^{ης} τάξης:

$$-\frac{d[C]_a}{dt} - k[C]_a^n \rightarrow \overline{M}_n^{n-1} - \overline{M}_{n_0}^{n-1} = \frac{n-1}{(1-x_c)^{n-1}} kt$$

Εξίσωση 2.10

$$\rightarrow \overline{M}_v^{n-1} - \overline{M}_{v_0}^{n-1} = \frac{(n-1)2^{n-1}}{(1-x_c)^{n-1}} kt$$

όπου, k η σταθερά του ρυθμού ($g^{n-1} mmol^{-(n-1)} h^{-1}$), n η τάξη της αντίδρασης, x_c το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας.

Όσον αφορά τα **μοντέλα δύναμης του χρόνου**, μία Εξίσωση που χρησιμοποιείται ευρέως είναι του Walas [88], ο οποίος τόνισε ότι ο ρυθμός (r) μία διεργασίας στερεάς φάσης, η οποία ελέγχεται τόσο από την χημική αντίδραση όσο και από την διάχυση, συνήθως μεταβάλλεται ως κάποια δύναμη του χρόνου (n) (Εξίσωση 2.11).

$$r = kt^n$$

Εξίσωση 2.11

Οι Griskey και Lee [67] χρησιμοποίησαν μία τροποποιημένη μορφή της Εξίσωσης του Walas (Εξίσωση 2.12), υποθέτοντας ότι το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος κατά τον ΠΣΚ μεταβάλλεται ως μία δύναμη του χρόνου ίση με -0.49 για τον ΠΣΚ του PA 6.6.

$$\frac{d\overline{M}_n}{dt} = kt^n \rightarrow \ln(\overline{M}_n - \overline{M}_{n_0}) = \ln\left(\frac{k}{n+1}\right) + (n+1)\ln t$$

Εξίσωση 2.12

όπου, k η σταθερά του ρυθμού ($g mmol^{-1} h^{-(n+1)}$), n η δύναμη του χρόνου.

Οι Fujimoto et al. [64] μελέτησαν τον ΠΣΚ του PA 6.6 και δημιούργησαν μία Εξίσωση ρυθμού κατά την οποία, το σχετικό ιξώδες (η_{rel}) αυξάνεται ως κάποια δύναμη του χρόνου, και συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το η_{rel} των δειγμάτων τους αυξανόταν γραμμικά με τον χρόνο κατά τον ΠΣΚ (Εξίσωση 2.13). Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι μία τέτοια έκφραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως εργαλείο γενικής προσέγγισης της ρεολογικής συμπεριφοράς του πολυμερούς κατά τον ΠΣΚ. Σύμφωνα με τον Zimmerman [74], παρακολούθηση της

αντίδρασης από μετρήσεις η_{rel} αντί για ακραίων ομάδων μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα, λόγω της πιθανότητας εμφάνισης πηκτώματος ή διασταυρώσεων στο πολυμερές, η οποία με την σειρά της μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερες τιμές η_{rel} από τις αναμενόμενες, για δεδομένη συγκέντρωση ακραίων ομάδων.

$$\frac{d(\eta_{rel})}{dt} = kt^n \rightarrow (\eta_{rel})_t = (\eta_{rel})_0 + \frac{k}{n+1} t^{n+1} \quad \text{Εξίσωση 2.13}$$

όπου, k η σταθερά του ρυθμού ($h^{-(n+1)}$).

Τέλος, με στόχο την ανάλυση των κινητικών τους δεδομένων από τον ΠΣΚ του PA 6, οι Gaymans et al. [70] πρότειναν ότι η διεργασία ελέγχεται από τον ρυθμό διάχυσης της όξινης ακραίας ομάδας που δρα αυτοκαταλυτικά, και ότι δεν εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση και από την θερμοκρασία, αλλά και από την συνεχώς μεταβαλλόμενη κατανομή της απόστασης μεταξύ των ακραίων ομάδων. Συνεπώς, ανέπτυξαν μία κινητική έκφραση που συσχετίζει το ρυθμό της αντίδρασης με την συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων που δρουν αυτοκαταλυτικά $[COOH]$, και την δύναμη του χρόνου (n) (Εξίσωση 2.14), συνδυάζοντας έτσι την θεωρία του Flory και την Εξίσωση του Walas. Βρέθηκε ότι η κινητική της διεργασίας χωρίζεται σε δυο περιοχές, όπου, για μετατροπές πολυμερισμού υψηλότερες από 30 % η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης ως προς την συγκέντρωση των COOH και αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου αντίδρασης ($n = -1$).

$$\begin{aligned} \frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]t^n \rightarrow \ln\left(-\frac{d[COOH]}{dt}/COOH\right) \\ = \ln k + n \ln t \end{aligned} \quad \text{Εξίσωση 2.14}$$

όπου, k η σταθερά του ρυθμού ($h^{-(n+1)}$), n η δύναμη του χρόνου.

2.3. Πολυμερισμός τήγματος άνυδρων συνθηκών

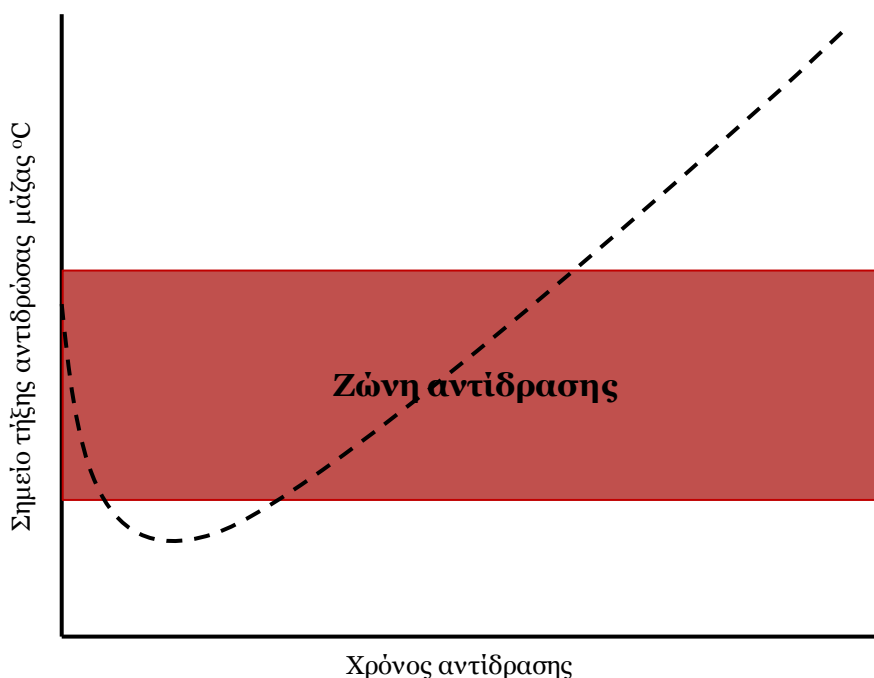
2.3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών

Η κυρίαρχη μέθοδος πολυμερισμού για την βιομηχανική παραγωγή του PA 6.6 περιλαμβάνει τον πολυμερισμό υδατικού διαλύματος του άλατος PA 6.6, ο οποίος ακολουθείται από πολυμερισμό τήγματος κατόπιν της απομάκρυνσης του νερού (Ενότητα

2.1). Ωστόσο, η συμβατική αυτή τεχνική χαρακτηρίζεται από μειονεκτήματα, όπως αναλυτικά αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 2.1.2. Οι υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται ευνοούν σε μεγάλο βαθμό τις παράπλευρες αντιδράσεις και την δημιουργία πηκτώματος, με κίνδυνο την διακύβευση της καταλληλότητας του προϊόντος. Έτσι, η θερμική αποικοδόμηση καθίσταται αναπόφευκτη, υποβαθμίζοντας την ποιότητα του πολυαμιδίου. Το πρόβλημα εντείνεται στην περίπτωση περισσότερων θερμοευαίσθητων πολυαμιδίων (π.χ. PA 4.6), εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται [18].

Εναλλακτικά, στην τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, το μονομερές αποτελεί ξηρό άλας PA 6.6 αντί του υδατικού διαλύματος αυτού, το οποίο υπόκειται σε μία διεργασία πολυαμιδοποίησης χαμηλού θερμοκρασιακού προφίλ, με στόχο την αποφυγή θερμικής αποικοδόμησης. Η εν λόγω τεχνική βασίζεται σε μελέτες του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης αλάτων πολυαμιδίων [29–31, 35–36, 42, 48], οι οποίες κατέδειξαν ότι, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, λαμβάνει χώρα μία μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (Παράγραφος 2.2.2) (solid-melt transition (SMT)), κατά την οποία συμβαίνει ραγδαία συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων. Ως αποτέλεσμα, το μονομερές μετατρέπεται σε πολυμερές μέσω μίας αντίδρασης που σπάνια πραγματοποιείται σε στερεή φάση: οι κόκκοι του άλατος τήκονται παρά την επικράτηση θερμοκρασιών χαμηλότερων από το αρχικό σημείο τήξεως αυτού. Εκτενής ερμηνεία του φαινομένου, το οποίο είναι εντονότερο σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, παρατίθεται στην Παράγραφο 2.2.2.

Με βάση τα ανωτέρω, σε συνθήκες εύλογης κινητικής της αντίδρασης άμεσου ΠΣΚ, η μετάπτωση από στερεή φάση σε κατάσταση τήγματος καθίσταται αναπόφευκτη. Εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο αυτό, οι Paraspyrides et al. πρότειναν την τεχνική πολυμερισμού άνυδρων συνθηκών, κατά την οποία η θερμοκρασία επιλέγεται πλησίον του σημείου τήξεως του άλατος. Στην πραγματικότητα, ακόμη και σε θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες του σημείου τήξεως του άλατος, λόγω της μετάπτωσης από στερεή φάση σε κατάσταση τήγματος, το σημείο τήξεως αναμένεται να μειώνεται στα πρώτα στάδια της αντίδρασης και οι κόκκοι να συσσωματώνονται προς μία κατάσταση ημι-τήγματος [29–31, 35–36, 42, 48, 129] (Σχήμα. 2.12).



Σχήμα 2.12. Σημείο τήξεως του μονομερούς ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης και προτεινόμενη θερμοκρασιακή ζώνη αντίδρασης [42].

Σε κάθε περίπτωση, το χαμηλότερο θερμοκρασιακό προφίλ της μεθόδου είναι ευεργετικό ως προς τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, καθώς ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος θερμικής αποικοδόμησης και παράπλευρων αντιδράσεων, σε σύγκριση με την συμβατική τεχνική πολυαμιδοποίησης, όπου οι θερμοκρασίες είναι σημαντικά υψηλότερες. Επίσης, οι ενεργειακές απαιτήσεις της εν λόγω τεχνικής είναι μειωμένες, αφενός λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, αλλά και αφετέρου λόγω της εξάλειψης του «ακριβού κύκλου του νερού», ενός από τα μειονεκτήματα της συμβατικής τεχνικής πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος. Τα ανωτέρω πλεονεκτήματα σε συνδυασμό με την ευχερή διαχείριση-αποθήκευση του ξηρού πολυαμιδικού άλατος, καθιστούν την τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών ιδιαίτερα ελκυστική και βιομηχανικά εφαρμόσιμη [129].

2.3.2. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά και συνθήκες πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών

Το κύριο μέλημα στον σχεδιασμό των κατάλληλων διατάξεων για την πραγματοποίηση του πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών είναι η διαχείριση της μετάπτωσης από στερεή φάση σε κατάσταση τήγματος. Ο αντιδραστήρας εκλογής θα πρέπει να παρέχει δυνατότητα χειρισμού (ανάδευσης και ανακίνησης) και των δύο φυσικών μορφών, για επαρκές χρονικό διάστημα. Επίσης, ο ίδιος αντιδραστήρας θα πρέπει να αποτρέπει την

συσσωμάτωση της αντιδρώσας μάζας, με σκοπό να παράγει ένα προπολυμερές σε κοκκώδη μορφή.

Σε αυτήν την κατεύθυνση, προτάθηκε σε σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Papaspyrides et al. (E.I. Du Pont de Nemours) η χρήση δικόχλιου, συμπεριστρεφόμενου, ειδικά σχεδιασμένου εκβολέα, ως ιδανικού αντιδραστήρα για τον πολυμερισμό άλατος PA 6.6, με ταυτόχρονη ροή αδρανούς αερίου [129]. Εναλλακτικά, οι Papaspyrides et al. στην προσπάθεια να αριστοποιήσουν την διεργασία πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, πρότειναν την χρήση ανακινούμενων δοχείων (shaker tubes) ή αυτόκλειστου αντιδραστήρα έντονης ανάδευσης [42]. Επίσης, σε μικρότερης κλίμακας διεργασίες όπου μπορούν να αμεληθούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας, έχει αναφερθεί η χρήση δοχείων υψηλής πίεσης (high pressure vessels) χωρίς δυνατότητα ανάδευσης [130–135].

Ένα επιπρόσθετο χαρακτηριστικό της διεργασίας πολυμερισμού άλατος πολυαμιδίου είναι η ανάγκη για πρόληψη ή εξισορρόπηση της απώλειας της πτητικής διαμίνης από την σύσταση της αντιδρώσας μάζας. Στην περίπτωση του PA 6.6 αυτό αποτελεί ένα μείζον θέμα, καθώς η εξαμεθυλενοδιαμίνη χαρακτηρίζεται από έντονη πτητικότητα, και κατά καιρούς έχουν εφαρμοσθεί ποικίλες λύσεις, όπως η εισαγωγή περισσειας στην αρχή της αντίδρασης σε συγκέντρωση ικανή να αντισταθμίσει την απώλειά της [136]. Ένα άλλο μέτρο που έχει εφαρμοσθεί προς αυτήν την κατεύθυνση είναι η χρήση αερίου αζώτου που περιέχει εξαμεθυλενοδιαμίνη με ανακύκλωση στην τροφοδοσία, καθώς και η ελάττωση της θερμοκρασίας αντίδρασης ώστε να περιοριστεί η απώλεια αυτής [137].

Εναλλακτικά, η απώλεια της πτητικής διαμίνης από την αντιδρώσα μάζα έχει αντιμετωπιστεί με εφαρμογή υπερπίεσης εξαρχής στον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο πολυμερισμός αποτελείται συνήθως από τρία στάδια, όπου στα δύο πρώτα η υπερπίεση αυξάνεται ταυτόχρονα με την θερμοκρασία, ενώ στο τρίτο εφαρμόζεται συνήθως κενό. Κύριο χαρακτηριστικό είναι η σημαντική επιμήκυνση της διεργασίας, που αγγίζει της 6 ώρες, λόγω της παρεμπόδισης της πορείας της πολυαμιδοποίησης από την εφαρμογή υπερπίεσης, η οποία οδηγεί την αντίδραση σε ισορροπία. Η σχετική βιβλιογραφία προέρχεται ως επί το πλείστον από την ερευνητική ομάδα των Cui et al. [130–132, 134] και επικεντρώνεται κυρίως σε πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, τουλάχιστον ενός εκ των δύο συστατικών του πολυαμιδικού άλατος, της διαμίνης ή του διοξειδίου.

Οι συνθήκες πολυμερισμού με τα αντίστοιχα μοριακά βάρη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5, όπου μπορεί κανείς να παρατηρήσει τους υψηλούς χρόνους πολυμερισμού, οι

οποίοι ωστόσο δεν απέδωσαν στις περισσότερες περιπτώσεις αντιστοίχως υψηλά μοριακά βάρη. Κάτι τέτοιο είναι λογικό, λαμβάνοντας υπόψη την αντιστρεπτή φύση της πολυαμιδοποίησης, η οποία προϋποθέτει αποτελεσματική απομάκρυνση του παραγόμενου νερού, ώστε να ενισχύεται η δεξιά κατεύθυνση της αντίδρασης (Παράγραφος 1.3.1). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στις συγκεκριμένες μελέτες η σύσταση του διοξέος παρέμεινε σταθερή, με μεταβλητή παράμετρο το αλειφατικό μήκος της διαμίνης. Αυτό είχε ως αναμενόμενο αποτέλεσμα την επιτυχέστερη πορεία του πολυμερισμού με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου της διαμίνης, λόγω της μειούμενης πτητικότητάς της.

Μία αποτελεσματικότερη λύση προς την αντιμετώπιση της απώλειας της διαμίνης εισήχθη από τους Paraspyrides et al. [42], η οποία επιτρέπει την παραγωγή πολυμιδίων με ισορροπία ακραίων ομάδων, χωρίς την ανάγκη της προσθήκης περίσσειας αυτής, ή εφαρμογής υπερπίεσης. Αυτή έγκειται στην πραγματοποίηση δύο σταδίων κατά τον πολυμερισμό. Αρχικά διατηρείται στο σύστημα της αντίδρασης η «αυτογενής» πίεση, δηλαδή η πίεση που προκύπτει από το παραγόμενο συμπύκνωμα της πολυαμιδοποίησης, μέσω της χρήσης ενός κλειστού συστήματος. Έτσι, εξασφαλίζεται η δημιουργία σταθερού προπολυμερούς με ισορροπία ακραίων ομάδων. Όταν όλη η διαμίνη έχει αντιδράσει προς δημιουργία αμιδικών δεσμών, η «αυτογενής» πίεση εκτονώνεται με στόχο την απομάκρυνση του παραπροϊόντος και την προώθηση της αντίδρασης προς μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού. Τέλος, περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς είναι εφικτή μέσω μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Τυπικές συνθήκες παραγωγής προπολυμερών PA 6.6 με τα αντίστοιχα μοριακά βάρη μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών δύο σταδίων, με ανάπτυξη «αυτογενούς πίεσης» παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.5. Παραγωγή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών με εφαρμογή υπερπίεσης.

| Πηγή | Διάταξη | Τύπος PA | Συνθήκες πολυμερισμού | MW (g mol ⁻¹) |
|------------------|-------------------------------|------------------------|--|---------------------------|
| Cui et al. [130] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA X.11 | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 2.11 | <i>T</i> : 210 – 240 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=7200$ |
| | | PA 4.11 | <i>T</i> : 200 – 240 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=8400$ |
| | | PA 6.11 | <i>T</i> : 195 – 225 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=13000$ |
| | | PA 8.11 | <i>T</i> : 190 – 220 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=17000$ |
| | | PA 10.11 | <i>T</i> : 180 – 215 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=24000$ |
| | | PA 12.11 | <i>T</i> : 170 – 210 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=25000$ |
| Cui et al. [131] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA X.11 | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 3.11 | <i>T</i> : 190 – 225 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=4900$ |
| | | PA 5.11 | <i>T</i> : 190 – 225 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=15000$ |
| | | PA 7.11 | <i>T</i> : 185 – 220 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=17000$ |
| | | PA 9.11 | <i>T</i> : 180 – 220 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=20000$ |
| | | PA 11.11 | <i>T</i> : 170 – 210 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=22000$ |
| Cui et al. [132] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA X.13 | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 3.13 | <i>T</i> : 190 – 220 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=6200$ |
| | | PA 5.13 | <i>T</i> : 190 – 220 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=15000$ |
| | | PA 6.13 | <i>T</i> : 185 – 215 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=16000$ |
| | | PA 7.13 | <i>T</i> : 180 – 210 °C <i>P</i> : 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | $\overline{M}_v=17000$ |
| PA 9.13 | <i>T</i> : 170 – 200 °C | $\overline{M}_v=21000$ | | |

| | | | | |
|----------------------------|-------------------------------|----------------|---|-------------------------|
| | | | P: 10 – 40x10 ⁻⁵ bar, t: 6 h | |
| | | PA 10.13 | T: 165 – 195 °C | $\overline{M}_v=22000$ |
| | | | P: 10 – 40x10 ⁻⁵ bar t: 6 h | |
| | | PA 11.13 | T: 160 – 190 °C | $\overline{M}_v=23000$ |
| | | | P: 10 – 40x10 ⁻⁵ bar t: 6 h | |
| Li and Yan [133] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA X.16 | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 2.16 | T: 185 – 240 °C | $\overline{M}_v=5500$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| | | PA 4.16 | T: 180 – 230 °C | $\overline{M}_v=7100$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| | | PA.6.16 | T: 180 – 220 °C | $\overline{M}_v=11000$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| | | PA 8.16 | T: 180 – 210 °C | $\overline{M}_v=11000$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| | | PA 10.16 | T: 175 – 200 °C | $\overline{M}_v=15000$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| | | PA 12.16 | T: 170 – 190 °C | $\overline{M}_v=20000$ |
| | | | P: 10 bar – κενό, t: 6 h | |
| Cui et al. [134] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA X.18 | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 2.18 | T: 190 – 240 °C | $\overline{M}_n=1394$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| | | PA 4.18 | T: 190 – 230 °C | $\overline{M}_v=5063$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| | | PA 6.18 | T: 185 – 210 °C | $\overline{M}_v=10283$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| | | PA 8.18 | T: 175 – 200 °C | $\overline{M}_v=9389$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| | | PA 10.18 | T: 170 – 195 °C | $\overline{M}_v=19159$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| | | PA 12.18 | T: 170 – 190 °C | $\overline{M}_v=21065$ |
| | | | P: 10 – 10 ⁻² bar, t: 6 h | |
| Ehrenstein et al. [135] | Αυτόκλειστο χωρίς ανάδευση | PA 6.X | Πολυμερισμός τριών σταδίων | |
| | | PA 6.24 | T: 194 – 210 °C | $\overline{M}_w=35000$ |
| | | | P: 15 – 10 ⁻⁴ bar, t: 8 h | |
| | | PA 6.34 | T: 184 – 200 °C | $\overline{M}_w= 30000$ |
| | | | P: 15 – 10 ⁻⁴ bar, t: 8 h | |

Πίνακας 2.6. Τυπικές συνθήκες παραγωγής προπολυμερών PA 6.6 μέσω πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών δύο σταδίων με ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης [66].

| Πηγή | Διάταξη | Τύπος PA | Συνθήκες πολυμερισμού | | | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | |
|----------------------------|----------------------------|----------|--|--|-------------------|---|----------|
| | | | 1 ^ο στάδιο: υπό «αυτογενή» πίεση | 2 ^ο στάδιο: υπό ροή N ₂ | ΠΣΚ | προ-ΠΣΚ | μετά-ΠΣΚ |
| Papasyrides et al. [42] | Αυτόκλειστο με ανάδευση | PA 6.6 | T:210 °C P:225psig T:55 min | T:210 °C t:60 min | T:180 °C t:6 h | 4380 | 13800 |
| | | | T:225 °C P:170–220psig t:70 min | T:225 °C t:12 min | - | 10900 | - |

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η εφαρμογή της τεχνικής πολυμερισμού άνυδρων συνθηκών δύο σταδίων, με ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης, καθώς κρίθηκε η καταλληλότερη τόσο για την μελέτη των πολυαμιδικών νανοσύνθετων δομών (Κεφάλαιο 6), όσο και για την μελέτη των πολυαμιδικών δομών υψηλού αλειφατικού περιεχομένου (Κεφάλαιο 9). Η επιλογή αυτή καθορίστηκε –όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα στα αντίστοιχα Κεφάλαια– από την ανάγκη για διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, όσον αφορά την απουσία θερμικής αποικοδόμησης και ισορροπίας ακραίων ομάδων, που παρέχει η εν λόγω μέθοδος. Επίσης, τα ανωτέρω πλεονεκτήματα ενισχύθηκαν και από τα οικονομικά οφέλη που επιφέρει η απουσία του «ακριβού κύκλου του νερού», αλλά και η επικράτηση ηπιότερου προφίλ πολυμερισμού (θερμοκρασία, χρόνος) σε σχέση με την συμβατική τεχνική πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος.

2.4. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 9–10, 95, 315–347, 374–375, 440–458.
- [2] P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker Inc., New York 1984, 283, 306, 308.
- [3] US 4,442,260, (1984), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: H. Larsen.
- [4] WO 98/23666, (1998), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Dujari, G. Cramer, D. Marks.
- [5] R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic polyamides**. In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357–373.
- [6] K. Yao, W. Ray, **Modeling and analysis of new processes for polyester and nylon production**, AIChE J. 2001, 47(2), 401.
- [7] US 5,403,910, (1995), E. I. Du Pont de Nemours & Company, invs.: E. Leonard, E. Kosinski, R. Soelch.
- [8] US 6,180,756, (2001), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Burch.
- [9] US 5,140,098, (1992), BASF, invs.: G. Pipper, P. Hildenbrand, W. Mueller.
- [10] WO 99/10408, (1999), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: E. Blanchard, J. Cohen, J. Iwasyk, D. Marks, J. Stouffer, A. Aslop, C. Lin.
- [11] US 3,562,206, (1971), Monsanto Co., invs.: B. Silverman, N. Raleigh, L. Stewart.
- [12] US 3,300,449, (1967), Monsanto Co., invs.: E. Brignac.
- [13] US 6,169,162B, (2001), Solutia Inc., invs.: G. Bush, C. Schwier, R. Lembeke, S. Cook.
- [14] US 5,731,403, (1998), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: J. Lang.
- [15] US 4,213,884, (1980), BASF Aktiengesellschaft, invs.: A. Eckell, P. Matthies, G. Pilz, R. Rotzoll.
- [16] EP 410,230/91 A2, (1991), Bayer AG, invs.: H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch.
- [17] JP 4-93323, (1992), Asahi Chemical Industry Ltd., invs.: K. Shimizu, S. Ise.
- [18] R. Gaymans, T. Van Utteren, J. Van Den Berg, J. Schuyer, **Preparation and some properties of nylon 46**, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977, 15, 537.
- [19] M. A. Schaffer, K. B. McAuley, E. K. Marchildon, M. F. Cunningham, **Thermal degradation kinetics of nylon 66: Experimental study and comparison with model predictions**, Macromolecular Reaction Engineering 2007, 1, 563.
- [20] R. Gaymans, J. Schuijjer, **Polyamidation in the solid phase**. In: Polymerization Reactors and Processes, eds.: J. N. Henderson, C. T. Bouton, ACS Symp. Ser. 1979.

- [21] E. Roerdink, J. Warnier, **Preparation and properties of high molar mass nylon-4,6: a new development in nylon polymers**, Polymer 1985, 26, 1582.
- [22] US 5,461,141, (1995), DSM N.V, invs.: H. Sheetz.
- [23] K. Ravindranath, R. Mashelkar, **Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process**, J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39, 1325.
- [24] US 5,773,555, (1998), Karl Fischer Industrieanlagen GmbH, invs.: F. Weger, R. Hagen.
- [25] S. Gross, G. Roberts, D. Kiserow, J. DeSimone, **Crystallization and solid state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂**, Macromolecules 2000, 33, 40.
- [26] T. Kim, E. Lofgren, S. Jabarin, **Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. Experimental study of the reaction kinetics and properties**, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 197.
- [27] **Solid state polymerization**, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [28] C. Brown, **Further refinement of the crystal structure of hexamethylenediammonium adipate**, Acta Cryst. 1966, 21, 185.
- [29] C. Papaspyrides, E. Kampouris, **Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1984, 25, 791.
- [30] C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1988, 29, 114.
- [31] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation**, In: The Polymeric Materials Encyclopedia, eds.: J. C. Salamone, CRC Press Inc., Florida 1996, 7819–7831.
- [32] A. Volokhina, G. Kudryavtsev, S. Skuratov, A. Bonetskaya, **The polyamidation process in the solid state**, J. Polym. Sci. 1961, 53, 289.
- [33] E. Khripkov, V. Kharitonov, G. Kudryavtsev, **Some features of the polycondensation of hexamethylene diammonium adipate**, Khim. Volokna 1970, 6, 63.
- [34] S. Oya, M. Tomioka, T. Araki, **Studies on polyamides prepared in the solid state. Part I. Polymerisation mechanism**, Kobunshi Kagaku 1966, 23(254), 415.
- [35] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation processes**, Polym. Int. 1992, 29, 293.
- [36] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation of aliphatic diamine-aliphatic diacid salts: a generalized mechanism for the effect of polycondensation water in reaction behaviour**, Polymer 1990, 31(3), 490.
- [37] T. Yamazaki, K. Kaji, R. Kitamaru, **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.

- [38] P. Frayer, J. Lando, **Polymerization of crystalline hexamethylenediammonium adipate**, Mol.Cryst.Liquid Cryst. 1969, A-1, 465.
- [39] E. Macchi, N. Morosoff, H. Morawetz, **Polymerization in the crystalline state. X. Solid-state conversion of 6-aminocaproic acid to oriented nylon 6**, J. Polym. Sci: Part A-1, 1965, 2033.
- [40] E. Khripkov, V. Kharitonov, G. Kudryavtsev, **Some features of the polycondensation of hexamethylene diammonum adipate**, Khim. Volokna 1970, 6, 63.
- [41] S. Oya, M. Tomioka, T. Araki, **Studies on polyamides prepared in the solid state. Part I. Polymerisation mechanism**, Kobunshi Kagaku 1966, 23(254), 415.
- [42] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, **Preparation of polyhexamethyleneadipamide prepolymer by a low temperature process**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 301.
- [43] A. Volokhina, G. Kudryavtsev, S. Skuratov, A. Bonetskaya, **The polyamidation process in the solid state**, J. Polym. Sci. 1961, 53, 289.
- [44] D. Grabar, C. Hsia, S. Catherine, **Morphological aspects of polymerization in the solid state**, J.Polym.Sci.: Part C, 1963, 3, 105.
- [45] C. Papaspyrides, E. Kampouris, **Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1984, 25, 791.
- [46] C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1988, 29, 114.
- [47] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation**, In: The Polymeric Materials Encyclopedia, eds.: J. C. Salamone, CRC Press Inc., Florida 1996, 7819–7831.
- [48] E. Kampouris, C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt**, Polymer 1985, 26, 413.
- [49] H. Zeng, L. Feng, **Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt**, Gaofenzi Tongxun 1983, 5(5), 321.
- [50] A. Volokhina, G. Kudryavtsev, S. Skuratov, A. Bonetskaya, **The polyamidation process in the solid state**, J. Polym. Sci. 1961, 53, 289.
- [51] T. Chang, **Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)**, Polym. Eng. Sci. 1970, 10(6), 364.
- [52] S. Chen, F. Chen, **Kinetics of polyesterification III: Solid-state polymerization of polyethylene terephthalate**, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1987, 25, 533.
- [53] F. Pilati, **Solid-state polymerization**, Comprehensive Polymer Science Vol. 5, Pergamon Press, NY 1989, 201-216.

- [54] R. Gaymans, J. Schuijjer, **Polyamidation in the solid phase**, In: Polymerization Reactors and Processes, Eds.: J.N. Henderson, C.T. Bouton, ACS Symp., 1979.
- [55] V. Korshak, T. Frunze, **synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 120.
- [56] P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker, Inc., NY 1984, 306.
- [57] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic hetero-chain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 90–95, 119, 120, 128.
- [58] E. Khripkov, B. Lavrov, V Kharitinov, G. Kudryavtsev, **Some problems in solid-phase polycondensation of hexamethylenediammonium adipate**, Vysokomol. Soedin. Ser. B. 1976, 18(2), 82.
- [59] P. Katsikopoulos, C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate. II. The influence of acid catalysts**, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1994, 32, 451.
- [60] T. Chang, **Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)**, Polym. Eng. Sci. 1970, 10(6), 364.
- [61] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, **Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 97, 671.
- [62] J. Zimmerman, **Equilibria in solid phase polyamidation**, J. Polym. Lett. 1964, 2, 955.
- [63] E. Kampouris, **New solid state polyamidation process**, Polymer 1976, 17(5), 409.
- [64] A. Fujimoto, T. Mori, S. Hiruta, **Polymerization of nylon – 6,6 in solid state**, Nippon Kagaku Kaishi 1988, 3, 337.
- [65] F. Mallon, W. Ray, **Modeling of solid state polycondensation. II. Reactor design issues**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1775.
- [66] S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, **Solid state polymerization**, Progr.Polym.Sci. 2005, 30(1), 10.
- [67] R. Griskey, B. Lee, **Thermally induced solid-state polymerisation in nylon 66**. J. Appl. Polym. Sci. 1966, 10, 105.
- [68] R. Srinivasan, C. Almonacil, S. Narayan, P. Desai, A. Abhiraman, **Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid-state polymerization**, Macromolecules 1998, 31, 6813.
- [69] A. Agarwal, V. Mhaisgawali, **Post-extrusion solid state polymerization of fully drawn polyester yarns**, J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102, 5113.

- [70] R. Gaymans, J. Amirtharaj, H. Kamp, **Nylon 6 polymerization in the solid state**, J. Appl. Polym. Sci. 1982, 27, 2513.
- [71] R. Gaymans, J. Schuijjer, **Polyamidation in the solid phase**. In: Polymerization Reactors and Processes, eds.: J. N. Henderson, C. T. Bouton, ACS Symp. Ser. 1979.
- [72] J. Xie, **Kinetics of the solid-state polymerization of nylon-6**, J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84, 616.
- [73] R. Srinivasan, P. Desai, A. Abhiraman, R. Knorr, **Solid-state polymerisation vis-à-vis fiber formation of step-growth polymers. I. Results from a study of nylon 66**, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 1731.
- [74] J. Zimmerman, M. Kohan, **Nylon—selected topics**, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 2565.
- [75] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Kinetic aspects in solid state polymerization**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [76] C. Almonacil, P. Desai, A. Abhiraman, **Morphological consequences of interchange reactions during solid state polymerization in oriented polymers**, Macromolecules 2001, 34, 4186.
- [77] B. Duh, **Reaction kinetics for solid-state polymerisation of poly(ethylene terephthalate)**, J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81, 1748.
- [78] B. Duh, **Semiempirical rate equation for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84, 857.
- [79] D. Achilias, **A review of modelling of diffusion controlled polymerization reactions**, Macromol. Theory Simul. 2007, 16, 319.
- [80] B. Lucas, K. Seavey, Y. Liu, **Steady-state and dynamic modelling for new product design for the solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 190.
- [81] C. D. Papaspyrides and S. N. Vouyiouka, **Fundamentals in solid state polymerization**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [82] F. Chen, R. Griskey, G. Beyer, **Thermally induced solid state polycondensation of nylon 66, nylon 6-10 and polyethylene terephthalate**, AIChE J. 1969, 15(5), 680.
- [83] X. Wang, D. Deng, **A comprehensive model for solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate): Combining kinetics with crystallization and diffusion of acetaldehyde**, J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83, 3133.

- [84] D. Wu, F. Chen, R. Li, Y. Shi, **Reaction kinetics and simulations for solid-state polymerisation of poly(ethylene terephthalate)**, *Macromolecules* 1997, 30, 6737.
- [85] W. Kuran, C. Debek, Z. Wielgosz, L. Kuczyńska, M. Sobczak, **Application of a solid-state postpolycondensation method for synthesis of high molecular weight polycarbonates**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 2165.
- [86] M. Goodner, J. DeSimone, D. Kiserow, G. Roberts, **An equilibrium model for diffusion-limited solid-state polycondensation**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2797.
- [87] B. Huang, J. Walsh, **Solid-phase polymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) affected by gas flow velocity and particle size**, *Polymer* 1998, 39(26), 6991.
- [88] S. Walas, **Uncatalysed heterogenous reactions**, In: *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Mc Graw Hill, New York 1959, 126–130.
- [89] C. Gostoli, F. Pilati, G. Sarti, B. Di Giacomo, **Chemical kinetics and diffusion in poly(butylene terephthalate) solid-state polycondensation: Experiments and theory**, *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 2873.
- [90] M. Goodner, S. Gross, J. DeSimone, G. Roberts, D. Kiserow, **Modeling and experimental studies of the solid state polymerization of polycarbonate facilitated by supercritical carbon dioxide**, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1999, 40(1), 97.
- [91] A. Kumar, S. Gupta, **Simulation and design of nylon 6 reactors**, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1986, 26(2), 183.
- [92] G. Karayannidis, I. Sideridou, D. Zamboulis, G. Stalidis, D. Bikiaris, N. Lazaridis, A. Wilmes, **Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) films**, *Die Angew. Makromolek. Chemie* 1991, 192, 155.
- [93] C. Shi, S. Gross, J. DeSimone, D. Kiserow, G. Roberts, **Reaction kinetics of the solid state polymerisation of poly(bisphenol A carbonate)**, *Macromolecules* 2001, 34, 2060.
- [94] C. Shi, J. DeSimone, D. Kiserow, G. Roberts, **Reaction kinetics of the solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical carbon dioxide**, *Macromolecules* 2001, 34, 7744.
- [95] Y. Sun, J. Shieh, **Kinetic and property parameters of poly(ethylene naphthalate) synthesized by solid-state polycondensation**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 2055.
- [96] B. Duh, **Effects of the carboxyl concentration on the solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 1288.

- [97] M. Kulkarni, S. Gupta, **Molecular model for solid-state polymerization of nylon 6. II. An improved model**, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 85.
- [98] L. Li, N. Huang, Z. Tang, R. Hagen, **Reaction kinetics and simulation for the solid-state polycondensation of nylon 6**, Macromol. Theory Simul. 2001, 10, 507.
- [99] A. Kaushik, S. Gupta, **A molecular model for solid-state polymerisation of nylon 6**, J. Appl. Polym. Sci. 1992, 45, 507.
- [100] F. Mallon, H. Ray, **A comprehensive model for nylon melt equilibria and kinetics**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1213.
- [101] D. Steppan, M. Doherty, M. Malone, **A kinetic and equilibrium model for nylon 6,6 polymerization**, J. Appl. Polym. Sci. 1987, 33, 2333.
- [102] N. Ogata, **Studies on polycondensation reactions of nylon salt. I. The equilibrium in the system of polyhexamethylene adipamide and water**, Makromol. Chem. 1960, 42, 52.
- [103] F. Mallon, W. Ray, **Modeling of solid-state polycondensation. I. Particle models**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1233.
- [104] L. Li, N.-X. Huang, Z.-H. Liu, Z.-L. Tang, W.-S. Yung, **Simulation of solid – state polycondensation of nylon – 66**, Polym. Adv. Technol. 2000, 11, 242.
- [105] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Catalyzed solid state polyamidation**, Macromat. Eng. 2006, 291, 1503.
- [106] R. Pfaendner, **Catalysis in solid state polymerization processes**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [107] WO 98/23666, (1998), E. I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Dujari, G. Cramer, D. Marks.
- [108] WO 99/10408, (1999), E. I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: E. Blanchard, J. Cohen, J. Iwasyk, D. Marks, J. Stouffer, A. Aslop, C. Lin.
- [109] WO 96/11978, (1996), Ciba-Geigy AG, invs.: R. Pfaendner, K. Hoffmann, H. Herbst.
- [110] WO 99/11711, (1999), Eastman Chemical Company, invs.: A. Brink, J. Owens.
- [111] H. Yu, K. Han, M. Yu, **The rate acceleration in solid-state polycondensation of PET by nanomaterials**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94, 971.
- [112] D. N. Bikiaris, V. Karavelidis, G. P. Karayannidis, **A new approach to prepare poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP**, Macromol. Rapid Commun. 2006, 27, 1199.

- [113]D. S. Achilias, D. N. Bikiaris, V. Karavelidis, G. P. Karayannidis, **Effect of silica nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, Europ. Polym. J. 2008, 44, 3096.
- [114]EP Patent 410,230/91 A2, (1991), Bayer AG, invs.: H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch.
- [115]JP Patent 1-284525, (1989), Asahi Kasei Kogyo K.K., invs.: H. Hosomi, K. Kitamura.
- [116]T. Ikawa, **Nylons (by high pressure solid-state polycondensation)**, In: The Polymeric Materials Encyclopedia, eds.: J. C. Salamone, CRC Press Inc., 1996, 6, 4689.
- [117]US Patent 3,476,711, (1969), Chemische Werke Huls Aktiengesellschaft, invs.: K. Muller, F. Eugel, A. Gude.
- [118]F. Mallon, K. Beers, A. Ives, W. Ray, **The effect of the type of purge gas on the solid-state polymerisation of polyethylene terephthalate**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1789.
- [119]S. Gross, D. Flowers, G. Roberts, D. Kiserow, J. DeSimone, **Solid-state polymerisation of polycarbonates using supercritical CO₂**, Macromolecules 1999, 32, 3167.
- [120]L. Li, N. Huang, Z. Liu, Z. Tang, W. Yung, **Simulation of solid – state polycondensation of nylon – 66**, Polym. Adv. Technol. 2000, 11, 242.
- [121]E. Roerdink, J. Warnier, **Preparation and properties of high molar mass nylon-4,6: a new development in nylon polymers**, Polymer 1985, 26, 1582.
- [122]US Patent 3,379,696, (1968), Vereinigte Glasstoff-Fabriken A.G., invs.: F. Willoth.
- [123]US Patent 3,821,171, (1974), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs. : D. Beaton.
- [124]S. Chang, M. Sheu, S. Chen, **Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, J. Appl. Polym. Sci. 1983, 28, 3289.
- [125]F. Mallon, W. Ray, **Enhancement of solid-state polymerization with microwave energy**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1203.
- [126]K. Yao, K. McAuley, D. Berg, E. Marchildon, **A dynamic mathematical model for continuous solid-phase polymerisation of nylon 6,6**, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 4801.
- [127]P. Flory, **Principles of polymer chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, NY 1975, 75–83, 317–325.
- [128]S. Jabarin, E. Lofgren, **Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate): Kinetic and property parameters**, J. Appl. Polym. Sci. 1986, 32, 5315.
- [129]US 5941634, (1999), E. I. DuPont de Nemours and Company, invs.: D. G. Tynan, C. D. Papaspyrides, I. V. Bletsos.
- [130]X. Cui, Z. Liu, D. Yan, **Synthesis and characterization of novel even-odd nylons based on undecanedioic acid**, Europ. Polym. J. 2004, 40, 1111.

- [131]X. Cui, W. Li, D. Yan, **Investigation on odd-odd nylons based on undecanedioic acid: 1. Synthesis and characterization**, Polym. Int. 2004, 53, 1729.
- [132]X. Cui, D. Yan, D. Xiao, **Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: nylons 313, 513, 613, 713, 913, 1013, 1113**, e-Polymers 2004, 068, 1.
- [133]W. Li, D. Yan, **Synthesis and characterization of nylons based on hexadecane diacid**, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 2462.
- [134]X. Cui, W. Li, D. Yan, C. Yuan, G. Di Silvestro, **Synthesis and characterization of polyamide X 18**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 98, 1565.
- [135]M. Ehrenstein, S. Dellsperger, C. Kocher, N. Stutzmann, C. Weder, P. Smith, **New polyamides with long alkane segments: Nylon 6.24 and 6.34**, Polymer 2000, 41, 3531.
- [136]US Patent 3,379,696, (1968), Vereinigte Glasstoff-Fabriken A.G., invs.: F. Willoth.
- [137]U.S. Patent 5 403 910, (1995), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: L. Kosinski, R. Soelch.

3. ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ ΥΨΗΛΟΥ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

Σε αυτό το Κεφάλαιο το ενδιαφέρον εστιάζεται σε μία εναλλακτική κατηγορία της οικογένειας των αλειφατικών πολυαμιδίων, τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, καθώς η εν λόγω τροποποίηση της δομής επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών αυτών, με συνακόλουθο προσανατολισμό τους σε διαφορετικές ή πιο υψηλών απαιτήσεων εφαρμογές. Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει, πραγματοποιείται αρχικά μία εισαγωγή στα υλικά αυτά, ακολουθούμενη από παρουσίαση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους, με ταυτόχρονη επισκόπηση της τρέχουσας εμπορικής κατάστασης. Τέλος, γίνεται μνεία της «πράσινης» προσέγγισης ως προς την παραγωγή των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Η ανάλυση που θα πραγματοποιηθεί συνθέτει το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο και τεκμηριώνει την καινοτομία της συναφούς μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή και παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 9, κεντρικός άξονας της οποίας ήταν η αριστοποίηση της παραγωγής καινοτόμων πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, με εφαρμογή «πράσινης» προσέγγισης ως προς τις πρώτες ύλες και ως προς την διεργασία παραγωγής, με ταυτόχρονη μελέτη της επίδρασης του αλειφατικού περιεχομένου στην ικανότητα πολυμερισμού των μονομερών και τις ιδιότητες των προϊόντων.

3.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Τα εμπορικά διαθέσιμα πολυαμίδια αποτελούνται συνήθως από διοξέα ή αμινοξέα έξι ατόμων άνθρακα. Η εξαιρετικά διαδεδομένη χρήση τους, όπως εκτενέστερα αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, οφείλεται μεταξύ άλλων στις υψηλές αντοχές τους, όπως το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή στην τριβή και την θερμοκρασία. Αυτές οι ιδιότητες 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 [1, 2]. Έτσι, η πυκνότητα αλλά και η συμμετρία των

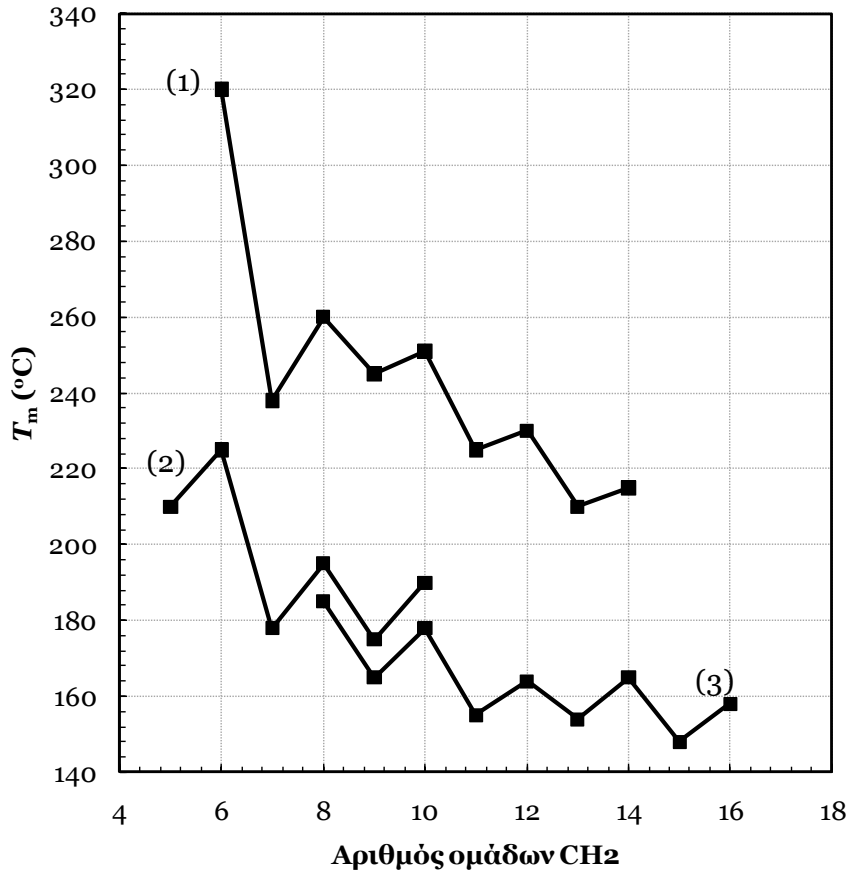
δεσμών αυτών διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων, με αποτέλεσμα η τροποποίηση του ενός ή και των δύο παραγόντων να επιτρέπει την σύνθεση πολυαμιδίων με συγκεκριμένες ιδιότητες, που να απευθύνονται σε εφαρμογές περισσότερο εξειδικευμένες ή και πιο απαιτητικές από αυτές των συμβατικών πολυαμιδίων, όπως του PA 6.6 και του PA 6.

Καθώς σήμερα η αγορά των πολυαμιδίων αντιμετωπίζει την ανάγκη της επέκτασης σε εφαρμογές που παραδοσιακά αδυνατούσε να αντεπεξέλθει, η πρόκληση της δημιουργίας και εμπορευματοποίησης νέων πολυαμιδίων, τα οποία δύνανται να καλύψουν το κενό μεταξύ των συμβατικών πολυαμιδίων και των πολυολεφινών, παρουσιάζεται ιδιαίτερα ελκυστική. Σε αυτήν την κατεύθυνση, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα έντονο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον για τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, ή πολυαμίδια μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας (long chain polyamides).

Σύμφωνα με έναν ευρέως αποδεκτό ορισμό, πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου καλούνται αυτά των οποίων το μονομερές αποτελείται από τουλάχιστον δέκα άτομα άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των πολυαμιδίων που προέρχονται από πολυμερισμό αμινοξέος ή λακτάμης, αυτή η προϋπόθεση πληρείται όταν το μονομερές περιλαμβάνει εννέα ομάδες μεθυλενίων. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των πολυαμιδίων που προέρχονται από πολυμερισμό διαμίνης και διοξέος, πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου λαμβάνονται όταν το διοξύ περιλαμβάνει τουλάχιστον εννέα ομάδες μεθυλενίων ή/και η διαμίνη τουλάχιστον δέκα.

3.2. Επίδραση δομής στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Το υψηλό σημείο τήξης των πολυαμιδίων διαμορφώνεται τόσο από τους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, όσο και από την κρυσταλλική δομή των πολυαμιδίων. Κατά συνέπεια, το σημείο τήξης εξαρτάται από την συγκέντρωση ή πυκνότητα των αμιδικών δεσμών ανά δομική μονάδα, που εκφράζεται και ως «δείκτης ετεροαλυσωτού» (heterochain index, $h = \text{NHCO}:\text{CH}_2$) [1–2]. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης μειώνεται με την αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου ανάμεσα στους αμιδικούς δεσμούς, ή αλλιώς με την μείωση του δείκτη ετεροαλυσωτού (Σχήμα 3.1).

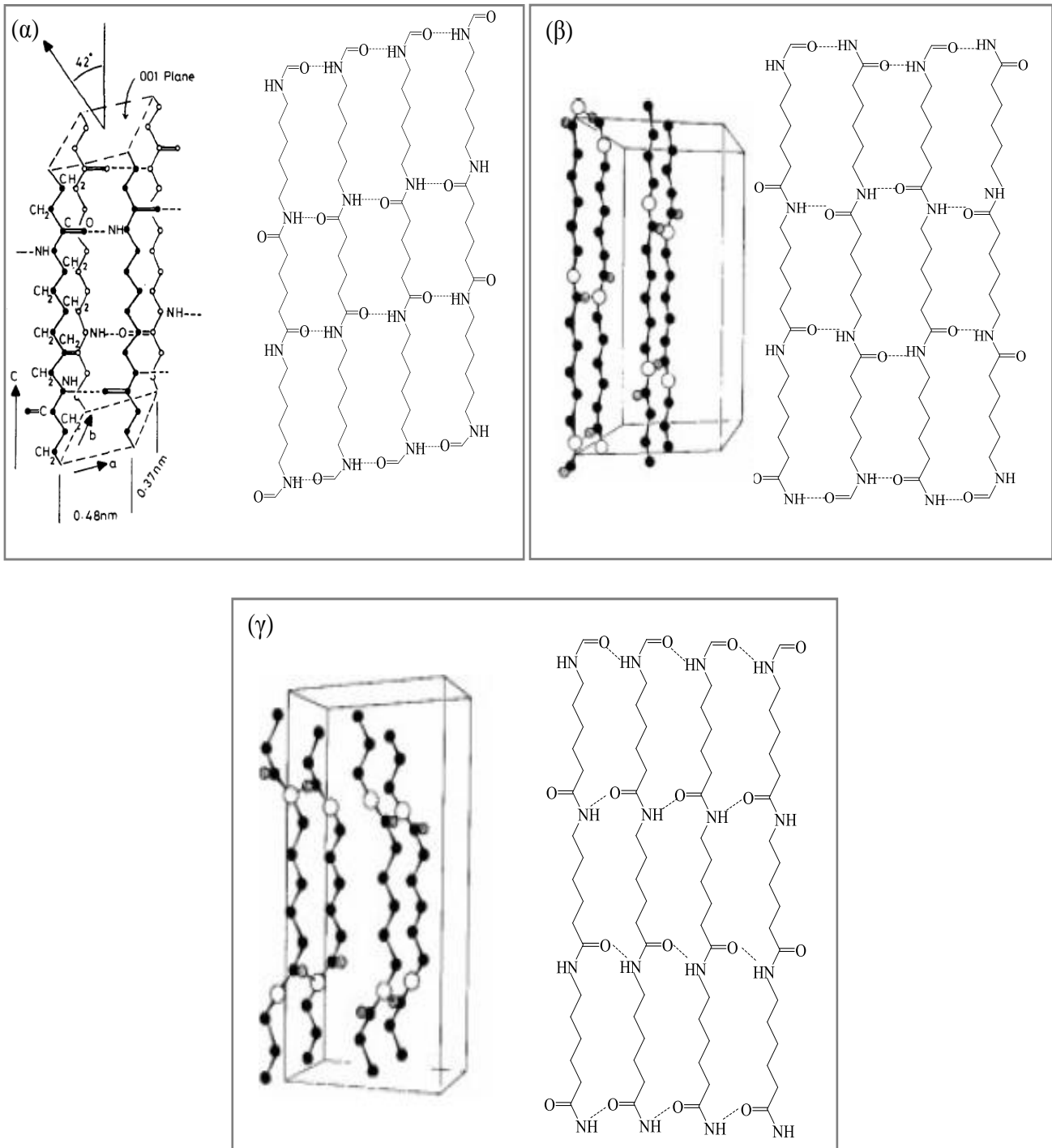


Σχήμα 3.1. Μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα [2].

1: πολυαμίδια από εξαμεθυλενοδιαμίνη και διάφορα διβασικά οξέα, 2: πολυαμίδια από ω-αμινοξέα, 3: πολυουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες δι-ισοκυανικές ενώσεις.

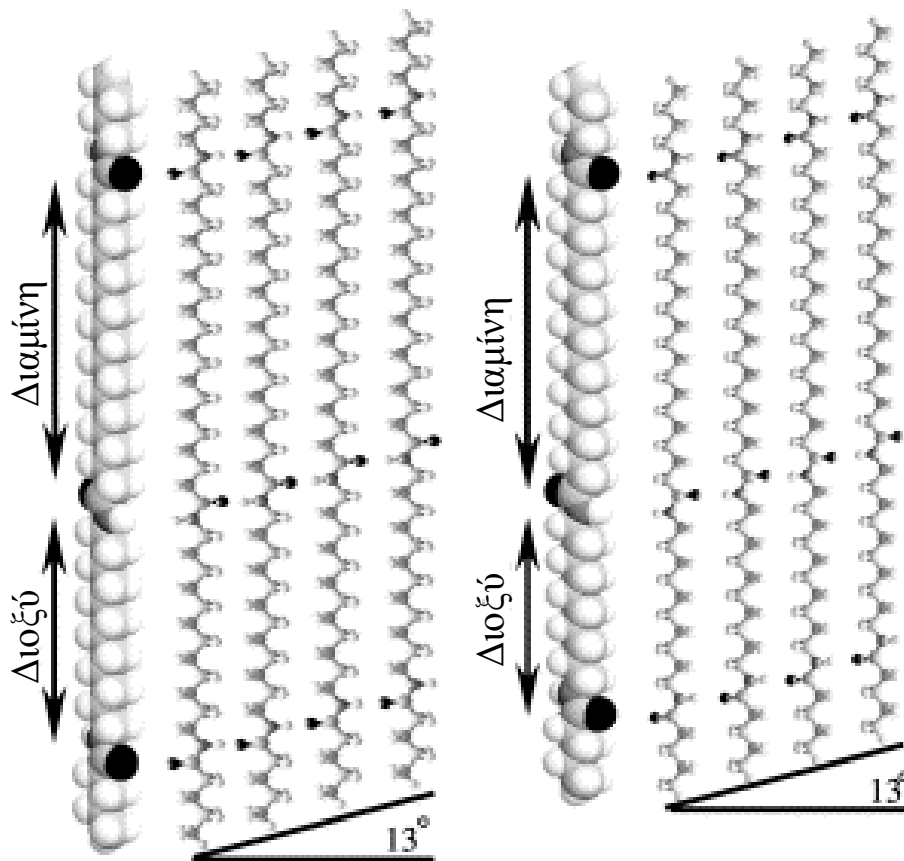
Ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει το σημείο τήξης των πολυαμιδίων σχετίζεται με την δομή και την ευχέρεια της κρυστάλλωσης. Για τα πολυαμίδια άρτιου-άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα, όπως είναι το PA 6.6 και το PA 6.12, τα μονομερή εμφανίζουν άξονα συμμετρίας και οι αμιδικοί δεσμοί μπορούν με ευχέρεια να διαταχθούν προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ανεξάρτητα από την κατεύθυνση των αλυσίδων, υιοθετώντας την α -φάση του τρικλινούς μοναδιαίου κελίου (Σχήμα 3.2α). Από την άλλη, για τα πολυαμίδια άρτιου αριθμού, όπως το PA 6, όπου δεν υπάρχει άξονας συμμετρίας, οι αμιδικοί δεσμοί μπορούν να οδηγηθούν σε σχηματισμό γραμμικών (linear) δεσμών υδρογόνου μόνο αν οι αλυσίδες κείτονται σε αντιπαράλληλη διάταξη, οπότε είναι δυνατό να κρυσταλλωθούν είτε στην α -φάση ή στην γ -φάση του τρικλινούς μοναδιαίου κελίου (Σχήμα 3.2β, 3.2γ) [2, 3]. Ως εκ τούτου, το PA 6 εμφανίζει χαμηλότερο σημείο τήξης από το PA 6.6, παρά την ίδια πυκνότητα αμιδικών δεσμών ($h=20\%$). Το ίδιο ισχύει και για τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, όπου έχει παρατηρηθεί ότι άρτιος αριθμός ατόμων άνθρακα οδηγεί σε

υψηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με τον περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 3.1 [2, 4].



Σχήμα 3.2. (α) Το α -τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6 [3] και άποψη του επιπέδου ac δεσμών υδρογόνου με τις αλυσίδες σε παράλληλη κατεύθυνση, (β) το α -μονοκλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6 και άποψη του επιπέδου ac δεσμών υδρογόνου με τις αλυσίδες σε αντιπαράλληλη κατεύθυνση, (γ) το γ -μονοκλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6 και άποψη του επιπέδου ac δεσμών υδρογόνου με τις αλυσίδες σε παράλληλη κατεύθυνση [5].

Με άλλα λόγια, στα πολυαμίδια άρτιου-άρτιου αριθμού σε ήπιες θερμοκρασίες, επικρατεί η διάταξη σε τρικλινές μοναδιαίο κελίο με τις αλυσίδες σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση (α -φάση), και τα επίπεδα να κείτονται είτε προοδευτικά (Σχήμα 3.3), είτε εναλλασόμενα, με την τελευταία διάταξη να ευνοείται όταν ο αριθμός μεθυλενομάδων στην διαμίνη ισούται με αυτόν στο διοξύ (π.χ. στο PA 4.6). Επίσης, έχει παρατηρηθεί και η ύπαρξη β -φάσης (πτυχωμένα επίπεδα) στην περίπτωση αρκετών πολυαμιδίων άρτιου-άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες [5–6].



PA 12.20

PA 10.20

Σχήμα 3.3. Αποψη του επιπέδου δεσμών υδρογόνου σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση αλυσίδων κατά την διευθέτηση σε α -φάση τρικλινούς μοναδιαίου κελίου των PA 12.20 και PA 10.20. Λευκό χρώμα: υδρογόνο· ανοιχτό γκρι: άνθρακας· γκρι: άζωτο· μαύρο: οξυγόνο [7].

Στην περίπτωση των πολυαμιδίων άρτιου αριθμού, δύο είναι οι πιθανές διευθετήσεις των αλυσίδων στο μοναδιαίο κελίο. Στην α -φάση οι αλυσίδες υιοθετούν πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση (Σχήμα 3.2.β) ενώ στην γ -φάση οι αμιδικοί δεσμοί περιστρέφονται σχηματίζοντας πτυχωμένες αλυσίδες (Σχήμα 3.2.γ). Η α -φάση θεωρείται η σταθερότερη στην

περίπτωση πολυαμιδίων χαμηλού αλειφατικού περιεχομένου (π.χ. PA 4, PA 6), ενώ η γ -φάση ευνοείται με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου (π.χ. PA 8, 10 και 12). Και στις δύο περιπτώσεις οι αλυσίδες δύνανται να κείτονται είτε παράλληλα ή αντιπαράλληλα [5, 8].

Από την άλλη, συνέπεια της έλλειψης συμμετρίας στα περιττού-άρτιου, άρτιου-περιττού, και περιττού-περιττού αριθμού πολυαμίδια, όπως για παράδειγμα στο PA 13.13, είναι η κρυστάλλωσή τους σε γ -φάση μονοκλινούς μοναδιαίου κελίου, σε αντίθεση με τα άρτιου-άρτιου ή άρτιου αριθμού που κρυσταλλώνονται σε τρικλινές μοναδιαίο κελίο α ή β -φάσης [5, 7–8]. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά ερμηνεύεται από το γεγονός ότι τα κέντρα συμμετρίας διαταράσσονται από τον περιττό αριθμό μεθυλενομάδων, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να εξαναγκάζονται σε μία πιο συμπαγή δομή ώστε να επιτευχθεί πλήρης δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

Στην συνέχεια, με σκοπό να ολοκληρωθεί η εικόνα περί των φυσικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, στον Πίνακα 3.1 έχουν συλλεχθεί και παρουσιάζονται οι διαθέσιμες τιμές όσον αφορά τις θερμικές μεταπτώσεις των πολυαμιδίων που έχουν συντεθεί σε εργαστηριακό επίπεδο [9, 10–14]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι σχετικά πτωχή, καθώς οι περισσότερες αναφορές προέρχονται από μία ερευνητική ομάδα, τους Cui et al. [10–12, 14]. Οι συνθήκες των πολυμερισμών παρουσιάζονται στο σχετικό με τις διεργασίες πολυαμιδοποίησης Κεφάλαιο 2, στην Παράγραφο 2.3.2.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.1, επιβεβαιώνεται στις περισσότερες περιπτώσεις η αναμενόμενη τάση μείωσης του σημείου τήξης των πολυαμιδίων αυξανόμενου του αλειφατικού περιεχομένου. Όσον αφορά το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, οι μεταβολές δεν είναι τόσο έντονες όσο στο σημείο τήξης, ενώ οι μεταβολές στις τιμές των θερμοκρασιών αποικοδόμησης αποδίδονται κυρίως σε διαφορές στα μοριακά βάρη των πολυαμιδίων [10–14].

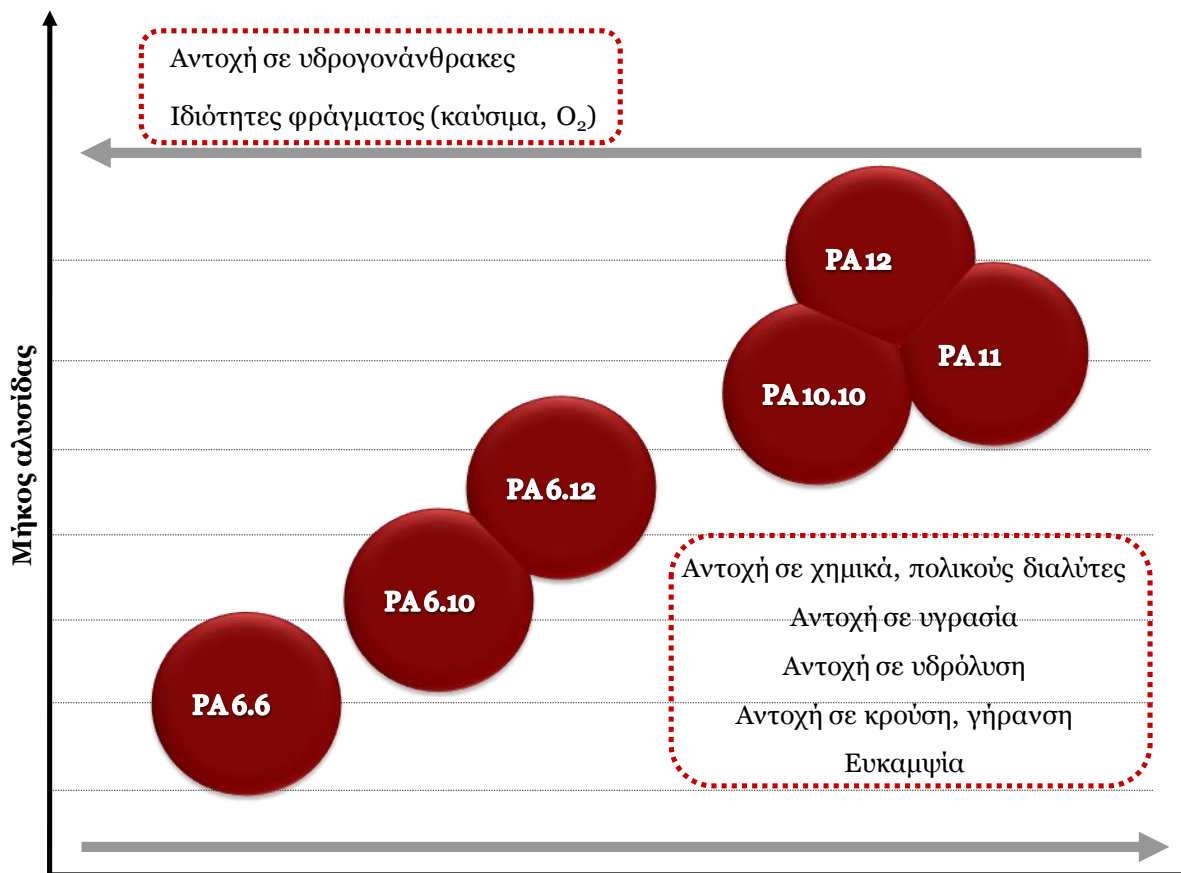
Πίνακας 3.3 . Αναφερθείσες θερμικές μεταπτώσεις πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου.

| Πηγή | Πολυμερές | T_g (°C) | T_m (°C) | T_d (°C) |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|
| Cui et al. [10] | PA X.11 | | | |
| | PA 2.11 | – | 268 | 440 |
| | PA 4.11 | – | 232 | 457 |
| | PA 6.11 | 46 | 212 | 454 |
| | PA 8.11 | 42 | 201 | 458 |

3. Πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

| | | | | |
|-----------------------|----------------|----|-----|-----|
| | PA 10.11 | 40 | 190 | 452 |
| | PA 12.11 | 43 | 181 | 458 |
| Cui et al. [11] | PA X.11 | | | |
| | PA 3.11 | – | 194 | 431 |
| | PA 5.11 | 22 | 209 | 458 |
| | PA 7.11 | 33 | 198 | 456 |
| | PA 9.11 | 34 | 187 | 454 |
| | PA 11.11 | | | |
| Cui et al. [12] | PA X.13 | | | |
| | PA 3.13 | – | 187 | 428 |
| | PA 5.13 | 29 | 191 | 453 |
| | PA 6.13 | 36 | 189 | 455 |
| | PA 7.13 | 29 | 188 | 456 |
| | PA 9.13 | 30 | 183 | 463 |
| | PA 10.13 | 35 | 184 | 463 |
| | PA 11.13 | 31 | 176 | 464 |
| Li and Yan [13] | PA X.16 | | | |
| | PA 2.16 | – | 235 | 436 |
| | PA 4.16 | – | 218 | 462 |
| | PA.6.16 | | 206 | 470 |
| | PA 8.16 | 52 | 185 | 466 |
| | PA 10.16 | 45 | 178 | 464 |
| | PA 12.16 | 46 | 170 | 467 |
| Cui et al. [14] | PA X.18 | | | |
| | PA 2.18 | – | 233 | 427 |
| | PA 4.18 | – | 218 | 452 |
| | PA 6.18 | 47 | 199 | 457 |
| | PA 8.18 | 36 | 184 | 462 |
| | PA 10.18 | 46 | 176 | 459 |
| | PA 12.18 | 43 | 172 | 457 |
| Ehrenstein et al. [9] | PA 6.X | | | |
| | PA 6.24 | 54 | 189 | 400 |
| | PA 6.34 | 88 | 177 | 420 |

Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, αυτά χαρακτηρίζονται στην εμπορική ορολογία και ως υψηλής απόδοσης (high performance) ή εύκαμπτα (flexible) πολυαμίδια, καθώς οι μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες των μονομερών τους προσδίδουν ιδιαίτερες αντοχές και μειώνουν την ευθραυστότητά τους. Συγκεκριμένα, απόρροια της αύξησης του αλειφατικού περιεχομένου, δηλαδή της μείωσης της συγκέντρωσης των πολικών αμιδικών δεσμών, είναι η μείωση της απορρόφησης υγρασίας, καθώς και η αύξηση της αντοχής σε πολικούς και μη-πολικούς διαλύτες (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Εξάρτηση ιδιοτήτων πολυαμιδίων από το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας [15].

Απόρροια της μείωσης της κρυσταλλικότητας που επέρχεται με αύξηση του αλειφατικού μήκους, είναι σε μείωση της θερμοκρασίας θερμικής παραμόρφωσης (heat distortion temperature, HDT), καθώς και αύξηση της αντοχής σε κρούση (Σχήμα 3.4, Πίνακας 3.2) [9, 15–18]. Επιπλέον, η διαστατική σταθερότητα και η καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες που χαρακτηρίζει τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, επιτρέπει την χρήση των πολυμερών αυτών σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, από τους – 50 °C έως τους +120 °C.

Πίνακας 3.1. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου [4, 19–20].

| | PA 6 | PA 6.6 | PA 6.10 | PA 6.12 | PA 11 | PA 12 | PA 10.12 | PA 12.12 |
|---|------|--------|---------|---------|-------|-------|----------|----------|
| Πυκνότητα (g cm ⁻¹) | 1.13 | 1.15 | 1.09 | 1.08 | 1.03 | 1.03 | 1.04 | 1.02 |
| Σημείο Τήξεως (°C) | 215 | 252 | 217 | 205 | 182 | 178 | 188 | 185 |
| Απορρόφηση υγρασίας @50% RH (%) | 2.3 | 2.3 | 1.5 | 1.1 | 0.5 | 0.4 | 0.25 | 0.34 |
| Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης @ 1.82 MPa (°C) | 75 | 90 | 54 | 66 | 55 | 55 | 59 | 46 |
| Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa) | 81 | 83 | 59 | 61 | 55 | 55 | - | 54 |
| Αντοχή σε θραύση (MPa) | 75 | 80 | 60 | 62 | 58 | 57 | 50 | 46 |
| Επιμήκυνση (%) | 100 | 60 | 85 | 160 | 300 | 300 | - | 320 |
| Διηλεκτρική σταθερά (10 ⁶ Hz) | 3.4 | 3.6 | 3.5 | 3.5 | 3.7 | 3.1 | 3.3 | 4.5 |
| Διηλεκτρική αντίσταση (KV mm ⁻¹) | 16 | 16 | 16 | 16 | 17 | 18 | - | 27.3 |

3.3. Εφαρμογές πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, οι οποίες αναφέρθηκαν στην προηγούμενη Ενότητα, δεν απαντάται σε κάποια άλλη οικογένεια πολυμερών αυτής της οικονομικής κατηγορίας, καθιστώντας τα ιδιαίτερα ελκυστικά [17]. Ως εκ των άνω, η αγορά των πολυαμιδίων έχει προβεί εδώ και αρκετά χρόνια στην παραγωγή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Ήδη από το 1935 ο Carothers συνέθεσε το PA 11, αλλά η βιομηχανική παραγωγή του ξεκίνησε το 1942 με την εμπορική ονομασία Rilsan, από την εταιρεία Elf Atochem Company, νυν Arkema [16, 21]. Εν συνεχεία, η πρώτη παρουσίαση του PA 12.12 έγινε από την εταιρεία Du Pont στα τέλη της δεκαετίας του 1980, ενώ άλλα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου που διατίθενται πλέον εμπορικά από μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής πολυμερών είναι τα PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 12, και τελευταία το PA 10.12 (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3. Εμπορικά πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου.

| Εταιρεία παραγωγής | Εμπορική ονομασία | Πολυμερές |
|--|---|--|
| Evonik Degussa | Vestamid [®] , Lauramid [®] , Vestamid [®] Terra | PA 4.10, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 12 |
| DuPont | Zytel [®] Long Chain, Zytel [®] RS Long Chain | PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10 |
| DSM | EcoPaXX [®] | PA 4.10 |
| Arkema | Rilsan [®] | PA 11, PA 12 |
| Ashley Polymers | Ashlene [®] | PA 6.12, PA 12 |
| Clariant | Clariant [®] | PA 6.12 |
| PolyOne Corporation | Edgetek [®] | PA 6.10, PA 6.12 |
| EMS–GRIVORY | Grilamid [®] | PA 6.10, PA 6.12, PA 10.10, PA 12 |
| RTP Company | RTP Compounds | PA 6.10, PA 6.12, PA 11, PA 12 |
| Shandong Dongchen Engineering Plastics | Shandog nylon | PA 10.10, PA 12.12, PA 6.10, PA 6.12 |
| UBE | Ubesta [®] | PA 6.12, PA 12 |
| BASF | Ultramid [®] | PA 6.10 |

Το προφίλ ιδιοτήτων του PA 6.12 το καθιστά ιδανικό υποψήφιο για εφαρμογές που απαιτούν ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες, υψηλή θερμική αντοχή, αντοχή σε υγρασία και χημικά, καθώς και διαστατική σταθερότητα (Πίνακας 3.2). Ως εκ τούτου, απαντάται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία ως γρανάζια, εκκεντροφόροι άξονες, δομικά και ηλεκτρικά μέρη. Επίσης, ιδιαίτερα εκτεταμένη είναι η εφαρμογή των ινών του PA 6.12 στις οδοντόβουρτσες και σε πετονιές αλιείας [16].

Από άποψη ιδιοτήτων, το PA 6.10 κατέχει την θέση ανάμεσα στο PA 6.12 και τα συμβατικά PA 6.6 και PA 6. Σε σχέση με τα τελευταία, είναι πιο εύκαμπτο, εμφανίζει καλύτερη αντοχή σε υγρασία, χημικά και υδρογονάνθρακες, ανθεκτικότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς και υψηλότερη διαστατική σταθερότητα (Πίνακας 3.2) [16, 20]. Για αυτούς τους λόγους, βρίσκει κυρίως εφαρμογή ως ίνα σε οδοντόβουρτσες και ως κάλυμμα καλωδίων [16, 22].

3. Πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Το προφίλ ιδιοτήτων του PA 10.10 το τοποθετεί ανάμεσα στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου υψηλής απόδοσης, όπως τα PA 12.12 και PA 12, και τα συμβατικά PA 6.6 και PA 6. Από την άλλη, το PA 12.12, χαρακτηρίζεται από την χαμηλότερη απορροφητικότητα νερού από όλα τα εμπορικά διαθέσιμα πολυαμίδια, από ικανοποιητικό σημείο τήξεως, εξαιρετική αντοχή σε υδρογονάνθρακες και αλκάλια, σε συνδυασμό με καλή διαστατική σταθερότητα και αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες [16]. Μάλιστα, δύναται να υποκαταστήσει τα PA 11 και PA 12 [22], αν και το τελευταίο, αναφέρεται ως ιδανικό για επεξεργασία και μορφοποίηση λεπτών τοιχωμάτων, λόγω της απουσίας πηκτωμάτων [23]. Επιπλέον, οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και η επιφανειακή σκληρότητα που το χαρακτηρίζουν, το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογή σε καλώδια ανθεκτικά σε επιθέσεις τρωκτικών και τερμιτών, καθώς και σε μηχανικά μέρη φορτηγών, όπως σε σωληνάκια αερόφρενου (airbrake tubes) [23]. Τέλος, τόσο το PA 11 όσο και το PA 12 χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ηλεκτρικές μονωτικές ικανότητες, ανταποκρινόμενα σε ηλεκτρικές εφαρμογές [16].

Συνοψίζοντας, τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου που αναφέρθηκαν καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα αγορών, από την αυτοκινητοβιομηχανία και την ηλεκτρολογία–ηλεκτρονική, μέχρι καθημερινής χρήσης συσκευές και καταναλωτικά αγαθά (Σχήμα 3.5). Πιο συγκεκριμένα, απαντώνται ως επενδύσεις τηλεπικοινωνιακών συστημάτων και συστημάτων μεταφοράς δεδομένων, μηχανικά μέρη φορτηγών, αγωγοί αερίου και πετρελαίου, πνευματικοί αγωγοί και αγωγοί κενού, υδραυλικοί σωλήνες κ.α. [15, 23]. Άλλες εφαρμογές που έχουν αναφερθεί είναι ως ίνες στις οδοντόβουρτσες, δίχτυα αλιείας, σόλες υψηλής ποιότητας αθλητικών παπουτσιών, αλλά και ως σκεύη κουζίνας, όπως σπάτουλες [15–17, 22].



Σχήμα 3.5. Παραδείγματα εφαρμογών πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου [15, 17, 22–23].

3.4. «Πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

3.4.1. Εισαγωγή στην «πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Σε αυτήν την Ενότητα θα παρουσιαστούν οι πτυχές της «πράσινης» προσέγγισης προς την κατεύθυνση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της γενικότερης τάσης για παραγωγή πολυμερών όσο το δυνατόν απαλλαγμένων από την εξάρτηση τόσο από πετροχημικές πρώτες ύλες, όσο και από πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις με περιβαλλοντικά επιβαρυντικά παραπροϊόντα, η τρέχουσα τάση συνίσταται σε δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που αφορούν την σύνθεση των α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Η πρώτη τάση περιλαμβάνει την εκμετάλλευση φυσικά διαθέσιμων, ανανεώσιμων πρώτων υλών για την παραγωγή των μονομερών αυτών. Από την άλλη, η δεύτερη περιλαμβάνει την αξιοποίηση της βιοτεχνολογικής εξέλιξης με σκοπό την μετατροπή φυσικής ή χημικής προέλευσης πρώτων υλών απευθείας σε α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Γίνεται αντιληπτό ότι η μία πρόταση δεν αποκλείει την άλλη, καθώς είναι δυνατό να συνδυαστούν και οι δύο τεχνικές. Στην συνέχεια θα επικεντρωθούμε ξεχωριστά σε κάθε μία «πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου.

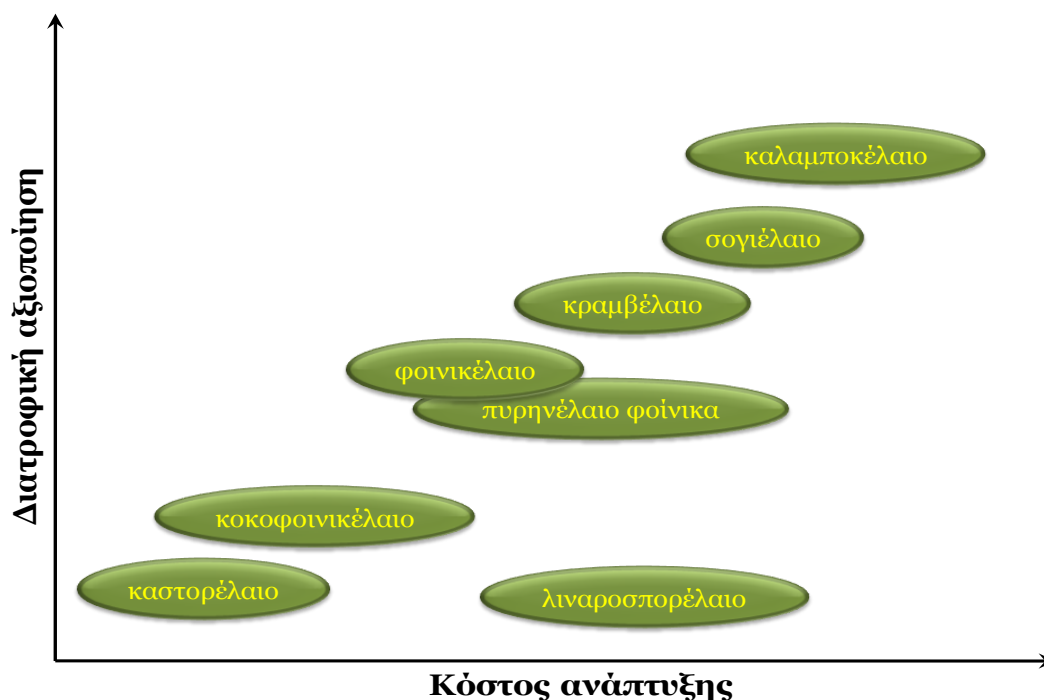
3.4.2. Πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου βιολογικής πρώτης ύλης

Παρόλο που τα μηχανολογικά θερμοπλαστικά υψηλής απόδοσης παραδοσιακά αποτελούν προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας, οι αλυσίδες των πολυμερών είναι δυνατό να συντεθούν μερικά ή ολικά από συστατικά βιολογικής προέλευσης. Σε αυτήν την κατεύθυνση, η δυνατότητα της παραγωγής πολυμερών αξιοποιώντας φυσικές και ανανεώσιμες πρώτες ύλες αποτελεί πόλο έλξης του ακαδημαϊκού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος, σε μία προσπάθεια συνένωσης της «πράσινης» ανάπτυξης και της βιομηχανίας των πολυμερών. Κινητήριος δύναμη για την ανάπτυξη πολυμερών βάσει βιολογικής πρώτης ύλης (bio-based polymers) είναι η απαίτηση των εταιρειών παραγωγής για χρήση ανανεώσιμων πηγών και αποδοτική αξιοποίηση των διαθέσιμων φυσικών αποθεμάτων, δεδομένης της εγγύτητας της εξάντλησης των αποθεμάτων πετρελαίου. Ταυτόχρονα, η ολοένα και περισσότερο ευαισθητοποιούμενη οικολογική συνείδηση

καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τις τάσεις της αγοράς για συνδυασμό του τεχνικού προφίλ των προϊόντων με «πράσινα» χαρακτηριστικά, από την φάση της επιλογής των πρώτων υλών έως την διαχείρισή του κατά τον κύκλο ζωής τους [17].

Βέβαια, μείζονα θέματα που απασχολούν τους επιστήμονες είναι καταρχήν η διασφάλιση ότι οι φυσικές πρώτες ύλες υπό εξέταση δεν αποτελούν αντικείμενο υψηλής διατροφικής αξίας, σε συνδυασμό βέβαια με το χαμηλό κόστος που θα επιτρέπει την αξιοποίησή τους (Σχήμα 3.6). Επίσης, θέμα υπό συζήτηση αποτελεί και η καταλληλότητα των εν λόγω μονομερών ως πρώτη ύλη της διεργασίας πολυμερισμού, και φυσικά η αποτίμηση των ιδιοτήτων των πολυμερών αυτών σε σχέση με τα εξολοκλήρου πετροχημικής προέλευσης [24].

Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 3.6, το καστορέλαιο (castor oil) είναι ιδανικός υποψήφιος για την αξιοποίηση ως πρώτη ύλη για την βιομηχανία πολυμερών, καθώς κατατάσσεται στα μη-βρώσιμα έλαια, με ταυτόχρονα χαμηλό κόστος καλλιέργειας. Επιπλέον, από άποψη σύνθεσης, ο λόγος που το καστορέλαιο έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της χημικής βιομηχανίας είναι η υψηλή περιεκτικότητα ($\approx 90\%$ w/w) σε κικινελαϊκό οξύ (ricinoleic acid) που το χαρακτηρίζει [25].



Σχήμα 3.6. Σχέση διατροφικής αξιοποίησης και κόστους ανάπτυξη φυσικών ελαίων [18].

Ενδιαφέρον για την περίπτωση της σύνθεσης πολυαμιδίων παρουσιάζει η δυνατότητα μετατροπής του κύριου συστατικού του καστορέλαιου, κικινελαϊκού οξέος, σε δεκανοδιικό

(σεβακικό) οξύ μέσω αλκαλικής σχάση στους 250 °C. Επίσης, η πυρόλυση του ελαίου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400 °C έχει ως προϊόν –μεταξύ άλλων– το δεκανοδιϊκό οξύ [25]. Μέχρι σήμερα, πολυαμίδια βάσει βιολογικής πρώτης ύλης έχουν παρασκευαστεί βιομηχανικά μόνο από καστορέλαιο, με συστατικά τα ανωτέρω.

Το μακροβιότερο πολυαμίδιο βάσει καστορέλαιου είναι το PA 11, πολυμερές βασισμένο 100 % σε βιολογική πρώτη ύλη. Η πρώτη εταιρεία που το εμπορευματοποίησε ήταν η Elf Atochem Company, νυν Arkema, το 1942, η οποία εξακολουθεί να το παράγει μονοπωλιακά με την εμπορική ονομασία Rilsan [25–26]. Ένα άλλο πολυαμίδιο που παράγεται αξιοποιώντας το προϊόν του καστορέλαιου, σεβακικό οξύ, είναι το PA 6.10, κατά 62 % βασισμένο σε βιολογική πρώτη ύλη. Ανάμεσα στις εταιρείες παραγωγής είναι οι Evonik Degussa και DuPont, ενώ πρόσφατα και η BASF [27] (Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.4. Εμπορικά πολυαμίδια βάσει βιολογικής πρώτης ύλης.

| Εταιρεία παραγωγής | Εμπορική ονομασία | Πολυμερές | Πρώτη ύλη |
|--------------------|----------------------|-----------------------------|-------------|
| Evonik Degussa | Vestamid® Terra | PA 6.10, PA 10.10, PA 10.12 | καστορέλαιο |
| DuPont | Zytel® RS Long Chain | PA 6.10, PA 10.10 | καστορέλαιο |
| DSM | EcoPaXX® | PA 4.10 | καστορέλαιο |
| Arkema | Rilsan® | PA 11 | καστορέλαιο |
| EMS–GRIVORY | Grilamid® | PA 6.10, PA 10.10 | καστορέλαιο |
| BASF | Ultramid® | PA 6.10 | καστορέλαιο |

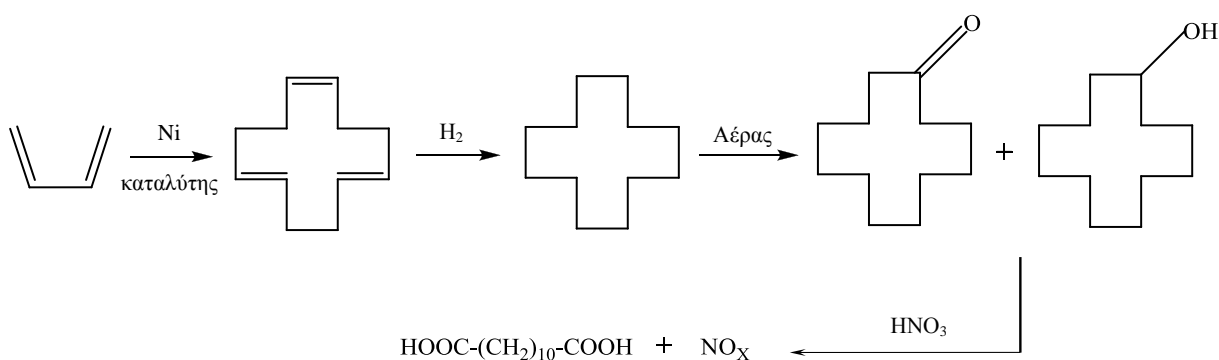
Με τον ίδιο τρόπο, το PA 10.10 παράγεται από την συμπύκνωση της 1,10 δεκαμεθυνοδιαμίνης με το δεκανοδιϊκό οξύ και, καθώς τα δύο μονομερή λαμβάνονται από επεξεργασία του καστορέλαιου, θεωρείται πολυμερές 100 % βιολογικής προέλευσης [15]. Στην ίδια κατεύθυνση, το PA 10.12 παρασκευάζεται από την βιολογικής προέλευσης (βάσει καστορέλαιου) 1,10 δεκαμεθυλοδιαμίνη και το πετροχημικής προέλευσης δωδεκανοδιϊκό οξύ, δηλαδή είναι κατά 45 % βιολογικής προέλευσης [17].

Κλείνοντας, αξίζει να αναφερθεί πως, εκτός από το πλεονέκτημα της αντικατάστασης της πετροχημικής, μη–ανανεώσιμης πρώτης ύλης των πολυαμιδίων από φυσικές, ανανεώσιμες πηγές, συντρέχουν και περιβαλλοντικά οφέλη, καθώς σχεδόν εκμηδενίζεται το αποτύπωμα (διοξειδίου του άνθρακα (carbon footprint) του πολυμερούς. Πράγματι, τα ποσά εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα κατά την μετατροπή του καστορέλαιου σε σεβακικό οξύ

αντισταθμίζονται από αυτά που απορροφώνται κατά την ανάπτυξη των καρπών του [15, 17–18, 25].

3.4.3. Βιοτεχνολογική σύνθεση α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

Η συνήθης βιομηχανική παραγωγή των κορεσμένων αλειφατικών α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου γίνεται μέσω μίας διαδικασίας χημικής μετατροπής πετροχημικών ουσιών πολλαπλών σταδίων [28]. Στην περίπτωση του δωδεκανοδιϊκού οξέος, για παράδειγμα, η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την κυκλοποίηση (cyclic trimerization) του βουταδιενίου παρουσία καταλύτη νικελίου, ακολουθεί υδρογόνωση προς κυκλοδωδεκάνιο, οξείδωση προς κυκλοδωδεκανόνη και κυκλοδωδεκανόλη, και τέλος επίδραση με νιτρικό οξύ (HNO_3) προς δωδεκανοδιϊκό οξύ (Σχήμα 3.7):



Σχήμα 3.7. Πορεία χημικής σύνθεσης δωδεκανοδιϊκού οξέος [28].

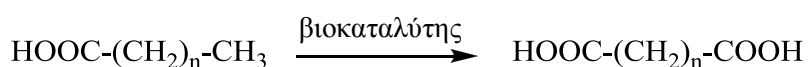
Η πορεία σύνθεσης του δωδεκανοδιϊκού οξέος αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα των περιορισμών και των μειονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν την διαδικασία χημικής μετατροπής πολλαπλών σταδίων για την παραγωγή των διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Καταρχήν, όλες οι παραγωγικές πορείες περιορίζονται στην σύνθεση διοξέων με συγκεκριμένο αλειφατικό μήκος. Δεδομένου ότι το αρχικό αντιδρών είναι το βουταδιένιο, το προκύπτον διοξύ δύναται να περιλαμβάνει αριθμό ατόμων άνθρακα πολλαπλάσιο του τέσσερα. Έτσι, στην πράξη, η εν λόγω διεργασία εφαρμόζεται μόνο για την παραγωγή του δωδεκανοδιϊκού οξέος, με το συγκεκριμένο διοξύ να είναι το υψηλότερης αλειφατικής αλυσίδας που υπάρχει εμπορικά διαθέσιμο μέσω της διαδικασίας χημικής μετατροπής, καθώς διοξέα με αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο του δεκατρία συντίθενται δύσκολα και δεν

διατίθενται σε μεγάλη κλίμακα αγοράς. Το τελευταίο σχόλιο ερμηνεύει και την απουσία του PA 6.13 από την γκάμα των εμπορικά διαθέσιμων πολυαμίδιων [28].

Ένα άλλο μειονέκτημα της διαδικασίας χημικής μετατροπής, με κεντρικό άξονα αναφοράς την συνθετική πορεία του δωδεκανοδιϊκού οξέος (Σχήμα 3.7), είναι η ύπαρξη παραπροϊόντων. Συγκεκριμένα, τα παραγόμενα κυκλοοκταδιένιο και βινυλικό κυκλοεξάνιο μειώνουν την απόδοση της αντίδρασης. Επιπροσθέτως, η νιτρική οξείδωση του τελευταίου σταδίου της αντίδρασης παράγει NO_x , το οποίο είτε απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα είτε πρέπει να καταστρέφεται σε αναγωγικό φούρνο. Μάλιστα υπολογίζεται ότι για κάθε κιλό δωδεκανοδιϊκού οξέος που παράγεται αναλογούν 200 g NO_x . Τέλος, το κόστος της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό, αγγίζοντας τα \$4.4 ανά κιλό διοξέος [28]. Συνοψίζοντας τα μειονεκτήματα της διαδικασίας παραγωγής α,ω -διακαρβοξυλικών οξέων μέσω χημικής μετατροπής πολλών σταδίων είναι:

- ✘ περιορισμοί στην ποικιλία των προϊόντων, καθώς μπορούν να παραχθούν μόνο συγκεκριμένου αλειφατικού μήκους διοξέα,
- ✘ πολλαπλότητα και πολυπλοκότητα σταδίων που απαρτίζουν την διεργασία παραγωγής (multi-step process),
- ✘ μικρό ποσοστό απόδοσης αντιδράσεων με αποτέλεσμα την μειωμένη ανάκτηση του τελικού προϊόντος,
- ✘ παραγωγή ανεπιθύμητων και επιβλαβών για το περιβάλλον παραπροϊόντων (NO_x).

Με στόχο την εξάλειψη των ανωτέρω περιορισμών και μειονεκτημάτων, μία νέα οδός για την παραγωγή των διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου προσφέρεται αξιοποιώντας πρόσφατες βιοτεχνολογικές εξελίξεις [16, 18, 25, 28–29]. Πιο συγκεκριμένα, βιοκαταλύτες έχουν την δυνατότητα να μετατρέπουν αλκάνια (παραφίνες) ή λιπαρά οξέα κατευθείαν σε διοξέα μέσω ζύμωσης (fermentation). Παράδειγμα τέτοιου βιοκαταλύτη αποτελεί η ζύμη *Candida tropicalis*, η οποία δύναται να οξειδώσει τις ακραίες μεθυλομάδες ($-\text{CH}_3$) των λιπαρών οξέων ή των αλκανίων προς καρβοξυλομάδες ($-\text{COOH}$), όπως γενικά περιγράφεται στην αντίδραση του Σχήματος 3.8.



Σχήμα 3.8. Αντίδραση μετατροπής αλειφατικών λιπαρών οξέων σε διοξέα με τη χρήση βιοκαταλυτών [28].

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι εμφανές εξ αρχής, αφού γίνεται αντιληπτή η ευελιξία από άποψη ποικιλίας προϊόντος, δεδομένου ότι η χρήση διαφορετικού αντιδρώντος (λιπαρό οξύ ή αλκάνιο) οδηγεί σε διαφορετικό διοξύ. Με άλλα λόγια, η μικροβιακή ζύμωση επιτρέπει την ευχερή σύνθεση νέων, μεγαλύτερου αλειφατικού μήκους διοξέων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις ήταν αδύνατο να συντεθούν [28–29]. Επιπροσθέτως, η βιοτεχνολογική διεργασία, σε αντίθεση με την χημική, δεν παράγει κανένα παραπροϊόν.

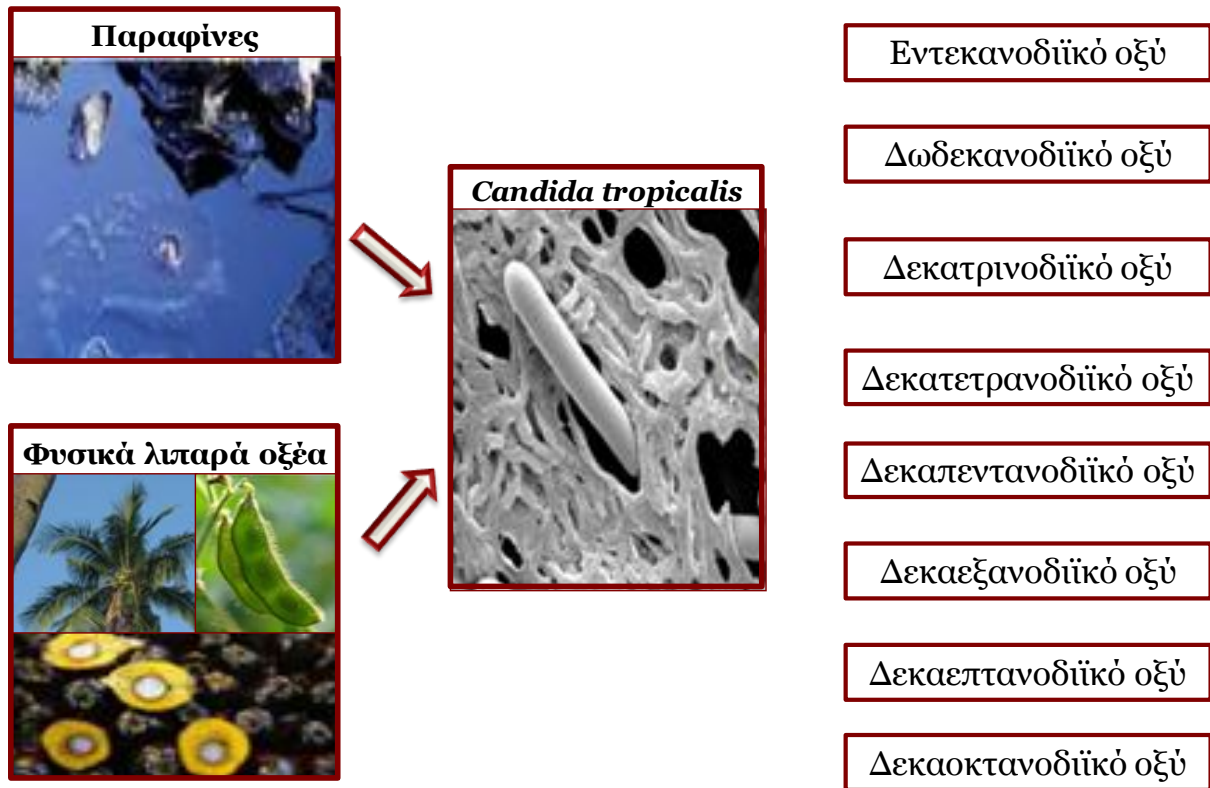
Σε αυτό το σημείο, αξίζει να αναφερθεί πως οι πρώτες ύλες της διεργασίας δύνανται να είναι πετροχημικής ή φυσικής προέλευσης βάσει ανανεώσιμων πηγών, επιτρέποντας τον συνδυασμό των πλεονεκτημάτων της μεθόδου με αυτά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη Παράγραφο. Πράγματι, τα λιπαρά οξέα είναι πρώτες ύλες οι οποίες εύκολα διαχωρίζονται από αγροτικά και δασικά προϊόντα μεγάλης παραγωγής, όπως το καστορέλαιο (castor oil), το σογιέλαιο (soybean oil) και το φοινικέλαιο (palm oil), με κόστος παραγωγής σημαντικά μικρότερο από τα αντίστοιχα πετροχημικά προϊόντα [18] (Σχήμα 3.9).

Συνοψίζοντας, τα πλεονεκτήματα της βιοτεχνολογικής μεθόδου παραγωγής α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων υψηλού αλειφατικού μέσω ζύμωσης περιεχομένου είναι:

- ✓ ευρεία γκάμα προϊόντων,
- ✓ διεργασία ενός σταδίου,
- ✓ παράκαμψη παραγωγής τοξικών αποβλήτων και ανεπιθύμητων παραπροϊόντων της χημικής διεργασίας, με συνακόλουθη μεγαλύτερη απόδοση σε τελικό προϊόν και περιβαλλοντικά οφέλη,
- ✓ δυνατότητα αξιοποίησης φυσικών λιπαρών οξέων ως πρώτων υλών.

Η εφαρμογή της εν λόγω πορείας για παραγωγή διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα έχει μέχρι σήμερα αναχαιτισθεί από μειονεκτήματα σχετιζόμενα με το κόστος παραγωγής, την αριστοποίηση της επιλογής των βιοκαταλυτών αλλά και την κινητική φύση της αντίδρασης [28]. Ωστόσο, τελευταία, η βιοσυνθετική παραγωγή διοξέων έχει υπερνικήσει αυτά τα εμπόδια και βρίσκεται σε στάδιο ανάπτυξης, με την Κίνα να πρωτοστατεί στην προσπάθεια αυτή συνδυάζοντας την τεχνογνωσία με το χαμηλότερο κόστος αγοράς. Πράγματι, ήδη από το 1980 εταιρείες στην Κίνα χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ζύμωσης για την παραγωγή διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου σε μικρή κλίμακα, ενώ από τον 1990 παρήγαγαν κυρίως δεκατρινοδιικό οξύ. Σήμερα, η ετήσια συνολική παραγωγή διοξέων υψηλού αλειφατικού

περιεχομένου στην Κίνα υπολογίζεται να αγγίζει τους 80000 τόνους ετησίως, αποτελώντας την μεγαλύτερη εστία παραγωγής των εν λόγω διοξέων [30].



Σχήμα 3.9. Σχηματική απεικόνιση ενδεικτικής διαδικασίας παραγωγής διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω ζύμωσης με την ζύμη *Candida tropicalis* [18].

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν διοξέα υψηλού αλειφατικού περιεχομένου που παράχθηκαν με ζύμωση παραφινών με την ζύμη *C. tropicalis*, από την εταιρεία Cathay Industrial Biotech Ltd, και συγκεκριμένα το δωδεκανοδιϊκό, δεκατρινοδιϊκό και δεκατετρανοδιϊκό οξύ. Η μελέτη στόχευσε αρχικά στον έλεγχο της καταλληλότητας των εν λόγω διοξέων σε συνδυασμό με την εξαμεθυλενοδιαμίνη, ως μονομερών για την παρασκευή των πολυαμιδικών αλάτων και αντίστοιχων πολυαμιδίων, PA 6.12, PA 6.13 και PA 6.14. Εν συνεχεία, κεντρικό άξονα της μελέτης που θα παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 9 αποτέλεσε αφενός η αριστοποίηση της σύνθεσης των καινοτόμων αλάτων και πολυαμιδίων, και αφετέρου η εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από την αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου.

3.5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Κ. Παπασπυρίδης, **Μελέτη της παραγωγής Nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως**, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 1982, 1–30, 31, 69–76, 99.
- [2] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 315–354, 364, 374–375.
- [3] C. W. Bunn, E. V. Garner, **The crystal structures of two polyamides (“Nylons”)** Proc. Roy. Soc., London 1947, 189, 39.
- [4] R. Palmer, **Polyamides plastics**, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, NJ 2002, Vol. 3, 620.
- [5] N. Sanjeeva Murthy, **Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 1763.
- [6] Y. Li, D. Yan, X. Zhu, **Crystal forms of nylon 10 12 crystallized from melt and after solution casting**, European Polym. J. 2001, 37, 1849.
- [7] Y. Huang, W. Li, D. Yan, **Crystalline transition behaviors of nylons 12 20 and 10 20**, Eur. Polym. J. 2003, 39, 1133.
- [8] Y. Kinoshita, **The crystal structure of polyheptamethylerie pimelamide (Nylon 77)** Makromol. Chem. 1959, 33(1), 21.
- [9] M. Ehrenstein, S. Dellsperger, C. Kocher, N. Stutzmann, C. Weder, P. Smith, **New polyamides with long alkane segments: Nylon 6.24 and 6.34**, Polymer 2000, 41, 3531.
- [10] X. Cui, Z. Liu, D. Yan, **Synthesis and characterization of novel even-odd nylons based on undecanedioic acid**, European Polym. J. 2004, 40, 1111.
- [11] X. Cui, W. Li, D. Yan, **Investigation on odd-odd nylons based on undecanedioic acid: 1. Synthesis and characterization**, Polym. Int. 2004, 53, 1729.
- [12] X. Cui, D. Yan, D. Xiao, **Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: nylons 313, 513, 613, 713, 913, 1013, 1113**, e-Polymers 2004, 068, 1.
- [13] W. Li, D. Yan, **Synthesis and characterization of nylons based on hexadecane diacid**, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 2462.
- [14] X. Cui, W. Li, D. Yan, C. Yuan, G. Di Silvestro, **Synthesis and characterization of polyamide X 18**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 98, 1565.
- [15] http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/assets/downloads/product/zytelrs/ZYTEL_RS_Resin_Profile_10_2008.pdf

- [16] J. Weber, **Polyamides**, in: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, NJ 1996, Vol. 19, 463.
- [17] http://www.degussa-hpp.com/dl/article/Elements_28_en_VESTAMID%20Terra.pdf
- [18] J. Kellermann, **Renewable, sustainable monomers for high performance polyamides**, Tecnon OrbiChem Polyamide & Intermediates Conference 2008, Germany 2008.
- [19] <http://www.rtpcompany.com/info/data/0200B/RTP200B.htm>
- [20] P. Caswell, **Polyamide 2005**, 6th World Congress 2005: The Polyamide Chain, Conference Proceedings, Germany 2005.
- [21] M. Genas, **Rilsan PAN11, Synthesis and properties**, Angew. Chem. 1962, 74, 535.
- [22] http://www.dongchenchem.com/cgi/search-en.cgi?f=introduction_en_1_+company_en_1_+product_en&t=introduction_en_1_&title=Culture
- [23] <http://www.ube.com/content.php?pageid=77>
- [24] O. C. Silva, R. Bonadiman, B. G. Siqueira, J. S. Oliveira, H. A. Cauper, **Mechanical properties comparison of bio-based and synthetic materials when submitted to different environmental conditions**, ANTEC 2008, 592.
- [25] H. Mutlu, M. A. R. Meier, **Castor oil as a renewable resource for the chemical industry**, Eur. J. Lipid Sci. Tech. 2010, 112(1), 1.
- [26] <http://www.arkema-inc.com/index.cfm?pag=109>
- [27] <http://www.basf.com/group/pressrelease/P-10-298>
- [28] D. P. Mobley, **Biosynthesis of long-chain dicarboxylic acid monomers from renewable resources**, Final technical report, GE Corporate Research and Development One Research Circle, Niskayuna, NY 12309, April 1999.
- [29] K. Kroha, **Industrial biotechnology provides opportunities for commercial production of new long-chain dibasic acids**, Inform 2004, 15, 568.
- [30] **Long-chain dicarboxylic acids are in short supply**, China Chemical Reporter 2010, http://goliath.ecnext.com/coms2/gi_0199-12498681/Long-chain-dicarboxylic-acids-are.html.

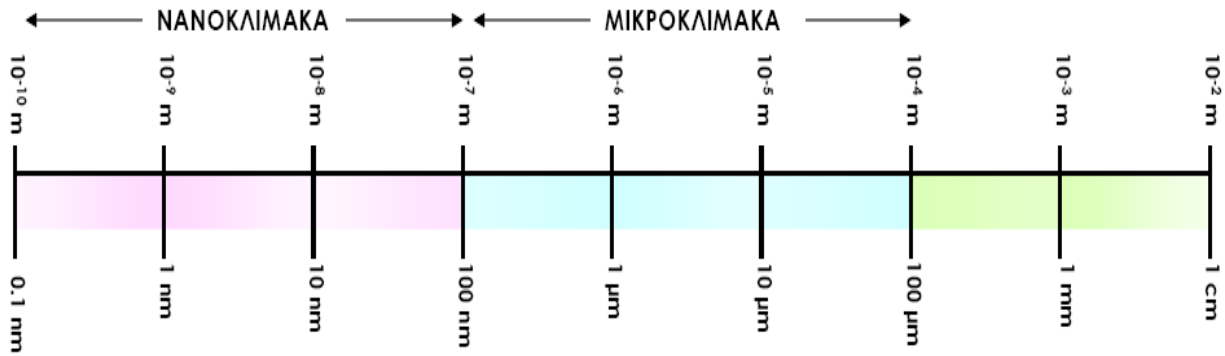
4. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-ΑΡΓΙΛΩΝ

Στα πλαίσια του παρόντος Κεφαλαίου ο αναγνώστης εισάγεται στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας, με στοχευμένη την μελέτη μίας κατηγορίας νανοσυνθέτων υλικών που έχει προσελκύσει τελευταία το έντονο ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής κοινότητας, των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων. Αρχικά πραγματοποιείται μία γενική αναφορά στην δομή και ιδιότητες των ορυκτών αργίλων ως νανοενισχυτικών για πολυμερικές μήτρες, ακολουθούμενη από εκτενέστερη ανάλυση επί των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων, επικεντρώνοντας την συζήτηση στην δομή και τις ιδιότητες των τελευταίων, αλλά και στις τεχνικές σύνθεσης αυτών. Ιδιαίτερη έμφαση αποδίδεται στα νανοςύνθετα μήτρες πολυαμιδίου, καθώς αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

4.1. Εισαγωγή στην νανοτεχνολογία

Σε μία προσπάθεια να αποδοθεί ένας γενικά αποδεκτός ορισμός της νανοτεχνολογίας (nanotechnology), θα αναφέραμε ότι είναι ο τομέας της επιστήμης που μελετά την κατασκευή λειτουργικών δομών επεμβαίνοντας σε μοριακό επίπεδο. Σε αυτήν την κατεύθυνση, πραγματοποιείται η αξιοποίηση δομών (ατόμων, μορίων ή σωματιδίων) με μία τουλάχιστον διάσταση στην νανοκλίμακα, με στόχο την ανάπτυξη υλικών και συστημάτων με νέες ή σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες [1–5].

Η νανοκλίμακα με την σειρά της εκτείνεται από το μέγεθος των ατόμων (~ 0.2 nm) έως τα 100 nm (Σχήμα 4.1). Χάριν σύγκρισης, αναφέρεται πως η διάμετρος μίας ανθρώπινης τρίχας κυμαίνεται περίπου στα 80000 nm, ενός ερυθρού αιμοσφαιρίου στα 7000 nm, ενός μορίου DNA στα 2 – 2.5 nm και ενός μορίου νερού στα 0.3 nm.



Σχήμα 4.1. Εύρος νάνο- και μικρο-κλίμακας.

Έτσι, ως νανοσωματίδια (nanoparticles) ορίζονται όλα τα σωματίδια που εμφανίζουν μία τουλάχιστον διάσταση μικρότερη των 100 nm. Μάλιστα, ανάλογα με το πόσες διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- ισοδιάστατα νανοσωματίδια (isodimensional nanoparticles), με τρεις διαστάσεις στην νανοκλίμακα
- νανοσωλήνες (nanotubes) και νανοϊνες (nanofibers), με δύο διαστάσεις στην νανοκλίμακα και την τρίτη διάσταση μεγαλύτερη
- νανοπλακίδια (nanoplatelets), το πάχος των οποίων βρίσκεται στην κλίμακα των νανομέτρων, ενώ οι πλευρικές διαστάσεις τους είναι μεγαλύτερες [1–4].

Το κυριότερο, ίσως, χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων, που τα διαφοροποιεί σε σχέση με τα αντίστοιχα μικροσωματίδια, είναι η εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια, η οποία συχνά φτάνει ή και υπερβαίνει τα $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Λόγω αυτής της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, ορισμένα υλικά που είναι αδρανή στην μακρο- ή μικροσκοπική τους μορφή καθίστανται δραστικά στην νανοκλίμακα. Ένας ακόμα παράγοντας που διαφοροποιεί τα νανοσωματίδια είναι το ότι οι ιδιότητες των υλικών μεταβάλλονται δραματικά όταν το μέγεθός τους υποβιβαστεί στην νανοκλίμακα και μάλιστα πλησιάσει στο κάτω όριό της, όσο δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων προσεγγίζει το μέγεθος των μορίων και των ατόμων. Σε αυτές τις διαστάσεις, η κλασική φυσική δίνει την θέση της σε κβαντικά φαινόμενα, με αποτέλεσμα οι μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με των αντίστοιχων σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους [1–4].

Χάρη στα ανωτέρω μοναδικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων, η εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς, όπως στην χημεία, την ηλεκτρονική, την ιατρική, την αυτοκινητοβιομηχανία, την κλωστοϋφαντουργία και τα τρόφιμα καθίσταται ιδιαίτερα ελκυστική. Ως εκ τούτου, ένα σημαντικό πεδίο έρευνας αφορά στην ενσωμάτωση διαφόρων τύπων νανοσωματιδίων σε πολυμερικές μήτρες, με στόχο την κατασκευή νανοσυνθέτων, τα οποία με την σειρά τους προορίζονται για διαφορετικές εφαρμογές [1–4].

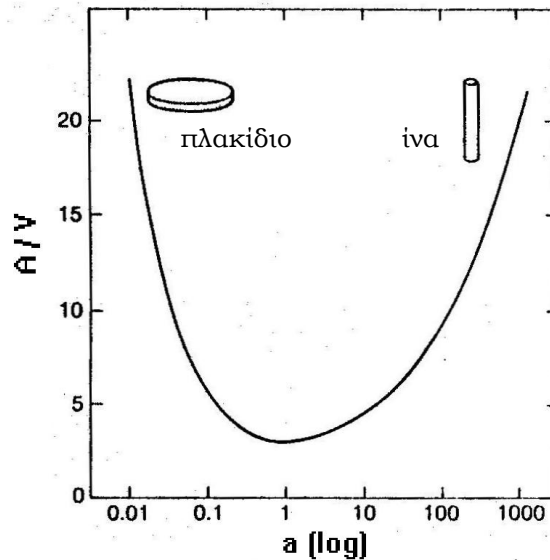
4.2. Εισαγωγή στα νανοσύνθετα πολυμερών-αργίλων

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, ένα ιδιαίτερα ελκυστικό μέρος της τεχνολογίας των πολυμερών είναι η τροποποίηση των ιδιοτήτων τους μέσω της ενσωμάτωσης πληρωτικών ή ενισχυτικών μέσων (fillers, reinforcements). Ο στόχος συνήθως είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων τους ή απλώς η μείωση του κόστους τους. Τα ενισχυτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή συμβατικών μακροσυνθέτων μπορεί να είναι υλικά σε μορφή σφαιριδίων, όπως το ανθρακικό ασβέστιο, ινών, όπως οι ίνες γυαλιού ή άνθρακα, ή πλακιδίων, όπως ο μαρμαρυγίας (mica). Σε κάθε περίπτωση, η μικρότερη διάσταση των συμβατικών πληρωτικών/ενισχυτικών μέσων είναι στην κλίμακα των μικρομέτρων. Η ενσωμάτωση τέτοιων πληρωτικών μέσων σε πολυμερή μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό συνθέτων (composites) με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, ανάλογα με το κλάσμα όγκου του πληρωτικού, αλλά και ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων του, η οποία σχετίζεται άμεσα με την έκταση της διεπιφάνειας που αναπτύσσεται μεταξύ πολυμερικής μήτρας και πληρωτικού [1–4, 6].

Πράγματι, έχει διαπιστωθεί ότι η σημαντικότερη ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας πληρωτικά υλικά με υψηλό λόγο πλευρών (aspect ratio), καθώς αυτός είναι ανάλογος της ειδικής επιφάνειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Έτσι, υψηλότερος λόγος πλευρών συνεπάγεται εκτενέστερη αλληλεπίδραση του πληρωτικού με το πολυμερές και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης. Τέλος, πολύ σημαντική έχει βρεθεί και η ποιότητα της διεπιφάνειας που αναπτύσσεται μεταξύ του ενισχυτικού μέσου και της πολυμερικής μήτρας, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από ένα πλήθος γεωμετρικών, χημικών και θερμοδυναμικών παραγόντων.

Όμως, παρά την βελτίωση κάποιων μηχανικών ιδιοτήτων, η ενσωμάτωση συμβατικών πληρωτικών ή ενισχυτικών μέσων σε πολυμερή έχει αναπόφευκτα και αρνητικές επιδράσεις.

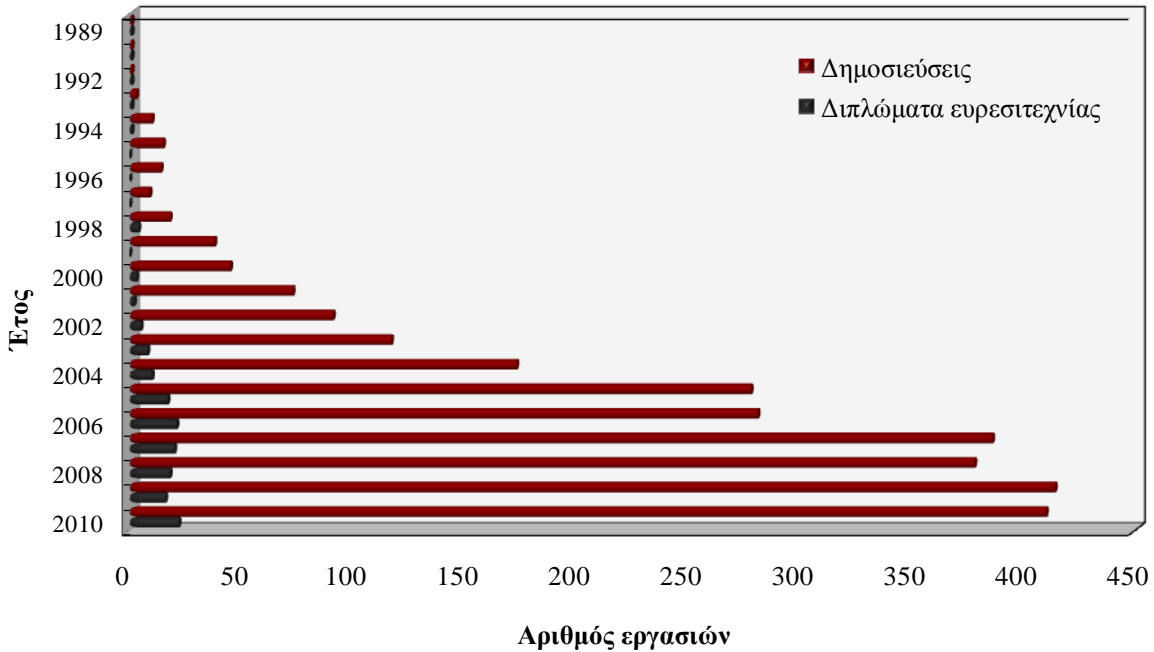
Τα πιο συνήθη είναι η αύξηση του βάρους των πολυμερών, η ψαθυρότητα και η απώλεια της διαφάνειας [1–4, 6].



Σχήμα 4.2. Ειδική επιφάνεια, A/V , κυλινδρικού σωματιδίου δεδομένου όγκου, συναρτήσεως του λόγου πλευρών $a = l/d$ [6].

Έτσι, η διασταύρωση της εξελικτικής πορείας των συνθέτων με την νανοτεχνολογία, οδήγησαν στην ανάδειξη των νανοσυνθέτων (nanocomposites), τα οποία αποτελούν μία νέα κατηγορία συνθέτων στην οποία το ενισχυτικό μέσο έχει μία τουλάχιστον διάσταση στην νανοκλίμακα. Χάρη στο νανοσκοπικό μέγεθος του ενισχυτικού μέσου, τα νανοσύνθετα εμφανίζουν δραματικά βελτιωμένες φυσικομηχανικές ιδιότητες, ακόμα και σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες προσθέτου (0.1–10 % w/w). Επιπλέον, η βελτίωση των ιδιοτήτων δεν συνοδεύεται από μείωση της οπτικής ομοιογένειας του υλικού, ούτε από αξιοσημείωτη αύξηση του βάρους του. Αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά των νανοσυνθέτων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας τελευταία, γεγονός που αποδεικνύεται και από τον αυξανόμενο αριθμό των σχετικών δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας τα τελευταία χρόνια (Σχήμα 4.3).

Οι πιο διαδεδομένοι τύποι νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσυνθέτων περιλαμβάνουν τα φυλλοπυριτικά ή αργίλους (layered silicates, clays) και τους νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs). Επιπλέον, ανόργανα νανοσωματίδια με χαμηλότερη ειδική επιφάνεια (A/V) (π.χ. νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου) μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της αντοχής ή/και της ανθεκτικότητας πολυμερών.

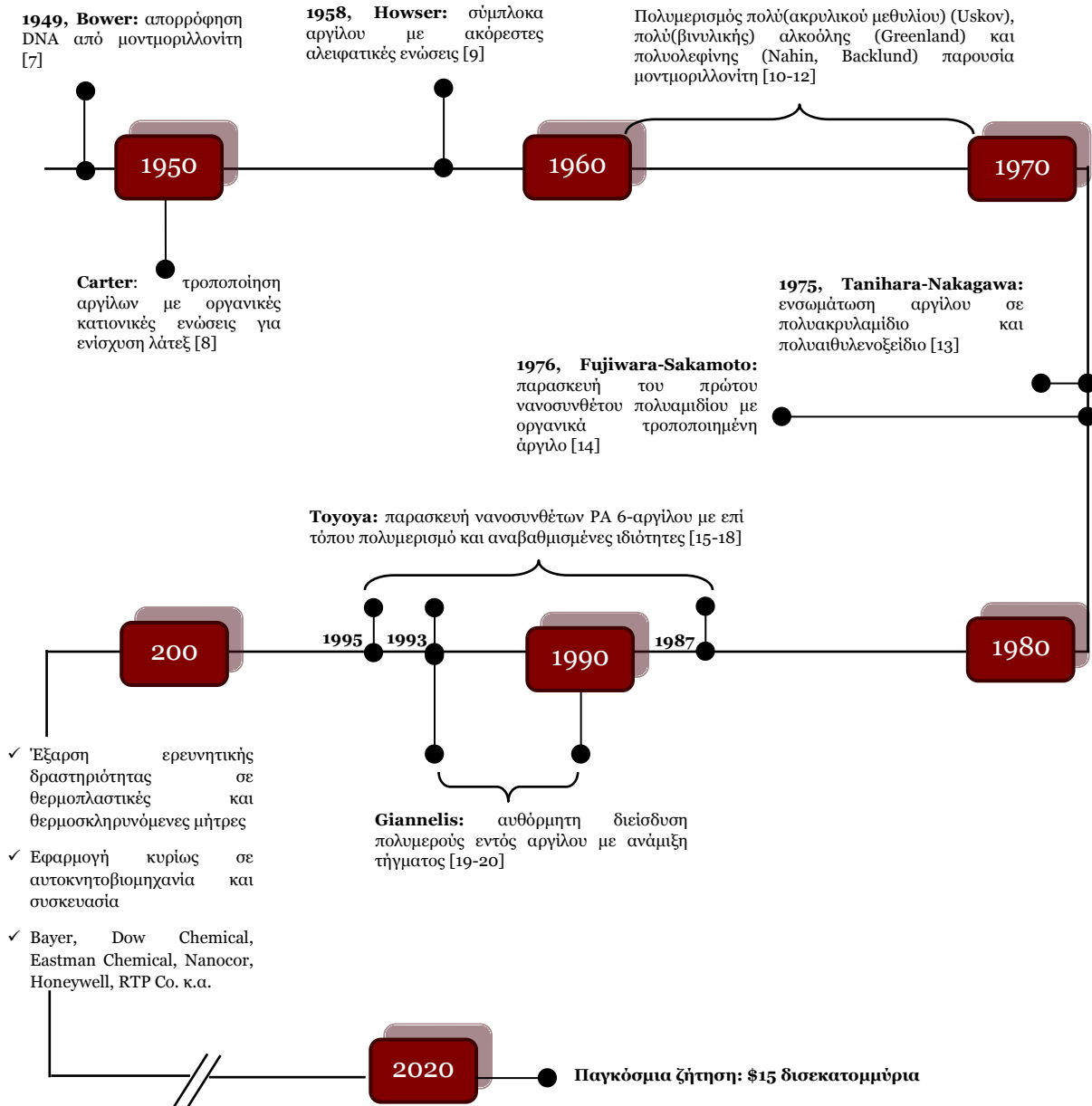


Σχήμα 4.3. Αριθμός δημοσιευμένων εργασιών και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με λέξεις - κλειδιά «πολυμερή» και «νανοσύνθετα» (Πηγή: SciFinderScholar).

Ανάμεσα στους διάφορους τύπους νανοενισχυτικών, τα φυλλοπυριτικά – που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή– έχουν μελετηθεί σαφώς περισσότερο, αφενός λόγω της διαθεσιμότητάς τους ως πρώτη ύλη και, αφετέρου, επειδή η διασπορά τους σε πολυμερή διερευνάται εδώ και αρκετές δεκαετίες. Η δυνατότητα ενσωμάτωσης φυλλοπυριτικών σε πολυμερικές μήτρες έχει αναφερθεί ήδη πριν από 60 χρόνια [7]. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες μελέτες στην ιστορία των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων, αρχής γενομένης με την διαπίστωση από τον Bower ότι μπορεί να υπάρξει αλληλεπίδραση μεταξύ αργίλου και μακρομοριακής ένωση, με την απορρόφηση DNA από μοντιμοριλλονίτη [7].

Ακολούθησαν αρκετές μελέτες για την ενσωμάτωση πολυμερών εντός της δομής ορυκτών αργίλων (Σχήμα 4.4) [8–14], ωστόσο, η συστηματική και εκτεταμένη μελέτη των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων δεν ξεκίνησε παρά μόνο αφού ερευνητές της Toyota πραγματοποίησαν μία λεπτομερή διερεύνησή τους [15–18]. Συγκεκριμένα, παρουσιάστηκε μία βελτιωμένη μέθοδος για την παραγωγή νανοσυνθέτων με βάση το πολυαμίδιο (PA) 6 ακολουθώντας την τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού. Διαπίστωσαν πως τα νανοσύνθετα που ελήφθησαν παρουσίασαν, σε σχέση με το καθαρό PA 6, βελτιωμένη αντοχή, μέτρο ελαστικότητας, θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, ιδιότητες φράγματος στο νερό και τα αέρια και παραπλήσια αντοχή κρούσης. Επίσης, αναφέρθηκαν και σε άλλους τύπους

νανοσυνθέτων πολυμερών/αργίλων που μπορούν να σχηματιστούν με παρόμοια προσέγγιση, και τα οποία βασίζονται σε εποξειδική ή ακρυλική ρητίνη, πολυστυρένιο, ελαστικό ή πολυιμίδιο.



Σχήμα 4.4. Ορόσημα στην εξέλιξη των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίων.

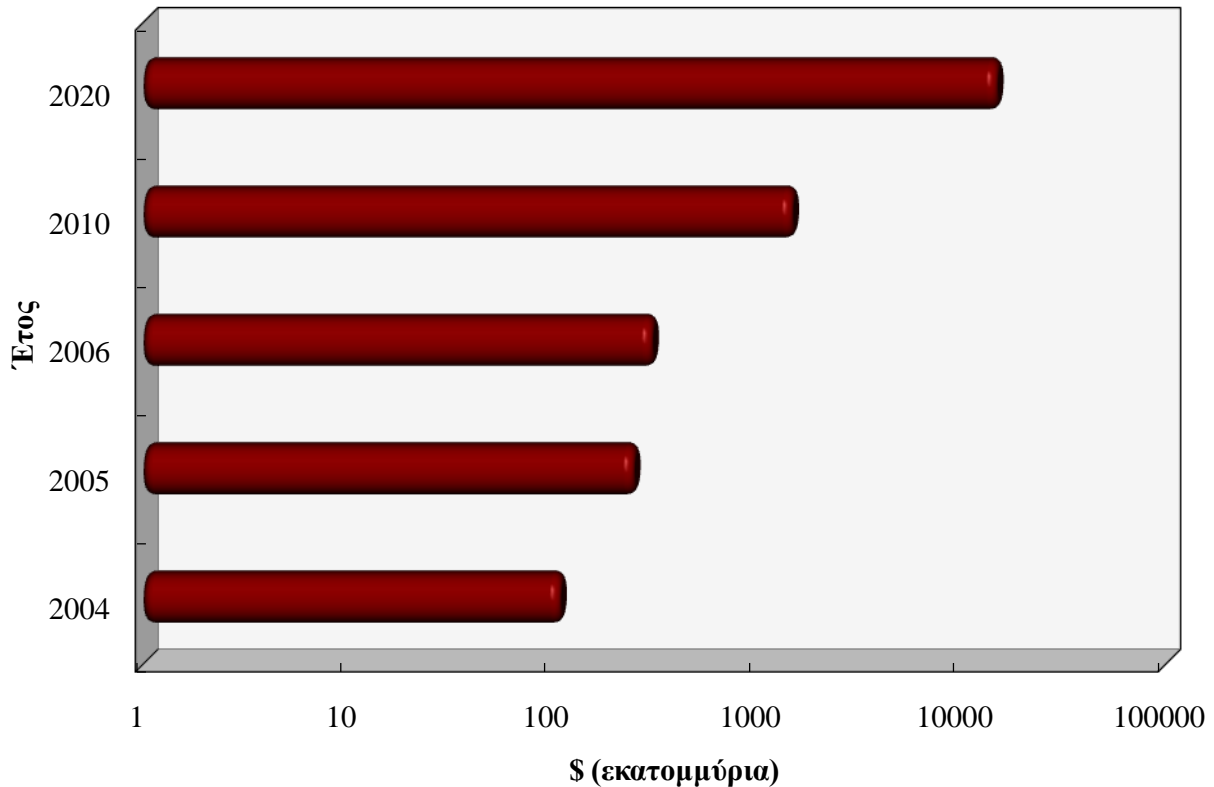
Στην συνέχεια, οι Giannelis et al. [19–20] έδειξαν πως ο εμφωλιασμός πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα στρώματα οργανικά τροποποιημένων αργίων μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα, θερμαίνοντας μίγμα του πολυμερούς και της αργίου σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης ή το σημείο τήξης του πολυμερούς. Εφόσον επιτευχθεί

επαρκής κινητικότητα του πολυμερούς, οι αλυσίδες του διαχέονται στους χώρους ανάμεσα στα στρώματα της αργίλου, οδηγώντας στον σχηματισμό διογκωμένης δομής.

Συνοψίζοντας, παρότι ο εμφωλιασμός πολυμερών κατά την ανάμιξη με κατάλληλα τροποποιημένες αργίλους είναι γνωστός εδώ και πολλά χρόνια, δύο κύρια ευρήματα ενέτειναν το ενδιαφέρον σχετικά με τα αντίστοιχα νανοςύνθετα. Αφενός, η αναφορά της ερευνητικής ομάδας της Toyota σχετικά με νανοςύνθετο PA 6-μονιμοριλλόνιτη, όπου πολύ μικρές περιεκτικότητες αργίλου οδήγησαν σε σημαντική βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων και, αφετέρου, η παρατήρηση των Giannelis et al. πως είναι δυνατή η ανάμιξη πολυμερών και αργίλων σε κατάσταση τήγματος, χωρίς την χρήση οργανικών διαλυτών.

Έκτοτε, οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητες των νανοσυνθέτων και το πλήθος των πιθανών εφαρμογών τους έχουν κινητοποιήσει εντατική έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα. Σήμερα πραγματοποιούνται σχετικές μελέτες σε παγκόσμιο επίπεδο, χρησιμοποιώντας σχεδόν κάθε τύπο πολυμερικής μήτρας. Πράγματι, έχουν ήδη παραχθεί νανοςύνθετα με πολλά θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή με διαφορετικές πολικότητες. Αυτά περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, το πολυστερένιο, την πολυκαπρολακτόνη, το πολυπροπυλένιο, το πολυαιθυλενοξειδίο, εποξειδικές ρητίνες, πολυσιλοξάνες και πολυουρεθάνες [1–4]. Πρέπει, πάντως, να σημειωθεί πως μέχρι σήμερα τα περισσότερα από αυτά τα υλικά έχουν παραχθεί σε εργαστηριακή μόνο κλίμακα, ενώ η τρέχουσα κατάσταση στην εμπορευματοποίησή τους είναι σε αρχικά στάδια.

Ωστόσο, η σχετική αγορά βρίσκεται σε ραγδαία εξέλιξη, καθώς οι τιμές των νανοσυνθέτων ακολουθούν πτωτική πορεία, ενώ ταυτόχρονα τα τεχνικής φύσεως προβλήματα ολοένα και επιλύονται. Το 2004 η παγκόσμια αγορά για τα πολυμερικά νανοςύνθετα ήταν της τάξεως των \$110 εκατομμυρίων, ενώ οι προβλέψεις για το μέλλον είναι ιδιαίτερα ευοίωνες, τοποθετώντας την ζήτηση το έτος 2010 στα \$1500 εκατομμύρια, ενώ το 2020 υψηλότερα από \$15 δισεκατομμύρια (Σχήμα 4.5). Στην συνολική εκτιμώμενη αγορά για το 2011, κυρίαρχες κατηγορίες αναμένονται να είναι τα νανοςύνθετα ενισχυμένα με άργιλο (24%), με μέταλλα και οξειδία μετάλλων (19%) και τέλος με νανοσωλήνες άνθρακα (15%). Μάλιστα, το μερίδιο αγοράς των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων εκτιμάται ως αυξημένο κατά 44 %, καταδεικνύοντας την ραγδαία αύξηση ζήτησης της εν λόγω κατηγορίας. Αντίθετα, τα νανοςύνθετα πολυμερών-νανοσωλήνων άνθρακα αναμένονται να εμφανίσουν πτώση μεριδίου αγοράς κατά 7.5 % [21–23].



Σχήμα 4.5. Εξέλιξη παγκόσμιας αγοράς πολυμερικών νανοσυνθέτων [21–23].

Ειδικότερα όσον αφορά τα νανοςύνθετα πολυμερών με άργιλο, που είναι και η σημαντικότερη κατηγορία κρίνοντας από την έκταση της εφαρμογής, βιομηχανίες πολυμερών που έχουν προχωρήσει σε παραγωγή των εν λόγω δομών είναι οι Bayer, Dow Chemical, Eastman Chemical, LyondellBasell, Mitsubishi Gas Chemical, Nanocor, Honeywell, Clariant, RTP Co, Showa Denco, Polymeric Supply, Ube και Unitika. Κύριοι αποδέκτες των προϊόντων αυτών είναι οι αγορές της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροναυπηγικής και της συσκευασίας, όπου απευθύνεται περί το 80 % της παραγωγής [21–24].

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το πρώτο εμπορικό προϊόν νανοςυνθέτου πολυμερούς-αργίλου απευθυνόταν στην αυτοκινητοβιομηχανία (1987, Toyota Starlet) και ήταν κάλυμμα μιάντα εκκεντροφόρου (timing belt cover) (Σχήμα 4.6α), βάσεως PA 6 και ενισχυμένης κατά 4 % w/w με ορυκτή άργιλο. Το νανοςύνθετο υπερείχε σε ακαμψία και θερμική σταθερότητα έναντι του παρθένου πολυμερούς [23]. Πιο πρόσφατα, το 2001, η εταιρεία General Motors χρησιμοποίησε στο μοντέλο Chevy HHR κονσόλα μοχλού ταχυτήτων (center shifter console) από νανοςύνθετο πολυπροπυλενίου-αργίλου (Σχήμα 4.6β), αντικαθιστώντας το παραδοσιακό σύνθετο της ίδιας μήτρας με υαλίνες [23]. Επίσης, νανοςύνθετο θερμοπλαστικής πολυολεφίνης (TPO) χρησιμοποιήθηκε από την ίδια εταιρεία σαν εξωτερικό βοηθητικό σκαλί (exterior step-assist) στα ημι-φορτηγά αυτοκίνητα Safari και Astro [2].

Από την άλλη, σε μία από τις πρώτες εφαρμογές των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων με στόχο την ενίσχυση ιδιοτήτων φράγματος, η εταιρεία InMat LLC ανέπτυξε το 2001 πολυϊσοβουτυλένιο ενισχυμένο με άργιλο, με στόχο να επικαλύψει κατά 20 μm το εσωτερικό σε μπαλάκια του τένις προς αποφυγήν αποσυμπίεσής τους [2]. Εν συνεχεία, οι εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα των νανοσυνθέτων με άργιλο, οδήγησαν στην παραγωγή πολυστρωματικών φιαλών PET και πολυαμιδίου MXD6, αλλά και φύλλων τους (films), για συσκευασία τροφίμων και αεριούχων ποτών (Σχήμα 4.6γ) [2, 23]. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ευκαμψία, η αντοχή σε διάτρηση και σε σχίσιμο, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται έλεγχος της υγρασίας.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.6. Ενδεικτικές εμπορικές εφαρμογές νανοσυνθέτων πολυμερούς-αργίλου:

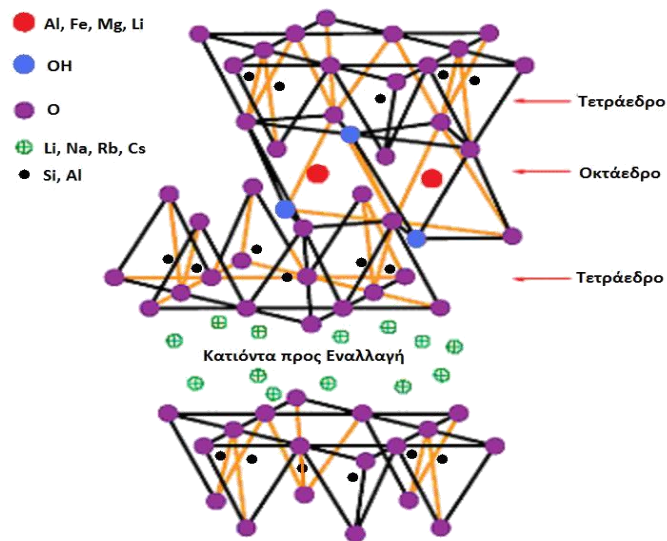
(α) κάλυμμα μιάντα εκκεντροφόρου, (β) κονσόλα μοχλού ταχυτήτων, (γ) πολυστρωματικό μπουκάλι μπύρας.

Άλλα παραδείγματα εμπορικών προϊόντων ενισχυμένων με άργιλο αποτελούν τα νανοςύνθετα πολυπροπυλενίου για συσκευασία ή παραγωγή εξαρτημάτων μέσω έγχυσης, πολυαμιδίων χαμηλής κρυσταλλικότητας (ημιαρωματικά πολυαμίδια) για δοχεία καυσίμων, εποξειδικής βάσης για εφαρμογές όπου απαιτείται μόνωση υψηλής τάσης, ακόρεστου πολυεστέρα για πλαίσια εξωτερικής διαφήμισης και καλούπια θαλάσσιων σκαφών (watercraft lay-ups), και τέλος πολυολεφινικής βάσης για πυρανθεκτικά καλώδια και ηλεκτρικά περιβλήματα.

4.3. Δομή, ιδιότητες και οργανική τροποποίηση αργίλων

Τα φυλλοπυριτικά που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση νανοσυνθέτων είναι φυσικά ή συνθετικά υλικά αποτελούμενα από πολύ λεπτά στρώματα, τα οποία συγκρατούνται ενωμένα με αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Οι βασικές δομικές μονάδες των φυλλοπυριτικών είναι

τετραεδρικά φύλλα, όπου το πυρίτιο περιβάλλεται από 4 άτομα οξυγόνου, και οκταεδρικά φύλλα, όπου ένα μέταλλο, όπως το αλουμίνιο, περιβάλλεται από 8 άτομα οξυγόνου [1].



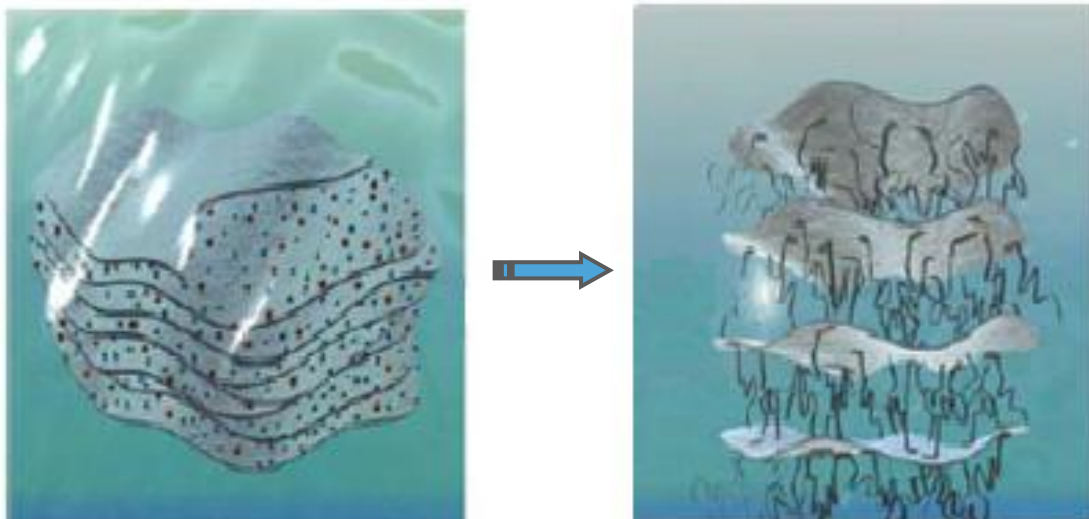
Σχήμα 4.7. Δομή 2:1 φυλλοπυριτικών [35].

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες άργιλοι ανήκουν στην οικογένεια των 2:1 φυλλοπυριτικών, με τον κρύσταλλό τους να αποτελείται από διδιάστατα στρώματα, όπου ένα κεντρικό οκταεδρικό φύλλο αλουμινίου συγχωνεύεται με δύο εξωτερικά τετράεδρα πυριτίου, έτσι ώστε τα άτομα οξυγόνου του οκταεδρικού φύλλου να ανήκουν και στα τετραεδρικά φύλλα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7. Το πάχος κάθε στρώματος είναι περίπου 1 nm και οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται από 300 Å μέχρι μερικά μm ή περισσότερο, ανάλογα με την άργιλο, την προέλευσή της και την μέθοδο παρασκευής. Επομένως, ο λόγος πλευρών κάθε αργιλικού στρώματος (λόγος μήκους/πάχους) είναι ιδιαίτερα υψηλός, με τιμές μεγαλύτερες από 1000. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7, τα στρώματα των φυλλοπυριτικών έχουν την τάση να οργανώνονται σε στοίβες, όπου ανάμεσα στα επιμέρους στρώματα παρεμβάλλεται ένα κενό Van der Waals, το οποίο καλείται «ενδιάμεσο στρώμα» ή «υπερώον» (interlayer, gallery) [1–4].

Ο μοντμοριλλονίτης αποτελεί το γνωστότερο μέλος της ομάδας των ορυκτών αργίλων που ονομάζονται «σμεκτίτες» (smectites), και αποτελεί το κύριο συστατικό του «μπεντονίτη» (bentonite). Σε αυτή την περίπτωση το συνολικό αρνητικό φορτίο εξουδετερώνεται από ένυδρα ιόντα νατρίου και ασβεστίου που καταλαμβάνουν το ενδιάμεσο στρώμα, ενώ το πάχος του τελευταίου καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή της άργιλου (π.χ. για άνυδρο Na-μοντμοριλλονίτη η απόσταση ανάμεσα στα στρώματα είναι περίπου 1 nm). Ένα ιδιαίτερο

χαρακτηριστικό αυτής της δομής είναι το ότι καθώς τα στρώματα συγκρατούνται από σχετικά ασθενείς δυνάμεις, το νερό και άλλα πολικά μόρια μπορούν να διεισδύσουν ανάμεσά τους, προκαλώντας διόγκωση της δομής [1–4].

Στην αρχική τους κατάσταση τα φυλλοπιριτικά είναι αναμίξιμα μόνο με υδρόφιλα πολυμερή, όπως το πολυαιθυλενοξειδίο και η πολυ(βινυλική αλκοόλη). Προκειμένου να καταστεί δυνατή η ανάμιξη και η διασπορά τους σε μη υδρόφιλα πολυμερή, που αποτελούν και την συντριπτική πλειοψηφία, πρέπει τα αλκαλικά κατιόντα που καταλαμβάνουν τα ενδιάμεσα στρώματα να αντικατασταθούν από οργανικά επιφανειοδραστικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8. Συνήθως η αντικατάσταση γίνεται με ιόντα αλκυλαμμωνίου (alkylammonium, R_4N^+), ενώ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ιόντα φωσφονίου (phosphonium, R_4P^+) και σουλφονίου ή θειονίου (sulfonium, R_3S^+) [1–4].



Σχήμα 4.8. Σχηματική απεικόνιση αντίδρασης ιοντικής εναλλαγής, όπου τα ανόργανα κατιόντα νατρίου αντικαθίστανται από ογκωδέστερα οργανικά κατιόντα.

Η αντικατάσταση των αρχικών ανόργανων κατιόντων από οργανικά επιφανειοδραστικά ή αλλιώς οργανοφιλίωση (organophilization), πραγματοποιείται με απλές αντιδράσεις ιοντικής εναλλαγής [1–4]. Αυτή η αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της επιφανειακής ενέργειας της αργίλου και την βελτίωση της διαβροχής της από τα πολυμερή, δηλαδή την μετατροπή της επιφάνειας των στρωμάτων από υδρόφιλη σε οργανόφιλη [1–4, 25]. Επιπλέον, οι μακριές οργανικές αλυσίδες των οργανικών κατιόντων αυξάνουν την απόσταση ανάμεσα στα επιμέρους στρώματα, επιτρέποντας στις πολυμερικές αλυσίδες να εισχωρήσουν ανάμεσά τους [26]. Επίσης, τα ιόντα αλκυλαμμωνίου ενδέχεται να φέρουν και

δραστικές ομάδες οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το πολυμερές ή να διεγείρουν τον πολυμερισμό μονομερών [27].

Η περίσσεια αρνητικού φορτίου των φυλλοπυριτικών και, κατ' επέκταση, η ικανότητα προς ιοντική εναλλαγή δεν είναι ομοιόμορφη, διαφοροποιούμενη από στρώμα σε στρώμα. Αυτή η ικανότητα των αργίλων εκφράζεται μέσω της «ικανότητας ιοντανταλλαγής» (cation-exchange capacity, CEC), με μονάδα μέτρησης τα meq g⁻¹ [1, 4, 28], η οποία κυμαίνεται προσεγγιστικά μεταξύ 0.9 και 1.2 meq g⁻¹ [25, 28]. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας του επιφανειοδραστικού και όσο υψηλότερη η πυκνότητα φορτίου της αργίλου, τόσο περισσότερο θα απομακρυνθούν τα αργιλικά στρώματα, αφού και οι δύο αυτές παράμετροι συμβάλλουν στην αύξηση του όγκου που καταλαμβάνει το επιφανειοδραστικό στα ενδιάμεσα στρώματα [29]. Επιπλέον, η απόσταση των αργιλικών στρωμάτων εξαρτάται και από τον τρόπο με τον οποίο οργανώνονται οι αλυσίδες του επιφανειοδραστικού στην οργανικά τροποποιημένη άργιλο [1, 4, 29].

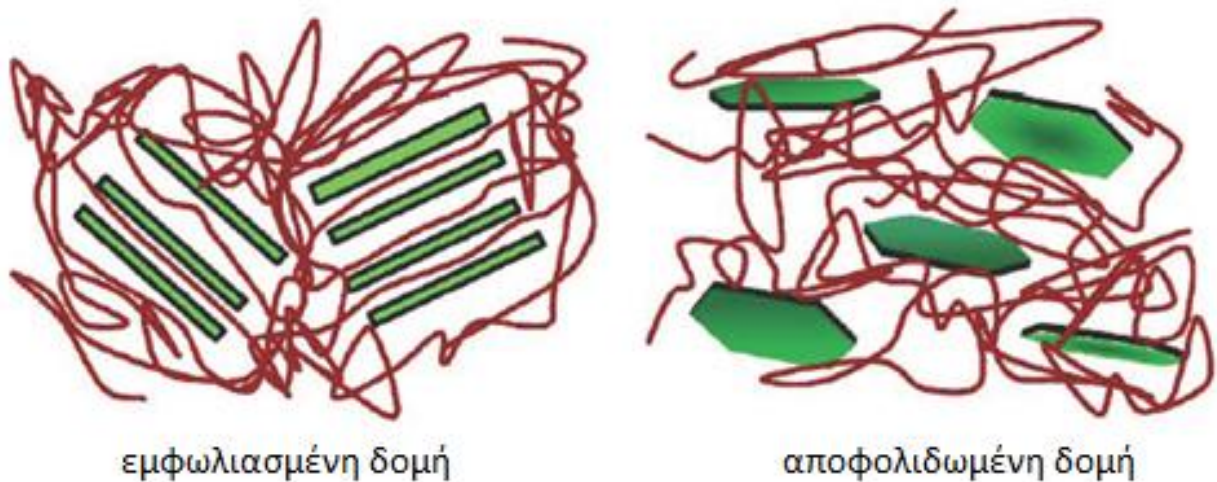
Εν κατακλείδι, η εκτενής αξιοποίηση των αργίλων για την δημιουργία πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών οφείλεται σε δύο κύρια χαρακτηριστικά τους. Το πρώτο είναι η ικανότητα των αργιλικών σωματιδίων να διασπείρονται σε μεμονωμένα στρώματα, αποδίδοντας λόγους πλευρών μέχρι και 1000 για πλήρως διαχωρισμένα αργιλικά στρώματα, ενώ χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε αντίθετη περίπτωση μη διεσπαρμένων ή ατελώς διεσπαρμένων στρωμάτων λαμβάνεται ένας λόγος πλευρών της τάξης του 10. Το δεύτερο χαρακτηριστικό τους είναι η δυνατότητα ρύθμισης της επιφανειακής χημείας των αργιλικών στρωμάτων μέσω αντιδράσεων ιοντικής εναλλαγής με οργανικά κατιόντα. Φυσικά, αυτά τα δύο χαρακτηριστικά είναι αλληλένδετα, αφού η ποιότητα διασποράς της αργίλου σε δεδομένη πολυμερική μήτρα, εξαρτάται από την τροποποίηση του ενδιάμεσου στρώματος, η οποία με την σειρά της καθορίζει τον λόγο πλευρών των ενισχυτικών σωματιδίων [3, 30].

4.4. Δομή και χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων

4.4.1. Δομή νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων

Η ανάμιξη ενός πολυμερούς με ένα φυλλοπυριτικό δεν οδηγεί πάντοτε στο σχηματισμό νανοσυνθέτου. Αντίθετα, στις περισσότερες περιπτώσεις το πολυμερές δεν μπορεί να διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα της αργίλου, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται σύνθετο

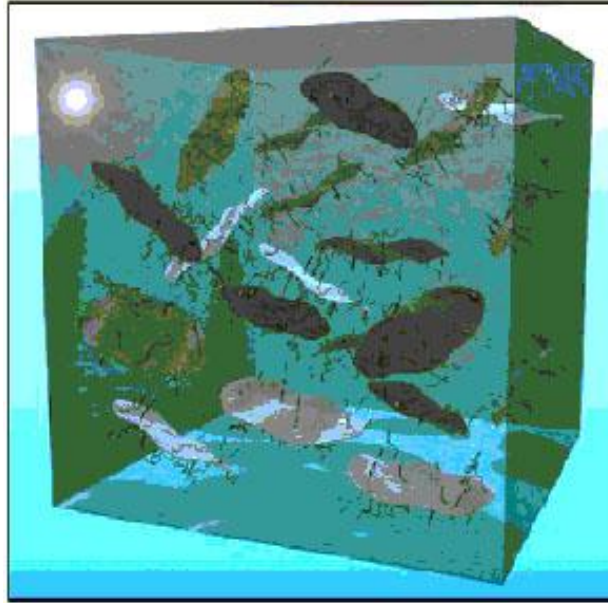
διαχωρισμένων φάσεων, οι ιδιότητες του οποίου είναι παραπλήσιες με των συμβατικών μικρο-συνθέτων [1–4]. Πέρα από αυτή την κατηγορία συμβατικών συνθέτων πολυμερούς-φυλλοπυριτικών, μπορούν να ληφθούν δύο τύποι νανοσυνθέτων, ανάλογα με την μέθοδο που εφαρμόζεται και την φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται, δηλαδή του πολυμερούς, της πολυστρωματικής αργίλου και του επιφανειοδραστικού [1–4]. Αυτοί οι δύο τύποι νανοσυνθέτων πολυμερών-πολυστρωματικών αργίλων απεικονίζονται στο Σχήμα 4.9 [31].



Σχήμα 4.9. Σχηματική απεικόνιση των δύο τύπων νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων [31].

Οι εμφωλιασμένες δομές (intercalated structures) σχηματίζονται όταν μία ή περισσότερες εκτεταμένες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύσουν ανάμεσα στα στρώματα της αργίλου. Το αποτέλεσμα είναι μία τακτική πολυστρωματική δομή με εναλλασσόμενα στρώματα πολυμερούς και αργίλου και με επαναλαμβανόμενη απόσταση μεταξύ τους. Ο εμφωλιασμός οδηγεί σε απομάκρυνση των αργιλικών στρωμάτων κατά λιγότερο από 20–30 Å [1, 3–4, 27].

Από την άλλη πλευρά, αποφολιδωμένες δομές (exfoliated/delaminated structures) λαμβάνονται όταν τα στρώματα της αργίλου διαχωριστούν πλήρως το ένα από το άλλο και διασπαρθούν μεμονωμένα στην συνεχή πολυμερική μήτρα [1, 3–4, 26–27]. Σε αυτή την περίπτωση το πολυμερές διαχωρίζει τα αργιλικά στρώματα κατά 80–100 Å ή και περισσότερο [32]. Δηλαδή, το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος είναι συγκρίσιμο με την ακτίνα περιστροφής του πολυμερούς, και όχι με την ακτίνα της εκτεταμένης αλυσίδας, όπως στην περίπτωση των εμφωλιασμένων δομών [3] (Σχήμα 4.10).



Σχήμα 4.10. Σχηματική απεικόνιση αποφολιδωμένης δομής νανοσυνθέτου πολυμερούς-αργίλου [26].

Στις αποφολιδωμένες δομές μεγιστοποιούνται οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-αργίλου, καθιστώντας ουσιαστικά όλη την επιφάνεια των αργιλικών στρωμάτων διαθέσιμη στο πολυμερές. Παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον επειδή σε αυτές τις δομές παρατηρούνται οι θεαματικότερες αλλαγές στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες [33]. Η μεγιστοποίηση της διαθέσιμης επιφάνειας ανάμεσα στην πολυμερική μήτρα και τα αργιλικά στρώματα διευκολύνει την μεταφορά τάσεων στο μέσο ενίσχυσης, με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων [33–34]. Ωστόσο, η πλήρης αποφολίδωση της αργίλου δεν επιτυγχάνεται εύκολα με αποτέλεσμα η πλειοψηφία των νανοσυνθέτων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία να εμφανίζουν μικτές εμφωλιασμένες-αποφολιδωμένες νανοδομές [27].

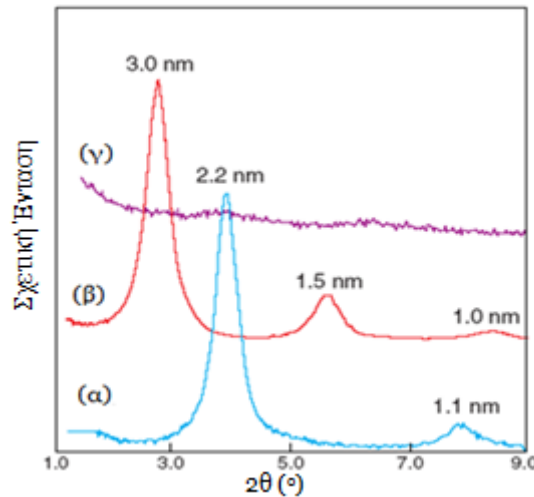
4.4.2. Χαρακτηρισμός δομής νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων

Για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων χρησιμοποιούνται, γενικά, δύο συμπληρωματικές τεχνικές: η περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM) [1–4, 29]. Όσον αφορά την πρώτη τεχνική, λόγω της απλότητας και της διαδεδομένης χρήσης της, η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως για την εξέταση της δομής των νανοσυνθέτων και ορισμένες φορές για την διερεύνηση της κινητικής του εμφωλιασμού [35]. Η τεχνική επιτρέπει τον καθορισμό της απόστασης ανάμεσα στα αργιλικά στρώματα χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg (εξίσωση 4.1):

$$\sin \theta = \frac{\eta\lambda}{2d} \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

όπου, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X που χρησιμοποιείται στην μέτρηση, d η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα περίθλασης και θ η γωνία περίθλασης που προκύπτει από την μέτρηση [1–4].

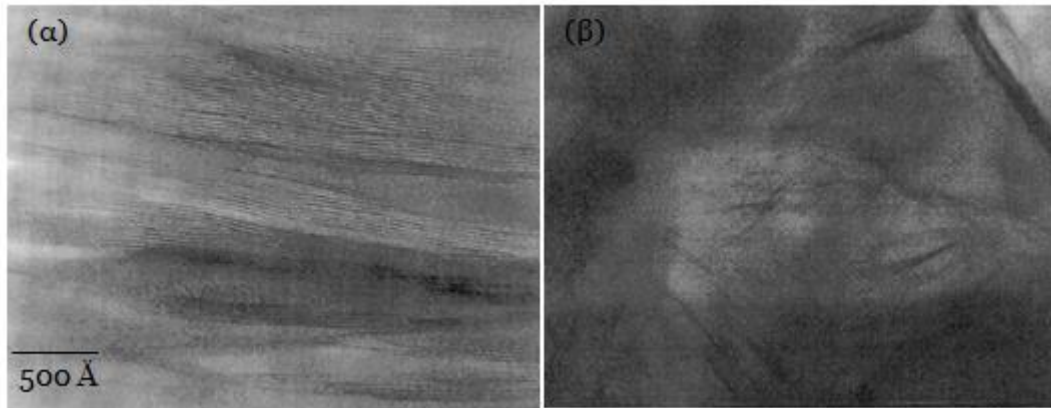
Καταγράφοντας την θέση, το σχήμα και την ένταση των κορυφών, μπορεί να αναγνωριστεί η δομή του νανοσυνθέτου [1–4, 35]. Έτσι, σε περίπτωση μη αναμιξιμων συστημάτων πολυμερούς-φυλλοπυριτικού, η δομή του φυλλοπυριτικού δεν επηρεάζεται και έτσι δεν σημειώνονται αλλαγές στο φάσμα περίθλασης. Από την άλλη, ο εμφωλιασμός πολυμερικών αλυσίδων οδηγεί σε αύξηση της απόστασης μεταξύ των αργιλικών στρωμάτων, μετατοπίζοντας την κορυφή περίθλασης προς χαμηλότερες γωνίες, σύμφωνα με το νόμο του Bragg. Αντίθετα, ο πλήρης διαχωρισμός των αργιλικών στρωμάτων στις αποφολιδωμένες δομές οδηγεί σε φάσμα περίθλασης χωρίς χαρακτηριστικές κορυφές, είτε επειδή η απόσταση των στρωμάτων είναι πολύ μεγάλη (περισσότερο από 8 nm στην περίπτωση τακτικών αποφολιδωμένων δομών) ή επειδή το νανοσύνθετο δεν εμφανίζει πλέον καμία τάξη στην δομή του (Σχήμα 4.11) [1–4, 33, 36].



Σχήμα 4.11. Τυπικά φάσματα XRD για πολυμερή-αργίλους: (α) PE + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → μη αναμιξιμο σύστημα, (β) PS + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → εμφωλιασμένο νανοσύνθετο, (γ) σιλοξάνη + οργανικά τροποποιημένη άργιλος → αποφολιδωμένο νανοσύνθετο [33].

Όμως, παρότι το XRD αποτελεί μία απλή μέθοδο καθορισμού της απόστασης των αργιλικών στρωμάτων στις καθαρές αργίλους και τα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα, δεν παρέχει ουσιαστικές πληροφορίες σχετικά με την κατανομή του φυλλοπυριτικού ή με πιθανές δομικές ανομοιογένειες στα νανοσύνθετα. Επιπλέον, κάποιες άργιλοι δεν εμφανίζουν εξαρχής

σαφώς καθορισμένες κορυφές. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι, προφανώς, δύσκολο να μελετηθούν συστηματικά οι μεταβολές στο πλάτος ή την ένταση των κορυφών. Επομένως, είναι σκόπιμο να συνεκτιμάται η δομή των νανοσυνθέτων με μία δεύτερη μέθοδο χαρακτηρισμού.



Σχήμα 4.12. Μικροφωτογραφίες TEM νανοσυνθέτων πολυστυρενίου-αργίλου: (α) εμφωλιασμένο νανοσύνθετο και (β) αποφολιδωμένο νανοσύνθετο [4].

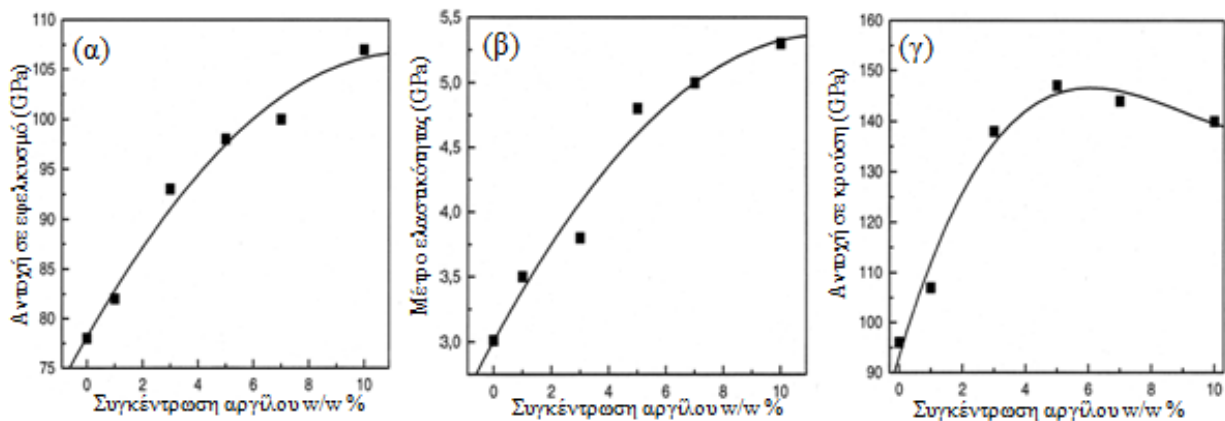
Η μικροσκοπία TEM επιτρέπει την ποιοτική μελέτη της εσωτερικής δομής και παρέχει άμεσα πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία και τα ελαττώματα της δομής των νανοσυνθέτων [1–4]. Τα αργιλικά στρώματα αποτελούνται από στοιχεία (Al, Si, O) βαρύτερα από εκείνα που συνιστούν την πολυμερική μήτρα ή το ενδιάμεσο στρώμα (C, H, N), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο σκούρα στις εικόνες φωτεινού πεδίου. Έτσι, όταν σχηματίζονται νανοσύνθετα, οι εγκάρσιες τομές των αργιλικών στρωμάτων, πάχους περίπου 1 nm, απεικονίζονται ως σκούρες γραμμές (Σχήμα 4.12). Ωστόσο, ένα μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται στην ανάγκη για λήψη αντιπροσωπευτικής εγκάρσιας τομής του δείγματος, εγγενές χαρακτηριστικό των μικροσκοπικών μεθόδων χαρακτηρισμού [1–4, 37].

4.5. Ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων

Γενικά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η διασπορά αργίλου στην πολυμερική μήτρα επιφέρει σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων της, απορρέοντας από την μέγιστη διεπιφάνεια –συγκριτικά με τα συμβατικά σύνθετα υλικά– μεταξύ των αργιλικών στρωμάτων και του πολυμερούς. Έτσι, στα νανοσύνθετα πολυμερών-αργίλων παρατηρείται ισχυρή ενίσχυση του **μέτρου ελαστικότητας** (tensile modulus) και της **αντοχής σε εφελκυσμό**

(tensile strength), η οποία αποδίδεται στην εγγενή αντίσταση των αργιλικών στρωμάτων στην παραμόρφωση λόγω του υψηλού μέτρου ελαστικότητας που τα χαρακτηρίζει, στην μεταβολή των ιδιοτήτων του πολυμερούς που πρόσκειται στην επιφάνεια της αργίλου, αλλά και στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους [1–4, 38–44]. Μάλιστα, η ενίσχυση συσχετίζεται τόσο με την συγκέντρωση της αργίλου [38–39], όσο και με την ποιότητα της διασποράς [39–44].

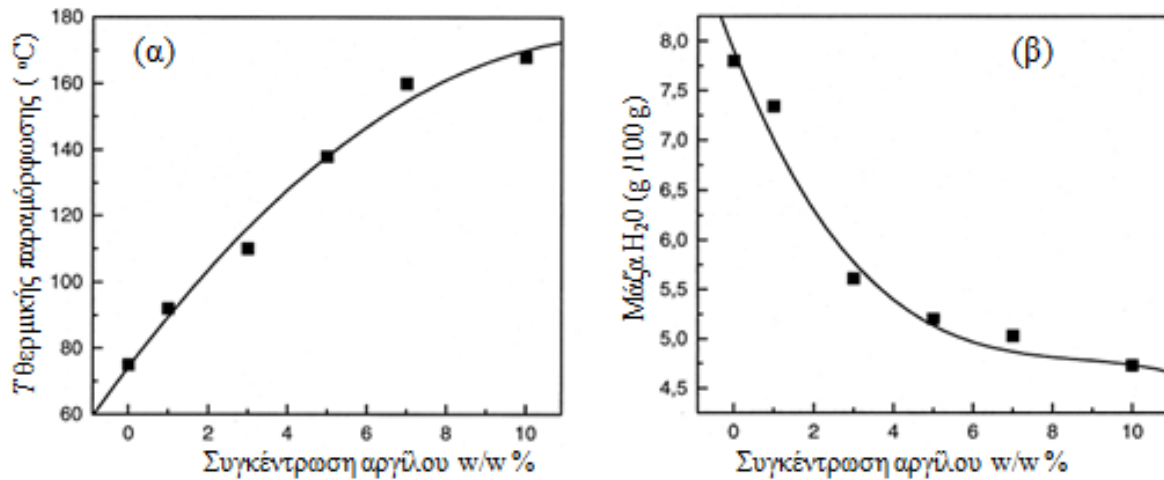
Επιπλέον, τα νανοσύνθετα πολυμερών αργίλων χαρακτηρίζονται από αυξημένη **δυσθραυστότητα**, δηλαδή αυξημένη αντοχή σε κρούση (impact strength) ή επιμήκυνση κατά την θραύση (elongation at break), συγκριτικά με τα συμβατικά σύνθετα, απόρροια των χαμηλών συγκεντρώσεων σε άργιλο αλλά και των νανοσκοπικών διαστάσεων αυτής [38, 43]. Ωστόσο, έχει αναφερθεί και ενίσχυση της ψαθυρότητας των υλικών αυτών, ειδικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις της αργίλου [40–43]. Παραδείγματα ενίσχυσης των ανωτέρω μηχανικών ιδιοτήτων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της αργίλου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13. Εξάρτηση τυπικών μηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτου μήτρας PA 6.6 από την συγκέντρωση της αργίλου [38]. (α): Αντοχή σε εφελκυσμό, (β): μέτρο ελαστικότητας, (γ): αντοχή σε κρούση.

Επιπρόσθετα, η ενίσχυση με άργιλο επιφέρει αύξηση του **μέτρου αποθηκευμένης ενέργειας** (storage modulus, G'), που αντιστοιχεί στην ελαστική απόκριση στην παραμόρφωση, αλλά και βελτίωση του **μέτρου απώλειας ενέργειας** (loss modulus, G'') που αντιστοιχεί στην πλαστική απόκριση στην παραμόρφωση [44]. Ο σχηματισμός νανοσυνθέτων οδηγεί επίσης σε αύξηση της **θερμοκρασίας θερμικής παραμόρφωσης** (heat distortion temperature, HDT) (Σχήμα 4.14α), που ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία ένα πολυμερές αρχίζει να παραμορφώνεται υπό την επίδραση ορισμένου φορτίου. Αξίζει να σημειωθεί πως η αύξηση της HDT ως αποτέλεσμα της διασποράς του φυλλοπυριτικού είναι σημαντική από

άποψη εφαρμογών, αλλά και επειδή αντίστοιχη αύξηση είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επιτευχθεί με χημική τροποποίηση ή με ενίσχυση του πολυμερούς με συμβατικά πληρωτικά μέσα [31, 38].



Σχήμα 4.14. (α) Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (HDT) και (β) απορρόφηση νερού σε συνθήκες κορεσμού για νανοσύνθετο μήτρας PA 6.6 ως προς την συγκέντρωση της αργίλου [38].

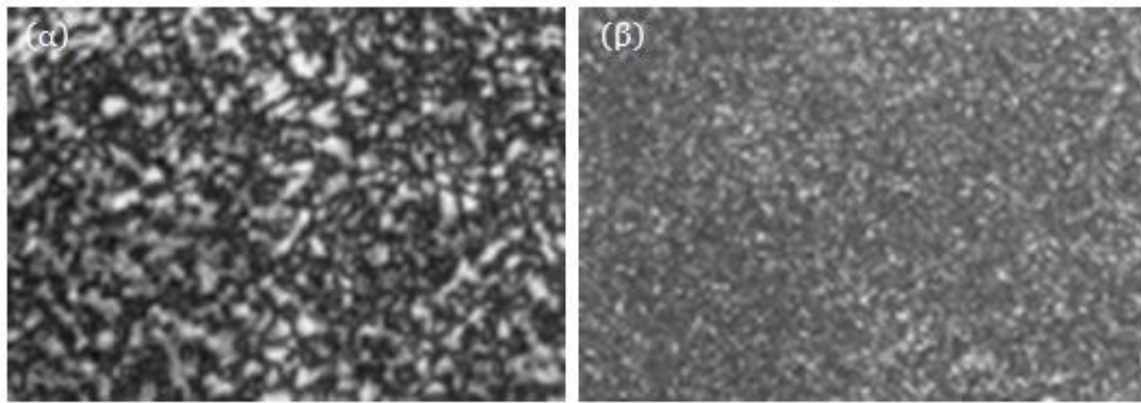
Ιδιαίτερα σημαντική από άποψη εφαρμογών είναι η σημαντική βελτίωση που επιφέρει η διασπορά αργίλου στις **ιδιότητες φράγματος του πολυμερούς** [1–4, 45]. Πράγματι, η διαπερατότητα του νανοσυνθέτου μειώνεται δραματικά σε σχέση με εκείνη του καθαρού πολυμερούς (Σχήμα 4.14β), ενώ αντίστοιχη μείωση είναι αδύνατο να επιτευχθεί στα συμβατικά σύνθετα, ακόμα και σε πολύ υψηλά ποσοστά πληρωτικού [45]. Για την ερμηνεία της σημαντικής βελτίωσης των ιδιοτήτων φράγματος στα νανοσύνθετα έχει προταθεί η θεωρία δαιδαλώδους πορείας (tortuous path), την οποία αναγκάζονται να ακολουθούν γύρω από τα μη διαπερατά αργιλικά στρώματα, τα μόρια που διεισδύουν στο υλικό [1–4, 38, 45].

Από την άλλη, ο σχηματισμός νανοδομής ενισχύει την **θερμική σταθερότητα** των πολυμερών, καθώς η διεσπαρμένη άργιλος φράσσει την μεταφορά των πτητικών προϊόντων της αποικοδόμησης, επιβραδύνοντας ταυτόχρονα την ροή του οξυγόνου και της θερμότητας προς το εσωτερικό του υλικού. Επιπλέον, συντελεί στο σχηματισμό απανθρακώματος (char) μετά την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς [31, 46–48]. Εντούτοις, ορισμένες εργασίες αναφέρουν μείωση της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών κατά τον σχηματισμό νανοσυνθέτων, η οποία αποδίδεται στην δυνατότητα των αργιλικών στρωμάτων να συγκρατήσουν θερμότητα, αλλά και στην αποικοδόμηση της οργανικής τροποποίησης, επιταχύνοντας την διεργασία της αποικοδόμησης του πολυμερούς [46–47, 49–50].

Η **πυρανθεκτικότητα** των νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων αποτελεί ιδιότητα που έχει προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας, λόγω των μειονεκτημάτων των παραδοσιακών επιβραδυντών καύσης, όπως είναι η απαιτούμενη υψηλή συγκέντρωση με επακόλουθα προβλήματα στην επεξεργασία του πολυμερούς, υποβαθμισμένες ιδιότητές του και αυξημένη ακαμψία, καθώς και η ανησυχία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αλογονωμένων επιβραδυντών καύσης [47–48, 51]. Η πυρανθεκτικότητα των νανοσυνθέτων είναι αποτέλεσμα διαφόρων μηχανισμών, επικρατέστερος των οποίων θεωρείται η δημιουργία απανθρακώματος με θερμομονωτικές ιδιότητες και χαμηλή διαπερατότητα στην επιφάνεια των νανοσυνθέτων κατά την καύση τους.

Ωστόσο, η θετική επίδραση της αργίλου περιορίζεται στην βραδύτερη διάδοση της φλόγας, καθώς η ανάφλεξή τους εμφανίζεται ταχύτερη, κυρίως λόγω του αυξημένου ιξώδους των νανοσυνθέτων που τα καθιστά περισσότερο εύφλεκτα. Μάλιστα, η εμπορική εκμετάλλευσή τους για την παραγωγή βραδυφλεγών προϊόντων είναι ανέφικτη, καθώς αποτυγχάνουν σε βιομηχανικά κρίσιμες δοκιμές ευφλεκτότητας. Συνεπώς, ενδείκνυται ο συνδυασμός τους με συμβατικούς επιβραδυντές καύσης, με στόχο την παραγωγή συνεργιστικών συστημάτων υψηλής απόδοσης, αλλά και αποδεκτών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Πράγματι, ιδιαίτερα ελκυστική προσέγγιση αποτελεί ο συνδυασμός των αργίλων με πρόσθετα ελεύθερα αλογόνου προς σύνθεση βραδυφλεγών υλικών με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, εκμεταλλευόμενοι την συνέργεια των δύο συστημάτων [47–48, 51–53].

Αναφορικά με την επίδραση της αργίλου στην **κρυσταλλικότητα** των νανοσυνθέτων, πρέπει αρχικά να αναφερθεί ότι ο σχηματισμός κρυστάλλων περιλαμβάνει δύο στάδια, την πυρήνωση και την ανάπτυξη. Καθώς τα νανοσκοπικά αργιλικά στρώματα αποτελούν μέσα πυρήνωσης, τα νανοςύνθετα εμφανίζουν ετερογενή πυρήνωση, η οποία επιφέρει την δημιουργία περισσότερων και μικρότερων κρυστάλλων (Σχήμα 4.15) [1–4, 54]. Η αλλαγή στην μορφολογία των κρυστάλλων συνοδεύεται συνήθως από αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και από σημαντική αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης [54]. Ωστόσο, είναι δυνατό να μην επηρεαστεί ο ολικός ρυθμός κρυστάλλωσης [55], οπότε και δεν ανιχνεύεται μεταβολή της κρυσταλλικότητας, πέραν της αλλαγής στην μορφολογία.



Σχήμα 4.15. Μικροφωτογραφίες υπό πολωμένο φως (polarized light microscope) (α) PA 6.6 και (β) νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου σε συγκέντρωση 3 % w/w [54].

Τέλος, όσον αφορά την επίδραση της παρουσίας της αργίλου στις **ρεολογικές ιδιότητες** των πολυμερών, έχει γενικά διαπιστωθεί αύξηση του ιξώδους με την συγκέντρωση του πληρωτικού σε χαμηλές ταχύτητες διάτμησης [43]. Συχνά παρατηρείται συμπεριφορά στερεού (solid-like), η οποία αποδίδεται στον κορεσμό του πολυμερούς από τα διεσπαρμένα αργιλικά στρώματα σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες [46]. Αντίθετα, σε υψηλές ταχύτητες διάτμησης παρατηρείται συνήθως συμπεριφορά ψευδοπλαστικής ροής (shear thinning) [43]. Σύμφωνα με μία θεωρία, αυτή είναι το αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των στρωμάτων του φυλλοπυριτικού στην κατεύθυνση της ροής υπό συνθήκες διάτμησης υψηλού ρυθμού [46]. Από την άλλη, στην περίπτωση του ιξώδους διαλύματος των νανοσυνθέτων έχει παρατηρηθεί αμελητέα επίδραση της αργίλου [50].

4.6. Τεχνικές σύνθεσης νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων

Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για την παρασκευή νανοσυνθέτων πολυμερών-αργίλων είναι οι εξής: επί τόπου σύνθεση της αργίλου, εμφωλιασμός πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα, επί τόπου πολυμερισμός και τέλος εμφωλιασμός τήγματος [1–4].

4.6.1. Σύνθεση αργίλου με τεχνολογία κολλοειδούς πήγματος (sol-gel)

Σε αυτή την τεχνική οι άργιλοι συντίθενται στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας, χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα (ή πηκτή) που περιέχει το πολυμερές και τις δομικές

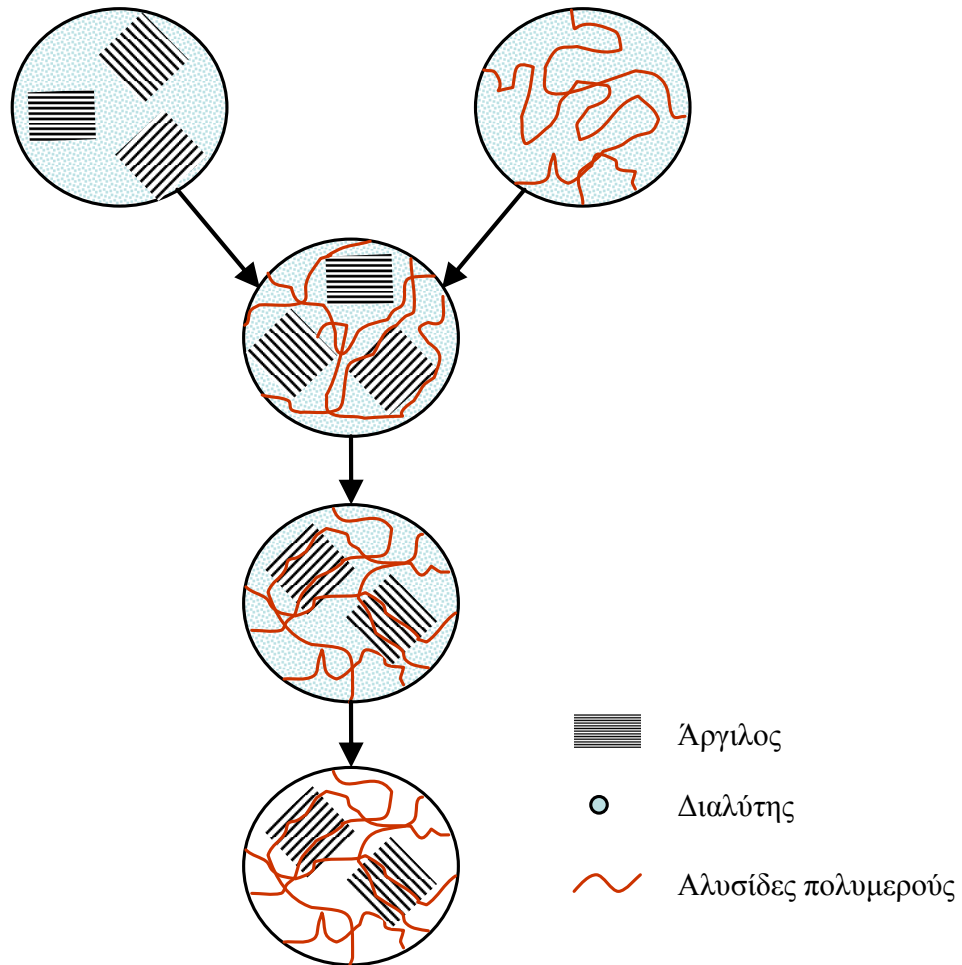
μονάδες της αργίλου. Ως πρόδρομοι της αργίλου χρησιμοποιούνται υδροξείδιο του μαγνησίου και φθορίδιο του λιθίου. Κατά την διεργασία, το πολυμερές συμβάλλει στην πυρήνωση και την ανάπτυξη των ανόργανων κρυστάλλων και εγκλωβίζεται ανάμεσα στα στρώματα καθώς αυτά αναπτύσσονται [1].

Ενώ θεωρητικά αυτή η μέθοδος έχει την δυνατότητα να προωθεί την διασπορά των αργιλικών στρωμάτων σε μία διεργασία ενός σταδίου, χωρίς μάλιστα να απαιτεί την χρήση οργανικής τροποποίησης, εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα. Καταρχήν, η σύνθεση των αργίλων απαιτεί γενικά υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες προκαλούν αποσύνθεση των πολυμερών. Ένα ακόμη πρόβλημα είναι η τάση των αναπτυσσόμενων στρωμάτων της αργίλου να συσσωματώνονται. Έτσι, αυτή η τεχνική, αν και χρησιμοποιείται ευρέως στην σύνθεση νανοσυνθέτων με βάση διστρωματικά υδροξείδια (double-layer hydroxide-based nanocomposites) είναι πολύ λιγότερο διαδεδομένη στην περίπτωση των φυλλοπυριτικών, και ως εκ τούτου δεν θα επεκταθούμε περαιτέρω στην παρούσα ανάλυση [1].

4.6.2. Εμφωλιασμός πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα

Στην εν λόγω τεχνική η άργιλος διασπείρεται σε μεμονωμένα στρώματα χρησιμοποιώντας κάποιον διαλύτη στον οποίο το πολυμερές (ή το προπολυμερές στην περίπτωση αδιάλυτων πολυμερών, όπως το πολυιμίδιο) είναι διαλυτό. Πρόκειται για μία διεργασία δύο σταδίων (Σχήμα 4.16). Στο πρώτο στάδιο κατάλληλος διαλύτης διεισδύει στα ενδιάμεσα στρώματα της αργίλου διογκώνοντάς την, ενώ στο δεύτερο στάδιο ο εμφωλιασμένος διαλύτης αντικαθίσταται από το πολυμερές. Το τελικό στάδιο συνίσταται στην απομάκρυνση του διαλύτη, είτε με εξάτμιση, συνήθως υπό κενό, ή με καταβύθιση, εγκλωβίζοντας το πολυμερές και σχηματίζοντας δομή νανοσυνθέτου.

Πάντως, πρέπει να επισημανθεί πως μέσω αυτής της μεθόδου ο εμφωλιασμός επιτυγχάνεται μόνο για συγκεκριμένα συστήματα πολυμερούς-αργίλου-διαλύτη, κάτι που σημαίνει ότι για δεδομένο πολυμερές, πρέπει να αναζητηθεί κατάλληλη άργιλος, κατάλληλη οργανική τροποποίηση και κατάλληλος διαλύτης [1, 4, 31]. Επιπλέον, η μέθοδος εμπλέκει την χρήση σημαντικής ποσότητας διαλυτών (ενίοτε οργανικών), γεγονός που την καθιστά μη φιλική προς το περιβάλλον, και πιθανώς μη συμφέρουσα οικονομικά [31]. Για όλους τους αναχαιτιστικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν, η βιομηχανική εφαρμογή της τεχνικής εμφωλιασμού από διάλυμα δεν προωθείται.



Σχήμα 4.16. Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού νανοσυνθέτου με εμφωλιασμό από διάλυμα [1].

4.6.3. Εμφωλιασμός τήγματος

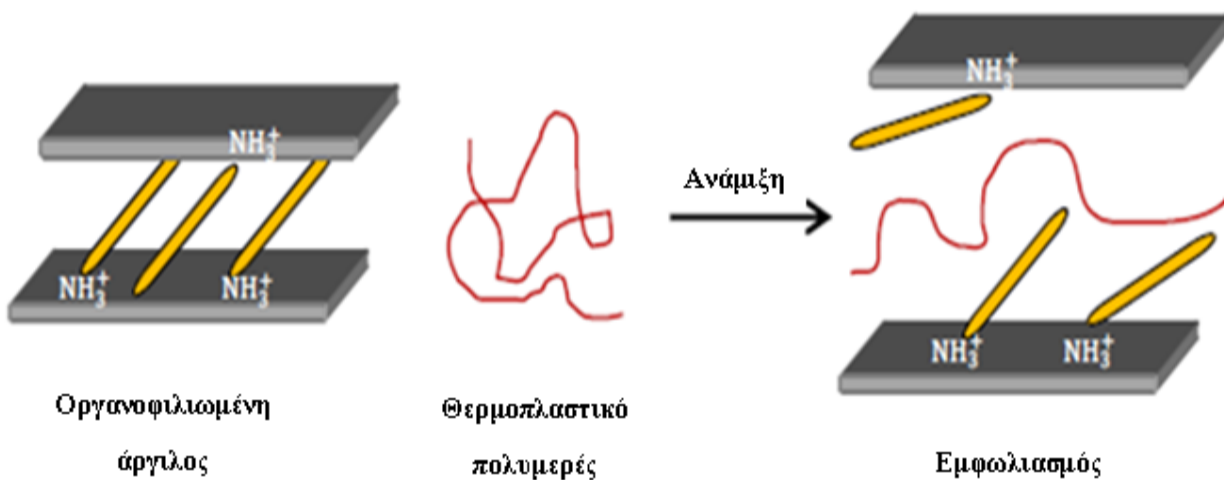
4.6.3.1. Εισαγωγή στον εμφωλιασμό τήγματος

Η εν λόγω τεχνική περιλαμβάνει την ανάμιξη μίγματος πολυμερούς και αργίλου σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο μαλάκυνσης του πολυμερούς, συνήθως υπό επίδραση διατμητικού πεδίου (Σχήμα 4.17). Υπό τέτοιες συνθήκες και εφόσον η επιφάνεια της αργίλου είναι συμβατή με το πολυμερές που χρησιμοποιείται, το πολυμερές μπορεί να διεισδύσει στα ενδιάμεσα στρώματα σχηματίζοντας εμφωλιασμένο ή αποφολιωμένο νανοσύνθετο [1–4, 33].

Τα πλεονεκτήματα του σχηματισμού νανοσυνθέτων με διεργασία τήγματος είναι σημαντικά, και καθιστούν αυτή την τεχνική την πιο πολλά υποσχόμενη προσέγγιση με σκοπό την επέκταση της τεχνολογίας των νανοσυνθέτων σε βιομηχανική εφαρμογή [1–4, 39, 42–43, 50]. Εφόσον είναι τεχνολογικά εφικτή, η ανάμιξη τήγματος αποτελεί μακράν την πιο οικονομική και απλή εναλλακτική προς παραγωγή νανοσυνθέτου. Η συγκεκριμένη τεχνική

ελαχιστοποιεί το κόστος κεφαλαίου χάρη στην συμβατότητά της με τυπικό εξοπλισμό μορφοποίησης πολυμερών, όπως είναι οι εκβολείς (extruders), οι μηχανές έγχυσης (injection molders) ή άλλοι αναμικτήρες, χωρίς την ανάγκη εμπλοκής των παραγωγών ρητινών. Επομένως, μετατοπίζει την παραγωγή νανοσυνθέτων προς τα τελικά παραγωγικά στάδια και παρέχει στους παραγωγούς πολλούς βαθμούς ελευθερίας σε σχέση με τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος (π.χ. επιλογή του τύπου πολυμερούς, επιλογή της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, επίπεδο ενίσχυσης κλπ). Επιπροσθέτως, η διεργασία εμφωλιασμού τήγματος είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν απαιτεί την χρήση διαλυτών [42–43].

Ωστόσο, παρά τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν, σημειώνεται πως η εν λόγω τεχνική χαρακτηρίζεται από υψηλή εξάρτηση από ένα πλήθος παραγόντων, οι οποίοι καθορίζουν τελικά εάν η ανάμιξη τήγματος ενός πολυμερούς με ένα φυλλοπυριτικό θα οδηγήσει ή όχι στο σχηματισμό νανοσυνθέτου. Πράγματι, μελέτες κατέδειξαν ότι η τελική δομή νανοσυνθέτου καθορίζεται από θερμοδυναμικές παραμέτρους, από τους τύπους τόσο της αργίλου όσο και της οργανικής τροποποίησης, από τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας, αλλά και από τις συνθήκες της διεργασίας εμφωλιασμού τήγματος [1]. Μάλιστα, όσον αφορά τον τελευταίο παράγοντα, καθοριστικές παράμετροι είναι ο βαθμός διάτμησης, η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στην συσκευή ανάμιξης, αλλά και ο τύπος της τελευταίας. Σε κάθε περίπτωση, στόχος είναι η αριστοποίηση όλων αυτών, λαμβάνοντας πάντα πρόνοια για την αποφυγή θερμικής αποικοδόμησης τόσο της πολυμερικής μήτρας όσο και της οργανικής τροποποίησης της αργίλου, κινδύνου που ελλοχεύει λόγω των υψηλών θερμοκρασιών της μεθόδου.



Σχήμα 4.17. Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής εμφωλιασμού τήγματος.

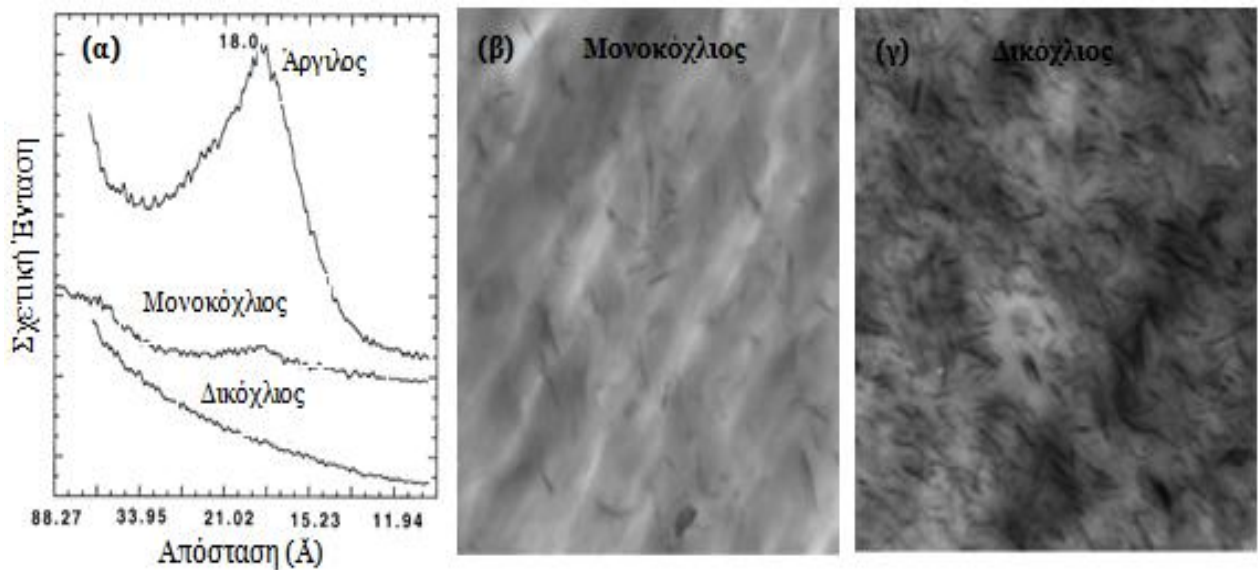
Συνοψίζοντας, σε μία προσπάθεια να περιγραφεί η διαδικασία της αποφολίδωσης, θα μπορούσαμε να διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, η οργανική τροποποίηση της αργίλου και η πολυμερική μήτρα είναι συμβατές χημικά, με αποτέλεσμα η δομή του συνθέτου να εξαρτάται αποκλειστικά από την χημική φύση των επιμέρους συστατικών, και σχεδόν οποιεσδήποτε συνθήκες της διεργασίας ανάμιξης να μπορούν να οδηγήσουν σε αποφολιδωμένο νανοσύνθετο. Στην δεύτερη περίπτωση, κατά την οποία η τροποποίηση της αργίλου και το πολυμερές εμφανίζουν μερική συμβατότητα, οι συνθήκες της διεργασίας μπορούν να αριστοποιηθούν προκειμένου να σχηματιστεί αποφολιδωμένο νανοσύνθετο. Τέλος, εάν δεν υπάρχει καμία συμβατότητα της τροποποίησης του φυλλοπυριτικού με το πολυμερές, οι συνθήκες της διεργασίας μπορούν να αριστοποιηθούν για να δώσουν αργιλικά σωματίδια υποβιβασμένα σε μέγεθος, χωρίς όμως δυνατότητα έστω και μερικής αποφολίδωσης [1].

Στην συνέχεια, θα αναφερθούμε στις σημαντικότερες μελέτες της εν λόγω τεχνικής αναφορικά με την εφαρμογή της σε πολυαμιδικές μήτρες. Κεντρικό άξονα της συζήτησης θα αποτελέσει η θεμελίωση της επίδρασης των διαφόρων πειραματικών παραμέτρων αλλά και των εν γένει χαρακτηριστικών των πολυαμιδίων και των αργίλων, στην τελική δομή νανοσυνθέτου και την τάση για θερμική αποικοδόμηση αυτού κατά την διεργασία.

4.6.3.2. Εμφωλιασμός τήγματος σε νανοσύνθετα πολυαμιδικής βάσης

Επικεντρώνοντας την ανάλυση της μεθόδου εμφωλιασμού τήγματος σε νανοσύνθετα πολυαμιδικής βάσης, που αποτέλεσαν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής, αρχικά θα αναφέραμε πως οι συνθήκες της διεργασίας ανάμιξης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην δομή του νανοσυνθέτου. Σε μία από τις πρώτες μελέτες του εμφωλιασμού τήγματος για μήτρα PA 6, οι Cho et al. [43] κατέδειξαν πως η χρήση μονοκόχλιου εκβολέα δεν προωθεί την διασπορά της αργίλου εξίσου ικανοποιητικά με τον ομόστροφων, εμπλεκόμενων κοχλιών δικόχλιο εκβολέα που εξετάστηκε. Στην πρώτη περίπτωση, διαπιστώθηκαν μέσω XRD και TEM συνυπάρχοντα συσσωματωμένα και διεσπαρμένα στρώματα αργίλου, με το εν λόγω υλικό να χαρακτηρίζεται ως μίγμα αποφολιδωμένου νανοσυνθέτου και συμβατικού συνθέτου (Σχήμα 4.18), γεγονός που αποδόθηκε στην περιορισμένη διάτμηση και τον χαμηλό χρόνο παραμονής. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση λήφθηκε πλήρως αποφολιδωμένο νανοσύνθετο, με ομοιόμορφη διασπορά της αργίλου στο πολυαμίδιο και ευθυγράμμιση των διεσπαρμένων αργιλικών στρωμάτων κατά τον άξονα της ροής. Γενικά, ως προϋπόθεση για ικανοποιητική διασπορά της αργίλου διατυπώθηκε η βελτιστοποίηση του χρόνου παραμονής

στην συσκευή ανάμιξης, εξαρτώμενη κυρίως από την ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου, καθώς και το θερμοκρασιακό προφίλ [1, 42–43].



Σχήμα 4.18. Χαρακτηρισμός δομής νανοσυνθέτου PA 6-αργίλου 5 % w/w από εμφωλιασμό τήγματος σε μονοκόχλιο και δικόχλιο εκβολέα: (α) φάσμα XRD, (β) και (γ) μικροφωτογραφίες TEM [43].

Εν συνεχεία, τα χαρακτηριστικά της μήτρας έχουν βρεθεί να επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα διασποράς της αργίλου. Πράγματι, οι Fornes et al. [42,] παρασκεύασαν σε ομόστροφο δικόχλιο εκβολέα νανοσύνθετα χρησιμοποιώντας PA 6 τριών διαφορετικών μοριακών βαρών (χαμηλού, μέσου και υψηλού). Τα αποτελέσματα WAXD και TEM αποκάλυψαν μικτή δομή αποφολιδωμένου νανοσυνθέτου-συμβατικού συνθέτου για τις ποιότητες με βάση το χαμηλό μοριακό βάρος, ενώ ο μέσος αριθμός των αργιλικών στρωμάτων ανά στοιβία φάνηκε πως μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη έκταση αποφολίδωσης για τα νανοσύνθετα στην σειρά υψηλού>μέσου>χαμηλού μοριακού βάρους [42].

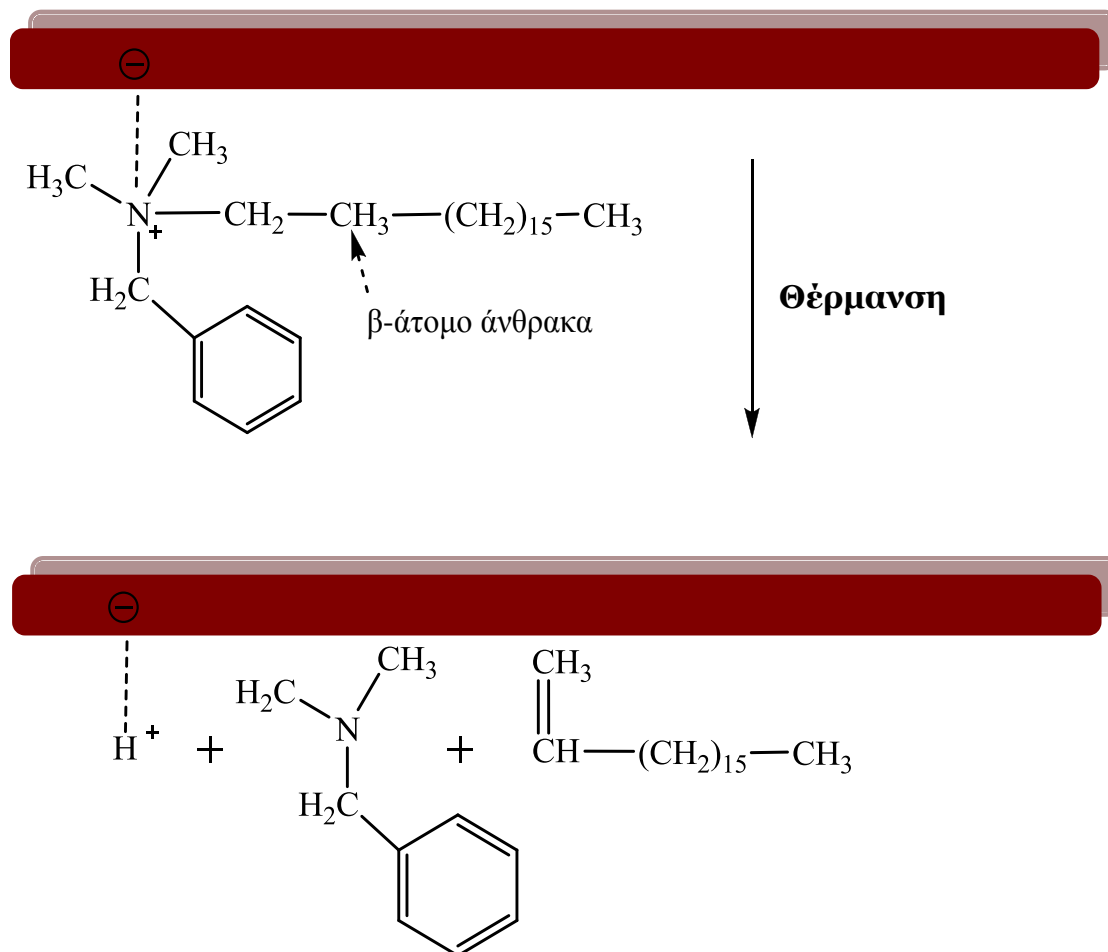
Πέρα από την επίδραση του μοριακού βάρους της μήτρας, οι Chavarria et al. μελέτησαν την επίδραση του τύπου της πολυαμιδικής μήτρας στην δυνατότητα αποφολίδωσης της αργίλου, αρχικά συγκρίνοντας την διασπορά της ίδιας οργανικά τροποποιημένης αργίλου (με στεαρυλο-μεθυλο-τριμεθυλο-αμμώνιο) σε PA 6 και PA 6.6, υπό παρόμοιες συνθήκες, τόσο ρεολογικές όσο και ανάμιξης [39]. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της δομής των νανοσυνθέτων υπέδειξαν μειωμένη ικανότητα αποφολίδωσης της αργίλου στην μήτρα PA 6.6, η οποία ελλείπει άλλων στοιχείων αποδόθηκε σε ενδεχόμενη μειωμένη συνάφεια της μήτρας με την οργανική τροποποίηση της αργίλου [39].

Ακολούθως, οι Fornes et al. από την ίδια ερευνητική ομάδα, προσπάθησαν να συσχετίσουν την δυνατότητα διασποράς της οργανικά τροποποιημένης αργίλου εγγενώς με την πολυαμιδική δομή, εξετάζοντας πολυαμίδια μεταβλητού αλειφατικού περιεχομένου, και συγκεκριμένα το PA 6, το PA 11 και το PA 12 [57]. Συνεκτιμώντας τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού δομής με τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των προϊόντων, κατέληξαν στο γεγονός ότι καθοριστικός παράγοντας για την αλληλεπίδραση των στρωμάτων της αργίλου με την πολυαμιδική μήτρα είναι η πολικότητά της. Αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμοδυναμικής συνάφειας ανάμεσα στην μήτρα και την άργιλο, μειώνοντας έτσι την κινητήριο δύναμη για αποφολίδωση. Επιπλέον, τόνισαν ότι η εν λόγω αλληλεπίδραση φαίνεται να λαμβάνει χώρα ανάμεσα στο πολυαμίδιο και την άργιλο, παρά ανάμεσα στο πολυαμίδιο και την οργανική τροποποίηση αυτής, αφού σε αντίθετη περίπτωση θα αναμενόταν η αύξηση της αλειφατικής αλυσίδας στα PA 11 και PA 12 να προσδώσει μεγαλύτερη συνάφεια με την υψηλού αλειφατικού περιεχομένου οργανική τροποποίηση [57].

Τέλος, ένα θέμα μείζονος σημασίας είναι η ελαχιστοποίηση της θερμικής αποικοδόμησης του νανοσυνθέτου κατά την διεργασία εμφωλιασμού τήγματος. Σε αυτήν την κατεύθυνση, οι Davis et al. [58] πραγματοποίησαν ενδεδειγμένη μελέτη των παραγόντων που συσχετίζονται με την αποικοδόμηση τόσο νανοσυνθέτων PA 6-αργίλου όσο και της οργανικής τροποποίησης της τελευταίας. Παρατήρησαν καταρχήν πως, κατά την ανάμιξη τήγματος σε δικόχλιο εκβολέα, ο βαθμός αποικοδόμησης του τεταρτοταγούς αλκυλικού αμμωνίου που αποτελούσε την οργανική τροποποίηση της αργίλου, σχετιζόταν με το χρόνο παραμονής στον εκβολέα. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας ανάμιξης επέφερε μεγαλύτερης έκτασης αποικοδόμηση, η οποία πιθανά αποδόθηκε στην υδρολυτική σχάση των αμιδικών δεσμών. Η αποικοδόμηση του PA6 αποδόθηκε στην παρουσία της αργίλου και του νερού, η παρουσία του οποίου ήταν εντονότερη λόγω της δυσχερέστερης απομάκρυνσής του από την μήτρα του PA 6 παρουσία της αργίλου [58].

Στην ίδια κατεύθυνση, ιδιαίτερης σημασίας ήταν η και η μελέτη των Fornes et al. [50] σχετικά με την θερμική αποικοδόμηση νανοσυνθέτου PA 6-αργίλου κατά την διεργασία εμφωλιασμού τήγματος. Για την συστηματική διερεύνηση του φαινομένου εξετάστηκαν διαφορετικού μοριακού βάρους πολυαμίδια αλλά και διαφορετικοί τύποι οργανικού τροποποιητή της αργίλου. Η μείωση του μοριακού βάρους της μήτρας του PA 6 που παρατηρήθηκε μετά την εκβολή, αποδόθηκε στην αποικοδόμηση των ιόντων αλκυλαμμωνίου [1, 51] κατά την αντίδραση Hofmann [52] (Σχήμα 4.19).

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της αντίδρασης, μία βάση, π.χ. ένα ιόν υδροξειδίου αποσπά ένα πρωτόνιο (H^+) από το β -άτομο άνθρακα του αλκυλίου πλησίον στο θετικά φορτισμένο άτομο αζώτου, δημιουργώντας μία ολεφίνη και μία αμίνη, ενώ το πρωτόνιο μεταφέρεται στο αργλικό στρώμα δημιουργώντας μία όξινη θέση κατά Lewis (Σχήμα 4.19). Οι όξινες θέσεις αλλά και τα προϊόντα της αντίδρασης μπορούν να καταλύσουν την δημιουργία αντιδράσεων διασταύρωσης, ευνοώντας έτσι την θερμική αποικοδόμηση του πολυαμιδίου. Μάλιστα, παρατηρήθηκε ότι για δεδομένη οργανικά τροποποιημένη άργιλο, η έκταση της θερμικής αποικοδόμησης της μήτρας αυξήθηκε με αύξηση του μοριακού βάρους του PA 6, λόγω της καλύτερης διασποράς η οποία επέφερε μεγαλύτερη έκθεση της μήτρας στην οργανική τροποποίηση. Από την άλλη, η θερμική αποικοδόμηση βρέθηκε άμεσα εξαρτώμενη από τον τύπο της οργανική τροποποίησης, με τις ομάδες υδροξυλίου ή αιθυλενίου να επιβαρύνουν περισσότερο από αυτές του μεθυλενίου, ενώ συσχετίστηκε και με την ύπαρξη διπλών δεσμών στην δομή της.

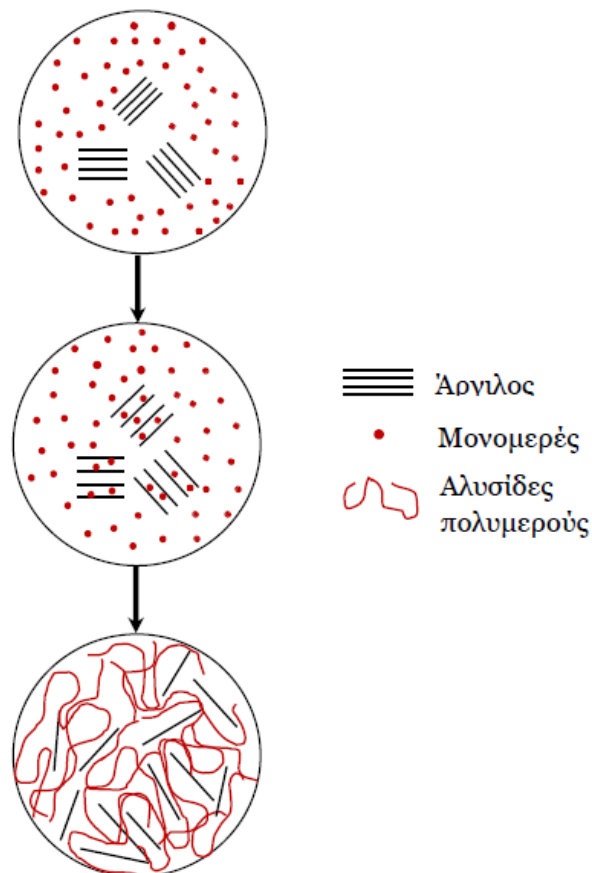


Σχήμα 4.19 . Αποικοδόμηση τυπικής οργανικής τροποποίησης αργίλου (στεαρυλο-μεθυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο) κατά την αντίδραση Hofmann [50].

4.6.4. Επί τόπου πολυμερισμός

4.6.4.1. Εισαγωγή στον επί τόπου πολυμερισμό

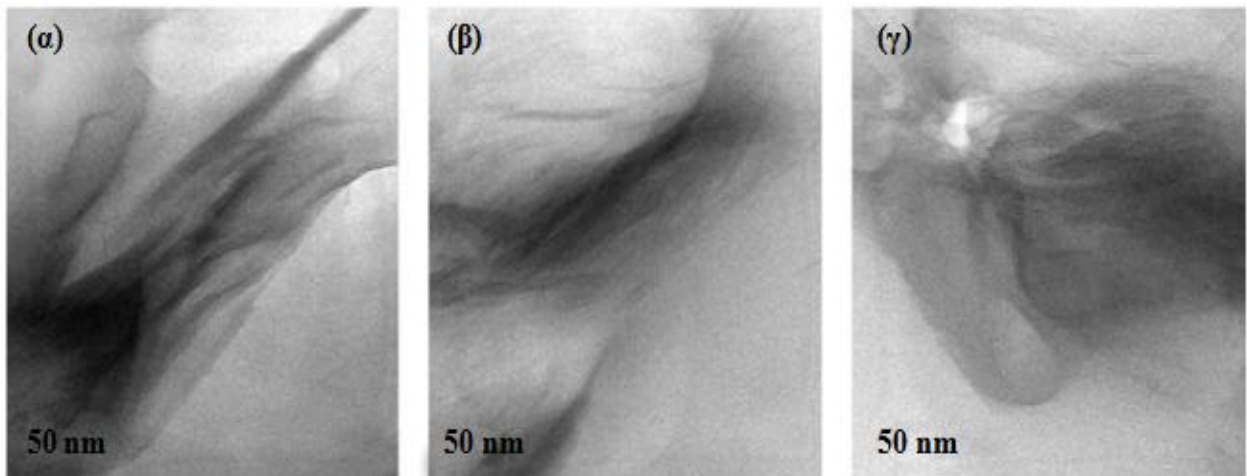
Σύμφωνα με έναν κοινά αποδεκτό ορισμό της μεθόδου παραγωγής νανοσυνθέτου με επί τόπου πολυμερισμό, αυτή συνίσταται στον πολυμερισμό του μονομερούς παρουσία της αργίλου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με αυτή την μέθοδο, η τροποποιημένη άργιλος διογκώνεται αρχικά από υγρό μονομερές ή από διάλυμα μονομερούς. Το μονομερές μεταναστεύει στα ενδιάμεσα στρώματα της αργίλου, όπου και λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός, παράγοντας μακρομοριακές αλυσίδες μεταξύ των στρωμάτων της αργίλου (Σχήμα 4.20). Η αντίδραση μπορεί να διεγερθεί με θερμότητα ή ακτινοβολία, με την διάχυση κατάλληλου διεγέρτη ή ακόμα μέσω καταλύτη που έχει τοποθετηθεί στο ενδιάμεσο στρώμα με αντίδραση ιοντικής εναλλαγής πριν το στάδιο της διόγκωσης από το μονομερές. Υπό συνθήκες στις οποίες οι ρυθμοί πολυμερισμού μέσα και έξω από τα ενδιάμεσα στρώματα (intra- / extra- gallery polymerization) ρυθμίζονται κατάλληλα, το υλικό που προκύπτει μπορεί να εμφανίζει αποφολιδωμένη δομή [1–4, 33].



Σχήμα 4.20. Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού νανοσυνθέτου με επί τόπου πολυμερισμό [1].

Αναφορικά με τα πλεονεκτήματα της εν λόγω μεθόδου, εξ' ορισμού της χαρακτηρίζεται από εν δυνάμει βελτιωμένη διασπορά της αργίλου, που οφείλεται στο γεγονός ότι η διόγκωση από τα μόρια του μονομερούς και εν συνεχεία η ανάπτυξη των μακροαλυσίδων μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα είναι ευχερέστερη σε σχέση με την διόγκωσή της από αυτά του πολυμερούς [1–4, 44, 61, Σχήμα 4.21).

Επίσης, η ενσωμάτωση του νανοενισχυτικού από το στάδιο του πολυμερισμού φαίνεται ελκυστική, καθώς αποφεύγεται η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του πολυμερούς προς σχηματισμό νανοσυνθέτου, όντας ταυτόχρονα συμβατή με τις συνθετικές πορείες που ακολουθούν οι παραγωγοί και προσφέροντας έτσι την δυνατότητα για επέκταση των παραγωγικών διαδικασιών σε νέα προϊόντα, χωρίς την ανάγκη τροποποίησης της γραμμής παραγωγής. Επιπλέον, η αποφυγή της χρήσης διαλυτών από την μία πλευρά, και επεξεργασίας του πολυμερούς σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και διατμητικού πεδίου από την άλλη, αποτελούν πλεονεκτήματα της εν λόγω μεθόδου σε σχέση με την μέθοδο εμφωλιασμού διαλύματος και τήγματος, αντίστοιχα [1–4].



Σχήμα 4.21. Μικροφωτογραφίες TEM νανοσυνθέτου PMMA-αργίλου α) με εμφωλιασμό διαλύματος, β) με εμφωλιασμό τήγματος και γ) με επί τόπου πολυμερισμό [61].

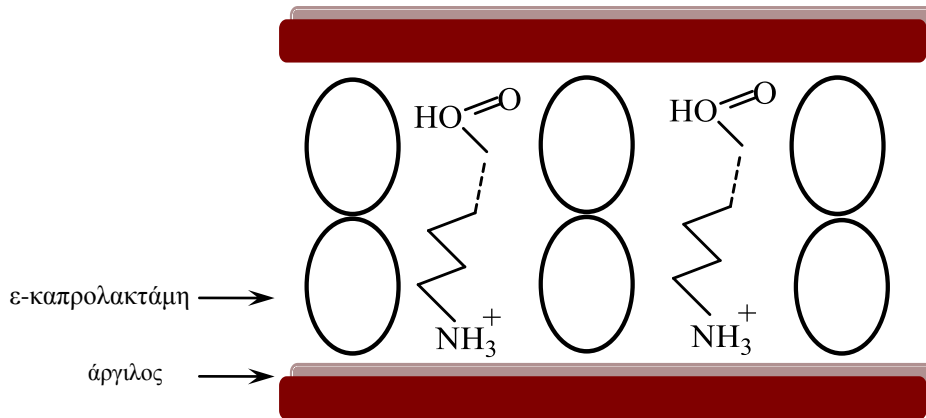
Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει μελετηθεί τόσο για την παραγωγή νανοσυνθέτων θερμοπλαστικής όσο και θερμοσκληρυνόμενης μήτρας. Στην πρώτη περίπτωση, χαρακτηριστικά αναφέρονται οι μελέτες πολυσυμπύκνωσης προς παραγωγή πολυαμιδίων (PA) [15, 62, 52–53, 62–64], πολυτερεφθαλικού αιθυλεστέρα (PET) [65] και πολυκαπρολακτόνης (PCL) [66], ενώ η τεχνική έχει επίσης εφαρμοστεί και για την παρασκευή νανοσυνθέτων με βάση άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) [61, 67], το πολυστυρένιο (PS) [67], το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο (PP και PE) [68].

Στην δεύτερη περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, η μέθοδος έχει αναφερθεί πως μπορεί να οδηγήσει τόσο σε εμφωλιασμένα όσο και σε αποφολιωμένα θερμοσκληρυνόμενα νανοσύνθετα [1, 25, 69]. Η δομή που θα επιτευχθεί εξαρτάται από μία πληθώρα παραγόντων, με βασικότερους την φύση της αργίλου, όπως είναι η αναμιξιμότητα με το μέσο σκλήρυνσης ή η καταλυτική επίδραση που ασκεί στην αντίδραση σκλήρυνσης, και τον σχετικό ρυθμό σκλήρυνσης του πολυμερούς εντός κι εκτός του ενδιάμεσου στρώματος [1, 27]. Πάντως, πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση νανοσυνθέτων θερμοσκληρυνόμενης μήτρας η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα πολύτιμη, καθώς τέτοιου τύπου νανοσύνθετα είναι αδύνατο να παραχθούν με τις άλλες διαθέσιμες τεχνικές.

Στην συνέχεια, θα γίνει εκτενής αναφορά στην περίπτωση της εφαρμογής του επί τόπου πολυμερισμού σε μήτρες πολυαμιδίων, καθώς αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής, με σκοπό να θεμελιωθεί η ανάγκη για την μελέτη που θα ακολουθήσει στο Πειραματικό Μέρος. Χάριν σύγκρισης, η συζήτηση θα διαχωριστεί με βάση το είδος του μονομερούς του πολυαμιδίου, δηλαδή αμινοξύ ή διαμίνη και διοξύ, λόγω της διαφοροποίησης της κυρίαρχης τάσης στην βιβλιογραφία.

4.6.4.2. Επί τόπου πολυμερισμός σε νανοσύνθετα πολυαμιδίων μονομερούς αμινοξέος

Η παρασκευή νανοσυνθέτων πολυαμιδικής βάσης με επί τόπου πολυμερισμό έχει μελετηθεί εκτενώς σε με πολυαμιδικές μήτρες όπου το μονομερές αποτελεί αμινοξύ ή κυκλική λακτάμη, όπως στην περίπτωση του PA 6. Η πρωτοπόρος μελέτη εμφανίστηκε από την ερευνητική ομάδα της Toyota, η οποία ανέφερε την ικανότητα της αργίλου που είχε υποστεί τροποποίηση με α,ω -αμινοξέα ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_3^+$, όπου $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 18$), να διογκωθεί από το μονομερές ϵ -καπρολακτάμη και στην συνέχεια να διεγείρει τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, προς σχηματισμό νανοσυνθέτων PA 6-αργίλου [15]. Παρατηρήθηκε αρχικά ότι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στα α,ω αμινοξέα επηρεάζει την συμπεριφορά διόγκωσης, με το βαθμό εμφωλιασμού της ϵ -καπρολακτάμης να αυξάνει με αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο αμινοξύ [70]. Επιπλέον, συγκρίνοντας διάφορους τύπους φυλλοπυριτικών, διαπιστώθηκε πως η υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων οδηγούσε σε αποτελεσματικότερη διασπορά των αργιλικών στρωμάτων. Στο Σχήμα 4.21 απεικονίζεται παραστατικά η διόγκωση αργίλου τροποποιημένης με α,ω -αμινοξύ, από την ϵ -καπρολακτάμη [70].



Σχήμα 4.21. Συμπεριφορά διόγκωσης αργίλου τροποποιημένης με ω-αμινοξύ από ε-καπρολακτάμη [70].

Σε μία βέλτιστη πορεία σύνθεσης, μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος με 1, 12-αμινολαυρικό οξύ (12-MMT) αναμίχθηκε αρχικά με την ε-καπρολακτάμη. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος στους 250–270 °C επί 48 h, προκειμένου να λάβει χώρα ο πολυμερισμός της ε-καπρολακτάμης, με την άργιλο που περιέχει 1, 12-αμινολαυρικό οξύ να δρα ως καταλύτης της σχάσης δακτυλίου. Διαπιστώθηκε μέσω μετρήσεων XRD και TEM πως, ανάλογα με την ποσότητα 12-MMT, ελήφθησαν αποφολιδωμένες δομές (για ποσοστό MMT < 15 % w/w) ή εμφωλιασμένες δομές (για ποσοστό μεταξύ 15 και 70 % w/w) [15].

Περαιτέρω δοκιμές έδειξαν πως ο επί τόπου πολυμερισμός της ε-καπρολακτάμης ήταν δυνατός ακόμα και χωρίς να προηγηθεί οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη. Πράγματι, το μονομερές μπόρεσε να διεισδύσει απευθείας στα ενδιάμεσα στρώματα του μοντμοριλλονίτη που περιείχε Na^+ (Na^+ -MMT), σε συνθήκες υδατικού περιβάλλοντος παρουσία υδροχλωρικού οξέος, όπως αποδείχθηκε από την αύξηση της απόστασης των αργλικών στρωμάτων από 10 Å (για τον Na^+ -MMT) σε 15.1 Å (μετά τον εμφωλιασμό της ε-καπρολακτάμης). Σε υψηλή θερμοκρασία (200 °C) και παρουσία περίσσειας ε-καπρολακτάμης, ο μοντμοριλλονίτης που είχε τροποποιηθεί κατά αυτόν τον τρόπο διογκώθηκε περαιτέρω, επιτρέποντας τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου στους 260 °C, όταν προστέθηκε ως διεγέρτης 6-αμινοκαπροϊκό οξύ. Το νανοσύνθετο που παρασκευάστηκε με αυτόν τον τρόπο δεν εμφάνισε καμία κορυφή περίθλασης στο XRD, ενώ και η παρατήρηση της δομής του με TEM επιβεβαίωσε την διασπορά των αργλικών στρωμάτων στην νανοκλίμακα [71]. Έκτοτε, η εφαρμογή του επί τόπου πολυμερισμού σε νανοσύνθετα PA 6 συστηματοποιήθηκε και ακολούθησαν πλείστες αναφορές [72–73].

Εκτός των νανοσυνθέτων PA 6, η τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και για την παρασκευή νανοσυνθέτων με βάση το PA 12. Συγκεκριμένα, οι Reichert et al. [74] χρησιμοποίησαν 1, 12-αμινολαυρικό οξύ (ALA) ταυτόχρονα ως μονομερές και ως τροποποιητή του φυλλοπυριτικού. Αρχικά, μελέτησαν με XRD την διόγκωση του φυλλοπυριτικού (εμπορικού προϊόντος με την ονομασία SOMASIF ME100) λόγω της προσθήκης του οξέος. Για τον σκοπό αυτό, αυξανόμενες ποσότητες ALA, διεσπαρμένες σε σταθερό όγκο HCl, προστέθηκαν σε διασπορά του φυλλοπυριτικού. Οι ερευνητές παρακολούθησαν και κατέγραψαν την διόγκωση συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος και παρατήρησαν δύο διακριτές περιοχές: (α) σε χαμηλή συγκέντρωση ALA, τα ανόργανα κατιόντα του φυλλοπυριτικού ανταλλάσσονται από το πρωτονιωμένο ALA, καταλήγοντας σε ενδιάμεση απόσταση 17 Å, (β) όταν η συγκέντρωση του ALA υπερβεί την ποσότητα του HCl, εκτός της κατιονικής εναλλαγής, λαμβάνει χώρα και περαιτέρω διάχυσή του στα ενδιάμεσα στρώματα, αυξάνοντας το πάχος τους στα 20 Å. Σημειώνεται πως η διόγκωση βρέθηκε πως είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης του φυλλοπυριτικού και του τύπου του οξέος που χρησιμοποιείται για την πρωτονίωση του ALA (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Μετά την ολοκλήρωση της διόγκωσης, ακολούθησε πολυμερισμός του ALA σε υψηλή θερμοκρασία (280 °C) και υπό υψηλή πίεση (έως 20 bar). Η διάρκεια του πολυμερισμού ήταν 9.5 h, ενώ χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τύποι διογκωμένου φυλλοπυριτικού. Τα νανοσύνθετα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με XRD, TEM, φασματομετρία φθορισμού με σκέδαση ακτίνων-X (energy dispersive X-ray, EDX) και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy, AFM). Όλες οι τεχνικές επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό μικτών εμφωλιασμένων-αποφολιωμένων δομών [74].

Η ίδια φιλοσοφία εφαρμόστηκε και στην περίπτωση των Zhang et al. [75], οι οποίοι παρασκεύασαν νανοσύνθετο βάσεως PA 11, χρησιμοποιώντας το μονομερές 1, 11-αμινοενδεκανοϊκό οξύ ταυτόχρονα και ως τροποποιητή της αργίλου. Η διαδικασία της οργανικής τροποποίησης ακολούθησε τα τυπικά βήματα, κατά τα οποία η άργιλος που περιείχε κατιόντα Na⁺ διασπάθηκε σε απιονισμένο νερό εν θερμώ, ενώ ακολούθησε η προσθήκη του αμινοξέος ταυτόχρονα με συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ. Το μίγμα θερμάνθηκε για 12 ώρες ώστε να διασφαλισθεί η πλήρης ιοντανταλλαγή, η οποία ταυτοποιήθηκε με XRD που υπέδειξε την διάνοιξη του ενδιάμεσου στρώματος από τα 13.9 Å στα 15.3 Å. Την διόγκωση του φυλλοπυριτικού από το αμινοξύ ακολούθησε πολυμερισμός μάζας σε θερμοκρασία 230–260 °C για 4 h, με στόχο την παρασκευή του νανοσυνθέτου. Η μελέτη της δομής του νανοσυνθέτου πραγματοποιήθηκε μέσω XRD και TEM. Όταν η

συγκέντρωση της αργίλου ήταν χαμηλότερη από 4 % w/w παρατηρήθηκαν αποφολιδωμένες δομές, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υπήρξε εμφωλιασμός της αργίλου από το PA 11 [75].

Συνοψίζοντας, το κύριο χαρακτηριστικό της εφαρμογής του επί τόπου πολυμερισμού για την παραγωγή νανοσυνθέτων πολυαμιδικής μήτρας όπου το μονομερές αποτελεί αμινοξύ ή λακτάμη, είναι η απρόσκοπτη διασπορά της αργίλου, με δομές που κυμαίνονται από αποφολιδωμένες σε εμφωλιασμένες. Καθοριστικό ρόλο έχει βρεθεί να διαδραματίζει η συγκέντρωση της αργίλου, ενώ σημαντική είναι και η επίδραση της οργανικής τροποποίησής της, με βέλτιστο σενάριο αυτό της χρήσης α,ω-αμινοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, όπως το 1, 12-αμινολαυρικό οξύ.

4.6.4.3. Επί τόπου πολυμερισμός σε νανοσύνθετα πολυαμιδίων μονομερούς διαμίνης και διοξέος

Παρά την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού σε πολυαμίδια μονομερούς διοξέος ή λακτάμης, όπως εκτενώς συζητήθηκε ανωτέρω, εντούτοις η βιβλιογραφία σχετικά με την εφαρμογή της μεθόδου σε πολυαμίδια μονομερούς διαμίνης και διοξέος είναι χαρακτηριστικά πτωχή. Επιπλέον, η επίτευξη πλήρως αποφολιδωμένων νανοσυνθέτων φαίνεται ότι εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η φύση της πολυαμιδικής μήτρας, ο τύπος της αργίλου και της οργανικής τροποποίησης, και οι συνθήκες του πολυμερισμού [1, 52, 63].

Η χαρακτηριστικότερη μελέτη προήλθε από τους Goettler et al. με την μορφή διπλώματος ευρεσιτεχνίας [63], κεντρικός άξονας της οποίας ήταν η παραγωγή νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-αργίλων με επί τόπου πολυμερισμό, αποσκοπώντας στην αξιοποίηση της εν δυνάμει βελτιωμένης διασποράς που ενέχει η μέθοδος, προς παραγωγή PA 6.6 με αναβαθμισμένες ιδιότητες. Η τεχνική που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την εφαρμογή της συμβατικής τεχνικής πολυμερισμού για την παραγωγή PA 6.6, αρχικά με πολυμερισμό υδατικού διαλύματος του άλατος της διαμίνης και του διοξέος και εν συνεχεία με πολυμερισμό τήγματος, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 2.1. Η οργανικά τροποποιημένη άργιλος εισαγόταν στην διεργασία είτε εξαρχής, είτε σε κάποιο μεταγενέστερο στάδιο του πολυμερισμού.

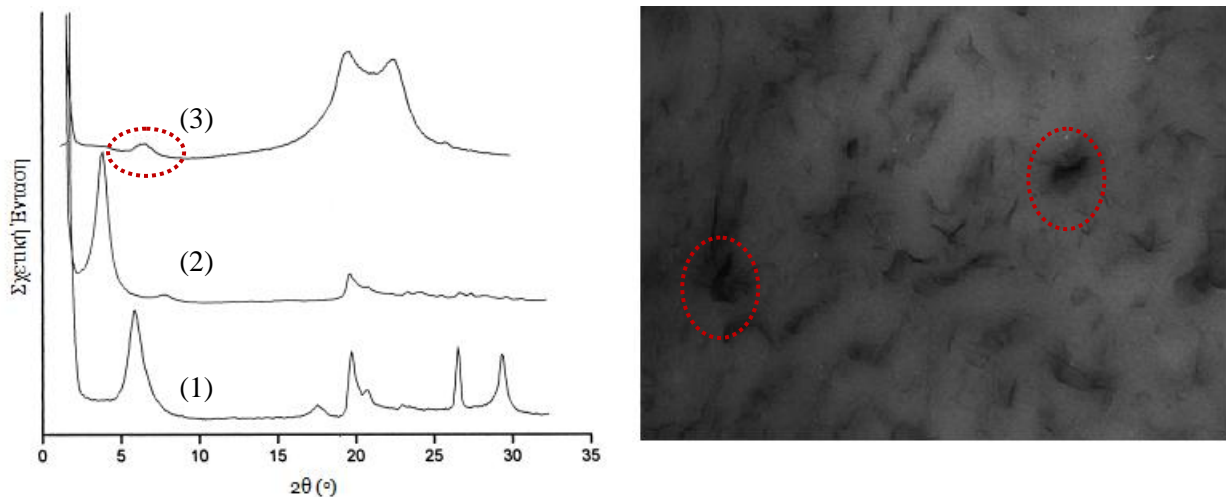
Ωστόσο, η ερευνητική ομάδα διατύπωσε την αδυναμία της αποφολίδωσης της αργίλου σε πολλές από τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν

συσσωματώματα αργίλου στην πολυμερική μήτρα, τα οποία συσχετίστηκαν με την ιοντική φύση του πολυαμιδικού άλατος, την παρουσία του υδατικού διαλύματος κατά τον πολυμερισμό, ή, όπως γενικότερα αναφέρθηκε, την αλληλεπίδραση της οργανικά τροποποιημένης αργίλου με το εν γένει ιοντικό περιβάλλον. Ως εκ τούτου, για την επίτευξη αποφολιδωμένης δομής νανοσυνθέτου βάσης PA 6.6 προτάθηκε η εισαγωγή της αργίλου στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας, δηλαδή του πολυμερισμού τήγματος, όταν θα είχαν ήδη δημιουργηθεί ολιγομερή, για την αποφυγή της έκθεσής της στις ιοντικές συνθήκες του πολυμερισμού διαλύματος του πολυαμιδικού άλατος. Επίσης, σε μία βέλτιστη περίπτωση προτάθηκε η ελαχιστοποίηση του ποσοστού της μήτρας PA 6.6 στο τελικό νανοσύνθετο, με την παρασκευή συμπολυμερούς PA 6/6.6 97.5/2.5% w/w, που περιέχει άργιλο τροποποιημένη με 1, 12 αμινολαυρικό οξύ, προσομοιάζοντας ουσιαστικά την επιτυχημένη συνταγή της ερευνητικής ομάδας της Toyota [15].

Σε μία διαφορετική προσέγγιση, οι Song et al. [52] μελέτησαν την επίδραση του τύπου της αργίλου και της οργανικής τροποποίησής της στην δομή νανοσυνθέτου PA 6.6, εφαρμόζοντας πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών (Ενότητα 2.3). Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν άργιλοι χαμηλής και υψηλής ικανότητας ιοντανταλλαγής (CEC), οι οποίες τροποποιήθηκαν με κατιόντα 1, 6-αμινοκαπροϊκού οξέος και δεκαεξι-τριμεθυλο-αμμωνίου. Παρατηρήθηκε μέσω XRD TEM ότι στην περίπτωση του δεκαεξι-τριμεθυλο-αμμωνίου δεν επιτεύχθηκε πλήρης διασπορά της αργίλου, με ένα μέρος της να εμφανίζεται συσσωματωμένο σε χαμηλότερες τιμές του ενδιάμεσου στρώματος μετά τον πολυμερισμό. Η συσσωμάτωση αποδόθηκε σε αποικοδόμηση του επιφανειοδραστικού της αργίλου κατά τον πολυμερισμό, που οδήγησε σε μη αναστρέψιμη μείωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε 1, 6-αμινοκαπροϊκό οξύ ως τροποποιητής, σε συνδυασμό με την άργιλο χαμηλής ικανότητας ιοντανταλλαγής, ελήφθησαν πλήρως αποφολιδωμένες δομές νανοσυνθέτου. Η θετική επίδραση της χαμηλότερης τιμής CEC αποδόθηκε στην περιορισμένη χωρική παρεμπόδιση των κατιόντων του αμινοξέος στην είσοδο των μονομερούς στο ενδιάμεσο στρώμα.

Τέλος, οι Wu et al. [64] ανέφεραν την δημιουργία αποφολιδωμένου νανοσυνθέτου PA 10.12 με άργιλο, μέσω εφαρμογής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών του άλατος του πολυαμιδίου. Συγκεκριμένα, αρχικά ενσωμάτωσαν την οργανικά τροποποιημένη άργιλο κατά την καταβύθιση του άλατος, με διασπορά της στο διάλυμα απόλυτης αιθανόλης της δεκαμεθυλενοδιαμίνης και ταυτόχρονη εφαρμογή υπερήχων, ακολουθούμενη από την προσθήκη του αιθανολικού διαλύματος του δωδεκανοδιϊκού οξέος. Εν συνεχεία, το προϊόν

συγκαταβύθισης άλατος PA 10.12 και αργίλου υπεβλήθη σε πολυμερισμό, και το προκύπτον νανοςύνθετο χαρακτηρίστηκε μέσω XRD και TEM. Η δομή που επιτεύχθηκε χαρακτηρίστηκε ως αποφολιωμένη, ενδεικνυόμενη από την απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής της αργίλου στο φάσμα XRD, αλλά και από τα ομοιογενώς διεσπαρμένα στρώματα της αργίλου στην πολυμερική μήτρα που κατέδειξαν οι μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 4.22). Ωστόσο, αν και στην σχετική μελέτη δεν αναφέρθηκε, θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει πως στο φάσμα XRD του νανοσυνθέτου εμπεριέχεται μία κορυφή που αντιστοιχεί σε μικρότερο ύψος ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου μετά τον πολυμερισμό, που θα μπορούσε να υποδεικνύει κάποιο ποσοστό συσσωμάτωσης, γεγονός που υποστηρίζεται και από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 4.22).



Σχήμα 4.22. Χαρακτηρισμός δομής νανοσυνθέτου PA 10.12-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό (α) φάσμα XRD: (1) άργιλος που περιέχει Na⁺, (2) οργανικά τροποποιημένη άργιλος και (3) νανοςύνθετο (β) μικροφωτογραφία TEM νανοσυνθέτου [64].

Συνοψίζοντας, η επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την εφαρμογή του επί τόπου πολυμερισμού για την παραγωγή νανοσυνθέτων πολυαμιδίων από μονομερές διαμίνη και διοξύ υποδηλώνει μία δυσχέρεια της διασποράς της αργίλου στις εν λόγω μήτρες, οι οποία πηγάζει είτε από τις ιοντικές συνθήκες της διεργασίας διαλύματος-τήγματος [63], είτε από την εγγενώς ιοντική φύση του πολυαμιδικού άλατος που αποτελεί το μονομερές στις εξεταζόμενες περιπτώσεις [63], είτε από τον τύπο της αργίλου και της οργανικής τροποποίησής της [52]. Σε κάθε περίπτωση, το βιβλιογραφικό κενό σχετικά με την δυνατότητα για εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου σε μία τόσο σημαντική εμπορικά πολυαμιδική μήτρα όπως είναι το PA 6.6, θεμελιώνει την κινητήριο δύναμη για την μελέτη που θα παρουσιαστεί στο Πειραματικό Μέρος, και συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 6.

4.7. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**, Progr. Polym. Sci. 2008, 33, 1119.
- [2] D. R. Paul, L. M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer 2008, 49, 3187.
- [3] E.P. Giannelis, **Polymer layered silicate nanocomposites**, Adv. Mater. 1996, 8(1), 29.
- [4] M. Alexandre, P. Dubois, **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**, Mater. Sci. Eng. 2000, 28, 1.
- [5] **Νανοεπιστήμες και νανοτεχνολογίες: ένα σχέδιο δράσης για την ευρώπη**, Επιτροπή των ευρωπαϊκών κοινοτήτων, 2005–2009, Δεύτερη Έκθεση Εφαρμογής 2007–2009, Βρυξέλλες, 29.10.2009.
- [6] Π. Ταραντίλη, **Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία πολυμερών II»**, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008, 41–54.
- [7] C. A. Bower, **Studies on the form and availability of organic soil phosphorous**, Iowa Agricultural Experiment Station Research Bulletin 1949, 362, 39.
- [8] US 2531396, (1950), National Lead Co, invs.: L. W. Carter, J. G. Hendricks, D. S. Bolley.
- [9] US 2951087, (1960), National Lead Co, invs.: E. A. Hauser, R. C. Kollman.
- [10] I. A. Uskov, **Filled polymers. III. Polymerization of methyl methacrylate during dispersion of sodium bentonite**, Vysokomolekulyarnye Soedineniya 1960, 2, 926.
- [11] D. J. Greenland, **Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite**, J. Colloid Sci. 1963, 18, 647.
- [12] US 3084117, (1963), Union Oil Co, invs.: P. G. Nahin, P. S. Backlund.
- [13] K. Tanihara, M. Nakagawa, **Flocculation treatment of waste waters containing montmorillonite IV: Interlamellar complex formation between various ion forms of montmorillonite and poly(ethylene oxide) or polyacrylamide**, Nippon Kagaku Kaishi 1975, 5, 782.
- [14] Japanese Kokai Patent Application 109998, (1976), Unichika K.K., Japan, invs.: S. Fujiwara, T. Sakamoto.
- [15] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, **Synthesis of nylon 6-clay hybrid**, J. Mater. Res. 1993, 8, 1179.

- [16] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigatio, **Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid**, J. Appl. Polym. Sci 1995, 55, 119.
- [17] A. Okada, A. Usuki, **The chemistry of polymer-clay hybrids**, Mater. Sci. Eng.: C 1995, 3, 109.
- [18] US 4739007, (1987), Toyota Motor Co., invs.: A. Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauchi, O. Kamigatio.
- [19] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, **Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates**, Chem. Mater. 1993, 5, 1694.
- [20] V. Mehrotra, E. P. Giannelis, **Conducting molecular multilayers: intercalation of conjugated polymers in layered media**, Materials Research Society Symposium Proceedings 1990, 171, 39.
- [21] <http://www.bccresearch.com/report/NAN021C.html>
- [22] http://www.strategyr.com/Nanocomposites_Market_Report.as
- [23] G. Giordano, H. Inman, **Thinking small pays big**, Plastics Engineering, Society of Plastics Engineering, January 2010, 6.
- [24] <http://www.ptonline.com/articles/200110fa3.html>
- [25] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, **Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure**, Polymer 2001, 42, 1303.
- [26] H. Fischer, **Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications**, Mater. Sci. Eng. C 2003, 23, 763.
- [27] I.-J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.-C. Kim, T. P. Russell, J. Wang, **On exfoliation of montmorillonite in epoxy**, Polymer 2001, 42, 5947.
- [28] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, **Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties**, Chem. Mater. 2001, 13, 3516.
- [29] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview**, Appl. Clay Sci. 1999, 15, 11.
- [30] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, **General approach to nanocomposites preparation**, Chem. Mater. 2000, 12, 1260.
- [31] S. S. Ray, M. Bousmina, **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world**, Prog. Mater. Sci. 2005, 50, 962.

- [32] S.-H. Wu, F.-Y. Wang, C.-C. M. Ma, W.-C. Chang, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan, W.-J. Chen, **Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide 6 and polyamide 6/clay nanocomposites**, Mater. Lett. 2001, 49, 327.
- [33] G. Beyer, **Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers**, Plastics Additives & Compounding 2002, 4(10), 22.
- [34] R. Krishnamoorti, E. P. Giannelis, **Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites**, Macromolecules 1997, 30, 4097.
- [35] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, **Nanocomposite fire retardants – a review**, Fire Mater. 2000, 24, 45.
- [36] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, **Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment**, Macromolecules 1997, 30, 8000.
- [37] A. B. Morgan, J. W. Gilman, **Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study**, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 87, 1329.
- [38] X. Liu, Q. Wu, **Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation**, Macromol. Mater. Eng. 2002, 287, 180.
- [39] F. Chavarria, D. R. Paul, **Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66**, Polymer 2004, 45, 8501.
- [40] B. Han, G. Ji, S. Wu, J. Shen, **Preparation and characterization of nylon/66 montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites**, Eur. Polym. J. 2003, 39, 1641.
- [41] P. Gyoo, S. Venkataramani, S. Kim, **Morphology, thermal and mechanical properties of polyamide 66/clay nanocomposites with epoxy-modified organoclay**, J. Appl. Polym. Sci. 2006, 101, 1711.
- [42] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul, **Nylon 6 nanocomposites :the effect of matrix molecular weight**, Polymer 2001, 42, 9929.
- [43] J. W. Cho, D. R. Paul, **Nylon 6 nanocomposites by melt compounding**, Polymer 2001, 42, 1083.
- [44] J. Tung, R. Gupta, G. Simon, G. Edward, S. Bhattacharya, **Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites**, Polymer 2005, 46, 10405.
- [45] N. Hatzigrigoriou, C. D. Papaspyrides, **Nanotechnology on plastic food contact materials**, J. Appl. Polym. Sci., υποβληθείσα.

- [46] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, **Nanocomposite fire retardants – a review**, Fire Mater. 2000, 24, 45.
- [47] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**, Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 902.
- [48] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Polyamide 6 filled with melamine cyanurate and layered silicates: Evaluation of flame retardancy and physical properties**, Macromol. Mater. Eng. 2008, 293(9), 740.
- [49] B. N. Jang, C. A. Wilkie, **The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites**, Polymer 2005, 46, 3264.
- [50] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. R. Paul, **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**, Polymer 2003, 44, 7545.
- [51] Π. Κοίλιαρης, **Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης**, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2009, 73–76, 81–95.
- [52] L. Song, Y. Hu, Q. He, F. You, **Study of nylon 66-clay nanocomposites via condensation polymerization**, Colloid Polym. Sci. 2008, 286, 721.
- [53] X. Yang, Q. Li, Z. Chen, H. Han, H. Jing, **Mechanical properties and flame retardancy research of montmorillonite intercalate polyamide 66 composites**, J. Compos. Mater. 2009, 43, 2785.
- [54] X. Kang, S. He, C. Zhu, L. Wangm, L. Lu, J. Guo, **Studies on crystallization behaviours and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposite**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95, 756.
- [55] J. G. Doh, I. Cho, **Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid**, Polym. Bull. 1998, 41, 511.
- [56] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, **Polymer layered silicate nanocomposites**, Macromol. Mater. Eng. 2000, 279, 1.
- [57] T. D. Fornes, D. R. Paul, **Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6**, Macromolecules 2004, 37, 7698.
- [58] R. D. Davis, J. W. Gilman, D. L. VanderHart, **Processing degradation of polyamide 6/ montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier**, Polym. Degrad. Stabil. 2003, 79, 111.
- [59] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, **Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite**, Chem. Mater. 2001, 13(9), 2979.

- [60] F. A. Carey, **Organic chemistry**, McGraw-Hill Inc., New York 1992.
- [61] A. K. Dhibar, S. Mallick, T. Rath, B. B. Khatua, **Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay nanocomposites**, J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113(5), 3012.
- [62] C.-M. Kim, D.-H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, **Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites**, Polymer 2001, 42, 1095.
- [63] WO 0,009,571, (2002), Solutia Inc., invs: L. Goettler, S. Joardar.
- [64] Z. Wu, C. Zhou, R. Qi, H. Zhang, **Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite**, J. Appl. Polym. Sci. 2002, 83, 2403.
- [65] Y. C. Ke, C. F. Long, Z. N. Qi, **Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites**, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 71, 1139.
- [66] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, **Polymer-layered silicate nanocomposites: in-situ intercalative polymerization of ϵ -caprolactone in layered silicates**, Chem. Mater. 1993, 5, 1064.
- [67] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, **Synthesis and structure of smectic clay/ poly(methyl methacrylate) and clay polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization**, Polymer 2000, 41, 3887.
- [68] Y.-H. Jin, H.-J. Park, S.-S. Im, S.-Y. Kwak, S. Kwak, **Polyethylene/clay nanocomposite by in situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler–Natta polymerization of ethylene**, Macromol. Rapid Comm. 2002, 23, 135.
- [69] T. Lan, T. J. Pinnavaia, **Clay-reinforced epoxy nanocomposites**, Chem. Mater. 1994, 6, 2216.
- [70] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, **Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ν -amine acid by ϵ -caprolactam**, J. Mater. Res. 1993, 8, 1174.
- [71] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, **Synthesis of nylon-6 hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam**, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1993, 31, 983.
- [72] T. Wu, A. Liu, T. Xie, G. Yang, **Evaluation of ammonium terminated PMMA as compatibilizers for monomer casting polyamide 6/clay nanocomposites**, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2008, 46(17), 1802.

- [73] C. P. McAdam, N. E. Hudson, J. J. Liggat, R. A. Pethrick, **Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposite prepared by ultrasonication and in situ polymerization**, J. Appl. Polym. Sci. 2008, 108(4), 2242.
- [74] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mulhaupt, G. Stoppelmann, **Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12**, Acta Polym. 1998, 49, 116.
- [75] X. Zhang, G. Yang, J. Lin, **Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite**, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 2161.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ

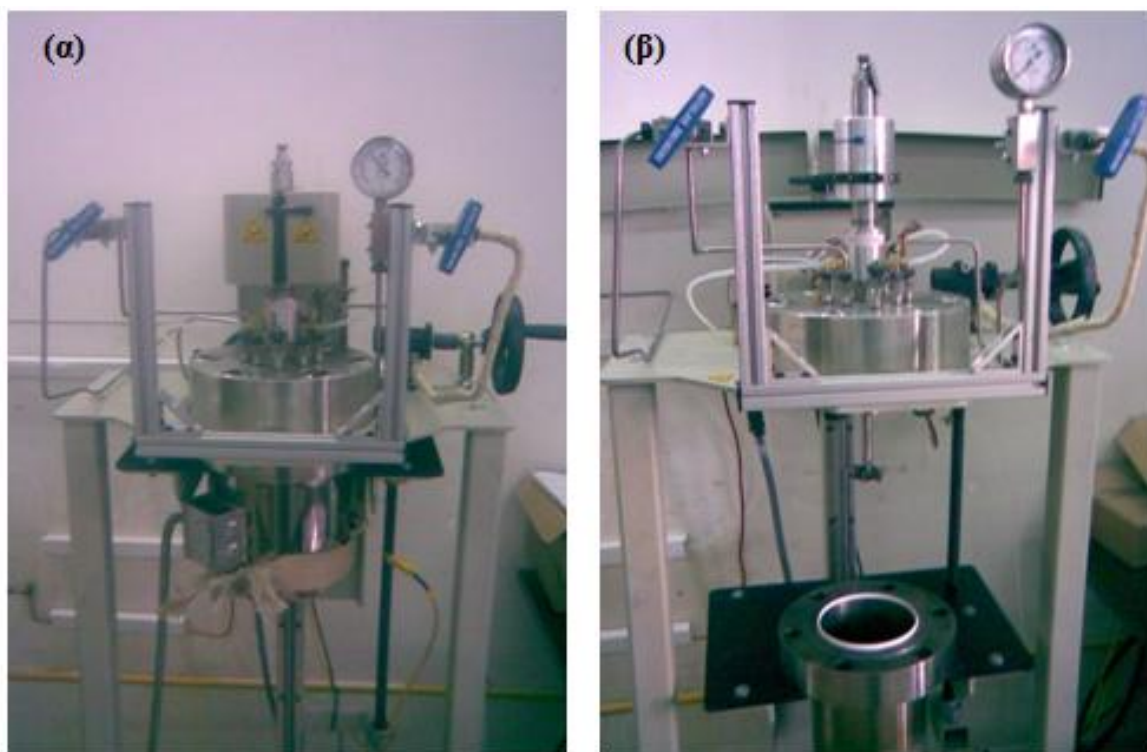
Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται αναλυτικά οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και μορφοποίηση των μελετούμενων πολυαμιδικών δομών. Συγκεκριμένα, η παρασκευή ναοσυνθέτων πολυαμιδικής μήτρας-ορυκτής αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό έλαβε χώρα σε αντιδραστήρες τύπου αυτόκλειστου με ή/και χωρίς δυνατότητα ανάδευσης. Για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης ναοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας στερεάς κλίνης, ενώ τα εν λόγω ναοσύνθετα προετοιμάστηκαν με εμφωλιασμό τήγματος σε δικόχλιο εκβολέα. Τέλος, η παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα τύπου αυτόκλειστου χωρίς δυνατότητα ανάδευσης.

5.1. Διατάξεις πολυμερισμού πολυαμιδικών δομών

5.1.1. Περιγραφή πειραματικών διατάξεων

Ο αυτόκλειστος αντιδραστήρας τύπου EZE-Seal[®] (Σχήμα 5.1) (Autoclave Engineers, Snapt-tite Inc., ΗΠΑ) είναι εργαστηριακός αντιδραστήρας γενικής χρήσης, διαλείποντος έργου, υψηλών προδιαγραφών θερμοκρασίας και πίεσης [1]. Έχει εύρος παραμέτρων λειτουργίας 1–200 bar πίεση και έως 1000 °C θερμοκρασία, ενώ σε συνδυασμό των δύο παραμέτρων το μέγιστο ζεύγος διαμορφώνεται στα 227 bar πίεση σε 454°C θερμοκρασία. Αποτελείται από ανοξείδωτο ατσάλινο (S.S. 316) σκεύος όγκου 2 Lt, θερμαντικό μανδύα για την ομοιόμορφη μεταφορά της θερμότητας προς το εσωτερικό του αντιδραστήρα και ρυθμιστή PID (proportional–integral–derivative) για τον καθορισμό και έλεγχο της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Οι ενδείξεις θερμοκρασίας που τροφοδοτούν τον ρυθμιστή προέρχονται από δύο θερμοστοιχεία τύπου J [2], που βρίσκονται στο εσωτερικό του δοχείου και στον μανδύα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία ελέγχου είναι η εσωτερική.

Το αυτόκλειστο διαθέτει μαγνητικό ανοξειδωτο ασάλινο αναδευτήρα μέγιστης περιστροφικής ταχύτητας 3300 rpm για την εξασφάλιση της ομοιογένειας του αντιδρώντος συστήματος. Η δυνατότητα ψύξης στο εσωτερικό του σκεύους μέσω ειδικού σπειρώματος κυκλοφορίας νερού δεν κρίθηκε αποτελεσματική στις περιπτώσεις υψηλού ιξώδους τήγματος που εξετάστηκαν, καθώς ανταποκρίνεται στον περιορισμό εξώθερμων φαινομένων σε αντιδράσεις υγρής κατάστασης· ως εκ τούτου, δεν χρησιμοποιήθηκε. Μέσω των βαλβίδων εισόδου και εξόδου αερίου διοχετεύεται φέρον αδρανές αέριο (N_2 , 99.999 %), ώστε να αποφευχθεί οξείδωση του πολυμερούς στις υψηλές θερμοκρασίες του πολυμερισμού από την παρουσία οξυγόνου, ενώ η εποπτεία της πίεσης στο εσωτερικό του σκεύους επιτυγχάνεται μέσω μανομέτρου στην βαλβίδα εξόδου. Στο Σχήμα 5.1 διακρίνονται επίσης οι εξωτερικές μονώσεις, τόσο της ακάλυπτης από θερμαντικό μανδύα κάτω επιφάνειας του σκεύους, όσο και της χάλκινης σωλήνας εξόδου, προς αποφυγή απωλειών θερμότητας και αποθέσεων ολιγομερών, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1. Αυτόκλειστος αντιδραστήρας με δυνατότητα ανάδευσης Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π (α) εν λειτουργία και (β) εκτός λειτουργίας.

Ο εν λόγω αντιδραστήρας διαθέτει επίσης δυνατότητα εισαγωγής στερεών ή υγρών προσθέτων ή καταλυτών κατά την διάρκεια της αντίδρασης, μέσω σωληνοειδούς

εξαρτήματος τοποθετημένου στην κεφαλή, που όμως δεν χρησιμοποιήθηκε στους πολυμερισμούς, αφενός λόγω της υπερπίεσης που επικρατούσε και αφετέρου λόγω της ανάγκης επικράτησης αδρανών συνθηκών. Για τον ίδιο λόγο δεν αξιοποιήθηκε η δυνατότητα δειγματοληψίας μέσω ειδικού σωληνοειδούς εξαρτήματος (dip tube) στην κεφαλή του αντιδραστήρα.

Για τις διεργασίες πολυμερισμού προς παρασκευή πολυαμιδικών δομών και νανοσυνθέτων βάσει αυτών, χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας μικρότερης χωρητικότητας αντιδραστήρας. Πρόκειται για έναν γενικής χρήσης, διαλείποντος έργου, χωρίς δυνατότητα ανάδευσης αντιδραστήρα, τύπου αυτόκλειστου [1]. Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελείται από τρία βασικά μέρη. Ένα δοχείο υψηλής πίεσης (high pressure vessel), ένα θερμαντικό μανδύα και τέλος ένα μονάδα ρύθμισης της θερμοκρασίας (Parr Instrument Co, USA) [1–2] (Σχήμα 5.2). Το δοχείο είναι ένα σκεύος γενικής χρήσης από ανοξείδωτο ατσάλι (S.S. 316, σειρά 4792), διαστάσεων 3.3 x 5.8 x 17.5 cm και μέγιστης χωρητικότητας 50 mL. Έχει εύρος παραμέτρων λειτουργίας 1–350 bar πίεσης και έως 500 °C θερμοκρασίας, ενώ σε συνδυασμό των δύο παραμέτρων το μέγιστο ζεύγος διαμορφώνεται στα 200 bar πίεση σε 350 °C θερμοκρασία.

Στο δοχείο υπάρχουν βαλβίδες εισόδου και εξόδου αερίου, από όπου διοχετεύεται φέρον αδρανές αέριο, ώστε να αποφευχθεί η οξειδωση του πολυμερούς στις υψηλές θερμοκρασίες του πολυμερισμού από την παρουσία οξειδωτικής ατμόσφαιρας, ενώ η εποπτεία της πίεσης στο εσωτερικό του σκεύους επιτυγχάνεται μέσω μανομέτρου στην βαλβίδα εξόδου. Παρέχει επίσης την δυνατότητα δειγματοληψίας μέσω ειδικού σωληνοειδούς εξαρτήματος στην κεφαλή του αντιδραστήρα (dip tube), που όμως δεν αξιοποιήθηκε στους πολυμερισμούς αφενός λόγω της υπερπίεσης που επικρατούσε και αφετέρου λόγω της ανάγκης επικράτησης αδρανών συνθηκών. Τέλος, το δοχείο δεν διαθέτει δυνατότητα ανάδευσης λόγω του μικρού του όγκου, καθώς η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και μάζας ελαχιστοποιείται.

Η ομοιόμορφη θέρμανση του σκεύους επιτυγχάνεται με θερμαντικό μανδύα τύπου A2236H (Parr Instrument Co, USA), ο οποίος είναι θερμικά μονωμένος στα τοιχώματά του. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται μέσω θερμοστοιχείων τύπου J στο σκεύος και στο μανδύα [2], ενώ η ρύθμιση από τον ρυθμιστή PID (σειρά 4836) μπορεί να γίνεται είτε με βάση την θερμοκρασία της αντίδρασης είτε του μανδύα, ωστόσο ευχερέστερη κρίθηκε η τελευταία.



Σχήμα 5.2. Αυτόκλειστος αντιδραστήρας χωρίς δυνατότητα ανάδευσης Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.

5.1.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Ο αντιδραστήρας χωρητικότητας 2 L της εταιρείας Autoclave Engineers (Σχήμα 5.1) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή PA 6.6 και νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτών αργίλων. Ως εκ τούτου, η πρώτη ύλη προς πολυμερισμό ήταν το άλας του PA 6.6. Η τεχνική που υιοθετήθηκε ήταν η μέθοδος του πολυμερισμού διαλύματος – τήγματος (Ενότητα 2.1), δηλαδή η συμβατική τεχνική που ακολουθείται για την βιομηχανική παραγωγή των πολυαμιδίων [3–9]. Αρχικά σχηματίζεται υδατικό διάλυμα του πολυαμιδικού άλατος συγκέντρωσης 50% w/v, διαλύοντας 150 gr άλατος σε 300 mL νερού, και κατόπιν τοποθετείται στο σκεύος όπου γίνεται ο πολυμερισμός. Στην περίπτωση της παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου, στο παρασκευασθέν διάλυμα του άλατος προστίθεται η ορυκτή άργιλος στην απαραίτητη κάθε φορά ποσότητα, σχηματίζοντας έτσι διασπορά, η οποία αναδεύεται για μικρό χρονικό διάστημα (5 min) και κατόπιν τοποθετείται στο αυτόκλειστο για την έναρξη του πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα εντός ειδικά κατασκευασμένου γυάλινου ποτηρίου ζέσεως μέσα στο αυτόκλειστο, το οποίο καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας του δοχείου του αντιδραστήρα, ενώ τα κενά που δημιουργούνται μεταξύ των δύο υλικών πληρώνονται με άμμο, η οποία λειτουργεί ως μέσο ομοιόμορφης μετάδοσης της θερμότητας από τα τοιχώματα του σκεύους του αυτόκλειστου προς το υδατικό διάλυμα.

Αφού το υλικό τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα, αυτός σφραγίζεται αεροστεγώς και πραγματοποιούνται 3 δοκιμές διαρροών (purge) με άζωτο υψηλής καθαρότητας (99.999 %).

Στην συνέχεια, ξεκινά η θέρμανση έως την ζητούμενη θερμοκρασία του 1^{ου} σταδίου (T_{R1}), όπου και παραμένει έως ότου ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός διαλύματος (t_{R1}) με παράλληλη αύξηση της πίεσης. Κατόπιν γίνονται πολλαπλές εκτονώσεις με ταυτόχρονη ροή αζώτου ώστε να εκδιωχθεί το νερό, αλλά και να αποφευχθεί η εισροή οξυγόνου όταν εκμηδενιστεί η διαφορά πίεσης μεταξύ του αυτόκλειστου και του περιβάλλοντος χώρου. Στην συνέχεια, το υλικό θερμαίνεται και πάλι έως την ζητούμενη θερμοκρασία του 2^{ου} σταδίου (τήγματος) (T_{R2}), όπου παραμένει έως ότου ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός τήγματος (t_{R2}). Αφού ολοκληρωθεί και το δεύτερο στάδιο, ο θερμαντικός μανδύας λύνεται και αντικαθίσταται από διάταξη ψύξης με κυκλοφορία νερού βρύσης ώστε να επιτευχθεί ταχεία ψύξη του υλικού. Η ψύξη πραγματοποιείται σε στατική ατμόσφαιρα αζώτου. Όταν η θερμοκρασία εντός του σκεύους πολυμερισμού είναι χαμηλότερη από 40 °C, ο αντιδραστήρας ανοίγεται και το πολυαμίδιο αφαιρείται μηχανικά από το ποτήρι ζέσεως, το οποίο σε πολλές περιπτώσεις καταστρέφεται. Στην συνέχεια, θραύεται και τροφοδοτεί εργαστηριακό σπαστήρα της εταιρείας Dynisco Kayeness Co (Heilbronn, Germany) (Σχήμα 5.3), από όπου συλλέγεται με την μορφή κόκκων. Τέλος, με στόχο να αυξηθεί η ομοιογένεια στην μάζα του πολυμερούς, σε πολλές περιπτώσεις ακολουθεί ένα στάδιο εκβολής (Ενότητα 5.3).



Σχήμα 5.3. Εργαστηριακός σπαστήρας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.

Ένα θέμα που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, είναι πιθανά προβλήματα ανομοιογένειας του πολυμερούς, σε περίπτωση που η ανάδευση κατά την διάρκεια του πολυμερισμού είναι ανεπαρκής ή ασυνεχής, λόγω της ανομοιόμορφης μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην μάζα του πολυμερούς [10]. Ωστόσο, πρακτικής φύσης εμπόδια οδήγησαν στην κατάργηση

της ανάδευσης στο δεύτερο στάδιο του πολυμερισμού (τήγματος), εις βάρος ωστόσο της εξασφάλισης της απαιτούμενης ομοιογένειας του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε αδύνατο να αποκολληθεί το παραγόμενο πολυαμίδιο από την βυθισμένη προπέλα εντός της μάζας του, μετά την ψύξη. Ταυτόχρονα, αρκετές φορές παρατηρήθηκε προσκόλληση του πολυαμιδίου και του ποτηρίου ζέσεως στον πυθμένα του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να καθίσταται δυσχερές το άνοιγμα του αντιδραστήρα μετά το πέρας του πολυμερισμού. Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμο το δεύτερο στάδιο να πραγματοποιείται χωρίς ανάδευση, με απομάκρυνση της προπέλας από την μάζα του πολυμερούς. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη την διαρκή ανάγκη για αδρανή ατμόσφαιρα που απέκλειε την διακοπή της αντίδρασης για αφαίρεση της προπέλας, εφαρμόστηκε μία εναλλακτική λύση που δεν προϋπέθετε άνοιγμα του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του υδατικού διαλύματος άλατος 50 % w/v καθορίστηκε τόση ώστε να διαθέτει τον απαιτούμενο όγκο, με σκοπό να βυθίζεται επαρκώς η προπέλα εντός του κατά την διάρκεια του πολυμερισμού διαλύματος, αλλά όχι στο προκύπτον πολυμερές κατά την διάρκεια του πολυμερισμού τήγματος.

Για την παρασκευή των πολυαμιδίων ή των πολυαμιδικών νανοσυνθέτων μέσω της τεχνικής πολυμερισμού μάζας, και συγκεκριμένα μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών που περιγράφηκε στην Ενότητα 2.3 [10], χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας χωρητικότητας 50 mL της εταιρείας Parr Instrument Co. (Σχήμα 5.2). Ο πολυμερισμός των πολυαμιδικών αλάτων λαμβάνει χώρα εντός ειδικά κατασκευασμένου γυάλινου δοκιμαστικού σωλήνα μέσα στο αυτόκλειστο, ο οποίος εφαρμόζει στην εσωτερική επιφάνεια του δοχείου του αντιδραστήρα. Πριν από κάθε διεργασία πολυμερισμού των αλάτων προηγείται ξήρανσή τους στους 50 °C υπό κενό (400 mbar). Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων, ο δοκιμαστικός σωλήνας πληρώνεται με ξηρό μίγμα του πολυαμιδικού άλατος και της ορυκτής αργίλου στην επιθυμητή ποσότητα. Σε κάθε περίπτωση, αφού το υλικό τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα, αυτός σφραγίζεται αεροστεγώς και πραγματοποιούνται 3 δοκιμές διαρροών (purge) με άζωτο υψηλής καθαρότητας (99.999 %).

Στην συνέχεια ξεκινά η θέρμανση έως την ζητούμενη θερμοκρασία του 1^{ου} σταδίου (T_{R1}) όπου και παραμένει έως ότου ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός (t_{R1}) υπό αυτογενή πίεση. Κατόπιν γίνεται εκτόνωση του αντιδραστήρα με ταυτόχρονη ροή αζώτου ώστε να εξισορροπηθεί η εσωτερική πίεση με την ατμοσφαιρική, ενώ παράλληλα να αποφευχθεί η εισροή οξυγόνου. Ταυτόχρονα, η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω στην ζητούμενη θερμοκρασία του 2^{ου} σταδίου (T_{R2}), και παραμένει για επιθυμητό χρόνο (t_{R2}). Αφού

ολοκληρωθεί και το δεύτερο στάδιο, το δοχείο του αντιδραστήρα απομακρύνεται από τον θερμαντικό μανδύα και τοποθετείται σε συνεχώς ανανεούμενο παγόλουτρο, ώστε να επιτευχθεί ταχεία ψύξη του υλικού. Η ψύξη πραγματοποιείται σε στατική ατμόσφαιρα αζώτου. Όταν η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα είναι χαμηλότερη από 40 °C, ο αντιδραστήρας ανοίγεται και το πολυαμίδιο αφαιρείται μηχανικά από τον δοκιμαστικό σωλήνα, ο οποίος σε πολλές περιπτώσεις καταστρέφεται. Στην συνέχεια, θραύεται και οδηγείται στον εργαστηριακό σπαστήρα του Σχήματος 5.3, από όπου συλλέγεται με την μορφή κόκκων.

5.2. Διάταξη μεταπολυμερισμού πολυαμιδικών δομών

5.2.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Αν και σε βιομηχανική κλίμακα ο πολυμερισμός στερεάς φάσης πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής, για την εργαστηριακή μελέτη είναι προτιμότερη η χρήση ενός αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Ο στόχος είναι να διευκολυνθεί ο σχεδιασμός και η πραγματοποίηση των πειραμάτων και των συνοδευτικών αναλύσεων των αντιδρώντων και προϊόντων, καθώς και να περιοριστούν τα λειτουργικά έξοδα.

Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης ανήκει στην κατηγορία των αντιδραστήρων στερεάς κλίνης [11–12] και διαλείποντος έργου και χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα μεταπολυμερισμού, όπου δηλαδή η πρώτη ύλη ήταν προπολυμερή (πολυαμίδια χαμηλού μοριακού βάρους). Η διάταξη, που περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια, έχει συναρμολογηθεί από την εταιρεία INVISTA Co. Inc. (Πειραματικός Σταθμός, Wilmington, Delaware, USA) και βρίσκεται στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Σχήμα 5.4) του Ε.Μ.Π.

Μια λεπτομερής εικόνα του αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δίδεται στο Σχήμα 5.5. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό σωλήνα μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος σε κάθε άκρο του στεγανοποιείται με φλάντζα. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J [2] στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το ένα βρίσκεται κοντά στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει την θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά την

αντίδραση. Το δεύτερο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και υποδεικνύει την θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς κατά την διεργασία. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη ρυθμιστική συσκευή PID, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρών σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης με απόκλιση $\pm 1^\circ\text{C}$.

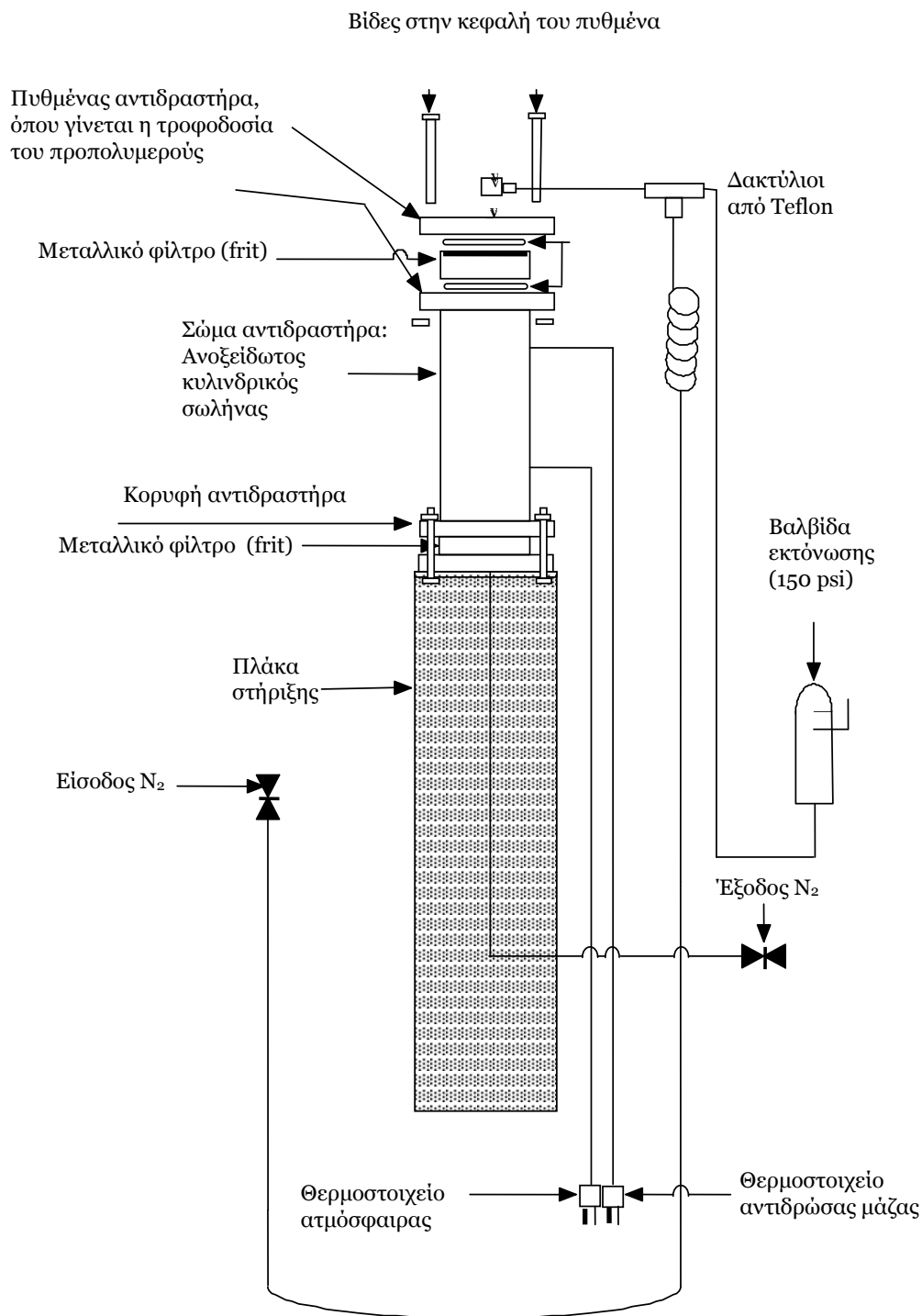


Σχήμα 5.4. Διάταξη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημβιομηχανικό Εργαστήριο Ε.Μ.Π.

Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για προθερμασμένο αέριο (άζωτο υψηλής καθαρότητας, 99.999 %), ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Η χρήση του αζώτου αποσκοπεί να διασφαλίσει την απουσία οξειδωτικής ατμόσφαιρας κατά την αντίδραση, να διοχετεύει ομαλά την θερμότητα στο θάλαμο της αντίδρασης, αλλά και να απομακρύνει τα πτητικά παραπροϊόντα της. Το άζωτο διοχετεύεται μέσω ενός ασάλινου σπειρώματος διαμέτρου 1/8 in. σε σταθερή προκαθορισμένη ροή (260 mL min^{-1}) μέσω ενός ροόμετρου (Sho-Rate, Brooks Instrument, USA), για την προστασία του οποίου υπάρχει πριν μια βαλβίδα εκτόνωσης (150 psi). Το ροόμετρο διαθέτει δυο μικρές σφαίρες, μια ασάλινη και μια από ζαφείρι, και η ροή ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή μέσω περιστροφικού ροοστάτη που βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του ροόμετρου. Το ροόμετρο περιλαμβάνει μια κλίμακα από 0 έως 15 και έχει βαθμονομηθεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό ροόμετρο

5. Διατάξεις παρασκευής και μορφοποίησης πολυαμιδικών δομών

(0–1000 mL min⁻¹) της εταιρείας J&W Scientific (Model ADM2000 Intelligent Flowmeter). Το εύρος χρήσης του ροόμετρου της διάταξης έχει βρεθεί από 0–300 mL min⁻¹ και η βαθμονόμηση αυτή επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ένα αντίστοιχο παράδειγμα βαθμονόμησης παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.



Σχήμα 5.5. Κύριο σώμα αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Πίνακας 5.1. Βαθμονόμηση ροόμετρου διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με ηλεκτρονικό ροόμετρο.

| Θέσεις σφαιρών στο ροόμετρο διάταξης | | Ηλεκτρονικό ροόμετρο |
|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| Ατσάλινη | Ζαφειρένια | Παροχή αερίου (mL min ⁻¹) |
| 0 | 4 | 17.3 |
| 1 | 4 | 23.4 |
| 2 | 4 | 33.1 |
| 3 | 5 | 45.1 |
| 4 | 5.8 | 60.9 |
| 5 | 9 | 74.1 |
| 6 | 11.5 | 89.8 |
| 7 | 14.8 | 105.0 |
| 8 | 15 | 125.0 |
| 9 | 15 | 144.0 |
| 10 | 15 | 165.0 |
| 11 | 15 | 185.0 |
| 12 | 15 | 205.0 |
| 13 | 15 | 226.0 |
| 14 | 15 | 246.0 |
| 15 | 15 | 264.0 |
| Σε καθορισμένη θέση πάνω από 15 | | 272.0 |

Το πολυμερές συγκρατείται μέσα στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα μέσω πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπλέον, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon[®], με στόχο την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Το συνολικό μήκος όλων αυτών των τμημάτων, όταν συναρμολογηθούν, είναι 17 cm. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ατσάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για την στήριξή του μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου (32 kg) και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600 °C. Το λουτρό είναι μια μονάδα της εταιρείας Techne Corporation (Minnesota, USA) και διαθέτει 4 στοιχεία θέρμανσης στον πυθμένα του, πάνω από τα οποία υπάρχει μια πορώδης πλάκα, όπου αποτίθεται η άμμος. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δύο θερμοστοιχείων

τύπου J [2]: το ένα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας.

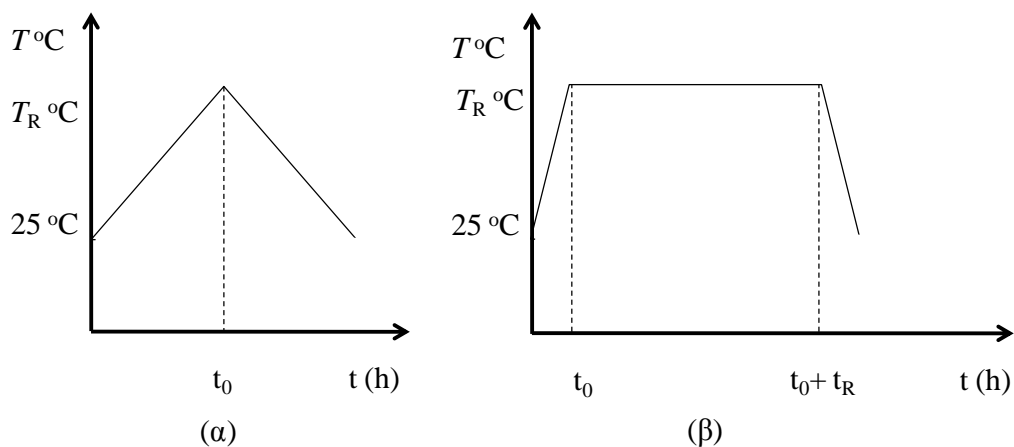
5.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Τα πειράματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκαν σε φέρον άζωτο (σε ατμοσφαιρική πίεση), ενώ η πρώτη ύλη ήταν στερεά προπολυμερή πολυαμιδίων ή νανοσυνθέτων πολυαμιδίων. Αρχικά, ο αντιδραστήρας πληρώνεται με την επιθυμητή μάζα προπολυμερούς η οποία έχει υποβληθεί σε ολονύχτια ξήρανση στους 80 °C υπό κενό (700 mbar), σφραγίζεται και πραγματοποιείται δοκιμή διαρροών (purge). Έπειτα, απομακρύνεται η οξειδωτική ατμόσφαιρα μέσω τριών εκπλύσεων με άζωτο υψηλής καθαρότητας (99.999 %). Στην συνέχεια, θερμαίνεται το λουτρό της άμμου έως την επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας με πεπιεσμένο αέρα, του οποίου η πίεση δεν ξεπερνά τα 100 psi. Παρατηρείται η ικανοποιητική ρευστοποίηση της άμμου και τοποθετείται κατάλληλο κάλυμμα για να συγκρατεί την άμμο μέσα στο λουτρό.

Μόλις φθάσει η θερμοκρασία του λουτρού στην τιμή που έχει ρυθμιστεί (μέσος χρόνος 1 ώρα), ο αντιδραστήρας βυθίζεται σε αυτό υπό συνεχή ροή αζώτου. Ο χρόνος που απαιτείται για να αγγίξει η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα την επιθυμητή του ΠΣΚ (T_R) καταγράφεται, ορίζεται ως μηδενική (t_0) για την διάρκεια του πειράματος και ανάλογα με τη φύση της δοκιμής ακολουθούνται δυο πορείες:

1. Σε περίπτωση που πρέπει να καθοριστούν οι ιδιότητες του δείγματος την μηδενική χρονική στιγμή (t_0), ο αντιδραστήρας απομακρύνεται αμέσως από το λουτρό και ψύχεται. Οι ιδιότητες του λαμβανόμενου δείγματος θεωρούνται ως αρχικές για την περαιτέρω αντίδραση μεταπολυμερισμού και εκτιμάται συνεπώς η επίδραση των σταδίων θέρμανσης και ψύξης στο τελικό προϊόν, υποθέτοντας ότι η διάρκεια του ΠΣΚ δεν επηρεάζει το στάδιο ψύξης. Η διεργασία παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 5.6α, όπου αμέσως μετά την θέρμανση ακολουθεί η ψύξη του αντιδρώντος συστήματος.
2. Για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης (t_R), ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης ξεκινάει μετά την μηδενική χρονική στιγμή. Κατά την αντίδραση, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι υψηλότερη από αυτή του λουτρού

κατά 1–2 °C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο χαμηλό εξώθερμο της αντίδρασης της πολυαμιδοποίησης [13–14]. Η διεργασία παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 5.6β.



Σχήμα 5.6. Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ως προς το χρόνο της πειραματικής δοκιμής (α) για τη μηδενική χρονική στιγμή (t_0) και (β) για μεγαλύτερους χρόνους πολυμερισμού (t_R).

Με την λήξη της πειραματικής δοκιμής απομακρύνεται ο αντιδραστήρας από το λουτρό, και τοποθετείται σε μεταλλικό δοχείο με πάγο. Η ψύξη πραγματοποιείται σε στατική ατμόσφαιρα αζώτου και αφήνεται μέχρι η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα να μειωθεί κάτω από 40 °C.

5.3. Διάταξη ανάμιξης-μορφοποίησης πολυαμιδικών δομών

5.3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Οι εργασίες εκβολής που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία έλαβαν χώρα σε δικόγλιο εκβολέα Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc. (Σχήμα 5.7). Η διαδικασία εφαρμόστηκε με στόχο την παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου ως προπολυμερών για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης που περιγράφηκε στην προηγούμενη Ενότητα. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις η εκβολή αποτέλεσε το τελευταίο βήμα της διαδικασίας παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6 με επί τóπου πολυμερισμό, με στόχο την ομογενοποίηση του υλικού.

Ο εν λόγω εκβολέας είναι ομόστροφου τύπου [15–16], δηλαδή χρησιμοποιεί δύο παράλληλα τοποθετημένους ομόροπους κοχλίες (διαμέτρου 16 mm) για την διάτμηση και

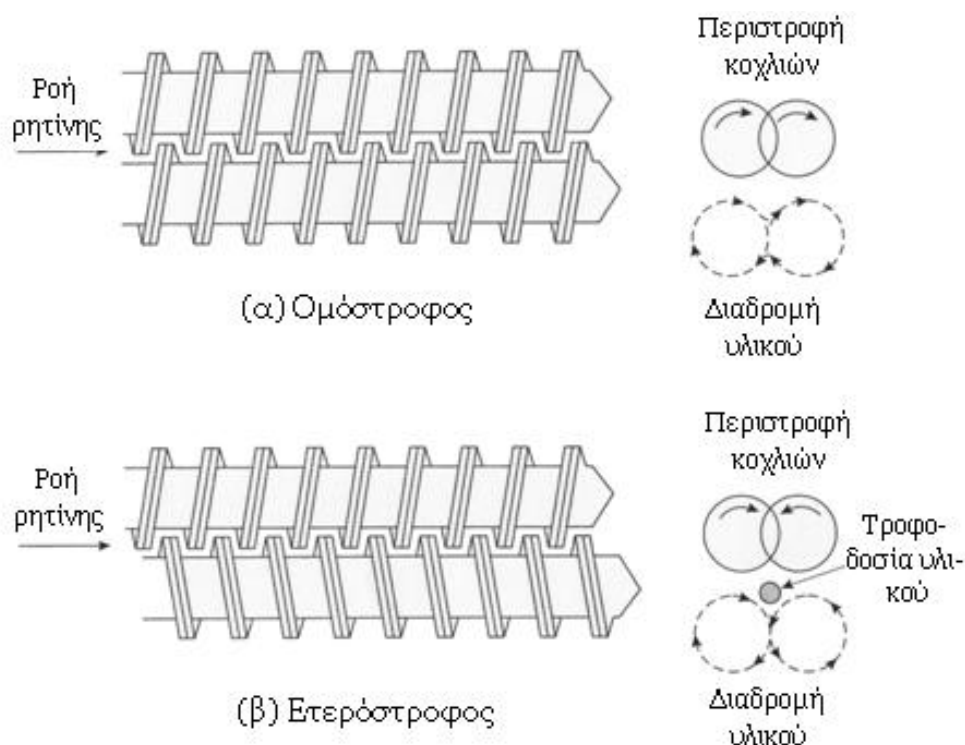
την ομογενοποίηση-ανάμειξη του υλικού ($L/D = 25$), ενώ δύναται να επεξεργαστεί έως 5 kg υλικού ανά ώρα. Η διαχείριση του συστήματος γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με λογισμικό της ίδιας εταιρείας, και δίνει την δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας σε 6 συνολικά ζώνες της πορείας εκβολής του υλικού (είσοδος τροφοδοσίας, ζώνη συμπίεσης 1, 1^η ανάμειξη, ζώνη συμπίεσης 2, 2^η ανάμειξη, δοσιμετρία-μήτρα), της ταχύτητας περιστροφής των κοχλιών και του ρυθμού τροφοδοσίας υλικού. Επιπλέον, διαθέτει δυνατότητα σύνδεσης με αυτόματη τροφοδοσία καθώς και αντλία κενού ώστε να δημιουργείται ατμόσφαιρα απουσία οξυγόνου εντός του κυλίνδρου εκβολής. Τέλος, για την ελεγχόμενη ψύξη του εκβληθέντος υλικού χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Σχήμα 5.7. Δικόχλιος εκβολέας Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.

Ανάμεσα στις ποικίλες συσκευές διάτμησης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αργλικών νανοσυνθέτων θερμοπλαστικής πολυμερικής μήτρας, π.χ. εκβολείς, αναμικτήρες, συσκευές υπερήχων κλπ., οι δικόχλιοι εκβολείς θεωρούνται οι πιο αποτελεσματικοί για την αποφολίδωση και τη διασπορά των αργλικών στρωμάτων [17]. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι στους δικόχλιους εκβολείς οι κοχλίες διασταυρώνονται έτσι ώστε η σχετική κίνηση των πτερυγίων του ενός κοχλία μέσα στα κανάλια του άλλου να προωθεί το υλικό από κοχλία σε κοχλία και από πτερύγιο σε πτερύγιο. Μάλιστα, στους ομόστροφους εκβολείς το υλικό ακολουθεί μεγαλύτερη πορεία πάνω και κάτω από τους κοχλίες, σε σχέση με τους ετερόστροφους (Σχήμα 5.8), η οποία εξασφαλίζει την εκτενή επαφή με τον κυλινδρικό σωλήνα του εκβολέα, κάτι που βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της θέρμανσης του υλικού. Επιπλέον, εξασφαλίζεται πως η περισσότερη ρητίνη θα υποβληθεί στην ίδια ένταση διάτμησης καθώς κινείται ανάμεσα στους κοχλίες και τον κύλινδρο. Είναι σημαντικό να

τονιστεί πως κατά την επεξεργασία σε ομόστροφο εκβολέα η πιθανότητα να παραμείνει στάσιμο το υλικό είναι ελάχιστη.



Σχήμα 5.8. Οι δύο τύποι δικόχλιου εκβολέα: (α) ομόστροφος και (β) ετερόστροφος [17].

5.3.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Λόγω της έντονης υγροσκοπικότητας των πολυαμιδίων [18–20], πριν από κάθε επεξεργασία τους με διαδικασία τήγματος απαιτείται ξήρανση. Έτσι, πριν από κάθε εργασία εκβολής προηγείται ολονύχτια ξήρανση των πολυαμιδίων στους 80 °C υπό κενό (700 mbar). Ομοίως, τα διάφορα πρόσθετα που στοχεύεται να ενσωματωθούν στο πολυαμίδιο μέσω της εκβολής υποβάλλονται σε ξήρανση υπό κενό, ηπιότερων ωστόσο συνθηκών (80 °C, 4 h). Συγκεκριμένα, τα πρόσθετα στην παρούσα διατριβή περιλάμβαναν αντιοξειδωτικό, για την θερμική προστασία του πολυμερούς κατά την εκβολή, αλλά και ορυκτές αργίλους, ως ενισχυτικά. Μετά την ξήρανση, ακολουθεί ξηρή ανάμιξη του πολυαμιδίου με τα επιθυμητά πρόσθετα σε προκαθορισμένη συγκέντρωση, και το μίγμα φυλάσσεται σε ξηραντήρα με αφυγραντικό μέσο πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5).

Για την θέρμανση του εκβολέα καθορίζονται οι επιθυμητές τιμές θερμοκρασίας στις διάφορες ζώνες μέσω του κατάλληλου λογισμικού, και όταν ταυτιστούν οι επιθυμητές

5. Διατάξεις παρασκευής και μορφοποίησης πολυαμιδικών δομών

θερμοκρασίες με τις πραγματικές (μέσος χρόνος θέρμανσης 30 min), πραγματοποιείται έναρξη μετάδοσης κίνησης στους κοχλίες. Η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών ρυθμίζεται σε προκαθορισμένη τιμή για κάθε σύστημα πολυμερούς. Ταυτόχρονα, τοποθετείται η αυτόματη μονάδα τροφοδοσίας, στην οποία καθορίζεται ο ρυθμός τροφοδοσίας του πολυμερούς στον εκβολέα. Όταν έχει ολοκληρωθεί ο καθαρισμός του εκβολέα από προηγούμενα υπολείμματα πολυμερών, ξεκινά η διαδικασία της εκβολής. Κατά την έξοδο του από τον κυλινδρικό σωλήνα του εκβολέα, το προϊόν εισέρχεται σε λουτρό ψύξης κυκλοφορίας νερού (25 °C), από όπου συλλέγεται και κοκκοποιείται στον εργαστηριακό σπαστήρα του Σχήματος 5.2.

5.4. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] N. Theyssen, K. Scovell, M. Poliakov, **High-pressure methods and equipment**, Handbook of Green Chemistry 2010, published online 15 Jul. 2010, DOI: 10.1002/9783527628698.hgc035.
- [2] T. Ricolfi, J. Scholz, **Thermocouples**, In: Sensors: Thermal Sensors, VCH Publishers Inc., NY 1990, 4, 119–162.
- [3] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 9–10, 95, 315–347, 374–375, 440–458.
- [4] P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker Inc., New York 1984, 283, 306, 308.
- [5] US 4,442,260, (1984), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: H. Larsen.
- [6] WO 98/23666, (1998), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Dujari, G. Cramer, D. Marks.
- [7] R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic polyamides**, In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357–373.
- [8] K. Yao, W. Ray, **Modeling and analysis of new processes for polyester and nylon production**, AIChE J. 2001, 47(2), 401.
- [9] J. Weber, **Polyamides**, In: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons 1996, 19, 463.
- [10] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, **Preparation of polyhexamethylenedipamide prepolymer by a low temperature process**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 301.
- [11] R. Gaymans, J. Schuijjer, **Polyamidation in the solid phase**. In: Polymerization Reactors and Processes, eds.: J. N. Henderson, C. T. Bouton, ACS Symp. Ser. 1979.
- [12] F. Mallon, W. Ray, **Modeling of solid state polycondensation. II. Reactor design issues**, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1775.
- [13] M. Kulkarni, S. Gupta, **Molecular model for solid-state polymerization of nylon 6. II. An improved model**, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 85.
- [14] L. Mizerovskii, A. Kuznetsov, Y. Bazarov, A. Bykov, **Equilibrium in the system polycaprolactam – caprolactam – water below the melting point of the polymer**, Polym. Sci. U.S.S.R. 1982, 24(6), 1310.
- [15] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη, **Σημειώσεις μαθήματος “Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών II”**, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008, 91–92.

- [16] C. Rauwendaal, **Extrusion**, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley & Sons, NJ 2001, 2, 497–558.
- [17] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**, Progr. Polym. Sci. 2008, 33, 1119.
- [18] R. Palmer, **Polyamides plastics**, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley & Sons, NJ 2002, 3, 620.
- [19] D. Miles, J. Briston, **Polymer technology**, Chemical Publishing Co Inc., New York 1979, 318–341.
- [20] V. Lebedeva, G. Andrianova, A. Chalykh, **Sorption of water vapour by polyamides of different hydrophilicity**, International Polymer Science Technology 1966, 8, T/19.

6. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ PA 6.6-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας που είχε ως αντικείμενο την μελέτη της παρασκευής νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-ορυκτής αργίλου με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε δύο άξονες και παρουσιάζεται σε δύο μέρη. Αρχικά (Ενότητα 6.1) αξιολογείται η εφαρμογή της βιομηχανικά ακολουθούμενης τεχνικής πολυμερισμού διαλύματος τήγματος προς παραγωγή πολυαμιδίων, με στόχο την παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στην μελέτη της επίδρασης του τύπου της αργίλου στην επιτυγχανόμενη νανοδομή, με επικρατούσα την δυσχέρεια αποφολίδωσης της αργίλου κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος του PA 6.6. Αποσκοπώντας στην διερεύνηση αυτής της παρατήρησης, η μελέτη στο δεύτερο μέρος (Ενότητα 6.2) επεκτείνεται σε πολυαμιδικές μήτρες διαμίνης μεταβλητού αλειφατικού μήκους, του τύπου PA n.6, όπου $n=2, 6, 12$, ενώ ως καταλληλότερη τεχνική πολυμερισμού επιλέγεται η τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών. Τα συμπεράσματα της μελέτης συνιστούν έναν εγγενή μηχανισμό αλληλεπίδρασης μεταξύ της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος και της οργανικής τροποποίησης της αργίλου, ο οποίος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην δυνατότητα πλήρους αποφολίδωσης των ορυκτών αργίλων σε πολυαμίδια μονομερούς διαμίνης και διοξέος.

6.1. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος

6.1.1. Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον στην παρούσα Ενότητα εστιάζεται στην μελέτη της εφαρμογής της μεθόδου του επί τόπου πολυμερισμού προς παρασκευή νανοσυνθέτων βάσει PA 6.6, δεδομένου του έντονου εμπορικού ενδιαφέροντος που χαρακτηρίζει το εν λόγω πολυαμίδιο.

Όπως αναφέρεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 4, μία ιδιαίτερα ελκυστική προσέγγιση της αναβάθμισης των πολυαμιδίων προσφέρεται από την νανοτεχνολογία, μέσω δημιουργίας νανοσυνθέτων με ορυκτές αργίλους [1–5]. Μάλιστα, το –ήδη μακροβιότερο της δεκαετίας– ακαδημαϊκό ενδιαφέρον προς τα υλικά αυτά έχει αρχίσει να μετατρέπεται σε εμπορικό ενδιαφέρον, καθώς τα τεχνικής φύσεως προσκόμματα τείνουν να επιλυθούν, αλλά και το κόστος των νανοσωματιδίων να μειωθεί [1–7].

Η πιο εκτενώς αναφερόμενη μέθοδος έως και σήμερα για την σύνθεση των νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλων είναι η τεχνική ενσωμάτωσης τήγματος, η οποία προϋποθέτει την επεξεργασία έτοιμων ρητινών σε κατάσταση τήγματος, μετατοπίζοντας έτσι την παραγωγή νανοσυνθέτων προς τα τελικά παραγωγικά στάδια (Παράγραφος 4.6.3) [1–4, 8–12]. Από την άλλη, η βιομηχανικά εφαρμοζόμενη παραγωγική διαδικασία του PA 6.6 περιλαμβάνει την πολυσυμπύκνωση του άλατος της διαμίνης και του διοξέος, μέσω της τεχνικής δύο σταδίων διαλύματος-τήγματος, ακολουθούμενη από ένα στάδιο εκβολής για λόγους εξασφάλισης ομοιογένειας ή ανάμιξης προσθέτων (Ενότητα 2.1) [13–16].

Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η δυνατότητα ενσωμάτωσης της αργίλου από το αρχικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας του PA 6.6 μέσω της τεχνικής επί τόπου πολυμερισμού, εμφανίζεται ιδιαίτερα ελκυστική. Πράγματι, κάτι τέτοιο συνεπάγεται εξοικονόμηση πόρων, καθώς αποφεύγεται η ανάγκη τροποποίησης των παραγωγικών σταδίων και περαιτέρω επεξεργασίας του πολυμερούς με στόχο την παρασκευή του νανοσυνθέτου. Επιπλέον, η εφαρμογή της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6 δύναται ενδεχομένως να οδηγεί σε καλύτερη διασπορά της αργίλου, εξ' ορισμού της μεθόδου (Παράγραφος 4.6.4) [1–4, 17–18].

Επιπροσθέτως των προαναφερθέντων πλεονεκτημάτων, η ανάγκη για την μελέτη της εφαρμογής της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού στην περίπτωση του PA 6.6, εντείνεται από το βιβλιογραφικό κενό που υπάρχει γύρω από την εν λόγω περίπτωση, σε αντίθεση με την πληθώρα των αναφορών επιτυχούς εφαρμογής της σε πολυαμίδια μονομερούς αμινοξέος ή λακτάμης, όπως το PA 6, το PA11 και το PA12 [19–22]. Πράγματι, η εφαρμογή της μεθόδου σε νανοςύνθετα βάσει πολυαμιδίων διαμίνης και διοξέος, είτε μέσω πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος ή τήγματος άνδρων συνθηκών, έχει σπάνια αναφερθεί, ενώ τα αποτελέσματα των λιγοστών ερευνών υποδεικνύουν δυσχερή διασπορά της αργίλου, εξαρτώμενη από την φύση της πολυαμιδικής μήτρας και των συνθηκών του πολυμερισμού [23], αλλά και τον τύπο της αργίλου και της οργανικής της τροποποίησης [23–24]. Εκτενής αναφορά στην σχετική βιβλιογραφία παρατίθεται στην Παράγραφο 4.5.4.3.

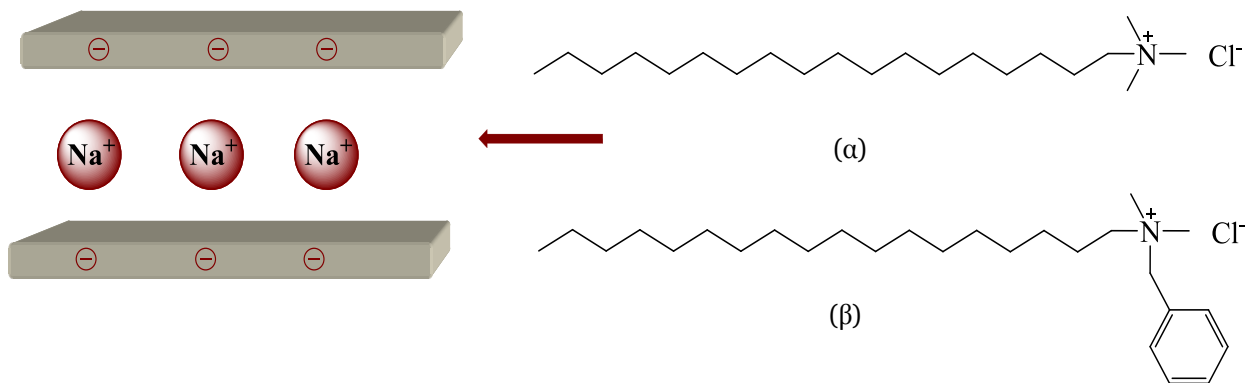
Ως εκ των άνω, σε αυτήν την Ενότητα παρουσιάζεται η έρευνα σχετικά με την παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό, μέσω εφαρμογής της τεχνικής διαλύματος-τήγματος. Για αυτόν τον σκοπό εξετάζονται διαφορετικοί τύποι αργίλων και οργανικών τροποποιήσεων. Ειδικότερα, δίδεται έμφαση στην επιτυγχανόμενη νανοδομή, στην επίδραση του νανοενισχυτικού στην διεργασία του πολυμερισμού, αλλά και στις φυσικές ιδιότητες του πολυαμιδίου.

6.1.2. Πρώτες ύλες

Όπως προαναφέρθηκε, στο παρόν κομμάτι της διατριβής μελετήθηκε η εφαρμογή της τεχνικής επί τόπου πολυμερισμού για την παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου, μέσω πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος. Για αυτόν τον σκοπό χρησιμοποιήθηκε εμπορικό άλας PA 6.6 (AH salt, BASF, Germany) ως μονομερές για την διαδικασία του πολυμερισμού. Επίσης, εμπορική εξαμεθυλενοδιαμίνη (Merck, Germany) χρησιμοποιήθηκε για να αντισταθμίσει τυχόν απώλειες λόγω πηκτικότητας κατά τα πρώτα στάδια του πολυμερισμού. Οι οργανικά τροποποιημένες άργιλοι που επιλέχθηκαν ως νανοενισχυτικά διέφεραν μεταξύ τους ως προς τον τύπο της οργανικής τροποποίησης, με στόχο να διερευνηθεί η επίδρασή της στην ικανότητα διασποράς τους. Επίσης, κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί και τυχόν επίδραση του ποσοστού του επιφανειοδραστικού σε σχέση με την ικανότητα ιοντανταλλαγής (CEC) της αργίλου, για δεδομένο τύπο αυτού. Οι διάφορες άργιλοι και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1, ενώ στο Σχήμα 6.1 απεικονίζονται σχηματικά.

Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικά ορυκτών αργίλων.

| Εμπορική ονομασία | Εταιρεία παραγωγής | Ικανότητα ιοντανταλλαγής (meq g ⁻¹) | Ποσοστό ιοντανταλλαγής | Οργανική τροποποίηση | Συμβολισμός |
|--------------------------------|--|---|--------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| Nanofil [®] 848 | Süd Chemie GmbH, Γερμανία | 0.95 | 100 % | Στεαρυλο-αμμώνιο | OMT1 |
| Nanofil [®] 9 | Süd Chemie GmbH, Γερμανία | 0.95 | 100 % | Στεαρυλο-βενζυλο- διμεθυλο-αμμώνιο | OMT2α |
| - (εργαστηριακή παρτίδα) | S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. Ελλάδα | 1.15 | 70 % (30% Na ⁺) | Στεαρυλο-βενζυλο- διμεθυλο-αμμώνιο | OMT2β |



Σχήμα 6.1. Χημικός τύπος οργανικής τροποποίησης ορυκτής αργίλου (α) στεαυλο-αμμώνιο, OMT1 και (β) στεαυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο, OMT2α και OMT2β.

6.1.3. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου

Καταρχήν, λόγω της έντονης υγροσκοπικότητας του άλατος PA 6.6 πραγματοποιήθηκε ξήρανσή του σε θερμοκρασία 50 °C, για 4 ώρες υπό κενό (400 mbar). Στην ίδια διαδικασία υποβλήθηκαν και οι ορυκτές άργιλοι, που παρά την υδρόφοβη οργανική τροποποίηση δύνανται να κατακρατούν ποσότητες υγρασίας (έως 5–10 % του βάρους τους) λόγω της εξαιρετικά υδρόφιλης ανόργανης σύστασής τους [25]. Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση του πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος που εξετάζεται σε αυτήν την Ενότητα, παρουσία υγρασίας στις πρώτες ύλες δεν θεωρείται ανασταλτικός παράγοντας της αντίδρασης πολυμερισμού, λόγω της ύπαρξης υδατικού διαλύματος στο πρώτο στάδιο της τεχνικής. Ως εκ τούτου, η διενέργεια ξήρανσης αποσκοπούσε μόνο στην εξασφάλιση της ακρίβειας των ζυγίσεων.

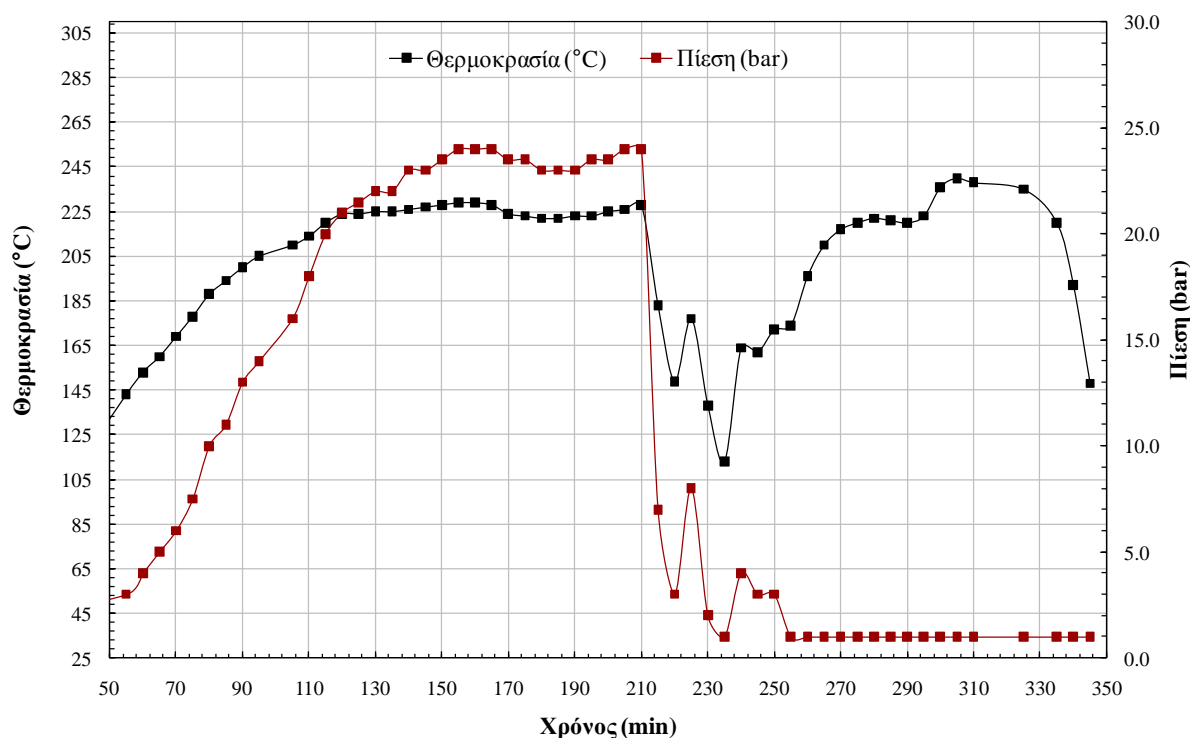
Για την προετοιμασία του μίγματος του πολυμερισμού, 150 g άλατος PA 6.6 και 0.5 % w/w (0.75 g) επί της μάζας του άλατος περίσσεια εξαμυθελανοδιαμίνης, διαλύθηκαν σε 300 mL απιονισμένου νερού. Το διάλυμα αναδεύτηκε εντός σφαιρικής φιάλης με πάωμα σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι να διαυγάσει (μέσος όρος ανάδευσης 5 λεπτά). Κατόπιν, στο διάλυμα προστέθηκε η άργιλος σε συγκέντρωση 1 phr ως προς την μάζα του τελικού πολυμερούς, θεωρώντας πλήρη μετατροπή του άλατος σε PA 6.6 κατά τον πολυμερισμό. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως η μάζα της αργίλου υπολογίστηκε βάσει του ανόργανου περιεχόμενου. Αφού επετεύχθη ομοιογενής υδατική διασπορά (μέσος όρος ανάδευσης 5 λεπτά), το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης μεταφέρθηκε στο ειδικά κατασκευασμένο γυάλινο ποτήρι ζέσεως, και αυτό με την σειρά του τοποθετήθηκε μέσα στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα χωρητικότητας 2 L (Autoclave Engineers, Snapt-tite Inc., USA).

6. Μελέτη παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό

Για την παρασκευή παρθένου PA 6.6 ως υλικό αναφοράς απλά παραλείφθηκε η προσθήκη της αργίλου στο διάλυμα του πολυαμιδικού άλατος. Η αναλυτική περιγραφή του αντιδραστήρα παρατίθεται στον Παράγραφο 5.1.1.1, ενώ περισσότερες πληροφορίες περί της γενικής πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος παρέχονται στην Παράγραφο 5.1.1.2. Οι ειδικότερες συνθήκες που ακολουθήθηκαν στο παρόν μέρος της έρευνας συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Πειραματικές συνθήκες πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου.

| Πρώτη ύλη | Συνθήκες πολυμερισμού | | Συνθήκες εκβολής | Προϊόν |
|-------------------|--|---|---|--------------|
| | 1 ^ο στάδιο: δ/τος 2 ^ο στάδιο: τήγματος | | | |
| Άλας PA 6.6 | $T_{R1}: \approx 225 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T_{R2}: 225\text{--}240 \text{ } ^\circ\text{C}$ | $T = 255\text{--}290 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$ υπό κενό | PA 6.6 |
| Άλας PA 6.6+OMT1 | $t_{R1} = 90 \text{ min}$ | $t_{R2} = 45 \text{ min}$ | | PA 6.6-OMT1 |
| Άλας PA 6.6+OMT2α | $P_{\max} \approx 30 \text{ bar}$ | $P = 1 \text{ bar}$ | | PA 6.6-OMT2α |
| Άλας PA 6.6+OMT2β | $\omega = 450 \text{ rpm}$ | $\dot{N}_2 = 500 \text{ mL min}^{-1}$ | | PA 6.6-OMT2β |



Σχήμα 6.2. Ενδεικτικό γράφημα εξέλιξης θερμοκρασίας και πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης κατά τον πολυμερισμό των νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό γράφημα της εξέλιξης των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατά τους πολυμερισμούς διαλύματος-τήγματος προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου και παρθένου PA 6.6 αναφοράς. Όπως παρατηρείται, είναι διακριτές οι χρονικές ζώνες κατά τις οποίες λαμβάνουν χώρα ο πολυμερισμός διαλύματος αρχικά και ο πολυμερισμός τήγματος στην συνέχεια. Η πίεση αυξάνεται κατά την διάρκεια του πολυμερισμού διαλύματος λόγω της εξάτμισης του νερού-διαλύτη, αλλά και λόγω του παραγόμενου νερού από τον πολυμερισμό όπως και της εξάχνωσης της πτητικής διαμίνης. Ο πολυμερισμός διαλύματος θεωρείται ότι ξεκινά όταν η θερμοκρασία αγγίζει την επιθυμητή, με μέσο όρο χρόνου θέρμανσης περί των 110 min. Ο υψηλός χρόνος θέρμανσης αποδίδεται αφενός στον μεγάλο όγκο του αντιδραστήρα και αφετέρου στο γεγονός ότι μεταξύ του προς πολυμερισμό διαλύματος και του θερμαντικού μανδύα παρεμβάλλεται το γυάλινο ποτήρι ζέσεως και το στρώμα άμμου (Παράγραφος 5.1.1.2). Με την εκτόνωση της πίεσης για την μετάπτωση του πολυμερισμού σε κατάσταση τήγματος, παρατηρείται συνακόλουθη πτώση της θερμοκρασίας, με μέσο απαιτούμενο χρόνο αναθέρμανσης στην επιθυμητή τιμή τα 50 min. Στην συνέχεια λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός τήγματος με συνεχή ροή αζώτου.

6.1.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου

Οι ποιότητες πολυαμιδίων (νανοσύνθετα PA 6.6-αργίλου και PA 6.6 αναφοράς) που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 6.1.3, μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τις εξής μεθόδους:

- Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Περίθλαση ακτίνων (XRD)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Καθορισμός ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου

6.1.4.1. Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

➤ Περιγραφή της μεθόδου

Στην υπέρυθη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία. Με την ακτινοβολία αυτή αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, των οποίων τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με

ελατήρια. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, από τους οποίους οι βασικότεροι περιγράφονται παρακάτω [26]:

1. **Οι δονήσεις τάσης** συμβαίνουν όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.
2. **Οι δονήσεις κάμψης** χαρακτηρίζονται από συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.
3. **Οι δονήσεις σείσης** παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
4. **Οι δονήσεις αιώρησης** συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
5. **Οι δονήσεις συστροφής** συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
6. **Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης** παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.

Κατά την ανάλυση δείγματος σε διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, εμφανίζεται στο υπέρυθρο φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και λαμβάνονται πληροφορίες για την φύση των ατόμων στο μόριο, την διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου).

Στα υπέρυθρα φάσματα, διακρίνονται γενικά δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Στην πρώτη περίπτωση οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης, που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στην περιοχή αποτύπωσης, οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου, με την αμοιβαία δηλαδή επίδραση των ατόμων μεταξύ τους, και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου [26].

Ως προς τον εργαστηριακό εξοπλισμό, το υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, την κυψελίδα δείγματος, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και

το καταγραφικό. Η πηγή είναι λυχνία πυράκτωσης και τα δείγματα μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Στην παρούσα διατριβή η εν λόγω μέθοδος ανάλυσης εφαρμόστηκε τόσο για την ανάλυση πολυαμιδίων όσο και αλάτων τους (Κεφάλαιο 9). Στο παρόν τμήμα της μελέτης, τα προς ανάλυση δείγματα είναι στερεή σκόνη πολυαμιδίων και διαμορφώνονται σε παστίλια με ανάμειξη μικρής ποσότητας αυτής με άνυδρο KBr (θεωρητική αναλογία ουσίας/KBr = 1/100). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί από αχάτι, ακολούθως συμπιέζεται σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού και φτιάχνεται παστίλια [27]. Τα φάσματα συλλέχθηκαν από εργαστηριακό υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., τύπου Biorad Excalibur FTS 3000MX, σε συχνότητες εύρους 4000 – 400 cm^{-1} με ανάλυση 4 cm^{-1} .

6.1.4.2. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

➤ Περιγραφή της μεθόδου

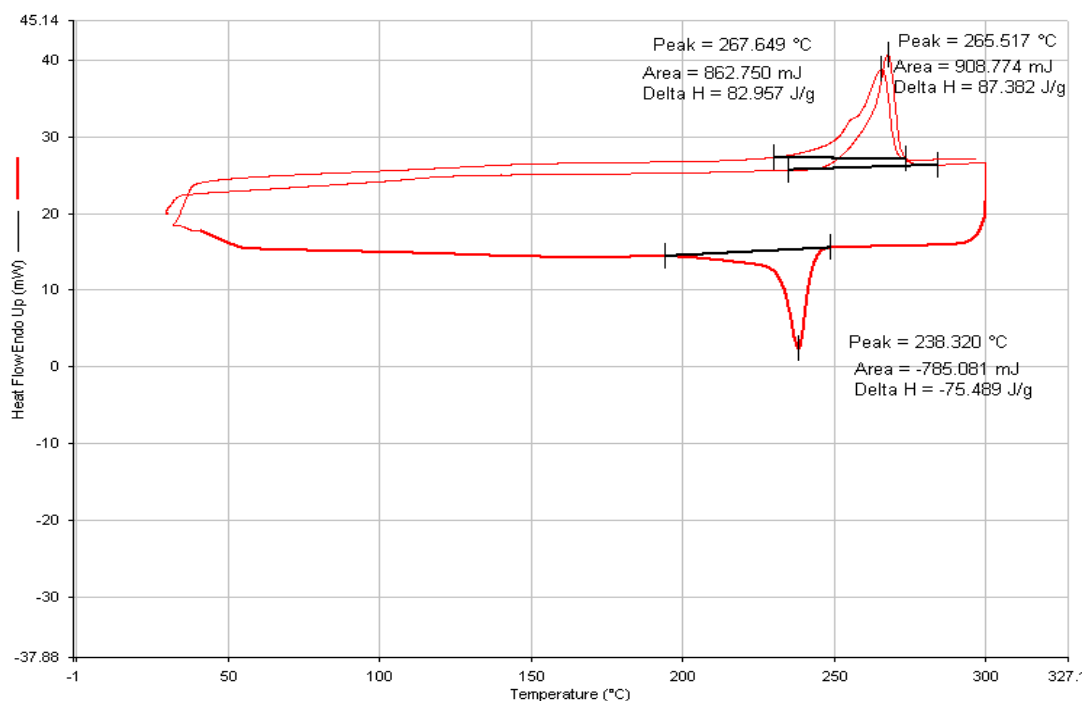
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) είναι μία από τις κλασικότερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες πειραματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπροσθέτως, επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα.

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τη συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Οι μετρήσεις 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. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, το προς ανάλυση δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς θερμαίνονται, υπό ροή αζώτου, με τρόπο ώστε η θερμοκρασία τους να διατηρείται σταθερή ανά πάσα χρονική στιγμή, σύμφωνα με την γραμμική αύξηση θερμοκρασίας που έχει προκαθοριστεί. Έτσι, καταγράφεται συναρτήσεως της θερμοκρασίας η διαφορά στην ροή θερμότητας (η οποία αποτυπώνεται στο θερμογράφημα ως κορυφή) μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και του αναφοράς, που απαιτείται για να αντισταθμιστεί μία ενδόθερμη ή εξώθερμη μεταβολή. Συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, ενδόθερμη διεργασία, ενώ αντίθετα η κρυστάλλωση είναι πρώτης τάξης εξώθερμη διεργασία (Σχήμα 6.3) [28–30].

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, το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση:

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \% \quad (\text{Εξίσωση 6.1})$$

όπου, ΔH_f (cal g^{-1}) η υπολογισμένη ενθαλπία τήξης του πολυμερούς, ΔH_0 η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς η οποία θεωρείται ίση με 50.45 cal g^{-1} (ή 211.32 J g^{-1}) [31–32]. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης στα νανοσύνθετα η ΔH_f κανονικοποιήθηκε με βάση την μάζα του πολυμερούς.



Σχήμα 6.3. Θερμογράφημα DSC πολυμερούς PA 6.6.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Οι παράμετροι οι οποίες εφαρμόστηκαν για την διεξαγωγή των μετρήσεων στο παρόν Κεφάλαιο είναι οι ακόλουθες: το θερμοκρασιακό εύρος ήταν $30\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, ο ρυθμός θέρμανσης ήταν $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, ο ρυθμός ψύξης του δείγματος ήταν $320 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ χωρίς να πραγματοποιείται καταγραφή κατά την ψύξη, ενώ το βάρος των δειγμάτων κυμάνθηκε από $4\text{--}6 \text{ mg}$. Η ανάλυση έγινε υπό ροή αζώτου υψηλής καθαρότητας (99.999%). Η διεξαγωγή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με την χρήση συσκευής διαφορικής θερμιδομετρίας

σάρωσης (DSC 4, Perkin Elmer Co.) του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4. Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC 4, Perkin Elmer Co. του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.

6.1.4.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

➤ Περιγραφή της μεθόδου

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg (Εξίσωση 6.2):

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{Εξίσωση 6.2})$$

όπου, $n=1,2,3,\dots$ η τάξη περίθλασης, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X που χρησιμοποιείται στην μέτρηση ίσο με 1.5406 \AA , d η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα περίθλασης και θ η γωνία περίθλασης που προκύπτει από την μέτρηση [26–27].

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται η αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Επομένως, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [26–27].

Στην παρούσα διατριβή η εν λόγω τεχνική χρησιμοποιήθηκε τόσο για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων και των αντίστοιχων αργίλων (αναλυτική αναφορά της αρχής εφαρμογής της τεχνικής στον χαρακτηρισμό δομής νανοσυνθέτων παρουσιάζεται στην Παράγραφο 4.4.2), αλλά και στον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών δομών.

➤ Πειραματικές συνθήκες

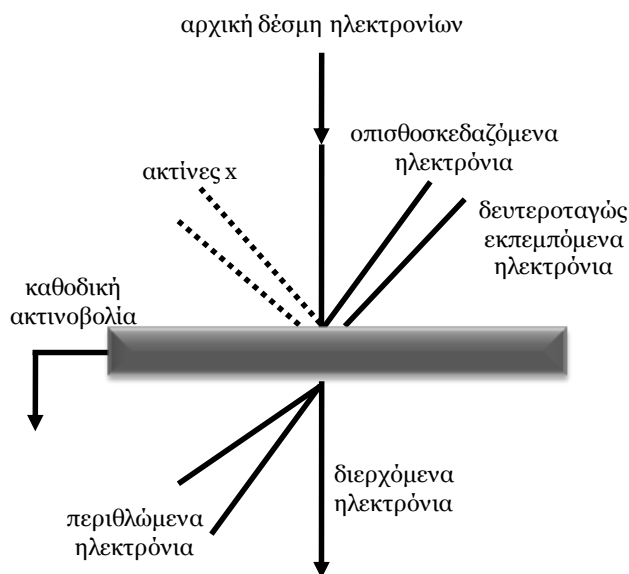
Για τον χαρακτηρισμό της νανοδομής των πολυαμιδικών νανοσυνθέτων και της δομής των ορυκτών αργίλων η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εύρος 2° – 10° (2θ), ενώ για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό των πολυαμιδικών δομών σε εύρος 2° – 30° . Η ταχύτητα περιστροφής του γωνιόμετρου καθορίστηκε στις $0.01^{\circ} \text{ sec}^{-1}$. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Siemens D–5000 και ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), και λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 40 KV και έντασης ρεύματος 20 mA. Η διαδικασία της καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με τη χρήση του λογισμικού DIFFRAC. AT. Search Program της εταιρείας SIEMENS. Τα δείγματα ήταν είτε σε μορφή πούδρας (ορυκτές άργιλοι) είτε σε μορφή λεπτών φύλλων (film) πάχους 20 μm (πολυαμίδια), τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση θερμόπρεσσας.

6.1.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

➤ Περιγραφή της μεθόδου

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μία τεχνική παρατήρησης της μορφολογίας των επιφανειών μετάλλων, πολυμερών και κεραμικών. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στη δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda < 1 \text{ \AA}$), γεγονός το οποίο μπορεί να επιτρέψει ακόμα και την διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και την απεικόνισή τους στην συνέχεια σε οθόνη. Η θερμική εκπομπή των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται από κάθοδο βολφραμίου και η δέσμη αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος, διερχόμενη από έναν επιταχυντή σταθερής τάσης. Έχει αποδειχθεί ότι για δυναμικό επιτάχυνσης 100 KV, το μήκος κύματος της δέσμης είναι ίσο με 0.037 \AA . Με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 6.5. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής, βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής

ενέργειας (250 eV), κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος και την μετατροπή αυτών σε εικόνα, με την βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Η δέσμη των διερχόμενων ηλεκτρονίων προβάλλεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών σε ένα ειδικό πέτασμα και απεικονίζει την δομή του δείγματος από το οποίο διήλθε. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται εξαρτάται από το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και μπορεί να φθάσει τις 1.000.000 φορές [33].



Σχήμα 6.5. Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Στα πλαίσια αυτής της διατριβής χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Quanta 200, FEI Company, που ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα πολυαμιδίων σε μορφή λεπτών φύλλων (film) πάχους 20 μm , τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση θερμόπρεσσας.

6.1.4.5. Ξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου

➤ Περιγραφή της μεθόδου

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 [34]. Τα

αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 6.3).

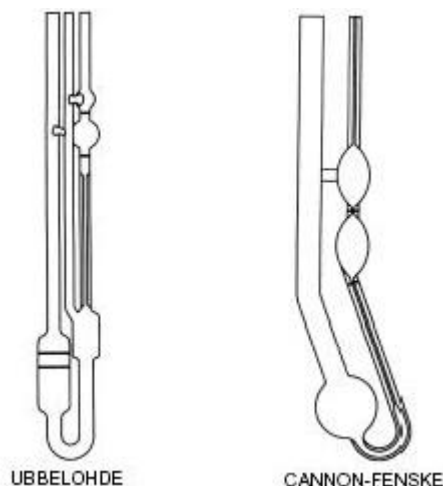
Πίνακας 6.3. Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [2].

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

Οι προτεινόμενοι διαλύτες για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2857–70 είναι το μυρμηκικό οξύ ($\text{HCOOH } 90 \pm 0.02 \%$ σε νερό) και η m-κρεζόλη με σημείο βρασμού $11\text{--}12 \text{ }^\circ\text{C}$. Ένας επιπλέον προτεινόμενος διαλύτης είναι το θειϊκό οξύ [34, 35–41].

Για τον προσδιορισμό του σχετικού ιξώδους (η_{rel}) το διάλυμα του πολυμερούς εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο (Cannon Fenske, Σχήμα 6.6), το οποίο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Αφήνεται για 5 λεπτά στην θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετράται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται το βήμα αυτό τουλάχιστον 3 φορές.

Η μέτρηση επαναλαμβάνεται για αποκλίσεις μεγαλύτερες από 1 %, ενώ η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για τα διαλύματα πολυαμιδίων και για τον διαλύτη [42]. Η μόνη διαφορά στον διαλύτη είναι η χρήση ιξωδομέτρου Ubbelohde (Σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6. Ιξωδόμετρα τριχοειδούς τύπου Ubbelohde και Cannon-Fenske.

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [13, 28, 43–44]:

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8Vl} \quad (\text{Εξίσωση 6.3})$$

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):

$$\eta = \frac{\rho g \pi r^4 t}{8Vl} \quad (\text{Εξίσωση 6.4})$$

Θέτοντας το κλάσμα $\frac{\rho g \pi r^4 t}{8Vl}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η Εξίσωση 6.4 γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (\text{Εξίσωση 6.5})$$

όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του υγρού (g ml^{-1}), $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2s^{-2}) και t ο χρόνος εκροής (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η Εξίσωση 6.5 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 6.3) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\rho t}{K_0\rho_0 t_0} \quad (\text{Εξίσωση 6.6})$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{K\rho t - K_0\rho_0 t_0}{K_0\rho_0 t_0} \quad (\text{Εξίσωση 6.7})$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{K\rho t - K_0\rho_0 t_0}{K_0\rho_0 t_0 C} \quad (\text{Εξίσωση 6.8})$$

όπου, K , K_0 οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη, ρ , ρ_0 οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη, t , t_0 οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το ίδιο ιξωδομέτρο για την μέτρηση του χρόνου εκροής του διαλύτη και του διαλύματος, οι υπολογισμοί απλοποιούνται και το σχετικό ιξώδες, για παράδειγμα, υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης 6.9. Όταν το διάλυμα του πολυμερούς είναι αραιό (<1%), γίνεται η θεώρηση ότι οι πυκνότητες του διαλύματος είναι ίση με αυτή του διαλύτη ($\rho=\rho_0$) και η Εξίσωση 6.9 απλουστεύεται ακόμα περισσότερο (Εξίσωση 6.10) [28, 43, 45].

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\rho t}{K\rho_0 t_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (\text{Εξίσωση 6.9})$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_0}{t_0} \quad (\text{Εξίσωση 6.10})$$

Στην παρούσα εργασία, κατά την επεξεργασία των χρόνων εκροής των πολυαμιδικών διαλυμάτων, υπολογίζονται το απόλυτο ιξώδες (η) διαλύτη και διαλύματος χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 6.5, καθώς και το σχετικό ιξώδες (η_{rel}) βάσει της Εξίσωσης 6.6. Δεν χρησιμοποιείται η απλουστευμένη μορφή της Εξίσωσης 6.10, καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικά ιξωδομέτρα για τον διαλύτη και το διάλυμα του πολυαμιδίου και τα διαλύματα δεν είναι αρκετά αραιά, με αποτέλεσμα να απαιτείται και ο προσδιορισμός της πυκνότητας τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυαμιδίου.

Εκτός από τις μετρήσεις (η_{rel}) έλαβε χώρα και **προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]$)**, δηλαδή της τιμής του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν (Πίνακας 6.3). Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (\text{Εξίσωση 6.11})$$

όπου, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Τα K και a κυμαίνονται από $0.5 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ (dl g}^{-1}\text{) \cdot (g mol}^{-1}\text{)}^{-a}$ και $0.5 - 0.8$ αντίστοιχα [34].

➤ Πειραματικές συνθήκες

Για τον προσδιορισμό του η_{rel} η πειραματική διαδικασία του παρόντος κεφαλαίου ακολουθεί την πρότυπη μέθοδο ASTM D789 (1978) [46], όπου διαλύτης είναι το μυρμηκικό οξύ (90 %) και η συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς ανέρχεται σε 11 g dL^{-1} διαλύτη. Η προετοιμασία του πολυαμιδικού δείγματος περιλαμβάνει ξήρανσή του στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ για 4 h υπό κενό 700 mbar. Στην συνέχεια 5.5 g ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 50 mL διαλύτη HCOOH 90 % και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση όλη την νύχτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση ιξωδομέτρων τριχοειδούς, τύπου Cannon–Fenske, σταθεράς $K=0.4650 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ και $K=0.2462 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ για τον προσδιορισμό του ιξώδους των διαλυμάτων πολυαμιδίων, και τύπου Ubbelohde, σταθεράς $K=0.009515 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ για τον προσδιορισμό ιξώδους του διαλύτη. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Για τον προσδιορισμό του $[\eta]$, η προετοιμασία του πολυαμιδικού δείγματος περιλαμβάνει ξήρανσή του στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ για 4 h υπό κενό 700 mbar. Στην συνέχεια 0.5 g ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 100 mL m -κρεζόλης και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση όλη την νύχτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση ιξωδομέτρου τριχοειδούς Cannon–Fenske σταθεράς $K=0.02308 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$. Το $[\eta]$ προσδιορίστηκε μέσω μέτρησης ενός σημείου από την σχέση των Solomon και Ciuta [47]:

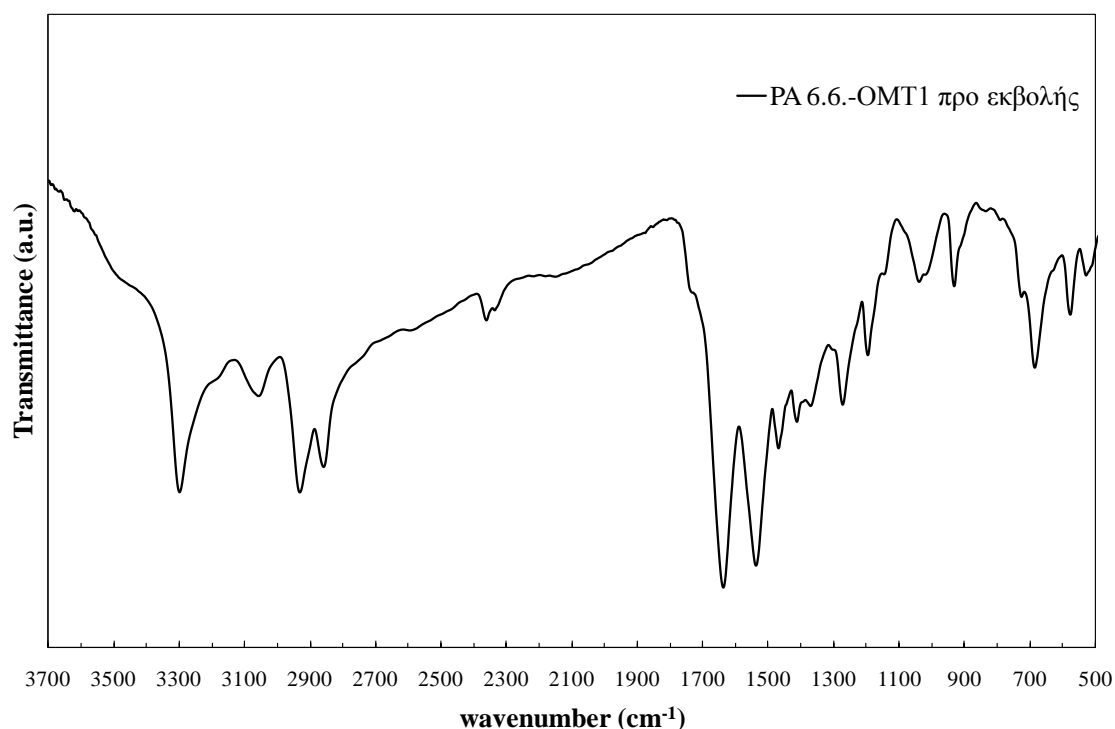
$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_{rel})} \quad (\text{Εξίσωση 6.12})$$

όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dL^{-1}). Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός των η_{rel} και $[\eta]$ στα διαλύματα των νανοσυνθέτων έγινε με βάση την μάζα του πολυμερούς στα διαλύματα, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ποσότητα της αργίλου. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η επίδραση της αργίλου στην ροή και συνεπώς στο ιξώδες ενός διαλύματος πολυμερούς είναι αμελητέα [48].

6.1.5. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού πολυαμιδικής μήτρας νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου

Αρχικά, η δημιουργία μήτρας PA 6.6 σε όλες τις περιπτώσεις της εφαρμογής της τεχνικής πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος διαπιστώθηκε με εξέταση των παρασκευασθέντων παρθένων και νανοσυνθέτων ποιοτήτων με FTIR. Ειδικότερα, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 6.7 για την ποιότητα που περιέχει 1 phr OMT1, τα φάσματα που ελήφθησαν από το PA 6.6 αναφοράς και τα νανοςύνθετα περιείχαν τις χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων. Η απορρόφηση στα 3300 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού NH (Αμιδικός I). Η απορρόφηση στα 1640 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=O (Αμιδικός I), ενώ αυτή στα 1540 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH (Αμιδικός II) [49–50].



Σχήμα 6.7. Φάσμα FTIR νανοσυνθέτου PA 6.6 που περιέχει 1 phr OMT1 από πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος προ εκβολής.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της ανάλυσης με DSC (Πίνακας 6.4), τα θερμικά χαρακτηριστικά τόσο του παρθένου PA 6.6 όσο και των νανοσυνθέτων του αποτέλεσαν περαιτέρω επιβεβαίωση της επιτυχούς δημιουργίας πολυαμιδίου. Πράγματι, τα σημεία τήξης (T_m) των ποιοτήτων προ-εκβολής κυμάνθηκαν από 260.6–263.9 °C, ευρισκόμενα σε αρμονία με τις βιβλιογραφικές τιμές του PA 6.6 [51]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση της αργίλου στην συγκέντρωση που εξετάστηκε δεν βρέθηκε να επιδρά σημαντικά στις εν λόγω τιμές. Τέλος, παρατηρήθηκε γενικά μία τάση αύξησης των σημείων τήξης των νανοσυνθέτων κατόπιν εκβολής, κάτι που πιθανόν αποδίδεται στην αύξηση του μοριακού βάρους των συγκεκριμένων ποιοτήτων κατά την διαδικασία της εκβολής, όπως θα συζητηθεί στην συνέχεια.

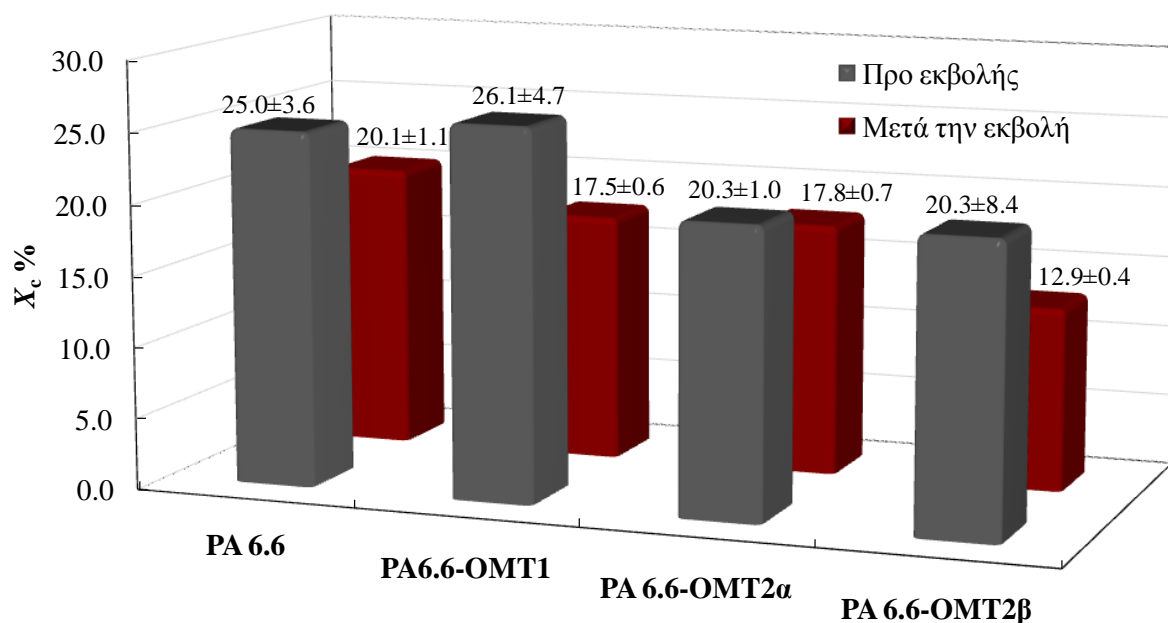
Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα ανάλυσης DSC παρασκευασθέντων πολυαμιδικών ποιοτήτων.

| Ποιότητα πολυαμιδίου | T_m (°C) | | x_c % | | η_{rel} | |
|-------------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | Προ εκβολής | Μετά την εκβολή | Προ εκβολής | Μετά την εκβολή | Προ εκβολής | Μετά την εκβολή |
| PA 6.6 (αναφοράς) | 263.9 ± 2.8 | 263.1 ± 3.7 | 25.0 ± 3.6 | 20.1 ± 0.3 | 20.3 ± 1.1 | 20.2 ± 1.5 |
| PA 6.6-OMT1 | 260.7 ± 0.8 | 261.1 ± 2.4 | 26.1 ± 4.7 | 17.5 ± 0.7 | 24.5 ± 0.6 | 35.8 ± 0.9 |
| PA 6.6-OMT2α | 260.6 ± 0.8 | 263.2 ± 2.0 | 20.3 ± 1.0 | 17.8 ± 0.9 | 26.4 ± 0.7 | 34.6 ± 0.5 |
| PA 6.6-OMT2β | 261.6 ± 0.6 | 265.5 ± 0.5 | 20.3 ± 8.4 | 12.9 ± 1.1 | 19.2 ± 1.4 | 19.7 ± 0.7 |

Οι τιμές κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας (x_c) (Πίνακας 6.4) των πολυαμιδικών ρητινών που προήλθαν από πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος επίσης βρέθηκαν σε συμφωνία με αναφερόμενες τιμές στην βιβλιογραφία για το PA 6.6, καθώς κυμανθήκαν μεταξύ 20.3 και 26.1 % [51]. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 6.8, το PA 6.6 αναφοράς και το νανοσύνθετο PA 6.6-OMT1 χαρακτηρίζονται από παρόμοιες τιμές κρυσταλλικότητας, ενώ η ενσωμάτωση των αργίλων OMT2α και OMT2β οδήγησε σε ταπείνωση της κρυσταλλικότητας, σε σχέση με το PA 6.6. Η τελευταία παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη η διαφορετική οργανική τροποποίηση των αργίλων OMT1 και OMT2 (α ή β) που, όπως είναι σαφές από το Σχήμα 6.1, είναι ογκωδέστερη στην δεύτερη περίπτωση. Συγκεκριμένα, η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου που περιέχεται στο ιόν του αλκυλλαμωνίου, δύναται να ασκήσει χωρικούς περιορισμούς στην αποτελεσματική αναδίπλωση των μακροαλυσίδων κατά την φάση της κρυστάλλωσης. Από την άλλη, η

6. Μελέτη παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό

διαδικασία της εκβολής επέφερε σε όλες τις περιπτώσεις μείωση της κρυσταλλικότητας, προφανώς λόγω της ταχύτερης κρυστάλλωσης σε σχέση με αυτήν κατά τον ψύξη του πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος. Μάλιστα, η μείωση ήταν περισσότερη αισθητή στις περιπτώσεις των νανοσυνθέτων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην –ούτως ή άλλως– περιορισμένη κινητικότητα των αλυσίδων λόγω της παρουσίας των στρωμάτων της αργίλου [1, 52–53].

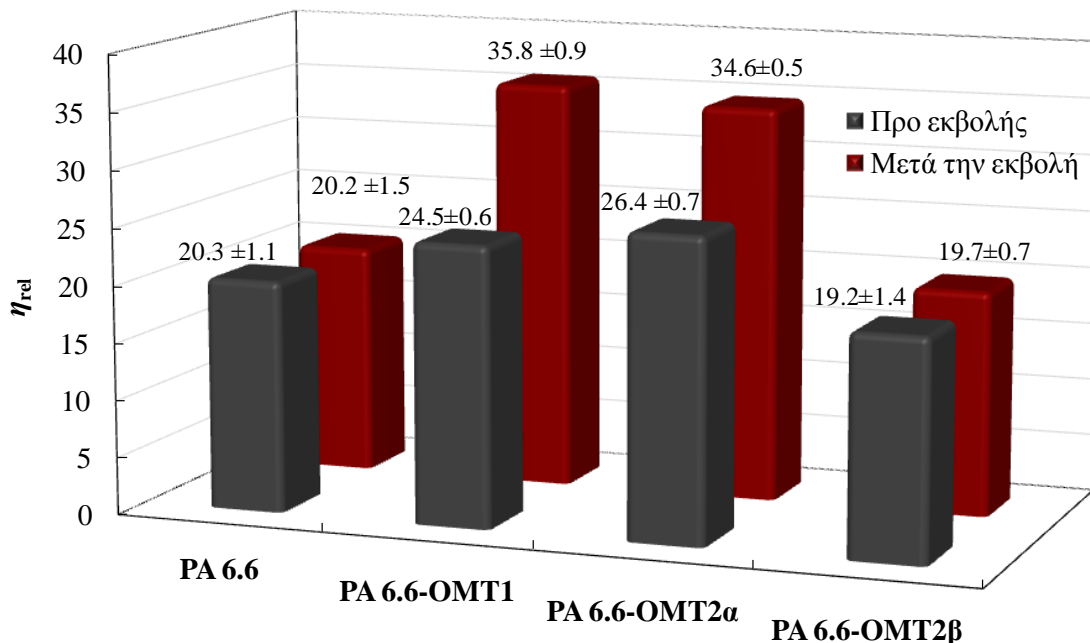


Σχήμα 6.8. Κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %) παρασκευασθέντων πολυαμιδικών ποιοτήτων.

Με στόχο την αποτίμηση της τεχνικής πολυμερισμού που εφαρμόστηκε όσον αφορά το μοριακό βάρος των πολυαμιδικών δομών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του σχετικού ιξώδους (η_{rel}) των διαλυμάτων τους (Σχήμα 6.9), και οι τιμές βρέθηκαν μεταξύ 19.2 και 26.4, υποδεικνύοντας μετρίου μοριακού βάρους πολυαμίδια, βάσει εμπειρικών σχέσεων που συσχετίζουν το σχετικό ιξώδες με το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος [54]. Σε αυτό τη σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους μπορούσε να επιτευχθεί μέσω ενός σταδίου μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης [55–56], αλλά δεν θεωρήθηκε να εμπίπτει στους στόχους του παρόντος κεφαλαίου.

Συγκρίνοντας τις τιμές η_{rel} των νανοσυνθέτων με αυτή του PA 6.6. αναφοράς, προέκυψε μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση: οι εν λόγω τιμές εξέφρασαν μία σημαντική επίδραση της αργίλου στην ικανότητα πολυμερισμού της πολυαμιδικής μήτρας. Ειδικότερα, οι άργιλοι OMT1 και OMT2α αποδείχτηκαν ευεργετικές για την ικανότητα πολυμερισμού του PA 6.6, επιφέροντας μία αύξηση του η_{rel} της τάξεως του 20 και 30 %, αντίστοιχα, σε σχέση με το PA

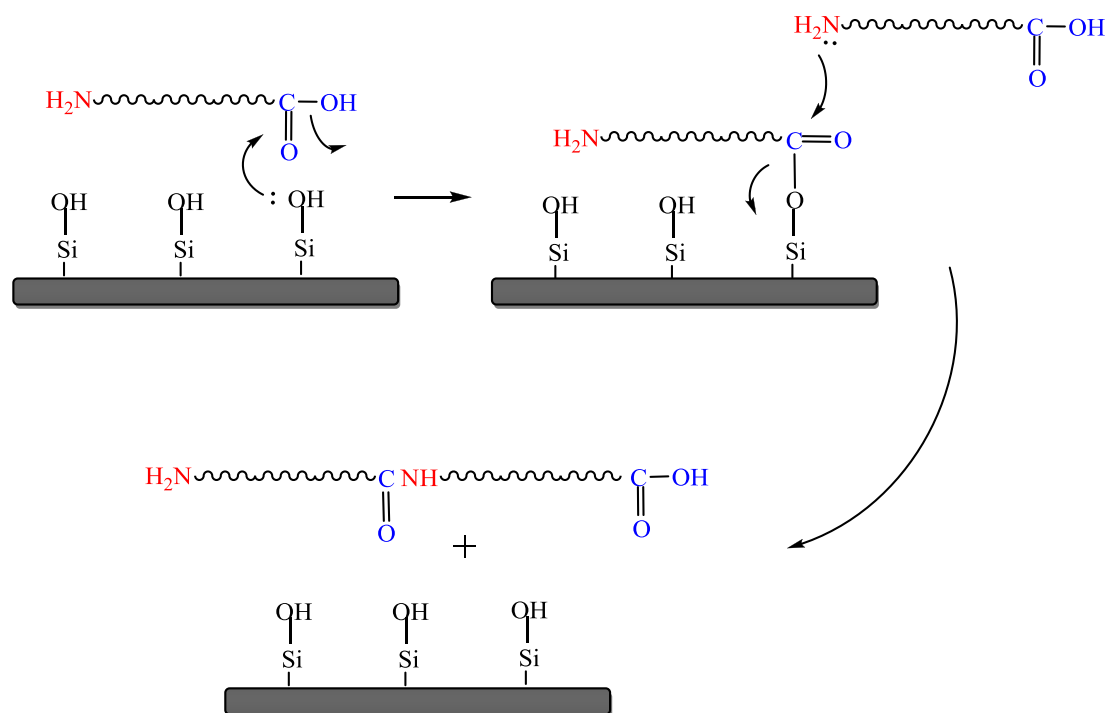
6.6 αναφοράς (ποιότητες προ εκβολής). Επιπροσθέτως, οι συγκεκριμένες άργιλοι επέφεραν περαιτέρω αύξηση του η_{rel} κατά την εκβολή, που στην περίπτωση του νανοσυνθέτου PA 6.6-OMT1 (μετά την εκβολή) άγγιξε το 75 % σε σχέση με την ποιότητα αναφοράς (προ εκβολής).



Σχήμα 6.9. Σχετικό ιξώδες διαλύματος (η_{rel}) παρασκευασθέντων πολυαμιδικών ποιτήτων.

Αν και εκτενέστερη διερεύνηση της επίδρασης των ορυκτών αργίλων ως νανοενισχυτικών στην πορεία της πολυαμιδοποίησης θα παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 7, όπου θα επικεντρωθεί η μελέτη στην διεργασία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι η ενίσχυση της πολυαμιδοποίησης παρουσία των αργίλων κατά την εμπορικά εφαρμοζόμενη διαδικασία του πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος παρατηρείται για πρώτη φορά στην διατριβή αυτή. Ανατρέχοντας στην βιβλιογραφία με στόχο να εξηγηθεί αυτή η δράση των αργίλων, είναι γνωστή η ικανότητα των ορυκτών αργίλου να καταλύουν τις φυσικές δράσεις δημιουργίας πεπτιδίων, μέσω σχηματισμού ενός υποστρώματος για την δημιουργία των αμιδικών δεσμών μεταξύ των αμινομάδων και καρβοξυλομάδων των αμινοξέων. Συγκεκριμένα, οι ορυκτές άργιλοι φέρουν ελεύθερες προς αντίδραση ομάδες SiOH στα άκρα των επιφανειών τους [57–58], οι οποίες δύνανται να δράσουν ως καταλύτες/επιμηκυντές αλυσίδας των αντιδράσεων αμιδοποίησης κατά την δημιουργία των πεπτιδίων [59–61]. Ο σχηματισμός του πεπτιδίου οδεύει μέσω της συμπύκνωσης των ομάδων SiOH με τις ομάδες COOH, διαμορφώνοντας τον εστέρα/ανυδρίτη Si–O–CO. Ο τελευταίος προσβάλλεται εν συνεχεία από την ελεύθερη αμινομάδα (NH₂) δημιουργώντας αμιδικό δεσμό (Σχήμα 6.10).

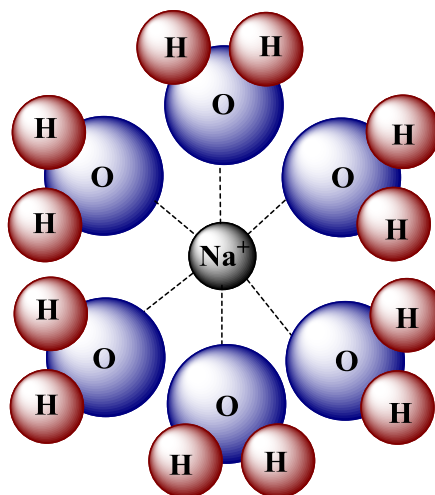
6. Μελέτη παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό



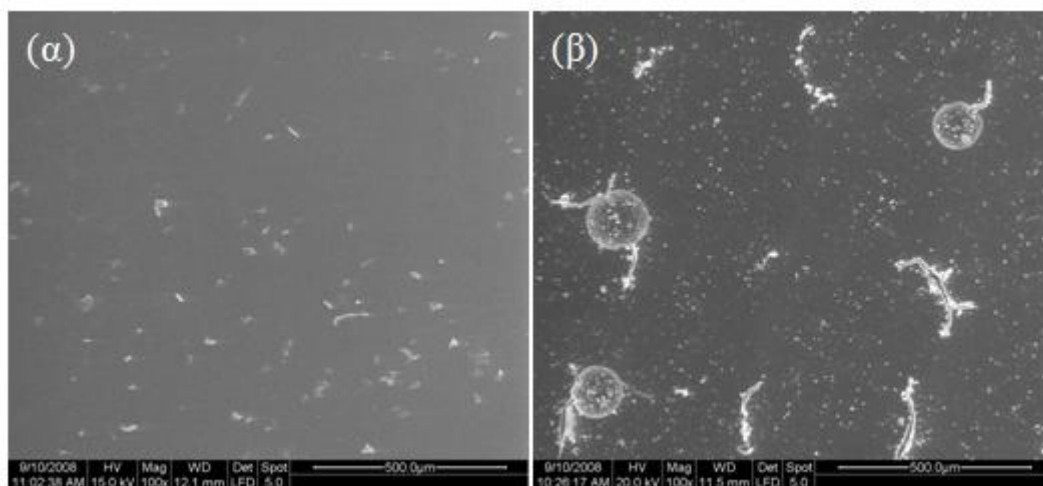
Σχήμα 6.10. Δράση της ορυκτής αργίλου κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος ακολουθούμενου από εκβολή νανοσυνθέτου PA 6.6.

Ωστόσο, παρά την ενίσχυση της πολυαμιδοποίησης παρουσία των πλήρως οργανικά τροποποιημένων αργίλων OMT1 και OMT2α, στην περίπτωση της μερικά τροποποιημένης αργίλου OMT2β που περιέχει ανόργανα κατιόντα Na^+ κατά 30 % της ικανότητας ιοντανταλλαγής της (CEC) (Πίνακας 6.1), η εικόνα ήταν διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, το η_{rel} του νανοσυνθέτου PA 6.6-OMT2β μετά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος (Σχήμα 6.9, προ εκβολής) βρέθηκε σχεδόν ίσο με αυτό του PA 6.6 αναφοράς, αποδεικνύοντας ότι παρά την όμοια χημική δομή της οργανικής τροποποίησης που χαρακτηρίζει τις αργίλους OMT2α και OMT2β, ένας παράγοντας που μπορεί να καθορίσει την κινητική της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης είναι η έκταση της ιοντανταλλαγής. Η εν λόγω επίδραση αποδίδεται στην παρουσία των έντονα υγροσκοπικών κατιόντων Na^+ που περιέχονται στο ενδιάμεσο στρώμα, τα οποία υπό τις υδατικές συνθήκες του σταδίου διαλύματος της διεργασίας πολυμερισμού δύνανται να ενυδατωθούν προς δημιουργία υδαρών συσσωματωμάτων (water clusters) (Σχήμα 6.11) [25]. Λαμβάνοντας υπόψη τον αμφίδρομο χαρακτήρα της πολυαμιδοποίησης, γίνεται κατανοητό ότι η παρουσία «παγίδων» νερού κατά τον πολυμερισμό επηρεάζει αρνητικά την κινητική της αντίδρασης, προβάλλοντας αντίσταση στην απομάκρυνση του παραπροϊόντος, ή επιφέροντας υδρόλυση, με την σχετική δράση προσθέτων που περιέχουν Na^+ να έχει θεωρηθεί ύποπτη για επιβράδυνση της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης και σε

παρελθούσα εργασία του εργαστηρίου μας [62]. Μάλιστα, η εν λόγω επίδραση επηρέασε και την δυνατότητα για περαιτέρω πολυμερισμό της ποιότητας PA 6.6-OMT2β κατά το στάδιο της εκβολής, καθώς η τιμή του η_{rel} πριν και μετά την εκβολή παρέμεινε αμετάβλητη (Σχήμα 6.9), υποδεικνύοντας ενδεχόμενη επίτευξη ισορροπίας της αντίδρασης.



Σχήμα 6.11. Ενδεικτική σχηματική απεικόνιση της ενυδάτωσης των κατιόντων Na^+ που περιέχονται στην μερικά οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλο OMT2α κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος.



Σχήμα 6.12. Μικροφωτογραφίες SEM νανοσυνθέτων (α) PA 6.6-OMT1 και (β) PA 6.6-OMT2β μετά την εκβολή, στα 500 μm .

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η υπόθεση περί ενυδάτωσης των κατιόντων Na^+ που περιέχονται στο ενδιάμεσο στρώμα της αργίλου OMT2β κατά την διεργασία πολυαμιδοποίησης υποστηρίχθηκε από τις ενδείξεις της μικροσκοπίας SEM. Πράγματι, στην επιφάνεια του νανοσυνθέτου PA 6.6-OMT2β αποκαλύφθηκε η ύπαρξη κενών μικροόγκων

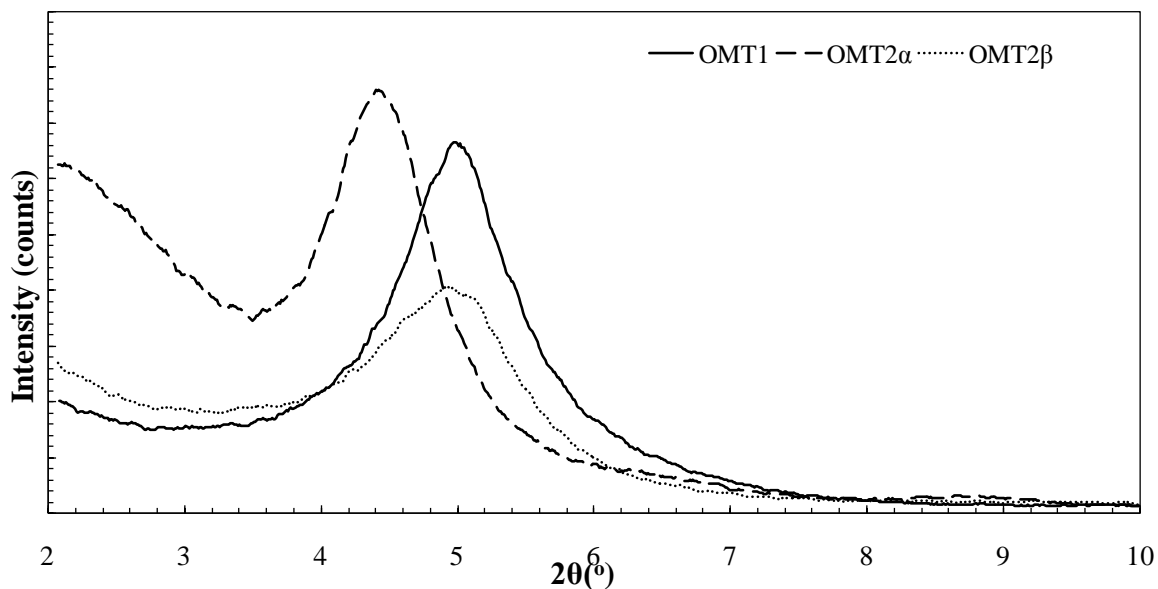
(microvoids) σε αντίθεση με τις άλλες ποιότητες που εξετάστηκαν, οι οποίοι φαίνεται να υποδεικνύουν σημεία ενυδατωμένων συσσωματωμάτων Na^+ (ενδεικτικά παρατίθενται οι μικροφωτογραφίες της ποιότητας PA 6.6-OMT1 και OMT2β, Σχήμα 6.12). Επιπροσθέτως των ενδείξεων της μικροσκοπίας, η μακροσκοπική παρατήρηση της ποιότητας PA 6.6-OMT2β συνάδει προς την ίδια κατεύθυνση, καθώς παρουσίασε υψηλό πορώδες μετά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες ποιότητες που μελετήθηκαν.

6.1.6. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού νανοδομής νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου

Για τον χαρακτηρισμό της νανοδομής των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων PA 6.6-OMT1, PA 6.6-OMT2α και PA 6.6-OMT2β, χρησιμοποιήθηκε η κλασικότερη μέθοδος μελέτης για αυτόν τον σκοπό, η περίθλαση ακτίνων X (XRD). Αρχικά μελετήθηκε η δομή των ορυκτών αργίλων, όπου παρατηρήθηκε η επίδραση τόσο του τύπου της οργανικής τροποποίησης όσο και της έκτασης της ιοντανταλλαγής ως προς την ονομαστική ικανότητα ιοντανταλλαγής της αργίλου (CEC). Ειδικότερα, στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των ορυκτών αργίλων, όπου καθίσταται σαφές ότι για τις πλήρως οργανικά εναλλαγμένες αργίλους OMT1 και OMT2α της ίδιας ικανότητας ιοντανταλλαγής (CEC), το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος εξαρτάται από το μέγεθος του κατιόντος αλκυλαμμωνίου. Πράγματι, η ογκωδέστερη οργανική τροποποίηση της αργίλου OMT2α λόγω της ύπαρξης αρωματικού δακτυλίου (στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο, Σχήμα 6.1) επιφέρει μεγαλύτερη διάνοιξη του ενδιάμεσου στρώματος σε σχέση με την αλειφατική τροποποίηση της αργίλου OMT1 (στεαρυλο-αμμώνιο, Σχήμα 6.1), όπως αποδεικνύεται από την κορυφή της σε χαμηλότερες γωνίες. Από την άλλη, για δεδομένο τύπο κατιόντος αλκυλαμμωνίου των αργίλων OMT2α και OMT2β (στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο), η πλήρης οργανική υποκατάσταση των κατιόντων Na^+ σε σχέση με την μερική επιφέρει μεγαλύτερη διάνοιξη του ενδιάμεσου στρώματος, όπως αποδεικνύεται από την κορυφή σε χαμηλότερες γωνίες της αργίλου OMT2α σε σχέση με την OMT2β.

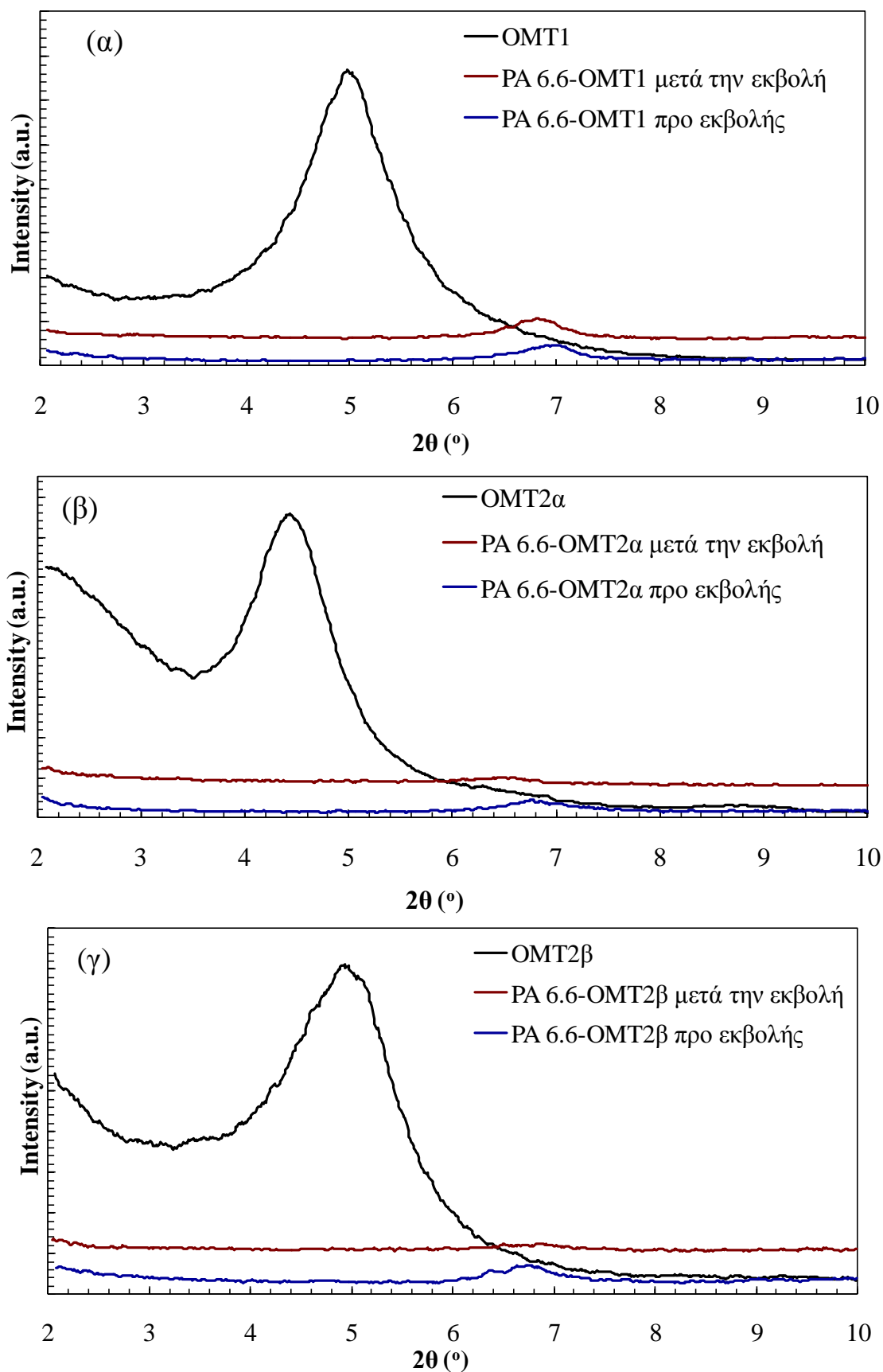
Όσον αφορά την μελέτη της νανοδομής των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων με τεχνική διαλύματος-τήγματος προ εκβολής, παρατηρώντας τα φάσματα XRD είναι εμφανής σε κάθε ποιότητα η εξαφάνιση της αρχικής χαρακτηριστικής κορυφής της αργίλου (Σχήμα 6.14, προ εκβολής). Με βάση την θεωρία περί χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων με την λόγω μέθοδο που συζητήθηκε εκτενώς στην Παράγραφο 4.4.2, αναμενόμενο αποτέλεσμα θα ήταν

είτε ή πλήρης εξαφάνιση της κορυφής της ορυκτής αργίλου (αποφολιδωμένη δομή), είτε η μετακίνησή της προς μικρότερες γωνίες με μειωμένη ένταση κορυφής (εμφωλιασμένη δομή), που συνήθως συνοδεύεται από αύξηση της έντασης κοντά στις αρχικές γωνίες του γραφήματος ($2\theta \approx 2^\circ$) [1–4].



Σχήμα 6.13. Φάσμα XRD των οργανικά τροποποιημένων αργίλων OMT1, OMT2α και OMT2β.

Πράγματι, σε όλες τις εξετασθείσες περιπτώσεις παρατηρείται πως η κορυφή της ορυκτής αργίλου εξαφανίζεται, ενώ στο αριστερό άκρο των διαγραμμάτων παρατηρείται μια ανοδική πορεία, ενδεικτική της αποφολίδωσης των στρωμάτων της αργίλου. Ωστόσο, όλα τα φάσματα των ποιοτήτων προ εκβολής χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μίας κορυφής σε υψηλότερες γωνίες από αυτές της εκάστοτε αργίλου ($2\theta \approx 6.6^\circ$), αντιστοιχώντας έτσι σε μείωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος (Πίνακας 6.5). Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του PA 6.6-OMT1 η ορυκτή άργιλος χαρακτηρίζεται από αρχικό ενδιάμεσο στρώμα ύψους 18.2 Å, ενώ μετά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος μειώνεται κατά 4.6 Å, καταλήγοντας στα 13.6 Å. Ομοίως, στις περιπτώσεις PA 6.6-OMT2α και PA 6.6 OMT2β οι άργιλοι εμφανίζουν μείωση του ύψους ενδιάμεσου στρώματος από 20.5 Å και 20.0 Å, αντίστοιχα, σε 13.6 Å. Μάλιστα, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι παρά τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των ορυκτών αργίλων (χημικός τύπος οργανικής τροποποίησης, έκταση ιοντανταλλαγής), και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν παρατηρείται σύμπτυξη του ενδιάμεσου στρώματος στο ίδιο ύψος. Με άλλα λόγια, υποδεικνύεται ότι το ύψος της πολυστρωματικής αργίλου καταρρέει κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, μειώνοντας το διαθέσιμο προς εμφωλιασμό διάκενο.



Σχήμα 6.14. Φάσματα παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων (α) PA 6.6-OMT1, (β) PA 6.6-OMT2α και (γ) PA 6.6-OMT2β. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και τα φάσματα των αργίλων.

Πίνακας 6.5. Ύψος ενδιάμεσου στρώματος (d) αργίλων και νανοσυνθέτων μετά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος.

| Ποιότητα | $d_{\text{αργίλου}}$ (Å) | $d_{\text{νανοσυνθέτου}}$ (Å) | Δd^* (Å) |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|
| PA 6.6-OMT1 προ εκβολής | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| PA 6.6-OMT2α προ εκβολής | 20.5 | 13.6 | -6.9 |
| PA 6.6-OMT2β προ εκβολής | 20.0 | 13.6 | 6.4 |

$$*\Delta d = d_{\text{νανοσυνθέτου}} - d_{\text{αργίλου}}$$

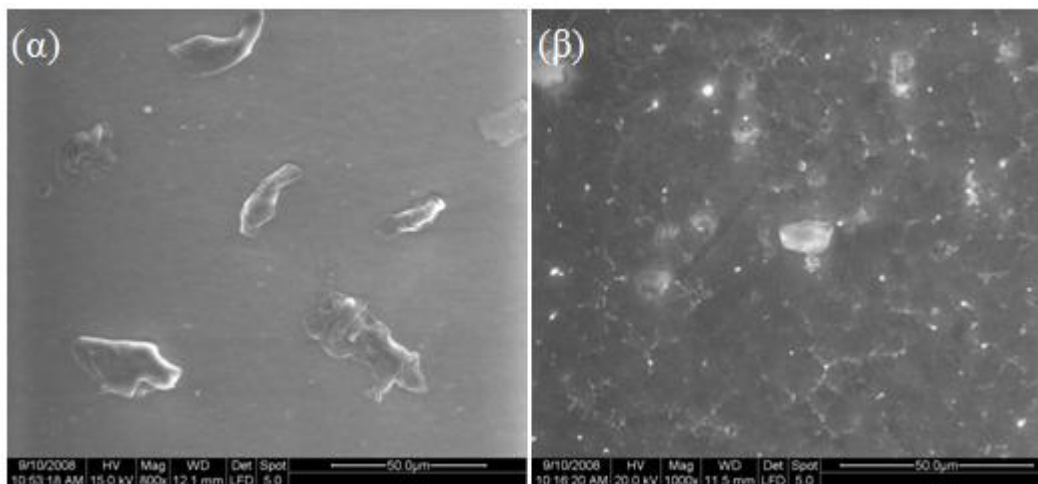
Στην προσπάθεια να ερμηνευθεί η παρατηρηθείσα κατάρρευση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος των οργανικά τροποποιημένων αργίλων κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος που εφαρμόστηκε, αξιολογήθηκαν δύο πιθανές κατευθύνσεις με βάση την σχετική βιβλιογραφία. Έτσι, μία πιθανή εξήγηση θεωρήθηκε η αποικοδόμηση της τροποποίησης της ορυκτής αργίλου, η οποία δύναται να διασπαστεί και να εξαχθεί από τα διάκενα μεταξύ των φυλλιδίων σε θερμοκρασίες άνω των 255 °C [63–64]. Ωστόσο, αν και σε κάποιες από τις περιπτώσεις η θερμοκρασία κατά τον πολυμερισμό ξεπέρασε τα προκαθορισμένα όρια για μικρά χρονικά διαστήματα, η εν λόγω εξήγηση δεν είναι ικανοποιητική δεδομένης της επαναληψιμότητας της κατάρρευσης σε όλες τις πειραματικές περιπτώσεις. Παρόλα αυτά, η πειραματική διερεύνηση της συγκεκριμένης παραμέτρου θα παρουσιαστεί στα πλαίσια της επόμενης Ενότητας.

Από την άλλη, συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις μερικής έκπλυσης της τροποποίησης ορυκτών αργίλων σε περιβάλλον αιθανόλης, ή σε άλλο πολικό περιβάλλον (π.χ. νερό) [65]. Μπορεί αντίστοιχα να παρατηρήσει κανείς πως στα πλαίσια των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόστηκαν, η άργιλος τοποθετείται για μικρό χρονικό διάστημα προ του πολυμερισμού εντός του διαλύματος άλατος αδιπικού οξέος και εξαμεθυλενοδιαμίνης, δηλαδή σε συνθήκες έντονου πολικού περιβάλλοντος, οι οποίες θα μπορούσαν να επιφέρουν μερική έκπλυση της οργανικής τροποποίησης της αργίλου. Ωστόσο, στην σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται πως η μερική έκπλυση είναι απολύτως δυναμικό φαινόμενο, εξαρτώμενο από το χρονικό διάστημα αλληλεπίδρασης, κάτι που αναμενόμενα θα είχε ως αποτέλεσμα την απόδοση κορυφών σε διαφορετικές γωνίες στις τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Αντίθετα όμως, η γωνία που εμφανίζεται η κορυφή στα φάσματα XRD είναι σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων, ανεξαρτήτως μάλιστα και από τον τύπο του μονιμοριλλονίτη ή την οργανική τροποποίηση αυτού.

Όσον αφορά το τελικό στάδιο της εκβολής, αυτό είχε θετική επίδραση στην διασπορά της αργίλου, και συγκεκριμένα στις περιπτώσεις των αργίλων OMT2α και OMT2β

6. Μελέτη παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτής αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό

παρατηρήθηκε εξαφάνιση της κορυφής της αργίλου στην $2\theta \approx 6.6^\circ$ (Σχήμα 6.14 β και γ, μετά την εκβολή). Φαίνεται πως το ισχυρό διατμητικό πεδίο που εφαρμόστηκε κατά την διεργασία οδήγησε σε αποφολίδωση της αργίλου και στις δύο αυτές περιπτώσεις.



Σχήμα 6.15. Μικροφωτογραφίες SEM νανοσυνθέτων (α) PA 6.6-OMT1 και (β) PA 6.6-OMT2β μετά την εκβολή, στα 50 μm.

Από την άλλη, η περίπτωση του PA 6.6-OMT1 δεν ακολούθησε την ίδια τάση, καθώς η κορυφή της αργίλου στο φάσμα XRD παρέμεινε ακόμη και μετά το στάδιο της εκβολής (Σχήμα 6.14α, μετά την εκβολή), υποδεικνύοντας ότι η κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου δεν κατέστη αντιστρεπτή παρά το έντονο διατμητικό πεδίο της εκβολής. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου διαμορφώνεται στα $d \approx 13.6 \text{ \AA}$, τιμή ιδιαίτερα χαμηλή, η δυνατότητα για εμφωλιασμό των πολυαμιδικών αλυσίδων και συνακόλουθη αποφολίδωση των στρωμάτων της αργίλου συσχετίζεται με την αύξηση του μοριακού βάρους που λαμβάνει χώρα κατά την διεργασία της εκβολής. Μάλιστα, η δυνατότητα αυτή καθορίζεται από την ακτίνα περιστροφής των πολυμερικών αλυσίδων συγκριτικά με το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος. Έτσι, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της ποιότητας PA 6.6-OMT1 η αύξηση του η_{rel} κατά την εκβολή ήταν ίση με 46 %, ενώ στις περιπτώσεις των PA 6.6-OMT2α και PA 6.6-OMT2β οι αντίστοιχες τιμές ήταν χαμηλότερες, ίσες με 31 % και 3 % αντίστοιχα. Συνεπώς, θα ήταν λογικό να θεωρηθεί ότι το υψηλότεο μοριακό μέγεθος της πολυαμιδικής μήτρας της ποιότητας του PA 6.6-OMT1 απαίτησε την υπερπήδηση υψηλότερου εντροπικού φράγματος για την διείσδυση στο ενδιάμεσο στρώμα της αργίλου, αποτρέποντας έτσι την αποφολίδωση κατά την εκβολή [1, 66-67].

Περαιτέρω ανάλυση της μορφολογίας των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων κατόπιν του σταδίου της εκβολής πραγματοποιήθηκε μέσω της μικροσκοπίας SEM. Οι μικροφωτογραφίες αποκάλυψαν την ύπαρξη κάποιων συσσωματωμάτων αργίλου σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, τα οποία είχαν μεγαλύτερο μέγεθος στην περίπτωση της αργίλου OMT1 (Σχήμα 6.15α), συμφωνώντας με τα αποτελέσματα του XRD. Από την άλλη, η ύπαρξη συσσωματωμάτων μικρότερης διαμέτρου και λεπτότερης διασποράς είναι εμφανής στις περιπτώσεις PA 6.6-OMT2α και PA 6.6-OMT2β (ενδεικτικά παρατίθενται οι μικροφωτογραφίες της ποιότητας PA 6.6-OMT2β, Σχήμα 6.15β, 50 μm), υποδεικνύοντας ότι μέρος των αργλικών στρωμάτων βρέθηκε σε κατάσταση αποφολίδωσης, όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα XRD, αλλά σε συνδυασμό με κάποιο ποσοστό συσσωματωμένων φυλλιδίων.

Συμπερασματικά, στην Ενότητα αυτή παρουσιάστηκαν τα πειράματα προς την κατεύθυνση της διερεύνησης παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό, μέσω εφαρμογής της βιομηχανικά κυρίαρχης τεχνικής πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος. Τα αποτελέσματα της μελέτης κατέδειξαν μία αδυναμία πλήρους αποφολίδωσης των στρωμάτων των αργίλων, παρά τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους (χημικός τύπος οργανικής τροποποίησης, έκταση ιοντανταλλαγής). Συγκεκριμένα, και στις τρεις περιπτώσεις αργίλων που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε συσσωμάτωση των φυλλιδίων τους στο ίδιο ύψος ενδιάμεσου στρώματος των 13.6 Å. Το τελευταίο στάδιο εκβολής που ακολούθησε τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση της διασποράς των αργίλων στις περισσότερες περιπτώσεις, προφανώς λόγω του ισχυρού διατμητικού πεδίου που εφαρμόστηκε. Παρόλα αυτά, οι ενδείξεις μικροσκοπίας (SEM) κατέδειξαν την ύπαρξη συσσωματωμάτων αργίλου ακόμη και στις περιπτώσεις της ενδεικνυόμενης από τα φάσματα XRD αποφολίδωσης.

6.2. Διερεύνηση αδυναμίας αποφολίδωσης ορυκτών αργίλων σε μήτρες PA n.6

6.2.1. Εισαγωγή

Κεντρικός άξονας της παρούσας Ενότητας είναι η στοχευμένη διερεύνηση της αδυναμίας επίτευξης πλήρους αποφολίδωσης των αργίλων σε πολυαμιδικές μήτρες μονομερούς άλατος διαμίνης και διοξέος, η οποία αποκαλύφθηκε στα πλαίσια της Ενότητας 6.1. Για τον σκοπό αυτό, η διεργασία πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε σε μικρότερης

κλίμακας αντιδραστήρα με εφαρμογή της τεχνικής άνυδρου πολυμερισμού τήγματος (Ενότητα 2.3) [68–69]. Η σχετική διεργασία χαρακτηρίζεται από απουσία νερού ως διαλύτη, έχοντας ως πρώτη ύλη ξηρό πολυαμιδικό άλας, και χαρακτηρίζεται από ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Έτσι, είναι δυνατή η μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυαμιδίου και της αργίλου, αποφεύγοντας τον κίνδυνο θερμικής αποικοδόμησης τόσο της πολυμερικής μήτρας, όσο και της οργανικής φάσης της αργίλου, παράγοντα που έχει ενοχοποιηθεί για την συρρίκνωση του ενδιάμεσου στρώματος στην βιβλιογραφία [24] (περαιτέρω ανάλυση της σχετικής βιβλιογραφίας παρατίθεται στην Παράγραφο 4.6.3.2). Επιπλέον, λόγω της απουσίας του νερού περιορίζονται οι πολικές συνθήκες του πολυμερισμού, με τον τελευταίο παράγοντα να θεωρείται καθοριστικός για την δημιουργία συσσωματωμάτων κατά την παρασκευή νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό σε σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [23] (περαιτέρω ανάλυση της σχετικής βιβλιογραφίας παρατίθεται στην Παράγραφο 4.6.4.3). Επιπροσθέτως, εκμηδενίζεται ο κίνδυνος έκπλυσης της οργανικής τροποποίησης της αργίλου λόγω αλληλεπίδρασης με το υδατικό διάλυμα του πολυαμιδικού άλατος.

Ειδικότερα, αρχικά απομονώνεται και διερευνάται η επίδραση του τύπου της αργίλου στην δυνατότητα αποφολίδωσής της, εξετάζοντας διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις και διατηρώντας σταθερό τον τύπο της πολυαμιδικής μήτρας (PA 6.6). Μάλιστα, στα πλαίσια αυτά εξετάζεται η δυνατότητα παρασκευής ενός «νανομονομερούς», μέσω συγκαταβύθισης της οργανικά τροποποιημένης αργίλου και του άλατος PA 6.6, έχοντας διττό στόχο την ενδεχόμενη βελτίωση της διασποράς της πρώτης, αλλά και την παρασκευή ενός μονομερούς νανοσυνθέτου έτοιμου προς χρήση, απουσία ανάγκης προανάμιξης.

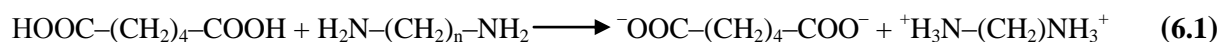
Στην συνέχεια, διερευνάται η επίδραση του τύπου της πολυαμιδικής μήτρας και συγκεκριμένα του αλειφατικού μήκους της διαμίνης, στην δυνατότητα αποφολίδωσης της αργίλου. Για τον σκοπό αυτό επιλέγονται πολυαμίδια του τύπου PA n.6, όπου n=2, 6, 12, έτσι ώστε να εξεταστούν ακραίες περιπτώσεις. Παράλληλα με τις διεργασίες πολυμερισμού, η επίδραση της σύνθεσης της διαμίνης στην δομή της αργίλου απομονώνεται και διερευνάται περαιτέρω μέσω μίας προσέγγισης με χρήση υδατικών υδατικών διαλυμάτων, η οποία προσομοιάζει την τυπική πορεία που εφαρμόζεται για την οργανική τροποποίηση των ορυκτών αργίλων. Συγκεκριμένα, οι διαφορετικές διαμίνες αφήνονται να αλληλεπιδράσουν με μία επιλεγμένη οργανικά τροποποιημένη άργιλο σε υδατικό περιβάλλον, και μελετώνται οι τυχόν δομικές αλλαγές της τελευταίας.

Τέλος, από τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις ανωτέρω πειραματικές πορείες, συσχετίζεται η αδυναμία πλήρους διασποράς των ορυκτών αργίλων σε μήτρες πολυαμιδίων βάσει άλατος διαμίνης και διοξέος, μέσω μίας εγγενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ της διαμίνης του άλατος και της οργανικής τροποποίησης της αργίλου, και προτείνεται σχετικός μηχανισμός.

6.2.2. Πρώτες ύλες και παρασκευή αλάτων PA n.6

Στα πλαίσια της παρούσας Ενότητας 6.2 χρησιμοποιήθηκαν οι ορυκτές άργιλοι OMT1 και OMT2α που εξετάστηκαν στην Ενότητα 6.1 (Πίνακας 6.1, Σχήμα 6.1). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μία μη οργανικά τροποποιημένη άργιλος, ικανότητας ιοντανταλλαγής 0.93 meq g⁻¹, της οποίας η προμήθεια έγινε από την εταιρεία Southern Clay Products Inc. (Gonzales, USA) υπό την εμπορική ονομασία Cloisite[®] Na, και χάριν αντίθεσης προς τις ονομασίες των οργανικά τροποποιημένων αργίλων (OMT1 και OMT2α) εφεξής θα ονομάζεται MT.

Όσον αφορά τα μονομερή του πολυμερισμού, εξετάστηκαν διαμίνες που φέρουν διαφορετικό αλειφατικό περιεχόμενο, και συγκεκριμένα η αιθυλενοδιαμίνη (ETD), εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) και δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη (DMD). Οι διαμίνες συνδυάστηκαν με αδιπικό οξύ (AA) σε ισομοριακές αναλογίες για την παρασκευή των πολυαμιδικών αλάτων, μέσω της τεχνικής διάλυσης-καταβύθισης από αιθανολικά διαλύματα (απόλυτη αιθανόλη) (Αντίδραση 6.11, n= 2, 6, 12) [13, 14, 68–72]. Τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής προέλευσης της εταιρείας Merck Inc.



Τα παρασκευασθέντα άλατα καταβυθίστηκαν αυθόρμητα κατά την δημιουργία τους, διηθήθηκαν και υπέστησαν ξήρανση για 4 h στους 50 °C υπό κενό. Στην συνέχεια, τα ξηρά άλατα PA n.6 αναμίχθηκαν με τις ορυκτές αργίλους σε συγκέντρωση 2.5 phr (υπολογισμένη βάσει του ανόργανου περιεχόμενου) με στόχο την δημιουργία ομοιογενών μιγμάτων. Ειδικά στην περίπτωση του άλατος PA 6.6, δημιουργήθηκε επιπλέον ένα υβριδικό μονομερές με προ-ενσωματωμένη την ορυκτή άργιλο, με βάση παρελθούσες εργασίες των Paraspyrides et al. [70–71] αναφορικές με την ενσωμάτωση καταλυτών σε πολυαμιδικά άλατα μέσω συγκαταβύθισης. Συγκεκριμένα, η άργιλος OMT1 (2.5 phr) διασπάρθηκε είτε στο διάλυμα της HMD ή του AA και ακολούθησε η προσθήκη του διαλύματος του AA ή της HMD,

αντίστοιχα. Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποιότητες μονομερών που υποβλήθηκαν σε πολυμερισμό.

6.2.3. Παρασκευή νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου

Αρχικά, λόγω της έντονης υγροσκοπικότητας των παρασκευασθέντων αλάτων PA n.6 πραγματοποιήθηκε ξήρανσή τους σε θερμοκρασία 50 °C, για 4 ώρες υπό κενό (400 mbar). Στην συνέχεια, οι διάφορες ποιότητες μονομερών που περιγράφονται στον Πίνακα 6.5 υπεβλήθησαν σε διεργασία πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, ήπιου θερμοκρασιακού προφίλ, με στόχο την παρασκευή νανοσυνθέτων PA n.6 (εκτενής αναφορά της τεχνικής παρατίθεται στην Ενότητα 2.3) [68–69]. Κάθε ποιότητα μονομερούς (5 g) τοποθετήθηκε σε ειδικά κατασκευασμένο γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα, ο οποίος στην συνέχεια εφαρμόστηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα χωρίς δυνατότητα ανάδευσης, μέγιστης χωρητικότητας 50 mL (Parr Instrument Co, USA). Αναλυτική περιγραφή του αντιδραστήρα παρατίθεται στην Παράγραφο 5.1.1.1, ενώ περισσότερες πληροφορίες περί της γενικής πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται κατά τον άνυδρο πολυμερισμό τήγματος παρέχονται στην Παράγραφο 5.1.1.2. Οι ειδικότερες συνθήκες που ακολουθήθηκαν στο παρόν μέρος της έρευνας συνοψίζονται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6. Ποιότητες μονομερών προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA n.6- αργίλου και συνθήκες πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών.

| Ποιότητα μονομερούς | | Συνθήκες πολυμερισμού | | Προϊόν |
|---------------------|-----------------|---|---|----------------|
| Πρώτη ύλη | Τρόπος ανάμιξης | 1 ^ο στάδιο: αυτογενής πίεση | 2 ^ο στάδιο: ροή αδρανούς αερίου | |
| Άλας PA 2.6+OMT1 | Ξηρή ανάμιξη | | | PA 2.6-OMT1 |
| Άλας PA 6.6+MT | Ξηρή ανάμιξη | $T_{R1}: \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $T_{R2}: 200\text{--}225\text{ }^{\circ}\text{C}$ | PA 6.6-MT |
| Άλας PA 6.6+OMT1 | Ξηρή ανάμιξη | $t_{R1}=60\text{ min}$ | $t_{R2}=15\text{ min}$ | PA 6.6-OMT1 |
| Άλας PA 6.6+OMT1 | Συγκαταβύθιση | $P_{\max} \approx 5\text{ bar}$ | $P=1\text{ bar}$ | PA 6.6-OMT1/CP |
| Άλας PA 6.6+OMT2α | Ξηρή ανάμιξη | | $\dot{N}_2=500\text{ mL min}^{-1}$ | PA 6.6-OMT2α |
| Άλας PA 12.6+OMT1 | Ξηρή ανάμιξη | | | PA 12.6-OMT1 |

6.2.4. Θερμική επεξεργασία αργίλων

Δεδομένης της τάσης των οργανικών τροποποιήσεων των αργίλων να αποικοδομούνται κατά τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών παραγωγής ή μορφοποίησης των νανοσυνθέτων [48, 63–64,], κάτι τέτοιο θα αποτελούσε μία εύλογη εξήγηση για την μείωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος των αργίλων που εξετάστηκαν κατά τον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών. Αν και με βάση τις πειραματικές συνθήκες του πολυμερισμού (Παράγραφος 6.2.3), τόσο το θερμοκρασιακό προφίλ όσο και η διάρκεια της διεργασίας περιορίστηκαν σε σχέση με την τεχνική πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος (Παράγραφος 6.1.3), ωστόσο θα μπορούσαν να συντελέσουν στην αποικοδόμηση του επιφανειοδραστικού της αργίλου, και κατ' επέκταση στην συρρίκνωση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων της, όπως έχει αναφερθεί σε αντίστοιχη μελέτη παρασκευής νανοσυνθέτων PA 6.6 με επί τούτου πολυμερισμό [24]. Έτσι, με στόχο την διερεύνηση αυτής της πιθανότητας, πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία των οργανικά τροποποιημένων αργίλων OMT1 και OMT2a (5 g) εντός του αντιδραστήρα στις ακριβείς συνθήκες των πολυμερισμών, υπό ροή αζώτου (500 mL min^{-1}).

6.2.5. Επεξεργασία αργίλων με υδατικά διαλύματα διαμινών

Με στόχο την απομόνωση και διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαμινών και της οργανικής τροποποίησης των αργίλων, χρησιμοποιήθηκε μία πειραματική προσέγγιση η οποία προσομοιάζει την διαδικασία οργανοφιλικής των ορυκτών αργίλων. Συγκεκριμένα, η οργανικά τροποποιημένη άργιλος OMT1 διασπάρθηκε στα υδατικά διαλύματα των διαμινών διαφορετικού αλκυλικού μήκους, ETD, HMD και DMD. Σε όλες τις διασπορές που δημιουργήθηκαν, η συγκέντρωση των κατιόντων της διαμίνης βρισκόταν σε περίσσεια σε σχέση με την οργανικά τροποποιημένη άργιλο, και ειδικότερα 25 φορές μεγαλύτερη από την ικανότητα ιοντανταλλαγής της αργίλου. Οι διασπορές αναδευτήκαν έντονα για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα ιζήματα διηθήθηκαν, υπέστησαν ολονύχτια ξήρανση στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$ υπό κενό και συνακόλουθη λειοτρίβηση για την μετατροπή τους σε λεπτή πούδρα. Τα προϊόντα της υδατικής (aqueous) επεξεργασίας αυτής συμβολίζονται ως OMT1–ETD_{aq}, OMT1–HMD_{aq} και OMT1–DMD_{aq}.

6.2.6. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου και επεξεργασμένων αργίλων

Οι ποιότητες νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 6.2.2 μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τις εξής μεθόδους:

- Υπέρυθρος φασματοσκοπία (IR)

Οι πειραματικές συνθήκες της διαδικασίας περιγράφονται στην Παράγραφο 6.1.4.1.

- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Οι πειραματικές συνθήκες της διαδικασίας περιγράφονται στην Παράγραφο 6.1.4.2.

- Περίθλαση ακτίνων (XRD)

Οι πειραματικές συνθήκες της διαδικασίας περιγράφονται στην Παράγραφο 6.1.4.3.

- Καθορισμός εσωτερικού ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου

Οι πειραματικές συνθήκες της διαδικασίας περιγράφονται στην Παράγραφο 6.1.4.5.

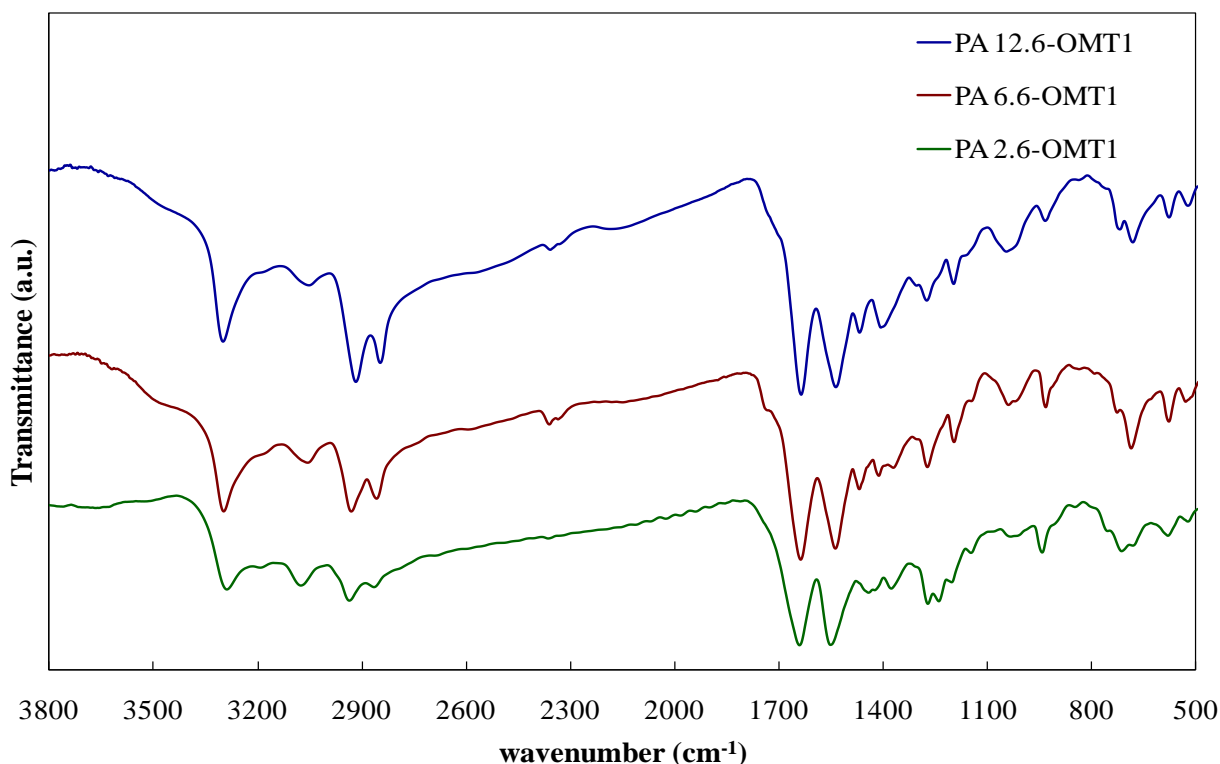
Τέλος, οι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι καθώς και οι ποιότητες αργίλων που υπέστησαν επεξεργασία με υδατικά διαλύματα διαμινών μελετήθηκαν ως προς την δομή τους με XRD (Παράγραφος 6.1.4.3).

6.2.7. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμών πολυαμιδικής μήτρας νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου

Αρχικά, τα παρασκευασθέντα νανοςύνθετα PA n.6-αργίλου μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά των πολυαμιδικών μητρών, αφενός για την ταυτοποίηση των τελευταίων και αφετέρου για την κατάδειξη της καταλληλότητας της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών που εφαρμόστηκε προς παρασκευή πολυαμιδικών δομών. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η αριστοποίηση των συνθηκών του πολυμερισμού με βάση την ποιότητα του παραγόμενου πολυαμιδίου δεν εμπίπτει στους στόχους της παρούσας Ενότητας, αφού ο κεντρικός άξονας της μελέτης είναι η διερεύνηση της αδυναμίας πλήρους αποφολίδωσης των ορυκτών αργίλων σε μήτρες πολυαμιδίων μονομερούς άλατος διαμίνης-διοξέος. Συνεπώς, η επιλογή της τεχνικής πολυμερισμού και των συνθηκών που εφαρμόστηκαν προσανατολίστηκε στην διασφάλιση της απουσίας θερμικής αποικοδόμησης, τόσο των πολυαμιδικών μητρών όσο και των οργανικών τροποποιήσεων των αργίλων, με απόδοση ήσσονος σημασίας στο μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος· ως εκ τούτου

ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον χαρακτηρισμό της νανοδομής των προϊόντων. Στα πλαίσια του Κεφαλαίου 9 θα παρουσιαστεί η αριστοποίηση της σχετικής διαδικασίας πολυμερισμού προς παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου.

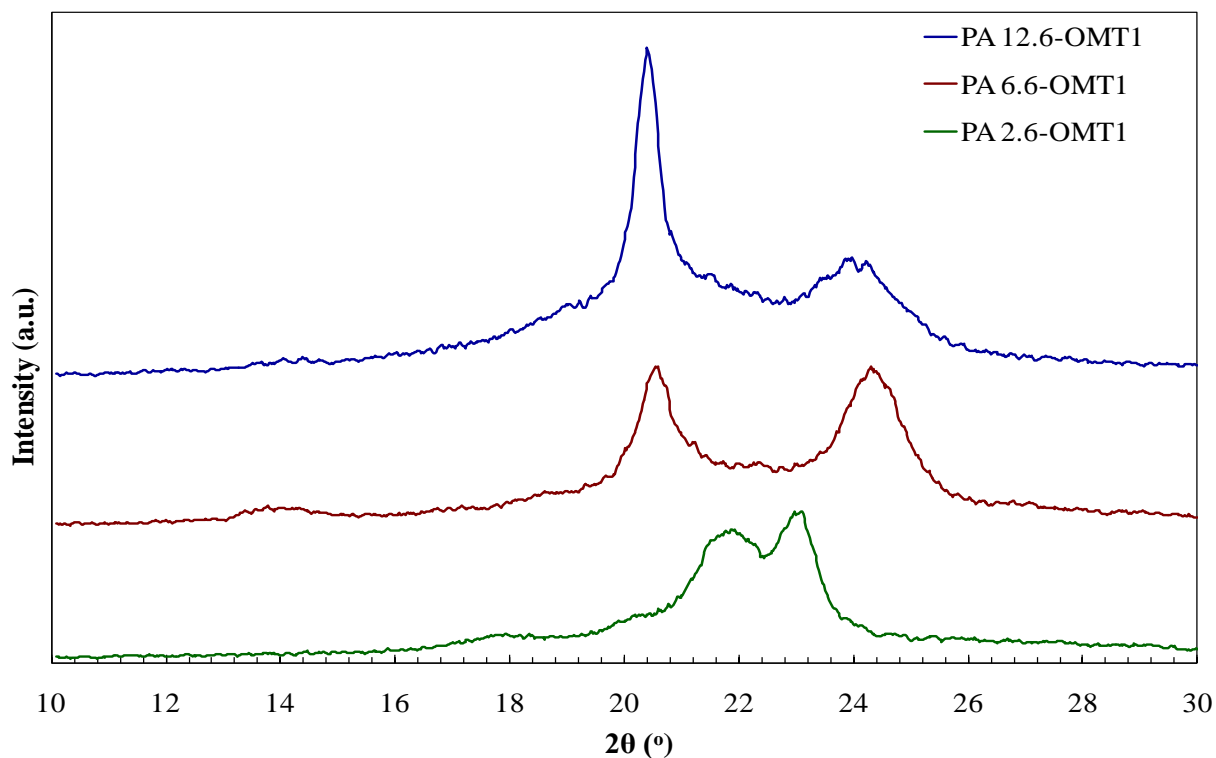
Αναφορικά με την επαλήθευση της δημιουργίας πολυαμιδίων, σε όλες τις περιπτώσεις νανοςυνθέτων PA n.6 που εξετάστηκαν, τα φάσματα FTIR επιβεβαίωσαν την ύπαρξη αμιδικών δεσμών. Πράγματι, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.16, όλες οι εξετασθείσες ποιότητες απέδωσαν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των πολυαμιδίων, με αυτή στα 3300 cm^{-1} να υποδεικνύει την δόνηση τάσης του δεσμού NH (Αμιδικός I). Επιπλέον, η απορρόφηση στα 1640 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=O (Αμιδικός I), ενώ αυτή στα 1540 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH (Αμιδικός II) [49–50].



Σχήμα 6.16. Φάσματα FTIR νανοςυνθέτων PA n.6 (n=2, 6, 12) που περιέχουν 2.5 phr OMT1 από πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών.

Επιπροσθέτως, τα φάσματα XRD (Σχήμα 6.17) επιβεβαίωσαν την δημιουργία τυπικών πολυαμιδικών δομών σε όλες τις περιπτώσεις νανοςυνθέτων. Ειδικότερα, στην περίπτωση των νανοςυνθέτων βάσει PA 6.6 και PA 12.6, οι δύο κορυφές περίθλασης στις $2\theta \approx 20.3^\circ$ και $\approx 24.0^\circ$ που μεταφράζονται σε αποστάσεις $d \approx 4.4\text{ \AA}$ και $\approx 3.7\text{ \AA}$ αντίστοιχα, καταδεικνύουν

την δημιουργία τρικλινούς μοναδιαίου κελίου (α -φάση) με τις αλυσίδες σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση [75]. Από την άλλη, το φάσμα του PA 2.6-OMT1 υπέδειξε την ύπαρξη μικτής α και β -φάσης, καθώς οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης της κρυσταλλικής δομής του πολυαμιδίου βρέθηκαν μετατοπισμένες στις $2\theta \approx 21.7^\circ$ ($d \approx 4.1 \text{ \AA}$) και $2\theta \approx 22.8^\circ$ ($d \approx 3.9 \text{ \AA}$), εμφανίζοντας τάση σύγκλισης σε μία κορυφή περίθλασης, όπως συμβαίνει κατά την μετάβαση από την α στην β -φάση [75].



Σχήμα 6.17. Φάσματα XRD νανοσυνθέτων PA n.6 (n=2, 6, 12) που περιέχουν 2.5 phr OMT1 από πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών.

Πράγματι, οι Murthy et al. [76] παρατήρησαν για πρώτη φορά ότι στην περίπτωση του PA 6.6 είναι δυνατή η μετάπτωση από την μία κρυσταλλική φάση στην άλλη· η μετάπτωση Brill, όπως ονομάζεται, συνίσταται στην μετάβαση από την τρικλινή δομή θερμοκρασίας δωματίου (α -φάση) σε μία άλλη τρικλινή δομή που είναι σταθερή σε υψηλότερη θερμοκρασία (β -φάση), και γίνεται αντιληπτή από την σύγκλιση των δύο χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης στο φάσμα XRD του πολυαμιδίου στις $\approx 21^\circ$ και $\approx 24^\circ$, σε μία κορυφή στις $\approx 21.5^\circ$ [77]. Στην περίπτωση που εξετάστηκε, ωστόσο, δεν υπήρξε θερμοκρασιακό ερέθισμα για την έναρξη της μετάπτωσης Brill, οπότε η όποια κρυσταλλογραφική μετάπτωση σε σχέση με τις άλλες δύο μήτρες πολυαμιδίων που εξετάστηκαν, PA 12.6 και PA 6.6, ενδέχεται να οφείλεται είτε εγγενώς στην φύση του πολυαμιδίου, είτε στις πειραματικές

συνθήκες της παρασκευής και ψύξης του νανοσυνθέτου, καθώς δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την κρυσταλλική φάση που υιοθετεί το PA 2.6.

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των παρασκευσθέντων πολυαμιδικών νανοσυνθέτων, τα σημεία τήξης τους ακολούθησαν πτωτική τάση με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου των πολυαμιδίων (Πίνακας 6.7), λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών που συνεπάγεται αραίωση του δικτύου δεσμών υδρογόνου (εκτενής αναφορά για την επίδραση του αλειφατικού περιεχομένου των πολυαμιδίων στις φυσικές ιδιότητες παρατίθεται στην Ενότητα 2.3). Ως εκ τούτου, η ποιότητα PA 2.6-OMT1 χαρακτηρίστηκε από το υψηλότερο σημείο τήξης ($T_m = 324.21$ °C), λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας αμιδικών δεσμών. Για τον ίδιο λόγο, το εν λόγω νανοσύνθετο εμφάνισε την υψηλότερη τιμή κρυσταλλικότητας ($x_c \% = 48.4$), ενώ οι μήτρες PA 6.6 και PA 12.6 χαρακτηρίστηκαν από παρεμφερείς τιμές [78].

Για την εκτίμηση του μοριακού βάρους των νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ιξώδομετρίας διαλύματος, και συγκεκριμένα προσδιορίστηκε το εσωτερικό ιξώδες τους. Οι μετρηθείσες τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 0.50 dL g⁻¹ και 0.62 dL g⁻¹ (Πίνακας 6.7), υποδεικνύοντας την δημιουργία χαμηλού μοριακού βάρους πολυαμιδίων σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην περίπτωση των νανοσυνθέτων βάσει PA 6.6, όπου είναι δυνατή η συσχέτιση του εσωτερικού ιξώδους με το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) μέσω διαθέσιμων σταθερών K και a της εξίσωσης Mark-Howink [34], οι τιμές $[\eta]$ αντιστοιχούν σε πολυαμίδια με \overline{M}_v που κυμαίνεται από 6300 g mol⁻¹ έως 8000 g mol⁻¹. Αυτές οι τιμές κρίνονται ικανοποιητικές λαμβάνοντας υπόψη τους σύντομους χρόνους και το ήπιο θερμοκρασιακό προφίλ της διεργασίας πολυμερισμού [68], αφού όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, δεν προηγήθηκε αριστοποίηση της διεργασίας, καθώς στόχος των παρόντων πειραμάτων ήταν η ανάδειξη της επίδρασης του τύπου αργίλου και της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυαμιδίου στην δυνατότητα αποφολίδωσης της αργίλου. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλότερη τιμή εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]=0.62$ dL g⁻¹) παρατηρήθηκε στην περίπτωση του νανοσυνθέτου μήτρας PA 12.6, προφανώς λόγω της χαμηλότερης πηκτικότητας της αντίστοιχης διαμίνης, η οποία εξασφάλισε την μικρότερη διαταραχή της στοιχειομετρίας της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης.

Πίνακας 6.7. Θερμικές ιδιότητες και εσωτερικό ιξώδες παρασκευασθέντων ποιοτήτων PA n.6 αργίλου (n=2, 6, 12).

| | Θερμική ανάλυση | | Ιξοδομετρία διαλύματος | |
|----------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | T_m (°C) | ΔH_f (cal g ⁻¹) | x_c % | $[\eta]$ (dL g ⁻¹) |
| PA 2.6-OMT1 | 324.21 ± 0.13 | 24.44 ± 0.57 | 48.4 ± 1.1 | 0.58 ± 0.08 |
| PA 6.6-MT | 265.42 ± 1.48 | 15.69 ± 1.22 | 31.1 ± 2.4 | 0.50 ± 0.02 |
| PA 6.6-OMT1 | 263.82 ± 0.66 | 10.96 ± 0.09 | 21.7 ± 0.12 | 0.58 ± 0.02 |
| PA 6.6-OMT1/CP | 264.77 ± 0.98 | 11.13 ± 1.12 | 22.1 ± 2.2 | 0.56 ± 0.01 |
| PA 6.6-OMT2α | 263.15 ± 0.25 | 11.96 ± 0.39 | 23.7 ± 0.8 | 0.53 ± 0.03 |
| PA 12.6-OMT1 | 236.86 ± 0.45 | 9.39 ± 0.68 | 18.6 ± 1.3 | 0.62 ± 0.07 |

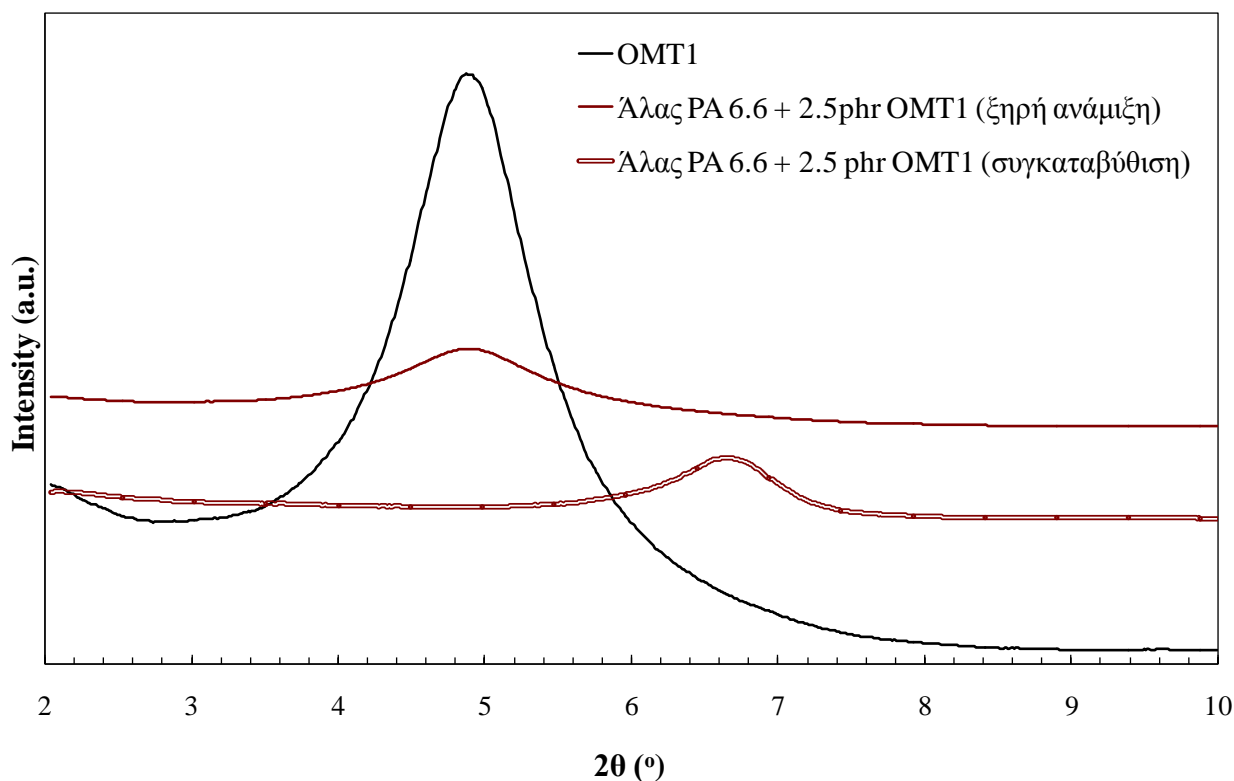
6.2.8. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού νανοδομής νανοσυνθέτων PA n.6-αργίλου

Δομή προϊόντος συγκαταβύθισης άλατος PA 6.6 ορυκτής αργίλου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η παρασκευή άλατος PA 6.6-ορυκτής αργίλου, με ενσωμάτωση της τελευταίας με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, αποσκοπεί αφενός στην παραγωγή ενός «νανομονομερούς» έτοιμο για την παραγωγική διαδικασία νανოსύνθετου πολυμερούς χωρίς την ανάγκη προανάμιξης, και αφετέρου στην επίτευξη μίας εν δυνάμει πιο ομοιόμορφης νανοδομής στο τελικό νανοςύνθετο, εφόσον η ανάμιξη με το νανοενισχυτικό λαμβάνει χώρα κατά την σύνθεση του μονομερούς.

Η οργανικά τροποποιημένη άργιλος που εξετάστηκε (OMT1) διασπάρθηκε είτε στο αιθανολικό διάλυμα της εξαμεθυλενοδιαμίνης είτε στο αδιπικού οξέος, με στόχο την διερεύνηση της επίδρασης του σταδίου αυτού στην τελική δομή του «νανοάλατος». Για την μελέτη των δομικών αλλαγών της αργίλου μετά την παρασκευή του συγκαταβυθισμένου άλατος PA 6.6-OMT1, πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X. Θεωρητικά θα αναμενόταν μία αύξηση του ενδιάμεσου στρώματος του πολυστρωματικού φυλλοπυριτικού (d) λόγω εγκλωβισμού ανάμεσα στα φυλλίδια του πολυαμιδικού άλατος, σε αντιστοιχία με τις μελέτες της ερευνητικής ομάδας της Toyota περί διόγκωσης των αργιλικών στρωμάτων από το μονομερές (καπρολακτάμη) του PA 6. Εντούτοις, μελετώντας το φάσμα που προέκυψε (Σχήμα 6.18), παρατηρήθηκε μία κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου σε χαμηλότερο ύψος ενδιάμεσου στρώματος, μετά την διαδικασία της συγκαταβύθισης. Αυτό

υποδεικνύεται από την μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής της αργίλου σε υψηλότερες γωνίες σε σχέση με αυτήν της αρχικής της μορφής.



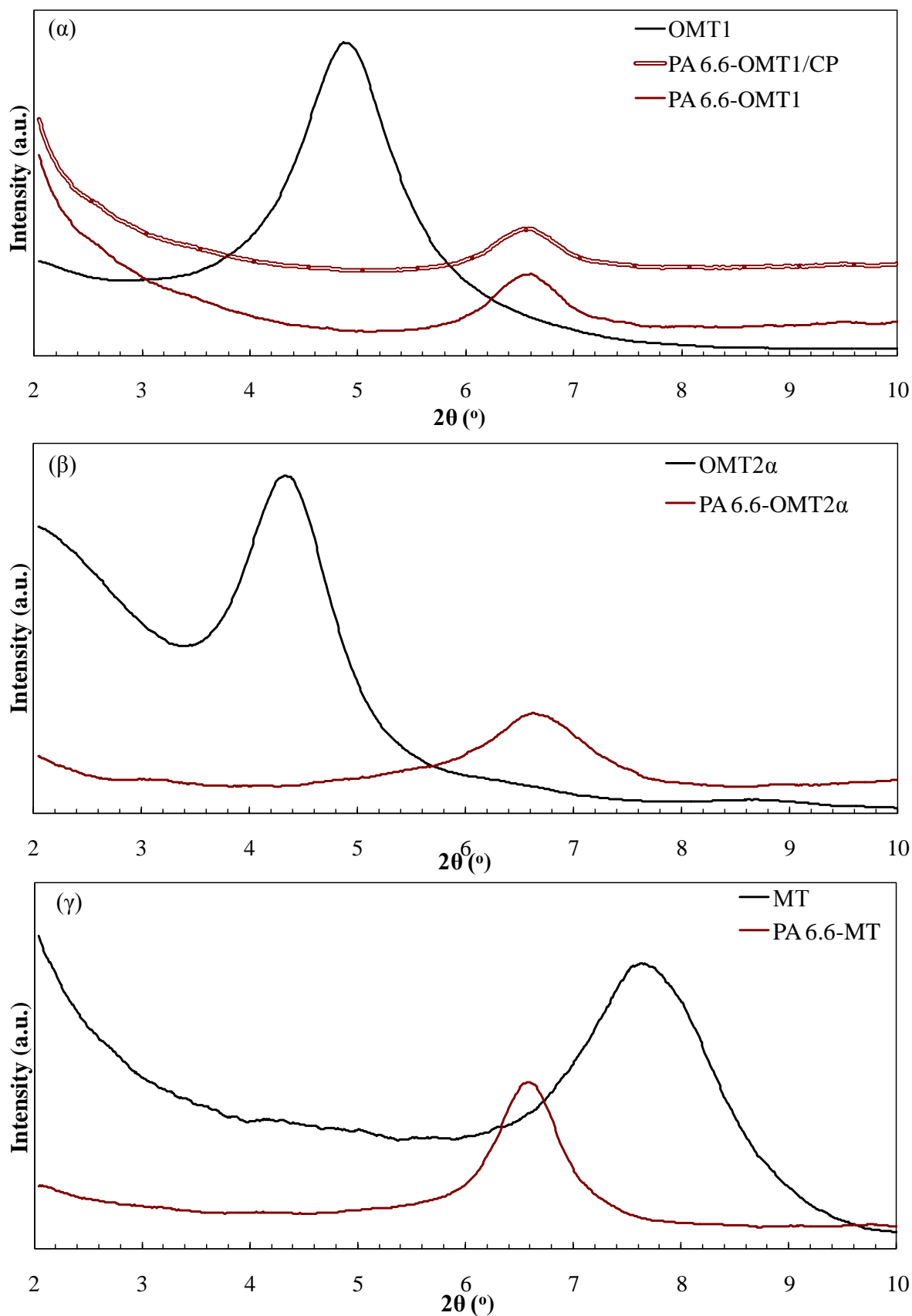
Σχήμα 6.18. Φάσματα XRD των αλάτων PA 6.6-OMT1 που προέρχονται είτε από ξηρή ανάμιξη είτε από συγκαταβύθιση. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται και το φάσμα της αργίλου OMT1.

Ειδικότερα, η άργιλος χαρακτηρίζεται από αρχική κορυφή στο φάσμα XRD σε γωνία $2\theta \approx 5.0^\circ$, που αντιστοιχεί σε $d \approx 18.2 \text{ \AA}$ (Πίνακας 6.5), ενώ μετά την παρασκευή του προϊόντος συγκαταβύθισης άλατος PA 6.6-OMT1, η κορυφή μετατοπίστηκε σε γωνία $2\theta \approx 6.6^\circ$, αντιστοιχώντας σε $d \approx 13.6 \text{ \AA}$. Μάλιστα, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η συγκεκριμένη εικόνα δεν επηρεάστηκε από την παράμετρο του μέσου διασποράς της αργίλου (διαμίνη ή διοξύ), ούτε από τον χρόνο αλληλεπίδρασης της αργίλου με τα αιθανολικά διαλύματα, καθώς εξετάστηκαν ποικίλοι χρόνοι ανάμιξης, χωρίς ουδεμία μεταβολή στην τελική δομή κατάρρευσης. Δηλαδή, η δομική μεταβολή συμβαίνει κατά την φάση της ανάμιξης των δύο διαλυμάτων προς καταβύθιση του άλατος, και όχι κατά την φάση της διασποράς της αργίλου σε έκαστο εκ των δύο συστατικών του άλατος, ενώ το γεγονός ότι ο χρόνος ανάμιξης κατά την παρασκευή του άλατος δεν επηρέασε την μεταβολή, εκφράζει τον αυθόρμητο χαρακτήρα της.

Επίδραση τύπου αργίλου στην δομή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επιτυγχανόμενη δομή νανοσυνθέτου των ποιοτήτων βάσει PA 6.6 και ποικίλης ορυκτής αργίλου, με διαφοροποιό χαρακτηριστικό το είδος της οργανικής τροποποίησης. Για αυτό τον σκοπό εξετάστηκαν οι οργανικά τροποποιημένες άργιλοι OMT1 και OMT2α, τροποποιημένες με κατιόντα στεαρυλο-μεθυλο-αμμωνίου και στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμωνίου, αντίστοιχα (Σχήμα 6.1), καθώς και η μη οργανικά τροποποιημένη άργιλος που περιέχει Na^+ , MT. Μελετώντας τα φάσματα XRD των παρασκευασθέντων ποιοτήτων (Σχήμα 6.19), προέκυψε το συμπέρασμα ότι η παράμετρος της τροποποίησης της αργίλου δεν επηρέασε την τελική δομή νανοσυνθέτου που ελήφθη, καθώς και οι τρεις ποιότητες εμφάνισαν όμοια δομή ενδεικνυόμενη από πανομοιότυπα φάσματα XRD.

Πράγματι, η μέθοδος επί τόπου πολυμερισμού με εφαρμογή διεργασίας τήγματος άνυδρων συνθηκών δεν κατόρθωσε να οδηγήσει σε πλήρη αποφολίδωση των στρωμάτων του πολυστρωματικού φυλλοπυριτικού, καθώς σε όλα τα φάσματα η χαρακτηριστική κορυφή της αργίλου μετατοπίστηκε σε υψηλότερες γωνίες από την αρχική, και ειδικότερα κατέληξε σε όλες στις περιπτώσεις στο ίδιο ύψος ενδιάμεσου στρώματος ($d \approx 13.6 \text{ \AA}$, $2\theta \approx 6.6^\circ$) (Πίνακας 6.8). Η εν λόγω τιμή αντιστοιχεί σε αξιοσημείωτη μείωση του ενδιάμεσου στρώματος στις περιπτώσεις των οργανικά τροποποιημένων αργίλων OMT1 και OMT2α, ενώ στην περίπτωση της μη οργανικά τροποποιημένης αργίλου MT συμβαίνει διάνοϊξη, υποδεικνύοντας κάποιο εμφωλισμό. Ωστόσο, είναι άξιο σχολιασμού το γεγονός ότι σε κάθε περίπτωση το τελικό ύψος είναι όμοιο. Επιπλέον, στο Σχήμα 6.19α παρατηρείται ότι η χρήση του «νανοάλατος», δηλαδή του προϊόντος συγκαταβύθισης άλατος PA 6.6 και OMT1 δεν επιφέρει καμία δομική μεταβολή στο παραχθέν νανοςύνθετο, με την άργιλο να διατηρεί το ίδιο ύψος ενδιάμεσου στρώματος πριν και μετά τον πολυμερισμό (σύγκριση Σχήματος 6.18 και 6.19α), αποδεικνύοντας ότι η κατάρρευσή του κατά την συγκαταβύθιση του «νανοάλατος» ήταν αμετάκλητη.



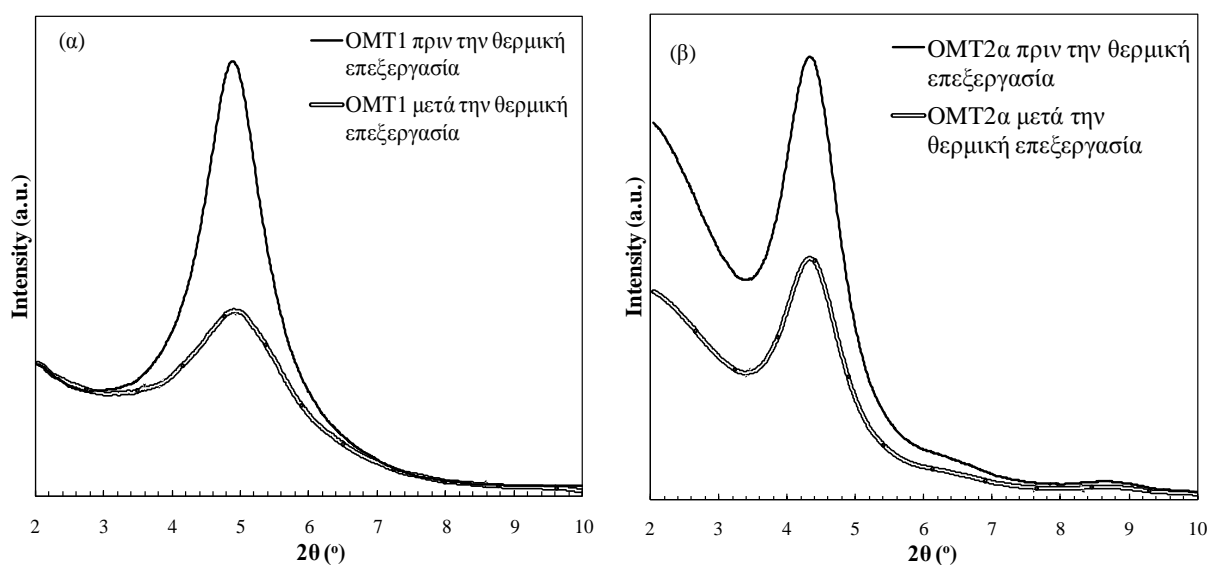
Σχήμα 6.19 Φάσματα XRD ποιοτήτων PA 6.6-αργίλων (2.5 phr) που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό τήγατος άνυδρων συνθηκών (α) PA 6.6-OMT1 και PA 6.6-OMT1/CP, (β) PA 6.6-OMT2α και (γ) PA 6.6-MT. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και τα φάσματα των αργίλων.

Πίνακας 6.8. Ύψος ενδιάμεσου στρώματος (d) αργίλων και νανοσυνθέτων βάσει PA 6.6 μετά τον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών.

| Ποιότητα | $d_{\text{αργίλου}}$ (Å) | $d_{\text{νανοσυνθέτου}}$ (Å) | Δd^* (Å) |
|---------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|
| PA 6.6-MT | 12.9 | 13.6 | +0.7 |
| PA 6.6-OMT1 | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| PA6.6-OMT1/CP | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| PA 6.6-OMT2α | 20.0 | 13.6 | -6.4 |

* $\Delta d = d_{\text{νανοσυνθέτου}} - d_{\text{αργίλου}}$

Στην Παράγραφο 6.1.6 αναφέρθηκε ως πιθανή εξήγηση της παρατηρηθείσας αργιλικής συσσωμάτωσης κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος των ποιοτήτων PA 6.6-αργίλου, ο παράγοντας της θερμικής αποικοδόμησης της οργανικής τροποποίησης. Αυτή βασίστηκε σε σχετική βιβλιογραφία που αποδίδει αντίστοιχη κατάρρευση της αργιλικής δομής κατά τον επί τόπου πολυμερισμό προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-οργανικά τροποποιημένης αργίλου, στην αποικοδόμηση της τελευταίας λόγω υψηλού θερμοκρασιακού προφίλ [24]. Αν και στην τρέχουσα Ενότητα οι πειραματικές παράμετροι του πολυμερισμού (θερμοκρασία και χρόνος, Πίνακας 6.6) επιλέχθηκαν με γνώμονα την αποφυγή τέτοιων φαινομένων, ωστόσο κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά των δύο αργίλων OMT1 και OMT2α σε συνθήκες όμοιες με αυτές της διεργασίας πολυμερισμού. Έτσι, ελήφθησαν τα φάσματα XRD πριν και μετά την θερμική τους επεξεργασία, ώστε να καταδειχθεί η όποια δομική τους αλλαγή (Σχήμα 6.20).



Σχήμα 6.20. Φάσματα XRD οργανικά τροποποιημένων αργίλων (α) OMT1 και (β) OMT2α πριν και μετά την θερμική επεξεργασία στο προφίλ των πολυμερισμών.

Όπως παρατηρείται, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου που εξετάστηκαν, οι πολυστρωματικές άργιλοι δεν υπέστησαν κατάρρευση λόγω θερμικής αποικοδόμησης των κατιόντων αλκυλλαμωνίου [64–65], καθώς δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών σε υψηλότερες γωνίες μετά την επεξεργασία τους. Η μόνη δομική μεταβολή που παρατηρήθηκε ήταν απώλεια κάποιου ποσοστού κρυσταλλικότητας, η οποία υποδείχθηκε από την μείωση της έντασης των κορυφών και στις δύο περιπτώσεις [79]. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η συρρίκνωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου κατά την παρασκευή του «νανοάλατος» απομακρύνει ούτως ή άλλως την εξήγηση της θερμικής αποικοδόμησης, αλλά θεωρήθηκε σκόπιμο να αποκλειστεί και πειραματικά, ώστε να είναι δυνατή στην συνέχεια η απομόνωση άλλων παραμέτρων που μπορεί να ενοχοποιούνται για αυτήν την κατάρρευση της αργίλου.

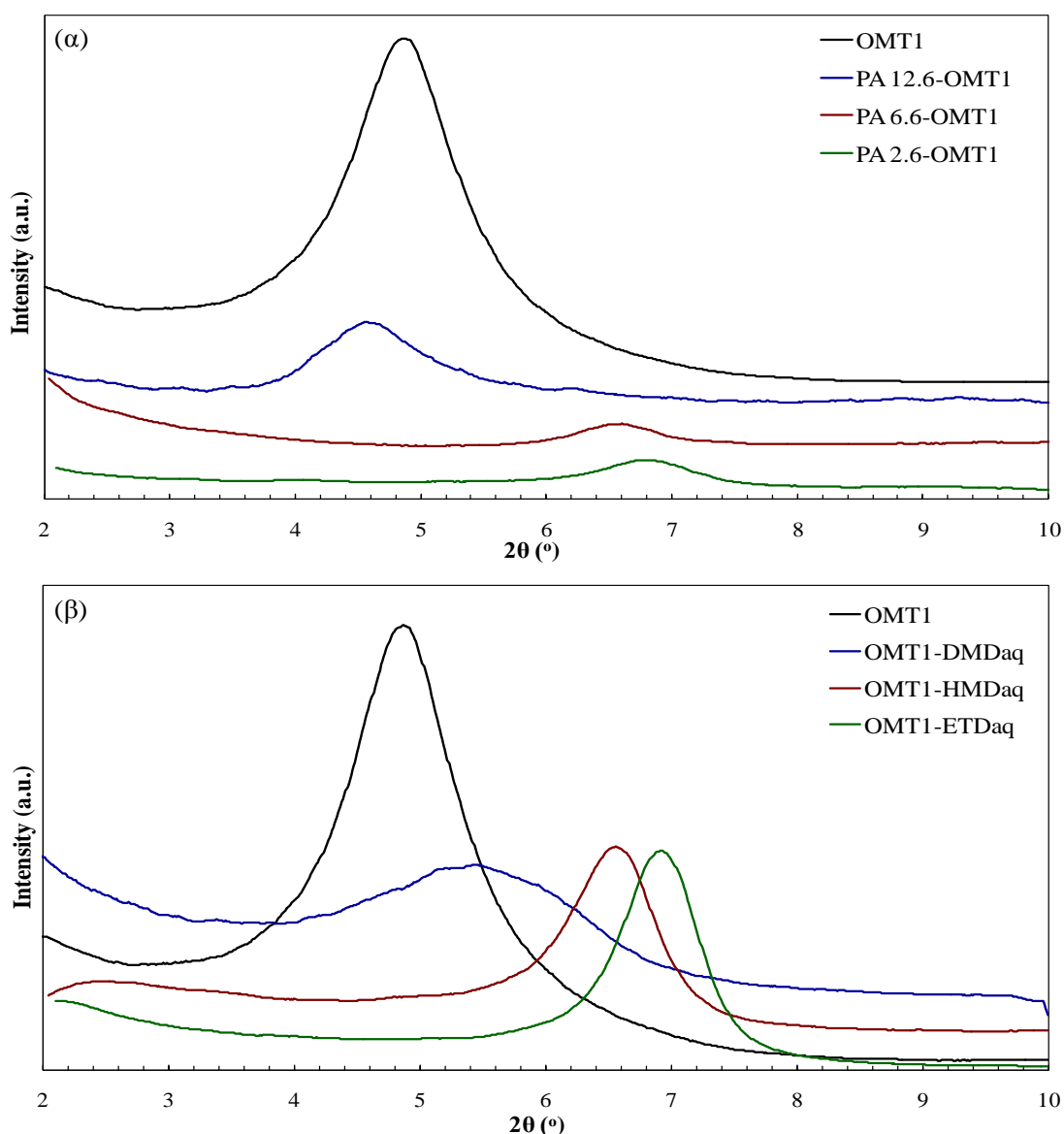
Επίδραση τύπου πολυαμιδίου στην δομή νανοσυνθέτων PA η.6-αργίλου

Συγκεφαλαιώνοντας τα ανωτέρω ευρήματα, παρατηρήθηκε μία κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου κατά α) την συγκαταβύθιση του άλατος PA 6.6 με την οργανικά τροποποιημένη άργιλο OMT1 και β) τον επί τόπου πολυμερισμό των νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου, η οποία απέδωσε την ίδια τιμή ύψους (d) ανεξάρτητα από το είδος του μονομερούς («νανοάλας» ή ξηρό μίγμα), τον τύπο της αργίλου (οργανική τροποποίηση, ποσοστό ιοντανταλλαγής) και την διεργασία πολυμερισμού (διαλύματος-τήγματος ή τήγματος άνυδρων συνθηκών). Η εν λόγω διαπίστωση οδήγησε στην υποψία ύπαρξης μίας εγγενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών του πολυαμιδίου και της αργίλου, και στοχεύοντας στην επιβεβαίωσή της, στην παρούσα πειραματική Ενότητα 6.2 ακολουθήθηκε η προσέγγιση της διαφοροποίησης ενός εκ των δύο συστατικών του μονομερούς άλατος πολυαμιδίου.

Με άλλα λόγια, εξετάστηκε η επίδραση του τύπου του πολυαμιδίου στην δυνατότητα αποφολίδωσης της αργίλου. Συγκεκριμένα, ως παράμετρος διαφοροποίησης διετέλεσε η σύσταση της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος, μέσω μελέτης διαφορετικού αλειφατικού μήκους διαμινών. Ειδικότερα, εξετάστηκαν η αιθυλενοδιαμίνη (ETD), η εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) και η δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη (DMD) σε συνδυασμό με το αδιπικό οξύ, έτσι ώστε να αποδοθεί εικόνα των ακραίων περιπτώσεων (PA 2.6 και PA 12.6) που πλαισιώνουν την συμβατική σύσταση του PA 6.6. Στόχος και σε αυτή την πειραματική Ενότητα ήταν η ανάδειξη της επίδρασης της συγκεκριμένης παραμέτρου στην δυνατότητα αποφολίδωσης της ορυκτής αργίλου μέσω εφαρμογής της μεθόδου επί τόπου πολυμερισμού, έτσι ώστε να ερμηνευτεί η παρατηρηθείσα –τόσο πειραματικά όσο και βιβλιογραφικά [23–24]– αδυναμία

πλήρους αποφολίδωσης αυτής της κατηγορίας των νανοενισχυτικών σε μήτρες πολυαμιδίων όπου το μονομερές αποτελούν ή διαμίνη και το διοξύ (ή το άλας τους).

Επικεντρώνομενοι στην επίδραση του τύπου του πολυαμιδίου στην επιτυγχανόμενη δομή νανοσυνθέτου των ποιοτήτων PA n.6-OMT1 που προέκυψαν με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, στο Σχήμα 6.21α παρουσιάζονται τα φάσματα XRD. Όπως είναι σαφές, σε καμία των περιπτώσεων δεν παρατηρείται πλήρης αποφολίδωση της αργίλου OMT1, όπως καταδεικνύεται από την ύπαρξη σε όλα τα φάσματα μίας κορυφής που αποδίδεται στην παρουσία της τακτικής πολυστρωματικής δομής της αργίλου.



Σχήμα 6.21. Φάσματα XRD (α) ποιοτήτων PA n.6-OMT1(2.5 phr) που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών και (β) οργανικά τροποποιημένης αργίλου OMT1-ETDaq, OMT1-HMDaq και OMT1-DMDaq που προέκυψε με επεξεργασία με υδατικά διαλύματα διαμινών. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και τα φάσματα των αργίλων.

Πίνακας 6.9. Ύψος ενδιάμεσου στρώματος (d) αργίλων και νανοσυνθέτων βάσει PA n.6 μετά τον πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, και επεξεργασμένων αργίλων με υδατικά διαλύματα διαμινών.

| Νανοςύνθετα PA n.6-αργίλου | | | |
|--|--------------------------|---|------------------|
| Ποιότητα | $d_{\text{αργίλου}}$ (Å) | $d_{\text{νανοσυνθέτου}}$ (Å) | Δd^* (Å) |
| PA 2.6-OMT1 | 18.2 | 13.3 | -4.9 |
| PA 6.6-MT | 12.9 | 13.6 | +0.7 |
| PA 6.6-OMT1 | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| PA6.6-OMT1/CP | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| PA 6.6-OMT2 | 20.0 | 13.6 | -6.4 |
| PA 12.6-OMT1 | 18.2 | 21.0 | +2.8 |
| Επεξεργασμένες άργιλοι με υδατικά διαλύματα διαμινών | | | |
| Ποιότητα | $d_{\text{αργίλου}}$ (Å) | $d_{\text{επεξεργασμένης αργίλου}}$ (Å) | Δd^* (Å) |
| OMT1-ETD _{aq} | 18.2 | 13.3 | -4.9 |
| OMT1-HMD _{aq} | 18.2 | 13.6 | -4.6 |
| OMT1-DMD _{aq} | 18.2 | 16.2 | -2.0 |

* $\Delta d = d_{\text{νανοσυνθέτου}} - d_{\text{αργίλου}}$

Τα ανωτέρω ευρήματα ανέδειξαν την επίδραση του μήκους της διαμίνης στις επιτυγχανόμενες νανοδομές, καταδεικνύοντας ότι αυξανόμενου του μήκους της, αυξάνεται και το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου. Συνεπώς, η υποδεικνυόμενη αλληλεπίδραση μεταξύ της οργανικά τροποποιημένης αργίλου και του πολυαμιδικού άλατος θα μπορούσε να εντοπιστεί ιδιαίτερα μεταξύ της πρώτης και της διαμίνης του άλατος. Αποσκοπώντας στην απομόνωση της εν λόγω αλληλεπίδρασης, εφαρμόστηκε μία πειραματική προσέγγιση η οποία προσομοιάζει την διαδικασία της οργανοφιλίας των αργίλων. Συγκεκριμένα, η οργανικά τροποποιημένη άργιλος OMT1 διασπάρθηκε σε υδατικά διαλύματα των διαμινών ETD, HMD και DMD και αφέθηκε προς αλληλεπίδραση, ώστε να διαφανεί τυχόν δομική μεταβολή της υπό την επίδραση των διαφορετικού μήκους διαμινών.

Τα φάσματα XRD των υδατικά επεξεργασμένων αργίλων OMT1-ETD_{aq}, OMT1-HMD_{aq} και OMT1-DMD_{aq} παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.21β. Όπως είναι εμφανές, υπάρχει σαφής αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιόντων της διαμίνης και της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, καθώς το ύψος του ενδιάμεσου στρώματός της (d) μεταβλήθηκε ανάλογα προς το μήκος της διαμίνης (n) (Πίνακας 6.9). Ειδικότερα, παρατηρήθηκε συρρίκνωση του d της αργίλου σε όλες τις περιπτώσεις, με το αρχικό ύψος πριν την επεξεργασία να είναι 18.2 Å, ενώ μετά την επεξεργασία με τα υδατικά διαλύματα διαμινών να μειώνεται στα 16.2 Å στην

περίπτωση της DMD, στα 13.6 Å στην περίπτωση της HMD και στα 13.3 Å στην περίπτωση της ETD. Τα εν λόγω ευρήματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των ποιοτήτων PA n.6-αργίλου, που υπέδειξαν την εξάρτηση της επιτυγχανόμενης νανοδομής από την σύσταση του πολυαμιδικού άλατος.

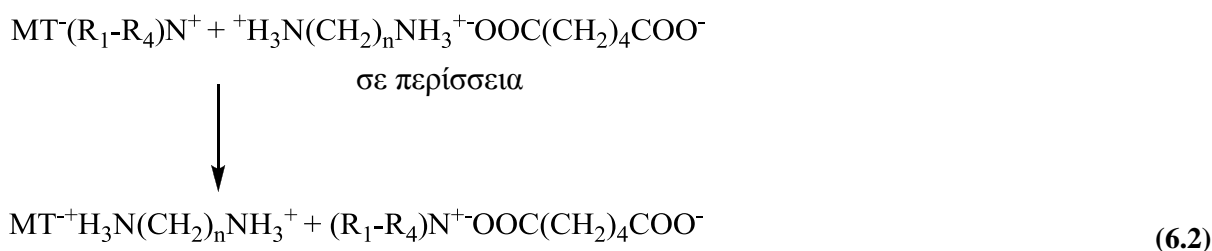
Στην επόμενη Ενότητα αξιολογούνται συγκεντρωτικά τα ευρήματα της αδυναμίας αποφολίδωσης των νανοσυνθέτων μήτρας PA 6.6 τόσο με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος όσο και με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, αλλά και των νανοσυνθέτων μεταβλητής μήτρας PA n.6 με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, με στόχο να διαλευκανθεί ο μηχανισμός που ελέγχει την δυνατότητα παρασκευής αποφολιδωμένων νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-αργίλου, όπου το μονομερές αποτελεί το άλας διαμίνης-διοξείος.

6.3. Μηχανισμός αλληλεπίδρασης PA n.6 και οργανικά τροποποιημένης αργίλου

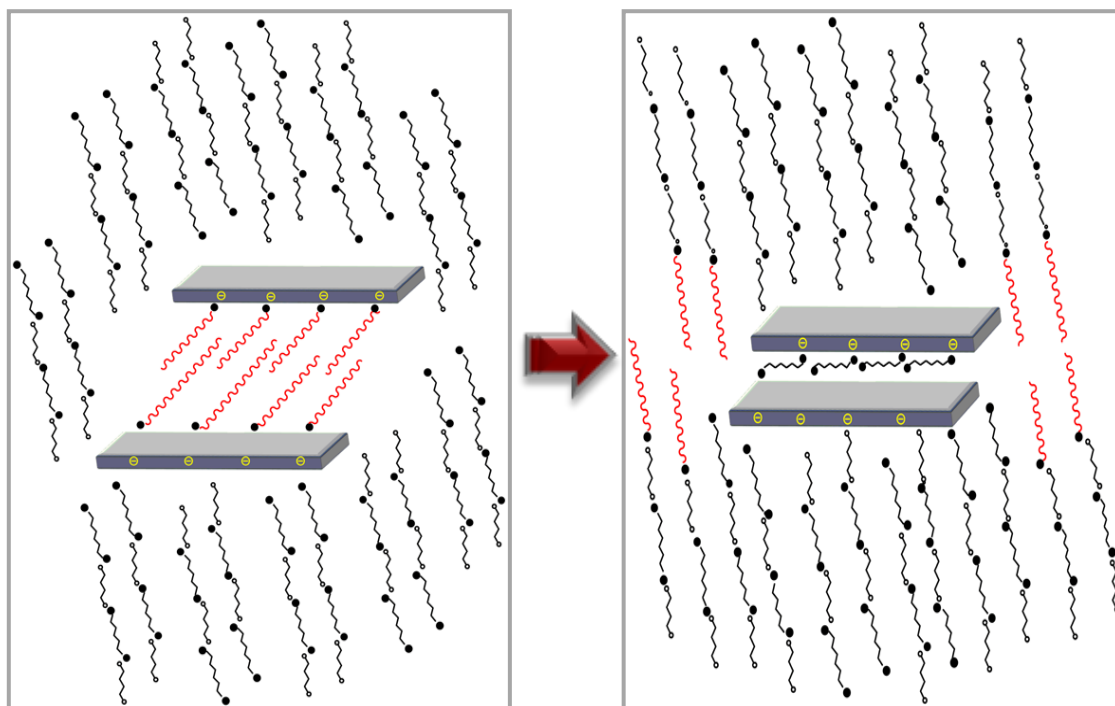
Εξετάζοντας συνδυαστικά τα ευρήματα των ανωτέρω διαφορετικών πειραματικών προσεγγίσεων, δηλαδή της παρασκευής νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, PA n.6-αργίλου με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, «νανοάλατος» PA 6.6-αργίλου με συγκαταβύθιση και επεξεργασίας της οργανικά τροποποιημένης αργίλου με υδατικά διαλύματα διαμινών μεταβλητού αλειφατικού μήκους (n), υποδεικνύεται μία εγγενής αλληλεπίδραση μεταξύ της οργανικά τροποποιημένης αργίλου και του συστατικού της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος, η οποία οδηγεί σε συσσωμάτωση των στρωμάτων της πρώτης, εξαρτώμενης μάλιστα από τον τύπο της διαμίνης. Η μοναδική αντίδραση που δύναται να λαμβάνει χώρα μεταξύ των δύο αυτών ειδών είναι μία αντίδραση ιοντανταλλαγής, καθώς τα χημικά είδη που συμμετέχουν στις διεργασίες που εξετάστηκαν είναι ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία σχηματίζουν είτε οργανικά άλατα (άλατα πολυαμιδίων) είτε οργανικά/ανόργανα άλατα (κατιόντα αλκυλαμμωνίου/ορυκτή άργιλος). Οι αντιδράσεις ιοντανταλλαγής συνήθως λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες διαλύματος, αλλά έχουν αναφερθεί να συμβαίνουν και σε στερεά κατάσταση, κάτι που υποδεικνύει τον αυθόρμητο χαρακτήρα τους, όταν πληρούνται οι απαραίτητες συνθήκες δραστηριότητας ή/και θερμοδυναμικές παράμετροι [80]. Ειδικότερα, τα χημικά είδη που δύναται να αλληλεπιδράσουν στις εξετασθείσες περιπτώσεις είναι τα κατιόντα των διαμινών και αυτά των αλκυλαμμωνίων που βρίσκονται μεταξύ των φυλλιδίων του πολυστρωματικού

φυλλοπυριτικού ως οργανική τροποποίηση, με δεδομένη την ύπαρξη περιβάλλοντος επαρκούς ιοντικής κινητικότητας που παρέχεται σε όλες τις πειραματικές διεργασίες που εφαρμόστηκαν.

Όσον αφορά την κινητήριο δύναμη πίσω από την αναφερθείσα αντίδραση μεταξύ της πρωτονιωμένης διαμίνης και των κατιόντων αλκυλαμμωνίου, αυτή έγκειται στην χημική ομοιότητα των δύο ειδών και καθορίζεται από την σειρά δραστηριότητας μεταξύ τους. Η τελευταία με την σειρά της φαίνεται να εξαρτάται περισσότερο από τον βαθμό δραστηριότητας που φέρουν οι αμίνες, παρά από τον βαθμό υποκατάστασής τους. Πιο συγκεκριμένα, οι σταθερές διάστασης των βάσεων (K_b) των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα, όπως συμβαίνει και τις σταθερές διάστασης των συζυγών οξέων (κατιόντων) (K_a), γεγονός που ενδεικνύει ότι η βασικότητα των αλκυλαμινών ή η οξύτητα των κατιόντων αλκυλαμμωνίου δεν επηρεάζεται ισχυρά από τον βαθμό υποκατάστασης [81]. Ως εκ τούτου, τα κατιόντα στεαρυλο-αμμωνίου και στεαρυλο-βενζυλο-μεθυλο-αμμωνίου των αργίλων OMT1 και OMT2(α ή β) μπορούν να θεωρηθούν παρόμοιας δραστηριότητας έναντι των κατιόντων της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος. Παράλληλα, ο διδραστικός χαρακτήρας της τελευταίας σε συνδυασμό με το –κατά πολύ– μικρότερο μέγεθός της, ευνοούν την αντικατάσταση των μονοδραστικών και σαφώς ογκωδέστερων κατιόντων αλκυλαμμωνίου των αργίλων, δεδομένης της μειωμένης σταθερότητας των ογκωδών ιόντων. Ως αποτέλεσμα, αυτή η ανταλλαγή επιφέρει ένα «γεφύρωμα» των φυλλιδίων της αργίλου από τα κατιόντα των διαμίνων των πολυαμιδικών αλάτων. Η εν λόγω ανταγωνιστική ιοντανταλλαγή παρουσιάζεται ενδεικτικά από το σχήμα της Αντίδρασης 6.2 και σχηματικά απεικονίζεται στο Σχήμα 6.22.



όπου, MT^- η ορυκτή άργιλος, $(\text{R}_1\text{-R}_4)\text{N}^+$ τα πρωτοταγή έως τεταρτοταγή κατιόντα αλκυλαμμωνίου που φέρει η άργιλος ως οργανική τροποποίηση.



Σχήμα 6.22. Ενδεικτική σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού κατιονικής εναλλαγής μεταξύ της οργανικής τροποποίησης της αργίλου και της διαμίνης του PA 6.6.

● = NH_3^+ , ○ = COO^- , ~~~~~ = αλυσίδα μεθυλενομάδων πολυαμιδίου, ~~~~~ = αλειφατική αλυσίδα οργανικής τροποποίησης.

Αυτός ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης ερμηνεύει την επαναληψιμότητα του ύψους (d) του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου σε όλες τις εξετασθείσες ποιότητες όπου ως μονομερές χρησιμοποιήθηκε το άλας PA 6.6 (Πίνακας 6.8): η πρωτονιωμένη εξαμεθυλενοδιαμίνη αντικαθιστά τα κατιόντα της οργανικής τροποποίησης (OMT1, OMT2a) και ακόμη τα κατιόντα Na^+ (MT), με αποτέλεσμα να προκύπτει άργιλος εκ νέου τροποποιημένη με κατιόντα εξαμεθυλενοδιαμίνης, της οποία το ύψος (d) παραμένει «κλειδωμένο» στην τιμή των 13.6 Å. Το τελευταίο συμπέρασμα συνάδει και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία που αναλύεται στα πλαίσια του Κεφαλαίου 4 (Παράγραφος 4.6.4.3), όπου σε σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αναφέρεται ως αιτία της αδυναμίας διασποράς της αργίλου σε μήτρες PA 6.6 κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, η ύπαρξη του ιοντικού περιβάλλοντος που ενέχουν οι εγγενείς συνθήκες του πολυμερισμού, χωρίς ωστόσο να διερευνάται περαιτέρω [23].

Επιπλέον, ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης που ελέγχει τις επιτυγχανόμενες νανοδομές βάσει πολυαμιδίων βρέθηκε εξαρτώμενος από το μήκος της διαμίνης. Στις περιπτώσεις μικρού αλειφατικού μήκους, όπως στην εξαμεθυλενοδιαμίνη και την αιθυλενοδιαμίνη, οδήγησε σε μία μη αντιστρεπτή μείωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου, λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα κατιόντα των διαμινών

και τα φυλλίδια των αργίλων, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τον εμφωλιασμό των αναπτυσσόμενων πολυαμιδικών αλυσίδων και την διάνοιξη των αργλικών στρωμάτων. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, η εφαρμογή ενός τελικού σταδίου εκβολής μετά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος βρέθηκε να ωφελεί την διασπορά των αργίλων, οδηγώντας σε μικτές αποφολιδωμένες-συσσωματωμένες δομές νανοσυνθέτου (Παράγραφος 6.1.6)

Από την άλλη, όταν χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερου αλειφατικού περιεχομένου δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη, το επιτυγχανόμενο ύψος ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου που τροποποιήθηκε εκ νέου με τα κατιόντα της διαμίνης, βρέθηκε επαρκές ώστε να επιτρέψει στις αυξανόμενου μήκους πολυαμιδικές αλυσίδες να εισχωρήσουν στα αργλικά στρώματα. Η τελευταία παρατήρηση απορρέει από την υψηλότερη τιμή d (21.0 Å) που χαρακτήρισε την πολυαμιδική ποιότητα PA 12.6-OMT1 σε σχέση με αυτή της υδατικά επεξεργασμένης αργίλου OMT1-DMD_{aq} (16.5 Å) (Σχήμα 6.21α και 6.21β, Πίνακας 6.9). Το ύψος ενδιάμεσου στρώματος της πρώτης περίπτωσης φαίνεται πως αντιστοιχεί σε εμφωλιασμένες αλυσίδες PA 12.6 εντός των αργλικών φυλλιδίων, ενώ στην δεύτερη περίπτωση στην διεύθετη της δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης ανάμεσα στα αργλικά στρώματα. Με άλλα λόγια, το μεγαλύτερο μήκος της δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης εξασφάλισε την δυνατότητα για παρασκευή εμφωλιασμένης νανοσύνθετης δομής PA 12.6-αργίλου, παρά την ανταγωνιστική ιοντανταλλαγή που έλαβε χώρα.

6.4. Ανακεφαλαίωση

Η εργασία που παρουσιάστηκε στα πλαίσια του παρόντος Κεφαλαίου είχε ως στόχο την μελέτη της παρασκευής νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-ορυκτής αργίλου με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού. Ο σκοπός της πειραματικής προσέγγισης ήταν διττός, αρχικά αξιολογώντας την εφαρμογή της τεχνικής πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος, δηλαδή της βιομηχανικά ακολουθούμενης διεργασίας για την παραγωγή πολυαμιδίων, προς παρασκευή νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό. Εν συνεχεία, τα ευρήματα της πρώτης Ενότητας 6.1 σε συνδυασμό με τις βιβλιογραφικές ενδείξεις οδήγησαν στην δεύτερη πειραματική Ενότητα 6.2 αυτού του κεφαλαίου. Η τελευταία, συνολικά κατευθύνθηκε προς την διερεύνηση της παρατηρηθείσας αδυναμίας πλήρους αποφολίδωσης

της ορυκτών αργίλων σε μήτρες πολυαμιδίων με μονομερές διαμίνη και διαζύ (ή το άλας τους). Συγκεκριμένα:

● Διαπιστώθηκε η θετική επίδραση των πλήρως οργανικά εναλλαγμένων ορυκτών αργίλων, σε συγκέντρωση 1 phr, στην ικανότητα πολυμερισμού του PA 6.6, ενδεικνυόμενη από την αύξηση του σχετικού ιξώδους του νανοσυνθέτου κατά $\approx 75\%$ μετά την διεργασία διαλύματος-τήγματος και εκβολής, σε σχέση με το παρθένο PA 6.6. Η εν λόγω αύξηση αποδόθηκε στην δράση των ελεύθερων ομάδων SiOH που φέρουν οι άργιλοι στα άκρα των στρωμάτων τους, οι οποίες με την σειρά τους δρουν ως επιμηκυντές αλυσίδας για τον πολυμερισμό του PA 6.6 μέσω ενός προτεινόμενου μηχανισμού. Αντίθετα, η χρήση μερικώς οργανικά εναλλαγμένης ορυκτής αργίλου δεν επέφερε την ίδια θετική επίδραση, λόγω της αντίθετης δράσης των κατιόντων Na^+ που περιέχονται ανάμεσα στα στρώματα του φυλλοπυριτικού και δρουν ως «παγίδες» νερού, οδηγώντας έτσι σε επίτευξη ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης πολυαμιδοποίησης.

● Όσον αφορά την επιτυγχάνομενη νανοδομή των νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, παρατηρήθηκε κάποια συσσωμάτωση των στρωμάτων όλων των αργίλων που εξετάστηκαν (φέρουσες διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις, πλήρως οργανικά εναλλαγμένες και μερικώς). Το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος κατέρρευσε σε όλες τις περιπτώσεις, καταλήγοντας στην ίδια τιμή των 13.6 Å. Σε κάποιες περιπτώσεις, το αποτέλεσμα βρέθηκε αναστρέψιμο με την εφαρμογή του τελικού σταδίου της εκβολής, λόγω της άσκησης ισχυρού διατμητικού πεδίου, αποδίδοντας μικτές συσσωματωμένες-αποφολιωμένες δομές.

● Για την μελέτη της προέλευσης της κατάρρευσης του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου κατά την παρασκευή νανοσυνθέτου PA 6.6 με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού, επιλέχθηκε ως πλέον κατάλληλη η μέθοδος πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών με μονομερές ξηρό πολυαμιδικό άλας, χαρακτηριζόμενη από ήπιο θερμοκρασιακό προφίλ και σύντομους χρόνους αντίδρασης. Έτσι, αποκλείστηκε το ενδεχόμενο αποικοδόμησης της οργανικής τροποποίησης του φυλλοπυριτικού, η οποία θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για την συσσωμάτωση των στρωμάτων του. Περαιτέρω διαβεβαίωση επί τούτου αποδόθηκε από την θερμική επεξεργασία των αργίλων στις ακριβείς συνθήκες πολυμερισμού, υπό τις οποίες καταδείχθηκε η σταθερότητά τους.

● Διαπιστώθηκε ότι παρά την διαφορετική τεχνική πολυμερισμού, όταν χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα το PA 6.6, σε όλες τις περιπτώσεις αργίλων που εξετάστηκαν (φέρουσες διαφορετικές οργανικές τροποποιήσεις, οργανικά εναλλαγμένες ή μη), το ύψος ενδιάμεσου

στρώματος διαμορφώθηκε στα 13.6 Å. Η εν λόγω τιμή αντιστοιχεί σε σημαντική μείωση της αρχικής τιμής πριν τον πολυμερισμό για τις οργανικά τροποποιημένες αργίλους, ενώ αντίθετα, αντιστοιχεί σε μικρή αύξηση στην περίπτωση της μη οργανικά τροποποιημένης αργίλου, υποδηλώνοντας κάποιο εμφωλιασμό μεταξύ των στρωμάτων της.

● Στην συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση του τύπου του πολυαμιδικού άλατος στην επιτυγχανόμενη νανοδομή, επιλέγοντας ως διαφοροποιό στοιχείο το αλειφατικό μήκος της διαμίνης (PA n.6, n=2, 6, 12). Καταδείχθηκε η άμεση συσχέτιση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου από αυτήν την παράμετρο, καθώς οι προκύπτουσες δομές ήταν διαφορετικές μεταξύ τους κατά αναλογία του μήκους της διαμίνης. Στην περίπτωση της αιθυλενοδιαμίνης και εξαμεθυλενοδιαμίνης, παρατηρήθηκε μείωση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στα 13.3 Å και 13.6 Å αντίστοιχα, με την μικρότερου μήκους διαμίνη να οδηγεί σε χαμηλότερο ύψος. Αντίθετα, στην περίπτωση της δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης, επιτεύχθηκε εμφωλιασμένη δομή, ενδεικνυόμενη από την διόγκωση του ενδιάμεσου στρώματος.

● Ο συνδυασμός των πειραματικών ευρημάτων υπέδειξε μία εγγενή αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιόντων της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος και των κατιόντων της οργανικής τροποποίησης της αργίλου. Η αλληλεπίδραση συνίσταται σε μία ανταγωνιστική κατιονική εναλλαγή που λαμβάνει χώρα κατά τον επί τόπου πολυμερισμό μητρών όπου το μονομερές είναι άλας διαμίνης-διοξέος. Η εναλλαγή ευνοείται από τις πολικές συνθήκες που επικρατούν στον πολυμερισμό, από την χημική ομοιότητα των δύο ανταγωνιστικών κατιόντων, από την διδραστικότητα αλλά και τον μικρότερη όγκο της διαμίνης. Έτσι, τα αργιλικά στρώματα «γεφυρώνονται» από τα κατιόντα της διαμίνης, η οποία όντας χαμηλότερου αλειφατικού μήκους από τις αρχικές οργανικές τροποποιήσεις των αργίλων, οδηγεί στην κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος.

6.5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**, Progr. Polym. Sci. 2008, 33, 1119.
- [2] D. R. Paul, L. M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer 2008, 49, 3187.
- [3] E.P. Giannelis, **Polymer layered silicate nanocomposites**, Adv. Mater. 1996, 8(1), 29.
- [4] M. Alexandre, P. Dubois, **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**, Mater. Sci. Eng. 2000, 28, 1.
- [5] G. Giordano, H. Inman, **Thinking small pays big**, Plastics Engineering, Society of Plastics Engineering, January 2010, 6.
- [6] <http://www.bccresearch.com/report/NAN021C.html>
- [7] http://www.strategyr.com/Nanocomposites_Market_Report.as
- [8] F. Chavarria, D. R. Paul, **Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66**, Polymer 2004, 45, 8501.
- [9] X. Liu, Q.Wu, **Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation**, Macromol. Mater. Eng. 2002, 287, 180.
- [10] C. S. Zhu, X. Kang, S. Q. He, L. Y. Wang, L. Y. Lu, **Synthesis and characterization of organomontmorillonite and polyamide 66/montmorillonite nanocomposites**, Chinese J. Polym. Sci. 2002, 20(6), 551.
- [11] X. Kang, S. He, C. Zhu, L. Wangm, L. Lu, J. Guo, **Studies on crystallization behaviours and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposite**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95, 756.
- [12] M. Mehrabzadeh; M. R. Kamal, **Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites**, Polym. Eng. Sci. 2004, 44(6), 1152.
- [13] W. Nelson, **Nylon Plastics Technology**, Butterworths, London 1976, 214.
- [14] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
- [15] P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker Inc., New York 1984, 283, 306, 308.
- [16] R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic polyamides**, In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357-373.

- [17] J. Tung, R. Gupta, G. Simon, G. Edward, S. Bhattacharya, **Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites**, *Polymer* 2005, 46, 10405.
- [18] A. K. Dhibar, S. Mallick, T. Rath, B. B. Khatua, **Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay nanocomposites**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 113(5), 3012.
- [19] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, **Synthesis of nylon 6-clay hybrid**, *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179.
- [20] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, **Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid**, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 55, 119.
- [21] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mulhaupt, G. Stoppelmann, **Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12**, *Acta Polym.* 1998, 49, 116.
- [22] X. Zhang, G. Yang, J. Lin, **Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite**, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2006, 44, 2161.
- [23] WO 0,009,571, (2002), Solutia Inc., invs: L. Goettler, S. Joardar.
- [24] L. Song, Y. Hu, Q. He, F. You, **Study of nylon 66-clay nanocomposites via condensation polymerization**, *Colloid Polym. Sci.* 2008, 286, 721.
- [25] WO2007/118328, (2007), Engineered drilling Solutions Inc., invs.: D. G. Pomerlau.
- [26] Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Οπτικές μέθοδοι**, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1987, 56-58, 165-188
- [27] Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις**, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1999, 19-27, 43-46, 89-102.
- [28] P. Young, P. Lovell, **Introduction to polymers**, Chapman & Hall ed., London 1991, 176-178, 195-200, 267.
- [29] Κ. Παναγιώτου, **Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών**, Εκδόσεις Πήγασος, 2^η έκδ., Θεσσαλονίκη 2000, 294, 255.
- [30] J. Schultz, **Polymer materials science**, Prentice Hall, NJ 1974, 210. 260-293.
- [31] C. Papaspyrides, C. Kartalis, **A model study for the recovery of polyamides using the dissolution/precipitation technique**, *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40(4), 979.
- [32] N. Vasanthan, S. Murthy, G. Bray, **Investigation of brill transition in nylon 6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy**, *Macromolecules* 1998, 31, 8433.
- [33] R.F. Bunshah, **Handbook of deposition technologies for film and coatings**, Noyes Publication, U.S.A 1994.

- [34] **Dilute solution viscosity of polymers**, ASTM D 2857-70.
- [35] US 5,773,555, (1998), (Karl Fischer Industrieanlagen GmbH), invs.: F. Weger, R. Hagen R.
- [36] R. Gaymans, T. Van Utteren, J. Van Den Berg, J. Schujer, **Preparation and some properties of nylon 4,6**, J. Polym. Sci. 1977, 15, 537.
- [37] EP 0916687 A1, (1999), Mitsui Chemicals Inc., invs.: M. Kosaka, Y. Murnaka, K. Wakatsuru
- [38] O. Solomon, I. Ciuta, **Determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions by a simple determination of viscosity**, J. Appl. Polym. Sci. 1962, 6, 683.
- [39] P. Saunders, **The unperturbed dimensions of nylon 6,6**, J. Poly.Sci.:Part A. 1961, 2, 3763.
- [40] S. Samanta, **Intrinsic viscosity and molecular weight measurement of nylon 66 polymers**. J. Appl. Polym. Sci. 1992, 45, 1635.
- [41] P. Hornsby, J. Tung, **Observations on the determination of polyamide 6 viscosity number**, Polymer 1994, 35(17), 3799.
- [42] P. Turner, P. Simon, **Nylon flake and yarn relative viscosity**, Cannon-Fenske viscometers, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co. Inc. 1996.
- [43] R. Brown, **Handbook of plastics test methods**. Georger Godwin Ltd., London 1981, 85-99.
- [44] A. Strong, **Plastics. Materials and processing**, Prentice – Hall Inc. 2nd ed, New Jersey 2000, 128-129.
- [45] A. Jenkins, **Polymer science: A materials science handbook**, Elsevier, New York 1972, 149-153.
- [46] **Determination of relative viscosity of polyamide**, ASTM D789.
- [47] O. Solomon, I. Ciuta, **Determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions by a simple determination of viscosity**, J. Appl. Polym. Sci. 1962, 6, 683.
- [48] T. Fornes, P. Yoon, D. Paul, **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**, Polymer 2003, 44, 7545.
- [49] N. Jones, S. Cooper, E. Atkins, M. Hill, L. Franco, **Temperature-induced changes in chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 2 6, 2 8, 2 10, and 2 12**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 1997, 35, 675.
- [50] M. Kohan, S. Mestemacher, R. Pagilagan, K. Redmond, **Polyamides**, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley & Sons, NJ 2003.

- [51] R. Palmer, **Polyamides plastics**, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, NJ 2002, 620.
- [52] Kiliaris P, Papaspyrides C, Pfaendner R, **Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6**, Polym. Degrad. Stabil. 2009; 94(3): p. 389-396.
- [53] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**, Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 902.
- [54] G. B. TAYLOR, **The relation of the viscosity of nylon solutions in formic acid to as determined by end-group measurements, viscosity and molecular weight of nylon**, Contribution No. 206 from the chemical department, experimental station, E. I. Du Pont de Nemours and Co., March 1947.
- [55] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, **Preparation of polyhexamethylenedipamide prepolymer by a low temperature process**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 301.
- [56] **Solid State Polymerization**, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [57] C. Wan, X. Bao, F. Zhao, B. Kandasubramanian, M. Duggan, **Morphology and properties of silane-modified montmorillonite clays and clay/PBT composites**, J. Appl. Polym. Sci. 2008, 110, 550.
- [58] C. Park, J. Smith, J. Connell, S. Lowther, D. Working, E. Siochi, **Polyimide/silica hybrid-clay nanocomposites**, Polymer 2005, 46, 9694.
- [59] J. F. Lambert, **Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review**, Orig. Life Evol. Biosph. 2008, 38, 211.
- [60] J. Bujdak, B. M. Rode, **Silica, alumina, and clay-catalyzed alanine peptide bond formation**, J. Mol. Evol. 1997, 45, 457.
- [61] D. H. White, R. M. Kennedy, J. Macklin, **Acyl silicates and acyl aluminates as activated intermediates in peptide formation on clays**, Origins of Life 1984, 14, 273.
- [62] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, **Solid state post-polymerization of PA 6,6: The effect of sodium 5-sulfoisophthalic acid**, Polymer 2007, 48(17), 4982.
- [63] G. Camino, G. Tartaglione, A. Frache, C. Manfredi, G. Costa, **Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites**, Polym. Degrad. Stabil. 2005, 90, 354.
- [64] O. Monticelli, Z. Musina, A. Frache, F. Bellucci, G. Camino, S. Russo, **Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites**, Polym. Degrad. Stabil. 2007, 92, 370.

- [65] J. Li, J. Oberhauser, **The effect of free surfactant and grafted surfactant surface coverage on the rheology of organoclay dispersions**, J. Rheol. 2006, 50, 729,
- [66] P. Kiliaris, C. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Polyamide 6 filled with melamine cyanurate and layered silicates: Evaluation of flame retardancy and physical properties**, Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 740.
- [67] S. Kim, W. Jo, M. Lee, M. Ko, J. Jho, **Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6/organoclay nanocomposites**, Polym. J. 2002, 34, 103.
- [68] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, **Preparation of polyhexamethyleneadipamide prepolymer by a low temperature process**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 301.
- [69] US 5941634 (1999), E. I. DuPont de Nemours and Company, invs.: D. G. Tynan, C. D. Papaspyrides, I. V. Bletsos.
- [70] C. D. Papaspyrides, E. M. Kampouris, **Influence of metal catalysts on solid state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1986, 27(9), 1437.
- [71] C. D. Papaspyrides, E. M. Kampouris, **Influence of acid catalysts on the solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1986, 27(9), 1433.
- [72] C. D. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1988, 29(1), 114.
- [73] C. D. Papaspyrides, **Solid state polyamidation processes**, Polym. Int. 1992, 29(4), 293.
- [74] S. Vouyiouka, G. Koumantarakis, C. Papaspyrides, **Preparation and solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate: The effect of sodium 5-sulfoisophthalic acid**, J Appl Pol Sci 2007, 104(3), 1609.
- [75] N. S. Murthy, **Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides**, Polym. Sci.: Part B:Polym. Phys. 2006, 44, 1763.
- [76] Murthy, N. S.; Curran, S. A.; Aharoni, S. M.; Minor, H. **Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6**, Macromolecules 1991, 24, 3215.
- [77] C. Bunn, E. Garner, **The crystal structures of two polyamides ("Nylons")**, Proc. Roy. Soc., London 1947, 189, 39.
- [78] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 344
- [79] Kiricsi I.; Palinko I.; Tasi G.; Hannus I. **Incorporating SnO₂.xH₂O into the interlayer spacings of montmorillonite**, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994, 244, 149.
- [80] M. Ogawa, A. Hagiwara, T. Handa, C. Kato, K. Kuroda, **Solid-state ion exchange reactions between homoionic-montmorillonites and organoammonium salts**, J. Porous Mater. 1995, 1:85.

[81] T. R. Morrison, R. N. Boyd, **Organic Chemistry**, Prentice Hall, 6th edit, NJ 1992, 849.

7. ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ PA 6.6-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ

Στα πλαίσια του παρόντος Κεφαλαίου μελετάται ο συνδυασμός δύο τεχνολογιών αιχμής της βιομηχανίας των πολυαμιδίων, του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης με την νανοτεχνολογία. Η εφαρμογή ενός τελικού σταδίου μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού μοριακού βάρους και, ως εκ τούτου, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί για πρώτη φορά η επίδραση της παρουσίας του νανοενισχυτικού, και ειδικότερα της ορυκτής αργίλου, στην διεργασία καθαυτή αλλά και στις ιδιότητες του πολυαμιδίου. Η μελέτη πραγματοποιείται σε τυπικές βιομηχανικές συνθήκες ΠΣΚ του PA 6.6, σε νανοςύνθετο PA 6.6-αργίλου και παρθένο PA 6.6 ως αναφορά. Αρχικά, μελετάται συγκριτικά η εξέλιξη του μοριακού βάρους των ρητινών, από όπου διαφαίνεται η εννοϊκή επίδραση στην διεργασία παρουσία της αργίλου. Εν συνεχεία, η μελέτη επικεντρώνεται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων μεταπολυμερισμού, με την άργιλο να αποδεικνύεται ισχυρός παράγοντας πυρήνωσης για την κρυστάλλωση του PA 6.6. Ακολουθεί η κινητική μελέτη της διεργασίας με στόχο να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση της αργίλου στον ρυθμό της αντίδρασης, από όπου αναδεικνύεται η καταλυτική δράση του νανοενισχυτικού και προτείνεται ο σχετικός μηχανισμός «νανοκατάλυσης». Έτσι, από την μελέτη του παρόντος Κεφαλαίου αναδύεται μία άγνωστη έως τώρα πτυχή της δράσης της αργίλου επί της διεργασίας πολυαμιδοποίησης καθαυτής, καθώς αναδεικνύεται σε έναν «πολυδραστικό» καταλύτη που συνδυάζει την επιτάχυνση της αντίδρασης με τα γνωστά οφέλη της νανοτεχνολογίας ως προς τις ιδιότητες του υλικού.

7.1. Εισαγωγή

Τα πολυαμίδια (PA) και οι πολυεστέρες (PES) είναι πολυμερή πολυσυμπύκνωσης που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικό εμπορικό ενδιαφέρον. Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στην

Ενότητα 2.1, η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του PA 6.6 περιλαμβάνει αρχικά πολυμερισμό συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλατος πολυαμιδίου), απομάκρυνση του ύδατος από τον αντιδραστήρα και τελικά πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 250 έως 270 °C. Στην περίπτωση του PET, η εμπορική παραγωγή περιλαμβάνει τεχνική τήγματος των μονομερών (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τερεφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 190 έως 285 °C [1]. Ωστόσο, οι συμβατικές αυτές τεχνικές πολυμερισμού ταλανίζονται από προβλήματα λειτουργικής και κινητικής φύσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα την θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος [2]. 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.

Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η τεχνική τήγματος οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις. Για παράδειγμα, μια χαρακτηριστική τιμή μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, \overline{M}_n , που μπορεί να επιτευχθεί με τη συμβατική τεχνική, είναι 15000 – 25000 g mol⁻¹ και η αντίστοιχη ρητίνη είναι κατάλληλη για τη σύνθεση ινών, ενώ το μοριακό βάρος πρέπει να είναι υψηλότερο από 30000 g mol⁻¹ για μορφοποίηση με έγχυση ή για την παραγωγή λεπτών φύλλων με εμφύσηση [1–5].

Η επίτευξη ρητινών υψηλότερων μοριακών βαρών, κατάλληλων να ανταποκριθούν στις ανωτέρω απαιτήσεις, πραγματοποιείται μέσω εφαρμογής πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ (solid state polymerization, SSP) (Ενότητα 2.2). Ο ΠΣΚ εφαρμόζεται εκτενώς σε βιομηχανική κλίμακα ως τελικό στάδιο της διεργασίας πολυμερισμού (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, post-SSP), λόγω της ευχερούς διαχείρισης του υλικού που απορρέει από την στερεά κατάσταση, του ελαχιστοποιημένου κινδύνου θερμικής αποικοδόμησης του υλικού, αλλά και των απλών διατάξεων που απαιτούνται για την εφαρμογή του [6–7]. Ουσιαστικά, περιλαμβάνει την θέρμανση της πρώτης ύλης, υπό αδρανή ατμόσφαιρα ή κενό, σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς (T_g), αλλά ταυτόχρονα χαμηλότερη του σημείου τήξης του (T_m).

Η πρόοδος του ΠΣΚ περιλαμβάνει τόσο χημικά όσο και φυσικά στάδια, και συγκεκριμένα την χημική αντίδραση, την διάχυση των ακραίων ομάδων στην άμορφη φάση και την απομάκρυνση του παραπροϊόντος συμπυκνώματος [6–7]. Κάθε ένα από αυτά τα στάδια μπορεί να καθορίσει ξεχωριστά ή και συνεργιστικά τον μηχανισμό του ελέγχοντος σταδίου της διεργασίας, ανάλογα με τις συνθήκες που διέπουν την τελευταία και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης αναδύεται ως η σημαντικότερη παράμετρος του ΠΣΚ, καθώς επηρεάζει όλα τα στάδια της διεργασίας. Από την άλλη, το μοριακό βάρος του προπολυμερούς καθώς και η κρυσταλλικότητά του έχουν βρεθεί να συνδέονται με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας κατά τον ΠΣΚ, σχετιζόμενα τόσο με την διάχυση των ακραίων ομάδων όσο και της απομάκρυνσης του παραπροϊόντος [6–7]. Επιπρόσθετα, η μορφολογία των κρυστάλλων δύναται να ασκήσει επίδραση στον ρυθμό της διεργασίας με τον ακόλουθο τρόπο: οι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι συνοδεύονται από αύξηση του κλάσματος της επιφάνειας ως προς τον όγκο των κρυστάλλων (A/V), οδηγώντας έτσι σε αυξημένη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές, καθώς και σε μειωμένη απόσταση που οι τελευταίες πρέπει να διανύσουν για να αντιδράσουν [8–9]. Τέλος, η κατάλυση της διεργασίας του ΠΣΚ αποτελεί έναν τομέα που προσελκύει σημαντικό επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον, αποσκοπώντας στην αποσόβηση του κύριου μειονεκτηματός της, δηλαδή τους μειωμένους ρυθμούς σε σχέση με τις τεχνικές τήγματος. Ειδικότερα για την περίπτωση του ΠΣΚ των πολυαμιδίων, ο ρυθμός αυξάνεται με χρήση κυρίως φωσφορούχων καταλυτών, οι οποίοι επιπλέον βοηθούν και στην αποφυγή προβλημάτων συσσωμάτωσης των κόκκων (sintering) [10–12].

Τα τελευταία χρόνια, παρέχεται μέσω της νανοτεχνολογίας μία ιδιαίτερα ελκυστική προσέγγιση προς την κατεύθυνση της αναβάθμισης των ιδιοτήτων των πολυμερών, όπως αναφέρεται εκτενώς στα πλαίσια του Κεφαλαίου 4. Τα νανοσύνθετα πολυμερών-αργίλου συνιστούν μία σχετικά νέα κατηγορία συνθέτων πολυμερών, στην οποία διασπείρονται ομοιογενώς τα ενισχυτικά μορφής νανοπλακιδίων και πάχους 1 nm. Ο ιδιαίτερος συνδυασμός της εξαιρετικά υψηλής διεπιφάνειας και των μικρών αποστάσεων μεταξύ των νανοπλακιδίων, ο οποίος επιτυγχάνεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις πλήρωσης, εξηγεί τις μοναδικές ιδιότητες των παραγόμενων υβριδίων, οι οποίες δεν παρατηρούνται στην περίπτωση των μικροσυνθέτων. Συνεπώς, η προοπτική της νανοτεχνολογίας έχει διευρύνει το σύνολο των εφαρμογών των πολυαμιδίων, ανάμεσα στις άλλες πολυμερικές μήτρες. Πράγματι, μερικά από τα εντυπωσιακά χαρακτηριστικά των πολυαμιδικών νανοσυνθέτων είναι οι αυξημένες

μηχανικές αντοχές, οι ιδιότητες φράγματος, η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης και η βραδυκαυστότητα [13–16].

Ως εκ των άνω, ο συνδυασμός της εφαρμογής του ΠΣΚ στην περίπτωση του PA 6.6–ενός από τα σημαντικότερα εμπορικά πολυαμίδια που αντικατοπτρίζει περί το 40 % της συνολικής ζήτησης των πολυαμιδίων [17]– με τα πλεονεκτήματα της νανοτεχνολογίας, εν δυνάμει θα απέδιδε πολυαμίδια προσαρμοσμένα σε ειδικές και υψηλών απαιτήσεων εφαρμογές. Κατά συνέπεια, η διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων στον ΠΣΚ εμφανίζεται ιδιαίτερα σημαντική και ελκυστική, και ειδικότερα όσον αφορά την διεργασία του πολυμερισμού καθαυτή. Μάλιστα, το εν λόγω ενδιαφέρον ενισχύεται περισσότερο από το γεγονός ότι η υπάρχουσα βιβλιογραφία στον ΠΣΚ των νανοσυνθέτων είναι ιδιαίτερα πτωχή και περιορίζεται μέχρι και σήμερα στην περίπτωση του PET.

Ειδικότερα, οι Yu et al. [18] μελέτησαν την αντίδραση ΠΣΚ του PET παρουσία οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου σε συγκέντρωση 2.5 % w/w. Παρατήρησαν ότι η παρουσία της αργίλου επιτάχυνε την αντίδραση, βάσει μετρήσεων εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]$), με την σχετική αύξηση να κυμαίνεται από 2 % έως και 8 %, στους 230 °C και για χρόνους αντίδρασης έως 25 h. Η εν λόγω αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης αποδόθηκε στην δράση της αργίλου ως μέσου πυρήνωσης για την κρυστάλλωση του PET, η οποία οδήγησε στην δημιουργία περισσότερων άμορφων περιοχών, τόσο στις επιφάνειες των κρυστάλλων όσο και ανάμεσά τους. Αυτή η παρατήρηση συσχετίστηκε με την σειρά της, σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα, με την ευχερέστερη απομάκρυνση του παραπροϊόντος αλλά και με την αντίδραση των ακραίων ομάδων. Ωστόσο, σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η κυριαρχούσα άποψη στην σχετική βιβλιογραφία καθορίζει ως αρνητική την επίδραση της αύξησης των άμορφων περιοχών στην αντίδραση των ακραίων ομάδων, καθώς με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η συγκέντρωσή τους (Παράγραφος 2.2.3.3) [6–7, 19–21].

Οι Bikiaris et al. [22] επικέντρωσαν την μελέτη τους στην κινητική του ΠΣΚ νανοσυνθέτου PET που ήταν ενισχυμένο με ενεργοποιημένη αιθάλη (activated carbon black, ACB). Η ερευνητική ομάδα πρότεινε ένα μηχανισμό δράσης του ενισχυτικού, σύμφωνα με τον οποίο το ACB καταλύει την αντίδραση εστεροποίησης, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης μειώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες της διεργασίας και παραμένει ίδιος σε υψηλότερες. Τέλος, η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε την κινητική του ΠΣΚ PET ενισχυμένου με νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου ($n\text{-SiO}_2$) [23–24]. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση του $n\text{-SiO}_2$: σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<1% w/w) τόσο η αντίδραση εστεροποίησης όσο και μετεστεροποίησης

ενισχύονται, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (1–5% w/w) παρατηρούνται φαινόμενα διακλάδωσης λόγω της παράπλευρης αντίδρασης των ομάδων υδροξυλίων του PET με τα νανοσωματίδια του πυριτίου. Συγκεφαλαιώνοντας την διαθέσιμη βιβλιογραφία στην επίδραση των νανοσωματιδίων στην διεργασία ΠΣΚ, έχει γενικά παρατηρηθεί μία καταλυτική τάση, η οποία έχει αποδοθεί είτε στην μορφολογική τροποποίηση που επιφέρει η παρουσία των νανοενισχυτικών στο PET, είτε στην χημική αλληλεπίδραση μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του ενισχυτικού.

Η μελέτη του παρόντος Κεφαλαίου επικεντρώνεται στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου, στοχεύοντας στην διερεύνηση της επίδρασης του νανοενισχυτικού στην συνολική διεργασία. Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα χαρακτηριστικά των πολυαμιδικών ποιοτήτων, παρθένων και νανοσυνθέτων, καθ' όλη την διάρκεια της διεργασίας μεταπολυμερισμού, ώστε να διαφανεί η εξέλιξή τους και τυχόν διαφοροποίηση λόγω της παρουσίας της αργίλου. Ειδικότερα, δίδεται έμφαση στα σχετιζόμενα με το μοριακό μέγεθος χαρακτηριστικά της πολυαμιδικής μήτρας, παράλληλα με την εξέταση των μορφολογικών χαρακτηριστικών. Υπέρτατος στόχος της μελέτης είναι η διερεύνηση της επίδρασης της αργίλου στον ρυθμό της αντίδρασης ΠΣΚ, η διατύπωση των κινητικών μεγεθών για το εν λόγω σύστημα και η απόδοση του διέποντος μηχανισμού κατάλυσης.

7.2. Προετοιμασία προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου

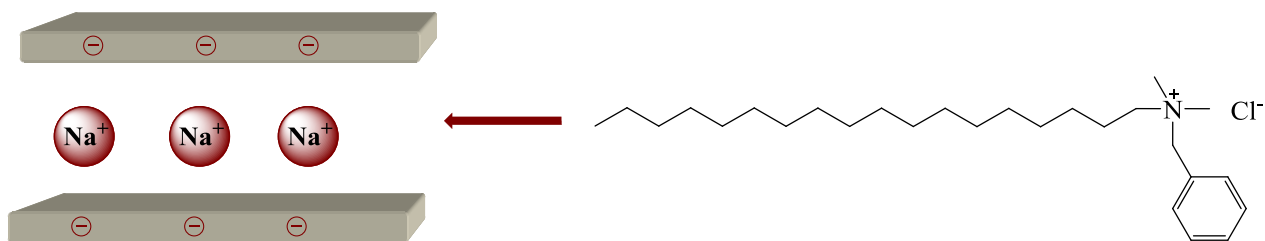
Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των προπολυμερών προς μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκε PA 6.6 που φέρει την εμπορική ονομασία Terez (TerHell Plastic GmbH, Germany). Ως νανοενισχυτικό χρησιμοποιήθηκε ορυκτή άργιλος με ικανότητα ιοντανταλλαγής (CEC) 1.15 meq g^{-1} , οργανικά τροποποιημένη με στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο (octadecyl benzyl dimethylammonium chloride) (Σχήμα 7.1) κατά 100 % της τιμής CEC (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε., Ελλάδα).

Το PA 6.6 υπέστη ολονύχτια ξήρανση σε θερμοκρασία $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ώρες υπό κενό (700 mbar), ενώ η ορυκτή άργιλος ξηράνθηκε στις ίδιες συνθήκες για 4 h. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ξηρή ανάμειξη του πολυαμιδίου με 1 phr ορυκτή άργιλο, υπολογισμένη βάσει του ανόργανου περιεχομένου της, και ακολούθησε εκβολή σε δικόχλιο εκβολέα Haake

(Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc. προς παρασκευή του νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου. Αναλυτική περιγραφή της διάταξης παρουσιάζεται στην Ενότητα 5.3, ενώ οι ιδιαίτερες συνθήκες της εκβολής ήταν οι ακόλουθες:

- $T=285\text{ }^{\circ}\text{C}-280\text{ }^{\circ}\text{C}-275\text{ }^{\circ}\text{C}-265\text{ }^{\circ}\text{C}-265\text{ }^{\circ}\text{C}-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, από την τροφοδοσία προς την μήτρα
- $\omega = 300\text{ rpm}$
- ψύξη σε υδατόλουτρο ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Η διαδικασία της εκβολής ακολουθήθηκε τόσο για την παρασκευή παρθένου προπολυμερούς PA 6.6, το οποίο εφεξής θα αναφέρεται ως PA, όσο και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου, το οποίο εφεξής θα αναφέρεται ως N-PA, για λόγους συγκρισιμότητας των δύο υλικών. Τα προπολυμερή στην συνέχεια κοκκοποιήθηκαν με χρήση του εργαστηριακού σπαστήρα Dynisco Kayeness Co (Heilbronn, Germany) (Παράγραφος 5.1.1.2).



Σχήμα 7.1. Χημικός τύπος οργανικής τροποποίησης της ορυκτής αργίλου.

Μετά την κοκκοποίηση ακολούθησε κοσκίνηση για την επιλογή της κατάλληλης κοκκομετρίας προς μεταπολυμερισμό. Η κοσκίνηση πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα, χρησιμοποιώντας την παρακάτω σειρά κοσκίνων με βάση την διάμετρο (d , mm):

- $d > 2.5$
- $2.5 > d > 1.70$
- $1.70 > d > 1.40$
- $1.40 > d > 1.18$
- $1.18 > d > 1.00$
- $d < 1.00$

Κατά την κοσκίνηση, έγινε και καταγραφή βαρών του δείγματος με τις αντίστοιχες κοκκομετρίες, για να υπολογιστεί η κατά βάρος σύσταση του δείγματος στις αντίστοιχες διαστάσεις. Ως προς τη γεωμετρία του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6, το μεγαλύτερο ποσοστό μάζας περιλαμβάνει σωματίδια κοκκομετρίας μεγαλύτερης από 1.18 mm και μικρότερης από 1.70 mm (Πίνακας 7.1).

Τέλος, η προετοιμασία των δειγμάτων, πριν τις πειραματικές δοκιμές μεταπολυμερισμού, ολοκληρώθηκε με την ξήρανση αυτών: ποσότητα (30 g) κοσκινισμένου προπολυμερούς (1.7 – 1.18 mm) ξηράθηκε στους 80 °C για 4 h υπό κενό (700 mbar).

Πίνακας 7.1. Κατανομή μεγέθους (κατά βάρος) στα εκβληθέντα προπολυμερή PA 6.6 (PA) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA).

| | >2.5 mm | 2.5–1.70 mm | 1.70–1.40 mm | 1.40–1.18 mm | 1.18–1.00 mm | <1.00 mm |
|------|---------|-------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| PA | 2.4 % | 19.8 % | 45.0 % | 22.5 % | 5.1% | 5.2 % |
| N-PA | 2.7% | 14.6 % | 50.6 % | 22.2 % | 4.2% | 5.7 % |

7.3. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου

Τα πειράματα μεταπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν στην διάταξη που περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 5.2.1, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 5.2.2. Οι ιδιαίτερες συνθήκες του μεταπολυμερισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2. Συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) εκβληθέντων προπολυμερών PA 6.6 (PA) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA).

| Ποιότητα προπολυμερούς | Θερμοκρασία αντίδρασης (T_R , °C) | Χρόνος αντίδρασης (t_R , h) | Παροχή αζώτου N_2 ($mL\ min^{-1}$) | Προϊόν ΠΣΚ |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|---------------------|
| PA | 160, 180, 200 | 0, 1, 2, 4, 6, 8 | 260 | PA_ T_R _ t_R |
| N-PA | 160, 180, 200 | 0, 1, 2, 4, 6, 8 | 260 | N-PA_ T_R _ t_R |

Η ονοματολογία που χρησιμοποιείται για τα προϊόντα ΠΣΚ αναλύεται ως εξής: αρχικά αναγράφεται η ποιότητα προπολυμερούς, στην συνέχεια η θερμοκρασία μεταπολυμερισμού και τέλος η χρονική διάρκεια της δοκιμής. Για παράδειγμα, το προϊόν μεταπολυμερισμού του νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA) στους 160°C για 4 h συμβολίζεται ως N-PA_160_4. Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται όλα τα προϊόντα ΠΣΚ του παρόντος Κεφαλαίου, ακολουθώντας την ανωτέρω ονοματολογία.

Πίνακας 7.3. Προϊόντα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης παρθένου και νανοςυνθέτου PA 6.6.

| Αρ. δοκιμών | Προπολυμερές δείγμα | Χαρακτηριστικά α΄ύλης | T_R (°C) | t_r (h) | Ονοματολογία |
|--|---------------------|-----------------------|------------|-----------|--------------|
| PA 6.6 (PA) | | | | | |
| 1 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 0 | PA_160_0 |
| 2 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 1 | PA_160_1 |
| 3 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 2 | PA_160_2 |
| 4 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 4 | PA_160_4 |
| 5 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 6 | PA_160_6 |
| 6 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 8 | PA_160_8 |
| 7 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 0 | PA_180_0 |
| 8 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 1 | PA_180_1 |
| 9 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 2 | PA_180_2 |
| 10 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 4 | PA_180_4 |
| 11 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 6 | PA_180_6 |
| 12 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 8 | PA_180_8 |
| 13 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 0 | PA_200_0 |
| 14 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 1 | PA_200_1 |
| 15 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 2 | PA_200_2 |
| 16 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 4 | PA_200_4 |
| 17 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 6 | PA_200_6 |
| 18 | PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 8 | PA_200_8 |
| Νανοςύνθετο PA 6.6-αργίλου (N-PA) | | | | | |
| 19 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 0 | NPA_160_0 |
| 20 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 1 | NPA_160_1 |
| 21 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 2 | NPA_160_2 |
| 22 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 4 | NPA_160_4 |
| 23 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 6 | NPA_160_6 |
| 24 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 160 | 8 | NPA_160_8 |
| 25 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 0 | NPA_180_0 |
| 26 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 1 | NPA_180_1 |
| 27 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 2 | NPA_180_2 |
| 28 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 4 | NPA_180_4 |
| 29 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 6 | NPA_180_6 |
| 30 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 180 | 8 | NPA_180_8 |
| 31 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 0 | NPA_200_0 |
| 32 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 1 | NPA_200_1 |
| 33 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 2 | NPA_200_2 |
| 34 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 4 | NPA_200_4 |
| 35 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 6 | NPA_200_6 |
| 36 | N-PA | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 8 | NPA_200_8 |

7.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Οι ποιότητες προπολυμερών (παρθένο και νανοσύνθετο PA 6.6) που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Ενότητας 7.2, καθώς και τα προϊόντα μεταπολυμερισμού της πειραματικής διαδικασίας της Ενότητας 7.3 μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τις εξής μεθόδους:

- Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων
- Προσδιορισμός δείκτη χρώματος με χρωματομετρία
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Περίθλαση ακτίνων (XRD)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Καθορισμός ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου

7.4.1. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων

➤ Περιγραφή της μεθόδου

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μία 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. 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 7.1). 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 7.2) [25–27].

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{[\text{COOH}] + [\text{NH}_2]} \quad (\text{Εξίσωση 7.1})$$

$$p_t = \frac{[\text{C}]_0 - [\text{C}]_t}{[\text{C}]_0} \quad (\text{Εξίσωση 7.2})$$

όπου, $[\text{COOH}]$ και $[\text{NH}_2]$ οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων αντίστοιχα (meq kg^{-1}), $[\text{C}]_0$ και $[\text{C}]_t$ οι συγκεντρώσεις των ομάδων σε έλλειμμα τις χρονικές στιγμές 0 και t αντίστοιχα.

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 [25–26, 28]:

1. Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.
2. Ο αριθμός και ο τύπος των ακραίων ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.
3. 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.
4. Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.

Η ανάλυση ακραίων ομάδων χρησιμοποιείται ευρέως στην μελέτη του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και περιορίζεται σε πολυμερή χαμηλής μοριακής μάζας, με προσδιορισμένη δομή και διακριτές ακραίες ομάδες. Το άνω όριο για ακριβείς μετρήσεις του \overline{M}_n εξαρτάται από την ευαισθησία της χρησιμοποιούμενης τεχνικής, αλλά τυπικά είναι $1 \cdot 10^4$ – $1.5 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ [25]. Οι χημικές διεργασίες για τον προσδιορισμό ακραίων ομάδων, όπως είναι η τιτλοδότηση, γίνονται ευαίσθητες για μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 25000 g mol^{-1} , αφού, πάνω από την τιμή αυτή, η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων είναι πολύ μικρή για ακριβή ποσοτική ανάλυση [28]. Η μέθοδος ενδείκνυται για πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού, πχ. για πολυεστέρες ($-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$ ακραίες ομάδες), για πολυαμίδια ($-\text{NH}_2$ και $-\text{COOH}$) και πολουρεθάνες ($-\text{OH}$ και $-\text{NCO}$). Πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού, όπως βινυλικά πολυμερή, έχουν συνήθως δομή που δεν είναι σαφώς προσδιορισμένη και υψηλή μοριακή μάζα, γεγονός που καθιστά την ανάλυση ακραίων ομάδων ανακριβή μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού τους βάρους [25].

Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου ($-\text{NH}_2$ και $-\text{COOH}$) προσδιορίζονται, κατά την τιτλοδότηση, με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα. Η τιτλοδότηση των αμινομάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα πολυμερούς με διαλύτες, όπως κρεζόλη, μίγμα m-

κρεζόλης και χλωροφορμίου, μίγμα φαινόλης και νερού, μίγμα φαινόλης και αιθανόλης, μίγμα φαινόλης και γλυκόλης. Ο τιτλοδότης μπορεί να είναι διάλυμα π-τολουενιοσουλφονικού οξέος σε κρεζόλη, οξικού οξέος, υπερχλωρικού οξέος σε διάλυμα γλυκόλης και ισοπροπυλικής αλκοόλης [29].

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 ολοκλήρωση 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 [30].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθείσων ομάδων (ισοδύναμος όγκος, V_{EP}) σύμφωνα με την Εξίσωση 7.3 [12]. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες, εκφράζεται συνήθως σε χιλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (mequivalent kg^{-1} πολυμερούς) [26].

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP}}{m} \quad (\text{Εξίσωση 7.3})$$

όπου, C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, $N_{\text{τιτλοδότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη, m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου, V_{EP} ο ισοδύναμος όγκος.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Στην παρούσα διατριβή, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται διάταξη ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης με αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrimo, Brinkmann Instruments, Inc.) (Σχήμα 7.2). 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 θεικό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



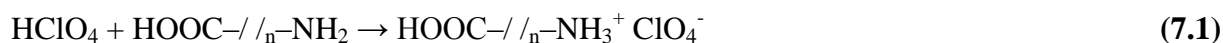
Σχήμα 7.2. Αυτόματος τιτλοδότης για τον αναλυτικό προσδιορισμό ακραίων ομάδων.

Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων αμινομάδων ($-\text{NH}_2$)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

- Μεθανόλη (MeOH , CH_3OH)
- Φαινόλη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), στερεή
- Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) 70–72 % w/w
- Διαλύτης: διάλυμα 85% φαινόλη σε 15% MeOH (w/w)
- Μέσο τιτλοδότησης: διάλυμα HClO_4 (70–72 %) σε MeOH κανονικότητας $\approx 0.025 \text{ meq mL}^{-1}$.

Ο διαλύτης των πολυαμιδίων που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα φαινόλης – μεθανόλης σε αναλογία 85 – 15 % w/w αντίστοιχα (μενόλη) [29]. Πριν την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται υπό κενό ξήρανση του δείγματος (700 mbar, 80 °C, 4 hr). Συγκεκριμένα, 1 g ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 70 ml μενόλης και αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου διαλυθεί πλήρως. Ακολουθεί η τιτλοδότηση, όπου λαμβάνει χώρα η παρακάτω Αντίδραση 7.1, και σε κάθε δείγμα πραγματοποιούνται πολλαπλές επαναλήψεις (2–4):



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος V_{EP} (ml) βάση της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των αμινομάδων (σε meq kg^{-1}) υπολογίζεται ως εξής [31]:

$$[-NH_2] = \frac{1000 * N * (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad (\text{Εξίσωση 7.4})$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη ($meq\ ml^{-1}$), V_{blank} ο τυφλός όγκος για το διαλύτη (μενόλη) (ml) και m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g).

Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

- Ορθο-κρεζόλη (C_7H_8O)
- Μεθανόλη (MeOH, CH_3OH)
- Ορθο-διχλωροβενζένιο (ODCB, $C_6H_4Cl_2$)
- Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
- Διάλυμα LiCl / MeOH, 20 % w/v.
- Διαλύτης: 5 : 1 ορθο-κρεζόλη / 5 % (w/v) ODCB : 20 % (w/v) LiCl / MeOH.
- Δάλυμα $HClO_4$ σε MeOH κανονικότητας $\sim 0.025\ meq\ mL^{-1}$
- Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAOH, $C_{16}H_{37}NO$) σε MeOH κανονικότητας 1N
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C_7H_8O)
- Μέσο τιτλοδότησης: TBAOH σε BeOH κανονικότητας $\approx 0.05\ meq\ mL^{-1}$

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 15 g). Καταστρώνεται διάγραμμα με τον όγκο του τιτλοδότη που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο ως προς τη μάζα της διαλυμένης ουσίας. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank} , mL) που οφείλεται στην οξύτητα του διαλύτη.

Κατά την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται ξήρανση του δείγματος ($80\ ^\circ C$, 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 % w/v) και κατάλληλη ποσότητα $HClO_4$, η οποία προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση των αμινομάδων (Εξίσωση 7.5). Η προσθήκη του $HClO_4$ επιτρέπει την

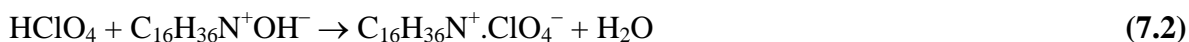
μετατροπή των ανιόντων $-\text{COO}^-$ σε αδιάστατα μόρια ($-\text{COOH}$), ώστε αυτά στη συνέχεια να είναι δυνατόν να αντιδράσουν κατά την τιτλοδότηση.

$$V_{\text{HClO}_4} = \frac{[\text{NH}_2] * w}{1000 * N_{\text{HClO}_4} * 1.15} \quad (\text{Εξίσωση 7.5})$$

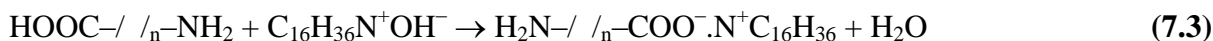
όπου, $[\text{NH}_2]$ είναι η συγκέντρωση των αμινομάδων (meq kg^{-1}), w η ποσότητα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g) και N_{HClO_4} η κανονικότητα του διαλύματος HClO_4 .

Όταν το δυναμικό του διαλύματος φθάσει την τιμή των 420 mV, ξεκινάει η τιτλοδότηση. Προκύπτουν δύο ισοδύναμοι όγκοι (V_1 και V_2): το 1^ο ισοδύναμο σημείο οφείλεται στην αντίδραση της περίσσειας του προστιθέμενου HClO_4 (Αντίδραση 7.2), ενώ το 2^ο σημείο στην αντίδραση των $-\text{COOH}$ (Αντίδραση 7.3). Σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα πραγματοποιούνται 2–4 επαναλήψεις.

1^ο Ισοδύναμο Σημείο:



2^ο Ισοδύναμο Σημείο:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος $V_2 - V_1$ (mL), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (meq kg^{-1}) υπολογίζεται ως εξής [32]:

$$[\text{COOH}] = \frac{1000 * N * (V_2 - V_1 - V_{\text{blank}})}{m} \quad (\text{Εξίσωση 7.6})$$

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

7.4.2. Ίξοδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου

Για τον προσδιορισμό του μοριακού μεγέθους όλων των πολυαμιδικών ποιοτήτων του παρόντος Κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκε εκτός της μέτρησης των ελεύθερων ομάδων που

αναλύθηκε ανωτέρω και η μέθοδος της ιξωδομετρίας διαλύματος. Ειδικότερα, μετρήθηκε το σχετικό ιξώδες (η_{rel}) και το εσωτερικό ιξώδες ($[\eta]$) των διαλυμάτων πολυαμιδίου. Εκτενής αναφορά περί της μεθόδου παρατίθεται στην Παράγραφο 6.1.4.5.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Ο προσδιορισμός του η_{rel} έγινε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην Παράγραφο 6.1.4.5. Για τον προσδιορισμό του $[\eta]$, η προετοιμασία του πολυαμιδικού δείγματος περιλαμβάνει ξήρανσή του στους 80 °C για 4 h υπό κενό (700 mbar). Στην συνέχεια 0.2 g ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 100 mL διαλύτη HCOOH 90 % και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση όλη την νύχτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στους 25 °C με χρήση ιξωδομέτρου τριχοειδούς Ubbelohde σταθεράς $K=0.009515 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, με το οποίο πραγματοποιήθηκε και η μέτρηση του ιξώδους του διαλύτη. Το $[\eta]$ προσδιορίστηκε μέσω μέτρησης ενός σημείου από την σχέση του Billemeier [33]:

$$[\eta] = \frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (\text{Εξίσωση 7.7})$$

όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dL^{-1}), η_{sp} το ειδικό ιξώδες του διαλύματος και η_{rel} το σχετικό ιξώδες του διαλύματος. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Το εσωτερικό ιξώδες συνδέθηκε με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) μέσω της Εξίσωσης Mark-Houwing-Sakurada [25]:

$$[\eta] = 3.53 \times 10^{-2} \overline{M}_v^{0.786} \quad (\text{Εξίσωση 7.8})$$

Από τον συνδυασμό των μέσου ιξώδους (\overline{M}_v) και μέσου-αριθμού (\overline{M}_n) μοριακού βάρους των πολυαμιδικών ποιοτήτων του παρόντος Κεφαλαίου, προέκυψε ο δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index, PDI), μέσω της σχέσης που ισχύει για γραμμικά και μη διακλαδωμένα πολυμερή:

$$\text{PDI} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \approx \frac{\overline{M}_v}{\overline{M}_n} \quad (\text{Εξίσωση 7.9})$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός των η_{rel} και $[\eta]$ στα διαλύματα των νανοσυνθέτων έγινε με βάση την μάζα του πολυμερούς στα διαλύματα, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ποσότητα της αργίλου. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η επίδραση της αργίλου στην ροή και συνεπώς στο ιξώδες ενός διαλύματος πολυμερούς είναι αμελητέα [34].

7.4.3. Προσδιορισμός χρωματικών μεταβολών με χρωματομετρία

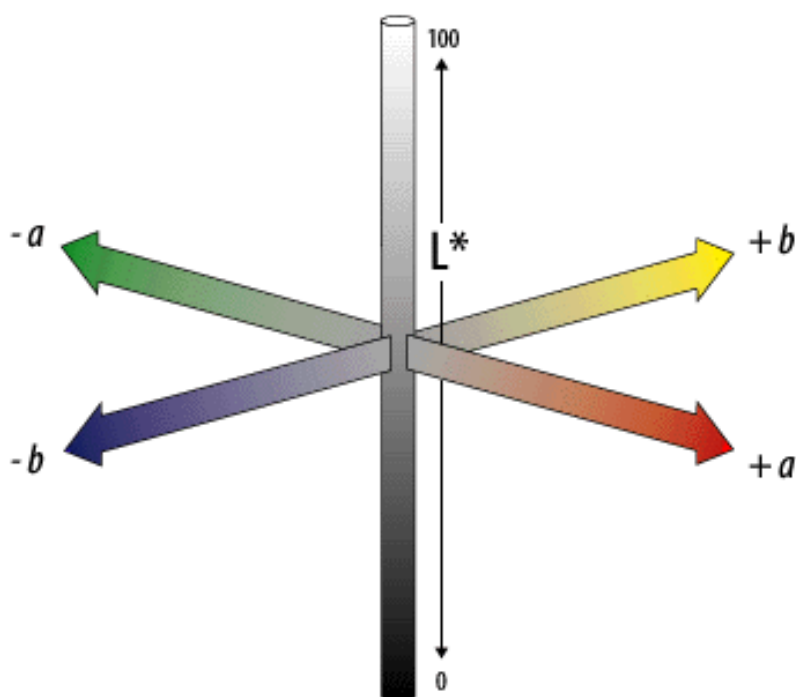
➤ Περιγραφή της μεθόδου

Το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία γίνεται μεν κατανοητή με απόλυτη ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, πλην όμως δεν είναι δυνατό να μετρηθεί. Η ακρίβεια μεγέθους αντίληψης της ιδιότητας αυτής εξαρτάται όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης. Χρωματομετρία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (commission internationale de l'eclairage) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Τελικά, περίπου το 1930, η CIE εισαγάγει το χρωματικό μοντέλο RGB με βάση την αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου οφθαλμού στο κόκκινο (Red) στο πράσινο (Green) και στο μπλε (Blue) [35].

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες. Στο CIELab χρωματικό μοντέλο οι χρωματικές συντεταγμένες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές

τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου (Σχήμα 7.3). Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε [35].

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.



Σχήμα 7.3. Σχηματική απεικόνιση του χρωματικού χώρου σύμφωνα με το μοντέλο CIE Lab: $L^* = 100$ (λευκό), $L^* = 0$ (μαύρο), a^* πράσινο / κόκκινο, b^* μπλε / κίτρινο.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Για την παρακολούθηση των χρωματικών μεταβολών των πολυαμιδικών ποιοτήτων κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χρωματομετρίας. Για τον προσδιορισμό των χρωματικών συντεταγμένων L^* , a^* και b^* , χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό φορητό φασματοφωτόμετρο τύπου MiniScan XE Hunterlab (Virginia, USA). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε όλα τα προϊόντα μεταπολυμερισμού της υψηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης των 200 °C, ποιότητας παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6. Τα δείγματα είχαν την μορφή λεπτών φύλλων (film) πάχους 20 μm (πολυαμίδια) και παρασκευάστηκαν με χρήση θερμόπρεσσας.

7.4.4. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των προπολυμερών και των προϊόντων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.2.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Οι θερμικές ιδιότητες όλων των ποιοτήτων του παρόντος Κεφαλαίου προσδιορίστηκαν με χρήση του διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης Perkin Elmer Pyris 6 DSC (Massachusetts, USA) του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών του Ε.Μ.Π. (Σχήμα 7.4).



Σχήμα 7.4. Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης Pyris 6 DSC (Perkin Elmer Co.) του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών Ε.Μ.Π.

Διενεργήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι θέρμανσης-ψύξης με ρυθμό ανόδου-καθόδου της θερμοκρασίας ίσο με $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Για κάθε μέτρηση, το δείγμα μάζας $\approx 10\text{ mg}$ θερμαινόταν στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (99.999 %) και παρέμενε σε αυτήν την

θερμοκρασία για 10 min με στόχο την πλήρη διαγραφή της θερμικής του προΐστορίας. Εν συνεχεία, το δείγμα ψυχόταν στους 30 °C και ακολουθούσε εκ νέου θέρμανση στους 300 °C υπό τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης. Κατά την πρώτη θέρμανση λαμβάνονται το σημείο τήξης (T_m) και το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %) που εκφράζουν την θερμική ιστορία του υλικού που σχετίζεται με τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ενώ κατά την δεύτερη θέρμανση καταγράφονται οι ίδιες ιδιότητες που, ωστόσο, αποτελούν τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού για δεδομένο μοριακό βάρος. Τέλος, κατά την ψύξη καταγράφεται το σημείο κρυστάλλωσης του υλικού (T_c). Η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς θεωρείται ίση 211.32 J g⁻¹. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Επίσης, θεωρήθηκε σκόπιμο να προσδιοριστεί το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των προπολυμερών, λόγω της εξ' ορισμού σημασίας του στην διεργασία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Η μέτρηση έλαβε χώρα στην συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης STAR[®] DSC1 της εταιρείας Mettler (Σχήμα 7.5) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που στεγάζεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε ψύξη των δειγμάτων (\approx 5 mg) από τους 30 °C στους -60 °C με τον μέγιστο ρυθμό ψύξης του οργάνου, παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 10 min και θέρμανση στους 100 °C με ρυθμό 20 °C/min.



Σχήμα 7.5. Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης STAR[®] DSC1 (Mettler Inc.) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Τέλος, στο ίδιο όργανο μελετήθηκε η ισόθερμη διαδικασία κρυστάλλωσης επιλεγμένων δειγμάτων, σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης που προσδιορίστηκε μη-ισόθερμα με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Τα δείγματα προς εξέταση επιλέχθηκαν με βάση το μοριακό τους βάρος, ώστε να εξεταστεί η επίδρασή του στο ρυθμό κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα προπολυμερή, PA και N-PA, και τα προϊόντα μεταπολυμερισμού 8 h, PA_200_8 και N-PA_200_8. Η διαδικασία περιλάμβανε θέρμανση των δειγμάτων από τους 30 °C στους 300 °C με ρυθμό θέρμανσης 20 °C min⁻¹, παραμονή σε αυτή την θερμοκρασία για 10 min ώστε να διαγραφεί η θερμική ιστορία του υλικού, ταχεία ψύξη στην εκάστοτε θερμοκρασία κρυστάλλωσης ($T_c=238, 239, 240, 242, 244$ °C, 20 °C min⁻¹) και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία έως ότου ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση (10 min).

7.4.5. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για τον χαρακτηρισμό της νανοδομής του προπολυμερούς νανοσυνθέτου, αλλά και τυχόν μορφολογικών κρυσταλλικών μεταβολών κατά την μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, εφαρμόστηκε η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.3.

➤ Πειραματικές συνθήκες

Για τον χαρακτηρισμό της νανοδομής του προπολυμερούς νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου αλλά και της δομής της ορυκτής αργίλου, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εύρος 2°– 10° (2θ). Για την μελέτη των κρυσταλλικών δομών των προϊόντων μεταπολυμερισμού της υψηλότερης θερμοκρασίας (200 °C), η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εύρος 2°– 30°. Η ταχύτητα περιστροφής του γωνιόμετρου καθορίστηκε στις 0.01° sec⁻¹. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Siemens D-5000 και ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Περισσότερα στοιχεία επί των τεχνικών χαρακτηριστικών του οργάνου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.3. Η ορυκτή άργιλος εξετάστηκε σε μορφή πούδρας, ενώ το προπολυμερές νανοσύνθετο σε μορφή λεπτού φύλλου (film) πάχους 20 μm, το οποίο παρασκευάστηκε με χρήση θερμόπρεσσας. Για την μελέτη των προϊόντων μεταπολυμερισμού, τα δείγματα εξετάστηκαν σε μορφή πούδρας, ώστε να αποφευχθεί η μορφοποίηση με τήξη που θα επέφερε μορφολογικές αλλαγές στην κρυσταλλική δομή.

7.4.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Για την εξέταση της μορφολογίας των κρυστάλλων των προπολυμερών παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Εκτενής ανάλυση περί της μεθόδου παρατίθεται στην Παράγραφο 6.1.4.4.

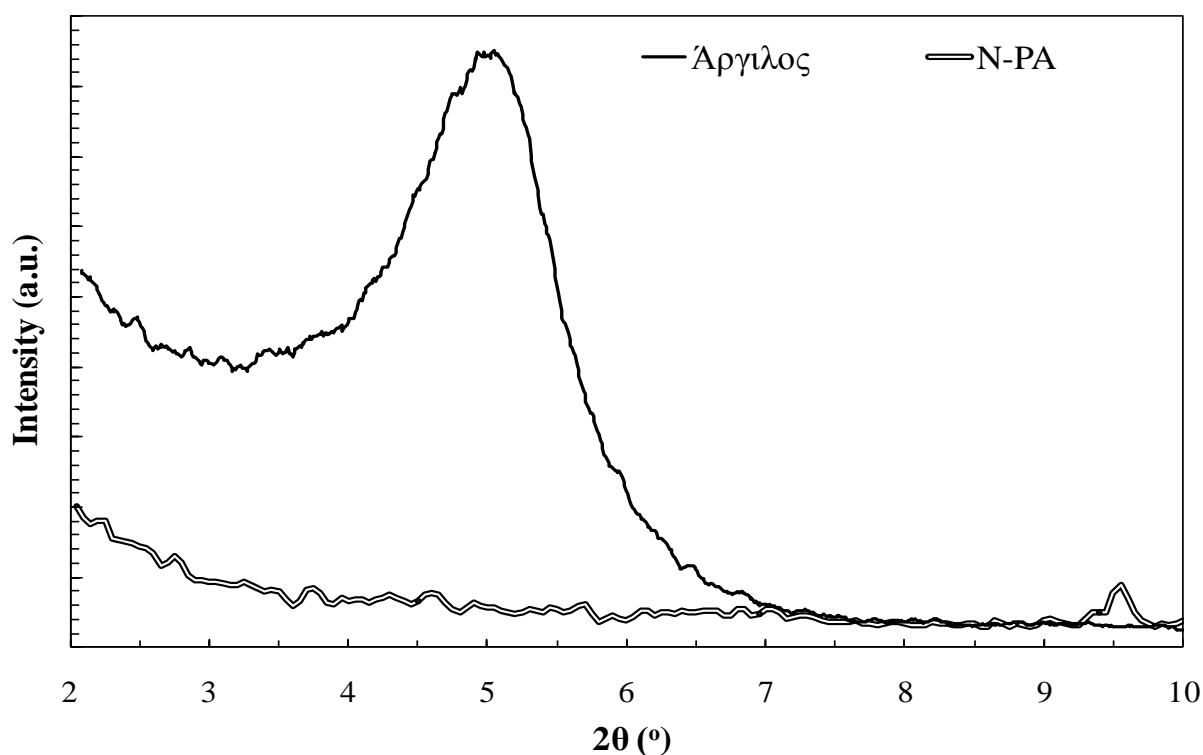
➤ Πειραματικές συνθήκες

Η παρατήρηση της κρυσταλλικής μορφολογίας των προπολυμερών παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 (PA και N-PA αντίστοιχα) έλαβε χώρα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Quanta 200, FEI Company, που ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα πολυαμιδίων σε μορφή λεπτών φύλλων (film) πάχους 20 μm , τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση θερμόπρεσσας.

7.5. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου

Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για την ενσωμάτωση της αργίλου στην μήτρα PA 6.6 καθορίστηκε από τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη του Κεφαλαίου 6. Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια του Κεφαλαίου 6 καταδείχθηκε η αδυναμία παρασκευής πλήρως αποφολιδωμένων νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου εφαρμόζοντας την μέθοδο επί τόπου πολυμερισμού, η οποία αποδόθηκε στην εγγενή αλληλεπίδραση της διαμίνης του άλατος πολυαμιδίου με την οργανική τροποποίηση της αργίλου. Συνεπώς, καταλληλότερη μέθοδος για την επίτευξη αποφολιδωμένης δομής νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου θεωρήθηκε αυτή του εμφωλιασμού τήγματος (Παράγραφος 4.6.3). Μάλιστα, η επιλογή του δικόχλιου εκβολέα με ομόστροφους κοχλίες βασίστηκε στην σχετική βιβλιογραφία που υποδεικνύει ότι το εν λόγω σύστημα ανάμιξης είναι το πλέον κατάλληλο για την επιτυχή αποφολίδωση των αργιλικών στρωμάτων [13]. Πράγματι, μελετώντας το φάσμα XRD του νανοσυνθέτου που προέκυψε μετά την εκβολή με εμφωλιασμό τήγματος (Σχήμα 7.6), προκύπτει η πλήρης αποφολίδωση των στρωμάτων της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, καθώς παρατηρείται η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής της αργίλου στο παραχθέν νανοςύνθετο.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκαν οι θερμικές μεταπτώσεις, η κρυσταλλικότητα και η κρυσταλλική μορφολογία των προπολυμερών, καθώς δύνανται να επηρεάσουν τα πιθανά ελέγχοντα στάδια της διεργασίας του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, δηλαδή την χημική και την φυσική διάχυση (Παράγραφοι 2.2.3.2, 2.2.3.3). Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4, όπου παρατίθενται τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c), και οι τιμές κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %).



Σχήμα 7.6. Φάσμα XRD εκβληθέντος προπολυμερούς νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA).

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC προπολυμερών PA 6.6 (PA) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA). Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές του PA 6.6 προ εκβολής.

| | 1 ^η θέρμανση | | | 2 ^η θέρμανση | | Ψύξη |
|----------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-------------------------|----------------|-----------------|
| | T_g (°C) | T_m (°C) | X_c % | T_m (°C) | X_c % | T_c (°C) |
| PA 6.6 (προ εκβολής) | 56.87 ± 1.1 | 268.6 ± 0.3 | 37.4 ± 0.3 | 266.2 ± 0.1 | 37.3 ± 3.1 | 235.6 ± 0.4 |
| PA (εκβληθέν) | 55.91 ± 1.5 | 267.7 ± 0.0 | 38.2 ± 1.6 | 266.0 ± 0.6 | 42.4 ± 4.0 | 238.4 ± 0.1 |
| N-PA (εκβληθέν) | 57.27 ± 0.9 | 267.4 ± 0.1 | 34.3 ± 0.7 | 265.0 ± 0.2 | 38.7 ± 1.2 | 239.9 ± 0.1 |

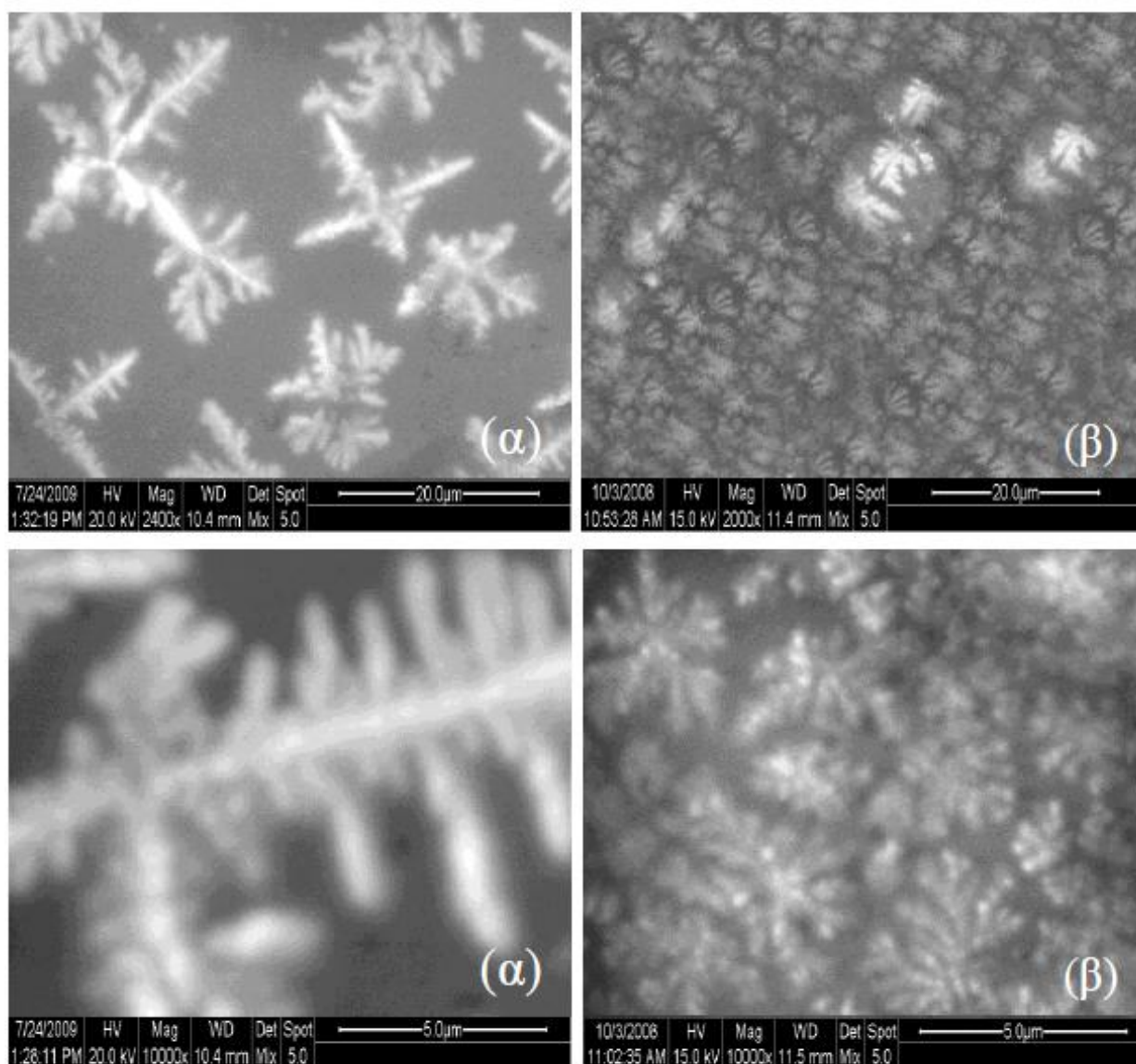
Η ενσωμάτωση της αργίλου στην μήτρα PA 6.6 δεν επέφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στο T_m του ναοσυνθέτου N-PA σε σχέση με το παρθένο προπολυμερές PA, όπως φαίνεται από τις παρεμφερείς τιμές των δύο ποιοτήτων και στους δύο κύκλους θέρμανσης. Από την άλλη, η κρυσταλλικότητα μειώθηκε ελαφρά από την παρουσία της αργίλου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη κινητικότητα που επιφέρουν τα διεσπαρμένα αργιλικά στρώματα στις πολυμερικές αλυσίδες κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα. Όσον αφορά τις τιμές των T_g , οι όποιες διαφορές εντοπίστηκαν μέσα στο σφάλμα της μέτρησης, υποδεικνύοντας ότι η ενσωμάτωση της αργίλου στην συγκεκριμένη συγκέντρωση (1 phr) δεν επηρέασε την εν λόγω φυσική ιδιότητα.

Αναφορικά με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης των εκβληθέντων, η τιμή του ναοσυνθέτου βρέθηκε αυξημένη σε σχέση με του παρθένου προπολυμερούς, γεγονός που αποτελεί τυπική ένδειξη δράσης του ναοενισχυτικού ως πυρήνα κρυστάλλωσης. Πράγματι, είναι γνωστή στην βιβλιογραφία η δράση των αργιλικών στρωμάτων ως μέσων πυρήνωσης για την κρυστάλλωση των ναοσυνθέτων, με αυτή την ετερογενή πυρήνωση να επιφέρει την δημιουργία περισσότερων και μικρότερων κρυστάλλων (Ενότητα 4.5) [13, 36–39]. Αυτή η αλλαγή στην μορφολογία των κρυστάλλων συνοδεύεται συνήθως από αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και από σημαντική αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης [39]. Ωστόσο, είναι δυνατό να μην επηρεαστεί ο ολικός ρυθμός κρυστάλλωσης [40], οπότε και δεν ανιχνεύεται σημαντική μεταβολή της κρυσταλλικότητας, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση που εξετάζουμε.

Με στόχο την μελέτη της μορφολογίας των κρυστάλλων των πολυαμιδικών προπολυμερών και την επιβεβαίωση της δράσης της αργίλου ως πυρήνα κρυστάλλωσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.7 οι μικροφωτογραφίες SEM των προπολυμερών. Από την παρατήρηση της φωτογραφίας του N-PA συγκριτικά με το PA, είναι σαφής η ύπαρξη περισσότερων και μικρότερου μεγέθους –σχεδόν υποπενταπλάσιων– κρυστάλλων στην περίπτωση του ναοσυνθέτου. Συνδυάζοντας, λοιπόν, τις ενδείξεις της αυξημένης T_c του ναοσυνθέτου με την εικόνα της μικροφωτογραφίας SEM, καθίσταται σαφής η δράση της αργίλου ως μέσου ετερογενούς πυρήνωσης για την κρυστάλλωση του PA 6.6.

Τέλος, εφόσον θα επακολουθήσει συγκριτική μελέτη της διεργασίας ΠΣΚ των δύο ποιοτήτων, με έμφαση στην επίδραση της αργίλου στον ρυθμό της διεργασίας, είναι απαραίτητη η γνώση της αρχικών χαρακτηριστικών τους που σχετίζονται με το μοριακό βάρος. Στον Πίνακα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των προπολυμερών με μέτρηση ακραίων ομάδων και ιξωδομετρία διαλύματος. Όπως είναι αναμενόμενο, η

διαδικασία της εκβολής επιφέρει αύξηση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) για τις δύο ποιότητες που εξετάστηκαν, ενώ σε συμφωνία με αυτήν την παρατήρηση βρίσκονται και οι τιμές του σχετικού ιξώδους (η_{rel}). Ωστόσο, η εν λόγω αύξηση είναι μικρής κλίμακας και δεν γίνεται αντιληπτή από την λιγότερο ευαίσθητη (λόγω χαμηλότερης συγκέντρωσης πολυμερούς) μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]$), από το οποίο προκύπτει η τιμή του μέσου-ιξώδους (\overline{M}_v) μοριακού βάρους, με τις τιμές των δύο ποιοτήτων να είναι παρεμφερείς. Πάντως, έμφαση πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι τα προπολυμερή χαρακτηρίζονται από παρόμοιες τιμές \overline{M}_n και \overline{M}_v , με αποτέλεσμα να αποτελούν κατάλληλη πρώτη ύλη προς μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης και συγκριτική κινητική μελέτη των δύο διεργασιών.



Σχήμα 7.7. Μικροφωτογραφίες SEM προπολυμερών PA 6.6 (α) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (β) σε δύο μεγεθύνσεις, 20 και 50 μm.

Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μοριακού βάρους προπολυμερών PA 6.6 (PA) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA). Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές του PA 6.6 προ εκβολής.

| | Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | Ιξωδομετρία διαλύματος | | | PDI |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----|
| | [NH ₂] | [COOH] | \overline{M}_n | η_{rel} | [η] | \overline{M}_v | |
| | (meq kg ⁻¹) | (meq kg ⁻¹) | (g mol ⁻¹) | | (dL g ⁻¹) | (g mol ⁻¹) | |
| PA 6.6 (προ εκβολής) | 50.907 ±0.089 | 101.989 ±3.891 | 13100 | 50.9 ±0.1 | 1.167 ±0.004 | 30000 | 2.3 |
| PA (εκβληθέν) | 42.549 ±0.206 | 98.763 ±1.714 | 14200 | 57.5 ±0.3 | 1.158 ±0.071 | 29800 | 2.1 |
| N-PA (εκβληθέν) | 43.396 ±0.571 | 99.102 ±0.669 | 14000 | 65.1 ±0.1 | 1.132 ±0.044 | 28900 | 2.1 |

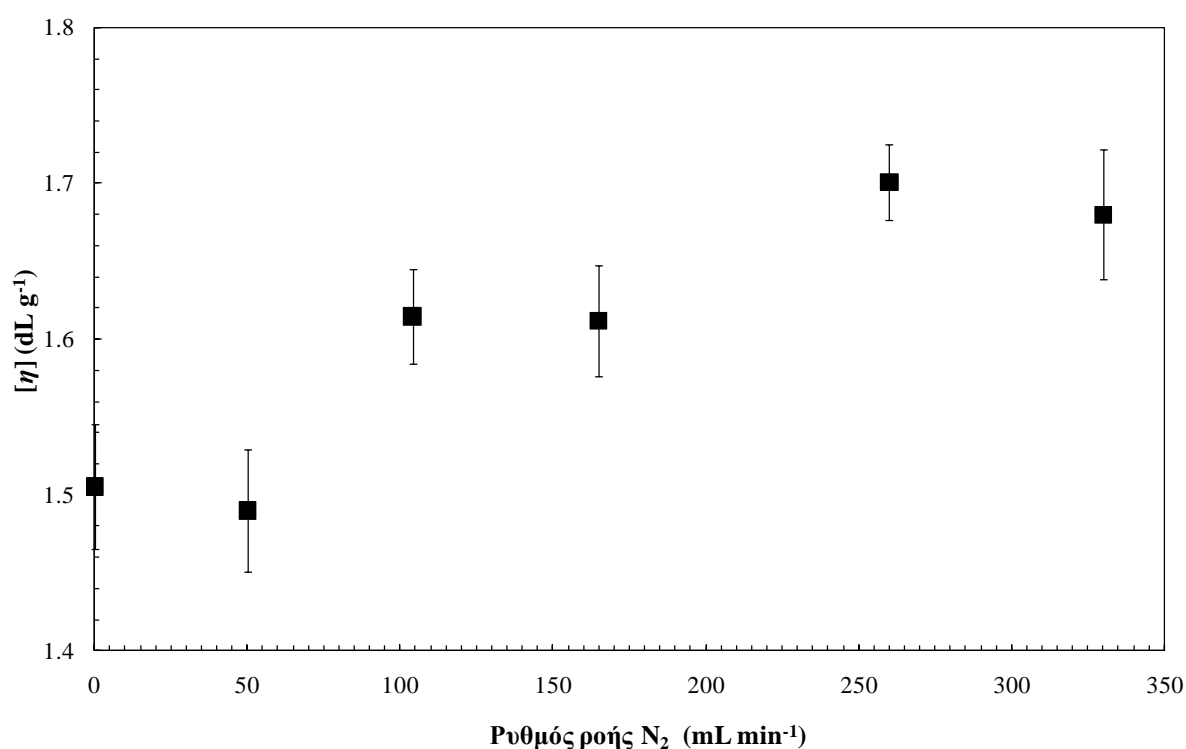
7.6. Αποτελέσματα και συζήτηση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου

7.6.1. Επίδραση του συντελεστή μεταφοράς μάζας στον ρυθμό μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Όπως αναφέρθηκε στα πλαίσια της Παραγράφου 2.2.3.3, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος μέσω διάχυσης αποτελεί προϋπόθεση για την επίτευξη υψηλών ρυθμών ΠΣΚ, και διαχωρίζεται σε εσωτερική διάχυση, δηλαδή μέσα στο στερεό αντιδρών σωματίδιο, και σε επιφανειακή διάχυση, δηλαδή από την επιφάνεια του σωματιδίου στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Παρά την θεωρητική αυτή κατηγοριοποίηση, η εσωτερική και εξωτερική διάχυση είναι αλληλένδετες και επηρεάζονται από παρόμοιες παραμέτρους, ενώ είναι κεφαλαιώδους σημασίας για τον καθορισμό του ελέγχοντος σταδίου της διεργασίας. Έτσι, για να καταδειχθεί η σημασία του ελέγχου των φαινομένων μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του αντιδρώντος σωματιδίου και να διασφαλιστεί ότι στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε η παράμετρος της διάχυσης του παραπροϊόντος δεν κατείχε ελέγχοντα ρόλο στον μηχανισμό της διεργασίας, έλαβε χώρα ένα στάδιο αριστοποίησης του ρυθμού ροής του φέροντος αερίου (αζώτου).

Ειδικότερα, το παρθένο προπολυμερές PA υπεβλήθη σε διαδοχικούς μεταπολυμερισμούς στην θερμοκρασία των 200 °C για 4 h, ενώ ο ρυθμός ροής του αζώτου αυξήθηκε συστηματικά (0, 50, 104, 165, 260, 330 mL min⁻¹) με στόχο να καθοριστεί η τιμή

του πέραν της οποίας δεν επηρεάζεται το εσωτερικό ιξώδες ($[\eta]$) του πολυαμιδίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.8, για αύξηση του ρυθμού ροής πέραν των 260 mL min^{-1} , η τιμή του $[\eta]$ δεν επηρεάζεται, υποδηλώνοντας ότι το παραπροϊόν της αντίδρασης ΠΣΚ απομακρύνεται ικανοποιητικά και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του αντιδρώντος σωματιδίου δεν ελέγχουν την διεργασία. Ως εκ τούτου, οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με την συγκεκριμένη τιμή ρυθμού ροής φέροντος αερίου. Πάντως, αξίζει να τονιστεί η αξιοσημείωτη επίδραση της εν λόγω παραμέτρου στο εσωτερικό ιξώδες του προϊόντος ΠΣΚ, αποδεικνύοντας ότι το συγκεκριμένο στάδιο αριστοποίησης είναι απαραίτητο πριν την κινητική μελέτη της διεργασίας.



Σχήμα 7.8. Εσωτερικό ιξώδες ($[\eta]$) προϊόντος ΠΣΚ παρθένου PA 6.6 (200 °C, 4h) ως προς τον ρυθμό ροής αζώτου.

7.6.2. Ανάλυση μοριακού βάρους προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Οι πειραματικές δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης έλαβαν χώρα σε τρεις θερμοκρασίες αντίδρασης (160, 180 και 200 °C) και για χρόνους αντίδρασης έως 8 h, με ρυθμό ροής αζώτου ίσο με 260 mL min^{-1} . Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του μοριακού βάρους των προϊόντων ΠΣΚ παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.6–7.11, ανάλογα με την θερμοκρασία και την ποιότητα του προπολυμερούς, παρθένου (PA) ή νανοσυνθέτου (N-PA).

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ παρθένου PA 6.6 στους 160 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|--|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| PA_160_0 | 40.220 ±0.639 | 96.636 ±0.182 | 56.416 | 0.00 | 14700 | 0.0 |
| PA_160_1 | 38.548 ±0.272 | 89.377 ±2.011 | 50.829 | 4.16 | 15600 | 7.0 |
| PA_160_2 | 35.577 ±0.033 | 85.239 ±1.972 | 49.662 | 11.54 | 16600 | 13.3 |
| PA_160_4 | 33.635 ±0.786 | 78.982 ±3.924 | 45.347 | 16.37 | 17800 | 21.5 |
| PA_160_6 | 30.484 ±0.498 | 77.314 ±0.589 | 46.830 | 24.21 | 18600 | 27.0 |
| PA_160_8 | 29.698 ±0.652 | 73.689 ±0.321 | 43.991 | 26.16 | 19300 | 32.4 |
| Ιξοδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | % $\Delta\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| PA_160_0 | 57.6 ±0.1 | 1.200 ±0.025 | 31100 | 2.1 | 0.0 | |
| PA_160_1 | 61.8 ±0.1 | 1.251 ±0.030 | 32800 | 2.1 | 5.4 | |
| PA_160_2 | 62.6 ±0.2 | 1.274 ±0.016 | 33600 | 2.0 | 7.9 | |
| PA_160_4 | 69.9 ±0.1 | 1.297 ±0.030 | 34300 | 1.9 | 10.4 | |
| PA_160_6 | 74.1 ±0.1 | 1.304 ±0.047 | 34600 | 1.9 | 11.2 | |
| PA_160_8 | 74.2 ±0.7 | 1.363 ±0.002 | 36500 | 1.9 | 17.6 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Πίνακας 7.7. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6 στους 160 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|--|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| N-PA_160_0 | 40.449 ±0.653 | 95.524 ±1.756 | 55.075 | 0.00 | 14700 | 0.0 |
| N-PA_160_1 | 38.192 ±0.065 | 92.959 ±3.643 | 54.767 | 5.58 | 15300 | 3.7 |
| N-PA_160_2 | 36.321 ±0.643 | 84.216 ±2.531 | 47.895 | 10.21 | 16600 | 12.8 |
| N-PA_160_4 | 32.766 ±0.513 | 81.294 ±2.269 | 54.767 | 19.00 | 17500 | 19.2 |
| N-PA_160_6 | 31.931 ±0.174 | 76.359 ±1.599 | 44.428 | 21.06 | 18500 | 25.6 |
| N-PA_160_8 | 30.030 ±0.371 | 69.208 ±1.932 | 39.178 | 25.76 | 20200 | 37.0 |
| Ιξοδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | % $\Delta\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| N-PA_160_0 | 67.1 ± 0.1 | 1.194 ± 0.033 | 30900 | 2.1 | 0.0 | |
| N-PA_160_1 | 70.8 ± 0.3 | 1.208 ± 0.008 | 31400 | 2.1 | 1.4 | |
| N-PA_160_2 | 74.8 ± 0.2 | 1.213 ± 0.025 | 31500 | 1.9 | 2.0 | |
| N-PA_160_4 | 80.9 ± 0.1 | 1.300 ± 0.035 | 34400 | 2.0 | 11.3 | |
| N-PA_160_6 | 80.6 ± 0.1 | 1.348 ± 0.021 | 36000 | 1.9 | 16.6 | |
| N-PA_160_8 | 79.6 ± 0.2 | 1.355 ± 0.007 | 36300 | 1.8 | 17.4 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Πίνακας 7.8. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ παρθένου PA 6.6 στους 180 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|---------------------------------------|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | %Δ $\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| PA_180_0 | 40.421 ± 0.651 | 90.870 ± 0.687 | 50.449 | 0.00 | 15200 | 0.0 |
| PA_180_1 | 36.740 ± 0.253 | 87.477 ± 0.827 | 50.737 | 9.11 | 16100 | 5.7 |
| PA_180_2 | 31.219 ± 0.792 | 85.498 ± 3.472 | 54.279 | 22.76 | 17100 | 12.5 |
| PA_180_4 | 28.555 ± 1.271 | 79.143 ± 0.663 | 50.588 | 29.36 | 18600 | 21.9 |
| PA_180_6 | 26.551 ± 0.015 | 66.632 ± 3.816 | 40.081 | 34.31 | 21500 | 40.9 |
| PA_180_8 | 24.265 ± 1.454 | 60.906 ± 1.468 | 36.641 | 39.97 | 23500 | 54.1 |
| Ιξωδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | %Δ $\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| PA_180_0 | 53.3 ±0.1 | 1.172 ±0.048 | 30200 | 2.0 | 0.0 | |
| PA_180_1 | 62.0 ±0.0 | 1.314 ±0.025 | 35000 | 2.2 | 15.7 | |
| PA_180_2 | 68.9 ±0.1 | 1.376 ±0.024 | 37000 | 2.2 | 22.6 | |
| PA_180_4 | 84.9 ±0.1 | 1.455 ±0.005 | 39800 | 2.1 | 31.6 | |
| PA_180_6 | 90.9 ±0.1 | 1.477 ±0.008 | 40500 | 1.9 | 34.2 | |
| PA_180_8 | 83.1 ±0.2 | 1.489 ±0.047 | 41000 | 1.7 | 35.5 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6 στους 180 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|---------------------------------------|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | %Δ $\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| N-PA_180_0 | 38.013 ± 1.066 | 81.473 ± 2.044 | 43.461 | 0.00 | 16700 | 0.0 |
| N-PA_180_1 | 34.117 ± 0.675 | 78.282 ± 2.694 | 44.165 | 10.25 | 17800 | 6.3 |
| N-PA_180_2 | 30.905 ± 0.938 | 70.368 ± 2.161 | 39.463 | 18.70 | 19800 | 18.0 |
| N-PA_180_4 | 28.369 ± 1.397 | 65.994 ± 0.938 | 37.625 | 25.37 | 21200 | 26.6 |
| N-PA_180_6 | 25.121 ± 0.416 | 63.463 ± 3.045 | 38.342 | 33.91 | 22600 | 34.9 |
| N-PA_180_8 | 23.262 ± 1.122 | 59.850 ± 0.968 | 36.588 | 38.81 | 24100 | 43.8 |
| Ιξωδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | %Δ $\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| N-PA_180_0 | 67.4 ±0.1 | 1.230 ±0.008 | 31200 | 1.9 | 0.0 | |
| N-PA_180_1 | 74.4 ±0.1 | 1.299 ±0.006 | 34400 | 1.9 | 7.1 | |
| N-PA_180_2 | 79.6 ±0.1 | 1.370 ±0.008 | 36800 | 1.9 | 14.7 | |
| N-PA_180_4 | 87.7 ±0.1 | 1.444 ±0.013 | 39400 | 1.9 | 22.6 | |
| N-PA_180_6 | 100.7 ±0.0 | 1.457 ±0.013 | 39800 | 1.8 | 24.0 | |
| N-PA_180_8 | 111.2 ±0.4 | 1.526 ±0.046 | 42200 | 1.8 | 31.6 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Πίνακας 7.10. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ παρθένου PA 6.6 στους 200 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|--|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| PA_200_0 | 34.529 ±0.152 | 84.807 ±0.108 | 50.278 | 0.00 | 16800 | 0.0 |
| PA_200_1 | 30.656 ±1.548 | 80.088 ±2.136 | 49.433 | 11.22 | 18100 | 7.8 |
| PA_200_2 | 23.996 ±0.167 | 77.926 ±2.274 | 53.930 | 30.50 | 19700 | 17.1 |
| PA_200_4 | 22.347 ±1.936 | 69.359 ±1.998 | 47.012 | 35.28 | 21800 | 30.1 |
| PA_200_6 | 16.586 ±1.667 | 68.732 ±0.446 | 52.146 | 51.96 | 23500 | 39.9 |
| PA_200_8 | 15.547 ±0.602 | 72.385 ±3.500 | 56.838 | 54.97 | 22800 | 35.7 |
| Ιξοδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | % $\Delta\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| PA_200_0 | 61.2 ± 0.1 | 1.248 ±0.024 | 32700 | 1.9 | 0.0 | |
| PA_200_1 | 79.0 ± 0.1 | 1.415 ±0.022 | 38400 | 2.1 | 17.3 | |
| PA_200_2 | 92.3 ± 0.2 | 1.510 ±0.056 | 41700 | 2.1 | 27.4 | |
| PA_200_4 | 133.7 ± 0.1 | 1.701 ±0.012 | 48500 | 2.2 | 48.3 | |
| PA_200_6 | 107.7 ± 0.1 | 1.692 ±0.053 | 48200 | 2.1 | 47.3 | |
| PA_200_8 | 135.6 ± 0.1 | 1.750 ±0.067 | 50300 | 2.2 | 53.8 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

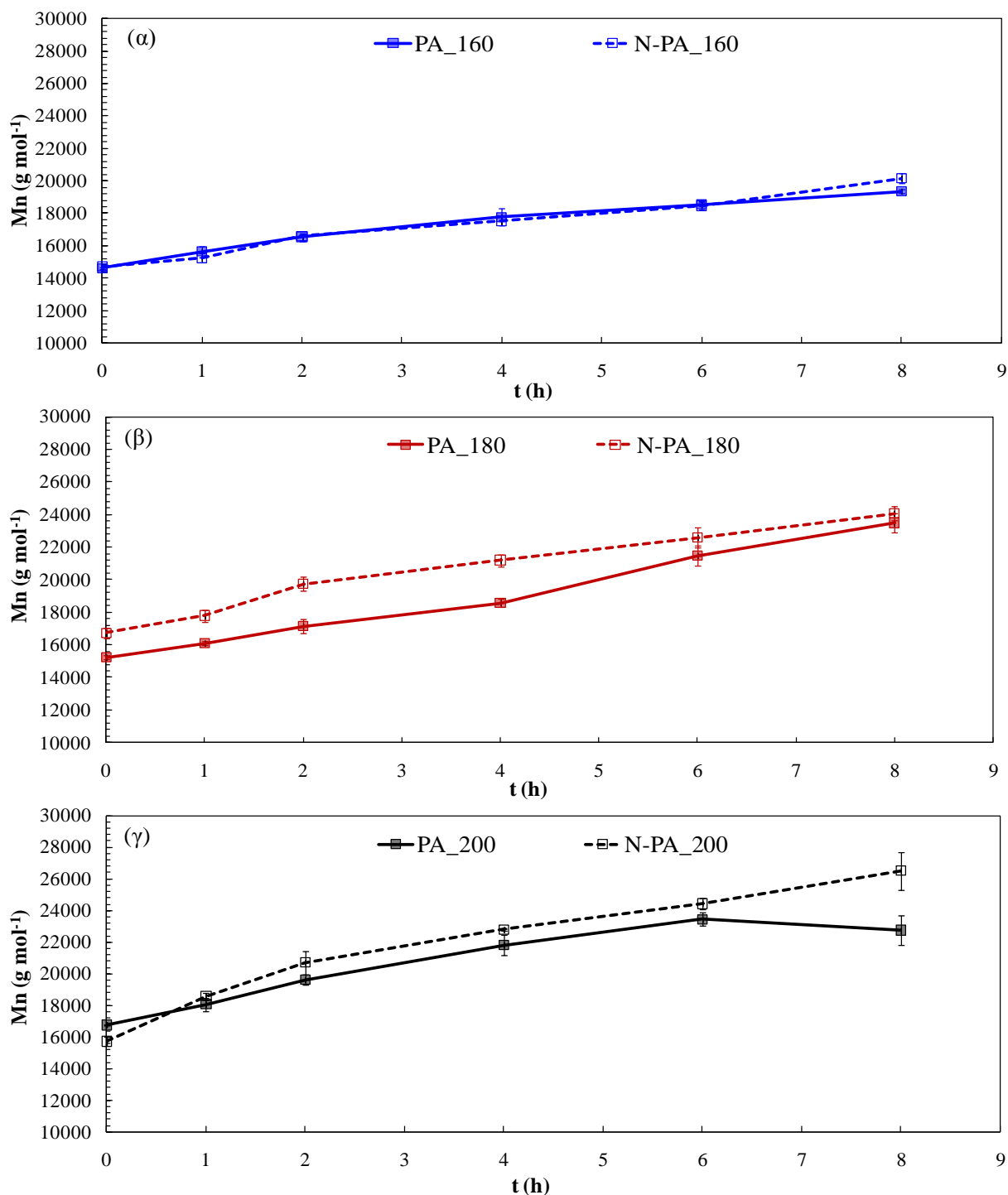
Πίνακας 7.11. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6 στους 200 °C.

| Ανάλυση ακραίων ομάδων | | | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------|--|---------------------------------------|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | %Δ $\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ |
| N-PA_200_0 | 39.072 ±0.332 | 88.089 ±3.055 | 49.017 | 0.00 | 15700 | 0.0 |
| N-PA_200_1 | 30.190 ±1.429 | 77.469 ±0.404 | 47.276 | 22.72 | 18600 | 18.1 |
| N-PA_200_2 | 24.226 ±1.121 | 72.371 ±3.776 | 48.145 | 38.00 | 20700 | 31.6 |
| N-PA_200_4 | 21.741 ±0.001 | 66.018 ±0.209 | 44.278 | 44.36 | 22800 | 44.9 |
| N-PA_200_6 | 19.720 ±0.013 | 62.109 ±1.729 | 42.389 | 49.53 | 24400 | 55.4 |
| N-PA_200_8 | 19.148 ±1.482 | 56.285 ±3.367 | 37.137 | 50.99 | 26500 | 68.6 |
| Ιξωδομετρία διαλύματος | | | | | | |
| | η_{rel} | [η] (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | %Δ $\overline{M}_v/\overline{M}_{v0}$ | |
| N-PA_200_0 | 73.1 ± 0.1 | 1.238 ±0.022 | 32400 | 2.1 | 0.0 | |
| N-PA_200_1 | 98.7 ± 0.2 | 1.373 ±0.022 | 36900 | 2.0 | 14.1 | |
| N-PA_200_2 | 112.8 ± 0.0 | 1.523 ±0.022 | 42100 | 2.0 | 30.2 | |
| N-PA_200_4 | 122.4 ± 0.2 | 1.588 ±0.030 | 44500 | 2.0 | 37.4 | |
| N-PA_200_6 | 123.7 ± 0.1 | 1.639 ±0.010 | 46300 | 1.9 | 43.0 | |
| N-PA_200_8 | 131.2 ± 0.8 | 1.725 ±0.028 | 49400 | 1.9 | 52.6 | |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

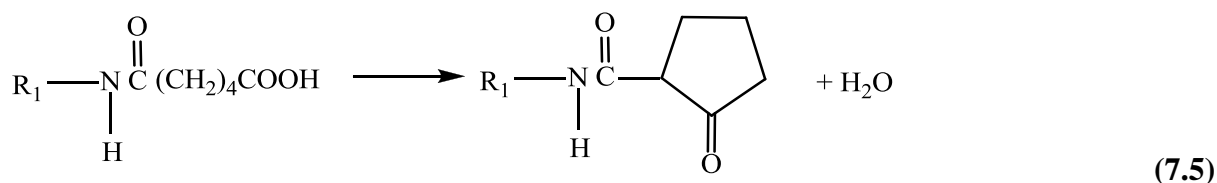
7.6.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης

Στο Σχήμα 7.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) κατά τον ΠΣΚ, στις τρεις θερμοκρασίες (160–180–200 °C) και για τις δύο ποιότητες που μελετήθηκαν.



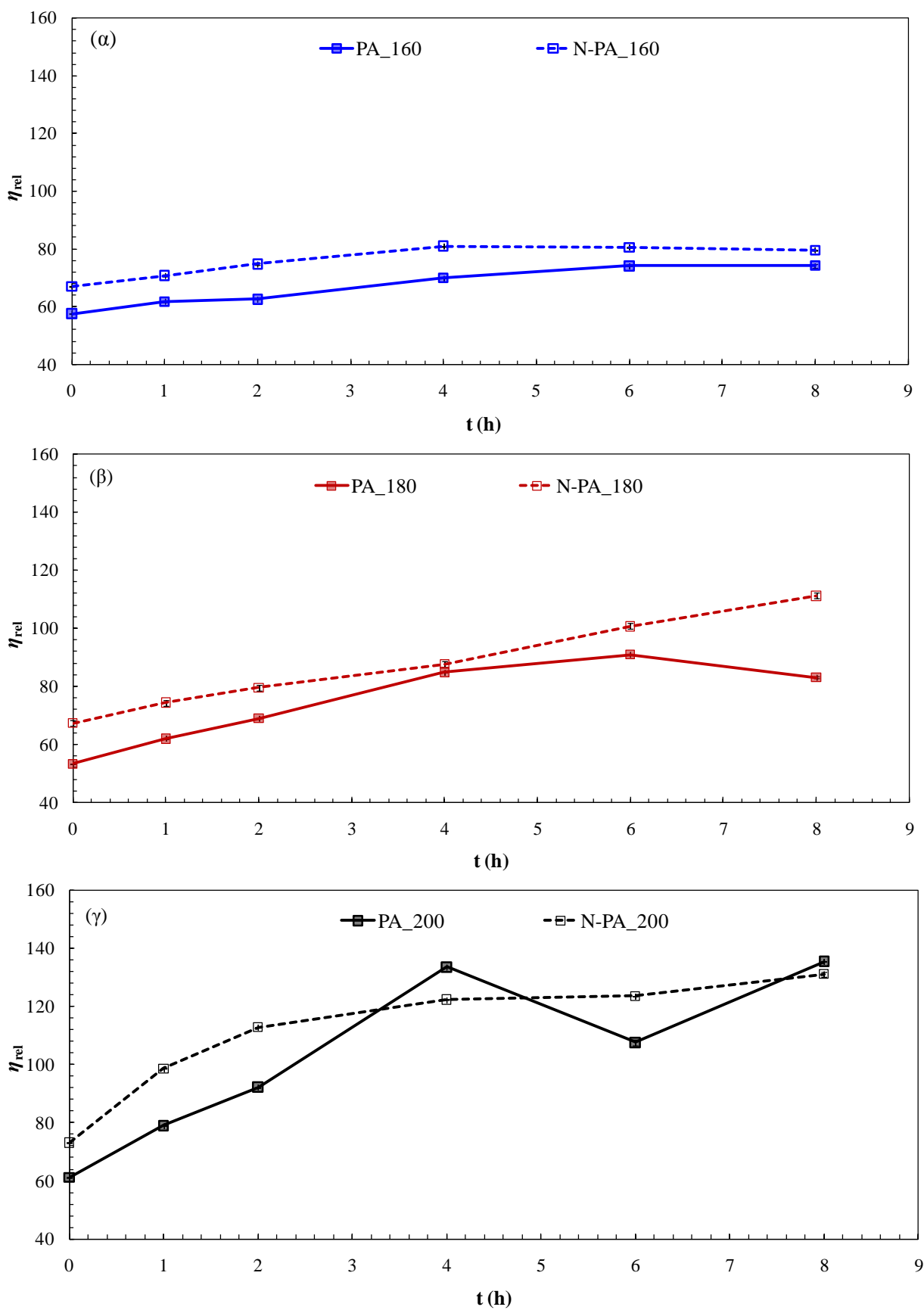
Σχήμα 7.9. Εξέλιξη μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) κατά τον ΠΣΚ του παρθένου (PA) και ναοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους (α) 160 °C, (β) 180 °C και (γ) 200 °C.

Σε πλήρη αντιστοιχία με τις ανωτέρω παρατηρήσεις, η δυσανάλογη κατανάλωση αμινομάδων σε σχέση με τις καρβοξυλομάδες στους 200 °C για το χρονικό διάστημα 4–6 h (Πίνακας 7.10) αποδίδεται στην ίδια αντίδραση, ενώ η κατανάλωση καρβοξυλομάδων και μόνο στην ίδια ποιότητα μεταξύ 6–8 h (Πίνακας 7.10), θα μπορούσε να αποδοθεί σε παράπλευρη αντίδραση κυκλοποίησης, δεδομένης της συνδρομής της υψηλής θερμοκρασίας και χρόνου που προϋποτίθενται για την εν λόγω αντίδραση (Αντίδραση 7.5) (Παράγραφος 1.2.2) [45]. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι η ερμηνεία της κατανάλωσης ακραίων ομάδων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η δυσανάλογη κατανάλωση δεν πρέπει να παρερμηνεύεται ως αύξηση του μοριακού βάρους.



Επιπλέον ενδείξεις προς την κατεύθυνση της θερμικής αποικοδόμησης του παρθένου PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ στην υψηλότερη θερμοκρασία των 200 °C και πέραν των 4 h αντίδρασης, ανέκυψαν από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρικής ανάλυσης. Οι τιμές του σχετικού ιξώδους (η_{rel}) εμφάνισαν μία έντονη διακύμανση, δηλαδή παρατηρήθηκε μία απότομη αύξηση μεταξύ 2–4 h, για να μειωθεί στις 6 h και να επανέλθει σε μέγιστο στις 8 h (Σχήμα 7.10γ, Πίνακας 7.10). Τέτοιου τύπου διακυμάνσεις θεωρούνται ως τυπική ένδειξη εμφάνισης διακλαδώσεων και εν συνεχεία διασταυρώσεων στην πρόοδο της αντίδρασης: αναφέρεται ότι το ιξώδες του διαλύματος ακολουθεί μία ραγδαία αύξηση πριν την εκδήλωση του πηκτώματος (gelling), για να περάσει από ελάχιστο όταν ο ρυθμός δημιουργίας διασταυρώσεων είναι μέγιστος [43]. Στην ίδια κατεύθυνση, οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]$) και οι προκύπτουσες του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους (\overline{M}_v) αναμένονται να ενέχουν κάποια απόκλιση από την πραγματική περιγραφή της αντίδρασης, γεγονός που εντείνεται σε υψηλούς χρόνους αντίδρασης.

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω, το παρθένο PA 6.6 υπέστη θερμική αποικοδόμηση κατά τον ΠΣΚ στους 200 °C και πέραν των 4 h αντίδρασης, γεγονός που περιορίζει το προφίλ εξέτασης κινητικής της αντίδρασης από 0 έως 4 h, ώστε να είναι ασφαλής η εξαγωγή συμπερασμάτων αντιπροσωπευτικών της εγγενούς αντίδρασης.



Σχήμα 7.10. Εξέλιξη σχετικού ιξώδους (η_{rel}) κατά τον ΠΣΚ του παρθένου (PA) και νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους (α) 160 °C, (β) 180 °C και (γ) 200 °C.

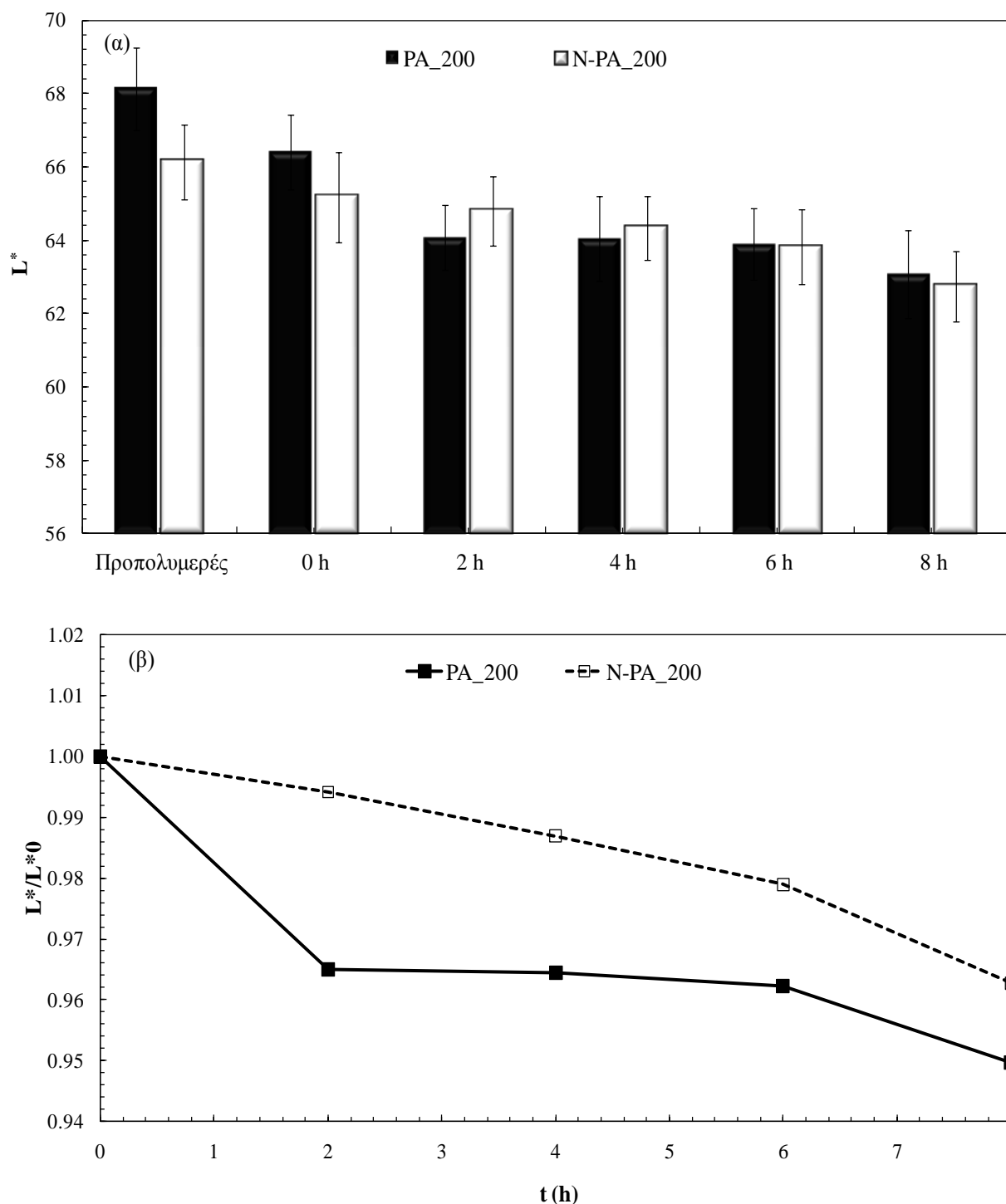
7.6.2.3. Θερμική σταθερότητα ναοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου κατά τον ΠΣΚ

Αντίθετα με την προαναφερθείσα τάση του παρθένου PA 6.6, το ναοσύνθετο PA 6.6-αργίλου αποδείχθηκε ανθεκτικό στην θερμική αποικοδόμηση, καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Αυτό υποδείχθηκε από την απουσία αδιάλυτων κλασμάτων πολυμερούς κατά την διενέργεια των αναλύσεων, αλλά και την μη ανίχνευση δευτεροταγών αμινομάδων (NH). Ειδικότερα στην περίπτωση των ποιοτήτων μεταπολυμερισμού της υψηλότερης θερμοκρασίας (200 °C) όπου και εντοπίστηκαν τα εν λόγω φαινόμενα στο παρθένο PA 6.6, το ναοσύνθετο χαρακτηρίστηκε από ισορροπημένη κατανάλωση ακραίων ομάδων (Πίνακας 7.11), από συνεχή αύξηση του \overline{M}_n έως την τιμή των $\approx 26500 \text{ g mol}^{-1}$ στις 8 h (Πίνακας 7.11, Σχήμα 7.9γ) και από ομαλή εξέλιξη του η_{rel} (Σχήμα 7.10γ), εκφράζοντας την επιτυχή πρόοδο της αντίδρασης μεταπολυμερισμού.

Συμπληρωματικά, η μεταβολή του χρώματος των προϊόντων ΠΣΚ των 200 °C χρησιμοποιήθηκε για την κατακύρωση της θερμικής σταθερότητας του ναοσυνθέτου PA 6.6 σε σχέση με το παρθένο, εφόσον μία συνήθης επίπτωση του φαινομένου της θερμικής αποικοδόμησης είναι το κιτρίνισμα του πολυμερούς (discoloration, yellowing). Μεταξύ των διάφορων μηχανισμών που έχουν προταθεί για την συσχέτισή του με την θερμική οξείδωση του PA 6.6, ο πιο πιθανός προτείνει την δημιουργία χρωμοφόρων ουσιών από την μετατροπή συσσωμάτωσης και αποσυσσωμάτωσης των αζομεθινών, οι οποίες παράγονται από την αντίδραση των αμινομάδων με τις ομάδες καρβονυλίου του PA 6.6. Οι χρωμοφόρες ουσίες είναι συστήματα συζυγών διπλών δεσμών, $(-C=C-)_n$, τα οποία απορροφούν το φως σε ορατά μήκη κύματος, όταν περιέχουν ικανό αριθμό των δεσμών αυτών [31, 43]. Όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν χαρακτηρίστηκαν από σχεδόν μηδενικές τιμές της χρωματικής συντεταγμένης a^* και θετικές της b^* , ενδεικτικές του κίτρινου τόνου. Συνεπώς, οι διαφορές εντοπίστηκαν μόνο στο βάθος του χρώματος, το οποίο ποσοτικά εκφράζεται από την χρωματική συντεταγμένη L^* , η οποία ονομάζεται δείκτης χρώματος [46].

Στο Σχήμα 7.11α παρουσιάζεται ο δείκτης χρώματος των δύο ποιοτήτων PA και N-PA ως προς το χρόνο του ΠΣΚ, ενώ στο Σχήμα 7.11β παρουσιάζεται η τιμή του κανονικοποιημένη για χρόνο ΠΣΚ ίσο με το μηδέν, ώστε να είναι πιο εμφανής η εξέλιξη του μεγέθους ως προς τις αρχικές τιμές. Αρχικά παρατηρείται ότι το ναοσύνθετο προπολυμερές N-PA χαρακτηρίζεται από βαθύτερο κίτρινο τόνο σε σχέση με το παρθένο PA, όπως υποδεικνύεται από την χαμηλότερη τιμή L^* (Σχήμα 7.11α). Αυτή είναι μία συνήθης παρατήρηση στα ναοσύνθετα πολυαμιδίων, λόγω της αναμενόμενης –σε κάποιο βαθμό– θερμικής αποικοδόμησης της οργανικής τροποποίησης της αργίλου κατά την διεργασία της

εκβολής [35]. Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι παρά την αρχική κατάσταση των δύο προπολυμερών, η ποιότητα του παρθένου PA 6.6 υφίσταται πιο έντονο κιτρίνισμα, που διαφαίνεται από την πιο μεγάλη μεταβολή της τιμής L^* σε σχέση με την αρχική L_0^* (Σχήμα 711β).



Σχήμα 7.11. Εξέλιξη του (α) δείκτη χρώματος (L^*) και (β) L^*/L_0^* του παρθένου (PA) και νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ στους 200 °C.

Με άλλα λόγια, επιβεβαιώνεται ότι το παρθένο PA 6.6 είναι πιο επιρρεπές στην θερμική αποικοδόμηση κατά τον ΠΣΚ σε σχέση με το νανοσύνθετο. Παρόλο που αποτελεί κοινή γνώση ότι τα νανοσύνθετα ορυκτών αργίλου χαρακτηρίζονται από αυξημένη θερμική σταθερότητα [15], στην παρούσα εργασία τα εν λόγω νανοενισχυτικά αναδεικνύονται ως πιθανά υποκατάστατα αντιοξειδωτικών ουσιών για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ακόμη και στην μικρή συγκέντρωση που εξετάστηκε (1 phr).

7.6.2.4. Κατανομή μοριακών βαρών κατά τον ΠΣΚ

Για την μελέτη της κατανομής των μοριακών βαρών κατά τον ΠΣΚ του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) των προϊόντων, ο οποίος κυμάνθηκε σε εύρος 1.7–2.2, δεικνύοντας ότι εν λόγω υλικά είναι κατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, οι ποιότητες νανοσυνθέτου χαρακτηρίστηκαν από γενικά χαμηλότερες τιμές του δείκτη πολυδιασποράς σε σχέση του παρθένου PA 6.6, ενώ ακολούθησαν και μία εντονότερα πτωτική τάση κατά τον ΠΣΚ (Πίνακες 7.6–7.11). Γενικά, ο PDI αναμένεται να αυξάνεται σε μία τυπική αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού σύμφωνα με την θεωρία του Flory [47]. Από την άλλη, μείωση του δείκτη υποδεικνύει αυξημένη ομοιογένεια του μεγέθους των μακροαλυσίδων, η οποία όμως μπορεί να απορρέει από αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης που οδηγούν στην δημιουργία μικρότερου μεγέθους μακρομορίων [29].

Ωστόσο, η τελευταία εξήγηση δεν συνάδει με τις ανωτέρω παρατηρήσεις περί ανθεκτικότητας του νανοσυνθέτου στην θερμική αποικοδόμηση. Συνεπώς, η πτωτική τάση που παρατηρείται στον PDI του νανοσυνθέτου και στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν αποδίδεται σε αυξανόμενη ομοιογένεια στο μέγεθος των μακρομορίων κατά τον ΠΣΚ, η οποία με την σειρά της μπορεί να συνδέεται με την παρουσία της αργίλου. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία των διεσπαρμένων αργιλικών στρωμάτων στις άμορφες περιοχές του πολυαμιδίου επιφέρει χωροτακτικούς περιορισμούς στην κίνηση των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων, αποτρέποντας έτσι την ανεξέλεγκτη διάχυση και αντίδραση αυτών πέραν κάποιου κρίσιμου μήκους, και επιφέροντας μείωση του συντελεστή πολυδιασποράς.

7.6.2.5. Επίδραση της αργίλου στην εξέλιξη του μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ

Αναφορικά με την επίδραση της αργίλου στην εξέλιξη του ΠΣΚ, στις χαμηλές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (160 και 180 °C), παρατηρήθηκε μία ελαφρά τάση ενίσχυσης του μοριακού βάρους του νανοσυνθέτου από την παρουσία του νανοενισχυτικού. Στους 160

°C το \overline{M}_n άγγιξε την τιμή των 19300 g mol⁻¹ και 20200 g mol⁻¹ στις 8 h αντίδρασης, για το PA και το N-PA, αντίστοιχα (Πίνακας 7.6 και 7.7, Σχήμα 7.9α), τιμές που αντανακλούν σε μία αύξηση της τάξης του ≈32 % και ≈37 % σε σχέση με τις τιμές για t=0, και εκφράζοντας μία ελαφρά ενισχυμένη ικανότητα πολυμερισμού του νανοσυνθέτου. Σε συμφωνία με την παρατηρηθείσα τάση βρέθηκε και η εξέλιξη του η_{rel} (Σχήμα 7.10α). Ομοίως, στους 180 °C οι τελικές τιμές των \overline{M}_n ήταν 23500 και 24100 g mol⁻¹ για το PA και το N-PA (Πίνακας 7.8 και 7.9, Σχήμα 7.9β). Ειδικά για την θερμοκρασία αυτή, η ενισχυμένη ικανότητα πολυμερισμού του νανοσυνθέτου παρέμεινε καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ, όπως απορρέει και από τις τιμές του η_{rel} (Σχήμα 7.10β).

Στην υψηλότερη θερμοκρασία των 200 °C, η σύγκριση της εξέλιξης του \overline{M}_n των ποιοτήτων PA και N-PA για χρόνους αντίδρασης 0–4 (Σχήμα 7.9γ) αποκάλυψε ξανά μία ενισχυμένη πορεία αντίδρασης για το νανοσύνθετο. Αυτή καταδείχθηκε από τις υψηλότερες τιμές καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης (Πίνακας 7.10 και 7.11), αγγίζοντας τα 21800 g mol⁻¹ και 22800 g mol⁻¹ για το PA και N-PA αντίστοιχα, στις 4 h αντίδρασης. Οι εν λόγω τιμές μεταφράζονται σε ποσοστό αύξησης της τάξεως του 30 % και 45 % για το PA και N-PA, υποδηλώνοντας μία σημαντική επιτάχυνση της αντίδρασης. Επιπροσθέτως, αυτή η τάση διατηρήθηκε και ενισχύθηκε μέχρι τις τελικές ώρες του ΠΣΚ (8 h), διευρύνοντας την διαφορά μεταξύ των δύο ποιοτήτων, καθώς το νανοσύνθετο άγγιξε την τιμή των 26500 g mol⁻¹ (≈69 % αύξηση) σε αντιδιαστολή με την τιμή των 22800 g mol⁻¹ (≈36 % αύξηση για το παρθένο PA 6.6. Στην συνέχεια του Κεφαλαίου (Παράγραφος 7.6.4) θα μελετηθεί η κινητική της αντίδρασης, ώστε να εκφραστεί με κινητικά μεγέθη η επίδραση της αργίλου στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PA 6.6.

7.6.3. Ανάλυση μορφολογικών χαρακτηριστικών προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

7.6.3.1. Θερμικές μεταπτώσεις και δευτερογενής κρυστάλλωση κατά τον ΠΣΚ

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης με DSC των προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.12–7.14, ανά θερμοκρασία αντίδρασης. Στους Πίνακες παρατίθενται τα σημεία τήξης (T_m) και τα κλάσματα μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %) από τους δύο κύκλους θέρμανσης και τα σημεία κρυσταλλώσεως (T_c) από την ψύξη.

Αρχικά, εξετάζοντας συνολικά τις τιμές των T_m καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ και σε όλες τις θερμοκρασίες, μπορεί να διαπιστωθεί ότι η εν λόγω φυσική ιδιότητα δεν επηρεάστηκε από την αύξηση του μοριακού βάρους των ποιοτήτων, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια του πολυμερισμού, όπως επίσης και από την ενσωμάτωση του ναοενισχυτικού (Σχήμα 7.12). Πράγματι, η εξάρτηση του T_m από το μοριακό βάρους των πολυαμιδίων έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών [29]. Γενικά, έχει βρεθεί ότι το T_m αρχικά αυξάνει σχετικά ραγδαία, για να αποκτήσει εν συνεχεία μία τιμή ισορροπίας και να παραμείνει αμετάβλητο για περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους [48]. Χαρακτηριστικά, οι Batzer και Möschle διαπίστωσαν εξετάζοντας μία σειρά πολυαμιδίων, ότι το T_m ισορροπίας επιτεύχθηκε για μοριακά βάρη εύρους 5000–10000 g mol⁻¹ [48]. Συνεπώς, είναι αναμενόμενο το γεγονός ότι στο εύρος ανάπτυξης μοριακού βάρους της παρούσας μελέτης δεν βρέθηκε κάποια εξέλιξη του T_m .

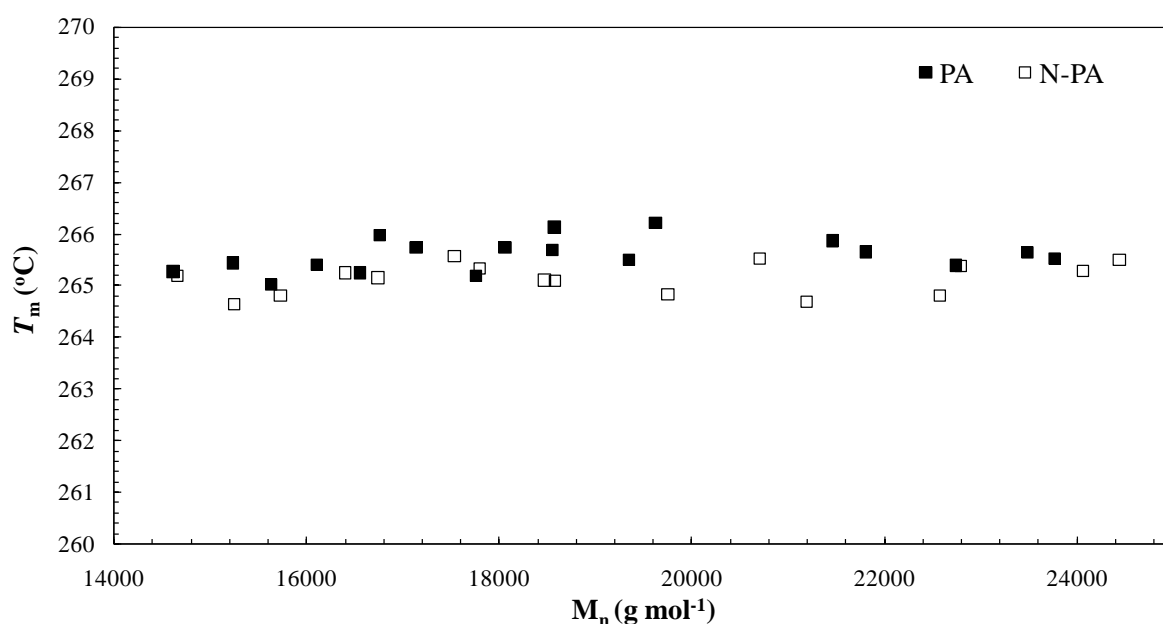
Πίνακας 7.12. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC προϊόντων ΠΣΚ παρθένου και ναοσυνθέτου PA 6.6 στους 160 °C.

| | 1 ^η θέρμανση | | | 2 ^η θέρμανση | | Ψύξη |
|--|-------------------------|---------------|------------|-------------------------|------------|-------------|
| | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) | X_c % | T_m (°C) | X_c % | T_c (°C) |
| <i>Προπολυμερή</i> | | | | | | |
| PA | - | 267.7 ± 0.0 | 38.2 ± 1.6 | 266.0 ± 0.6 | 42.4 ± 4.0 | 238.4 ± 0.1 |
| N-PA | - | 267.4 ± 0.1 | 34.3 ± 0.7 | 265.0 ± 0.2 | 38.7 ± 1.2 | 239.9 ± 0.1 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ PA 6.6</i> | | | | | | |
| PA_160_0 | 163.0* | 266.3 ± 0.7 | 37.4 ± 3.6 | 265.4 ± 0.3 | 40.0 ± 4.6 | 238.3 ± 0.3 |
| PA_160_1 | 171.6 ± 0.4 | 266.6 ± 0.8 | 30.9 ± 3.0 | 265.5 ± 0.3 | 34.0 ± 3.0 | 238.0 ± 0.0 |
| PA_160_2 | 171.9 ± 0.1 | 266.4 ± 0.6 | 40.3 ± 2.9 | 265.3 ± 0.1 | 42.9 ± 3.7 | 239.5 ± 0.7 |
| PA_160_4 | 174.4 ± 1.0 | 266.2 ± 0.6 | 37.7 ± 2.6 | 265.5 ± 0.5 | 43.5 ± 2.6 | 239.3 ± 0.6 |
| PA_160_6 | 176.5 ± 0.3 | 266.9 ± 0.5 | 35.0 ± 3.6 | 265.7 ± 0.3 | 38.9 ± 3.7 | 237.8 ± 0.2 |
| PA_160_8 | 174.1 ± 0.5 | 266.1 ± 0.1 | 36.2 ± 1.1 | 265.5 ± 0.4 | 38.9 ± 0.3 | 238.1 ± 0.5 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ ναοσύνθετου PA 6.6</i> | | | | | | |
| N-PA_160_0 | 194.0* | 266.3 ± 0.0 | 33.0 ± 1.0 | 265.2 ± 0.2 | 33.6 ± 0.7 | 240.3 ± 0.0 |
| N-PA_160_1 | 170.8* | 266.3 ± 0.4 | 32.8 ± 4.3 | 264.7 ± 0.0 | 36.1 ± 5.9 | 239.4 ± 0.1 |
| N-PA_160_2 | 224.8* | 266.4 ± 0.3 | 32.8 ± 0.9 | 265.3 ± 0.1 | 34.2 ± 0.8 | 240.2 ± 0.1 |
| N-PA_160_4 | 175.7* | 266.2 ± 0.1 | 33.3 ± 0.2 | 265.6 ± 0.1 | 35.5 ± 3.2 | 240.0 ± 0.2 |
| N-PA_160_6 | 176.8* | 266.3 ± 0.1 | 35.2 ± 2.5 | 265.2 ± 0.1 | 38.2 ± 3.1 | 240.0 ± 0.3 |
| N-PA_160_8 | 176.2 ± 0.2 | 266.4 ± 0.2 | 31.1 ± 0.7 | 266.0 ± 0.0 | 34.4 ± 1.5 | 240.0 ± 0.1 |

*Το T_{m1} εμφανίστηκε σε μία μόνο μέτρηση.

Πίνακας 7.13. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC προϊόντων ΠΣΚ παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 στους 180 °C.

| | 1 ^η θέρμανση | | | 2 ^η θέρμανση | | Ψύξη T_c (°C) |
|---|-------------------------|---------------|------------|-------------------------|------------|--------------------|
| | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) | X_c % | T_m (°C) | X_c % | |
| <i>Προπολυμερή</i> | | | | | | |
| PA | - | 267.7 ± 0.0 | 38.2 ± 1.6 | 266.0 ± 0.6 | 42.4 ± 4.0 | 238.4 ± 0.1 |
| N-PA | - | 267.4 ± 0.1 | 34.3 ± 0.7 | 265.0 ± 0.2 | 38.7 ± 1.2 | 239.9 ± 0.1 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ PA 6.6</i> | | | | | | |
| PA_180_0 | - | 267.2 ± 0.2 | 35.6 ± 1.4 | 265.8 ± 0.3 | 40.9 ± 1.7 | 238.0 ± 0.2 |
| PA_180_1 | 191.1 ± 0.7 | 266.7 ± 0.2 | 39.0 ± 1.4 | 265.4 ± 0.2 | 42.3 ± 0.2 | 238.3 ± 0.0 |
| PA_180_2 | 192.6 ± 0.6 | 266.0 ± 0.6 | 35.2 ± 0.7 | 265.7 ± 0.6 | 39.8 ± 0.2 | 238.3 ± 0.0 |
| PA_180_4 | 195.5 ± 0.9 | 266.7 ± 0.6 | 29.5 ± 3.9 | 265.5 ± 0.4 | 35.5 ± 1.5 | 238.1 ± 0.2 |
| PA_180_6 | 197.0 ± 0.4 | 266.9 ± 0.6 | 41.6 ± 0.9 | 265.9 ± 0.5 | 38.9 ± 3.7 | 237.9 ± 0.2 |
| PA_180_8 | 199.3 ± 0.0 | 266.5 ± 0.3 | 34.5 ± 0.2 | 266.0 ± 0.0 | 38.1 ± 0.9 | 238.0 ± 0.1 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ νανοσύνθετου PA 6.6</i> | | | | | | |
| N-PA_180_0 | 184.5 ± 3.4 | 266.0 ± 0.5 | 38.4 ± 2.1 | 265.2 ± 0.5 | 43.8 ± 3.2 | 240.0 ± 0.5 |
| N-PA_180_1 | 189.2 ± 1.5 | 266.5 ± 0.5 | 31.9 ± 2.2 | 265.3 ± 0.0 | 32.2 ± 1.2 | 239.9 ± 0.1 |
| N-PA_180_2 | 191.8 ± 0.0 | 266.0 ± 0.3 | 32.0 ± 1.9 | 264.8 ± 0.3 | 33.5 ± 1.6 | 240.0 ± 0.3 |
| N-PA_180_4 | 194.6 ± 2.1 | 266.2 ± 0.3 | 35.9 ± 2.7 | 264.7 ± 0.1 | 39.8 ± 1.9 | 239.6 ± 0.3 |
| N-PA_180_6 | 196.8 ± 0.2 | 266.7 ± 0.1 | 36.2 ± 4.5 | 264.8 ± 0.0 | 37.5 ± 0.7 | 239.8 ± 0.2 |
| N-PA_180_8 | 199.1 ± 0.2 | 266.2 ± 0.5 | 34.2 ± 2.1 | 265.3 ± 0.2 | 37.5 ± 2.9 | 239.5 ± 0.1 |



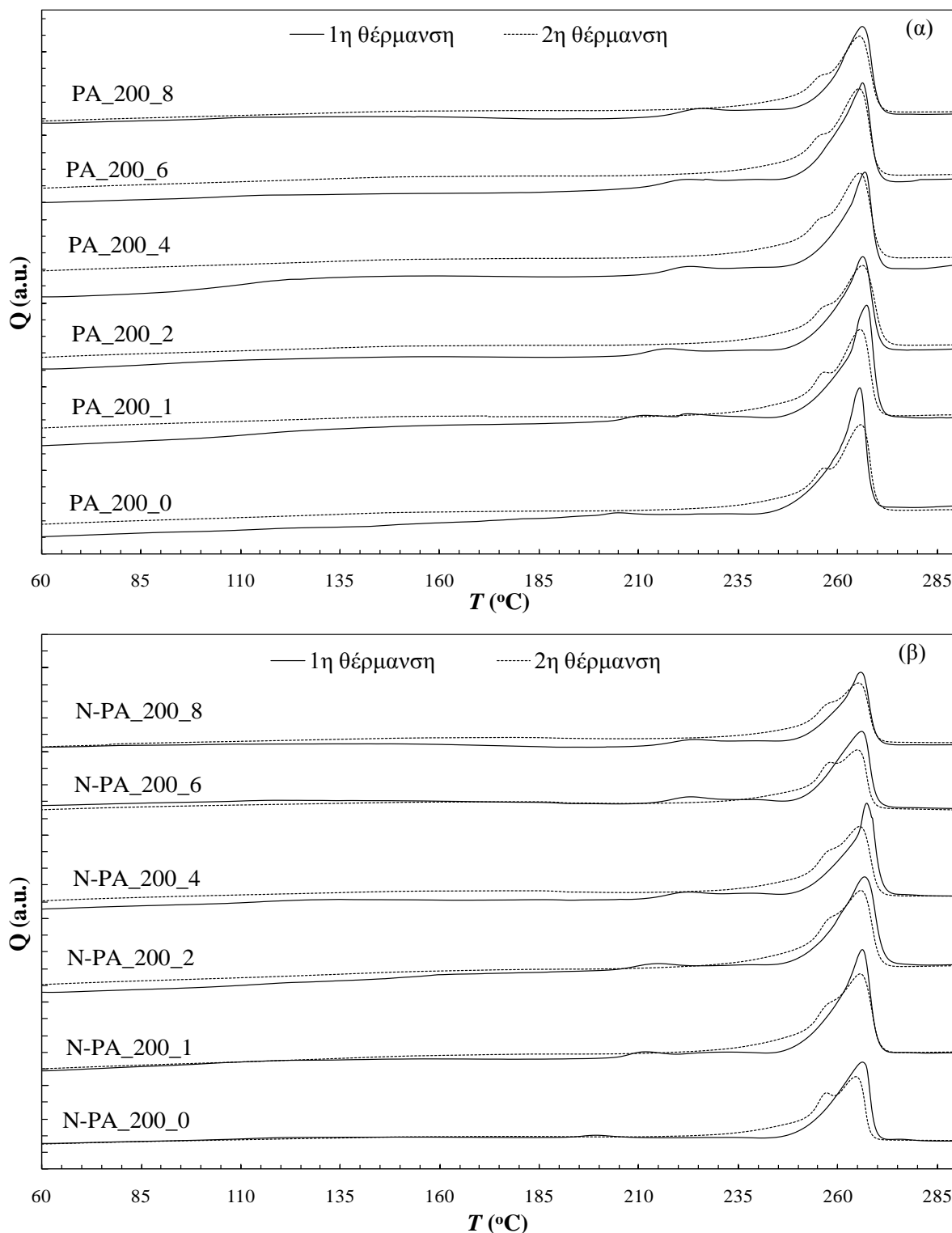
Σχήμα 7.12. Εξέλιξη του σημείου τήξης (T_m) συναρτήσει του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) του παρθένου (PA) και νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ.

Πίνακας 7.14. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC προϊόντων ΠΣΚ παρθένου και ναοσυνθέτου PA 6.6 στους 200 °C.

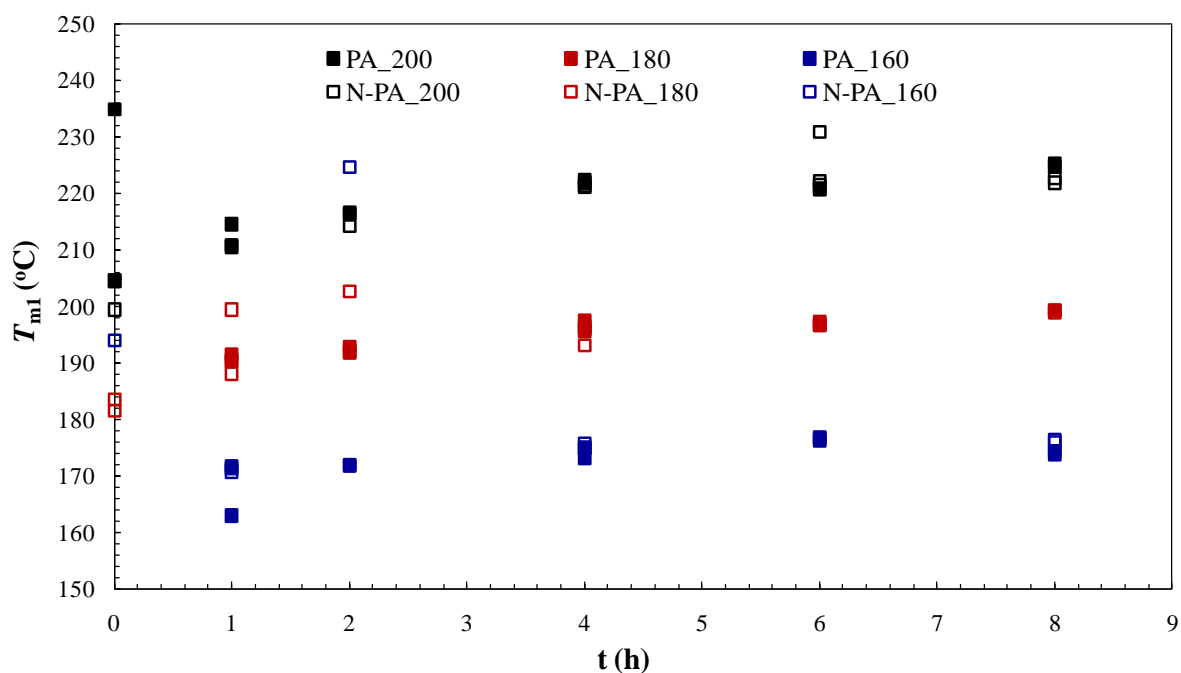
| | 1 ^η θέρμανση | | | 2 ^η θέρμανση | | Ψύξη |
|--|-------------------------|---------------|------------|-------------------------|------------|-------------|
| | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) | X_c % | T_m (°C) | X_c % | T_c (°C) |
| <i>Προπολυμερή</i> | | | | | | |
| PA | - | 267.7 ± 0.0 | 38.2 ± 1.6 | 266.0 ± 0.6 | 42.4 ± 4.0 | 238.4 ± 0.1 |
| N-PA | - | 267.4 ± 0.1 | 34.3 ± 0.7 | 265.0 ± 0.2 | 38.7 ± 1.2 | 239.9 ± 0.1 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ PA 6.6</i> | | | | | | |
| PA_200_0 | 204.6 ± 0.0 | 266.7 ± 1.0 | 37.6 ± 3.2 | 265.8 ± 0.4 | 43.6 ± 1.1 | 238.4 ± 0.4 |
| PA_200_1 | 212.6 ± 2.8 | 266.9 ± 0.6 | 37.4 ± 5.6 | 265.3 ± 0.4 | 43.1 ± 0.2 | 238.4 ± 0.3 |
| PA_200_2 | 216.6 ± 0.1 | 266.7 ± 0.4 | 33.9 ± 0.9 | 266.2 ± 0.2 | 36.3 ± 1.8 | 238.1 ± 0.3 |
| PA_200_4 | 222.2 ± 0.3 | 266.7 ± 0.3 | 33.5 ± 1.4 | 265.7 ± 0.1 | 42.4 ± 0.2 | 237.8 ± 0.2 |
| PA_200_6 | 220.9 ± 0.1 | 266.1 ± 0.2 | 31.5 ± 3.9 | 265.5 ± 0.4 | 39.9 ± 2.3 | 238.1 ± 0.2 |
| PA_200_8 | 225.2 ± 0.5 | 266.1 ± 0.2 | 30.3 ± 0.2 | 265.4 ± 0.1 | 38.0 ± 0.5 | 238.0 ± 0.1 |
| <i>Προϊόντα ΠΣΚ ναοσύνθετου PA 6.6</i> | | | | | | |
| N-PA_200_0 | 199.5 ± 0.0 | 266.1 ± 0.6 | 36.6 ± 6.2 | 264.8 ± 0.1 | 38.5 ± 5.6 | 240.0 ± 0.2 |
| N-PA_200_1 | 210.9 ± 0.0 | 265.9 ± 0.4 | 36.2 ± 2.2 | 265.1 ± 0.7 | 41.9 ± 1.7 | 239.7 ± 0.3 |
| N-PA_200_2 | 214.3 ± 0.0 | 266.1 ± 0.7 | 35.0 ± 1.0 | 265.5 ± 0.3 | 41.7 ± 1.5 | 240.1 ± 0.2 |
| N-PA_200_4 | 221.5 ± 0.1 | 266.7 ± 0.8 | 31.6 ± 3.0 | 265.4 ± 0.2 | 38.1 ± 1.9 | 240.0 ± 0.0 |
| N-PA_200_6 | 221.9 ± 0.5 | 265.6 ± 0.5 | 31.2 ± 5.2 | 265.1 ± 0.8 | 35.8 ± 4.8 | 239.3 ± 0.8 |
| N-PA_200_8 | 222.0 ± 0.6 | 265.4 ± 0.6 | 26.5 ± 3.4 | 264.6 ± 0.9 | 32.0 ± 2.0 | 240.0 ± 0.1 |

Από την μελέτη των γραφημάτων DSC τόσο του παρθένου όσο και του ναοσυνθέτου PA 6.6 προέκυψε μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση. Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 7.13 (1^η θέρμανση), όπου ενδεικτικά παρατίθενται τα γραφήματα για τα προϊόντα μεταπολυμερισμού των 200 °C, τα υλικά χαρακτηρίστηκαν από διπλές κορυφές τήξης κατά την πρώτη θέρμανση (Πίνακες 7.12–7.14, T_{m1} και T_{m2}), με την πρώτη να είναι πολύ μικρής ενθαλπίας τήξης ($\Delta H_{m1} \approx 2 \text{ J g}^{-1}$ σε σχέση με $\Delta H_{m2} \approx 80 \text{ J g}^{-1}$) και να αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες αισθητά χαμηλότερες του αναμενόμενου σημείου τήξης των πολυαμιδικών ποιοτήτων. Αυτές οι διπλές κορυφές απαντήθηκαν σε όλους τους χρόνους και τις θερμοκρασίες του ΠΣΚ κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης, ενώ εξαφανίστηκαν κατά τον δεύτερο. Σε αυτό στο σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αυτές οι κορυφές αποτελούν χαρακτηριστικό μόνο των προϊόντων μεταπολυμερισμού, καθώς δεν εμφανίστηκαν στα προπολυμερή. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι τιμές βρέθηκαν να εξαρτώνται από την θερμοκρασία ΠΣΚ, και μάλιστα κυμάνθηκαν πλησίον ή ελαφρά υψηλότερα αυτής.

Από την άλλη, ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρατήρηση ότι αυτές οι κορυφές σχετίζονται με τον χρόνο, καθώς μετατοπίζονται προς υψηλότερη θερμοκρασία καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, μέχρι κάποια τιμή ισορροπίας η οποία επιτυγχάνεται περίπου στις 4 h (Σχήμα 7.14).



Σχήμα 7.13. Γραφήματα DSC των προϊόντων ΠΣΚ (α) παρθένου (PA) και (β) νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους 200 °C.

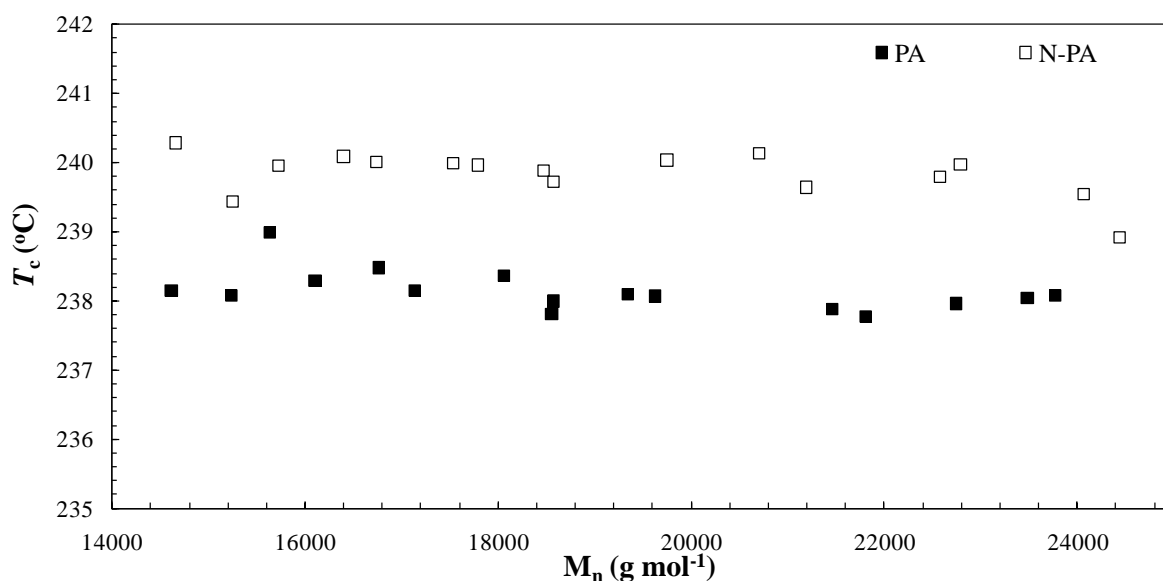


Σχήμα 7.14. Εξέλιξη του T_{m1} συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας ΠΣΚ για το παρθένο (PA) και νανοσύνθετο (N-PA) PA 6.6.

Συνδυάζοντας τις ανωτέρω παρατηρήσεις, η πρώτη κορυφή (T_{m1}) μπορεί να αποδοθεί σε κρυσταλλικό υλικό το οποίο δημιουργήθηκε κατά τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα του ΠΣΚ. Το κρυσταλλικό αυτό υλικό είναι προϊόν δευτερογενούς κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ, δηλαδή πρόκειται για λεπτούς, μετασταθείς κρυστάλλους που δημιουργήθηκαν κατά τις συνθήκες ισόθερμης κρυστάλλωσης που παρέχει ο ΠΣΚ, όπως έχει αναφερθεί για την περίπτωση του PET [49]. Έτσι, το σημείο τήξης τους στις πρώτες ώρες του ΠΣΚ κυμαίνεται πλησίον της θερμοκρασίας της διεργασίας, εφόσον πρόκειται για ισόθερμη κρυστάλλωση. Επιπροσθέτως, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ενισχύεται και ο ρυθμός ανάπτυξης των δευτερογενών κρυστάλλων, οδηγώντας σε αύξηση της μάζας τους (άρα και της ενθαλπίας τήξης). Ομοίως, το σημείο τήξης τους αυξάνεται και με τον χρόνο του ΠΣΚ λόγω πάχυνσης των κρυστάλλων. Κατά την τήξη του υλικού, αυτοί οι δευτερογενείς κρυστάλλοι ομογενοποιούνται με τους πρωτογενείς, δηλαδή την κυρίαρχη κρυσταλλική φάση, αποδίδοντας μία κορυφή (Σχήμα 7.13, 2^η θέρμανση).

Όσον αφορά την εξέλιξη του T_c κατά τον ΠΣΚ, οι τιμές παρέμειναν σταθερές (Πίνακες 7.12–7.14) τόσο για το παρθένο όσο και το νανοσύνθετο PA6.6. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, ότι η εν λόγω φυσική σταθερά δεν επηρεάστηκε από την αύξηση του μοριακού βάρους, στο εύρος που εξετάστηκε (Σχήμα 7.15). Συνεπώς, η υψηλότερη τιμή T_c που εμφάνισε το νανοσύνθετο

προπολυμερές, ενδεικτική της μορφολογίας πυρήνωσης όπως συζητήθηκε στην Ενότητα 7.5, παρέμεινε και κατά τον μεταπολυμερισμό.



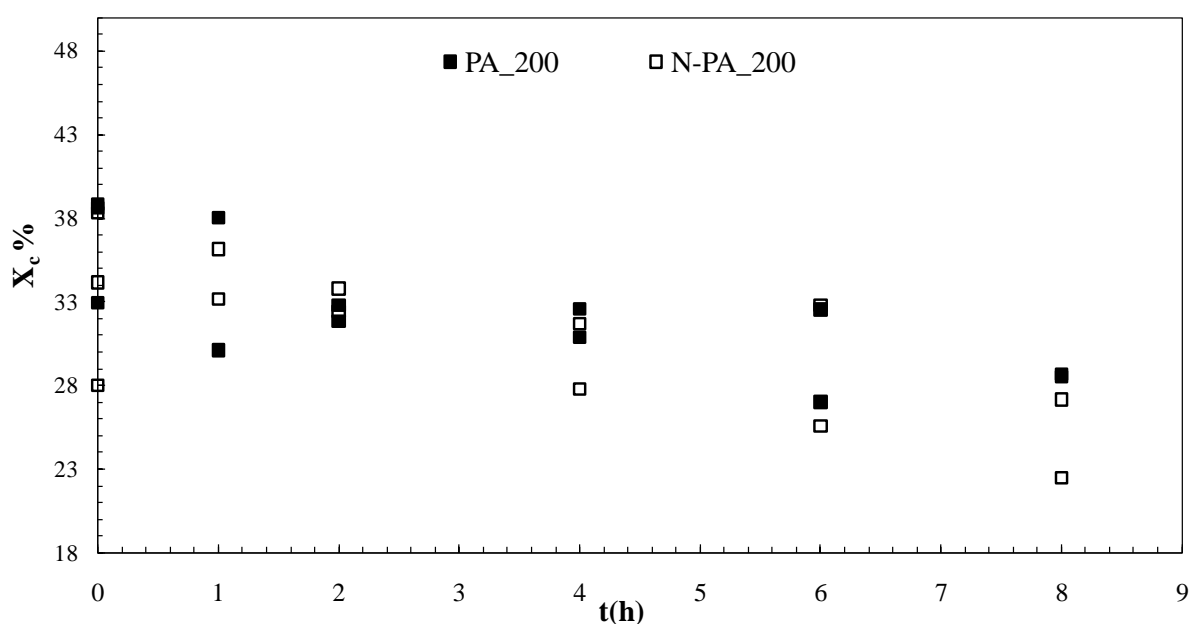
Σχήμα 7.15. Εξέλιξη του σημείου κρυστάλλωσης (T_c) συναρτήσει του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) του παρθένου (PA) και νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ.

7.6.3.2. Κρυσταλλικότητα και δομή κρυσταλλικής φάσης κατά τον ΠΣΚ

Η αξιολόγηση της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ γίνεται με την εξέταση της 1^{ης} θέρμανσης του DSC, όπου εκφράζεται η θερμική ιστορία του υλικού σχετιζόμενη με τον ΠΣΚ, καθώς δεν έχει μεσολαβήσει τήξη. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μεταπολυμερισμού των 160 °C και 180 °C, δεν παρατηρήθηκε έντονη διαφοροποίηση τόσο για το παρθένο όσο και το νανοσύνθετο PA 6.6 (Πίνακες 7.12–7.14, 1^η θέρμανση), γεγονός που αποδίδεται πιθανόν στην μικρή ή μέτρια αύξηση μοριακού βάρους. Από την άλλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.16, στην υψηλότερη θερμοκρασία ΠΣΚ των 200 °C παρατηρήθηκε μια φθίνουσα τάση και στις δύο ποιότητες. Το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας μειώθηκε στις 4 h αντίδρασης κατά 22% για το PA και 25% για το N-PA.

Υποδεικνύεται, λοιπόν, ότι υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες του ΠΣΚ, η αύξηση του μοριακού βάρους εμπόδισε την αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στην κρυσταλλική φάση λόγω της περιορισμένης κινητικότητας, όπως έχει παρατηρηθεί από του Vougiouka et al. σε αντίστοιχη εργασία [50]. Μάλιστα, η μείωση της x_c ήταν εντονότερη στην περίπτωση των νανοσυνθέτων, γεγονός που συμφωνεί με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε. Μία άλλη εξήγηση της μείωσης κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ είναι οι

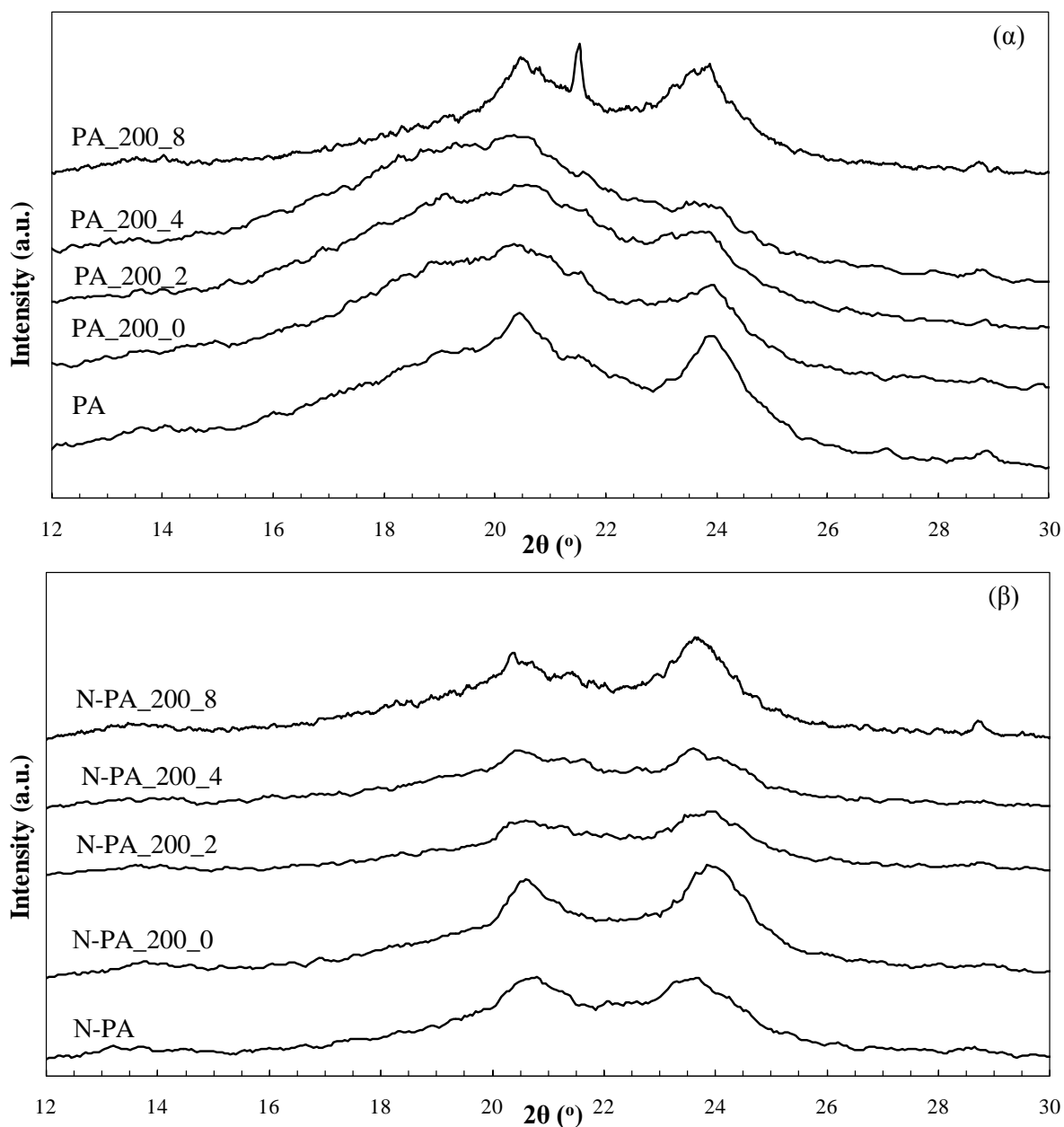
πιθανές αντιδράσεις ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα και δύνανται να προκαλέσουν κρυσταλλικές ατέλειες, οι οποίες συνεπάγονται πτώση της ενθαλπίας τήξης. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να προκαλέσουν μορφολογικές αλλαγές στην δομή του πολυμερούς, μέσω της δημιουργίας βρόχων και γεφυρών, και επομένως της δομικής αναδιοργάνωσης των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς [50]. Τέλος, η πτωτική τάση της κρυσταλλικότητας μπορεί να σχετίζεται και με την ανάπτυξη των δευτερογενών κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ, όπως παρατηρήθηκε προηγουμένως. Πράγματι, οι δευτερογενείς κρύσταλλοι αναπτύσσονται στις παρυφές των πρωτογενών κρυστάλλων, με αποτέλεσμα η σταδιακή σταθεροποίηση των πρώτων να επιφέρει αποσταθεροποίηση των τελευταίων [49].



Σχήμα 7.16. Εξέλιξη του κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας x_c % κατά την πρώτη θέρμανση του DSC, συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ για το παρθένο (PA) και ναοσύνθετο (N-PA) PA 6.6 στους 200 °C.

Η τιμή της κρυσταλλικότητας που υπολογίστηκε από την 2^η θέρμανση βρέθηκε γενικά υψηλότερη από αυτή που υπολογίστηκε βάσει της 1^{ης} (Πίνακες 7.12–7.14, 2^η θέρμανση), γεγονός που οφείλεται στην ανόπτηση που υφίσταται το υλικό κατά την θέρμανση της ανάλυσης DSC. Όσον αφορά την εξέλιξη των εν λόγω τιμών με την αύξηση του μοριακού βάρους, δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη τάση, καθώς παρουσίασαν διαρκείς αυξομειώσεις. Με άλλα λόγια, για το εύρος μοριακών βαρών που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη, δεν βρέθηκε συγκεκριμένη επίδραση στην τιμή κρυσταλλικότητας κατόπιν της τήξης του υλικού.

Επιπροσθέτως, για την μελέτη της εξέλιξης της δομής κρυστάλλων του παρθένου και νανοσυνθέτου πολυαμιδίου κατά τον ΠΣΚ, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική XRD. Μάλιστα, για να είναι δυνατή η αξιολόγηση της πραγματικής εικόνας κατά τον ΠΣΚ, δεν έγινε μορφοποίηση με τήξη των υλικών, αλλά η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε πούδρα η οποία προέκυψε με άλεση των πολυαμιδικών ποιοτήτων. Η μέθοδος εφαρμόστηκε στα προϊόντα του ΠΣΚ της υψηλότερης θερμοκρασίας (200 °C), όπου οποιαδήποτε μεταβολή της κρυσταλλικής δομής θα ήταν πιο έντονη εξαιτίας της μεγάλης αύξησης του μοριακού βάρους. Τα σχετικά γραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.17.



Σχήμα 7.17. Φάσματα XRD προπολυμερών και προϊόντων ΠΣΚ (α) παρθένου (PA) και (β) νανοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους 200 °C.

Αρχικά, παρατηρείται ότι καθώς το μοριακό βάρος αυξάνεται κατά την διάρκεια του ΠΣΚ, οι χαρακτηριστικές κορυφές της κρυσταλλικής δομής γίνονται λιγότερο έντονες και διακριτές, εκφράζοντας μια αυξανόμενη ανομοιογένεια ή/και δυσκολία των κρυστάλλων να διευθετηθούν σε τέλεια κρυσταλλική δομή. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο σε αντίδραση στερεάς κατάστασης, αφού δεν έχει μεσολαβήσει τήξη για ομογενοποίηση των κρυσταλλικών κλασμάτων, όντας σε συμφωνία με την δευτερογενή κρυστάλλωση που συζητήθηκε στην προηγούμενη Παράγραφο. Επίσης, εντοπίζεται μία μείωση της κρυσταλλικότητας, η οποία προκύπτει από τον περιορισμό του εμβαδού που περικλείεται κάτω από τις κορυφές, γεγονός που συνάδει με την τάση που προέκυψε από την ανάλυση DSC.

Όλα τα ληφθέντα φάσματα χαρακτηρίζονται από τις δύο κορυφές περίθλασης στις $2\theta \approx 20.0^\circ$ και $2\theta \approx 24.0^\circ$, ένδειξη του χαρακτηριστικού τρικλινούς μοναδιαίου κελίου του PA 6.6 (α -φάση) με τις αλυσίδες σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση [51]. Η α -φάση είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες, και αποτελείται από επίπεδα αναδιπλωμένων αλυσίδων σε διαδοχική κατεύθυνση (progressive shear). Η εν λόγω δομή είναι αποτέλεσμα των γραμμικών δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των αμιδικών δεσμών διαδοχικών αλυσίδων μέσα στο επίπεδο. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να υπάρξει μετάπτωση της κρυσταλλικής δομής από την α -φάση στην β -φάση (μετάπτωση Brill) [51–52], κατά την οποία τα επίπεδα είναι πτυχωμένα και οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ τους αναπτύσσονται μεταξύ εναλλασσόμενης κατεύθυνσης αλυσίδων (alternating shear). Η μετάπτωση Brill ανιχνεύεται στο XRD ως εξής: οι δύο διακριτές κορυφές περίθλασης στις $2\theta \approx 20.0^\circ$ και $2\theta \approx 24.0^\circ$ συμπύσσονται σε μία κορυφή περίθλασης στις $2\theta \approx 21.5^\circ$ [51–53]. Αν και η ενσωμάτωση της αργίλου έχει αναφερθεί να επιφέρει τροποποίηση της κρυσταλλικής φάσης σε άλλες περιπτώσεις πολυαμιδικών νανοσυνθέτων [54], στην παρούσα περίπτωση δεν παρατηρήθηκε κάτι ανάλογο, πιθανόν λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης που εξετάστηκε.

Ωστόσο, μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση προέκυψε από την μελέτη της εξέλιξης των φασμάτων XRD του παρθένου PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ. Η αύξηση του μοριακού βάρους στις 8 h της αντίδρασης επέφερε την δημιουργία μικτής κρυσταλλικής δομής, με συνύπαρξη α και β -φάσης, όπως αποκαλύφθηκε από την εμφάνιση στο φάσμα περίθλασης της κορυφής στις $2\theta \approx 21.5^\circ$ (Σχήμα 7.17α). Αν και δεν έχει παρατηρηθεί κάτι ανάλογο στην βιβλιογραφία, φαίνεται πως η αύξηση του μοριακού βάρους σε συνδυασμό με τις αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης (ανάπτυξη διασταυρώσεων) του παρθένου PA 6.6 προκάλεσαν την μετάβαση ποσοστού των κρυστάλλων στην πτυχωμένη δομή της β -φάσης.

7.6.3.3. Ρυθμός κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ

Για την μελέτη της επίδρασης της παρουσίας της αργίλου αλλά και της αύξησης του μοριακού βάρους των πολυαμιδίων στον ρυθμό κρυστάλλωσής τους, πραγματοποιήθηκε ισόθερμη κρυστάλλωση επιλεγμένων πολυαμιδικών ποιοτήτων. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν τα προπολυμερή PA και N-PA και τα προϊόντα μεταπολυμερισμού 8 h, ώστε να αποδοθεί η συμπεριφορά των ποιοτήτων χαμηλότερου και υψηλότερου μοριακού βάρους. Στην συνέχεια, τα πρωτογενή δεδομένα της ροής θερμότητας συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης προσαρμόστηκαν στην Εξίσωση 7.10, αποδίδοντας τις σιγμοειδείς καμπύλες του ποσοστού κρυσταλλικότητας $X(t)$ % ως προς τον χρόνο (Σχήματα 7.18 και 7.19).

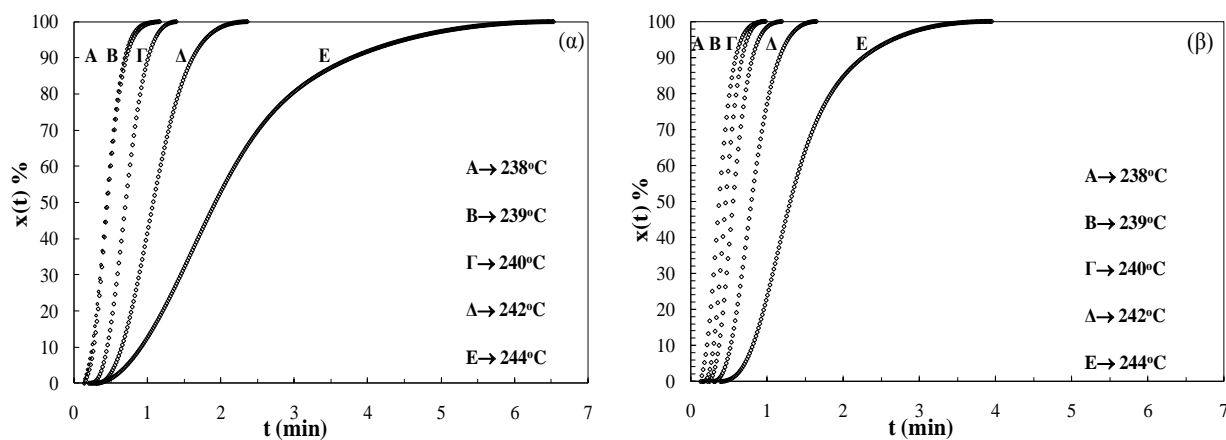
$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} \quad (\text{Εξίσωση 7.10})$$

όπου, t_0 και t_∞ είναι οι χρονικές στιγμές έναρξης και τέλους της κρυστάλλωσης και dH_c/dT είναι ο ρυθμός ροής θερμότητας.

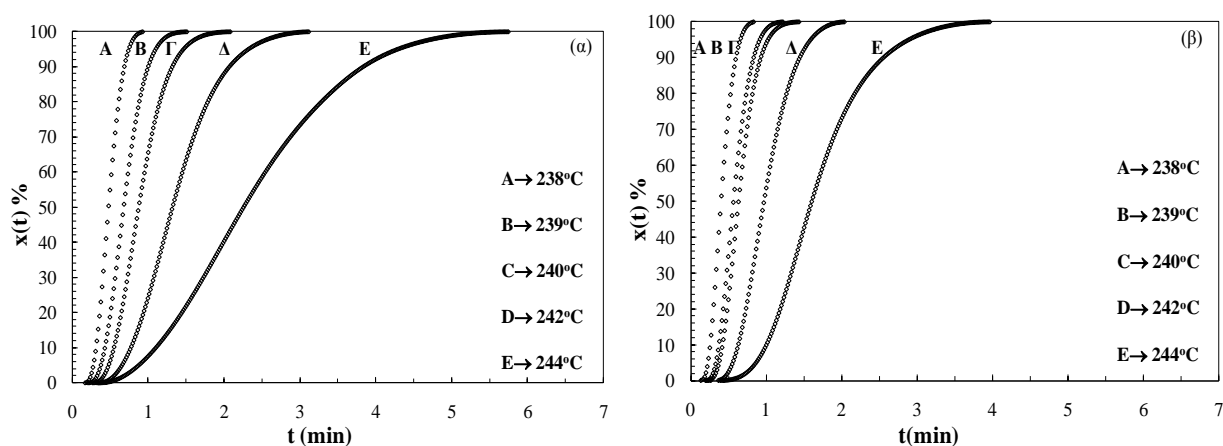
Γενικά, παρατηρείται ότι καθώς η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται, η κρυστάλλωση δυσχεραίνεται απαιτώντας περισσότερο χρόνο, όπως υποδεικνύεται από την μετατόπιση των σιγμοειδών καμπύλων σε υψηλότερους χρόνους. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι απομακρύνεται το σύστημα από την βέλτιστη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπου μεγιστοποιούνται τόσο ο ρυθμός πυρήνωσης όσο και ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων, και η οποία είναι η θερμοκρασία μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης που έχει προσδιοριστεί ήδη για το κάθε υλικό.

Σύγκριση των νανοσυνθέτων με τα παρθένα πολυαμίδια καταδεικνύει την ετερογενή πυρήνωση που επιφέρει στην διαδικασία της κρυστάλλωσης η άργιλος, καθώς οι χρόνοι που απαιτούνται τόσο για την έναρξη όσο και την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης στα νανοςύνθετα είναι μικρότεροι. Αυτό γίνεται σαφέστερο από την σύγκριση της τιμής του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min), δηλαδή του χρόνου που απαιτείται ώστε η κρυσταλλικότητα κάθε υλικού να αγγίξει το 50% της συνολικής του (Πίνακας 7.15). Μάλιστα, είναι αξιοσημείωτο ότι η επίδραση της αργίλου γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι η διαδικασία της κρυστάλλωσης ελέγχεται από την πυρήνωση όσο η θερμοκρασία προσεγγίζει το σημείο τήξης

του πολυαμιδίου, άρα η επιτάχυνση της πυρήνωσης που επιφέρει η παρουσία της αργίλου διαφαίνεται σαφέστερα [55].



Σχήμα 7.18. Ποσοστό κρυσταλλικότητας $X(t)$ % των προπολυμερών (α) PA και (β) N-PA ως προς τον χρόνο, για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.



Σχήμα 7.19. Ποσοστό κρυσταλλικότητας των προϊόντων ΠΣΚ 200 οC, 8 h, PA_200_8 και N-PA_200_8 ως προς τον χρόνο, για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.

Πίνακας 7.15. Χρόνος $t_{1/2}$ ισόθερμης κρυστάλλωσης προπολυμερών, PA και N-PA, και προϊόντων ΠΣΚ, PA_200_8 N-PA_200_8.

| Ποιότητα | $t_{1/2}$ (min) | | | | |
|------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 238 °C | 239 °C | 240 °C | 242 °C | 244 °C |
| PA | 0.448 | 0.463 | 0.712 | 1.080 | 1.930 |
| N-PA | 0.379 | 0.451 | 0.552 | 0.799 | 1.301 |
| PA_200_8 | 0.480 | 0.685 | 0.867 | 1.330 | 2.268 |
| N-PA_200_8 | 0.408 | 0.562 | 0.630 | 0.967 | 1.601 |

Από την άλλη, η αύξηση του μοριακού βάρους επιφέρει επιβράδυνση της διαδικασίας κρυστάλλωσης, προφανώς λόγω της δυσχέρειας να διευθετηθούν σε τακτική κρυσταλλική δομή οι μεγαλύτερου μήκους αλυσίδες. Ωστόσο, η παρουσία του νανοενισχυτικού διευκολύνει την διαδικασία κρυστάλλωσης ακόμη και στα τελικά προϊόντα μεταπολυμερισμού, λόγω της δράσης του ως πυρήνα κρυστάλλωσης.

7.6.4. Κινητική μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης: επίδραση της αργίλου

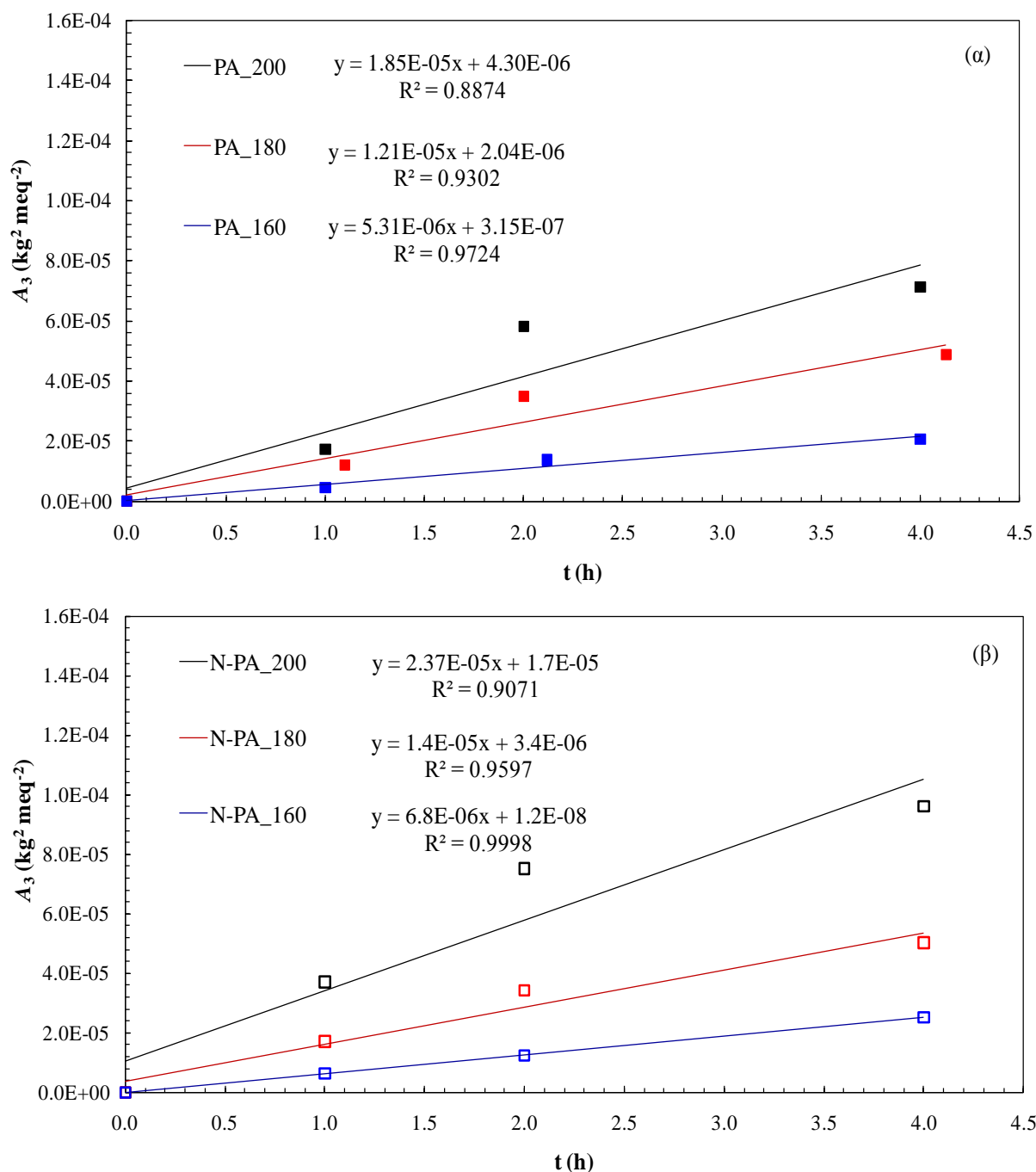
Η κινητική του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 μελετήθηκε εφαρμόζοντας ένα «απλό» κινητικό μοντέλο βάσει την θεωρίας του Flory (Εξίσωση 7.11, περαιτέρω ανάλυση περί των κινητικών μοντέλων παρατίθεται στην Παράγραφο 2.2.3.5). Σε αυτό το μοντέλο λαμβάνεται υπόψη μόνο η αντίδραση πολυαμιδοποίησης, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που αποτρέπουν την ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων, αλλά και της συνεχούς απομάκρυνσης του παραπροϊόντος μέσω του ρεύματος αδρανούς αερίου. Η εν λόγω έκφραση έχει προταθεί από τους Vougiouka et al. και έχει εφαρμοστεί πολύ ικανοποιητικά σε δεδομένα ακραίων ομάδων πολυαμιδίου κατά τον ΠΣΚ [6, 50, 56], λαμβάνοντας υπ' όψη μόνο την αρχική συγκέντρωση καρβοξυλομάδων, λόγω της χαμηλότερης επαναληψιμότητας και ακρίβειας της μεθόδου προσδιορισμού των [COOH] σε σχέση με την μέτρηση των [NH₂]. Από το μοντέλο υπολογίστηκαν οι εκφράσεις ρυθμού (A_3) σε κάθε χρονική στιγμή, από τις οποίες μέσω της Εξίσωσης 7.11 προέκυψαν οι φαινόμενες σταθερές του ρυθμού της αντίδρασης (k_3), για κινητική 3^{ης} τάξης. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής, η οποία υπέδειξε την καταλληλότητα του μοντέλου για την περιγραφή του ΠΣΚ του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6.

$$A_3 = \frac{1}{D_0^2} \ln \frac{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t}{[\text{NH}_2]_0 (1 - p_t)} - \frac{1}{D_0} \left(\frac{1}{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t} - \frac{1}{[\text{NH}_2]_0} \right) \quad (\text{Εξίσωση 7.11})$$

$$= k_3 t$$

όπου, [COOH]₀ και [NH₂]₀ οι αρχικές συγκεντρώσεις ακραίων αμινομάδων και καρβοξυλομάδων (meq kg⁻¹), D₀ η αρχική περίσσεια καρβοξυλομάδων (meq kg⁻¹), p_t η μετατροπή του πολυμερισμού σε κάθε χρονική στιγμή, A₃ η έκφραση του ρυθμού (kg² meq⁻²) και k₃ η φαινόμενη σταθερά ρυθμού του ΠΣΚ για κινητική 3^{ης} τάξης (kg² meq⁻² h⁻¹).

Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι εξαιτίας της θερμικής αποικοδόμησης του παρθένου PA 6.6 που παρατηρήθηκε στους 200 °C μετά τις 4 h αντίδρασης, η κινητική μελέτη περιορίστηκε στο χρονικό διάστημα 0–4 h. Στο Σχήμα 7.20 παρουσιάζεται η παράμετρος A_3 συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ, ενώ στον Πίνακα 7.16 παρουσιάζονται οι υπολογισμένες αναλυτικά και γραφικά μέσες τιμές των φαινόμενων σταθερών του ρυθμού για τις τρεις θερμοκρασίες (160–180–200 °C) που μελετήθηκαν.



Σχήμα 7.20. Έκφραση ρυθμού A_3 συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ για τους (α) 160 °C, (β) 180 °C και (γ) 200 °C.

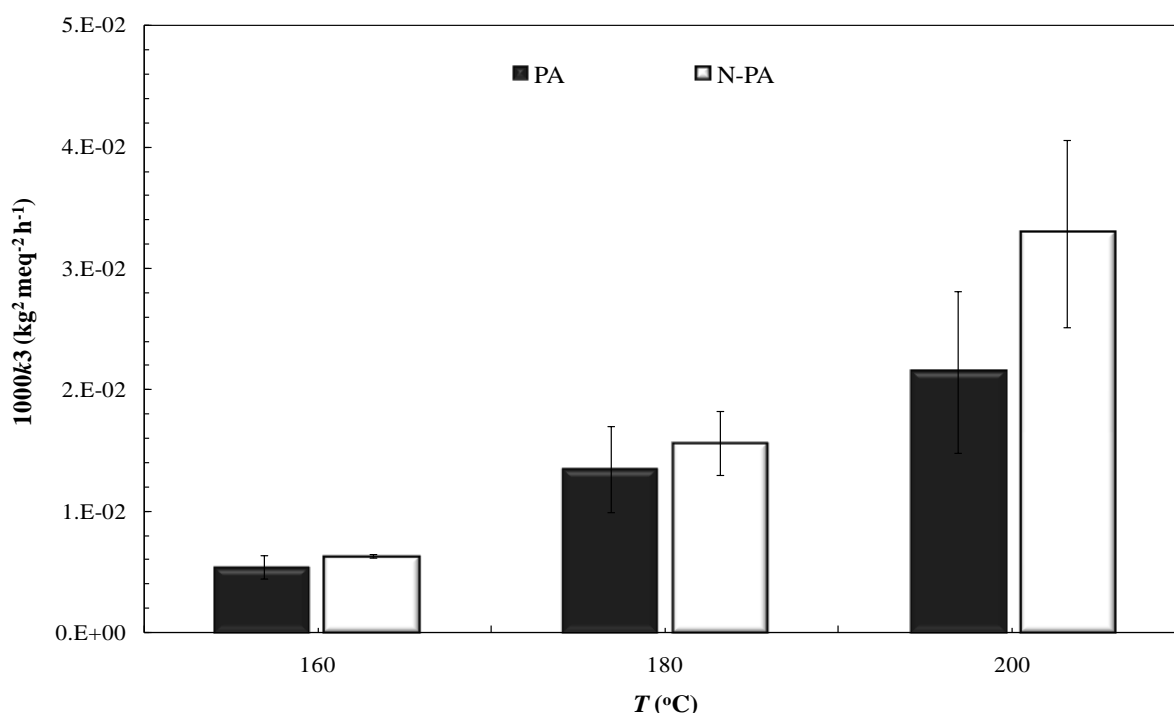
Όπως παρατηρείται από τους υψηλούς συντελεστές συσχέτισης (R^2) των κινητικών εξισώσεων (Σχήμα 7.20, Πίνακας 7.16) το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλο για την περιγραφή του ΠΣΚ τόσο του παρθένου όσο και του νανοσυνθέτου PA 6.6, με το τελευταίο να χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές R^2 , πιθανόν λόγω της απουσίας παράπλευρων αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης. Επίσης, η προσαρμογή του μοντέλου βρέθηκε εξαρτώμενη από την θερμοκρασία της αντίδρασης, με άνοδο της τελευταίας να επιδρά αρνητικά. Όπως προαναφέρθηκε, η καλή προσαρμογή του μοντέλου βάσει της θεωρίας του Flory προϋποθέτει τον έλεγχο της διεργασίας από την χημική αντίδραση και την απουσία παράπλευρων αντιδράσεων, κατά συνέπεια οι χαμηλές θερμοκρασίες εξασφαλίζουν την εν λόγω προϋπόθεση. Έτσι, άνοδος της θερμοκρασίας μπορεί να επιφέρει αλλαγή ελέγχοντος σταδίου της αντίδρασης, με σταδιακή μετάβαση σε έλεγχο από την διάχυση των ακραίων ομάδων και του παραπροϊόντος [6–7], ενώ ευνοεί και την τελεσφόρηση παράπλευρων αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης, εξηγώντας τους χαμηλότερους συντελεστές προσαρμογής του μοντέλου.

Πίνακας 7.16. Μέση τιμή $1000k_3$ από την αναλυτική και γραφική επίλυση της Εξίσωσης 7.11.

| | $1000k_3$ ($\text{kg}^2 \text{ meq}^{-2} \text{ h}^{-1}$) | |
|----------|---|--------------------------|
| | Αναλυτική επίλυση | Γραφική επίλυση |
| PA_160 | 0.0054 ± 18% | 0.0053 $R^2 = 0.9724$ |
| N-PA_160 | 0.0063 ± 2% | 0.0068 $R^2 = 0.9998$ |
| PA_180 | 0.0134 ± 26% | 0.0121 $R^2 = 0.9302$ |
| N-PA_180 | 0.0156 ± 17% | 0.0140 $R^2 = 0.9597$ |
| PA_200 | 0.0214 ± 31% | 0.0185 $R^2 = 0.8874$ |
| N-PA_200 | 0.0329 ± 23% | 0.0230 $R^2 = 0.9071$ |

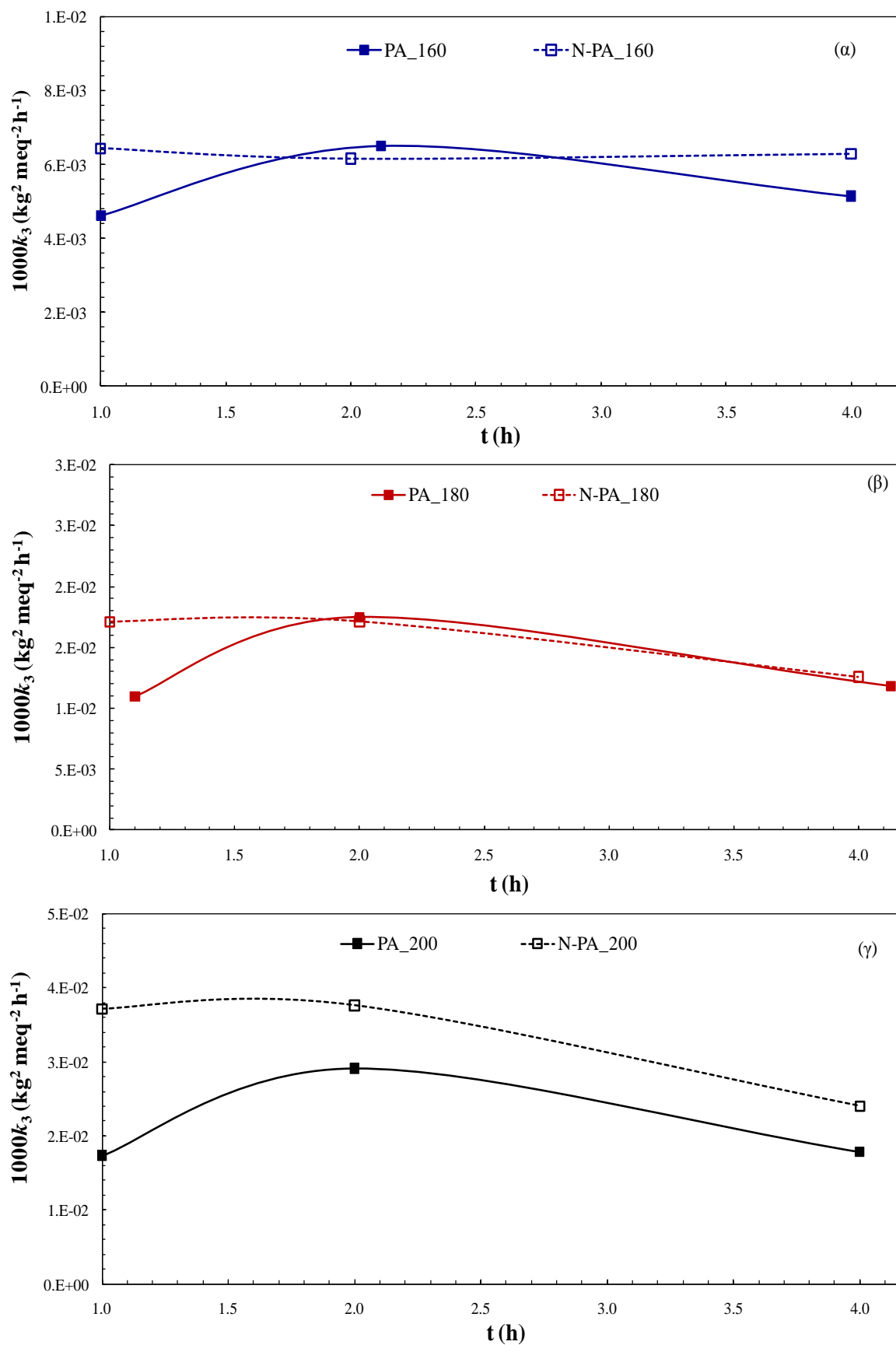
Οι μέσες τιμές (αναλυτική επίλυση Εξίσωσης 7.11) των φαινόμενων σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης ($1000k_3$) παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 7.21 για κάθε ποιότητα μεταπολυμερισμού. Από το εν λόγω Σχήμα είναι εμφανής η επιτάχυνση της αντίδρασης ΠΣΚ από την παρουσία της αργίλου, ειδικά στην υψηλότερη θερμοκρασία των 200 °C, με το

αποτέλεσμα αυτό να βρίσκεται σε αρμονία με τα πρωτογενή δεδομένα της ανάλυσης μοριακού βάρους που προηγήθηκε στην Παράγραφο 7.6.2.5. Ειδικότερα, στους 160 °C και 180 °C, η k_3 του ναοσυνθέτου βρέθηκε αυξημένη κατά 17% συγκριτικά με το παρθένο PA 6.6, ενώ στους 200 °C η σχετική αύξηση άγγιξε το 53%, εκφράζοντας μία έντονη καταλυτική δράση της αργίλου στον ΠΣΚ του PA 6.6.



Σχήμα 7.21. Μέσες τιμές σταθερών ρυθμού ($1000k_3$) ως προς την θερμοκρασία ΠΣΚ στους 160, 180 και 200 °C για το παρθένο (PA) και ναοσύνθετο (N-PA) PA6.6 (αναλυτική επίλυση της εξ. 7.11).

Από την εξέλιξη των σταθερών ρυθμού συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ (Σχήμα 7.22) προέκυψε μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση. Η τάση των δύο ποιοτήτων βρέθηκε να διαφέρει ουσιαστικά, και ειδικά στους 200 °C. Πιο συγκεκριμένα, το παρθένο PA 6.6 ακολούθησε μία τυπική κινητική εξέλιξη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης [6]: αρχικά απαιτήθηκε κάποιο κρίσιμο χρονικό διάστημα ώστε να επιτευχθεί ο υψηλότερος δυνατός ρυθμός της αντίδρασης (2 h), πέραν του οποίου ακολούθησε μείωση του ρυθμού λόγω ανάκυψης κινητικών περιορισμών σχετιζόμενων με την διάχυση των ακραίων ομάδων ή/και του παραπροϊόντος (Παράγραφος 2.2.3.2). Αντίθετα, στην περίπτωση του ναοσυνθέτου δεν συνέβη το ίδιο, καθώς από την αρχή της αντίδρασης επιτεύχθηκε ο μέγιστος ρυθμός (1 h), ο οποίος διατηρήθηκε στην συνέχεια (2 h) και στο τέλος μειώθηκε (4 h). Η παρατήρηση αυτή θα αξιολογηθεί και θα συνυπολογιστεί στην επόμενη Παράγραφο, όπου θα αποδοθεί η ερμηνεία της παρατηρηθείσας καταλυτικής δράσης της αργίλου κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6.



Σχήμα 7.22. Σταθερές ρυθμού $1000k_3$ ως προς τον χρόνο ΠΣΚ στους (α) 160 °C, (β) 180 °C και (γ) 200 °C για το παρθένο (PA) και νανοσύνθετο (N-PA) PA6.6 (αναλυτική επίλυση της εξ. 7.11).

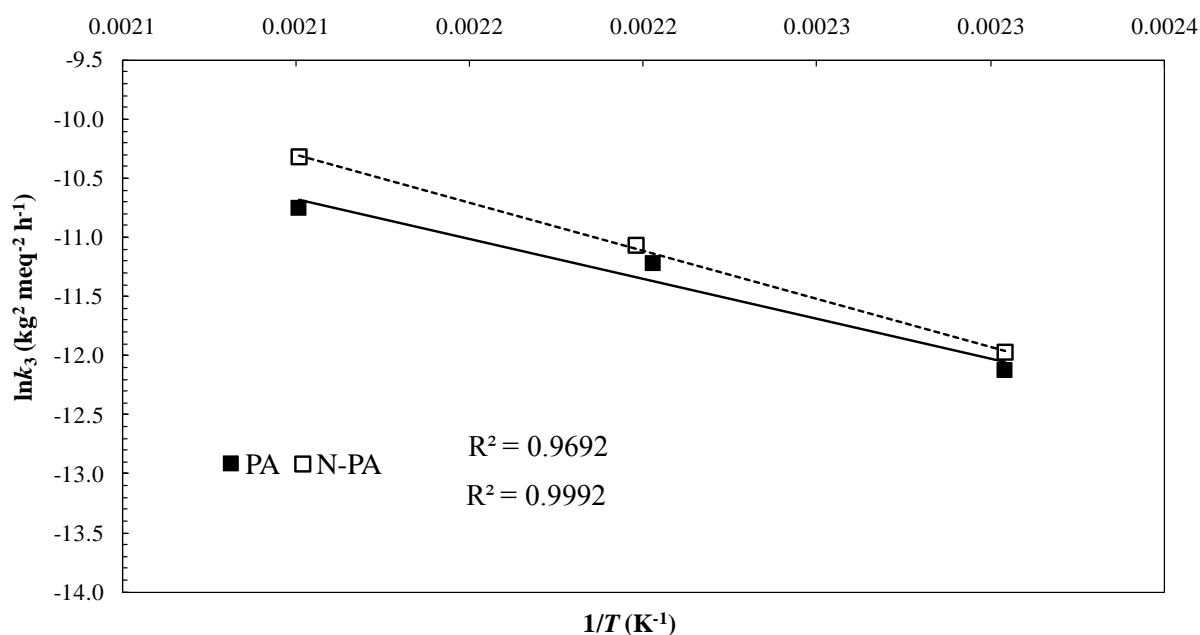
Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στον ρυθμό του ΠΣΚ, όπως ήταν αναμενόμενο, οι σταθερές αυξήθηκαν με αύξηση της παραμέτρου και για τις δύο ποιότητες (Σχήμα 7.21 και 7.22), ενώ η επίδραση βρέθηκε εντονότερη στην περίπτωση του ναοσυνθέτου. Πιο συγκεκριμένα, η k_3 αυξήθηκε κατά 74% ανά 10°C στο θερμοκρασιακό εύρος 160–180 °C και για τις δύο ποιότητες, ενώ μεταξύ 180–200 °C η αύξηση ήταν ίση με 30% ανά 10 °C για το παρθένο PA 6.6 και 55% ανά 10 °C για το ναοσύνθετο. Με άλλα λόγια, ο ρυθμός του τελευταίου ενισχύθηκε πιο ισχυρά από την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδηλώνοντας έλεγχο της διεργασίας κυρίως από την χημική αντίδραση, όπως θα συζητηθεί στην ακόλουθη Παράγραφο.

Η συσχέτιση των σταθερών της αντίδρασης ΠΣΚ με την θερμοκρασία ποσοτικοποιήθηκε εφαρμόζοντας την έκφραση Arrhenius, η γραφική απεικόνιση της οποίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.23. Η γραμμικότητα της προσαρμογής αλλά και οι πολύ υψηλοί συντελεστές προσαρμογής (R^2) που ελήφθησαν, ίσοι με 0.9672 και 0.9992 για το παρθένο και ναοσύνθετο PA 6.6 αντίστοιχα, αποτέλεσαν μία επιπλέον επιβεβαίωση της καταλληλότητας του κινητικού μοντέλου που εφαρμόστηκε. Οι εξισώσεις Arrhenius που εξάχθηκαν για τον ΠΣΚ του PA 6.6 (Εξίσωση 7.12) και του ναοσυνθέτου PA 6.6 (Εξίσωση 7.13) για το θερμοκρασιακό εύρος 160–200°C είναι οι ακόλουθες:

$$k_3 = 3.89 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-13.42}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{423}\right)\right) \quad (\text{Εξίσωση 7.12})$$

$$k_3 = 3.94 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-16.13}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{423}\right)\right) \quad (\text{Εξίσωση 7.13})$$

όπου, k_3 η φαινόμενη σταθερά ρυθμού ΠΣΚ για κινητική 3^{ης} τάξης ($\text{kg}^2 \text{ meq}^{-2} \text{ h}^{-1}$), T η θερμοκρασία (K) και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{Kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).



Σχήμα 7.23. Προσαρμογή Arrhenius για τον ΠΣΚ του παρθένου (PA) και ναοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους 160–200 °C (Εξισώσεις 7.12, 7.13).

Στον Πίνακα 7.17 παρουσιάζονται η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και ο προεκθετικός όρος της Εξίσωσης Arrhenius (A) για τον ΠΣΚ των δύο μελετούμενων ποιοτήτων PA και N-PA.

Πίνακας 7.17. Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και προεκθετικός όρος της Εξίσωσης Arrhenius (A) για τον ΠΣΚ του παρθένου (PA) και ναοσυνθέτου (N-PA) PA 6.6 στους 160–200 °C (Εξισώσεις 7.12, 7.13).

| | E_a (kcal mol ⁻¹) | A (kg ² meq ⁻² h ⁻¹) |
|------|---------------------------------|--|
| PA | 13.42 | 33.5 |
| N-PA | 16.13 | 848.1 |

Οι τιμές της E_a βρέθηκαν ίσες με 13.42 και 16.13 Kcal mol⁻¹ για το παρθένο και ναοσύνθετο PA 6.6 αντίστοιχα, όντας παρόμοιες μεταξύ τους και σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές τιμές για τον ΠΣΚ του PA 6.6 (Παράγραφος 2.2.3.3) [6, 56]. Η ελαφρά υψηλότερη E_a του ναοσυνθέτου εκφράζει την εντονότερη επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης, υποδηλώνοντας ότι ο ΠΣΚ της εν λόγω ποιότητας ήταν περισσότερο ελεγχόμενος από την χημική αντίδραση, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα στην επόμενη Παράγραφο. Ο προεκθετικός όρος προσδιορίστηκε ίσος με 33.5 και 848.1 kg² meq⁻² h⁻¹ για το παρθένο και ναοσύνθετο PA 6.6 αντίστοιχα, με του ναοσυνθέτου να είναι περίπου 25 φορές

πολλαπλάσιος αυτού του παρθένου. Είναι γνωστό ότι ο προεκθετικός όρος εκφράζει τον συνολικό αριθμό των συγκρούσεων (αποτελεσματικών και μη) [57], γεγονός που θα αξιολογηθεί στην επόμενη Παράγραφο στα πλαίσια της ερμηνείας της παρατηρηθείσας κατάλυσης.

7.6.5. Μηχανισμός κατάλυσης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης από την παρουσία της αργίλου

Γενικά, αποτελεί κοινή γνώση ότι η εγγενής κινητική της αντίδρασης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης αποκαλύπτεται σε μικρούς χρόνους αντίδρασης, όπου η συγκέντρωση των μονομερών είναι υψηλή και μπορούν να αμελούνται φαινόμενα ελέγχου της αντίδρασης από την διάχυση των ακραίων ομάδων ή/και του παραπροϊόντος (Παράγραφος 2.2.3.2) [6]. Παρατηρώντας το Σχήμα 7.23 καθίσταται σαφές το γεγονός ότι όταν επικρατούν συνθήκες ελέγχου της διεργασίας από την χημική αντίδραση (μικροί χρόνοι ΠΣΚ), η αντίδραση είναι ταχύτερη στην περίπτωση του νανοσυνθέτου σε όλες τις θερμοκρασίες, ενώ οι ρυθμοί τείνουν να συγκλίνουν στο τέλος, λόγω ανάδειξης περιορισμών από φαινόμενα διάχυσης. Επιπλέον, η παρατηρηθείσα επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης από την παρουσία της αργίλου, βρέθηκε εντονότερη με αύξηση της θερμοκρασίας, παράμετρος η οποία είναι γνωστό ότι ευνοεί την χημική αντίδραση [6].

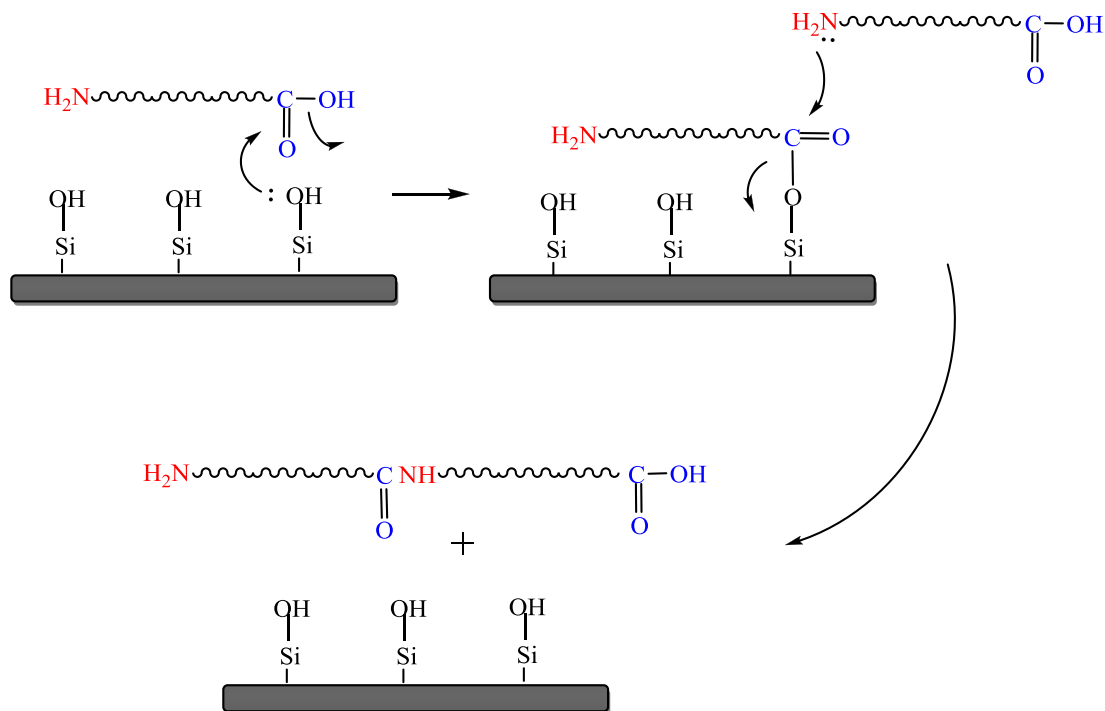
Από την ανωτέρω ανάλυση, υποδεικνύεται ότι η θετική επίδραση της αργίλου στον ρυθμό του ΠΣΚ του PA 6.6 αποδίδεται σε αυξημένη χημική δραστηριότητα. Πράγματι, παρόλο που σε σχετική βιβλιογραφία η κατάλυση του ΠΣΚ του PET από την παρουσία της αργίλου αποδόθηκε στην ταχύτερη απομάκρυνση του παραπροϊόντος (φυσική διάχυση) [18], η αξιοσημείωτη κατάλυση που παρατηρήθηκε στα πλαίσια αυτού του Κεφαλαίου (της τάξης του 53 % στους 200 °C) δεν θα μπορούσε να ερμηνευτεί ομοίως, καθώς δεν συνάδει με την γνωστή ιδιότητα των νανοενισχυτικών αργίλου ως παράγοντες αύξησης των ιδιοτήτων φράγματος των ημικρυσταλικών πολυμερών [13–15]. Συνεπώς, αν λαμβανόταν υπόψη η επίδραση της αργίλου στην διαδικασία της διάχυσης του συμπυκνώματος, αναμενόμενο θα ήταν να παρατηρηθεί κάποια επιβράδυνση. Από την άλλη, δεν θα ήταν ούτως ή άλλως σκόπιμο να συνεκτιμηθεί η επίδραση της αργίλου στην φυσική διάχυση του παραπροϊόντος κατά τον ΠΣΚ λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικράτησαν στην διεργασία, όπου το νερό αναμένεται να δραπετεύει ταχύτατα.

Έτσι, αποκλείοντας ότι η παρατηρηθείσα «νανοκατάλυση» απορρέει από την ενίσχυση της φυσικής διάχυσης, και σε συνδυασμό με τις ανωτέρω ενδείξεις περί χημικής ενίσχυσης

της διεργασίας, αναζητήθηκε η πηγή της αυξημένης χημικής δραστηριότητας που επικράτησε κατά τον μεταπολυμερισμού του νανοσυνθέτου PA 6.6. Ένας πρώτος παράγοντας που επηρεάζει την χημική αντίδραση είναι η μορφολογία του νανοσυνθέτου. Όπως αναφέρθηκε στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των προπολυμερών, η άργιλος επέδρασε στην κρυσταλλική μορφολογία του PA 6.6 ως παράγοντας πυρήνωσης. Ειδικότερα, αυτή διαπιστώθηκε από την αυξημένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Πίνακας 7.4), τον ρυθμό κρυστάλλωσης (Πίνακας 7.15) και την μορφολογία του νανοσυνθέτου από την μικροσκοπική παρατήρηση (Σχήμα 7.7). Από τις μικροφωτογραφίες SEM κατακυρώθηκε η δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού, μικρού μεγέθους σφαιρουλιτών, υποπολλαπλάσιου (≈ 5 φορές) του μεγέθους αυτών του παρθένου PA 6.6 (Σχήμα 7.7). Αυτή η τροποποίηση της μορφολογίας αναμένεται να αυξάνει την συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές [8], ενώ ταυτόχρονα η απόσταση που πρέπει να διανύσουν για αντιδράσουν μεταξύ τους είναι σημαντικά μικρότερη [9]. Έτσι, ευοδώνεται μεγαλύτερος αριθμός συνολικών συγκρούσεων μεταξύ των ελεύθερων ομάδων που βρίσκονται συμπυκνωμένες στις άμορφες περιοχές, γεγονός που εκφράζεται και από τον κατά πολύ αυξημένο προεκθετικό όρο της Εξίσωσης Arrhenius (Πίνακας 7.17).

Επιπροσθέτως της μορφολογικά απορρέουσας ενισχυμένης χημικής δραστηριότητας του νανοσυνθέτου PA 6.6, για την ερμηνεία της κατάλυσης πρέπει να συνυπολογιστεί και ένα εγγενές χαρακτηριστικό των ορυκτών άργιλου. Είναι γνωστό ότι οι άργιλοι φέρουν ελεύθερες ομάδες υδροξειδίου του πυριτίου (SiOH) στις άκρες των στρωμάτων τους, οι οποίες είναι δραστικές και δύνανται να λειτουργούν ως ενεργά κέντρα για οργανοφιλίωση [58–59]. Από την άλλη, στην μελέτη των Bikiaris et al. [23–24] αναφορικά με την επίδραση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου ($n\text{-SiO}_2$), οι εν λόγω ομάδες (SiOH) συσχετίστηκαν με την καταλυτική δράση των νανοενισχυτικών κατά τον ΠΣΚ του PET, όπως αναφέρθηκε εκτενέστερα στην Ενότητα 7.1. Βάσει, λοιπόν, της δεδομένης δραστηριότητας των ομάδων SiOH, οι ορυκτές άργιλοι έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως καταλύτες των αντιδράσεων αμιδοποίησης για την δημιουργία πεπτιδίων, δημιουργώντας ενεργά ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης [60–62]. Συγκεκριμένα, η αντίδραση οδεύει –σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία– μέσω της συμπύκνωσης των ομάδων SiOH με τις ομάδες COOH δημιουργώντας τον ανυδρίτη/εστέρα Si–O–CO. Ο τελευταίος προσβάλλεται στην συνέχεια από μία ελεύθερη NH_2 προς δημιουργία αμιδικού δεσμού (Σχήμα 7.24). Από αυτήν την αλληλουχία αντιδράσεων η ομάδα SiOH δεν καταναλώνεται, δηλαδή αποτελεί ένα ζωντανό επιμηκυντή αλυσίδας για την αντίδραση της πολυαμιδοποίησης. Συνεπώς, κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PA 6.6, τα διεσπαρμένα στρώματα των ορυκτών

αργίλων που βρίσκονται στις άμορφες περιοχές λειτουργούν ως υποστρώματα που προωθούν την αντίδραση πολυαμιδοποίησης και την χημική διάχυση των ακραίων ομάδων, εξηγώντας έτσι την αυξημένη δραστηριότητα του νανοσυνθέτου.



Σχήμα 7.24. Δράση της ορυκτής αργίλου κατά τον ΠΣΚ του νανοσυνθέτου PA 6.6.

Επιπλέον, αυτή η θεωρία βρίσκεται σε αρμονία με την ερμηνεία που αποδόθηκε ανωτέρω σχετικά με την μείωση της κατανομής των μοριακών βαρών που παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα κατά τον ΠΣΚ (Πίνακες 7.6–7.11). Πράγματι, η δράση των στρωμάτων της αργίλου ως υποστρώματα για την αντίδραση της αμιδοποίησης παράλληλα αποτέλεσε πρόσκομμα για την ανεξέλεγκτη δράση των μεγαλύτερου μήκους άκρων αλυσίδων, ενώ αντίθετα κατέστησε δυνατή την χημική διάχυση και αντίδραση των μικρότερων. Έτσι, ασκήθηκε μία εκλεκτικότητα στο μήκος της αλυσίδας προς αντίδραση (chain length selectivity), αυξάνοντας την ομοιογένεια του συστήματος, η οποία εκφράστηκε από την μείωση του συντελεστή PDI.

Τέλος, ένας άλλος παράγοντας που ενίσχυσε την χημική δραστηριότητα στην περίπτωση του νανοσυνθέτου ήταν η απουσία αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης, καθώς η παρουσία της αργίλου εξασφάλισε θερμική σταθερότητα στην πολυαμιδική μήτρα καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ (Παράγραφος 7.6.2.3). Πράγματι, είναι γνωστή η αρνητική επίδραση που

ασκούν οι παράπλευρες αντιδράσεις αποικοδόμησης στην επιτυχή εξέλιξη του ΠΣΚ διαταράσσοντας την ισορροπία ακραίων ομάδων, γεγονός που αποφεύχθηκε –σε αντίθεση με το παρθένο PA 6.6– από την παρουσία της αργίλου ως θερμικού σταθεροποιητή.

Συνδυάζοντας τα ανωτέρω, ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης της αργίλου κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6 είναι συνεργιστικός και αναλύεται σε δύο άξονες, την ενισχυμένη χημική δραστηριότητα του συστήματος και την προστασία από παράπλευρες αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης. Η μορφολογία πυρήνωσης του νανοσυνθέτου (Σχήμα 7.7) επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές και τις «εξαναγκάζει» να αντιδράσουν, ενώ παράλληλα διευκολύνει την αντίδραση αμιδοποίησης δρώντας ως επιμηκυντής αλυσίδας (Σχήμα 7.24). Με αυτόν τον τρόπο ευνοούνται τόσο η φυσική όσο και η χημική διάχυση των ακραίων ομάδων. Μάλιστα, τα εν λόγω στάδια αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό της αντίδρασης στις υψηλότερες θερμοκρασίες [6], γεγονός που εξηγεί την μεγαλύτερη επιτάχυνση της αντίδρασης (53 %) που παρατηρήθηκε στην υψηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε (200 °C).

7.7. Ανακεφαλαίωση

Η μελέτη που παρουσιάστηκε στον παρόν Κεφάλαιο είχε ως αντικείμενο την εφαρμογή της τεχνικής μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης –μίας ιδιαίτερα σημαντικής εμπορικά και ευρέως χρησιμοποιούμενης τεχνικής για την παραγωγή πολυαμιδίων υψηλού μοριακού βάρους– σε νανοσύνθετο PA 6.6-αργίλου. Στόχος ήταν ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνολογιών αιχμής, για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία των πολυαμιδίων, θεμελιώνοντας την επίδραση της παρουσίας της αργίλου τόσο στην διεργασία του πολυμερισμού καθατή όσο και στις ιδιότητες του πολυαμιδίου. Για τον σκοπό αυτό παρθένο PA 6.6 και νανοσύνθετο PA 6.6-αργίλου (1 phr) υποβλήθηκαν σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, σε θερμοκρασίες 160, 180 και 200 °C και χρόνους αντίδρασης 0-8 h. Τα συμπεράσματα της μελέτης συνοψίζονται ακολούθως:

- Αρχικά, διαπιστώθηκε ότι παράταση της αντίδρασης πέραν των 4 h στην υψηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε (200 °C), δεν ήταν ευεργετική για την εξέλιξη του μοριακού βάρους του παρθένου PA 6.6. Αυτό αποδόθηκε στην κυριαρχία φαινομένων θερμικής αποικοδόμησης της πολυαμιδικής μήτρας, που αποτέλεσαν πρόσκομμα στην περαιτέρω ανάπτυξη του μοριακού βάρους. Αντίθετα, η περίπτωση του νανοσυνθέτου αποδείχθηκε

ανθεκτική στην θερμική αποικοδόμηση, εξασφαλίζοντας την ομαλή εξέλιξη του ΠΣΚ και την ανεμπόδιση αύξηση του μοριακού βάρους μέχρι τα τελικά στάδια της αντίδρασης. Έτσι, αν και η δράση των αργίλων ως θερμικών σταθεροποιητών είναι γενικά γνωστή, μέσω της παρούσας μελέτης αναδείχθηκε η δυνατότητα εφαρμογής τους ως “υποκατάστατα” αντιοξειδωτικών προσθέτων κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6.

● Η κατανομή μοριακών βαρών εκφράστηκε μέσω του δείκτη πολυδιασποράς, ο οποίος ακολούθησε πτωτική τάση στην περίπτωση του ναοσυνθέτου και στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Η εν λόγω παρατήρηση αποδόθηκε σε αυξανόμενη ομοιογένεια στο μέγεθος των μακρομορίων κατά τον ΠΣΚ, η οποία με την σειρά της συνδέθηκε με την παρουσία της αργίλου. Η τελευταία επιφέρει χωροτακτικούς περιορισμούς στην κίνηση των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων, αποτρέποντας την ανεξέλεγκτη διάχυση και αντίδραση αυτών πέραν κάποιου κρίσιμου μήκους, και επιφέροντας μείωση του συντελεστή πολυδιασποράς.

● Όσον αφορά την επίδραση της αργίλου στην εξέλιξη του μοριακού βάρους των προϊόντων μεταπολυμερισμού, αυτή αποδείχθηκε ευεργετική, τόσο με βάση τις τελικές τιμές όσο και κατά την διάρκεια του ΠΣΚ. Συγκεκριμένα, στην υψηλότερη θερμοκρασία των 200 °C, όπου η επίδραση βρέθηκε εντονότερη, το μοριακό βάρος του ναοσυνθέτου αυξήθηκε κατά 69 % στις 4 h αντίδρασης, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το παρθένο PA 6.6 ήταν μόλις 36 %.

● Η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των προϊόντων μεταπολυμερισμού κατευθύνθηκε προς την ανάδειξη της επίδρασης της αργίλου αλλά και της αύξησης του μοριακού βάρους στις φυσικές ιδιότητες και την κρυσταλλική μορφολογία των πολυαμιδικών ποιοτήτων. Το σημείο τήξης δεν επηρεάστηκε από καμία από τις ανωτέρω παραμέτρους, ενώ εμφανίστηκε ένα ποσοστό κρυσταλλικής φάσης, προϊόν δευτερογενούς κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ. Μάλιστα, το σημείο τήξης των εν λόγω κρυστάλλων βρέθηκε εξαρτώμενο από την θερμοκρασία αλλά και από την διάρκεια του ΠΣΚ, αυξανόμενο λόγω πάχυνσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η κρυσταλλικότητα ακολούθησε πτωτική τάση κατά τον ΠΣΚ, ειδικότερα στην θερμοκρασία των 200 °C, αφ’ ενός λόγω της δυσχέρειας των μεγαλύτερου μοριακού βάρους πολυαμιδικών ποιοτήτων να αναδιπλωθούν στην κρυσταλλική φάση και αφ’ ετέρου λόγω πιθανών αντιδράσεων ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα και δύνανται να προκαλέσουν κρυσταλλικές ατέλειες. Επίσης, η ανάπτυξη των δευτερογενών κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ ενδέχεται να συνετέλεσε στην μείωση της κρυσταλλικότητας, λόγω αποδυνάμωσης των πρωτογενών.

● Η θερμοκρασία και ο ρυθμός κρυστάλλωσης των νανοσυνθέτων βρέθηκαν αυξημένοι σε σχέση με τις ποιότητες παρθένου PA 6.6, τόσο στα προπολυμερή όσο και στα προϊόντα μεταπολυμερισμού. Οι τελευταίες ενδείξεις αποτελούν στοιχεία της δράσης της αργίλου ως παράγοντα ετερογενούς πυρήνωσης, που όπως καταδείχθηκε από μελέτη μικροσκοπίας, επέφερε την δημιουργία μεγάλου αριθμού κρυστάλλων, υποπολλαπλάσιων (≈ 5 φορές) από του παρθένου PA 6.6.

● Η ευεργετική επίδραση της παρουσίας της αργίλου στον ρυθμό της αντίδρασης ποσοτικοποιήθηκε μέσω κινητικής μελέτης της διεργασίας. Για αυτόν τον σκοπό εφαρμόστηκε με επιτυχία ένα «απλό» κινητικό μοντέλο βάσει της θεωρίας του Flory. Από τις σταθερές του ρυθμού που υπολογίστηκαν καταδείχθηκε η καταλυτική δράση της αργίλου σε όλες τις θερμοκρασίες της αντίδρασης, με αύξηση της σταθεράς κατά 17 % στους 160 °C και 180 °C, και κατά 53 % στους 200 °C.

● Στα πλαίσια της συσχέτισης της εξάρτησης του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία, καταστρώθηκε η Εξίσωση Arrhenius για τις δύο ποιότητες μεταπολυμερισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βρέθηκε ίση με 13.42 και 16.13 Kcal mol⁻¹ για το παρθένο και νανοςύνθετο PA 6.6 αντίστοιχα, όντας παρόμοια και σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές τιμές για τον ΠΣΚ του PA 6.6, ενώ η ελαφρά υψηλότερη E_a του νανοςυνθέτου εκφράζει την εντονότερη επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης, υποδηλώνοντας ότι ο ΠΣΚ της εν λόγω ποιότητας ήταν περισσότερο ελεγχόμενος από την χημική αντίδραση. Ο προεκθετικός όρος προσδιορίστηκε ίσος με 33.5 και 848.1 kg² meq⁻² h⁻¹ για το παρθένο και νανοςύνθετο PA 6.6 αντίστοιχα, με του νανοςυνθέτου να είναι περίπου 25 φορές πολλαπλάσιος αυτού του παρθένου, εκφράζοντας τον αυξημένο συνολικό αριθμό των συγκρούσεων.

● Η «νανοκατάλυση» του ΠΣΚ του PA 6.6 από την παρουσία της αργίλου αποδόθηκε σε μία συνεργιστική δράση που αναλύθηκε στις εξής συνιστώσες: η κρυσταλλική μορφολογία πυρήνωσης του νανοςυνθέτου επέφερε αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές, «εξαναγκάζοντας» τις συγκρούσεις μεταξύ τους, σε συμφωνία με τον ιδιαίτερα αυξημένο προεκθετικό όρο της Εξίσωσης Arrhenius. Επιπροσθέτως, η άργιλος έδρασε ως επιμηκυντής αλυσίδας για την αντίδραση πολυαμιδοποίησης, παρέχοντας ένα ενεργό υπόστρωμα μέσω των ελεύθερων ομάδων SiOH. Τέλος, η θερμική προστασία της πολυαμιδικής μήτρας από την παρουσία της αργίλου, καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ, εξασφάλισε την ομαλή εξέλιξη της διεργασίας.

● Η σημασία της παρούσας εργασίας έγκειται στην ανάδειξη των ορυκτών αργίλων ως «πολυδραστικών» καταλυτών για τις διεργασίες πολυαμιδοποίησης στερεάς κατάστασης. Πράγματι, από τον συνδυασμό της νανοτεχνολογίας με την εν λόγω τεχνική πολυμερισμού είναι δυνατή η παραγωγή υλικών υψηλών απαιτήσεων, εκμεταλλευόμενοι τα οφέλη των δύο τεχνολογιών. Ταυτόχρονα, η κινητική ενίσχυση παρέχει λύση στο βασικότερο πρόβλημα της διεργασίας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, τους εν γένει χαμηλούς ρυθμούς που την χαρακτηρίζουν.

7.8. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] K. Ravindranath, R. Mashelkar, **Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process**, J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39, 1325.
- [2] EP 410,230/91 A2, (1991), Bayer AG, invs.: H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch.
- [3] US 5,773,555, (1998), Karl Fischer Industrieanlagen GmbH, invs.: F. Weger, R. Hagen.
- [4] S. Gross, G. Roberts, D. Kiserow, J. DeSimone, **Crystallization and solid state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂**, Macromolecules 2000, 33, 40.
- [5] T. Kim, E. Lofgren, S. Jabarin, **Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. Experimental study of the reaction kinetics and properties**, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 197.
- [6] **Solid State Polymerization**, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [7] S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, **Solid State Polymerization**, Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 10.
- [8] B. Gantillon, R. Spitz, T. F. McKenna, **The solid state postcondensation of PET, 1: A review of the physical and chemical processes taking place in the solid state**, Macromol. Mater. Eng. 2004, 289, 88.
- [9] B. Gantillon, R. Spitz, T. F. McKenna, **The Solid state postcondensation of PET, 2a: Toward the development of a new dispersed phase solid state process**, Macromol. Mater. Eng. 2004, 289, 106.
- [10] R. Pfaendner, **Catalysis in solid state polymerization processes**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [11] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Catalyzed solid state polymerization**, Macromol. Mater. Eng. 2006, 291, 1503.
- [12] WO 2007006647 (2007), Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., invs.: J. Fink, R. Pfaendner, C.D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka.
- [13] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**, Progr. Polym. Sci. 2008, 33, 1119.
- [14] E.P. Giannelis, **Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications**, App. Organomet. Chem. 1998, 12, 675.
- [15] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**, Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 902.

- [16] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Polyamide 6 filled with melamine cyanurate and layered silicates: evaluation of flame retardancy and physical properties**, *Macromol. Mater. Eng.* 2008, 293, 740.
- [17] R. Palmer, **Polyamides Plastics**, In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, NJ 2002, 3, 620.
- [18] H. Yu, K. Han, M. Yu, **The rate acceleration in solid-state polycondensation of PET by nanomaterials**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 971.
- [19] K. Ravindranath, R. Mashelkarm, **Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process**, *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 39, 1325.
- [20] D. Wu, F. Chen, R. Li, Y. Shi, **Reaction kinetics and simulations for solid-state polymerisation of poly(ethylene terephthalate)**, *Macromolecules* 1997, 30, 6737.
- [21] F. Mallon, W. Ray, **Modeling of solid-state polycondensation. I. Particle models**, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 1233.
- [22] D. N. Bikiaris, D. S. Achilias, D. J. Giliopoulos, G. P. Karayannidis, **Effect of activated carbon black nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, *Europ. Polym. J.* 2006, 42, 3190.
- [23] D. N. Bikiaris, V. Karavelidis, G. P. Karayannidis, **A new approach to prepare poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP**, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1199.
- [24] D. S. Achilias, D. N. Bikiaris, V. Karavelidis, G. P. Karayannidis, **Effect of silica nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate)**, *Europ. Polym. J.* 2008, 44, 3096.
- [25] R. Young, P. Lovell, **Introduction to polymers**, Chapman & Hall ed., London 1991, 176-178, 195-200, 267.
- [26] G. Brauer, **Chemical analysis**, In: *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3, 653-657.
- [27] J. Walz, G. Taylor, **Determination of the molecular weight of nylon**, *Anal. Chem.* 1947, 19, 448.
- [28] A. Jenkins, **Polymer science: A materials science handbook**, Elsevier, New York 1972, 1, 149-153.
- [29] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 326-333.

- [30] I. Kolthoff, E. Sandell, E. Meehan, S. Bruckenstein, **Quantitative chemical analysis**, 4th ed., The Macmillan Company, New York 1969, 94-99, 708-714, 762, 940-950, 1046-1047.
- [31] **Determination of amine end groups in polyamides by automatic potentiometric titration**, Test method. E. I. DuPont de Nemours and Co. Inc. 1996.
- [32] **Determination of carboxyl end groups in polyamides by automatic potentiometric titration**, Test method. E. I. DuPont de Nemours and Co. Inc. 1996.
- [33] F. Billemeier, **Methods for estimating intrinsic viscosity**, J. Polym. Sci. 1949, 4, 83.
- [34] T. Fornes, P. Yoon, D. Paul, **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**, Polymer 2003, 44, 7545.
- [35] **The basics of color perception and measurements**, HunterLab Presents, Version 1.4, www.hunterLab.com.
- [36] D. R. Paul, L. M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer 2008, 49, 3187.
- [37] E. P. Giannelis, **Polymer layered silicate nanocomposites**, Adv. Mater. 1996, 8(1), 29.
- [38] M. Alexandre, P. Dubois P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**, Mater. Sci. Eng. 2000, 28, 1.
- [39] X. Kang, S. He, C. Zhu, L. Wangm, L. Lu, J. Guo, **Studies on Crystallization behaviours and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposite**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95, 756.
- [40] J. G. Doh, I. Cho, **Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid**, Polym. Bull. 1998, 41, 511.
- [41] JP 4-93323, (1992), Asahi Chemical Industry Ltd., invs.: K. Shimizu, S. Ise.
- [42] R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic Polyamides**, In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357-373.
- [43] S. Levchic, E. Weil, M. Lewin, **Thermal degradation of aliphatic nylons**, Polym. Int. 1999, 48, 532.
- [44] R. Gaymans, T. Van Utteren, J. Van Den Berg, J. Schuyer, **Preparation and some properties of nylon 46**, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977, 15, 537.
- [45] M. A. Schaffer, K. B. McAuley, E. K. Marchildon, M. F. Cunningham, **Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions**, Macromolecular Reaction Engineering 2007, 1, 563.
- [46] A. Berger-Schunn, **Practical color measurement: a primer for the beginner, a reminder for the expert**, Wiley, New York 1994.

- [47] P. Flory, **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, NY 1975, 75-83, 317-325.
- [48] H. Batzer, A Möschle, **Über die eigenschaften von mischpolyamiden in lösung und im festen zustand**, Macromol. Chemie 1957, 22, 195.
- [49] S. N. Vouyiouka, V. Filgueiras, C. D. Papaspyrides, J. C. Pinto, E. Lima, **Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) during solid state polymerization**, J. Appl. Polym. Sci., αποδεκτή.
- [50] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, **Solid state post-polymerization of PA 6,6: The effect of sodium 5-sulfoisophthalic acid**, Polymer 2007, 48(17), 4982.
- [51] Murthy S., **Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 1763.
- [52] N. S. Murthy, S. A. Curran, S. M. Aharoni, H. Minor, **Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6**, Macromolecules 1991, 24, 3215.
- [53] C. Bunn, E. Garner, **The crystal structures of two polyamides (“Nylons”)**, Proc. Roy. Soc., London 1947, 189, 39-68.
- [54] X. Kang, S. He, C. Zhu, L. Wang, L. Lu, J. Guo, **Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposites**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95, 756.
- [55] L. Mandelkern, **Crystallization of Polymers**, 2nd Ed., Cambridge University Press, UK 2002, 2, 1-215.
- [56] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, J. N. Weber, D. N. Marks, **Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 97, 671.
- [57] G. Odian, **Principles of Polymerization**, John Wiley and Sons, NJ 2004, 271.
- [58] C. Wan, X. Bao, F. Zhao, B. Kandasubramanian, M. Duggan, **Morphology and properties of silane-modified montmorillonite clays and clay/PBT composites**, J. Appl. Polym. Sci. 2008, 110(1), 550.
- [59] C. Park, J. Smith, J. Connell, S. Lowther, D. Working, E. Siochi, **Polyimide/silica hybrid-clay nanocomposites**, Polymer 2005, 46, 9694.
- [60] J. F. Lambert, **Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review**, Orig. Life Evol. Biosph. 2008, 38, 211.
- [61] J. Bujdak, B. M. Rode, **Silica, alumina, and clay-catalyzed alanine peptide bond formation**, J. Mol. Evol. 1997, 45, 457.

- [62] D. H. White, R. M. Kennedy, J. Macklin, **Acyl silicates and acyl aluminates as activated intermediates in peptide formation on clays**, *Origins of Life* 1984, 14, 273.

8. ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ PA 6.6-ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ: ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ

Στόχος της μελέτης του παρόντος Κεφαλαίου είναι η διερεύνηση νέων καταλυτικών συστημάτων της διεργασίας μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PA 6.6, δεδομένης της κεφαλαιώδους σημασίας της κατάλυσης για την εν λόγω διεργασία. Για αυτόν τον σκοπό επιλέγονται προς μελέτη συμβατικά πρόσθετα της διεργασίας, όπως είναι τα αντιοξειδωτικά και τα νανοενισχυτικά. Συγκεκριμένα, η μελέτη επικεντρώνεται στην καταλυτική δράση ενός εμπορικού αντιοξειδωτικού προσθέτου φωσφορικής βάσης, και στην συνέχεια στον συνδυασμό του με ορυκτή άργιλο, ενώ η μελέτη πραγματοποιείται σε τυπικές βιομηχανικές συνθήκες ΠΣΚ του PA 6.6. Αρχικά, μελετάται η εξέλιξη του μοριακού βάρους των ρητινών που περιέχουν καταλύτη, από όπου αναδύεται η έντονη δράση του, ενώ ο συνδυασμός καταλύτη-αργίλου οδηγεί σε περιορισμό της δράσης του πρώτου. Εν συνεχεία, η μελέτη επικεντρώνεται στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων μεταπολυμερισμού. Ακολουθεί η κινητική μελέτη της διεργασίας και προτείνεται ο μηχανισμός ανταγωνιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο προσθέτων. Από την μελέτη του παρόντος Κεφαλαίου προωθείται η έννοια των «πολυδραστικών» καταλυτών, κατευθυνόμενων προς την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυαμιδίου, την μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα και την κινητική αριστοποίηση της διεργασίας ΠΣΚ.

8.1. Εισαγωγή

Η χρήση καταλυτών αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της παραγωγής πολυμερών συμπύκνωσης, όπως τα πολυαμίδια (PA) και οι πολυστέρες (PES), με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), αποσκοπώντας στην μείωση του χρόνου της αντίδρασης, στην αποφυγή

της συσσωμάτωσης των αντιδρώντων σωματιδίων και στην βελτίωση της ποιότητας του πολυμερούς [1–5]. Η κατανομή του καταλύτη στην πρώτη ύλη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής, για να επιτρέψει μια ομοιόμορφη καταλυτική συμπεριφορά [6], και οι συνθήκες διεργασίες προετοιμασίας του δείγματος με καταλύτη περιλαμβάνουν: (α) προσθήκη του καταλύτη κατά την παρασκευή του προπολυμερούς, για παράδειγμα στο υδατικό διάλυμα του άλατος του πολυαμιδίου [7–8] ή στο τήγμα του προπολυμερούς πριν την κοκκοποίηση [7], (β) εμβάπτιση του προπολυμερούς σε υδατικά διαλύματα καταλύτη πριν τον ΠΣΚ [9], (γ) ανάμειξη του προπολυμερούς με συμπυκνωμένο μίγμα πολυμερούς-καταλύτη (master-batch) σε φάση τήγματος [10] και (δ) τεχνική πυρήνωσης-συγκαταβύθισης, όπου ο καταλύτης προστίθεται στο στάδιο παρασκευής του άλατος του πολυαμιδίου. Πιο συγκεκριμένα, στην τελευταία περίπτωση προστίθεται στα διαλύματα των αντιδρώντων (διοξέος και διαμίνης) και καταβυθίζεται μαζί με το σχηματιζόμενο άλας [6, 11–12].

Όσον αφορά την κατάλυση της διεργασίας ΠΣΚ –άμεσου ή προπολυμερών– των πολυαμιδίων, όξινες, βασικές και ουδέτερες ενώσεις έχουν μελετηθεί ως προς την καταλυτική τους δράση, όπως εκτενέστερα αναφέρεται στις Παραγράφους 2.2.2.3 και 2.2.3.3. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της όξινης κατάλυσης, η δράση των καταλυτών ακολουθεί το σχήμα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης, με το πρωτόνιο ενός οξέος (π.χ. H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2SO_4) να προστίθεται στο οξυγόνο του καρβονυλίου, καθιστώντας την ομάδα του καρβονυλίου πιο επιρρεπή σε πυρηνόφιλη προσβολή από την ομάδα NH_2 [13–15].

Ωστόσο, δεν υπάρχει ένας κοινά αποδεκτός μηχανισμός, σύμφωνα με τον οποίο εξηγείται η καταλυτική δράση στις διεργασίες άμεσου ΠΣΚ μονομερών. Οι Khripkon et al. [16] υποστήριξαν ότι, κατά τον μη καταλυόμενο ΠΣΚ του άλατος PA 6.6, η πυρήνωση και αύξηση του πολυμερούς γίνονται στα σημεία ατέλειας των κρυστάλλων του άλατος και πραγματοποιούνται αντιδράσεις ανάμεσα στις ακραίες ομάδες του μονομερούς και στην εξελισσόμενη αλυσίδα του πολυμερούς. Στους καταλυόμενους πολυμερισμούς, τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν το σχηματισμό γραμμικών ολιγομερών σε μικρό χρόνο αντίδρασης και για τον λόγο αυτό, η αύξηση των μακροαλυσίδων θεωρείται ότι συνδέεται όχι μόνο με την αντίδραση του μονομερούς με την εξελισσόμενη αλυσίδα αλλά επίσης και με την αντίδραση των ολιγομερών μεταξύ τους.

Από την άλλη πλευρά, οι Papaspyridis et al. [6, 17] συσχέτισαν την επίδραση των καταλυτών κατά τον ΠΣΚ αλάτων των πολυαμιδίων με τον προτεινόμενο μηχανισμό της μετάπτωσης από την στερεά φάση σε κατάσταση τήγματος (Παράγραφος 2.2.2.2 και 2.2.2.3).

Σύμφωνα με αυτούς, η παρουσία ενός καλού καταλύτη στην δομή του αντιδρώντος άλατος συμβάλλει στην εύκολη απομάκρυνση του σχηματιζόμενου ύδατος. Περιορίζεται, επομένως, η ενυδάτωση των πολικών περιοχών του κρυστάλλου και η διάχυση του ύδατος ευνοείται, ώστε να μετατοπίζεται η αντίδραση προς τα δεξιά.

Στην περίπτωση του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PA 6.6, που αποτελεί και το θέμα αυτού του Κεφαλαίου, κατάλληλοι καταλύτες κρίνονται οι ενώσεις φωσφόρου, όπως το φωσφορικό οξύ, το φωσφονικό οξύ, το υποφωσφοριώδες οξύ, το 2-πυριδουλοφωσφονικό οξύ (PEPA), τα υποφωσφορικά μεταλλικά άλατα, όπως είναι το υποφωσφορικό άλας νατρίου (SHP) και μαγγανίου (MnHP) [18–20]. Πρόσφατα, δείχθηκε η καταλυτική δράση των υδροξυ-φαινυλο-αλκυλο-φωσφονικών εστέρων, με βάση την παρατηρηθείσα αύξηση του σχετικού ιξώδους διαλύματος του προϊόντος κατά 57 % σε σύγκριση με την μη-καταλυόμενη διεργασία [5, 21]. Η απόδοση του καταλύτη σχετίστηκε με την δομή των φωσφονικών εστέρων και με την κινητικότητα των προσθέτων μέσα στο στερεό πολυμερές, υπονοώντας την δυνατότητα μερικής ενσωμάτωσης του μορίου του καταλύτη στην πολυαμιδική δομή [21].

Επίσης, τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης των πολυαμιδίων έχει αναφερθεί να καταλύει και η χρήση τρι-φωσφονικών εστέρων, αλλά η σχετική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη και κυρίως υπό την μορφή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας [5, 21–22]. Ωστόσο, στην περίπτωση των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης διαλύματος ή/και τήγματος [23–29], τέτοιου τύπου ενώσεις, όπως για παράδειγμα οι τρι-αρυλο-φωσφονικοί εστέρες, έχουν μελετηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες με στόχο την ενίσχυση κυρίως της αντίδρασης σύνθεσης αρωματικών πολυαμιδίων με πολυμερισμό διαλύματος σε ήπιες θερμοκρασίες. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι μελέτες των Aharoni et al. [17–29], οι οποίοι επικέντρωσαν την μελέτη τους στην αντίδραση της πολυαμιδοποίησης παρουσία τρι-αρυλο-φωσφονικών εστέρων σε συνθήκες διαλύματος [27] και τήγματος κατά την εκβολή του πολυαμιδίου [28], και διαπίστωσαν την δράση των ενώσεων αυτών ως επιμηκυντών αλυσίδας για την αντίδραση.

Από την άλλη, μία άλλη κατηγορία προσθέτων που έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής και πρόσφατα της βιομηχανικής κοινότητας είναι τα νανοενισχυτικά, λόγω της δυνατότητας που παρέχουν για τροποποίηση και αναβάθμιση των ιδιοτήτων των πολυμερών [30–35]. Επιπροσθέτως, από την μελέτη του Κεφαλαίου 7 καταδείχθηκε ένα νέο και ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό μίας από τις κυρίαρχες εμπορικά κατηγορίας νανοενισχυτικών, των ορυκτών αργίλων, δηλαδή η δυνατότητα κατάλυσης της διεργασίας

ΠΣΚ του PA 6.6. Συγκεκριμένα, στο προηγούμενο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής καταδείχθηκε η καταλυτική δράση της ορυκτής αργίλου κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6, όπου διαπιστώθηκε ότι σε τυπικές βιομηχανικές συνθήκες της διεργασίας (200 °C, 4 h), η οργανικά τροποποιημένη άργιλος σε συγκέντρωση 1 phr αύξησε τον ρυθμό της αντίδρασης κατά 53 %, προωθώντας την χρήση των νανοενισχυτικών ως «πολυδραστικών» καταλυτών, που βελτιώνουν τις ιδιότητες του προϊόντος σε συνδυασμό με επιτάχυνση της αντίδρασης.

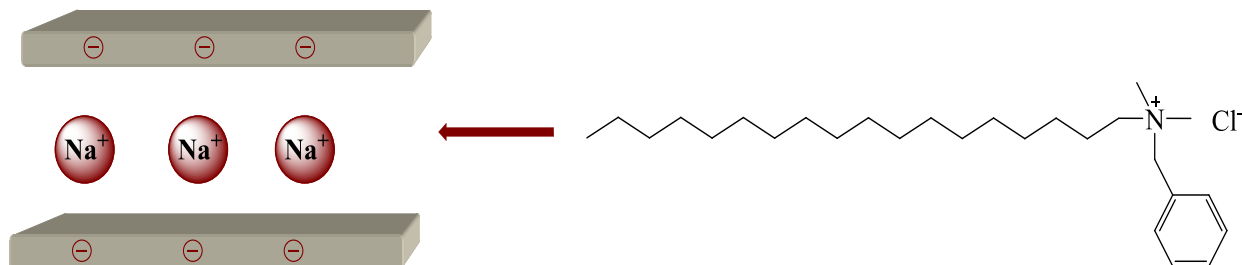
Το παρόν Κεφάλαιο αποτελεί ουσιαστικά συνέχεια της μελέτης του Κεφαλαίου 7 στην διερεύνηση νέων καταλυτικών συστημάτων για τις διεργασίες ΠΣΚ του PA 6.6, διερευνώντας την καταλυτική δράση ενός τυπικού αντιοξειδωτικού προσθέτου βάσεως φωσφόρου, και τον συνδυασμό του με ορυκτή άργιλο. Το ενδιαφέρον για την μελέτη στην πρώτη περίπτωση προκύπτει από την συχνή χρήση της κατηγορίας αυτής των προσθέτων στις αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης, και ενισχύεται από την ελλιπή γνώση της δράσης τους ως πιθανών καταλυτών. Επί τούτου, επιλέχθηκε ένα εμπορικό αντιοξειδωτικό βάσεως φωσφόρου, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την σταθεροποίηση πολυαμιδικών ρητινών κατά την μορφοποίηση προς χυτά αντικείμενα, ίνες ή φύλλα, ταυτόχρονα βελτιώνοντας την επεξεργασία αλλά και την εις βάθος χρόνου θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος που στο Κεφάλαιο 7 αποδείχθηκε καταλύτης του ΠΣΚ του PA 6.6, μελετάται σε συνδυασμό με το αντιοξειδωτικό, ώστε να διερευνηθεί και να καθοριστεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο εν δυνάμει καταλυτικών συστημάτων. Η σημασία της μελέτης έγκειται αφενός στην διερεύνηση και ποσοτικοποίηση μέσω κινητικής της καταλυτικής δράσης ενός συμβατικού προσθέτου του ΠΣΚ, όπως είναι το εν λόγω αντιοξειδωτικό. Αφετέρου, η μελέτη της συμπεριφοράς του σε συνδυασμό με το νανοενισχυτικό δύναται να αποδώσει ένα νέο καταλυτικό σύστημα πολλαπλής δράσης, κατευθυνόμενο προς την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυαμιδίου, την μακράς διαρκείας θερμική σταθερότητα και την κινητική αριστοποίηση της διεργασίας ΠΣΚ.

8.2. Προετοιμασία προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη

Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των προπολυμερών προς μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκε PA 6.6 που φέρει την εμπορική ονομασία Terez (TerHell Plastic GmbH, Γερμανία). Ως νανοενισχυτικό χρησιμοποιήθηκε ορυκτή άργιλος με

8. Μελέτη ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

ικανότητα ιοντανταλλαγής (CEC) 1.15 meq g^{-1} , οργανικά τροποποιημένη με στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμώνιο (Σχήμα 8.1) κατά 100 % της τιμής CEC (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε., Ελλάδα).

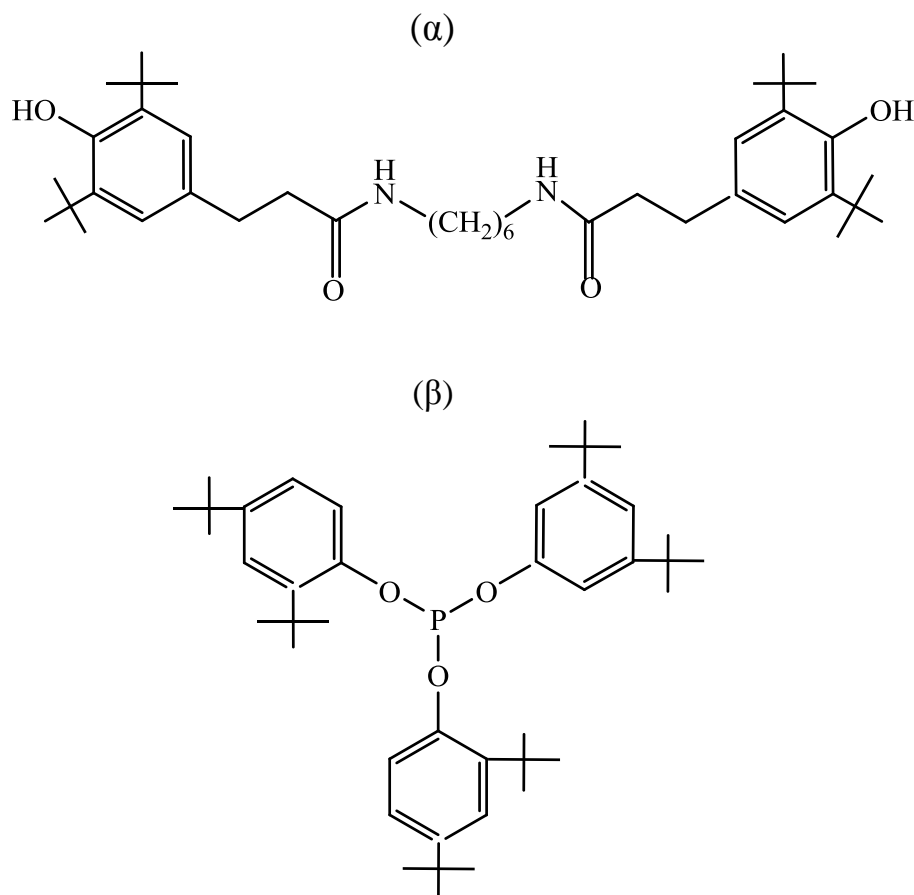


Σχήμα 8.1. Χημικός τύπος οργανικής τροποποίησης της ορυκτής αργίλου.

Το αντιοξειδωτικό που εξετάστηκε ως προς την καταλυτική του δράση φέρει την εμπορική ονομασία Irganox[®] B1171 (Σχήμα 8.2) και είναι προϊόν της εταιρείας Ciba Lampertheim GmbH, νυν BASF Lampertheim GmbH, (Lampertheim, Germany), κι εφεξής θα αναφέρεται ως καταλύτης. Είναι μίγμα αναλογίας 1:1 ενός στερικά παρεμποδισμένου φαινολικού αμιδίου υπό την εμπορική ονομασία Irganox[®] 1098 (N,N'-εξανο-1,6-δι(3-(3,5-δι-τερτ-βουτυλο-4-υδροξυ-φαινυλο-προπαμίδιο)), Σχήμα 8.2α) και ενός φωσφονικού εστέρα υπό την εμπορική ονομασία Irgafos[®] 168 (τρι(2,4-δι-τερτ-βουτυλο-φαινυλο)φωσφονικός εστέρας, Σχήμα 8.2β).

Το PA 6.6 υπέστη ολονύχτια ξήρανση σε θερμοκρασία $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ώρες υπό κενό (700 mbar), ενώ η ορυκτή άργιλος και ο καταλύτης ξηράθηκαν στις ίδιες συνθήκες για 4 h. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ξηρή ανάμειξη του πολυαμιδίου με 1 phr ορυκτή άργιλο, υπολογισμένη βάσει του ανόργανου περιεχομένου της, ή/και 1 phr καταλύτη. Ακολούθησε εκβολή σε δικόγλιο εκβολέα Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc. προς ενσωμάτωση των δύο προσθέτων και παρασκευή των τροποποιημένων προπολυμερών PA 6.6. Αναλυτική περιγραφή της διάταξης παρουσιάζεται στην Ενότητα 5.3, ενώ οι ιδιαίτερες συνθήκες της εκβολής ήταν οι ακόλουθες:

- $T=285 \text{ }^{\circ}\text{C}-280 \text{ }^{\circ}\text{C}-275 \text{ }^{\circ}\text{C}-265 \text{ }^{\circ}\text{C}-265 \text{ }^{\circ}\text{C}-250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, από την τροφοδοσία προς την μήτρα
- $\omega = 300 \text{ rpm}$
- ψύξη σε υδατόλουτρο ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



Σχήμα 8.2. Χημική δομή αντιοξειδωτικού Irganox[®] B1171 που εξετάστηκε ως καταλύτης. Είναι μίγμα 1:1 του (α) Irganox[®] 1098 και (β) Irgafos[®] 168.

Η διαδικασία της εκβολής ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δύο ποιοτήτων προς μελέτη κατά τον ΠΣΚ, δηλαδή του προπολυμερούς PA 6.6 που περιέχει 1 phr καταλύτη, το οποίο εφεξής θα αναφέρεται ως PA/κατ., και του νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου που περιέχει 1 phr ορυκτής αργίλου και 1 phr καταλύτη, το οποίο εφεξής θα αναφέρεται ως N-PA/κατ. Τα προπολυμερή στην συνέχεια κοκκοποιήθηκαν με χρήση του εργαστηριακού σπαστήρα Dynisco Kayeness Co (Heilbronn, Germany) (Παράγραφος 5.1.1.2). Μετά την κοκκοποίηση ακολούθησε κοσκίνηση για την επιλογή της κατάλληλης κοκκομετρίας προς μεταπολυμερισμό. Η κοσκίνηση πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα, χρησιμοποιώντας την παρακάτω σειρά κοσκίνων με βάση την διάμετρο (d, mm):

- $d > 2.5$
- $2.5 > d > 1.70$
- $1.70 > d > 1.40$

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

- $1.40 > d > 1.18$
- $1.18 > d > 1.00$
- $d < 1.00$

Κατά την κοσκίνηση, έγινε και καταγραφή βαρών του δείγματος με τις αντίστοιχες κοκκομετρίες, για να υπολογιστεί η κατά βάρος σύσταση του δείγματος στις αντίστοιχες διαστάσεις. Ως προς τη γεωμετρία του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη, το μεγαλύτερο ποσοστό μάζας περιλαμβάνει σωματίδια κοκκομετρίας μεγαλύτερης από 1.18 mm και μικρότερης από 1.70 mm (Πίνακας 8.1).

Πίνακας 8.1. Κατανομή μεγέθους (κατά βάρος) στα εκβληθέντα προπολυμερή PA 6.6 (PA/κατ.) και νανοσυνθέτου PA 6.6 (N-PA/κατ.) με καταλύτη.

| | >2.5 mm | 2.5-1.70 mm | 1.70-1.40 mm | 1.40-1.18 mm | 1.18-1.00 mm | <1.00 mm |
|-----------|---------|-------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| PA/κατ. | 1.6% | 53.8% | 20.0% | 21.2% | 1.4% | 2.2% |
| N-PA/κατ. | 3.13% | 15.0% | 40.9% | 25.0% | 5.0% | 11.0% |

Τέλος, η προετοιμασία των δειγμάτων για τις πειραματικές δοκιμές μεταπολυμερισμού ολοκληρώθηκε με την ξήρανση αυτών: ποσότητα (30 g) κοσκινισμένου προπολυμερούς (1.7 – 1.18 mm) ξηράνθηκε στους 80 °C για 4 h υπό κενό (700 mbar).

8.3. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη

Τα πειράματα μεταπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν στην διάταξη που περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 5.2.1, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 5.2.2. Οι ιδιαίτερες συνθήκες του μεταπολυμερισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.2. Η θερμοκρασία του ΠΣΚ επιλέχθηκε στους 200 °C, με βάση τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 7 που υπέδειξαν την εντονότερη καταλυτική δράση της αργίλου σε αυτήν την θερμοκρασία αλλά και με βάση τους υψηλότερους ρυθμούς της αντίδρασης. Επίσης, οι χρόνοι που επιλέχθηκαν ήταν μεταξύ 0 και 4 h, λόγω της αποτελεσματικότητας του συγκεκριμένου προφίλ στις πειραματικές δοκιμές του προηγούμενου Κεφαλαίου.

Πίνακας 8.2. Συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης εκβληθέντων προπολυμερών PA 6.6 (PA/κατ.) και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA/κατ.) με καταλύτη.

| Ποιότητα προπολυμερούς | Θερμοκρασία αντίδρασης (T_R , °C) | Χρόνος αντίδρασης (t_R , h) | Παροχή αζώτου (\dot{N}_2) | Προϊόν ΠΣΚ |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| PA/κατ. | 200 | 0, 1, 2, 4 | 260 | PA/κατ._ T_R _ t_R |
| N-PA/κατ. | 200 | 0, 1, 2, 4 | 260 | N-PA/κατ._ T_R _ t_R |

Η ονοματολογία που χρησιμοποιείται για τα προϊόντα ΠΣΚ αναλύεται ως εξής: αρχικά αναγράφεται η ποιότητα προπολυμερούς, στην συνέχεια η θερμοκρασία μεταπολυμερισμού και τέλος η χρονική διάρκεια της δοκιμής. Για παράδειγμα, το προϊόν μεταπολυμερισμού του νανοσύνθετου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους **200°C** για **4 h** συμβολίζεται ως **N-PA/κατ._200_4**. Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται όλα τα προϊόντα ΠΣΚ του παρόντος Κεφαλαίου, ακολουθώντας την ανωτέρω ονοματολογία.

Πίνακας 8.3. Προϊόντα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6.6 (PA/κατ.) και νανοσυνθέτου PA 6.6 (N-PA/κατ.) με καταλύτη.

| Αρ. δοκιμών | Προπολυμερές δείγμα | Χαρακτηριστικά α΄ ύλης | T_R (°C) | t_R (h) | Ονοματολογία |
|---|---------------------|------------------------|------------|-----------|----------------|
| PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) | | | | | |
| 1 | PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 0 | PA/κατ._200_0 |
| 2 | PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 1 | PA/κατ._200_1 |
| 3 | PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 2 | PA/κατ._200_2 |
| 4 | PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 4 | PA/κατ._200_4 |
| Νανοσύνθετο PA 6.6-αργίλου με καταλύτη (N-PA/κατ.) | | | | | |
| 5 | N-PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 0 | NPA/κατ._200_0 |
| 6 | N-PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 1 | NPA/κατ._200_1 |
| 7 | N-PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 2 | NPA/κατ._200_2 |
| 8 | N-PA/κατ. | Ξηραμένη, 1.7–1.18 mm | 200 | 4 | NPA/κατ._200_4 |

8.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη

Οι ποιότητες προπολυμερών που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Ενότητας 8.2, καθώς και τα προϊόντα μεταπολυμερισμού της πειραματικής διαδικασίας της Ενότητας 8.3, μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τις εξής μεθόδους:

- Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων
- Καθορισμός ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Περίθλαση ακτίνων (XRD)

8.4.1. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων

Οι ελεύθερες ομάδες $-NH_2$ και $-COOH$ προσδιορίστηκαν μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Η περιγραφή της μεθόδου καθώς και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφονται στην Παράγραφο 7.4.1.

8.4.2. Ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίου

Για τον προσδιορισμό του μοριακού μεγέθους όλων των πολυαμιδικών ποιοτήτων του παρόντος Κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκε, εκτός της μέτρησης των ελεύθερων ομάδων, και η μέθοδος της ιξωδομετρίας διαλύματος. Ειδικότερα, μετρήθηκε το σχετικό ιξώδες (η_{rel}) των διαλυμάτων πολυαμιδίου, με την εκτενή αναφορά περί της μεθόδου και την πειραματική διαδικασία να παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.5. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ο προσδιορισμός των η_{rel} στα διαλύματα των νανοσυνθέτων έγινε με βάση την μάζα του πολυμερούς στα διαλύματα, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ποσότητα της αργίλου. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η επίδραση της αργίλου στην ροή και συνεπώς στο ιξώδες ενός διαλύματος πολυμερούς είναι αμελητέα [36].

8.4.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

➤ Πειραματικές συνθήκες

Η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των προπολυμερών αλλά και των προϊόντων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία

σάρωσης (DSC). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.2. Οι θερμικές ιδιότητες όλων των ποιοτήτων του παρόντος Κεφαλαίου προσδιορίστηκαν με χρήση του διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης Perkin Elmer Pyris 6 DSC (Massachusetts, USA) του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών του Ε.Μ.Π. (Σχήμα 7.5).

Διενεργήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι θέρμανσης-ψύξης με ρυθμό ανόδου-καθόδου της θερμοκρασίας ίσο με $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Για κάθε μέτρηση, το δείγμα μάζας $\approx 10\text{ mg}$ θερμαινόταν στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (99.999 %) και παρέμενε σε αυτήν την θερμοκρασία για 10 min με στόχο την πλήρη διαγραφή της θερμικής του προϊστορίας. Εν συνεχεία, το δείγμα ψυχόταν στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ακολουθούσε εκ νέου θέρμανση στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης. Κατά την πρώτη θέρμανση λαμβάνονται το σημείο τήξης (T_m) και το κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %) που εκφράζουν την θερμική ιστορία του υλικού που σχετίζεται με τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ενώ κατά την δεύτερη θέρμανση καταγράφονται οι ίδιες ιδιότητες που, ωστόσο, αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού για δεδομένο μοριακό βάρος. Τέλος, κατά την ψύξη καταγράφεται το σημείο κρυστάλλωσης του υλικού (T_c). Η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς θεωρείται ίση 211.32 J g^{-1} [37–38]. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

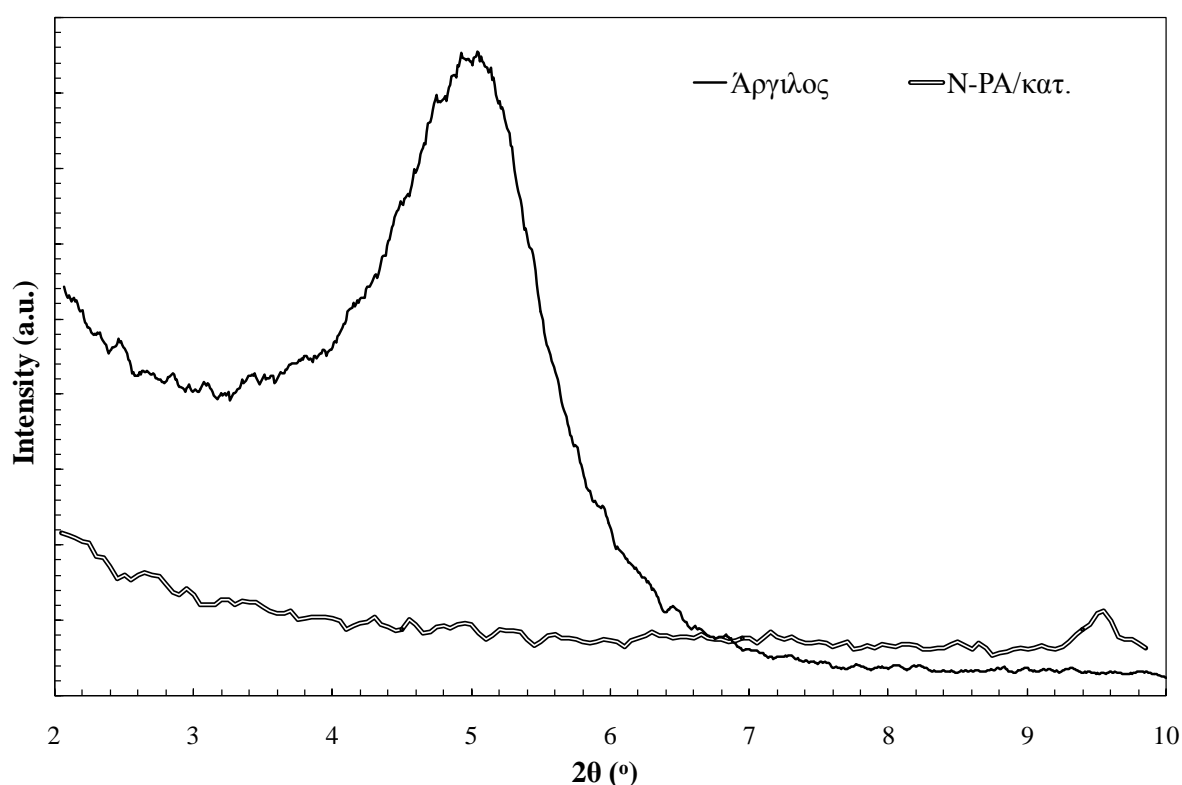
8.4.4. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

➤ Πειραματικές συνθήκες

Για τον χαρακτηρισμό της νανοδομής του προπολυμερούς νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη, εφαρμόστηκε η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.3. Η ορυκτή άργιλος εξετάστηκε σε μορφή πούδρας, ενώ το προπολυμερές νανοςύνθετο σε μορφή λεπτού φύλλου (film) πάχους $20\text{ }\mu\text{m}$, το οποίο παρασκευάστηκε με χρήση θερμόπρεσσας. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εύρος $2^{\circ}-10^{\circ}$ (2θ), ενώ η ταχύτητα περιστροφής του γωνιόμετρου καθορίστηκε στις $0.01^{\circ}\text{ sec}^{-1}$. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Siemens D-5000 και ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

8.5. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού προπολυμερών PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη

Η ενσωμάτωση των δύο προσθέτων υπό μελέτη, του καταλύτη και του μίγματος καταλύτη-αργίλου, πραγματοποιήθηκε μέσω ανάμιξης τήγματος σε δικόχλιο εκβολέα. Αν και η τεχνική επί τόπου ενσωμάτωσης του φωσφορικού καταλύτη από την φάση παρασκευής του άλατος του PA 6.6 θα αναμενόταν να αποδίδει εντονότερη καταλυτική δράση κατά τον ΠΣΚ, με βάση σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των Paraspyrides et al. [5], ωστόσο στην παρούσα μελέτη αποκλείστηκε λόγω της αδυναμίας παρασκευής πλήρως αποφολιδωμένων νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου με επί τόπου πολυμερισμό, γεγονός που απορρέει από την μελέτη του Κεφαλαίου 6. Έτσι, εφόσον ο στόχος ήταν η ενσωμάτωση των δύο προσθέτων με την ίδια τεχνική, ώστε να είναι συγκρίσιμα τα προπολυμερή, επιλέχθηκε μονοσήμαντα η ενσωμάτωση τήγματος. Πράγματι, η αποτελεσματικότητα της εν λόγω τεχνικής προς παρασκευή αποφολιδωμένου νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη καταδείχθηκε από την απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής της αργίλου στο φάσμα XRD (Σχήμα 8.3).



Σχήμα 8.3. Φάσμα XRD εκβληθένος προπολυμερούς νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη (N-PA/κατ.).

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των προπολυμερών ποιοτήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.4, αναφορικά με τις αναλύσεις μοριακού βάρους και θερμικών χαρακτηριστικών. Καταρχήν, οι δύο ποιότητες προπολυμερούς υπό μελέτη, PA/κατ. και N-PA/κατ., χαρακτηρίζονται από παρόμοιες τιμές μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n), γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης και συγκριτική μελέτη των διεργασιών. Πράγματι, είναι γεγονός ότι αρχική τιμή ελεύθερων ομάδων και κατά συνέπεια του (\overline{M}_n) δύναται να ασκήσει σημαντική επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης, επηρεάζοντας την συγκέντρωση και την ομοιογενή κατανομή των δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές (Παράγραφος 2.2.3.3) [1–3]. Επίσης, παρατηρείται ότι τα προπολυμερή που περιέχουν καταλύτη εμφανίζουν αυξημένες τιμές \overline{M}_n συγκριτικά με τα προπολυμερή αναφοράς (χωρίς καταλύτη), υποδεικνύοντας μεγαλύτερη έκταση πολυμερισμού κατά την διεργασία της ανάμιξης τήγματος παρουσία του εν λόγω προσθέτου.

Πίνακας 8.4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μοριακού βάρους προπολυμερών PA 6.6 (PA/κατ.) και ναοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου (N-PA/κατ.) με καταλύτη. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των αντίστοιχων ποιοτήτων χωρίς καταλύτη.

| | Ανάλυση μοριακού βάρους | | | Ανάλυση θερμικών χαρακτηριστικών | | | |
|---|---|-----------------------------------|--|----------------------------------|------------|---------|------------|
| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | η_{rel} | T_m (°C) | x_c % | T_c (°C) |
| Προπολυμερή με καταλύτη | | | | | | | |
| PA/κατ. | 38.020 | 78.374 | 17200 | 56.6 | 267.1 | 37.5 | 237.3 |
| | ±1.021 | ±0.790 | | ±0.0 | ±0.0 | ±0.0 | ±0.0 |
| N-PA/κατ. | 42.483 | 75.986 | 16900 | 67.2 | 266.4 | 37.7 | 239.0 |
| | ±0.051 | ±3.212 | | ±0.3 | ±0.0 | ±0.0 | ±0.0 |
| Προπολυμερή χωρίς καταλύτη (δείγματα αναφοράς) | | | | | | | |
| PA | 42.549 | 98.763 | 14200 | 57.5 | 267.7 | 38.2 | 238.4 |
| | ±0.206 | ±1.714 | | ±0.3 | ±0.0 | ±1.6 | ±0.1 |
| N-PA | 43.396 | 99.102 | 14000 | 65.1 | 267.4 | 34.3 | 239.9 |
| | ±0.571 | ±0.669 | | ±0.1 | ±0.1 | ±0.7 | ±0.1 |

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

Αναφορικά με τα θερμικά χαρακτηριστικά των προπολυμερών, η αρχική κρυσταλλικότητα αποτελεί σημαντική παράμετρο της διεργασίας του ΠΣΚ, καθώς μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα στάδια ελέγχου της διεργασίας, όπως η διάχυση των ακραίων ομάδων και του παραπροϊόντος (Παράγραφος 2.2.3.3) [1–3]. Ωστόσο, οι τιμές του κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας $x_c\%$ που προέκυψαν από την ανάλυση DSC δεν διέφεραν ουσιαστικά, καθιστώντας τα προπολυμερή κατάλληλα για εν συνεχεία συγκριτική μελέτη του ΠΣΚ. Επίσης, η ενσωμάτωση των δύο μελετούμενων συστημάτων, καταλύτη και καταλύτη-αργίλου δεν επέφερε κάποια μεταβολή στα σημεία τήξης (T_m) των προπολυμερών. Αντίθετα, το σημείο κρυστάλλωσης (T_c) της ποιότητας N-PA/κατ. βρέθηκε αυξημένο κατά ≈ 1.7 °C σε σχέση με της ποιότητας PA/κατ., λόγω της παρουσίας της αργίλου. Η εν λόγω αύξηση αποτελεί ένδειξη της δράσης της ορυκτής αργίλου ως πυρήνα κρυστάλλωσης για το PA 6.6 [30, 33–35, 39], επιφέροντας την δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού κρυστάλλων αλλά σημαντικά μικρότερου μεγέθους, όπως κατεδείχθη στα πλαίσια του Κεφαλαίου 7 (Ενότητα 7.5).

8.6. Αποτελέσματα και συζήτηση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη

8.6.1. Ανάλυση μοριακού βάρους προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μοριακού βάρους με προσδιορισμό ελεύθερων ομάδων (NH_2 , COOH) και σχετικού ιξώδους (η_{rel}) παρουσιάζονται στους Πίνακες 8.5–8.6 για το παρθένο και νανοσύνθετο PA 6.6 που περιέχουν καταλύτη. Καταρχήν, πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η παρουσία του αντιοξειδωτικού-καταλύτη τόσο κατά την διεργασία της εκβολής, όσο και κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, απέτρεψε την εμφάνιση παράπλευρων αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης. Αυτό υποδείχθηκε από την απουσία αδιάλυτων κλασμάτων πολυμερούς σε όλες τις αναλύσεις που διενεργήθηκαν, αλλά και από την πλήρως ισορροπημένη κατανάλωση ακραίων ομάδων κατά την ΠΣΚ. Η τελευταία παρατήρηση απορρέει από την εξέλιξη της περίσσειας καρβοξυλομάδων D_t (Πίνακες 8.5–8.6), που θεωρητικά πρέπει να παραμένει σταθερή κατά τον ΠΣΚ εν απουσία παράπλευρων αντιδράσεων, γεγονός που γενικά επιβεβαιώθηκε και για τις δύο ποιότητες που εξετάστηκαν.

Πίνακας 8.5. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) στους 200 °C. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των αντίστοιχων ποιοτήτων χωρίς καταλύτη.

| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ | η_{rel} |
|--|---|-----------------------------------|---|--------------------|--|--|----------------|
| PA 6.6 με καταλύτη | | | | | | | |
| PA/κατ._200_0 | 31.521 ±0.943 | 71.112 ±1.769 | 39.592 | 0.00 | 19500 | 0.0 | 65.6 ±0.2 |
| PA/κατ._200_1 | 22.149 ±0.484 | 62.436 ±3.714 | 40.288 | 29.73 | 23600 | 21.0 | 109.4 ±0.1 |
| PA/κατ._200_2 | 12.082 ±0.115 | 52.905 ±1.189 | 40.823 | 61.67 | 30800 | 57.9 | 168.2 ±1.3 |
| PA/κατ._200_4 | 7.000 ±0.963 | 46.558 ±2.292 | 39.558 | 77.79 | 37300 | 91.3 | 262.7 ±0.5 |
| PA 6.6 χωρίς καταλύτη (δείγματα αναφοράς) | | | | | | | |
| PA_200_0 | 34.529 ±0.152 | 84.807 ±0.108 | 50.278 | 0.00 | 16800 | 0.0 | 61.2 ± 0.1 |
| PA_200_1 | 30.656 ±1.548 | 80.088 ±2.136 | 49.433 | 11.22 | 18100 | 7.8 | 79.0 ± 0.1 |
| PA_200_2 | 23.996 ±0.167 | 77.926 ±2.274 | 53.930 | 30.50 | 19700 | 17.1 | 92.3 ± 0.2 |
| PA_200_4 | 22.347 ±1.936 | 69.359 ±1.998 | 47.012 | 35.28 | 21800 | 30.1 | 133.7 ± 0.1 |

D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Αντίθετα, όπως αναλύθηκε στα πλαίσια του Κεφαλαίου 7, εν απουσία του αντιοξειδωτικού, η ποιότητα παρθένου PA 6.6 υπέστη θερμική αποικοδόμηση στις τελικές ώρες του ΠΣΚ (>4 h) στους 200 °C, βάσει ύπαρξης αδιάλυτων κλασμάτων πολυαμιδίου, μέτρησης δευτεροταγών αμινομάδων, μη ισορροπημένης κατανάλωσης ακραίων ομάδων,

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

έντονων διακυμάνσεων στην τιμή του σχετικού ιξώδους αλλά και μεταβολής χρώματος. Έτσι, κατέστη απαραίτητη η χρήση αντιοξειδωτικού κατά τον μεταπολυμερισμό της εν λόγω ποιότητας, με στόχο την εξασφάλιση της ομαλής πορείας της αντίδρασης.

Πίνακας 8.6. Αποτελέσματα ανάλυσης μοριακού βάρους προϊόντων ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των αντίστοιχων ποιοτήτων χωρίς καταλύτη.

| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D _t (meq kg ⁻¹) | p _t (%) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ | η_{rel} |
|--|---|-----------------------------------|---|--------------------|--|--|----------------|
| Νανοσύνθετο PA 6.6 με καταλύτη | | | | | | | |
| N-PA/κατ._200_0 | 36.743 ±0.276 | 65.998 ±4.759 | 29.255 | 0.00 | 19400 | 0.0 | 81.2 ±0.2 |
| N-PA/κατ._200_1 | 28.322 ±0.001 | 60.836 ±0.227 | 32.515 | 22.92 | 22400 | 15.5 | 97.5 ±0.4 |
| N-PA/κατ._200_2 | 23.533 ±1.665 | 58.803 ±1.759 | 35.270 | 35.95 | 24300 | 25.3 | 115.8 ±0.1 |
| N-PA/κατ._200_4 | 18.341 ±1.136 | 55.433 ±0.212 | 37.093 | 50.08 | 27100 | 39.7 | 147.4 ±0.0 |
| Νανοσύνθετο PA 6.6 χωρίς καταλύτη (δείγματα αναφοράς) | | | | | | | |
| N-PA_200_0 | 39.072 ±0.332 | 88.089 ±3.055 | 49.017 | 0.00 | 15700 | 0.0 | 73.1 ± 0.1 |
| N-PA_200_1 | 30.190 ±1.429 | 77.469 ±0.404 | 47.276 | 22.72 | 18600 | 18.1 | 98.7 ± 0.2 |
| N-PA_200_2 | 24.226 ±1.121 | 72.371 ±3.776 | 48.145 | 38.00 | 20700 | 31.6 | 112.8 ± 0.0 |
| N-PA_200_4 | 21.741 ±0.001 | 66.018 ±0.209 | 44.278 | 44.36 | 22800 | 44.9 | 122.4 ± 0.2 |

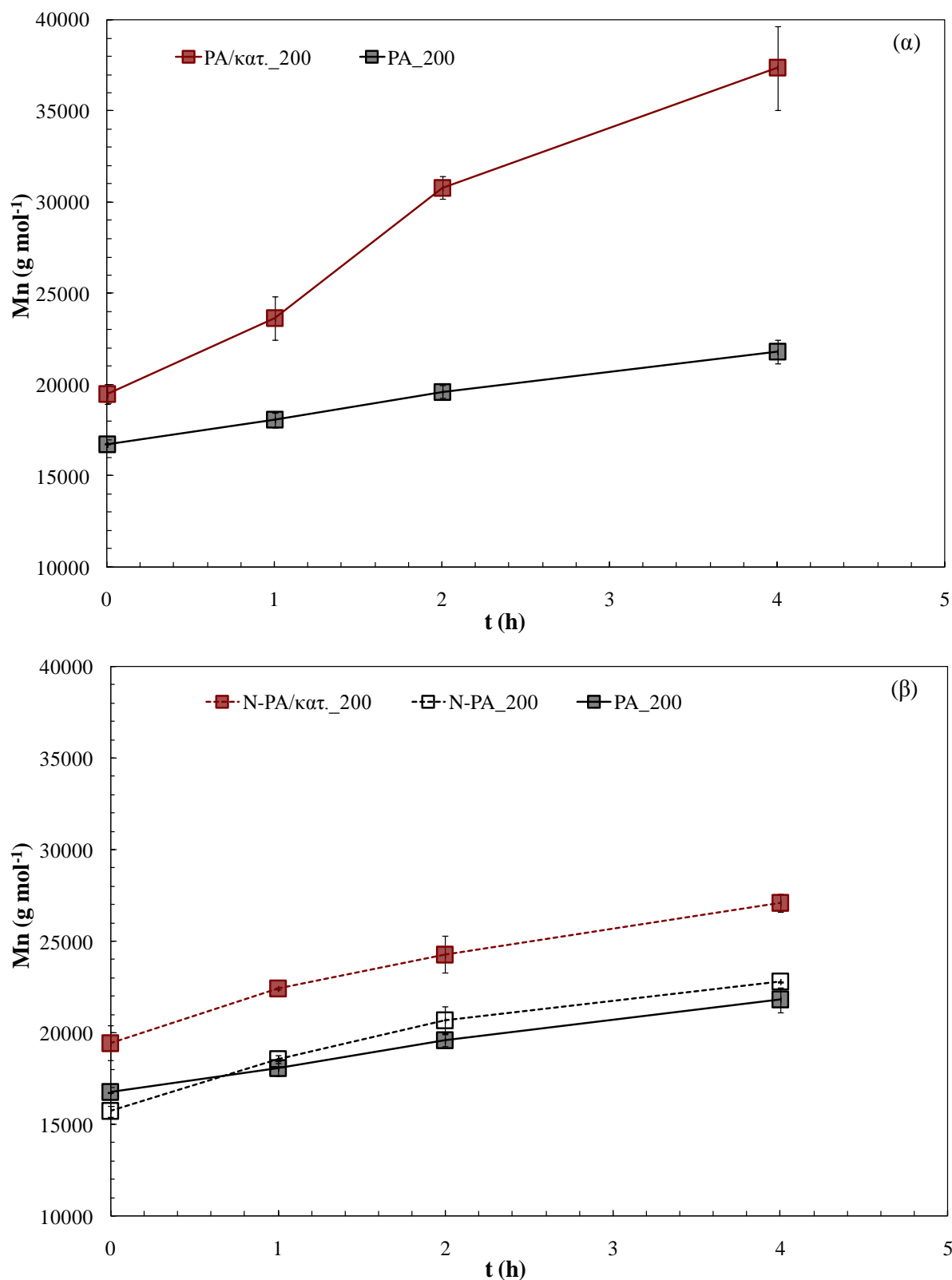
D_t=[COOH]_t-[NH₂]_t, (meq kg⁻¹), η περίσσεια των καρβοξυλομάδων

Εξετάζοντας συνολικά τα δεδομένα της ανάλυσης μοριακού βάρους που παρουσιάζονται και γραφικά στα Σχήματα 8.4 και 8.5, καθίσταται σαφής η έντονη καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού στον ΠΣΚ του PA 6.6 στους 200 °C. Ειδικότερα, η τελική μετατροπή αμινομάδων (p_t) του PA/κατ. άγγιξε την τιμή του 77.79 % (Πίνακας 8.5), ενώ η αντίστοιχη τιμή για την ποιότητα PA χωρίς καταλύτη ήταν μόλις 35.28 %. Το τελικό (4 h) μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) της καταλυόμενης από το αντιοξειδωτικό ποιότητας PA/κατ. βρέθηκε ίσο με 37300 g mol⁻¹, ενώ η αντίστοιχη τιμή εν απουσία καταλύτη ήταν ίση με 21800 g mol⁻¹ (Πίνακας 8.5, Σχήμα 8.4α), αντιστοιχώντας σε αύξηση της τάξης του 71 %. Μάλιστα, μελετώντας την εξέλιξη των τιμών p_t και \overline{M}_n συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης, αποκαλύπτεται η έντονη καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού ακόμη και στα τελικά στάδια της αντίδρασης: η ποιότητα PA/κατ. ολοκλήρωσε επιτυχώς την διεργασία ΠΣΚ μέχρι τις 4 h αντίδρασης, παρουσιάζοντας αύξηση του \overline{M}_n ίση με 91 %, σε σχέση με 30 % της ποιότητας αναφοράς PA.

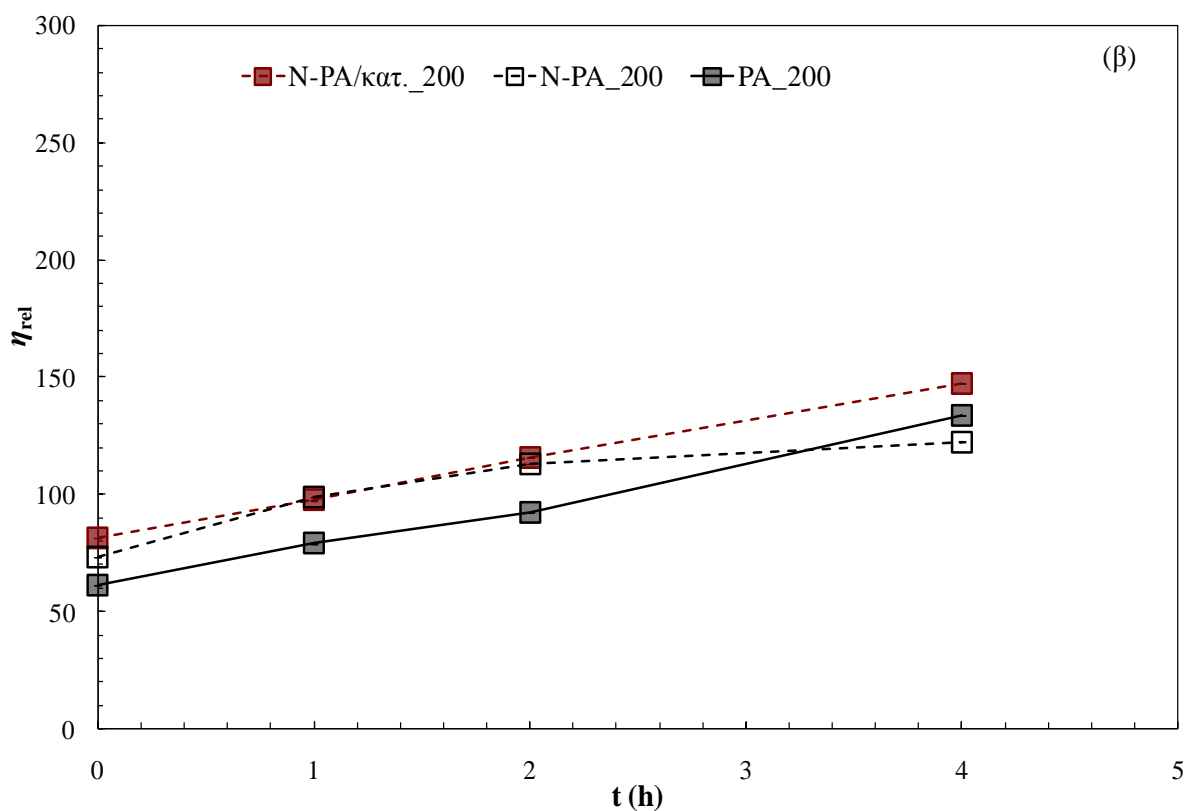
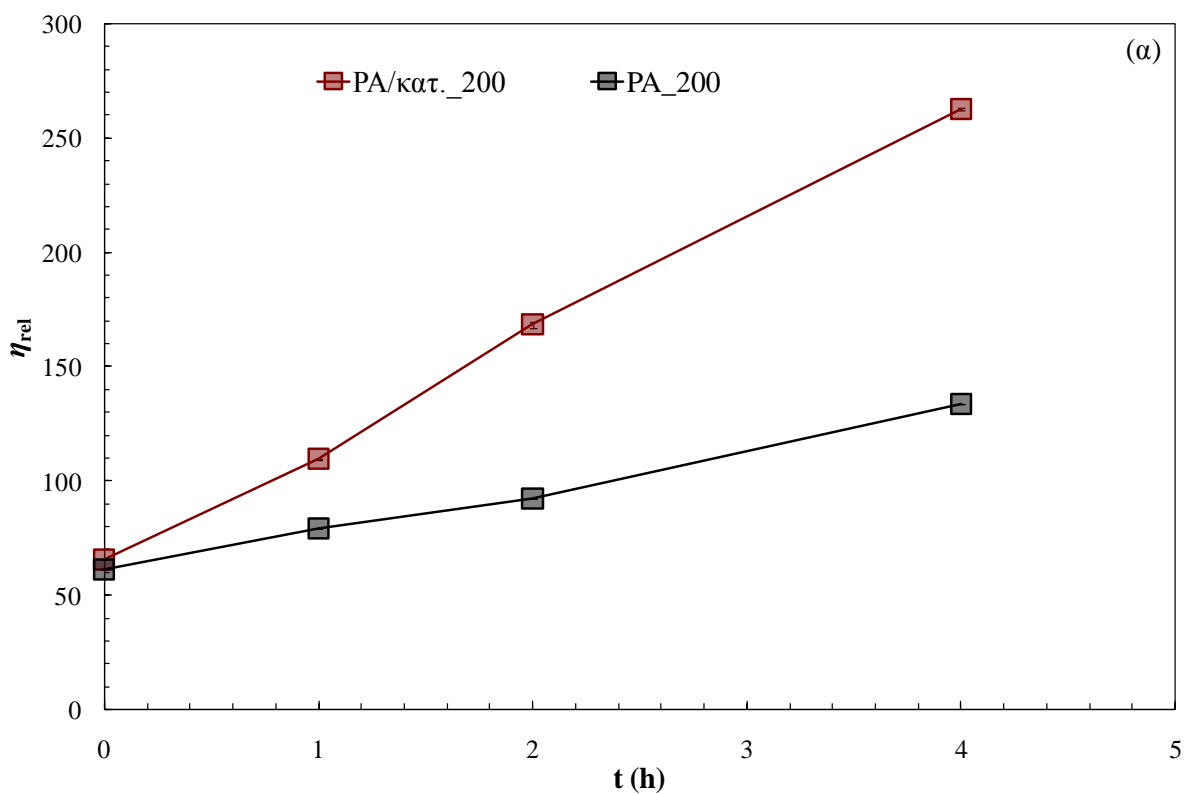
Επιπροσθέτως, είναι αξιοσημείωτο ότι δεν ανιχνεύθηκε τάση προσέγγισης ισορροπίας της αντίδρασης, γεγονός που διαφάνηκε σαφώς και από την εξέλιξη του η_{rel} συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 8.5α). Συγκεκριμένα, οι τιμές η_{rel} του PA/κατ. υπερέιχαν σε σχέση με αυτές του PA καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης, ενώ η διαφορά των δύο ποιοτήτων διευρύνθηκε με τον χρόνο. Αντίθετα, η ποιότητα αναφοράς χωρίς καταλύτη (PA) χαρακτηρίστηκε από επιβράδυνση της εξέλιξης του μοριακού βάρους μετά τις 2 h (Σχήμα 8.4α), προφανώς λόγω αντίστασης στην διάχυση που εμπόδιζε την κινητικότητα των απομακρυσμένων ομάδων, αλλά και της θερμικής αποικοδόμησης που παρουσιάστηκε [1-3].

Αναφορικά με την επίδραση του συστήματος καταλύτη-αργίλου στην εξέλιξη του μοριακού βάρους του PA, εξετάζοντας τα δεδομένα του Πίνακα 8.6 και παρατηρώντας τα Σχήματα 8.4β και 8.5β, είναι εμφανής η ευεργετική επίδραση του συστήματος των δύο προσθέτων στην εξέλιξη του ΠΣΚ. Συγκεκριμένα, το τελικό \overline{M}_n (4 h) της ποιότητας N-PA/κατ. άγγιξε τα 27100 g mol⁻¹ (Πίνακας 8.6, Σχήμα 8.4β), εν συγκρίσει με 21800 g mol⁻¹ για την αντίστοιχη ποιότητα μεταπολυμερισμού απουσία του δύο προσθέτων (PA) (Πίνακας 8.5, Σχήμα 8.4α), αντιστοιχώντας σε αύξηση της τάξης του 24 %. Η τελική μετατροπή αμινομάδων (p_t) βρέθηκε ίση με 50.08 % για την ποιότητα N-PA/κατ. (Πίνακας 8.6), με την αντίστοιχη τιμή για την PA να είναι 35.28 % (Πίνακας 8.5). Τέλος, η εικόνα που περιγράφεται από την εξέλιξη του σχετικού ιξώδους η_{rel} βρίσκεται σε αρμονία με τα προαναφερθέντα (Πίνακας 8.6, Σχήμα 8.5β).

8. Μελέτη ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης



Σχήμα 8.4. Εξέλιξη μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\bar{M}_n) κατά τον ΠΣΚ του (α) PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και (β) ναοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των αντίστοιχων ποιοτήτων χωρίς καταλύτη.



Σχήμα 8.5. Εξέλιξη σχετικού ιξώδους (η_{rel}) κατά τον ΠΣΚ του (α) PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και (β) νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των αντίστοιχων ποιοτήτων χωρίς καταλύτη.

8. Μελέτη ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

Συγκρίνοντας την ενίσχυση του μοριακού βάρους παρουσία του διπλού συστήματος καταλύτη-αργίλου σε σχέση με την άργιλο μεμονωμένα, παρατηρείται ότι η παρουσία του καταλύτη στο ναοσύνθετο έδρασε επιπρόσθετα στην καταλυτική δράση της αργίλου, όπως αυτή διαφάνηκε στα πλαίσια του Κεφαλαίου 7. Συγκεκριμένα, η επιπλέον αύξηση του \overline{M}_n στις 4 h για την ποιότητα N-PA/κατ. ήταν της τάξης του 19 % (27100 g mol^{-1} , Πίνακας 8.6), σε σύγκριση με την N-PA (22800 g mol^{-1} , Πίνακας 8.6). Ωστόσο, ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτέλεσε το γεγονός ότι αν και το εν λόγω καταλυτικό σύστημα υπερέβη την μεμονωμένη δράση της αργίλου, δεν κατάφερε να υπερβεί την αξιοσημείωτη μεμονωμένη δράση του καταλύτη. Αντίθετα, η δράση του τελευταίου μειώθηκε από την παρουσία της αργίλου, υποδεικνύοντας κάποια ανταγωνιστική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο προσθέτων, η οποία θα προσδιοριστεί στην συνέχεια του Κεφαλαίου 8 (Παράγραφος 8.6.4).

8.6.2. Ανάλυση θερμικών χαρακτηριστικών προϊόντων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης με καταλύτη

8.6.2.1. Θερμικές μεταπτώσεις και δευτερογενής κρυστάλλωση κατά τον ΠΣΚ

Όπως και στην περίπτωση των προϊόντων ΠΣΚ χωρίς καταλύτη του Κεφαλαίου 7, τα σημεία τήξης δεν εμφάνισαν κάποια διαφοροποίηση ως συνάρτηση της αύξησης του μοριακού βάρους, παρά το γεγονός ότι στην μελέτη του παρόντος Κεφαλαίου ήταν πολύ έντονη, και ειδικά για την ποιότητα PA/κατ._200_4 (Πίνακας 8.7). Επιβεβαιώθηκε, λοιπόν, ότι αυτή η φυσική σταθερά των πολυαμιδίων είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους για το εύρος τιμών το οποίο μελετήθηκε, σε συμφωνία με την μελέτη των Batzer και Möschle που διαπίστωσαν σε μία σειρά πολυαμιδίων ότι το T_m μεταβλήθηκε από την αύξηση του μοριακού βάρους στο εύρος $5000\text{--}10000 \text{ g mol}^{-1}$, για να εξελιχθεί εν συνεχεία ασυμπτωτικά για περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους [40–41]. Επίσης, η παρουσία της ορυκτής αργίλου στην συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε (1 phr) δεν διαδραμάτισε κάποιο ρόλο στην διαμόρφωση του σημείου τήξης. Τέλος, οι τιμές του T_m που υπολογίστηκαν από την 1^η και 2^η θέρμανση δεν βρέθηκαν να διαφέρουν ουσιαστικά.

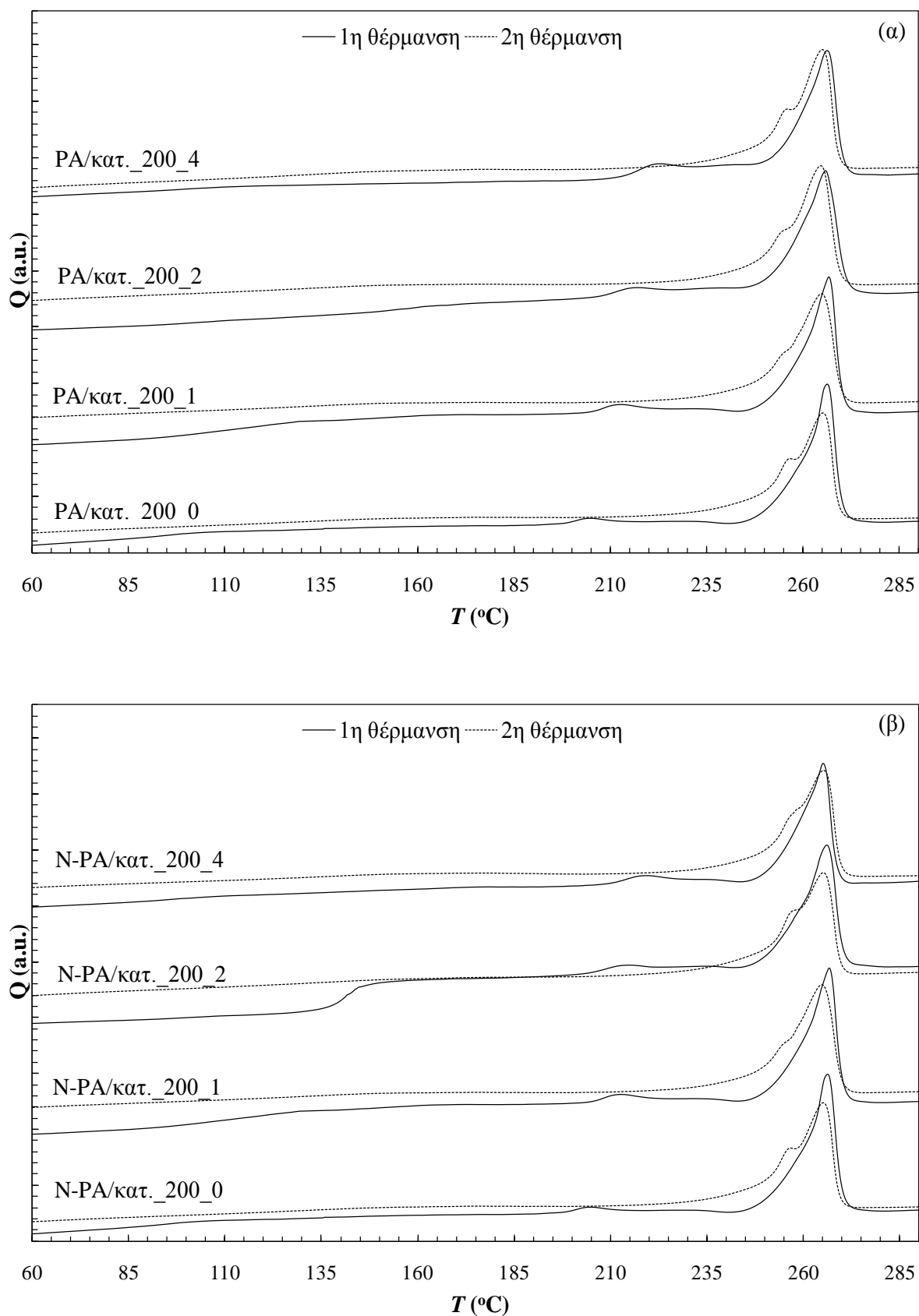
Εξετάζοντας τα γραφήματα των κύκλων θέρμανσης που παρουσιάζονται για τις δύο μελετούμενες ποιότητες κατά τον ΠΣΚ (PA/κατ., N-PA/κατ.) (Σχήμα 8.6), παρατηρείται ότι κατά την 1^η θέρμανση εμφανίστηκαν διπλές κορυφές τήξης (Πίνακας 8.7, T_{m1} , T_{m2}), όπως παρατηρήθηκε και στο Κεφάλαιο 7 για τα προϊόντα ΠΣΚ χωρίς καταλύτη.

Πίνακας 8.7. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC προϊόντων ΠΣΚ PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και ναοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των προπολυμερών.

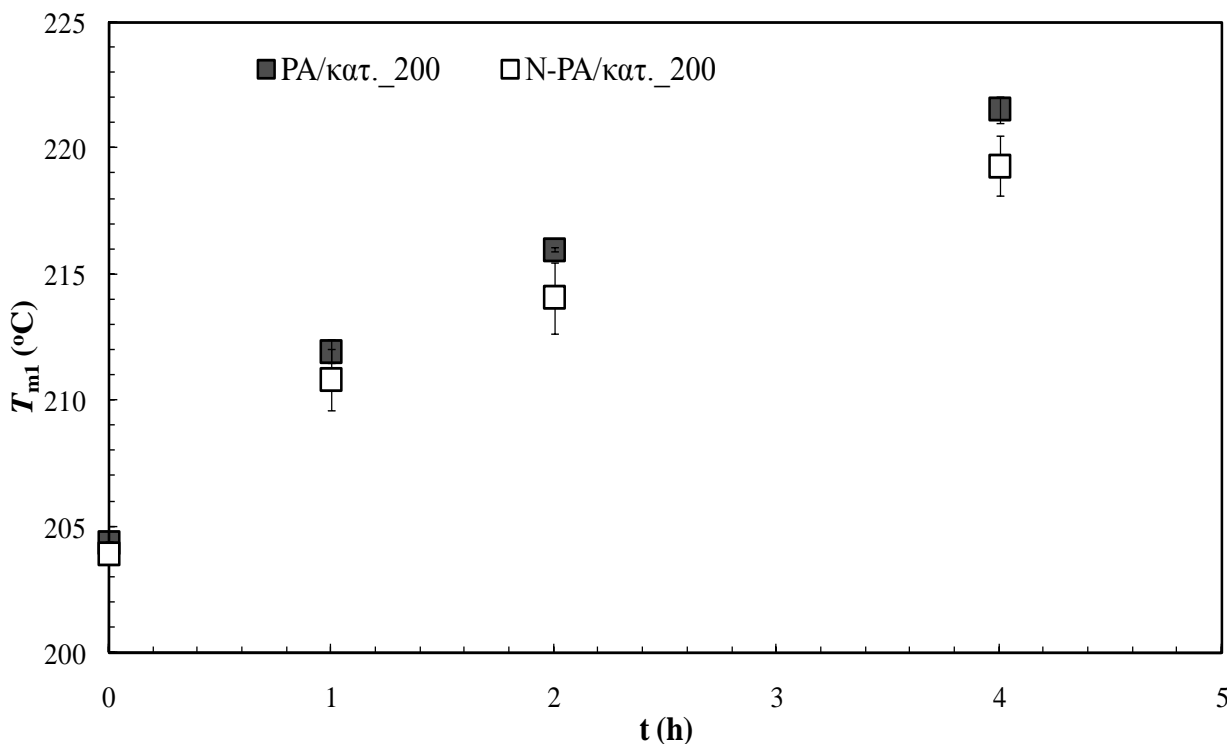
| | 1 ^η θέρμανση | | | 2 ^η θέρμανση | | Ψύξη |
|--|-------------------------|---------------|------------|-------------------------|------------|-------------|
| | T_{m1} (°C) | T_{m2} (°C) | X_c % | T_m (°C) | X_c % | T_c (°C) |
| Προπολυμερή με καταλύτη | | | | | | |
| PA/κατ. | - | 267.1 ± 0.0 | 37.5 ± 0.0 | 266.2 ± 0.1 | 40.4 ± 0.0 | 235.6 ± 0.4 |
| N-PA/αντ | - | 266.4 ± 0.0 | 37.7 ± 0.0 | 264.3 ± 0.0 | 44.7 ± 0.0 | 239.0 ± 0.0 |
| Προϊόντα ΠΣΚ PA 6.6 με καταλύτη | | | | | | |
| PA/κατ._200_0 | 204.4 ± 0.1 | 266.1 ± 0.4 | 35.1 ± 0.8 | 265.2 ± 0.2 | 40.5 ± 2.7 | 237.2 ± 0.4 |
| PA/κατ._200_1 | 211.9 ± 0.5 | 266.7 ± 0.0 | 35.7 ± 0.9 | 265.0 ± 0.4 | 39.9 ± 1.4 | 237.1 ± 0.0 |
| PA/κατ._200_2 | 216.0 ± 0.1 | 266.4 ± 0.7 | 34.6 ± 1.2 | 265.0 ± 0.6 | 39.8 ± 2.9 | 236.6 ± 0.6 |
| PA/κατ._200_4 | 221.6 ± 0.5 | 266.4 ± 0.1 | 26.9 ± 4.7 | 264.8 ± 0.1 | 39.3 ± 1.5 | 237.5 ± 0.3 |
| Προϊόντα ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη | | | | | | |
| N-PA/κατ._200_0 | 203.9 ± 0.3 | 265.9 ± 0.1 | 37.8 ± 0.1 | 265.3 ± 0.0 | 44.1 ± 1.7 | 239.5 ± 0.7 |
| N-PA/κατ._200_1 | 210.8 ± 1.2 | 265.2 ± 0.8 | 32.6 ± 1.0 | 264.8 ± 0.3 | 35.0 ± 2.4 | 239.5 ± 0.4 |
| N-PA/κατ._200_2 | 214.1 ± 1.4 | 266.2 ± 0.2 | 34.5 ± 2.8 | 264.8 ± 0.6 | 41.6 ± 1.3 | 239.3 ± 0.8 |
| N-PA/κατ._200_4 | 219.2 ± 1.2 | 265.4 ± 0.3 | 30.9 ± 2.3 | 264.8 ± 0.7 | 39.6 ± 3.9 | 239.1 ± 0.6 |

Η πρώτη ενδόθερμη κορυφή T_{m1} αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες αισθητά χαμηλότερες του αναμενόμενου σημείου τήξης των πολυαμιδικών ποιοτήτων, ενώ είναι πολύ μικρής ενθαλπίας τήξης ($\Delta H_{m1} \approx 3 \text{ J g}^{-1}$ σε σχέση με $\Delta H_{m2} \approx 70 \text{ J g}^{-1}$). Η παρουσία των διπλών κορυφών τήξης χαρακτήρισε όλα τα προϊόντα μεταπολυμερισμού στην 1^η θέρμανση, όντας δηλαδή αποτέλεσμα της διεργασίας ΠΣΚ, ενώ οι κορυφές αφομοιώθηκαν στα φάσματα της 2^{ης} θέρμανσης. Πρέπει, δε, να υπογραμμιστεί ότι διαφαίνεται μία εξάρτηση της τιμής του T_{m1} από τον χρόνο του ΠΣΚ, με αυξητική τάση καθώς εξελίσσεται ο χρόνος της αντίδρασης (Σχήμα 8.7).

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης



Σχήμα 8.6. Γραφήματα DSC των προϊόντων ΠΣΚ (α) PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και (β) νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C.



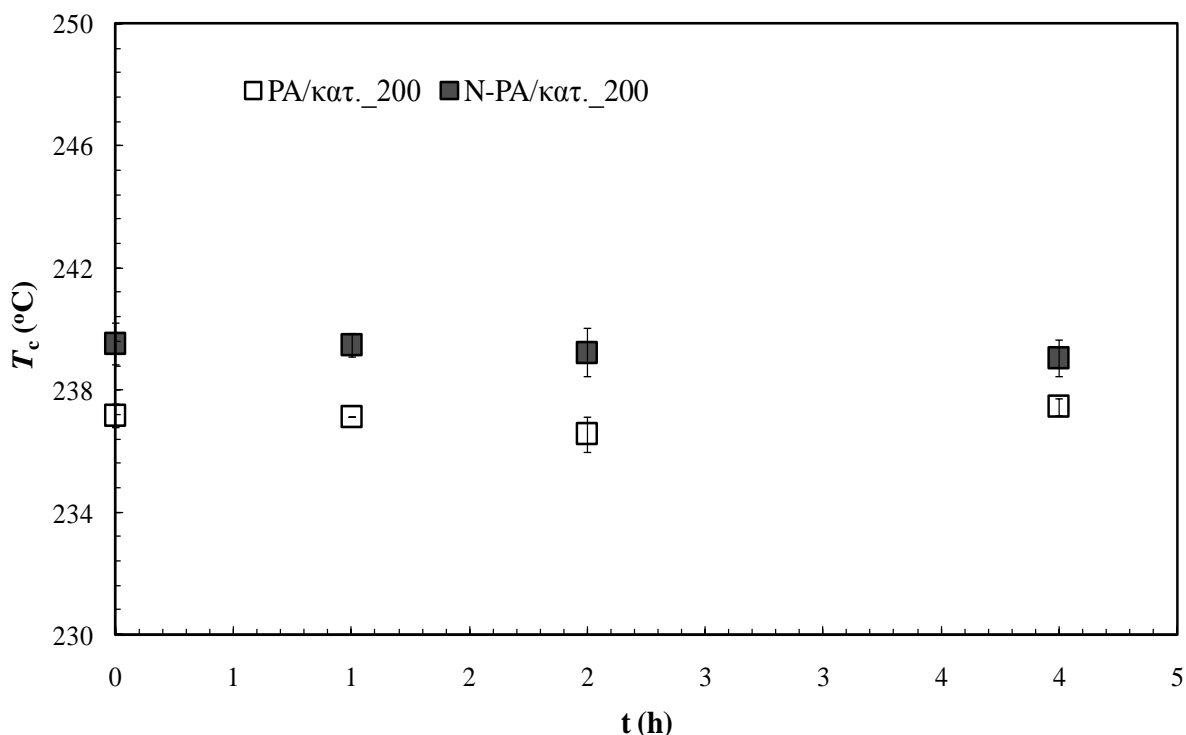
Σχήμα 8.7. Εξέλιξη του T_{m1} συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ για το PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και ναοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C.

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 7, οι εν λόγω ενδόθερμες κορυφές αποδίδονται στην τήξη δευτερογενών κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια του ΠΣΚ. Το κρυσταλλικό αυτό υλικό συνίσταται σε λεπτούς, μετασταθείς κρυστάλλους που δημιουργήθηκαν κατά τις συνθήκες ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΠΣΚ, όπως έχει αναφερθεί πρόσφατα για την περίπτωση του PET [42]. Έτσι, το σημείο τήξης τους στις αρχικές ώρες του ΠΣΚ κυμαίνεται πλησίον της θερμοκρασίας της διεργασίας (200 °C), εφόσον πρόκειται για ισόθερμη κρυστάλλωση, ενώ αυξάνεται με τον χρόνο λόγω πάχυνσης των κρυστάλλων. Το τελευταίο είναι εμφανές από την αύξηση της ενθαλπίας τήξης τους, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.6 από την αύξηση του εμβαδού που περικλείει η ενδόθερμη κορυφή. Κατά την τήξη του υλικού, οι δευτερογενείς κρύσταλλοι ομογενοποιούνται με τους πρωτογενείς, δηλαδή την κυρίαρχη κρυσταλλική φάση, αποδίδοντας μία κορυφή (Σχήμα 8.6, 2^η θέρμανση). Τέλος, είναι αξιοσημείωτο ότι στην περίπτωση των ποιοτήτων με καταλύτη του παρόντος Κεφαλαίου οι εν λόγω κορυφές είναι πιο έντονες, υποδεικνύοντας ότι η μεγαλύτερη αύξηση του μοριακού βάρους που συντελείται παρουσία του καταλύτη ενισχύει περαιτέρω την ανάπτυξη δευτερογενών κρυστάλλων.

Όσον αφορά την εξέλιξη της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ, όπως και στην περίπτωση των προϊόντων ΠΣΚ απουσία καταλύτη του Κεφαλαίου 7, η εν λόγω φυσική

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

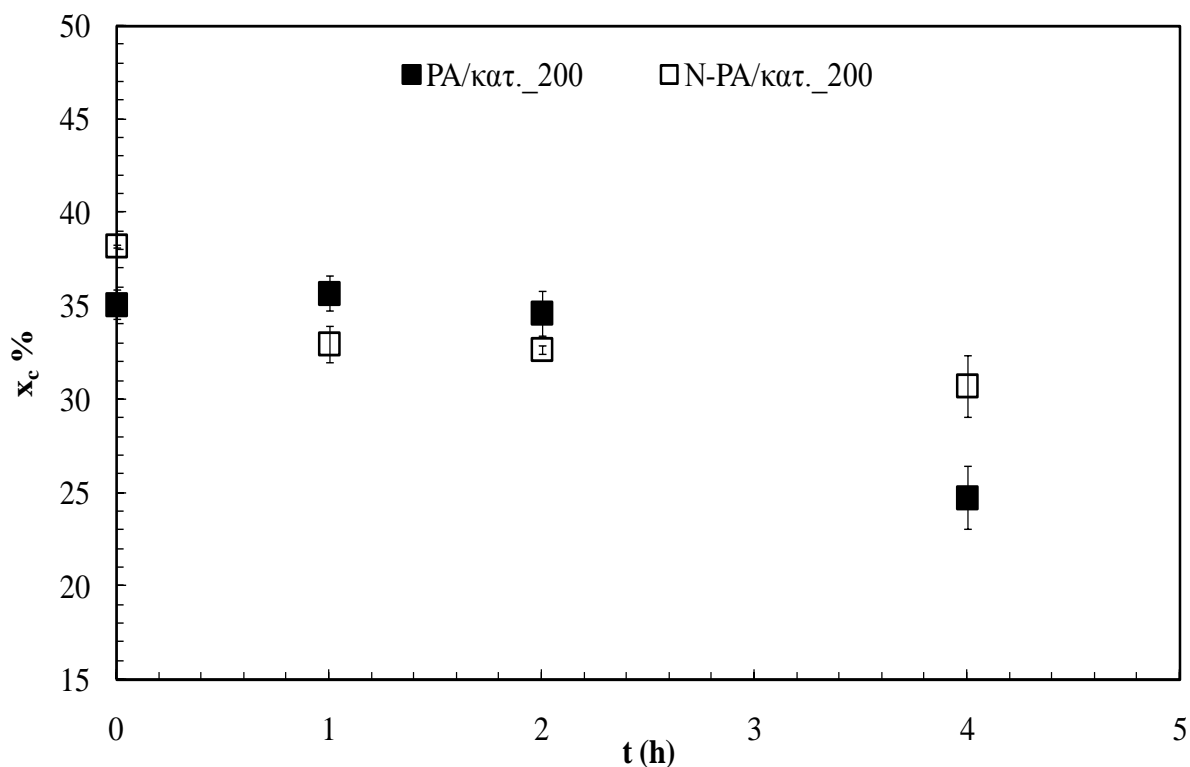
σταθερά παρέμεινε αμετάβλητη από τον χρόνο της αντίδρασης και την συνακόλουθη αύξηση του μοριακού βάρους (Πίνακας 8.7, Σχήμα 8.8). Επίσης, επισημάνθηκε ότι οι τιμές για την ποιότητα νανοσυνθέτου N-PA/κατ. ήταν συστηματικά υψηλότερες από αυτές της ποιότητας PA/κατ. ήδη από την φάση του προπολυμερούς, όπως ακριβώς και στην περίπτωση χωρίς καταλύτη, εκφράζοντας την δράση της αργίλου ως πυρήνα κρυστάλλωσης για την πολυαμιδική μήτρα.



Σχήμα 8.8. Εξέλιξη του σημείου κρυστάλλωσης (T_c) συναρτήσει του χρόνου για το PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C.

8.6.2.2. Κρυσταλλικότητα κατά τον ΠΣΚ

Όπως αναφέρθηκε στα πλαίσια της αντίστοιχης μελέτης του Κεφαλαίου 7, η αξιολόγηση της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ γίνεται με την εξέταση της 1^{ης} θέρμανσης του DSC, όπου εκφράζεται η θερμική ιστορία του υλικού η σχετιζόμενη με τον ΠΣΚ, καθώς δεν έχει μεσολαβήσει τήξη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.9, και οι δύο ποιότητες που εξετάστηκαν χαρακτηρίστηκαν από μια φθίνουσα τάση του κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας (x_c %), με την μείωση στις 4 h αντίδρασης να κυμαίνεται από 23 % για το PA/κατ. σε 18 % για το N-PA/κατ.



Σχήμα 8.9. Εξέλιξη του κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας x_c % κατά την πρώτη θέρμανση του DSC, συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ για το PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) στους 200 °C.

Η εν λόγω μείωση της κρυσταλλικότητας παρατηρήθηκε και στα προϊόντα χωρίς καταλύτη του Κεφαλαίου 7 και αποδίδεται στην αύξηση του μοριακού βάρους, που εμπόδισε την αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στην κρυσταλλική φάση λόγω περιορισμένης κινητικότητας, όπως έχει παρατηρηθεί από τους Vouyiouka et al. σε αντίστοιχη εργασία [43]. Μάλιστα, η μείωση της x_c ήταν εντονότερη στην περίπτωση της ποιότητας PA/κατ., όντας σε συμφωνία με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε. Επίσης, μείωση της κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ δύνανται να επιφέρουν οι πιθανές αντιδράσεις ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα, προκαλώντας κρυσταλλικές ατέλειες μέσω της δημιουργίας βρόχων και γεφυρών, και επομένως την δομική αναδιοργάνωση των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς, οι οποίες με την σειρά τους συνεπάγονται πτώση της ενθαλπίας τήξης [43]. Από την άλλη, η ανάπτυξη των δευτερογενών κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της κρυσταλλικότητας, καθώς οι δευτερογενείς κρύσταλλοι αναπτύσσονται στις παρυφές των πρωτογενών, με αποτέλεσμα η σταδιακή σταθεροποίηση των πρώτων να επιφέρει αποσταθεροποίηση των τελευταίων [42].

Τέλος, αναφορικά με τις τιμές κρυσταλλικότητας που υπολογίστηκαν από την 2^η θέρμανση, αυτές βρέθηκαν γενικά υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της 1^{ης} θέρμανσης, (Πίνακας 8.7), γεγονός που οφείλεται στην ανόπτηση που υφίσταται το υλικό κατά την θέρμανση της ανάλυσης DSC.

8.6.3. Κινητική μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης: επίδραση καταλύτη και συστήματος καταλύτη-αργίλου

Η κινητική του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης των ποιοτήτων PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6-αργίλου με καταλύτη μελετήθηκε εφαρμόζοντας το κινητικό μοντέλο που περιγράφηκε στην Παράγραφο 7.6.4. Πρόκειται για ένα «απλό» κινητικό μοντέλο βάσει την θεωρίας του Flory, όπου λαμβάνεται υπόψη μόνο η αντίδραση πολυαμιδοποίησης, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που αποτρέπουν την ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων, αλλά και της συνεχούς απομάκρυνσης του παραπροϊόντος μέσω του ρεύματος αδρανούς αερίου [1–3, 43–45]. Η εν λόγω έκφραση (Εξίσωση 8.1) έχει προταθεί από τους Vougiouka et al. και έχει εφαρμοστεί πολύ ικανοποιητικά σε δεδομένα ακραίων ομάδων πολυαμιδίου κατά τον ΠΣΚ [43, 45], αλλά και στα πειραματικά δεδομένα του Κεφαλαίου 7, λαμβάνοντας υπ' όψη μόνο την αρχική συγκέντρωση καρβοξυλομάδων, λόγω της χαμηλότερης επαναληψιμότητας και ακρίβειας της μεθόδου προσδιορισμού των [COOH] σε σχέση με την μέτρηση των [NH₂]. Από το μοντέλο υπολογίστηκαν οι εκφράσεις ρυθμού (A_3) σε κάθε χρονική στιγμή, από τις οποίες μέσω της Εξίσωσης 8.1 προέκυψαν οι φαινόμενες σταθερές του ρυθμού της αντίδρασης (k_3), για κινητική 3^{ης} τάξης. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής, η οποία υπέδειξε την καταλληλότητα του μοντέλου για την περιγραφή του ΠΣΚ του παρθένου και νανοσυνθέτου PA 6.6.

$$A_3 = \frac{1}{D_0^2} \ln \frac{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t}{[\text{NH}_2]_0 (1 - p_t)} - \frac{1}{D_0} \left(\frac{1}{[\text{NH}_2]_0 - [\text{COOH}]_0 p_t} - \frac{1}{[\text{NH}_2]_0} \right) \quad (\text{Εξίσωση 8.1})$$

$$= k_3 t$$

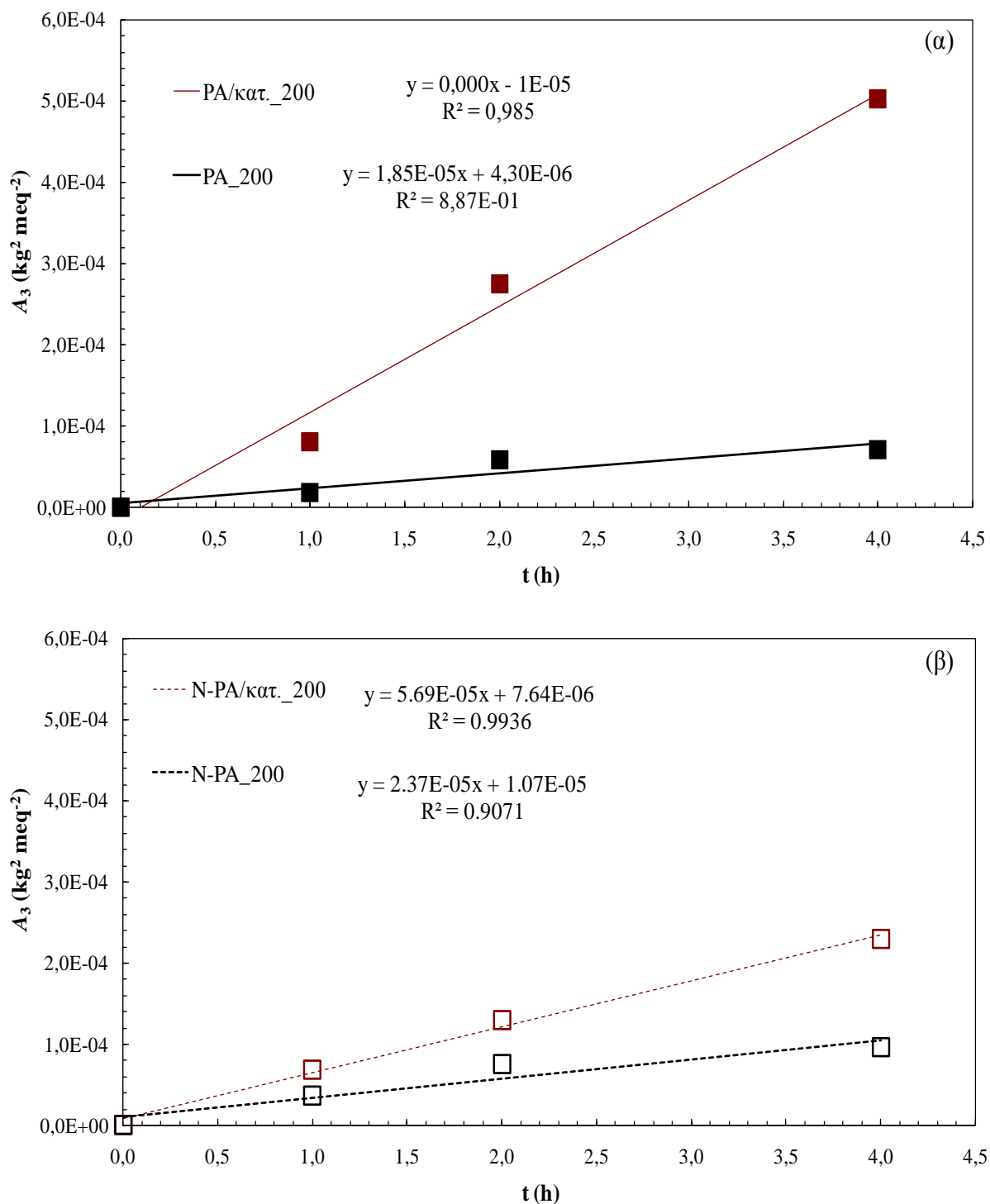
όπου, [COOH]₀ και [NH₂]₀ οι αρχικές συγκεντρώσεις ακραίων αμινομάδων και καρβοξυλομάδων (meq kg⁻¹), D₀ η αρχική περίσσεια καρβοξυλομάδων (meq kg⁻¹), p_t η μετατροπή του πολυμερισμού σε κάθε χρονική στιγμή, A₃ η έκφραση του ρυθμού (kg² meq⁻²) και k₃ η φαινόμενη σταθερά ρυθμού του ΠΣΚ για κινητική 3^{ης} τάξης (kg² meq⁻² h⁻¹).

Στον Πίνακα 8.8 παρουσιάζονται οι υπολογισμένες αναλυτικά και γραφικά μέσες τιμές των φαινόμενων σταθερών του ρυθμού για την θερμοκρασία (200 °C) που μελετήθηκε, ενώ στο Σχήμα 8.10 παρουσιάζεται η παράμετρος A_3 συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ. Όπως παρατηρείται από τους υψηλούς συντελεστές συσχέτισης (R^2) των κινητικών εξισώσεων, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλο για την περιγραφή του ΠΣΚ των ποιοτήτων PA 6.6 και νανοσυνθέτου PA 6.6 με καταλύτη, αποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, δηλαδή ότι υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η διεργασία ελέγχεται από την χημική αντίδραση [1–2]. Οι υψηλότερες τιμές R^2 των προϊόντων ΠΣΚ με καταλύτη εκφράζουν την μικρότερη διακύμανση της σταθεράς του ρυθμού κατά την διάρκεια της αντίδρασης (Σχήμα 8.10), Σε αυτό το σημείο πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η μεταβολή της τιμής της σταθεράς του ρυθμού συναρτήσει του χρόνου αποτελεί εγγενές γνώρισμα της αντίδρασης ΠΣΚ. Πράγματι, με την πρόοδο της αντίδρασης καταναλώνεται ένα μεγάλο μέρος των ελεύθερων ομάδων του πολυαμιδίου που βρίσκονται προς αντίδραση στις άμορφες περιοχές, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσής τους. Έτσι, ο ρυθμός της αντίδρασης σταδιακά βαίνει υπό τον έλεγχο της διάχυσης των ακραίων ομάδων, και η σταθερά του ρυθμού μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, εξηγώντας την αντίστοιχη διακύμανση της τιμής της [1–3, 44].

Πίνακας 8.8. Μέση τιμή $1000k_3$ από την αναλυτική και γραφική επίλυση της Εξίσωσης 8.1. για τα προϊόντα ΠΣΚ με καταλύτη. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των προϊόντων χωρίς καταλύτη.

| | $1000k_3$ ($\text{kg}^2 \text{meq}^{-2} \text{h}^{-1}$) | |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| | Αναλυτική επίλυση | Γραφική επίλυση |
| Προϊόντα ΠΣΚ με καταλύτη | | |
| PA/κατ._200 | 0.1147 ± 26% | 0.1303 $R^2 = 0.9852$ |
| N-PA/κατ._200 | 0.0638 ± 9% | 0.0569 $R^2 = 0.9936$ |
| Προϊόντα ΠΣΚ χωρίς καταλύτη | | |
| PA_200 | 0.0214 ± 31% | 0.0185 $R^2 = 0.8874$ |
| N-PA_200 | 0.0329 ± 23% | 0.0230 $R^2 = 0.9071$ |

8. Μελέτη ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

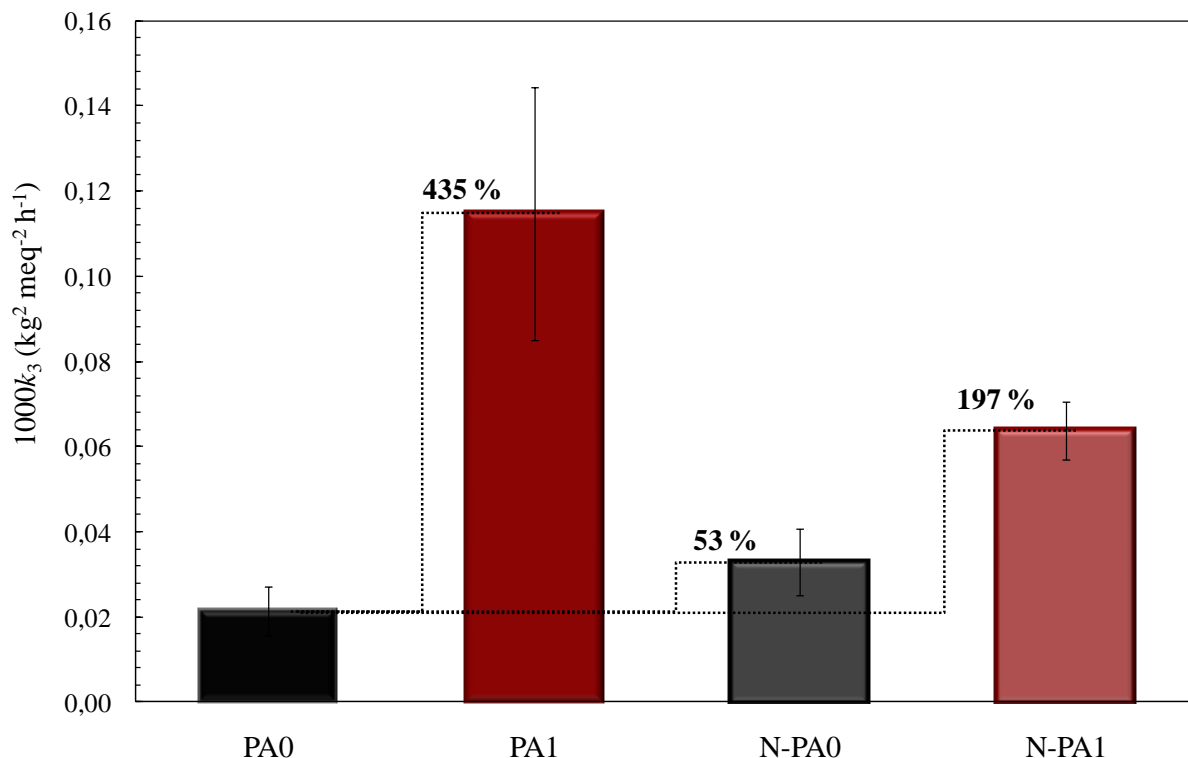


Σχήμα 8.10. Έκφραση ρυθμού A_3 συναρτήσει του χρόνου για τα προϊόντα ΠΣΚ στους 200 °C (α) PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και (β) ναοσύνθετο PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.).

Επίδραση του αντιοξειδωτικού στον ρυθμό του ΠΣΚ

Η μέση τιμή της σταθεράς του ρυθμού ($1000k_3$) για την ποιότητα PA/κατ. βρέθηκε κατά 435 % αυξημένη σε σχέση με την ποιότητα PA, δηλαδή περισσότερο από πενταπλασιασμένη από την παρουσία του αντιοξειδωτικού (Σχήμα 8.11), καταδεικνύοντας την έντονη

καταλυτική δράση του εν λόγω προσθέτου και όντας σε συμφωνία με την τάση που υποδείχθηκε από τις πρωτογενείς αναλύσεις μοριακού βάρους που παρουσιάστηκαν στην Παράγραφο 8.6.1.

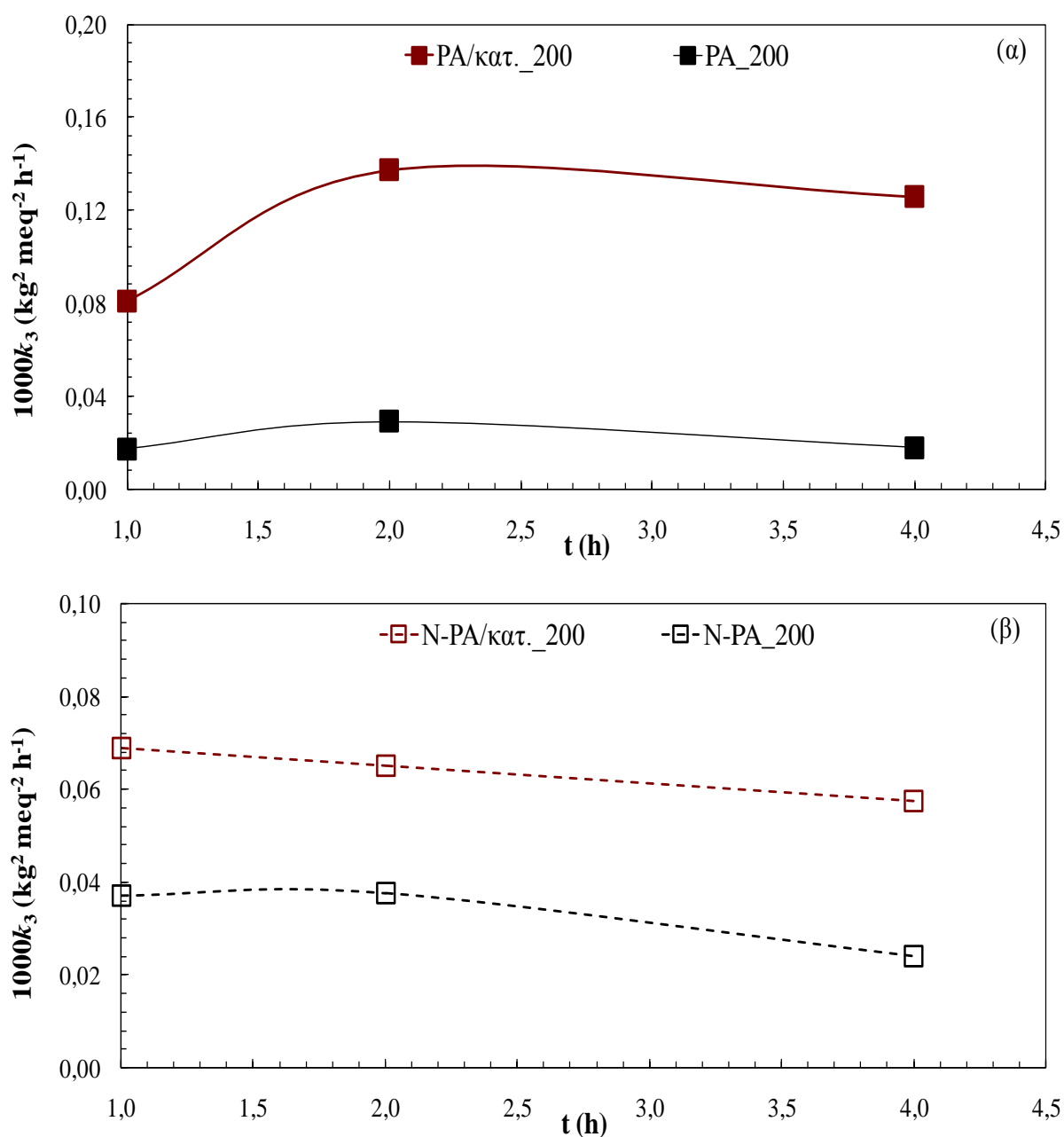


Σχήμα 8.11. Μέσες τιμές σταθερών ρυθμού (1000k₃) στους 200 °C για τις ποιότητες ΠΣΚ με καταλύτη (αναλυτική επίλυση της εξ. 8.1). Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των προϊόντων χωρίς καταλύτη.

Παρατηρώντας την εξέλιξη του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου ΠΣΚ (Σχήμα 8.12α), καθίσταται εμφανές ότι η σημαντική κινητική ενίσχυση κυριάρχησε καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης, ενώ η απόκλιση με την μη-καταλύομενη διεργασία του παρθένου PA διευρύνθηκε με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, η σταθερά του ρυθμού της ποιότητας PA/κατ. βρέθηκε ιδιαίτερα αυξημένη ήδη από τα πρώτα στάδια της αντίδρασης (1 h) σε σχέση με αυτήν της ποιότητας PA, εκφράζοντας την άμεση ενεργοποίηση της καταλυτικής δράσης του αντιοξειδωτικού. Στα τελικά στάδια του ΠΣΚ, η ποιότητα PA/κατ. χαρακτηρίστηκε ομοίως από υψηλό ρυθμό αντίδρασης, διαφέροντας από μία τυπική κινητική εξέλιξη του ΠΣΚ, όπου ο ρυθμός αναμένεται να μειώνεται λόγω ανάκυψης φαινομένων αντίστασης στην διάχυση [44]. Η τελευταία παρατήρηση υποδεικνύει ότι η δράση του

8. Μελέτη ΠΣΚ ναοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

αντιοξειδωτικού φαίνεται να προωθεί εκτός από την χημική αντίδραση, και την διάχυση των ακραίων ομάδων.



Σχήμα 8.12. Σταθερές ρυθμού $1000k_3$ συναρτήσεως του χρόνου για τα προϊόντα ΠΣΚ στους 200 °C (α) PA 6.6 με καταλύτη (PA/κατ.) και (β) ναοσύνθετο PA 6.6 με καταλύτη (N-PA/κατ.) (αναλυτική επίλυση της εξ. 8.1). Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι τιμές των προϊόντων χωρίς καταλύτη.

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 8.2, το αντιοξειδωτικό που εξετάστηκε είναι ένα μίγμα 1:1 ενός στερικά παρεμποδισμένου φαινολικού αμιδίου υπό την εμπορική ονομασία Irganox[®] 1098 (Σχήμα 8.2α) και ενός τριφενυλο-φωσφορικού εστέρα υπό την εμπορική

ονομασία Irgafos[®] 168 (Σχήμα 8.2β). Με βάση τις αναφορές για την καταλυτική δράση της οικογένειας των φωσφονικών εστέρων σε διεργασίες πολυαμιδοποίησης σε κατάσταση διαλύματος, τήγματος [5, 23–29] ή στερεάς κατάστασης [5, 21–22], υποδείχθηκε ότι το συστατικό του αντιοξειδωτικού που ήταν υπεύθυνο για την αξιοσημείωτη καταλυτική δράση ήταν το Irgafos[®] 168. Πράγματι, σε πρόσφατο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Papaspyridis et al. [5], διαπιστώθηκε ότι ο εν λόγω τριφενυλο-φωσφονικός εστέρας αύξησε σημαντικά το σχετικό ιξώδες του PA 6.6 κατά την διεργασία πολυσυμπύκνωσης τήγματος, όταν ενσωματώθηκε κατά την σύνθεση του άλατος της διαμίνης και του διοξέος. Μάλιστα, οι Aharoni et al. [28] μελετώντας την καταλυτική δράση της οικογένειας των τρι-αρυλο-φωσφονικών εστέρων σε συνθήκες τήγματος κατά την εκβολή του πολυαμιδίου, διαπίστωσαν την δράση των ενώσεων αυτών ως επιμηκυντών αλυσίδας για την αντίδραση, παρατήρηση η οποία βρίσκεται σε αρμονία με τους υψηλούς ρυθμούς ($1000k_3$) που βρέθηκαν για την ποιότητα PA/κατ. ακόμη και στα τελικά στάδια του ΠΣΚ (Σχήμα 8.12α). Επιπλέον, η ίδια ερευνητική ομάδα υπογράμμισε ότι η καταλυτική δράση που σημειώθηκε ήταν εξαιρετικά ταχεία και μπορούσε να λάβει χώρα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, ακόμη και στην διάρκεια της διαδικασίας εκβολής του πολυμερούς [28]. Βάσει αυτής της παρατήρησης ερμηνεύεται και το γεγονός ότι τα προπολυμερή που περιείχαν καταλύτη χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερο μοριακό βάρος από τα αντίστοιχα χωρίς καταλύτη ($\approx 3000 \text{ g mol}^{-1}$, Πίνακας 8.4).

Επίδραση του συστήματος καταλύτη-αργίλου στον ρυθμό του ΠΣΚ

Όσον αφορά στην κινητική μελέτη της ποιότητας PA 6.6 που περιέχει συνδυασμό καταλύτη και αργίλου (N-PA/κατ.), η μέση τιμή της σταθεράς του ρυθμού ($1000k_3$) βρέθηκε αυξημένη κατά 197 %, σχεδόν τριπλάσια σε σχέση με την μη-καταλυόμενη ποιότητα του παρθένου PA (Σχήμα 8.11). Επίσης, συγκρίνοντας τις σταθερές του νανοσυνθέτου παρουσία καταλύτη (N-PA/κατ.) και απουσία αυτού (N-PA), παρατηρείται ότι η παρουσία του επέφερε επιπρόσθετη καταλυτική δράση της τάξεως του 144 % (Σχήμα 8.11). Ωστόσο, παρά την υπεροχή του συστήματος καταλύτη-αργίλου σε σχέση με την άργιλο, το εν λόγω σύστημα είχε χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με την μεμονωμένη δράση του καταλύτη (Σχήμα 8.11), όπως συζητήθηκε και στην ανάλυση των δεδομένων μοριακού βάρους. Με άλλα λόγια, διαφάνηκε μία σημαντική αντενέργεια μεταξύ των δύο προσθέτων, η οποία περιόρισε την ισχυρή καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού.

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

Μάλιστα, παρατηρώντας την εξέλιξη των σταθερών του ρυθμού ($1000k_3$) με το χρόνο (Σχήμα 8.12β), καθίσταται εμφανές ότι η καταλυτική δράση του συστήματος περιορίστηκε με αύξηση του χρόνου της αντίδρασης: η ποιότητα N-PA/κατ. απέκτησε την υψηλότερη τιμή ρυθμού στα αρχικά στάδια του ΠΣΚ (1 h), ενώ η πρόοδος της αντίδρασης επέφερε επιβράδυνση της διεργασίας. Με άλλα λόγια, υπό συνθήκες ελέγχου της διεργασίας από την χημική αντίδραση (μικροί χρόνοι αντίδρασης [44]), ο ΠΣΚ ενισχύθηκε έντονα από την παρουσία του συστήματος των δύο προσθέτων, ενώ με την πρόοδο της αντίδρασης και την συνακόλουθη ανάπτυξη περιορισμών από την διάχυση, η καταλυτική δράση περιορίστηκε. Η τελευταία παρατήρηση θα αξιοποιηθεί στην συνέχεια στην ερμηνεία της ανταγωνιστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του καταλύτη και του νανοενισχυτικού (Παράγραφος 8.6.4).

8.6.4. Μηχανισμός ανταγωνιστικής αλληλεπίδρασης καταλύτη-αργίλου κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του νανοσυνθέτου PA 6.6

Για την ερμηνεία του περιορισμού της δράσης του καταλύτη φωσφορικής βάσης κατά τον ΠΣΚ του νανοσυνθέτου PA 6.6, δόθηκε έμφαση σε ένα εγγενές χαρακτηριστικό γνώρισμα των ορυκτών αργίλων. Συγκεκριμένα, παρά το γεγονός ότι οι οργανικά τροποποιημένες ορυκτές άργιλοι θεωρούνται κατά βάση υδρόφοβα υλικά, λόγω της παρουσίας στο ενδιάμεσο στρώμα τους των ιόντων αλκυλαμμωνίου, όπως στην προκειμένη περίπτωση του ιόντος στεαρυλο-βενζυλο-διμεθυλο-αμμωνίου (Σχήμα 8.1), ωστόσο είναι γνωστό ότι κάποιο ποσοστό της υδροφιλικότητας παραμένει και κατόπιν της διεργασίας οργανοφιλικής, οφειλόμενη στον εξαιρετικά υδρόφιλο χαρακτήρα των μητρικών αργίλων. Πράγματι, αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι οι ορυκτές άργιλοι στην αρχική τους μορφή (περιέχοντας κατιόντα Na^+ , Ca^{2+} κ.τ.λ.) δύνανται να κατακρατούν ποσότητα νερού έως 7 φορές το βάρος τους, ενώ μετά την ιοντανταλλαγή των ανόργανων κατιόντων με οργανικά τασιενεργά αλκυλαμμωνίου, η εν λόγω δυνατότητα περιορίζεται σε ποσοστό 5–10 % του βάρους τους, χωρίς ωστόσο να εξαλείφεται, και με το αναφερόμενο ποσοστό να μην θεωρείται αμελητέο [46]. Ειδικότερα, η απορρόφηση νερού λαμβάνει χώρα στις εξωτερικές επιφάνειες των αργίλων και κατά μήκος των υδρόφιλων άκρων των στρωμάτων, και εξαρτάται από τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, όπως είναι η σχετική υγρασία [47].

Όπως έχει αναφερθεί και στην Παράγραφο 2.2.3.2, λόγω της στερεάς φάσης του αντιδρώντος σωματιδίου κατά τον ΠΣΚ, η απαγωγή του νερού της πολυσυμπύκνωσης είναι

καθοριστικής σημασίας για τον ρυθμό της αντίδρασης, και ελέγχεται από την αντίσταση στην διάχυση, η οποία με την σειρά της επηρεάζεται από παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η γεωμετρία των προπολυμερών, η κρυσταλλικότητα και ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου [3]. Γίνεται αντιληπτό ότι εφόσον όλες οι αναφερθείσες παράμετροι είναι κοινές για τα δύο μελετηθέντα συστήματα, PA/κατ. και N-PA/κατ., η μόνη παράμετρος που διαφοροποιείται από την παρουσία της αργίλου είναι η τάση για κατακράτηση του παραγόμενου νερού στα υδροφιλικά κέντρα της. Πράγματι, παρουσία ενός ισχυρού καταλύτη, όπως είναι το αντιοξειδωτικό φωσφορικής βάσης που εξετάστηκε, και ενός νανοενισχυτικού με κάποιο ποσοστό υγροσκοπικότητας, είναι λογικό να προκληθεί μία συσσώρευση του παραπροϊόντος εντός του αντιδρώντος σωματιδίου, λόγω της μεγάλης ποσότητας που παράγεται από την καταλυόμενη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης σε συνδυασμό με την τάση για απορρόφησή του από την ορυκτή άργιλο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η τάση για κατακράτηση του νερού εντείνεται από το γεγονός ότι τόσο το παραπροϊόν όσο και τα διεσπαρμένα στρώματα της ορυκτής αργίλου υπόκεινται σε συνθήκες μέγιστης δυνατής αλληλεπίδρασης, λόγω του γεγονότος ότι το πρώτο παράγεται στις άμορφες περιοχές του πολυαμιδίου, όπου βρίσκονται συμπυκνωμένα και τα φυλλίδια της αργίλου. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι λόγω του αμφίδρομου χαρακτήρα της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης, η αυξημένη αντίσταση στην απαγωγή του παραπροϊόντος αναμένεται να επιφέρει επιβράδυνση της διεργασίας ΠΣΚ, καθώς οδηγεί την αντίδραση προς την αριστερή κατεύθυνση.

Παρόμοια επίδραση ισχυρών καταλυτών κατά τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης αλάτων πολυαμιδίων έχει αναφερθεί και στο παρελθόν από τους Papaspyrides et al. [48–50]. Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση όξινων ή μεταλλικών καταλυτών υψηλής απόδοσης, υπήρχε μία κρίσιμη συγκέντρωση του νερού της πολυσυμπύκνωσης, πέραν της οποίας η χρήση του καταλύτη δεν ήταν ευεργετική για τον ρυθμό της αντίδρασης, προκαλώντας μετάπτωση της στερεάς φάσης του αντιδρώντος σωματιδίου σε κατάσταση τήγματος (solid melt transition), η οποία έχει εκτενώς αναλυθεί στην Παράγραφο 2.2.2.2. Με άλλα λόγια, παρατηρήθηκε αδυναμία του αντιδρώντος συστήματος να αποβάλλει την μεγάλη ποσότητα του παραγόμενου νερού, υποδηλώνοντας την ανάκυψη φαινομένων αντίστασης στην μεταφορά μάζας. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην τάση του νερού να δεσμεύεται στα πολικά κέντρα του άλατος του πολυαμιδίου, καθώς στην περίπτωση του άμεσου ΠΣΚ πολυαμιδικών αλάτων οι συνθήκες υγροσκοπικότητας είναι ιδιαίτερα ισχυρές λόγω των πολικών δεσμών υδρογόνου που επικρατούν στον κρύσταλλο του άλατος [17, 51–55]. Συνεπώς, είναι λογικό να θεωρηθεί ότι και στην περίπτωση του μεταπολυμερισμού στερεάς

8. Μελέτη ΠΣΚ νανοσυνθέτου PA 6.6-ορυκτής αργίλου παρουσία καταλύτη φωσφορικής βάσης

κατάστασης που εξετάστηκε στο παρόν Κεφάλαιο, κάτι ανάλογο συνέβη λόγω της ύπαρξης των «παγίδων» νερού της αργίλου, επιπροσθέτως των πολικών κέντρων του πολυαμιδικού προπολυμερούς.

Η υπόθεση του περιορισμού της δράσης του καταλύτη όταν συνδυάζεται με την ορυκτή άργιλο λόγω της δυσκολίας απομάκρυνσης του νερού, βρίσκεται σε αρμονία με την εξέλιξη των σταθερών ρυθμού με το χρόνο της αντίδρασης (Σχήμα 8.12α και 8.12β). Συγκρίνοντας την εξέλιξη των σταθερών $1000k_3$ των ποιοτήτων PA/κατ. και N-PA/κατ. παρατηρείται ότι η διαφορά στην κινητική ανάπτυξη των δύο ποιοτήτων διευρύνεται με την πάροδο του χρόνου, με το νανοσύνθετο να ακολουθεί μία σταθερά καθοδική τάση, έχοντας λάβει την μέγιστη τιμή στην 1 h της αντίδρασης. Όντας γνωστό ότι η επίδραση των φαινομένων διάχυσης (παραπροϊόντος, ακραίων ομάδων) στον ΠΣΚ διαφαίνεται εντονότερα στα τελικά στάδια του ΠΣΚ, όπου η διεργασία μεταβαίνει από συνθήκες ελέγχου χημικής αντίδρασης σε συνθήκες ελέγχου διάχυσης [44], υποδηλώνεται ότι στα αρχικά στάδια της αντίδρασης (1 h) η επίδραση της συσσώρευσης του παραπροϊόντος δεν ήταν τόσο σημαντική, αλλά καθώς η διεργασία σταδιακά μετέβη υπό τον έλεγχο της διάχυσης κατέστη εντονότερη.

Επιπροσθέτως της υδροφιλικότητας των ορυκτών αργίλων που αναλύθηκε ανωτέρω, ένα άλλο γνώρισμα που μπορεί να αποτελεί τροχοπέδη για την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού είναι οι ευρέως γνωστές ιδιότητες φράγματος των αργίλων [30, 56]. Στα πλαίσια του προηγούμενου Κεφαλαίου όπου μελετήθηκε η επίδραση της αργίλου στον ΠΣΚ του PA 6.6 κάτι τέτοιο δεν ανιχνεύθηκε, καθώς η παρουσία της αργίλου βρέθηκε να καταλύει την διεργασία του ΠΣΚ προκαλώντας 53 % αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης στους 200 °C. Ωστόσο, στην περίπτωση του συνδυασμού της με τον ισχυρό καταλύτη (αντιοξειδωτικό) όπου η αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης στους 200 °C άγγιξε το 197 %, όντας σχεδόν πενταπλάσια, η συνακόλουθη παραγωγή νερού είναι σημαντικά αυξημένη και είναι πιθανό οι ιδιότητες φράγματος της αργίλου να διαδραματίζουν κάποιο ρόλο στην απομάκρυνσή του.

Τέλος, μία άλλη πιθανή εξήγηση της μειωμένης απόδοσης του καταλύτη παρουσία της αργίλου, βασίζεται στην πρόσφατη διαπίστωση ερευνητών περί της ανταγωνιστικής δράσης αντιοξειδωτικών προσθέτων και νανοενισχυτικών σε μελέτες γήρανσης νανοσυνθέτων, όπου παρατηρήθηκε ελαττωμένη αντοχή των νανοσυνθέτων στην οξείδωση και φωτο-οξείδωση [57–59]. Ειδικότερα, υπεύθυνες για την μείωση της απόδοσης του σταθεροποιητή θεωρήθηκαν αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτού και του ενισχυτικού, μέσω μηχανισμών προσρόφησης. Ως πιθανοί παράγοντες που καθορίζουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις

αναφέρθηκαν μεταξύ άλλων, η αυξημένη ειδική επιφάνεια του νανοενισχυτικού και το πορώδες, τυχόν δραστικότητα στην επιφάνεια των αργίλων και η υδροφιλικότητά τους [57]. Προεκτείνοντας τις ανωτέρω παρατηρήσεις στην περίπτωση που εξετάζεται, ενδέχεται λόγω της εξαιρετικά υψηλής διαθέσιμης διεπιφάνειας μεταξύ αργίλων και αντιοξειδωτικού, καθώς και της συγκέντρωσής τους στις περιορισμένες άμορφες περιοχές του πολυαμιδίου, να ευνοείται η προσρόφηση του αντιοξειδωτικού στην επιφάνεια των αργίλων, με συνακόλουθο περιορισμό της καταλυτικής δράσης του.

Εν κατακλείδι, παρά την περιγραφείσα ανταγωνιστική δράση μεταξύ του καταλύτη και της ορυκτής αργίλου, πρέπει να υπογραμμιστεί ότι το τελικό προϊόν PA 6.6 που περιέχει συνδυασμό και των δύο χαρακτηρίστηκε από υψηλό τελικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος ($\overline{M}_n \approx 27100 \text{ g mol}^{-1}$), όντας κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία προς πολυαμίδια υψηλών απαιτήσεων, και προωθώντας την έννοια των «πολυδραστικών» καταλυτών. Πράγματι, ο συνδυασμός αντιοξειδωτικού-αργίλου εξασφαλίζει την ευχερή επεξεργασία της ρητίνης και την θερμική σταθερότητα εις βάθος χρόνου λόγω της παρουσίας του πρώτου, ενώ ταυτόχρονα η παρουσία της δεύτερης συνοδεύεται από τα γνωστά πλεονεκτήματα της νανοενίσχυσης στις ιδιότητες του προϊόντος.

8.7. Ανακεφαλαίωση

Η μελέτη που παρουσιάστηκε στα πλαίσια του Κεφαλαίου 8 είχε ως στόχο την διερεύνηση νέων καταλυτικών συστημάτων για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PA 6.6. Για αυτόν τον σκοπό μελετήθηκαν ως καταλύτης ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο της διεργασίας, δηλαδή ένα αντιοξειδωτικό φωσφορικής βάσης, και ο συνδυασμός του τελευταίου με ορυκτό άργιλο. Η πειραματική προσέγγιση περιλάμβανε μεταπολυμερισμό των προπολυμερών που περιείχαν είτε 1 phr καταλύτη ή 1 phr καταλύτη και 1 phr ορυκτό άργιλο, σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, σε θερμοκρασία 200 °C και χρόνους αντίδρασης 0–4 h. Τα συμπεράσματα της μελέτης συνοψίζονται ακολούθως:

- Η παρουσία του αντιοξειδωτικού τόσο κατά την διεργασία της εκβολής για ανάμιξη των καταλυτικών συστημάτων, όσο και κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, απέτρεψε την εμφάνιση παράπλευρων αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης, εν αντιθέσει με τις ποιότητες του παρθένου PA 6.6 που μελετήθηκαν στο Κεφάλαιο 7 και υπέστησαν θερμική

αποικοδόμηση κατά τους υψηλούς χρόνους ΠΣΚ στους 200 °C, καθιστώντας απαραίτητη την χρήση αντιοξειδωτικού.

● Από την ανάλυση μοριακού βάρους κατέστη σαφής η έντονη καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού στον ΠΣΚ του PA 6.6, με το τελικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) της καταλύμενης από το αντιοξειδωτικό ποιότητας να ισούται με 37300 g mol⁻¹ (91 % αύξηση) ενώ η αντίστοιχη τιμή εν απουσία καταλύτη βρέθηκε ίση με 21800 g mol⁻¹ (30 % αύξηση). Επίσης, αξιοσημείωτη ήταν η αμειωτή δράση του καταλύτη ακόμη και στα τελικά στάδια της αντίδρασης, χωρίς να ανιχνεύεται τάση προσέγγισης ισορροπίας της αντίδρασης.

● Θετική βρέθηκε και η επίδραση του συστήματος καταλύτη-αργίλου στην εξέλιξη του μοριακού βάρους, με την τελική τιμή \overline{M}_n να αγγίζει τα 27100 g mol⁻¹ για το νανοσύνθετο με καταλύτη, ενώ η αντίστοιχη τιμή νανοσυνθέτου χωρίς καταλύτη ήταν ίση 22800 g mol⁻¹. Ωστόσο, αν και το εν λόγω καταλυτικό σύστημα υπερέβη την μεμονωμένη δράση της αργίλου, η απόδοσή του βρέθηκε χαμηλότερη από αυτήν του αντιοξειδωτικού.

● Μελετώντας τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων μεταπολυμερισμού με στόχο την ανάδειξη της επίδρασης της αύξησης του μοριακού βάρους στις φυσικές ιδιότητες και την κρυσταλλικότητα των πολυαμιδικών ποιότητων κατά τον ΠΣΚ, εξήχθησαν παρόμοια συμπεράσματα με του Κεφαλαίου 7. Έτσι, το σημείο τήξης δεν επηρεάστηκε από την ανωτέρω παράμετρο, ενώ εμφανίστηκε ένα ποσοστό κρυσταλλικής φάσης, προϊόν δευτερογενούς κρυστάλλωσης κατά τον ΠΣΚ, με σημείο τήξης αυξανόμενο με τον χρόνο ΠΣΚ λόγω πάχυνσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η κρυσταλλικότητα ακολούθησε πτωτική τάση και για τις δύο ποιότητες που μελετήθηκαν, και αποδόθηκε στην δυσχέρεια των μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλυσίδων να διευθετηθούν στην κρυσταλλική φάση, στις πιθανές αντιδράσεις ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα και δύνανται να προκαλέσουν κρυσταλλικές ατέλειες, αλλά και στην ανάπτυξη των δευτερογενών κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ. Επίσης, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των νανοσυνθέτων με καταλύτη βρέθηκαν αυξημένες σε σχέση με τις ποιότητες PA 6.6 με καταλύτη, τόσο στα προπολυμερή όσο και στα προϊόντα μεταπολυμερισμού, υποδεικνύοντας την δράση της αργίλου ως παράγοντα ετερογενούς πυρήνωσης, όπως καταδείχθηκε και στα πλαίσια του Κεφαλαίου 7.

● Για την ποσοτικοποίηση της ενίσχυσης της αντίδρασης ΠΣΚ του PA 6.6 από την παρουσία των δύο μελετούμενων συστημάτων, καταλύτη και καταλύτη-αργίλου, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της διεργασίας, με επιτυχή εφαρμογή ενός «απλού» κινητικού μοντέλου βάσει της θεωρίας του Flory. Από τις σταθερές του ρυθμού που

υπολογίστηκαν καταδείχθηκε η ισχυρή δράση του καταλύτη, η παρουσία του οποίου επέφερε περισσότερο από πενταπλασιασμό της σταθεράς του ρυθμού (435 %), ενώ η δράση του συνδυασμού καταλύτη-αργίλου ήταν ηπιότερη, συντελώντας σε σχεδόν τριπλασιασμό της σταθεράς (197 %). Με άλλα λόγια, διαφάνηκε μία σημαντική αντενέργεια μεταξύ των δύο προσθέτων, η οποία περιόρισε την ισχυρή καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού.

● Η καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού αποδόθηκε στο συστατικό του τριφαινυλοφωσφονικού εστέρα, δηλαδή του συστατικού Irgafos[®] 168, με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές για την καταλυτική δράση της οικογένειας των φωσφονικών εστέρων σε διεργασίες πολυαμιδοποίησης σε κατάσταση διαλύματος, τήγματος ή στερεάς κατάστασης.

● Ο μειωμένος ρυθμός αντίδρασης που παρατηρήθηκε όταν συνδυάστηκε ο καταλύτης με την ορυκτή άργιλο στον ΠΣΚ του νανοσυνθέτου PA 6.6 αποδόθηκε στην αυξημένη αντίσταση του εν λόγω συστήματος στην διάχυση του παραπροϊόντος. Αυτή απορρέει από την υψηλή ποσότητα του παραγόμενου νερού λόγω της παρουσίας του ισχυρού καταλύτη, σε συνδυασμό με την τάση της ορυκτής αργίλου να το κατακρατά λόγω της εγγενούς υγροσκοπικότητας που την χαρακτηρίζει, παρά την οργανική της τροποποίηση (5–10 % κ.β.). Έτσι, τα διεσπαρμένα στρώματα της αργίλου δρουν ως «παγίδες» νερού στις άμορφες περιοχές της αντιδρώσας μάζας, όπου συνυπάρχουν συμπυκνωμένα μαζί με τον καταλύτη και το παραγόμενο παραπροϊόν. Μάλιστα, περαιτέρω πρόσκομμα στην απομάκρυνση της μεγάλης ποσότητας του νερού ενδέχεται να αποτελεί και η δράση του νανοενισχυτικού ως παράγοντα φράγματος. Τέλος, στην ίδια κατεύθυνση της ερμηνείας της περιορισμένης καταλυτικής δράσης στο εν λόγω σύστημα συνυπολογίστηκε και η μερική απενεργοποίηση του αντιοξειδωτικού λόγω φαινομένων προσρόφησης στην επιφάνεια της αργίλου.

● Η σημασία της μελέτης έγκειται στην διερεύνηση και κινητική ποσοτικοποίηση της καταλυτικής δράσης ενός συμβατικού προσθέτου του ΠΣΚ –όπως είναι το εν λόγω αντιοξειδωτικό– και του συνδυασμού του με την ορυκτή άργιλο, και εν συνεχεία στην απόδοση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Το μελετηθέν αντιοξειδωτικό αναδείχθηκε σε ισχυρό καταλύτη του ΠΣΚ του PA 6.6, ενώ, παρά την ανταγωνιστική δράση μεταξύ αυτού και της ορυκτής αργίλου, το τελικό προϊόν PA 6.6 που περιείχε συνδυασμό και των δύο χαρακτηρίστηκε από υψηλό μέσου-αριθμού μοριακό βάρους, όντας κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία προς πολυαμίδια υψηλών απαιτήσεων, και προωθώντας την έννοια των «πολυδραστικών» καταλυτών, οι οποίοι κατευθύνονται προς την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυαμιδίου, την μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα και την κινητική αριστοποίηση της διεργασίας ΠΣΚ.

8.8. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] **Solid State Polymerization**, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [2] S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, **Solid State Polymerization**, Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 10.
- [3] C. D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka, **Fundamentals of solid state polymerization**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [4] R. Pfaendner, **Catalysis in solid state polymerization processes**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [5] WO 2007006647 (2007), Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., invs.: J. Fink, R. Pfaendner, C.D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka.
- [6] P. Katsikopoulos, C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate. II. The influence of acid catalysts**, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1994, 32, 451.
- [7] WO 98/23666 (1998), E.I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Dujari, G. Cramer, D. Marks.
- [8] JP 1-284525, (1989), Asahi Kasei Kogyo K.K., invs.: H. Hosomi, K. Kitamura.
- [9] JP 48-23199, (1973), Asahi Chemicals Industries Co. invs.: Y. Endo, J. Ibata, T. Fujimoto..
- [10] EP 410,230/91 A2, (1991), Bayer AG, invs.: H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch.
- [11] C. Papaspyrides, **Influence of metal catalysts on solid state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1986, 27, 1437.
- [12] EP 0,455,066 A1, (1991), BASF Aktiengesellschaft, G. Pipper, W. Mueller, H. Dauns.
- [13] R. Gaymans, J. Schuijjer, **Polyamidation in the solid phase**, In: Polymerization Reactors and Processes, Eds.: J.N. Henderson, C.T. Bouton, ACS Symp., 1979.
- [14] V. Korshak, T. Frunze, **synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 120.
- [15] P. Hiemenz, **Polymer chemistry, the basic concepts**, Marcel Dekker, Inc., New York 1984, 306.
- [16] E. Khripkov, B. Lavrov, V. Kharitinov, G. Kudryavtsev, **Some problems in solid-phase polycondensation of hexamethylenediammonium adipate**, Vysokomol. Soedin. Ser. B. 1976, 18(2), 82.
- [17] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation processes**, Polym. Int. 1992, 29, 293.

- [18] WO 98/23666 (1998), E. I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: R. Dujari, G. Cramer, D. Marks.
- [19] WO 99/10408 (1999), E. I. Du Pont de Nemours and Company, invs.: E. Blanchard, J. Cohen, J. Iwasyk, D. Marks, J. Stouffer, A. Aslop, C. Lin.
- [20] WO 96/11978 (1996), Ciba-Geigy AG, invs.: R. Pfaendner, K. Hoffmann, H. Herbst.
- [21] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Catalyzed solid state polymerization**, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 1503.
- [22] U.S. Patent 3,551,548, (1970), Monsanto Co., invs. : E. P. Brignac, B. H. Duke, W. J. Nunning, R. J. Snooks.
- [23] R. D. Katsarava, **Condensing agents in polycondensation**, *Russ. Chem. Rev.* 1989, 58(9), 891.
- [24] N. Ogata, H. Tanaka, **Synthesis of polyamide by phosphoroxidation**, *Polymer J.* 1971, 2, 672.
- [25] N. Yamazaki, F. Higashi, **Studies on reactions of the N-phosponium salts of pyridines—VII : Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of diphenyl and triphenyl phosphites in the presence of tertiary amines**, *Tetrahedron* 1974, 30, 1323.
- [26] N. Yamazaki, M. Matsumoto, G. Higashi, **Studies on reactions of the N-phosponium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975, 13, 1373.
- [27] S. M. Aharoni, W. B. Hammond, J. S. Szobota, D. J. Masilamani, **Reactions in the presence of organic phosphites, I: High temperature amidation in the absence of solvents**, *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984, 22, 2567.
- [28] S. M. Aharoni, W. B. Hammond, J. S. Szobota, D. J. Masilamani, **Reactions in the presence of organic phosphites, II: Low-temperature amidation in solvent**, *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984, 22, 2579.
- [29] Aharoni S. M. **Polycondensations in the presence of aromatic phosphites: conditions and reaction products**, *Intern. J. Polymeric Mater.* 1994, 26(1), 9.
- [30] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**, *Progr. Polym. Sci.* 2008, 33, 1119.
- [31] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**, *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 902.
- [32] WO2010069835A1 (2010), BASF SE, invs: R. Pfaendner, C. Papaspyrides, P. Kiliaris.

- [33] D. R. Paul, L. M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer 2008, 49, 3187.
- [34] E. P. Giannelis, **Polymer layered silicate nanocomposites**, Adv. Mater. 1996, 8(1), 29.
- [35] M. Alexandre, P. Dubois P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**, Mater. Sci. Eng. 2000, 28, 1.
- [36] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul, **Nylon 6 nanocomposites :the effect of matrix molecular weight**, Polymer 2001, 42, 9929.
- [37] C. Papaspyrides, C. Kartalis, **A model study for the recovery of polyamides using the dissolution/precipitation technique**, Polym. Eng. Sci. 2000, 40(4), 979.
- [38] N. Vasanthan, S. Murthy, G. Bray, **Investigation of brill transition in nylon 6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy**, Macromolecules 1998, **31**, 8433.
- [39] X. Kang, S. He, C. Zhu, L. Wangm, L. Lu, J. Guo, **Studies on crystallization behaviours and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposite**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 95, 756.
- [40] V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic heterochain polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 326–333.
- [41] H. Batzer, A Möschle, **Über die eigenschaften von mischpolyamiden in lösung und im festen zustand**, Macromol. Chemie 1957, 22, 195.
- [42] S. N. Vouyiouka, V. Filgueiras, C. D. Papaspyrides, J. C. Pinto, E. Lima, **Morphological changes of poly(ethylene terephthalate) during solid state polymerization**, J. Appl. Polym. Sci., αποδεκτή.
- [43] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, **Solid state post-polymerization of PA 6,6: The effect of sodium 5-sulfoisophthalic acid**, Polymer 2007, 48(17), 4982.
- [44] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Kinetic aspects of polyamide solid state polymerization**, In: Solid State Polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [45] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, J. N. Weber, D. N. Marks, **Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 97, 671.
- [46] WO2007/118328, (2007), Engineered drilling Solutions Inc., onvs.: D. G. Pomerlau.
- [47] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, **Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite**, Chem. Mater. 2001, 13, 2979.

- [48] C. Papaspyrides, E. Kampouris, **Influence of acid catalysts on the solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1986, 27, 1433.
- [49] C. Papaspyrides, E. Kampouris, **Influence of metal catalysts on solid state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1986, 27, 1437.
- [50] P. Katsikopoulos, C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate. II. The influence of acid catalysts**, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1994, 32, 451.
- [51] C. Papaspyrides, E. Kampouris, **Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1984, 25, 791.
- [52] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation**, In: The Polymeric Materials Encyclopedia, eds.: J. C. Salamone, CRC Press Inc., Florida 1996, 7819–7831.
- [53] C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation of aliphatic diamine-aliphatic diacid salts: a generalized mechanism for the effect of polycondensation water in reaction behaviour**, Polymer 1990, 31, 490.
- [54] E. Kampouris, C. Papaspyrides, **Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt**, Polymer 1985, 26, 413.
- [55] C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of nylon salts**, Polymer 1988, 29, 114.
- [56] N. Hatzigrigoriou, C. D. Papaspyrides, **Nanotechnology on Plastic Food Contact Materials**, J. Appl. Polym. Sci., υποβληθείσα.
- [57] R. Pfaendner, **Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?**, Polym. Degrad. Stabil. 2010, 95, 369.
- [58] S. Morlat-Therias, B. Maillhot, D. Gonzalez, J.-L. Gardette, **Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants**, Chem. Mater. 2005, 17, 1072.
- [59] N. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. Liauw, F. Catalina, **Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview**, Polym. Degrad. Stab. 1998, 61, 183.

9. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΒΙΟΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ ΥΨΗΛΟΥ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

Η μελέτη του παρόντος Κεφαλαίου επικεντρώνεται στην τροποποίηση της δομής των πολυαμιδίων μέσω επιμήκυνσης του αλειφατικού μήκους της αλυσίδας, στοχεύοντας στην παρασκευή πολυαμιδίων απευθυνόμενων σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλότερη αντοχή σε υγρασία ή χημικά, χαμηλότερες θερμοκρασίες πολυμερισμού και μορφοποίησης, ή χαμηλότερους δείκτες ροής τήγματος. Για την παρασκευή των πολυαμιδικών δομών αξιοποιείται μία πρόσφατη βιοτεχνολογική εξέλιξη που παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω ζύμωσης παραφινών ή λιπαρών οξέων, παρακάμπτοντας τα μειονεκτήματα της συμβατικής χημικής σύνθεσης. Έτσι, προσφέρεται μία «πράσινη» προσέγγιση στην κατεύθυνση της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, η οποία πλαισιώνεται και από την εφαρμογή μίας τεχνικής πολυμερισμού ήπιων θερμοκρασιών και διάρκειας, αλλά και άνυδρων συνθηκών προς αποφυγή της κοστοβόρας χρήσης του νερού. Αρχικά μελετάται η σύνθεση των αλάτων των πολυαμιδίων της εξαμεθυλενοδιαμίνης και των βιοσυνθετικών διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, δωδεκανοδιϊκού, δεκατρινοδιϊκού και δεκατετρανοδιϊκού οξέος. Εν συνεχεία, παρασκευάζονται τα αντίστοιχα πολυαμίδια με την ανωτέρω τεχνική πολυμερισμού ακολουθούμενη από ένα τελικό στάδιο μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Έμφαση δίδεται σε χαρακτηριστικά όπως το μοριακό μέγεθος, η κρυσταλλική δομή, οι θερμικές ιδιότητες και η ικανότητα απορρόφησης υγρασίας των τελικών προϊόντων ως προς το αλειφατικό μήκος, καθώς και συζητώνται θέματα ικανότητας πολυμερισμού των μονομερών.

9.1. Εισαγωγή

Τα γραμμικά πολυαμίδια (PA), που συνήθως αναφέρονται με την εμπορική ονομασία νάυλον[®], συνιστούν μία σημαντική κατηγορία πολυμερών, αντιστοιχώντας σε 4 % w/w της

παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών [1–3]. Πρόκειται περί ημικρυσταλλικών πολυμερών που συνήθως χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή δυσθραυστότητα και αντοχή, χαμηλό ερπυσμό και καλή θερμική αντοχή, γεγονός που επιτρέπει την ευρεία εφαρμογή τους ως ίνες και θερμοπλαστικές ρητίνες [1–3].

Το ελκυστικό εύρος ιδιοτήτων των πολυαμιδίων, όπως τα υψηλά σημεία τήξης (T_m) και οι μηχανικές αντοχές, απορρέουν από τους ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (ενέργεια σχάσης = 35 kJ mol⁻¹). Οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται μεταξύ των αμιδικών δεσμών των γειτονικών αλυσίδων, δημιουργώντας σαφώς ορισμένα, δισδιάστατα επίπεδα δεσμών υδρογόνου, τα οποία με την σειρά τους συγκρατούνται σε ένα τρισδιάστατο κελίο (Σχήμα 1.3) [4–7]. Η πυκνότητα των δεσμών H, και συνακόλουθα οι πολυαμιδικές ιδιότητες, είναι αρχικά ανάλογες της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών (CONH), η οποία ποσοτικοποιείται από τον «δείκτη ετεροαλυσωτού» ($h = \text{CONH}:\text{CH}_2$). Μάλιστα, οι Korshak και Frunze έχουν προτείνει μία γραμμική σχέση που συσχετίζει το σημείο τήξης (T_m) (°C) των πολυαμιδίων άρτιου-άρτιου αριθμού ανθρακοατόμων και τον δείκτη h (%) [4]:

$$T_m = 7h + 110$$

(Εξίσωση 9.1)

Κατά δεύτερον, το σχήμα ανάπτυξης των δεσμών υδρογόνου είναι συνάρτηση της στερεοχημείας κάθε πολυαμιδίου [2, 7]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του PA 6.6 και του PA 6, τα οποία ενώ έχουν την ίδια πυκνότητα δεσμών H ($h=20\%$), ωστόσο χαρακτηρίζονται από διαφορετικά σημεία τήξης, με το PA 6.6 να διαθέτει την υψηλότερη τιμή. Αιτία αυτής της διαφοροποίησης είναι η ύπαρξη κέντρου συμμετρίας στο PA 6.6: οι αμιδικοί δεσμοί διευθετούνται ευχερώς προς σχηματισμό δεσμών H, όταν οι πλήρως εκτεταμένες αλυσίδες του πολυμερούς διαμόρφωσης zigzag παρατάσσονται παράλληλα, και ο άξονας των αλυσίδων κείται πλάγια προς την επιφάνεια του κρυστάλλου (α -φάση), σχηματίζοντας ένα τρικλινές μοναδιαίο κελίο [1, 6]. Από την άλλη, στην περίπτωση του PA 6 που διαθέτει περιττό αριθμό μεθυλενομάδων, οι αμιδικοί δεσμοί βρίσκονται σε κατάλληλη θέση για δημιουργία γραμμικών δεσμών υδρογόνου μόνο αν οι πλήρως εκτεταμένες αλυσίδες τοποθετηθούν σε εναλλασσόμενη ή παρεκκλίνουσα κατεύθυνση (α -φάση), ή αν οι ομάδες καρβονυλίου αποκτήσουν κλίση 30° σε σχέση με τον άξονα των αλυσίδων, οδηγώντας στην δημιουργία πτυχωμένων επιπέδων (γ -φάση) [5, 8–10].

Ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό των πολυαμιδίων, ειδικά όσον αφορά τις εφαρμογές τους, είναι η ικανότητα να συγκρατούν σημαντική ποσότητα νερού. Αυτή η αυξημένη

υδροφιλικότητα σε σχέση με τις πολυολεφίνες, οφείλεται στον πολικό χαρακτήρα των αμιδικών δεσμών, γύρω από τους οποίους μπορούν να διευθετηθούν τα μόρια του νερού ή άλλων πολικών διαλυτών [3, 10–11]. Η εν λόγω απορρόφηση ουσιαστικά μεταβάλλει την διάταξη των μακρομορίων ακόμη και σε ήπιες θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλότερες οι όποιες μεταβολές επιταχύνονται. Οι δομικές αλλαγές λόγω της ενυδάτωσης συσχετίζονται κυρίως με την ρήξη των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού πολυαμιδίου, όπου διαχέονται τα πολικά μόρια, και με την αντικατάστασή τους από ασθενέστερους δεσμούς μεταξύ των πολυαμιδικών τμημάτων και τα μόρια του νερού/διαλύτη [5]. Ως αποτέλεσμα, τα προσροφημένα μόρια πλαστικοποιούν το υλικό καθιστώντας το περισσότερο εύκαμπτο, δηλαδή μειώνουν την αντοχή σε εφελκυσμό, αυξάνουν την αντοχή σε κρούση και μειώνουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), καθιστώντας το ακατάλληλο για ειδικές εφαρμογές όπου είναι σημαντική η μειωμένη απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή σε χημικά [11–12].

Έτσι, κάποιες φορές είναι απαραίτητη η τροποποίηση της δομής των πολυαμιδίων με στόχο την γεφύρωση του χάσματος μεταξύ των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων και των πολυολεφινών, για παράδειγμα όταν απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες πολυμερισμού ή μορφοποίησης, υψηλότεροι δείκτες ροής τήγματος για ευχερέστερη επεξεργασία ή κατασκευή λεπτών τοιχωμάτων, υψηλότερη αντοχή σε υγρασία ή χημικά για διατήρηση των μηχανικών αντοχών σε αντίστοιχα περιβάλλοντα (π.χ. ίνες για οδοντόβουρτσες, πετονιές, μηχανικά μέρη αυτοκινήτου), ή όταν είναι επιθυμητή η συμβατοποίηση μεταξύ πολυολεφινών και πολυαμιδίων [11–12]. Ειδικότερα, η ενσωμάτωση στα πολυαμίδια τμημάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και η συνεπαγόμενη αραίωση των αμιδικών δεσμών με ενδεχόμενη αλλαγή της κρυσταλλικής δομής, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση τόσο του T_m όσο και της απορρόφησης υγρασίας. Αυτή η κατηγορία των υβριδικών πολυαμιδίων μπορεί να περιλαμβάνει διοξέα υψηλού αλειφατικού μήκους, τα οποία τυπικά παράγονται μέσω χημικών διεργασιών πολλαπλών σταδίων (Παράγραφος 2.4.3) [13]. Ωστόσο, οι τελευταίες χαρακτηρίζονται από πληθώρα μειονεκτημάτων, συμπεριλαμβανομένων των περιορισμών στο εύρος των προϊόντων και της παραγωγής επιβλαβών παραπροϊόντων, όπως το NO_x .

Πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της βιοτεχνολογίας προσφέρουν μία καινοτόμο λύση στην αποφυγή των ανωτέρω μειονεκτημάτων (Παράγραφος 2.4.3) [1, 12, 13–15]. Ειδικότερα, συγκεκριμένοι βιοκαταλύτες έχουν την δυνατότητα να μετατρέπουν αλκάνια (παραφίνες) ή λιπαρά οξέα απευθείας σε διοξέα μέσω ζύμωσης (fermentation), χωρίς την παραγωγή

επιβλαβών παραπροϊόντων. Πρόσφατα, η εταιρεία Cathay Industrial Biotech Ltd. χρησιμοποιώντας την ζύμη *Candida Tropicalis* ανέπτυξε και εφάρμοσε βιομηχανικά την παραγωγή βιοσυνθετικών διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου από ζύμωση παραφινών, και συγκεκριμένα του δωδεκανοδιϊκού, δεκατρινοδιϊκού και δεκατετρανοδιϊκού οξέος. Τα εν λόγω διοξέα είναι οικονομικά ανταγωνιστικά, λόγω της διαδικασίας παραγωγής ενός σταδίου, αλλά και της εγκαθίδρυσης της εν λόγω εταιρείας σε αγορά χαμηλού εργατικού κόστους όπως είναι η Κίνα [12], ενώ απευθύνονται για χρήση ως χημικά ενδιάμεσα σε παγιωμένες σχετικές αγορές, όπως η αγορά των πολυαμιδίων και των συγκολλητικών ή επιστρώσεων [12].

Πραγματοποιώντας μία ανασκόπηση στην βιβλιογραφία των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου άρτιου-άρτιου, άρτιου-περιττού και περιττού-περιττού αριθμού ανθρακοατόμων, παρατηρείται μία σειρά μελετών κυρίως από την ίδια ερευνητική ομάδα των Cui et al. [16–21], οι οποίες αποδίδουν έμφαση στα δομικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Στις εν λόγω μελέτες, τα παρασκευασθέντα πολυαμίδια PA n.y προήλθαν από ένα συγκεκριμένο διοξύ, δηλαδή $y = 10, 11, 13, 18, 24, 34$, ενώ διαφοροποιήθηκε το μήκος της διαμίνης ($n: 2-12$). Ως αποτέλεσμα, η σταθερότητα και η πτητικότητα της διαμίνης έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην διεργασία του πολυμερισμού, με το μοριακό βάρος του πολυαμιδίου να αυξάνεται με αύξηση του αλειφατικού μήκους της διαμίνης, και τις μέγιστες τιμές να επιτυγχάνονται όταν η διαφορά του μήκους μεταξύ της διαμίνης και του διοξέος έτεινε να εξαλειφθεί. Σε όλες τις περιπτώσεις, η πρώτη ύλη του πολυμερισμού ήταν άλατα πολυαμιδίων απομονωμένα σε στερεά κατάσταση, τα οποία όμως δεν χαρακτηρίστηκαν αναλυτικά. Επιπροσθέτως, ο πολυμερισμός περιλάμβανε αντίδραση σε κατάσταση τήγματος για παρατεταμένους χρόνους, συχνά ίσους με 6 – 8 h (Παράγραφος 3.3.2, Πίνακας 3.5), οι οποίοι όμως είναι αμφισβητήσιμοι αν ληφθεί υπ' όψη η τάση των πολυαμιδίων προς θερμική αποικοδόμηση κατά τον πολυμερισμό τήγματος [22].

Εναλλακτικά, θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στην διεργασία παραγωγής των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου η τεχνική του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) [23–28], η οποία επιτρέπει την επίτευξη υλικών υψηλού μοριακού βάρους εφαρμόζοντας χαμηλές θερμοκρασίες διεργασίας, ώστε να αποτραπεί η παραμονή σε κατάσταση τήγματος για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα.

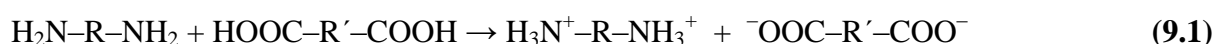
Λαμβάνοντας υπ' όψη τα ανωτέρω, ο στόχος του παρόντος Κεφαλαίου είναι η παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου βάσει της εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) και βιοσυνθετικών διοξέων υψηλού αλειφατικού μήκους, και συγκεκριμένα των PA

6.12, PA 6.13 και PA 6.14. Τα εν λόγω πολυαμίδια αντανακλούν την σημασία της HMD ως χημικού ενδιάμεσου της βιομηχανίας των πολυαμιδίων, ενώ οι συγκεκριμένοι συνδυασμοί δεν έχουν μελετηθεί σε προηγούμενες μελέτες. Επιπλέον στοιχείο καινοτομίας στην εν λόγω μελέτη προσδίδει η ακολουθούμενη τεχνική πολυμερισμού, η οποία δεν έχει εφαρμοσθεί και αξιολογηθεί στο παρελθόν σε πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και πρόκειται για συνδυασμό δύο τεχνικών: η πρώτη περιλαμβάνει έναν σύντομο (2 h) κύκλο πολυμερισμού άνυδρων συνθηκών, που απορρέει από το σχετικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των Papaspyridis et al. με την εταιρεία DuPont Co. Inc. (Ενότητα 2.3) [24, 29], ενώ η δεύτερη συνίσταται σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (Ενότητα 2.2) [23–28]. Τα πλεονεκτήματα του εν λόγω συνδυασμού τεχνικών πολυμερισμού συνοψίζονται στην αποφυγή του κινδύνου θερμικής αποικοδόμησης του υλικού που συνεπάγεται εξασφάλιση της ποιότητάς του, αλλά και σε οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, παρακάμπτοντας την χρήση του νερού ως διαλύτη και των υψηλών θερμοκρασιών. Τα παραχθέντα μονομερή (άλατα πολυαμιδίων) και πολυμερή χαρακτηρίζονται αναλυτικά ώστε να καταδειχθεί η καταλληλότητά τους για εμπορικές εφαρμογές, αλλά και να συσχετιστούν οι ιδιότητές τους με το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας. Επίσης, συζητώνται θέματα ικανότητας πολυμερισμού σε σχέση με το αλειφατικό περιεχόμενο του μονομερούς, όπως αυτό μεταβάλλεται βάσει του συστατικού του διοξέως.

9.2. Παρασκευή πολυαμιδικών αλάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

9.2.1. Πορεία παρασκευής πολυαμιδικών αλάτων

Η παρασκευή άλατος πολυαμιδίου συνίσταται στην πρωτονίωση των αμινομάδων της διαμίνης από τα υδρογονοϊόντα του δικαρβοξυλικού οξέος. Γενικά, η αντίδραση ιονισμού περιγράφεται ως ακολούθως [30–32]:



Η πειραματική διαδικασία παρασκευής στερεού άλατος πολυαμιδίου περιλαμβάνει διάλυση–επανακαταβύθιση αιθανολικών ή υδατικών διαλυμάτων άλατος [33–36], όπου

εξασφαλίζεται η απαραίτητη στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ομάδων και η καθαρότητα του προϊόντος [31]. Πιο συγκεκριμένα, η πορεία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει ανάμειξη διαλυμάτων των αντιδρώντων σε διαλύτη, ο οποίος αποτελεί μη διαλύτη του παραγόμενου άλατος, με αποτέλεσμα αυτό να καταβυθίζεται [33, 35]. Στην περίπτωση των συγκεκριμένων πειραματικών δοκιμών, επιλέχθηκε ως διαλύτης η απόλυτη αιθανόλη, λόγω του γεγονότος ότι τα συγκεκριμένα διοξέα βρέθηκαν αδιάλυτα στο νερό. Λόγω της εξώθερμης αντίδρασης πρωτονίωσης, λαμβάνεται πρόνοια ψύξεως του συστήματος για την αποφυγή τυχόν απωλειών της πτητικής διαμίνης, καθώς και αντιδράσεων πολυμερισμού κατά την φάση παρασκευής του μονομερούς.

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

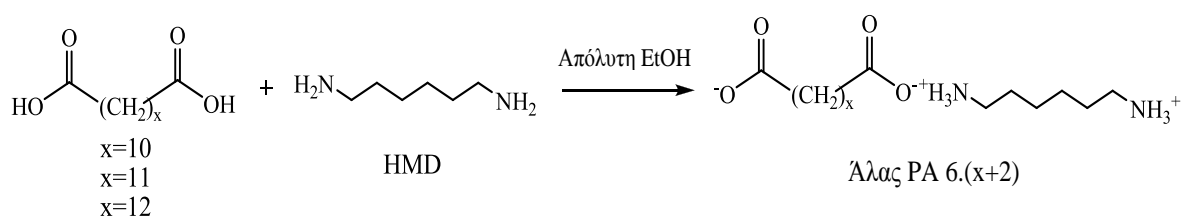
- εξαμεθυλοδιαμίνη (HMD) της Merck GmbH (Germany)
- αδιπικό οξύ (adipic acid) της Merck GmbH (Germany)
- απόλυτη αιθανόλη (absolute EtOH) της Merck GmbH (Germany)
- δωδεκανοδιϊκό οξύ (dodecanedioic acid, DC12) της Cathay Biotech. Ltd. (China)
- δεκατρινοδιϊκό οξύ (brassylic acid, DC13) της Cathay Biotech. Ltd. (China)
- δεκατετρανοδιϊκό οξύ (tetradecanedioic acid, DC14) της Cathay Biotech. Ltd. (China)
- εμπορικό άλας PA 6.6 της BASF GmbH (Germany)

Η καθαρότητα των βιοσυνθετικών διοξέων DC12, DC13 και DC14 είναι κατ' ελάχιστο 98.5 %, 97.0 % και 97.0 % αντίστοιχα, με βάση τις προδιαγραφές της προμηθεύτριας εταιρείας. Στην βιβλιογραφία δεν αναφέρονται οι διαλυτότητες των διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου σε αιθανόλη. Έτσι, αρχικά προσδιορίστηκαν οι διαλυτότητες σε νερό, σε αιθανόλη 96 % v/v και σε απόλυτη αιθανόλη, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1. Τα διοξέα βρέθηκαν πλήρως αδιάλυτα στο νερό, ενώ στους δύο τύπους αιθανόλης εξετάστηκε η διαλυτότητα σε δύο θερμοκρασίες, 25 °C και 40 °C, καθώς σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) δεν ήταν ικανοποιητική η τιμή που μετρήθηκε. Λόγω της σημαντικής ενίσχυσης της διάλυσης στην απόλυτη αιθανόλη, η τελευταία επιλέχθηκε ως καταλληλότερος διαλύτης για την παρασκευή των αλάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και προσδιορίστηκε η διαλυτότητα των διοξέων στους 50 °C, για αριστοποίηση της διαδικασίας διάλυσης με γνώμονα την παρασκευή όσον το δυνατόν περισσότερο συμπυκνωμένων διαλυμάτων.

Πίνακας 9.1. Διαλυτότητες διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου.

| Διοξύ | Αιθανόλη 96 % κ.ο. | | Απόλυτη αιθανόλη | | |
|----------------------------|--------------------|--------------|------------------|--------------|--------------|
| | % w/v @ 25°C | % w/v @ 40°C | % w/v @ 25°C | % w/v @ 40°C | % w/v @ 50°C |
| Δωδεκανοδιϊκό (DC12) | ≈ 4 | ≈ 10 | ≈ 4 | ≈ 10.5 | ≈ 19.8 |
| Δεκατρινοδιϊκό (DC13) | ≈ 3.3 % | ≈ 4 | ≈ 6.8 | ≈ 10.2 | ≈ 11.9 |
| Δεκατετρανοδιϊκό (DC14) | ≈ 2.8 % | ≈ 5 | ≈ 3 | ≈ 8.3 | ≈ 11.8 |

Στο Σχήμα 9.1 περιγράφονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των πολυαμιδικών αλάτων βάσει της εξαμεθυλενοδιαμίνης και των διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, ενώ στο Σχήμα 9.2. φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση του άλατος PA 6.6 χρησιμοποιήθηκε εμπορική ποιότητα της εταιρείας BASF GmbH (Germany).



Σχήμα 9.1. Αντίδραση σύνθεσης πολυαμιδικών αλάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, PA 6.(x+2), όπου x=10, 11, 12.



Σχήμα 9.2. Πειραματική διάταξη παρασκευής πολυαμιδικών αλάτων PA 6. (x+2), όπου x=10, 11, 12.

Η αναλυτική πειραματική πορεία για την παρασκευή του κάθε άλατος PA 6. (x+2), όπου x=10, 11, 12, περιγράφεται ακολούθως (Πίνακας 9.2):

● **Άλας PA 6.12:** Αρχικά ζυγίζονται 45.0 g (195.5 mmol) διοξέος DC12 τα οποία τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, στην οποία προστίθενται 230 mL απόλυτης EtOH και ακολουθεί ανάδευση στους 50°C. Σε άλλη σφαιρική φιάλη προστίθενται 22.7 g (195.6 mmol) HMD και 210 mL απόλυτη EtOH και αναδεύονται χωρίς θέρμανση, προς αποφυγήν εξάχνωσης της διαμίνης. Ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη διάλυση των διαλυμάτων είναι περίπου 20 min. Στην συνέχεια το διάλυμα του οξέος μεταγγίζεται σε προθερμασμένη διαχωριστική χοάνη και προστίθεται αργά στο διάλυμα της διαμίνης, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση εξουδετέρωσης και η πλήρης καταβύθιση του άλατος 6.12. Το σύστημα αφήνεται για 15 min σε ανάδευση για την πλήρη καταβύθιση του άλατος, ενώ έπειτα τοποθετείται παγόλουτρο για 30 min, υπό ανάδευση, ώστε να γίνει δυνατή η πλήρης καταβύθιση του άλατος. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και το διήθημα που παραλαμβάνεται αφήνεται για ξήρανση στους 50 °C υπό κενό (400 mbar), ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης (EtOH). Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το κρυσταλλικό άλας του πολυαμιδίου 6.12 ως λευκή πούδρα.

● **Άλας PA 6.13:** Αρχικά ζυγίζονται ισομοριακές ποσότητες HMD και DC13, οι οποίες αντιστοιχούν σε 20.3 g (174.5 mmol) και 42.0 g (172 mmol). Σε διαφορετικές σφαιρικές φιάλες παρασκευάζονται τα αιθανολικά διαλύματα των HMD και DC13 προσθέτοντας 135 mL και 360 mL απόλυτη EtOH αντίστοιχα. Και τα δύο διαλύματα αφήνονται στην ανάδευση για 20 min, με το διάλυμα του διοξέος να θερμαίνεται στους 50°C. Ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη διάλυση των διαλυμάτων είναι περίπου 20 min. Κατόπιν το διάλυμα του DC13 μεταφέρεται σε προθερμασμένη διαχωριστική χοάνη και προστίθεται αργά στο διάλυμα της διαμίνης. Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη του διοξέος, αφήνεται το σύστημα για 15 min στην ανάδευση για να καταβυθιστεί πλήρως το άλας 6.13. Έπειτα τοποθετείται παγόλουτρο για 30 min, υπό ανάδευση, και ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Το διήθημα που παραλαμβάνεται αφήνεται για ξήρανση στους 50 °C υπό κενό (400 mbar), ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης (EtOH). Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το κρυσταλλικό άλας του πολυαμιδίου 6.13 ως υποκίτρινη πούδρα, λόγω του αντίστοιχου χρώματος του διοξέος.

● **Άλας PA 6.14:** Ομοίως με τις ανωτέρω διαδικασίες, ζυγίζονται 39.9 g (155 mmol) διοξέος DC14, τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 340 mL EtOH, και αφήνονται στην ανάδευση στους 40 °C. Σε διαφορετική σφαιρική προστίθενται 18.2 g (157 mmol) HMD και 140 mL απόλυτη EtOH και αναδεύονται χωρίς θέρμανση. Ο απαιτούμενος χρόνος για την

9. Μελέτη παρασκευής βιοσυνθετικών πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

πλήρη διάλυση των διαλυμάτων είναι περίπου 20 min. Στην συνέχεια το διάλυμα του οξέος μεταγγίζεται σε προθερμασμένη διαχωριστική χοάνη και προστίθεται αργά στο διάλυμα της διαμίνης, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση εξουδετέρωσης και η πλήρης καταβύθιση του άλατος 6.14. Το σύστημα αφήνεται για 15 min σε ανάδευση για την πλήρη εξουδετέρωση, και έπειτα για 30 min σε παγόλουτρο, υπό ανάδευση, ώστε να γίνει δυνατή η πλήρης καταβύθιση του άλατος. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και το διήθημα που παραλαμβάνεται αφήνεται για ξήρανση στους 50 °C υπό κενό (400 mbar), ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης (EtOH). Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το κρυσταλλικό άλας του πολυαμιδίου 6.14 ως λευκή πούδρα.

Πίνακας 9.2. Συνθήκες παρασκευής πολυαμιδικών αλάτων.

| Ποιότητα | Αντιδραστήρια | Διαλύτης | Μαζική απόδοση | Μορφή |
|--------------|---|--|----------------|-------------------|
| Άλας PA 6.6 | Εμπορική ποιότητα (BASF) | – | – | Λευκή πούδρα |
| Άλας PA 6.12 | HMD: 22.7 g, 195.6 mmol DC12: 45.0 g, 195.5 mmol | Απόλυτη EtOH | 96 % | Λευκή πούδρα |
| | | 10.8 % w/v HMD (25 °C) 19.6 % w/v (50 °C) | | |
| Άλας PA 6.13 | HMD: 20.3 g, 174.5 mmol DC13: 42.0 g, 172.0 mmol | Απόλυτη EtOH | 97 % | Υποκίτρινη πούδρα |
| | | 15.0 % w/v HMD (25°C) 11.7 % w/v (50 °C) | | |
| Άλας PA 6.14 | HMD: 18.2 g, 157.0 mmol DC14: 39.9 g, 155.0 mmol | Απόλυτη EtOH | 95 % | Λευκή πούδρα |
| | | 13.0 % w/v HMD (25 °C) 11.8 % w/v (50 °C) | | |

Η επιτυχής έκβαση της εφαρμοσθείσας τεχνικής διάλυσης-επανακαταβύθισης επιβεβαιώνεται από τις υψηλές μαζικές αποδόσεις των αλάτων, που κυμάνθηκαν από 95 % έως 97 %, με τις απώλειες να οφείλονται κυρίως στις μεταγγίσεις των διαλυμάτων, όπου παρατηρήθηκαν αποθέσεις των διοξέων και της διαμίνης.

9.2.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαμιδικών αλάτων

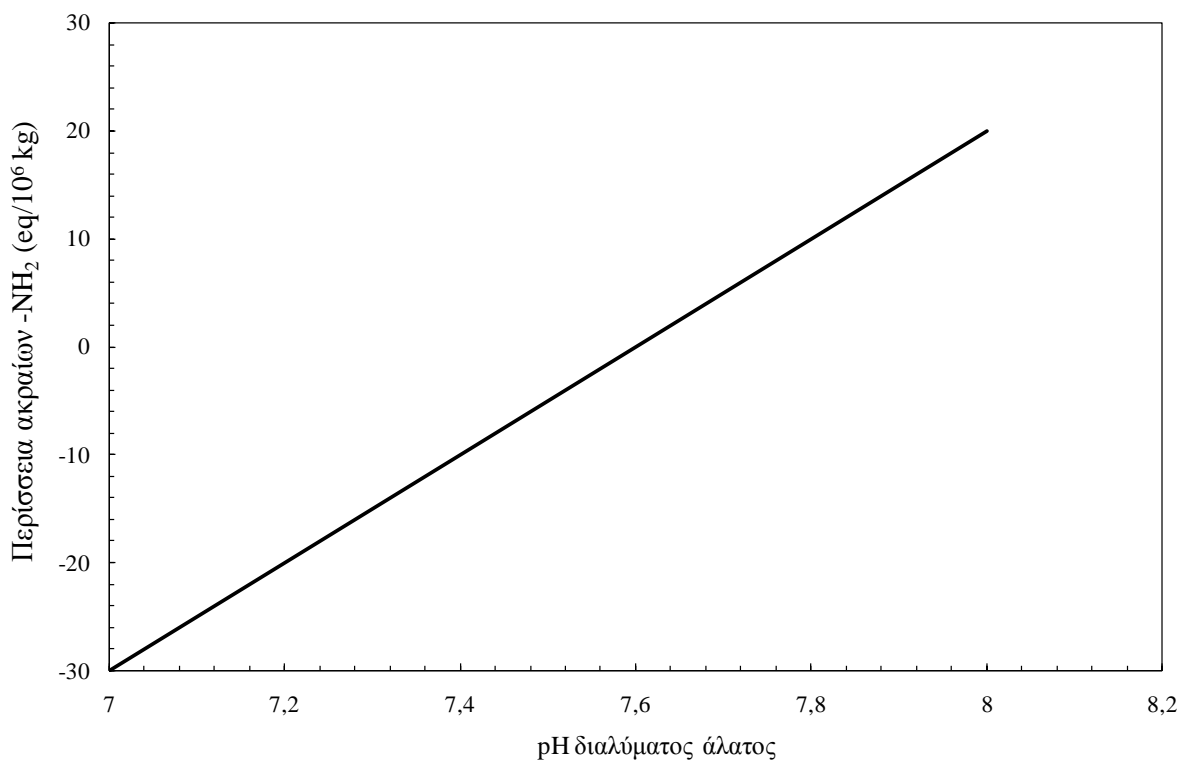
Τα άλατα (άλας PA 6.12, 6.13 και 6.14) που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 9.2.1, καθώς και το εμπορικό άλας PA 6.6, μελετήθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τις εξής μεθόδους:

- Προσδιορισμός pH πρότυπου υδατικού διαλύματος

- Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)
- Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)
- Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

9.2.2.1. Προσδιορισμός pH πρότυπου υδατικού διαλύματος

Η τιμή του pH ενός πρότυπου υδατικού διαλύματος του άλατος πολυαμιδίου αποτελεί μία φυσική σταθερά του. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα άλατος περιεκτικότητας 1 % w/v και μετράται επακριβώς το pH του. Η μέτρηση λαμβάνει χώρα υπό συνεχή ανάδευση σε ηλεκτρονικό pH-μετρο Hanna Instruments του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, σε θερμοκρασία δωματίου. Φυσιολογικά, ένα υδατικό διάλυμα άλατος PA 6.6 με στοιχειομετρική αναλογία δραστικών ομάδων παρουσιάζει τιμή pH στο 7.6 (Σχήμα 9.3) [31, 33, 36]. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές για την τιμή του pH υδατικού διαλύματος των αλάτων PA 6.12, 6.13 και 6.14, οπότε ως τιμή αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η τιμή του άλατος PA 6.6.



Σχήμα 9.3. Εξάρτηση pH διαλύματος άλατος PA 6.6 ως προς την περίσσεια των ελεύθερων αμινομάδων στο άλας [2].

9.2.2.2. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό των ακραίων αμινομάδων και καρβοξυλομάδων στηρίζεται στην ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και περιγράφεται αναλυτικότερα στην Παράγραφο 7.4.1. Για την μέτρηση των αμινομάδων των αλάτων ως διαλύτης χρησιμοποιείται μίγμα 75 % v.v απολύτου αιθανόλης και 25 % v/v απιονισμένο νερό. Η τιτλοδότηση πραγματοποιείται σε διάλυμα 0.1 g ξηρού άλατος σε 100 mL διαλύτη [24], ενώ ως τιτλοδότης χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ ($N_{\text{τιτλοδότη}}=0.025 \text{ meq mL}^{-1}$). Η συγκέντρωση των αμινομάδων $[\text{NH}_2]$ (meq kg^{-1} άλατος) υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης 9.2 [37]:

$$[\text{NH}_3^+] = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * (V_{\text{EP}} - V_0)}{m} \quad (\text{Εξίσωση 9.2})$$

όπου, $N_{\text{τιτλοδότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq mL^{-1}), V_{EP} ο όγκος του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο (mL), V_0 ο όγκος του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο για τον διαλύτη (mL) και m η μάζα του διαλυμένου άλατος (g). Σε κάθε περίπτωση, η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Η μέτρηση των καρβοξυλομάδων των αλάτων πραγματοποιείται αμέσως μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης των αμινομάδων, χρησιμοποιώντας το ίδιο διάλυμα του άλατος των εξουδετερωμένων αμινομάδων. Ως τιτλοδότης χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα TBAOH σε BeOH ($N_{\text{τιτλοδότη}} \approx 0.05 \text{ meq mL}^{-1}$). Προκύπτουν τρεις ισοδύναμοι όγκοι, V_1 , V_2 , V_3 , με τον πρώτο να αντιστοιχεί στην αντίδραση της περίσσειας του τιτλοδότη $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ της μέτρησης των αμινομάδων με τον τιτλοδότη των καρβοξυλομάδων TBAOH/BeOH, το δεύτερο στην αντίδραση των πρωτονιωμένων αμινομάδων με τον τιτλοδότη TBAOH/BeOH, και το τρίτο στην αντίδραση των ιονισμένων καρβοξυλομάδων με τον τιτλοδότη TBAOH/BeOH. Η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης 9.3:

$$[\text{COO}^-] = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * (V_3 - V_2 - V_1)}{m} \quad (\text{Εξίσωση 9.3})$$

9.2.2.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Τα σημεία τήξης (T_m) και η ενθαλπία τήξης (ΔH_f) των πολυαμιδικών αλάτων προσδιορίστηκαν μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.2. Οι μετρήσεις

πραγματοποιήθηκαν σε DSC τύπου DSC 1 STAR[®] της εταιρείας Mettler, του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που στεγάζεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε θέρμανση των δειγμάτων (≈ 5 mg) από τους 30 °C στους 250 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ σε ροή αζώτου (20 mL min⁻¹).

9.2.2.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

➤ Περιγραφή της μεθόδου

Η αρχή της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) βασίζεται στην μεταβολή βάρους που υφίσταται μία ουσία όταν αυτή θερμαίνεται για μία χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η μάζα του δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της, ενώ διατηρείται ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγόμενων προϊόντων, η οποία μπορεί να είναι οξειδωτική (π.χ. O₂, αέρας) ή αναγωγική (π.χ. He, N₂, Ar). Η θερμοσταθμική ανάλυση εφαρμόζεται στην παρακολούθηση φαινομένων αποσύνθεσης και οξείδωσης ή για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος, που έχουν σαν συνέπεια μεταβολές στην μάζα του δείγματος. Επίσης, χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις εξάχνωσης, εξάτμισης και εκρόφησης αερίων συστατικών από δείγματα.

Κατά την ανάλυση, το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μία αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μία 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 θερμοσταθμική 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 [38].

➤ Πειραματικές συνθήκες

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό τύπου TGA/DSC 1 της εταιρείας Mettler (Σχήμα 9.4) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που στεγάζεται στο

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε θέρμανση των δειγμάτων (≈ 10 mg) από τους 30 °C στους 300 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min^{-1} και ροή αζώτου 30 mL min^{-1} . Από τα θερμογραφήματα προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης (T_d) των πολυαμιδικών αλάτων. Σε κάθε περίπτωση, η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.



Σχήμα 9.4. Συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA/DSC 1 (Mettler Inc.) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

9.2.2.5. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των πολυαμιδικών αλάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εύρος 3° – 60° (2θ), σε όργανο τύπου Siemens D-5000 που ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Περισσότερα στοιχεία επί των τεχνικών χαρακτηριστικών του οργάνου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.3. Η ταχύτητα περιστροφής του γωνιόμετρου καθορίστηκε στις $0.01^\circ \text{sec}^{-1}$.

9.2.2.6. Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Για την ταυτοποίηση των πολυαμιδικών αλάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της υπέρυθρου φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Τα προς ανάλυση δείγματα είναι στερεή σκόνη και διαμορφώνονται σε παστίλια με ανάμειξη μικρής ποσότητας αυτής με άνυδρο KBr (θεωρητική αναλογία ουσίας/KBr = 1/100). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί από αχάτι, ακολούθως συμπιέζεται σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού και φτιάχνεται παστίλια [39]. Τα φάσματα συλλέχθηκαν από εργαστηριακό υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.,

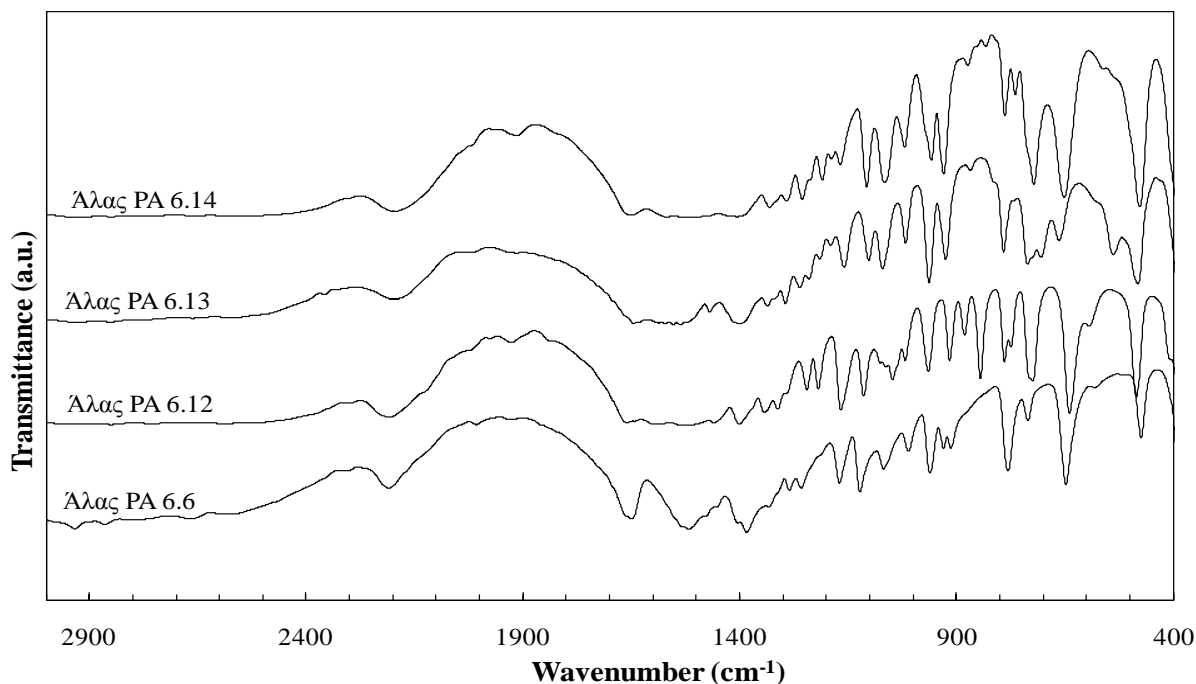
τύπου Biorad Excalibur FTS 3000MX, σε συχνότητες εύρους $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ με ανάλυση 4 cm^{-1} .

9.2.3. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού πολυαμιδικών αλάτων

Τα άλατα των πολυαμιδίων είναι οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται από την εξουδετέρωση ενός οργανικού οξέος και μίας οργανικής βάσης. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα συνιστούν τους κρυστάλλους του άλατος σχηματίζοντας συνεχείς αλυσίδες $[\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_x\text{COO}]^{2-}$ ενωμένες με δεσμούς υδρογόνου [40]. Τα εν λόγω άλατα είναι σημαντικά ενδιάμεσα της βιομηχανίας των πολυαμιδίων, καθώς εξασφαλίζουν την απαραίτητη στοιχειομετρική αναλογία των αρχικών μονομερών [41]. Στην παρούσα εργασία, η εφαρμοσθείσα τεχνική για την σύνθεσή τους, δηλαδή η διάλυση-επανακαταβύθιση από αιθανολικά διαλύματα, οδήγησε στην επιτυχή παρασκευή αλάτων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου PA 6.(x+2), όπου $x=10, 11, 12$, κρινόμενη αρχικά από τις υψηλές μαζικές αποδόσεις σε όλες τις περιπτώσεις (95–97 %, Πίνακας 9.2), και τα στερεά μονομερή απομονώθηκαν σε μορφή λεπτής πούδρας.

Η σύνθεση των πολυαμιδικών μονομερών σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 9.1 επιβεβαιώθηκε μέσω ανάλυσης FTIR, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις τα ληφθέντα φάσματα περιείχαν τις χαρακτηριστικές κουφές των ιονισμένων αμινομάδων και καρβοξυλομάδων (Σχήμα 9.5). Ειδικότερα, η ισχυρή απορρόφηση στα 2200 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης της πρωτονιωμένης αμινομάδας ($-\text{NH}_3^+$). Η ασθενής απορρόφηση στα 1660 cm^{-1} οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση κάμψεως της πρωτονιωμένης αμινομάδας ($-\text{NH}_3^+$), ενώ η ασθενής απορρόφηση στα 1125 cm^{-1} αντιστοιχεί στην εγκάρσια δόνηση κύλισης (transverse rolling vibration) της πρωτονιωμένης αμινομάδας ($-\text{NH}_3^+$). Η ύπαρξη ιονισμένων καρβοξυλομάδων ($-\text{COO}^-$) αποδεικνύεται από την ασθενή απορρόφηση στα 1410 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε σύμμετρη δόνηση τάσης [24, 35, 42].

Επιπλέον, η ποιότητα και η καταλληλότητα των παρασκευασθέντων μονομερών για τον επικείμενο πολυμερισμό εξετάστηκαν βάσει της ισορροπίας ακραίων ομάδων (Πίνακας 9.3). Πιο συγκεκριμένα, οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις αμινομάδων και καρβοξυλομάδων βρέθηκαν να αποκλίνουν ελαφρά από τις θεωρητικές, υποδεικνύοντας άλατα με περίσσεια ακραίων ομάδων ($D=[\text{COOH}]-[\text{NH}_2]$) που κυμάνθηκε από -170 έως 170 meq kg^{-1} , τιμή που είναι αποδεκτή, αν κανείς την συγκρίνει με την αντίστοιχη τιμή της εμπορικής ποιότητας του άλατος PA 6.6 (520 meq kg^{-1}).



Σχήμα 9.5. Φάσματα FTIR παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων.

Ομοίως, οι τιμές του pH των υδατικών διαλυμάτων των αλάτων κυμάνθηκαν πλησίον της ουδέτερης περιοχής, που για την περίπτωση του άλατος PA 6.6 θεωρείται η τιμή του 7.6 (Σχήμα 9.3). Η χαμηλότερη τιμή της εμπορικής ποιότητας του άλατος PA 6.6 (pH=7.1, Πίνακας 9.3) είναι σε συμφωνία με την περίσσεια καρβοξυλομάδων που προαναφέρθηκε, η οποία συχνά απαντάται σκόπιμα σε εμπορικά άλατα και χρησιμοποιείται ως μέσο ελέγχου (τερματισμού) της αντίδρασης πολυαμιδοποίησης σε επιθυμητά μοριακά βάρη.

Πίνακας 9.3. Αποτελέσματα ισορροπίας ακραίων ομάδων των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων PA 6.6, 6.12, 6.13 και 6.14.

| | $[\text{NH}_2]_{\text{θεωρ.}}^{\text{a)}}$ (meq kg ⁻¹) | $[\text{NH}_2]$ (meq kg ⁻¹) | $[\text{COOH}]$ (meq kg ⁻¹) | $D^{\text{β)}$ (meq kg ⁻¹) | pH |
|------------------------|---|--|--|---|-----|
| Άλας PA 6.6 (εμπορικό) | 7630 | 7650 ± 190 | 8170 ± 100 | 520 | 7.1 |
| Άλας PA 6.12 | 5780 | 5720 ± 60 | 5580 ± 100 | -140 | 7.8 |
| Άλας PA 6.13 | 5560 | 5460 ± 60 | 5290 ± 60 | -170 | 7.3 |
| Άλας PA 6.14 | 5350 | 5160 ± 70 | 5330 ± 60 | 170 | 7.6 |

^{a)} $[\text{NH}_2]_{\text{θεωρ.}} = [\text{COOH}]_{\text{θεωρ.}} = 2 \times 10^6 / (\text{MB}_{\text{διοξέος}} + \text{MB}_{\text{διαμίνης}})$, οι θεωρητικές συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων (meq kg⁻¹), $\text{MB}_{\text{διοξέος}}$ και $\text{MB}_{\text{διαμίνης}}$ το μοριακό βάρος του διοξέος και της διαμίνης αντίστοιχα.

^{β)} $D = [\text{COOH}] - [\text{NH}_2]$, η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων (meq kg⁻¹)

Οι συνθήκες πολυμερισμού εξαρτώνται ουσιαστικά από τις θερμικές ιδιότητες των μονομερών, συνεπώς πριν τον σχεδιασμό της διεργασίας πολυμερισμού άνυδρων συνθηκών προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης (T_d) και τήξης (T_m) των αλάτων. Οι τιμές T_d βρέθηκαν μεταξύ 197.8 και 210.7 °C (Πίνακας 9.4), υποδεικνύοντας ότι τα υψηλού αλειφατικού περιεχομένου βιοσυνθετικά άλατα είναι αποδεκτής θερμικής σταθερότητας, και κατάλληλα για χρήση ως μονομερή πολυαμιδοποίησης. Δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική διαφοροποίηση των εν λόγω τιμών στις τρεις περιπτώσεις υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, παρά μόνο μία ελαφρά μείωση σε σχέση με το άλας PA 6.6. Επιπροσθέτως, υπολογίστηκε το στερεό υπόλειμμα μετά την αποικοδόμηση των αλάτων (Πίνακας 9.4), το οποίο βρέθηκε μεταξύ 82.8 % και 89.1 %, με την υψηλότερη τιμή να αντιστοιχεί στα άλατα μακριάς αλειφατικής αλυσίδας, προφανώς λόγω του αυξημένου περιεχομένου άνθρακα.

Πίνακας 9.4. Αποτελέσματα ανάλυσης DSC και TGA των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων PA 6.6, 6.12, 6.13 και 6.14.

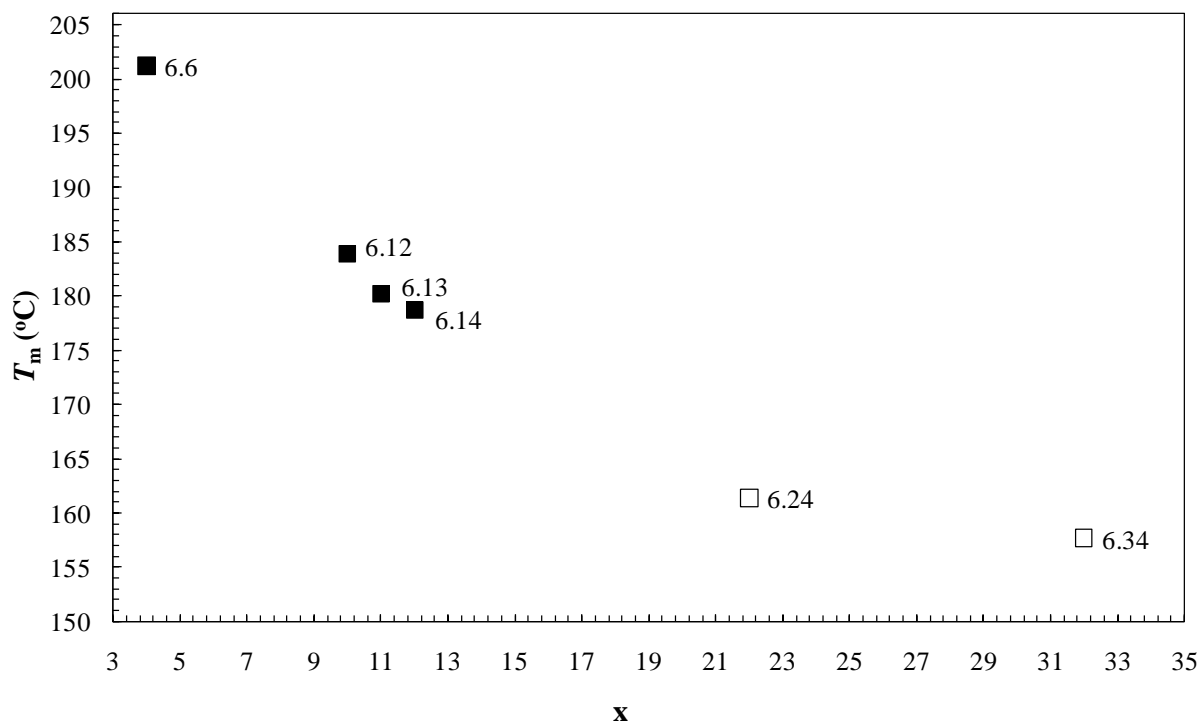
| | T_m (°C) | ΔH_f (J g ⁻¹) | T_d (°C) | Υπόλειμμα % |
|----------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Άλας PA 6.6 (εμπορικό) | 203.0 ± 0.6 | 216.9 ± 10.2 | 210.7 ± 5.2 | 82.8 ± 4.2 |
| Άλας PA 6.12 ^{a)} | 185.1 ± 1.6 | 163.2 ± 15.7 | 200.9 ± 0.3 | 87.4 ± 5.1 |
| Άλας PA 6.13 | 181.5 ± 0.1 | 170.0 ± 4.4 | 199.4 ± 0.7 | 89.1 ± 3.9 |
| Άλας PA 6.14 ^{a)} | 180.1 ± 0.1 | 177.6 ± 10.8 | 197.8 ± 2.0 | 88.9 ± 3.7 |

^{a)} Οι τιμές T_m και ΔH_f ανταποκρίνονται στα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας.

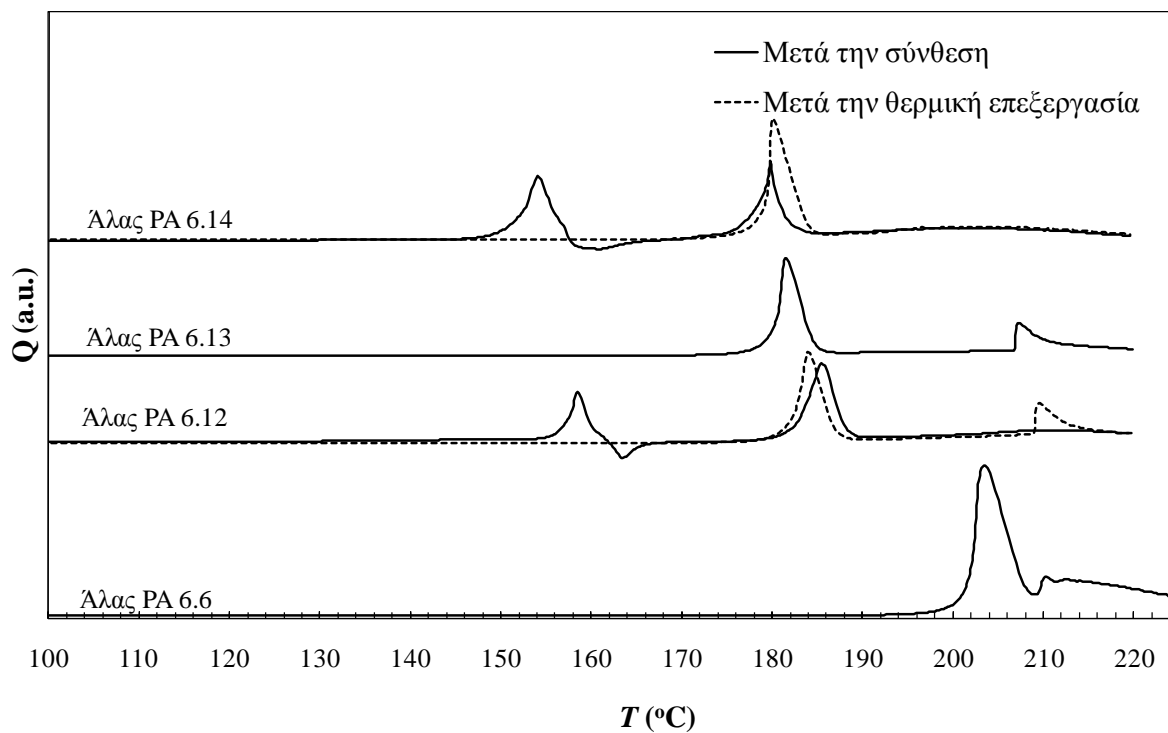
Αναφορικά με τα δεδομένα της ανάλυσης DSC, τα σημεία τήξης κυμάνθηκαν από 180.1 έως 203.0 °C (Πίνακας 9.4), με τις εν λόγω τιμές να μειώνονται συστηματικά όσο το αλειφατικό περιεχόμενο αυξάνεται (Σχήμα 9.6). Φαίνεται ότι αυτή η φυσική σταθερά εξαρτάται κυρίως από το μήκος της αλυσίδας και την συγκέντρωση των ιοντικών δεσμών, και όχι τόσο από στερεοχημικούς παράγοντες (άρτιος ή περιττός αριθμός μεθυλενομάδων), όπως συμβαίνει στα πολυαμίδια [4].

Στα γραφήματα DSC (Σχήμα 9.7, μετά την σύνθεση) του άλατος PA 6.12 και PA 6.14, παρατηρήθηκε μία επιπρόσθετη ενδόθερμη κορυφή, σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του σημείου τήξης ($T=158.5$ °C και 153.1 °C αντίστοιχα). Αυτή η ένδειξη συνδυάστηκε με απώλεια μάζας που παρατηρήθηκε στα γραφήματα TGA, ακριβώς στις ίδιες θερμοκρασίες και μόνο στα εν λόγω άλατα. Μάλιστα, ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός ότι η ενδόθερμη κορυφή του DSC εξαφανίστηκε κατόπιν θερμικής επεξεργασίας των αλάτων

στην θερμοκρασία των κορυφών για χρόνο ίσο με $t=10$ min (Σχήμα 9.7, μετά την θερμική επεξεργασία).

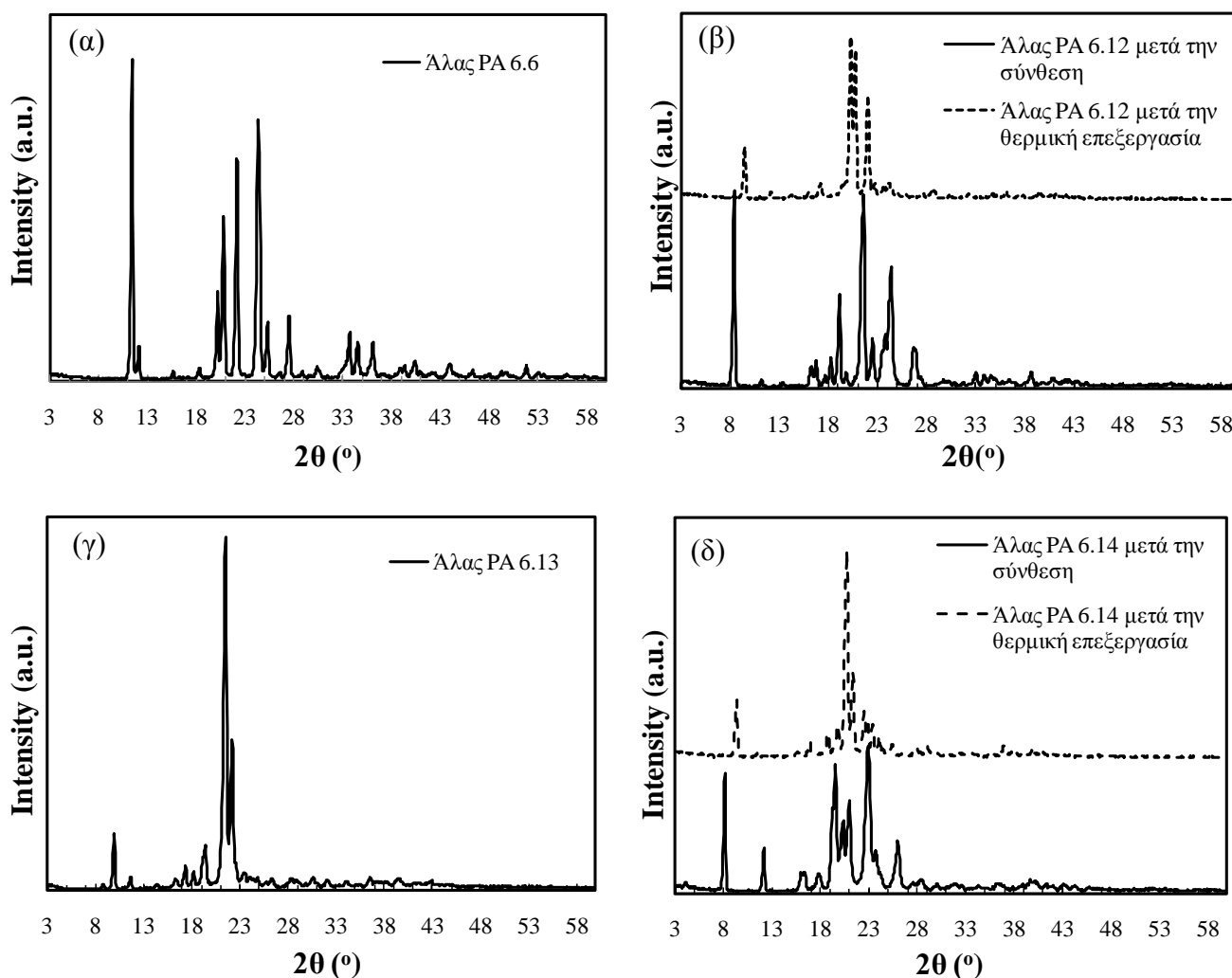


Σχήμα 9.6. Σημεία τήξης (T_m) των πολυαμιδικών αλάτων συναρτήσει του αριθμού ομάδων μεθυλενίου του διοξέος (x): (■)πειραματικά δεδομένα παρούσας διατριβής, (□) βιβλιογραφική αναφορά [11].



Σχήμα 9.7. Γραφήματα DSC των πολυαμιδικών αλάτων.

Επιπροσθέτως, ελήφθησαν για πρώτη φορά για αυτά τα πολυαμιδικά άλατα τα φάσματα XRD (Σχήμα 9.8). Γενικά, τα άλατα των διαμινών και των διοξέων χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλή κρυσταλλικότητα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τα ληφθέντα ακτινογραφήματα. Τα άλατα των PA 6.12 και 6.14 μετά την σύνθεση χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες κρυσταλλικές αποστάσεις d (Πίνακας 9.5), σε σχέση με τα άλατα των PA 6.6 και 6.13, υποδεικνύοντας χαλαρότερα κρυσταλλικά πλέγματα. Ωστόσο, μετά την θερμική επεξεργασία των αλάτων, η μεγαλύτερη απόσταση d (που αντιστοιχεί στην κορυφή της χαμηλότερης γωνίας) μειώθηκε σημαντικά, υποδεικνύοντας ότι το κρυσταλλικό πλέγμα τους περιλάμβανε κάποια ποσότητα διαλύτη, η οποία απομακρυνόμενη επέτρεψε την υιοθέτηση πιο συμπαγούς κρυσταλλικής δομής. Έτσι, συγκρίνοντας τις μεγαλύτερες κρυσταλλικές αποστάσεις για τα άλατα κατόπιν της θερμικής επεξεργασίας, παρατηρείται ότι η απόσταση αυξάνεται ανάλογα με το αλειφατικό περιεχόμενο του διοξέος, υποδεικνύοντας ελαφρά χαλάρωση του κρυσταλλικού πλέγματος με απομάκρυνση των δεσμών υδρογόνου.

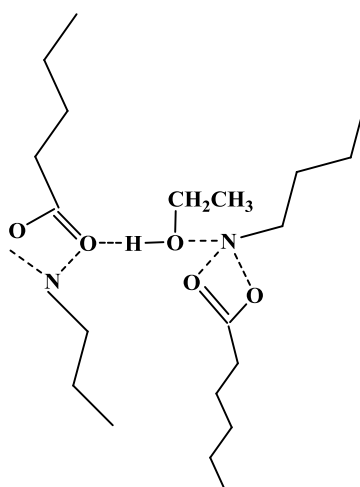


Σχήμα 9.8. Φάσματα XRD πολυαμιδικών αλάτων (α) PA 6.6, (β) PA 6.12, (γ) PA 6.13 και (δ) PA 6.14.

Πίνακας 9.5. Κρυσταλλικές αποστάσεις XRD των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων.

| | Άλας PA 6.6 | Άλας PA 6.12 | | Άλας PA 6.13 | Άλας PA 6.14 | |
|-------|-------------|---------------------|---------------------------------|--------------|---------------------|---------------------------------|
| | | Μετά την σύνθεση | Μετά την θερμική επεξεργασία | | Μετά την σύνθεση | Μετά την θερμική επεξεργασία |
| d (Å) | 7.73 | 10.58 | 9.52 | 8.97 | 11.01 | 9.57 |
| | 4.35 | 4.64 | 4.29 | 4.59 | 4.55 | 4.31 |
| | 3.97 | 4.11 | 4.17 | 4.14 | 4.38 | 4.16 |
| | 3.62 | 3.65 | 3.95 | 3.97 | 4.24 | 3.94 |

Ερμηνεύοντας την κατακράτηση του διαλύτη στις κρυσταλλικές δομές των αλάτων PA 6.12 και 6.14, φαίνεται ότι κάποια μόρια της πολικής αιθανόλης εγκλωβίστηκαν στην κρυσταλλική δομή των αλάτων κατά την σύνθεσή τους, με βάση παρόμοια αποτελέσματα για πολυαμιδικά άλατα του τύπου PA $m.(m\pm 2)$ και PA $m.(m\pm 4)$ [43], όπου νερό ή μεθανόλη εγκλωβίστηκε στα κρυσταλλικά τους πλέγματα κατά την καταβύθιση. Στην παρούσα εργασία, ο εγκλεισμός της αιθανόλης επιτράπη από την ταχεία κρυστάλλωση, λόγω της άμεσης καταβύθισης των αλάτων κατά την ψύξη του συστήματος. Επιπλέον, στην περίπτωση των αλάτων των PA 6.12 και PA 6.14 ευνοήθηκε από τις χαλαρότερες κρυσταλλικές δομές σε σχέση με τα άλατα του PA 6.6 και PA 6.13, όπως υποδεικνύεται από την υψηλότερη τιμή d της πρώτης κορυφής, ακόμη και μετά την θερμική επεξεργασία (Πίνακας 9.5). Συμπερασματικά, τα προσροφημένα μόρια της αιθανόλης φαίνεται να δεσμεύονται μεταξύ γειτονικών αλυσίδων του άλατος (Σχήμα 9.9), σε συμφωνία με τον μηχανισμό απορρόφησης νερού στα πολυαμίδια που έχει προταθεί από τους Lebedeva et al. [44]. Ως συνέπεια αυτού του εγκλεισμού, η αιθανόλη δεν μπορεί να εξατμιστεί σε ήπιες συνθήκες ξήρανσης (50 °C) και απαιτεί ιδιαίτερη θερμική επεξεργασία.

**Σχήμα 9.9.** Μηχανισμός εγκλεισμού μορίων αιθανόλης στο κρυσταλλικό πλέγμα των πολυαμιδικών αλάτων.

Μετά την κορυφή της απομάκρυνσης του έγκλειστου διαλύτη από την κρυσταλλική δομή των αλάτων PA 6.12 και 6.14, παρατηρήθηκε στα γραφήματα DSC μία εξώθερμη μετάπτωση (Σχήμα 9.7, μετά την σύνθεση), προφανώς λόγω της κρυστάλλωσης προς σταθερότερη δομή των αλάτων, εν απουσία του διαλύτη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των αλάτων των PA 6.12 και 6.13, εμφανίστηκαν μικρές ενδόθερμες κορυφές υψηλότερου σημείου τήξης από τα αντίστοιχα των αλάτων, ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ολιγομερών κατά την θερμική επεξεργασία και την θέρμανση της ανάλυσης του DSC. Η τελευταία παρατήρηση θεωρείται μία χρήσιμη ένδειξη της αυθόρμητης τάσης για πολυμερισμό των εν λόγω αλάτων, εν αντιθέσει με την ποιότητα του PA 6.14, όπου δεν παρατηρήθηκε τέτοια ενδόθερμη κορυφή, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πολυμερισμών που θα ακολουθήσουν.

9.3. Παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

9.3.1. Πολυμερισμός τήγματος άνυδρων συνθηκών

Ως πρώτες ύλες για την παρασκευή των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα των πολυαμιδίων PA 6.12, PA 6.13 και PA 6.14 που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της Ενότητας 9.2, ενώ για την παρασκευή του PA 6.6 ως υλικού αναφοράς χρησιμοποιήθηκε εμπορικό άλατι PA 6.6 της εταιρείας BASF GmbH (Germany). Για να αριστοποιηθεί η διεργασία πολυμερισμού και οι ιδιότητες των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πολυμερισμών, μεταβάλλοντας παράγοντες όπως η θερμοκρασία διεξαγωγής, η αρχική άσκηση υπερπίεσης, ο χρόνος πολυμερισμού και η προσθήκη περίσσειας εξαμεθυλενοδιαμίνης.

Τα PA 6.(x+2), όπου x=10, 11, 12, αλλά και το PA 6.6 ως υλικό αναφοράς, παρασκευάστηκαν με εφαρμογή της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, αναλυτική αναφορά στην οποία παρουσιάζεται στα πλαίσια του Κεφαλαίου 3 (Ενότητα 2.3). Η διαδικασία του άνυδρου πολυμερισμού τήγματος έλαβε χώρα στον αντιδραστήρα που περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 5.1.2.1, σύμφωνα με την γενική πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 5.1.2.2.

Οι ειδικότερες συνθήκες του παρόντος Κεφαλαίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6. Η θερμοκρασία της αντίδρασης (T_{R1}) στο 1^ο στάδιο του άνυδρου πολυμερισμού τήγματος

επιλέγεται βάσει του σημείου τήξης του άλατος (Πίνακας 9.4), και συγκεκριμένα αυξημένη κατά περίπου 30 °C. Στην περίπτωση του PA 6.13 κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη μικρής ποσότητας εξαμεθυλενοδιαμίνης (0.3 %), λόγω της εντονότερης απώλειάς της, όπως αυτή διαφάνηκε από την ανάλυση του προϊόντος πολυαμιδίου σε πειράματα αριστοποίησης. Η ελάχιστη αρχική υπερπίεση ($P_{\text{αρχική}}$) της τάξεως των 1–2 bar ασκείται για την εξασφάλιση της στεγανότητας του συστήματος, αφού κατά την θέρμανση του αντιδραστήρα παρατηρείται μείωσή της, λόγω ανομοιόμορφης διαστολής των μεταλλικών μερών. Από την άλλη, η αύξηση της πίεσης που παρατηρείται κατά τον πολυμερισμό, οδηγώντας σε $P_{\text{τελική}} > P_{\text{αρχική}}$ (Πίνακας 9.6) οφείλεται στην παραγωγή μορίων νερού κατά την αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης του διοξέος με τη διαμίνη, αλλά και σε κάποιου βαθμού εξάχνωση της πτητικής διαμίνης. Στο 2^ο στάδιο λαμβάνει χώρα εκτόνωση της πίεσης του αντιδραστήρα και πολυμερισμός τήγματος σε ατμοσφαιρική πίεση, με ταυτόχρονη ροή άζωτου, και θερμοκρασία (T_{R2}) που κυμαίνεται περίπου 50–60 °C πάνω από το σημείο τήξης του εκάστοτε άλατος. Με αυτόν τον τρόπο επιταχύνεται η αντίδραση, αφ' ενός λόγω αύξησης της θερμοκρασίας στο στάδιο αυτό και αφ' ετέρου λόγω ώθησης της αμφίδρομης αντίδρασης προς την κατεύθυνση των προϊόντων, με το άζωτο να δρα ως φέρον αέριο του παραγόμενου παραπροϊόντος (νερού). Το παρασκευασθέν πολυμερές θραύεται και ξηραίνεται στους 80°C, για 4 h υπό κενό (700 mbar), για να υποβληθεί εν συνεχεία σε αναλύσεις και μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

Πίνακας 9.6. Συνθήκες παρασκευής πολυαμιδίων.

| | Περίσσεια HMD (g) | Συνθήκες πολυμερισμού | | Μαζική απόδοση | Μορφή |
|---------|-------------------|---|---|----------------|-----------------------|
| | | 1 ^ο στάδιο | 2 ^ο στάδιο | | |
| PA 6.6 | – | $P_{\text{αρχική}}=1 \text{ bar}$ | $T_{R2}=255 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{R2} = 1 \text{ h}$ | 96 % | Λευκό |
| | | $P_{\text{τελική}}=12 \text{ bar}$ $T_{R1}=230 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{R1} = 1 \text{ h}$ | | | αδιαφανές στερεό |
| PA 6.12 | – | $P_{\text{αρχική}}=2 \text{ bar}$ | $T_{R2}=240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{R2} = 1 \text{ h}$ | 93 % | Λευκό |
| | | $P_{\text{τελική}}=10 \text{ bar}$ $T_{R1}=215 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{R1} = 1 \text{ h}$ | | | ημιδιαφανές στερεό |
| PA 6.13 | 0.3 % | $P_{\text{αρχική}}=2 \text{ bar}$ | $T_{R2}=240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{R2} = 1 \text{ h}$ | 89 % | Υποκίτρινο |
| | | $P_{\text{τελική}}=10 \text{ bar}$ $T_{R1}=215 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{R1} = 1 \text{ h}$ | | | διαφανές στερεό |
| PA 6.14 | – | $P_{\text{αρχική}}=2 \text{ bar}$ | $T_{R2}=235 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{R2} = 1.5 \text{ h}$ | 78 % | Λευκό |
| | | $P_{\text{τελική}}=6 \text{ bar}$ $T_{R1}=210 \text{ }^{\circ}\text{C}, t_{R1} = 1 \text{ h}$ | | | αδιαφανές στερεό |

Όσον αφορά την διάρκεια των δύο σταδίων, στις περιπτώσεις των PA 6.6, 6.12 και 6.13 κρίθηκε ως ικανοποιητικός χρόνος κατόπιν πειραμάτων αριστοποίησης η 1 h και για τα δύο στάδια, με βάση τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών που θα συζητηθούν ακολούθως. Αντίθετα, στην περίπτωση του PA 6.14 διαπιστώθηκε αδυναμία επιτυχούς πολυμερισμού παρά την προσπάθεια αριστοποίησης, με αποτέλεσμα να παραταθεί το 2^ο στάδιο κατά 50 %, αγγίζοντας την 1.5 h.

9.3.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης

Τα πολυαμίδια που παρασκευάστηκαν με τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών υπεβλήθησαν σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) με στόχο την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους. Η διαδικασία του ΠΣΚ πραγματοποιήθηκε στην διάταξη που περιγράφεται στην Παράγραφο 5.2.1, σύμφωνα με την γενική πειραματική διαδικασία της Παραγράφου 5.2.2. Οι ειδικότερες συνθήκες του παρόντος Κεφαλαίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.7. Η θερμοκρασία του ΠΣΚ (T_R) επιλέχθηκε βάσει των σημείων τήξης των πολυαμιδίων, και συγκεκριμένα 50–60 °C χαμηλότερη αυτού, ενώ ο χρόνος της αντίδρασης (t_R) ήταν 4 h. Το προφίλ που εφαρμόστηκε βασίζεται στις μελέτες των Κεφαλαίων 7 και 8, όπου διαφάνηκε αποτελεσματικότερη η θερμοκρασία των 200 °C ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους του PA 6.6 και του νανοσυνθέτου PA 6.6, αλλά και ο ρυθμός ροής αζώτου αριστοποιήθηκε στην τιμή των 260 mL min⁻¹.

Πίνακας 9.7. Συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πολυαμιδίων.

| | T_R (°C) | t_R (h) | Παροχή αζώτου N_2 (mL min ⁻¹) | Μορφή |
|---------|------------|-----------|--|----------------------------|
| PA 6.6 | 200 | 4 | 260 | Λευκό αδιαφανές στερεό |
| PA 6.12 | 160 | 4 | 260 | Λευκό ημιδιαφανές στερεό |
| PA 6.13 | 150 | 4 | 260 | Υποκίτρινο διαφανές στερεό |
| PA 6.14 | 155 | 4 | 260 | Λευκό αδιαφανές στερεό |

9.3.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια που παρασκευάστηκαν μέσω πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών χαρακτηρίστηκαν εκτενώς ώστε να ταυτοποιηθεί η δομή τους, να προσδιοριστεί το

μοριακό βάρος τους, αλλά και τα θερμικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι:

- Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων
- Προσδιορισμός ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)
- Μέτρηση απορρόφησης υγρασίας

Στην περίπτωση των προϊόντων ΠΣΚ μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με το μοριακό βάρος, δηλαδή οι ελεύθερες ομάδες και το ιξώδες διαλύματος των πολυαμιδίων, ώστε να διαφανεί η αποτελεσματικότητα της τεχνικής πολυμερισμού. Περαιτέρω ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός δεν κρίθηκαν αναγκαίοι, καθώς τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά δεν αναμένεται να μεταβάλλονται στο εύρος μοριακών βαρών που εξετάστηκε.

9.3.3.1. Υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Στο παρόν τμήμα της μελέτης, τα προς ανάλυση δείγματα είναι στερεή σκόνη πολυαμιδίων και διαμορφώνονται σε παστίλια με ανάμειξη μικρής ποσότητας αυτής με άνυδρο KBr (θεωρητική αναλογία ουσίας/KBr = 1/100). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί από αχάτι, ακολούθως συμπιέζεται σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού και φτιάχνεται παστίλια [39]. Τα φάσματα συλλέχθηκαν από εργαστηριακό υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του Οριζόντιου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., τύπου Biorad Excalibur FTS 3000MX, σε συχνότητες εύρους 4000 – 400 cm^{-1} με ανάλυση 4 cm^{-1} .

9.3.3.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για την ταυτοποίηση και των χαρακτηρισμό των πολυαμιδικών δομών πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD σε εύρος 2° – 30° , σε όργανο τύπου Siemens D-5000 που ανήκει στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, με ταχύτητα

περιστροφής του γωνιόμετρου στις $0.01^\circ \text{ sec}^{-1}$. Περισσότερα στοιχεία επί των τεχνικών χαρακτηριστικών του οργάνου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.3..

9.3.3.3. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων ομάδων

Οι ελεύθερες ομάδες $-\text{NH}_2$ και $-\text{COOH}$ των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων προσδιορίστηκαν μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Η περιγραφή της μεθόδου περιγράφεται στην Παράγραφο 7.4.1.1., ενώ πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι όμοια με αυτήν που περιγράφεται στην Παράγραφο 7.4.1.2. Από τις ελεύθερες ομάδες υπολογίστηκε το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) βάσει της Εξίσωσης 9.4:

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{[\text{COOH}] + [\text{NH}_2]} \quad (\text{Εξίσωση 9.4})$$

9.3.3.4. Προσδιορισμός ιξώδους διαλυμάτων πολυαμιδίου

Για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$ των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων, τα δείγματα υποβάλλονται σε ξήρανση στους 80°C για 4 h υπό κενό (700 mbar). Στην συνέχεια 0.5 g πολυαμιδίου διαλύονται σε 100 mL διαλύτη *m*-κρεζόλης, και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση όλη την νύχτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς $0.2308 \text{ mm}^2 \text{ sec}^{-2}$, σε σταθερή θερμοκρασία των 25°C . Οι τιμές $[\eta]$ ελήφθησαν με μέσω μέτρησης ενός σημείου από την σχέση των Solomon και Ciuta [45]:

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_{\text{rel}})} \quad (\text{Εξίσωση 9.5})$$

όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dL^{-1}), η_{sp} το ειδικό ιξώδες και η_{rel} το σχετικό ιξώδες του διαλύματος. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η δεν πραγματοποιήθηκε συσχέτιση του $[\eta]$ με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμες εκφράσεις για τα μελετούμενα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και η εφαρμογή της έκφρασης που ισχύει για το PA 6.6 απέδωσε μη ρεαλιστικά αποτελέσματα.

9.3.3.5. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων πραγματοποιήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Περισσότερα για την περιγραφή της μεθόδου παρατίθενται στην Παράγραφο 6.1.4.2. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όργανο τύπου DSC 1 STAR^e της εταιρείας Mettler, του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που στεγάζεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Για κάθε μέτρηση, το δείγμα μάζας ≈ 10 mg θερμαινόταν από τους -60 °C στους 300 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 και 20 °C min^{-1} υπό ροή αζώτου (20 mL min^{-1}) για τον προσδιορισμό του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g), και παρέμενε σε αυτήν την θερμοκρασία για 10 min με στόχο την πλήρη διαγραφή της θερμικής του προϊστορίας. Εν συνεχεία, το δείγμα ψυχόταν στους 30 °C ώστε να ληφθεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c). Ακολουθούσε δεύτερη θέρμανση για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης (T_m), της ενθαλπίας τήξης ΔH_f και του κλάσματος μάζας κρυσταλλικότητας $x_c\%$ του πολυαμιδίου ($x_c\% = \Delta H_f / \Delta H_0$, όπου ΔH_0 θεωρείται ίση με 211.32 J g^{-1} , βλ. Παράγραφος 6.1.4.2). Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

9.3.3.6. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας αποικοδόμησης (T_d) των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση σε θερμοζυγό τύπου TGA/DSC 1 της εταιρείας Mettler του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που στεγάζεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε θέρμανση των δειγμάτων (≈ 5 mg) από τους 30 °C στους 600 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min^{-1} και ροή αζώτου 30 mL min^{-1} . Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

9.3.3.7. Μέτρηση απορρόφησης υγρασίας

Η ικανότητα απορρόφησης υγρασίας των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων προσδιορίστηκε σε δείγματα λεπτών φύλλων (film) που παρασκευάστηκαν με χρήση θερμόπρεσσας (20 μm). Τα φύλλα εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό για 24 h στους 40 °C, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570. Η απορρόφηση υγρασίας σε 24 h κανονικοποιήθηκε ως προς το βάρος του ξηρού δείγματος. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ελήφθη μέσω διπλών μετρήσεων.

9.3.4. Αποτελέσματα και συζήτηση χαρακτηρισμού πολυαμιδίων

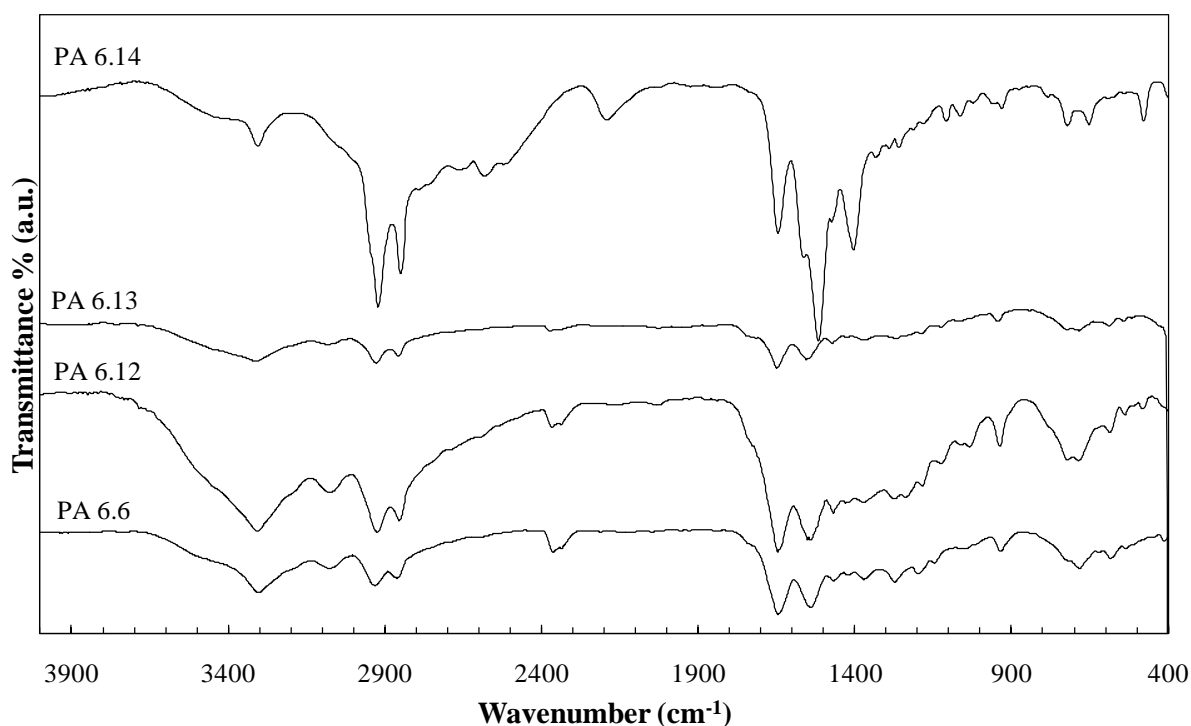
9.3.4.1. Πολυμερισμός τήγματος άνυδρων συνθηκών

Τα πολυαμιδικά άλατα που παρασκευάστηκαν με βάση την εξαμεθυλενοδιαμίνη και το αδιπικό οξύ ή τα βιοσυνθετικά διοξέα υψηλού αλειφατικού περιεχομένου πολυμερίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών προς παρασκευή των PA 6.6, 6.12, 6.13 και 6.14. Οι μαζικές αποδόσεις κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα, μεταξύ 78 % για το PA 6.14 και 96 % για το PA 6.6 (Πίνακας 9.6), με τις τιμές να ακολουθούν ελαφρώς φθίνουσα τάση με αύξηση του μήκους του διοξέος. Οι χαμηλότερες μαζικές αποδόσεις στις περιπτώσεις των PA 6.13 και PA 6.14 ενδέχεται να οφείλονται στην χαμηλότερη καθαρότητα των αντίστοιχων διοξέων.

Όσον αφορά την μακροσκοπική μορφολογία των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων (Πίνακας 9.6), στην περίπτωση του PA 6.6 το υλικό χαρακτηρίστηκε από λευκό χρώμα, ενδεικτικό της απουσίας θερμικής καταπόνησης, ενώ εμφάνισε αδιαφάνεια λόγω του ημικρυσταλλικού χαρακτήρα του. Ομοίως, το PA 6.12 ελήφθη ως λευκό πολυμερές, αλλά με ενισχυμένη διαφάνεια σε σχέση με το PA 6.6 λόγω του αραιότερου κρυσταλλικού πλέγματος που απορρέει από την μειωμένη συγκέντρωση των δεσμών υδρογόνου ανά δομική μονάδα πολυμερούς. Με τον ίδιο τρόπο, το PA 6.13 ήταν διαφανέστερο του PA 6.12, ενώ χαρακτηρίστηκε από ένα υποκίτρινο χρώμα, λόγω του αντίστοιχου χρώματος του άλατος. Τέλος, το PA 6.14 ελήφθη ως λευκό πολυμερές, χαρακτηριζόμενο από αδιαφάνεια και έντονη ψαθυρότητα, παραπέμποντας σε υλικό χαμηλού μοριακού βάρους (ολιγομερές) όπως θα συζητηθεί στην συνέχεια.

Για την ταυτοποίηση των πολυαμιδίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική FTIR, και τα ληφθέντα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.10. Αρχικά, σε όλα τα φάσματα παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων. Συγκεκριμένα, η κορυφή στα 3300 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού NH (Αμιδικός I). Η απορρόφηση στα 1640 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=O (Αμιδικός I), ενώ αυτή στα 1540 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH (Αμιδικός II) [9–10, 35]. Ωστόσο, στην περίπτωση του PA 6.14 παρατηρήθηκε η ύπαρξη απορρόφησης στα 2200 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης της πρωτονιωμένης αμινομάδας ($-\text{NH}_3^+$), καταδεικνύοντας την παρουσία ολιγομερών στο δείγμα, και όντας σε συμφωνία με την ανάλυση μοριακού βάρους που θα επακολουθήσει.

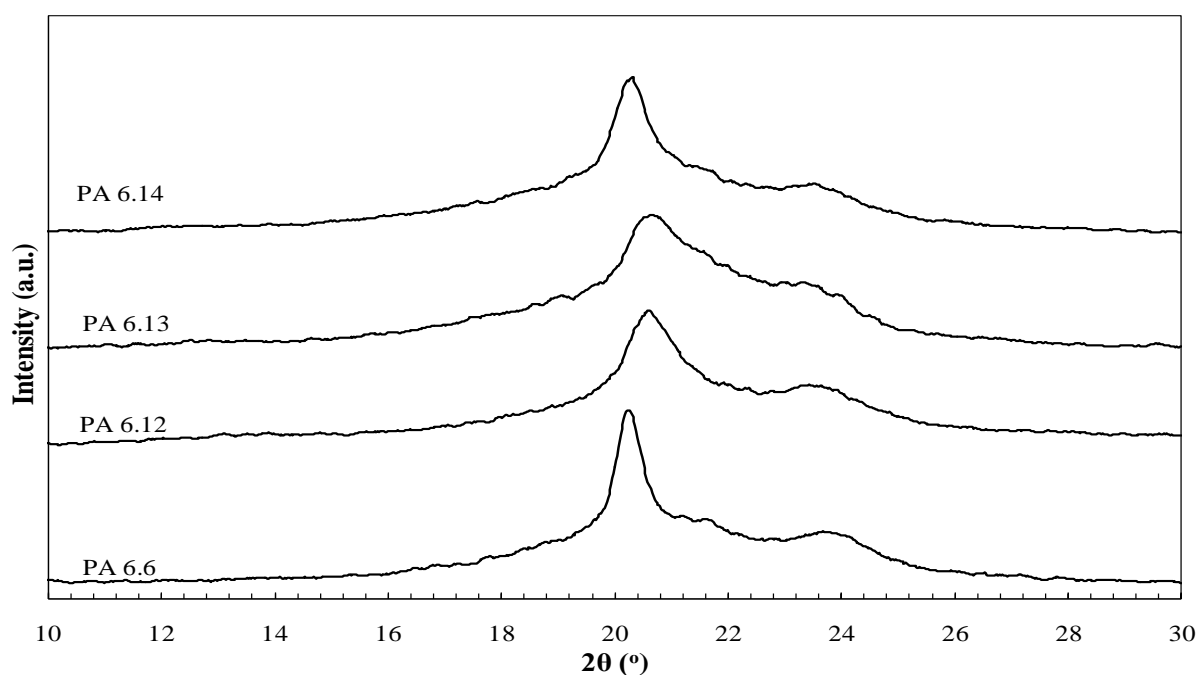
Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή που υιοθέτησαν τα παρασκευασθέντα πολυαμίδια, τα φάσματα XRD των PA 6.6, 6.12 και 6.14 (Σχήμα 9.11), δηλαδή των άρτιου-άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων, υπέδειξαν την δημιουργία τυπικού τρικλινούς μοναδιαίου κελίου (α -φάση) με τις αλυσίδες σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση. Ειδικότερα, παρουσιάστηκαν δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα φάσματα περίθλασης, με την πρώτη στις $2\theta=20.55^\circ$ – 20.15° που μεταφράζεται σε ύψος (d) ίσο με 4.32–4.40 Å (Πίνακας 9.8), και σχετίζεται με την απόσταση μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων στο ίδιο επίπεδο δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 2.4α, απόσταση a) [7–8]. Η δεύτερη κορυφή στις $2\theta=23.90^\circ$ – 23.45° μεταφράζεται σε ύψος (d) ίσο με 3.72–3.79 Å και σχετίζεται με την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων του μοναδιαίου κελίου (Σχήμα 2.4α, απόσταση b) [7–8].



Σχήμα 9.10. Φάσματα FTIR των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

Στην περίπτωση του PA 6.13, το φάσμα XRD χαρακτηρίστηκε από κορυφές περίθλασης όμοιες με αυτές που αποδίδονται στην α -φάση των πολυαμιδίων άρτιου-άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων, όπως στα PA 6.6, 6.12 και 6.14. Ωστόσο, βάσει της σχετικής βιβλιογραφίας, τα πολυαμίδια άριου-περιττού αριθμού θεωρούνται μη ικανά να σχηματίσουν ένα πλήρως κορεσμένο και άριστο σχήμα δεσμών υδρογόνου με πλήρως επίπεδη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στο παρελθόν για το PA 6.13[19] και έχουν διερευνηθεί για τα PA 5.10 [16], PA 6.9 [46] και PA X.11 [17]. Από τις εν

λόγω εργασίες προτάθηκε ότι τα μελετηθέντα πολυαμίδια άρτιου-περιττού ή περιττού-άρτιου αριθμού υιοθετούν ένα μονοκλινές μοναδιαίο κελίο, και η εν λόγω διαμόρφωση ονομάζεται «ιονεί α-φάση» (α-like form), όπου η μόνη δυνατότητα για αριστοποίηση του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου παρέχεται αν οι διαδοχικοί αμιδικοί δεσμοί ταχθούν σε ελαφρώς διαφορετικά επίπεδα.



Σχήμα 9.11. Φάσματα XRD των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

Πίνακας 9.8 Κρυσταλλικές αποστάσεις XRD των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

| | PA 6.6 | PA 6.12 | PA 6.13 | PA 6.14 |
|-------|--------|---------|---------|---------|
| d (Å) | 4.40 | 4.33 | 4.32 | 4.40 |
| | 3.72 | 3.79 | 3.74 | 3.79 |

Περνώντας στην ανάλυση μοριακού βάρους των πολυαμιδίων, τα μέσου-αριθμού μοριακά βάρη (\overline{M}_n) κυμάνθηκαν μεταξύ 5100–11800 g mol⁻¹ (Πίνακας 9.9). Τα PA 6.6, 6.12, και 6.13 χαρακτηρίστηκαν από ικανοποιητικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, αλλά και από ισορροπία ακραίων ομάδων, ενώ η ομοιογένεια του υλικού διαφάνηκε από τις μικρές τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων. Έτσι, καταδείχθηκε η επιτυχία της τεχνικής πολυμερισμού, παρά το ήπιο θερμοκρασιακό προφίλ και τον σύντομο χρόνο της αντίδρασης, σε σχέση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές, όπου η διάρκεια του πολυμερισμού τήγματος άγγιζε τις 6 h, ενώ το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος κυμάνθηκε σε χαμηλότερα ή στις βέλτιστες

περιπτώσεις σε ίδια επίπεδα¹ (Κεφάλαιο 3, Πίνακας 3.5) [11, 17–21]. Επίσης, η επιτυχής έκβαση του πολυμερισμού με βάση τα μοριακά βάρη υπέδειξε και την καταλληλότητα των βιοσυνθετικών διοξέων DC12 και DC13 ως μονομερών για αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης.

Πίνακας 9.9. Ανάλυση μοριακού βάρους των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

| | [NH ₂] (meq kg ⁻¹) | [COOH] (meq kg ⁻¹) | D ^(α) (meq kg ⁻¹) | \overline{M}_n (g mol ⁻¹) | [η] (dL g ⁻¹) | %Δ $\overline{M}_n/\overline{M}_{n0}$ ^(β) |
|---|---|-----------------------------------|---|--|------------------------------|--|
| Μετά τον πολυμερισμό τήγματος | | | | | | |
| PA 6.6 | 97.219 ± 1.916 | 105.266 ± 6.042 | 8.047 | 9900 | 0.910 ± 0.012 | |
| PA 6.12 | 71.087 ± 4.208 | 98.341 ± 2.224 | 27.254 | 11800 | 1.112 ± 0.015 | |
| PA 6.13 | 127.918 ± 3.321 | 90.098 ± 0.911 | -37.82 | 9200 | 0.933 ± 0.024 | |
| PA 6.14 | 177.841 ± 10.669 | 214.074 ± 24.986 | 36.2 | 5100 | 0.844 ± 0.011 | |
| Μετά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης | | | | | | |
| PA 6.6 | 41.1 ± 0.3 | 90.3 ± 2.1 | 49.3 | 15200 | 1.782 ± 0.024 | 54 |
| PA 6.12 | 43.9 ± 0.4 | 65.5 ± 1.4 | 21.5 | 18300 | 1.356 ± 0.025 | 55 |
| PA 6.13 | 97.4 ± 0.1 | 62.5 ± 4.1 | -34.9 | 12300 | 1.075 ± 0.048 | 34 |
| PA 6.14 | 20.2 ± 1.6 | 205.2 ± 0.1 | 185.1 | – | 0.955 ± 0.004 | – |

^(α) $D = [\text{COOH}] - [\text{NH}_2]$, η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων (meq kg⁻¹)

$$\text{β) } \% \Delta \overline{M}_n / \overline{M}_{n0} = \frac{\overline{M}_n - \overline{M}_{n0}}{\overline{M}_{n0}} \times 100$$

Από την άλλη, το PA 6.14 επέδειξε περιορισμένη ικανότητα πολυμερισμού, η οποία ήταν επαναλήψιμη και ανεπηρέαστη αριστοποίησης συνθηκών. Συγκεκριμένα, η ποιότητα που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία, είναι αποτέλεσμα επιμήκυνσης του 2^{ου} σταδίου του πολυμερισμού κατά 50 % (1.5 h, Πίνακας 9.6), ωστόσο η εν λόγω αριστοποίηση δεν επέφερε αύξηση του επιτυγχανόμενου μοριακού βάρους, βάσει του χαμηλού \overline{M}_n (5100 g mol⁻¹). Επίσης, είναι αξιοσημείωτη η ανομοιογένεια που χαρακτήρισε το υλικό,

¹ Στην παρούσα εργασία δεν υπολογίστηκαν τα μέσου-ιζώδους μοριακά βάρη (\overline{M}_v), οπότε η σύγκριση έγινε βάσει της παραδοχής $\overline{M}_v = 2 * \overline{M}_n$, όπου ο δείκτης πολυδιασποράς του πολυμερούς θεωρείται ιδανικά ίσος με 2.

διαφαινόμενη από τις υψηλότερες τυπικές αποκλίσεις της μέτρησης των ελεύθερων ομάδων σε σχέση με τα άλλα πολυαμίδια, η οποία συνάδει με την ύπαρξη ολιγομερών στο δείγμα, όπως φάνηκε από την ανάλυση FTIR και την μακροσκοπική μορφολογία του πολυμερούς. Συνεπώς, το βιοσυνθετικό διοξύ DC14 δεν αποτέλεσε κατάλληλο μονομερές για την αντίδραση πολυαμιδοποίησης, πιθανόν λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών. Μία πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η ύπαρξη στην μάζα του βιοσυνθετικού διοξέος ενός γενικά γνωστού παραπροϊόντος της αντίδρασης οξείδωσης του πρόδρομου λιπαρού οξέος προς 1,14 δεκατετρανοϊκό οξύ, του 14-υδροξύ-δεκατετρανοϊκού οξέος, σε μικρές αποδόσεις που ωστόσο, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ικανότητα πολυμερισμού του εν λόγω μονομερούς [47].

Επικεντρώνόμενοι στις θερμικές ιδιότητες των πολυαμιδίων (Πίνακας 9.10), οι θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης (T_d) κυμάνθηκαν από 442.9 έως 462.2 °C, με το PA 6.6 να παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή λόγω της παρουσίας του αδιπικού οξέος στο μόριό του, το οποίο συσχετίζεται με αντιδράσεις διακλάδωσης [1]. Ωστόσο, η εν λόγω φυσική σταθερά βρέθηκε ανεξάρτητη της μεταβολής του αλειφατικού μήκους του διοξέος, όντας παρόμοια για τα τρία πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Ομοίως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των PA 6.12, 6.13 και 6.14 ήταν παρόμοια (46.3–47.4 °C), ωστόσο χαμηλότερη αυτής του PA 6.6 (50.5 °C), προφανώς λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης δεσμών υδρογόνου στην άμορφη φάση του τελευταίου [5]. Η κρυσταλλικότητα βρέθηκε αμετάβλητη της αύξησης του αλειφατικού περιεχομένου, καθώς κυμάνθηκε σε εύρος 33.9–36.8 %.

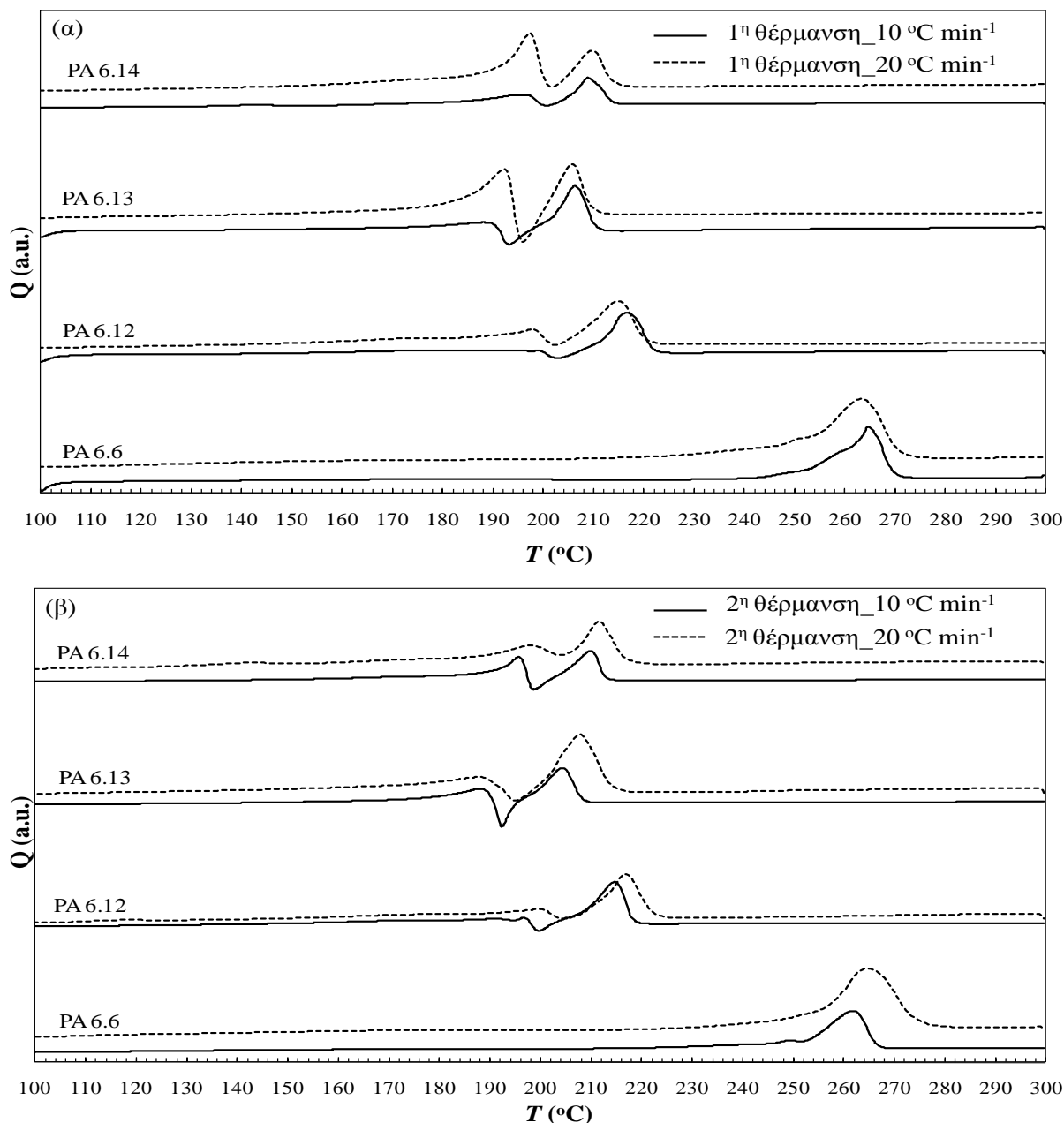
Πίνακας 9.10. Αποτελέσματα ανάλυσης DSC και TGA των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων.

| | DSC (1 ^η θέρμανση) | | DSC (2 ^η θέρμανση) | | DSC (Ψύξη) | TGA |
|---------|-------------------------------|---------------|--------------------------------------|------------|---------------|---------------|
| | T_g (°C) | T_m (°C) | ΔH_f (J g ⁻¹) | x_c % | T_c (°C) | T_d (°C) |
| PA 6.6 | 50.5 ± 0.5 | 262.1 ± 0.6 | 71.6 ± 5.4 | 33.9 ± 2.6 | 227.0 ± 0.2 | 442.9 ± 9.0 |
| PA 6.12 | 47.4 ± 1.2 | 214.4 ± 0.4 | 77.8 ± 0.3 | 36.8 ± 0.1 | 187.0 ± 0.3 | 461.7 ± 0.7 |
| PA 6.13 | 47.4 ± 0.7 | 204.4 ± 0.5 | 72.4 ± 5.9 | 34.3 ± 2.8 | 179.6 ± 0.7 | 462.2 ± 0.8 |
| PA 6.14 | 46.3 ± 3.7 | 208.7 ± 0.3 | 75.7 ± 3.4 | 35.8 ± 1.6 | 186.4 ± 0.4 | 460.5 ± 2.6 |

Στο Σχήμα 9.12 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των πολυαμιδίων με ρυθμό θέρμανσης 10 και 20 °C min⁻¹. Όπως παρατηρείται, στα γραφήματα των PA 6.12, 6.13 και 6.14 με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ είναι ορατή η ύπαρξη διπλών κορυφών τήξης, μεταξύ

9. Μελέτη παρασκευής βιοσυνθετικών πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου

των οποίων παρεμβάλλεται μία εξώθερμη μετάπτωση. Αυτή η συμπεριφορά είναι κοινή σε πολυαμίδια που κρυσταλλώνονται από κατάσταση τήγματος, όπως επίσης και στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και συνήθως αποδίδεται στην τήξη ποσότητας λεπτών κρυστάλλων, ανακρυστάλλωση και συνακόλουθη τήξη τόσο των ανακρυσταλλωμένων όσο και των κυρίαρχων κρυστάλλων.

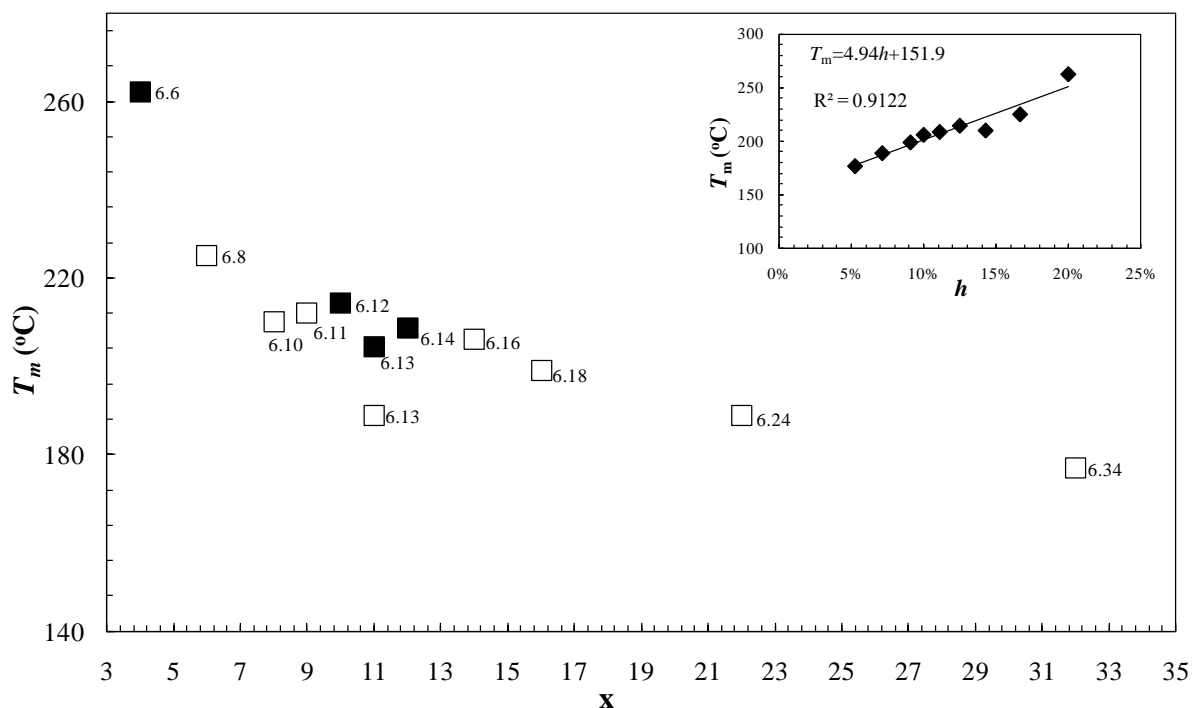


Σχήμα 9.12. Γραφήματα DSC κατά την (α) $1^{\text{η}}$ θέρμανση και (β) $2^{\text{η}}$ θέρμανση των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων με δύο ρυθμούς θέρμανσης ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ και $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Από την άλλη, υποστηρίζεται συχνά ότι η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή σχετίζεται αποκλειστικά με το ανακρυσταλλωμένο υλικό, ενώ η πρώτη αντιπροσωπεύει την τήξη του

αρχικού υλικού [48–49]. Έτσι, με στόχο την διερεύνηση του εν λόγω φαινομένου, τα πολυαμίδια υπεβλήθησαν σε ανάλυση DSC με μεγαλύτερο ρυθμό θέρμανσης ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), ώστε να αυξηθεί η ευαισθησία της ανάλυσης και να περιοριστεί η ανακρυστάλλωση κατά την θέρμανση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.12, ακόμη και κατά την ανάλυση με ρυθμό θέρμανσης $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ τα φαινόμενα διπλής τήξης παρέμειναν, αποκλείοντας ότι η δεύτερη κορυφή μπορεί να αποδοθεί εξολοκλήρου σε προϊόν ανακρυστάλλωσης. Συνεπώς, συνάγεται ότι το κρυσταλλικό υλικό του χαμηλότερου σημείου τήξης αποτελείται από μετασταθείς δευτερογενείς ή ελαττωματικούς κρυστάλλους, ενώ το υλικό του υψηλότερου σημείου τήξης συνιστά τους μητρικούς/κυρίαρχους ή τελειότερους κρυστάλλους.

Με βάση την 2^η θέρμανση με ρυθμό θέρμανσης ίσο με $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, προσδιορίστηκαν τα T_m των πολυαμιδίων (Πίνακας 9.10, Σχήμα 9.13), τα οποία υπέδειξαν την σημασία της συμμετρίας στα προκύπτοντα πολυαμίδια. Ειδικότερα, το PA 6.13 χαρακτηρίστηκε από χαμηλότερο T_m σε σχέση με το PA 6.14, λόγω του άρτιου-περιττού χαρακτήρα του όπως συζητήθηκε εκτενέστερα στο Θεωρητικό Μέρος (Ενότητα 3.3), αλλά πιθανόν και της διαφορετικής κρυσταλλικής δομής που υιοθετεί («οιονεί α -φάση»), η οποία αναμένεται να είναι πιο ασταθής από την τυπική α -φάση των PA 6.6, 6.12 και 6.14 λόγω της διάταξης των δεσμών υδρογόνου σε διαφορετικά επίπεδα.



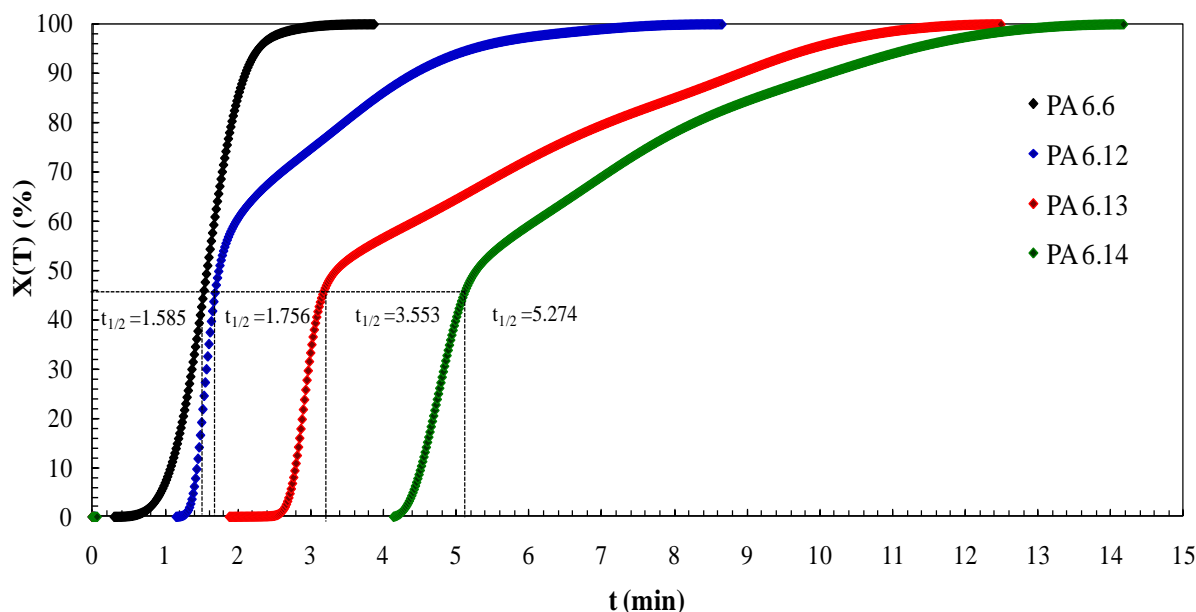
Σχήμα 9.13. Σημεία τήξης (T_m) των πολυαμιδίων ως συνάρτηση του αριθμού μεθυλενομάδων του διοξείδιου (x) και γραμμική συσχέτιση του T_m με τον δείκτη h %: (■)πειραματικά δεδομένα παρούσας διατριβής, (□) βιβλιογραφικές αναφορές [4, 11].

Κατά την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από κατάσταση τήγματος, καταγράφηκαν τα σημεία κρυστάλλωσης (T_c) (Πίνακας 9.10), τα οποία ακολούθησαν την ίδια τάση με τα T_m , μειούμενα με αύξηση του αλειφατικού μήκους του διοξέος στα πολυαμίδια άρτιου-άρτιου αριθμού, και με το χαμηλότερο T_c να παρατηρείται στην περίπτωση του άρτιου-περιττού αριθμού ανθρακοατόμων του PA 6.13. Γενικά, οι τιμές των υψηλού αλειφατικού περιεχομένου πολυαμιδίων βρέθηκαν σημαντικά χαμηλότερες αυτής του PA 6.6, εκφράζοντας δυσχέρεια στην κρυστάλλωση τήγματος, λόγω της μικρότερης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου. Πράγματι, οι χαμηλότεροι ρυθμοί κρυστάλλωσης καθίστανται σαφείς, αν παρουσιάσει κανείς τον ποσοστό κρυσταλλικότητας $X(T)$ (Εξίσωση 9.6–9.7) [50], ως συνάρτηση του χρόνου κρυστάλλωσης (t) (Σχήμα 9.14). Συγκεκριμένα, οι σιγμοειδείς καμπύλες μετατίθενται προς υψηλότερους χρόνους όσο αυξάνεται το αλειφατικό περιεχόμενο, οδηγώντας σε μεγαλύτερους χρόνους ημίσειας κρυστάλλωσης (half crystallization time, $t_{1/2}$).

$$X(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (\text{Εξίσωση 9.6})$$

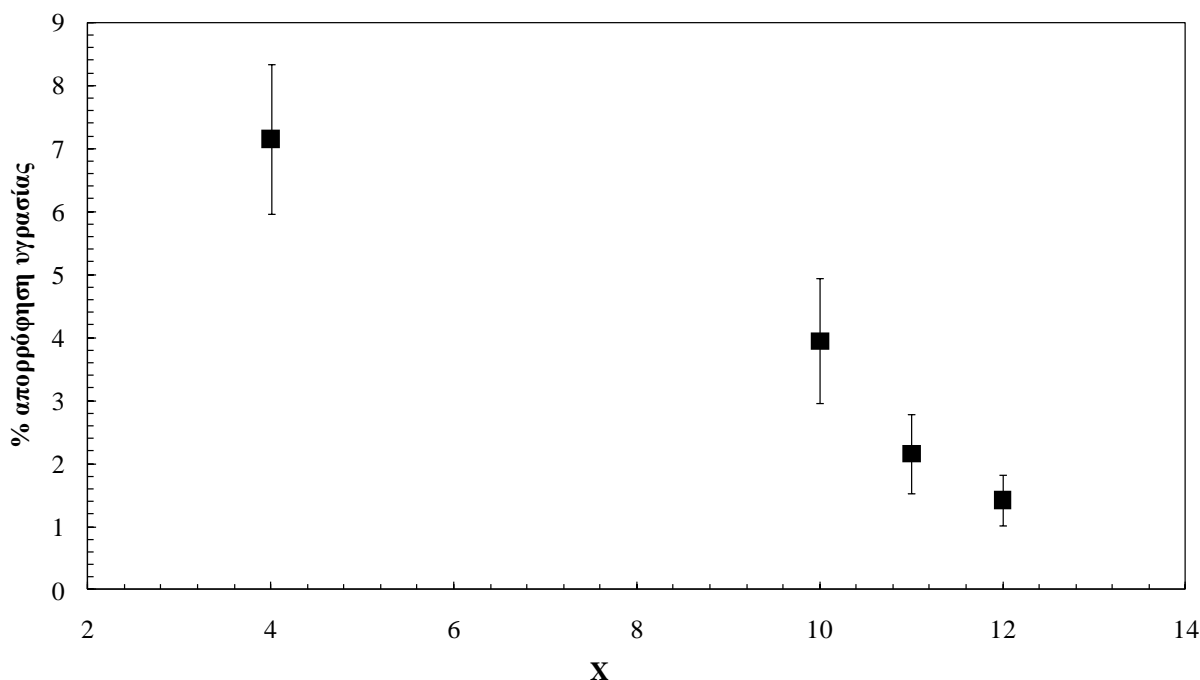
$$t = \frac{(T_0 - T_p)}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 9.7})$$

όπου, T_0 και T_∞ οι θερμοκρασίες που ξεκινά και ολοκληρώνεται η κρυστάλλωση, dH_c/dT ο ρυθμός ροής θερμότητας, T_p η θερμοκρασία στον χρόνο κρυστάλλωσης t , και α ο ρυθμός ψύξης.



Σχήμα 9.14. Μη-ισόθερμη κινητική κρυστάλλωσης των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων (ρυθμός ψύξης $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

Τέλος, κρίθηκε σκόπιμος ο προσδιορισμός της ικανότητας απορρόφησης νερού των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν, ώστε να αποτελέσει ένδειξη της καταλληλότητάς τους για ακόλουθες εφαρμογές, σύμφωνα με τις ανάγκες που αναφέρθηκαν στην Εισαγωγή (Ενότητα 9.1). Όπως φαίνεται σαφώς στο Σχήμα 9.15, η απορρόφηση νερού σε 24 h εμβάπτιση μειώθηκε σημαντικά με αύξηση του αλειφατικού μήκους του διοξέος, καθώς το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των δεσμών υδρογόνου, και συνακόλουθα μείωση των θέσεων απορρόφησης του νερού. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν κυμάνθηκαν από 1.43 % έως 7.15 % για το PA 6.14 και το PA 6.6 αντίστοιχα, ενώ ήταν σε συμφωνία με την τάση που έχει αναφερθεί για τα ίδια πολυαμίδια σε συνθήκες 100 % RH [12].



Σχήμα 9.15. Απορρόφηση υγρασίας σε 24 h εμβάπτιση των παρασκευασθέντων πολυαμιδίων ως συνάρτηση του αριθμού μεθυλενομάδων του διοξέος (x).

9.3.4.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης

Για την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών, εφαρμόστηκε επιπλέον ένα στάδιο μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Η επιτυχία της διεργασίας διαφάνηκε από την ποσοστιαία αύξηση του μοριακού βάρους των πολυαμιδίων κατά τον ΠΣΚ, που κυμάνθηκε από 34 % έως 55 %, για τις ποιότητες PA 6.6, 6.12 και 6.13 (Πίνακας 9.9). Οι τιμές μέσου-

αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) βρέθηκαν στο εύρος 12300–18300 g mol⁻¹, υποδεικνύοντας πολυαμίδια κατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία, κυμαινόμενα στο εύρος των εμπορικών προϊόντων. Τα PA 6.6 και 6.12 επέδειξαν την μεγαλύτερη αύξηση μοριακού βάρους, αγγίζοντας το 55 % και 54 % αντίστοιχα, ενώ το PA 6.13 παρουσίασε την ικανοποιητική αύξηση της τάξης του 34 %, χαμηλότερη ωστόσο από τις άλλες δύο ποιότητες. Μία πιθανή εξήγηση για αυτήν την παρατήρηση θα μπορούσε να αποτελεί η διαφορετική κρυσταλλική δομή του άρτιου-περιττού αριθμού ανθρακοατόμων πολυαμιδίου, που όπως συζητήθηκε προηγουμένως, υιοθετεί την δομή της «ιονεί α-φάσης», όπου οι διαδοχικοί αμιδικοί δεσμοί των πολυμερικών αλυσίδων τάσσονται σε διαφορετικά επίπεδα. Δεδομένης της εξάρτησης της έκβασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης από την κρυσταλλική μορφολογία των πολυαμιδίων, αφού επηρεάζει την διευθέτηση των ακραίων ομάδων προς αντίδραση στις άμορφες περιοχές (Παράγραφος 3.2.3.3), ενδέχεται η διαφορετική διαμόρφωση του PA 6.13 σε σχέση με τα άρτιου-άρτιου αριθμού PA 6.6 και 6.12 να συνετέλεσε στην μειωμένη επιτυχία της διεργασίας ΠΣΚ στην εν λόγω περίπτωση. Γενικά, και στις τρεις ανωτέρω περιπτώσεις, αποδείχθηκε η αποτελεσματικότητα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης ως επέκταση της διεργασίας πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, ενέχοντας τα πλεονεκτήματα των χαμηλότερων θερμοκρασιών λειτουργίας, που απέδωσαν προϊόντα απαλλαγμένα από θερμική καταπόνηση, όπως διαφάνηκε από το χρώμα των πολυαμιδίων και την απουσία αδιάλυτων κλασμάτων πολυμερούς σε όλες τις αναλύσεις.

Αντίθετα, η ποιότητα του PA 6.14, που ήδη από την φάση του πολυμερισμού τήγματος είχε παρουσιάσει μειωμένη ικανότητα πολυμερισμού, απέτυχε να μεταπολυμεριστεί σε στερεά κατάσταση. Ειδικότερα, το εν λόγω πολυαμίδιο εμφάνισε δυσανάλογη κατανάλωση αμινομάδων σε σχέση με τις καρβοξυλομάδες ($D=185 \text{ meq kg}^{-1}$), και έτσι δεν παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.9 η τιμή του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους και αντίστοιχα η ποσοστιαία αύξησή του κατά τον ΠΣΚ. Η τελευταία ένδειξη συνδέθηκε με την ύπαρξη ολιγομερών τα οποία φέρουν αμινομάδες και στις δύο πλευρές του μορίου και που δημιουργήθηκαν κατά τον πολυμερισμό τήγματος, καθώς η ύπαρξη ακαθαρσιών στο διοξύ φαίνεται πως περιόρισε την δραστηριότητά του. Εν συνεχεία, τα ολιγομερή εξαχνώθηκαν κατά τις συνθήκες ροής φέροντος αερίου του ΠΣΚ. Με την σειρά της, η εξαχνωση των ολιγομερών παρεμπόδισε την κατανάλωση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων προς την αντίδραση της πολυαμιδοποίησης σε στερεά κατάσταση, εξηγώντας την μηδαμινή μείωση της συγκέντρωσής τους (Πίνακας 9.9). Συνεπώς, αποδείχθηκε ότι η συγκεκριμένη ποιότητα μονομερούς δεν ήταν κατάλληλη για την επιτυχή εφαρμογή ενός τελικού σταδίου μεταπολυμερισμού.

Εν κατακλείδι, ο συνδυασμός της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών, ήπιου θερμοκρασιακού προφίλ και μικρής διάρκειας, με το τελικό στάδιο του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, αποδείχθηκε αποτελεσματικός για τα PA 6.6, 6.12 και 6.13, τόσο όσον αφορά τα τελικά μοριακά βάρη των προϊόντων, αλλά και ως προς την ποιότητα των υλικών. Πράγματι, οδήγησε σε πολυαμίδια θερμικής σταθερότητας, απουσία αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης, που χαρακτηρίστηκαν από συγκρίσιμο και υψηλό μοριακό βάρος, ανεξάρτητα από το μήκος του διοξέος, αλλά πιθανόν σε εξάρτηση από την στερεοχημεία των πολυαμιδίων (άρτιου-άρτιου ή άρτιου-περιττού αριθμού μεθυλενομάδων). Εξαιρέση της επιτυχούς έκβασης της εν λόγω διεργασίας πολυμερισμού αποτέλεσε το PA 6.14, γεγονός που αποδόθηκε σε θέμα καθαρότητας του αντίστοιχου διοξέος.

9.4. Ανακεφαλαίωση

Η μελέτη που παρουσιάστηκε στο παρόν Κεφάλαιο είχε ως αντικείμενο την παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και συγκεκριμένα του PA 6.12, 6.13 και 6.14. Για την παρασκευή των εν λόγω πολυαμιδικών δομών αξιοποιήθηκε μία πρόσφατη βιοτεχνολογική εξέλιξη που παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω ζύμωσης παραφινών ή λιπαρών οξέων, παρακάμπτοντας τα μειονεκτήματα της συμβατικής χημικής σύνθεσης και προσφέροντας μία «πράσινη» προσέγγιση στην κατεύθυνση της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Η προσέγγιση αυτή πλαισιώθηκε στην παρούσα μελέτη και από την εφαρμογή μίας τεχνικής πολυμερισμού ήπιων θερμοκρασιών και διάρκειας, αλλά και άνυδρων συνθηκών προς αποφυγήν της κοστοβόρας χρήσης του νερού. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των αλάτων των πολυαμιδίων της εξαμεθυλενοδιαμίνης και των βιοσυνθετικών διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, δωδεκανοδιϊκού, δεκατρινοδιϊκού και δεκατετρανοδιϊκού οξέος. Εν συνεχεία, τα παρασκευασθέντα άλατα πολυμερίστηκαν σε κατάσταση τήγματος μέσω τεχνικής πολυμερισμού άνυδρων συνθηκών, για να ολοκληρωθεί η παρασκευή των πολυαμιδίων με μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Και στις δύο τεχνικές που εφαρμόστηκαν, οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν βάσει του σημείου τήξης του αντιδρώντος, δηλαδή του πολυαμιδικού άλατος και του πολυμερούς αντίστοιχα, όντας γενικά σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τις κυρίαρχες στην βιβλιογραφία συνθήκες. Τα αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται ακολούθως:

- Για την σύνθεση των αλάτων των PA 6.12, 6.13 και 6.14 επιλέχθηκε η τεχνική της διάλυσης-επανακαταβύθισης από αιθανολικά διαλύματα, ως η μόνη εφαρμόσιμη λόγω της αδυναμίας διάλυσης των διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου σε νερό. Τα παρασκευασθέντα άλατα απομονώθηκαν σε στερεά κατάσταση, ενώ οι υψηλές μαζικές αποδόσεις (95–97 %) κατέδειξαν την επιτυχία της τεχνικής.
- Τα άλατα ταυτοποιήθηκαν μέσω ανάλυσης FTIR, ενώ χαρακτηρίστηκαν από ισορροπία ακραίων ομάδων, με βάση την μέτρηση ελεύθερων ομάδων και pH υδατικών διαλυμάτων τους. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι θερμικές ιδιότητες των αλάτων λόγω της εξάρτησης των συνθηκών πολυμερισμού από αυτές. Τα σημεία τήξης ακολούθησαν πτωτική τάση με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου του διοξέος, καθώς η εν λόγω φυσική σταθερά εξαρτάται κυρίως από το μήκος της αλυσίδας και την συγκέντρωση των ιοντικών δεσμών, και όχι τόσο από στερεοχημικούς παράγοντες (άρτιος ή περιττός αριθμός μεθυλενομάδων). Οι θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης υπέδειξαν την θερμική σταθερότητα των αλάτων, καθώς δεν υπήρξε ουσιαστική διαφοροποίηση των εν λόγω τιμών στις περιπτώσεις υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, παρά μόνο μία ελαφρά μείωση σε σχέση με το άλας PA 6.6. Τέλος, στα άλατα των PA 6.12 και 6.14 παρατηρήθηκε εγκλεισμός του διαλύτη στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω των συνθηκών της ταχείας κρυστάλλωσης και του χαλαρότερου κρυσταλλικού πλέγματος των συγκεκριμένων αλάτων.
- Ο πολυμερισμός τήγματος των αλάτων σε άνυδρες συνθήκες απέδωσε πολυαμίδια λευκού χρώματος, ενδεικτικού της απουσίας θερμικής αποικοδόμησης, με εξαίρεση το PA 6.13 που εμφανίστηκε υποκίτρινο λόγω του αντίστοιχου χρώματος του διοξέος. Η ταυτοποίηση των πολυαμιδίων έγινε με ανάλυση FTIR, η οποία υπέδειξε την δημιουργία αμιδικών δεσμών σε όλες τις ποιότητες, ωστόσο στην περίπτωση του PA 6.14 συμπεριλήφθηκε στο φάσμα μία κορυφή χαρακτηριστική της ύπαρξης πρωτονιωμένων αμινομάδων, υπονοώντας την παρουσία ολιγομερών στο δείγμα.
- Τα πολυαμίδια άρτιου-άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων PA 6.6, 6.12 και 6.14 υιοθέτησαν την κρυσταλλική δομή της α -φάσης, με τις αλυσίδες διευθετούμενες σε τρικλινές μοναδιαίο κελίο σε πλήρως εκτεταμένη διαμόρφωση. Από την άλλη, το πολυαμίδιο άρτιου-περιττού αριθμού, PA 6.13, αν και με βάση το ακτινογράφημα XRD προσομοιάζει τις περιπτώσεις των PA 6.6, 6.12 και 6.14, ωστόσο με βάση την βιβλιογραφία θεωρήθηκε να υιοθετεί την διαμόρφωση της «ιονεί α -φάσης» με τις αλυσίδες διευθετούμενες σε μονοκλινές μοναδιαίο κελίο, όπου οι διαδοχικοί αμιδικοί δεσμοί τάσσονται σε ελαφρώς διαφορετικά επίπεδα.

● Όσον αφορά το μοριακό βάρος των πολυαμιδίων, τα PA 6.6, 6.12, και 6.13 χαρακτηρίστηκαν από ικανοποιητικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, ισορροπία ακραίων ομάδων και ομοιογένεια υλικού, καταδεικνύοντας την επιτυχία της τεχνικής πολυμερισμού, παρά το ήπιο θερμοκρασιακό προφίλ και τον σύντομο χρόνο της αντίδρασης σε σχέση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές. Συνεπώς, τα βιοσυνθετικά διοξέα των ποιοτήτων PA 6.12 και 6.13 αποδείχθηκαν κατάλληλα ως μονομερή για αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης. Από την άλλη, το PA 6.14 επέδειξε περιορισμένη ικανότητα πολυμερισμού και ανομοιογένεια υλικού, υποστηρίζοντας την ύπαρξη ολιγομερών στο δείγμα, και αποδεικνύοντας ότι το βιοσυνθετικό διοξύ που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω ποιότητα δεν αποτέλεσε κατάλληλο μονομερές για την αντίδραση πολυαμιδοποίησης, πιθανόν λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών.

● Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, οι θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου βρέθηκαν υψηλότερες αυτών του PA 6.6, ενώ οι τιμές ήταν παρόμοιες για τα τρία πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Ομοίως, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των PA 6.12, 6.13 και 6.14 βρέθηκαν παρόμοιες ενώ ήταν χαμηλότερες αυτής του PA 6.6 λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης δεσμών υδρογόνου στην άμορφη φάση του τελευταίου.

● Τα σημεία τήξης υπέδειξαν την σημασία της συμμετρίας στα προκύπτοντα πολυαμίδια, ακολουθώντας φθίνουσα τάση με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου, αλλά με την τιμή του PA 6.13 να είναι χαμηλότερη αυτής του PA 6.14, λόγω του άρτιου-περιττού χαρακτήρα του και ενδεχομένως της διαφορετικής κρυσταλλικής δομής που υιοθετεί. Από την άλλη, τα σημεία κρυστάλλωσης εξέφρασαν κάποια δυσχέρεια στην κρυστάλλωση τήγματος των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, λόγω της μικρότερης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου, ενώ παρατηρήθηκαν και υψηλότεροι χρόνοι ημίσειας κρυστάλλωσης.

● Η ικανότητα ρόφησης νερού μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση του αλειφατικού μήκους του διοξέος, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των δεσμών υδρογόνου που συνεπάγεται μείωση των θέσεων απορρόφησης του νερού. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν κυμάνθηκαν από 1.43 % έως 7.15 % για το PA 6.14 και το PA 6.6 αντίστοιχα.

● Τέλος, το μοριακό βάρος των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών αυξήθηκε περαιτέρω με ένα στάδιο μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Η επιτυχία της διεργασίας διαφάνηκε από την ποσοστιαία αύξηση του μοριακού βάρους των πολυαμιδίων κατά τον ΠΣΚ, που κυμάνθηκε από 34 % έως 55 %, για τις ποιότητες PA 6.6, 6.12 και 6.13, με τελικές τιμές μέσου-αριθμού μοριακού βάρους έως 18300 g mol^{-1} , που υπέδειξαν πολυαμίδια κατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία και εφαρμογές

υψηλών απαιτήσεων. Αντίθετα, το PA 6.14 απέτυχε να μεταπολυμεριστεί σε στερεά κατάσταση, εμφανίζοντας δυσανάλογη κατανάλωση ακραίων ομάδων, γεγονός που συσχετίστηκε με την ύπαρξη ολιγομερών που δημιουργήθηκαν κατά τον πολυμερισμό τήγματος και εξαχνώθηκαν κατά τις συνθήκες ροής φέροντος αερίου του ΠΣΚ.

● Η σημασία της παρούσας μελέτης έγκειται αφ' ενός στην χρήση βιοσυνθετικών μονομερών για την παρασκευή πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, παρέχοντας μία «πράσινη» δυνατότητα προσέγγισης στην εν λόγω βιομηχανία που μέχρι σήμερα υιοθετεί σχεδόν αποκλειστικά την χρήση μονομερών υψηλού αλειφατικού περιεχομένου που είναι προϊόντα χημικής μετατροπής. Αφ' ετέρου, η τεχνική πολυμερισμού που εφαρμόστηκε ως αποτέλεσμα συνδυασμού ενός σταδίου πολυμερισμού τήγματος άνυδρων και ήπιων συνθηκών, με ένα τελικό στάδιο μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, οδήγησε σε προϊόντα ικανοποιητικού μοριακού βάρους –κυμαινόμενο στα επίπεδα των εμπορικών προϊόντων–, απαλλαγμένα από θερμική αποικοδόμηση, αποφεύγοντας την κοστοβόρα χρήση του νερού ως διαλύτη, αλλά και των υψηλών θερμοκρασιών, με συνακόλουθα περιβαλλοντικά οφέλη.

9.5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1]. J. Weber, **Polyamides**, In: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, NJ 1996, 19, 463.
- [2]. R. Palmer, **Polyamides Plastics**, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, NJ 2002, Vol. 3, 620.
- [3]. Κ. Παναγιώτου, **Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών**, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000, 10, 271, 403.
- [4]. V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic Hetero–Chain Polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 344.
- [5]. S. Murthy, **Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 1763.
- [6]. C. Bunn, E. Garner, **The crystal structures of two polyamides (“Nylons”)**, Proc. Roy. Soc., London 1947, 189, 39.
- [7]. N. Jones, S. Cooper, E. Atkins, M. Hill, L. Franco, **Temperature-induced changes in chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 2 6, 2 8, 2 10, and 2 12**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 1997, 35, 675.
- [8]. M. Hill, E. Atkins, **Morphology and structure of nylon 68 single crystals**, Macromolecules 1995, 28, 604.
- [9]. Y. Li, D. Yan, X. Zhu, **Crystal forms of nylon 1012 crystallized from melt and after solution casting**, Europ. Polym. J. 2001, 37, 1849.
- [10]. M. Kohan, S. Mestemacher, R. Pagilagan, K. Redmond, **Polyamides**, In: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley & Sons, NJ 2003.
- [11]. M. Ehrenstein, S. Dellsperger, C. Kocher, N. Stutzmann, C. Weder, P. Smith, **New polyamides with long alkane segments: nylon 624 and 634**, Polymer 2000, 41, 3531.
- [12]. J. Kellermann, **Renewable, sustainable monomers for high performance polyamides**, Polyamide & Intermediates Conference, Tecnon OrbiChem, Germany, 2008.
- [13]. D. P. Mobley, **Biosynthesis of long-chain dicarboxylic acid monomers from renewable recourses**, Fnal technical report, Niskayuna, NY 12309, April 1999.
- [14]. H. Mutlu, M. A. R. Meier, **Castor oil as a renewable resource for the chemical industry**, European Journal of Lipid Science and Technology 2010, 112(1), 1.
- [15]. K. Kroha, **Industrial biotechnology provides opportunities for commercial production of new long chain dibasic acids**, Inform 2004, 15, 568.

- [16]. P. Villasenor, L. Franco, J. Subirana, J. Puiggali, **On the crystal structure of odd–even nylons: polymorphism of nylon 5,10**, J. Appl. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. 1999, 37, 2383.
- [17]. X. Cui, Z. Liu, D. Yan, **Synthesis and characterization of novel even–odd nylons based on undecanedioic acid**, Europ. Polym. J. 2004, 40, 1111.
- [18]. X. Cui, W. Li, D. Yan, **Investigation on odd–odd nylons based on undecanedioic acid: 1. Synthesis and characterization** Polym. Int. 2004, 53, 1729.
- [19]. X. Cui, D. Yan, **Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: nylons 313, 513, 613, 713, 913, 1013, 1113**, e–Polymers 2004, 68, 1.
- [20]. W. Li, D. Yan, **Synthesis and characterization of nylons based on hexadecane diacid**. J. Appl. Polym. Sci, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 2462.
- [21]. X. Cui, W. Li, D. Yan, C. Yuan, G. Di Silvestro, **Synthesis and characterization of polyamide X 18**, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 98, 1565.
- [22]. EP 410,230/91 A2, (1992), Bayer AG, invs.: H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch.
- [23]. **Solid State Polymerization**, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009.
- [24]. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos, **Preparation of polyhexamethyleneadipamide prepolymer by a low temperature process**, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 301.
- [25]. S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, **Solid state post-polymerization of PA 6,6: The effect of sodium 5-sulfoisophthalic acid**, Polymer 2007, 48, 4982.
- [26]. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides, **Solid state polymerization**, Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 10.
- [27]. WO 2007006647 (2007), Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., invs.: J. Fink, R. Pfaendner, C.D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka.
- [28]. S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, **Catalyzed solid state polymerization**, Macromol Mater Eng 2006, 291, 1503–1512.
- [29]. US 5941634 (1999), E. I. DuPont de Nemours and Company, invs.: D. G. Tynan, C. D. Papaspyrides, I. V. Bletsos.
- [30]. P. Hiemenz, **Polymer Chemistry, The Basic Concepts**, Marcel Dekker, Inc., New York 1984, 5, 306.
- [31]. R. Gaymans, D. Sikkema, **Aliphatic Polyamides**, In: The Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Oxford 1989, 5, 357-373.

- [32]. V. Korshak, T. Frunze, **Synthetic Hetero-Chain Polyamides**, IPST, Jerusalem 1964, 440.
- [33]. C. Papaspyrides, **Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1984, 25, 791.
- [34]. R. Gaymans, **The synthesis and some properties of nylon 4,T**, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985, 23(5), 1599.
- [35]. Κ. Παπασπυρίδης, **Μελέτη της παραγωγής nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως**, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 1982,144, 156.
- [36]. W. Nelson, **Nylon Plastics Technology**, Butterwoths, London 1976, 214 -215.
- [37]. **Determination of amine end groups in polyamides by automatic potentiometric titration**, E.I. Du Pont de Nemours and Company experimental procedure.
- [38]. Ν. Τζαμτζής, **Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Θερμικές Μέθοδοι**, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1999, 5-21.
- [39]. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις**, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1999, 19-27, 43-46, 89-102.
- [40]. C. Brown, **Further refinement of the crystal structure of hexamethylenediammonium adipate**, Acta Cryst. 1966, 21, 185.
- [41]. P. Flory, **Principles of polymer chemistry**, Cornell University Press, NY 1975, 75, 317.
- [42]. C. D. Papaspyrides, E. M. Kampouris, **Solid state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate**, Polymer 1984, 25, 791.
- [43]. I. Ikawa, **High pressure solid state polymerization of polyamide monomer crystals**, In: Solid state polymerization, Eds.: C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Wiley & Sons, NJ 2009, 181.
- [44]. V. Lebedeva, G. Andrianova, A. Chalykh, **Sorption of water vapour by polyamides of different hydrophilicity**, Int. Polym. Sci. Technol. 1981, 8, T/19.
- [45]. O. Solomon, I. Ciuta, **Determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions by a simple determination of viscosity**, J. Appl. Polym. Sci. 1962, 6, 683.
- [46]. L. Franco, S. Cooper, E. Atkins, M. Hill, N. Jones, **Nylon 6 9 can crystallize with hydrogen bonding in two and in three interchain directions**, J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys. 1998, 36, 1153.
- [47]. W. Lu, J. E. Ness, W. Xie, X. Zhang, J. Minshull, R. A. Gross, **Biosynthesis of Monomers for Plastics from Renewable Oils**, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 15451.

- [48]. Y. Li, X. Zhu, G. Tian, D. Yan, E. Zhou, **Multiple melting endotherms in melt-crystallized nylon 10,10**, Polym. Int. 2001, 50, 677.
- [49]. J. Bell, P. Slade, J. Dumbleton, **Multiple melting in nylon 66**. J. Polym. Sci.: Part A-2 1968, 6, 1773.
- [50]. S. Lonkar, S. Morlat-Therias, N. Caperaa, F. Leroux, J. Gardette, R. Singh, **Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites**, Polymer 2009, 50, 1505.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της αναβάθμισης των γραμμικών πολυαμιδίων (PA), ευρέως γνωστών με την εμπορική ονομασία νάυλον[®], λόγω της ιδιαίτερα σημαντική θέσης που κατέχουν ανάμεσα στα μηχανολογικά θερμοπλαστικά πολυμερή. Για αυτόν τον σκοπό αξιοποιήθηκε η νανοτεχνολογία αλλά και τεχνικές πολυμερισμού πέραν της συμβατικής, όπως είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, ο οποίος αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της παραγωγικής διαδικασίας πολυαμιδικών ρητινών υψηλού μοριακού βάρους. Η εν λόγω ανάγκη απορρέει από τον ισχυρό ανταγωνισμό που επικρατεί στην αγορά των πολυαμιδίων, καθιστώντας πρόκληση την δημιουργία νέων πολυαμιδικών δομών, οι οποίες δύνανται να επεκταθούν σε πιο εξειδικευμένες αγορές και εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων, επιπλέον της ήδη θεμελιωμένης αγοράς των κυριότερων εκπροσώπων τους, δηλαδή του PA 6.6 και PA 6.

Έτσι, στοχεύοντας στην ανανέωση και αναβάθμιση των πολυαμιδίων, αξιοποιήθηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, είτε τροποποιώντας τις ιδιότητες των υλικών αυτών μέσω νανοτεχνολογίας, ή με εν γένει παρέμβαση στην δομική μονάδα του πολυμερούς. Αναφορικά με την πρώτη, η μελέτη επικεντρώθηκε στην ενίσχυση ενός εκ των σημαντικότερων εμπορικών πολυαμιδίων, του PA 6.6, και ειδικότερα στην δημιουργία νανοσυνθέτων PA 6.6-ορυκτών αργίλων. Από την άλλη, αναφορικά με την δεύτερη προσέγγιση, μέρος της παρούσας διατριβής επικεντρώθηκε στην δημιουργία εναλλακτικών πολυαμιδικών δομών, και συγκεκριμένα στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Επιπροσθέτως, και σε συνδυασμό με τις δύο ανωτέρω προσεγγίσεις, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης των διεργασιών παραγωγής των πολυαμιδικών δομών και συνακόλουθα των ιδιοτήτων των προϊόντων, εφαρμόζοντας την τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, η οποία συνοδεύεται και από περιορισμό κόστους και φυσικών πόρων. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση της σύνθεσης των πολυαμιδίων στις διεργασίες πολυμερισμού καθ' αυτές αλλά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συνυπαρχόντων συστατικών. Τα γενικά συμπεράσματα της διατριβής συνοψίζονται ακολούθως:

● Αρχικά μελετήθηκε η παρασκευή νανοσυνθέτων πολυαμιδίων-ορυκτής αργίλου με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού, εφαρμόζοντας και αξιολογώντας την εμπορική τεχνική πολυμερισμού που εφαρμόζεται για την παραγωγή του PA 6.6, δηλαδή τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος. Διαπιστώθηκε η θετική επίδραση των πλήρως οργανικά εναλλαγμένων ορυκτών αργίλων στην ικανότητα πολυμερισμού του PA 6.6, η οποία αποδόθηκε σε πιθανή δράση των ομάδων SiOH των αργίλων ως επιμηκυντών αλυσίδας. Αντίθετα, η χρήση μερικώς οργανικά εναλλαγμένης ορυκτής αργίλου δεν επέφερε το ίδιο αποτέλεσμα, λόγω της ενυδάτωσης των κατιόντων Na^+ που περιέχονται ανάμεσα στα στρώματα του φυλλοπυριτικού και δρουν ως «παγίδες» νερού, επηρεάζοντας την αμφίδρομη αντίδραση πολυαμιδοποίησης.

● Όσον αφορά την επιτυγχάνομενη νανοδομή των νανοσυνθέτων PA 6.6-αργίλου που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος, παρατηρήθηκε κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος όλων των αργίλων που εξετάστηκαν, ανεξάρτητα από τον τύπο της οργανικής τροποποίησης και την έκταση της ιοντανταλλαγής. Σε κάποιες περιπτώσεις, το αποτέλεσμα βρέθηκε αναστρέψιμο με την εφαρμογή ενός τελικού σταδίου εκβολής, λόγω της άσκησης ισχυρού διατμητικού πεδίου, αποδίδοντας μικτές συσσωματωμένες-αποφολιωμένες δομές.

● Διερευνώντας την αιτία της κατάρρευσης του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου κατά την παρασκευή νανοσυνθέτου PA 6.6 με την μέθοδο του επί τόπου πολυμερισμού, εφαρμόστηκε η τεχνική άνυδρου πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών με μονομερές ξηρό πολυαμιδικό άλας, ενώ επιλέχθηκαν διαφορετικές μήτρες πολυαμιδίων με βάση το αλειφατικό μήκος της διαμίνης. Καταδείχθηκε η άμεση συσχέτιση του τελικού ύψους του ενδιάμεσου στρώματος της αργίλου από αυτήν την παράμετρο, καθώς οι προκύπτουσες δομές βρέθηκαν διαφορετικές μεταξύ τους κατά αναλογία του αλειφατικού μήκους της διαμίνης. Έτσι, υποδείχθηκε μία εγγενής αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιόντων της διαμίνης του πολυαμιδικού άλατος και αυτών της οργανικής τροποποίησης της αργίλου, η οποία συνίσταται σε μία ανταγωνιστική κατιονική εναλλαγή που λαμβάνει χώρα κατά τον επί τόπου πολυμερισμό μητρών όπου το μονομερές είναι άλας διαμίνης-διοξέος. Ως αποτέλεσμα, τα αργιλικά στρώματα «γεφυρώνονται» από τα κατιόντα της διαμίνης, η οποία όντας χαμηλότερου αλειφατικού μήκους από τις αρχικές οργανικές τροποποιήσεις των αργίλων, οδηγεί στην κατάρρευση του ενδιάμεσου στρώματος. Ο εν λόγω μηχανισμός αποτελεί εξήγηση για το βιβλιογραφικό κενό που υπάρχει περί της εφαρμογής της τεχνικής επί τόπου πολυμερισμού σε πολυαμίδια μονομερούς άλατος διαμίνης και διοξέος, αλλά και για την

γενική αδυναμία επίτευξης πλήρως αποφολιωμένων νανοσύνθετων δομών που έχει έως τώρα παρατηρηθεί στις εν λόγω μήτρες.

- Στην συνέχεια, η μελέτη επικεντρώθηκε στον συνδυασμό της νανοτεχνολογίας με την τεχνική μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, μέσω της εφαρμογής της τελευταίας για πρώτη φορά σε νανοσύνθετα PA 6.6-αργίλου. Στόχος ήταν η θεμελίωση της επίδρασης της παρουσίας της αργίλου τόσο στην διεργασία του πολυμερισμού καθ' αυτή όσο και στις ιδιότητες του πολυαμιδίου. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε τρεις θερμοκρασίες (160-180-200 °C) και χρόνους αντίδρασης έως 8 h.

- Αρχικά, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία της αργίλου άσκησε θερμική προστασία στην πολυαμιδική μήτρα καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ, εν αντιθέσει με την εικόνα που παρατηρήθηκε απουσία της αργίλου, όπου παρατηρήθηκε κάποια θερμική αποικοδόμηση στην υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε (200 °C) και για υψηλούς χρόνους αντίδρασης (> 4 h). Έτσι, αν και η δράση των αργίλων ως θερμικών σταθεροποιητών είναι γενικά γνωστή, μέσω της παρούσας μελέτης αναδείχθηκε η δυνατότητα εφαρμογής τους ως πιθανών “υποκατάστατων” αντιοξειδωτικών προσθέτων κατά τον ΠΣΚ του PA 6.6.

- Η παρουσία της αργίλου βρέθηκε ευεργετική για την εξέλιξη του μοριακού βάρους του PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ, με την επίδραση να είναι εντονότερη στην υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε (200 °C), όπου το μοριακό βάρος του νανοσυνθέτου αυξήθηκε κατά 69 % στις 4 h αντίδρασης, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το παρθένο PA 6.6 ήταν μόλις 36 %. Η εν λόγω καταλυτική δράση ποσοτικοποιήθηκε μέσω κινητικής μελέτης της διεργασίας, εφαρμόζοντας ένα «απλό» κινητικό μοντέλο βάσει της θεωρίας του Flory. Από τις σταθερές του ρυθμού που υπολογίστηκαν καταδείχθηκε η καταλυτική δράση της αργίλου σε όλες τις θερμοκρασίες της αντίδρασης, με αύξηση της σταθεράς του ρυθμού κατά 17 % στους 160 °C και 180 °C, ενώ η αύξηση ήταν εντονότερη στους 200 °C αγγίζοντας το 53 %. Στα πλαίσια της συσχέτισης της εξάρτησης του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία, καταστρώθηκε η Εξίσωση Arrhenius για τις δύο μελετηθείσες ποιότητες. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βρέθηκε ελαφρά υψηλότερη στην περίπτωση του νανοσυνθέτου, εκφράζοντας την εντονότερη επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης, ενώ ο προεκθετικός όρος στην περίπτωση του νανοσυνθέτου βρέθηκε περίπου 25 φορές πολλαπλάσιος αυτού του παρθένου, εκφράζοντας τον αυξημένο συνολικό αριθμό των συγκρούσεων.

- Η «νανοκατάλυση» του ΠΣΚ του PA 6.6 από την παρουσία της αργίλου αποδόθηκε σε μία συνεργιστική δράση που αναλύθηκε στις εξής συνιστώσες: η κρυσταλλική μορφολογία

πυρήνωσης του νανοσυνθέτου επέφερε αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές, σε συμφωνία με τον ιδιαίτερα αυξημένο προεκθετικό όρο της Εξίσωσης Arrhenius. Επιπροσθέτως, η άργιλος έδρασε ως επιμηκυντής αλυσίδας για την αντίδραση πολυαμιδοποίησης, λειτουργώντας ως ενεργό υπόστρωμα της αντίδρασης μέσω των ελεύθερων ομάδων SiOH, σε συμφωνία με την παρατήρηση της δράσης της κατά τον πολυμερισμό διαλύματος-τήγματος. Τέλος, η θερμική προστασία της πολυαμιδικής μήτρας από την παρουσία της αργίλου, καθ' όλη την διάρκεια του ΠΣΚ, συνετέλεσε στην ομαλή εξέλιξη της διεργασίας. Έτσι, μέσω αυτής της μελέτης αναδείχθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης των ορυκτών αργίλων ως «πολυδραστικών» καταλυτών για τις διεργασίες πολυαμιδοποίησης στερεάς κατάστασης, εφόσον από τον συνδυασμό της νανοτεχνολογίας με την εν λόγω τεχνική πολυμερισμού είναι δυνατή η παραγωγή υλικών υψηλών απαιτήσεων, αξιοποιώντας τα οφέλη των δύο τεχνολογιών, με ταυτόχρονη επίλυση του βασικότερου προβλήματος της διεργασίας ΠΣΚ, δηλαδή τους εν γένει χαμηλούς ρυθμούς που την χαρακτηρίζουν.

● Επιπροσθέτως της επίδρασης της αργίλου στην διεργασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PA 6.6, μέρος της διατριβής επικεντρώθηκε στην διερεύνηση της καταλυτικής δράσης ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου προσθέτου της διεργασίας, λόγω της ανάγκης θερμικής σταθεροποίησης των πολυαμιδικών ρητινών, δηλαδή ενός αντιοξειδωτικού φωσφορικής βάσης. Ταυτόχρονα, η μελέτη επεκτάθηκε και στον συνδυασμό του τελευταίου με ορυκτή άργιλο, στα πλαίσια της ανάδειξης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στους 200 °C και χρόνους αντίδρασης έως 4 h.

● Το αντιοξειδωτικό επέδειξε έντονη καταλυτική δράση στον ΠΣΚ του PA 6.6 επιφέροντας 91 % αύξηση του μοριακού βάρους στο τέλος της αντίδρασης, με την αντίστοιχη τιμή εν απουσία του να είναι μόλις 30 %. Η εν λόγω επίδραση εκφράστηκε μέσω κινητικής μελέτης της διεργασίας, με την σταθερά του ρυθμού της καταλυόμενης διεργασίας να υπερέχει κατά 435 %. Η καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού, το οποίο είναι μίγμα δύο συστατικών, αποδόθηκε στο συστατικό του τριφαινυλο-φωσφονικού εστέρα, με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές για την καταλυτική δράση της οικογένειας των φωσφονικών εστέρων σε διεργασίες πολυαμιδοποίησης σε κατάσταση διαλύματος, τήγματος ή στερεάς κατάστασης.

● Ο συνδυασμός του καταλύτη με την ορυκτή άργιλο βρέθηκε να επιδρά θετικά στην εξέλιξη του μοριακού βάρους του PA 6.6 κατά τον ΠΣΚ, ωστόσο, η απόδοσή του βρέθηκε χαμηλότερη παρουσία της αργίλου. Η ηπιότερη καταλυτική δράση του εν λόγω συστήματος

εκφράστηκε κινητικά μέσω αύξησης της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης κατά 197 %, υποδηλώνοντας την σημαντική αντενέργεια μεταξύ των δύο προσθέτων, η οποία περιόρισε την ισχυρή καταλυτική δράση του αντιοξειδωτικού. Ο μειωμένος ρυθμός αντίδρασης που παρατηρήθηκε όταν συνδυάστηκε ο καταλύτης με την ορυκτή άργιλο στον ΠΣΚ του ναοσυνθέτου PA 6.6 αποδόθηκε σε αυξημένη αντίσταση του εν λόγω συστήματος στην διάχυση του παραπροϊόντος, με τα διεσπαρμένα αργιλικά στρώματα να δρουν ως «παγίδες» της υψηλής ποσότητας του νερού της πολυσυμπύκνωσης που παράγεται από την ισχυρή δράση του καταλύτη. Περαιτέρω πρόσκομμα στην απομάκρυνση της μεγάλης ποσότητας του νερού ενδέχεται να αποτέλεσε και η δράση του ναοενισχυτικού ως παράγοντα φράγματος, ενώ συνυπολογίστηκε και πιθανή μείωση της καταλυτικής απόδοσης του αντιοξειδωτικού λόγω φαινομένων προσρόφησης στην επιφάνεια της αργίλου. Ωστόσο, παρά την ανταγωνιστική δράση μεταξύ του καταλύτη και της ορυκτής αργίλου, το τελικό προϊόν PA 6.6 που περιείχε συνδυασμό και των δύο χαρακτηρίστηκε από υψηλό μέσου-αριθμού μοριακό βάρους, όντας κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία προς πολυαμίδια υψηλών απαιτήσεων, και προωθώντας την έννοια των «πολυδραστικών» καταλυτών, οι οποίοι κατευθύνονται προς την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυαμιδίου, την μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα και την κινητική αριστοποίηση της διεργασίας ΠΣΚ.

● Τέλος, μελετήθηκε η παρασκευή καινοτόμων πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, και συγκεκριμένα του PA 6.12, 6.13 και 6.14, αξιοποιώντας μία πρόσφατη βιοτεχνολογική εξέλιξη που παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης διοξέων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου μέσω ζύμωσης παραφινών ή λιπαρών οξέων, παρακάμπτοντας τα μειονεκτήματα της συμβατικής χημικής σύνθεσης και προσφέροντας μία «πράσινη» προσέγγιση στην κατεύθυνση της παραγωγής πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου. Η προσέγγιση αυτή πλαισιώθηκε στην παρούσα μελέτη και από την εφαρμογή μίας τεχνικής πολυμερισμού ήπιων θερμοκρασιών και διάρκειας, αλλά και άνυδρων συνθηκών προς αποφυγή της κοστοβόρας χρήσης του νερού. Συγκεκριμένα, η τεχνική που εφαρμόστηκε ήταν συνδυασμός ενός σταδίου πολυμερισμού τήγματος άνυδρων συνθηκών και ενός σταδίου μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Αρχικά συντέθηκαν τα πολυαμιδικά άλατα PA 6.12, 6.13 και 6.14 και απομονώθηκαν σε στερεά κατάσταση, ώστε να χαρακτηριστούν αναλυτικά. Οι κρυσταλλικές δομές τους βρέθηκαν χαλαρότερες σε σχέση με αυτήν του άλατος PA 6.6 και τα σημεία τήξης τους μειώθηκαν συστηματικά με την αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου.

● Τα προκύπτοντα PA 6.12 και 6.13 χαρακτηρίστηκαν από ικανοποιητικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, ισορροπία ακραίων ομάδων και ομοιογένεια υλικού, καταδεικνύοντας την επιτυχία της τεχνικής πολυμερισμού, παρά το ήπιο θερμοκρασιακό προφίλ και τον σύντομο χρόνο της αντίδρασης σε σχέση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές, αλλά και την καταλληλότητα των βιοσυνθετικών διοξέων ως μονομερών. Από την άλλη, στην περίπτωση του PA 6.14 παρατηρήθηκε περιορισμένη ικανότητα πολυμερισμού και ανομοιογένεια υλικού, η οποία αποδόθηκε σε πιθανή ύπαρξη ακαθαρσιών στο βιοσυνθετικό διοξύ.

● Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των πολυαμιδίων, τα σημεία τήξης υπέδειξαν την σημασία της συμμετρίας στην δομή, ακολουθώντας φθίνουσα τάση με αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου, αλλά με την τιμή του πολυαμιδίου άρτιου-περιττού αριθμού, PA 6.13, να είναι χαμηλότερη αυτής των πολυαμιδίων άρτιου-άρτιου αριθμού PA 6.12 και 6.14. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης βρέθηκαν παρόμοιες και χαμηλότερες αυτής του PA 6.6 λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης δεσμών υδρογόνου στην άμορφη φάση του τελευταίου. Από την άλλη, η αύξηση του αλειφατικού περιεχομένου επέφερε κάποια δυσχέρεια στην κρυστάλλωση τμήματος των πολυαμιδίων, λόγω της μικρότερης πυκνότητας δεσμών υδρογόνου, ενώ η τελευταία παράμετρος καθόρισε και την μειωμένη ικανότητα ρόφησης νερού των εν λόγω πολυαμιδίων.

Προτάσεις για το μέλλον

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να γίνουν κάποιες προτάσεις για μελλοντική συνέχιση της έρευνας αναφορικά με την αναβάθμιση των πολυμερικών ρητινών αξιοποιώντας την νανοτεχνολογία ή/και τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

Αρχικά, ο συγκερασμός της νανοτεχνολογίας με την τεχνική του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης των πολυμερών αποτελεί θέμα μείζονος ενδιαφέροντος, καθώς από την παρούσα διατριβή αναδείχθηκε η επίδραση των νανοσωματιδίων της ορυκτής αργίλου στην διεργασία πολυαμιδοποίησης καθ' αυτή, με ευεργετικά αποτελέσματα στην κινητική της. Σε επόμενο στάδιο η μελέτη θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλα συστήματα πολυμερικών νανοσυνθέτων, κατευθυνόμενοι στην αναβάθμιση των πολυμερών από πλευράς ιδιοτήτων, αλλά και κινητικής αριστοποίησης. Ένα τέτοιο σύστημα ενδιαφέροντος θα μπορούσε να αποτελέσει η μήτρα του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET), ενός πολυμερούς πολυσυμπύκνωσης ιδιαίτερης εμπορικής αξίας, σε συνδυασμό με νανοσωματίδια νιτριδίου του τιτανίου (TiN). Τα τελευταία έχουν αναφερθεί να καταλύουν την πολυσυμπύκνωση του PET όταν ενσωματωθούν κατά την σύνθεσή του, επιφέροντας ταυτόχρονα ενίσχυση των

μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Ως εκ τούτου, η επίδραση της παρουσίας των εν λόγω νανοσωματιδίων στον ΠΣΚ του PET, τόσο αναφορικά με την διεργασία καθ' αυτή όσο και με τις ιδιότητες του πολυμερούς παρουσιάζεται ενδιαφέρουσα, δεδομένης της αναπόσπαστης εφαρμογής ενός σταδίου μεταπολυμερισμού κατά την παραγωγή του.

Όσον αφορά τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, η αξιοποίηση ανανεώσιμων ή/και βιοαποικοδομήσιμων πρώτων υλών αποτελεί θέμα αυξανόμενου εμπορικού ενδιαφέροντος. Σε συνέχεια της μελέτης παρασκευής πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου με βάση βιοσυνθετικά διοξέα που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, θα ήταν σκόπιμο να στραφεί η μελέτη και σε μονομερή βιολογικής πρώτης ύλης, σε συνδυασμό με την εφαρμογή της τεχνικής ΠΣΚ, ώστε να προταθεί μία εξ' ολοκλήρου «πράσινη» προσέγγιση της σύνθεσης της εν λόγω κατηγορίας πολυαμιδίων, τόσο ως προς την πρώτη ύλη, όσο και ως προς την οικονομικά αποδοτικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη τεχνική πολυμερισμού. Επίσης, η ενίσχυση των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου με νανοενισχυτικά θα ήταν ευεργετική ως προς τις ιδιότητες των πολυμερών αυτών, αυξάνοντας περαιτέρω το σύνολο των μηχανικών αντοχών, δεδομένου ότι απευθύνονται σε εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων από τα συμβατικά PA 6.6 και 6.

Μία άλλη κατηγορία πολυαμιδίων που τελευταία συγκεντρώνουν ιδιαίτερο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον, είναι τα ημι-αρωματικά ή/και αρωματικά πολυαμίδια, ανήκοντας στην οικογένεια των πολυμερών υψηλής απόδοσης, λόγω των εξαιρετικών θερμικών αντοχών που τα χαρακτηρίζουν, αλλά και των ιδιοτήτων φράγματος. Η ενίσχυση των εν λόγω πολυαμιδίων με νανοσωματίδια ήδη βρίσκει εμπορική εφαρμογή, με τυπικό εκπρόσωπο της κατηγορίας το νανοςύνθετο πολυ(m-ξυλενοαδιπαμιδίου) (MXD6) με ορυκτή άργιλο ως ενδιάμεσο στρώμα σε πολυστρωματικές συσκευασίες μπουκαλιών που περιέχουν ανθρακούχα ποτά, με στόχο την αναβάθμιση των ιδιοτήτων φράγματος της συσκευασίας. Ωστόσο, δεδομένου του υψηλού σημείου τήξης των αντίστοιχων μονομερών, η παραγωγική διαδικασία των πολυαμιδίων αυτών ταλανίζεται από τα προβλήματα που συνοδεύουν την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή την θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών αλλά και τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Έτσι, η μελέτη της παρασκευής αυτής της κατηγορίας των πολυαμιδίων με εφαρμογής της τεχνικής ΠΣΚ, άμεσου ή σε στάδιο μεταπολυμερισμού, φαίνεται ελκυστική. Επίσης, ο συνδυασμός του ΠΣΚ με την νανοτεχνολογία εν δυνάμει μπορεί να αποδώσει περαιτέρω αναβάθμιση των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων αυτών, με πιθανή αριστοποίηση της διεργασίας λόγω καταλυτικής δράσης των νανοενισχυτικών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ

| | |
|------------------|---|
| A | προεκθετικός όρος εξίσωσης Arrhenius |
| A_2 | έκφραση ρυθμού κινητικής πολυαμιδοποίησης 2 ^{ης} τάξης |
| A_3 | έκφραση ρυθμού κινητικής πολυαμιδοποίησης 3 ^{ης} τάξης |
| CEC | ικανότητα ιοντανταλλαγής ορυκτής αργίλου |
| ΔH_f | ενθαλπία τήξης ημικρυσταλλικού πολυμερούς |
| ΔH_0 | ενθαλπία τήξης 100 % κρυσταλλικού πολυμερούς |
| d | ύψος ενδιάμεσου στρώματος ορυκτής αργίλου |
| DSC | διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης |
| E_a | ενέργεια ενεργοποίησης (εξίσωση Arrhenius) |
| FTIR | υπέρυθρος φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier |
| h | δείκτης ετεροαλυσωτού |
| k_2 | σταθερά ρυθμού κινητικής πολυαμιδοποίησης 2 ^{ης} τάξης |
| k_3 | σταθερά ρυθμού κινητικής πολυαμιδοποίησης 3 ^{ης} τάξης |
| K_{eq} | σταθερά ρυθμού ισορροπίας κινητικής πολυαμιδοποίησης |
| \overline{M}_n | μέσου-αριθμού μοριακό βάρος |
| \overline{M}_v | μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος |
| $[\eta]$ | εσωτερικό ιξώδες |
| η_{rel} | σχετικό ιξώδες |
| \dot{N}_2 | παροχή αζώτου |
| PA | πολυαμίδιο |
| PDI | δείκτης πολυδιασποράς |
| PES | πολυεστέρας |
| p_i | μετατροπή πολυμερισμού |
| SEM | ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης |
| SMT | μετάπτωση από στερεά κατάσταση σε κατάσταση τήγματος |
| SSP | πολυμερισμός στερεάς κατάστασης |

| | |
|-----------|-------------------------------|
| $t_{1/2}$ | χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης |
| T_c | σημείο κρυστάλλωσης |
| T_g | σημείο υαλώδους μετάπτωσης |
| T_m | σημείο τήξης |
| T_R | θερμοκρασία αντίδρασης |
| t_r | χρόνος αντίδρασης |
| x_c | κλάσμα μάζας κρυσταλλικότητας |
| XRD | περίθλαση ακτίνων X |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε η δημοσίευση πρωτότυπων ερευνητικών εργασιών σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με σύστημα κριτών, καθώς και σε πρακτικά πανελληνίων και διεθνών επιστημονικών συνεδρίων κατόπιν κρίσης. Ακολουθώς παρατίθενται τα στοιχεία των σχετικών δημοσιεύσεων.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

- [1]. A. C. Boussia, Ch. C. Damianou, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Potential In-situ Preparation of Aliphatic Polyamide Based Nanocomposites: The Organoclay-Polyamide Salt Interaction**, J Appl. Polym. Sci. 2010, 116(6), 3291-3302.
- [2]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, A. D. Porfyris, C. D. Papaspyrides, **Long Aliphatic-Segment Polyamides: Salt Preparation and Subsequent Anhydrous Polymerization**, Macromol. Mater. Eng 2010, 295(9), 812-821.
- [3]. A. C. Boussia, M. O. Konstantakopoulou, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Nanocatalysis in Polyamide 6.6 Solid State Polymerization**, Macromol. Mater. Eng. 2011, 296(2), 168-177.
- [4]. A. C. Boussia, M. O. Konstantakopoulou, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Catalytic Performance and Nanoclay Effects on Post Solid State Polyamidation: The Case of Polyamide 6.6 Nanocomposites**, J. Appl. Polym. Sci., αποδεκτή.
- [5]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Applying the Traditional Solution-Melt Polymerization for the In-Situ Intercalation of Polyamide 6.6-Clay Nanocomposites**, Macromol Mater. Eng., αποδεκτή.

Κεφάλαια σε βιβλία

- [1]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Polyamide Nanocomposites by In-Situ Polymerization**, in: In-Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites, Ed.: V. Mittal, Wiley VCH, Germany 2011, υποβληθέν.

Ανακοινώσεις σε πανελλήνια και διεθνή επιστημονικά συνέδρια

- [1]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Preparation of PA-clay nanocomposites via melt intercalation**, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Πάτρα 2006.
- [2]. Α. Μπούσια, Μ. Πάντζιαρου, Ν. Χατζηγηρηγορίου, Κ. Παπασπυρίδης, **Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανοσυνθέτων PA66 - Ορυκτής Αργίλου**, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2007, ISBN: 987-960-89789-0-4.
- [3]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Preparation of Novel Polyamide Salts**, 9th European Symposium on Polymer Blends, Palermo, Italy, 2007, ISBN: 978-88-95272-19-1.
- [4]. A. C. Boussia, C. D. Papaspyrides, **Organoclay–Monomer Reactivity Towards the Development of In–Situ Intercalative Polymerization**, The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, Salerno, Italy 2008, ISBN: 88-7897-024-7.
- [5]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Low Temperature Polyamidation Process for the Production of Long Chain Aliphatic Polyamides**, 7th Hellenic Conference on Polymers, Ioannina, Greece 2008.
- [6]. Α. Μπούσια, Σ. Βουγιούκα, Κ. Παπασπυρίδης, **Νανοσύθετα πολυαμιδίων n,6 με επί τόπου πολυμερισμό**, 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 2009.
- [7]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **In-Situ Intercalative Polyamidation of PA n,6 Nanocomposites**, 8th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, APME, Germany 2009.
- [8]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Evaluation of the Solution-Melt Polymerization Technique for the Production of PA 6.6-clay Nanocomposites**, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, MoDeSt 2010, Athens, Greece 2010, ISBN: 978-960-99362-0-0.
- [9]. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, **Compositional Effects on Polyamidation Processes**, 6th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, MoDeSt 2010, Athens, Greece 2010, ISBN: 978-960-99362-0-0.

