



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ**  
**UV-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ**  
**ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΑΡΑΒΑΝΗ

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**  
Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ**  
**UV-ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ**  
**ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Δημητρίου Κ. Αραβανή

**Τριμελής Επιτροπή:**

Ι. Χρ. Σιμιτζής, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Γιώργος Μπατής, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λουκάς Ζουμπουλάκης, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

Αφιερώνεται στη μητέρα μου Βασιλική Αραβανή  
και στον πατέρα μου Κωνσταντίνο Αραβανή.

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Εκτός της προσωπικής μου συμμετοχής, απαραίτητοι συντελεστές που χρίζουν ευχαρίστησης, ως την τελική διεκπεραίωση, υπήρξαν:

- Ο κ. Ι. Χρ. Σιμιτζής, Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., ο οποίος υπέδειξε και καθοδήγησε το θέμα, και έδειξε μεγάλο ενδιαφέρον σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

- Η κα. Δ. Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που παραχώρησε το φασματόμετρο VARIAN CARY 300 Conc .

- Η κα. Κ. Τζιά, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που παραχώρησε το χρωματόμετρο Minolta CR-200.

- Ο κ. Φ. Κολίσης, Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που παραχώρησε το φασματόμετρο Nicolet Magna-IR 560, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις FTIR.

- Ο κ. Λουκάς Ζουμπουλάκης, Επίκουρος Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., που βοήθησε πρόθυμα κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων των μηχανικών αντοχών, και έδειξε μεγάλο ενδιαφέρον και συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

- Η κα Δέσποινα Τριάντου, Διδάκτωρ Χημικός Μηχανικός, η οποία προσέφερε την πολύτιμη βοήθειά της προκειμένου να γίνει η μορφοποίηση και η επεξεργασία των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν, και να διεξαχθούν με ορθή εργαστηριακή πρακτική και ασφάλεια οι μετρήσεις της μεθόδου FTIR, του χρωματόμετρου, των μηχανικών αντοχών και της μεθόδου UV-VIS. Επίσης, ιδιαίτερα σημαντική ήταν η συμβολή της σε όλα τα στάδια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, από το σχεδιασμό της εκπόνησής της έως την τελική της μορφή.

- Ο κ. Σπυρίδωνας Σούλης, Διδάκτωρ Χημικός Μηχανικός, ο οποίος συνέβαλε στη διεκπεραίωση της εργασίας με τις χρήσιμες συμβουλές του, καθώς επίσης βοήθησε στη διεξαγωγή των μετρήσεων μέσω φασματομέτρου UV-VIS.

- Ο κ. Γεώργιος Μήτσης, Υπ. Διδάκτωρ της σχολής Χημικών Μηχανικών, που παραχώρησε διαιρετό τύπο για τη μορφοποίηση των πολυεστέρων.

- Η κα. Μαρκέλλα Πιζάνια, Υπ. Διδάκτωρ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, η οποία συνέβαλλε στη διαμόρφωση της τελικής μορφής της εργασίας.

Αραβανής Δημήτρης

**Αθήνα Ιούλιος 2011**

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Αυτή η εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών της σχολής, για το 10<sup>ο</sup> εξάμηνο φοίτησης.

Το αντικείμενο της εργασίας είναι η μορφοποίηση εμπορικού ακόρεστου πολυεστέρα μέσω χύτευσης σε διαιρετό τύπο, η μελέτη της δομής του, των οπτικών και μηχανικών του ιδιοτήτων, καθώς επίσης και η μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησής του μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στη μελέτη της επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολίας σε πολυεστέρα που περιέχει UV-σταθεροποιητή TINUVIN 144, και στη σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτής της μελέτης με τα αντίστοιχα που προκύπτουν για τον πολυεστέρα χωρίς πρόσθετο.

Στο θεωρητικό μέρος περιλαμβάνονται οι απαραίτητες πληροφορίες για την σαφή τοποθέτηση των ακόρεστων πολυεστέρων μέσα στην ευρύτερη κατηγορία των πολυμερών υλικών. Επίσης, επιχειρείται η περιγραφή των φαινομένων που συνοδεύουν την παραγωγή και τη σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα, και η θεωρητική προσέγγιση του μηχανισμού αποικοδόμησης μέσω UV-ακτινοβολίας και των μεθόδων σταθεροποίησης που διατίθενται έναντι αυτής.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται η διαδικασία μορφοποίησης του ακόρεστου πολυεστέρα, και η ακτινοβολήσή του με UV-ακτινοβολία σε κατάλληλη διάταξη. Ακολουθεί η μελέτη της δομής των πολυεστέρων και του μηχανισμού UV-αποικοδόμησής τους με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και με Φασματομετρία UV-VIS, η μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων με χρωματομετρική μέθοδο και η μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων με τη μέθοδο κάμψης τριών σημείων και με τη μέθοδο βραχείας δοκού.

Συμπερασματικά εξάγεται ότι η δυσμενής επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στους ακόρεστους πολυεστέρες περιορίζεται σημαντικά με την προσθήκη σταθεροποιητή TINUVIN 144, όμως αυτή η προσθήκη επιδρά αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

	Σελ.
Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Περιεχόμενα	iii
<b><u>Α. Θεωρητικό μέρος</u></b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Γενική επισκόπηση πολυμερών και πολυεστέρων</b>	<b>2</b>
1.1. Γενική επισκόπηση πολυμερών	2
1.11. Βασικές έννοιες	2
1.12. Δομή πολυμερών	3
1.13. Κατηγορίες πολυμερών	5
1.14. Εφαρμογές	6
1.2. Γενική επισκόπηση πολυεστέρων	10
1.21. Γενικά-Αντιδράσεις σύνθεσης	10
1.22. Κατηγορίες και ιδιότητες πολυεστέρων	12
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Ακόρεστοι πολυεστέρες</b>	<b>14</b>
2.1. Παραγωγή πολυεστέρων	14
2.11. Βιομηχανική παραγωγή	14

2.12. Πρώτες ύλες	16
2.13. Σταδιακός πολυμερισμός	17
2.131. Ισορροπία αντιδράσεων	19
2.14. Σύνθεση πολυεστέρων με πολυσυμπύκνωση	20
2.141. Μηχανισμός αντιδράσεων	20
2.142. Κινητική αντιδράσεων	21
2.15. Ανάμειξη ακόρεστου πολυεστέρα με στυρένιο	22
2.2. Σκλήρυνση πολυεστέρων	23
2.21. Εισαγωγή	23
2.22. Αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών	23
2.221. Γενικά	23
2.222. Μηχανισμός αλυσωτού πολυμερισμού	24
2.223. Η δράση των ελευθέρων ριζών	25
2.23. Η μεταβολή της θερμοκρασίας και ο χρόνος ζελαρίσματος (pot life)	27
2.24. Μετασκλήρυνση πολυεστέρων	29
2.3. Ιδιότητες και εφαρμογές ακόρεστων πολυεστέρων	31
2.31. Εξειδικευμένες ιδιότητες και εφαρμογές λόγω χημικής σύστασης	31
2.32. Ιδιότητες και εφαρμογές πολυεστερικών ρητινών	31
2.4. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ως δομικό υλικό	33
2.41. Γενικά	33
2.42. Μη οπλισμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες	33
2.43. Οπλισμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες	34
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Αποικοδόμηση πολυμερών και ακόρεστου πολυεστέρα</b>	<b>37</b>
3.1. Αποικοδόμηση	37
3.11. Γενικά	37
3.12. Μηχανισμοί αποικοδόμησης	38
3.121. Τυχαίος αποπολυμερισμός	38
3.122. Αλυσωτός αποπολυμερισμός	40
3.2. Είδη αποικοδόμησης	41
3.21. Κατάταξη βάσει του είδους της επίδρασης	41
3.22. UV-αποικοδόμηση	42
3.221. Καταμερισμός της ενέργειας της ακτινοβολίας	43

3.222. Μηχανισμός φωτοαποικοδόμησης πολυμερών	44
3.2221. Στάδιο έναρξης	44
3.2222. Στάδιο διάδοσης	46
3.2223. Στάδιο τερματισμού	47
3.23. Η φωτοαποικοδόμηση ως επιφανειακή δράση	48
3.24. Αποικοδόμηση ακόρεστου πολυεστέρα	50
3.3. Μέθοδοι σταθεροποίησης	51
3.31. Γενικά	51
3.32. UV-σταθεροποίηση	52
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σκοπός της εργασίας</b>	<b>54</b>
<b><u>B. Πειραματικό μέρος</u></b>	<b>56</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Σκλήρυνση-Μορφοποίηση ακόρεστου πολυεστέρα και ακτινοβόλησή του με UV-ακτινοβολία</b>	<b>57</b>
5.1. Πρώτες ύλες	57
5.2. Σκλήρυνση-Μορφοποίηση	58
5.21. Μέθοδος	58
5.22. Πειραματική διαδικασία	58
5.3. Ακτινοβόληση με UV-ακτινοβολία	60
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Χαρακτηρισμός μέσω φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier</b>	<b>63</b>
6.1. Μέθοδος	63
6.11. Γενικά-Αρχή της μεθόδου	63
6.12. Αρχή λειτουργίας της συσκευής FTIR	65
6.2. Πειραματική διαδικασία	67
6.3. Αποτελέσματα –Συζήτηση	67
6.31. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων	67
6.32. Συζήτηση αποτελεσμάτων-Παρατηρήσεις	84



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Χαρακτηρισμός με φασματομετρία ορατού-υπεριώδους και με χρωματομετρική μέθοδο</b>	88
7.1. Φασματομετρία υπεριώδους ορατού (UV-VIS)	88
7.11. Αρχή της μεθόδου-Πειραματική διαδικασία	88
7.12. Αποτελέσματα	90
7.13. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις	101
7.2. Χρωματόμετρο	102
7.21. Αρχή της μεθόδου-Πειραματική διαδικασία	102
7.22. Αποτελέσματα	104
7.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις	108
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Μηχανικές ιδιότητες μορφοποιημένου ακόρεστου πολυεστέρα</b>	109
8.1. Αρχή της μεθόδου	109
8.11. Μέθοδος κάμψης τριών σημείων	109
8.12. Μέθοδος βραχείας δοκού	110
8.2. Πειραματική διαδικασία	111
8.3. Αποτελέσματα-Παρατηρήσεις	112
8.31. Αποτελέσματα	112
8.32. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις	118
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις</b>	119
9.1. Γενικά συμπεράσματα	119
9.2. Προτάσεις	122
<b><u>Γ. Βιβλιογραφία</u></b>	123
<b><u>Δ. Παράρτημα</u></b>	126

*A.*  
*Θεωρητικό*  
*μέρος*

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

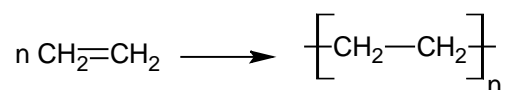
## Γενική επισκόπηση πολυμερών και πολυεστέρων

### 1.1. Γενική επισκόπηση πολυμερών

#### 1.11. Βασικές έννοιες

Ο όρος πολυμερές χρησιμοποιείται για να περιγράψει ουσίες υψηλού μοριακού βάρους. Αυτός είναι ένας πολύ γενικός ορισμός αφού δεν υπάρχει ένα σαφές και κοινά αποδεκτό όριο πάνω από το οποίο μια ουσία θεωρείται πολυμερές. Σήμερα κατά την IUPAC υπάρχει ένας διαφορετικός ορισμός, δηλαδή ως **πολυμερές** (polymer) ορίζεται μια ουσία που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων [1, 2].

Τα πολυμερή λοιπόν προέρχονται από την μετατροπή απλών χημικών ενώσεων που ονομάζονται **μονομερή**, μέσω μιας επαναλαμβανόμενης αντίδρασης η οποία ονομάζεται **πολυμερισμός** (polymerization). Ο όρος **μονομερές** (monomer) χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις όχι αυστηρά, και αναφέρεται σε διμερή ή τριμερή, αν αυτά τα ίδια μπορούν να μετατραπούν με πολυμερισμό στο επιθυμητό πολυμερές. Σε κάθε περίπτωση πάντως, για να μπορεί μια απλή χημική ένωση να χαρακτηριστεί ως μονομερές θα πρέπει να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες, να έχει δηλαδή βαθμό δραστικότητας τουλάχιστον δύο. Στην αντίδραση πολυμερισμού του αιθυλενίου :



μονομερές είναι το αιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) ενώ προκύπτει ως προϊόν το πολυαιθυλένιο ( $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ ) [1, 2].

Ο πολυμερισμός ενός μονομερούς συχνά γίνεται μέσω διαδοχικών σταδίων. Αρχικά δύο μονομερή αντιδρούν σχηματίζοντας ένα **διμερές** (dimer). Το διμερές τότε αντιδρά με ένα

τρίτο μονομερές σχηματίζοντας ένα **τριμερές** (trimer) και ούτω καθεξής. Τα διμερή είναι συνήθως γραμμικά μόρια, όμως τα τριμερή, τετραμερή, πενταμερή, κλπ, μπορεί να είναι γραμμικά ή κυκλικά. Τα προϊόντα πολυμερισμού χαμηλού μοριακού βάρους, όπως για παράδειγμα τα διμερή, τριμερή, τετραμερή, κλπ, γραμμικά ή κυκλικά, ονομάζονται **ολιγομερή** (oligomers). Η χρήση του όρου πολυμερές πρέπει να αποφεύγεται για την περιγραφή υλικών τα οποία στην πραγματικότητα είναι ολιγομερή, γιατί οι δύο αυτοί τύποι προϊόντων εμφανίζουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες [3].

**Βαθμός δραστηκότητας** ή απλά δραστηκότητα είναι ο αριθμός των ικανών (δραστηκών) θέσεων προς αντίδραση σε ένα μόριο, για τις ειδικές συνθήκες της αντίδρασης. Η δραστηκότητα μπορεί να λάβει τιμές μεγαλύτερες του μηδενός, ακόμη και κλασματικές (όταν π.χ. υπάρχουν διαφορετικά μόρια στο σύστημα), επειδή αυτή παριστά μια μέση τιμή, αντιπροσωπευτική για όλα τα μόρια [4].

## 1.12. Δομή πολυμερών

Η δομή ενός πολυμερούς περιγράφεται συγκεντρωτικά από τη σύσταση (constitution), την στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση (configuration), το σχηματισμό ή διαμόρφωση (conformation), τον προσανατολισμό (orientation) και την κρυσταλλικότητα (crystallinity). Η σύσταση και η στερεοταξική διευθέτηση εντάσσονται στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στη φυσική δομή. Ο σχηματισμός εντάσσεται τόσο στη χημική όσο και στη φυσική δομή. Έτσι η έννοια της χημικής δομής περιλαμβάνει ουσιαστικά τη δόμηση του χωριστού μορίου, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων. Ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα είναι μια συνέπεια του σχηματισμού, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνέπεια της συστάσεως και της στερεοταξικής διευθετήσεως των μακρομορίων [1].

Από κοινού η χημική και η φυσική δομή μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών. Η χημική δομή των μακρομορίων επηρεάζει τη χημική δραστηκότητα, ενώ η φυσική δομή επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού [1].

Η φυσική δομή του πολυμερούς είναι συνέπεια του σχηματισμού, ο οποίος επηρεάζεται από τη χημική δομή (Σχήμα 1.1). Επίσης οι ιδιότητες των μακρομορίων καθορίζουν τη χρησιμότητα των πολυμερών, υποδεικνύοντας έτσι τα πιθανά πεδία εφαρμογών τους (Σχήμα 1.2) [1].



### 1.13. Κατηγορίες πολυμερών

Υπάρχει πλήθος κριτηρίων με βάση τα οποία μπορούν τα πολυμερή να χωριστούν σε κατηγορίες. Τα κριτήρια αυτά μπορεί να σχετίζονται τόσο με στοιχεία της δομής ή της σύστασης του υλικού όσο και με μακροσκοπικές ιδιότητές του, ή ακόμα και με οικονομικούς παράγοντες [1].

- Βάση της προέλευσής τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε **φυσικά** (natural) και **συνθετικά** (synthetic) πολυμερή. Τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης ονομάζονται **βιοπολυμερή** (biopolymers).

- Λόγω του τρόπου χρήσης, των εφαρμογών, της ευκολίας παραγωγής κλπ, τα διάφορα πολυμερή παράγονται σε αντίστοιχες ποσότητες. Έτσι διακρίνονται με σειρά φθίνουσας παραγόμενης ποσότητας, τα **πολυμερή μαζικής παραγωγής** ή **ευρείας χρήσης** (commodity polymers) όπως το πολυαιθυλένιο (PE), τα **τεχνικά πολυμερή** (engineering polymers) όπως τα πολυαμίδια (PA) και τα **ειδικά ή προηγμένα πολυμερή** (high performance polymers) όπως το πολύ (μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA). Η δυσκολία παραγωγής ενός πολυμερούς, σχετίζεται με την ποσότητα αλλά και το κόστος παραγωγής του, το οποίο με τη σειρά του καθορίζει την τιμή του τελικού προϊόντος. Τα ευρείας χρήσης πολυμερή είναι γενικά τα πιο φθηνά, ενώ τα προηγμένα πολυμερή παρουσιάζουν συνήθως τις πιο υψηλές τιμές.

- Τα παραγόμενα πολυμερή διατίθενται σε συγκεκριμένες μορφές προς επεξεργασία, μορφοποίηση κλπ, όπως είναι οι **συνθετικές ρητίνες** (synthetic resins), η **μάζα μορφώσεως** (morphing mass) και τα **προπολυμερή** (prepolymers).

- Με βάση τη σύσταση του κορμού της αλυσίδας υπάρχουν τα **οργανικά** (organic) και τα **ανόργανα** (inorganic) πολυμερή.

- Τα πολυμερή που αποτελούνται από ένα και μόνο είδος δομικών μονάδων ονομάζονται **ομοπολυμερή** (homopolymers) και διακρίνονται από τα **συμπολυμερή** (copolymers) τα οποία προέρχονται από περισσότερα από ένα είδη δομικών μονάδων. Τα συμπολυμερή διακρίνονται σε **συνήθη συμπολυμερή** που υποδιαιρούνται σε **τυχαία** (statistical) και **εναλλασσόμενα** (alternating), **αδρομερή** (block), **ενοφθαλμισμένα** (graft) πολυμερή και **πολυμίγματα** (polyblends).

- Σε σχέση με τον τρόπο σύνδεσης των αλυσίδων διακρίνουμε τα **γραμμικά** (linear), **διακλαδωμένα** (branched) και τα πολυμερή **πλέγματος** (crosslinking).

- Σε σχέση με τη φυσική τους κατάσταση, τα πολυμερή διακρίνονται σε στερεά που χωρίζονται σε **κρυσταλλικά** (crystalline) και **υαλώδη** (glassy), **ιξωδοελαστικά** (viscoelastic), **διαλύματα** (solutions) και **πήγματα** (pigments).

- Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών. Βάση της θερμομηχανικής συμπεριφοράς διακρίνονται τρεις κατηγορίες πολυμερών:

- i) Τα **θερμοπλαστικά** πολυμερή (thermoplastics) που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην

πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, διαποτίζονται (φουσκώνουν) από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

ii) Τα **ελαστομερή** (elastomers) τα οποία έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκούμενη δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

iii) Τα **θερμοσκληρυνόμενα** πολυμερή (thermosettings) που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλ. συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως (ή σκληρύνσεως) είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται ελάχιστα, μόνο από διαλύτες. Σε αυτή την κατηγορία πολυμερών ανήκουν και οι ακόρεστοι πολυεστέρες, στους οποίους αναφέρεται αυτή η εργασία.

- Οι οπτικές ιδιότητες συνδέονται με την ύπαρξη ή όχι στερεοτακτικής κανονικότητας. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε τα **τακτικά** (tactic) πολυμερή που διακρίνονται επιπλέον σε **ισοτακτικά** (isotactic) και **συνδυοτακτικά** (syndiotactic) πολυμερή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση έχουμε τα **ατακτικά** (atactic) πολυμερή.

- Ανάλογα με την πολικότητά τους η μη, τα πολυμερή εμφανίζουν διαφορετική διαλυτότητα στο νερό. Εκείνα που είναι διαλυτά σε νερό κατατάσσονται στους **πολυηλεκτρολύτες** (polyelectrolytes) ενώ τα μη διαλυτά κατατάσσονται στα **ιονομερή** (ionomers).

- Βάση των στοιχείων της κύριας αλυσίδας και της χημικής τους σύστασης τα πολυμερή κατατάσσονται σε πολυαιθέρες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες κ.α.

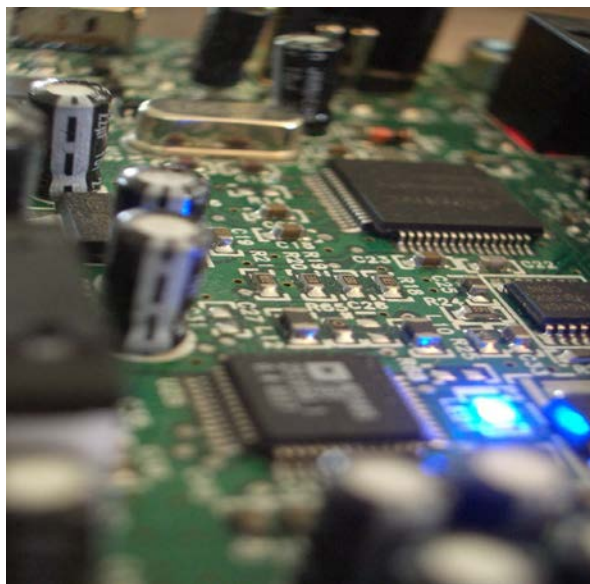
- Τέλος, σημαντική είναι η διάκριση των πολυμερών βάση του τύπου της αντίδρασης πολυμερισμού από την οποία προέρχονται. Έτσι έχουμε τα πολυμερή **συμπύκνωσης** (condensation polymers), τα πολυμερή **προσθήκης** (addition polymers) και τα πολυμερή που προέρχονται από πολυμερισμό μέσω **διάνοιξης δακτυλίου** (ring-opening polymerization).

## 1.14. Εφαρμογές

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ.), ικανοποιώντας τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής μας, οδήγησαν σε μια πλατιά χρήση των υλικών αυτών. Έτσι σήμερα τα πολυμερή υλικά βρίσκουν σημαντικότερη εφαρμογή στους τομείς της συσκευασίας, της οικοδομής, της ηλεκτροτεχνίας, των μεταφορικών μέσων, των συσκευών κλπ. Τα πολυμερή

χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιόλογων ιδιοτήτων τους και των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους. Επιπλέον οι ιδιότητές τους μπορούν σκόπιμα να μεταβληθούν. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθούν η χαμηλή πυκνότητά τους και η σταθερότητά τους έναντι της διαβρώσεως. Η σύγχρονη όμως τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Παρ' όλα αυτά αναμένεται ότι τα πολυμερή θα ανταποκριθούν στις προσδοκίες μας για την κατάλληλη επίλυση νέων προβλημάτων και εφαρμογών. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται πλατιά χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών είναι [1]:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα (διεύρυνση στην αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή, π.χ. στον τομέα των μεταφορικών μέσων).
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (έτσι ώστε π.χ. πολυμερή υλικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θερμά τμήματα του κινητήρα του αυτοκινήτου).
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διεύρυνση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με τη μορφή μεμβρανών και ιονεναλλακτικών ρητινών, π.χ. στην υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κλπ).
- Η ηλεκτρική και η οπτική αγωγιμότητα (με χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου).
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (που θα ανοίξουν νέους δρόμους στην καταπολέμηση ασθενειών, π.χ. με την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου που να προσαρμόζουν το μεταβολισμό της ύλης).

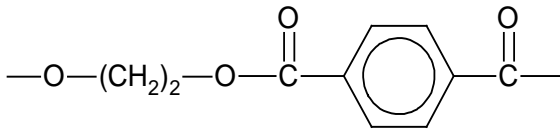
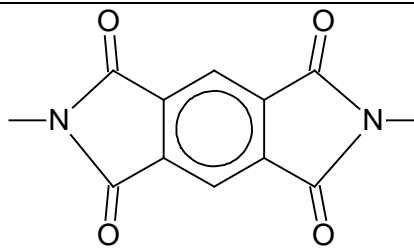
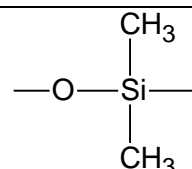


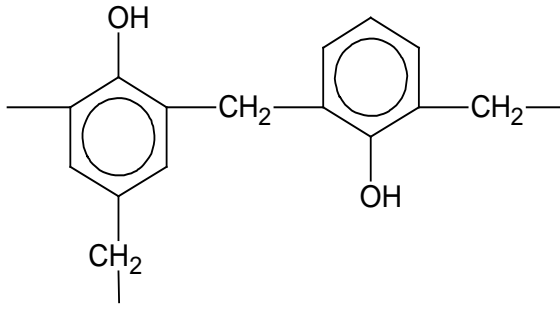
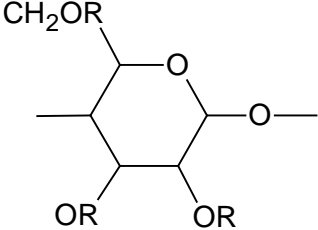
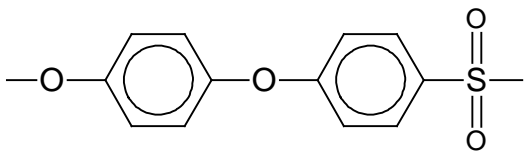
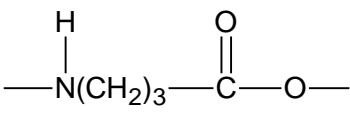
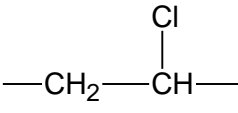
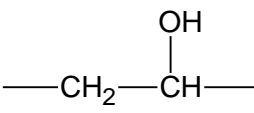
**Σχήμα 1.3.** Εφαρμογή πολυμερών στη βιομηχανία ηλεκτρικών.



Μερικές ενδεικτικές ιδιότητες και εφαρμογές πολυμερών, διαφόρων κατηγοριών, δίνονται στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί [3].

**Πίνακας 1.1.** Ιδιότητες και εφαρμογές διαφόρων πολυμερών.

Όνομα	Επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο	Κατηγορία	Ιδιότητες και χρήσεις
πολυ(δεκαμεθυλενοκαρβοξαμίδιο) (nylon 11, Rislan)	$\text{—N—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—C—}$	Πολυαμίδια	Κατασκευή ινών για προϊόντα αλιείας κ.α.
πολύ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), (Dacron, Terylene, Fortrel, Mylar)(PET)	$\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—C—}$ 	Πολυεστέρες	Ισχυρό και ανθεκτικό θερμοπλαστικό, με επιφάνειες χαμηλής τραχύτητας και αντοχή στη διάβρωση. Βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ιστίων, ηλεκτρικής μόνωσης καλωδίων. Χρησιμοποιείται επίσης ως βάση για φωτογραφικά φιλμ αλλά και στη βιομηχανία ελαστικών
πολύ(αιθυλενοξειδίο) (Carbowax)	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Πολυαιθέρες	Χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό μέσο, σε ιατρικές επεμβάσεις αλλά και φάρμακα.
πολυ(πυρομελλιτικό -μίδιο)(Kartan)		Πολυιμίδια	Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.
πολύ(αιθυλενιμίνη)	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—}$	Πολυιμίνες	Χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό της αντοχής χαρτιού.
πολύ(διμέθυλοσιλοξάνη)(silicone rubber)	$\text{—O—Si—}$ 	Ανόργανα	Ελαστομερές, ανθεκτικό σε διάβρωση λόγω οξειδωσης. Βρίσκει εφαρμογή σε σωληνώσεις, φλάντζες, βιοιατρικά εξαρτήματα.

πολυ(φαινόλη-φορμαλδεύδη) (Bakelite)		Ενώσεις φαινολών και αμινών με φορμαλδεΐδες	Σκληρό θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές ανθεκτικό στην αποδόμηση υπό φόρτιση. Εφαρμογές στην κατασκευή χυτών η μορφοποιημένων αντικειμένων όπως τηλέφωνα ,ηλεκτρική μόνωση, κουμπιά, τυποποιημένα κυκλώματα .κ.α.
κυτταρίνη(R=H)		Πολυσακχαρίτες	Εφαρμογές σε βιομηχανία χαρτιού, επίπλων και κλωστοϋφαντουργία .Ως φιλμ χρησιμοποιείται σε ταινίες πακεταρίσματος
πολύ(διφαινυλαιθερική-σουλφώνη)		Πολυσουλφώνες.	Ανθεκτικό και αυτοσβυνόμενο πολυμερές με καλές ιδιότητες ηλεκτρικής μόνωσης. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντικειμένων που απαιτούν σταθερότητα απέναντι στη θερμότητα.
πολυουρεθάνη		Πολυουρεθάνες	Αφρώδες ελαστομερές υλικό. Χρησιμοποιείται ως τμήμα πολυμερούς με πολύ(τετραμεθυλενοξείδιο) στην κατασκευή ελαστομερών τύπου Spandex.
πολύ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)		Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνων	Σε μη πλαστικοποιημένη μορφή είναι άκαμπτο, σκληρό πολυμερές. Όταν πλαστικοποιηθεί(συνήθως με φθαλικούς εστέρες), χρησιμοποιείται σε υψηλής απόδοσης μηχανικά πλαστικά ,φίλμ, , ηλεκτρική μόνωση ,επενδύσεις καθισμάτων, σωληνώσεις.
πολύ(βινυλική αλκοόλη)(Vinylon, (PVAL)		Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνων	Υδατοδιαλυτό και υδροφοβικό πολυμερές. Βρίσκει εφαρμογή ως πυκνωτικό μέσο, ως αντικολλητική επίστρωση κ.α.

## 1.2. Γενική επισκόπηση πολυεστέρων

### 1.21. Γενικά-Αντιδράσεις σύνθεσης

Οι πολυεστέρες αποτελούν μια κατηγορία πολυμερών μεγάλης εμπορικής σημασίας. Οι χημικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία αυτή, περιέχουν στη δομή της βασικής τους αλυσίδας την εστερική ομάδα (-COO-) [5, 6].

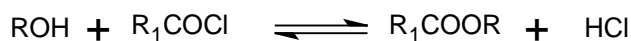
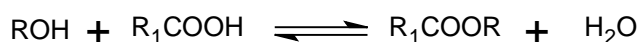
Για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι με τις οποίες γίνεται η σύνθεση των απλών εστέρων [3].

Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής [7]:

➤ Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού:

#### A) Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης

- Απευθείας εστεροποίηση αλκοολών με καρβοξυλικά οξέα ή παράγωγά τους.

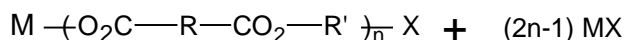


(Αντίδραση Schotten-Baumann)

- Αυτο-συμπύκνωση των υδροξυοξέων.



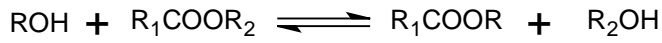
- Αντίδραση διαλογονοαλκανίων με δικαρβοξυλικά άλατα.



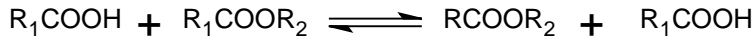
M = Ag, Na, K και X = Cl, Br, I

- Μετεστεροποίηση.

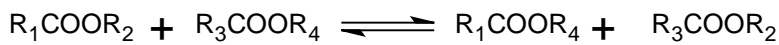
i) Αλκοόλυση



ii) Οξέλυση

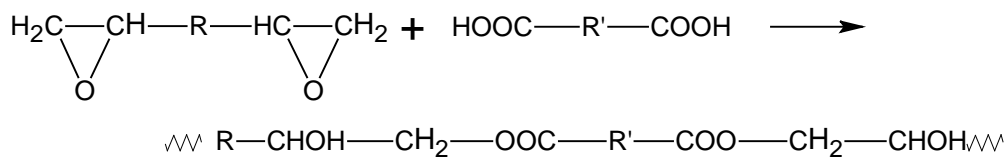


iii) Ανταλλαγή αλκοξυλίου μεταξύ εστέρων



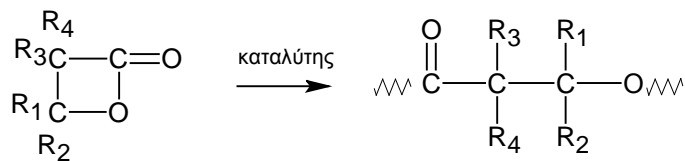
## B) Αντιδράσεις πολυπροσθήκης

- Αντίδραση διοξέων με διεποξείδια.



➤ Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

- Πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου.



Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, που είναι και οι πιο συνήθεις, υπακούουν στο γενικό σχήμα της παρακάτω αντίδρασης [9]:



όπου A και B είναι δραστικές ομάδες σε μονομερή A—R<sub>1</sub>—A και B—R<sub>2</sub>—B και C είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, HCl) που παράγονται σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όχι όμως και σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης.

## 1.22. Κατηγορίες και ιδιότητες πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες ως πολυμερή χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τους **θερμοπλαστικούς** (thermoplastic polyesters) και τους **θερμοσκληρυνόμενους** πολυεστέρες (thermosetting polyesters). Παρόλο που οι ενώσεις που ανήκουν στις δύο αυτές κατηγορίες ανήκουν στην ίδια ομάδα πολυμερών, εμφανίζουν σημαντικές διαφορές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές τους ιδιότητες. Κατά συνέπεια, διαφορετικές είναι οι ανάγκες τις οποίες καλούνται να εξυπηρετήσουν, καθώς επίσης και οι εφαρμογές όπου αξιοποιούνται [8, 9].

➤ Οι **θερμοπλαστικοί** πολυεστέρες απαρτίζονται από μακρομόρια, τα οποία είναι γραμμικά, κορεσμένα και ευδιάλυτα. Ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και τα μονομερή από τα οποία παράγονται, μπορεί να είναι ιξώδη υγρά έως και στερεά, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή πολυεστερικών ινών, επικαλυπτικών, βαφών κ.α.

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις υποκατηγορίες:

- **Αλειφατικοί** πολυεστέρες (Aliphatic polyesters) οι οποίοι παράγονται από αλειφατικά μονομερή (διβασικά οξέα και γλυκόλες).

Στην πλειοψηφία τους, είναι άχρωμα κρυσταλλικά στερεά με θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) μεταξύ 40 και 90 °C, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) μεταξύ -70 και -30 °C, και πυκνότητα ( $d$ ) μεταξύ 0,9 και 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων αυτών βελτιώνονται όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους. Είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά διαλύονται σε υγρές κετόνες, στα αμίδια και στις φαινόλες. Επιπλέον είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση από ισχυρά οξέα, όπως το μυρμηγκικό (φορμικό) οξύ.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αλειφατικών πολυεστέρων είναι η ευκαμψία και το χαμηλό σημείο τήξεως. Γι' αυτό και δεν χρησιμοποιούνται στον τομέα των κατασκευαστικών υλικών, αλλά ως πλαστικοποιητές ή ως επικαλυπτικά. Γενικά, δεν θεωρούνται σημαντικοί πολυεστέρες και η εμπορικότητά τους είναι περιορισμένη.

- **Μερικώς αρωματικοί** πολυεστέρες (Partly aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτού του τύπου παράγονται από αλειφατικές γλυκόλες και αρωματικά διβασικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες. Οι κυριότερες διαφορές αυτών από τους αλειφατικούς πολυεστέρες είναι η αυξημένη ακαμψία τους, και οι αυξημένες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης.

Στην κατηγορία των μερικώς αρωματικών πολυεστέρων ανήκουν και τα προϊόντα πολυσυμπύκνωσης αλειφατικών διβασικών οξέων και αρωματικών διβασικών αλκοολών, τα οποία όμως δεν είναι εμπορευματοποιήσιμα λόγω των ακριβών πρώτων υλών για την παρασκευή τους, της πολυπλοκότητας της διαδικασίας πολυσυμπύκνωσης, και των μέτριων ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων.

Σε αυτή την κατηγορία πολυεστέρων ανήκουν τα πολυτερεφθαλικά αλκυλένια, κύριοι εκπρόσωποι των οποίων είναι το πολύ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET) και το πολυτερεφθαλικό βουτυλένιο (PBT).

- **Αρωματικοί** πολυεστέρες (Aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί έχουν όλους τους εσωτερικούς δεσμούς ενωμένους με αρωματικούς δακτυλίους. Οι περισσότεροι δεν είναι εύκολα επεξεργάσιμοι, ωστόσο οι αρωματικοί πολυεστέρες που παράγονται από μίγμα τερεφθαλικού και ισοφθαλικού οξέος και διφαινόλης-Α, παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες όπως υψηλά σημεία τήξης, καλή επεξεργασιμότητα και καλή ανθεκτικότητα κατά της γήρανσης.

➤ Οι **θερμοσκληρυνόμενοι** πολυεστέρες, οι οποίοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο υποκατηγορίες:

- **Ακόρεστοι** πολυεστέρες (Unsaturated polyesters) οι οποίοι έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό την ύπαρξη ακόρεστων δεσμών στη δομή της βασικής τους αλυσίδας. Πρόκειται για πολυεστέρες χαμηλού μοριακού βάρους που έχουν τη δυνατότητα να λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή, σχηματίζοντας πολυμερή πλέγματα. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες διακρίνονται αναλόγως του οξέος από το οποίο έχουν προέλθει, σε οροφθαλικούς, ισοφθαλικούς, χλωρενδρικούς, βινυλικούς και πολυεστέρες διφαινόλης-Α. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως συστατικό σύνθετων υλικών, και πιο συγκεκριμένα ως μήτρα υλικών ενισχυμένων με ίνες υάλου, γνωστά στην Ευρώπη ως GRP (glass-fiber-reinforced-plastics).

- **Αλκυδικές ρητίνες** (Alkyd resins ή Alkyds) που είναι ένας ειδικός τύπος πολυεστέρα και αποτελούν προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης (τριδραστική αλκοόλη) και διδραστικών οξέων ή ανυδριτών τους. Συνήθως στην παραγωγή τους συμμετέχουν και λιπαρά οξέα (προερχόμενα από ξηραίνόμενα ή μη έλαια), με σκοπό να μειωθεί η μέση δραστικότητα του συστήματος αντιδρώντων και κατά συνέπεια να μην παραχθεί πολυμερές πλέγματος που είναι άκαμπτο και άτηκτο. Αν δεν συμμετέχουν λιπαρά οξέα, οι αλκυδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται ως “ελεύθερες λιπαρών οξέων” (oil free alkyds).

Χαρακτηριστικές ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών είναι η ανθεκτικότητα, η ευκαμψία, η καλή θερμική αντοχή, οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, ο εύκολος χρωματισμός και η σταθερότητα όσον αφορά τις διαστάσεις τους. Οι ιδιότητες αυτές σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος καθιστούν τις αλκυδικές ρητίνες ιδιαίτερα ελκυστικές για χρήση σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως για παράδειγμα στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία κλπ. Γενικά είναι πολύ διαδεδομένη η χρήση αλκυδικών ρητινών ως τελική επίστρωση, σε βάνιμο και φινίρισμα αντικειμένων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

## Ακόρεστοι πολυεστέρες

### 2.1. Παραγωγή πολυεστέρων

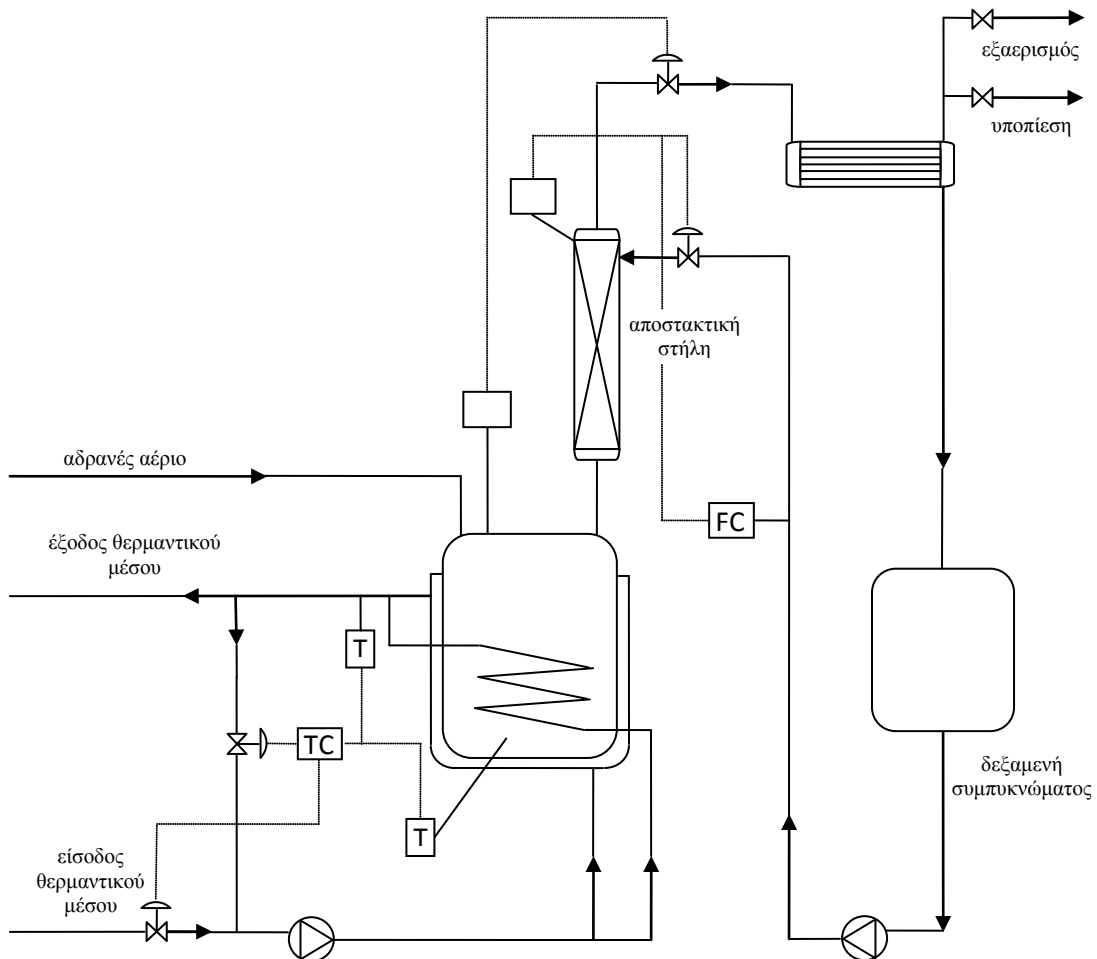
#### 2.11. Βιομηχανική παραγωγή

Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες (UP resins) καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα προϊόντων, εξυπηρετώντας πλήθος αναγκών της αγοράς. Θεωρούνται από τις πιο ευέλικτες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες. Μεταβάλλοντας τη σύνθεση της πολυεστερικής ρητίνης είναι δυνατόν να παραχθούν προϊόντα με πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Επιπλέον, παρέχουν μεγάλες δυνατότητες όσον αφορά τις μεθόδους επεξεργασίας τους, οι οποίες μπορεί να είναι από πολύ απλές μέχρι πολύ σύνθετες μέθοδοι με υψηλό επίπεδο αυτοματοποίησης [10].

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται σε βιομηχανικό επίπεδο κατά παρτίδες (batchwise) και με τη βοήθεια ανάδευσης (agitation), σε αντιδραστήρες από ανοξείδωτο ατσάλι χωρητικότητας έως πενήντα τόνους. Οι αντιδραστήρες αυτοί είναι εξοπλισμένοι με μανδύες θέρμανσης καθώς επίσης και με εσωτερικό σύστημα θέρμανσης μέσω σωληνώσεων, ώστε να φέρονται οι πρώτες ύλες της αντίδρασης στην επιθυμητή θερμοκρασία (190-230 °C). Η διάταξη ενός τέτοιου αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 [10].

Η παραγωγή ξεκινάει φορτώνοντας τις πρώτες ύλες μέσα στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια αντλιών και ειδικών μετρητών για υγρά όπως είναι οι περισσότερες από τις γλυκόλες, ρευστός μαλεϊκός ανυδρίτης και φθαλικός ανυδρίτης. Οι πρώτες ύλες στερεάς κατάστασης όπως το φθαλικό οξύ, προστίθενται δια χειρός με άδειασμα μεγάλων σάκων ή μέσω αυτοματισμού με πνευματικό ρυθμιστή και μεταφορά από ειδικές διατάξεις αποθήκευσης (Silo). Όλα μαζί τα αντιδρώντα μπορούν να φορτωθούν στον αντιδραστήρα, εκτός από μερικά δικαρβοξυλικά οξέα των οποίων η εστεροποίηση είναι λίγο πιο δύσκολη. Στην τελευταία περίπτωση εφαρμόζεται μια μέθοδος δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι η αντίδραση αυτών των δικαρβοξυλικών οξέων (π.χ. ισοφθαλικό ή τερεφθαλικό οξύ) με μεγάλη περίσσεια γλυκόλης έως ότου παραχθεί καθαρό διάλυμα με χαμηλό αριθμό οξέος. Στη συνέχεια προστίθενται και οι άλλες πρώτες ύλες. Μόλις ο αντιδραστήρας φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία της αντίδρασης, γίνεται περιοδική δειγματοληψία του περιεχομένου και προσδιορίζεται ο αριθμός οξέος (μέτρο των όξινων ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει

ακόμα) καθώς επίσης και το ιξώδες του υλικού. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή για τον αριθμό οξέος και το ιξώδες. Με τη βοήθεια αποστακτικής στήλης διαχωρίζεται το νερό από τις γλυκόλες που δεν έχουν αντιδράσει. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, αδρανές αέριο (συνήθως άζωτο) ρέει συνεχώς διαμέσου του αντιδραστήρα, ώστε να αποφευχθεί το ζελάρισμα (gelation) λόγω της οξείδωσης και ο αποχρωματισμός. Προς το τέλος της αντίδρασης αυξάνεται ο ρυθμός διέλευσης του αδρανούς αερίου ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του νερού, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για την επίτευξη του βέλτιστου μοριακού βάρους, το οποίο συνδέεται με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες του προϊόντος. Μια εναλλακτική μέθοδος για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού είναι η δημιουργία κενού. Ο χρόνος της αντίδρασης μπορεί να είναι από 10 έως 30 ώρες, εξαρτώμενος από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, το βαθμό συμπύκνωσης ή μοριακού βάρους που τίθεται ως στόχος και τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση [10, 11].



**Σχήμα 2.1.** Διάταξη παραγωγής πολυεστέρα. FC: ρυθμιστής ροής, T: μετρητής θερμοκρασίας, TC : ρυθμιστής θερμοκρασίας.



Η πολυεστεροποίηση (polyesterification) είναι μία αντίδραση πολυσυμπύκνωσης στοιχειομετρικών ποσοτήτων κορεσμένων και ακόρεστων οξέων ή ανυδρίτων τους (π.χ. φθαλικός και μαλεϊκός ανυδρίτης) με γλυκόλες, με ή χωρίς παρουσία ισχυρά όξινου καταλύτη (π.χ. p-τολουολοσουλφονικό οξύ) σε θερμοκρασίες 200 °C ή και ακόμη υψηλότερες. Η αντίδραση τελείται με τη βοήθεια ανάδευσης και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ. αζώτου). Το παραγόμενο νερό απομακρύνεται με κατάλληλη κυκλοφοριακή απόσταξη, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως εφαρμόζεται κενό προς πλήρη απομάκρυνσή του. Το τελικό προϊόν της συμπύκνωσης εμφανίζει απώλεια βάρους 8-12 % σε σχέση με το αρχικό μίγμα [4, 11].

Πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία μπορεί να αναλυθεί σε δυο διακριτά στάδια [8, 11]:

- Σε θερμοκρασίες πάνω από 100 °C **σηματίζεται μονοεστέρας** (half-ester) μέσω διάνοιξης του δακτυλίου του ανυδρίτη. Το στάδιο αυτό είναι εξώθερμο και η θερμοκρασία ανεβαίνει πάνω από τους 150 °C.

- Σε αυτό το σημείο λαμβάνει χώρα η **αντίδραση πολυσυμπύκνωσης**, όπου οι μονοεστέρες αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό πολυμερούς προϊόντος με ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίων νερού. Με την πρόοδο της αντίδρασης και το σχηματισμό πολυμερούς, το ιξώδες του μίγματος ανεβαίνει δυσχεραίνοντας την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού. Αυτό αντιμετωπίζεται με βαθμιαία άνοδο της θερμοκρασίας του μίγματος στους 220 °C.

## 2.12. Πρώτες ύλες

Οι ιδιότητες των πολυεστέρων που προέρχονται από αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού διβασικών οξέων με γλυκόλες μπορούν να τροποποιηθούν σημαντικά, ανάλογα με την επιλογή των πρώτων υλών της αντίδρασης.

Οι πρώτες ύλες της πολυεστεροποίησης χωρίζονται σε δυο κατηγορίες [4]:

➤ Τα **μονομερή** της αντίδρασης (διοξέα ή ανυδρίτες τους και διόλες) που είναι οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους και ταξινομούνται ως εξής:

- **Ακόρεστα δικαρβοξυλικά οξέα**, τα οποία είναι διδραστικά (έχουν δυο καρβοξυλικές ομάδες στο μόριό τους) και περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα του μορίου τους. Τα μονομερή αυτού του είδους αυξάνουν την ακορεστότητα με συνέπεια να εμφανίζεται (κατόπιν σκλήρυνσης με βινυλικό μονομερές) στο τελικό προϊόν δομή με πυκνές διασταυρώσεις πλέγματος, προσδίδοντάς του σκληρότητα και ακαμψία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα οξέος αυτής της κατηγορίας, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα και στη βιομηχανία είναι ο μαλεϊκός ανυδρίτης (MAN).

- **Κορεσμένα δικαρβοξυλικά οξέα**, τα οποία είναι διδραστικά και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες:

- i) **Αλειφατικά οξέα**, τα οποία οδηγούν σε εύκαμπτους πολυεστέρες μεγάλου μοριακού βάρους. Το αδιπικό οξύ ανήκει σε αυτή την κατηγορία οξέων.

- ii) **Αρωματικά οξέα**, που οδηγούν σε δύσκαμπτους πολυεστέρες εξαιτίας των βενζοϊκών δακτυλίων που υπάρχουν στο μόριό τους. Ο ορθοφθαλικός ανυδρίτης (PA) είναι ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής. Άλλα παραδείγματα είναι το ισοφθαλικό (IPA) και τереφθαλικό οξύ (TA) που αυξάνουν τη θερμική αντοχή, την αντοχή σε χημική προσβολή και δίνουν ισχυρότερα υλικά.

- **Γλυκόλες**, οι οποίες είναι διδραστικές αλκοόλες (περιέχουν στο μόριό τους δύο ομάδες υδροξυλίου). Η προπυλενογλυκόλη (PG) χρησιμοποιείται στις περισσότερες συνθέσεις πολυεστέρα. Χρησιμοποιείται επίσης η αιθυλενογλυκόλη (EG) η οποία όμως μειώνει τη διαλυτότητα στο στυρένιο.

➤ Οι πρώτες ύλες που είναι **απαραίτητες για την όδευση της αντίδρασης**:

- **Αναστολείς αλυσωτού πολυμερισμού**, όπως για παράδειγμα η υδροκινόνη, οι οποίοι εμποδίζουν τις πρόωρες διασταυρώσεις πλέγματος που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην είναι εφικτή η ομαλή ολοκλήρωση της πολυεστεροποίησης.

- **Αδρανή αέρια**, όπως το άζωτο, τα οποία ρέουν διαμέσου του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ώστε να αποφεύγεται η οξειδωση και ο αποχρωματισμός του πολυεστέρα και να διευκολύνεται η απομάκρυνση του νερού της συμπύκνωσης.

- **Καταλύτες**, όπως το p-τολουολοσουλφονικό οξύ (p-TsOH), οι οποίοι όμως χρησιμοποιούνται ελάχιστα εξαιτίας της δύσκολης απομάκρυνσής τους από το προϊόν.

- **Μέσα αζεοτροπικής απόσταξης**, όπως το τολουένιο και το ξυλένιο, που σχηματίζουν αζεότροπο μίγμα με το νερό της συμπύκνωσης σε θερμοκρασία πάνω από 100 °C, με σκοπό την απομάκρυνση του τελευταίου. Επιπλέον, αυτοί οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες έχουν τη δυνατότητα να απάγουν και τυχόν διαβρωτικούς για τον πολυεστέρα ατμούς.

### 2.13. Σταδιακός πολυμερισμός

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού προς σχηματισμό πολυεστέρα υπακούουν στο γενικό σχήμα της παρακάτω αντίδρασης [7]:



όπου A και B είναι δραστικές ομάδες σε μονομερή A—R<sub>1</sub>—A και B—R<sub>2</sub>—B και C είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, HCl) που παράγονται σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όχι όμως και σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης [7].

Ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού (number average degree of polymerization)  $\overline{DP}_n$  εξαρτάται από δυο βασικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές είναι η στοιχειομετρική αναλογία (stoichiometric ratio)  $r$  με [7]:

$$r = \frac{N_A^0}{N_B^0}$$

και η έκταση της αντίδρασης (extent of reaction) ή βαθμός μετατροπής  $p$  με [7]:

$$N_A = N_A^0(1 - p)$$

όπου  $N_A^0$ ,  $N_B^0$ ,  $N_A$ , και  $N_B$  οι αριθμοί των A και B στη χρονική στιγμή μηδέν (έναρξη αντίδρασης), και στη χρονική στιγμή  $t$ .

Γενικά ο βαθμός πολυμερισμού  $\overline{DP}_n$  ή  $\bar{X}_n$  δίνεται από την παρακάτω σχέση [4, 7]:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Μπορούμε να έχουμε πολυμερή προϊόντα με υψηλό βαθμό πολυμερισμού, όταν οι τιμές της στοιχειομετρικής αναλογίας  $r$  και του βαθμού μετατροπής  $p$  είναι κοντά στη μονάδα. Οι παράμετροι αυτές έχουν επίσης δραστική επίδραση στην κατανομή μοριακού βάρους των μακρομορίων του πολυμερούς. Υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν το μέσου αριθμού μοριακό βάρος, όπως π.χ. η μορφή και η καθαρότητα των ενδιάμεσων της αντίδρασης, η θερμοκρασία, η φύση του καταλύτη κ.α. Όλα αυτά ισχύουν τόσο για τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όσο και για τις αντιδράσεις πολυπροσθήκης. Οι μικρού μοριακού βάρους ενώσεις C που περιγράφονται πιο πάνω, πρέπει να εξουδετερώνονται ή να απομακρύνονται γρήγορα ώστε να μην συμβάλλουν στη δημιουργία παράπλευρων αντιδράσεων [7].

Συνήθως η σύνθεση των πολυεστέρων γίνεται υπό στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, δηλαδή  $r = 1$  και ο βαθμός πολυμερισμού τότε είναι [4, 7]:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

Η τελευταία σχέση αναφέρεται και ως εξίσωση Carothers.

### 2.131. Ισορροπία αντιδράσεων

Εκτός από τον πολυμερισμό μονομερούς προς πολυμερές, μπορεί να γίνει και η αντίστροφη δράση (δηλ. αποπολυμερισμός). Η θέση της ισορροπίας μεταξύ μονομερούς και πολυμερούς, βάση του νόμου δράσης των μαζών, προσδιορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας  $K_{ισορ}$ . Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού και ιδιαίτερα στην πολυσυμπύκνωση, βάση της τιμής αυτής της σταθεράς ισορροπίας, διακρίνονται οι αντιδράσεις ισορροπίας και οι αντιδράσεις μη ισορροπίας. Η πολυεστεροποίηση με πολυσυμπύκνωση διοξέων και διολών αποτελεί μια αντίδραση ισορροπίας [4].

Η σταθερά ισορροπίας εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [4]:

$$K_{ισορ} = \frac{[\text{εστερας}][H_2O]}{[OH][COOH]}$$

Για στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων και με την παραδοχή πως δεν συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις, εάν  $p$  ο βαθμός μετατροπής των υδροξυλίων (ή των καρβοξυλίων) σε κάποια χρονική στιγμή μετά την έναρξη της αντίδρασης, τότε  $1-p$  τα υδροξύλια (ή καρβοξύλια) που απομένουν. Επίσης, αν  $p_w$  το μέρος του νερού στο μίγμα της αντίδρασης, για τη σταθερά ισορροπίας θα ισχύει η παρακάτω σχέση [4]:

$$K_{ισορ} = \frac{p * p_w}{(1 - p)^2}$$

Επιλύοντας την τελευταία σχέση ως προς  $p$  και κάνοντας κάποιες παραδοχές και απλουστεύσεις (π.χ. με την παραδοχή ότι παράγεται πολυμερές με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μοριακό βάρος) προκύπτει [4]:

$$p = 1 - \sqrt{\frac{p_w}{K_{ισορ}}}$$

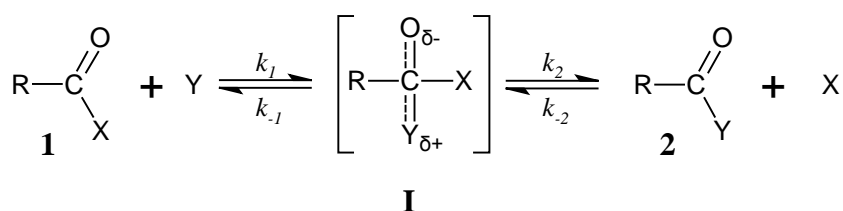
Αυτό σημαίνει ότι η απόδοση σε εστερικές ομάδες είναι τόσο μεγαλύτερη όσο χαμηλότερο είναι το μέρος του νερού που παραμένει στο μίγμα, και όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ισορροπίας  $K_{ισορ}$ . Η πρακτική δυνατότητα που υπάρχει για την αύξηση του βαθμού μετατροπής  $p$  είναι η ελάττωση του  $p_w$ , δηλαδή η απομάκρυνση του νερού της συμπύκνωσης από την ισορροπία, π.χ. με απόσταξη [4].

## 2.14. Σύνθεση πολυεστέρων με πολυσυμπύκνωση

### 2.141. Μηχανισμός αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις πολυεστεροποίησης διαφέρουν μεταξύ τους σε επίπεδο πρώτων υλών (αντιδρώντων), στο μηχανισμό βάση του οποίου τελούνται, καθώς επίσης και στις κινητικές εκφράσεις που τις περιγράφουν. Η ύπαρξη παραγόντων όπως καταλύτες, ένζυμα, ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κλπ μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές, επιθυμητές και μη, στη σύνθεση του πολυεστέρα σε επίπεδο αντίδρασης (π.χ. πρόκληση παράπλευρων αντιδράσεων), σε επίπεδο κινητικής, αλλά και στην ίδια τη φύση και στις ιδιότητες του πολυεστέρα.

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης είναι από τις συνηθέστερες αντιδράσεις σύνθεσης πολυεστέρων. Κατά τις αντιδράσεις αυτές, οι δραστικές ομάδες αντιδρούν με μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτού του τύπου μπορεί γενικά να παρασταθεί ως εξής [4, 7]:



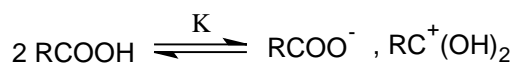
όπου το X μπορεί να είναι OH (οξύ), OR' (εστέρας), O—C(O)—R' (ανθρακικό άλας), ή Cl (χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος), το Y να είναι R''OH, R''O', R''COO', και τα R, R', R'', να είναι ομάδες αλκυλίων ή αρυλίων. Σημειώνεται ότι τα μονομερή στην προηγούμενη σχηματική αντίδραση θα έχουν δυο δραστικές ομάδες στο μόριό τους.

Μια ομάδα R που έχει την τάση να έλκει ηλεκτρόνια, ευνοεί το σχηματισμό του ενδιαμέσου **I**. Απεναντίας, μια αλληλεπίδραση συντονισμού της ομάδας R με την ομάδα καρβονυλίου σταθεροποιεί την αρχική κατάσταση σε σχέση με την μεταβατική κατάσταση, ελαττώνοντας έτσι το ρυθμό σχηματισμού του **I**. Η ηλεκτροθετική φύση της ομάδας X, αυξάνει τις ειδικές ταχύτητες  $k_1$  και  $k_2$ . Ο συντονισμός της ομάδας X με την ομάδα του καρβονυλίου, ελαττώνει το ρυθμό σχηματισμού του ενδιαμέσου **I** [7].

Αυτές οι γενικές παρατηρήσεις μπορούν να συνοψιστούν με τον παρακάτω τρόπο. Όταν η ομάδα X μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα και η ομάδα Y είναι ισχυρά πυρηνόφιλη, τότε η αρχική ένωση εμφανίζει μεγάλη δραστικότητα και η εστεροποίηση μπορεί να γίνει σε ήπιες συνθήκες. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η ομάδα X απομακρύνεται δύσκολα και η ομάδα Y δεν εμφανίζει ισχυρά πυρηνόφιλο χαρακτήρα, η αρχική ένωση είναι μειωμένης δραστικότητας και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση [7].

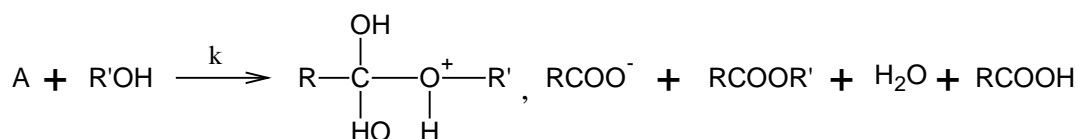
## 2.142. Κινητική αντιδράσεων

Στη συνέχεια εξετάζεται η κινητική της πολυεστεροποίησης, κατά την αντίδραση μεταξύ διοξέων με διόλες. Υπό στοιχειομετρική αναλογία, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (100 °C) και χωρίς καταλύτη, η πολυεστεροποίηση με πολυσυμπύκνωση περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις [7]:



A

$$\text{όπου } K = \frac{[A]}{[\text{RCOOH}]^2}$$



ο ρυθμός της αντίδρασης τότε είναι:

$$u = k[\text{R}'\text{OH}][\text{RCOO}^- , \text{RC}^+(\text{OH})_2]$$

ή

$$u = k K [\text{R}'\text{OH}][\text{RCOOH}]^2$$

Όταν δεν προστίθεται καταλύτης, θεωρείται ότι το ρόλο του αναλαμβάνει το δεύτερο καρβοξύλιο. Θεωρώντας στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, προκύπτει κινητική τρίτης τάξης όπως φαίνεται και από την τελευταία σχέση [7].

Στις περιπτώσεις που προστίθεται καταλύτης, θεωρούμε ότι η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι προκύπτει κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης, με τη συγκέντρωση του καταλύτη να περνάει στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης [7].

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μπορεί να είναι καταλυόμενες ή μη καταλυόμενες, αξιοποιώντας ως ενεργό ουσία (ουσία με καταλυτική δράση) τα ιόντα  $\text{R}'\text{OH}_2^+$  ή  $\text{RC}^+(\text{OH})_2$  και να συμβαίνουν σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, μπορεί να καταλύονται από παράγωγα μετάλλων, όπως είναι για παράδειγμα τα παράγωγα τιτανίου και ζirkονίου. Τέλος, οι αντιδράσεις πολυεστεροποίησης με πολυσυμπύκνωση, μπορεί να γίνονται με τη βοήθεια ενζυμικής και μικροβιακής κατάλυσης. Σε κάθε μια από αυτές τις περιπτώσεις, οι κινητικές εκφράσεις είναι διαφορετικές και η σχολαστική μελέτη τους ξεπερνά τα όρια αυτής της εργασίας [7].

## 2.15. Ανάμειξη ακόρεστου πολυεστέρα με στυρένιο

Μετά το στάδιο της πολυεστεροποίησης το προϊόν καθαρίζεται από ακαθαρσίες, ενώ απομακρύνονται προσμίξεις και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (π.χ. καταλύτες, νερό, κ.α.). Στη συνέχεια ακολουθεί διάλυση του πολυεστέρα σε κατάλληλο οργανικό ακόρεστο διαλύτη, με σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του μίγματος και την τροποποίηση των ιδιοτήτων του προϊόντος. Γενικά, αυτή είναι μια διεργασία η οποία γίνεται σε αντιδραστήρες μεγαλύτερης χωρητικότητας από εκείνους της πολυεστεροποίησης, σε θερμοκρασίες λίγο μικρότερες από 90 °C για την αποφυγή πρόωρης σκλήρυνσης, στην οποία συμβάλλει και η προσθήκη μικρής ποσότητας αναστολέα (της τάξης του 1% w/w) όπως είναι η υδροκινόνη [9].

Υπάρχουν πολλές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονομερές και να αλλάξουν τις ιδιότητες της ρητίνης, όπως για παράδειγμα το βινυλοτολουένιο, το χλωροστυρένιο, ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας κ.α. Το στυρένιο, το οποίο είναι ακόρεστος υδρογονάνθρακας, θεωρείται ιδανικό, χαμηλού κόστους μονομερές που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στους πολυεστέρες [12].

Οι τέσσερις κύριες δράσεις ενός μονομερούς είναι οι ακόλουθες [12]:

- Δρα ως διαλυτικό και φορέας για τον ακόρεστο πολυεστέρα.
- Ελαττώνει το ιξώδες του μείγματος, κάνοντάς το αρκετά λεπτόρρευστο.
- Ενισχύει ορισμένες ιδιότητες για ειδικές χρήσεις.
- Επιταχύνει την ταχύτητα αντίδρασης (με μοριακές διασυνδέσεις) με τους ακόρεστους δεσμούς του πολυεστέρα.

Πάνω από 50 % των εφαρμογών που σχετίζονται με ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες αφορούν σε ανοιχτά καλούπια, εφαρμογές με το χέρι κ.α. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει εκπομπή στυρενίου. Εκεί ακριβώς είναι και το βασικό μειονέκτημα της χρήσης στυρενίου καθώς αυτό είναι επικίνδυνο συστατικό σύμφωνα με την οδηγία της ευρωπαϊκής ένωσης 67/548/EEC, ενώ με βάση τις R και S φράσεις εντάσσεται στις εξής κατηγορίες: R10 (Εύφλεκτο), R20 (Επιβλαβές όταν εισπνέεται), R36/38 (Ερεθιστικό για τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα), S2 (Μακριά από παιδιά), S23 (Μην αναπνέεται αέρια/αναθυμιάσεις /καπνούς /εκνεφώματα) [10].

Παρόλα αυτά, η αξία του στυρενίου για τη βιομηχανία πολυεστερικών ρητινών παραμένει πολύ σημαντική. Σήμερα υπάρχουν χαμηλής περιεκτικότητας σε στυρένιο ρητίνες (LSC resins), στις οποίες η περιεκτικότητα στυρενίου είναι 25-35 %, έναντι του 40-50 % των κλασσικών ρητινών [10].

## 2.2. Σκλήρυνση πολυεστέρων

### 2.21. Εισαγωγή

Η σκλήρυνση ακόρεστων πολυεστέρων είναι μια αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού η οποία γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, ενώ δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος (cross-linking reaction) μεταξύ των ακόρεστων δεσμών του πολυμερούς και του μονομερούς (συνήθως στυρένιο). Κατά τη σκλήρυνσή του, ο γραμμικός ακόρεστος πολυεστέρας αποκτά μια τρισδιάστατη δομή πλέγματος που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών, φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του (σκληρότητα, ακαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό κ.α.). Πρόκειται για μια αντίδραση συμπολυμερισμού, η οποία είναι εξώθερμη. Η ανάπτυξη της δομής πλέγματος συνεπάγεται ογκομετρική ελάττωση του υλικού μέχρι και 17 %. Η ανάπτυξη θερμοκρασιακής βαθμίδας εντός του υλικού καθώς επίσης και η μεταβολή του όγκου του, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στο προϊόν, γεγονός που υποδεικνύει την ανάγκη για μελέτη της θερμικής και θερμοκρασιακής εξέλιξης του φαινομένου, σε σχέση με τη φύση της διεργασίας με την οποία γίνεται η σκλήρυνση-μορφοποίηση του υλικού (ανοικτό καλούπι, κλειστό καλούπι υπό πίεση, θερμοκρασία κ.α.) και τις φυσικές και χημικές ιδιότητές του (ακορεστότητα, διαστάσεις, κρυστάλλωση κ.α.) [10, 11].

### 2.22. Αλυσωτός πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών

#### 2.221. Γενικά

Ο αλυσωτός πολυμερισμός είναι μια τυπική αντίδραση προσθήκης, κατά την οποία προστίθενται διαδοχικά μονομερή (ένα κάθε φορά) που έχουν διπλούς δεσμούς, στα άκρα του αναπτυσσόμενου μακρομορίου. Η αντίδραση αυτή απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Πρόκειται για μια ταχύτατη αντίδραση, με το μόριο του πολυμερούς να σχηματίζεται σε χρόνο της τάξης των  $10^{-6}$  sec. Τα βασικά συστατικά του μίγματος σε μια τυχαία χρονική στιγμή είναι [2, 8, 9]:

- Πλήρως σχηματισμένες αλυσίδες πολυμερούς.
- Μονομερή που δεν έχουν αντιδράσει.
- Ένας σχετικά μικρός αριθμός αλυσίδων που αναπτύσσονται.

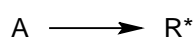
Ο χρόνος της αντίδρασης επηρεάζει την έκταση της αντίδρασης, όχι όμως και το μέγεθος του μορίου.



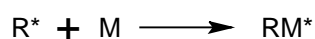
## 2.222. Μηχανισμός αλυσωτού πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού, είναι αντιδράσεις κατά τις οποίες σχηματίζεται το μακρομόριο με μια αλυσωτή αντίδραση, η οποία μπορεί να αναλυθεί σε τρία διαδοχικά στάδια (ή τρεις στοιχειώδεις αντιδράσεις). Τα διαδοχικά στάδια που διακρίνονται είναι τα εξής [2, 8, 9]:

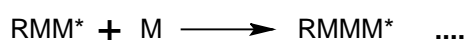
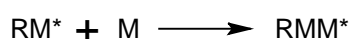
- **Έναρξη** της αντίδρασης, κατά την οποία από μια αρχική ένωση A σχηματίζεται ένα δραστικό ενδιάμεσο προϊόν  $R^*$ :



- **Πρόοδος** της αντίδρασης, κατά την οποία προστίθεται στο ενεργό κέντρο  $R^*$  το μονομερές M, ενώ η ενεργός κατάσταση διατηρείται στο ίδιο μόριο:



Η προσθήκη μορίων μονομερούς συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο:



- **Τερματισμός** της αντίδρασης, όπου γίνεται η καταστροφή του ενεργού ενδιάμεσου προϊόντος προς σχηματισμό ανενεργών ουσιών:



Οι κινητικές προϋποθέσεις για τον αλυσωτό πολυμερισμό διαμορφώνονται ως εξής:

- Η αντίδραση πρόοδου πρέπει να εμφανίζεται συχνότερα από την αντίδραση τερματισμού. Το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας διαμορφώνεται από τον αριθμό των διαδοχικών αντιδράσεων πρόοδου, με την προσθήκη κάθε φορά ενός μορίου μονομερούς.
- Το μονομερές πρέπει να είναι σε θέση να μεταφερθεί στην ενεργό κατάσταση που είναι απαραίτητη για την πορεία της αντίδρασης.

### 2.223. Η δράση των ελευθέρων ριζών

Το ενεργό ενδιάμεσο, που αποτελεί φορέα της δραστικότητας κατά την αντίδραση του αλυσωτού πολυμερισμού, μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Στην περίπτωση της σκλήρυνσης ακόρεστου πολυεστέρα, το ενεργό ενδιάμεσο είναι οι ελεύθερες ρίζες, οι οποίες σχηματίζονται στο στάδιο της έναρξης της αντίδρασης με κατάλληλη διέγερση. Υπάρχουν δυο βασικοί τρόποι για το σχηματισμό των ελευθέρων ριζών [2]:

- Ομολυτική διάσπαση ατομικών δεσμών.
- Μεταφορά ηλεκτρονίων από ιόντα ή άτομα σε ένα μόριο-δέκτη, ο δεσμός του οποίου διασπάται.

Με τον πρώτο τρόπο γίνεται αποσύνδεση των π-ηλεκτρονίων του δεσμού C=C, γεγονός που επιφέρει την έναρξη της αντίδρασης. Η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει ομολυτική διάσπαση, μπορεί να δοθεί στο σύστημα με διάφορους τρόπους όπως [2]:

- Θερμική διέγερση.
- Φωτοχημική διέγερση.
- Ακτινοβολία υψηλής ενέργειας.
- Με προσθήκη κατάλληλων ουσιών που διασπώνται σε ρίζες, και οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με τα π-ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού C=C. Οι ουσίες αυτές καλούνται **διεγέρτες**.

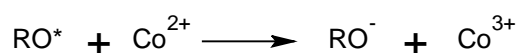
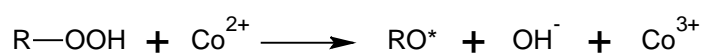
Οι διεγέρτες συνήθως διασπώνται θερμικά (35-140 °C). Συχνά χρησιμοποιούνται διεγέρτες όπως είναι τα οργανικά υπεροξειδία, υδροϋπεροξειδία και αζω-ενώσεις. Οι διεγέρτες χρησιμοποιούνται σε αναλογία 0,1-5 % ως προς το μονομερές. Το ποσοστό των αρχικών ριζών που προκαλούν την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού προς το συνολικό αριθμό των ριζών που σχηματίζονται από τη διάσπαση του διεγέρτη, ονομάζεται **βαθμός αποτελεσματικότητας της ελεύθερης ρίζας f**. Ένα σημαντικό παράδειγμα διεγέρτη ελευθέρων ριζών είναι το δι-βενζοϋλο-υπεροξειδίο (di-benzoyl-peroxide), η διάσπαση του οποίου είναι [2]:



Η ρίζα που δημιουργείται με κάποιο από τους προηγούμενους τρόπους είναι εξαιρετικά δραστική. Το ελεύθερο ηλεκτρόνιό της, αποσυνδέει ένα π-ηλεκτρόνιο του ακόρεστου μορίου του μονομερούς και σχηματίζει με π-ηλεκτρόνιο ένα νέο ατομικό δεσμό.

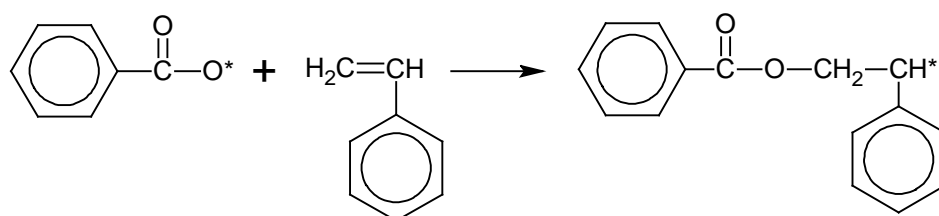
Από το άλλο π-ηλεκτρόνιο που παραμένει ελεύθερο, δημιουργείται μια νέα ρίζα στο σχηματιζόμενο μόριο [2].

Τη δράση των διεγερτών συμπληρώνουν οι **επιταχυντές**. Αν και θεωρητικά μια μικρή ποσότητα διεγέρτη αρκεί για να δώσει τις απαιτούμενες ρίζες ώστε να ξεκινήσει ο πολυμερισμός, στην πράξη απαιτείται και ο επιταχυντής, ο οποίος επιταχύνει τη διάσπαση του διεγέρτη σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία διάσπασής του. Συνήθως οι επιταχυντές είναι μέταλλα μετάπτωσης ή τριτοταγείς αμίνες. Τα υπεροξειδία που απαιτούν τη χρήση επιταχυντή είναι τα υπεροξειδία κετόνης και τα υπεροξειδία (R—O—OH), δηλαδή ενώσεις που περιέχουν την ομάδα (—OOH), και συνήθως η διάσπασή τους επιτυγχάνεται με την παρουσία μετάλλων μετάπτωσης, όπως π.χ. το κοβάλτιο. Οι γενικές μορφές αντιδράσεων είναι [9]:



Είναι προφανές ότι και οι δύο καταστάσεις του κοβαλτίου μπορούν να διασπάσουν το υπεροξειδίο. Μπορεί όμως να αντιδράσουν και με τις ρίζες, περιορίζοντας έτσι την έκταση του πολυμερισμού. Γι αυτό το λόγο, προστίθεται μόνο μικρή ποσότητα επιταχυντή [9].

Ακολουθεί ως παράδειγμα η αντίδραση έναρξης με διεγέρτη δι-βενζοϋλο-υπεροξειδίο σε στυρένιο [2]:



Η αντίδραση πολυμερισμού συνεχίζεται με διαδοχική προσθήκη μονομερών στη νέα ρίζα που προκύπτει. Ο χρόνος ζωής των αυξανόμενων μακροριζών ανέρχεται σε μερικά δευτερόλεπτα, ενώ μέσα σε αυτό το χρόνο προστίθενται μερικές χιλιάδες μόρια [2].

Η πρόοδος της αντίδρασης προχωρά μέχρι να συμβεί κάποια αντίδραση τερματισμού. Αυτό μπορεί να συμβεί με αμοιβαία απενεργοποίηση δυο αναπτυσσόμενων αλυσίδων με τυχαίο βαθμό πολυμερισμού. Ο τερματισμός της αντίδρασης επιτυγχάνεται με δυο τρόπους [2]:

- Με **αντίδραση συνδυασμού**, κατά την οποία δυο ρίζες πολυμερούς ενώνονται με σύζευξη των ηλεκτρονίων προς σχηματισμό ενός μακρομορίου.

- Με αντίδραση διαφοροποίησης, όπου δημιουργούνται δυο μόρια πολυμερούς από δυο ελεύθερες ρίζες. Κατά την αντίδραση αυτή παρατηρείται μετανάστευση ενός ατόμου υδρογόνου με αποτέλεσμα, το ένα από τα μόρια πολυμερούς να σχηματίζεται με ακόρεστη την ακραία ομάδα.

Η επικράτηση κάποιου από τους μηχανισμούς τερματισμού εξαρτάται από τη φύση του μονομερούς και τη θερμοκρασία. Η αντίδραση συνδυασμού ριζών απαιτεί μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η αντίδραση διαφοροποίησης απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια, γιατί η μεταφορά υδρογόνου συνδέεται με το σχηματισμό ενός νέου δεσμού [2].

### 2.23. Η μεταβολή της θερμοκρασίας και ο χρόνος ζελαρίσματος (pot life)

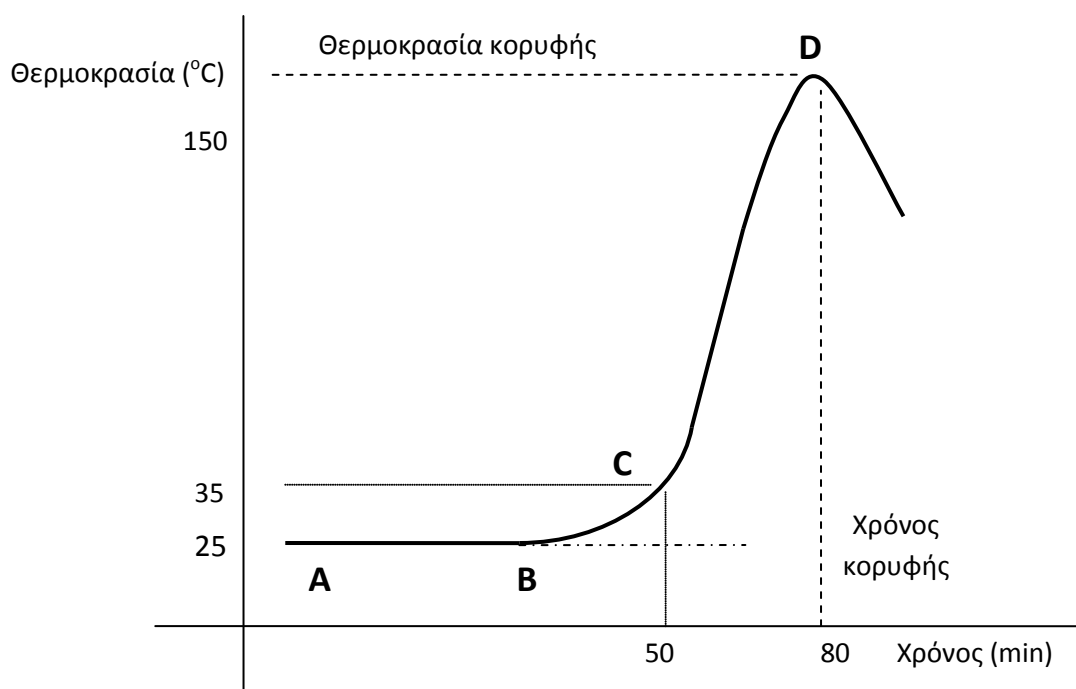
Η αντίδραση σκλήρυνσης του ακόρεστου πολυεστέρα (σε συνδυασμό με κάποιο μονομέρες, όπως στυρένιο) καταλήγει σε μια αυθόρμητη μεταβολή της κατάστασης του υλικού από υγρή σε στερεή, ενώ συνοδεύεται από έκλυση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Το ποσό της θερμότητας εξαρτάται από την πυκνότητα των διπλών δεσμών του πολυεστέρα (ακορεστότητα) και από το είδος του μονομερούς με το οποίο έχει γίνει προηγουμένως η ανάμειξη. Ο ρυθμός με τον οποίον απελευθερώνεται η θερμότητα διαφέρει ανάλογα με τον καταλύτη, τον επιταχυντή και τον αναστολέα που χρησιμοποιείται, αλλά και με τη θερμοκρασία. Μικρός ρυθμός συνεπάγεται μεγάλη διάρκεια σκλήρυνσης και μικρή αύξηση θερμοκρασίας, και το αντίθετο [8, 10].

Προσοχή πρέπει να δίνεται στη χρησιμοποίηση του καταλύτη. Αν αυτός προκαλεί πολύ γρήγορη σκλήρυνση, σημαίνει ότι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας θα είναι μεγάλος, με συνέπεια την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας της ρητίνης. Τότε, ο πολυεστέρας διαστέλλεται, ενώ όπως έχει προαναφερθεί, κατά τη σκλήρυνση υπάρχει η τάση να συστέλλεται. Αυτές οι δύο αντίθετες δυνάμεις μπορεί να οδηγήσουν σε τάσεις και ρωγμές της ρητίνης, πράγμα ανεπιθύμητο [8].

Η διάρκεια της σκλήρυνσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας, και της ποσότητας του διεγέρτη και του επιταχυντή. Για οικονομικούς λόγους γίνεται προσπάθεια μείωσης του χρόνου σκλήρυνσης με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως σε κάποιες εφαρμογές είναι ανεπίτρεπτη η αυξημένη θερμοκρασία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, με κατάλληλη επιλογή διεγέρτη και επιταχυντή, μπορούμε να πετύχουμε σκλήρυνση, κατά την οποία το αποτέλεσμα του εξώθερμου να είναι μόνο 5 – 10 °C αύξηση της θερμοκρασίας [8].

Η αντίδραση σκλήρυνσης γίνεται μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών, οι οποίες αποτελούν προϊόν διάσπασης των υπεροξειδίων που έχουν προστεθεί (διεγέρτης). Ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται αυτές οι ελεύθερες ρίζες, είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα ζελαρίσματος και σκλήρυνσης της ρητίνης. Μια τυπική περίπτωση σκλήρυνσης ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περιγράφεται στο Σχήμα 2.2. Το ευθύγραμμο τμήμα μεταξύ των σημείων **A**

και **B** αντιστοιχεί στην περίοδο επαγωγής της αντίδρασης σκλήρυνσης, κατά την οποία οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται, απορροφώνται από τον αναστολέα που υπάρχει εντός του πολυεστέρα που πρόκειται να σκληρυνθεί. Αυτό το χρονικό διάστημα καλείται και **χρόνος ζελαρίσματος** (pot life) της ρητίνης, ενώ μπορεί να διαρκεί από μερικά λεπτά έως και αρκετές ώρες. Στο σημείο **B**, η συγκέντρωση του αναστολέα έχει μειωθεί αρκετά ώστε να προκύψει αρκετή ποσότητα ελευθέρων ριζών και να αρχίσει ο πολυμερισμός της ρητίνης. Με την πρόοδο της αντίδρασης, η οποία είναι εξώθερμη, η θερμοκρασία ανεβαίνει. Η θερμοκρασιακή κορυφή του σημείου **D** δεν αντιστοιχεί απαραίτητα στο τέλος της διαδικασίας της σκλήρυνσης. Στο τελευταίο μέρος της διαδικασίας σκλήρυνσης, όσο προχωράει η αντίδραση και η ρητίνη σκληραίνει, τόσο ελαττώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης (έλεγχος μέσω διάχυσης). Σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται πρόσθετη διαδικασία σκληρύνσεως σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε η ρητίνη να σκληρυνθεί πλήρως [10].



**Σχήμα 2.2.** Τυπική περίπτωση σκλήρυνσης ακόρεστου πολυεστέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

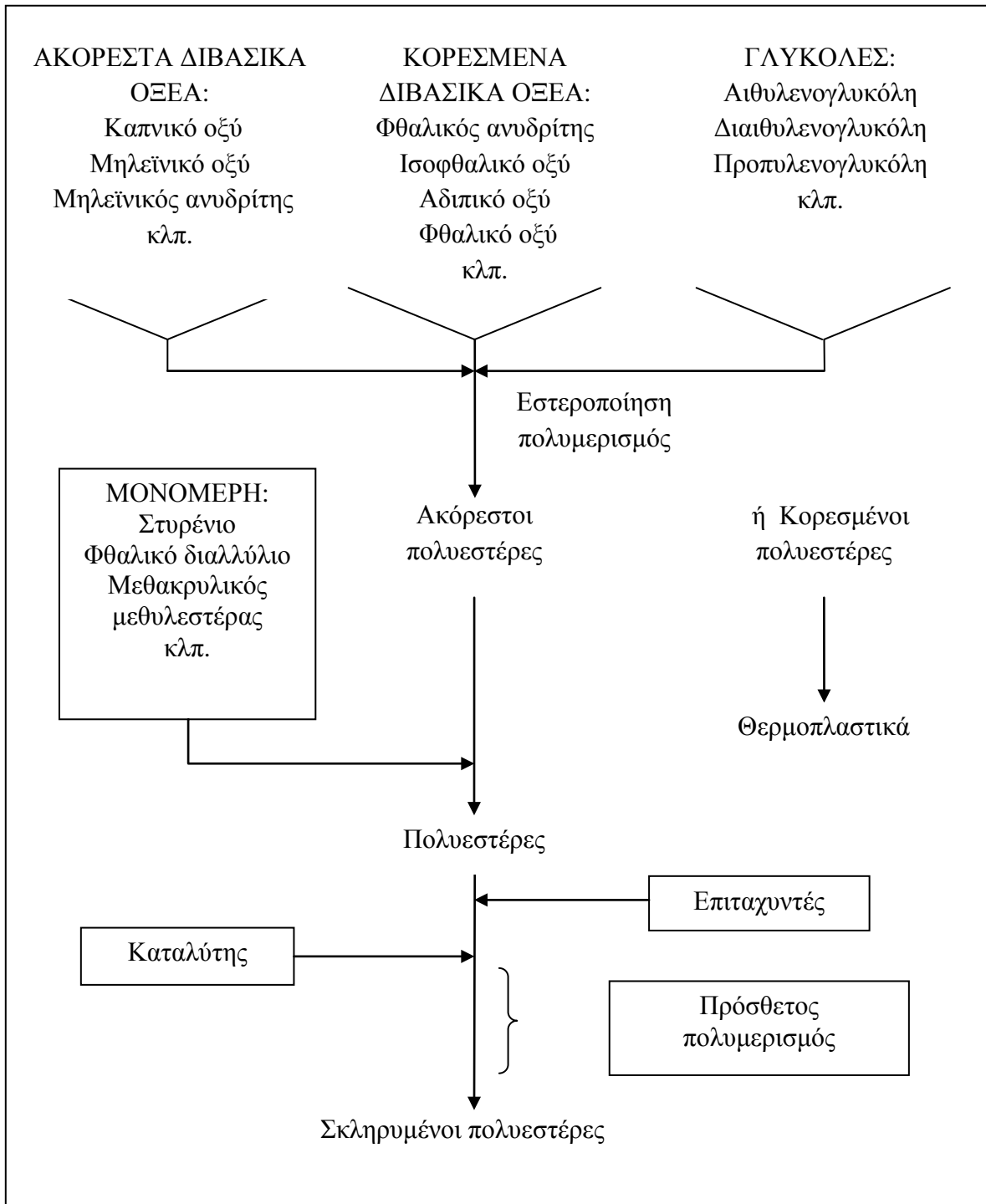
Από πρακτικής άποψης, ο χρόνος ζελαρίσματος είναι ο χρόνος που μεσολαβεί από τη στιγμή της προσθήκης του διεγέρτη (ο επιταχυντής θεωρείται ήδη ενσωματωμένος), μέχρι την απότομη αύξηση του ιξώδους του υλικού. Ο χρόνος ζελαρίσματος είναι ιδιαίτερα σημαντικός, γιατί μέσα σε αυτόν πρέπει να γίνει η όποια διαδικασία μορφοποίησης του πολυεστέρα. Κάποιοι παράγοντες που προκαλούν μείωση του χρόνου αυτού είναι οι εξής [8]:

- Αυξημένη ακορεστότητα της ρητίνης.
- Αυξημένη ποσότητα διεγέρτη ή επιταχυντή.
- Αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η σκλήρυνση.
- Η υπεριώδης ακτινοβολία.
- Μεταλλικές ακαθαρσίες μέσα στη ρητίνη.
- Η μεγάλη «ηλικία» (χρόνος ζωής) της ρητίνης. Ο αναστολέας σταδιακά έχει καταναλωθεί, με αποτέλεσμα την ταχεία σκλήρυνσή του πολυεστέρα μόλις προστεθεί το σύστημα διέγερσης.

## 2.24. Μετασκλήρυνση πολυεστέρων

Με την προσθήκη διεγέρτη και επιταχυντή σε πολυεστέρα ήδη αναμειγμένο με διαλύτη, λαμβάνει χώρα ο αλυσωτός πολυμερισμός, ο οποίος είναι μια εξώθερμη αντίδραση. Μόλις αυτός ο πολυμερισμός τελειώσει, η ρητίνη έχει αποκτήσει μια τρισδιάστατη άκαμπτη δομή. Όπως περιγράφεται και στην προηγούμενη ενότητα, ο πολυμερισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να δώσει ρητίνες που δεν έχουν σκληρυνθεί πλήρως, και μια πρόσθετη διαδικασία σκλήρυνσης σε υψηλότερη θερμοκρασία είναι δυνατόν να προχωρήσει σε μεγαλύτερο βαθμό τη σκλήρυνση της ρητίνης. Πράγματι έχει αποδειχθεί ότι μια πρόσθετη σκλήρυνση με την επίδραση υψηλότερης θερμοκρασίας από την αρχική βοηθάει στο να επιτυγχάνεται πληρέστερη σκλήρυνση της ρητίνης, με περισσότερες διασταυρώσεις πλέγματος, και να βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος. Η διαδικασία αυτή που ονομάζεται μετασκλήρυνση δεν ενδείκνυται σε όλες τις περιπτώσεις. Αντίδραση μετασκλήρυνσης μπορεί να συμβεί μόνο όταν υπάρχουν ελεύθερες ρίζες που θα διεγείρουν τον πολυμερισμό. Αυτές ή υπάρχουν στο προϊόν ή δημιουργούνται με την επίδραση φωτός, και αφού ολοκληρωθεί η μετασκλήρυνση το προϊόν κιτρινίζει. Στην περίπτωση που ως μονομερές χρησιμοποιείται το στυρένιο, οι ιδιότητες του προϊόντος βελτιώνονται με την εφαρμογή μετασκλήρυνσης, ενώ όταν χρησιμοποιείται ως μονομερές το χλωροφόρμιο δεν ισχύει το ίδιο καθώς το χλωροφόρμιο (ως έντονα πτητική ουσία) εξατμίζεται αφήνοντας κενά [8, 9].

Η συνολική πορεία, από τη διαδικασία της πολυεστεροποίησης των πρώτων υλών, έως τη σκλήρυνση του προϊόντος φαίνεται στο Σχήμα 2.3 [12]:



**Σχήμα 2.3.** Διάγραμμα παραγωγής σκληρυμένου πολυεστέρα.

## 2.3. Ιδιότητες και εφαρμογές ακόρεστων πολυεστέρων

### 2.31. Εξειδικευμένες ιδιότητες και εφαρμογές λόγω χημικής σύστασης

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες συνήθως είναι γραμμικά, υποκίτρινα ολιγομερή με μικρό βαθμό πολυμερισμού. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το μοριακό τους βάρος, μπορεί να είναι ιξώδη υγρά ή εύθραυστα στερεά. Επίσης, με βάση τη χημική σύσταση κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες [8, 11]:

- **Ορθοφθαλικοί** πολυεστέρες. Είναι οι πιο διαδεδομένοι και χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό κόστος και μεγάλη ακαμψία του σκληρυμένου προϊόντος. Πρόκειται για πολυεστέρες που βασίζονται στον ορθο-φθαλικό ανυδρίτη. Γενικά το ποσοστό της γλυκόλης είναι εκείνο που ελέγχει τα χαρακτηριστικά των πολυεστέρων αυτής της κατηγορίας. Ακόμα, δεν έχουν καλή χημική σταθερότητα και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες.
- **Ισοφθαλικοί** πολυεστέρες. Το ισοφθαλικό οξύ (IPA) μπορεί να υποκαταστήσει το φθαλικό ανυδρίτη ώστε να ενισχυθεί η μηχανική και θερμική απόδοση και να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα του υλικού σε διαβρωτικό περιβάλλον. Οι ισοφθαλικοί πολυεστέρες είναι ακριβότεροι από τους ορθοφθαλικούς, και παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες.
- **Χλωρενδικοί** πολυεστέρες. Για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται ανυδρίτες που περιέχουν στο μόριό τους άτομα χλωρίου ή βρωμίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αναφλεξιμότητά τους.
- **Πολυεστέρες διφαινόλης-A**. Η εισαγωγή της διφαινόλης-A στην αλυσίδα του μορίου προσδίδει σκληρότητα, ακαμψία και καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα προϊόντα προσθήκης διφαινόλης-A με φουμαρικό οξύ, έπειτα από διάλυση σε στυρένιο, έχουν πολύ σημαντική συμμετοχή σε εφαρμογές υπό συνθήκες εξαιρετικά διαβρωτικού περιβάλλοντος.
- **Βινυλικοί** εστέρες. Έχουν αυξημένο ιξώδες, όμως, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως μειωμένη εκπομπή στυρενίου, αντοχή σε εφελκυσμό και στη διάβρωση, και γενικά το κόστος τους είναι ανάλογο της ποιότητάς τους.

### 2.32. Ιδιότητες και εφαρμογές πολυεστερικών ρητινών

Στη βιομηχανία έχει επικρατήσει ως ακόρεστος πολυεστέρας να ονομάζεται το διάλυμα του προϊόντος πολυεστεροποίησης με κατάλληλο ακόρεστο οργανικό διαλύτη (π.χ. στυρένιο). Ο τελευταίος, εκτός από το ρόλο του ως διαλύτης, είναι και το μονομερές εκείνο που θα αντιδράσει με τον πολυεστέρα προς παραγωγή σκληρού και άκαμπτου προϊόντος, με διασταυρώσεις πλέγματός στην αλυσίδα του μορίου του. Το τελικό αυτό προϊόν είναι γνωστό ως πολυεστερική ρητίνη [8].



Τα πλεονεκτήματα των πολυεστερικών ρητινών είναι η χαμηλή τους πυκνότητα, η καλή αντοχή στη διάβρωση, η ευκολία χειρισμού τους, η ταχεία σκλήρυνση χωρίς πτητικά παραπροϊόντα, το ανοιχτό χρώμα, και γενικά οι καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το κυριότερο τους όμως πλεονέκτημα είναι το πολύ χαμηλό κόστος σε σχέση με τις άλλες ανταγωνιστικές τους ρητίνες (φαινολικές, εποξειδικές). Βέβαια υπάρχουν και μειονεκτήματα, τα οποία εμποδίζουν τη χρησιμοποίησή τους σε ορισμένους τομείς, όπως η μικρή αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, η σημαντική συστολή τους κατά τη σκλήρυνση και η πρόκληση προβλημάτων υγείας. Γίνεται μεγάλη προσπάθεια να μειωθούν στο ελάχιστο αυτά τα μειονεκτήματα με χρησιμοποίηση καταλλήλων μονομερών παραγωγής του πολυεστέρα και ακόρεστου διαλύτη, καθώς και των αντίστοιχων αναλογιών αυτών, όπως και η χρησιμοποίηση διαφόρων πρόσθετων [8].

Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή οι πολυεστερικές ρητίνες είναι οι εξής [8]:

- Στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς. Κατασκευάζονται βάρκες και σκάφη αναψυχής, όπως και αυτοκίνητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην αεροπορία, εκτός από την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων και κομματιών των αεροπλάνων, μία σημαντική εφαρμογή είναι η κατασκευή των επικαλυμμάτων των ραντάρ των αεροπλάνων (radomes), λόγω των πολύ καλών διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους [8].
- Στη βιομηχανία των ηλεκτρικών. Λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής αντίστασής τους χρησιμοποιούνται ως μονωτικά σε κεραίες τηλεοράσεων, σε καλώδια, σε εξαρτήματα των τρανζίστορ, κ.ά.
- Στη βιομηχανία γενικότερα. Ανάμεσα στις σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι και η κατασκευή σωληνώσεων, δεξαμενών, εξαρτημάτων ανάρτησης, καλουπιών, κλπ.
- Στην κατασκευή κτιρίων. Οι διαφανείς πολυεστερικές ρητίνες έχουν αντικαταστήσει τα γυαλί στα παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκηπίων ακόμα και εργοστασίων. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαχωριστικά τοιχώματα μέσα στα σπίτια, στην κατασκευή τεντών και πατωμάτων.
- Ακόμα βρίσκουν εφαρμογή στον στρατό, σε διάφορους τομείς της επιστήμης και σε καθημερινά καταναλωτικά προϊόντα όπως έπιπλα, καρέκλες, καλάμια ψαρέματος, σκάλες πισινών και πολλά άλλα.
- Τέλος, έχουν ευρεία κατανάλωση όχι σαν σύνθετα υλικά, αλλά σαν απλές ρητίνες. Έτσι, χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά έχοντας σαν πλεονέκτημα τη μη χρησιμοποίηση διαλύτη και την μη παραγωγή παραπροϊόντων. Η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα είναι αποτέλεσμα της καλής αντοχής σε διάβρωση από το περιβάλλον, αλλά και της πολύ καλής εξωτερικής εμφάνισής τους. Ακόμα χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, κόλλες και λιπαντικά.

## 2.4. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ως δομικό υλικό

### 2.41. Γενικά

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των πολυμερών δομικών υλικών. Τα υλικά αυτά είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό με οπλισμό (από ίνες) παίζουν σημαντικό ρόλο στις δομικές κατασκευές. Αυτό οφείλεται στις ιδιαίτερα επιθυμητές ιδιότητες που παρουσιάζουν, μερικές από τις οποίες είναι το χαμηλό βάρος, η εξαιρετική ανθεκτικότητα σε διάβρωση, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η μικρή υδατοαπορροφητικότητα, η ευκολία στην απόδοση οποιουδήποτε σχήματος και η ευκολία συνδυασμού τους με ίνες, με αποτέλεσμα την υψηλή αντοχή (και άλλων μηχανικών χαρακτηριστικών) σε προδιαγεγραμμένες διευθύνσεις [13].

### 2.42. Μη οπλισμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες

Όπως όλα τα άοπλα πολυμερή υλικά, έτσι και οι ακόρεστοι πολυεστέρες χαρακτηρίζονται από σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία δεν επιτρέπουν την ευρεία χρήση τους σε τεχνικά έργα. Στα μειονεκτήματα αυτά συμπεριλαμβάνονται το πολύ χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, η ανάπτυξη σημαντικών ερπυστικών παραμορφώσεων (και αντίστοιχα η έντονη χαλάρωση των τάσεων), η μεγάλη εξάρτηση της μηχανικής συμπεριφοράς από τη θερμοκρασία και το ρυθμό φόρτισης και η πτωχή συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι μη οπλισμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των εξαιρετικών συγκολλητικών και υδρομονωτικών ιδιοτήτων τους [13].

Σε μορφή μεμβράνης, οι πολυεστέρες είτε σε μορφή εφελκυσόμενων στοιχείων είτε σαν περιβλήματα υπό πίεση, βρίσκουν εφαρμογή στη στέγαση μεγάλων χώρων (π.χ. γήπεδα, κολυμβητήρια.). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι αυτά που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.4 [13, 14].

Πολύ σημαντική επίσης είναι και η εφαρμογή ακόρεστων πολυεστέρων ως πρόσθετα σε τσιμέντο. Τα ειδικά κονιάματα λαμβάνονται με την προσθήκη στα τσιμεντοκονιάματα διάφορων πλαστικών υλικών, όπως πολυεστέρων, εποξειδικών ρητινών, διάφορων υψηλών πολυμερών κλπ και παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Το πρόσθετο υλικό κυμαίνεται μεταξύ 5 ÷ 15% του βάρους του τσιμέντου. Οι ιδιότητες των ειδικών κονιαμάτων εξαρτώνται από το είδος και την ποσότητα της πρόσθετης ουσίας. Η σύνθεση των κονιαμάτων τσιμέντου με πολυεστέρα αποτελείται για παράδειγμα από 60 % πλαστικό και 40 % τσιμέντο. Η χαρακτηριστική ιδιότητα αυτών των κονιαμάτων είναι ότι 24 ώρες μετά την ανάμιξή τους αναλαμβάνουν σχεδόν πλήρως τις αντοχές τους [15].



**Σχήμα 2.4.** Αριστερά μια αρχιτεκτονική κατασκευή πολυεστέρα με επίχρσιμα PVC και στήριξη από σύστημα εσωτερικής πίεσης αέρα, και δεξιά μια οροφή πολυεστέρα με εσωτερική στήριξη από χαλύβδινο σκελετό.

Οι διαφανείς πολυεστερικές ρητίνες έχουν αντικαταστήσει τα γυαλί στα παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκηπίων ακόμα και εργοστασίων. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαχωριστικά τοιχώματα μέσα στα σπίτια, στην κατασκευή τεντών και πατωμάτων [8].

### 2.43. Οπλισμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες

Πολλά από τα μειονεκτήματα των μη οπλισμένων πολυμερών αναιρούνται κάνοντας χρήση οπλισμού σε μορφή ινών, οπότε προκύπτουν τα λεγόμενα ινοπλισμένα πολυμερή. Τις τελευταίες δεκαετίες η χημική βιομηχανία ανέπτυξε διάφορους τύπους οργανικών ινών υψηλής εφελκυστικής αντοχής (ίνες υάλου, αραμιδής ή άνθρακα) και σύνθετων υλικών που αποτελούνται από τέτοιες ίνες σε μήτρα από (κατά κανόνα) θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Ένα είδος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή ινοπλισμένων πολυμερών είναι οι ακόρεστοι πολυεστέρες. Τα ινοπλισμένα πολυμερή έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, ενώ το βάρος τους είναι περίπου ίσο με το  $\frac{1}{4}$  του βάρους του χάλυβα. Επίσης χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ανθεκτικότητα σε δυσμενείς χημικές επιδράσεις. Λόγω της πολύ ικανοποιητικής συμπεριφοράς τους σε μια σειρά πεδίων εφαρμογής (αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, σκάφη θαλάσσης, είδη σπορ κ.α.), τα τελευταία χρόνια άρχισαν να χρησιμοποιούνται και σε τεχνικά έργα είτε σε αντικατάσταση του χάλυβα είτε σε εντελώς νέες εφαρμογές [13].

Σήμερα ένα μεγάλο κομμάτι της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων απορροφάται στον τομέα των ενισχυμένων πολυμερών. Στη Γερμανία για παράδειγμα, το 70% της συνολικής παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων χρησιμοποιείται στον τομέα αυτό. Η ενίσχυση των πολυεστέρων γίνεται ως επί το πλείστον με ίνες γυαλιού (fiber glass). Οι ενισχυμένοι πολυεστέρες παρουσιάζουν τα παρακάτω γενικά χαρακτηριστικά [8]:

- Αυξημένος λόγος αντοχής / βάρους σε βαθμό που μπορεί να εξοικονομηθεί πάνω από 50% σε βάρος, όταν ο ενισχυμένος πολυεστέρας υποκαθιστά το χάλυβα και πάνω από 30% στην υποκατάσταση του αλουμινίου.
- Καλή ελαστικότητα. Χαρακτηριστικά, η αντοχή σε κρούση συγκρίνεται με επιτυχία με την αντίστοιχη του χάλυβα και του αλουμινίου.
- Γενικά καλή αντοχή σε προσβολή από νερό, άλατα, ασθενή οξέα, αλκάλια και οργανικούς διαλύτες.
- Η ευκολία στη χύτευση παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής κάθε σχήματος και με σταθερότητα διαστάσεων.
- Καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (χαμηλή μετάδοση θερμότητας, καλή λαμπρότητα, καλή ηλεκτρική μόνωση κλπ).

Αξίζει να σημειωθεί ότι με προσθήκη μικρών ποσοτήτων κατάλληλων υλικών (πρόσθετα), οι ακόρεστοι πολυεστέρες μπορούν να ικανοποιήσουν εξειδικευμένες απαιτήσεις, όπως μειωμένη αναφλεξιμότητα, αντοχή στη διάβρωση και σταθερότητα στην επίδραση του φωτός και των καιρικών συνθηκών.

➤ Επιπλέον, το πολύ καλό αποτέλεσμα της ενίσχυσης των ακόρεστων πολυεστέρων με ίνες γυαλιού, οφείλεται στους εξής παράγοντες [8]:

- Οι πολυεστερικές ρητίνες είναι ρευστές και έτσι διαβρέχουν πλήρως τις ίνες γυαλιού σε χαμηλή ή και καθόλου πίεση.
- Οι ίνες γυαλιού είναι από τα καλύτερα μέσα ενίσχυσης με σημαντικά πλεονεκτήματα όπως π.χ. αντοχή σε διάβρωση και διατήρηση σταθερών μηχανικών ιδιοτήτων, που δεν επηρεάζονται από τις καιρικές συνθήκες και το πέρασμα του χρόνου.
- Ενώ οι ίνες γυαλιού θραύονται εύκολα με αποτέλεσμα να καθίστανται ακατάλληλες για τεχνικές χύτευσης υψηλής πίεσης, στην περίπτωση των πολυεστερικών ρητινών αυτό το πρόβλημα δεν υφίσταται αφού μπορούν να σκληρυνθούν με λίγο ή και καθόλου πίεση, οπότε οι ίνες γυαλιού αποτελούν το ιδανικό μέσο ενίσχυσης για αυτές.

➤ Ωστόσο μερικές ιδιότητες των ενισχυμένων πολυεστέρων δημιουργούν προβλήματα σε πολλές εφαρμογές. Τέτοιες ιδιότητες είναι [8]:

- Γρήγορη απώλεια της αντοχής με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι συνήθως χρησιμοποιούμενες ρητίνες αρχίζουν να χάνουν την αντοχή τους για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80 °C. Βέβαια σε εξειδικευμένες εφαρμογές χρησιμοποιούνται ειδικές ρητίνες με ανθεκτικότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Χαμηλή αντοχή στην τριβή, καθόσον επιφανειακή σκληρότητα συγκρίσιμη με αυτή του χάλυβα ή του αλουμινίου δεν έχει επιτευχθεί.
- Δυσκολία στη λήψη εντελώς λείας φινιρισμένης επιφάνειας.
- Χαμηλή αντοχή στην κόπωση μετά από επαναλαμβανόμενες επιβαρύνσεις.

- Χαμηλός συντελεστής ελαστικότητας. Σε αυτό τον τομέα γίνονται αρκετές έρευνες και δυστυχώς δεν υπάρχει κάποιο αποτέλεσμα. Η μόνη λύση είναι η χρησιμοποίηση κατασκευών που είναι γνωστές ως ‘sandwiches’ (εξωτερικά στρώματα ρητινών που περικλείουν παχύ και ελαφρύ πυρήνα).



**Σχήμα 2.5.** Εφαρμογή ινοπλισμένου πολυεστέρα σε προκατασκευασμένες κατασκευές.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

## Αποικοδόμηση πολυμερών και ακόρεστου πολυεστέρα

### 3.1. Αποικοδόμηση

#### 3.11. Γενικά

Ως *αποικοδόμηση* χαρακτηρίζονται όλες οι μη αντιστρεπτές χημικές και φυσικές μεταβολές που με την πορεία του χρόνου λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυμερές. Αυτές διακρίνονται σε εσωτερικές και εξωτερικές αιτίες. Εσωτερικές αποικοδομήσεις μπορούν να είναι θερμοδυναμικά ασταθείς καταστάσεις του πολυμερούς και εξ' αυτού του λόγου να προκαλούνται φαινόμενα χαλάρωσης (relaxation). Εξωτερικές αιτίες αποικοδομήσεως είναι χημικές και φυσικές επιδράσεις του περιβάλλοντος πάνω στο πολυμερές. Γενικά, αντιδράσεις με τις οποίες ελαττώνεται ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς ονομάζονται αποικοδομήσεις. Με αυτές επιπρόσθετα μπορεί να εμφανισθούν μεταβολές στη χημική σύσταση και στις δομικές μονάδες [16].

Μια αποικοδόμηση μπορεί να εμφανισθεί σε όλες τις φάσεις που υπάρχει το πολυμερές, δηλαδή κατά την παραγωγή του όταν αυτό διαχωρίζεται (π.χ. με καταβύθιση από ένα διάλυμα και διήθηση), ξηραίνεται (για την απομάκρυνση π.χ. του διαλύτη, μονομερούς, υγρασίας), αποθηκεύεται, διακινείται και ιδιαίτερα κατά την επεξεργασία προς μορφοποίησή του ως τελικού προϊόντος/αντικειμένου. Σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να επιδράσει στο πολυμερές θερμότητα, οξυγόνο, όζον, υγρασία, διάφορα χημικά μέσα, ακτινοβολία που προκαλεί ιονισμό, μηχανική τάση, μικροοργανισμοί κλπ. Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε την συμπεριφορά του πολυμερούς έναντι των αναφερθέντων επιδράσεων ενέργειας και ύλης, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η χρονική διάρκεια του πολυμερούς κατά την εφαρμογή του, αλλά και να καταστεί δυνατό να γίνουν κατάλληλες επεμβάσεις κατά την παραγωγική διαδικασία (παραγωγή πολυμερούς και μορφοποίησή του, π.χ. με την επιλογή και ενσωμάτωση κατάλληλων προσθέτων στο τελικό προϊόν/αντικείμενο) για αύξηση του μετέπειτα χρόνου ζωής του [16].

Γενικά στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει ασαφής εννοιολογική διάκριση μεταξύ αποικοδομήσεως και γηράνσεως. Στη συνέχεια του κειμένου θεωρείται ως ευρύτερη έννοια

αυτή της αποικοδομήσεως, ενώ με την έννοια γήρανση υποδηλώνεται η μεταβολή του πολυμερούς στη στερεή κατάσταση με την επίδραση του περιβάλλοντος, δηλαδή κυρίως με την επίδραση του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα, του φωτός και της θερμότητας. Κατά τη γήρανση του πολυμερούς επέρχεται γενικά ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού με ταυτόχρονη μεταβολή άλλων χαρακτηριστικών της σύστασης του μακρομορίου [16].

### 3.12. Μηχανισμοί αποικοδόμησης

Η αντίδραση αποικοδομήσεως ενός μακρομορίου προκαλείται από τη θραύση ομοιοπολικών δεσμών της βασικής αλυσίδας (ή κορμού). Η απαιτούμενη ενέργεια γι' αυτό το σκοπό μπορεί να δοθεί με φυσικό ή χημικό τρόπο. Στον πρώτο τρόπο ανήκουν η επίδραση θερμότητας, φωτός, μηχανικής ενέργειας (άλεση με δόνηση) κλπ., ενώ στο χημικό τρόπο ανήκει π.χ. η υδρόλυση πολυμερών σταδιακού πολυμερισμού [16].

Κατά την αποικοδόμηση διακρίνονται δύο δυνατότητες αντιδράσεων [16].

1. Αποπολυμερισμός:  $P_{n+1} \rightarrow P_n + M$   
(ή αλυσωτός αποπολυμερισμός)
2. Διάσπαση (θραύση) αλυσίδων:  $P_{n+m} \rightarrow P_n + P_m$   
(ή τυχαίος αποπολυμερισμός)

Κατά τον αλυσωτό αποπολυμερισμό από τα άκρα της αλυσίδας αποχωρίζονται οι δομικές μονάδες η μία μετά την άλλη με τη μορφή μορίων  $M$ , συμβαίνει δηλαδή το αντίθετο σχήμα του αλυσωτού πολυμερισμού. Όμως κατά τον τυχαίο αποπολυμερισμό διασπώνται τα μακρομόρια σε διαφορετικού μεγέθους τμήματα, πρόκειται δηλαδή για την αντίθετη αντίδραση της συνδέσεως των αλυσίδων που γίνεται στο σταδιακό πολυμερισμό. Σε κάποιες περιπτώσεις μαζί με τον τυχαίο αποπολυμερισμό γίνεται επιπρόσθετα και αλυσωτός αποπολυμερισμός [16].

#### 3.121. Τυχαίος αποπολυμερισμός

Ο τυχαίος αποπολυμερισμός είναι ανάλογος προς την αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού, με την έννοια ότι το μακρομόριο μπορεί να διασπασθεί προς δυο μοριακά είδη οποιουδήποτε μεγέθους. Ο μηχανισμός του τυχαίου αποπολυμερισμού εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και αφορά πολυμερή που παράγονται με σταδιακό πολυμερισμό και άλλα που παράγονται με αλυσωτό πολυμερισμό [16].

Προκειμένου για πολυμερή που παράγονται με σταδιακό πολυμερισμό, όλοι οι δεσμοί της αλυσίδας του μακρομορίου έχουν γενικά την ίδια ισχύ, λόγω της αυτής δραστηριότητας που είχαν οι δραστικές ομάδες από τις οποίες προέκυψε το μακρομόριο. Κατά συνέπεια δεν

υπάρχει εκλεκτικότητα προσβολής σε κάποιο σημείο της αλυσίδας, οπότε η θραύση της αλυσίδας γίνεται σε τυχαία σημεία [16].

Στην περίπτωση των πολυμερών που παράγονται με αλυσωτό πολυμερισμό, ο τυχαίος αποπολυμερισμός προσβάλλει τα ασθενή σημεία της αλυσίδας (π.χ. σημεία διακλαδώσεως, οξειδώσεως, ελαττωματικών θέσεων). Συχνά ο μηχανισμός του τυχαίου αποπολυμερισμού διατηρείται όσο διαρκεί η προσβολή των ασθενών σημείων και κατόπιν συνεχίζεται ως αλυσωτός αποπολυμερισμός [16].

Ως παραδείγματα τυχαίου αποπολυμερισμού αναφέρονται η υδρόλυση της κυτταρίνης, καθώς επίσης και ο θερμικός τυχαίος αποπολυμερισμός του πολυαιθυλενίου [16].

Η κινητική του τυχαίου αποπολυμερισμού μπορεί να διαπιστωθεί με απλό τρόπο χρησιμοποιώντας την έννοια του **βαθμού θραύσεως**  $S$  των αλυσίδων του μακρομορίου, που δηλώνει το κλάσμα των δεσμών που έχουν θραυσθεί σε ένα απείρου μεγέθους μακρομόριο. Επειδή για ένα μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού  $X_n = \infty$  ο βαθμός θραύσεως είναι  $S=0$ , μπορεί για κάθε μακρομόριο ενός ορισμένου βαθμού πολυμερισμού να αποδοθεί ένας βαθμός θραύσεως βάση της σχέσης [16]:

$$S = \frac{1}{X_n}$$

Αν γίνει η παραδοχή, ότι όλοι οι δεσμοί του μακρομορίου που μπορούν να θραυσθούν έχουν την ίδια δραστηριότητα, ανεξάρτητα από τη θέση τους στην αλυσίδα και το μήκος της αλυσίδας, τότε γίνεται η θραύση τυχαία και με σταθερές συνθήκες αντιδράσεως ισχύει για τη χρονική μεταβολή του βαθμού θραύσεως [16]:

$$\frac{dS}{dt} = k * (1 - S)$$

όπου  $k$ , η σταθερά ταχύτητας της θραύσης της αλυσίδας του μακρομορίου.

Με περαιτέρω μαθηματική επεξεργασία της τελευταίας σχέσης προκύπτει τελικά:

$$\frac{1}{X_{n,t}} = \frac{1}{X_{n,0}} + k * t$$

όπου  $X_{n,0}$  ο βαθμός πολυμερισμού του αρχικού πολυμερούς και  $X_{n,t}$  ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς που αποικοδομήθηκε μέσα σε χρόνο  $t$  [16].

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι το αντίστροφο του βαθμού πολυμερισμού του πολυμερούς που θραύεται είναι ανάλογο προς το χρόνο αποικοδομήσεως. Η σχέση αυτή ισχύει για τυχαίο αποπολυμερισμό ανεξάρτητα από το μηχανισμό με τον οποίο γίνεται η αντίδραση [16].



### 3.122. Αλυσωτός αποπολυμερισμός

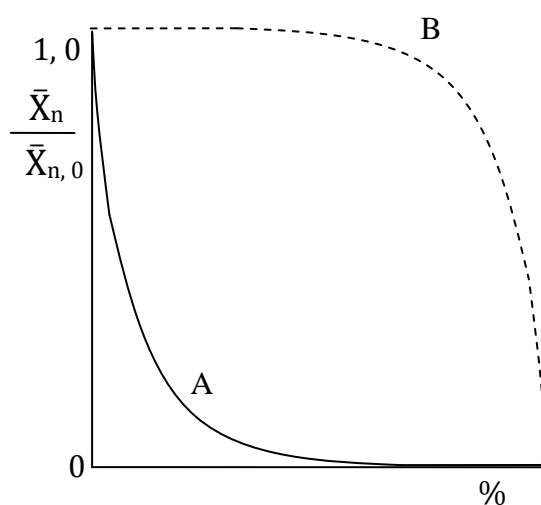
Ο αλυσωτός αποπολυμερισμός είναι ανάλογος με τον αλυσωτό πολυμερισμό, όπου στον πρώτο η αντίδραση προχωράει με απομάκρυνση ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Γενικά, η αντίδραση του αλυσωτού αποπολυμερισμού ακολουθεί μηχανισμό ελευθέρων ριζών, περιλαμβάνοντας τις φάσεις των αντιδράσεων έναρξης, προόδου και τερματισμού, όπου ο τελευταίος μπορεί να γίνεται και με αντίδραση μεταφοράς. Η έναρξη του αλυσωτού αποπολυμερισμού γίνεται στην άκρη της αλυσίδας ή σε κάποιο εσωτερικό ασθενές σημείο. Ως παράδειγμα αλυσωτού αποπολυμερισμού αναφέρεται το πολύ (μεθακρυλικό μεθύλιο) ή PMMA [16].

Στην περίπτωση κατά την οποία μαζί με τον τυχαίο αποπολυμερισμό γίνεται επιπρόσθετα και αλυσωτός αποπολυμερισμός, η προηγούμενη εξίσωση διευρύνεται στην [16]:

$$\frac{1 - Y}{X_{n,t}} = \frac{1}{X_{n,0}} + k * t$$

όπου  $Y$  το μέρος του μονομερούς (σε mol) που αποχωρίζεται κατά την αντίδραση αποικοδόμησης. Προκειμένου για την κινητική όταν υπάρχει μόνο αλυσωτός αποπολυμερισμός, αυτή εκφράζεται στις επί μέρους φάσεις των αντιδράσεων έναρξης, προόδου, τερματισμού και μεταφοράς και οδηγεί σε πολύπλοκες σχέσεις [16].

Μια προσεγγιστική σύγκριση των δυο ειδών αποπολυμερισμού από την άποψη του βαθμού πολυμερισμού φαίνεται στο Σχήμα 3.1, στο οποίο συμβολίζεται ως  $\bar{X}_{n,0}$  ο μέσος βαθμός πολυμερισμού στην αρχή, δηλαδή χωρίς αποικοδόμηση, και ως  $\bar{X}_n$  ο μέσος βαθμός πολυμερισμού με αποικοδόμηση [16].



**Σχήμα 3.1.** Προσεγγιστική παράσταση της μεταβολής του σχετικού μέσου βαθμού πολυμερισμού ως προς την ποσότητα του μονομερούς που απομακρύνεται κατά τη θερμική αποικοδόμηση: A= τυχαίος αποπολυμερισμός, B= αλυσωτός αποπολυμερισμός.

## 3.2. Είδη αποικοδόμησης

### 3.2.1. Κατάταξη βάσει του είδους της επίδρασης

Η απαιτούμενη ενέργεια για τη θραύση ομοιοπολικών δεσμών της βασικής αλυσίδας (ή κορμού) μπορεί να δοθεί με φυσικό τρόπο (π.χ. με επίδραση θερμότητας, φωτός, μηχανικής ενέργειας) ή χημικό τρόπο (π.χ. υδρόλυση, οξειδωση). Ανάλογα με την προέλευση της ενέργειας αυτής διακρίνονται τα παρακάτω είδη αποικοδόμησης [16]:

- **Θερμική αποικοδόμηση**, η οποία αναφέρεται σε όλες τις μεταβολές των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών οι οποίες προκαλούνται με αυξανόμενη θερμοκρασία ή αντίστοιχα θερμική ενέργεια. Η θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς εξαρτάται βασικά από τη δομή της δομικής του μονάδας. Στις απλές περιπτώσεις η πορεία της θερμικής αποικοδομήσεως μπορεί να εξηγηθεί με ένα μηχανισμό τυχαίου ή και μερικές φορές αλυσωτού αποπολυμερισμού. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις γίνεται μια πολύπλοκη πορεία που οδηγεί σε μεγαλύτερη ή μικρότερη έκταση σε αποπολυμερισμό, ανάπτυξη πλέγματος, μεταβολή δεσμών και μεταβολή στις πλευρικές ομάδες. Γενικά αναφερόμαστε σε αυτό το είδος αποικοδόμησης όταν το πολυμερές θερμανθεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 400 °C, ενώ σε συνήθεις συνθήκες εφαρμογών (θερμοκρασίες έως 70 °C) εμφανίζονται αξιοσημείωτες μεταβολές λόγω γηράνσεως μόνο μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα (δηλαδή μηνών ή ετών).

- **Οξειδωτική αποικοδόμηση**, η οποία εκδηλώνεται με την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και του όζοντος. Η οξειδωτική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς συνήθως εμφανίζεται ως **θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση**, η οποία προκαλείται από ταυτόχρονη επίδραση θερμικής ενέργειας και οξυγόνου. Παρουσία οξυγόνου, το οποίο διαλύεται ή διαχέεται από τον αέρα στο πολυμερές, επιταχύνεται σημαντικά η αποικοδόμηση.

- **Αποικοδόμηση με ακτινοβολίες υψηλής ενέργειας**, κατά την οποία η απαιτούμενη ενέργεια για τη θραύση ομοιοπολικών δεσμών της βασικής αλυσίδας προέρχεται από ακτίνες X, ακτίνες γ (από πηγή κοβαλτίου 60), δέσμες ηλεκτρονίων (από πηγή Van der Graaf) ή από δέσμες ουδετερονίων. Αποτέλεσμα της επίδρασης αυτών των ακτινοβολιών σε πολυμερή είναι ή η αποικοδόμηση των μακρομορίων (με την έννοια της ελάττωσης του μεγέθους τους) ή για άλλα πολυμερή η ανάπτυξη πλέγματος. Η τελευταία κυρίως περίπτωση συντελεί σε βελτίωση ιδιοτήτων (π.χ. μηχανικές ιδιότητες) του πολυμερούς και γι' αυτό αποτελεί αντικείμενο ερευνητικών προσπαθειών.

- **Μηχανική αποικοδόμηση**, η οποία συμβαίνει με την επίδραση μηχανικής ενέργειας, π.χ. με άλεση, κοκκοποίηση, πριόνισμα, τρύπημα, ξήρανση με ψύξη, ροή διαλυμάτων πολυμερών δια μέσου τριχοειδών σωλήνων, κατά τη θερμοπλαστική επεξεργασία με διάτμηση τήξεως, κατά τον τανυσμό των ινών, κατά τη μηχανική καταπόνηση μακράς διάρκειας. Έτσι μπορούν να θραυσθούν δεσμοί C-C της κύριας αλυσίδας του μακρομορίου, οπότε σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες. Οι δημιουργούμενες ελεύθερες ρίζες με τη μηχανική θραύση μπορούν πάρα-πέρα να αντιδράσουν και να προκληθεί μια ιδιαίτερη αποικοδόμηση,

η οποία χαρακτηρίζεται ως **μηχανοχημική αποικοδόμηση**. Αυτό το είδος της αποικοδόμησης μπορεί να εμφανισθεί σε όλες τις φάσεις της επεξεργασίας μορφοποίησης, της μετεπεξεργασίας ή της τελικής εφαρμογής.

- **Αποικοδόμηση με υπερήχους** έχουμε στις περιπτώσεις εκείνες κατά τις οποίες πολυμερή με τη μορφή διαλυμάτων προσβάλλονται με υπερήχους και εμφανίζεται ελάττωση του μεγέθους των μακρομορίων τους. Η αποικοδόμηση αυτή, που οδηγεί σε σχηματισμό ελευθέρων ριζών, είναι ανάλογη με την περίπτωση της μηχανικής αποικοδόμησης.

- **Φωτοαποικοδόμηση** είναι η αποικοδόμηση των πολυμερών με την επίδραση του ηλιακού φωτός. Η αποικοδόμηση αυτή αποτελεί μια βασική περίπτωση «γηράνσεως», μια και το ηλιακό φως αποτελεί βασικό στοιχείο των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Η φωτοαποικοδόμηση προσβάλλει τις ασθενείς θέσεις του πολυμερούς και η έκταση της προσβολής αυξάνει όσο αυξάνει η ενέργεια, δηλαδή όσο μειώνεται το μήκος κύματος του φωτός. Η απορρόφηση φωτός οδηγεί σε μεταβολή της ηλεκτρονιακής απεικόνισης (configuration) και σε μετάβαση σε μια διεγερμένη μοριακή κατάσταση. Ένα ηλεκτρονιακά διεγερμένο μόριο μπορεί να απενεργοποιηθεί με φυσικές διεργασίες (φθορισμό, χαλαρώσεις ταλαντώσεων κλπ) και χημικά με διαμοριακές και μονομοριακές φωτοχημικές αντιδράσεις (φωτοϊσομερισμός, φωτοδιάσπαση κλπ). Ελεύθερες ρίζες οι οποίες δημιουργούνται με φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν παρουσία οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα στο σκοτάδι να σχηματίσουν ρίζες υπεροξειδίων, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν πάρα-πέρα. Σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται λόγος για **φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση**.

### 3.22. UV-αποικοδόμηση

Ο μέσος όρος του ηλιακού φωτός με μήκος κύματος  $\lambda < 450 \text{ nm}$  στο συνολικό ηλιακό φάσμα που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης είναι περίπου 5 %. Το μικτού μήκους κύματος μέρος ( $\lambda < 450 \text{ nm}$ ) είναι επαρκώς μεγάλο για να προκαλέσει φωτοχημικές μεταβολές στα πολυμερή μετά την απορρόφησή του από αυτά. Σε ότι αφορά τα πολυμερή υλικά, οι ακτινοβολίες με την πιο επιβλαβή επίδραση βρίσκονται στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Έτσι, όταν γίνεται λόγος για φωτοαποικοδόμηση εννοείται κυρίως η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία αναφέρεται ως **UV-αποικοδόμηση** [16].

Η ακτινοβολία του φωτός που προσπίπτει σε ένα πολυμερές μπορεί να ανακλάται μερικώς στην επιφάνειά του, να σκεδάζεται μερικώς μέσα στη μάζα του, να διέρχεται μερικώς μέσα από το πολυμερές ή να απορροφάται από το πολυμερές. Μόνο το απορροφούμενο μέρος της ακτινοβολίας του φωτός οδηγεί σε φωτοχημικές μεταβολές. Εάν και σε ποια έκταση συμβαίνει απορρόφηση του φωτός από το πολυμερές, εξαρτάται από τη σύσταση του φάσματος του προσπίπτοντος φωτός και από τη χημική σύσταση της ουσίας που δέχεται την ακτινοβολία. Υπάρχει δηλαδή για κάθε ουσία κάποια περιοχή μηκών κύματος του φωτός στην οποία γίνονται φωτοχημικές αντιδράσεις. Σε αυτές τις περιοχές του μήκους κύματος συμβαίνει επίσης μια μέγιστη απορρόφηση ή φθορισμός για τα αντίστοιχα

πολυμερή. Οι τιμές πάντως του ενεργού μήκους κύματος (μήκος κύματος όπου συμβαίνει η απορρόφηση) για τα επί μέρους πολυμερή είναι προσεγγιστικές και επηρεάζονται από παράγοντες όπως π.χ. η παρουσία ακαθαρσιών, οι τυχόν μεταβολές κατά την επεξεργασία του πολυμερούς και η σύσταση των προσθέτων [16].

### 3.221. Καταμερισμός της ενέργειας της ακτινοβολίας

Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας του φωτός ανεβαίνει το ενεργειακό περιεχόμενο του μακρομορίου, το οποίο με αυτό τον τρόπο φτάνει σε μια νέα υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Το μεγαλύτερο μέρος της προσλαμβανόμενης ενέργειας καταναλώνεται για να μεταβεί το ηλεκτρονιακό σύστημα σε μια υψηλότερη κβαντική κατάσταση. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο, από τη στοιβάδα που είναι στη βασική κατάσταση του μορίου, μεταβαίνει σε μια υψηλότερη, μη κατειλημμένη στοιβάδα [16].

Για την αποικοδόμηση των πολυμερών, είναι σημαντικό ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων και της βασικής κατάστασης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης του χημικού δεσμού. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γίνει θραύση των δεσμών C—C, C—H και με αυτό τον τρόπο γίνεται αποικοδόμηση του πολυμερούς [16].

Κυρίως για τις φωτοχημικές διεργασίες σε πολυμερή, πολύ σημαντική είναι η δυνατότητα της μεταφοράς της ενεργειακά διεγερμένης κατάστασης από ένα μόριο σε ένα άλλο, το οποίο στη συνέχεια ή το ίδιο λαμβάνει μέρος σε μια φωτοχημική αντίδραση ή η διέγερση οδηγείται πάρα-πέρα κατά μήκος του μακρομορίου [16].

Κατά την απορρόφηση φωτός στο μόριο, πέρα από την κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται επίσης ακόμη μια κίνηση του μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του, καθώς επίσης και τα άτομα του μορίου ταλαντώνονται γύρω από μια θέση, έτσι ώστε άλλοτε να πλησιάζουν μεταξύ τους κι άλλοτε να απομακρύνονται. Όπως κατά την ηλεκτρονιακή μετάβαση, έτσι και σε αυτή την περίπτωση πρόκειται για κβαντωμένα φαινόμενα κατά την περιστροφή του μορίου και την ταλάντωση των ατόμων του. Γι' αυτό το λόγο είναι δυνατές μόνο ειδικές καταστάσεις περιστροφής και ταλαντώσεως. Σε κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση με ορισμένη ενέργεια ανήκει ένας ορισμένος αριθμός καταστάσεων ταλαντώσεως με σχετικά μικρές ενεργειακές διαφορές και σε κάθε κατάσταση ταλαντώσεως ανήκουν ορισμένες καταστάσεις περιστροφής με ακόμη μικρότερες ενεργειακές διαφορές. Η ενέργεια  $E$  την οποία προσλαμβάνει το μόριο κατά την απορρόφηση φωτός, μπορεί συνεπώς να περιλαμβάνει τρία συστατικά [16]:

$$E = E_{\eta\lambda} + E_{\tau\alpha\lambda} + E_{\pi\epsilon\rho}$$

όπου :  $E_{\eta\lambda}$  : ενέργεια διέγερσης του ηλεκτρονίου

$E_{\tau\alpha\lambda}$  : ενέργεια ταλάντωσης του ατόμου

$E_{\text{περ}}$  : ενέργεια περιστροφής του μορίου

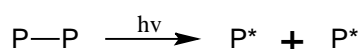
Η περισσότερη από την προσλαμβανόμενη ενέργεια καταναλώνεται για την ανύψωση του ηλεκτρονιακού συστήματος σε μια υψηλότερη κβαντισμένη κατάσταση, ενώ το υπόλοιπο μέρος προκαλεί τις αλλαγές των καταστάσεων των ταλαντώσεων και της περιστροφής. Ανεξάρτητα από το αν ένα μόριο βρίσκεται στη βασική κατάσταση ή σε κάποια από τις διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις, το μόριο χωρίζεται σε άτομα ή σε άτομα και ελεύθερες ρίζες ή σε δυο ελεύθερες ρίζες, αμέσως μόλις η προσλαμβανόμενη ενέργεια ταλαντώσεων γίνει μεγαλύτερη από την ενέργεια διαστάσεως. Κατά συνέπεια η φωτοχημική αντίδραση καταναλώνει μόνο ένα μικρό μέρος της προσλαμβανόμενης ενέργειας της ακτινοβολίας [16].

### 3.222. Μηχανισμός φωτοαποικοδόμησης πολυμερών

Η φωτοαποικοδόμηση των πολυμερών γίνεται με ενεργοποίηση του μακρομορίου μέσω απορρόφησης ενός φωτονίου. Ένα μακρομόριο μπορεί να ενεργοποιηθεί μέσω της ακτινοβολίας σε απλές ή/και τριπλές διεγερμένες καταστάσεις. Αν το ποσό της ενέργειας της υπεριώδους ακτινοβολίας που απορροφάται είναι αρκετά υψηλό (υψηλότερο από την ενέργεια του δεσμού) ο χημικός δεσμός μπορεί να σπάσει (φωτόλυση), οπότε σχηματίζονται δύο ρίζες. Σε αδρανές περιβάλλον είναι δυνατό να γίνει είτε αναδιάταξη των ριζών του ή απόσπαση υδρογόνου από τον κορμό της αλυσίδας. Συνήθως η φωτοαποικοδόμηση γίνεται με την παρουσία οξυγόνου, οπότε συμβαίνει φωτοοξειδωση του πολυμερούς. Η φωτοοξειδωση μπορεί να αναλυθεί σε τρία διακριτά στάδια. Στο πρώτο στάδιο που ονομάζεται **στάδιο έναρξης** σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες, ενώ στο δεύτερο στάδιο ή **στάδιο διάδοσης** (ή **προόδου**) οι ελεύθερες ρίζες του πολυμερούς αντιδρούν με το οξυγόνο. Τέλος, στο **στάδιο τερματισμού** γίνεται συνδυασμός διαφορετικών ριζών. Τα τρία αυτά στάδια αναπτύσσονται στη συνέχεια [17]:

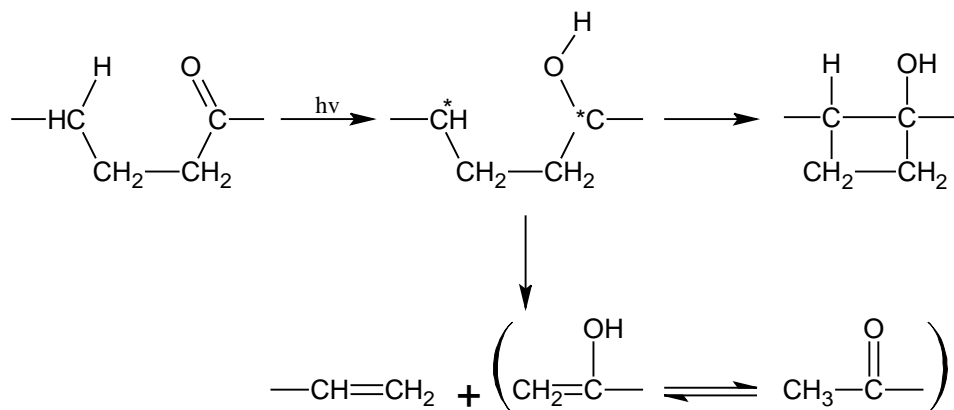
#### 3.2221. Στάδιο έναρξης

Η έναρξη της αντίδρασης γίνεται εξαιτίας της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας που έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού του πολυμερούς P [17]:

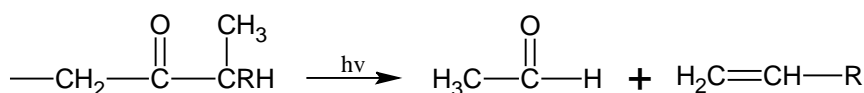




που περιέχει μια τελική ομάδα αλκενίου και σε ένα μόριο που περιέχει μια τελική ομάδα ενόλης. Η ομάδα του τελευταίου μορίου μετατρέπεται σε ομάδα κετόνης καταλήγοντας σε ισοροπία. Η ταχεία αυτή αλληλομετατροπή αποτελεί ένα ιδιαίτερο είδος ισομέρειας, γνωστής ως ταυτομέρεια κετόνης-ενόλης. Όλα αυτά απεικονίζονται ως εξής [17, 18, 19]:

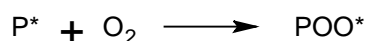


- Αφαίρεση υδρογόνου από τη β-θέση και θραύση [16].

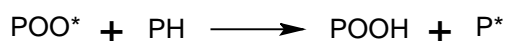


### 3.2222. Στάδιο διάδοσης

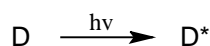
Η σημαντικότερη διαδικασία του σταδίου της διάδοσης είναι η αντίδραση μιας ρίζας αλκυλίου του πολυμερούς με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ρίζας υπεροξειδίου [17]:



Στη συνέχεια η ρίζα αυτή αποσπά ένα υδρογόνο, ενώ προκύπτει υδροϋπεροξειδίου του πολυμερούς και μια νέα ρίζα αλκυλίου [17]:

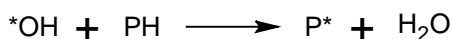
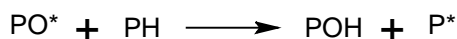


Θεωρείται ότι η αποσύνθεση του υδροϋπεροξειδίου είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας από μια διεγερμένη αρωματική ομάδα ή από μια ομάδα καρβονυλίου (Δότης D\*) στην ομάδα υδροϋπεροξειδίου (Δέκτης). Αυτό οδηγεί σε δημιουργία ριζών οξειδίου και υδροξυλίου του πολυμερούς [17]:

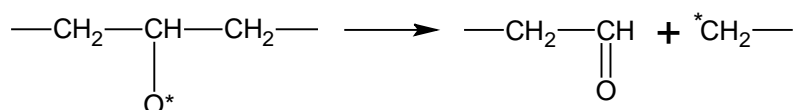




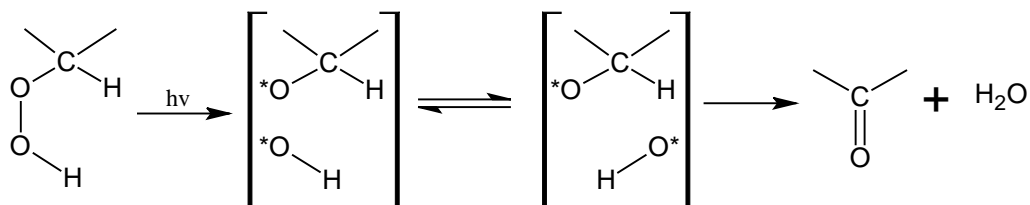
Κάθε μια από αυτές τις ρίζες μπορεί να γίνει αιτία έναρξης μιας διαδοχής αντιδράσεων. Μια ρίζα οξειδίου μπορεί να συμμετάσχει σε διάφορες αντιδράσεις, μια εκ των οποίων είναι η απόσπαση υδρογόνου [17].



Εάν έχει σχηματιστεί ρίζα οξειδίου, μπορεί στη συνέχεια να λάβει χώρα διάσπαση-β με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μορίου με τελική ομάδα καρβονυλίου και μιας ρίζας πολυμερούς αλκυλίου [17].

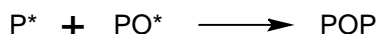
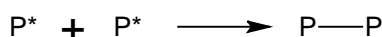


Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το **φαινόμενο κλωβού** (cage effect). Οι ρίζες αλκοξέος και υδροξυλίου που δημιουργούνται κατά την αποσύνδεση του υδροϋπεροξειδίου, δεν είναι εύκολο να απομακρυνθούν από τη δομή που σχηματίζεται από τα πεπλεγμένα μακρομόρια που τις περιβάλλουν. Έτσι είναι αρκετά πιθανή η αντίδραση των ριζών σε κάποια γειτονική θέση του πολυμερούς, που οδηγεί σε σχηματισμό καρβονυλικής ομάδας και νερού [17].

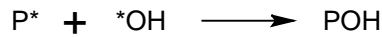
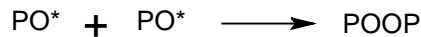
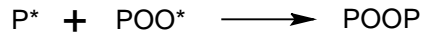


### 3.2223. Στάδιο τερματισμού

Ο τερματισμός της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης μπορεί να γίνει με διάφορες αντιδράσεις ανάμεσα σε διαφορετικές ρίζες [17]:







Ο συνδυασμός των ριζών μπορεί να οδηγήσει είτε σε γραμμικές δομές είτε σε δομές πλέγματος. Αυτές οι δομές πλέγματος μπορεί να γίνονται με σύζευξη γειτονικών αλυσίδων ή με δημιουργία ενοφθαλμισμάτων [17].

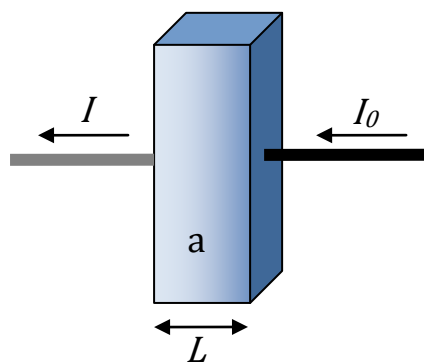
### 3.23. Η φωτοαποικοδόμηση ως επιφανειακή δράση

Θεωρείται ότι η φωτοαποικοδόμηση είναι μια επιφανειακή δράση, καθώς τα περισσότερα από τα προϊόντα της εντοπίζονται στην επιφάνεια του ακτινοβολημένου υλικού. Αυτό οφείλεται κυρίως σε δυο παράγοντες, που είναι η μεγάλη απορροφητικότητα των πολυμερών ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία και η μικρή διάχυση οξυγόνου στο πολυμερές (στις περιπτώσεις που γίνεται λόγος για φωτοοξείδωση) [17].

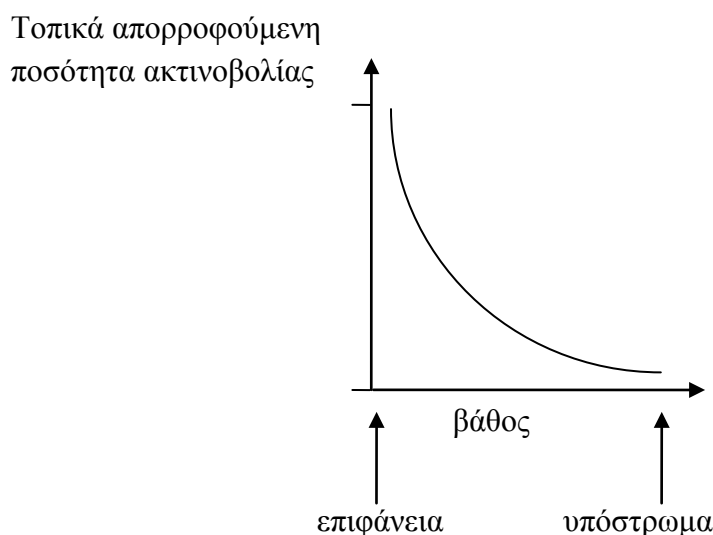
Ο συνδυασμός του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του πολυμερούς και της κατανομής του φάσματος της ακτινοβολίας καθορίζουν τη διείσδυση της ακτινοβολίας στο πολυμερές και κατά συνέπεια την κατανομή των προϊόντων αποικοδόμησης στο υλικό. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται βάσει του νόμου Lambert-Beer. Στην πραγματικότητα ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται εκτός του υλικού, και από τον μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας. Διαδοχικά, και η διείσδυση της ακτινοβολίας εξαρτάται από αυτό το μήκος κύματος οπότε προκύπτει [17]:

$$\log_{10}(I_0(\lambda)/I(\lambda)) = a(\lambda)L.$$

όπου  $I_0$  η ένταση της ακτινοβολίας πριν την είσοδο στο υλικό και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο η απορρόφηση μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση του πάχους  $L$  του υλικού και του συντελεστή απορρόφησης  $a$ , ο οποίος είναι μια ιδιότητα του υλικού που καθορίζει την έκταση της απορρόφησης ακτινοβολίας από το υλικό αυτό. Με σκοπό τη μελέτη της απορρόφησης στο εσωτερικό ενός πολυμερούς, ο νόμος Lambert-Beer μπορεί θεωρηθεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε το μέγεθος  $L$  να αντιπροσωπεύει το πάχος ενός λεπτού στρώματος του υλικού, ενώ  $I_0$  να είναι ένταση της ακτινοβολίας που εισέρχεται και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το στρώμα αυτό. Η σχηματική απεικόνιση του νόμου Lambert-Beer παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2 [17]:



**Σχήμα 3.2.** Σχηματική απεικόνιση νόμου Lambert-Beer.



**Σχήμα 3.3.** Σχηματική απεικόνιση του βάθους διείσδυσης ακτινοβολίας μέσα σε πολυμερές που απορροφά την ακτινοβολία αυτή [17].

Η διάχυση του οξυγόνου είναι ακόμη ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει το φαινόμενο της φωτοαποικοδόμησης (φωτοοξειδωση). Εξαιτίας της περιορισμένης ικανότητας του οξυγόνου να διαχέεται μέσα στο πολυμερές, η συγκέντρωση του οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα μπορεί να είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με την επιφανειακή συγκέντρωση. Η ευκολία διάχυσης καθώς επίσης και η διαλυτότητα του οξυγόνου εξαρτώνται από τη χημική δομή και τη μορφολογία (κρυσταλλικό, άμορφο) του εν λόγω πολυμερούς. Αν η διάχυση του οξυγόνου προς το εσωτερικό του υλικού είναι αρκετά δύσκολη, μπορεί η φωτοοξειδωση να καταστεί ασήμαντη μετά από ένα συγκεκριμένο βάθος. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι ρίζες που δημιουργούνται στην επιφάνεια του υλικού κατά τη διάρκεια της φωτοοξειδωσης μπορεί να αντιδρούν με το οξυγόνο. Με αυτό τον τρόπο ένα μέρος του οξυγόνου «παγιδεύεται» στην επιφάνεια, ενώ ελαττώνεται ακόμα περισσότερο η συγκέντρωσή του στα εσωτερικά στρώματα του πολυμερούς [17]:

### 3.24. Αποικοδόμηση ακόρεστου πολυεστέρα

Οι πολυεστερικές ρητίνες ( σκληρυμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες) βρίσκουν εφαρμογή ως μήτρα σε σύνθετα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών εξωτερικού χώρου. Επίσης χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά, όπου και πλεονεκτούν έναντι άλλων υλικών αφού δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση διαλύτη κατά την εφαρμογή τους. Ένας από τους λόγους στους οποίους οφείλεται η ευρεία εφαρμογή τους σε αυτούς τους τομείς είναι η μεγάλη τους αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως και τα περισσότερα πολυμερή, έτσι και οι ακόρεστοι πολυεστέρες είναι ευπαθείς στη φωτοαποικοδόμηση, η οποία όπως και η θερμική, προσβάλλει τις ασθενείς θέσεις των μακρομορίων τους. Χωρίς την προσθήκη φωτοσταθεροποιητών οι σκληρυμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες φωτοαποικοδομούνται αρκετά γρήγορα. Η φωτοοξειδωση προχωρά κυρίως ως μια επιφανειακή αντίδραση, λόγω της απορρόφησης της UV-ακτινοβολίας από τον πολυεστέρα. Επιπλέον, σχηματίζονται σε ένα λεπτό στρώμα της επιφάνειας πολύ απορροφητικές ομάδες ως προς τη UV-ακτινοβολία, σε μια διαδικασία αυτοσταθεροποίησης του πολυεστέρα [20, 21].

Η φωτοαποικοδόμηση των πολυεστερικών ρητινών θεωρείται ότι τελείται μέσω μιας σαφώς καθορισμένης διαδοχής αντιδράσεων : Διάσπαση αλυσίδας (Norrish I) → Υπεροξειδικές ρίζες → Ομάδες υδροϋπεροξειδίων → αλκοξειδικές ρίζες → Καρβονυλικές ομάδες. Η θραύση της αλυσίδας σε ακόρεστους πολυεστέρες ύστερα από έκθεση σε UV-ακτινοβολία οδηγεί στη συνέχεια σε σχηματισμό μορίων μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) [21].

Στα αρχικά στάδια μιας φωτοοξειδωσης παρουσιάζεται κάποια άνοδος της απορρόφησης ακτινοβολίας μέσω του καρβονυλίου, η οποία μπορεί να αποδοθεί στον ταχύ σχηματισμό ομάδων κινόνης και δικινόνης από τη φωτοοξειδωση του ακόρεστου πολυεστέρα. Ωστόσο, σε κάποιο μεταγενέστερο στάδιο η αύξηση αυτή εξισορροπείται ως ένα βαθμό από την παραγωγή μορίων μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, που έχει να κάνει με τη θραύση της αλυσίδας, κάτι που οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας του συνολικού δικτύου σε καρβονυλικές ομάδες [21].

Η φωτοοξειδωση συνοδεύεται επίσης από μια αύξηση της ποσότητας των ομάδων υδροξυλίου η οποία αποδίδεται κυρίως στις φαινολικές υδροξυλομάδες που προέρχονται από την υποκατάσταση των ριζών υδροξυλίου στο δακτύλιο του φαινυλενίου και το σχηματισμό ομάδων υδροϋπεροξειδίου. Η αύξηση των καρβοξυλικών ομάδων αποδίδεται στο σχηματισμό ολεφινικών και καρβοξυλικών τελικών ομάδων μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης εξαμελούς δακτυλίου. Αυτό γίνεται με αντίδραση Norrish τύπου II και δευτερεύουσα αντίδραση με ενδομοριακή αναδιάταξη [21]:

Ύστερα από παρατεταμένη UV-ακτινοβόληση, το σύστημα φτάνει σε ισορροπία καθώς η ποσότητα των προϊόντων της οξειδωσης αντισταθμίζει το ρυθμό της οξειδωσης στην επιφάνεια του πολυμερούς. Στα βαθύτερα στρώματα του υλικού οι οξειδωμένες ομάδες συνεχίζουν να αυξάνονται.

### 3.3. Μέθοδοι σταθεροποίησης

#### 3.31. Γενικά

Έναντι των ανεπιθύμητων αιτίων που αναφέρθηκαν προηγουμένως και που συντελούν στην αποικοδόμηση του πολυμερούς, λαμβάνονται κατάλληλα «αμυντικά» μέτρα που θα επιτρέψουν την αξιόπιστη ανταπόκριση του πολυμερούς στις απαιτήσεις μιας εφαρμογής. Τέτοια είδους μέτρα, ανάλογα με το συγκεκριμένο πρόβλημα που παρουσιάζεται, μπορεί να είναι από μια απλή προσθήκη κάποιας ουσίας (π.χ. σταθεροποιητή) σε μια φάση της παραγωγικής διαδικασίας του πολυμερούς προϊόντος έως τη σημαντική μεταβολή της παραγωγικής διαδικασίας ή ακόμη και το διαφορετικό σχεδιασμό του πολυμερούς προϊόντος. Ως παράδειγμα αναφέρεται η προσθήκη αναστολέων πολυμερισμού που λειτουργούν ως αντιοξειδωτικά μέσα έναντι της οξειδωτικής αποικοδόμησης, καθώς επίσης και η θερμική σταθεροποίηση προσανατολισμένων πολυμερών με ανόπτηση υπό συνθήκες τάσεως. Επειδή τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και σε μεγάλες ποσότητες στη βιομηχανία αλλά και στην καθημερινή ζωή, λόγω της αποικοδόμησής τους δημιουργούνται πολύ μεγάλες οικονομικές απώλειες και η προστασία έναντι της αποικοδόμησης έχει πολύ μεγάλη σημασία [16, 22].

Ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος σταθεροποίησης είναι αυτή της προσθήκης σταθεροποιητών. Μερικά πολυμερή χωρίς μια τέτοια προσθήκη δε θα μπορούσαν να επεξεργαστούν-μορφοποιηθούν ή να χρησιμοποιηθούν στην πράξη. Λόγω των μεγάλων διαφορών στις ιδιότητες και στη συμπεριφορά αποικοδομήσεως των πολυμερών, έχει διαπιστωθεί ότι για την αύξηση της σταθερότητάς τους έναντι της αποικοδόμησης πρέπει να γίνει επιλογή των κατάλληλων σταθεροποιητών για το εκάστοτε πολυμερές. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι απλό για να γίνει. Αυτές οι ουσίες που ενεργούν σταθεροποιητικά πρέπει να είναι συμβατές με το πολυμερές, με τα διάφορα βοηθητικά μέσα επεξεργασίας, με τους πλαστικοποιητές, με τα πιγμέντα, με τα πληρωτικά μέσα και με τυχόν άλλους σταθεροποιητές. Ακόμη πρέπει να μην εκχυλίζονται και να μην επηρεάζουν το χρώμα, την τοξικότητα, την οσμή, την επεξεργασιμότητα και τις ιδιότητες χρήσης του υλικού [11, 22].

Η συνδυασμένη δράση δυο ή περισσότερων σταθεροποιητών (ή σταθεροποιητικών δράσεων) που βελτιώνει τις ιδιότητες ενός πολυμερούς περισσότερο από ότι το άθροισμα των ξεχωριστών δράσεων αναφέρεται ως **συνέργεια** (synergism). Σε πολλές περιπτώσεις το συνολικό αποτέλεσμα της συνεργιστικής δράσης είναι αρκετά καλύτερο από εκείνο που μπορεί να επιτευχθεί από την κάθε ξεχωριστή δράση ακόμα και με προσθήκη σταθεροποιητή σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αν και δε συμβαίνει συχνά, σε κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζεται μικρότερη βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς μέσω της συνδυασμένης δράσης δυο ή περισσότερων σταθεροποιητών σε σχέση με τις ξεχωριστές τους δράσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις γίνεται λόγος για ανταγωνιστική δράση ή **ανταγωνισμό** (antagonism) [11].

Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι εξής κατηγορίες σταθεροποίησης:

- **Σταθεροποίηση έναντι θερμικής και οξειδωτικής αποικοδόμησης.** Ως αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται κυρίως αναστολείς πολυμερισμού (inhibitors), οι οποίοι είτε διακόπτουν τον αλυσωτό πολυμερισμό της οξείδωσης (δευτερεύοντα αντιοξειδωτικά) είτε καταστρέφουν τα υπεροξειδία και τα υδροϋπεροξειδία πριν αυτά διασπαστούν σε ελεύθερες ρίζες (πρωτεύοντα αντιοξειδωτικά). Ως ουσίες τερματισμού της αλυσίδας χρησιμοποιούνται κατάλληλες φαινόλες παρεμποδίσεως (με ογκώδεις υποκαταστάτες) και αρωματικές αμίνες. Ως πρωτεύοντα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται φωσφίτες, τριτοταγείς αμίνες ή θειοαιθέρες [16].
- **Σταθεροποίηση έναντι φωτοχημικής αποικοδόμησης.** Σε κάθε περίπτωση φωτοχημικής αποικοδόμησης επιδιώκεται είτε η απορρόφηση του φωτοχημικά ενεργού φωτός με την προσθήκη UV-απορροφητών, είτε να απενεργοποιούνται οι διεγερμένες καταστάσεις με τη χρησιμοποίηση ουσιών που μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια από αυτές ή να καταστρέφονται οι σχηματιζόμενες ενώσεις υπεροξειδίων και να εμποδίζονται οι αντιδράσεις των εμφανιζόμενων ριζών. Ακόμα είναι διαδεδομένη η χρήση επικαλυπτικών ώστε να αποφεύγεται η απορρόφηση ακτινοβολίας καθώς επίσης και η ενσωμάτωση πιγμέντων ή ορισμένων πρόσθετων στο πολυμερές. Όλα αυτά αναλύονται παρακάτω [16].

### 3.32. UV-σταθεροποίηση

Η φωτοσταθεροποίηση των πολυμερών (κυρίως έναντι στη UV-ακτινοβολία) γίνεται με τη χρήση κατάλληλων ουσιών που παρουσιάζουν κάποιου είδους σταθεροποιητική δράση. Εκτός των άλλων χαρακτηριστικών των σταθεροποιητών, οι ουσίες αυτές πρέπει να είναι σταθερές έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας και να μπορούν να ανταπεξέλθουν σε συνεχείς και παρατεταμένες περιόδους έκθεσης χωρίς να καταστρέφονται πρόωρα ή να μετατρέπονται σε άλλου είδους προϊόντα που μπορούν να καταστήσουν ευάλωτο το υλικό [11].

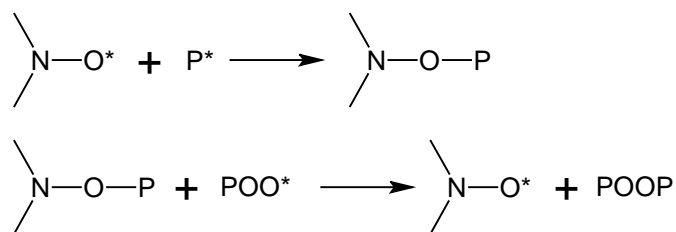
Οι ουσίες αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες με βάση το μηχανισμό της σταθεροποίησης ως εξής [11, 16, 17]:

- Οι **UV-παρεμποδιστές** (UV-screeners) είναι κάποια πιγμέντα που προστατεύουν το πολυμερές ανακλώντας την επιβλαβή UV-ακτινοβολία. Ως παραδείγματα UV-παρεμποδιστών αναφέρονται, ο μαύρος άνθρακας (Carbon black), το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), τα οξείδια του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ). Ο μαύρος άνθρακας αποτελεί παράδειγμα με ασυνήθιστη σταθεροποιητική ισχύ. Εκτός της απορροφητικής του ικανότητας, ο μαύρος άνθρακας παρουσιάζει και άλλες φωτοαντιοξειδωτικές δράσεις που σχετίζονται με τη χημική του δομή.
- Οι **UV-απορροφητές** (UV-absorbers) οι οποίοι κατατάσσονται σε 2-υδροξυβενζοφαινόλες και σε 2-υδροξυβενζοτριάζολες με την 2-υδροξυ ομάδα να είναι βασικός παράγοντας της δράσης τους. Η σταθεροποίηση μέσω UV-απορροφητών γίνεται

μέσω απορρόφησης (της ενέργειας) της βλαβερής ακτινοβολίας και την απελευθέρωσή της στη συνέχεια μέσω διαδοχικών σταδίων στα οποία εκπέμπονται φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας που δεν βλάπτουν το πολυμερές. Οι σταθεροποιητές αυτοί πρέπει να έχουν υψηλή σταθερά απορρόφησης σε ένα εύρος μεταξύ 290-400nm ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική σταθεροποίηση του υλικού. Επίσης μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας, οι απορροφητές πρέπει να απενεργοποιούνται μόνοι τους χωρίς να σχηματίζονται ρίζες. Συνήθως χρησιμοποιούνται διάφοροι συνδυασμοί από UV-απορροφητές ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη σταθεροποίηση, αφού κάθε ένας από αυτούς έχει το δικό του ξεχωριστό φάσμα απορρόφησης.

- Οι καταστροφείς υπεροξειδίου και τα σύμπλοκα μετάλλων μεταξύ άλλων ειδών σταθεροποίησης (π.χ. θερμική σταθεροποίηση) παρουσιάζουν και κάποια μικρή UV-σταθεροποιητική ικανότητα. Ωστόσο τα ίδια δεν παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα έναντι της UV-ακτινοβολίας. Τέτοιου είδους ενώσεις είναι για παράδειγμα οι στερεοχημικά παρεμποδισμένες φαινόλες. Κάποια σύμπλοκα μετάλλων διθειο-οξέος όπως οι διθειο-φωσφίτες αποσυνθέτουν με μεγάλη αποτελεσματικότητα τα υπεροξείδια. Η μεγάλη τους δραστηριότητα οφείλεται στην αυξημένη σταθερότητά τους σε σχέση με τα απλά σουλφίδια.

- Οι καταστροφείς ελευθέρων ριζών (Free radical scavengers) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στη σταθεροποίηση των πολυμερών. Οι σταθεροποιητές αυτοί αναστέλλουν το στάδιο διάδοσης της φωτοαποικοδόμησης. Ο πιο συνήθης τύπος καταστροφέα ελευθέρων ριζών είναι οι στερεοχημικά παρεμποδισμένες αμίνες (HALS). Ο μηχανισμός σταθεροποίησης μέσω παρεμποδισμένων αμινών περιγράφεται από τον κύκλο Denison, που απεικονίζεται στις δύο επόμενες αντιδράσεις. Οι ενώσεις με την ενεργό δράση σε αυτή τη διαδικασία είναι οι ρίζες νιτροξυλίου, που προέρχονται μέσω αποδόμησης της παρεμποδισμένης αμίνης. Μια ρίζα νιτροξυλίου μπορεί να αλληλεπιδράσει με μια ρίζα αλκυλίου προς σχηματισμό αλκοξυ-αμίνης. Στο επόμενο στάδιο η αλκοξυ-αμίνη μπορεί να αντιδράσει με μια ρίζα υπεροξέος οπότε αναδημιουργείται η ρίζα νιτροξυλίου και συνεχίζεται η δράση.



όπου P αλκύλιο.

Η χρήση σταθεροποιητών μπορεί να αυξήσει θεαματικά το χρόνο ζωής ενός πολυμερούς. Οι μηχανισμοί φωτοσταθεροποίησης σχετίζονται άμεσα με τους μηχανισμούς φωτοαποικοδόμησης των πολυμερών. Υπό αυτή την έννοια, η αποτελεσματική σταθεροποίηση ενός πολυμερούς προϋποθέτει την κατανόηση του μηχανισμού αποικοδόμησής του [17].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

## Σκοπός της εργασίας

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές που αφήνουν τα υλικά αυτά εκτεθειμένα στην επίδραση διαφόρων περιβαλλοντικών παραγόντων συμπεριλαμβανομένης και της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι δυσμενείς αυτές επιδράσεις επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των πολυεστερικών υλικών, καθιστώντας σε πολλές περιπτώσεις έως και απαγορευτική τη χρήση τους, ενώ παράλληλα δημιουργούνται σημαντικές οικονομικές απώλειες.

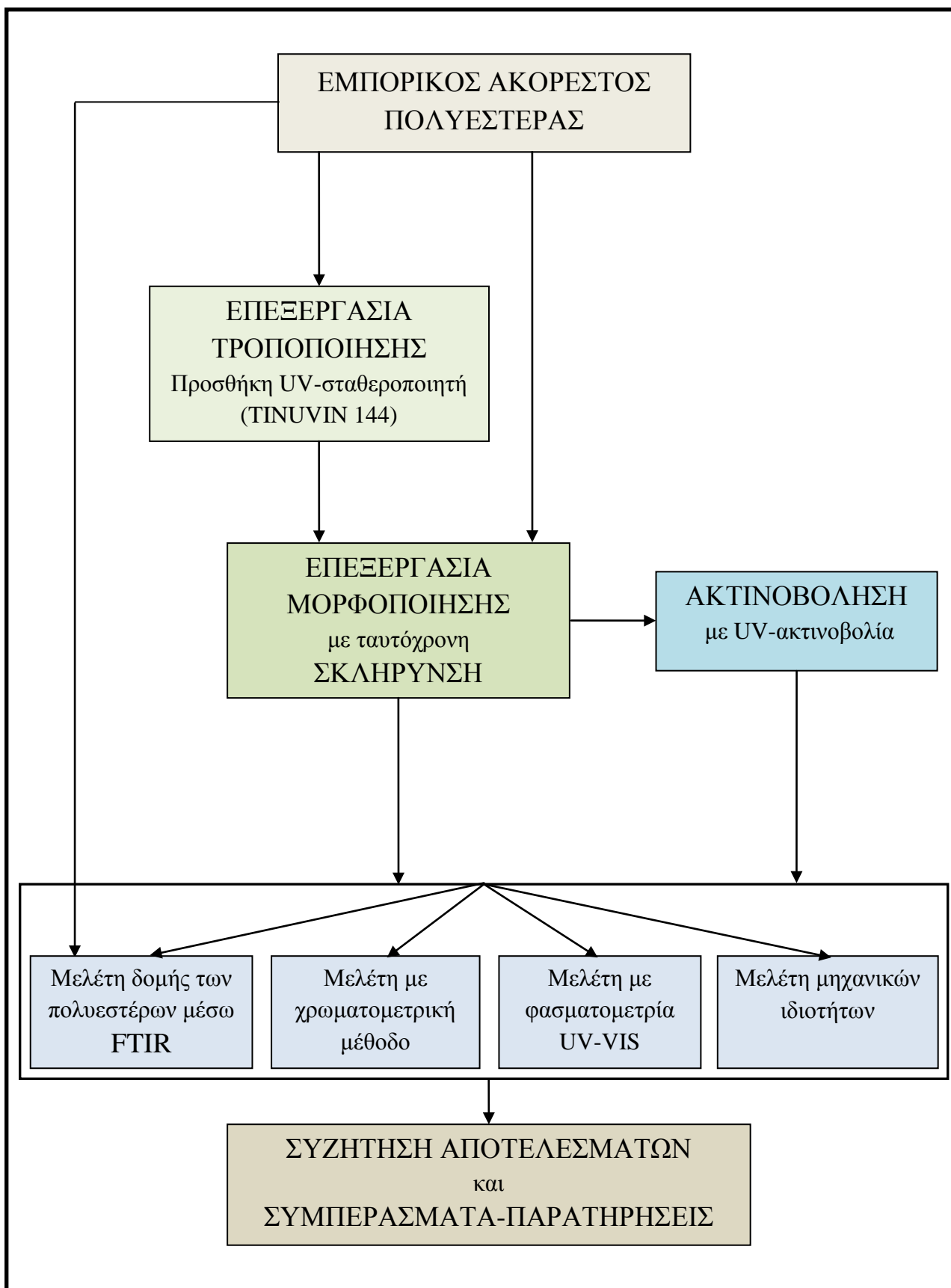
Σκοπός της παρούσας εργασίας, είναι η μελέτη των ιδιοτήτων μορφοποιημένου εμπορικού ακόρεστου πολυεστέρα σε σχέση με την καταπόνησή του εξαιτίας της επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολίας. Αντικείμενο της μελέτης αποτελεί επίσης η μεταβολή των ιδιοτήτων του εν λόγω πολυεστέρα εξαιτίας της προσθήκης UV-σταθεροποιητή, και η σταθεροποίησή του έναντι της επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολίας.

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία, προκαλώντας την αποικοδόμησή τους. Η βελτίωση της σταθερότητας του ακόρεστου πολυεστέρα έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας, θα γίνει με την προσθήκη σταθεροποιητή της κατηγορίας των παρεμποδισμένων αμινών, λίγο πριν την ανάμειξή του με το διεγέρτη. Ως πρόσθετο επιλέγεται το TINUVIN 144 που είναι αρκετά διαδεδομένο για τέτοιου είδους βελτιώσεις, ενώ απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα.

Κατόπιν σκλήρυνσης, κάθε τύπος ακόρεστου πολυεστέρα θα ακτινοβοληθεί σε κατάλληλη διάταξη με UV-ακτινοβολία, ενώ λαμβάνεται μέριμνα για συγκριτική μελέτη με μη ακτινοβολημένα δοκίμια της εκάστοτε περίπτωσης.

Στους σκληρυμένους πολυεστέρες χωρίς ακτινοβόληση ή κατόπιν ακτινοβόλησής τους, θα πραγματοποιηθεί προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω δοκιμών κάμψης και διάτμησης. Επίσης θα γίνει μελέτη με χρωματομετρική μέθοδο και μέθοδο UV-VIS φασματομετρίας. Τέλος, θα μελετηθεί η δομή των πολυεστέρων (όσον αφορά τις χαρακτηριστικές τους ομάδες) με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας αυτής της εργασίας.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



***B.***  
***Πειραματικό***  
***μέρος***

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## Σκλήρυνση-Μορφοποίηση ακόρεστου πολυεστέρα και ακτινοβόλησή του με UV-ακτινοβολία

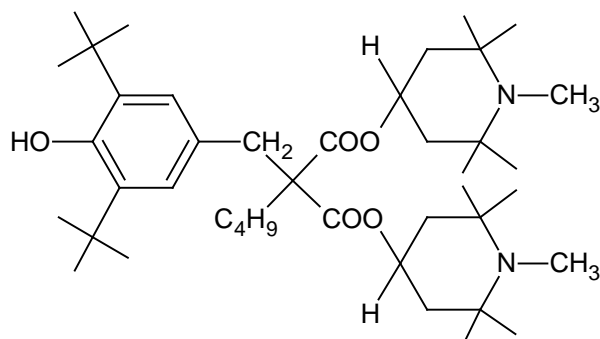
### 5.1. Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν οι εξής :

➤ Ο **ακόρεστος πολυεστέρας** που χρησιμοποιήθηκε είναι εμπορικός πολυεστέρας /PE-6/TC, Neotex άγνωστης σύνθεσης, που περιείχε ήδη στυρένιο και επιταχυντή.

➤ Ως **διεγέρτης** της σκλήρυνσης, χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο της μεθυλοαιθυλοκετόνης (MEKP, Technical grade Neotex) σε αναλογία 3 % κ.ο. σε σχέση με τη μάζα του προς σκλήρυνση μίγματος [20].

➤ Ο **UV-σταθεροποιητής** που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο TINUVIN-144 / Ciba Geigy, ο οποίος προστέθηκε σε αναλογία 0,15 % και 0,30 % κ.β. σε σχέση με τη μάζα του προς σκλήρυνση μίγματος. Πρόκειται για ένα σταθεροποιητή της κατηγορίας (HALS) που παρέχει επίσης την αντιοξειδωτική δράση μιας στερεοχημικά παρεμποδισμένης φαινόλης, ενώ διατίθεται σε μορφή σκόνης υποκίτρινου χρώματος. Η χημική του δομή απεικονίζεται ως εξής [20, 23]:



**Σχήμα 5.1.** Δις(1,2,2,6,6-πενταμεθυλο-4-πιπεριδυλο)- [[3,5-δις(1,1-διμεθυλοαιθυλο)-4-υδροξυφαινυλο]μεθυλο]βουτυλο μηλονικός εστέρας ή TINUVIN 144.

## 5.2. Σκλήρυνση-Μορφοποίηση

### 5.2.1. Μέθοδος

Η σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα στηρίζεται στην αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού η οποία γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, ενώ δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ των ακόρεστων δεσμών του πολυεστέρα και του μονομερούς που δεν είναι άλλο από το στυρένιο.

Η αντίδραση αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια επιταχυντή και διεγέρτη, ενώ η κινητική της είναι τέτοια ώστε απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή λόγω της απότομης αύξησης του ιξώδους του υλικού εξαιτίας του ζελαρίσματος, αλλά απαιτείται επίσης αρκετός χρόνος για την πλήρη σκλήρυνση του πολυεστέρα σε συνθήκες περιβαλλοντικής θερμοκρασίας.

Η μορφοποίηση του πολυεστέρα αφορά στη χύτευσή του κατόπιν προσθήκης UV-σταθεροποιητή κατά περίπτωση και διεγέρτη, σε δυο διαφορετικά διαιρετά καλούπια κλειστού τύπου υπό την εφαρμογή τάσης. Τα καλούπια φέρουν κατάλληλες κοιλότητες, ώστε είναι δυνατή η παραγωγή δοκιμίων που έχουν διαστάσεις σύμφωνες με εκείνες που ορίζονται από τα πρότυπα για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα της αντοχής σε κάμψη (DIN 53 452) και σε διάτμηση (ASTM-NORM.D 2344-65 T) [20].

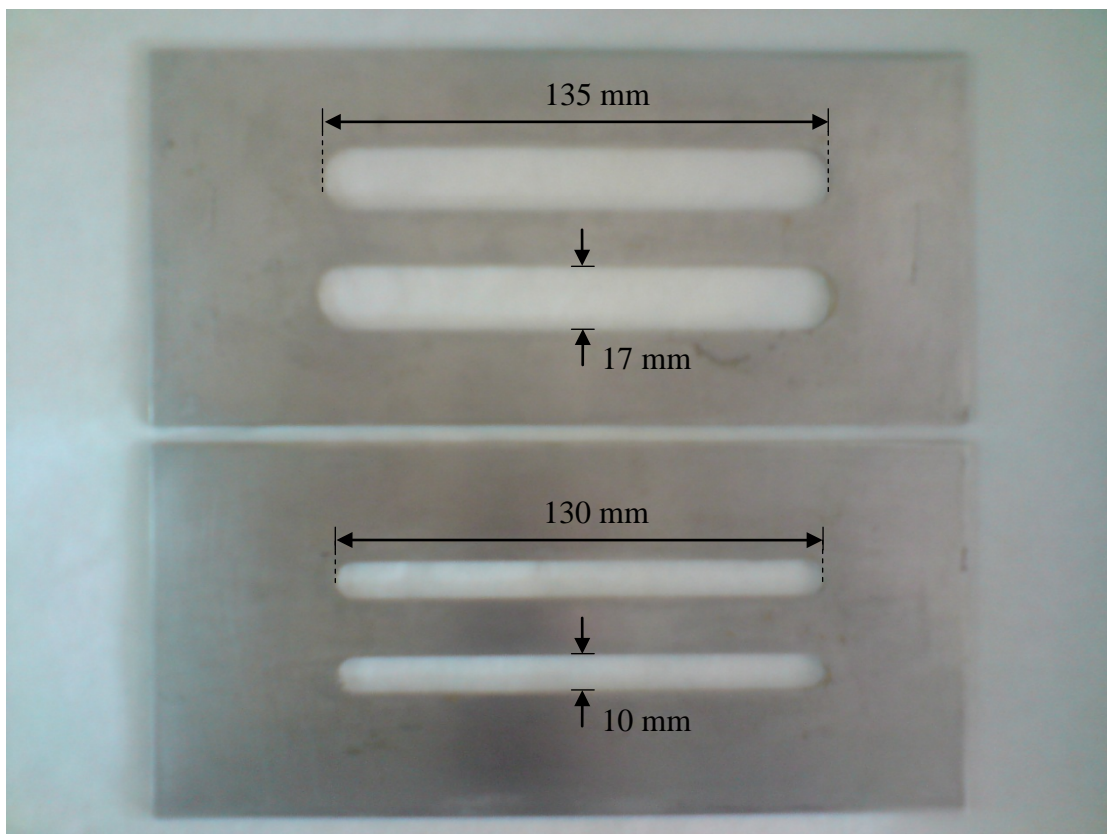
### 5.2.2. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά είναι απαραίτητη η προετοιμασία των καλουπιών. Πρόκειται για δυο διαιρετούς τύπους (καλούπια), κάθε ένας από τους οποίους αποτελείται από τρία μέρη. Το κεντρικό μέρος κάθε τύπου έχει πάχος 3 mm και φέρει δύο διαμπερείς κοιλότητες που δίνουν το κατάλληλο σχήμα στον πολυεστέρα, ενώ είναι φτιαγμένο από ανοξείδωτο ατσάλι ώστε να διατηρεί το σχήμα του ανέπαφο μετά από κάθε χρήση. Τα δύο άλλα μέρη του τύπου, είναι επίπεδες πλάκες μολύβδου που τοποθετούνται εκατέρωθεν του κεντρικού μέρους καλύπτοντας τις κοιλότητές του. Αφού απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες από τα τρία μέρη του διαιρετού τύπου, εξομαλύνονται οι δύο πλάκες μολύβδου, οι οποίες παραμορφώνονται μετά από κάθε χρήση, ώστε να πάρουν το επιθυμητό επίπεδο σχήμα. Στη συνέχεια απλώνεται πολύ (βινυλική αλκοόλη) (PVAL) που βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, σε κάθε επιφάνεια των τριών μερών με τη χρήση πινέλου, δημιουργώντας μια αντικολλητική επίστρωση.

Μόλις στεγνώσει η πολυ (βινυλική αλκοόλη) και τελειώσει η προετοιμασία των τύπων, ζυγίζονται 40 g εμπορικού ακόρεστου πολυεστέρα /PE-6/TC, Neotex, ο οποίος βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, μέσα σε απαγωγό αερίων για την αποφυγή εισπνοής των πτητικών ενώσεων που περιέχει. Η ζύγιση γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλου μεταλλικού υποδοχέα μιας χρήσης και ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας. Στις περιπτώσεις παραγωγής δοκιμίων πολυεστέρα που περιέχουν UV-σταθεροποιητή, ζυγίζεται σε ηλεκτρονικό

αναλυτικό ζυγό ποσότητα σταθεροποιητή 0,06 g (ή 0,12 g), και ακολουθεί ανάμειξή του με τον εμπορικό πολυεστέρα μέσω ανάδευσης με γυάλινο ραβδί.

Αφού τοποθετηθεί η πρώτη πλάκα μολύβδου μαζί με το κεντρικό μέρος του κάθε τύπου σε υδραυλική πρέσα, ακολουθεί η προσθήκη ποσότητας διεγέρτη MEKP 1,2 ml που διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία λόγω της ευπάθειάς του έναντι της θερμότητας και βρίσκεται σε υγρή μορφή, στο μίγμα που πρόκειται να σκληρυνθεί. Η προσθήκη του διεγέρτη γίνεται με γυάλινο βαθμονομημένο σιφώνιο των 2 ml ενώ παράλληλα το μίγμα αναδεύεται. Μόλις αρχίσει να αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος, τότε αυτό αποχέεται εντός των κοιλοτήτων των δυο τύπων και ακολούθως τοποθετείται η άνω επίπεδη πλάκα μολύβδου. Το στάδιο αυτό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθεί το ζελάρισμα του πολυεστέρα προτού γίνει η απόχυσή του στα καλούπια, χωρίς ωστόσο η απόχυση να γίνει πρόωρα και χωρίς καλή ανάδευση του μίγματος. Στην τελευταία περίπτωση ενδέχεται να δημιουργηθούν ανομοιομορφίες στα δοκίμια λόγω απώλειας υλικού, το οποίο αρχικά εμφανίζει χαμηλό ιξώδες ή/και εξαιτίας της ανομοιομόρφης κατανομής της ποσότητας του διεγέρτη. Μετά την τοποθέτηση του τρίτου μέρους κάθε καλουπιού, εφαρμόζεται στην επιφάνειά του φόρτιση βάρους που αντιστοιχεί σε μάζα 10 μετρικών τόνων, και το μίγμα αφήνεται προς σκλήρυνση για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

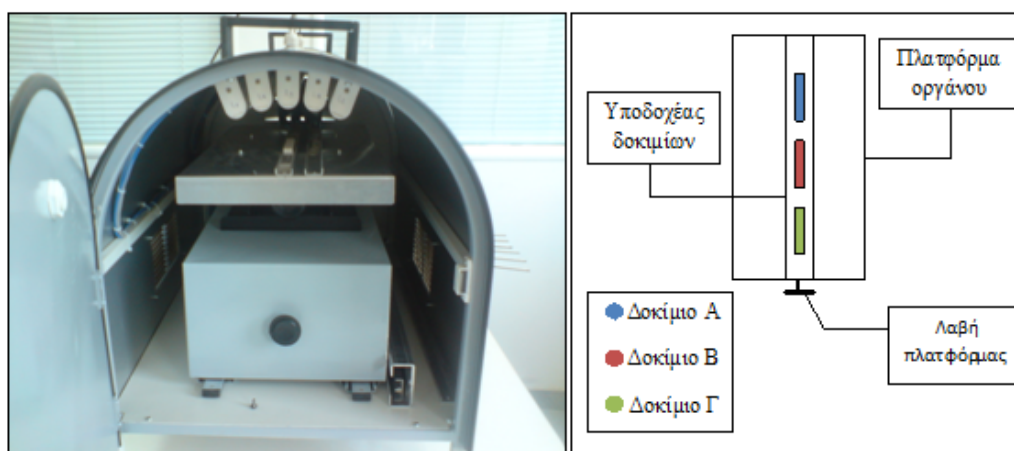


**Σχήμα 5.2.** Το κεντρικό μέρος των δυο καλουπιών με τα οποία έγινε η μορφοποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα.

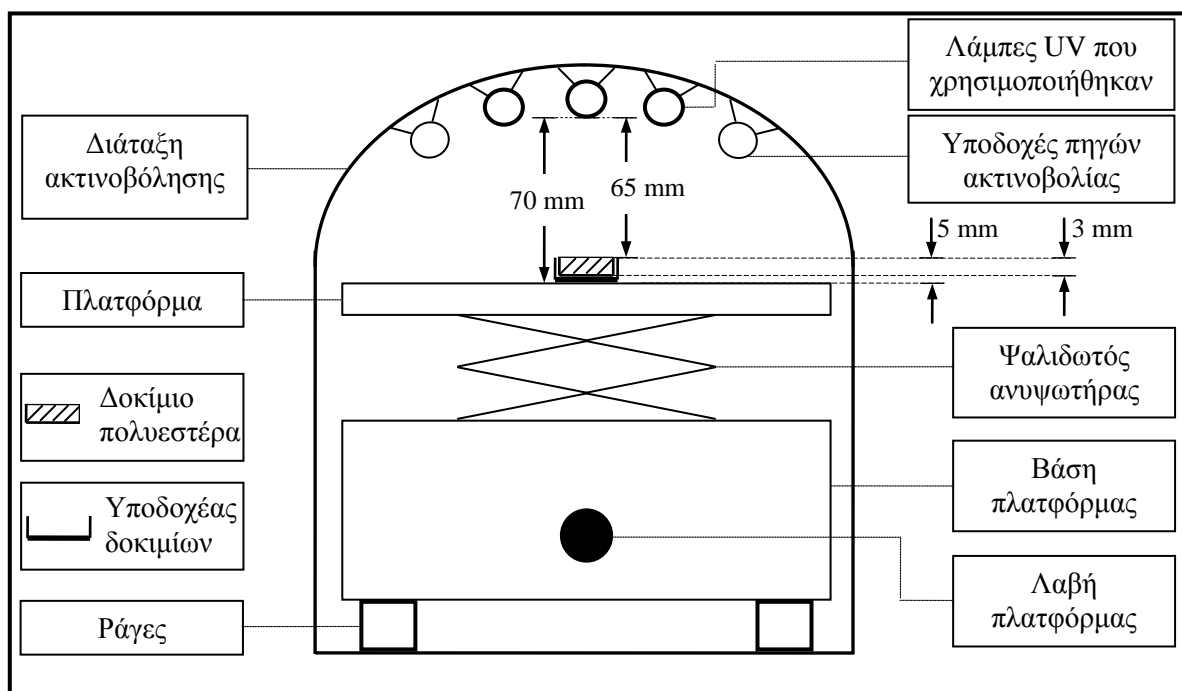
### 5.3. Ακτινοβολήση με UV-ακτινοβολία

Η επεξεργασία των δοκιμίων ακόρεστου πολυεστέρα έγινε σε κατάλληλη διάταξη με UV-ακτινοβολία. Η διάταξη ακτινοβολήσης που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 5.3. Αυτή η διάταξη είναι εξοπλισμένη με κατάλληλο ρυθμιστή, παρέχοντας τη δυνατότητα αυτόνομης ενεργοποίησης για τις πέντε πηγές ακτινοβολίας που μπορεί να υποστηρίξει συνολικά. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις λάμπες UV-ακτινοβολίας (UVP-34-0072-01), με εκπομπή στα 302 nm, καθώς είναι γνωστό ότι η καρβονυλική ομάδα ( $>C=O$ ) απορροφά ακτινοβολία σε μήκος κύματος 187 nm και στην περιοχή μεταξύ 280 και 320 nm [16]. Αυτές οι λάμπες τοποθετήθηκαν στις τρεις κεντρικές υποδοχές της συσκευής όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4. Η πλατφόρμα όπου τοποθετείται ο υποδοχέας των δοκιμίων, μπορεί να ανυψώνεται ή να χαμηλώνει χειροκίνητα. Επίσης, η διάταξη διαθέτει σύστημα εξαερισμού-ψύξης και ψηφιακό θερμομέτρο.

Σε κάθε περίπτωση ρυθμίστηκε η απόσταση της πλατφόρμας από το κάτω άκρο της μεσαίας λάμπας. Η πλατφόρμα ρυθμίστηκε σε απόσταση  $h_1=5$  cm και  $h_2=7$  cm. Με βάση αυτές τις ρυθμίσεις υπολογίζεται ότι η απόσταση μεταξύ της ακτινοβολούμενης επιφάνειας των δοκιμίων και του κάτω άκρου της μεσαίας λάμπας είναι  $h_{1,δοκ.}= 4,5$  cm και  $h_{2,δοκ.}= 6,5$  cm αντίστοιχα. Η μέτρηση αυτών των αποστάσεων γίνεται πιο κατανοητή με το Σχήμα 5.4. Στη συνέχεια μετρήθηκε η ένταση της ακτινοβολίας μέσω ψηφιακού μετρητή (UVX Digital UV intensity meter) σε τρεις θέσεις της πλατφόρμας, όπου τοποθετήθηκαν στη συνέχεια τα δοκίμια όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3. Ο μέσος όρος (στο σύνολο των μετρήσεων) των εντάσεων που μετρήθηκαν για τις αποστάσεις  $h_1$  και  $h_2$  ήταν  $9,3$  και  $6,5$   $mW/cm^2$  αντίστοιχα. Η ακτινοβολήση για κάθε τριάδα δοκιμίων είχε συνολική διάρκεια 3 ώρες. Για λόγους σύγκρισης, αναφέρεται ότι η ένταση της ηλιακής UV ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $\lambda < 450$  nm είναι  $0,1$   $mW/cm^2$  [20]. Η ακτινοβολία στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια, στην πρώτη περίπτωση (απόσταση  $h_1$ ) αντιστοιχεί σε 23 ημέρες έκθεσης στον ήλιο (θεωρώντας 12ωρη έκθεση, σε ηλιακή ακτινοβολία σταθερής έντασης), ενώ στη δεύτερη περίπτωση (απόσταση  $h_2$ ) αντιστοιχεί σε 16 ημέρες έκθεσης.



**Σχήμα 5.3.** Αριστερά παρουσιάζεται η διάταξη της UV-ακτινοβολήσης, και δεξιά η κάτοψη της πλατφόρμας και η τοποθέτηση των δοκιμίων ακόρεστου πολυεστέρα.



**Σχήμα 5.4.** Πρόσοψη της διάταξης ακτινοβολήσης, με ρύθμιση της πλατφόρμας σε ύψος  $h_2$ . Το πάχος των δοκιμίων θεωρείται σταθερό και ίσο με 3 mm, ενώ το πάχος του υποδοχέα των δοκιμίων είναι 2 mm.

Η διαδικασία της ακτινοβολήσης συνοδεύεται από θερμοκρασιακές μεταβολές στο εσωτερικό της διάταξης. Το δυναμικό για αυτές τις θερμοκρασιακές μεταβολές προέρχεται από την ενέργεια της UV-ακτινοβολίας που εκπέμπουν οι λάμπες, και αντισταθμίζεται από την απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον μέσω του συστήματος εξαερισμού που διαθέτει η συσκευή, αλλά και μέσω της επαφής της συσκευής με τον αέρα που την περιβάλλει.

Ύστερα από την τοποθέτηση των τριών δοκιμίων πολυεστέρα, τίθεται σε λειτουργία η διάταξη ακτινοβολήσης και καταγράφεται η θερμοκρασία του θερμομέτρου. Μετά την πάροδο μικρού χρονικού διαστήματος η θερμοκρασία στο εσωτερικό της διάταξης σταθεροποιείται, οπότε και καταγράφεται. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό της διάταξης που καταγράφηκε μετά την επίτευξη μόνιμων συνθηκών, δεν ξεπέρασε σε καμία περίπτωση τους 50 °C. Βάσει αυτής της παρατήρησης και σε συνδυασμό με τη σχετικά μικρή διάρκεια της ακτινοβολήσης μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η συμβολή της θερμικής αποικοδόμησης είναι αρκετά μικρή και επομένως αποτελεί δευτερεύοντα παράγοντα.

Οι περιπτώσεις των ακόρεστων πολυεστέρων που εξετάζονται στην παρούσα εργασία διαφοροποιούνται ως προς τη σύνθεση του μίγματος σκλήρυνσης και ως προς τις συνθήκες ακτινοβολήσης ή μη των σκληρυμένων δοκιμίων. Στις περιπτώσεις που έγινε προσθήκη UV-σταθεροποιητή στο μίγμα σε ποσότητα 0,15 και 0,30 % κ.β. χρησιμοποιήθηκαν οι κωδικοί  $S_1$  και  $S_2$  αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις που τα δοκίμια τοποθετήθηκαν προς ακτινοβολήση με ρύθμιση της πλατφόρμας σε απόσταση  $h_1$  και  $h_2$ , χρησιμοποιήθηκαν οι κωδικοί  $T_1$  και  $T_2$

αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις ο ακόρεστος πολυεστέρας συμβολίζεται ως UP (Unsaturated Polyester). Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

**Πίνακας 5.1.** Σκληρυμένοι πολυεστέρες κατόπιν προσθήκης ή μη UV σταθεροποιητή και μετέπειτα έκθεσής τους ή μη σε UV ακτινοβολία.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΟΝΟΜΑΣΙΑΣ		ΣΚΛΗΡΥΜΕΝΟΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ		ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	
		Προσθήκη UV σταθεροποιητή		Ακτινοβόληση	
		0.15 % w/w Κωδικός S <sub>1</sub>	0.30 % w/w Κωδικός S <sub>2</sub>	Ύψος h <sub>1</sub> Κωδικός T <sub>1</sub>	Ύψος h <sub>2</sub> Κωδικός T <sub>2</sub>
1 <sup>η</sup> ομάδα	UP	Όχι	Όχι	Όχι	Όχι
	UP-T <sub>1</sub>	Όχι	Όχι	Ναι	Όχι
	UP-T <sub>2</sub>	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι
2 <sup>η</sup> ομάδα	UP-S <sub>1</sub>	Ναι	Όχι	Όχι	Όχι
	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι
	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	Ναι	Όχι	Όχι	Ναι
3 <sup>η</sup> ομάδα	UP-S <sub>2</sub>	Όχι	Ναι	Όχι	Όχι
	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	Όχι	Ναι	Ναι	Όχι
	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

---

## Χαρακτηρισμός μέσω φασματομετρίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

### 6.1. Μέθοδος

#### 6.11. Γενικά-Αρχή της μεθόδου

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία, γνωστή και ως υπέρυθρη φασματομετρία, είναι μια από τις πλέον βασικές τεχνικές για την ανάλυση των υλικών στο εργαστήριο. Το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού αποτελεί πρακτικά την ταυτότητά του, καθώς οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν στις συχνότητες μοριακών δονήσεων του υλικού [24].

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, χρησιμοποιείται τόσο ποιοτικά (για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που είναι παρούσες σε ένα δείγμα) όσο και ποσοτικά, καθώς το μέγεθος των κορυφών απορρόφησης εξαρτάται από την ποσότητα της ένωσης στο δείγμα που εξετάζεται [24].

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλ. μεταξύ των κυματαριθμών 13300 έως 10  $\text{cm}^{-1}$  και υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές [24]:

- Στο εγγύς υπέρυθρο (13300-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Στη θεμελιώδη περιοχή ή (μέσο) υπέρυθρο (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Στο άπω υπέρυθρο (400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες περιστροφής ή δόνησης. **Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις** (IR active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (π.χ. CO, HCl), ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής ή δονητικής διαδικασίας [25].



Ένα μόριο απορροφά ενέργεια μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η διπολική του ροπή να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησεως, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση [24].

Μια οργανική ένωση είναι δυνατόν να απορροφάει σε μια ή περισσότερες ζώνες (κυματαριθμούς) της περιοχής του υπέρυθρου, ανάλογα με τους τρόπους ταλάντωσης των ατόμων της. Οι βασικότεροι τρόποι δόνησης των ατόμων στις πολυατομικές ενώσεις είναι [25, 27]:

- Οι **δονήσεις τάσης** (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.
- Οι **δονήσεις κάμψης** (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δυο δεσμών.
- Οι **δονήσεις σείσης** (wagging vibrations) παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται απ τα άτομα και τους δυο δεσμούς.
- Οι **δονήσεις αιώρησης** (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
- Οι **δονήσεις συστροφής** (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η μια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- Οι **δονήσεις ψαλιδίου ή παραμόρφωσης** (scissoring or deformation vibrations) παράγονται όταν δυο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρός πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπως ο εντοπισμός ασθενών σημάτων, η μελέτη ουσιών πολύ μικρών συγκεντρώσεων (0.5% 20 μg δείγματος), η μελέτη υπέρυθρων φασμάτων μονών κρυστάλλων, η μελέτη υδατικών διαλυμάτων στην περιοχή μεταξύ 950 και 1550  $\text{cm}^{-1}$ , η δονητική ανάλυση κλπ [8].

Στις περιπτώσεις που γίνεται μελέτη πολυεστέρων (και γενικότερα πολυμερών) με τη μέθοδο FTIR, τα φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν είναι πολύ απλά ασχέτως του μεγάλου αριθμού ατόμων που υπάρχουν στο μόριο. Αυτό συμβαίνει για δυο λόγους [8]:

- Πολλές από τις δονήσεις έχουν σχεδόν την ίδια συχνότητα, και γι' αυτό εμφανίζονται στο φάσμα σαν μια κορυφή.
- Λόγω των αυστηρών περιορισμών, πολλές από τις δονήσεις δεν απορροφούν ακτινοβολία και κατά συνέπεια δεν εμφανίζονται κορυφή.

## 6.12. Αρχή λειτουργίας της συσκευής FTIR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει τους περιορισμούς των οργάνων τύπου διασποράς. Η κύρια δυσκολία των μετρήσεων με τα παλαιού τύπου όργανα, ήταν η σχετικά αργή σάρωση των συχνοτήτων. Αντίθετα η μέθοδος FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταυτόχρονης σάρωσης όλων των συχνοτήτων στην υπέρυθρη περιοχή που εξετάζεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας συσκευής που ονομάζεται **συμβολόμετρο Michelson** ή **ιντερφερόμετρο**. Το ιντερφερόμετρο παράγει ένα μοναδικού τύπου σήμα που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες «κωδικοποιημένες» σε αυτό [24].

Τα περισσότερα ιντερφερόμετρα χρησιμοποιούν ένα τεμαχιστή δέσμης που διαχωρίζει την εισερχόμενη υπέρυθρη δέσμη σε δυο τμήματα. Το ένα τμήμα ανακλάται από σταθερό κάτοπτρο, ενώ το δεύτερο τμήμα ανακλάται από κάτοπτρο αναρτημένο σε μηχανισμό που επιτρέπει κίνηση (σχετικά μικρή) σε κατεύθυνση μακριά από τον τεμαχιστή δέσμης. Οι δυο δέσμες ανακλώνται από τα αντίστοιχα κάτοπτρα και συνδυάζονται όταν βρεθούν πάλι στον τεμαχιστή δέσμης. Επειδή η διαδρομή που ακολουθεί η μια δέσμη είναι σταθερού μήκους, ενώ η άλλη ακολουθεί διαδρομή που μεταβάλλεται συνεχώς όσο το κάτοπτρο μετακινείται, το σήμα που εξέρχεται από το ιντερφερόμετρο, είναι το αποτέλεσμα παρεμβολής/συμβολής (interfering) των δυο δεσμών μεταξύ τους. Το τελικό αποτέλεσμα είναι το ιντερφερογράμμα που έχει τη μοναδική ιδιότητα, κάθε του σημείο δεδομένων (συνάρτηση του κινούμενου κατόπτρου) του σήματος να περιέχει πληροφορίες για όλες τις υπέρυθρες συχνότητες που προέρχονται από την πηγή. Με άλλα λόγια, κατά τη διάρκεια μέτρησης του ιντερφερογράμματος, μετρώνται ταυτόχρονα και όλες οι συχνότητες, επιταχύνοντας σημαντικά τις μετρήσεις δειγμάτων [24].

Βέβαια, το σήμα του ιντερφερογράμματος δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει (για παρουσίαση απορρόφησης συναρτήσει συχνότητας), και πρέπει να «αποκωδικοποιηθεί». Αυτό επιτυγχάνεται με την μαθηματική τεχνική, που αναφέρεται ως μετασχηματισμός Fourier. Ο μετασχηματισμός γίνεται από το λογισμικό που ελέγχει και αναλύει τα δεδομένα του οργάνου, και παρουσιάζεται η επιθυμητή μορφή των δεδομένων [24].

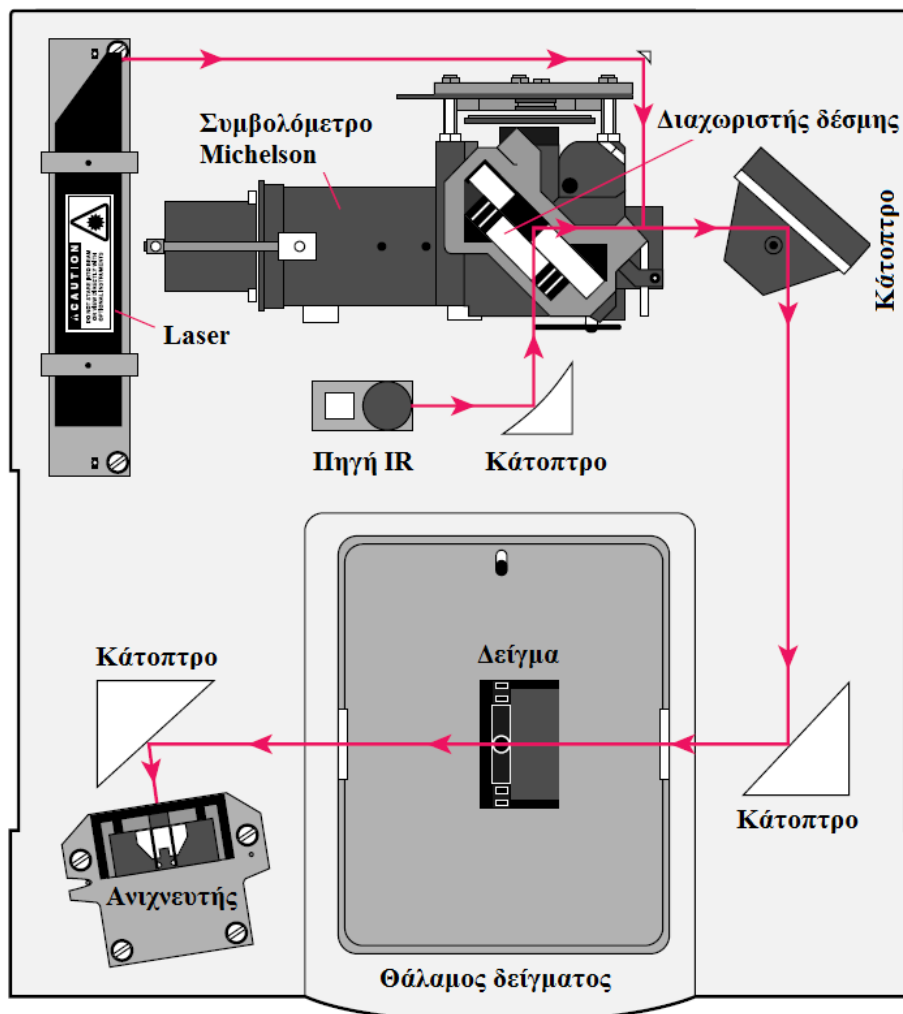
Στη συνέχεια, η δέσμη ανακλάται από αριθμό κατόπτρων ώστε να οδηγηθεί στο θάλαμο με την κυψελίδα του δείγματος. Καθώς η δέσμη διαπερνά το δείγμα, ένα ποσοστό της απορροφάται, και μετά την έξοδό της από την κυψελίδα του δείγματος, η έντασή της καταγράφεται από τον ανιχνευτή [24].

Το λογισμικό αναλαμβάνει την ανάλυση των δεδομένων και παρουσίαση των αποτελεσμάτων στην επιθυμητή μορφή, ενώ συχνά διατίθεται η δυνατότητα αναγνώρισης (και ποσοτικοποίησης) των κορυφών απορρόφησης, μέσω μιας βάσης δεδομένων [24].

Η ανάλυση των φασμάτων FTIR στην προκειμένη περίπτωση στηρίχθηκε στη χρήση πηγών βιβλιογραφίας για την αναγνώριση των κορυφών, και σε επεξεργασία μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή για την εύρεση του ύψους (ένταση) της κάθε κορυφής.

Συνοπτικά η διαδικασία ανάλυσης δείγματος με τη μέθοδο FTIR και τα κυριότερα τμήματα του οργάνου είναι [24]:

- Η πηγή υπέρυθρου: Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω διαφράγματος.
- Το ιντερφερόμετρο (ή συμβολόμετρο Michelson): Η δέσμη εισέρχεται στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται «κωδικοποίηση», και το τελικό σήμα ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα.
- Το δείγμα: Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, και συγκεκριμένες συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφώνται.
- Ο ανιχνευτής: Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικοί για μέτρηση του σήματος του ιντερφερογράμματος.
- Λογισμικό: Μέσω του μετασχηματισμού Fourier αναλύονται τα σήματα έτσι ώστε να παρουσιαστούν με τη μορφή φάσματος. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γίνονται σε πολλές περιπτώσεις από το λογισμικό.



Σχήμα 6.1. Σχηματική εσωτερική διάταξη τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR.

## 6.2. Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα (δισκία) για τη μελέτη των πολυεστέρων με τη μέθοδο FTIR παρασκευάστηκαν με την τεχνική πεπιεσμένων δισκίων KBr (KBr pressed tablet technique). Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, ο ακόρεστος πολυεστέρας (που έχει σκληρυνθεί όπως περιγράφηκε προηγουμένως) σε μορφή κόνεων αναμειγνύεται με Βρωμιούχο Κάλιο και συμπιέζεται σε μορφή δισκίου. Τα δισκία αυτά παρασκευάζονται λειοτριβώντας το δείγμα (περίπου 2 mg) μαζί με KBr (περίπου 100-200 mg) σε ειδικό γουδί κατασκευασμένο από Αχάτη. Στη συνέχεια το μίγμα πιέζεται σε ειδικό καλούπι για περίπου ένα λεπτό με την εφαρμογή φορτίου βάρους που αντιστοιχεί σε μάζα 8-10 τόνων, υπό συνθήκες κενού. Το δισκίο που προκύπτει από αυτή τη διαδικασία έχει διάμετρο 13 mm. Η πίεση που ασκείται στην επιφάνεια του δισκίου (θεωρώντας φόρτιση 10 τόνων) υπολογίζεται ότι είναι 740 MPa. Το KBr πρέπει να είναι άνυδρο και γι' αυτό το λόγο είναι σκόπιμη η ξήρανσή του πριν τη χρησιμοποίησή του. Η ξήρανση γίνεται σε πυριαντήριο με θερμοκρασία 105 °C και διαρκεί μερικές ώρες [26]. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την παρασκευή δισκίου KBr του μη σκληρυμένου πολυεστέρα.

Σε αυτή την εργασία τα φάσματα FTIR όλων των περιπτώσεων καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Nicolet Magna-IR 560.

## 6.3. Αποτελέσματα –Συζήτηση

### 6.31. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

Στον Πίνακα 6.1 [8, 20] παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί για όλους τους τύπους ακόρεστου πολυεστέρα που μελετήθηκαν.

Σε όλα τα φάσματα FTIR που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία έχει γίνει αποκοπή της κορυφής που εμφανίζεται μεταξύ των κυματαριθμών 2383-2258  $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή παρουσιάζεται σε κάθε φάσμα και οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας από κάποιο τμήμα της συσκευής FTIR με την οποία έγιναν οι μετρήσεις.

Στα Σχήματα 6.2, 6.3 και 6.4 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του ακόρεστου πολυεστέρα με κωδικό UP και ο τρόπος επεξεργασίας του φάσματος για τη μέτρηση της έντασης της κορυφής του καρβονυλίου και των κορυφών του διπλού δεσμού του πολυεστέρα και του στυρενίου. Ο τρόπος επεξεργασίας που περιγράφεται είναι κοινός για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Αρχικά γίνεται κατάλληλη προσαρμογή των αξόνων του διαγράμματος στο οποίο απεικονίζεται το φάσμα FTIR του πολυεστέρα, ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο ευκρινής η κορυφή που εξετάζεται και να γίνει με μεγαλύτερη ακρίβεια η μέτρηση. Στη συνέχεια φέρεται ευθύγραμμο τμήμα που εφάπτεται με τη γραμμή του φάσματος και στα δύο άκρα της κορυφής. Το μήκος του κατακόρυφου ευθύγραμμου τμήματος που βρίσκεται μεταξύ του ανώτερου σημείου της κορυφής και του ευθύγραμμου

τμήματος που χαράχθηκε προηγουμένως, αντιστοιχεί στο θεωρούμενο ύψος (ένταση) της κορυφής.

Επειδή η προσαρμογή που γίνεται στους άξονες των διαγραμμάτων είναι διαφορετική για κάθε περίπτωση, δεν είναι άμεσος ο συσχετισμός μεταξύ ύψους κορυφής (σε μονάδες μήκους) και απορρόφησης. Γι' αυτό το λόγο φέρεται κάθε φορά ένα κατακόρυφο ευθύγραμμο τμήμα που καλύπτει ακριβώς τον άξονα της απορρόφησης. Αυτό το ευθύγραμμο τμήμα παρουσιάζεται στο δεξί μέρος στα Σχήματα 6.3 και 6.4. Αντιστοιχίζοντας το μήκος αυτού του ευθύγραμμου τμήματος στην απορρόφηση που αναγράφεται στον κατακόρυφο άξονα του διαγράμματος, είναι εφικτό στη συνέχεια, με απλή μέθοδο των τριών, να γίνει αναγωγή του ύψους της κάθε κορυφής από cm σε ποσοστιαίες μονάδες απορρόφησης, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την προσαρμογή των αξόνων του διαγράμματος.

Στα Σχήματα 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub> και UP-S<sub>2</sub> αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης FTIR του σταθεροποιητή TINUVIN 144. Τα φάσματα όλων των υπόλοιπων σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων παρουσιάζονται στο παράρτημα.

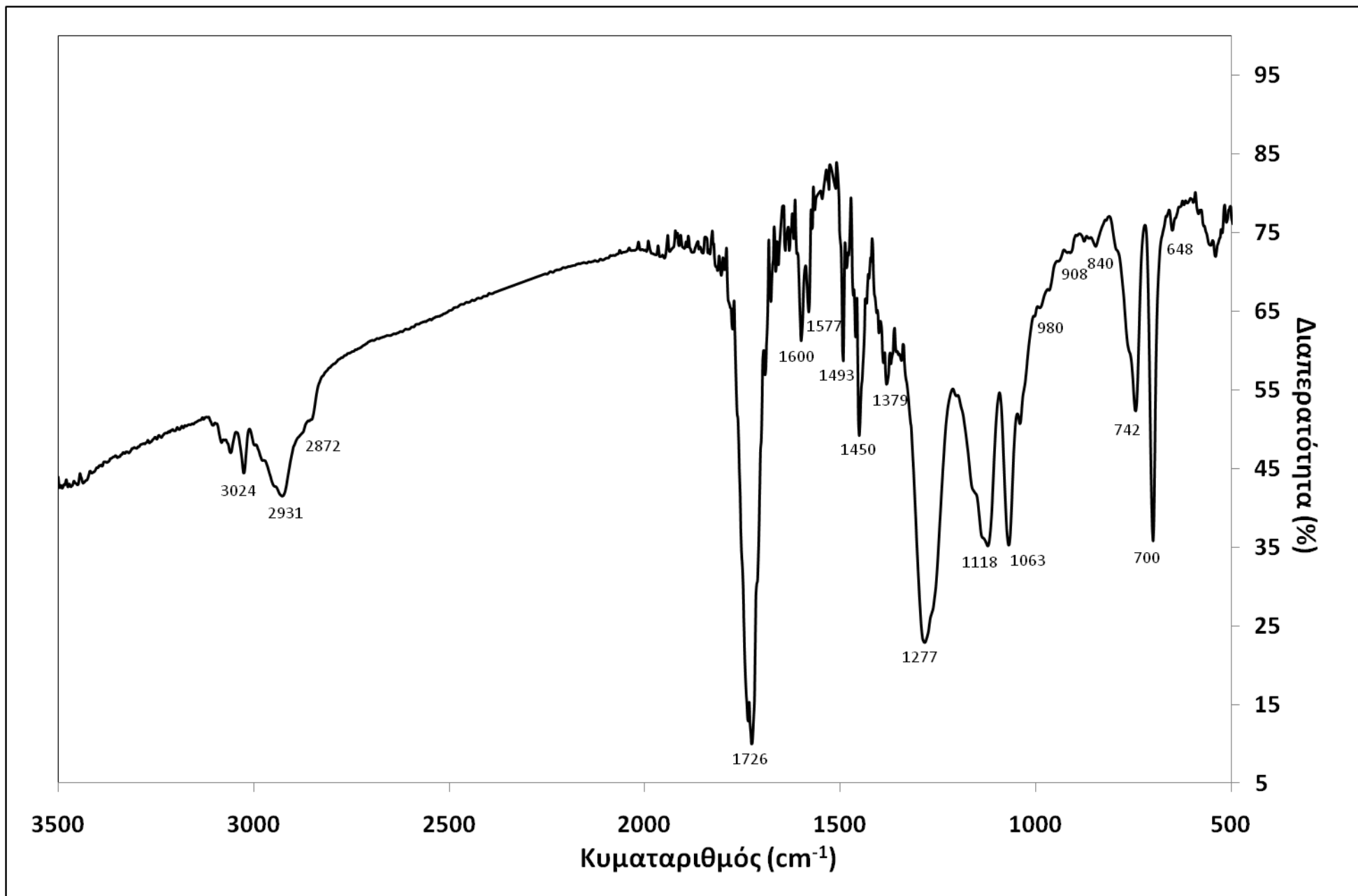
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα των πολυεστέρων κατά ομάδες. Στα Σχήματα 6.8, 6.9 και 6.10, η κατανομή σε ομάδες έγινε θεωρώντας ότι κάθε πολυεστέρας διαφοροποιείται ως υλικό καθώς προστίθεται σε αυτόν κάποια ποσότητα σταθεροποιητή. Στα Σχήματα 6.11, 6.12 και 6.13, η κατανομή σε ομάδες έγινε βάσει της επεξεργασίας των πολυεστέρων με τη χρήση UV-ακτινοβολίας.

Επίσης, γίνεται αναφορά στις ποσοτικές αναλύσεις που έγιναν με τη μέθοδο FTIR και τα αποτελέσματα που βγήκαν. Συγκεκριμένα αναφέρεται η ανάλυση με βάση τις σχετικές εντάσεις (λόγος εντάσεων) των κορυφών της ομάδας του μεθυλίου ως προς την αντίστοιχη του καρβονυλίου. Ακόμα, γίνεται αναφορά στην ανάλυση με βάση τις σχετικές εντάσεις των κορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR λόγω του διπλού δεσμού του ακόρεστου πολυεστέρα και διπλού δεσμού του στυρενίου, ως προς την ένταση της κορυφής που εμφανίζεται λόγω της ομάδας του καρβονυλίου.

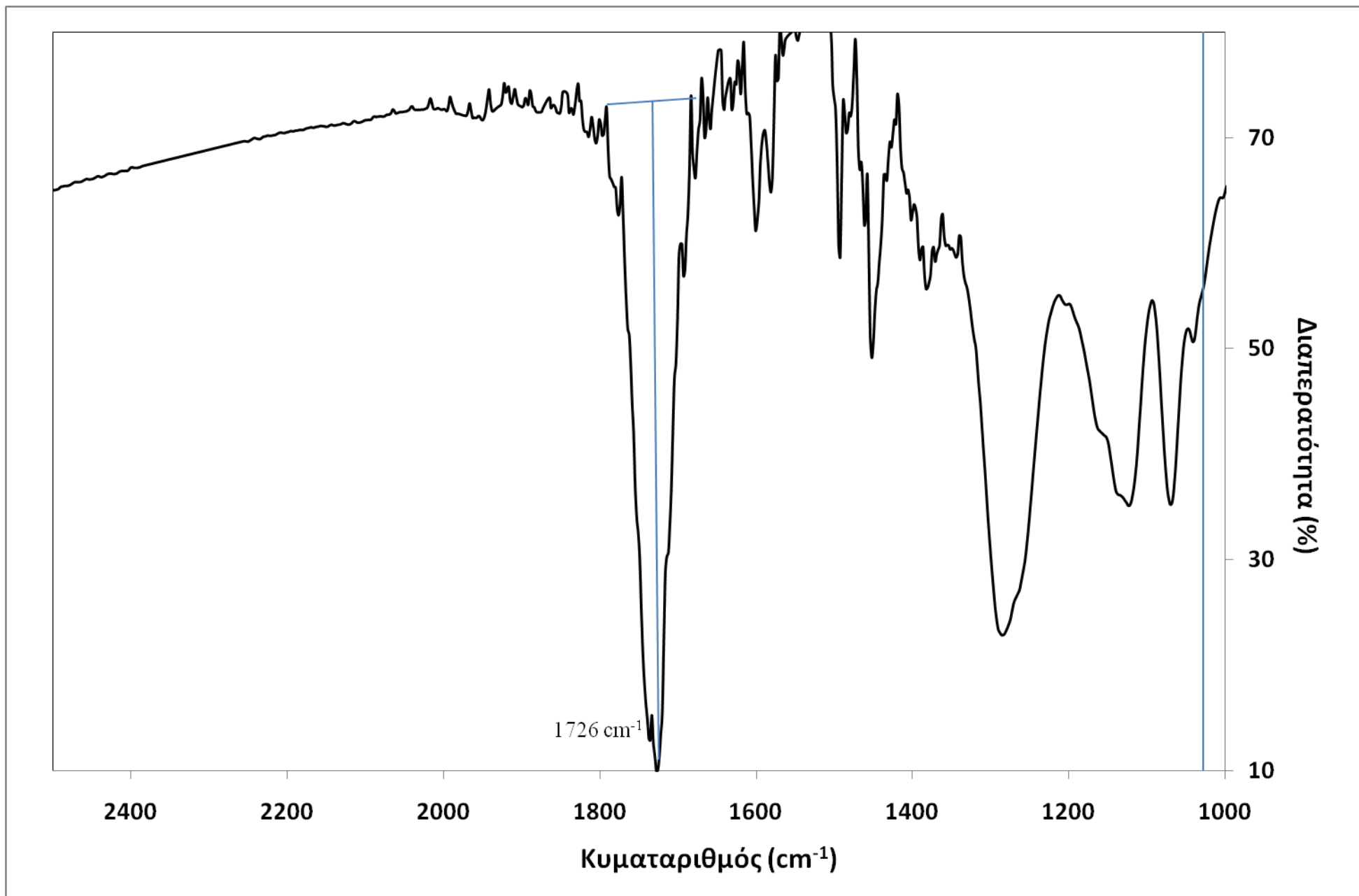
Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικές ομάδες και αντίστοιχοι κυματαριθμοί των ακόρεστων πολυεστέρων.

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματαριθμός απορρόφησης βάσει βιβλιογραφίας [8, 20]. (cm <sup>-1</sup> )	Εμφάνιση κορυφής (cm <sup>-1</sup> )								
		UP	UP-T <sub>1</sub>	UP-T <sub>2</sub>	UP-S <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>
-OH	3600-3200	3508	3511	3531	3506	3511	3527	3506	3508	3527
C-H δονήσεις τάσης του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου ή/και του φθαλικού ανυδρίτη	3024	3024	3024	3024	3024	3024	3024	3024	3024	3026
>CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , δονήσεις τάσης	2980-2950	α, 2931	2974, 2927	2976, 2927	2968, 2922	α, 2920	α, 2925	2968, 2925	α, 2922	α, 2925
≡C-H, δονήσεις τάσης	2890-2850	2872	2872	α	2872	2869	2872	2872	2872	2872
(>C=O) εστερομάδας	1736-1726	1726	1720	1726	1724	1720	1724	1724	1720	1724
C=C δονήσεις τάσης στον αρωματικό δακτύλιο	1600, 1580, 1500	1601,1577, 1493	1599,1577, 1493	1599,1579, 1493	1599, 1577, 1493	1599,1577, 1493	1601,1579, 1493	1601, 1577, 1493	1599,1577, 1493	1601,1577, 1493
≡CH <sub>3</sub> δονήσεις κάμψης	1470-1430	1450	1450	1450	1452	1452	1452	1450	1452	1452
-CH <sub>3</sub> συμμετρική δόνηση κάμψης	1390-1370	1379	1375	1375	1377	1373	1375	1377	1375	1375
C <sub>sp3</sub> -O (εστέρας)	1330-1200	1277	1271	1271	1275	1271	1271	1275	1271	1271
C <sub>sp3</sub> -O (αλκοόλη)	1200-1100	1118	1113	1116	1118	1117	1118	1118	1117	1118
C-H δονήσεις "in plane"	1080-1036	1063	1062	1064	1064	1064	1066	1064	1064	1066
διπλός δεσμός ακόρεστου πολυεστέρα	982	980	980	982	982	976	982	980	976	980
διπλός δεσμός στυρενίου	912	908	908	910	906	906	908	906	906	908
C-H δονήσεις παραμόρφωσης "out of plane" ενός ή δυο υδρογόνων στον αρωματικό δακτύλιο.	876-815	840	839	841	843	841	843	843	841	843
C-H δονήσεις 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	750	742	742	742	742	742	742	742	742	742
C-H δονήσεις παραμόρφωσης "out of plane" 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	700	700	698	700	700	698	700	698	698	698
	666	648	648	648	650	648	648	648	648	648

Όπου α, πολύ ασθενής κορυφή έως ανύπαρκτη.

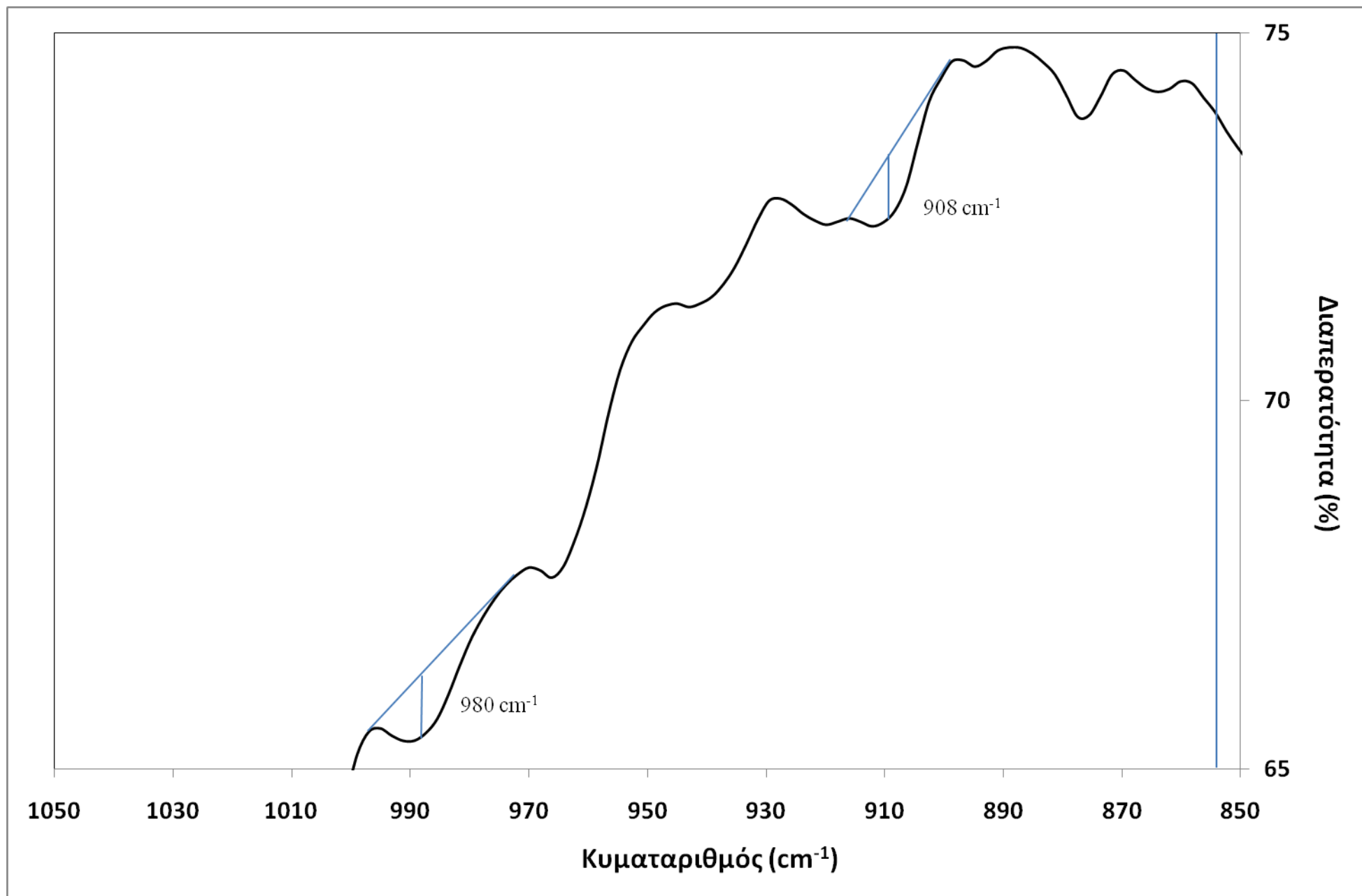


Σχήμα 6.2. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP.

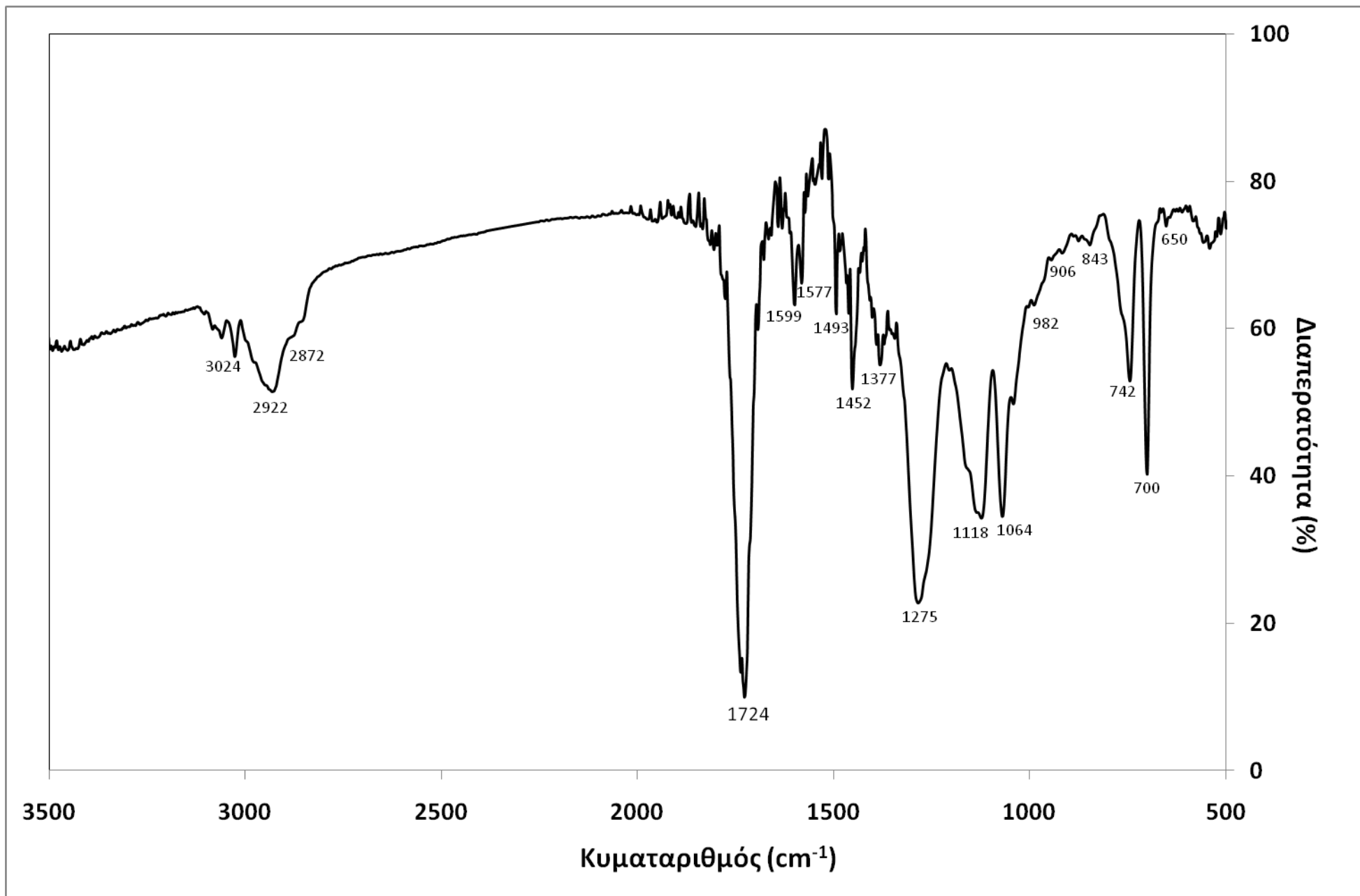


**Σχήμα 6.3.** Επεξεργασία κορυφής του καρβονυλίου στο φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP.

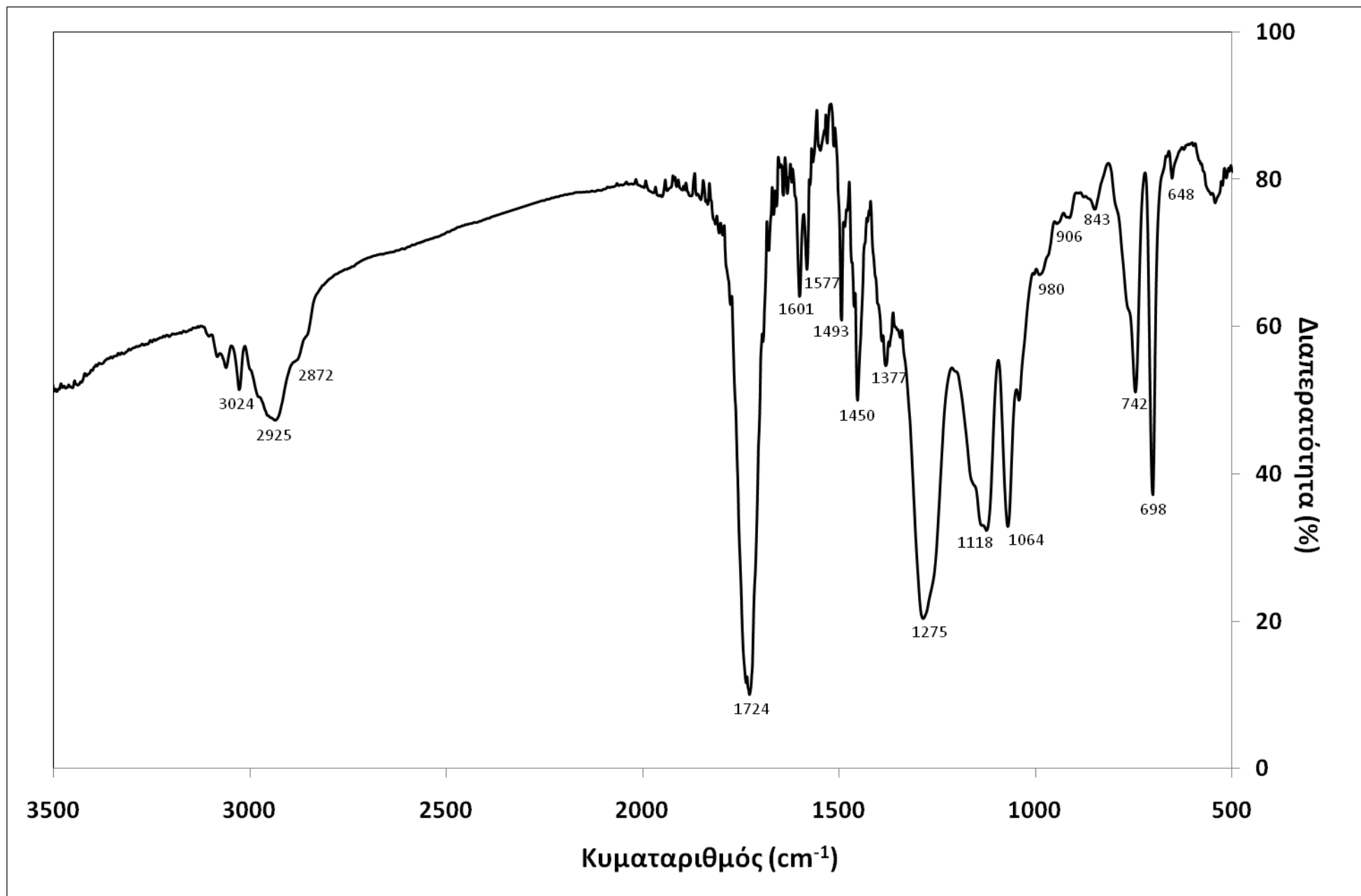




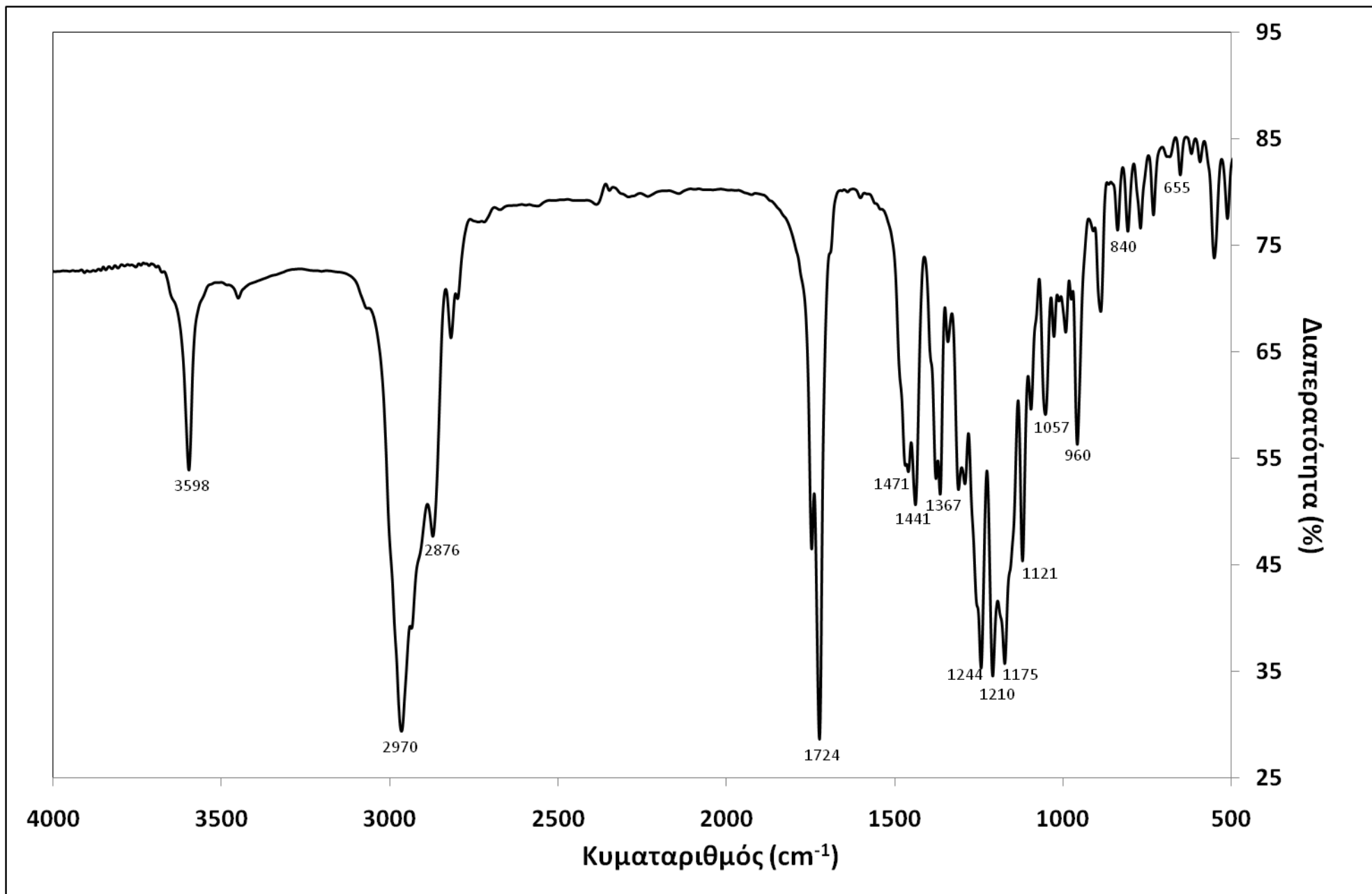
**Σχήμα 6.4.** Επεξεργασία των κορυφών του πολυεστέρα και του στυρενίου στο φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP.



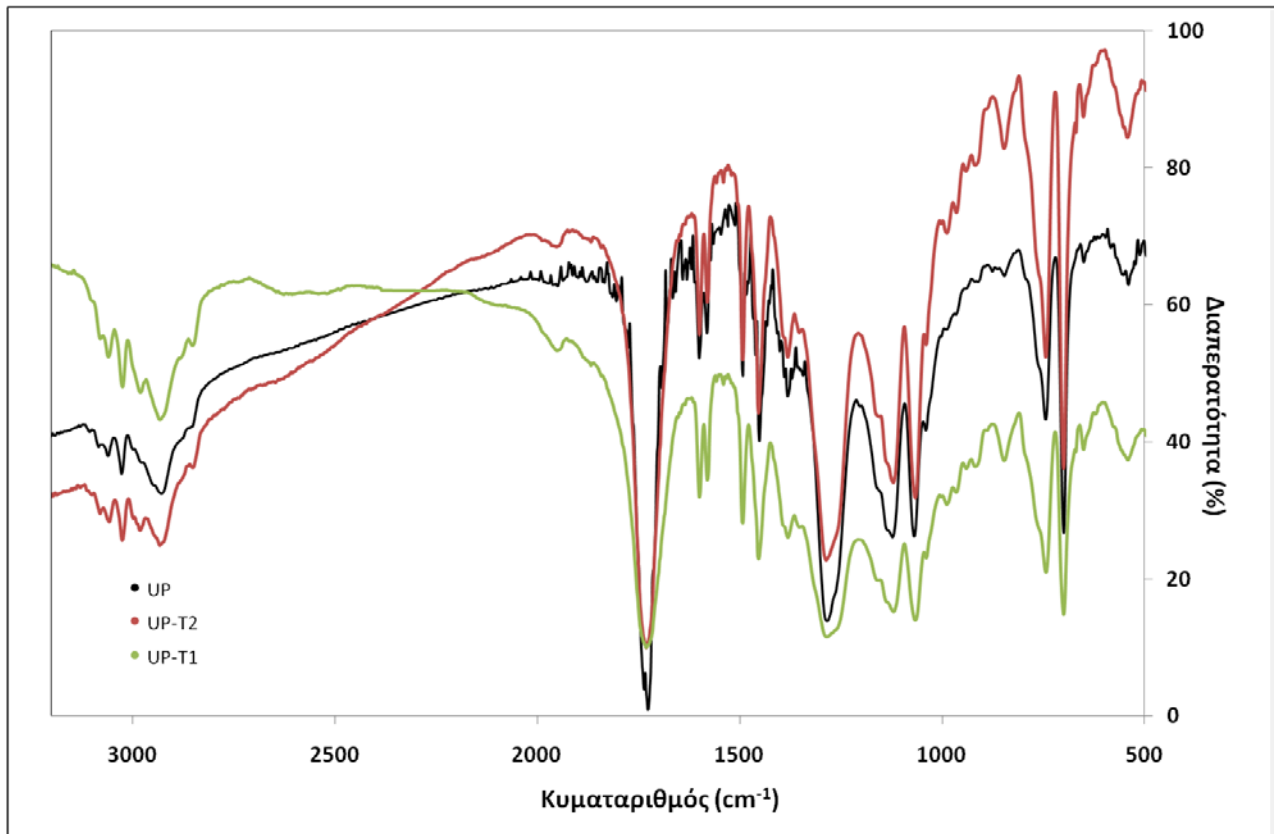
Σχήμα 6.5. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.



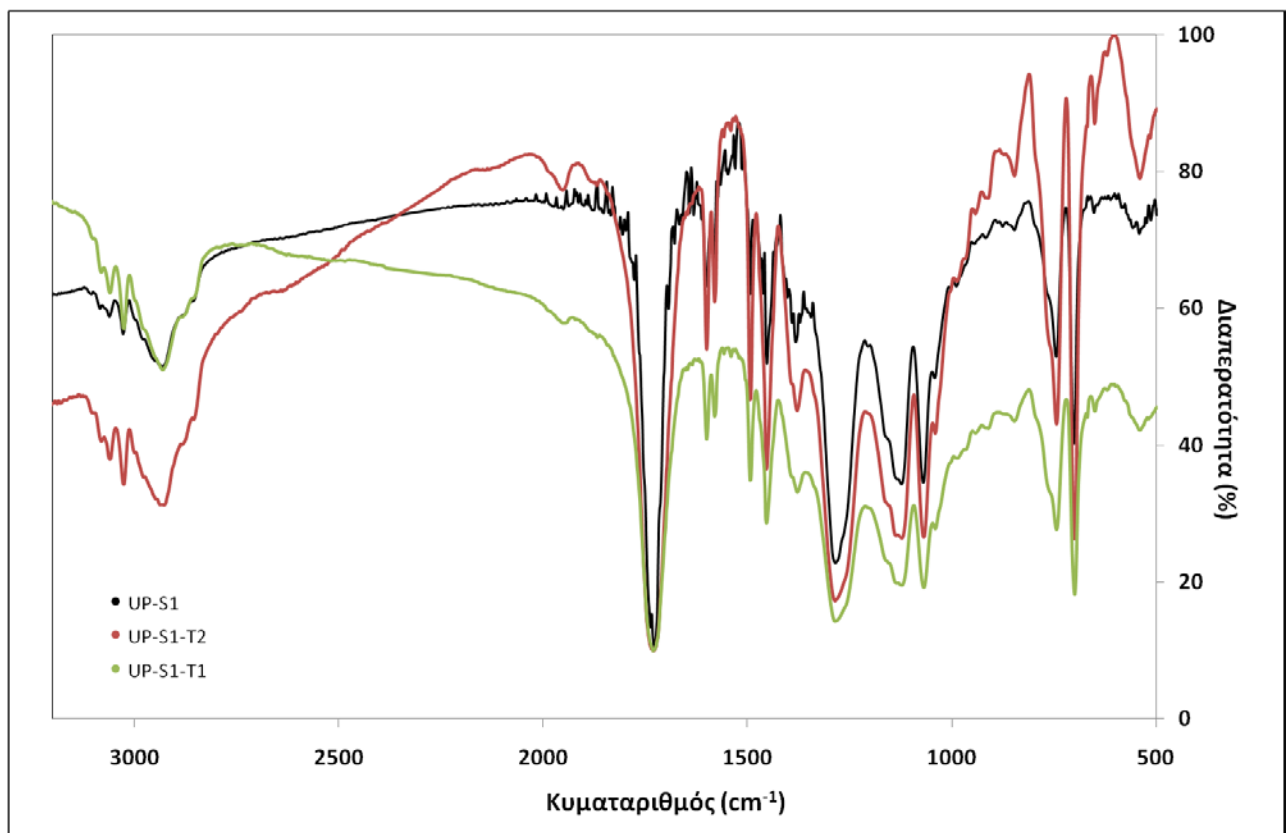
Σχήμα 6.6. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>.



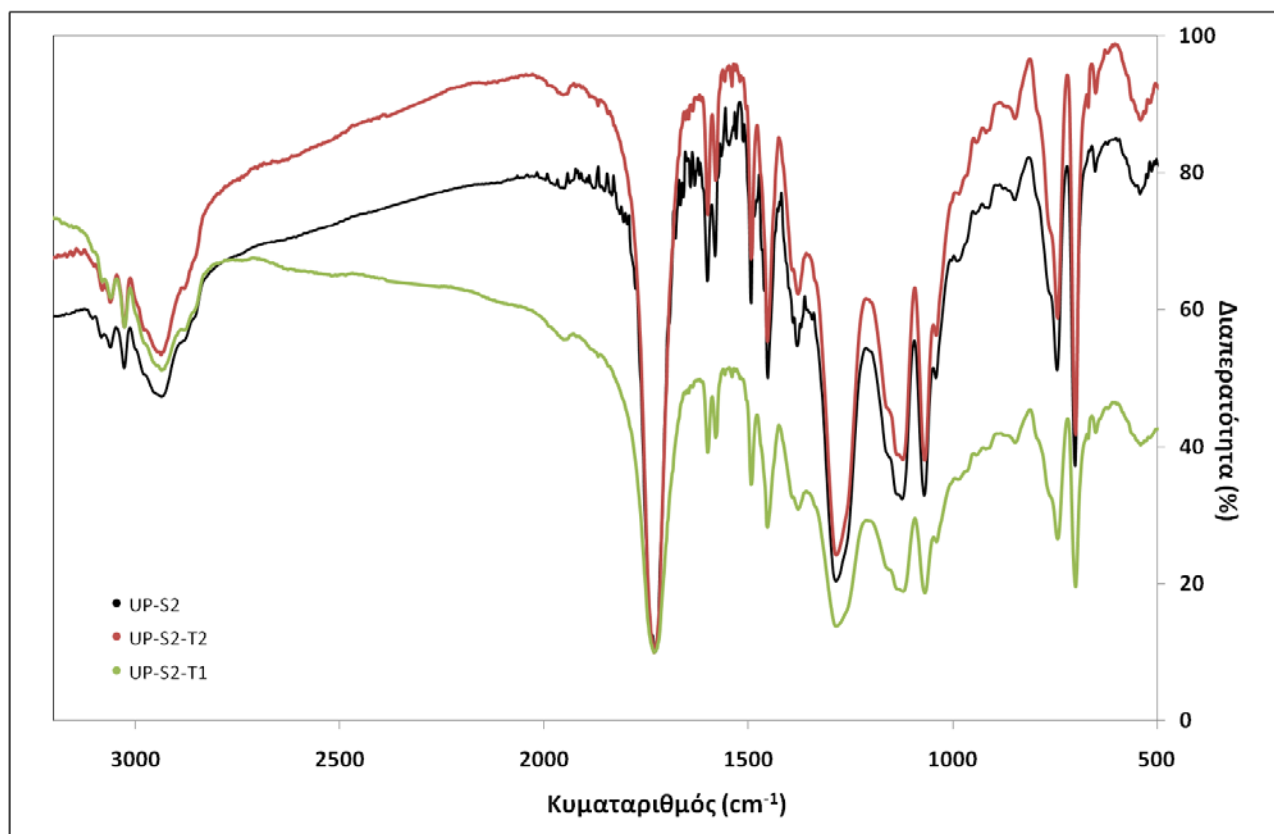
Σχήμα 6.7. Φάσμα απορρόφησης FTIR του σταθεροποιητή TINUVIN 144.



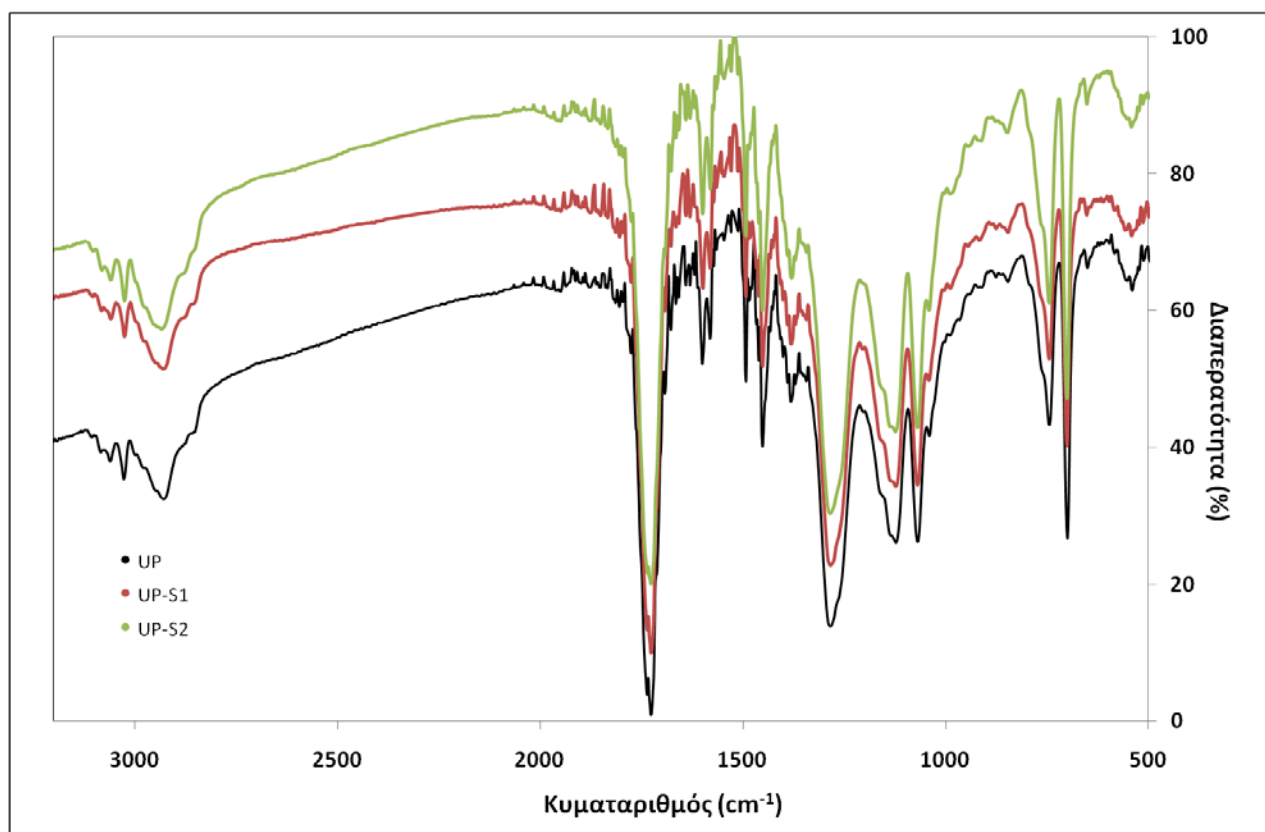
Σχήμα 6.8. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP, UP-T<sub>2</sub> και UP-T<sub>1</sub>.



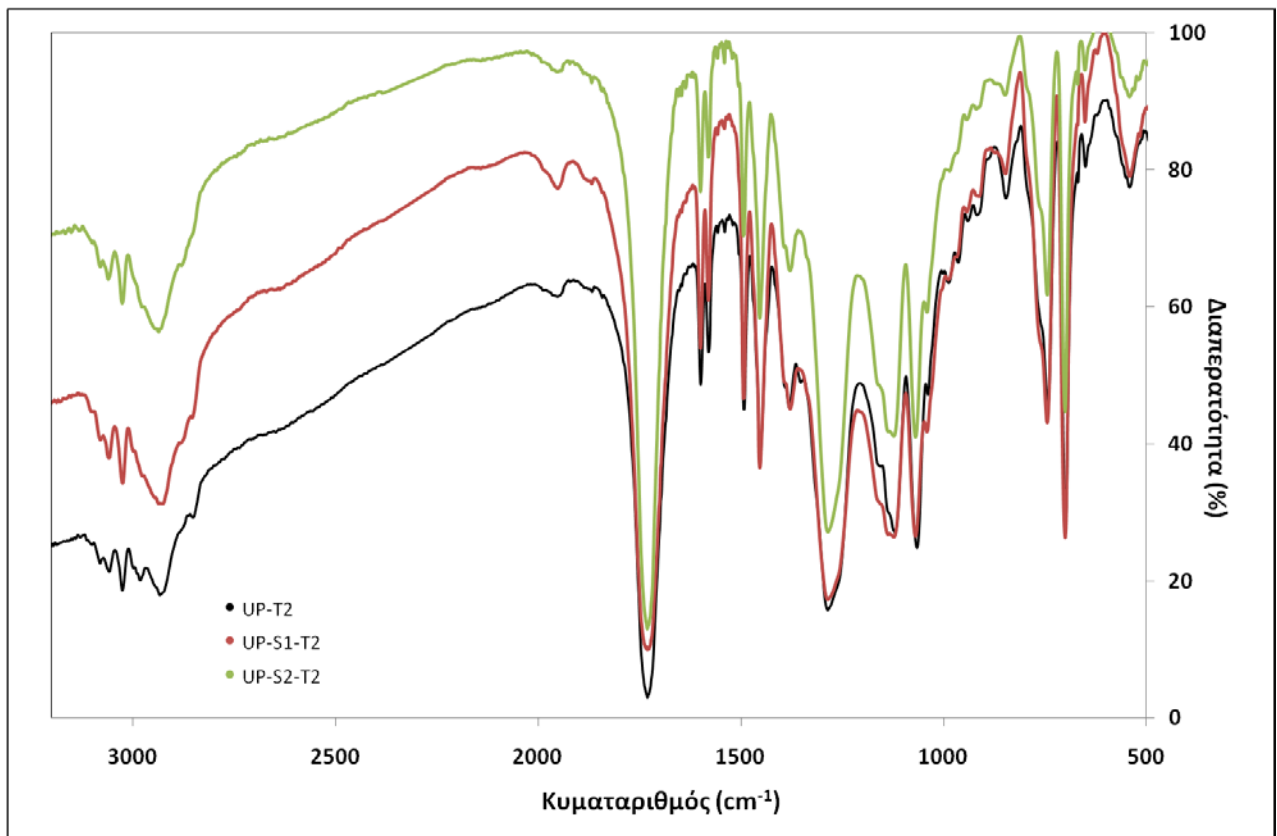
Σχήμα 6.9. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>.



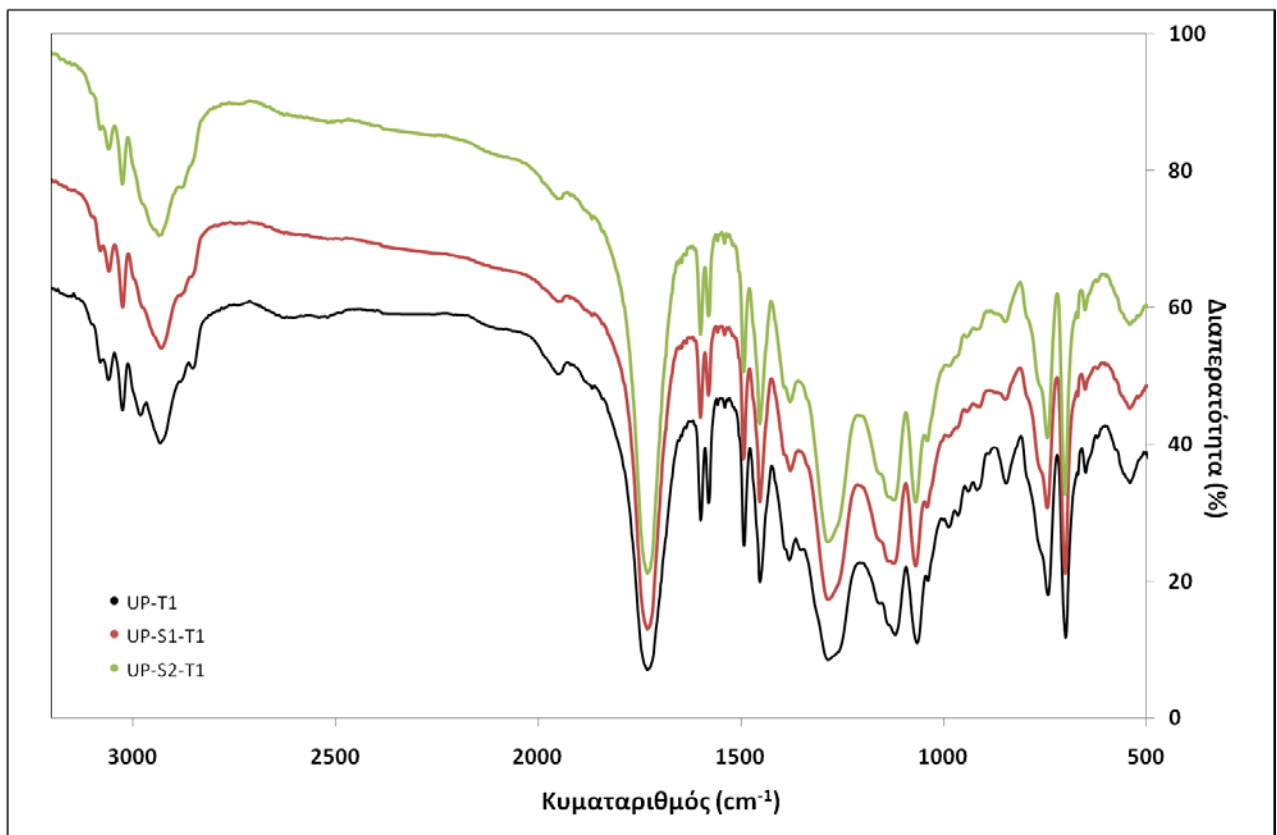
Σχήμα 6.10. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP-S<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.



Σχήμα 6.11. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP, UP-S<sub>1</sub> και UP-S<sub>2</sub>.



Σχήμα 6.12. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>.



Σχήμα 6.13. Φάσματα απορρόφησης FTIR των πολυεστέρων UP-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.

Ιδιαίτερα σημαντικός ήταν ο έλεγχος του βαθμού μετατροπής των διπλών δεσμών του στυρενίου, όπως επίσης και ο βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα. Για αυτό το λόγο έγινε μέτρηση μέσω FTIR και σε δείγμα υγρού ακόρεστου πολυεστέρα (δηλαδή πριν τη σκλήρυνσή του). Στη συνέχεια μέσω κατάλληλης μέτρησης του ύψους (της έντασης απορρόφησης) των κορυφών των σκληρυμένων πολυεστέρων UP, UP-S<sub>1</sub> και UP-S<sub>2</sub>, και με χρήση των παρακάτω μαθηματικών σχέσεων, βγήκαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα [20]:

$$a_{UP} = 1 - \frac{At_{UP}}{Ai_{UP}}$$

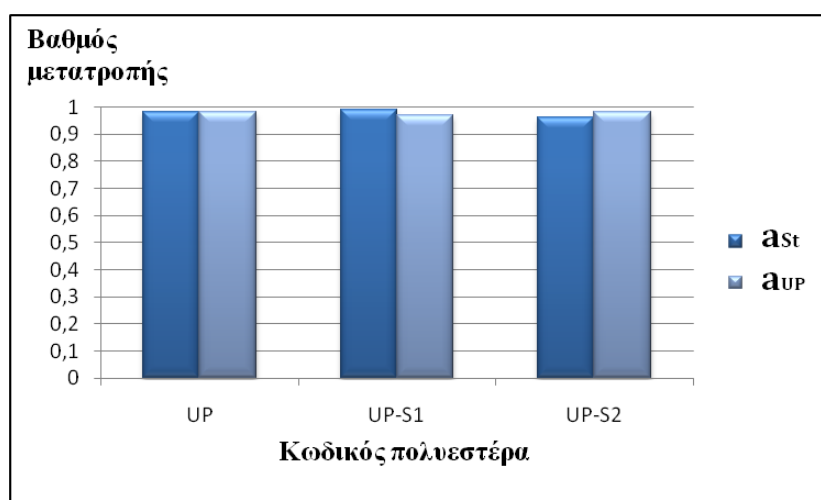
Βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του στυρενίου [20]:

$$a_{St} = 1 - \frac{At_{St}}{Ai_{St}}$$

Όπου  $At_{UP}$  και  $At_{St}$ , οι κανονικοποιημένες απορροφήσεις του διπλού δεσμού του ακόρεστου πολυεστέρα και του στυρενίου αντίστοιχα (δηλαδή οι σχετικές εντάσεις ως προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο) [20].

**Πίνακας 6.2.** Ο βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα και του στυρενίου στους πολυεστέρες UP, UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>2</sub>.

Κωδικός πολυεστέρα	$a_{St}$	$a_{UP}$
UP	0,98	0,98
UP-S <sub>1</sub>	0,99	0,97
UP-S <sub>2</sub>	0,96	0,98



**Σχήμα 6.14.** Ραβδόγραμμα των βαθμών μετατροπής των διπλών δεσμών του στυρενίου και του ακόρεστου πολυεστέρα.



Επίσης, προσδιορίστηκαν οι σχετικές εντάσεις της κορυφής του μεθυλίου προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου.

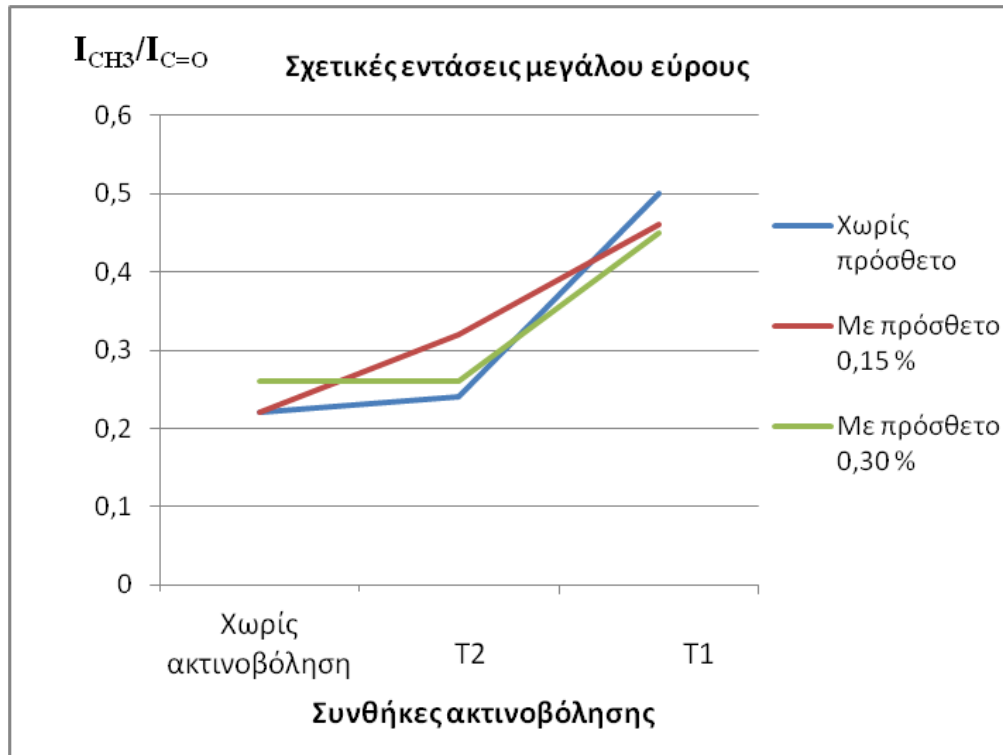
Η σχετική ένταση της κορυφής του μεθυλίου προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου μετρήθηκε με δύο τρόπους. Η σχετική ένταση μεγάλου εύρους αναφέρεται σε μέτρηση της κορυφής του μεθυλίου μεταξύ των κυματαριθμών 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ η σχετική ένταση μικρού εύρους αναφέρεται σε μέτρηση της κορυφής του μεθυλίου μεταξύ των κυματαριθμών 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Πίνακας 6.3.** Οι σχετικές εντάσεις που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

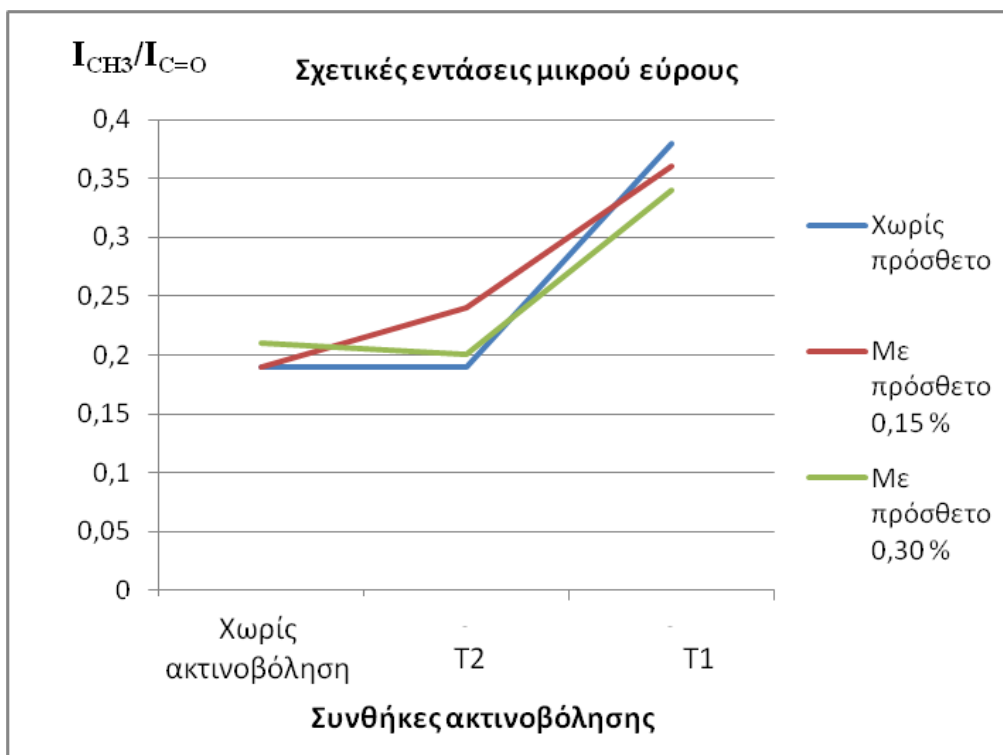
Σχετικές εντάσεις	Κωδικός/Τύπος πολυεστέρα								
	UP	UP-T <sub>2</sub>	UP-T <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	UP-S <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>
$I_{\text{CH}_3}/I_{\text{C=O}}$ μεγάλου εύρους	0,22	0,24	0,5	0,22	0,32	0,46	0,26	0,26	0,45
$I_{\text{CH}_3}/I_{\text{C=O}}$ μικρού εύρους	0,19	0,19	0,38	0,19	0,24	0,36	0,21	0,2	0,34

Τα δεδομένα του Πίνακα 6.3 γίνονται πιο κατανοητά με τη χρήση των διαγραμμάτων που απεικονίζονται στα Σχήματα 6.15 και 6.16. Στο Σχήμα 6.15 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των σχετικών εντάσεων με μέτρηση της έντασης της κορυφής του μεθυλίου στο μεγάλο εύρος κυματαριθμών. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 6.16 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των σχετικών εντάσεων με μέτρηση της έντασης της κορυφής του μεθυλίου στο μικρό εύρος κυματαριθμών.

Τα διαγράμματα σχετικών εντάσεων της κορυφής του μεθυλίου προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου, στα οποία παρουσιάζεται η ανάλυση για κάθε τύπο ακόρεστου πολυεστέρα ξεχωριστά, έχουν τοποθετηθεί στο παράρτημα. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζονται από κοινού τα δεδομένα που προκύπτουν μέσω της ανάλυσης, τόσο στο μικρό όσο και στο μεγάλο εύρος της κορυφής του μεθυλίου, για κάθε τύπο πολυεστέρα.



**Σχήμα 6.15.** Διάγραμμα σχετικών εντάσεων μεγάλου εύρους της κορυφής του μεθυλίου προς την κορυφή του καρβονυλίου.



**Σχήμα 6.16.** Διάγραμμα σχετικών εντάσεων μικρού εύρους της κορυφής του μεθυλίου προς την κορυφή του καρβονυλίου.

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν σχετικά με το μηχανισμό της αποικοδόμησης, είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι το φως προσλαμβάνεται από μια ουσία με τη μορφή πλήρων φωτονίων. Ένα απορροφούμενο φωτόνιο ενεργοποιεί κάθε φορά μόνο ένα μόριο (νόμος της φωτοχημικής ισοδυναμίας κατά τον Einstein). Εάν ο αριθμός των ενεργοποιημένων μορίων είναι ίσος με τον αριθμό του Avogadro ( $N_A=6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), τότε ορίζεται η προσλαμβανόμενη ενέργεια ως «1 Einstein». Η απορρόφηση ενός Einstein, δηλαδή ενός “mol” κβαντωμένου φωτός, οδηγεί σε ενεργοποίηση  $6,023 \cdot 10^{23}$  μορίων. Μεταξύ αυτής της μονάδας και του γραμμομορίου (mol) υφίσταται η ίδια σχέση όπως μεταξύ του φωτονίου και του μορίου. Η ενέργεια που περιέχεται σε 1 mol φωτονίων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $\lambda$ , εξαρτάται από αυτό το μήκος κύματος και δίνεται από την εξής σχέση [16]:

$$E = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJ/mol}$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε nm (νανόμετρα).

Με βάση την παραπάνω σχέση προκύπτουν τα δεδομένα του Πίνακα 6.4. Σε αυτό τον πίνακα παρουσιάζεται το ποσό ενέργειας που συνοδεύει την απορρόφηση ενός Einstein ακτινοβολίας, για διάφορα μήκη κύματος της ακτινοβολίας αυτής [16].

**Πίνακας 6.4.** Ενέργεια κατά την απορρόφηση ενός Einstein για ακτινοβολία διαφόρων μηκών κύματος.

Μήκος κύματος (nm)	Ενέργεια	
	kJ/mol	kcal/mol
800	149,8	35,74
700	171,0	40,84
600	200,0	47,65
500	239,5	57,18
400	299,3	71,48
350	341,8	81,65
320	373,9	89,31
310	386,0	92,19
300	398,8	95,26
295	405,6	96,88
290	412,5	98,50
254	471,5	112,60
200	598,5	142,95
185	646,9	154,50
100	1196,6	285,80

Στον Πίνακα 6.5 αναγράφονται οι ενέργειες κάποιων δεσμών, οι οποίοι συναντώνται συχνά στα πολυμερή [16].

**Πίνακας 6.5.** Ενέργεια δεσμού μερικών χημικών δεσμών.

Δεσμός	Ενέργεια δεσμού	
	kJ/mol	kcal/mol
C=C	837,4	200
C=O	728,5	174
C-C (αρωματικό)	519,2	124
C-H (ακετυλένιο)	506,3	121
O-H	460,5	110
C-H (αιθυλένιο)	443,8	106
C-O	364,3	87
C-C (αλειφατικό)	335,0	80

Τα δεδομένα που περιέχονται στους Πίνακες 6.4 και 6.5 είναι απαραίτητα για τη μελέτη του μηχανισμού της UV-αποικοδόμησης και την εξακρίβωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Τέλος, στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα δεδομένα που προέκυψαν από ανάλυση των σχετικών εντάσεων, σε ότι αφορά τις κορυφές που οφείλονται στο διπλό δεσμό του ακόρεστου πολυεστέρα και στο διπλό δεσμό του στυρενίου, σε σχέση με την κορυφή του καρβονυλίου.

**Πίνακας 6.6.** Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του διπλού δεσμού του στυρενίου και του διπλού δεσμού του ακόρεστου πολυεστέρα, ως προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου.

Σχετικές εντάσεις	Κωδικός/Τύπος πολυεστέρα								
	UP	UP-T <sub>2</sub>	UP-T <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	UP-S <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>
I <sub>UP</sub> /I <sub>C=O</sub>	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
I <sub>St</sub> /I <sub>C=O</sub>	0,01	0,06	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02

### 6.32. Συζήτηση αποτελεσμάτων-Παρατηρήσεις

➤ Μετά την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης συμπεραίνονται τα παρακάτω, όσον αφορά τις χαρακτηριστικές ομάδες των πολυεστέρων και τους αντίστοιχους κυματαριθμούς απορρόφησης:

- Η προσθήκη σταθεροποιητή TINUVIN 144 δεν επηρεάζει σημαντικά την περιοχή κυματαριθμών όπου εμφανίζονται οι κορυφές απορρόφησης των πολυεστέρων στα φάσματα FTIR. Κάτι τέτοιο πάντως είναι λογικό αφού η προσθήκη σταθεροποιητή έγινε σε ιδιαίτερα χαμηλές ποσότητες.

- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $3531-3506\text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνουν την ύπαρξη υδροξυλομάδας (-OH).

- Οι κορυφές στην περιοχή  $1726-1720\text{ cm}^{-1}$  δείχνουν την ύπαρξη εστερομάδας (>C=O).

- Οι κορυφές της περιοχής κυματαριθμών μεταξύ  $1601$  και  $1493\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών (C=C) του αρωματικού δακτυλίου.

- Οι κορυφές στην περιοχή  $1277-1271\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές του δεσμού  $C_{sp^3}-O$  του εστέρα.

- Οι κορυφές στην περιοχή  $1118-1113\text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνουν την ύπαρξη του δεσμού  $C_{sp^3}-O$  της αλκοόλης.

- Οι κορυφές που βρίσκονται στην περιοχή κυματαριθμών  $1066$  έως  $648\text{ cm}^{-1}$ , φανερώνουν κάποιους βενζοϊκούς δακτυλίους που οφείλονται στην ύπαρξη στυρενίου που έχει χρησιμοποιηθεί ως μονομερές, και ενδεχομένως στην ύπαρξη φθαλικού ανυδρίτη που μπορεί να χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία σύνθεσης του ακόρεστου πολυεστέρα..

- Η κορυφές που εμφανίζονται στα  $1066-1063\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε “in plane” δονήσεις του δεσμού C-H.

- Οι κορυφές στα  $980-982\text{ cm}^{-1}$  και στα  $906-908\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στο διπλό δεσμό του πολυεστέρα και στου στυρενίου αντίστοιχα.

- Οι κορυφές που βρίσκονται στην περιοχή των  $843-839\text{ cm}^{-1}$ , οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H ‘out of plane’ μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο, Μπορεί επίσης να οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H ‘out of plane’ δυο γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο.

- Οι κορυφές που εμφανίζονται στα  $742\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H ‘out of plane’ τριών ή τεσσάρων γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο.

- Τέλος, οι κορυφές στα  $700-698$  και  $650-648\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H ‘out of plane’ πέντε γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο.

➤ Η επεξεργασία των μετρήσεων σχετικά με τις εντάσεις των κορυφών που παρουσιάζονται στα φάσματα FTIR των σκληρυμένων πολυεστέρων, παρέχει πληροφορίες

σχετικά με την επίδραση του σταθεροποιητή και της ακτινοβόλησης μέσω UV-ακτινοβολίας, τόσο στη σκλήρυνση των πολυεστέρων όσο και στο μηχανισμό, βάσει του οποίου λαμβάνει χώρα η φωτοαποικοδόμηση.

- Σε επίπεδο ποσοτικής ανάλυσης, σημειώνεται κατ' αρχάς ο πολύ μεγάλος βαθμός μετατροπής, τόσο των διπλών δεσμών του στυρενίου όσο και των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα, οι οποίοι είναι σχεδόν σταθεροί σε κάθε περίπτωση, με προσθήκη ή όχι σταθεροποιητή. Έτσι εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη σταθεροποιητή, και μάλιστα σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις, δεν επηρεάζει τη διαδικασία σκλήρυνσης του πολυεστέρα.

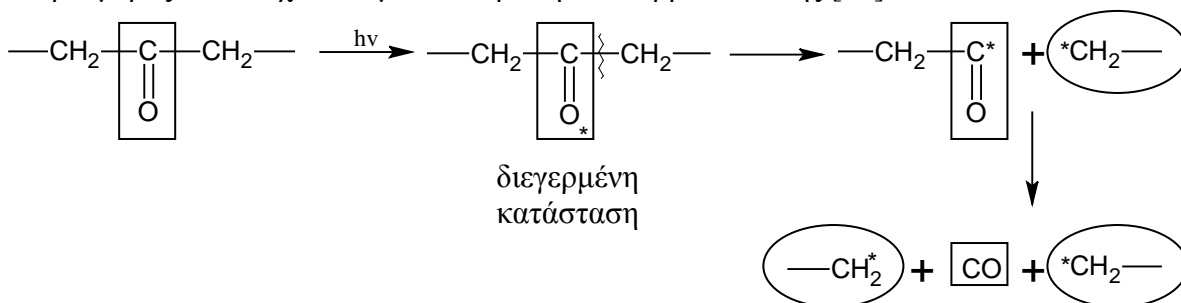
- Από την ανάλυση που έγινε μέσω των σχετικών εντάσεων της κορυφής του μεθυλίου ως προς την ένταση της κορυφής του καρβονυλίου, μπορούν να εξαχθούν κάποιες πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό αποικοδόμησης που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης του ακόρεστου πολυεστέρα. Από τον Πίνακα 6.3 διαπιστώνεται για κάθε κατηγορία πολυεστέρα ξεχωριστά (UP, UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>2</sub>), ότι με ακτινοβόληση αυξάνεται ο

λόγος των σχετικών εντάσεων  $\frac{I_{CH_3}}{I_{C=O}}$  και μάλιστα αυξάνεται περισσότερο για την

ακτινοβόληση σε μεγαλύτερη ένταση. Η αύξηση του λόγου  $\frac{I_{CH_3}}{I_{C=O}}$  υποδηλώνει i) ή αύξηση

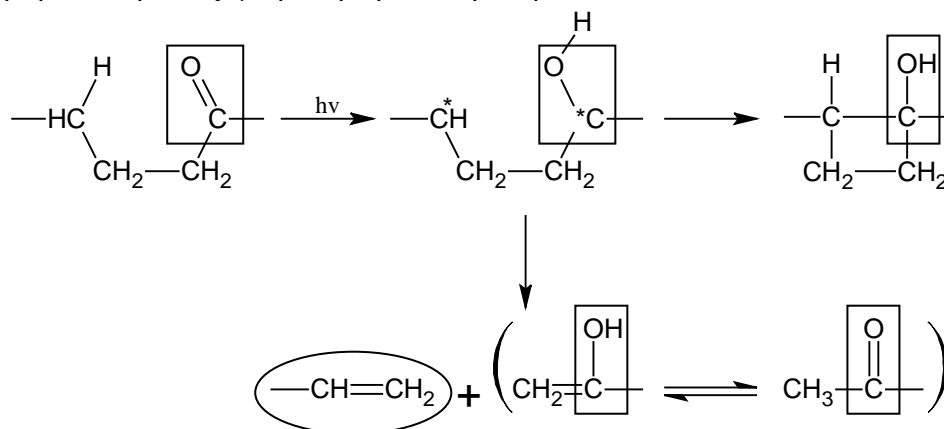
του αριθμητή (δηλ. αύξηση των ομάδων μεθυλίου), ii) ή ελάττωση του παρονομαστή (δηλ. ελάττωση των ομάδων καρβονυλίου). Όμως η ενέργεια του διπλού δεσμού (C=O) του καρβονυλίου, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 6.5, είναι 728,5 kJ/mol. Αυτή η ενέργεια είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που παρέχεται μέσω της ακτινοβολίας των 302 nm, με την οποία έγινε η επεξεργασία των σκληρυμένων πολυεστέρων. Η τελευταία είναι κοντά στα 396 kJ/mol όπως μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση που περιγράφει την ενέργεια που συνοδεύει την απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος ή μέσω γραμμικής παρεμβολής στα δεδομένα του Πίνακα 6.4. Ωστόσο, η ελάττωση των ομάδων καρβονυλίου μπορεί να συμβεί χωρίς απαραίτητα να γίνει θραύση του διπλού δεσμού (C=O), αλλά με μετατροπή της ομάδας του καρβονυλίου σε κάποια άλλη ομάδα. Τέτοιου είδους μετατροπές της ομάδας του καρβονυλίου μπορούν να γίνουν με αντίδραση Norrish I και Norrish II, καθώς επίσης και με αφαίρεση υδρογόνου από τη β-θέση.

- Όπως περιγράφεται και στην παράγραφο 3.2221 του τρίτου κεφαλαίου, η αντίδραση Norrish τύπου I είναι η θραύση δεσμών (C—C) σε γειτονική θέση του καρβονυλίου, από την οποία παράγονται δύο θραύσματα ριζών ακυλίου και αλκυλίου. Η ακυλική ρίζα μπορεί να λάβει μέρος εν συνεχεία σε μια αντίδραση αποκαρβονυλίωσης [17]:



Όπως φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση, από την απορρόφηση ακτινοβολίας παράγονται θραύσματα μακροριζών που στο άκρο τους βρίσκεται μια ρίζα μεθυλίου. Σε κανένα στάδιο αυτής της αντίδρασης δε διασπάται ο διπλός δεσμός του άνθρακα με το οξυγόνο. Αρχικά αυτός ο δεσμός εμφανίζεται στην ομάδα του καρβονυλίου. Το τελικό στάδιο της αντίδρασης μπορεί να είναι μια αντίδραση αποκαρβονυλίωσης, και ο δεσμός του άνθρακα με το οξυγόνο να διατηρείται πλέον όχι μέσα σε κάποια ομάδα καρβονυλίου στο αρχικό μακρομόριο, αλλά σε κάποιο ξεχωριστό μόριο μονοξειδίου του άνθρακα (CO) που δημιουργείται. Όπως γίνεται φανερό από την παραπάνω ανάλυση, η αύξηση του λόγου  $\frac{I_{CH_3}}{I_{C=O}}$  είναι σύμφωνη με την περιγραφή της αποικοδόμησης με βάση την αντίδραση Norrish τύπου I.

• Επίσης, στην παράγραφο 3.2221 περιγράφεται αναλυτικά η αποικοδόμηση με απορρόφηση ακτινοβολίας, με βάση την αντίδραση Norrish II.

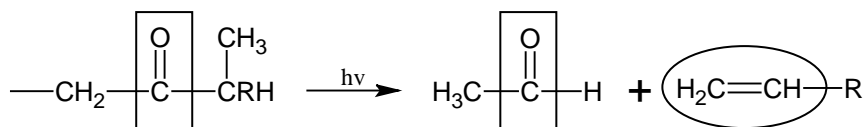


Γίνεται φανερό και σε αυτή την περίπτωση, ότι ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου της ομάδας του καρβονυλίου δε διασπάται σε κανένα στάδιο (Στα ορθογώνια πλαίσια φαίνεται η διατήρηση του δεσμού μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου σε κάθε στάδιο). Η ταυτομέρεια κετόνης-ενόλης θεωρείται ως μείωση της ποσότητας της ομάδας του καρβονυλίου. Μείωση αυτής της ομάδας παρατηρείται επίσης και κατά την εναλλακτική αντίδραση του δευτέρου σταδίου. Σε αυτή την περίπτωση ο διπλός δεσμός (C=O) της ομάδας του καρβονυλίου αλλάζει και γίνεται απλός δεσμός του άνθρακα με τη σχηματιζόμενη ομάδα υδροξυλίου (C-OH).

• Επίσης, με βάση την αντίδραση Norrish II δικαιολογείται η αύξηση του λόγου των εντάσεων των διπλών δεσμών του πολυεστέρα και του στυρενίου προς την ένταση του καρβονυλίου, με αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Οι νέοι διπλοί δεσμοί που δημιουργούνται φαίνονται μέσα στο ελλειπτικό πλαίσιο της παραπάνω παράστασης των αντιδράσεων. Αυτή η αύξηση παρατηρείται στον Πίνακα 6.6, για τις περιπτώσεις των ακτινοβολημένων πολυεστέρων που δεν περιείχαν σταθεροποιητή. Όσον αφορά τους πολυεστέρες που περιείχαν σταθεροποιητή, η ακτινοβόλησή τους δεν επέφερε αύξηση των σχετικών εντάσεων αυτών των δεσμών. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η

προσθήκη σταθεροποιητή απέτρεψε την αντίδραση Norrish II, σταθεροποιώντας με αυτό τον τρόπο τον πολυεστέρα έναντι της UV-αποικοδόμησης.

- Τέλος, εξετάζεται η αντίδραση αφαίρεσης υδρογόνου από τη β-θέση κατόπιν απορρόφησης ακτινοβολίας, η οποία καταλήγει σε θραύση του μακρομορίου.



Και σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρείται θραύση του δεσμού μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου. Μάλιστα σε αυτή την περίπτωση ο δεσμός δεν αλλάζει καθόλου, π.χ. να μεταβληθεί σε δεσμό (C-OH) όπως στην περίπτωση της αντίδρασης Norrish τύπου II (ταυτομέρεια κετόνης-ενόλης). Στα ορθογώνια πλαίσια φαίνεται η διατήρηση του διπλού δεσμού μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου. Από αυτή την αντίδραση δημιουργείται ένας νέος διπλός δεσμός μεταξύ δυο ατόμων άνθρακα. Αυτός ο διπλός δεσμός παρουσιάζεται μέσα στο ελλειπτικό πλαίσιο. Με βάση αυτή την αντίδραση δικαιολογείται η αύξηση των σχετικών εντάσεων (η οποία παρατηρείται στον Πίνακα 6.6) των διπλών δεσμών του πολυεστέρα και του στυρενίου προς το καρβονύλιο, ως προς την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας.

- Από την ανάλυση που έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας FTIR εξάγεται το συμπέρασμα, ότι η προσθήκη UV-σταθεροποιητή TINUVIN 144 στον σκληρυμένο εμπορικό ακόρεστο πολυεστέρα που μελετήθηκε είχε θετική επίδραση στη σταθερότητα του πολυεστέρα έναντι της UV-αποικοδόμησης. Συγκεκριμένα, ο σταθεροποιητής απέτρεψε την αντίδραση Norrish τύπου II (αφαίρεση υδρογόνου από τη γ-θέση και θραύση) και την αντίδραση αφαίρεσης υδρογόνου από τη β-θέση. Από τη μελέτη που προηγήθηκε εξάγεται επίσης το συμπέρασμα, ότι δεν αποτράπηκε σε καμία περίπτωση η αντίδραση Norrish I (Θραύση δεσμών C-C σε γειτονική θέση του καρβονυλίου).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

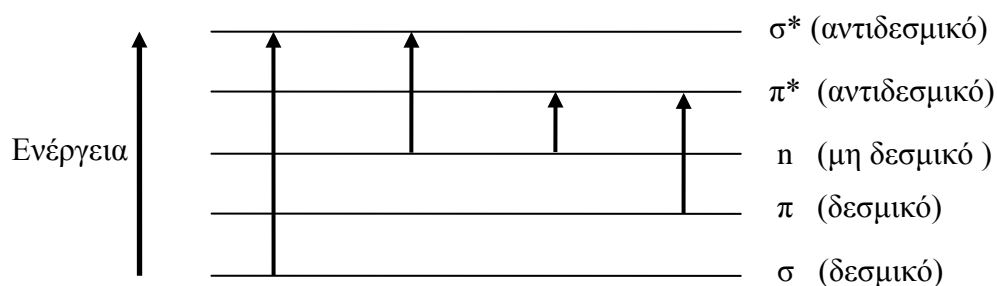
## Χαρακτηρισμός με φασματομετρία ορατού-υπεριώδους και με χρωματομετρική μέθοδο

### 7.1. Φασματομετρία υπεριώδους ορατού (UV-VIS)

#### 7.11. Αρχή της μεθόδου-Πειραματική διαδικασία

Η φασματομετρία υπεριώδους-ορατού βασίζεται στις ίδιες αρχές και παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την υπέρυθη φασματοσκοπία. Στη UV-VIS φασματομετρία απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με κυμαριθμό από 190 έως 800 nm, από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις [24, 25].

Όταν δυο άτομα σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια και από τα δυο άτομα συμμετέχουν στο δεσμό αυτό, ενώ το τροχιακό που δημιουργείται ονομάζεται μοριακό τροχιακό. Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο και τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας, όπως  $n$ ,  $\sigma$  ή  $\pi$  τροχιακά, μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Το Σχήμα 7.1 απεικονίζει το ενεργειακό διάγραμμα των ηλεκτρονιακών μοριακών τροχιακών [25].



Σχήμα 7.1. Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών μοριακών τροχιακών.

Η απαιτούμενη ενέργεια για τη μετάπτωση  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (κύριοι δεσμοί του μορίου) είναι πολύ μεγάλη. Με την ενέργεια της ακτινοβολίας ορατού-υπεριώδους να φτάνει σε μικρότερες τιμές ( $< 8000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), οι ενώσεις που έχουν μόνο  $\sigma$  δεσμούς (π.χ. κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες), απορροφούν μόνο στην άπω υπεριώδη περιοχή και δεν προσφέρονται για μελέτη. Σε αντίθεση, οι ενώσεις που περιέχουν μη δεσμικά  $n$  ηλεκτρόνια, παρουσιάζουν απορροφήσεις στο εγγύς υπεριώδες και μεταπτώσεις από  $n \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \sigma^*$  τροχιακό. Επίσης, μεταπτώσεις από  $\pi \rightarrow \pi^*$  μπορούν να δημιουργηθούν από απορρόφηση UV-ακτινοβολίας (π.χ. η ομάδα του καρβονυλίου στην ακετόνη) [24, 25].

Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα δε χαρακτηρίζουν το μόριο σαν σύνολο όπως τα φάσματα IR, αλλά δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα σε ένα μόριο. Ενώσεις που περιέχουν αυτές τις ομάδες ατόμων μετρώνται στη φασματομετρία UV-VIS ποσοτικά με μεγάλη ακρίβεια σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer [25].

Στο υπεριώδες φάσμα διακρίνουμε δυο περιοχές [25]:

- Το εγγύς υπεριώδες (400-190 nm).
- Το άπω υπεριώδες (190-100 nm).

Η συνήθης οργανολογία περιορίζει το εύρος των μετρήσεων στο εγγύς υπεριώδες, γιατί η ακτινοβολία κάτω από 190 nm απορροφάται, πρώτον από τον ατμοσφαιρικό αέρα και δεύτερον από το χαλαζία, από τον οποίο είναι φτιαγμένες οι κυψελίδες και άλλα οπτικά εξαρτήματα των οργάνων [25].

Με τα κοινά φασματόμετρα υπεριώδους-ορατού μελετάμε τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που βρίσκονται στην περιοχή μήκους κύματος κοντά και πάνω από 200 nm. Στην περιοχή αυτή δίνουν φάσματα οι αυξόχρωμες και οι χρωμοφόρες ομάδες ενός μορίου. Οι **αυξόχρωμες** ομάδες είναι δραστικές ομάδες που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και απορροφούν σε μήκη κύματος κοντά αλλά όχι πάνω από 200 nm. Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται **χρωμοφόρες** ομάδες. Αυτές είναι ακόρεστες ομάδες ή ετεροάτομα που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια. Το υπεριώδες (190-400 nm) ή/ και ορατό (390-900 nm) φάσμα μιας ουσίας είναι το φάσμα απορρόφησης της, με τεταγμένη την διαπερατότητα (%) ή απορρόφηση του διαλύματος και τετμημένη το μήκος κύματος σε nm [25, 27].

Σε αυτή την εργασία οι μετρήσεις έγιναν σε δείγματα σκληρυμένου πολυεστέρα, τα οποία τοποθετήθηκαν εντός του αναλυτικού οργάνου προς μέτρηση χωρίς τη χρήση κυψελίδας. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με αποκοπή μέρους των αρχικών δοκιμίων, και είχαν ύψος 25 mm και πλάτος 10 mm. Το πάχος κάθε δείγματος μετρήθηκε με τη χρήση παχυμέτρου. Το φασματόμετρο ορατού-υπεριώδους που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις είναι τύπου CARY 300 Conc της VARIAN (διπλής δέσμης), του οποίου η λειτουργία ελέγχεται πλήρως από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

## 7.12. Αποτελέσματα

Παρασκευάσθηκαν στερεά δοκίμια, για τις μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας υπεριώδους-ορατού, με αποκοπή τμημάτων των αρχικών δοκιμίων των σκληρυμένων πολυεστέρων. Τα δοκίμια που προέκυψαν είχαν πλάτος  $10 \pm 1$  mm, και ύψος  $25 \pm 1$  mm. Το πάχος κάθε δοκιμίου μετρήθηκε με τη χρήση παχυμέτρου.

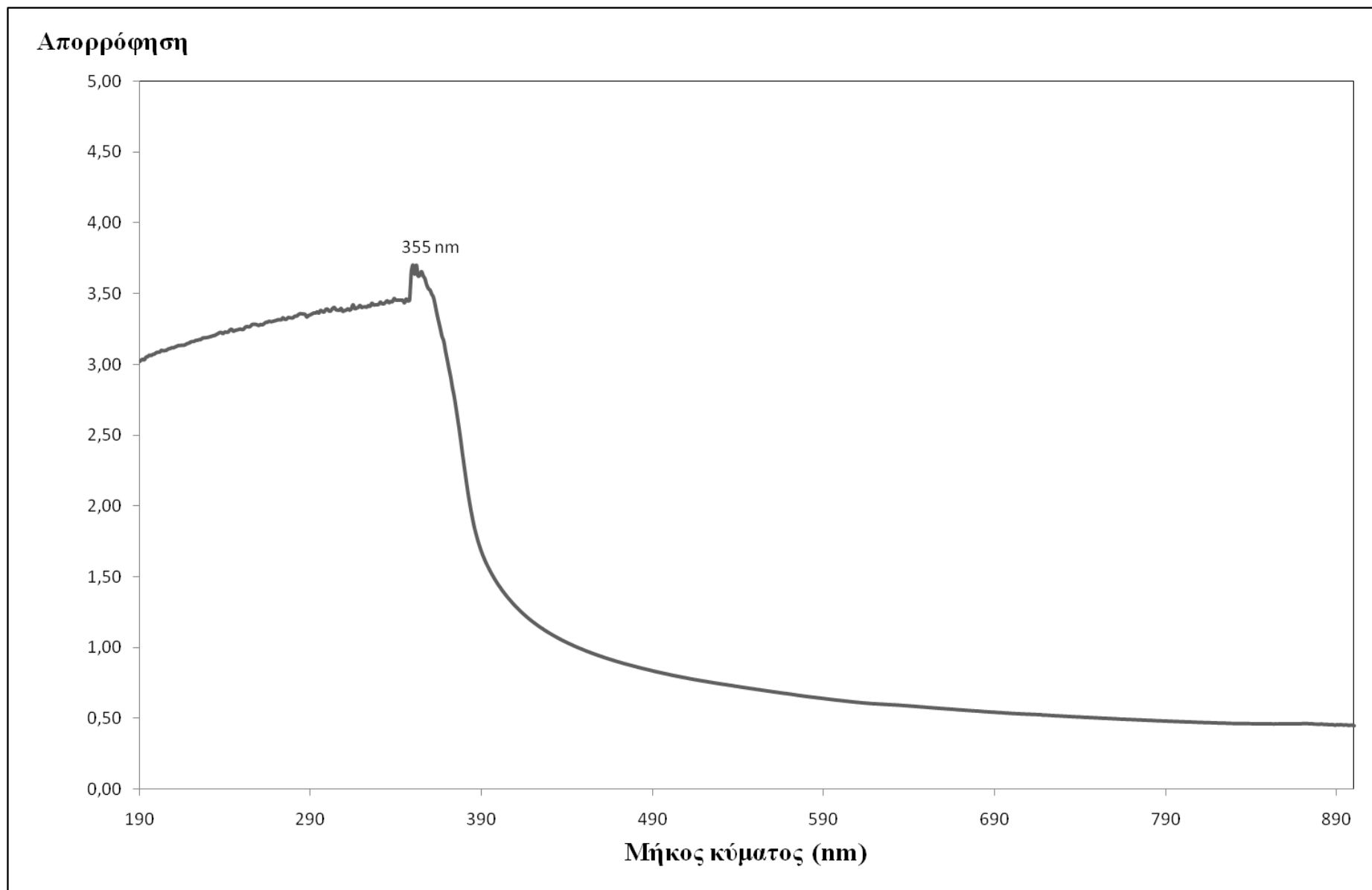
Για κάθε τύπο πολυεστέρα έγιναν μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας UV-VIS και στα φάσματα που προέκυψαν έγινε ανάλυση των κορυφών με τον τρόπο που εμφανίζεται στα Σχήματα 7.2 έως και 7.7. Τα σχήματα αυτά αναφέρονται σε πολυεστέρα τύπου UP-T<sub>1</sub> και UP-S<sub>1</sub> και είναι ενδεικτικά για τη διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε περίπτωση.

Συγκεκριμένα, για τη μέτρηση του ύψους (ένταση) της κορυφής των 350-380 nm στα φάσματα UV-VIS, φέρεται αρχικά η εφαπτομένη της γραμμής του φάσματος για κυματαριθμούς 800-900 nm. Το μήκος του κατακόρυφου ευθύγραμμου τμήματος που βρίσκεται μεταξύ του ανώτερου σημείου της κορυφής και της εφαπτομένης της γραμμής φάσματος που χαράχθηκε προηγουμένως, αντιστοιχεί στο θεωρούμενο ύψος της κορυφής.

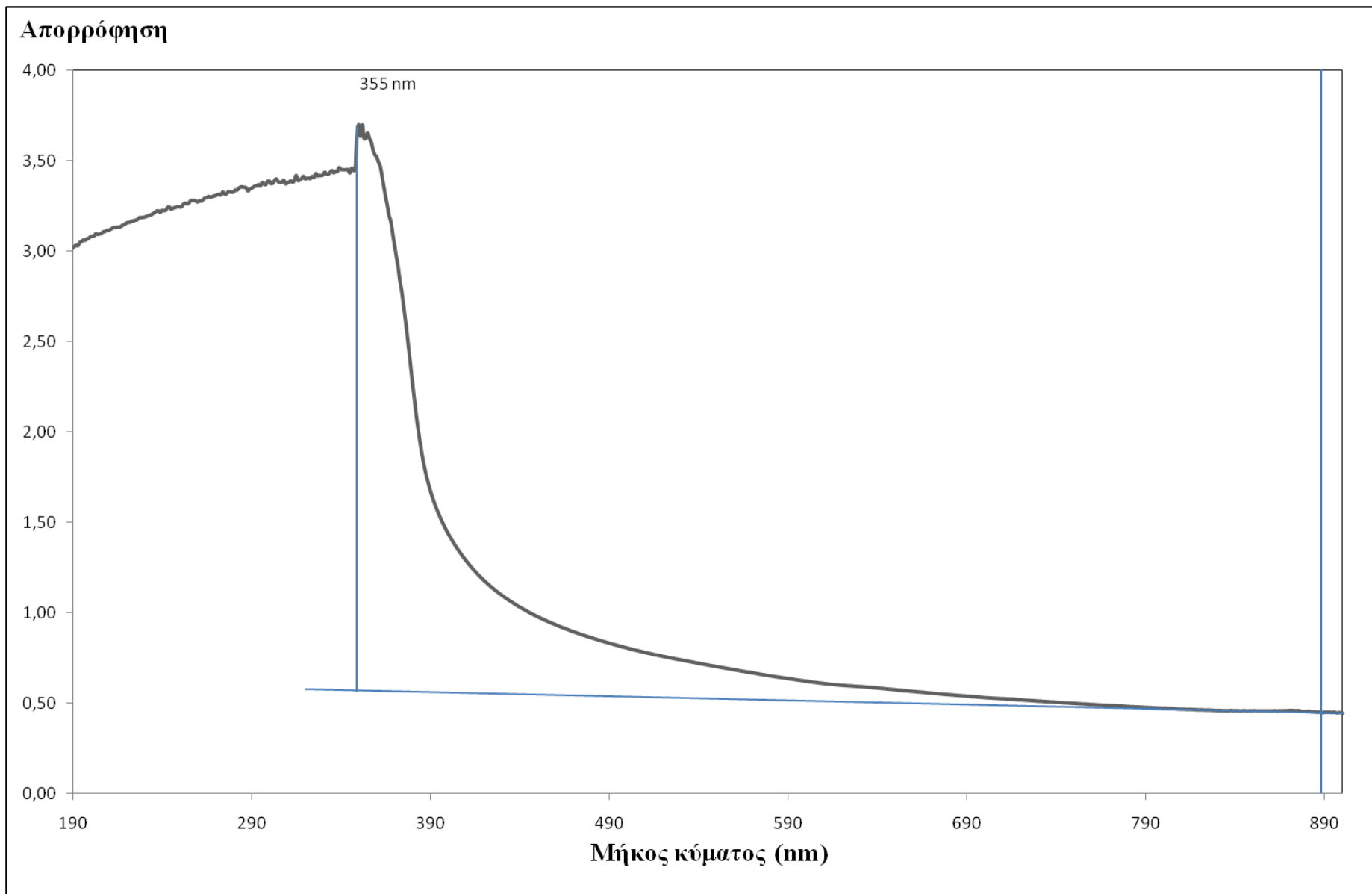
Αντίστοιχα για την κορυφή στα 602 nm (στις περιπτώσεις όπου εμφανίζεται), γίνεται αρχικά μεγέθυνση του φάσματος στην περιοχή αυτής της κορυφής με κατάλληλη προσαρμογή των αξόνων του διαγράμματος. Μέσω της μεγέθυνσης η κορυφή γίνεται αρκετά ευκρινής, και τότε φέρεται ευθύγραμμο τμήμα που εφάπτεται με τη γραμμή του φάσματος και στα δύο άκρα αυτής της κορυφής. Το μήκος του κατακόρυφου ευθύγραμμου τμήματος που βρίσκεται μεταξύ του ανώτερου σημείου της κορυφής και του ευθύγραμμου τμήματος που χαράχθηκε προηγουμένως, αντιστοιχεί στο θεωρούμενο ύψος (ένταση) της κορυφής.

Επειδή οι άξονες προσαρμόζονται κατά περίπτωση ώστε να είναι πιο ευκρινείς οι κορυφές, δεν είναι άμεσος ο συσχετισμός μεταξύ ύψους κορυφής (σε μονάδες μήκους) και απορρόφησης. Γι' αυτό το λόγο φέρεται κάθε φορά ένα κατακόρυφο ευθύγραμμο τμήμα που καλύπτει ακριβώς τον άξονα της απορρόφησης. Αυτό το ευθύγραμμο τμήμα παρουσιάζεται στο δεξί μέρος μέσα στα Σχήματα 7.3, 7.4, 7.6 και 7.7. Αντιστοιχίζοντας το μήκος αυτού του ευθύγραμμου τμήματος στην απορρόφηση που αναγράφεται στον κατακόρυφο άξονα του διαγράμματος, είναι εφικτό στη συνέχεια με απλή μέθοδο των τριών να γίνει αναγωγή του ύψους της κάθε κορυφής από cm σε ποσοστιαίες μονάδες απορρόφησης. Από τη μέτρηση της έντασης των κορυφών σε συνάρτηση με το πάχος κάθε δοκιμίου που εξετάστηκε, βγήκαν οι τιμές που συγκεντρώνονται στους Πίνακες 7.1 και 7.2.

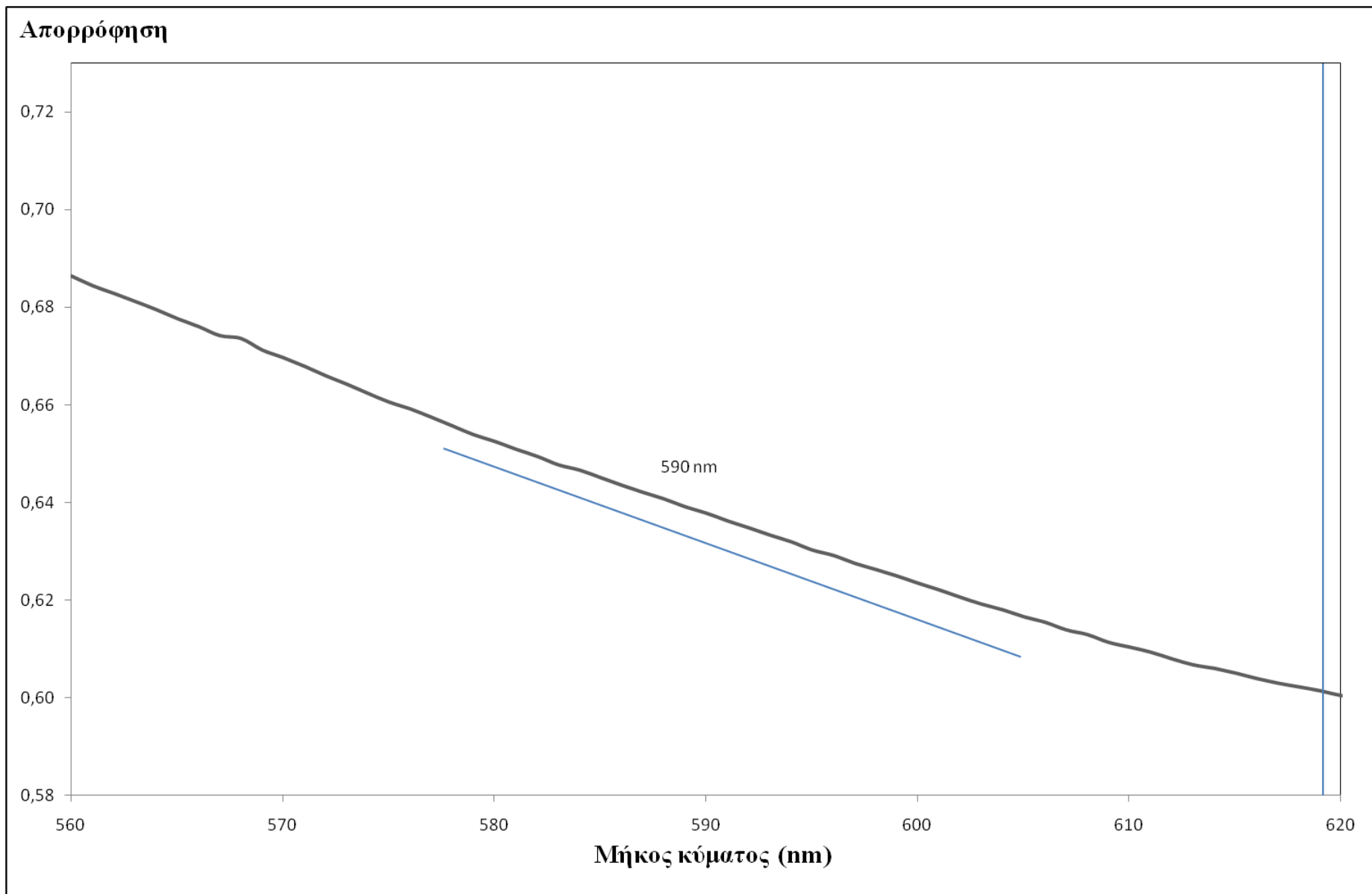
Στα Σχήματα 7.8, 7.9 και 7.10 παρουσιάζονται από κοινού τα φάσματα UV-VIS σε κάθε ένταση ακτινοβολίας, για κάθε μια από τις τρεις κατηγορίες πολυεστέρων που προκύπτουν βάση της περιεκτικότητάς τους σε σταθεροποιητή. Τα φάσματα απορρόφησης για κάθε σκληρυμένο πολυεστέρα ξεχωριστά, παρουσιάζονται στο παράρτημα.



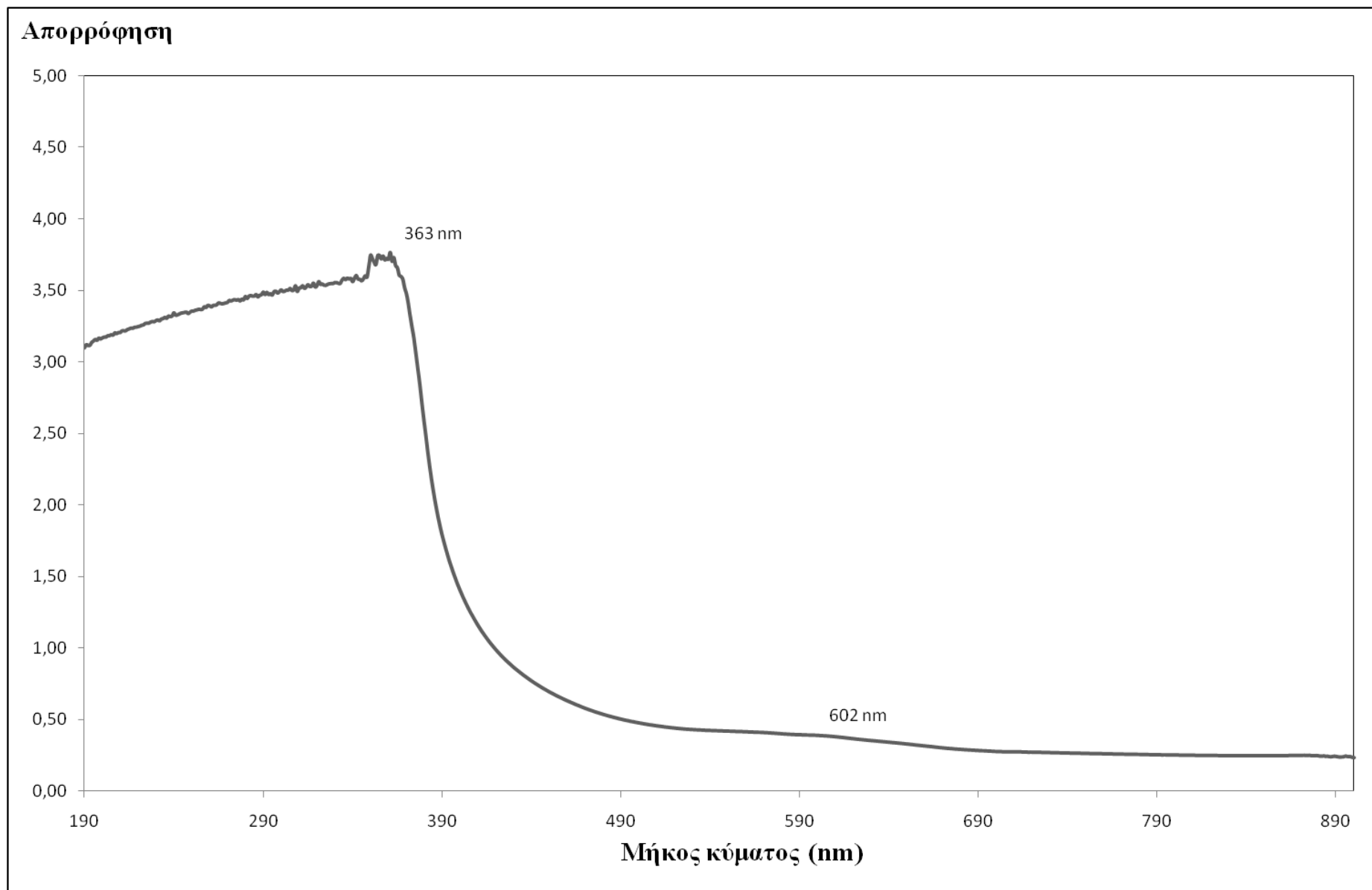
**Σχήμα 7.2.** Φάσμα απορρόφησης του πολυεστέρα UP-T1.



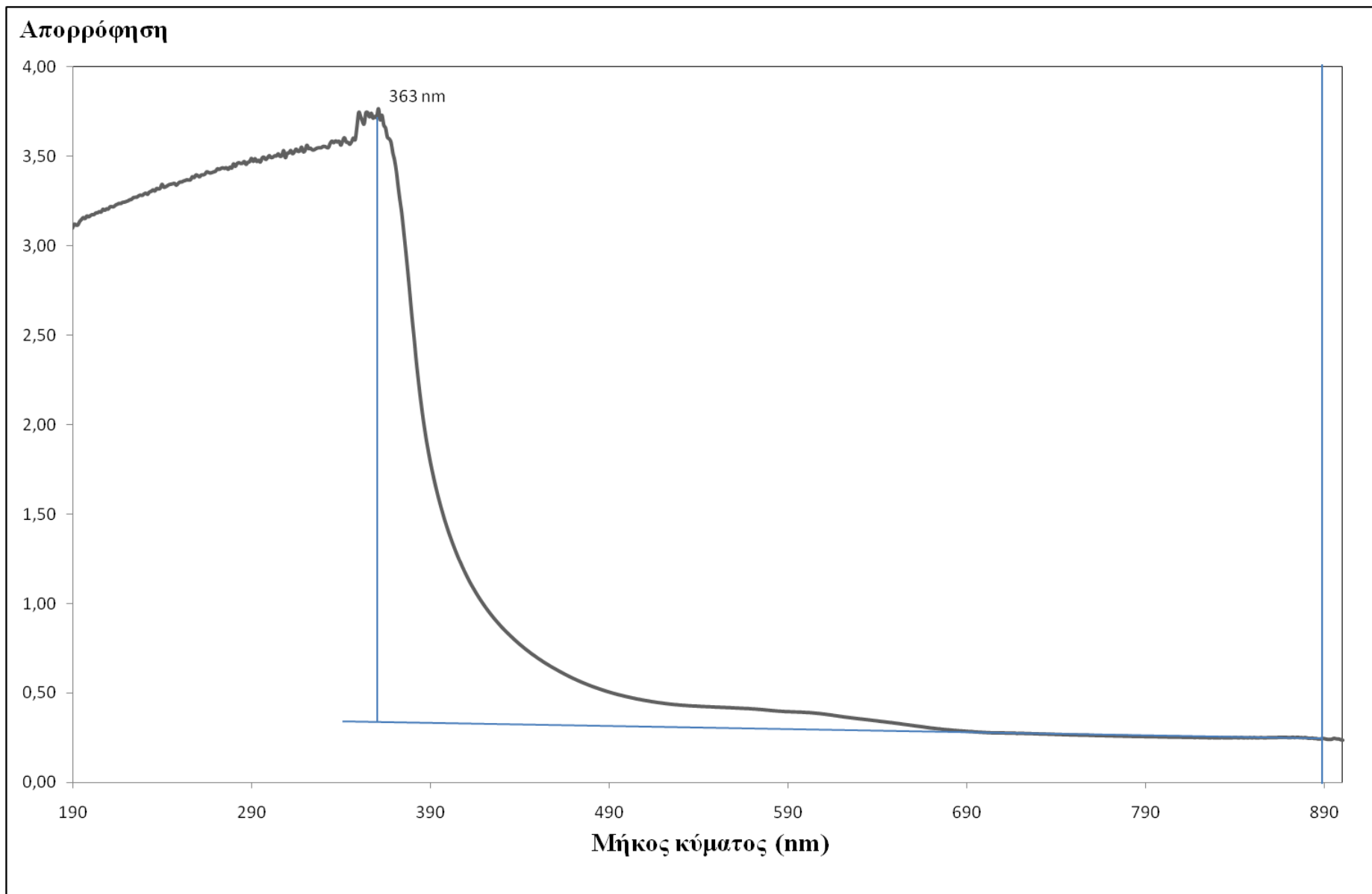
**Σχήμα 7.3.** Επεξεργασία ευρείας κορυφής στο φάσμα UV-VIS του πολυεστέρα UP-T<sub>1</sub>.



**Σχήμα 7.4.** Επεξεργασία ασθενούς κορυφής στο φάσμα UV-VIS του πολυεστέρα UP-T<sub>1</sub>.

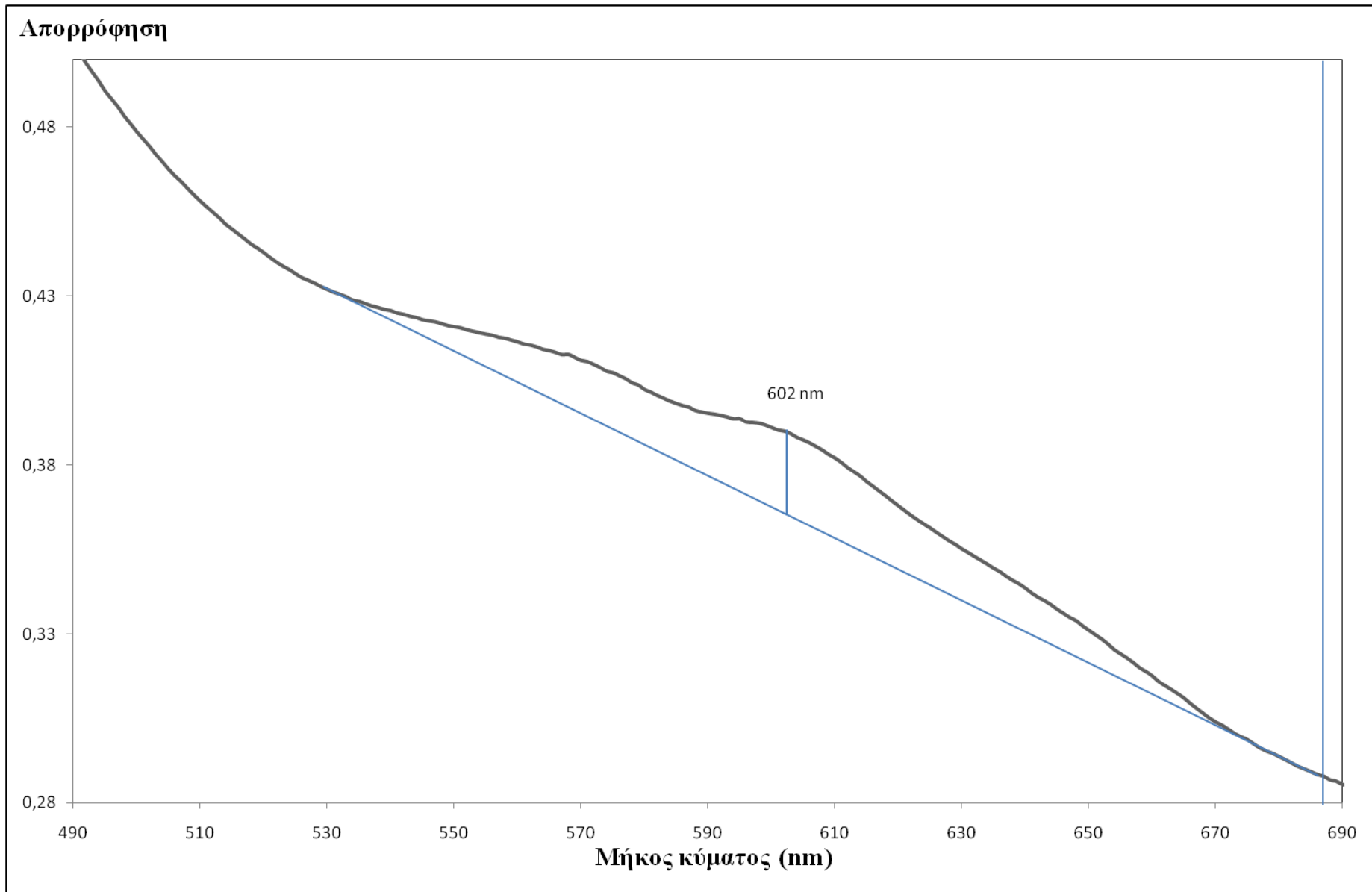


**Σχήμα 7.5.** Φάσμα απορρόφησης του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.

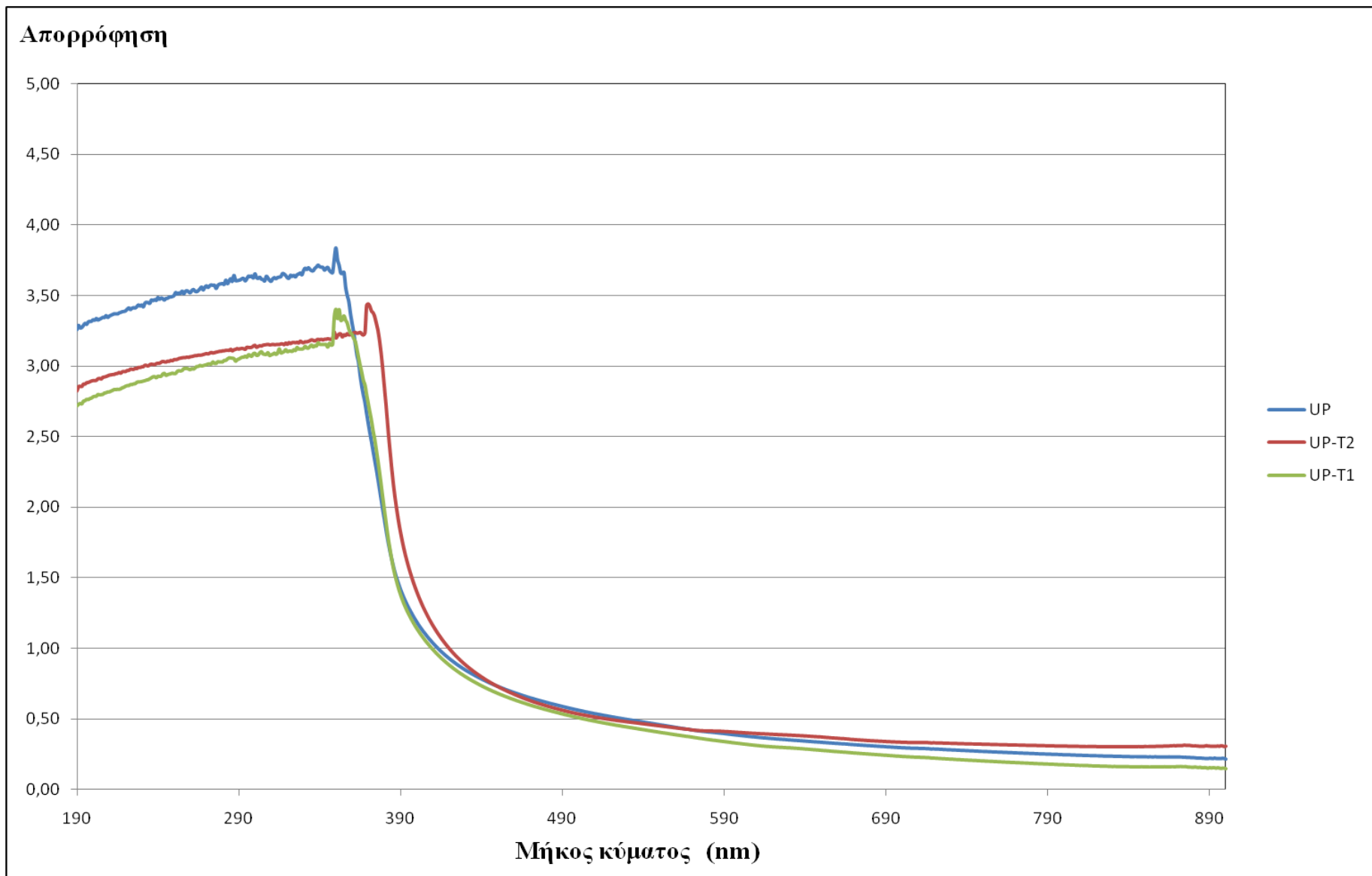


**Σχήμα 7.6.** Επεξεργασία ευρείας κορυφής στο φάσμα UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.

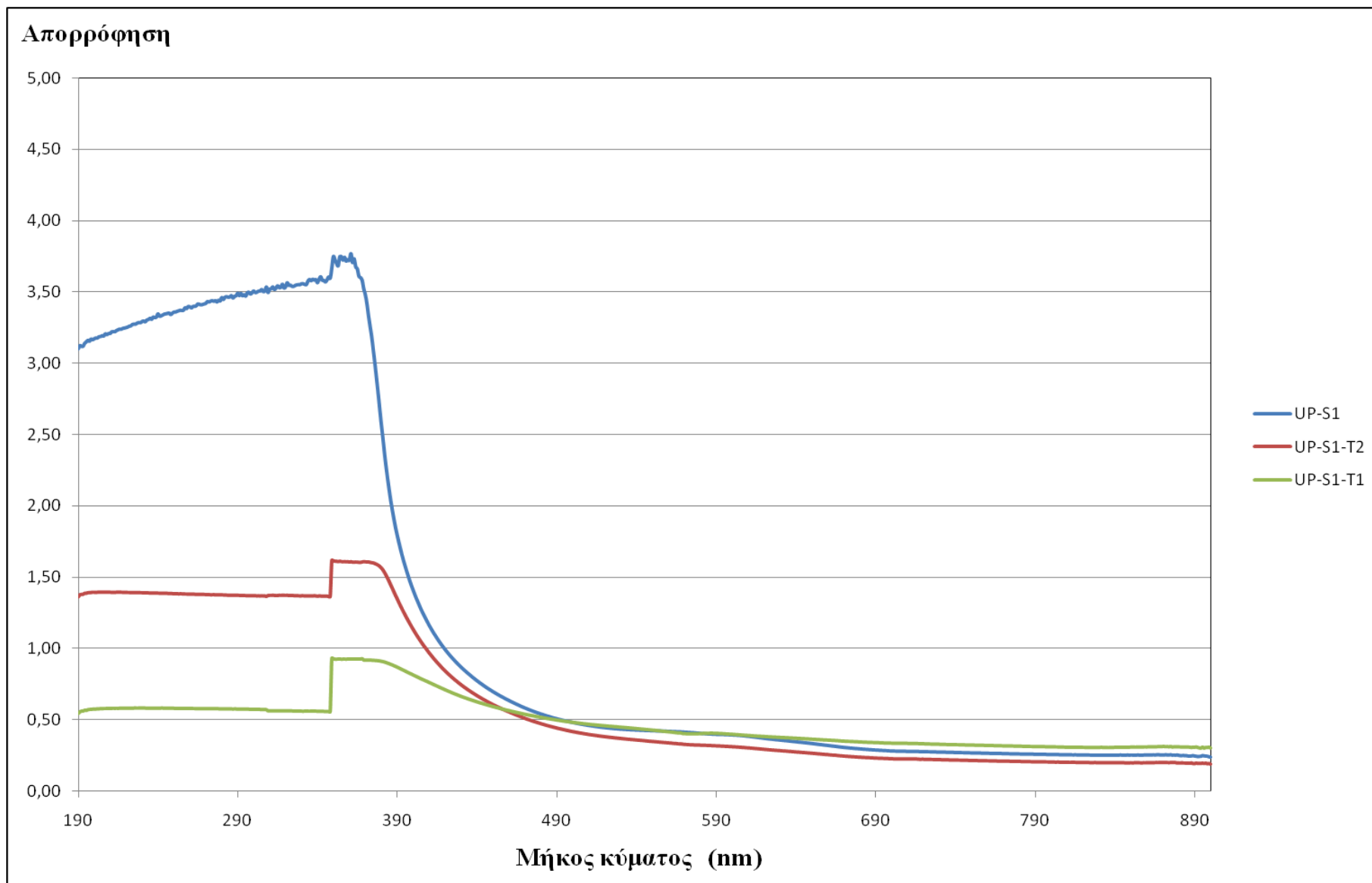




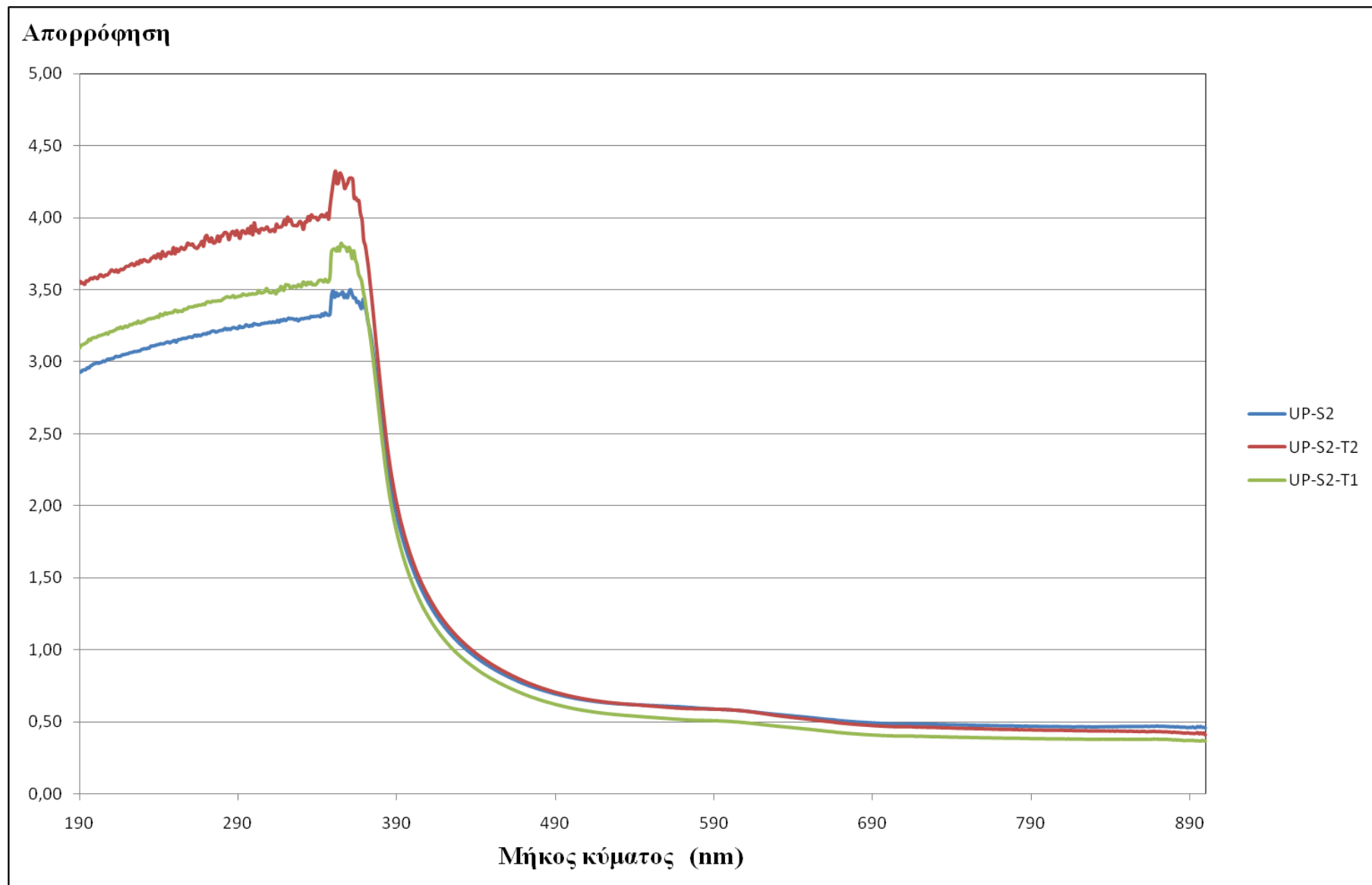
Σχήμα 7.7. Επεξεργασία ασθενούς κορυφής στο φάσμα UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.



**Σχήμα 7.8.** Φάσματα UV-VIS των πολυεστέρων UP, UP-T<sub>2</sub> και UP-T<sub>1</sub>.



**Σχήμα 7.9.** Φάσματα UV-VIS των πολυεστέρων UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>.



**Σχήμα 7.10.** Φάσματα UV-VIS των πολυεστέρων UP-S<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.

Σε επίπεδο ποσοτικής ανάλυσης εξετάστηκε ο λόγος της έντασης απορρόφησης της ευρείας κορυφής που εμφανίζεται στην περιοχή των 350 έως 380 nm, καθώς επίσης και της κορυφής που εμφανίζεται στα 601-602 nm, προς το μετρούμενο πάχος του δοκιμίου που μελετήθηκε στην κάθε περίπτωση.

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέτρηση των εντάσεων της ευρείας κορυφής που εμφανίζεται στα φάσματα UV-VIS των ακόρεστων πολυεστέρων που μελετήθηκαν.

**Πίνακας 7.1.** Μετρήσεις απορρόφησης του καρβονιλίου μέσω της ευρείας κορυφής που εμφανίζεται στα φάσματα UV-VIS, σε σχέση με το πάχος δοκιμίου.

Κωδικός πολυεστέρα	Απορρόφηση (καρβονιλίου)	Πάχος δοκιμίου (mm)	Απορρόφηση/Πάχος ( $\text{mm}^{-1}$ )
UP	3,54	2,95	1,20
UP-T <sub>2</sub>	3,11	3,00	1,04
UP-T <sub>1</sub>	2,99	2,93	1,02
UP-S <sub>1</sub>	3,40	2,99	1,14
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	1,37	3,06	0,45
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	0,60	2,95	0,20
UP-S <sub>2</sub>	2,94	2,88	1,02
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	3,73	3,07	1,21
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	3,35	2,89	1,16

Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέτρηση των εντάσεων της ασθενούς κορυφής που εμφανίζεται στα φάσματα UV-VIS των ακόρεστων πολυεστέρων που μελετήθηκαν.

**Πίνακας 7.1.** Μετρήσεις απορρόφησης μέσω της ασθενούς κορυφής που εμφανίζεται στα φάσματα UV-VIS.

Κωδικός πολυεστέρα	Απορρόφηση (στα 601 nm)	Πάχος δοκιμίου (mm)	Απορρόφηση/Πάχος ( $\text{mm}^{-1}$ )
UP	0,00	2,95	0,00
UP-T <sub>2</sub>	0,00	3,00	0,00
UP-T <sub>1</sub>	0,00	2,93	0,00
UP-S <sub>1</sub>	0,02	2,99	0,01
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	0,01	3,06	0,00
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	0,01	2,95	0,00
UP-S <sub>2</sub>	0,01	2,88	0,01
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	0,02	3,07	0,01
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	0,01	2,89	0,00

### 7.13. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις

- Η κορυφή που εμφανίζεται σε μήκη κύματος 350-380 nm αποδίδεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας λόγω της ομάδας του καρβονυλίου.
- Όσον αφορά τους πολυεστέρες που περιέχουν UV-σταθεροποιητή σε οποιαδήποτε αναλογία, εμφανίζεται στο φάσμα UV-VIS μια ασθενής κορυφή σε μήκη κύματος 601-602 nm. Αντίθετα, στους πολυεστέρες που δεν περιέχουν σταθεροποιητή δεν εμφανίζεται κορυφή σε αυτή την περιοχή μηκών κύματος. Αυτή η παρατήρηση είναι φανερή και στην πρώτη στήλη του Πίνακα 7.2.
- Η κορυφή που εμφανίζεται στα 601-602 nm, θεωρείται ότι οφείλεται σε χρωμοφόρες ομάδες που περιέχονται στα δοκίμια του πολυεστέρα εξαιτίας της προσθήκης σταθεροποιητή. Τα μήκη κύματος 601-602 όπου εμφανίζεται αυτή η κορυφή είναι στην περιοχή μεταξύ κίτρινου και πορτοκαλί χρώματος [9].
- Παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμών σε σχέση με αυτές που προβλέπονται από τη βιβλιογραφία [20]. Η μετατόπιση αυτή θεωρείται ότι σχετίζεται με τη διαδικασία που έχουν ληφθεί οι μετρήσεις με τη μέθοδο φασματομετρίας UV-VIS.
- Εξετάζοντας τον Πίνακα 7.1, παρατηρείται ελάττωση του λόγου της έντασης των κορυφών προς το πάχος του δοκιμίου, όσο αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολήσης. Η ελάττωση της έντασης των κορυφών του καρβονυλίου είναι σύμφωνη με την ανάλυση και τα συμπεράσματα του έκτου κεφαλαίου, όπου περιγράφεται η UV-αποικοδόμηση του πολυεστέρα μέσω των αντιδράσεων οι οποίες αναπτύσσονται αναλυτικά στην παράγραφο 3.2221 του τρίτου κεφαλαίου.
- Στο Σχήμα 7.10 η ένταση της κορυφής που οφείλεται στην απορρόφηση της ομάδας του καρβονυλίου του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub> είναι μικρότερη από τις εντάσεις των κορυφών των πολυεστέρων UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>. Η μέτρηση για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub> δε θεωρείται αξιόπιστη.

## 7.2. Χρωματόμετρο

### 7.21. Αρχή της μεθόδου-Πειραματική διαδικασία

Χρωματομετρία (Colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και τη φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος [28].

Το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία γίνεται κατανοητή με απόλυτη ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, αλλά 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. Έτσι ένας παρατηρητής με σωστή και ακριβή όραση θα αντιλαμβάνεται κατά το ίδιο ποσοστό τυχόν αύξηση ή μείωση της έντασης του φωτός και για τα τρία χρώματα R, G και B, πράγμα το οποίο όμως είναι σχεδόν αδύνατο [29].

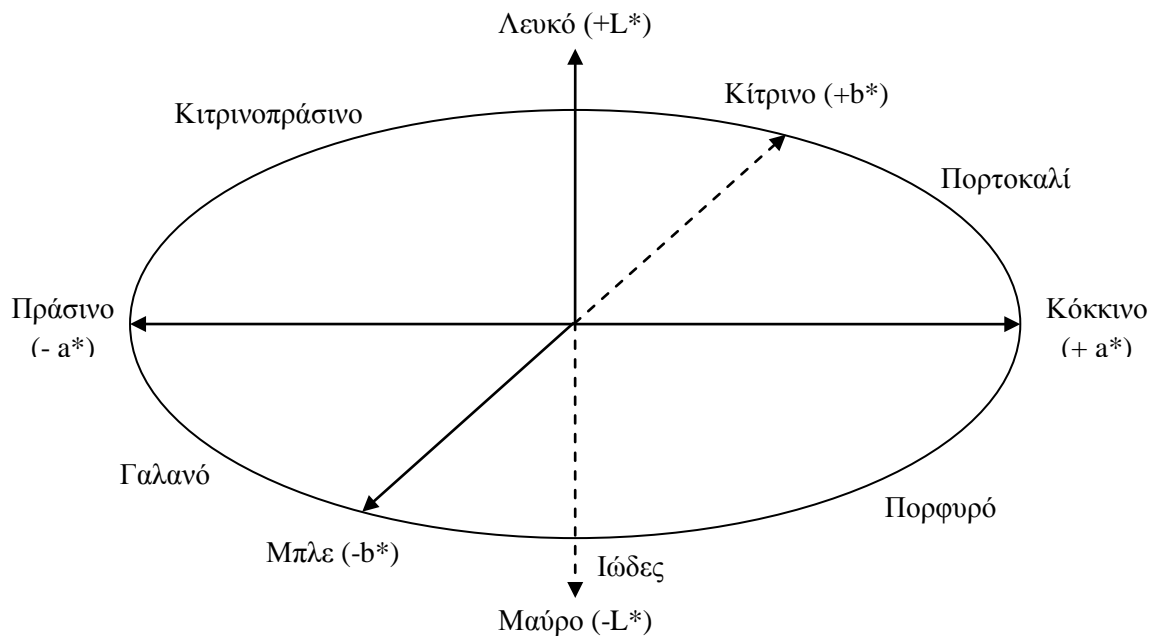
Με βάση την αρχή αυτή λοιπόν της ισοδύναμης διέγερσης των R, G, και B δημιουργήθηκαν τα διάφορα όργανα μέτρησης των χρωμάτων, τα οποία φυσικά βελτιώνονται με το χρόνο ή οδηγούν στη δημιουργία διαφορετικών και περισσότερο εξελιγμένων οργάνων μέτρησης, με αρχή τα **τριχρωματικά χρωματόμετρα** ή **χρωματόμετρα τριών διεγέρσεων** (Tristimulus Colorimeter) [29].

Με μια φωτεινή ακτίνα φωτίζεται ένα δοκίμιο (συνήθως υπό γωνία  $45^\circ$ ) και υποχρεώνεται το ανακλώμενο φως, να περάσει από ένα ανιχνευτή με τρία κατάλληλα φίλτρα (ένα για κάθε ακριβή ποσότητα R, G, και B) προτού εξαχθεί το τελικό αποτέλεσμα. Αυτή είναι η βασική αρχή λειτουργίας των χρωματόμετρων τριών διεγέρσεων, τα οποία στην πράξη έχουν βελτιωθεί εξαιρετικά και αποτελούν ένα εύχρηστο και φθινό εργαλείο στις περιπτώσεις όπου επιδιώκεται η μέτρηση της διαφοράς δυο αποχρώσεων. Τα νεότερα και βελτιωμένα όργανα δε χρησιμοποιούν φίλτρα, αλλά παίρνουν τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, όπως επίσης δε χρησιμοποιούν το ανακλασίμετρο αλλά τη σφαίρα διάχυσης και φυσικά μπορούν να δώσουν αποτελέσματα των χρωματομετρικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , κ.α [29].

Το σύστημα **CIELAB** είναι ένα τριαξονικό σύστημα γεωμετρικών συντεταγμένων με ενιαία και ειδική βαθμονόμηση, ώστε δυο παρεμφερείς αποχρώσεις να έχουν διαφορετική θέση, και η διαφορά δυο γειτονικών σημείων να παριστά τη διαφορά αποχρώσεως μεταξύ τους. Το χρωματικό μοντέλο CIELAB ή  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  παρουσιάστηκε από την διεθνή επιτροπή φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space), ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα την ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών [28, 29].

Στο σύστημα CIELAB, το κάθε χρώμα περιγράφεται από τρία κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες. 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 γι' αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Οι θετικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κόκκινου ενώ οι αρνητικές τιμές αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του πράσινου. Επίσης οι θετικές τιμές  $b^*$  αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κίτρινου, ενώ οι αρνητικές τιμές  $b^*$  αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του μπλε. Το τριαξονικό σύστημα συντεταγμένων CIELAB και η αντιστοιχία των μεγεθών που χρησιμοποιούνται σε κάθε χρώμα, παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.11. Με τη χρήση των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (οι οποίες μαζί με τα αρχικά της CIE έδωσαν το όνομα στο σύστημα), έχουμε άμεση αντίληψη τριών σημαντικών χρωματομετρικών μεγεθών, όπως η φωτεινότητα, η χρωματική πυκνότητα και η χροιά μιας απόχρωσης [28, 29].



**Σχήμα 7.11.** Τριαξονικό σύστημα συντεταγμένων κατά CIE.

Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι χρωματόμετρο τριών διεγέρσεων τύπου Minolta CR-200, ενώ οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα εξάγονται βάσει του συστήματος CIELAB.

Η χρωματομετρική μέθοδος δεν απαιτεί κάποια ειδική προετοιμασία του δείγματος, ωστόσο απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη σωστή χρήση της συσκευής. Μεγάλη σημασία έχει επίσης, η επιλογή όσο το δυνατόν πιο επίπεδων και χωρίς τραχύτητα σημείων του δοκιμίου.



## 7.22. Αποτελέσματα

Για κάθε τύπο σκληρυμένου ακόρεστου πολυεστέρα (ένα δοκίμιο από κάθε περίπτωση) έχουν ληφθεί τέσσερις μετρήσεις μέσω του χρωματόμετρου, ανά τακτές αποστάσεις του δοκιμίου και σε σημεία με όσο το δυνατόν λιγότερη τραχύτητα και ανομοιομορφία της επιφάνειας. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις αυτές έγιναν μόνο στα δοκίμια πλάτους 17 mm, καθώς η επιφάνεια των δοκιμίων πλάτους 10 mm δεν ήταν επαρκής ώστε να καλύψει το δέκτη του σήματος του χρωματόμετρου. Στη συνέχεια, από το μέσο όρο των τιμών που προέκυψαν για κάθε μετρούμενη παράμετρο βάσει του συστήματος CIELAB, υπολογίζονται τα μεγέθη της χρωματικότητας, της γωνίας απόχρωσης και του συνολικού χρώματος σε κάθε περίπτωση. Οι τιμές όλων αυτών των παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3. Οι μαθηματικές σχέσεις από τις οποίες προκύπτουν τα μεγέθη  $C^*$ ,  $H^*$  και  $E^*$  είναι οι εξής [28, 29]:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

$$H^* = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

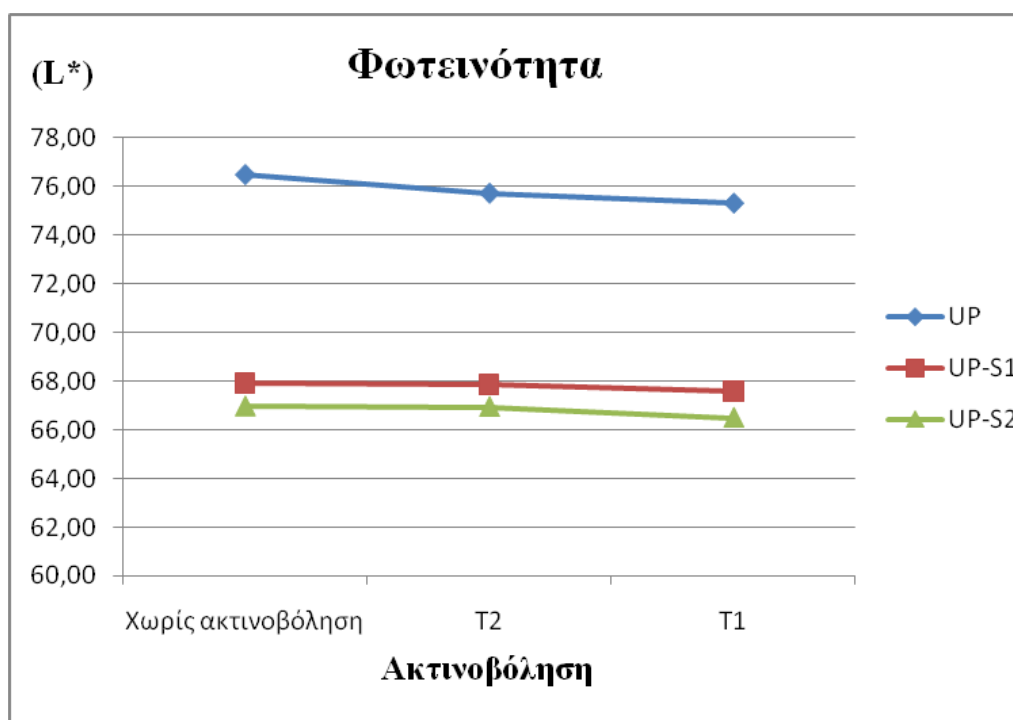
$$E^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2 + (C^*)^2}$$

**Πίνακας 7.3.** Ο μέσος όρος από τις μετρούμενες τιμές των παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$  και  $E^*$  για όλες τις περιπτώσεις των σκληρυμένων πολυεστέρων.

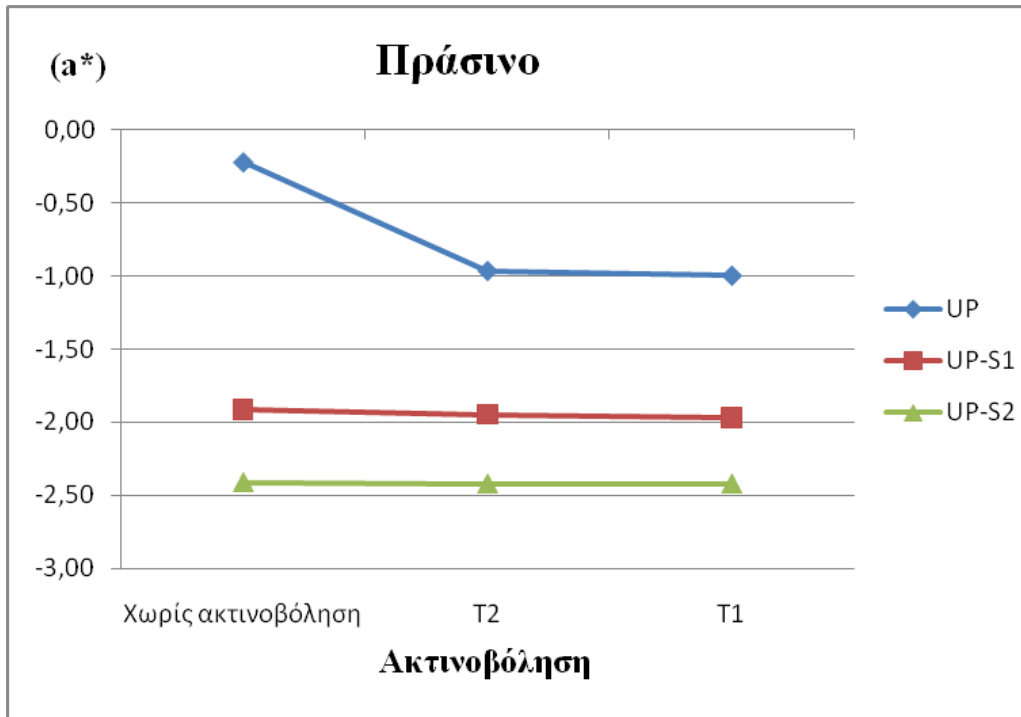
Σύσταση/ Προέλευση	Μετρούμενα μεγέθη			Υπολογιζόμενα μεγέθη		
Κωδικός	Φωτεινότητα $L^*$	Πράσινο $a^*$	Κίτρινο $b^*$	Χρωματικότητα $C^*$	Γωνία απόχρωσης $H^*$	Συνολικό χρώμα $E^*$
UP	76,48	-0,22	9,51	9,85	-1,01	13,93
UP-S <sub>1</sub>	67,91	-1,92	22,33	22,41	0,78	31,70
UP-S <sub>2</sub>	66,96	-2,41	24,73	24,84	-0,90	35,14
UP-T <sub>1</sub>	75,33	-1,00	13,68	13,29	-1,22	18,80
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	67,57	-1,97	25,13	25,21	-4,78	35,65
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	66,49	-2,42	25,79	25,90	-0,35	36,63
UP-T <sub>2</sub>	75,73	-0,97	12,39	12,43	-4,14	17,57
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	67,86	-1,95	24,91	24,99	-4,38	35,34
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	66,94	-2,42	25,74	25,85	-0,38	36,56

Επίσης, στα Σχήματα 7.12 έως και 7.16 παρουσιάζεται η επίδραση της UV-ακτινοβολίας σε κάθε παράμετρο του χρώματος. Η χρωματομετρική παράμετρος της γωνίας απόχρωσης έχει παραληφθεί από τα διαγράμματα, καθώς δε συμβάλλει στην εξαγωγή επιπλέον συμπερασμάτων από όσα εξάγονται μέσω των άλλων παραμέτρων. Σε αυτά τα διαγράμματα οι πολυεστέρες θεωρούνται ως διαφορετικά υλικά βάσει της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή που περιέχουν. Οι κωδικοί των πολυεστέρων που αναγράφονται σε αυτά τα διαγράμματα υποδεικνύουν μόνο την αναλογία προσθήκης σταθεροποιητή. Ο πλήρης κωδικός του κάθε πολυεστέρα που παρουσιάζεται στα διαγράμματα αυτά, μπορεί να εξαχθεί από τον κωδικό που αναγράφεται στο υπόμνημα κάθε διαγράμματος σε συνδυασμό με την ένταση ακτινοβολήσης που αναγράφεται στον οριζόντιο άξονα του διαγράμματος αυτού. Τα ξεχωριστά διαγράμματα για τις παραμέτρους αυτές έχουν τοποθετηθεί στο παράρτημα της εργασίας.

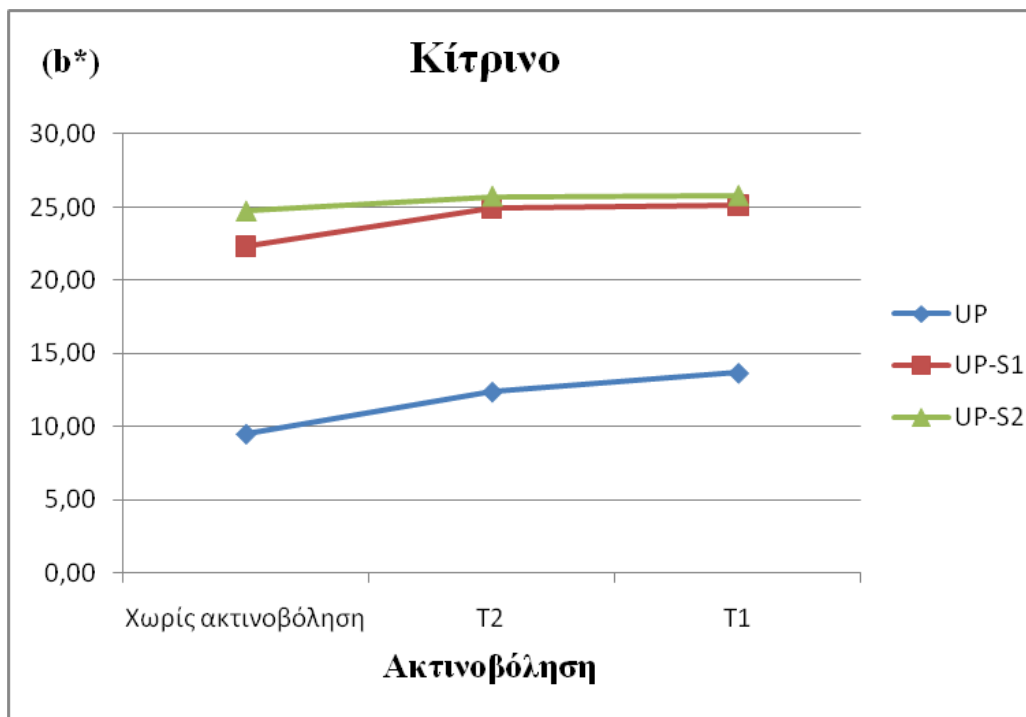
Στο παράρτημα της εργασίας έχουν τοποθετηθεί επίσης τα ραβδογράμματα που παρουσιάζουν τις τιμές για κάθε παράμετρο της χρωματομετρικής μεθόδου, για όλους τους πολυεστέρες από κοινού. Σε αυτά τα ραβδογράμματα η κατανομή σε κατηγορίες έχει γίνει με βάση τις συνθήκες ακτινοβολήσης.



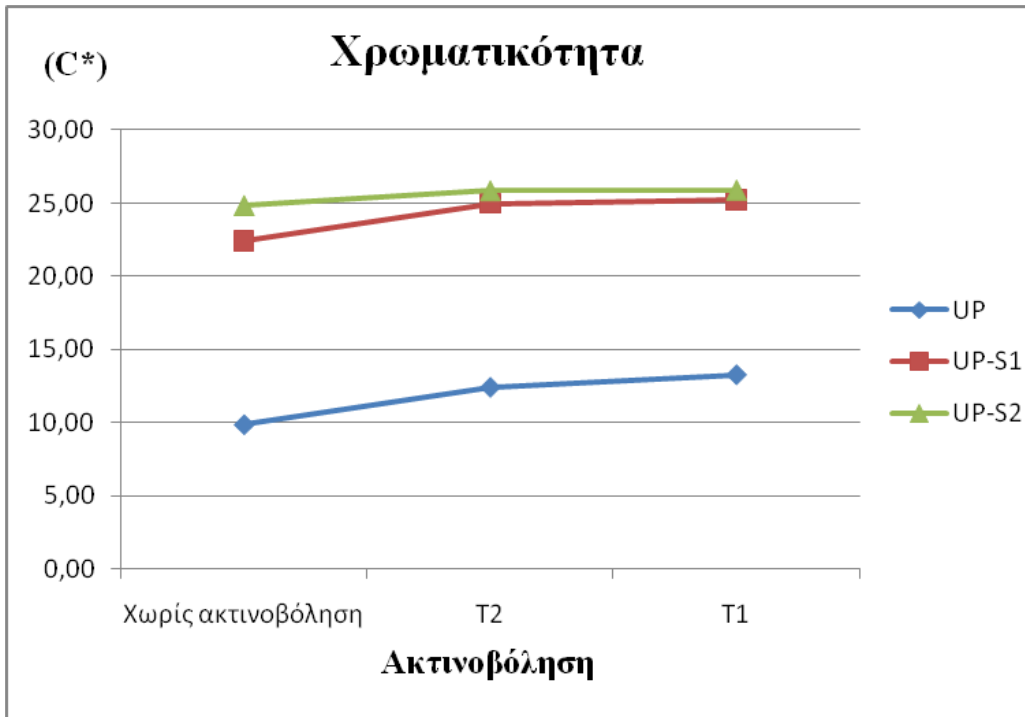
**Σχήμα 7.12.** Διάγραμμα τιμών της φωτεινότητας για κάθε πολυεστέρα, σε σχέση με την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.



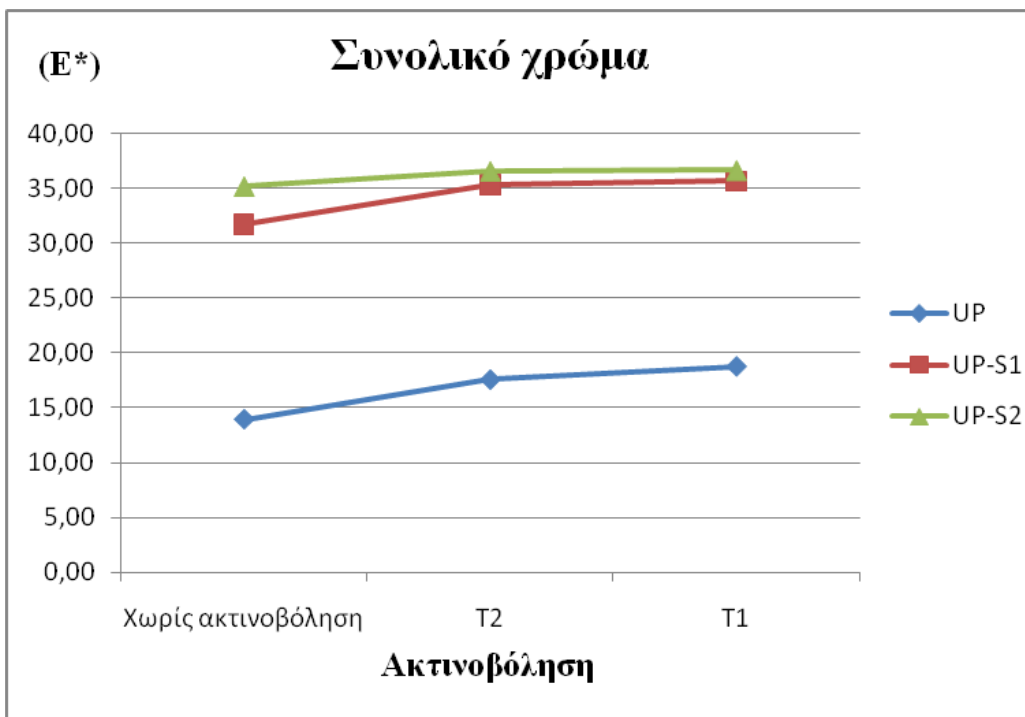
**Σχήμα 7.13.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κόκκινο-πράσινο για κάθε πολυεστέρα, σε σχέση με την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.



**Σχήμα 7.14.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κίτρινο-μπλε για κάθε πολυεστέρα, σε σχέση με την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.



**Σχήμα 7.15.** Διάγραμμα τιμών της χρωματικότητας για κάθε πολυεστέρα, σε σχέση με την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.



**Σχήμα 7.16.** Διάγραμμα τιμών του συνολικού χρώματος για κάθε πολυεστέρα, σε σχέση με την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.

### 7.23. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις

Από την επεξεργασία και ανάλυση των μετρήσεων της χρωματομετρικής μεθόδου που προηγήθηκε, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα :

- Η πρώτη παρατήρηση που γίνεται με βάση το Σχήμα 7.12, είναι ότι η φωτεινότητα των πολυεστέρων παρουσιάζει σημαντική ελάττωση λόγω της προσθήκης σταθεροποιητή. Κάτι τέτοιο παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις όπου έχει προστεθεί σταθεροποιητής σε οποιαδήποτε αναλογία. Αυτό είναι φανερό αφού οι γραμμές που αντιστοιχούν στους πολυεστέρες που περιέχουν σταθεροποιητή βρίσκονται αρκετά πιο χαμηλά από τη γραμμή του καθαρού πολυεστέρα (χωρίς πρόσθετο).

- Στο Σχήμα 7.13 και 7.14 παρατηρείται η σημαντική μεταβολή που παρουσιάζεται στις αποχρώσεις των σκληρυμένων πολυεστέρων λόγω της προσθήκης σταθεροποιητή. Συγκεκριμένα, παρατηρείται χρωματισμός του πολυεστέρα σε αποχρώσεις του πράσινου και του κίτρινου χρώματος. Η παρατήρηση αυτή όπως και η προηγούμενη, είναι αντιληπτή και δια γυμνού οφθαλμού. Τα δοκίμια των πολυεστέρων που περιέχουν σταθεροποιητή παρουσιάζουν πιο έντονο χρώμα σε σχέση με τα δοκίμια πολυεστέρα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη σταθεροποιητή. Αυτή η παρατήρηση είναι σύμφωνη με την παρατήρηση που έγινε προηγουμένως μέσω της μεθόδου UV-VIS, σχετικά με την ύπαρξη κάποιας χρωμοφόρας ομάδας στους πολυεστέρες που περιέχουν σταθεροποιητή, η οποία απορροφά ακτινοβολία με μήκος κύματος 602 nm.

- Η επίδραση της ακτινοβολίας προκαλεί μείωση της φωτεινότητας όπως παρατηρείται στο Σχήμα 7.12. Από τα Σχήματα 7.15 και 7.16 εξάγεται το συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνεται η ένταση της UV-ακτινοβολίας τα δοκίμια όλων των περιπτώσεων χρωματίζονται περισσότερο. Τόσο η ελάττωση της φωτεινότητας όσο και ο χρωματισμός των δοκιμίων, αποδίδονται στην αποικοδόμηση του πολυεστέρα που προκαλείται μέσω της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας.

- Ωστόσο, όπως προκύπτει από τα ίδια σχήματα, στις περιπτώσεις των πολυεστέρων που περιέχουν UV-σταθεροποιητή, τόσο η ελάττωση της φωτεινότητας όσο και ο χρωματισμός που προκαλείται μέσω της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας, έχουν περιοριστεί. Αυτό είναι φανερό αφού οι γραμμές των παραπάνω σχημάτων που αναφέρονται σε πολυεστέρες που περιέχουν σταθεροποιητή, εμφανίζουν μικρότερη κλίση (μικρότερη μεταβολή του εν λόγω χρωματικού παράγοντα σε σχέση με την ένταση της ακτινοβολίας) σε σχέση με τις γραμμές που αναφέρονται σε πολυεστέρες χωρίς σταθεροποιητή. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι η προσθήκη UV-σταθεροποιητή TINUVIN 144 στους ακόρεστους πολυεστέρες λειτούργησε ως ανασταλτικός παράγοντας της αποικοδόμησης, σταθεροποιώντας το υλικό έναντι της UV-ακτινοβολίας, όπως ήταν αναμενόμενο.

- Όπως παρατηρείται σε όλα τα διαγράμματα, εκτός από εκείνο της γωνίας απόχρωσης, η σταθερότητα των χρωματομετρικών ιδιοτήτων του ακόρεστου πολυεστέρα αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας σταθεροποιητή που περιέχεται σε αυτόν αφού η κλίση της γραμμής που αντιστοιχεί στον πολυεστέρα γίνεται ακόμα μικρότερη.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

---

## Μηχανικές ιδιότητες μορφοποιημένου ακόρεστου πολυεστέρα

### 8.1. Αρχή της μεθόδου

#### 8.11. Μέθοδος κάμψης τριών σημείων

Αντοχή σε κάμψη είναι η αντοχή που παρουσιάζουν τα δοκίμια του υλικού, όταν υποβάλλονται σε καμπτική καταπόνηση με το φορτίο να ενεργεί κάθετα προς τον άξονά τους [15].

Η μέθοδος κάμψης τριών σημείων (3-point bending test) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.

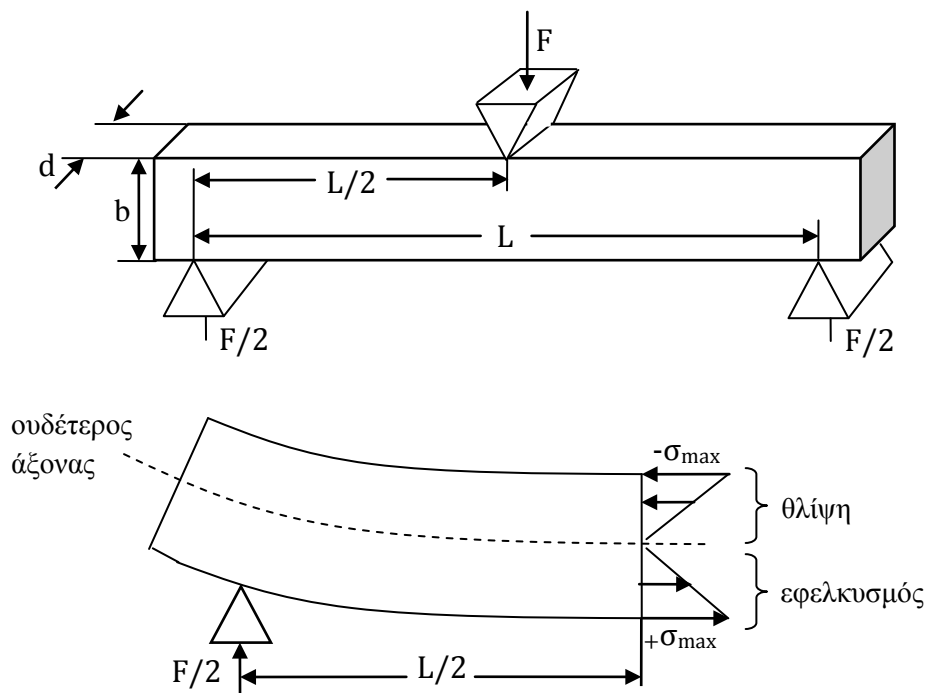
Η αντοχή σε κάμψη επηρεάζεται σημαντικά από το λόγο  $L/b$  του μήκους ( $L$ ) προς το πάχος, ( $b$ ). Για λόγο  $L/b < 3,5$  το αποτέλεσμα δεν μπορεί να θεωρηθεί ως αντοχή σε κάμψη [15, 30].

Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη για δοκιμή κάμψης τριών σημείων. Οι τάσεις εμφανίζουν αντίθετο πρόσημό εκατέρωθεν του ουδέτερου άξονα της κάμψης. Το τμήμα του δοκιμίου επάνω από αυτόν βρίσκεται σε κατάσταση θλίψης, ενώ κάτω από αυτόν σε κατάσταση εφελκυσμού. Η μέγιστη τιμή της καταπόνησης, στις εξωτερικές επιφάνειες ενός δοκιμίου τετραγωνικής διατομής, δίνεται σε απόλυτη τιμή από τη σχέση [20, 30]:

$$|\sigma_{max}| = \frac{3}{2} \left( \frac{F * L}{b * d^2} \right)$$

όπου  $\sigma_{max}$  σε MPa,  $F$  σε N, και  $L, b, d$  σε mm.

Η παραπάνω σχέση ισχύει για κάμψη τριών σημείων, όπου  $F$  το επιβαλλόμενο φορτίο στο κέντρο του δοκιμίου,  $L$  η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης,  $d$  το πλάτος και  $b$  το πάχος του δοκιμίου.



**Σχήμα 8.1.** Σχηματική απεικόνιση της δοκιμής κάμψης τριών σημείων, και της αντίστοιχης κατανομής των τάσεων.

## 8.12. Μέθοδος βραχείας δοκού

Αντοχή σε διάτμηση είναι η αντοχή που παρουσιάζουν τα δοκίμια ενός υλικού όταν υποβάλλονται σε ψαλιδισμό ή σε ολίσθηση διατομής, στο επίπεδο όπου επενεργεί η δύναμη [15].

Η μέθοδος βραχείας δοκού (short beam test) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αντοχής σε διάτμηση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Πρόκειται για μια μέθοδο στην οποία η φόρτιση των δοκιμίων γίνεται πάλι σε τρία σημεία όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Σε αυτή την περίπτωση όμως, η απόσταση μεταξύ των σημείων της φόρτισης είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη απόσταση της μεθόδου μέτρησης της αντοχής σε κάμψη [31].

Ως αποτέλεσμα της φόρτισης εμφανίζεται κατανομή διατμητικής τάσης στη διατομή του δοκιμίου η οποία μεγιστοποιείται στο επίπεδο του ουδέτερου άξονα. Η διατμητική αυτή τάση δίνεται από την εξής σχέση [20, 31]:

$$|\tau_{max}| = 0,75 \left( \frac{F}{b * d} \right)$$

όπου  $\tau_{max}$  σε MPa, F σε N, και b,d σε mm.

## 8.2. Πειραματική διαδικασία

Οι μηχανικές ιδιότητες των σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων, και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση, προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα DIN 53 452 και ASTM-NORM.D 2344-65 T αντίστοιχα.

Στις μετρήσεις της αντοχής σε κάμψη, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια διαστάσεων 130x10 mm (πάχους  $3.0 \pm 0,5$  mm). Στις μετρήσεις της αντοχής σε διάτμηση, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια διαστάσεων 135x17 mm (πάχους  $3.0 \pm 0,5$  mm). Το πάχος κάθε δοκιμίου μετρήθηκε με παχύμετρο οπότε διαπιστώθηκε ότι όλα ήταν εντός του εύρους που αναφέρεται πιο πάνω.

Στις δοκιμές κάμψης και διάτμησης χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό δυναμόμετρο, το οποίο με την άσκηση πίεσης, μετρά σε αναλογική ένδειξη την προκύπτουσα παραμόρφωση. Αρχικά ρυθμίστηκε η διάταξη μέτρησης, ώστε τα στηρίγματα των δυο άκρων να έρθουν στην επιθυμητή θέση. Στις δοκιμές μέτρησης της αντοχής σε κάμψη η απόσταση μεταξύ των στηριγμάτων ήταν  $L=100$  mm, ενώ στις δοκιμές μέτρησης της αντοχής σε διάτμηση η απόσταση αυτή ήταν  $L=10$  mm.

Ακολουθεί εφαρμογή τάσης στο δοκίμιο μέχρι αυτό να θραυσθεί, ενώ καταγράφεται η ένδειξη του οργάνου. Μέσω πληροφοριών που παρέχονται από τον κατασκευαστή, σχετικά με τη βαθμονόμηση της διάταξης αντιστοιχίζεται η ένδειξη που προκύπτει σε μονάδες Newton (N). Η αντιστοίχιση έγινε θεωρώντας γραμμική τη σχέση μεταξύ της ένδειξης του οργάνου και της μονάδας δύναμης, με πολύ καλή προσέγγιση στην περιοχή όπου προέκυψαν οι μετρήσεις.

Η μέγιστη τάση στην περίπτωση της κάμψης, εξάγεται μέσω της σχέσης που περιγράφεται πιο πάνω και συμβολίζεται ως  $S_b$ , μετρούμενη σε (MPa). Αντίστοιχα η μέγιστη τάση στην περίπτωση της διάτμησης συμβολίζεται ως  $T_b$ , επίσης μετρούμενη σε (MPa).



## 8.3. Αποτελέσματα-Παρατηρήσεις

### 8.31. Αποτελέσματα

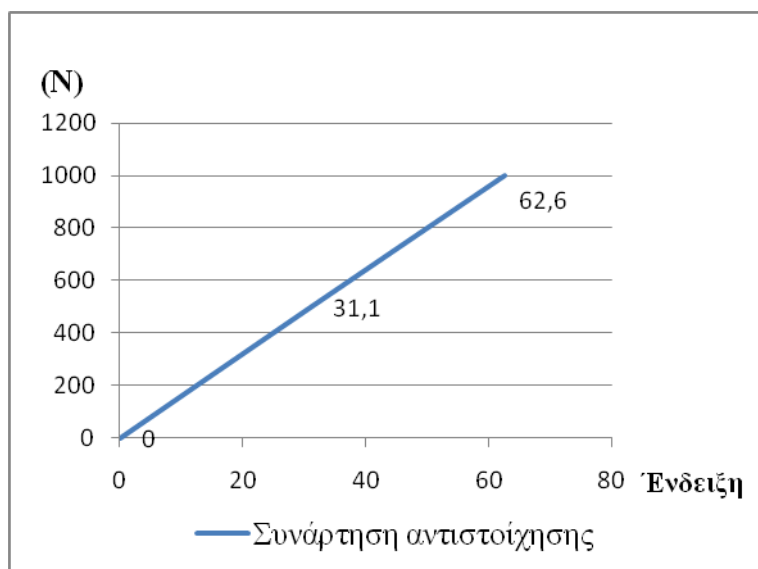
Η συνάρτηση αντιστοίχισης των ενδείξεων, της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, σε (N), αντιστοιχεί σε ευθεία ελαχίστων τετραγώνων με εξίσωση:

$$y = 15,97 * x + 1,07$$

Οι μετρήσεις όλων των περιπτώσεων εμφανίστηκαν στην περιοχή (0,7-36), όπου μπορούμε να θεωρήσουμε γραμμική συμπεριφορά όπως προκύπτει από τα δεδομένα βαθμονόμησης του κατασκευαστή της διάταξης. Αυτό γίνεται σαφές με το Σχήμα 8.2.

**Πίνακας 8.1.** Τιμές βαθμονόμησης από τον κατασκευαστή της διάταξης.

Ένδειξη οργάνου	(N)
0	0
31,1	500
62,6	1000



**Σχήμα 8.2.** Η γραμμική προσέγγιση της συνάρτησης μεταξύ της ένδειξης του οργάνου και της μονάδας Newton.

Στον Πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις μετρήσεις της αντοχής των πολυεστέρων σε κάμψη, με τη μέθοδο κάμψης τριών σημείων. Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρείται σταθερό το πάχος του δοκιμίου ( $b=3 \text{ mm}$ ), όπως επίσης και το πλάτος του δοκιμίου ( $d= 10 \text{ mm}$ ).

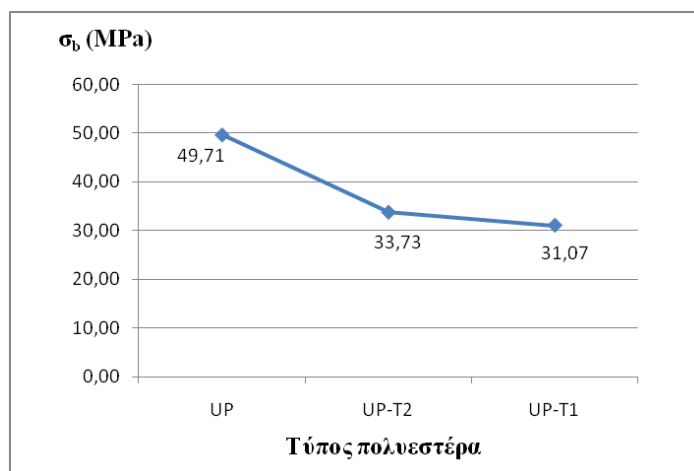
**Πίνακας 8.2.** Μετρήσεις αντοχής των πολυεστέρων σε κάμψη, και επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν.

Κωδικός	ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΙΝΟΥΒΙΝ 144 % w/w	ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΜΕΤΡΗΣΗ (ένδειξη οργάνου)	ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΜΕΤΡΗΣΗ (N)	ΑΝΤΟΧΗ $\sigma_b$ (MPa)
UP	0,00	1,80	29,83	<b>49,71</b>
UP-S <sub>1</sub>	0,15	0,90	15,45	<b>25,75</b>
UP-S <sub>2</sub>	0,30	0,80	13,85	<b>23,09</b>
UP-T <sub>2</sub>	0,00	1,20	20,24	<b>33,73</b>
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	0,15	0,80	13,85	<b>23,09</b>
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	0,30	0,70	12,25	<b>20,42</b>
UP-T <sub>1</sub>	0,00	1,10	18,64	<b>31,07</b>
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	0,15	0,80	13,85	<b>23,09</b>
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	0,30	0,70	12,25	<b>20,42</b>

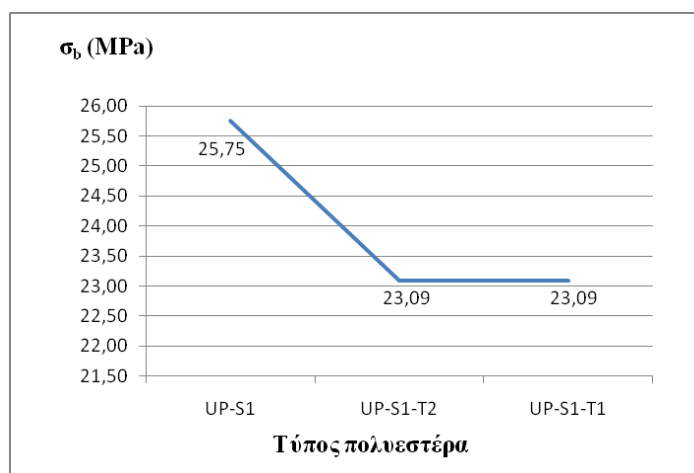


**Σχήμα 8.3.** Συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα της αντοχής των ακόρεστων πολυεστέρων σε κάμψη.

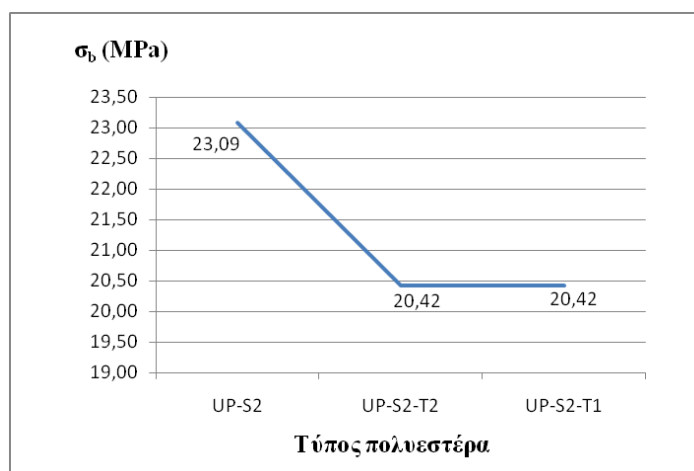
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ξεχωριστά τα διαγράμματα της αντοχής των πολυεστέρων σε κάμψη :



Σχήμα 8.4. Αντοχή πολυεστέρα σε κάμψη, που δεν περιέχει σταθεροποιητή.



Σχήμα 8.5. Αντοχή πολυεστέρα σε κάμψη, που περιέχει σταθεροποιητή 0,15 % κ. β.

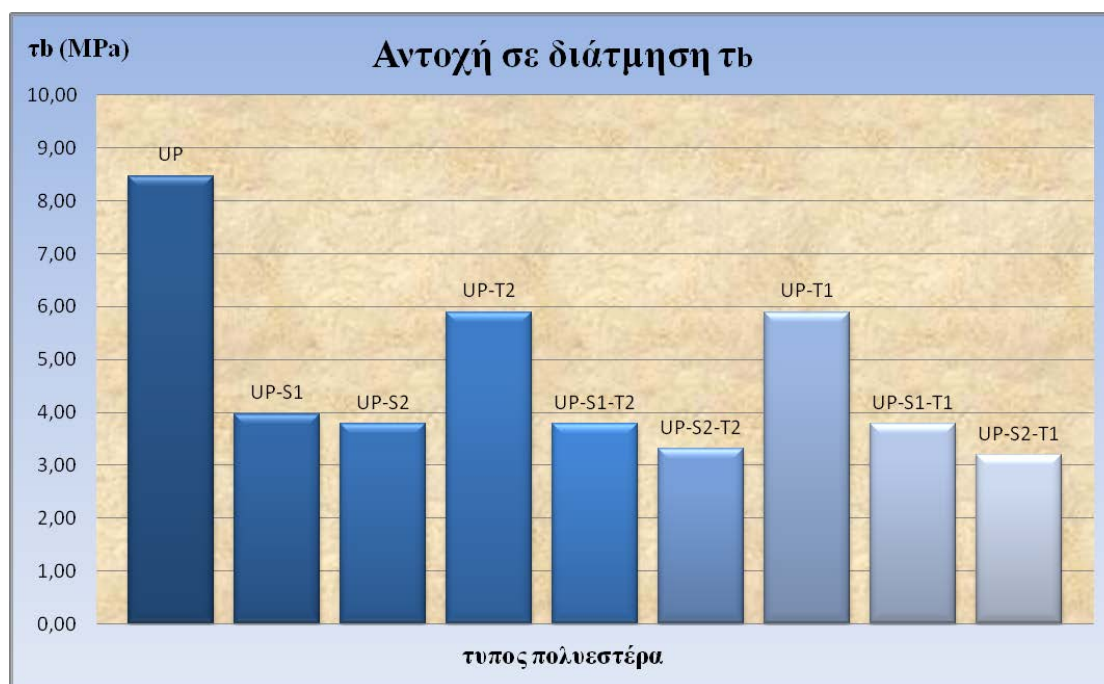


Σχήμα 8.6. Αντοχή πολυεστέρα σε κάμψη, που περιέχει σταθεροποιητή 0,30 % κ. β.

Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις μετρήσεις της αντοχής των πολυεστέρων σε διάτμηση, με τη μέθοδο της βραχείας δοκού. Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρείται σταθερό το πάχος του δοκιμίου ( $b=3 \text{ mm}$ ), όπως επίσης και το πλάτος του δοκιμίου ( $d=17 \text{ mm}$ ).

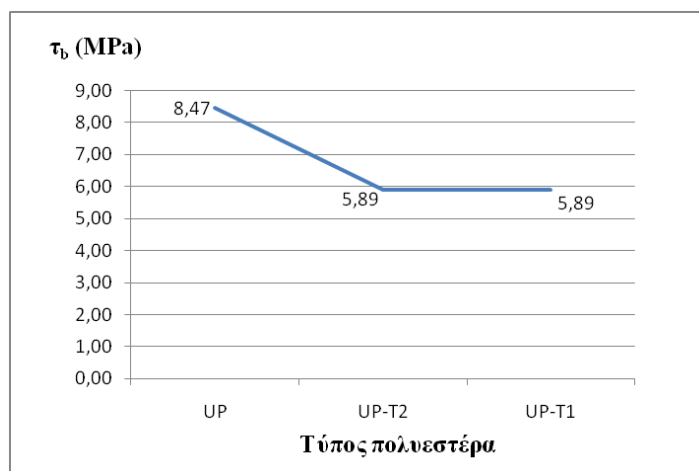
**Πίνακας 8.3.** Μετρήσεις αντοχής των πολυεστέρων σε διάτμηση, και επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν.

Κωδικός	ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΙΝΟΥΒΙΝ 144 % w/w	ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΜΕΤΡΗΣΗ (ένδειξη οργάνου)	ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΜΕΤΡΗΣΗ (N)	ΑΝΤΟΧΗ $\tau_b$ (MPa)
UP	0,00	36,00	576,14	<b>8,47</b>
UP-S <sub>1</sub>	0,15	16,80	269,44	<b>3,96</b>
UP-S <sub>2</sub>	0,30	16,00	256,66	<b>3,77</b>
UP-T <sub>2</sub>	0,00	25,00	400,42	<b>5,89</b>
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	0,15	16,00	256,66	<b>3,77</b>
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	0,30	14,00	224,71	<b>3,30</b>
UP-T <sub>1</sub>	0,00	25,00	400,42	<b>5,89</b>
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	0,15	16,00	256,66	<b>3,77</b>
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	0,30	13,50	216,72	<b>3,19</b>

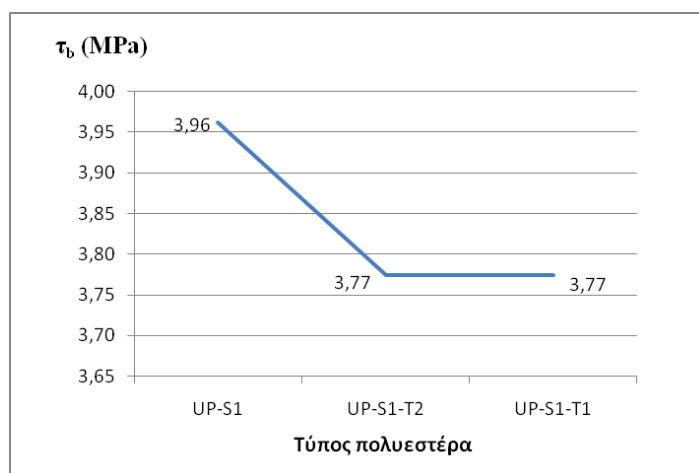


**Σχήμα 8.7.** Συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα της αντοχής των ακόρεστων πολυεστέρων σε διάτμηση.

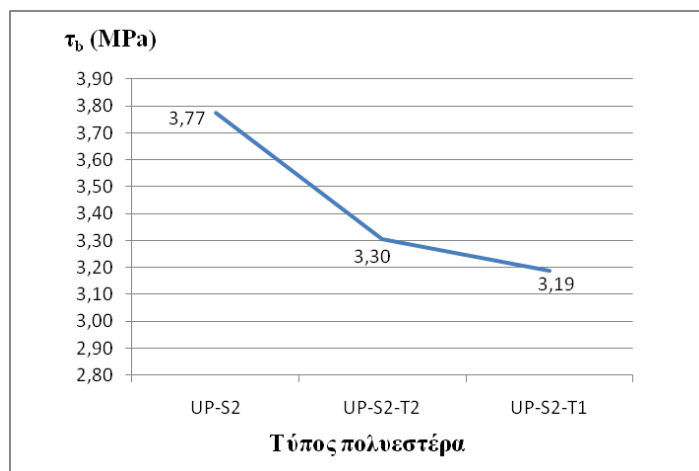
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ξεχωριστά τα διαγράμματα της αντοχής των πολυεστέρων σε διάτμηση :



Σχήμα 8.8. Αντοχή πολυεστέρα σε διάτμηση, που δεν περιέχει σταθεροποιητή.



Σχήμα 8.9. Αντοχή πολυεστέρα σε διάτμηση, που περιέχει σταθεροποιητή 0,15 % κ. β.



Σχήμα 8.10 Αντοχή πολυεστέρα σε διάτμηση, που περιέχει σταθεροποιητή 0,30 % κ. β.

Στους Πίνακες 8.4, 8.5 και 8.6 παρουσιάζεται η ελάττωση των μηχανικών αντοχών για κάθε κατηγορία σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων ξεχωριστά. Η κατανομή σε κατηγορίες έχει γίνει θεωρώντας ότι ο πολυεστέρας διαφοροποιείται ως υλικό με βάση την περιεκτικότητά του σε σταθεροποιητή.

**Πίνακας 8.4.** Σχετική ελάττωση των μηχανικών αντοχών εξαιτίας της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας, σε πολυεστέρες χωρίς σταθεροποιητή.

Κωδικός	Αντοχή σε κάμψη	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε κάμψη	Αντοχή σε διάτμηση	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε διάτμηση
(i)	$\sigma_b$ (MPa)	$\frac{\sigma_{bi} - \sigma_{bUP}}{\sigma_{bUP}} * 100$ (%)	$\tau_b$ (MPa)	$\frac{\tau_{bi} - \tau_{bUP}}{\tau_{bUP}} * 100$ (%)
UP	49,71	—	8,47	—
UP-T <sub>2</sub>	33,73	32,1 %	5,89	30,5 %
UP-T <sub>1</sub>	31,07	37,5 %	5,89	30,5 %

**Πίνακας 8.5.** Σχετική ελάττωση των μηχανικών αντοχών εξαιτίας της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας, σε πολυεστέρες με σταθεροποιητή σε αναλογία 0,15 % κ.β.

Κωδικός	Αντοχή σε κάμψη	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε κάμψη	Αντοχή σε διάτμηση	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε διάτμηση
(i)	$\sigma_b$ (MPa)	$\frac{\sigma_{bi} - \sigma_{bUP-S1}}{\sigma_{bUP}} * 100$ %	$\tau_b$ (MPa)	$\frac{\tau_{bi} - \tau_{bUP-S1}}{\tau_{bUP}} * 100$ %
UP-S <sub>1</sub>	25,75	—	3,96	—
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>	23,09	10,3 %	3,77	4,8 %
UP-S <sub>1</sub> -T <sub>1</sub>	23,09	10,3 %	3,77	4,8 %

**Πίνακας 8.6.** Σχετική ελάττωση των μηχανικών αντοχών εξαιτίας της απορρόφησης UV-ακτινοβολίας, σε πολυεστέρες με σταθεροποιητή σε αναλογία 0,30 % κ.β.

Κωδικός	Αντοχή σε κάμψη	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε κάμψη	Αντοχή σε διάτμηση	Σχετική ελάττωση της αντοχής σε διάτμηση
(i)	$\sigma_b$ (MPa)	$\frac{\sigma_{bi} - \sigma_{bUP-S2}}{\sigma_{bUP}} * 100$ %	$\tau_b$ (MPa)	$\frac{\tau_{bi} - \tau_{bUP-S2}}{\tau_{bUP}} * 100$ %
UP-S <sub>2</sub>	23,09	—	3,77	—
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	20,42	11,6 %	3,30	12,5 %
UP-S <sub>2</sub> -T <sub>1</sub>	20,42	11,6 %	3,19	15,4 %

### 8.32. Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις

Από την επεξεργασία και ανάλυση που προηγήθηκε, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα :

- Μέσω των Σχημάτων 8.4. και 8.8. παρατηρείται μια πολύ σημαντική ελάττωση, τόσο της αντοχής σε κάμψη όσο και της αντοχής σε διάτμηση των ακόρεστων πολυεστέρων που δεν περιείχαν σταθεροποιητή, ύστερα από ακτινοβολήση. Η ελάττωση αυτή αποδίδεται στην φωτοαποικοδόμηση που συμβαίνει καθώς υποβάλλονται τα δοκίμια του πολυεστέρα σε επεξεργασία μέσω UV-ακτινοβολίας.

- Αντίθετα, στους πολυεστέρες που περιείχαν σταθεροποιητή σε οποιοδήποτε ποσοστό, αυτή η ελάττωση ήταν πολύ μικρότερη. Αυτή η παρατήρηση γίνεται με τη βοήθεια των Πινάκων 8.4, 8.5 και 8.6. Η ελάττωση της αντοχής σε κάμψη του ακόρεστου πολυεστέρα που δεν περιέχει σταθεροποιητή φτάνει μέχρι 37,5 % (για έντονες συνθήκες ακτινοβολήσης), και η ελάττωση της αντοχής σε διάτμηση φτάνει μέχρι 30,5 %. Η αντίστοιχη ελάττωση της αντοχής σε κάμψη για τον πολυεστέρα που περιείχε σταθεροποιητή σε συγκέντρωση 0,15 % (UP-S<sub>1</sub>) είναι 10,3 % και η αντίστοιχη ελάττωση της αντοχής σε διάτμηση είναι 4,8 %. Ο πολυεστέρας που περιείχε σταθεροποιητή σε συγκέντρωση 0,30 % κ.β. (UP-S<sub>2</sub>) εμφάνισε λίγο μεγαλύτερη ελάττωση, τόσο για την αντοχή σε κάμψη όσο και για την αντοχή σε διάτμηση, σε σχέση με τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>. Και σε αυτή την περίπτωση πάντως, η ελάττωση των μηχανικών αντοχών που παρατηρήθηκε ήταν πολύ χαμηλότερη από εκείνη του πολυεστέρα που δεν περιείχε σταθεροποιητή. Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι η προσθήκη της ουσίας TINUVIN 144, δίνει σταθερότητα στον ακόρεστο πολυεστέρα ως προς την επίδραση της UV-ακτινοβολίας.

- Εξετάζοντας την προσθήκη σταθεροποιητή ξεχωριστά μέσω των Σχημάτων 8.3 και 8.7, εξάγεται το συμπέρασμα ότι αυτή η προσθήκη ελαττώνει σημαντικά τις μηχανικές αντοχές του πολυεστέρα.

- Η υψηλότερης έντασης ακτινοβολία, δε φαίνεται να έχει σημαντική επιπλέον επίδραση από την επίδραση που έχει η ακτινοβολία χαμηλότερης έντασης. Αυτό είναι φανερό μέσω των Σχημάτων 8.3. και 8.7, τα οποία δείχνουν ότι η επιπλέον ακτινοβολία δεν επιδρά παρά ελάχιστα στις μηχανικές αντοχές εκείνων των υλικών που περιέχουν σταθεροποιητή σε οποιοδήποτε ποσοστό. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από τους Πίνακες 8.4, 8.5 και 8.6.

- Στους πολυεστέρες που δεν περιέχουν σταθεροποιητή εμφανίζεται σημαντική επιπλέον μείωση της αντοχής τους σε κάμψη με την αύξηση της έντασης της UV-ακτινοβολίας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

---

## Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις

### 9.1. Γενικά συμπεράσματα

- Σε εμπορικό ακόρεστο πολυεστέρα, ο οποίος περιείχε στυρένιο και επιταχυντή, προστέθηκε κατά περίπτωση UV-σταθεροποιητής TINUVIN 144. Στη συνέχεια έγινε μορφοποίηση-σκλήρυνση κάθε τύπου πολυεστέρα με χύτευση σε διαιρετό τύπο, και ακολούθησε επεξεργασία μέσω UV-ακτινοβολίας σε ελεγχόμενες, ήπιες ή πιο έντονες συνθήκες. Με την προϋπόθεση 12ωρης έκθεσης ανά ημέρα σε σταθερής έντασης ηλιακή ακτινοβολία  $0,1 \text{ mW/cm}^2$ , η συνολική ενέργεια που δέχτηκε κάθε δοκίμιο κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησής του υπό έντονες συνθήκες αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα δεχόταν το δοκίμιο εάν εκτίθονταν για 23 ημέρες στον ήλιο, ενώ υπό ήπιες συνθήκες η ενέργεια αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα δεχόταν το δοκίμιο εάν εκτίθονταν για 16 ημέρες στον ήλιο. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάστηκαν εννέα διαφορετικοί τύπου πολυεστέρα, οι οποίοι περιγράφονται με τους κωδικούς: UP, UP-T<sub>2</sub>, UP-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.

- Μελετήθηκε η δομή για κάθε έναν από τους παραπάνω τύπους πολυεστέρα με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Ακολούθως, έγινε μελέτη των ιδιοτήτων των πολυεστέρων με τη μέθοδο της φασματομετρίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS), καθώς επίσης και μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων με χρωματομετρική μέθοδο. Τέλος, έγινε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυεστέρων με τη μέθοδο κάμψης τριών σημείων και με τη μέθοδο βραχείας δοκού.

#### **Μελέτη σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).**

- Σε όλα τα φάσματα που προέκυψαν από αυτή τη μέθοδο, παρατηρείται η κορυφή που είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης της εστερομάδας ( $>\text{C}=\text{O}$ ) στην περιοχή κυματαριθμών  $1736\text{-}1726 \text{ cm}^{-1}$ . Η ομάδα του καρβονυλίου χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτική ανάλυση που έγινε.

- Δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη μετατόπιση των κορυφών σε κανένα από τα φάσματα υπερύθρου που μελετήθηκαν. Ωστόσο, στα φάσματα των ακόρεστων πολυεστέρων



οι οποίοι επεξεργάστηκαν μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, εντοπίστηκε η εμφάνιση μικρών κορυφών για κάποιους κυματαριθμούς, οι οποίες δεν υπήρχαν στα φάσματα των μη ακτινοβολημένων πολυεστέρων. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει την ύπαρξη ενώσεων, οι οποίες ήταν προϊόντα της φωτοαποικοδόμησης του πολυεστέρα. Οι κορυφές αυτές εμφανίστηκαν και στις περιπτώσεις των πολυεστέρων που περιείχαν σταθεροποιητή TINUVIN 144 ως πρόσθετο αλλά η έντασή τους σε αυτές τις περιπτώσεις ήταν πολύ μικρότερη, γεγονός που αποδίδεται στη σταθεροποιητική δράση του πρόσθετου.

- Σε επίπεδο ποσοτικής ανάλυσης, ιδιαίτερα σημαντική αξία έχει το γεγονός ότι σε κάθε περίπτωση προσθήκης UV-σταθεροποιητή δε μεταβλήθηκε ο βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα και του στυρενίου. Αυτό το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη σταθεροποιητή, και μάλιστα σε τόσο μικρές ποσότητες, δεν επηρεάζει τη σκλήρυνση του πολυεστέρα.

- Βάσει της ποσοτικής ανάλυσης που έγινε με τη μέθοδο FTIR προκύπτει επίσης, ότι η αποικοδόμηση του ακόρεστου πολυεστέρα κατά την επεξεργασία του με UV-ακτινοβολία γίνεται με απορρόφηση μέρους αυτής της ακτινοβολίας από τον πολυεστέρα και στη συνέχεια θραύση δεσμών μέσω της αντίδρασης Norrish τύπου I ή τύπου II, ή με αφαίρεση υδρογόνου από τη β-θέση. Η προσθήκη σταθεροποιητή λειτούργησε αποτρεπτικά για την αποικοδόμηση με αφαίρεση υδρογόνου από τη β-θέση, όπως επίσης και για την θραύση δεσμών με αντίδραση Norrish τύπου II, αυξάνοντας έτσι τη σταθερότητα του πολυεστέρα έναντι της αποικοδόμησης που οφείλεται στην επίδραση της UV-ακτινοβολίας.

- Στις περιπτώσεις των πολυεστέρων που περιείχαν σταθεροποιητή, θεωρείται ότι η UV-αποικοδόμηση έλαβε χώρα μέσω της αντίδρασης Norrish τύπου I.

### **Μελέτη σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων με τη μέθοδο Φασματομετρίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS).**

- Από την ανάλυση που έγινε με τη μέθοδο της φασματομετρίας UV-VIS εξάγεται το συμπέρασμα, ότι σε κάθε περίπτωση ελαττώνεται η ένταση της κορυφής του καρβονυλίου όσο αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας. Η ελάττωση της έντασης των κορυφών του καρβονυλίου που παρατηρείται, αποδίδεται στην αποικοδόμηση του πολυεστέρα με απορρόφηση UV-ακτινοβολίας και είναι σύμφωνη με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με τη μέθοδο FTIR.

- Όσον αφορά τους πολυεστέρες που περιέχουν UV-σταθεροποιητή σε οποιαδήποτε αναλογία, εμφανίζεται στο φάσμα UV-VIS μια ασθενής κορυφή σε μήκη κύματος 601-602 nm. Αντίθετα, στους πολυεστέρες που δεν περιέχουν σταθεροποιητή δεν παρατηρείται εμφάνιση αυτής της κορυφής. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στην ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων μέσα στον πολυεστέρα, που οφείλονται στην προσθήκη του σταθεροποιητή TINUVIN 144.

### **Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων με χρωματομετρική μέθοδο.**

- Η υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται από τους ακόρεστους πολυεστέρες που μελετήθηκαν, προκαλώντας στη συνέχεια την αποικοδόμησή τους. Διαδοχικά, η αποικοδόμηση των πολυεστέρων με απορρόφηση UV-ακτινοβολίας προκαλεί ελάττωση της φωτεινότητάς τους και τους προσδίδει χρωματισμό.

- Η UV-αποικοδόμηση των πολυεστέρων προκαλεί μεταβολές των οπτικών ιδιοτήτων αυτών των πολυεστέρων. Οι ιδιότητες αυτές μελετώνται βάσει των χρωματομετρικών παραγόντων του συστήματος CIELAB. Όσον αφορά τους ακόρεστους πολυεστέρες που δεν περιέχουν UV-σταθεροποιητή, παρατηρείται έντονη μεταβολή στις τιμές αυτών των παραγόντων, ενώ σε εκείνους τους πολυεστέρες στους οποίους έγινε προσθήκη σταθεροποιητή, η μεταβολή των τιμών των χρωματομετρικών παραγόντων ήταν μικρότερη. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του σταθεροποιητή απέτρεψε σε ένα βαθμό την αποικοδόμηση του πολυεστέρα.

- Ακόμα συμπεραίνεται ότι η σταθερότητα των οπτικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας σταθεροποιητή που περιέχεται σε αυτόν.

### **Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων με τη μέθοδο κάμψης τριών σημείων και με τη μέθοδο της βραχείας δοκού.**

- Η επίδραση της UV-ακτινοβολίας προκαλεί σημαντική ελάττωση, τόσο της αντοχής σε κάμψη όσο και της αντοχής σε διάτμηση των ακόρεστων πολυεστέρων.

- Η προσθήκη σταθεροποιητή προκαλεί ελάττωση των μηχανικών αντοχών του πολυεστέρα σε κάμψη και διάτμηση. Ωστόσο, στους πολυεστέρες που περιέχουν σταθεροποιητή δεν παρατηρείται σημαντική επιπλέον μείωση των μηχανικών αντοχών που να προκαλείται από την επίδραση της UV-ακτινοβολίας. Οι πολυεστέρες που περιέχουν σταθεροποιητή εμφάνισαν μεγαλύτερη σταθερότητα έναντι της UV-ακτινοβολίας σε σχέση με τους πολυεστέρες στους οποίους δεν είχε γίνει προσθήκη σταθεροποιητή.

## 9.2. Προτάσεις

➤ Ως προτάσεις εφαρμογών του ακόρεστου πολυεστέρα προτείνονται:

- Οι ακόρεστοι πολυεστέρες που περιέχουν UV-σταθεροποιητή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οι οποίες αφήνουν το υλικό εκτεθειμένο έναντι των καιρικών συνθηκών και ιδιαίτερα της ηλιακής ακτινοβολίας. Τέτοιου είδους εφαρμογές είναι για παράδειγμα η χρησιμοποίηση ακόρεστου πολυεστέρα σε κατασκευές εξωτερικού χώρου όπως πισίνες, εξωτερικές δεξαμενές κ.α.

- Η ελάττωση που παρατηρείται στις μηχανικές ιδιότητες εξαιτίας της προσθήκης σταθεροποιητή, δε θα αποτελούσε εμπόδιο σε περιπτώσεις όπου ο σταθεροποιημένος ακόρεστος πολυεστέρας θα έβρισκε εφαρμογή ως προστατευτικό επικαλυπτικό σε ευπαθή υλικά, και γενικά σε εφαρμογές στις οποίες δε θα υπήρχε η απαίτηση για υψηλές προδιαγραφές των μηχανικών αντοχών του πολυεστέρα.

➤ Στα πλαίσια της έρευνας, προς διερεύνηση και βελτίωση των ιδιοτήτων των ακόρεστων πολυεστέρων, προτείνονται τα εξής:

- Η μελέτη της σταθερότητας των ακόρεστων πολυεστέρων έναντι της UV-αποικοδόμησης, με προσθήκη σταθεροποιητή σε ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούσαν να βγουν συμπεράσματα για μεγαλύτερο εύρος και περισσότερες κατηγορίες ακόρεστου πολυεστέρα.

- Η μελέτη της επίδρασης που έχει η προσθήκη σταθεροποιητή σε σύνθετα υλικά που περιέχουν ως μήτρα ακόρεστους πολυεστέρες. Μια τέτοιου είδους μελέτη θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη, δεδομένων των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, που προβλέπουν ελάττωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα, υπό την έννοια ότι στα σύνθετα υλικά οι μηχανικές ιδιότητες είναι βελτιωμένες σε μεγάλο βαθμό, συγκρινόμενες με εκείνες του υλικού της μήτρας. Άλλωστε η χρήση ακόρεστου πολυεστέρα ως μήτρα σύνθετων υλικών είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και μια τέτοια έρευνα θα μπορούσε να αποδώσει πολλαπλά οφέλη, τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο.

- Χρήσιμη θα ήταν επίσης η έρευνα σε ακόμα πιο έντονες συνθήκες ακτινοβολίας των ακόρεστων πολυεστέρων. Επίσης θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας σε συνδυασμό και με άλλους παράγοντες, όπως π.χ. η συγκέντρωση οξυγόνου και η ύπαρξη υψηλής θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούσε να διευκρινιστεί η επίδραση της UV-ακτινοβολίας όχι μόνο στα πλαίσια της φωτοαποικοδόμησης, αλλά και στα πλαίσια της φωτοοξειδωτικής και θερμικής αποικοδόμησης.

- Τέλος, σκόπιμη θα ήταν η μελέτη της επίδρασης της UV-ακτινοβολίας σε ακόρεστους πολυεστέρες σε περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία. Θα μπορούσε με αυτό τον τρόπο να γίνει άμεσα η συσχέτιση των ιδιοτήτων του ακόρεστου πολυεστέρα, με τις πραγματικές συνθήκες καταπόνησης που επιβάλλονται σε περιπτώσεις εφαρμογών εξωτερικού χώρου εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά και των άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων.

*Γ.*  
*Βιβλιογραφία*

1. Ι. Χρ. Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, “Υλικά ΙΙ”, ΕΜΠ, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2002, σελ.1-39, 81.
2. Π.Α. Ταραντίλη, “Μηχανική των Πολυμερών, Σημειώσεις”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006, σελ. 1, 11, 38-48.
3. Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe, James E. Mark, “Contemporary Polymer Chemistry”, Prentice Hall, 3<sup>rd</sup> Edition, σελ.1-25.
4. Ι. Χρ. Σμιτζής, “Διεργασίες πολυμερισμού, Σημειώσεις”, ΕΜΠ, Αθήνα, 1989, σελ. 58-92.
5. Robert O. Ebewele, “Polymer Science and Technology”, Chapman & Hall/ CRC Press, U.S. , 2000, p. 38-39.
6. R.W. Campbell, “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, p. 7171-7172.
7. Stoyko Fakirov, Handbook of thermoplastic polyesters, Wiley-VCH, Volume 1, Weinheim, 2002, p 2-24.
8. Ε. Μανωλόπουλου, “Αντιπυρική προστασία ακόρεστων πολυεστέρων βασιζόμενων σε φθαλικό ανυδρίτη”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2004, σελ. 9-12, 14-17, 143-152.
9. Α.Ι. Θεοχαρόπουλου, “Παραγωγή και χαρακτηρισμός ακόρεστων πολυεστέρων με βάση το μαλεϊκό οξύ και αντιπυρική επεξεργασία τους”, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα, Ιούνιος 2005, σελ. 20-22, 25, 90-92.
10. T. Meyer, J. Keurentjes, “Handbook of Polymer reaction engineering”, Wiley-VCH, Volume 2, p.860, 869-886.
11. W. Concise, “Encyclopedia of Polymer science and technology”, third edition, p. 905-909, 1129-1135.
12. T.L.Richardson, E. Lokensgard, “Βιομηχανικά Πλαστικά, Θεωρία και εφαρμογές”, Εκδόσεις ΙΩΝ, Πρώτη Ελληνική Έκδοση, σελ. 556-559.
13. Θ.Χ. Τριανταφύλλου, “ Δομικά Υλικά”, 3<sup>η</sup> έκδοση, Πάτρα, Ιούνιος 1997, σελ. 389-400.
14. <http://www.archiexpo.com/>
15. Α.Γ. Κορωναίος, Γ.Ι. Πουλάκος, “Τεχνικά Υλικά”, Τόμος 1, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006, σελ. 15-16, 88-89.
16. Ι. Χρ. Σμιτζής, “Θερμοανλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις)”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Απρίλιος 2001, σελ. 58-94.
17. Przemysław Malanowski, “Weathering of aromatic polyester coatings”, Proefschrift, Eindhoven, 2009, p. 2-10.
18. [http://en.wikipedia.org/wiki/Norrish\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Norrish_reaction)
19. John McMurry, “Οργανική Χημεία”, Τόμος ΙΙ, 3<sup>η</sup> Ελληνική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2002, σελ.1049-1053.
20. Λ. ζουμπουλάκης, Δ. Τριάντου, Σ. Σούλης, Π. Γεωργίου, Ι. Χρ. Σμιτζής, “Σχεδιασμός ακόρεστων πολυεστέρων των δομικών κατασκευών με βάση την σταθερότητά τους έναντι της UV ακτινοβολίας”, Αθήνα, σελ. 1-11.
21. Wenfang Shi, Baojun Qu & Bengt Rånby, “Photostabilization of photocrosslinked unsaturated polyesters”, Elsevier, 1993, p. 185-19
22. Μ.Μ. Καμπούρη, Κ.Δ. Παπασπυρίδη, “Τεχνολογία πολυμερών (Δομή- Ιδιότητες)”, Αθήνα, 1998, σελ 80-81.
23. [http://www.tri-iso.com/SiteAdmin/Portals/0/12\\_286\\_Tinuvin%20144.pdf](http://www.tri-iso.com/SiteAdmin/Portals/0/12_286_Tinuvin%20144.pdf)
24. Α. Μοροπούλου, “Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, Μεθοδολογία ενόργανων & μη καταστρεπτικών τεχνικών”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006, σελ.195-204, 211-212.
25. Μ. Οξενκιουν-Πετροπούλου, “Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης- Οπτικές μέθοδοι”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1997, σελ. 56- 64, 69-76.

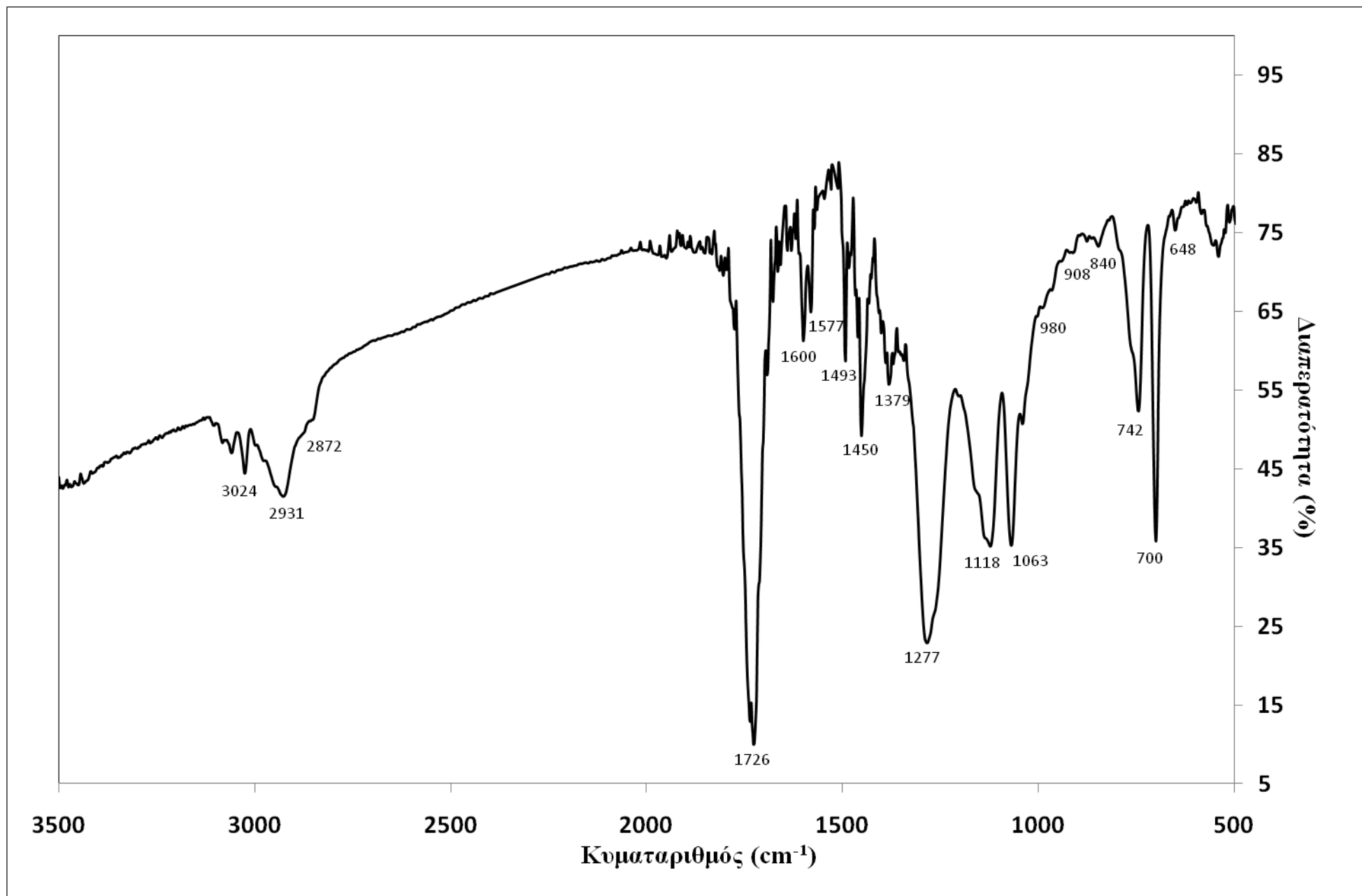
26. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης - Εργαστηριακές ασκήσεις”, Αθήνα, 1999, σελ. 46-49.
27. Δέσποινα Τριάντου, “Ηλεκτρικά Αγωγά Συμπολυμερή Βάσεως Πολυφαινυλενίων”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., 2008, σελ. 219-220.
28. [http://www.cold.org.gr/library/Downloads/docs/METΡΗΣΗ\\_ΧΡΩΜΑΤΟΣΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ.pdf](http://www.cold.org.gr/library/Downloads/docs/METΡΗΣΗ_ΧΡΩΜΑΤΟΣΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ.pdf)
29. Β. Κ. Ορφανάκος, “Χρωματομετρία Βασικές Αρχές”, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2004, σελ. 36-37, 107-112.
30. Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, “Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2003, σελ. 162-163.
31. Ε.Γ. Μαρκέτου, “Αντοχή των υλικών”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1998, σελ. 98-100.

Δ.

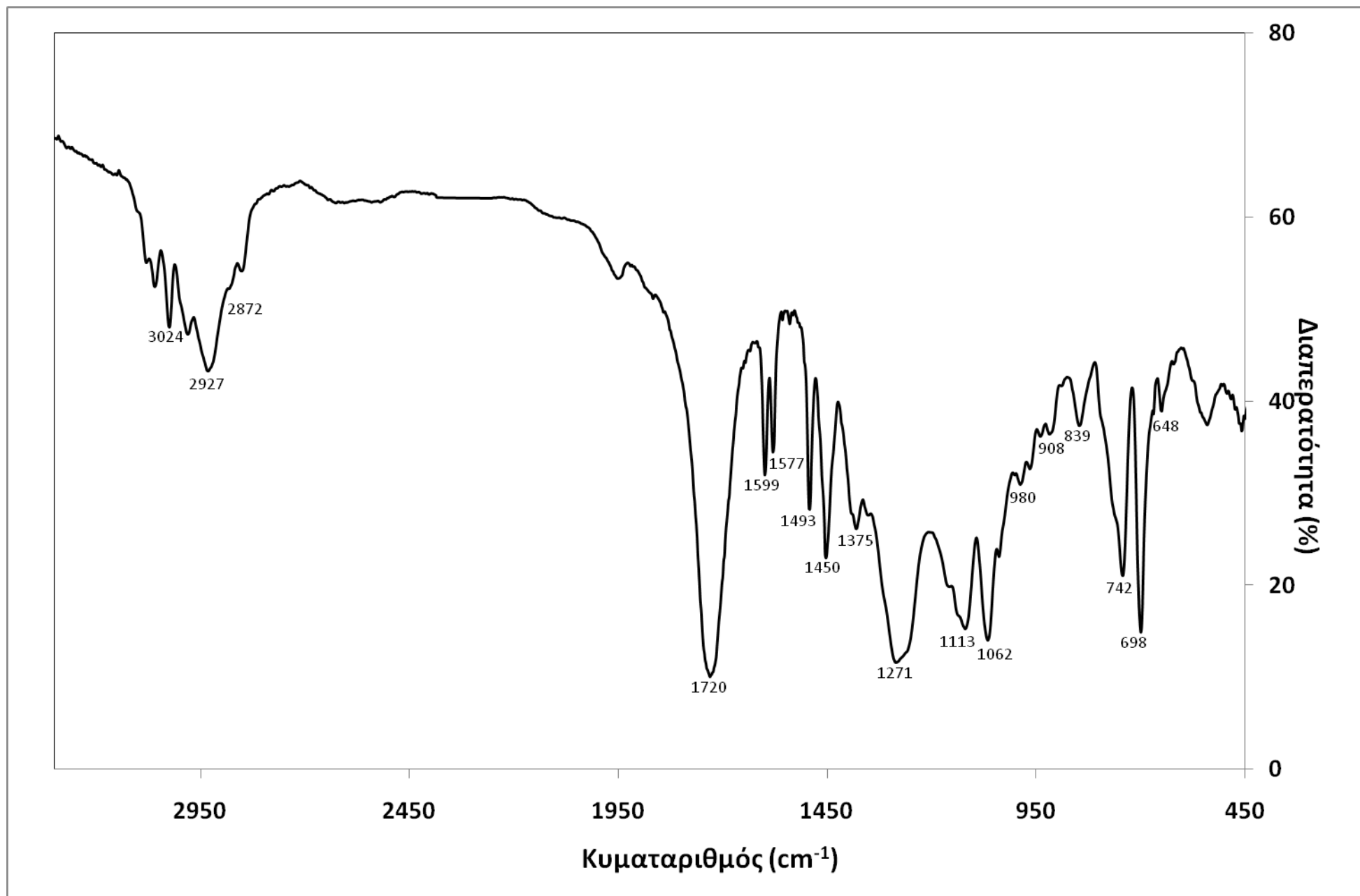
*Παράρτημα*

1. Φάσματα απορρόφησης FTIR των σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων UP, UP-T<sub>1</sub>, UP-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>, του υγρού πολυεστέρα UP και του σταθεροποιητή TINUVIN, και διαγράμματα των σχετικών εντάσεων I<sub>CH<sub>3</sub></sub>/I<sub>C=O</sub>.

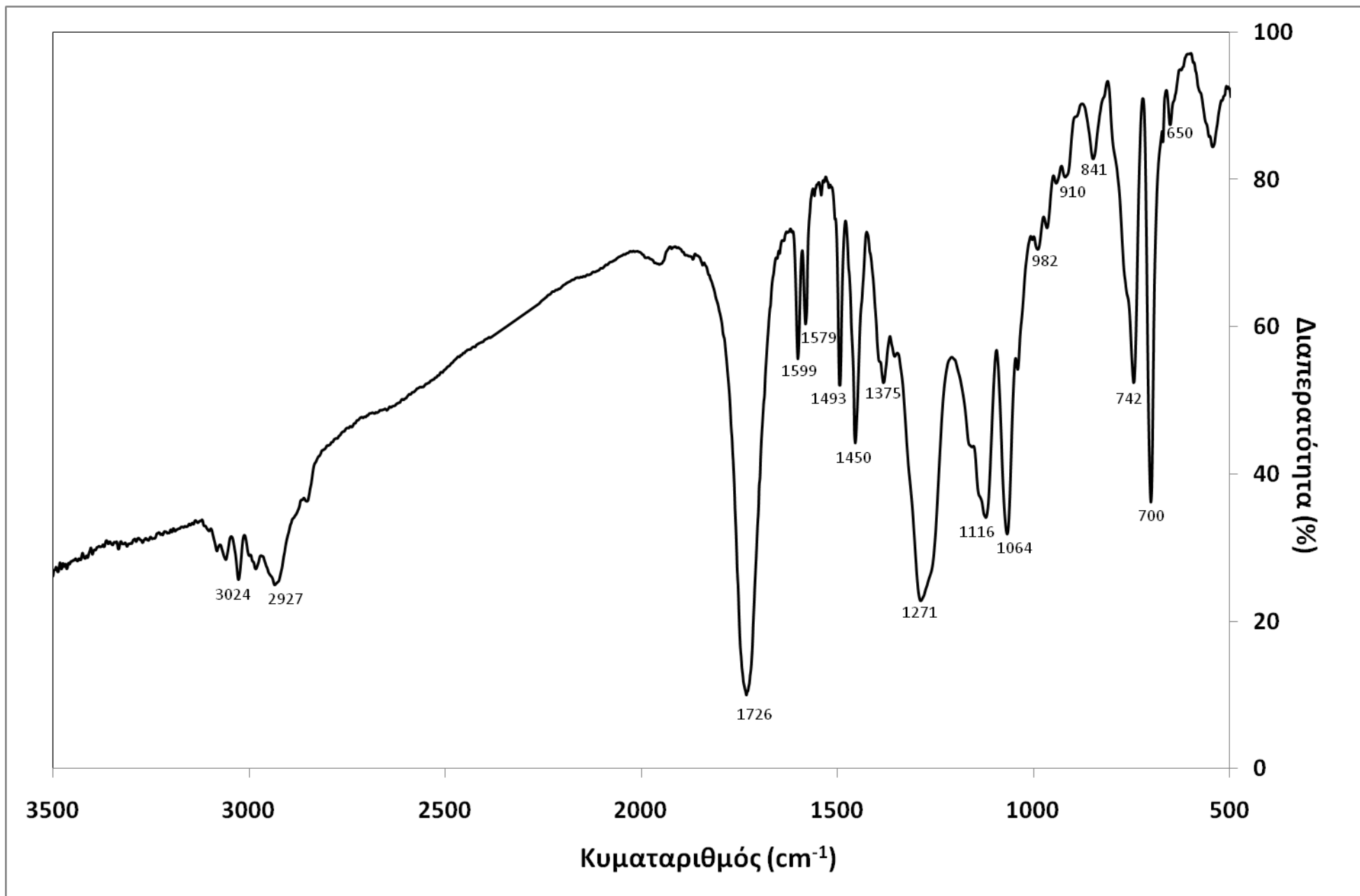




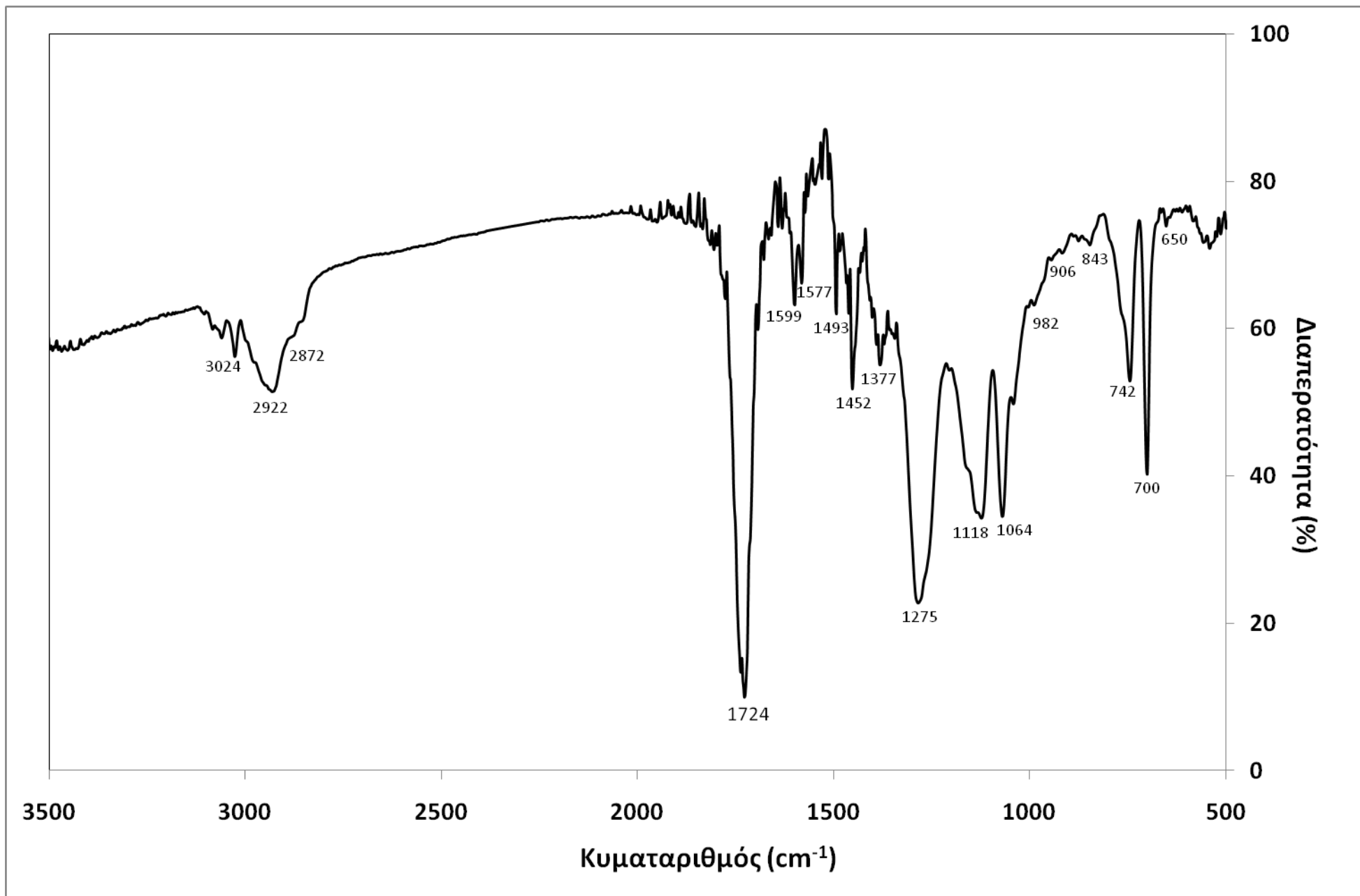
Σχήμα Δ1.1. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP.



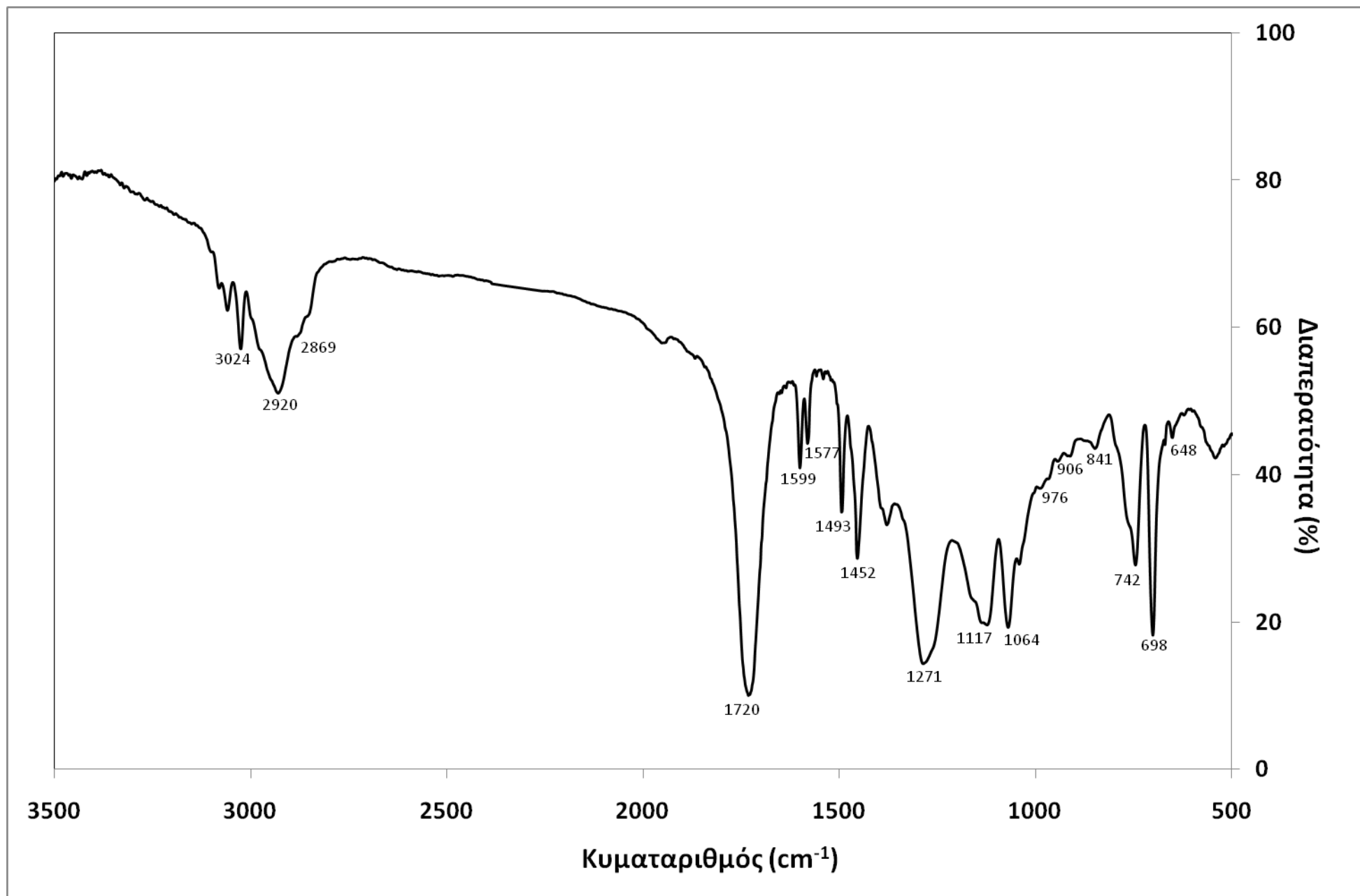
Σχήμα Δ1.2. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-T<sub>1</sub>.



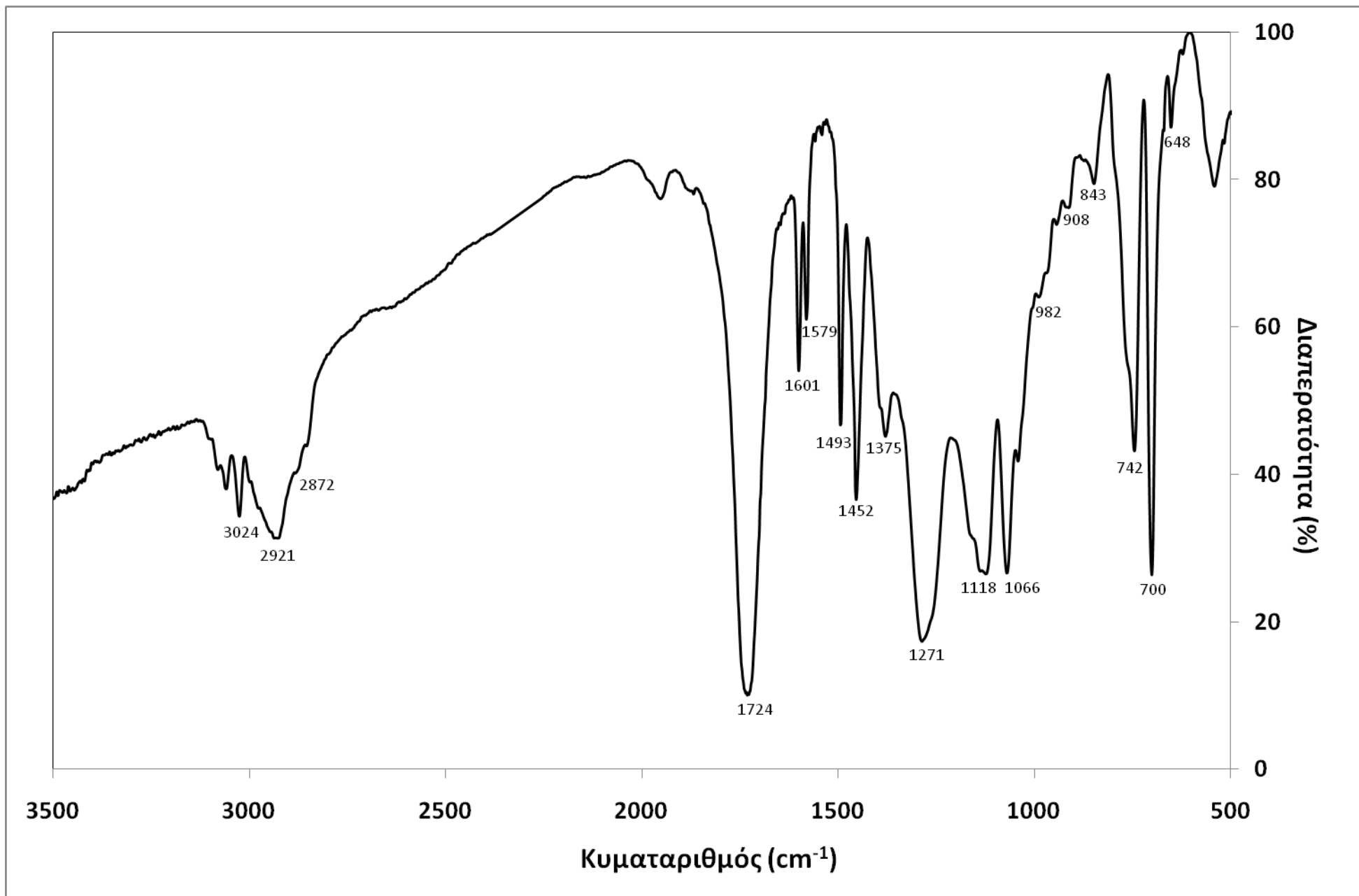
Σχήμα Δ1.3. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-T<sub>2</sub>.



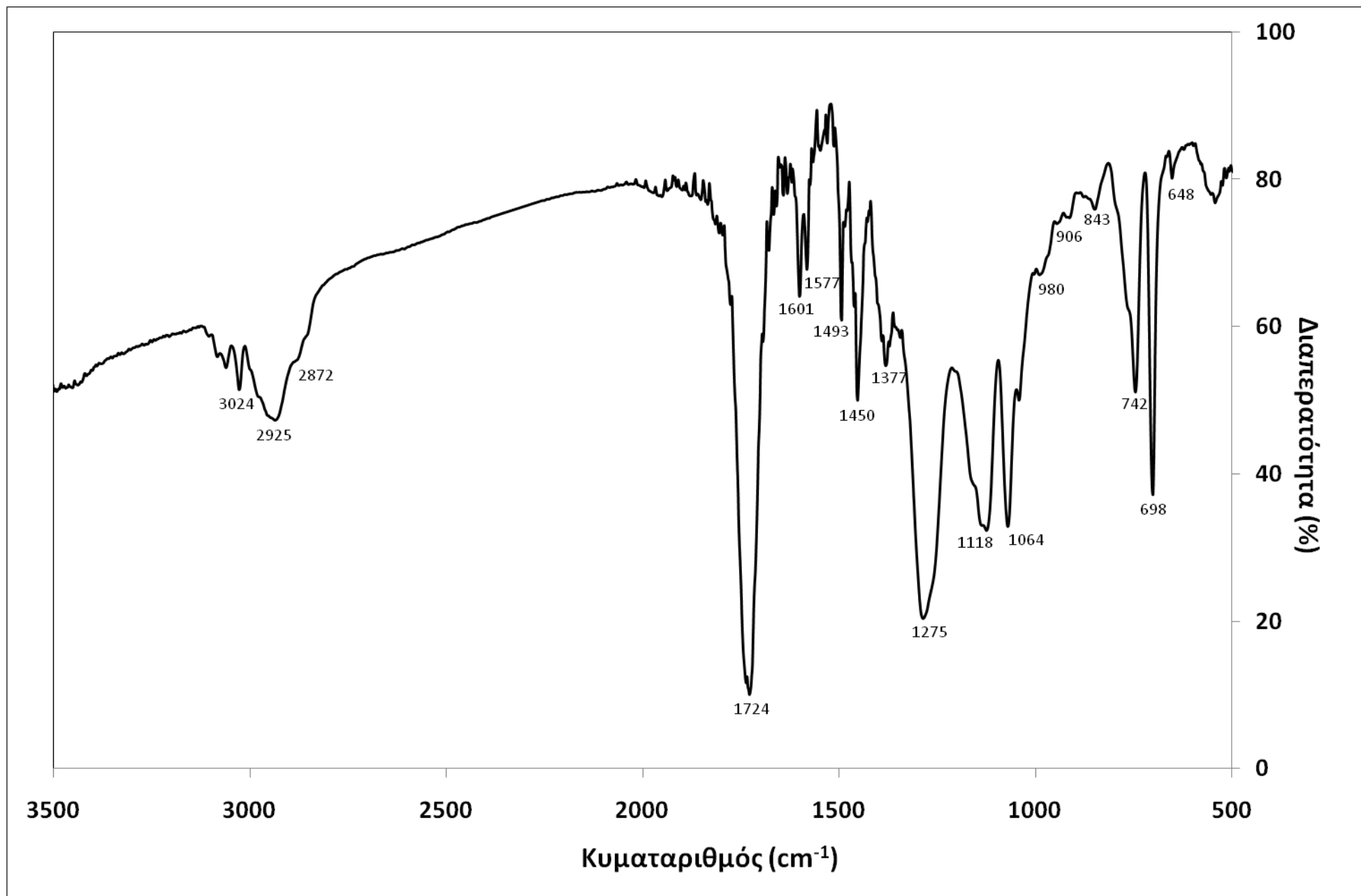
Σχήμα Δ1.4. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.



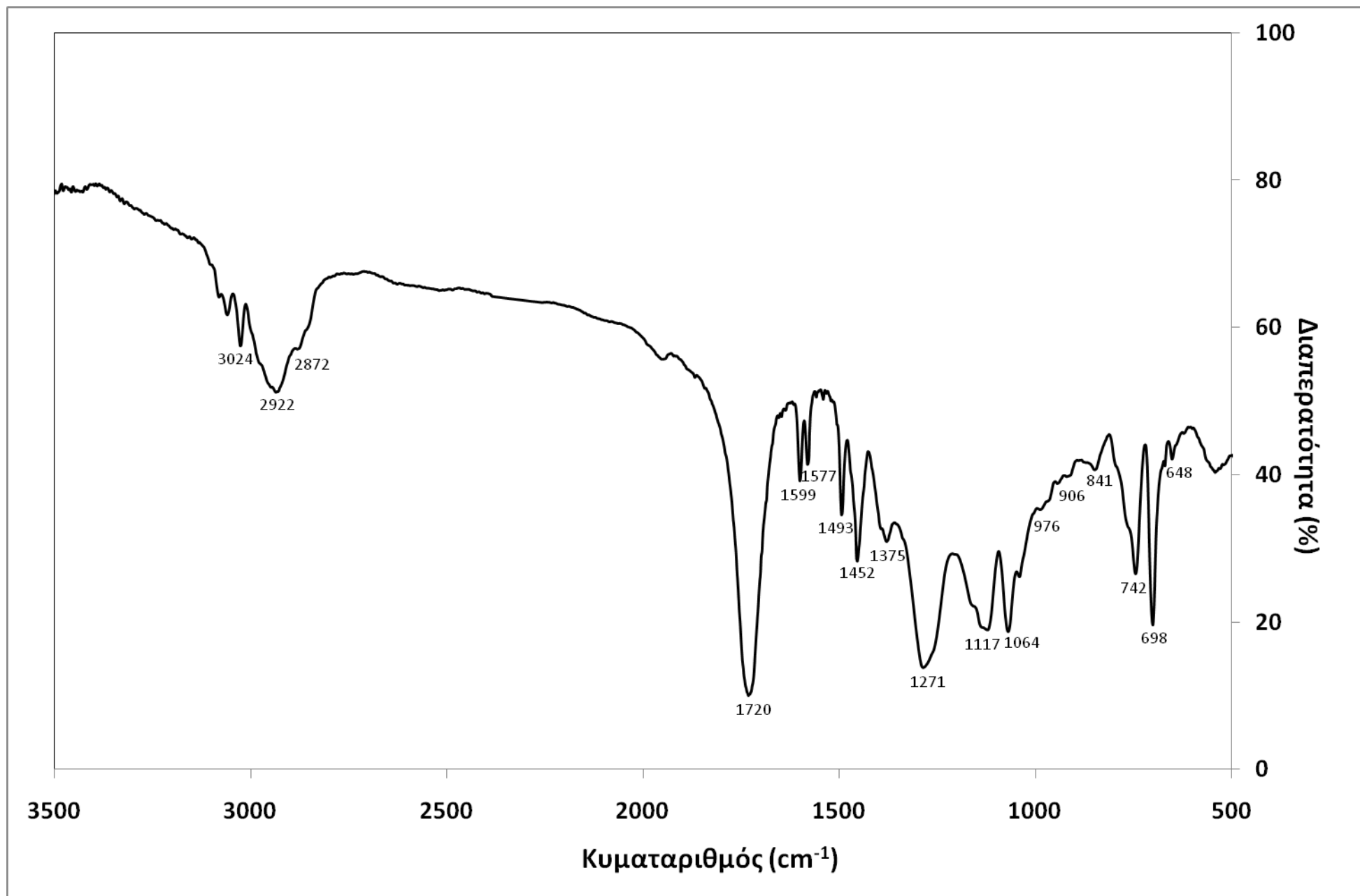
Σχήμα Δ1.5. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>.



Σχήμα Δ1.6. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>.

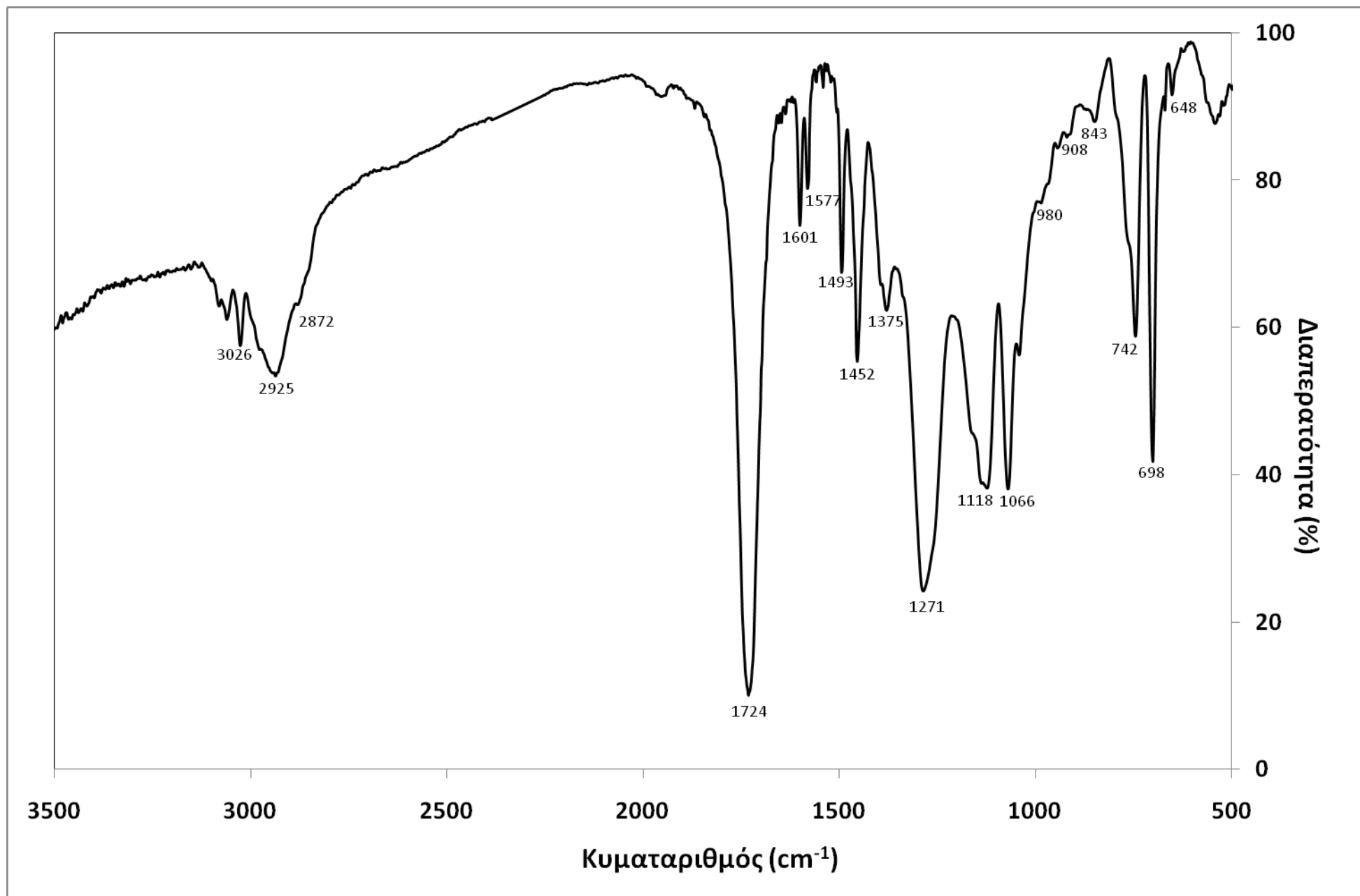


Σχήμα Δ1.7. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>.

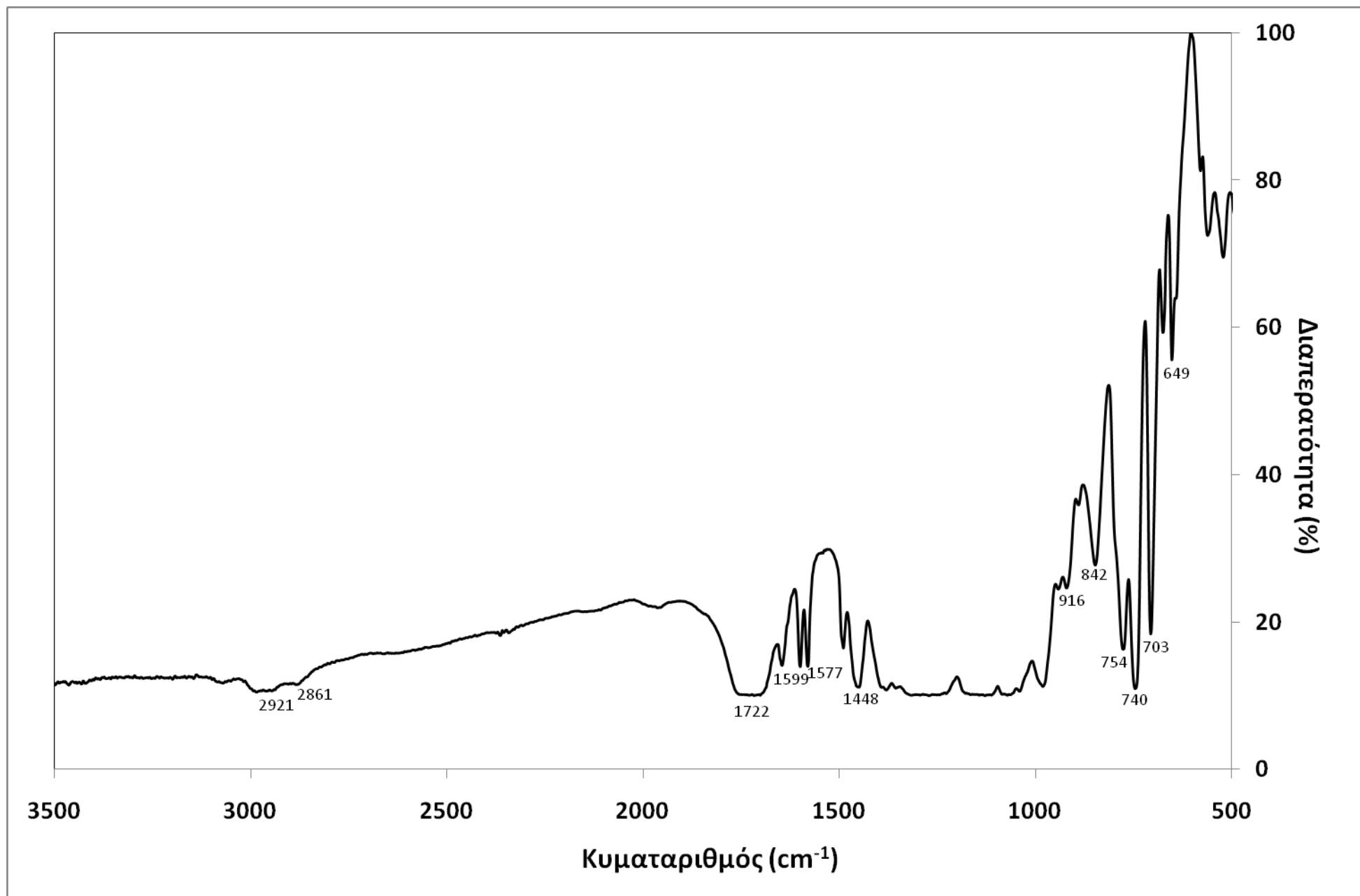


Σχήμα Δ1.8. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.

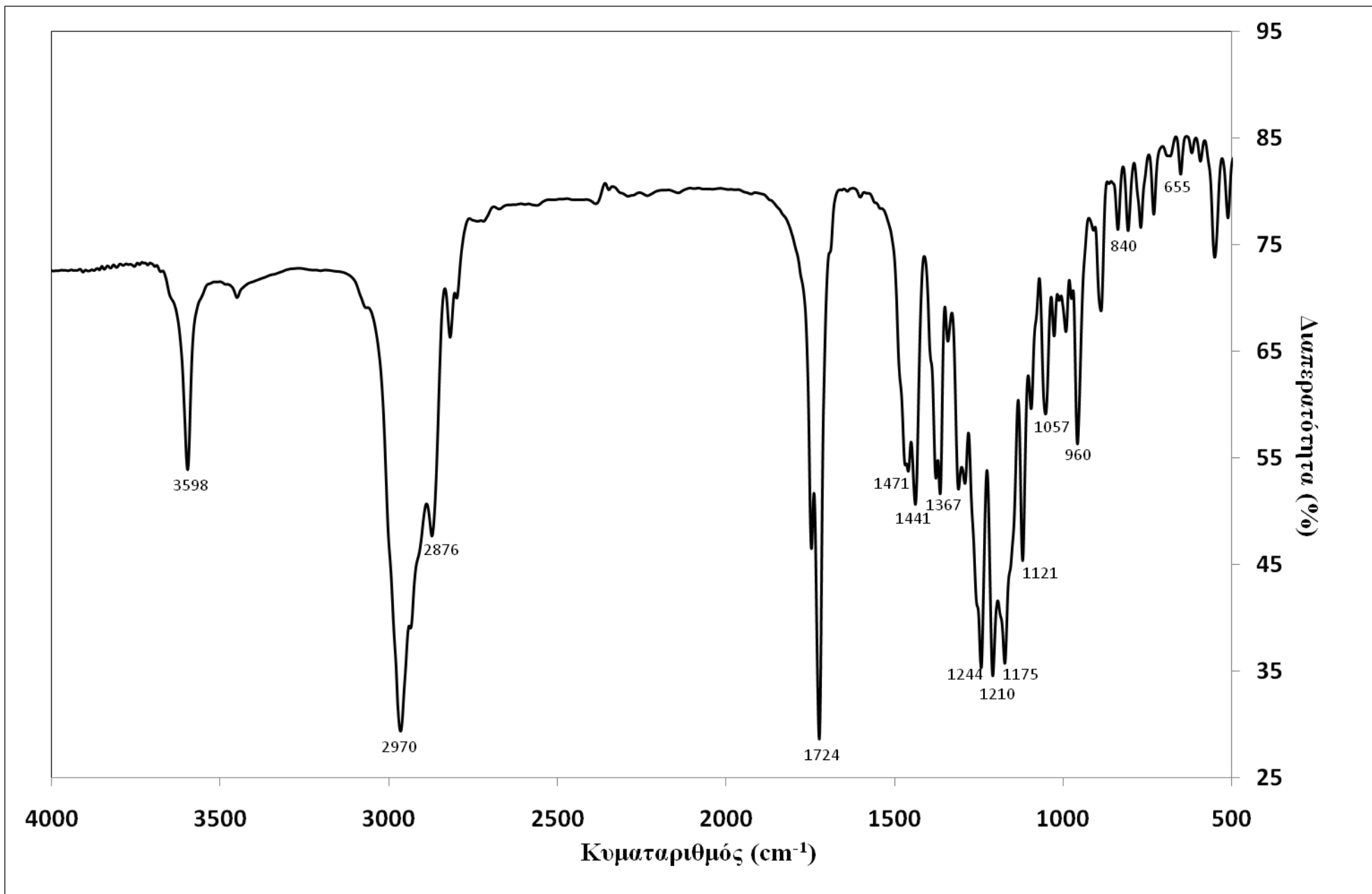




Σχήμα Δ1.9. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>.

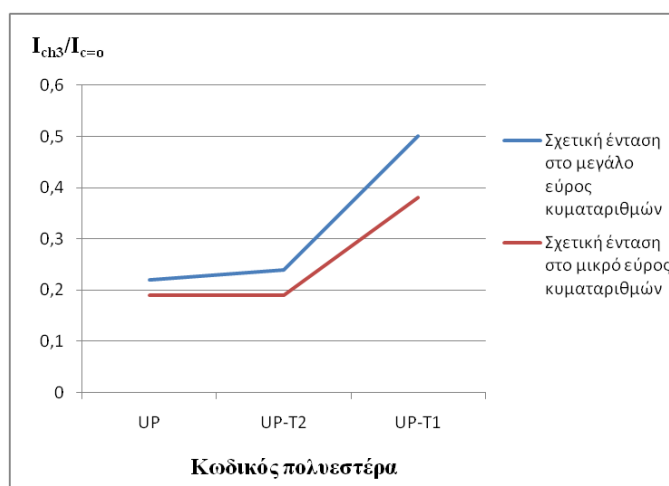


Σχήμα Δ1.10. Φάσμα απορρόφησης FTIR του πολυεστέρα UP πριν τη σκλήρυνση.

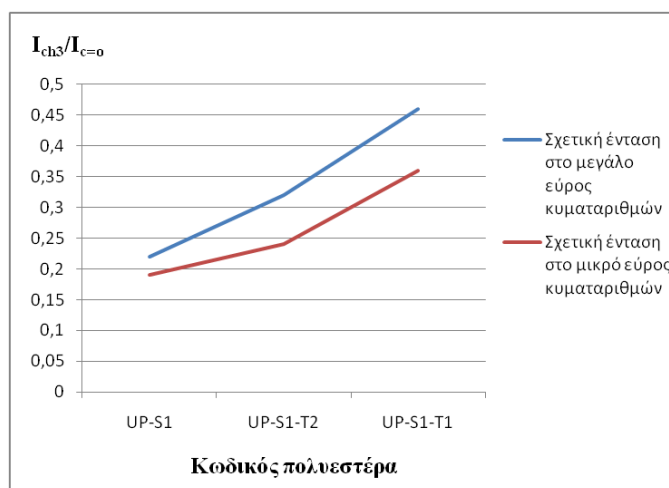


Σχήμα Δ1.11. Φάσμα απορρόφησης FTIR του σταθεροποιητή TINUVIN 144.

### Διαγράμματα σχετικών εντάσεων:



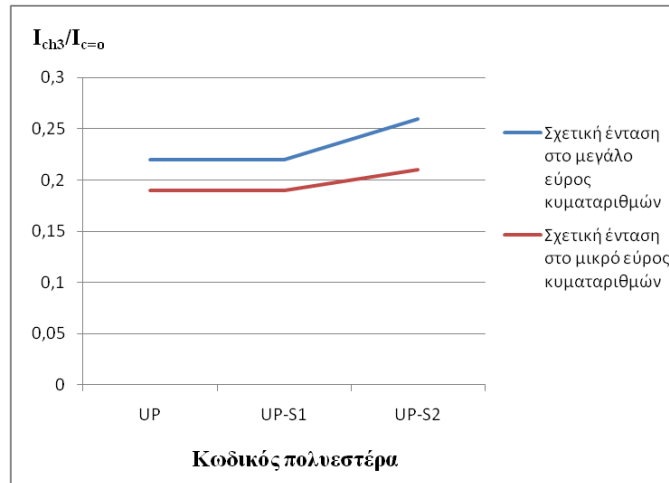
Σχήμα Δ1.12. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες χωρίς σταθεροποιητή.



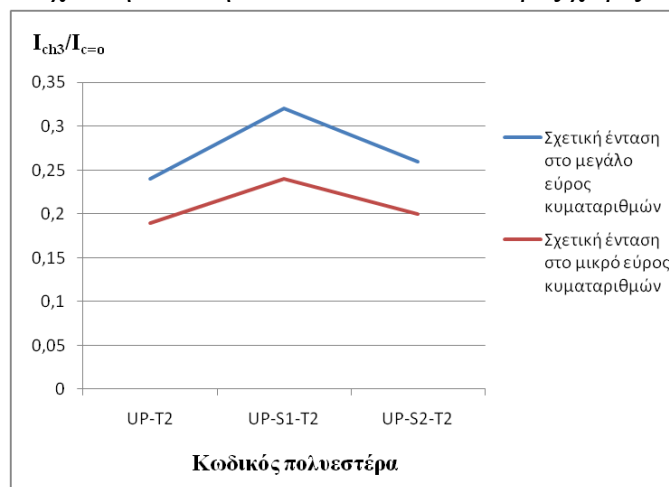
Σχήμα Δ1.13. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες με σταθεροποιητή 0,15 % κ.β.



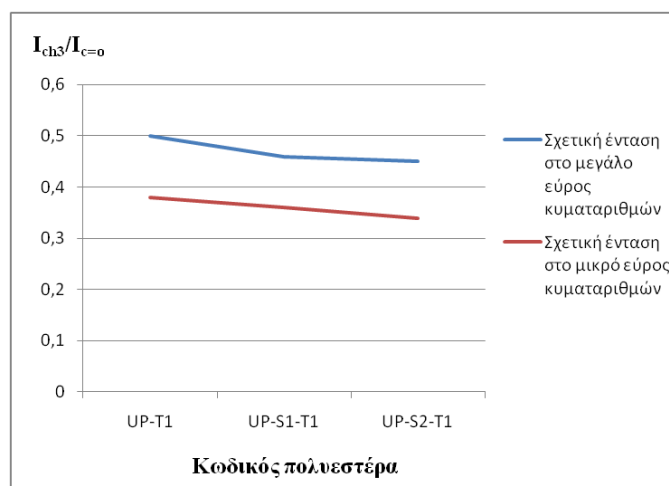
Σχήμα Δ1.14. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες με σταθεροποιητή 0,30 % κ.β.



Σχήμα Δ1.15. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες χωρίς ακτινοβολήση.

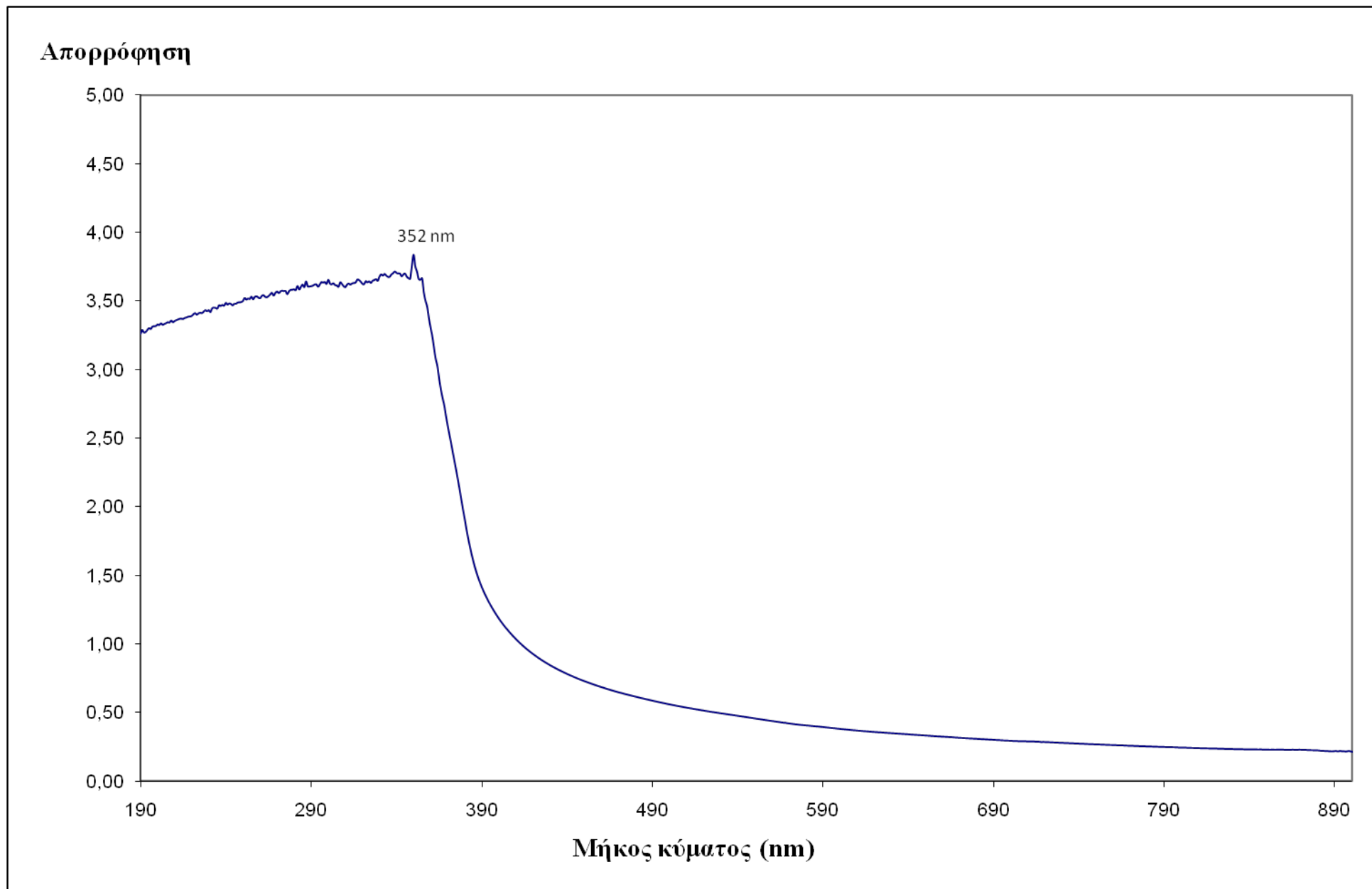


Σχήμα Δ1.16. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες με ακτινοβολήση σε ήπιες συνθήκες ( $T_2$ ).

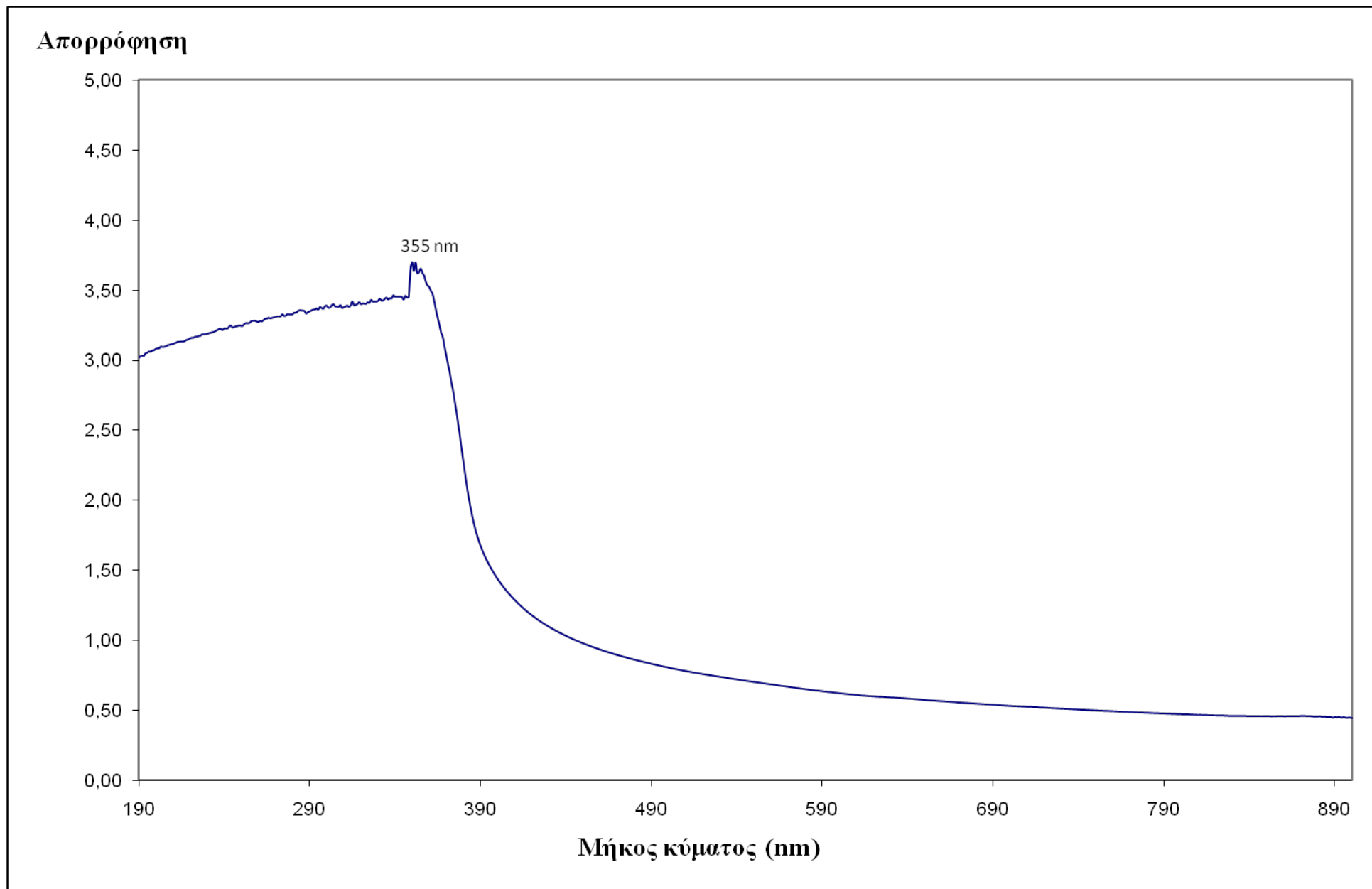


Σχήμα Δ1.17. Σχετική ένταση  $I_{CH_3}/I_{C=O}$  σε πολυεστέρες με ακτινοβολήση σε έντονες συνθήκες ( $T_1$ ).

**2. Φάσματα απορρόφησης UV-VIS των σκληρυμένων ακόρεστων πολυεστέρων UP, UP-T<sub>1</sub>, UP-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>, UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>, UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub> και UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>.**

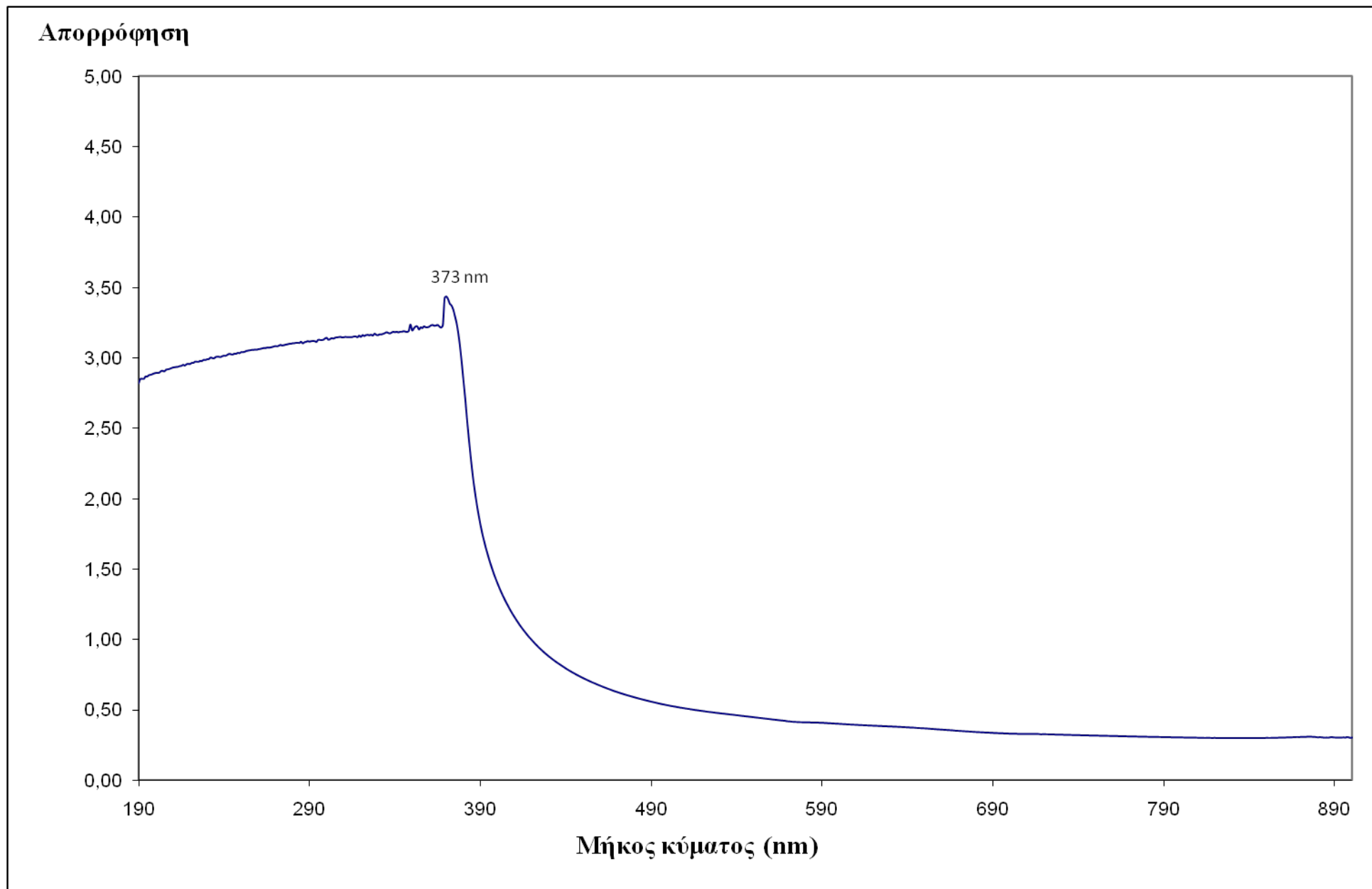


Σχήμα Δ2.1. Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP.

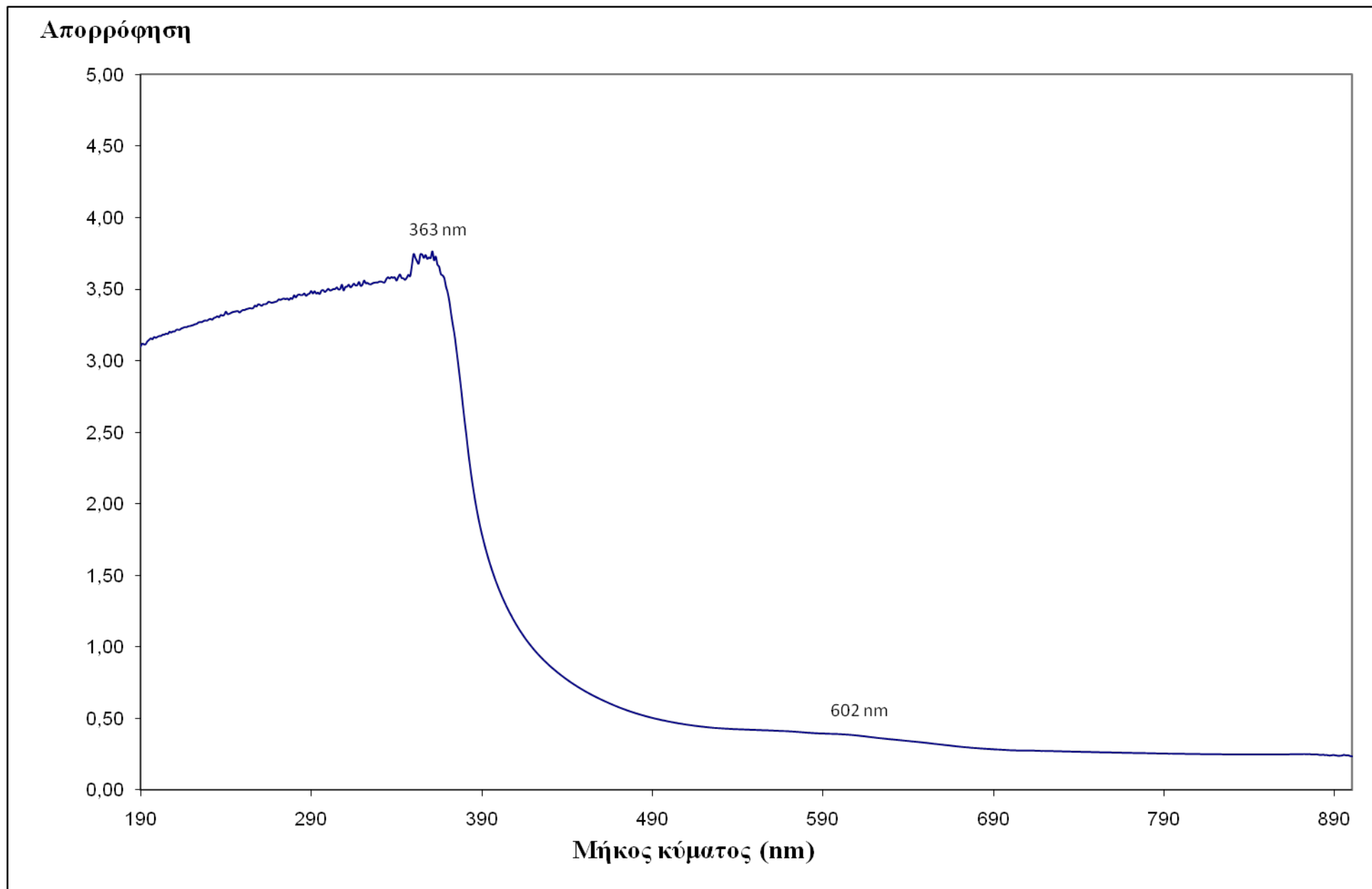


Σχήμα Δ2.2. Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-T<sub>1</sub>.

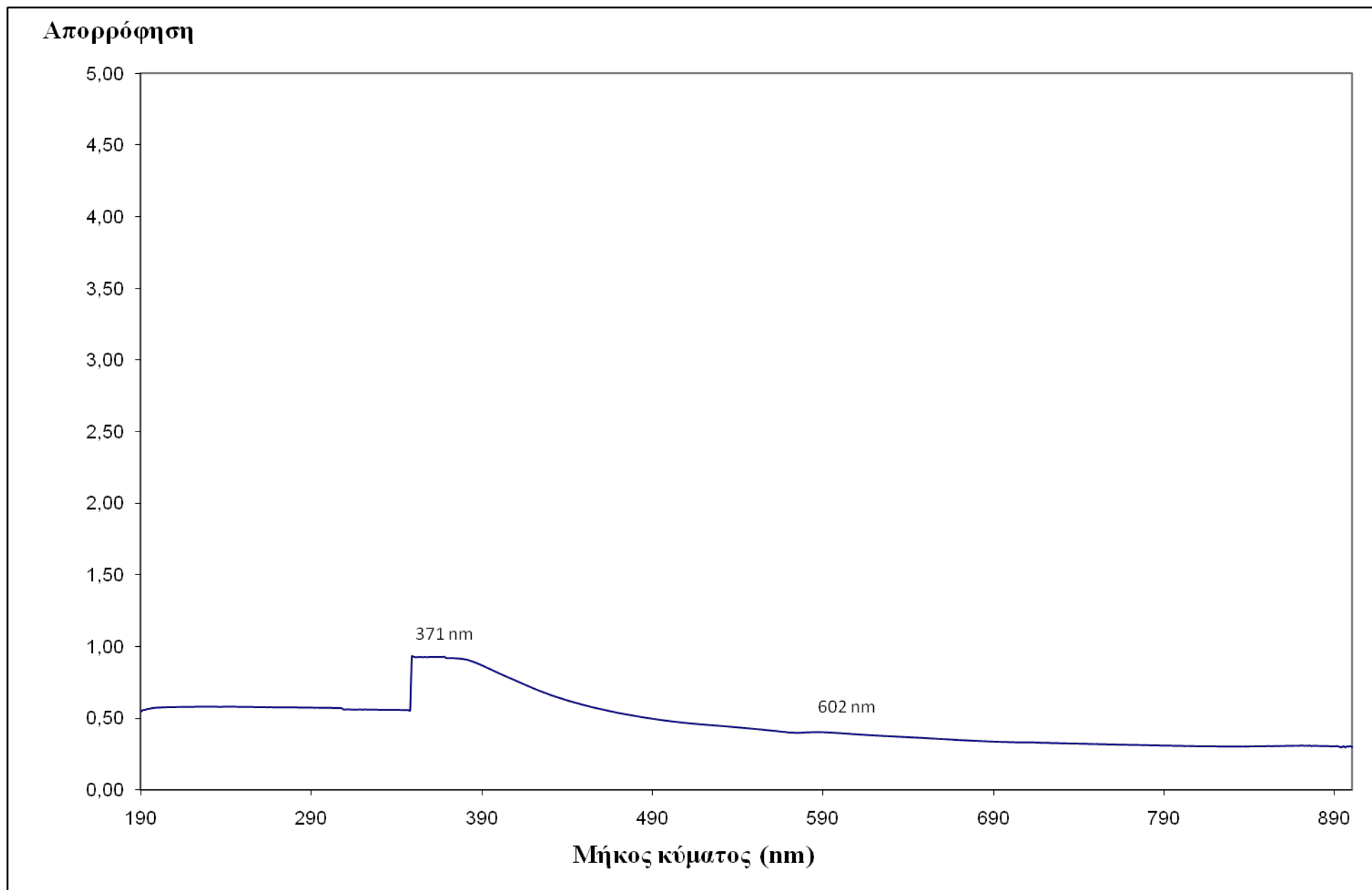




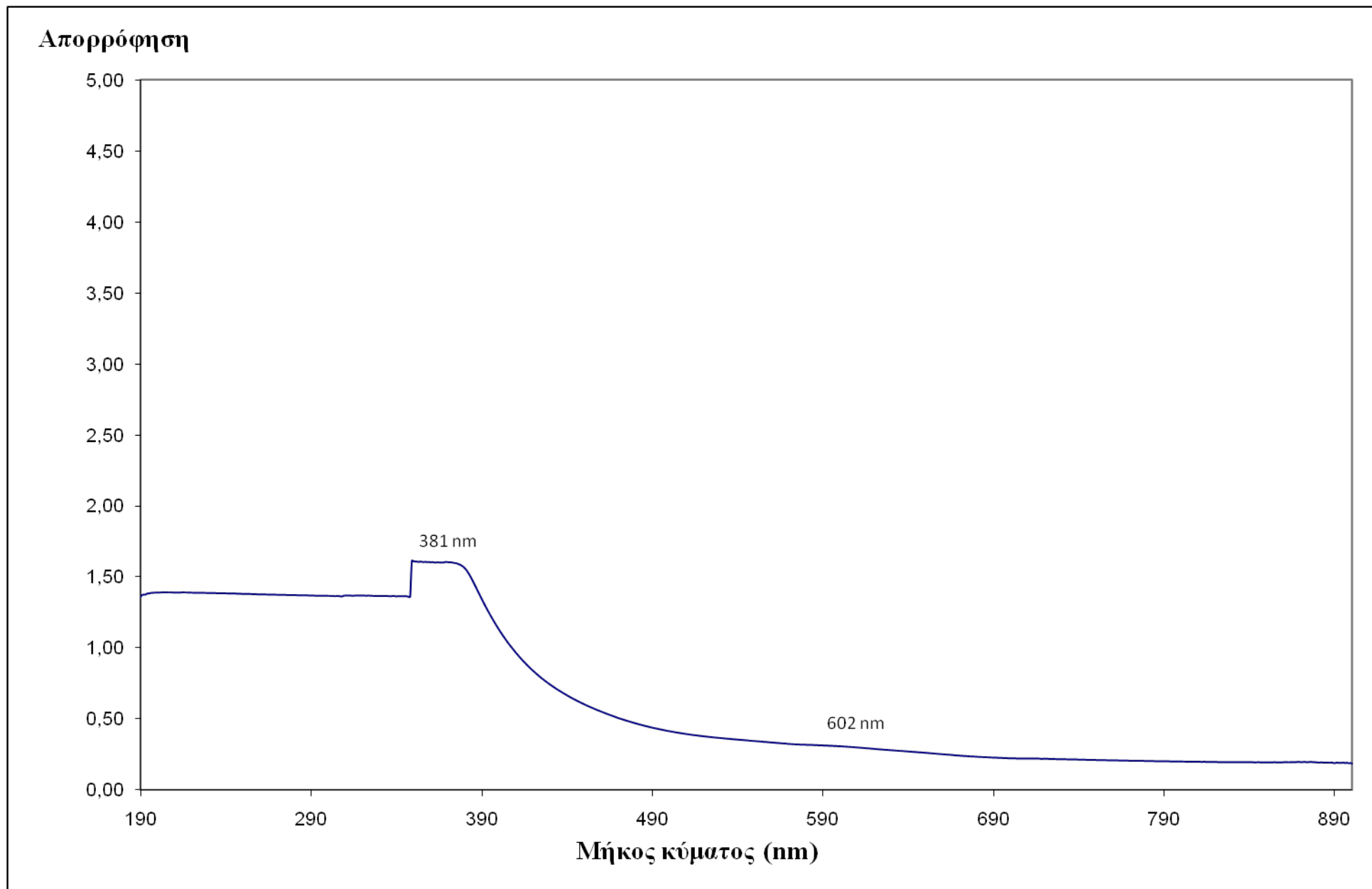
**Σχήμα Δ2.3.** Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-T<sub>2</sub>.



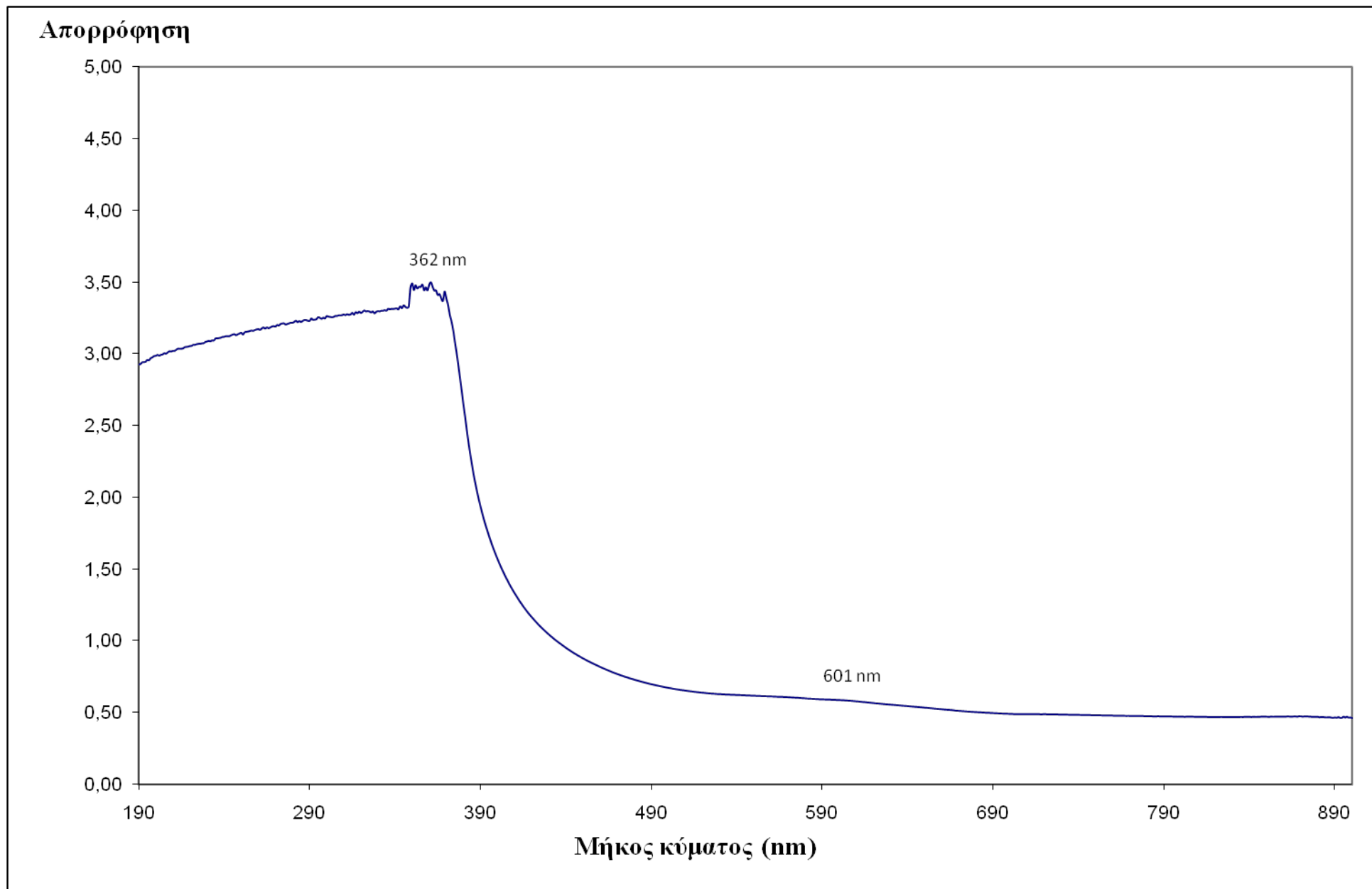
**Σχήμα Δ2.4.** Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>.



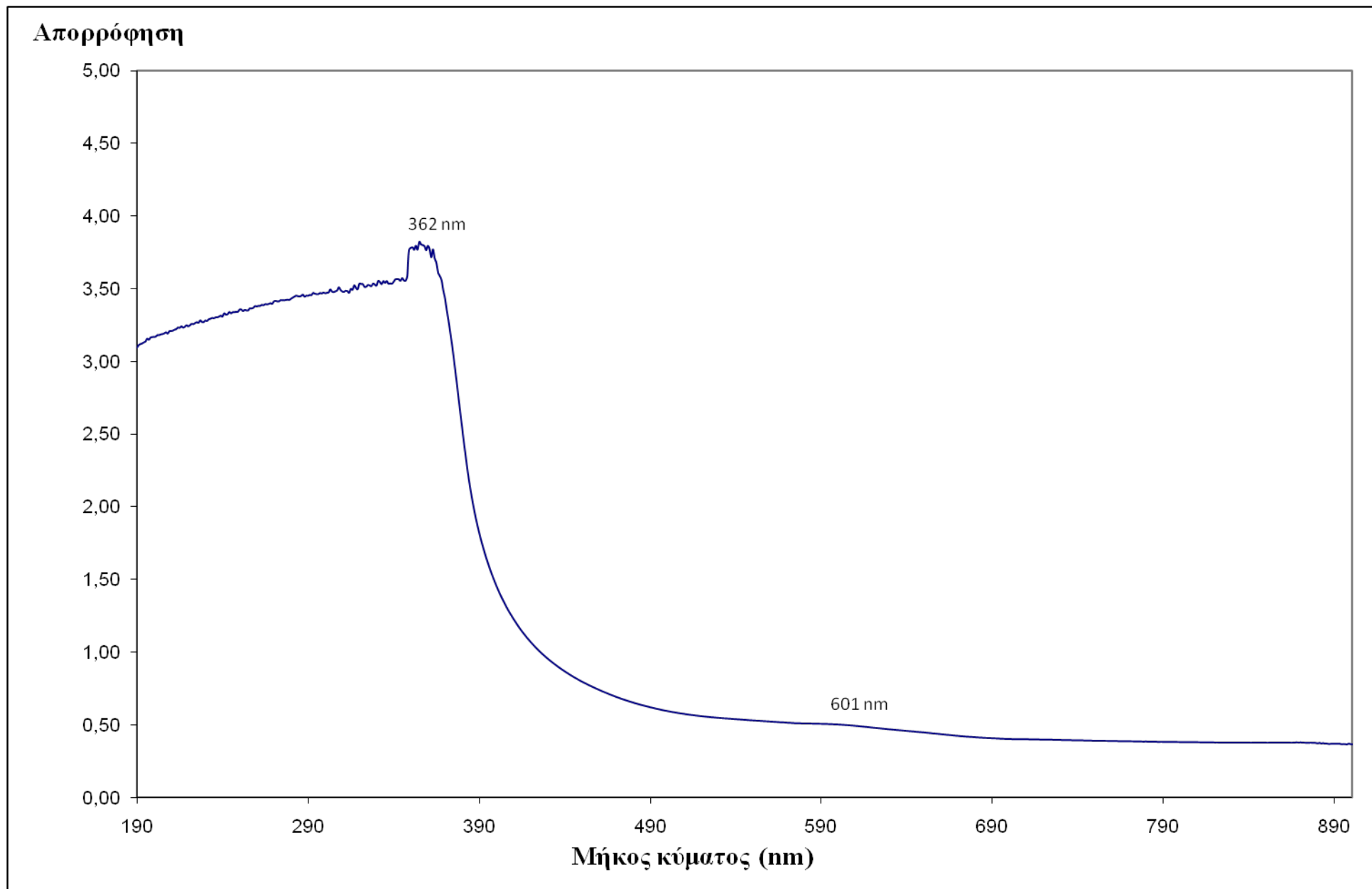
Σχήμα Δ2.5. Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>.



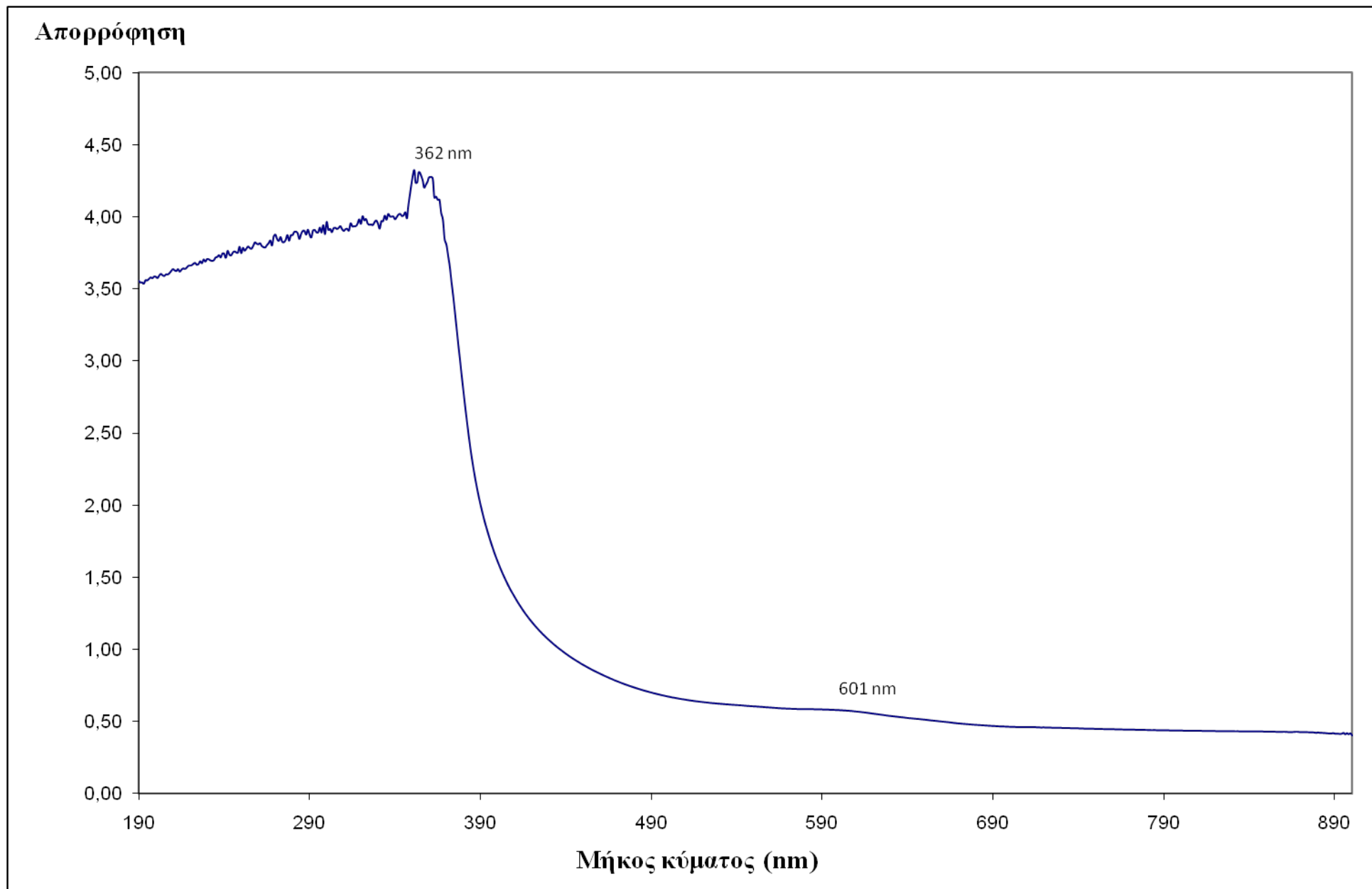
Σχήμα Δ2.6. Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>.



Σχήμα Δ2.7. Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>.



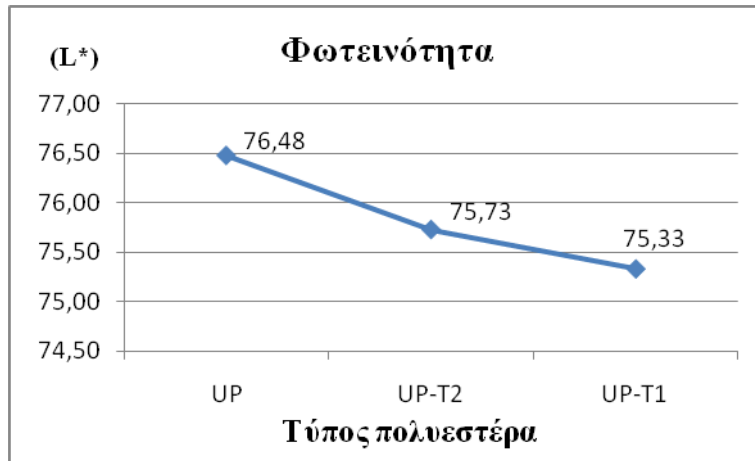
**Σχήμα Δ2.8.** Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>.



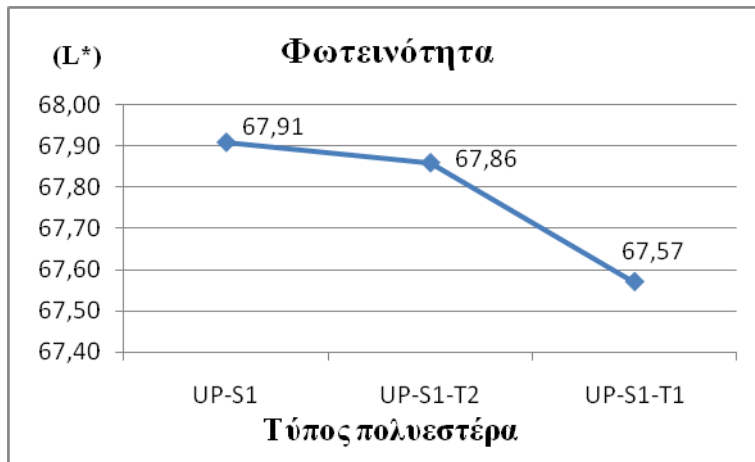
**Σχήμα Δ2.9.** Φάσμα απορρόφησης UV-VIS του πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>.

3. Διαγράμματα των χρωματομετρικών παραγόντων του συστήματος CIELAB για τους ακόρεστους πολυεστέρες που μελετήθηκαν, θεωρώντας τους ως διαφορετικά υλικά βάσει της περιεκτικότητάς τους σε σταθεροποιητή TINUVIN 144, και συγκεντρωτικά ραβδογράμματα των χρωματομετρικών παραγόντων των πολυεστέρων.

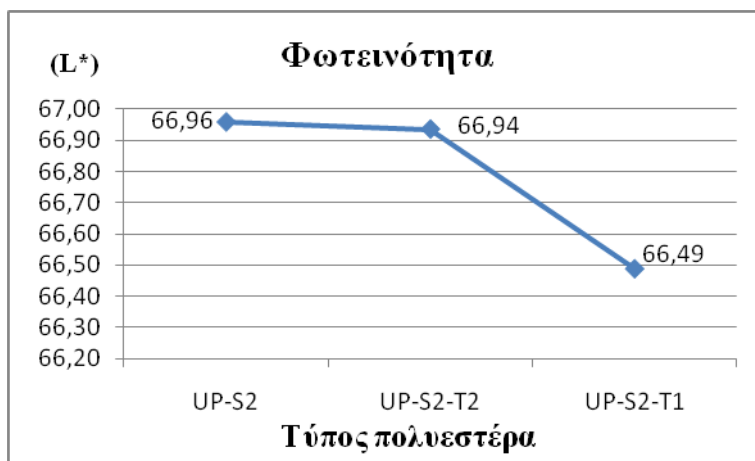




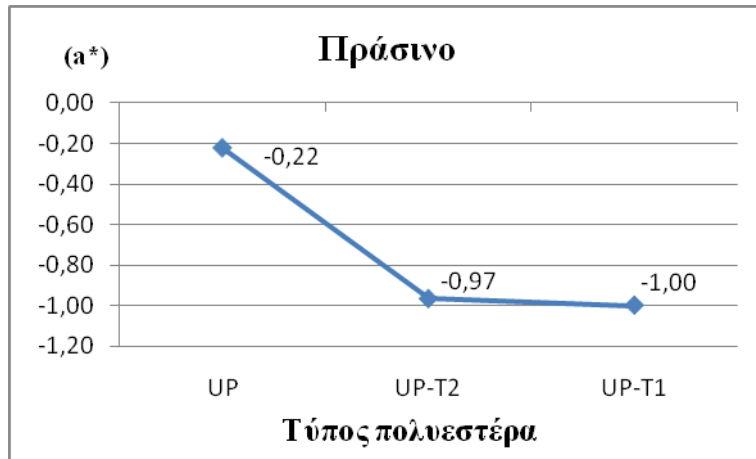
**Σχήμα Δ3.1.** Διάγραμμα τιμών της φωτεινότητας για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



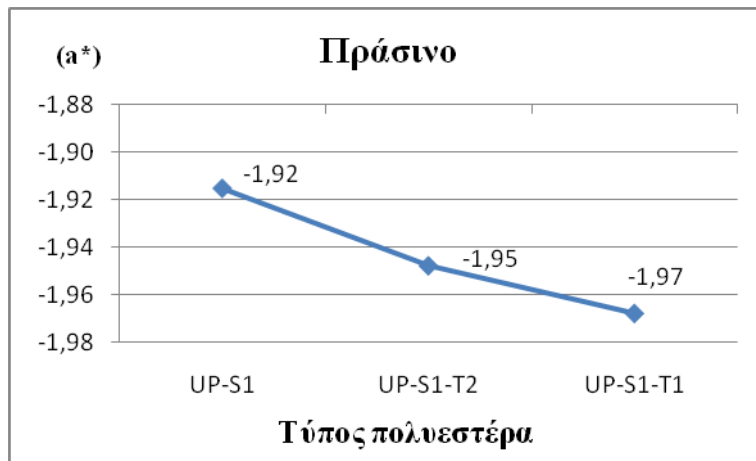
**Σχήμα Δ3.2.** Διάγραμμα τιμών της φωτεινότητας για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



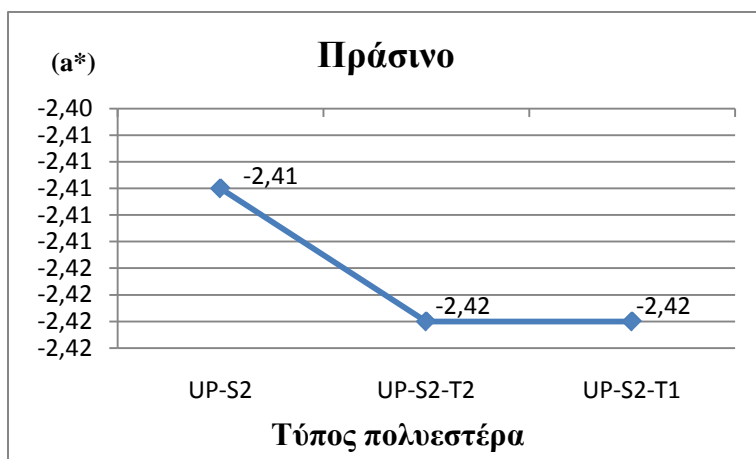
**Σχήμα Δ3.3.** Διάγραμμα τιμών της φωτεινότητας για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



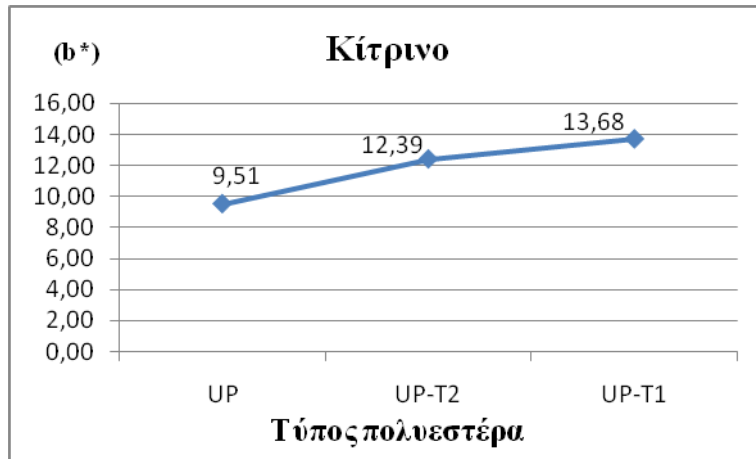
**Σχήμα Δ3.4.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κόκκινο-πράσινο για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



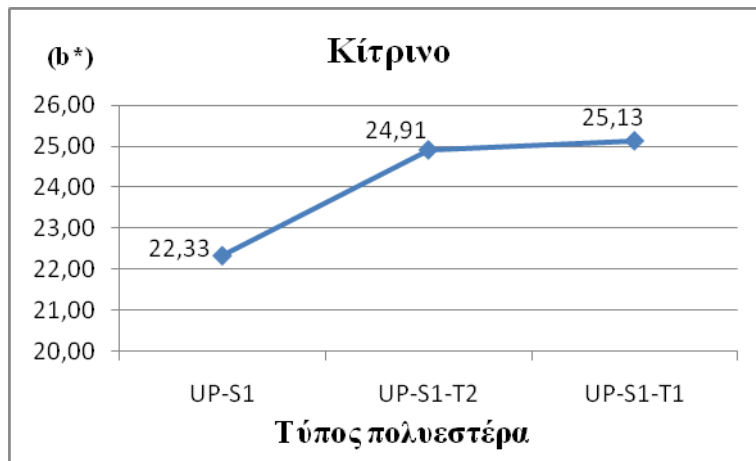
**Σχήμα Δ3.5.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κόκκινο-πράσινο για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



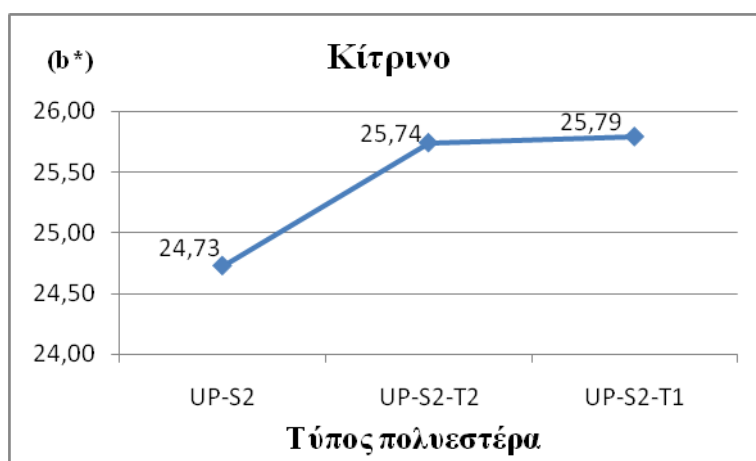
**Σχήμα Δ3.6.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κόκκινο-πράσινο για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



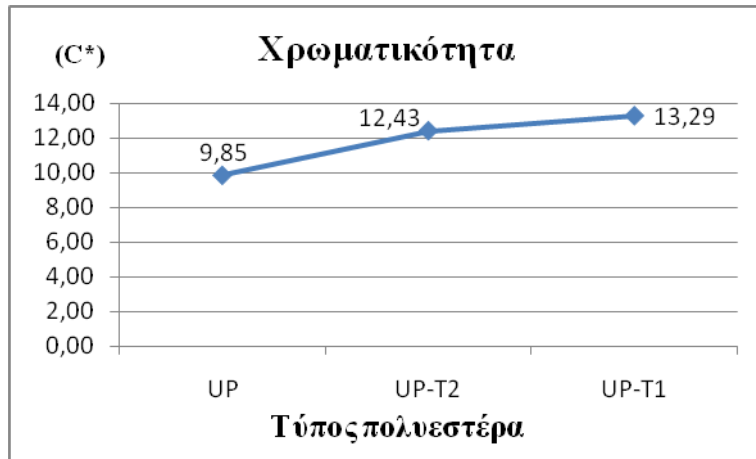
**Σχήμα Δ3.7.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κίτρινο-μπλε για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



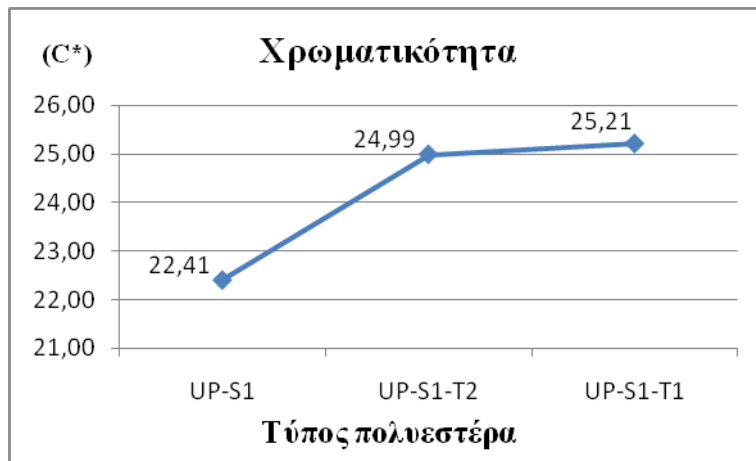
**Σχήμα Δ3.8.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κίτρινο-μπλε για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



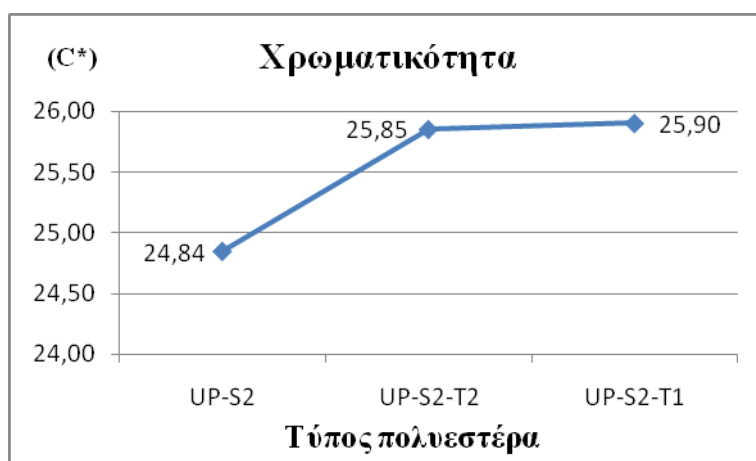
**Σχήμα Δ3.9.** Διάγραμμα τιμών στον άξονα κίτρινο-μπλε για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



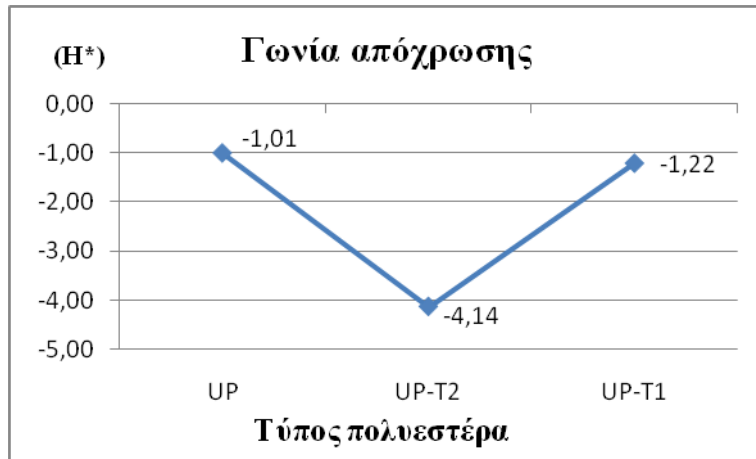
**Σχήμα Δ3.10.** Διάγραμμα τιμών της χρωματικότητας για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



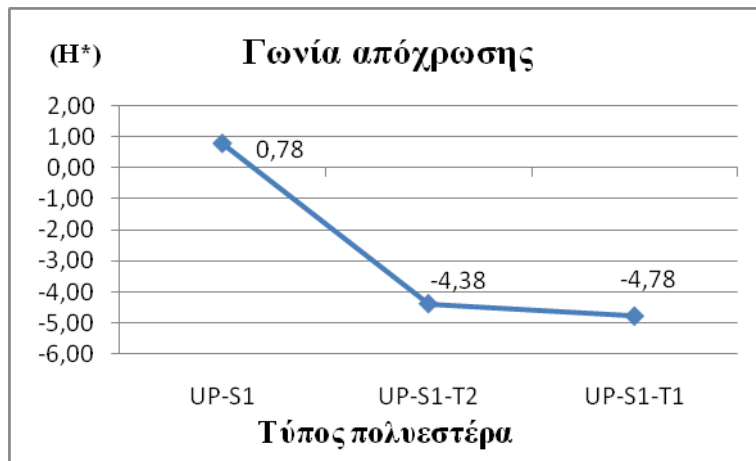
**Σχήμα Δ3.11.** Διάγραμμα τιμών της χρωματικότητας για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



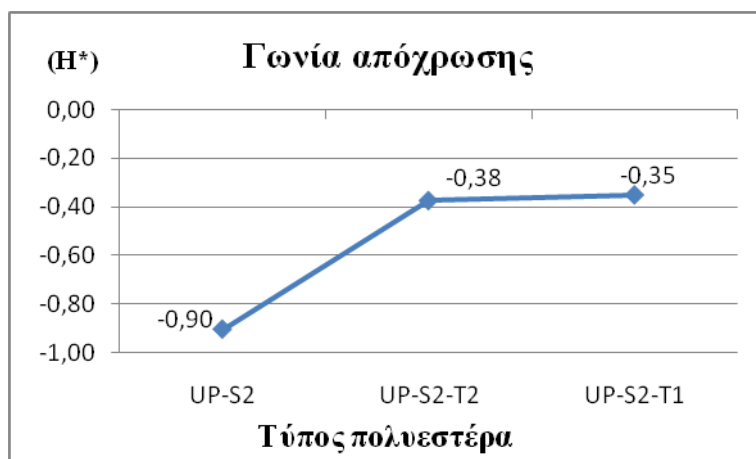
**Σχήμα Δ3.12.** Διάγραμμα τιμών της χρωματικότητας για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



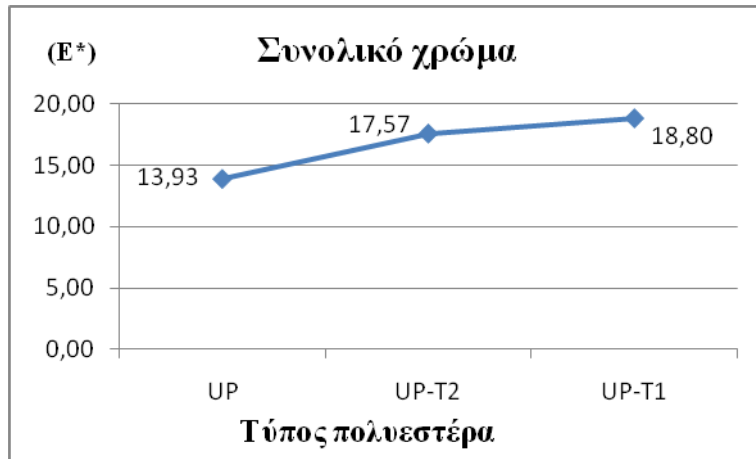
**Σχήμα Δ3.13.** Διάγραμμα τιμών της γωνίας απόχρωσης για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



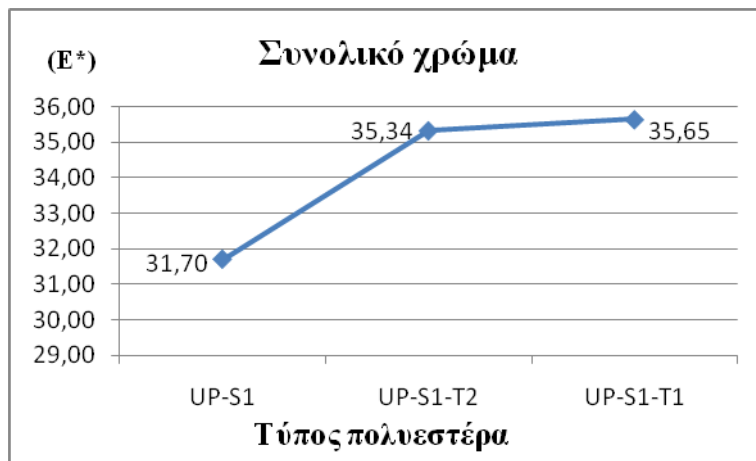
**Σχήμα Δ3.14.** Διάγραμμα τιμών της γωνίας απόχρωσης για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



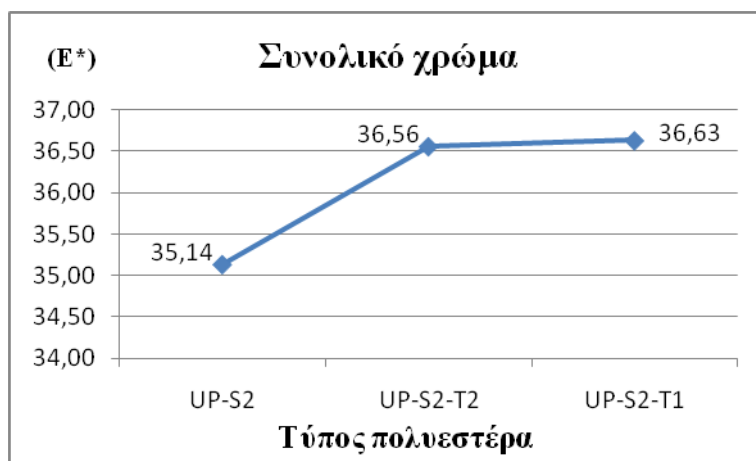
**Σχήμα Δ3.15.** Διάγραμμα τιμών της γωνίας απόχρωσης για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



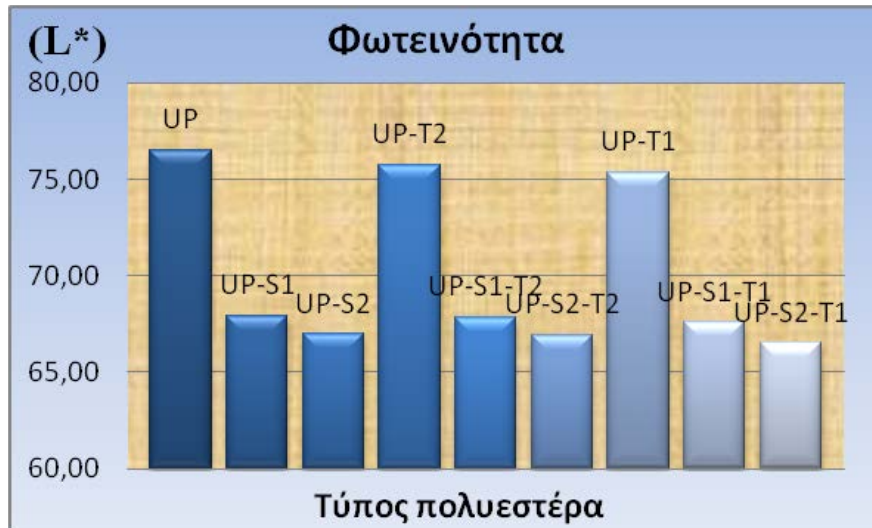
**Σχήμα Δ3.16.** Διάγραμμα τιμών του συνολικού χρώματος για τον πολυεστέρα UP, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



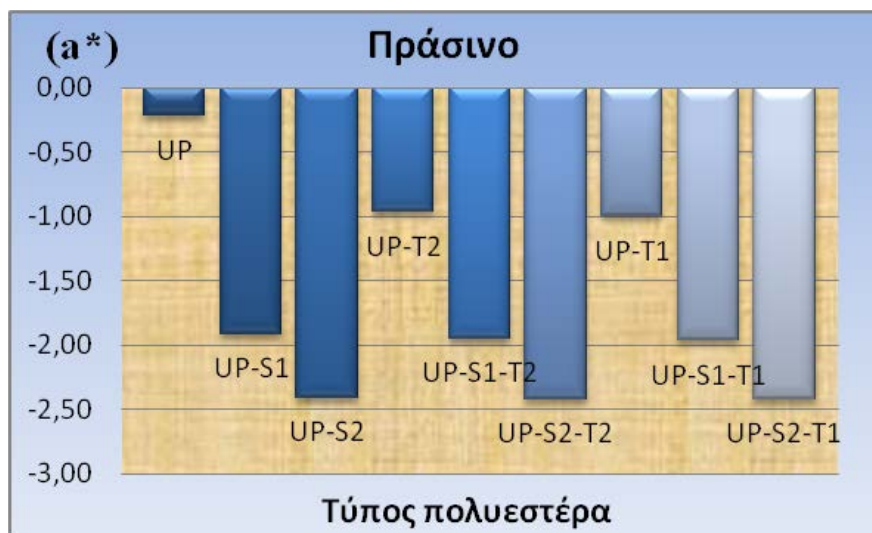
**Σχήμα Δ3.17.** Διάγραμμα τιμών του συνολικού χρώματος για τον πολυεστέρα UP-S<sub>1</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



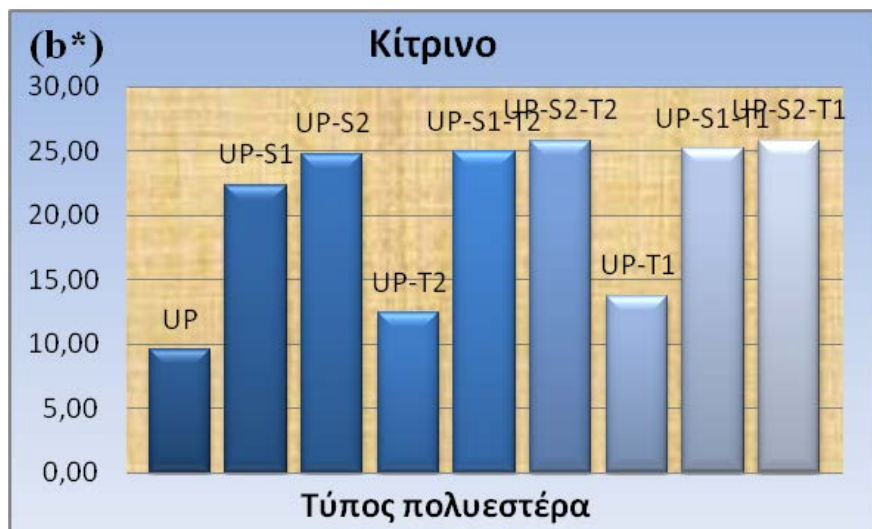
**Σχήμα Δ3.18.** Διάγραμμα τιμών του συνολικού χρώματος για τον πολυεστέρα UP-S<sub>2</sub>, σε σχέση με την ένταση της UV-ακτινοβολίας.



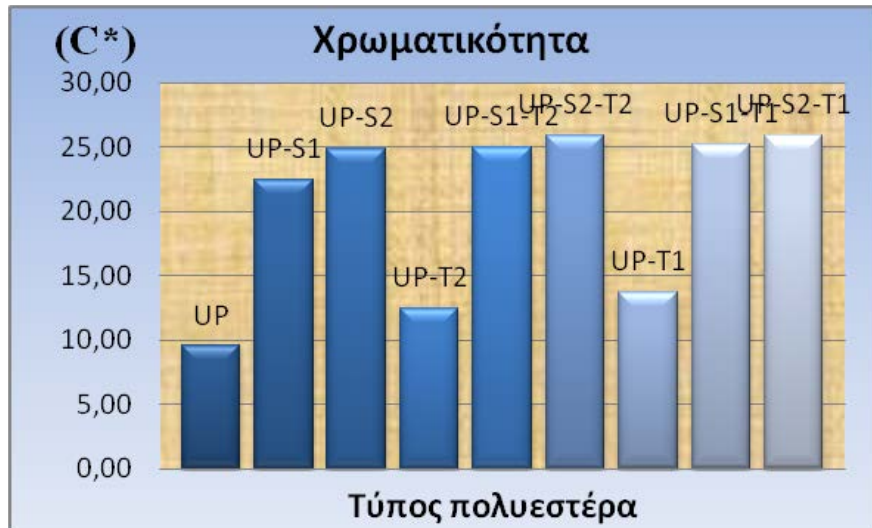
Σχήμα Δ3.19. Ραβδόγραμμα μετρήσεων της φωτεινότητας των πολυεστέρων.



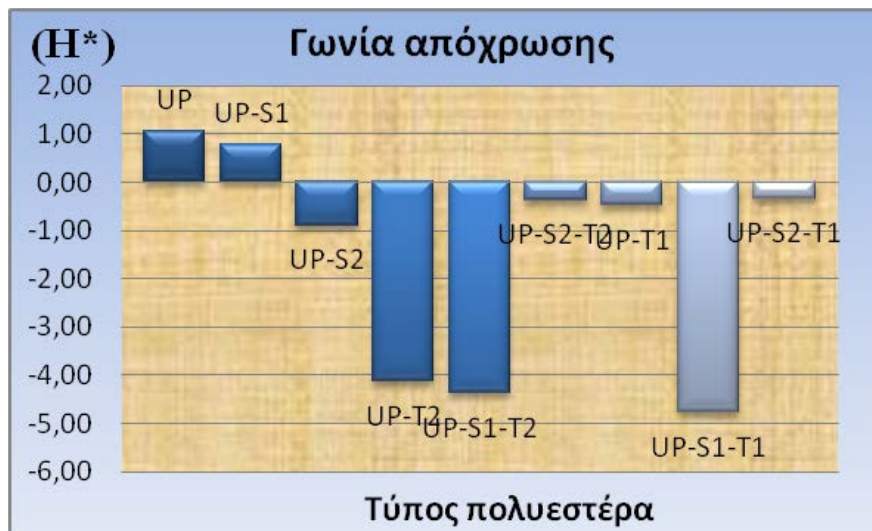
Σχήμα Δ3.20. Ραβδόγραμμα μετρήσεων στον άξονα πράσινο-κόκκινο..



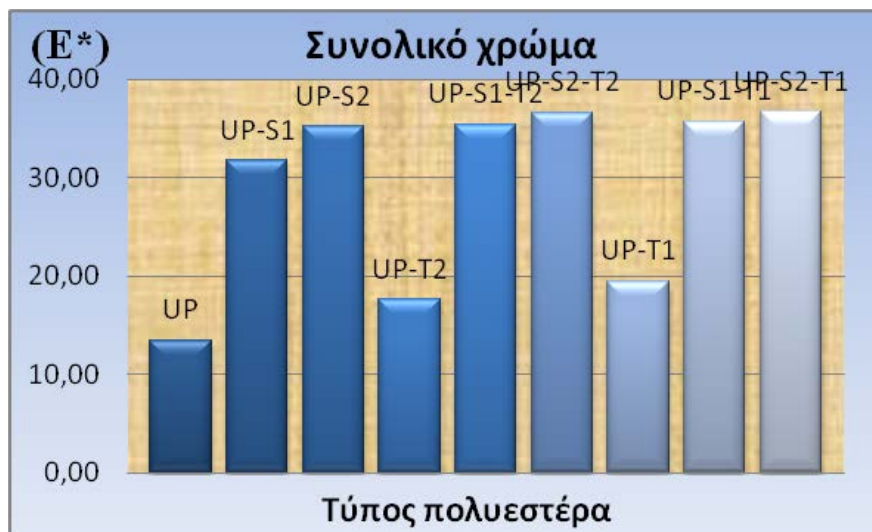
Σχήμα Δ3.21. Ραβδόγραμμα μετρήσεων στον άξονα κίτρινο-μπλε.



Σχήμα Δ3.22. Ραβδόγραμμα μετρήσεων χρωματικότητας των πολυεστέρων.



Σχήμα Δ3.23. Ραβδόγραμμα μετρήσεων της γωνίας απόχρωσης των πολυεστέρων..



Σχήμα Δ3.24. Ραβδόγραμμα μετρήσεων του συνολικού χρώματος των πολυεστέρων.