



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

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Μελέτη απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης με στόχο την παραγωγή  
αλειφατικών πολυαμιδίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Δημήτριος Κοντοδίνας**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Σταματίνα Βουγιούκα  
(Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

**ΑΘΗΝΑ 2020**

## Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την διπλωματική μου εργασία, με την οποία ολοκληρώνεται ο προπτυχιακός κύκλος σπουδών μου στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα τον Απευθείας Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Αλειφατικών Πολυαμιδίων.

Η μελέτη που παρουσιάζεται εκπονήθηκε στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας των Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και με καθοδήγησαν σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης.

Η πενταετής μου εμπειρία στην Σχολή Χημικών Μηχανικών ολοκληρώνεται με τις καλύτερες αναμνήσεις, οι οποίες ολοκληρώθηκαν με την παρουσία μου στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών.

Για αυτόν τον υπέροχο έναν χρόνο θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Σταματίνα Βουγιούκα, η οποία μου ανέθεσε το θέμα και μου έδωσε την ευκαιρία να είμαι μέλος αυτής της πραγματικά φανταστικής ομάδας και να ζήσω κάποιες εξαιρετικές στιγμές αλλά και να μάθω πολλά πράγματα από την εμπειρία της ομάδας. Ομοίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη για την συμβολή του στην επιστημονική τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων.

Ακολούθως, δεν θα μπορούσε να παραληφθεί η υποψήφια διδάκτορας Αγγελική Μυταρά με την οποία ήμασταν σε καθημερινή επαφή και η καθοδήγησή της ήταν κάτι παραπάνω από υπερπολύτιμη και την ευχαριστώ ιδιαίτερα.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους Δρ. Δημήτριο Κορρέ & Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη για την συμβολή τους τόσο στην διεξαγωγή των θερμικών αναλύσεων όσο και σε περαιτέρω επιστημονικές τους συμβουλές. Παρομοίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το υποστηρικτικό

και φιλικό κλίμα που προσέδιδαν. Ένα πραγματικά μεγάλο ευχαριστώ αξίζει και σε όλους τους υπεύθυνους εξωτερικών εργαστηρίων που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση μετρήσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους που γνώρισα όλα αυτά τα χρόνια στην σχολή και με υποστήριξαν πραγματικά αλλά και τους γονείς μου για την συνολική τους συνεισφορά όλα αυτά τα χρόνια.

## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος.....	I
Περίληψη.....	VI
Abstract .....	IX
ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Πολυαμίδια	
1.1 Πολυαμίδια .....	2
1.1.1 Εισαγωγή στα πολυαμίδια .....	2
1.1.2 Δομή και Ιδιότητες Πολυαμιδίων.....	6
1.1.3 Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων.....	7
1.1.5 Διαλυτότητα Πολυαμιδίων .....	9
1.1.6 Κρυσταλλικότητα Πολυαμιδίων.....	10
1.1.7 Θερμικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων .....	12
1.1.8 Χημικές ιδιότητες Πολυαμιδίων .....	15
1.1.9 Εφαρμογές-Χρήσεις Πολυαμιδίων.....	16
1.2 Πολυαμίδια Υψηλού Αλειφατικού περιεχομένου .....	19
1.2.1 Εισαγωγή .....	19
1.2.2 Ιδιότητες Πολυαμιδίων Υψηλού Αλειφατικού περιεχομένου .....	24
1.3 Πολυαμίδια από μονομερή προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.....	26
1.3.1 Εισαγωγή .....	26
1.3.2 Σύνθεση μονομερών με χρήση βιοτεχνολογίας .....	30
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης	
2.1. Συμβατική παραγωγή πολυαμιδίων-Τεχνική διαλύματος-τήγματος (solution melt) .....	33
2.2 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ).....	34
2.3. Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης .....	39
2.3.1 Παράμετροι που επηρεάζουν τον DSSP.....	42
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Χαρακτηρισμός Πολυαμιδίων	
3.1 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	46
3.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	49
3.3 Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση-Ανάλυση ακραίων ομάδων .....	52
3.4 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR .....	64
3.5 Κοκκομετρία .....	67
3.6 Ιξωδομετρία Διαλύματος .....	67

3.7	Περίθλαση ακτινών Χ (XRD) .....	72
ΜΕΡΟΣ II: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Παρασκευή Πολυαμιδικών αλάτων		
1.1	Παρασκευή Πολυαμιδικών Αλάτων .....	75
1.2	Χαρακτηρισμός Πολυαμιδικών Αλάτων .....	82
1.2.1	Σταθμική απόδοση .....	82
1.2.2	Κοκκομετρία παραγόμενου άλατος .....	83
1.2.3	Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) .....	87
1.2.4	Περίθλαση ακτινών Χ (XRD) .....	89
1.2.5	Ανάλυση ακραίων ομάδων .....	92
1.2.6	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	94
1.2.7	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	96
1.3.	Επιλογή τεχνική παραγωγής πολυαμιδικών αλάτων για D.S.S.P. ....	97
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε μικροκλίμακα		
2.1	Εισαγωγή .....	101
2.2	Πειραματική διαδικασία .....	103
2.3	Ανάλυση κινητικής αντίδρασης .....	104
2.4	Χαρακτηρισμός προϊόντων μικροκλίμακας .....	107
2.4.1	Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR .....	107
2.4.2	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	108
2.4.3	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	111
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε εργαστηριακή κλίμακα		
3.1	Εισαγωγή .....	114
3.2	Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης .....	114
3.3	Σχεδιασμός πειραμάτων .....	116
3.4	Χαρακτηρισμός προϊόντων εργαστηριακής κλίμακας .....	119
3.4.1	Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR .....	119
3.4.2	Ανάλυση ακραίων ομάδων .....	121
3.4.3	Ιξωδομετρία διαλύματος .....	123
3.4.4	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	127
3.4.5	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	130
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Συζήτηση Αποτελεσμάτων		
4.1	Συζήτηση αποτελεσμάτων DSSP σε μικροκλίμακα .....	132

4.2	Συζήτηση αποτελεσμάτων εργαστηριακής κλίμακας .....	136
4.3	Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας .....	142
ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ		
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> :Συμπεράσματα		
1.1	Εξεταζόμενη τεχνική παραγωγής άλατος πολυαμιδίου .....	147
1.2	Σύγκριση πετροχημικού-βιο πολυμερούς.....	147
1.3	Επιλογή θερμοκρασίας λειτουργίας της διεργασίας .....	148
1.4	Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας .....	149
1.5	Σύγκριση εργαστηριακής κλίμακας με αντίστοιχα προϊόντα της βιβλιογραφίας .....	150
1.6	Λοιπά συμπεράσματα .....	150
	Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Προτάσεις.....	152
	Βιβλιογραφία .....	155
	Παράρτημα πρωτογενών γραφημάτων.....	159

## Περίληψη

Τα πολυαμίδια αποτελούν ένα άκρως εμπορικό προϊόν με ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Τα πολυαμίδια αποτελούν προϊόντα συμπύκνωσης διοξέων με διαμίνες ή αμινοξέα και χαρακτηριστικό γνώρισμα τους είναι ο αμιδικός δεσμός (-CONH-) ο οποίος τους προσδίδει και τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους. Η μελέτη αυτή εστιάζει στα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, των οποίων το μονομερές αποτελείται από τουλάχιστον δέκα άτομα άνθρακα και πιο συγκεκριμένα μελετώνται αλειφατικά πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και τα οποία συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πετροχημικά. Τα συγκεκριμένα πολυαμίδια λόγω της μικρότερης πυκνότητας αμιδικών δεσμών τείνουν να προσεγγίσουν την δομή των πολυαιθυλενίων και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν μειωμένη υγροσκοπικότητα και μεγαλύτερη «ελαστικότητα».

Η συμβατική μέθοδος παραγωγής των αλειφατικών πολυαμιδίων περιλαμβάνει την τεχνολογία διαλύματος-τήγματος. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην διαδικασία παραγωγής πολυαμιδίων λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους της και των γρήγορων ρυθμών αντίδρασης. Παρουσιάζει όμως και βασικά μειονεκτήματα, όπως η χρήση υψηλών θερμοκρασιών που οδηγούν σε θερμική καταπόνηση του υλικού και ο ακριβός κύκλος «νερού». Επίσης, η τεχνική αυτή δεν αποδίδει προϊόν υψηλού μοριακού βάρους, λόγω περιορισμών από το υψηλό ιξώδες τήγματος, με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω πολυμερισμός σε στερεά κατάσταση για την αύξηση του μοριακού βάρους του υλικού.

Στην παρούσα εργασία ερευνάται η δυνατότητα παραγωγής του αλειφατικού πολυαμιδίου 612 μέσω Απευθείας Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (DSSP). Ο

DSSP είναι μία τεχνική η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά έχει ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον καθώς εξαλείφει όλα τα προβλήματα της τεχνικής διαλύματος-τήγματος και συνδυάζει το χαμηλό κόστος με το χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Μείζον θέμα κατά την εφαρμογή του DSSP είναι η διατήρηση της στερεάς κατάστασης και η εξάλειψη του φαινομένου επίτηξης (SMT).

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία περιλάμβανε σε πρώτο στάδιο την παραγωγή του πολυαμιδικού άλατος 612 μέσω αντίδρασης εξουδετέρωσης του δωδεκανοδιϊκού οξέος με την εξαμεθυλενοδιαμίνη, με τρεις διαφορετικές τεχνικές, καθώς η παρασκευή του μονομερούς του πολυαμιδίου είναι κρίσιμη για την διατήρηση της απαραίτητης στοιχειομετρίας ακραίων ομάδων.. Η 1<sup>η</sup>πραγματοποιήθηκε με διάλυση των αντιδρώντων σε υδατικό διάλυμα και παραλαβή του στερεού προϊόντος με φυσική εξάτμιση του διαλύτη, η 2<sup>η</sup> με ανάμειξη αιθανολικών διαλυμάτων των μονομερών και παραλαβή του προϊόντος με διήθηση υπό κενό και τέλος 3<sup>η</sup> η αντιδιάλυση του άλατος από υδατικό διάλυμα με μεθανόλη. Μετά την παραλαβή του άλατος, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του ως προς την κοκκομετρία, την χημική δομή (μέσω FTIR και XRD), την συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης) και τις θερμικές ιδιότητες (μέσω DSC και TGA). Στην συνέχεια ακολούθησαν πειράματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε μικροκλίμακα σε θερμοζυγό (TGA) για τον προσδιορισμό των πειραματικών συνθηκών που θα εφαρμοστούν σε μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα κλίμακα. Από την διαδικασία αυτή προέκυψε το συμπέρασμα πως βέλτιστη τεχνική παρασκευή άλατος είναι η 1<sup>η</sup> και με αυτή παρασκευάστηκαν δύο ποιότητες αλάτων, μια με πετροχημικό διοξύ (fossil-based) και μια με διοξύ προερχόμενο από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (bio-based diacid). Ακολούθως διαπιστώθηκε ότι το παραχθέν άλας αυτό ήταν δυνατόν να πολυμεριστεί σε στερεά κατάσταση χωρίς να εμφανίζει, μακροσκοπικά τουλάχιστον, το φαινόμενο επίτηξης. Ακολούθησε λοιπόν, ανακλιμάκωση της διεργασίας σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στερεάς κλίνης για τις δυο ποιότητες. Τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν μέσω θερμικών αναλύσεων, ιξωδομετρικής



ανάλυσης και ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Τα προϊόντα επίσης εξετάστηκαν μακροσκοπικά ως προς την εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης μέσω οπτικού ελέγχου.

Από την έκβαση των πειραμάτων προέκυψε ότι η ποιότητα του πολυμερούς αποδίδει διαφορετικές ιδιότητες. Καταλήγοντας, δείχθηκε ότι είναι δυνατόν να επιτευχθεί ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης του άλατος 612 στον αντιδραστήρα πλάκα σε κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ χωρίς την εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης. Τα πολυαμίδια του βιοπολυμερούς είχαν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερα μέσα μοριακά βάρη  $M_w$  και  $M_n$ , 19551-39807 g/mol και 2710-5336 g/mol αντίστοιχα, ενώ για το πετροχημικό κυμαίνονται μεταξύ 9940-27373 g/mol και 1297-4795 g/mol αντίστοιχα. Ακολούθως, το βιοπολυμερές εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, ενώ και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζονται παρόμοια σημεία τήξης. Το γεγονός αυτό, γεννά μία νέα σειρά ερωτημάτων, τα οποία έχουν να κάνουν με την βελτιστοποίηση της διεργασίας και την εφαρμογή της σε βιομηχανικό επίπεδο.

## Abstract

Polyamides are a highly commercial product with a wide range of applications in many industries. Polyamides are condensation products of diamine/diacid or amino acids. Their characteristic is the amide bond (-CONH-) which gives them their special properties. The current study focuses on long-aliphatic polyamides. The diacid monomer of which contains at least ten carbon atoms while bio-based and fossil based diacid monomers are studied and compared in the production scheme.

The conventional method of producing aliphatic polyamides involves melt-solution technology. This technique is widely used in the polyamide production process due to its relatively low cost and rapid reaction rates. But it also has major disadvantages, such as the use of high temperatures that lead to thermal degradation of the material and the expensive "water" cycle. Also, this technique does not yield a high molecular weight product due to melt viscosity limitations, thus requiring further solid polymerization to increase the molecular weight of the material.

The present work investigates the possibility of producing aliphatic polyamide 612 by Direct Solid Polymerization (DSSP). DSSP is a technique that is mainly applied on a laboratory scale but is of particular practical interest as it eliminates all the problems of the melt-solution technique and combines low cost with low environmental impact. A major issue in the implementation of DSSP is the maintenance of solid state and the elimination of the solid-melt transition (SMT) phenomenon.

The experimental procedure followed in the present work involved first the production of polyamide salt 612 by reaction between dodecanedioic acid with hexamethylenediamine, using three different techniques, since the preparation of the polyamide salt is critical for maintaining the necessary stoichiometry of end groups. The first was performed by dissolving the reactants in aqueous solution and precipitation of the solid salt by evaporation of the solvent, the second by mixing ethanol solutions of the monomers and receiving the product by vacuum filtration,

and finally, the third by precipitating the salt in aqueous solution with a non-solvent (methanol).. Upon collection of the salt, it is followed by its characterization by standard methods, as will be analyzed. After the salt is taken, it is characterized by its gravity, chemical structure (via FTIR and XRD), concentration of the end groups (via potentiometric titration), and thermal properties (via DSC and TGA). Subsequently, microscale solid state polymerization was performed in a TGA chamber to determine the experimental conditions to be applied on a larger laboratory scale. From this procedure it was concluded that the best technique to prepare the polyamide monomer is the first one, with two grades of salts being prepared, one with fossil-based diacid and the other bio-based one. It was subsequently found that the polymeric salt was able to polymerize in a solid state without at least macroscopically presenting the epitaxial effect. A solid state polymerization process was then followed in a laboratory scale in a fixed-bed reactor of plate geometry for both grades. The final products were characterized by thermal analysis, viscometric analysis and potentiometric titration. The products were also examined macroscopically for the appearance of the epileptic phenomenon.

The results of the experiments showed that the quality of the polymer imparts different properties. In conclusion, it was shown that it is possible to achieve direct solid-state polymerization of the salt 612 in the plate reactor at an appropriate temperature profile without the occurrence of the melting effect. The biopolymer polyamides had in all cases higher  $M_w$  and  $M_n$ , 19551-39807 g/mol and 2710-5336 g/mol respectively, while for petrochemicals they ranged between 9940-27373 g/mol and 1297-4795 g/mol respectively. Subsequently, the biopolymer exhibits greater crystallinity, and in both cases similar melting points occur. This raises a new set of questions that have to do with optimizing the process and applying it on an industrial level.

# ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

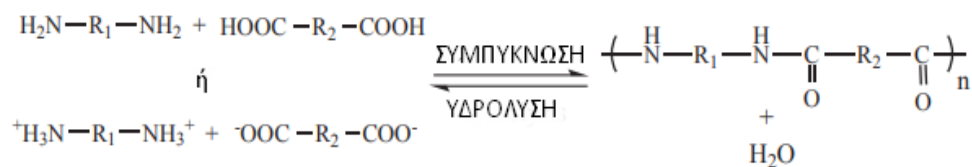
---

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ

## 1.1 Πολυαμίδια

### 1.1.1 Εισαγωγή στα πολυαμίδια

Τα πολυαμίδια ορίζονται ως τα προϊόντα πολυσυμπύκνωσης αμινοξέων ή δικαρβοξυλικών οξέων με διαμίνες, τα οποία περιέχουν αμιδικούς δεσμούς  $[-CONH-]$  στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα..



**Εικόνα 1. Ισορροπία πολυσυμπύκνωσης για σύνθεση πολυαμιδίου**

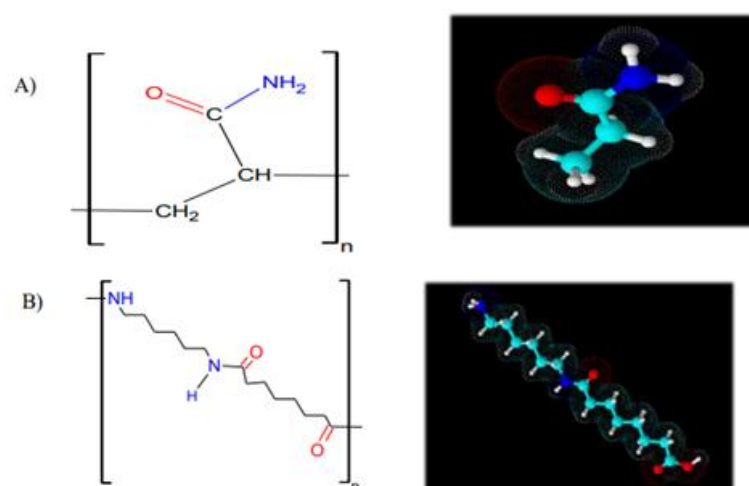
Η συγκεκριμένη οικογένεια πολυμερών ήταν απόρροια της επιστημονικής έρευνας του Wallace H. Carothers, στις αρχές τις δεκαετίας του 1930 στα πλαίσια της μελέτης για την ανάπτυξη και παραγωγή συνθετικών ινών. Οι παραχθείσες ίνες είναι παρεμφερείς σε ιδιότητες και όψη με αυτές του φυσικού μεταξιού, το οποίο την εποχή εκείνη αποτελούσε κατεξοχήν υλικό υψηλής ραπτικής και θεωρούνταν είδος πολυτελείας. Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαίο να επισημανθεί πως ο Carothers είχε προγενέστερα παρασκευάσει πολυεστερικές ίνες, τα οποία είναι προϊόντα συμπύκνωσης γλυκολών με διοξέα. Οι πολυαμιδικές ίνες παρασκευάστηκαν μεταγενέστερα σε μία προσπάθεια ανάπτυξης ινών με καλύτερες ιδιότητες, οι οποίες θα παρουσίαζαν λιγότερα προβλήματα κατά την διεργασία παραγωγής τους (1), (2). Η παραγωγή των πολυαμιδίων σε βιομηχανική κλίμακα ξεκίνησε το 1937 από την E.I. Du Pont Nemours και οι πωλήσεις των πρώτων προϊόντων ξεκίνησαν το 1940. Οι πολυαμιδικές ίνες πρωτοεφαρμόστηκαν στα αλεξίπτωτα που

χρησιμοποιήθηκαν κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο και εν συνεχεία στην βιομηχανία ρούχων, την ταπητουργία και στα καθίσματα των αυτοκινήτων.

Τα πολυαμίδια διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους ανάλογα την χημική κατάταξη των μακρομοριακών ενώσεων:

A) τα γραμμικά ή αλειφατικά, τα οποία φέρουν τους αμιδικούς δεσμούς στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα και

B) εκείνα στα οποία οι αμιδικοί δεσμοί βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσίδες όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.



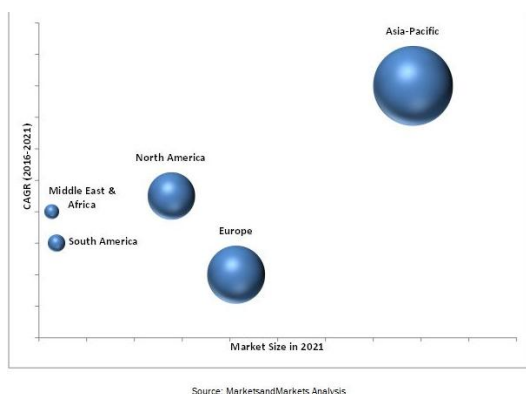
**Εικόνα 2. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυαμιδίων (A) με διακλαδωμένους αμιδικούς δεσμούς (πολυακρυλαμίδιο (B) με γραμμικούς αμιδικούς δεσμούς (PA6,6)**

Τα γραμμικά πολυαμίδια τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάϋλον (Nylon®), είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων (τύπου  $-(AB)_n-$ ) ή διαμινών και διβασικών οξέων (τύπου  $-(AABB)_n-$ ), τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς  $[-CONH-]$  στη γραμμική τους αλυσίδα και διαθέτουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες των οποίων τα δομικά συστατικά είναι προσανατολισμένα μονοαξονικά. Άλλα εμπορικά ονόματα γραμμικών πολυαμιδίων, με τις αντίστοιχες εταιρίες παραγωγής,

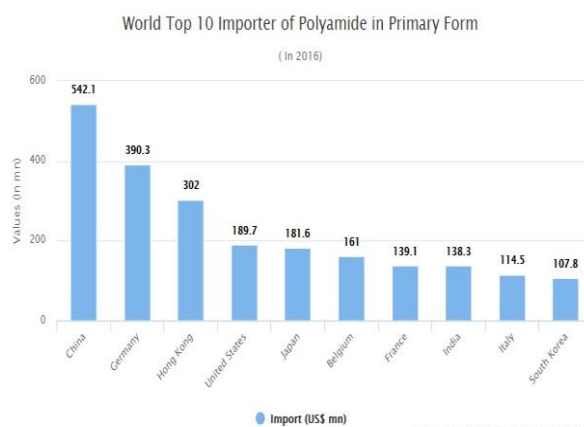
είναι τα εξής: Zytel™ (Du Pont), Ultramid™ (BASF), Torayaka™ (Toray), Durethan™ (Bayer), Capron™ (Allied signal) και Akylon™ (Akzo) (2), (3).

Η ονοματολογία των πολυαμιδίων χαρακτηρίζει τα διάφορα προϊόντα με ένα ή δύο αριθμούς οι οποίοι αναφέρονται στα άτομα άνθρακα της δομικής μονάδας ή των δομικών μονάδων (μονομερών) που συμμετέχουν στη δομή του πολυμερούς, και ακολουθεί είτε τον τύπο PAX, που δίνεται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα μεταξύ των ομάδων αμιδίου (X) είτε PAX.Y, που δίνεται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στα αρχικά μόρια διαμίνης (X) και διοξέος (Y) (4). Για παράδειγμα, το PA6 λαμβάνεται από ε-καπρολακτάμη, ένα μονομερές με 6 άτομα άνθρακα μεταξύ αμιδικών ομάδων και το PA610 λαμβάνεται από την αντίδραση μονομερών με 6 άτομα άνθρακα (εξαμεθυλενοδιαμίνη) και 10 άτομα άνθρακα (σεβακικό οξύ). (5)

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ραγδαία ανάπτυξη της αγοράς πολυαμιδίων σε χώρες της Ευρώπης, της Βορείου Αμερικής και της Ασίας, ιδιαίτερα σε χώρες με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα (Γράφημα 1). Παρατηρείται ότι οι χώρες με την μεγαλύτερη κατανάλωση πολυαμιδίων σε πρωτογενή μορφή είναι βιομηχανικές χώρες-κολοσσοί με τεράστια τεχνολογική εξέλιξη.



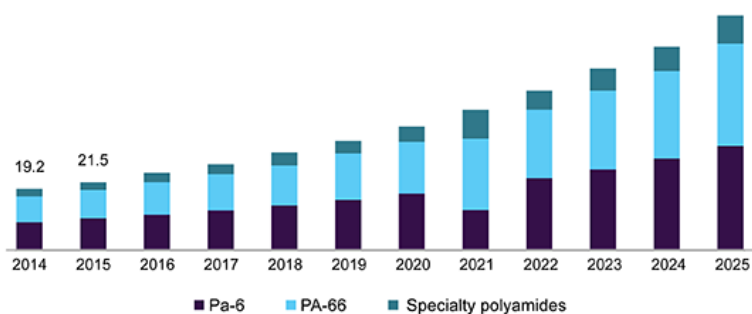
(α)



(β)

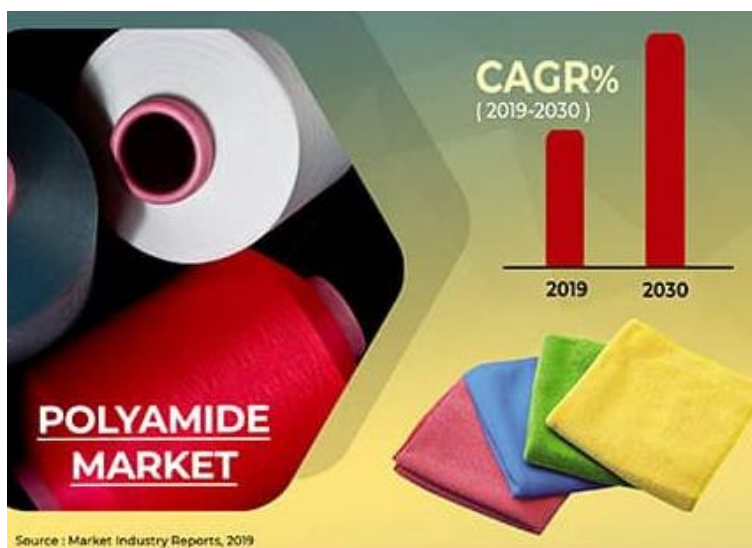
**Γράφημα 1. (α) Σύνθετος ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης πολυαμιδίων ανά ήπειρο (β) Οι δέκα πρώτες χώρες σε κατανάλωση πολυαμιδίων**

Το κύριο μέρος της αγοράς των πολυαμιδίων αποδίδεται κατά κύριο λόγο σε δύο πολυαμίδια το PA6 και το PA66. Παρόλα αυτά οι αυξημένες απαιτήσεις της βιομηχανίας για προηγμένα πολυαμιδικά υλικά αναμένεται να οδηγήσουν σε αύξηση του μεριδίου αγοράς αυτών όπως αποτυπώνεται και στο Γράφημα 2.



**Γράφημα 2. Τα έσοδα της αγοράς των βιο-πολυαμιδίων των ΗΠΑ**

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται αβίαστα είναι πως είναι εξαιρετικά συμφέρον κάποιος να ασχοληθεί με μια αγορά η οποία καλύπτει ευρύ φάσμα αναγκών, καταγράφει ραγδαία άνοδο σε 3 μεγάλες ηπείρους, έχει μεγάλη ζήτηση σε 10 χώρες κολοσσούς άλλα και σύμφωνα με όλες τις προβλέψεις αναμένεται ανάπτυξη του κλάδου έως και 75% έως το 2030.



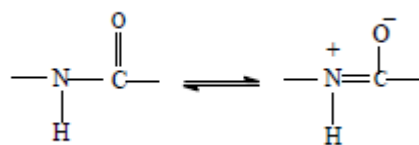
**Γράφημα 3. Προβλεπόμενη ανάπτυξη αγοράς πολυαμιδίων**



### 1.1.2 Δομή και Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια εντάσσονται στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών πολυμερών (engineering thermoplastics). Ο όρος θερμοπλαστικά αναφέρεται στην ιδιότητα τους να τήκονται σε μια καθορισμένη θερμοκρασία, η οποία είναι η θερμοκρασία τήξης τους και έπειτα μέσω ψύξης να ανακτούν την ακαμψία τους, καθιστώντας έτσι, την διεργασία αντιστρεπτή. Πρόκειται για υλικά με ευρύ πεδίο εφαρμογών, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι η σύνθεση ινών και η παραγωγή χυτών προϊόντων. Επιλέχθηκαν για εμπορικούς σκοπούς λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και των ενδιαμέσων τους και των ικανοποιητικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

Προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι ιδιότητες των πολυαμιδίων θα πρέπει να αναλυθεί ο αμιδικός δεσμός (-CONH) και ο τρόπος δράσης του. Ο συγκεκριμένος αμιδικός δεσμός είναι ιδιαίτερα πολικός καθώς παρατηρούνται φαινόμενα συντονισμού (Εικόνα 3), ο οποίος οδηγεί σε ισχυρή έλξη μεταξύ των



**Εικόνα 3. Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω φαινομένων συντονισμού (6)**

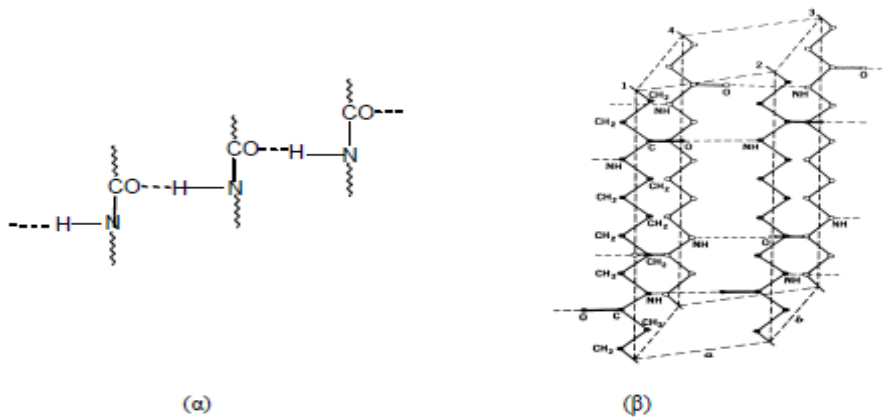
μακρομορίων και στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο άτομο οξυγόνου του καρβονυλίου και του αμιδικού υδρογόνου όπως αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.

Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν σε παράλληλη διάταξη τις πολυμερικές αλυσίδες, το οποίο έχει ως απόρροια τα ακόλουθα:

- i) Αυξημένη κρυσταλλικότητα,
- ii) Υψηλή θερμική αντοχή,

- iii) Ακαμψία,
- iv) Σκληρότητα,
- v) Χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια και
- vi) Ημιδιαφάνεια

Όσον αφορά τις χημικές τους ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού προκαλεί την ευαισθητοποίηση του σε δράση οξέων, αλκαλίων, ύδατος, αμινών κλπ. Απότοκος των αντιδράσεων αυτών είναι ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου. (6)

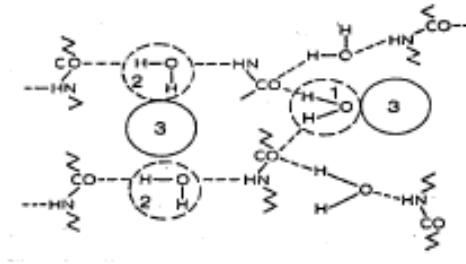


**Εικόνα 4. (α) Διακεκομμένες γραμμές δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου, (β) α-τρικλινές μοναδιαίο κελίο του PA 6.6 όπου  $a = 0.49 \text{ nm}$ ,  $b = 0.54 \text{ nm}$  και  $c = 1.72 \text{ nm}$**

### 1.1.3 Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων

#### 1.1.4 Υγροσκοπικότητα Πολυαμιδίων

Απόρροια της πολικότητας του αμιδικού δεσμού ο οποίος χαρακτηρίζει τα πολυαμίδια, είναι η έντονη υγροσκοπικότητα, η οποία αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών (7). Οι Lebedeva et al. έχουν προτείνει έναν μηχανισμό για την προσρόφηση του ύδατος στο PA6 ο οποίος παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Εικόνα 5. Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης ύδατος για το PA 6. (1) «Στενά συνδεδεμένο ύδωρ», (2) «Χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ», (3) θέσεις τριχοειδών συμπύκνωσης ύδατος**

Ο μηχανισμός αυτός προτείνει τα τρία διακριτά στάδια:

- 1) Το «στενά συνδεδεμένο ύδωρ» που εκπροσωπεί τα μόρια νερού τα οποία συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων.
- 2) Το «χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ» που εκπροσωπεί τα μόρια νερού, τα οποία παρεμβάλλονται της δομής μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου των καρβονυλίων και του αμιδικού υδρογόνου, μέσω θραύσης των υπαρχόντων δεσμών και δημιουργίας νέων.
- 3) Το «ύδωρ τριχοειδούς συμπύκνωσης» το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο προηγούμενων και συνδέεται μαζί τους μέσω δεσμών υδρογόνου.

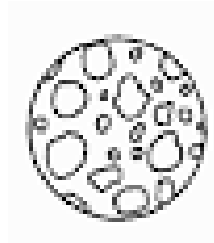
Η απορρόφηση του ύδατος οδηγεί σε ελαφρά υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων, πρόβλημα το οποίο επιλύεται με την ξήρανση. Μια άλλη κατηγορία ιδιοτήτων, η οποία επηρεάζεται από την υγρασία είναι οι ηλεκτρικές, καθώς το νερό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, συνεπώς η παρουσία ύδατος στο πολυαμιδικό πλέγμα οδηγεί σε υποβάθμιση των μονωτικών ιδιοτήτων του πολυμερούς.

### 1.1.5 Διαλυτότητα Πολυαμιδίων

Η διάλυση των πολυαμιδίων είναι μια διεργασία, η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια.

#### 1<sup>ο</sup> Στάδιο

Κατά το στάδιο αυτό το πολυμερές απορροφά τον διαλύτη γεγονός το οποίο προκαλεί την διόγκωση του (δημιουργία πηγματος). Το φαινόμενο της διόγκωσης πραγματοποιείται από όλα τα άμορφα γραμμικά, διακλαδωμένα ή ελαφρώς διασταυρωμένα πολυαμίδια, ανεξαρτήτως της πορείας της διάλυσης.



**Εικόνα 6. Διόγκωση πολυμερούς**

#### 2<sup>ο</sup> Στάδιο

Στο συγκεκριμένο στάδιο, το ήδη διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται σταδιακά σε διάλυμα. Η πορεία που ακολουθείται στο στάδιο αυτό περιλαμβάνει την επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από το πηγμα και έπειτα μεταφορά τους στην φάση του διαλύτη. Το στάδιο αυτό δεν λαμβάνει χώρα στην περίπτωση πολυμερούς πλέγματος και ορισμένων ημικρυσταλλικών. Η τάση για διάλυση ευνοείται από την ύπαρξη χημικής ή δομικής ομοιότητας μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας αλλά και από την ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των δύο αυτών μορίων (3), (8).

Τα πολυαμίδια είναι δυσδιάλυτα σε κοινούς διαλύτες, όπως το χλωροφόρμιο, το νερό και η ακετόνη, και ως εκ τούτου διαλύονται σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, όπως είναι, σε κανονικές συνθήκες, τα ισχυρά οξέα, οι φαινόλες, οι

χλωριωμένες αλδεΐδες, τα πυκνά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου σε αλκοόλες, οι φθοριωμένοι διαλύτες και τα αμίδια (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1. Ισχυροί διαλύτες πολυαμιδίων**

<b>Διαλύτες Πολυαμιδίων</b>			
<b>Ισχυρά οξέα</b>	<b>Φαινόλες</b>	<b>Αμίδια</b>	<b>Φθοριωμένοι διαλύτες</b>
Θειικό οξύ	Φαινόλη	Φορμαμίδιο	TFA
Υδροχλωρικό οξύ	Κρεζόλη	Ακεταμίδιο	HFIP
Νιτρικό οξύ	Θυμόλη	Διμέθυλοφορμαμίδιο	TFE
Μυρμηκικό οξύ			
Οξικό οξύ			
Μονοχλωροξικό οξύ			
Τριχλωροξικό οξύ			

Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένοι ασθενέστεροι διαλύτες, οι οποίοι εν θερμώ είναι ικανοί να διαλύσουν τα πολυαμίδια. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένοι ασθενείς διαλύτες του PA66 με τις θερμοκρασίες διάλυσης.

**Πίνακας 2.Ασθενείς διαλύτες πολυαμιδίων (1)**

<b>Διαλύτης</b>	<b>Θερμοκρασία διάλυσης (°C)</b>
Αιθινελογλυκόλη	162
Προπυλενογλυκόλη	158
1,3-βουτυλενογλυκόλη	162
1,5-πενταμεθυλενογλυκόλη	176

Κατά την ψύξη ενός πολυαμιδικού διαλύματος, το πολυαμίδιο, συνήθως, καθιζάνει υπό μορφή λεπτόκοκκου στερεού. Η διαλυτότητα των πολυαμιδίων στους κοινούς διαλύτες τους αυξάνεται όσο μικρότερο είναι το ποσοστό των μεθυλενομάδων. Αντιθέτως, μεγαλύτερα ποσοστά μεθυλενομάδων στην ανθρακική αλυσίδα ευνοούν την διάλυση σε υδρογονάνθρακες (1).

### **1.1.6 Κρυσταλλικότητα Πολυαμιδίων**

Η ύπαρξη πολικών δεσμών στα πολυαμιδικά μόρια ευνοεί την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ καρβοξυλομάδων και αμινομάδων διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Στα πιο κοινά πολυαμίδια όπως το

PA66, η διάταξη των αμιδικών δεσμών χωρικά δίνει την δυνατότητα να δημιουργηθούν δεσμοί υδρογόνου όταν οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους. Η ανάπτυξη αυτή, αυξάνει την κρυσταλλική δομή του μορίου ανά τμήμα. Τα πολυαμίδια που εμφανίζουν την συγκεκριμένη δομή, διαθέτουν τόσο κρυσταλλικές περιοχές με υψηλή συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου, όσο και άμορφες περιοχές με χαμηλή συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό, τα συγκεκριμένα πολυαμίδια εμπίπτουν στην κατηγορία των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Στην περίπτωση που υπάρχουν υποκαταστάτες στις πολυαμιδικές αλυσίδες, τότε διαταράσσεται η τάξη του συστήματος με αποτέλεσμα την μείωση της κρυσταλλικότητας.

Η ημικρυσταλλική δομή των πολυαμιδίων προσδίδει εξαιρετικά καλές μηχανικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει καθώς η ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών προσδίδει στο υλικό:

- i) Ακαμψία
- ii) Μηχανική αντοχή
- iii) Αντοχή σε ερπυσμό
- iv) Θερμική σταθερότητα
- v) Ικανοποιητική χημική συμπεριφορά
- vi) Ικανοποιητικές ηλεκτρικές ιδιότητες

Επιπρόσθετα, η ύπαρξη των άμορφων περιοχών προσδίδει στα υλικά:

- i) Αντοχή σε κρούση
- ii) Υψηλή τάση εφελκυσμού

Η αύξηση της κρυσταλλικότητας των πολυαμιδίων έχει απόρροια την αύξηση της σκληρότητας, της τάσης θραύσης και του μέτρου ακαμψίας, ενώ οδηγεί σε μικρή μείωση της υγροσκοπικότητας και αντίστοιχη αύξηση της ψαθυρότητας (9).

### 1.1.7 Θερμικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Όσον αφορά τα πολυμερή, τα φυσικά μεγέθη τα οποία κρίνονται ως τα πιο σημαντικά είναι η θερμοκρασία τήξης των,  $T_m$  (K) και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  (K).

Αρχικά, η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  (K) ορίζεται ως ο λόγος της ενθαλπίας ( $\Delta H_u$ ) προς την εντροπία τήξης ( $\Delta S_u$ ), όπως ορίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u} \quad \text{Εξίσωση 1.9}$$

Στον συγκεκριμένο ορισμό, η ενθαλπία αποτελεί το μέτρο των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των αλυσίδων, ενώ η εντροπία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο όρους:

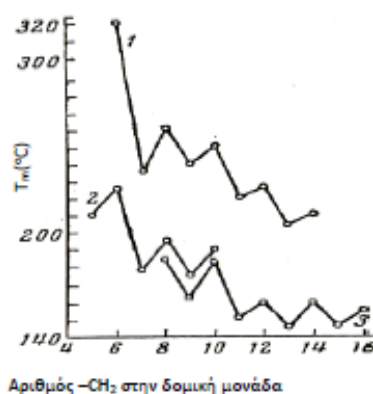
$$\Delta S_u = \Delta S_{exp} + (\Delta S_e)_v \quad \text{Εξίσωση 1.10}$$

Ο όρος  $\Delta S_{exp}$  εκπροσωπεί την μεταβολή της εντροπίας που συσχετίζεται με την αύξηση του όγκου και αντίστοιχα ο όρος  $(\Delta S_e)_v$  την μεταβολή της εντροπίας που συντελείται λόγω της αύξησης των διαμορφώσεων, οι οποίες συμβαίνουν στο μακρομόριο κατά την μετάβασή του από την στερεά στην υγρή κατάσταση. Η μεταβολή της εντροπίας μειώνεται λόγω της μείωσης της ελαστικότητας της πολυμερικής αλυσίδας.

Το σημείο τήξης ενός πολυμερούς επηρεάζεται από τον τύπο του πολικού δεσμού που διακρίνει το πολυμερές. Επί παραδείγματι, στα πολυαμίδια ο αμιδικός δεσμός (-CONH-) έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού, ενώ έχει υπολογιστεί πως το ενεργειακό φράγμα για την περιστροφή του δεσμού C-N στα πολυαμίδια είναι μεγαλύτερο ή ίσο των 15kcal. Συνεπώς, ο περιορισμός στην στροφή, λόγω χαμηλής  $\Delta S$ , και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις εξαιτίας της

ύπαρξης δεσμού υδρογόνου (ΔΗ), εξηγούν τα υψηλά σημεία τήξης των πολυαμιδίων και των πολυουριών έναντι των πολυεστέρων και των πολυουρεθανών.

Επιπλέον, η διακύμανση του σημείου τήξης, ανάλογα με τη φύση του πολυαμιδίου, προσδιορίζεται από επιπρόσθετες παραμέτρους δομής, όπως η συγκέντρωση αμιδικών δεσμών και η ύπαρξη πλευρικών υποκαταστατών. Όπως γίνεται αντιληπτό, το σημείο τήξης ενός πολυαμιδίου αυξάνει, με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, γεγονός που είναι σε άμεση συνάρτηση με τον αριθμό ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα.



**Γράφημα 4. Θερμοκρασία τήξης πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού μεθυλομάδων στην δομική μονάδα. (1): πολυαμίδια από εξαμεθυλενοδιαμίνη και διβασικά οξέα (2): πολυαμίδια από ω-αμινοξέα (3): πολυουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες ισοκυανικές ενώσεις (1)**

Οι Korshak-Frunze έχουν προτείνει την παρακάτω εμπειρική σχέση για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης ενός πολυαμιδίου (1):

$$y = 7 * x + 110$$

Εξίσωση 1.10



Η συγκεκριμένη σχέση περιγράφει πως το σημείο τήξης ( $y$ ) υπολογίζεται συναρτήσει του λόγου των αμιδικών δεσμών προς τις μεθυλενομάδες ( $\frac{-CONH-}{-CH_2-}$  σε μοριακό ποσοστό) στην δομική μονάδα ( $x$ ).

Σε πλήρη αντιστοιχία, η ύπαρξη υποκαταστατών στην κύρια αλυσίδα του πολυαμιδίου διαταράσσει το κρυσταλλικό πλέγμα, απομακρύνοντας τις αλυσίδες μεταξύ τους και αποδυναμώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολικών ομάδων. Λόγου χάρη, η εισαγωγή υποκαταστάτη στο PA66 σε άτομο άνθρακα  $\alpha$ -θέσης του διβασικού οξέος, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του σημείου τήξης με αύξηση του μεγέθους του υδρογονάνθρακα, ενώ η απορρόφηση υγρασίας αυξάνεται. Συμπερασματικά, η επίδραση μιας μεθυλομάδας είναι ασθενέστερη από την επίδραση μίας αιθυλομάδας ή μεγαλύτερων ομάδων. Επιπροσθέτως, είναι πασιφανές πως όσο περισσότερο απομακρύνεται ο υποκαταστάτης από την πολική ομάδα, τόσο λιγότερο επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες του πολυαμιδίου. Τέλος, η εισαγωγή δακτυλίου στην πολυαμιδική αλυσίδα, οδηγεί σε:

- i) μείωση της ευκαμψίας του μακρομορίου
- ii) μείωση της διαλυτότητας
- iii) μείωση της απορρόφησης υγρασίας
- iv) αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς (10).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι θερμικές ιδιότητες κάποιων κοινών αλειφατικών πολυαμιδίων.

**Πίνακας 3. Ιδιότητες ορισμένων κοινών πολυαμιδίων**

PA	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ), 25°C	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
<b>PA66</b>	1,24	50	255
<b>PA610</b>	1,15	67	221
<b>PA612</b>	1,06	46	207
<b>PA6</b>	1,23	47	220

όπου  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) η πυκνότητα σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυαμιδίου και  $T_m$  ( $^\circ\text{C}$ ) η θερμοκρασία τήξης του.

### 1.1.8 Χημικές ιδιότητες Πολυαμιδίων

Οι χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων προσδιορίζονται από τις δυνατότητες αντίδρασής τους. Τα πολυαμίδια δύνανται να συμμετέχουν σε τρεις βασικές κατηγορίες αντιδράσεων:

1. Αντιδράσεις υποκατάστασης του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων
2. Αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού, με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό του μακρομορίου
3. Αντιδράσεις οξείδωσης, με απόρροια την αποσύνθεση της πολυαμιδικής δομής

Στην 1<sup>η</sup> κατηγορία εντάσσονται οι αντιδράσεις των πολυαμιδίων με αιθυλενοξείδιο και φορμαλδεΰδη, όπου με μεταβολή των συνθηκών τις αντίδρασης είναι δυνατή η παραλαβή διαφορετικού τελικού προϊόντος. Ωστόσο, η παρατεταμένη έκθεση τους στον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί σε σταδιακή αποσύνθεση λόγω οξείδωσης (11).

Στην 2<sup>η</sup> κατηγορία ανήκουν η οξέλυση, η αμυνόλυση και η αλκοόλυση, κατά τις οποίες πραγματοποιείται σχάση του αμιδικού δεσμού (-CONH-) υπό την επίδραση καρβοξυλομάδων (-COOH), αμινομάδων (-NH<sub>2</sub>) και υδροξυλίων (-OH) αντίστοιχα. Επίσης, η υδρόλυση ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με την αλκοόλυση και αποτελεί αντίδραση διάσπασης, η οποία είναι μια πολύ συχνή και χαρακτηριστική αντίδραση διάσπασης για τα πολυμερή συμπύκνωσης.

Στην 3<sup>η</sup> κατηγορία, τέλος, οι αντιδράσεις αποσύνθεσης υποβοηθούνται με την ανύψωση της θερμοκρασίας και βρίσκονται σε πλήρη εξάρτηση με την δομή του πολυμερούς και ασφαλώς από την παρουσία ή μη οξυγόνου κατά την διάρκεια της θέρμανσης.

Επίσης, θα πρέπει να σχολιαστεί η παρουσία διπλού δεσμού στην αλειφατική αλυσίδα. Σε μελέτη των Bennett και Matthias et al. παρατηρήθηκε πως γραμμικά ακόρεστα πολυαμίδια όπως το PA6u18 και PA18u18, που περιέχουν έναν διπλό δεσμό στο κέντρο του τμήματος αλκαλικού διοξέος και συνετέθησαν με την μέθοδο πολυσυμπύκνωσης τήγματος, οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης μειώθηκαν σημαντικά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα κορεσμένα PA618 και PA1818 (12).

**Πίνακας 4. Θερμικά δεδομένα των ακόρεστων πολυαμιδίων PA6u18 και PA18u18 σε σύγκριση με τα αντίστοιχα κορεσμένα (12)**

Τύπος PA	T <sub>d5%</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
<b>PA618</b>	418	477	197	178
<b>PA6u18</b>	417	475	164	140
<b>PA1818</b>	427	476	163	126
<b>PA18u18</b>	431	478	142	104

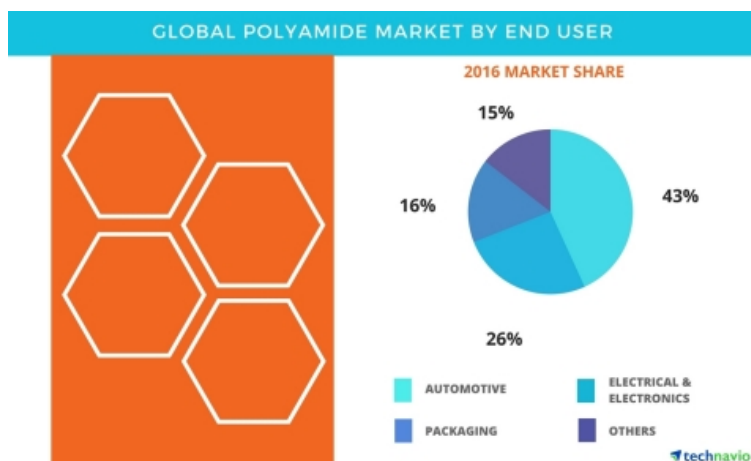
όπου T<sub>d5%</sub> (°C) η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του 5% της μάζας του πολυμερούς, T<sub>d</sub> (°C) η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς, T<sub>m</sub> (°C) η θερμοκρασία τήξης και T<sub>c</sub> (°C) η θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

### 1.1.9 Εφαρμογές-Χρήσεις Πολυαμιδίων

Τα βασικά πλεονεκτήματα των πολυμερικών υλικών τα κατατάσσουν ως σύγχρονα υλικά με πληθώρα εφαρμογών τόσο στον καταναλωτικό όσο και στον κατασκευαστικό τομέα. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι το χαμηλό ειδικό βάρος, δεδομένου ότι η πυκνότητα των περισσότερων στερεών μηχανολογικών πολυμερών κυμαίνεται από 0,9 ως 1,9 g ml<sup>-1</sup> και είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τα ελαφριά μέταλλα (2,7-3,0 g ml<sup>-1</sup>) και το χάλυβα (7,8-8,0 g ml<sup>-1</sup>) (13).

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ένας από τους σημαντικότερους τομείς εφαρμογής τους, αν όχι ο πιο σημαντικός, είναι η παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων

πολυαμιδίων. Η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας όπως η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία συσκευασίας, οι βιομηχανίες παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης και άλλα.



Γράφημα 5. Αγορά πολυαμιδίων (14)

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση για αντικατάσταση ορισμένων μεταλλικών υλικών από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν αυτά σε σχέση με τα πρώτα όπως το μειωμένο ειδικό βάρος των πολυαμιδίων, οι ικανοποιητικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, η καλή χημική τους αντίσταση, η αντίσταση τους στη διάβρωση, η δυνατότητα ανακύκλωσης όπως και η δυνατότητα οικονομικής παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων με έγχυση χωρίς να απαιτείται επιπλέον επεξεργασία

**Παραγωγή ινών:** Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στη βιομηχανία παραγωγής συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά την υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, την αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και τη δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από επεξεργασία που στοχεύει στον προσανατολισμό τους. Από τις πρώτες

εμπορικές εφαρμογές των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες και ακολούθησαν οι γυναικείες κάλτσες, καθώς και οι ζώνες ασφαλείας και τμήματα στις ρακέτες τένις. Οι ίνες που παράγονται προσφέρονται σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία πάχους, από τις πολύ λεπτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλτσών μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.

**Αυτοκινητοβιομηχανία:** Η βιομηχανία αυτοκινήτων αποτελεί στις μέρες μας το μεγαλύτερο τομέα εφαρμογής του νάιλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στη βενζίνη και στα ορυκτέλαια καθώς και οι καλές του μηχανικές ιδιότητες ικανοποιούν τις υψηλές απαιτήσεις της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων όπως είναι για παράδειγμα τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες κλπ. Πιο συγκεκριμένα, το PA 6,6 εφαρμόζεται ευρύτατα για την κατασκευή στοιχείων μηχανών, ιδίως στις περιπτώσεις όπου απαιτείται αθόρυβη λειτουργία και αποφυγή λιπάνσεως (10).

**Ηλεκτρικά είδη:** Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για τη χρήση του νάιλον σε μία μεγάλη ποικιλία ηλεκτρικών εφαρμογών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα σπειρώματα και οι μπομπίνες, τμήματα για βιομηχανικούς διακόπτες και ρελέ, σύνδεσμοι καλωδίων και τμήματα μικρών μοτέρ. Οι ιδιότητες που σχετίζονται με τη χημική του αντίσταση εφαρμόζονται και σε αλκαλικές μπαταρίες (10).

**Συσκευές:** Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από νάιλον σε διάφορα σημεία όπως διακόπτες, πηνία κλπ. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και σε μικρά

τμήματα συσκευών, όπως μηχανικά τμήματα για ηλεκτρικά μαχαίρια κουζίνας, ανοιχτήρια, σεσουάρ και οδοντόβουρτσες. Τα γραμμικά πολυαμίδια, που χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υδρόλυση και σε θερμότητα, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν μακροχρόνια έκθεση σε ζεστό νερό και μέσα απολύμανσης (10).

**Καταναλωτικά αγαθά:** Τέλος, η χρήση του νάυλον επεκτείνεται και σε πολλές εφαρμογές σχετικές με τρόφιμα. Εξαιτίας της θερμικής του σταθερότητας χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχαίρια σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη. Μία ακόμη σημαντική νέα εφαρμογή λεπτών φύλλων από νάυλον είναι σε σακούλες μαγειρικής για φούρνους (10).

## 1.2 Πολυαμίδια Υψηλού Αλειφατικού περιεχομένου

### 1.2.1 Εισαγωγή

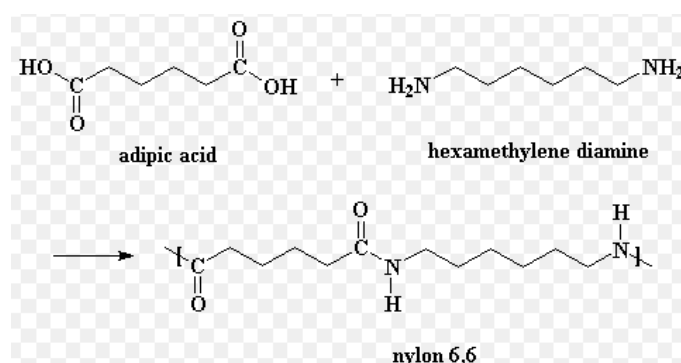
Ο όρος 'Πολυαμίδια Υψηλού Αλειφατικού περιεχομένου' ή και 'Πολυαμίδια μακράς αλειφατικής αλυσίδας' χαρακτηρίζει τα πολυαμίδια, το μονομερές των οποίων έχει τουλάχιστον δέκα άτομα άνθρακα. Πιο εστιασμένα στα πολυαμίδια που προέρχονται από πολυσυμπύκνωση αμινοξέων, η προϋπόθεση πληρείται όταν το μονομερές διαθέτει τουλάχιστον εννέα μεθυλενομάδες και αντίστοιχα τα πολυαμίδια από πολυσυμπύκνωση διαμίνης με διοξύ, πληρούν την προϋπόθεση όταν είτε η διαμίνη διαθέτει τουλάχιστον δέκα μεθυλενομάδες είτε το διοξύ τουλάχιστον εννέα είτε και τα δύο (10). Χαρακτηριστικά πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου είναι τα: PA612, PA1010, PA12 κοκ.

Τα τελευταία χρόνια έχει ενταθεί το ενδιαφέρον της αγοράς για πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου για δύο πολύ σημαντικούς λόγους. Ο πρώτος και κύριος εξ' αυτών είναι η ανάγκη της βιομηχανίας να ανταπεξέλθει

σε εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων. Τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά το πιο σημαντικό είναι ότι πρόκειται για υλικά ανθεκτικά στην υγρασία και την υδρόλυση, σε αντίθεση με τα συμβατικά πολυαμίδια, λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας σε αμιδικούς δεσμούς που συνεπάγεται μειωμένη υγροσκοπικότητα.

**Πίνακας 5. Θερμικές ιδιότητες των συνθετικών από ανανεώσιμες πηγές PAx,20 μακράς αλειφατικής αλυσίδας**

Πολυαμίδιο	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
<b>PA820</b>	180	416
<b>PA620</b>	193	404
<b>PA420</b>	222	400
<b>PA220</b>	226	370



**Εικόνα 7. Αντίδραση σύνθεσης PA6,6**

Ο δεύτερος λόγος για τον οποίο τα πολυαμίδια μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον, είναι η δυνατότητα «πράσινης» παραγωγής τους από βιολογικές πρώτες ύλες. Στα πλαίσια της γενικότερης τάσης για αποδέσμευση από τις συμβατικές πετροχημικές πρώτες ύλες και της στροφής σε λύσεις φιλικές προς το περιβάλλον, η βιομηχανία πολυμερών έχει αναπτύξει δύο προσεγγίσεις για την σύνθεση πολυαμιδίων μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας.

Τα λιπαρά οξέα από φυτικά έλαια είναι ελκυστικά μονομερή για πολυμερή καθώς περιέχουν γραμμικά τμήματα μακριάς αλυσίδας. Έτσι, το Nylon-11 έχει

παρασκευαστεί για σχεδόν πενήντα χρόνια από το ρικινελαϊκό οξύ. Παρομοίως, το σεβακικό οξύ, το οποίο πολυμερίζεται σε νάυλον-610 παράγεται καταλυτικά με διάσπαση του ρικινελαϊκού οξέος. Ωστόσο, και οι δύο οδοί χρησιμοποιούν μόνο περίπου το ήμισυ του μορίου λιπαρών οξέων και επομένως ενσωματώνουν μόνο εν μέρει τις τελευταίες στις πολυαμιδικές αλυσίδες (επίσης, χρειάζονται ένα υδρόξυ υποκατεστημένο ακόρεστο λιπαρό οξύ, εκ των οποίων το πρακτικώς διαθέσιμο είναι το ρικινελαϊκό οξύ). Μια πλήρης γραμμική ενσωμάτωση ολόκληρης της αλυσίδας λιπαρού οξέος θα ήταν επιθυμητή, καθώς αυτό δεν θα χρησιμοποιούσε μόνο την πρώτη ύλη με τον πιο αποτελεσματικό τρόπο αλλά επίσης θα χρησιμοποιούσε και το δυναμικό της γραμμικής τροφοδοσίας μακράς αλυσίδας για την παροχή κρυσταλλώσιμων τμημάτων (15).

Η βιβλιογραφία για δικαρβοξυλικά οξέα μακριάς αλυσίδας με αλειφατικές αλυσίδες με μήκος μεγαλύτερο από 16 άνθρακες είναι σπάνια. Η πρώτη περιγραφή μιας μεθόδου για την παρασκευή ενός πολυμερούς αμιδίου σχηματισμού ινών από το οκταδεκανοδιοϊκό οξύ χρονολογείται πριν από αρκετές δεκαετίες. Σύμφωνα με τον Coffman et al χρησιμοποιήθηκε πενταμεθυλενοδιαμίνη ως συστατικό διαμίνης για να ληφθεί ένα πολυαμίδιο με σημείο τήξης 167°C. Συνολικά δεδομένα σχετικά με τις ιδιότητες των πολυαμιδίων με βάση το δεκαοκτανοδιοϊκό οξύ και τις διαμίνες διαφορετικού μήκους αλυσίδας δίδονται από τους Cui , Bennett και Mathias et al. Ο Kroha et al αναφέρει σχετικά με τη χρήση δικαρβοξυλικών οξέων μακριάς αλυσίδας στην παραγωγή νάιλον συγκρίνοντας το νάιλον 612 με το νάυλον 614 και συμπέρανε το τελευταίο έχει αυξημένη υδροφοβία. Χρησιμοποιώντας μακράς αλύσου δικαρβοξυλικά οξέα σε επικαλύψεις ως σκόνη, παρουσιάστηκε μειωμένο ιξώδες ροής καθώς και βελτιωμένη διαύγεια για το πολυαμίδιο (16).

Έχουν ερευνηθεί δομές με ιδιαίτερα μακριά αλειφατικά τμήματα και πολύ χαμηλή πυκνότητα αμιδικών δεσμών τα οποία τείνουν να προσεγγίσουν σε



ιδιότητες αυτές των πολυαιθυλενίων. Η ομάδα των Stempfle και Quinzler συνέθεσε τα πολυαμίδια PA2319 και PA2323 που βασίζονται στην 1,23-τρικωσανδιαμίνη, μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος, τα οποία κατόπιν συνέκριναν με τα PA1123 και PA1223. Παρατηρήθηκε ότι τα PA2319 και PA2323 εμφανίζουν  $T_m$  156°C ( $T_c$  132°C,  $\Delta H_m$  85 J\*g<sup>-1</sup>) και  $T_m$  152°C ( $T_c$  130°C,  $\Delta H_m$  88 J\*g<sup>-1</sup>), αντίστοιχα ενώ, για τα PA1123 και PA1223 αντίστοιχα, τα οποία παράγονται με πολυσυμπύκνωση βραχύτερης αλυσίδας από τα μονομερή: 1,11-διαμινοδεκάνιο ή 1,12-διαμινοδωδεκάνιο με 1,23 τρικωζανοδικαρβοξυλικό οξύ, όπως αναμένεται, βρέθηκαν υψηλότερα σημεία τήξης, τα οποία ανέρχονται σε  $T_m$  167°C ( $T_c$  150°C,  $\Delta H_m$  111 J\*g<sup>-1</sup>) και  $T_m$  168°C ( $T_c$  150°C,  $\Delta H_m$  121 J\*g<sup>-1</sup>) (15).

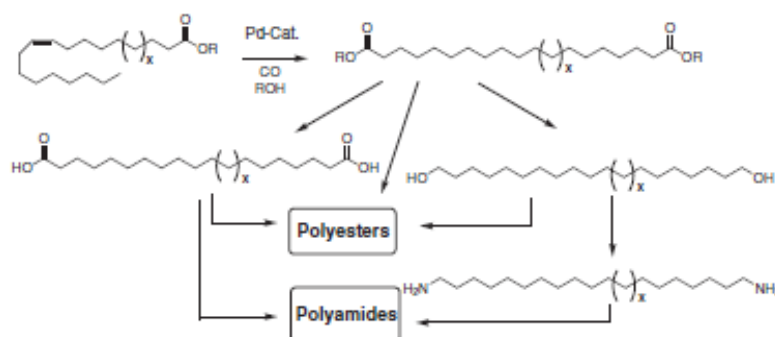
Αντίστοιχα η ομάδα των Xiaowen Cui et al. μελέτησε την σύνθεση πολυαμιδίων βασισμένων στον 18 διαξύ και συνέθεσε πολυμερή οι ιδιότητες των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 6:

**Πίνακας 6. Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, τήξης, και θερμικής αποσύνθεσης Συνθετικών Πολυαμιδίων X,18 (17)**

Πολυαμίδιο	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_d$ (°C)
<b>1218</b>	43	172	457
<b>1018</b>	46	176	459
<b>818</b>	36	184	462
<b>618</b>	47	199	457
<b>418</b>	-	218	452
<b>218</b>	-	233	427

Όπως αναμένεται, οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης  $T_m$  των πολυαμιδίων σχετίζονται με τη συγκέντρωση των αμιδικών ομάδων και μειώνονται από το πολυαμίδιο 218 στο πολυαμίδιο 1218. Εκτός από το πολυαμίδιο 218, όλα τα πολυαμίδια άρχισαν να αποσυντίθενται στους περίπου 340°C και οι τιμές της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης  $T_d$  ήταν περίπου 450°C (17).

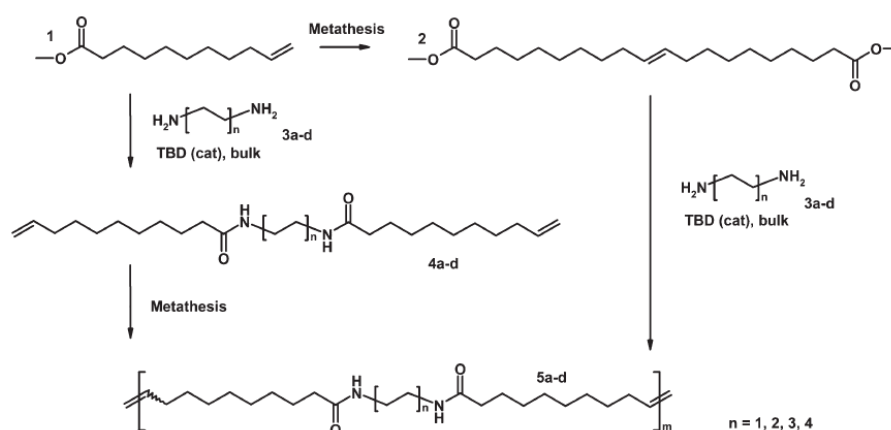
Μεταγενέστερα, η ομάδα των Cui, Yan et. al. συνέθεσε σειρές πολυαμιδίων βασισμένες στο 20 διοξύ. Μία σειρά νέων οξέων πολυαμιδίων με βάση το εικοσιδιενικό οξύ, περιλαμβανομένων των νάυλων 1120, 920, 720, 520, και 320, συντέθηκαν με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήξεως με θέρμανση. Η στοιχειακή ανάλυση, τα φάσματα FTIR, NMR και Raman επιβεβαίωσαν τη χημική δομή των παρασκευασθέντων νάυλων, των οποίων τα μοριακά βάρη ιξώδους κυμαίνονταν από  $6,0 \cdot 10^3$  έως  $1,4 \cdot 10^4$ . Οι θερμοκρασίες τήξης των πολυαμιδίων 1120, 920, 720 και 520 αυξήθηκαν, από 167 σε 194°C, ταυτόχρονα με την αύξηση του μήκους του τμήματος μεθυλενίου μεταξύ δύο αμιδικών ομάδων. Τα νάυλων 1120 και 920 έχουν χαμηλές θερμοκρασίες τήξης (170°C). Άλλες εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η κακή συγγένεια ύδατος και η ευκολία επεξεργασίας, αποδίδονται επίσης στη χαμηλή συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου, που δικαιολογούν ορισμένες σημαντικές εφαρμογές στη βιομηχανία (18).



**Εικόνα 8. C<sub>19</sub> και C<sub>23</sub> μονομερή και πολυσυμπυκνώματα από ακόρεστα λιπαρά οξέα. x = 1: ελαϊκό οξύ ως πρώτη ύλη. x = 5: ερουκικό οξύ.**

Οι Tastard et al. περιγράφουν τον έμμεσο πολυμερισμό μίας ποικιλίας αμιδίου που περιέχει α,ω-διένια, εκτελώντας αρχικά μία αντίδραση μεταθέσεως κλεισίματος δακτυλίου (RCM) σε υψηλή αραιώση σε χλωροφόρμιο ή THF με 1 mol% του καταλύτη δεύτερης γενιάς Grubbs για να ληφθεί ένα αμίδιο που περιέχει μακροκυκλικά σε μέτριες έως καλές αποδόσεις. Για παράδειγμα, τα διοξέα με μακρά αλυσίδα οκταδεκ-9-ενοδιοϊκό οξύ, εικοσινδιοϊκό οξύ, 1,18

οκταδεκάνιο διοξύ και 1,16-εξαδεκάνιο διοξείδιο πολυμερίζονται με διάφορες αλειφατικές διαμίμες κυμαινόμενες από 2 έως 12 μεθυλενομάδες. Τα προκύπτοντα πολυμερή έδειξαν καλές θερμικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) αυτών των πολυαμιδίων αυξήθηκε μαζί με αύξηση της σχετικής πυκνότητας αμιδικής ομάδας, ενώ η θερμοκρασία αποσύνθεσης δεν έδειξε προφανείς τάσεις σε σχέση με το αυξανόμενο μήκος αλυσίδας διαμίνης (19).



**Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση δύο διαφορετικών οδών παραγωγής PA X,20 από ανανεώσιμες πηγές.**

**Σημείωση: Ανάλογα με την εφαρμοζόμενη οδό σύνθεσης, οι διπλοί δεσμοί των πολυμερών 5 θα είναι είτε μίγμα cis/trans (ADMET) είτε μόνο E διαμορφωμένοι (οδός μέσω μονομερούς 2) (19)**

### 1.2.2 Ιδιότητες Πολυαμιδίων Υψηλού Αλειφατικού περιεχομένου

Οι ιδιότητες των πολυαμιδίων αποδίδονται στην πολική φύση του αμιδικού δεσμού και στους σχηματιζόμενους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Η πυκνότητα και η συμμετρία των δεσμών αυτών, έχει σημαίνουσα επιρροή στις ιδιότητες των πολυαμιδίων. Για τον λόγω αυτό, τα πολυαμίδια μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας όπως το PA612, το PA 1010 και το PA12 αναμένεται να έχουν εν γένει διαφορετικές ιδιότητες από τα PA 66 και PA 6.

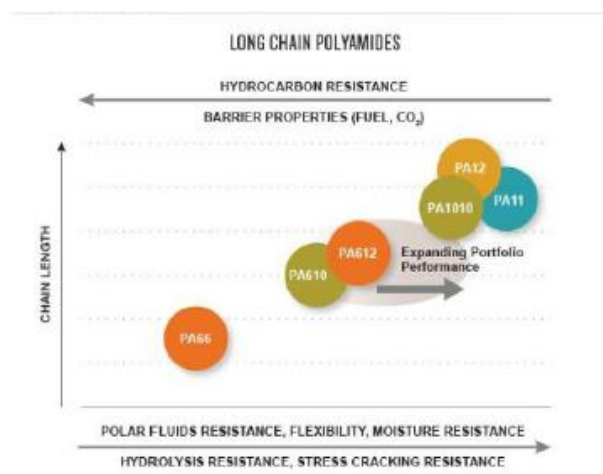
Το μακρό αλκυλικό τμήμα αλειφατικού πολυαμιδίου έχει σχετικά χαμηλή συγκέντρωση δεσμού υδρογόνου και συνεπώς χαμηλό σημείο τήξης. Επίσης παρουσιάζει εμφανείς ιδιότητες κρούσης, χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά και χαμηλότερη συγγένεια νερού σε σύγκριση με άλλα πολυαμίδια που περιέχουν μικρά τμήματα αλκυλίου (17).

Ο πιο σοβαρός λόγος για την ύπαρξη διαφορών μεταξύ των συνήθων πολυαμιδίων και αυτών με μακρά αλυσίδα είναι πως οι μακρές αλυσίδες παρουσιάζουν μειωμένη συγκέντρωση αμιδικών δεσμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη υγροσκοπικότητα, γεγονός θετικό για εφαρμογές με απαίτηση υψηλής αντοχής σε υγρασία.

Το σημείο τήξης των πολυαμιδίων μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας είναι χαμηλότερο των συμβατικών, καθώς επηρεάζεται από την πυκνότητα των αμιδικών δεσμών και την κρυσταλλικότητα, που όπως προαναφέρθηκε είναι μειούμενα.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει το σημείο τήξης και την κρυσταλλικότητα, είναι η διάταξη και η συμμετρία της δομής του μονομερούς. Λόγω της μικρότερης πυκνότητας αμιδικών δεσμών, εμφανίζουν μειωμένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα συμβατικά. Παρόλα αυτά η διάταξη των αλυσίδων έχει καθοριστικό ρόλο για την ανάπτυξη των δεσμών υδρογόνου που ευθύνονται για την κρυσταλλικότητα. Για τα πολυαμίδια αρτίου-αρτίου, αρτίου και περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα, τα μονομερή εμφανίζουν άξονα συμμετρίας, με αποτέλεσμα η διάταξη των αμιδικών δεσμών να είναι τέτοια που να ευνοεί την δημιουργία δεσμών υδρογόνου ανεξάρτητα από την κατεύθυνση των αλυσίδων. Αντιδιαμετρικά, για τα πολυαμίδια αρτίου-περιττού, περιττού-αρτίου και περιττού-περιττού, η απουσία συμμετρίας, κατευθύνει τις αλυσίδες σε μία δομή πιο συμπαγή ώστε να επιτευχθεί πλήρης δημιουργία των δεσμών υδρογόνου.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, τα πολυαμίδια μακριάς αλειφατικής αλυσίδας θεωρούνται υλικά υψηλής απόδοσης. Λόγω των μεγάλων αλυσίδων αποκτούν μηχανική αντοχή και ευκαμψία. Επίσης λόγω της μειωμένης κρυσταλλικότητάς τους, είναι λιγότερο ψαθυρά και έχουν αυξημένη αντοχή σε κρούση. Πέρα από την αντοχή στην ανθεκτικότητα στην υγρασία και την υδρόλυση, τα πολυαμίδια αυτά παρουσιάζουν και μεγαλύτερη αντοχή σε πολικούς διαλύτες. Βέβαια λόγω των χαμηλότερων σημείων τήξεως και θερμικής παραμόρφωσης, παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, από τους  $-50^{\circ}\text{C}$  έως τους  $120^{\circ}\text{C}$ . Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι ιδιότητες κάποιων πολυαμιδίων σε συνάρτηση με το μήκος της αλυσίδας.



Εικόνα 10. Ιδιότητες πολυμερών σε σχέση με το μήκος της πολυμερικής τους αλυσίδας

## 1.3 Πολυαμίδια από μονομερή προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

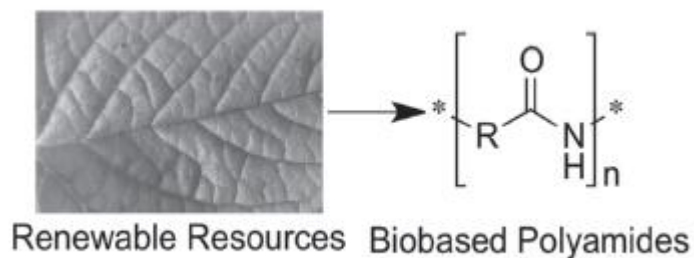
### 1.3.1 Εισαγωγή

Τα μονομερή που βασίζονται σε βιολογικά υλικά πολυμερίζονται απευθείας ή

κατά την τροποποίηση για τη σύνθεση προηγμένου υλικού. Παρόλο που τα βιοπολυαμίδια είναι εξειδικευμένα προϊόντα ( $\approx 5\%$  της σημερινής αγοράς βιοπολυμερών), καθίστανται όλο και πιο σημαντικά λόγω της εφαρμογής τους ως πολυμερών υψηλής απόδοσης. Κατά συνέπεια, τις τελευταίες δεκαετίες, η ανάπτυξη βιώσιμων πολυαμιδίων προσελκύει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης επίδρασης αυτής της κατηγορίας πολυμερών.

Πολυαμίδια (PA), τα οποία διαθέτουν μονομερή από ανανεώσιμες πηγές, παρασκευάζονται με κατάλληλη δομή και ιδιότητες που μοιάζουν με τα ανάλογα πετροχημικά, χρησιμοποιώντας μπρασυλικό αιθυλένιο (EB), μια μακροκυκλική διλακτόνη και εφαρμογή της προσέγγισης αμινολύσεως χωρίς διαλύτη στους  $100^{\circ}\text{C}$ . Το EB χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βιομηχανία αρωμάτων και παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα μέσω της αντίδρασης της αιθυλενογλυκόλης και του μπρασυλικού οξέος (τριδεκανιοδιοϊκό οξύ) που λαμβάνεται από την οζονόλυση του ερουκικού οξέος, του κύριου λιπαρού οξέος που περιέχεται στο κραμβέλαιο (20).

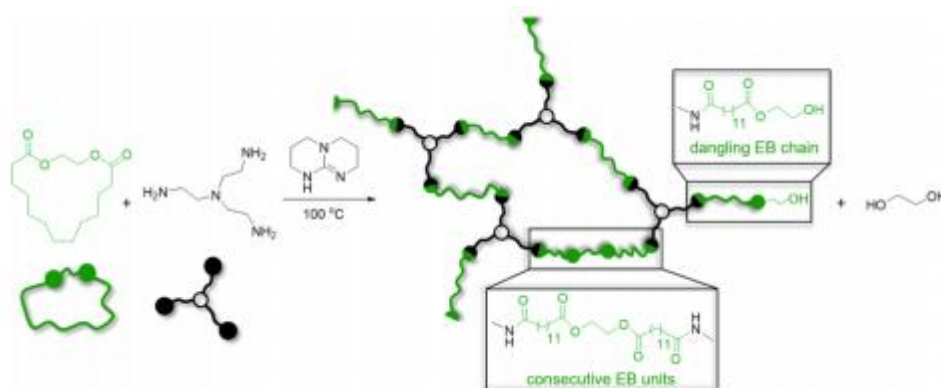
Η δομή των πολυαμιδίων αποδεικνύει την ικανότητα σχηματισμού φιλμ και διαφαίνεται ένας συνδυασμός επιθυμητών χαρακτηριστικών όπως η διαφάνεια, η αντοχή, η ευκαμψία, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η μνήμη σχήματος, καθιστώντας τους ενδιαφέρουσες υποψήφιες για πρακτικές εφαρμογές θερμοσκληρυντικών λεπτών υμενίων. Στην προσπάθεια για παραγωγή βιοPA, αυτή η προσέγγιση ξεπερνά τα κοινά προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών και επιβλαβών αντιδραστηρίων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης PAs και παρέχει το κίνητρο για περαιτέρω αξιοποίηση άλλων ανανεώσιμων μονομερών και εφαρμογή ηπιότερων μεθόδων για την παραγωγή πιο βιώσιμων λειτουργικών υλικών .



**Εικόνα 11, Σχηματική απεικόνιση μετατροπής ανανεώσιμης πηγής σε βιοπολυαμίδιο (21)**

Η αξιοποίηση των βιοαποδομημένων δομικών στοιχείων είναι μια πολλά υποσχόμενη πορεία προς την κατεύθυνση προς πιο βιώσιμα πολυμερή και υπάρχουν αρκετοί φυσικοί πόροι που μπορούν να αξιοποιηθούν για να ληφθούν μονομερή με διάφορες λειτουργίες.

Τα βιοPA δύνανται να συντεθούν επιτυχώς με μια αντίδραση ενός σταδίου χωρίς τη χρήση επικίνδυνων αντιδραστηρίων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω διάρρηξης δακτυλίου αμινολύσεως-cross linking μεταξύ του EB και TAEA, μια τριαμίνη και με καταλύτη TBD (20).



**Εικόνα 12. Άνοιγμα δακτυλίων Αμινολύση-Cross linking (20)**

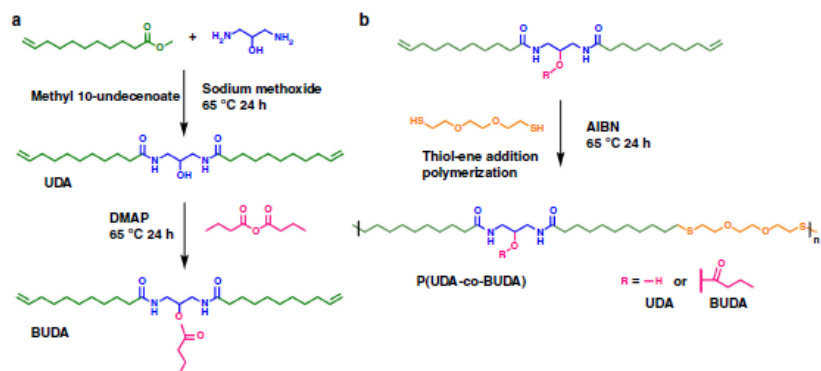
Το TBD επιλέχθηκε ως καταλύτης για το PA καθώς έχει αποδειχθεί αποτελεσματικό για τη σύνθεση καθαρά αμιδικών, γραμμικών PA από το EB και διαφόρων διαμινών ως δομικά στοιχεία.

Συνεπώς, τα βιολογικά δικαρβοξυλικά οξέα και οι διαμίνες μπορούν να θεωρηθούν ως πρόδρομοι για σταθερά πολυαμίδια.

Ακολούθως, μελετάται η λήψη διοξέων από γλυκόζη (αδιπικό οξύ) ή φυτικά έλαια (αζελαϊκό οξύ, σεβακικό οξύ) για την παραγωγή μερικώς βιοΡΑ 6,6, -6,9 και -6,10. Το αδιπικό οξύ, για παράδειγμα, μπορεί να ληφθεί από γλυκόζη μέσω ζύμωσης με τροποποιημένη *Escherichia coli*. Το προκύπτον ενδιάμεσο, *cis,cis*-μουκονικό οξύ, ακολούθως υδρογονώθηκε χημικά σε αδιπικό οξύ σε αυξημένη πίεση. Η παραγωγή ΡΑ Χ,6 από το παραγόμενο αδιπικό οξύ και μια διαμίνη θα ακολουθήσει έπειτα έναν συμβατικό πολυμερισμό ανάπτυξης σταδίων. Σε αντίθεση με το μονοπάτι ζύμωσης προς αδιπικό οξύ από γλυκόζη, το αζελαϊκό οξύ και το σεβακικό οξύ μπορούν να παραχθούν μέσω οξειδωτικής διάσπασης ελαϊκού οξέος και αλκαλικής πυρόλυσης καστορέλαιο, αντίστοιχα (21).

Το σεβακικό οξύ είναι το πιο σημαντικό δικαρβοξυλικό οξύ που χρησιμοποιείται για σύνθεση βιοπολυαμιδίου. Παράγεται μετά από αλκαλική σχάση του ρικινελαϊκού οξέος με NaOH ή KOH (2-οκτανόλη ως παραπροϊόν). Συνολικά, η απόδοση είναι έως και 35% της αρχικής μάζας καστορέλλων. Το σεβακικό οξύ χρησιμοποιείται για τη σύνθεση πολλών πολυαμιδίων ΡΑΧ10, κυρίως για το ΡΑ610. Γι 'αυτό, η εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMDA) παράγεται πετροχημικά από βουταδιένιο. Γενικά, ο πολυμερισμός ABBB είναι πιο ελκυστικός από τον πολυμερισμό AB, καθώς μια μικρή διαφορά στην αναλογία διοξέος/διαμίνης μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρο τερματισμό της αλυσίδας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό μοριακό βάρος. Ως εκ τούτου, η πολυσυμπύκνωση εκτελείται για παραγωγή άλατος πολυαμιδίου, όπου το αντίστοιχο άλας σχηματίζεται σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ακριβή αναλογία δικαρβοξυλικού οξέος/διαμίνης 1:1, το οποίο πολυμερίζεται σε ανάλογη θερμοκρασία με το κάθε πολυμερές (21).





**Εικόνα 13. Σχεδιασμός μονομερών και λειτουργικών πολυαμιδίων. (α) Σύνθεση μονομερών αμιδικού διενίου από ένα παράγωγο καστορέλαιου. (β) Σύνθεση πολυαμιδίων με πολυμερισμό προσθήκης θειελενίου**

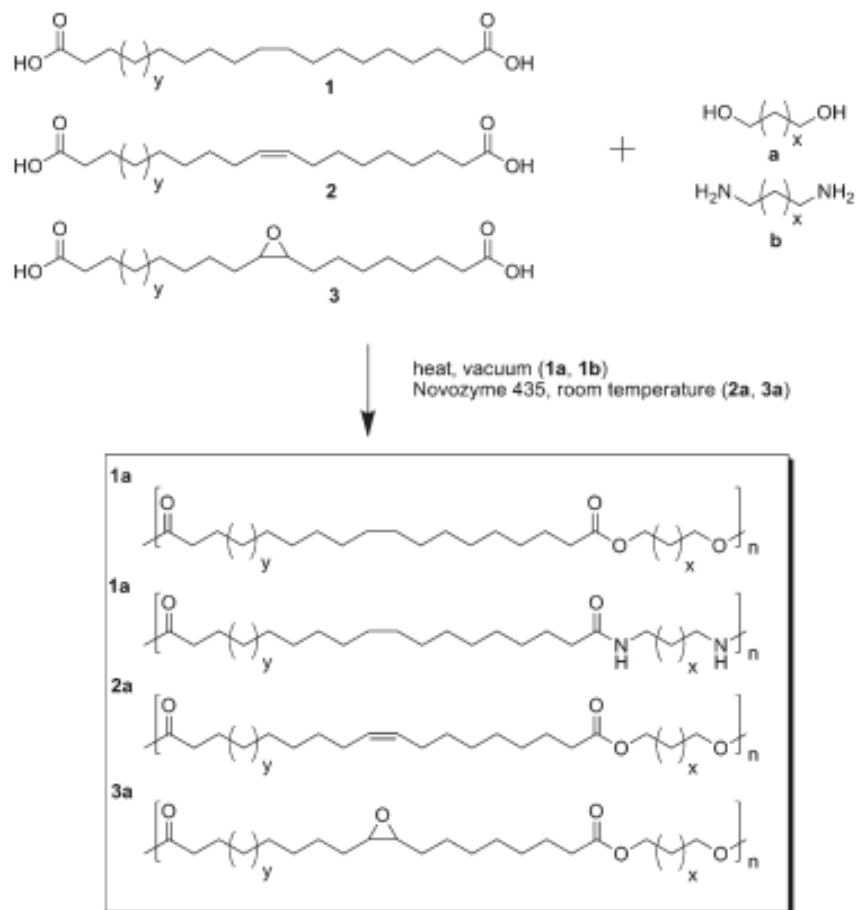
Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αν και πολλά βιοπολυμερή είναι βιοαποικοδομήσιμα (π.χ. πολυλακτίδιο) και πολλά πετροχημικά πολυμερή δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα (π.χ. πολυπροπυλένιο), η βιοσύνθεση και η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών δεν πρέπει να συγχέονται. Επί παραδείγματι, υπάρχουν βιοπολυμερή τα οποία δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα (π.χ. βιοπολυαιθυλένιο), ενώ μερικά πετροχημικά πολυμερή είναι (π.χ. συμπολυμερή πολυκαπρολακτόνης ή πολυαμιδίου/πολυεστέρα πολυεστεραμίδια).

### 1.3.2 Σύνθεση μονομερών με χρήση βιοτεχνολογίας

Τα δικαρβοξυλικά οξέα μακράς αλυσίδας μπορούν να παραχθούν με λειτουργικοποίηση αλκανίων ή λιπαρών οξέων μέσω βιοοξείδωσης. Το ενδιαφέρον για τους υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούν οργανισμούς άρχισε νωρίς στη μικροβιολογία. Το επίκεντρο της έρευνας με πρώιμα απομονωμένα στελέχη που ασχολούνται με την παραγωγή βιομάζας ειδικά την παραγωγή μονοκυτταρικών πρωτεϊνών (SCP) (16). Σήμερα υπάρχει μια τεράστια ποικιλία μικροοργανισμών που περιγράφονται για τη χρήση υδρογονανθράκων ως άνθρακα και ως πηγή ενέργειας. Τα είδη περιλαμβάνουν οργανισμούς που κυμαίνονται από βακτήρια μέχρι υψηλότερους ευκαρυώτες

όπως τα φύκη και τους μύκητες, αντίστοιχα. Για βιομηχανική παραγωγή δικαρβοξυλικών οξέων μακράς αλυσίδας χρησιμοποιείται κυρίως το *C. tropicalis*. Τα περισσότερα από τα στάδια βελτιστοποίησης για την παρασκευή στελεχών που παράγουν δικαρβοξυλικά οξέα υψηλού επιπέδου ξεκινούν με διαγραφές γονιδίων που εμπλέκονται σε λιπαρά οξέα και καταβολικές οδούς δικαρβοξυλικών οξέων, δηλαδή β-οξειδωση. Επιπλέον, περιγράφεται υπερέκφραση γονιδίων που κωδικοποιούν ένζυμα της οδού οξείδωσης ν. Και οι δύο προσεγγίσεις συνδυάζονται οδηγούν σε μια επιτυχημένη απομάκρυνση του στελέχους που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιομηχανική παραγωγή (16).

Τα φυσικά δικαρβοξυλικά οξέα, που παράγονται με ζύμωση φυτικού ελαίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση μίας μεγάλης ποικιλίας γραμμικών, διασταυρωμένων και υπερ-διασπασμένων πολυμερών, ιδιαίτερα πολυαμιδίων, πολυεστέρων και πολυεστεραμιδίων. Εκτός από τα δικαρβοξυλικά οξέα, η παραγωγή πολυμερών απαιτεί διαμίνες ή διόλες ως παράγοντες αντίδρασης για συμπύκνωση αντιδράσεων πολυμερισμού. Οι πολυεστέρες και οι πολυαμιδικές συνθέσεις με C<sub>18</sub>-DCA ως πρόδρομοι δείχνονται σχηματικά στην Εικόνα 14 (16).



Εικόνα 14. Πολυσυμπύκνωση κορεσμένου (1), ακόρεστου (2) και εποξειδωμένου (3) δικαρβοξυλικού οξέος με διόλες (α) και διαμίνες (β).

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

---

### 2.1. Συμβατική παραγωγή πολυαμιδίων-Τεχνική διαλύματος-τήγματος (solution melt)

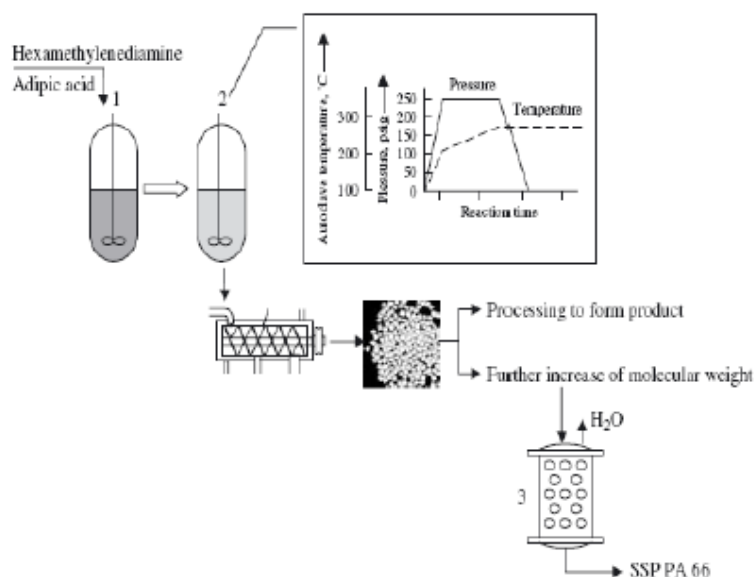
Η συνήθης πορεία παραγωγής αλειφατικών πολυαμιδίων σε βιομηχανική κλίμακα αποτελεί μια διεργασία διαλύματος τήγματος. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα καθώς έχει αρκετά χαμηλό κόστος και γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης.

Πιο συγκεκριμένα, για το PA66, όπως και για όλα τα πολυαμίδια, αρχικά παρασκευάζεται το άλας του σε υδατικό διάλυμα στο οποίο αντιδρά το αδιπικό οξύ (56% w/w) με την εξαμεθυλενοδιαμίνη (44% w/w). Η συγκέντρωση του νερού στο διάλυμα του άλατος υπολογίζεται περίπου στο 50% (w/w) και η επιθυμητή θερμοκρασία κυμαίνεται στους 50°C.

Έπειτα το διάλυμα συμπυκνώνεται έως ότου η συγκέντρωση του νερού κυμαίνεται μεταξύ 10-30% w/w.

Ακολούθως, το συμπυκνωμένο διάλυμα εισάγεται σε αυτόκλειστο απουσία οξυγόνου, όπου και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 175-200°C και πίεση 17-28 atm υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Παρατηρείται ότι στα πρώτα στάδια της αντίδρασης η διεργασία έχει στοιχεία πολυμερισμού διαλύματος, αλλά με αύξηση της θερμοκρασίας στους 250-270°C και σταδιακή εκτόνωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική, απομακρύνεται το νερό από το αντιδρών σύστημα και μεταπίπτει σε πολυμερισμό τήγματος. Στο ακόλουθο σχήμα αποτυπώνεται ανάγλυφα η παραπάνω περιγραφόμενη διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με

πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, για αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς (22).



**Εικόνα 15. Διεργασία παραγωγής PA6,6, όπου παρατηρείται το αρχικό διάλυμα (1) με τεχνική διαλύματος, ακολουθεί το (2) όπου έχει μεταπέσει σε τεχνική τήγματος και τέλος το (3) προκειμένου να βελτιωθεί το τελικό μοριακό βάρος του πολυμερούς μέρος πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (23)**

Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη διεργασία παρουσιάζει ένα βασικό μειονέκτημα, τον ακριβό κύκλο νερού. Για τον λόγο αυτό, σε αρκετά διπλώματα ευρεσιτεχνιών έχει προταθεί η ανάμιξη του τήγματος αδιπικού οξέος με τήγμα εξαμεθυλενοδιαμίνης και μετέπειτα εισαγωγή του τελικού μίγματος στον αντιδραστήρα για την παραγωγή του πολυμερούς. Ένα άλλο πολύ βασικό μειονέκτημα αποτελεί το χαμηλό-μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς με αποτέλεσμα να είναι επιβεβλημένη η λύση του μετέπειτα Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την παραλαβή ενός τελικού προϊόντος υψηλού μοριακού βάρους.

## 2.2 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ)

Ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ) ή (SSP) από την αγγλική ορολογία 'Solid State Polymerization' είναι μία υποκατηγορία τεχνικών πολυμερισμού

μάζας και χρησιμοποιείται τόσο για πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού μηχανισμού. Η τεχνική αυτή ακολουθεί την εξής διεργασία (24):

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

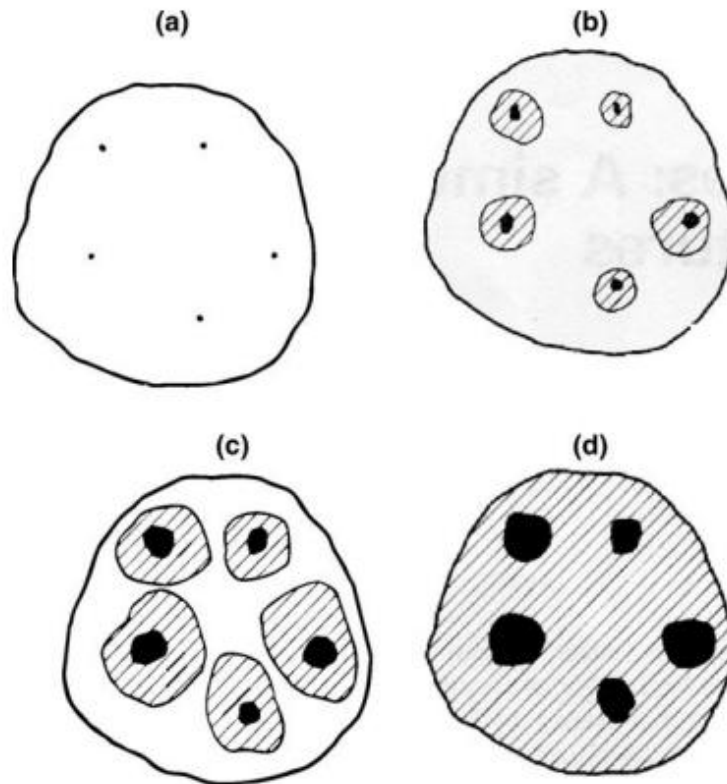
Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή πολυσυμπύκνωσης, π.χ. πολυαμίδια και πολυεστέρες, προκειμένου να αυξηθεί ο βαθμός πολυμερισμού και να βελτιωθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Τα προϊόντα του SSP έχουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες, επειδή η κυκλοποίηση μονομερών και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις είναι περιορισμένες ή ακόμη και αποφεύγονται λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας της διεργασίας. Σχηματίζονται γραμμικές αλυσίδες και συνήθως τα προϊόντα του SSP παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από τα δείγματα που παρασκευάζονται σε τήγμα. Επιπλέον, το περιεχόμενό τους σε μονομερή και oligομερή είναι τόσο χαμηλό, ώστε δεν υπάρχει ουσιαστική ανάγκη να αφαιρεθεί. Περαιτέρω, η αύξηση του μοριακού βάρους κατά την διάρκεια του SSP συνοδεύεται από αυξημένη κρυσταλλικότητα και κρυσταλλική τελειοποίηση ενώ ταυτόχρονα ξηραίνεται το πολυμερές, γεγονός που είναι σημαντικό καθώς η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να επηρεάσει τη δυνατότητα επεξεργασίας στην κατασκευή νημάτων. Πέραν τούτου, η διεργασία του SSP είναι φιλική προς το περιβάλλον καθώς δεν απαιτείται χρήση διαλυτών και η διαδικασία μπορεί να είναι μια συνεχής λειτουργία (25), (26), (27).

Ωστόσο, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του SSP, οι αντιδράσεις σχηματισμού αλυσίδας είναι αργές σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων και της αργής διάχυσης

των παραπροϊόντων. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων που αντιδρούν έχει επίσης αναφερθεί κατά τη διάρκεια του SSP, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, και σχετίζεται την μαλακοποίηση της μάζας και την συγκράτηση συμπυκνώματος στο σύστημα.

Την δεδομένη στιγμή δύο κατηγορίες SSP μπορούν να διακριθούν, ανάλογα με το αν τα αρχικά υλικά είναι κρυσταλλικά μονομερή ή ημικρυσταλλικά προπολυμερή. Στην πρώτη περίπτωση, το μονομερές μετατρέπεται σε ένα πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τα σημεία τήξης του μονομερούς και του πολυμερούς, με μία αντίδραση η οποία όμως σπάνια λαμβάνει χώρα σε πραγματική στερεή κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *direct solid state polymerization*).

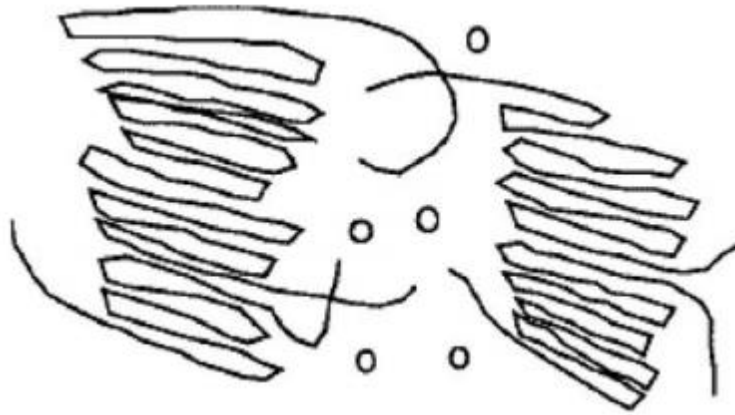
Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, ο SSP συνοδεύεται, με σαφή μετάβαση της διεργασίας από την στερεά φάση στην φάση του τήγματος. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην συσσώρευση του παραγόμενου νερού πολυσυμπύκνωσης στην αντιδρώσα μάζα και στην δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών με χαμηλότερο σημείο τήξης (28), (29). Το φαινόμενο αυτό θα αναλυθεί περαιτέρω στην επόμενη ενότητα.



**Εικόνα 16. Σχηματικό διάγραμμα του φαινομένου Solid Melt Transition (SMT). Ελαττώματα της μονομερούς κρυσταλλικής δομής. Η σκοτεινή περιοχή δηλώνει πυρήνες πολυμερούς αδιάλυτες στο νερό, ενώ η σκιασμένη περιοχή την "Υψηλή ενυδάτωση" και τελικά τήξη.**

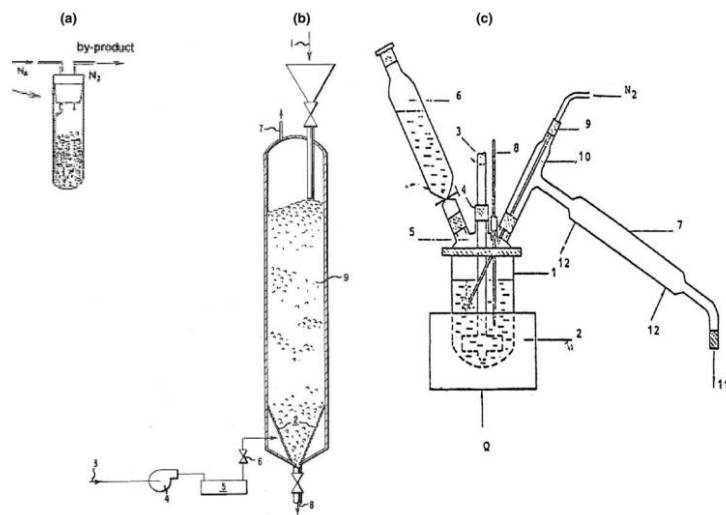
Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους σε θερμοκρασία κάτω από τα σημεία τήξεως αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, solid state finishing, solid state postpolymerization). Ο Zimmerman et al. πρότεινε ένα «μοντέλο δύο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο πολυμερισμός προχωρά στις άμορφες περιοχές, όπου τελικές ομάδες και ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους (συμπύκνωμα, oligομερή) εξαιρούνται από τις κρυσταλλικές περιοχές (Εικόνα 16) (30).





**Εικόνα 17. Σχήμα του «μοντέλου δύο φάσεων». ο: υποπροϊόντα ή ολιγομερή (30).**

Η ισορροπία στις άμορφες περιοχές είναι η ίδια όπως για ένα εντελώς άμορφο ή τετηγμένο πολυμερές στην ίδια θερμοκρασία. Αν και το κύριο ενδιαφέρον για τον SSP των μονομερών έχει περιοριστεί μέχρι σήμερα σε εργαστηριακές μελέτες, ο SSP των προπολυμερών έχει ήδη ενσωματωθεί στις διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής, συνήθως στο στάδιο της τελικής επεξεργασίας.



**Εικόνα 18. Τυπικοί αντιδραστήρες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. (α) Γυάλινος σωλήνας (b) Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (c) σε υγρό μέσο (30).**

### 2.3. Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

Ο Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (DSSP) των αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων θα αποτελέσει το κύριο ερευνητικό μέλημα της παρούσας εργασίας. Ο DSSP πραγματοποιείται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξεως του μονομερούς και του πολυμερούς και υπό ροή φέροντος αδρανούς αερίου ή σε συνθήκες υψηλής πίεσης ή υπό κενό (24).

Ο μηχανισμός του DSSP θεωρείται ότι ακολουθεί ένα μοντέλο πυρήνωσης και ανάπτυξης, στο οποίο οι ατέλειες των κρυστάλλων του άλατος αποτελούν πυρήνες που αντιδρούν, αυξάνοντας σταδιακά το μέγεθος, σύμφωνα με γνωστές αρχές χημείας στερεάς κατάστασης. Οι Frayer και Lando πρότειναν ότι ο πολυμερισμός άλατος PA 66 μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνει δύο στάδια, έναρξης και διάδοσης. Το στάδιο έναρξης ή σχηματισμού πυρήνων μπορεί να εμφανιστεί είτε στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών είτε σε εσωτερικές επιφάνειες εντός των κρυσταλλιτών, όπου τα άκρα των κρυστάλλων, τα ελαττώματα και οι ακαθαρσίες μπορούν να δράσουν ως ενεργά κέντρα προσανατολίζοντας κατάλληλα τα είδη που αντιδρούν και διευκολύνοντας τη μοριακή κινητικότητα. Παρόμοια είναι και η εικόνα από τους Macchi et al. , οι οποίοι θερμαίνουν μονούς κρυστάλλους ε-αμινοκαπροϊκού οξέος και διαπιστώνουν ότι η κινητική της διεργασίας χαρακτηρίζεται από τρία στάδια: μια περίοδο επαγωγής, ένα επόμενο στάδιο στο οποίο το μονομερές εξαφανίζεται με ένα σταθερό ρυθμό και τέλος, ένα αργό στάδιο πολυσυμπύκνωσης πολυαμιδικών αλυσίδων μετά την εξάντληση του μονομερούς (31).

Εκτός από τα αρχικά χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος, φαίνεται επίσης ότι η σημαντική συμβολή στο στάδιο πυρήνωσης έχει η σύσταση της μάζας. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων του SSP, η πτητική εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) διαφεύγει, όπως παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια

της SSP των αλάτων PA 66 και PA 610 καθώς και διαφόρων αρωματικών αλάτων πολυαμιδίου (32), (33), (34).

Αποδείχθηκε ακόμη ότι η απώλεια του HMD προηγήθηκε του σχηματισμού νερού και προκάλεσε μερική αποσύνθεση της δομής του άλατος. Αυτή η πρώιμη εξέλιξη, σε συνδυασμό με τη θεωρία του μοντέλου ανάπτυξης πυρήνων, προτείνει έναν μηχανισμό SSP. Λαμβάνοντας υπόψη την πυρήνωση, το κρυσταλλικό πλέγμα και τα χαρακτηριστικά του, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων, ο αριθμός και ο τύπος των ελαττωματικών πλέγματος και η παρουσία ακαθαρσιών, μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τον πολυμερισμό στη στερεά κατάσταση. Για παράδειγμα, οι ακμές και τα ελαττώματα των κρυστάλλων μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αναστείλουν την διάδοση του πολυμερισμού μέσω του φυσικού διαχωρισμού των μονάδων πολυμερισμού, ενώ σε άλλες περιπτώσεις μπορούν να ενεργούν ως ενεργά κέντρα, εφόσον ο προσανατολισμός του είδους που αντιδρά στις ελαττωματικές επιφάνειες εντός των κρυσταλλιτών μπορεί διαφέρουν και προάγουν την πυρήνωση της φάσης του πολυμερούς (στάδιο έναρξης). Οι ακαθαρσίες μπορούν να δράσουν δημιουργώντας ελαττώματα πλέγματος τα οποία στη συνέχεια επηρεάζουν τον πολυμερισμό, μπορούν να λειτουργήσουν ως φυσικό αραιωτικό για να παρεμποδίσουν τον πολυμερισμό ή να διευκολύνουν τη μοριακή κινητικότητα και να βοηθήσουν τον πολυμερισμό. Με βάση αυτές τις γνωστές αρχές χημείας στερεάς κατάστασης, η πρώιμη απόδρασης της HMD μπορεί να συσχετιστεί με το στάδιο πυρήνωσης: Η πτητικοποίηση διαμίνης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων ελαττωματικών επιφανειών στο κρυσταλλικό πλέγμα και την αύξηση των ενεργών κέντρων πυρήνωσης της πολυμερικής φάσης που παράγεται περαιτέρω, μετά τον σχηματισμό νερού (35).

Αρκετά μέτρα έχουν υιοθετηθεί κατά τη διάρκεια της παραγωγής του PA66 για την αντιμετώπιση της απώλειας του HMD, όπως η εισαγωγή της διαμίνης από την αρχή της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε ποσότητα επαρκή για την

εξουδετέρωση της απώλειας διαμινών (προτεινόμενες αναλογίες  $\text{NH}_2/\text{COOH}=1,1$  έως 2) , τη χρήση αέριου αζώτου που περιέχει HMD και, τέλος, τη μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης για ελαχιστοποίηση της απώλειας HMD (36).

Το στάδιο της ανάπτυξης των κρυστάλλων έπεται της πυρήνωσης. Σε μελέτες των Papaspyrides et. Al. παρατηρήθηκε ότι ο DSSP συνοδεύεται, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, από μια ξεχωριστή μετάπτωση της διεργασίας από την στερεά στην κατάσταση τήξης («Solid Melt Transition», SMT), όπου διαπιστώθηκε μια πολύ ταχεία συσσωμάτωση των κόκκων που αντιδρούν. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα πειραματικά ευρήματα και την υγροσκοπική φύση των πολυαμιδίων, έχει προταθεί ένας γενικευμένος μηχανισμός για την επίδραση του νερού πολυσυμπύκνωσης στην συμπεριφορά αντίδρασης (Εικόνα 16). Η αντίδραση αρχίζει στις ελαττωματικές θέσεις της κρυσταλλικής δομής του μονομερούς, που είναι τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης (Εικόνα 16α). Για ενεργά κέντρα μέχρι ή πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων, το σχηματισμένο νερό μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί στο περιβάλλον θέρμανσης, χωρίς να επηρεάζεται η μάζα που αντιδρά. Αντίθετα, στον εσωτερικό κόκκο, το νερό δεν μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί και έτσι ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες της δομής του άλατος. Στην περίπτωση χαμηλών ρυθμών αντίδρασης, δηλαδή χαμηλών ρυθμών σχηματισμού ύδατος, πραγματοποιείται οργανωμένη ενσωμάτωση του παραπροϊόντος εντός της κρυσταλλικής δομής. Καθώς η συσσωρευμένη ποσότητα ύδατος αυξάνεται, μια «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή μονομερούς περιβάλλει τα ενεργά κέντρα. Αυτή η «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή έχει χαμηλότερο σημείο τήξης και σύντομα πέφτει στην κατάσταση τήξης (Εικόνα 16b). Μετά το σχηματισμό αυτών των περιοχών τήξης, η αντίδραση προχωράει κυρίως στην κατάσταση τήξης, ο ρυθμός είναι σημαντικά αυξημένος και η συσώρευση νερού αυξάνεται σε σχέση με την συνολική περιοχή τήγματος (Εικόνα 16c). Τελικά εμφανίζεται μια αλληλεπικάλυψη αυτών των περιοχών τήξης, πράγμα που εξηγεί την

παρατηρούμενη μετάβαση της αντίδρασης από το στερεό στην κατάσταση τήξης (Εικόνα 16d). Καθώς η αντίδραση προχωρά περαιτέρω, αυξάνεται το μοριακό βάρος, μειώνεται η υγροσκοπικότητα του συστήματος αντίδρασης και τελικά αποκαθίσταται ο στερεός χαρακτήρας του συστήματος. Η αύξηση του μοριακού βάρους, συνοδεύεται και από απότομη αύξηση του ιξώδους τήγματος (31).

Κρίνεται απολύτως αναγκαίο να επισημανθεί πως η εμφάνιση του φαινομένου SMT είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την δομή και την υγροσκοπικότητα των πολυαμιδικών αλάτων. Οι Paraspyrides et al. μελέτησαν τον απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης για αλειφατικά πολυαμιδικά άλατα, τα οποία έχουν έντονα υγροσκοπικό χαρακτήρα και εμφάνίζουν το φαινόμενο SMT κατά τον πολυμερισμό τους. Αντίθετα, σε μεταγενέστερη εργασία των Paraspyrides, Porfyris et al. στον αντίστοιχο απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που αποτελούν πολύ λιγότερο υγροσκοπικά μονομερή, η αντίδραση πραγματοποιείται σε πραγματικά στερεά κατάσταση (37).

*Σε μία βιομηχανική διεργασία, η εμφάνιση του φαινομένου SMT αποτελεί μείζον εμπόδιο για την εφαρμογή του DSSP, καθώς η απότομη αύξηση του ιξώδους θα οδηγούσε σε αύξηση των διατμητικών τάσεων και μοιραία καταστροφή του μηχανολογικού εξοπλισμού. Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο σχεδιασμός κατάλληλου συστήματος αντίδρασης τέτοιο ώστε να αποτρέπει την εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης και η σύγκριση δύο ποιοτήτων πολυαμιδικού άλατος ως προς την διεργασία του DSSP.*

### **2.3.1 Παράμετροι που επηρεάζουν τον DSSP**

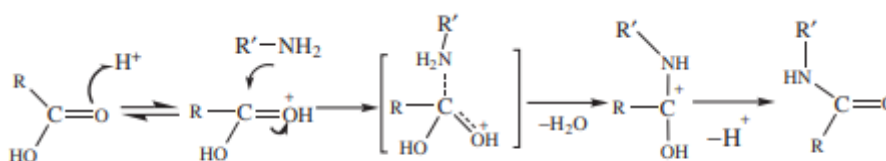
Η θερμοκρασία αντίδρασης είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας του DSSP, λόγω της αλληλεπίδρασής της με σχεδόν όλες τις πτυχές της διαδικασίας (32). Μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την εγγενή χημική αντίδραση, τη μοριακή

κινητικότητα του μονομερούς και τον αριθμό των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του, επηρεάζοντας σημαντικά τη διάρκεια του πυρήνα και του σταδίου ανάπτυξης καθώς και τη διάχυση του παραπροϊόντος. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερο είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης SSP, πάνω από το οποίο ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται εντονότερα. Επομένως, οι διεργασίες μονομερούς SSP χαρακτηρίζονται συνήθως από συντελεστές υψηλής θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των αμινοξέων και των αλάτων PA, ο ρυθμός διπλασιάζεται με κάθε αύξηση 2°C της θερμοκρασίας αντίδρασης, ορίζοντας επίσης μια μέγιστη θερμοκρασία πάνω από την οποία παρατηρούνται μεταβάσεις οιονεί τήγματος (38). Περαιτέρω, παρατηρείται ότι όταν το σημείο τήξης του μονομερούς είναι υψηλό, η περιοχή θερμοκρασίας του SSP γίνεται ευρύτερη, ο συντελεστής θερμοκρασίας SSP μειώνεται και έτσι η επίπτωση της θερμοκρασίας αντίδρασης στον ρυθμό SSP μειώνεται (39).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την διεργασία DSSP είναι η διάχυση του παραπροϊόντος. Το φαινόμενο είναι γενικά πιο έντονο σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, όπου η χημική αντίδραση δεν είναι πια το ελέγχον στάδιο. Η επίδραση της διάχυσης του παραπροϊόντος μπορεί να ελεγχθεί με την διερεύνηση του μεγέθους του αντιδρώντος σωματιδίου και του ρυθμού ροής του αδρανούς αερίου. Το πρώτο έχει κάπως παραβλεφθεί από τους περισσότερους ερευνητές, αφού διαπιστώθηκε ότι το αποτέλεσμα του είναι σημαντικό για μεγέθη κόκκων κάτω από 20 έως 25 mesh. Από την άλλη πλευρά, η διάχυση του επιφανειακού παραπροϊόντος επηρεάζεται κυρίως από τη ροή του αδρανούς αερίου και σε πολλές περιπτώσεις η διαδικασία διαπιστώνεται ότι ελέγχεται διάχυση σε χαμηλές ταχύτητες ροής (30).

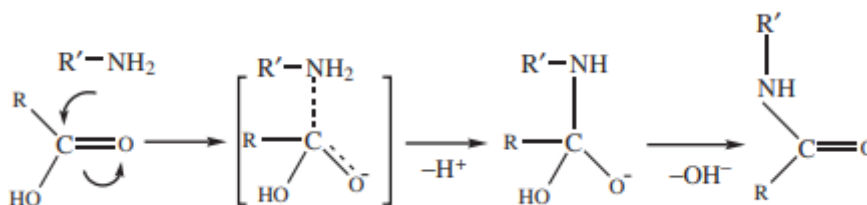
Μια άλλη ευρέως μελετημένη παράμετρος της άμεσης SSP είναι η παρουσία καταλυτών, που χρησιμοποιούνται για να ξεπεραστούν τα αργά ποσοστά αντίδρασης SSP και πιθανή πυροσυσσωμάτωση (40). Οξικές, βασικές και

ουδέτερες ενώσεις έχουν εξεταστεί για την καταλυτική τους δράση. Ειδικότερα, όσον αφορά την καταλυόμενη με οξύ πολυαμιδίωση, η δραστηριότητα των καταλυτών ακολουθεί το σχήμα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης ακυλίου. Το πρωτόνιο ενός οξέος (π.χ.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) συνδέεται με το καρβονύλιο οξυγόνο, καθιστώντας την ομάδα καρβονυλίου ακόμη πιο ευαίσθητη σε πυρηνόφιλη προσθήκη από  $\text{NH}_2$ .



**Εικόνα 19. Πυρηνόφιλη προσθήκη**

Το οξυγόνο μπορεί τώρα να αποκτήσει τα π ηλεκτρόνια χωρίς να χρειαστεί να δεχτεί ένα αρνητικό φορτίο όπως στην μη-καταλυόμενη υποκατάσταση που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 20. Σχηματική απεικόνιση μη-καταλυόμενης υποκατάστασης**

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος ( $\text{ZnCl}_2$ ), το φωσφορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), το οξείδιο του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ), το βορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) και άλλοι έχουν εξεταστεί ως καταλύτες κατά τη διάρκεια πολυσυμπύκνωσης τήγματος αμινοξέων ή διαμινών με δικαρβοξυλικά οξέα. Συγκεκριμένα, για τον πολυμερισμό σε στερεά κατάσταση  $\omega$ -αμινοξέων, η καταλυτική αποτελεσματικότητα βρέθηκε να είναι  $1\% \text{H}_3\text{BO}_3 > 0.2\% \text{MgO} > 0.5\% (\text{COONH}_4)_2 > 0.5\% (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > 0.2\% \text{Na}_2\text{CO}_3 > 0.6\% \text{CH}_3\text{COOH} > 0.5\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > 1\% \text{SnCl}_2$ . Για τον DSSP του άλατος PA6.6, η

αναφερόμενη απόδοση καταλύτη είναι  $H_3BO_3 > (COOH)_2 > H_3PO_4 > MgO$ . Από την άλλη πλευρά, τα  $Na_2CO_3$ ,  $NaHSO_4$  και  $(SiO_2)_n$  αποδείχθηκαν ανενεργά. Διάφοροι μηχανισμοί καταλύσεως περιγράφονται στη βιβλιογραφία. Khrirkov et al. απέδειξε ότι στον DSSP του άλατος PA66 η μη καταλυόμενη πολυσυμπύκνωση περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταξύ των τελικών ομάδων μονομερών και αλυσίδων πολυμερούς πολλαπλασιασμού. Οι αντιδράσεις έναρξης και διάδοσης διεξάγονται στα ελαττωματικά τμήματα των μικρών κρυστάλλων του άλατος. Σε καταλυόμενες διεργασίες, η παρουσία γραμμικών ολιγομερών αναφέρεται μετά από σύντομη περίοδο αντίδρασης SSP. Υποθέτουν ότι η αύξηση της αλυσίδας του πολυμερούς επιτυγχάνεται όχι μόνο με την αντίδραση μεταξύ του μονομερούς και της αλυσίδας πολυμερούς πολλαπλασιασμού, αλλά και μεταξύ των ίδιων των ολιγομερών. Από την άλλη πλευρά, ο Katsikoroulos και Papaspyrides et al. συσχετίζουν την επίδραση των καταλυτών με τον προτεινόμενο μηχανισμό της μετάπτωσης στερεών προς τήξη στα άλατα PA (41). Προτάθηκε ότι η παρουσία ενός καλού καταλύτη στην δομή αντίδρασης συμβάλλει στην ευκολότερη απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού, μακριά από τις θέσεις αντίδρασης (Εικόνα 21). Με άλλα λόγια, η ενυδάτωση φαίνεται περιορισμένη και η διάχυση του νερού ευνοείται, έτσι ώστε να ενθαρρύνεται η δεξιά αντίδραση (31).



# Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυαμιδίων

---

## 3.1 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική καταγραφής μάζας ενός δείγματος συναρτήσει ενός επιβαλλόμενου θερμοκρασιακού προφίλ, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το βασικότερο όργανο της διάταξης είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα στον φούρνο και για το λόγο αυτό το TG όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance). Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TG ανάλυση, το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης αλλά και τις ποσότητες που αντέδρασαν. Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος. Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG οργάνου είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων (instrument control)/επεξεργασίας δεδομένων (data handling).

Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσής του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού (DTG). Η φυσική σημασία της πρώτης παραγωγού, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού (42).

Από την πρώτη παράγωγο είναι δυνατόν να εξαχθούν:

A) Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους.

Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

i) Προσδιορίζεται το σημείο μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη

ii) Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης

iii) Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης

iv) Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.

Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα (ii) και (iv) ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα (iii) και (iv) ορίζουν το πέρας της αντίδρασης.

Β) Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους υπολογίζεται εύκολα μια και είναι αυτή που αντιστοιχεί στο ακρότατο της DTG καμπύλης.

Γ) Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους. Η μέθοδος υπολογισμού της απώλειας βάρους περιγράφεται στις αντίστοιχες ASTM και ISO προδιαγραφές. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω.

Δ) Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG.

#### *Προσδιορισμός $T_d$ και υγρασίας πολυαμιδικών αλάτων μέσω TGA*

Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών αποικοδόμησης ( $T_d$ ) των πολυαμιδικών αλάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Η γνώση του σημείου  $T_d$  είναι απαραίτητη (ειδικά στην περίπτωση των αντίστοιχων πολυαμιδίων) καθώς θέτει το όριο στις θερμοκρασιακές δυνατότητες του υλικού άρα και στις εφαρμογές του. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου δύναται να ανιχνευθεί η παρουσία ανεπιθύμητης υγρασίας στα δείγματα μας, παρατηρώντας την απώλεια μάζας κοντά στους 100°C και να επιβεβαιωθεί αν οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν προηγουμένως για την απομάκρυνση της είναι επαρκής ή όχι.

### *TGA και μικροδομή*

Από το πρώτο step(%) υπολογίζονται τα moles του νερού πολυσυμπύκνωσης κατά τον πολυμερισμό.

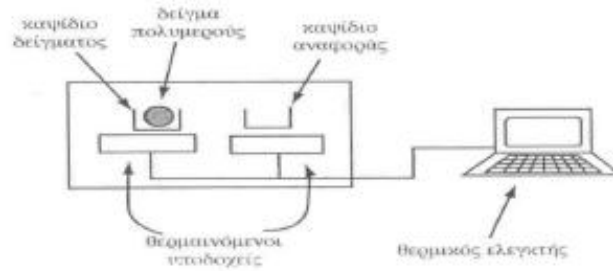
### *Προσδιορισμός $T_d$ και υγρασίας πολυαμιδίων μέσω TGA*

Όπως ακριβώς και στην περίπτωση των πολυαμιδικών αλάτων, έτσι και με τα αντίστοιχα πολυαμίδια, επιστρατεύθηκαν οι αναλύσεις TGA και DSC για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών. Από τα διαγράμματα TGA ερμηνεύεται η συμπεριφορά του υλικού καθώς αυτό οδηγείται προς υποβάθμιση και να διακρίνουμε καθαρά το σημείο  $T_d$  του. Φυσικά, η σημασία όλων των αναλύσεων που διεξάγονται δεν είναι η απλή διάκριση των χαρακτηριστικών σημείων του εκάστοτε υλικού, αλλά η ερμηνεία τους και η εξαγωγή χειροπιαστών συμπερασμάτων για τη χρησιμότητα τους με βάση τα χαρακτηριστικά αυτά..

## **3.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

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

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα αποτελεί το καψίδιο αναφοράς και είναι κενό, ενώ στο άλλο περιέχεται δείγμα του πολυμερούς.



**Εικόνα 21. Σχηματική διάταξη DSC**

Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-20 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του υλικού. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς μετριέται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και συνεπώς το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως το καψίδιο με το δείγμα του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ό,τι το καψίδιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία (43).

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός

τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή ( $\Delta H_f$ ), το ποσοστό κρυσταλλικότητας ( $x_c$ ) δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$x_c = \frac{\Delta H_{polymer}}{\Delta H_f} * 100\% \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε τόσο για την εξέταση των πολυαμιδίων όσο και των πολυαμιδικών αλάτων. Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το μοντέλο DSC 1 της Mettler Toledo.



**Εικόνα 22. Συσκευή DSC του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π.**

Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 300°C σε φέρον άζωτο με ρυθμούς θέρμανσης 10 και 20°C/min, ενώ το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 8-20 mg. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης στα πολυαμίδια η τιμή  $\Delta H$  που προέκυπτε διαιρούσαν με το ποσοστό του οργανικού μέρους που περιλαμβάνονταν στο μετρούμενο δείγμα (0,99), ενώ για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας στα πολυαμιδικά δείγματα μέσω της παραπάνω εξίσωσης.

### 3.3 Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση-Ανάλυση ακραίων ομάδων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μια μη θερμοδυναμική άμεση μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_n$ ) των πολυμερών μέσω του προσδιορισμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων σε δεδομένη μάζα πολυμερούς. Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός μακρομορίων, που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος.

$$\overline{M}_n = \frac{2 * 10^6}{[COOH] + [NH_2]} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

Επιπλέον, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυμερισμού, η ανάλυση των ακραίων ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό της μετατροπής της αντίδρασης  $p_t$  βάσει των ελεύθερων ομάδων, που βρίσκονται σε έλλειμμα.

$$p_t = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

όπου,  $[-COOH]$  και  $[-NH_2]$  οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων αντίστοιχα (meq/kg),  $[C]_0$  και  $[C]_t$  οι συγκεντρώσεις των ομάδων σε έλλειμμα την χρονική στιγμή έναρξης της αντίδρασης και  $t$  αντίστοιχα (2).

Σε πλήρη αντιστοιχία, ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυαμιδικού άλατος αποτελεί μια μη θερμοδυναμική μέθοδο προσδιορισμού των πραγματικών ακραίων ομάδων  $[-COO^-]$  και  $[-NH_3^+]$  που υπάρχουν σε ένα πολυαμιδικό άλας. Με την μέθοδο αυτή καταμετρώνται οι πραγματικές ακραίες ομάδες του άλατος οι οποίες συγκρίνονται με τις θεωρητικές που υπολογίζονται στοιχειομετρικά από την αντίδραση παρασκευής του άλατος από τον τύπο:

$$[-NH_3^+]_{theoretical} = [-COO^-]_{theoretical} = \frac{2 * 10^6}{Mr_{salt}} \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

Το βέλτιστο είναι η τιμή των πειραματικώς μετρούμενων ακραίων ομάδων του άλατος να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερες με τις θεωρητικές αλλά και μεταξύ τους. Με αυτόν τον τρόπο εκτιμάται η «ποιότητα» του άλατος που παρασκευάζεται και η ικανότητα του να αποδώσει ένα ισορροπημένο και καλού μοριακού βάρους πολυμερές.

Η ανάλυση ακραίων ομάδων ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους και έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση άλλης μεθόδου. Ωστόσο, για να μπορεί να εφαρμοστεί η συγκεκριμένη μέθοδος θα πρέπει να πληρούνται τέσσερις βασικές προϋποθέσεις:

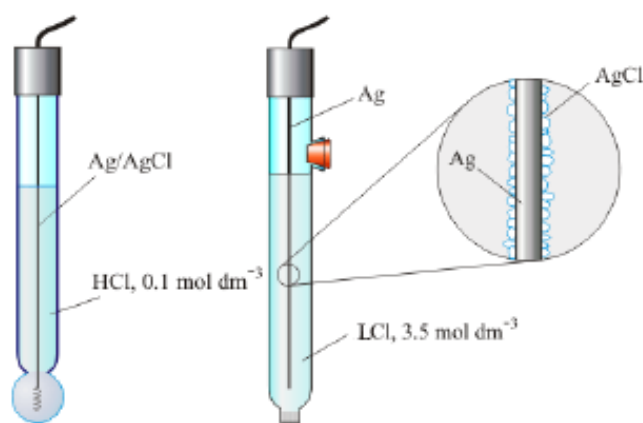
1. Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.
2. Ο τύπος και ο αριθμός των ακραίων ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.
3. Άλλες δραστικές ομάδες, οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν την ανάλυση, πρέπει είτε να απομακρύνονται πριν την ανάλυση, είτε να είναι δυνατή η διόρθωση του αποτελέσματος, λόγω της επίδρασης τους.
4. Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Η ποτενσιομετρία αποτελεί μια από τις εγκυρότερες μεθόδους για την καταμέτρηση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων και αμινομάδων των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα πολυαμιδικά αλάτια καθώς επίσης και στα πλείστα αλειφατικά πολυαμίδια λόγω της απλότητας της και της μεγάλης ακρίβειας που προσφέρει. Για την καταμέτρηση των αλάτων που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino του εργαστηρίου



Τεχνολογίας Πολυμερών. Το σύστημα τιτλοδότησης αποτελείται από ένα δοχείο με τον τιτλοδότη, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο 10 mL, ο οποίος γεμίζει και αδειάζει αυτόματα, και από έναν δοσομετρητή στον οποίο εισρέει τιτλοδότης από τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα προς τιτλοδότηση. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα.

Ο προσδιορισμός του δυναμικού στο διάλυμα γίνεται με χρήση δύο ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι ηλεκτρόδιο αργύρου  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$  (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) σε αιθανόλη (βλ. εικόνα 24(β)).



**Εικόνα 23. (α) Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και (β) Αργύρου (αναφοράς)**

Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 24(α). Μέσα στην γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει

αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-/\text{γυαλί}$  (44).

Ο προσδιορισμός των ακραίων ομάδων βασίζεται στον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου του διαλύματος πολυμερούς. Κατά την τιτλοδότηση προστίθεται σταδιακά τιτλοδότης στο διάλυμα του πολυμερούς. Ως ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP), ορίζεται το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση π.χ. των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων που περιέχονται στο διάλυμα έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος ή βάσεως αντίστοιχα στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Για να θεωρείται η μέθοδος ακριβής είναι απαραίτητο, το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης μπορεί να πραγματοποιηθεί αγωγιμομετρικά, ποτενσιομετρικά ή με την χρήση δείκτη, όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη, κόκκινη κρεζόλη, φαινολοφθαλεΐνη και μπλε θυμόλη (1).

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται αντίστοιχα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν την μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου, μέσω των οποίων προσδιορίζεται το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με την χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του

μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση τιτλοδότησης ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων (43).

Πιο ευαίσθητη μέτρηση είναι η διαφορική δυναμομετρική τιτλοδότηση, όπου κατασκευάζονται καμπύλες με τεταγμένη την πρώτη παράγωγο του δυναμικού. Η εντόπιση του τελικού σημείου γίνεται με τον υπολογισμό του μεγίστου της καμπύλης της πρώτης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο ( $\frac{\partial E}{\partial Volume}$ ), και επομένως ο καθορισμός του σημείου εξουδετέρωσης (θέση μεγίστου) είναι ευκολότερος. Τέλος, ο εντοπισμός του τελικού σημείου, μπορεί να γίνει επίσης με το μηδενισμό της δεύτερης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο τιτλοδότησης ( $\frac{\partial^2 E}{\partial^2 Volume}$ ) (6).

#### *Υπολογισμός Ακραίων ομάδων [-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>] και [-COO<sup>-</sup>]*

Ένας πολύ κρίσιμος παράγοντας ο οποίος κρίνει την ποιότητα του παραγόμενου άλατος είναι τόσο η ποσότητα των ακραίων ομάδων [-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>] και [-COO<sup>-</sup>] όσο και η μεταξύ τους απόκλιση. Με βάση την αντίδραση παραγωγής του πολυαμιδικού άλατος 6.12, 1 mol διοξέος και 1 mol διαμίνης παράγουν 1 mol άλατος. Για ποσότητα ίση με το Mr του άλατος, τότε ποσότητα των ακραίων ομάδων ισούταν με 2\*10<sup>6</sup>. Έτσι υπολογίζεται πως η ποσότητα των θεωρητικά αναμενόμενων ομάδων είναι:

$$[-NH_3^+] = [-COO^-] = \frac{2 * 10^6}{Mr} = \frac{2 * 10^6}{346,51} = 5771,84 \frac{meq}{kg} \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (V<sub>EP</sub>) σύμφωνα με την εξίσωση. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες, εκφράζεται σε χλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό

πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent / 106 g πολυμερούς) (45).

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP}}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

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

Τα διαλύματα προς τιτλοδότηση παρασκευάστηκαν διαλύοντας 100mg άλατος σε διαλύτη 70/30 EtOH/H<sub>2</sub>O.

### **Πειραματική διαδικασία**

---

#### *Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων Αμινομάδων (-NH<sub>2</sub>)*

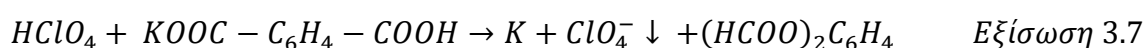
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Αιθανόλη (EtOH)
2. Μεθανόλη (MeOH),  $\rho = 0,79 \text{ kg/l}$
3. Φαινόλη (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), στερεό
4. Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO<sub>4</sub>) 70-72 % w/w,  $\rho=1,68 \text{ kg/l}$
5. Διαλύτης: διάλυμα 90% φαινόλη σε 10% MeOH (w/w) (ή μενόλη)
6. Μέσο τιτλοδότησης: διάλυμα HClO<sub>4</sub> (70-72 %) σε MeOH κανονικότητας ~0,025 meq/mL.
7. Κρυσταλλικό οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH)
8. Άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP, KOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH), στερεό.

#### *Κανονικότητα τιτλοδότη:*

Για τον προσδιορισμό της κανονικότητας του διαλύματος του υπερχλωρικού οξέος (HClO<sub>4</sub>) σε μεθανόλη (MeOH), ζυγίζονται πέντε δείγματα στερεού άλατος

καλίου του φθαλικού οξέος (KHP potassium hydrogen phthalate,  $(\text{KOOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})$ ) σε δοχεία ζέσεως, διαφορετικών μαζών. Σε κάθε ποτήρι προστίθενται 75 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) και τα διαλύματα αναδεύονται για λίγα λεπτά, μέχρι την πλήρη διάλυση του KHP. Στην συνέχεια, τιτλοδοτούνται με τον αυτόματο τιτλοδότη. Η αντίδραση, που πραγματοποιείται ανάμεσα σε άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP) και στον τιτλοδότη  $\text{HClO}_4$  κατά την τιτλοδότηση, είναι η ακόλουθη:

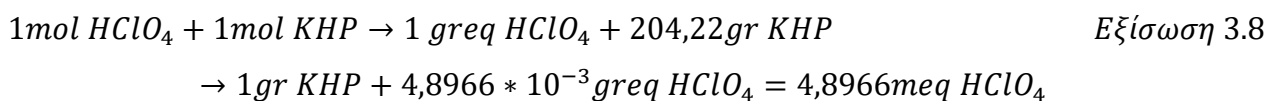


Πρόκειται για μετατροπή του άλατος οξέος (KHP) στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ (φθαλικό οξύ), με την επίδραση ενός ανόργανου ισχυρότερου οξέος, του  $\text{HClO}_4$ . Το KHP αποτελεί ασθενή βάση, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται διαλύτης το οξικό οξύ με σκοπό να προκληθεί το «φαινόμενο εξομοίωσης»: όταν μία βάση είναι πολύ ασθενής στο νερό για να τιτλοδοτηθεί, γίνεται πιο ισχυρή στο οξικό οξύ, καθώς το οξικό οξύ είναι ασθενέστερη βάση από το νερό. Το οξικό οξύ είναι και αυτός αμφιπρωτικός διαλύτης, που παρουσιάζει όμως περισσότερο όξινες ιδιότητες από το νερό (protogenic solvent). Η ενίσχυση της βασικότητας του KHP επιτρέπει την ανίχνευση του τελικού σημείου της αντίδρασης, χωρίς μεγάλο σφάλμα.

Το υπερχλωρικό κάλιο  $\text{KClO}_4$ , που σχηματίζεται κατά την τιτλοδότηση, αποβάλλεται από το διάλυμα με την μορφή λεπτής άσπρης σκόνης, η οποία δημιουργεί το αντίστοιχο ίζημα (44).

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

προσδιορισμός της κανονικότητας γίνεται με βάση την στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης τιτλοδότησης:



Η κανονικότητα προσδιορίζεται με την παρακάτω σχέση:

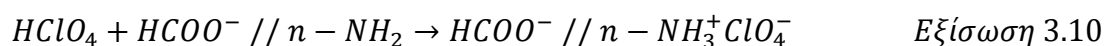
$$N = \frac{\text{meq HClO}_4}{V_{EP}} = \frac{4,8966 \cdot W}{V_{EP} - V_{blank}} \quad \text{Εξίσωση 3.9}$$

όπου, N: η κανονικότητα του τιτλοδότη σε meq/ml, W: η μάζα του KHP σε (g).

Για κάθε διάλυμα KHP που τιτλοδοτήθηκε χαράσσεται η χαρακτηριστική ευθεία του τιτλοδοτούμενου όγκου ως προς την μάζα του KHP που περιέχεται στο διάλυμα που αντιστοιχεί. Τα σημεία στο γράφημα ορίζουν μία ευθεία και με χρήση της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται το  $R^2$ . Όταν η τιμή αυτή προσεγγίζει την μονάδα, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των τιμών της κανονικότητας για κάθε δείγμα και η τυπική απόκλιση. Ο όγκος  $V_{blank}$  ισούται με την τεταγμένη επί της αρχής της γραφικής παράστασης του όγκου  $V_{EP}$  ως προς τη μάζα του KHP. Ισούται, δηλαδή, με τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για διάλυμα με μηδενική συγκέντρωση-όταν τιτλοδοτείται μόνο ο διαλύτης.

Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή, είναι μίγμα φαινόλης-μεθανόλης σε αναλογία 90/10 % w/w αντίστοιχα και ονομάζεται μενόλη (6). Πριν την ανάλυση των πολυαμιδικών δειγμάτων, προηγείται υπό κενό ξήρανση του δείγματος (200 mbar, 80°C, 24 hr). Συγκεκριμένα, 500 mg ξηρού πολυαμιδίου διαλύονται σε 70 ml μενόλης και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου να διαλυθεί πλήρως.

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



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

$$[-\text{NH}_2] = \frac{1000 * N * (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.11}$$

όπου,  $N$  είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq/ml),  $V_{blank}$  ο τυφλός όγκος για το διαλύτη (μενόλη) (ml) και η  $m$  η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g) (6).

#### *Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων καρβοξυλομάδων (-COOH)*

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

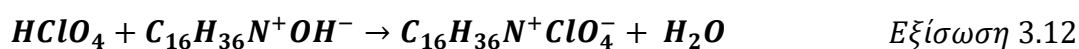
1. Ορθο-κρεζόλη (o-cresol,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ),  $\rho=1,04$  kg/l.
2. Μεθανόλη (MeOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\rho=0,79$  kg/l.
3. Ορθο-διχλωροβενζένιο (ODCB,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ),  $\rho=1,31$  kg/l.
4. Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
5. Διάλυμα LiCl / MeOH, 20% w/v.
6. Διαλύτης: 5:1 ορθο-κρεζόλη/5 %(w/v) ODCB:20 % (w/v) LiCl/MeOH.
7. Δάλυμα  $\text{HClO}_4$  σε MeOH κανονικότητας  $\sim 0,025$  meq/mL
8. Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH,  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$ ) σε MeOH κανονικότητας 1N
9. Βενζυλική αλκοόλη (BeOH,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{OH}$ ),  $\rho=1,05$  kg/l
10. Μέσο τιτλοδότησης: TBAH σε BeOH κανονικότητας  $\sim 0,05$  meq/mL

11. Βενζοϊκό οξύ (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), στερεό.

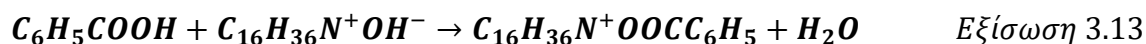
*Κανονικότητα τιτλοδότη:*

Η τιτλοδότηση των ακραίων καρβοξυλομάδων γίνεται με χρήση διαλύματος ΤΒΑΗ σε βενζυλική αλκοόλη. Πειραματικά, η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης προκύπτει από τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων ξηραμένου βενζοϊκού οξέος (3h, 400 mbar, 60°C) διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη. Πριν την τιτλοδότηση, σε κάθε διάλυμα προστίθενται 30 mL LiCl/MeOH και ποσότητα HClO<sub>4</sub> έως ότου το δυναμικό ανέλθει στα 420 mV. Στην συνέχεια λαμβάνει χώρα η τιτλοδότηση και προσδιορίζονται δυο ισοδύναμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά εμφάνισης στις δυο αντιδράσεις εξουδετέρωσης (6):

*1<sup>ο</sup> Ισοδύναμο σημείο:*



*2<sup>ο</sup> Ισοδύναμο σημείο:*



Η κανονικότητα (σε meq/ml) υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξίσωση και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της επίδρασης της υγρασίας και του CO<sub>2</sub> στον τιτλοδότη:

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad \text{Εξίσωση 3.14}$$

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

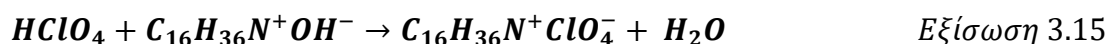


Για κάθε διάλυμα CH<sub>3</sub>COOH που τιτλοδοτήθηκε χαράσσεται η χαρακτηριστική ευθεία του τιτλοδοτούμενου όγκου ως προς την μάζα του CH<sub>3</sub>CCOH που περιέχεται στο διάλυμα που αντιστοιχεί. Τα σημεία στο γράφημα ορίζουν μία ευθεία και με χρήση της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται το R<sup>2</sup>. Όταν η τιμή αυτή προσεγγίζει την μονάδα, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των τιμών της κανονικότητας για κάθε δείγμα και η τυπική απόκλιση.

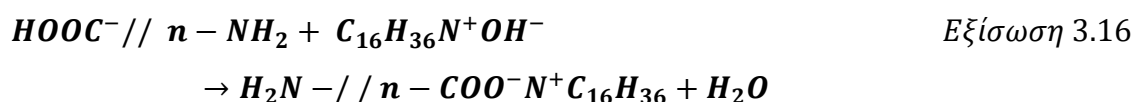
Ο διαλύτης των πολυαμιδίων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα ορθο- κρεζόλης με ορθο-διχλωροβενζένιο και διάλυμα LiCl/MeOH.. Σε πρώτη φάση το δείγμα ξηραίνεται (80°C, 4 ώρες, υπό 200 mbar) και στη συνέχεια 500 mg ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 70 ml διαλύτη και τίθεται υπό ανάδευση μέχρι πλήρους διάλυσης του. Στη συνέχεια, προστίθενται 30 mL διαλύματος LiCl/MeOH (20%) και κατάλληλη ποσότητα HClO<sub>4</sub> έως το δυναμικό στο διάλυμα να φτάσει τα 420 mV. Η προσθήκη του HClO<sub>4</sub> επιτρέπει την μετατροπή των ανιόντων -COO<sup>-</sup> σε αδιάστατα μόρια (-COOH), ώστε αυτά στη συνέχεια να είναι δυνατόν να αντιδράσουν κατά την τιτλοδότηση.

Όταν το δυναμικό του διαλύματος φθάσει την τιμή των 420 mV, ξεκινάει η τιτλοδότηση. Προκύπτουν δύο ισοδύναμοι όγκοι (στα σημεία EP<sub>1</sub> και EP<sub>2</sub>): το 1ο ισοδύναμο σημείο οφείλεται στην αντίδραση της περίσσειας του προστιθέμενου HClO<sub>4</sub>, ενώ το 2ο σημείο στην αντίδραση των -COOH. Σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα πραγματοποιούνται δύο επαναλήψεις.

1<sup>ο</sup> Ισοδύναμο Σημείο:



2<sup>ο</sup> Ισοδύναμο Σημείο:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub> (ml), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής :

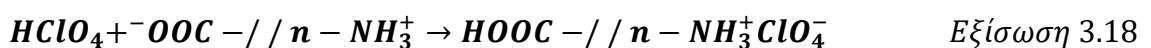
$$[\text{COOH}] = \frac{1000 * N * (V_2 - V_1 - V_{\text{blank}})}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.17}$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/ml), w η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g), V<sub>1</sub> ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 1ο ισοδύναμο σημείο (ml), V<sub>2</sub> ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 2ο ισοδύναμο σημείο (ml) και V<sub>blank</sub> ο τυφλός όγκος για τον διαλύτη (ml).

#### *Αναλυτικός Προσδιορισμός Ακραίων ομάδων Πολυαμιδικών Αλάτων*

Ο διαλύτης των αλάτων πολυαμιδίων που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα αιθανόλης νερού σε αναλογία 70/30 % v/v. Πριν την ανάλυση των δειγμάτων, προηγείται ξήρανση υπό κενό (200 mbar, 50°C για 24h).

Αρχικά, ζυγίζονται 100mg άλατος και διαλύονται σε 100 mL διαλύτη. Τα διαλύματα αφήνονται υπό ανάδευση μέχρι πλήρους διάλυσης του άλατος. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η τιτλοδοτούμενη μάζα στην περίπτωση αυτή είναι πολύ μικρότερη από την περίπτωση της ανάλυσης ακραίων ομάδων πολυαμιδίων καθώς το πλήθος των ακραίων ομάδων που ανιχνεύεται σε κάθε περίπτωση είναι διαφορετικό, και ο αριθμός των ακραίων ομάδων που περιέχονται σε ένα άλας πολυαμιδίου μπορεί να είναι από μία μέχρι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις ακραίες ομάδες που περιέχονται στο πολυαμίδιο. Στην συνέχεια το διάλυμα τιτλοδοτείται και για την περίπτωση προσδιορισμού ακραίων αμινομάδων προκύπτει το ισοδύναμο σημείο που αντιστοιχεί στην παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:

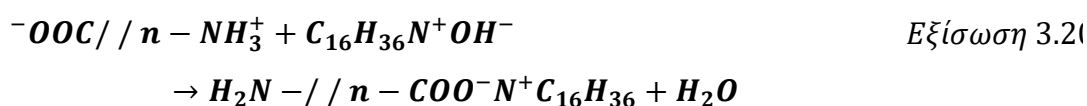


Προσδιορίζεται ο ισοδύναμος όγκος V<sub>EP</sub> (mL), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των αμινομάδων (σε meq/kg) προκύπτει ως εξής:

$$[-\text{NH}_3^+] = \frac{1000 * N * (V_{EP} - V_{\text{blank}})}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.19}$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq/ml),  $V_{blank}$  ο τυφλός όγκος για το διαλύτη (ml) και η m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδικού άλατος (g).

Αντίστοιχα για την περίπτωση προσδιορισμού ακραίων καρβοξυλομάδων, προκύπτει το ισοδύναμο σημείο που αντιστοιχεί στην παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:



Προσδιορίζεται ο ισοδύναμος όγκος  $V_{EP}$  (mL), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (σε meq/kg) προκύπτει ως εξής:

$$[-COO^-] = \frac{1000 * N * (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad \text{Εξίσωση 3.21}$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq/ml),  $V_{blank}$  ο τυφλός όγκος για το διαλύτη (ml) και η m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδικού άλατος (g).

### 3.4 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία. Με την ακτινοβολία αυτή αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, των οποίων τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με ελατήρια. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, από τους οποίους οι βασικότεροι περιγράφονται παρακάτω:

1) Οι δονήσεις τάσης συμβαίνουν όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.

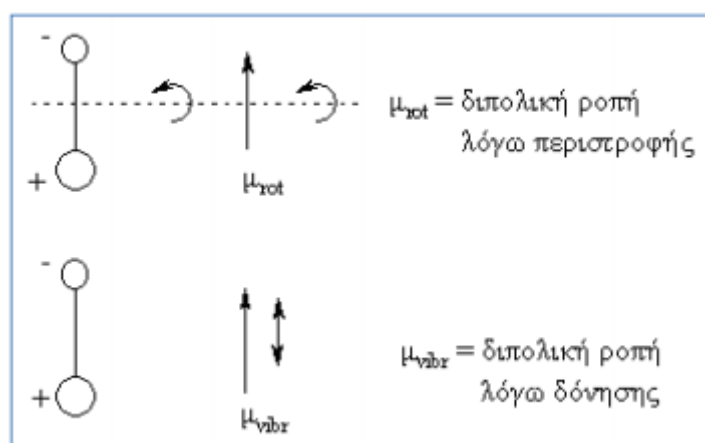
II) Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

III) Οι δονήσεις σείσης παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.

IV) Οι δονήσεις αιώρησης συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.

V) Οι δονήσεις συστροφής συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

VI) Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.

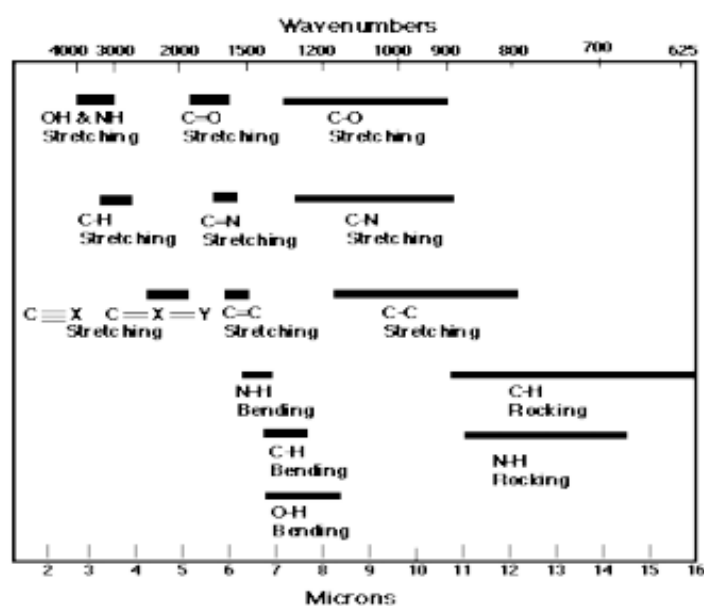


**Εικόνα 24. : Αλλαγή της Διπολικής Ροπής ενός Διατομικού Μορίου λόγω Περιστροφής ( $\mu_{\text{rot}}$ ) και Δόνησης ( $\mu_{\text{vibr}}$ ) (46)**

Κατά την ανάλυση δείγματος σε διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, εμφανίζεται στο υπέρυθρο φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και

λαμβάνονται πληροφορίες για την φύση των ατόμων στο μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου).

Στα υπέρυθρα φάσματα, διακρίνονται γενικά δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ( $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ ) και η περιοχή αποτύπωσης ( $1400-400\text{ cm}^{-1}$ ). Στην πρώτη περίπτωση οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης, που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή, επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στην περιοχή αποτύπωσης, οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου, με την αμοιβαία δηλαδή επίδραση των ατόμων μεταξύ τους, και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου (10).



**Εικόνα 25. Ενδεικτικές Δονήσεις Πολυαμιδικών Ατόμων σε Διάφορους Κυματάρθμους (46)**

Ως προς τον εργαστηριακό εξοπλισμό, το υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, την κυψελίδα δείγματος, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και το καταγραφικό. Η πηγή είναι λυχνία

πυράκτωσης και τα δείγματα μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά. Στην παρούσα εργασία, τα προς ανάλυση άλατα είναι στερεά και διαμορφώνονται σε παστίλια με ανάμειξη μικρής ποσότητας αυτού με άνυδρο KBr (θεωρητική αναλογία ουσίας/KBr = 1/30). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί από αλάτι, ακολούθως συμπιέζεται σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού και φτιάχνεται παστίλια.

### 3.5 Κοκκομετρία

Το παραγόμενο άλας 6.12 λαμβάνεται υπό την μορφή συσσωματωμάτων πολύ μικρών κόκκων. Τα συσσωματώματα αυτά είναι ιδιαίτερα εύθρυπτα και με ελαφρά πρόστριψη της επιφανείας τους κοσκινίζονται με χρήση κοσκίνων δόνησης υπολογίζεται η κατανομή των διαμέτρων των κόκκων (47).

### 3.6 Ιξωδομετρία Διαλύματος

Ορισμένες από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στο μοριακό τους βάρος, το οποίο υπολογίζεται μέσω είτε χημικών είτε φυσικών μεθόδων, όπως είναι ο προσδιορισμός των ακραίων ομάδων, η ζεσεοσκοπία, η ιξωδομετρία και άλλα. Η ιξωδομετρία αποτελεί μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους καθώς συνδυάζει ταχύτητα αλλά και ευχέρεια στην πραγματοποίηση της, ωστόσο απαιτεί κατάλληλο διαλύτη για το υπό εξέταση πολυμερές (2).

Η ιξωδομετρία διαλύματος αποτελεί μια έμμεση μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Αναγκαία συνθήκη προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί η πλήρης διάλυση του πολυμερούς στον εκάστοτε διαλύτη, δίχως να πραγματοποιείται η οιαδήποτε χημική αντίδραση ή αντίδραση αποπολυμερισμού, αλλά και η διακύμανση της θερμοκρασίας του διαλύματος μεταξύ 25°C και 150°C (48). Τα τελικά αποτελέσματα εκφράζονται

με διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων είναι συνάρτηση του συστήματος ορολογίας, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7. Ορισμοί ιξώδους (3)**

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$v = \frac{\eta}{\rho} (cSt)$ <p>Όπου <math>\eta</math> το απόλυτο ιξώδες (cP), <math>\rho</math> η πυκνότητα (g/ml)</p>	Λόγος ιξώδους-πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$ <p>Όπου <math>\eta</math> το απόλυτο ιξώδες του διαλύματος και <math>\eta_0</math> το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη</p>	Λόγος ιξώδους	Σχετικό ιξώδες
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 * C} \left( \frac{dl}{g} \right)$ <p>Όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος (g/100 ml διαλύτη)</p>	Αριθμός ιξώδους	Ανηγγμένο ιξώδες
$\eta_{lnh} = \frac{\ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{C} = \frac{\ln RV}{C} \left( \frac{dl}{g} \right)$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \left( \frac{dl}{g} \right)$	Οριακός αριθμός ιξώδους	Εσωτερικό ιξώδες

Η πρότυπη μέθοδος ASTM D 2857-70 για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων προτείνει ως διαλύτες το μυρμηκικό οξύ (HCOOH 90±0,2% σε νερό), η μέτα-κρεζολή (m-cresol) και το πυκνό θειικό οξύ, το οποίο προτιμάται (6), (48).

Το απόλυτο ιξώδες ( $\eta$ ) εκφράζεται ως συνάρτηση του χρόνου εκροής του υγρού και των διαστάσεων του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση Poiseuille (3), (43):

$$\eta = \frac{P * \pi * r^4 * t}{8 * V * l}$$

Εξίσωση 3.22

Όπου  $t$  ο χρόνος εκροής του υγρού,  $l$  το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου,  $V$  ο όγκος του εκρέοντος υγρού,  $P$  η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο άκρων του τριχοειδούς και  $r$  η ακτίνα του τριχοειδούς.

Στην περίπτωση που η εξασκούμενη από την στήλη του υγρού υδροστατική πίεση εξισώνεται με την πίεση στα άκρα του σωλήνα, τότε η εξίσωση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού ( $\rho$ ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας ( $g$ ):

$$\eta = \frac{\rho * g * \pi * r^4 * t}{8 * V * l} \quad \text{Εξίσωση 3.23}$$

Το κλάσμα  $\frac{g * \pi * r^4}{8 * V * l}$ , το οποίο περιλαμβάνει τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου, ορίζεται ως η σταθερά  $K$  του ιξωδομέτρου με αποτέλεσμα η εξίσωση να παίρνει την εξής τελική μορφή:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} * t * \rho \quad \text{Εξίσωση 3.24}$$

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

Όπως προαναφέρθηκε στον παραπάνω πίνακα, για την έκφραση του ιξώδους χρησιμοποιούνται ποικίλες εκφάνσεις του και ο υπολογισμός γίνεται κυρίως με την παραπάνω εξίσωση τόσο για τον διαλύτη όσο και για το διάλυμα του πολυμερούς, με τον υπολογισμό των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Επί παραδείγματι, προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$RV = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K * \rho * t}{K_0 * \rho_0 * t_0} \quad \text{Εξίσωση 3.25}$$

$$\eta_{sp} = \frac{K * \rho * t - K_0 * \rho_0 * t_0}{K_0 * \rho_0 * t_0} \quad \text{Εξίσωση 3.26}$$

$$\eta_{red} = \frac{K * \rho * t - K_0 * \rho_0 * t_0}{K_0 * \rho_0 * t_0 * C} \quad \text{Εξίσωση 3.27}$$



όπου,  $K$ ,  $K_0$  οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη,  $\rho$ ,  $\rho_0$  οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη,  $t$ ,  $t_0$  οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα (3), (6).

Στην περίπτωση του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει στο μηδέν, τότε η τιμή αυτή ονομάζεται οριακή τιμή ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ . Η συγκεκριμένη τιμή του ιξώδους είναι ιδιαίτερος χρηστική καθώς συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος με την παρακάτω σχέση, γνωστή και ως σχέση των Mark-Houwling-Sakurada:

$$[\eta] = K * (M_n)^a \quad \text{Εξίσωση 3.28}$$

Όπου  $K$  και  $a$  σταθερές εξαρτώμενες από την θερμοκρασία και το σύστημα πολυμερούς-διαλύτη. Το  $K$  κυμαίνεται μεταξύ  $0,5-5*10^4$  (dl/g)\*(g\*mol<sup>-1</sup>)<sup>a</sup> και το  $a$  μεταξύ 0,5-0,8.

### Πειραματική Διαδικασία



**Εικόνα 26. Διάταξη υδατόλουτρου με βυθισμένο το ιξωδόμετρο στους 25°C**

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα πολυμερούς με διαλύτη πυκνό θειικό οξύ 96%. Σε 150mL θειικού οξέος διαλύονται 30mg πολυαμιδίου με στόχο την

παρασκευή διαλύματος 0,5% w/v και αφήνεται για πλήρη ανάδευση στους 25°C μέχρι πλήρους διαύγειας.

Ακολούθως, το καθαρό διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο βρίσκεται σε κάθετη θέση σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 25°C, όπως διακρίνεται στην Εικόνα 27. Το ιξωδόμετρο αφήνεται για μικρό χρονικό διάστημα στο λουτρό προκειμένου να αποκτήσει τη θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν αρχίζουν οι μετρήσεις καταγράφοντας τον χρόνο εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και το βήμα επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθούν τουλάχιστον τρεις (3) φορές παρεμφερείς μετρήσεις.



**Εικόνα 27. Ιξωδόμετρο τύπου Cannon Fenske Routine, το οποίο χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων**

Η μέτρηση επαναλαμβάνεται για αποκλίσεις μεγαλύτερες από 1%, ενώ η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται αρχικό σε τυφλό διάλυμα του διαλύτη προκειμένου να υπολογιστεί ο δικός του χρόνος εκροής και ακολούθως για τα διαλύματα πολυαμιδίων. Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους γίνεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$[\eta] = \frac{1}{0,75 * C} * \left( \sqrt{1 + 1,5 * \eta_{sp}} - 1 \right)$$

Εξίσωση 3.29

### 3.7 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Η ανάλυση μέσω περίθλασης ακτινών X (XRD) βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων, και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta$$

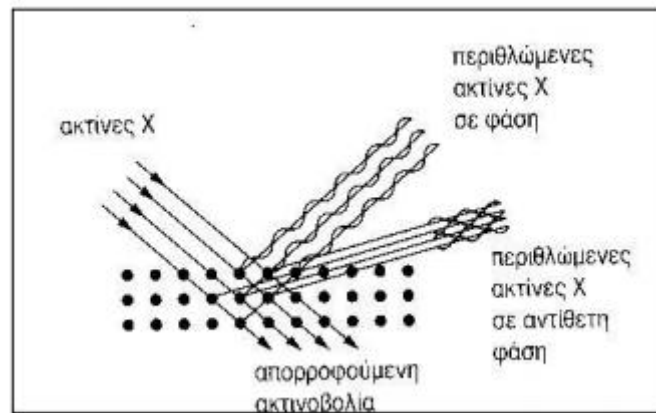
Εξίσωση 3.30

όπου,  $n$  η τάξη περίθλασης (6).

Τα προσδιορισθέντα εσωτερικά διαστήματα ( $d$ ) είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και συνεπώς πραγματοποιείται ποιοτικά ταυτοποίηση της ένωσης ή των ενώσεων, που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Από την άλλη πλευρά, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης και είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης, με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$ .

Ως πηγή ακτινοβολίας ακτινών X, χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η κάθοδος αποτελείται από στοιχεία, όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η άνοδος αποτελείται συνήθως από νήμα βολφραμίου (W). Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ( $P < 10^{-6}$  mmHg). Το προς ανάλυση δείγμα άλατος λειοτριβείται σε γουδί. Η γωνία  $2\theta$  του οργάνου μεταβάλλεται από 5 έως 60° με ταχύτητα 0,03°/sec, ενώ το δείγμα δέχεται ακτινοβολία για ένα δευτερόλεπτο σε κάθε θέση του γωνιομέτρου. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

είναι 1,5406 Å. Το XRD είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος διαθέτει βιβλιοθήκη πρότυπων φασμάτων διαφόρων ενώσεων.



**Εικόνα 28. Σχηματική Παρουσίαση του Φαινομένου της Περίθλασης Ακτινών Χ σε Κρυσταλλικό Πλέγμα (46)**

## ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

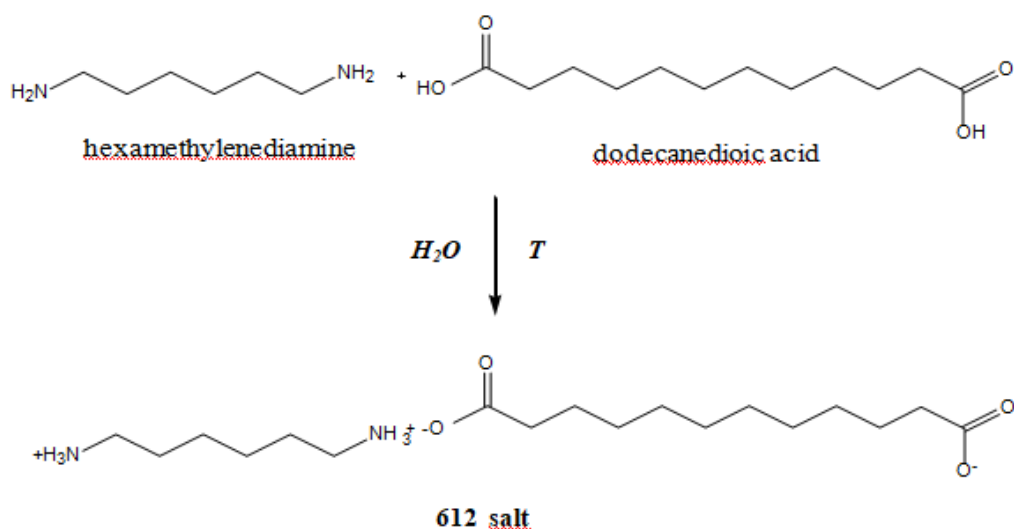
---

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Παρασκευή Πολυαμιδικών Αλάτων

## 1.1 Παρασκευή Πολυαμιδικών Αλάτων

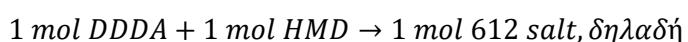
Η παρασκευή των πολυαμιδικών αλάτων είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία η οποία γίνεται τόσο για να εξασφαλίσει την στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, δεσμεύοντας την ιδιαίτερα πτητική διαμίνη σε μία πιο σταθερή δομική μονάδα. Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις επόμενες εργασίες καθώς η ποιότητα του πολυμερούς που θα παρασκευαστεί έχει άμεση σχέση με την ποιότητα του αλάτος.

Η παρασκευή του αλάτος πολυαμιδίου 612 ξεκινώντας από πετροχημικό διοξύ ή από διοξύ προερχόμενο από ανανεώσιμες πρώτες ύλες γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:

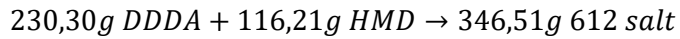


Εικόνα 29. Αντίδραση παραγωγής αλάτος 612

Από την αντίδραση αυτή εξάγεται ότι:



Εξίσωση 1.1



Στα πλαίσια της μελέτης δοκιμάστηκαν τρεις τρόποι παρασκευής του πολυαμιδικού άλατος 612. Αυτοί είναι οι:

- **Τεχνική Α': Σε υδατικό διάλυμα με φυσική εξάτμιση του διαλύτη**

Αρχικά υπολογίζονται με βάση την στοιχειομετρική αναλογία οι απαιτούμενες μάζες σε γραμμάρια των αντιδρώντων με βάση την μάζα του άλατος που είναι επιθυμητή, της τάξης των 20-40g. Υπολογίζεται ένα ποσοστό περίσσειας 5-10% για την διαμίνη καθώς ένα μέρος της θα εξαχνωθεί κατά την διαδικασία.

Στην συνέχεια γίνεται προσθήκη 13,2g διαμίνης σε 150 mL διαλύτη (νερό) σε σφαιρική φιάλη. Ο λόγος που διαλύεται πρώτα η διαμίνη στο νερό είναι για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες λόγω πτητικότητας καθώς αυτή είναι ευδιάλυτη στο νερό. Προστίθεται σιγά σιγά και υπό ελαφριά ανάδευση το διοξύ. Ο όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιείται καθορίζεται από την ποσότητα του άλατος που θα παραχθεί και κυμαίνεται από 120 – 500 ml, όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 1.

Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε κατάλληλη θερμοκρασία και στροφές. Στην περίπτωση μας η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν 60°C. Καθώς η διαμίνη αντιδρά με το διοξύ προς τον σχηματισμό άλατος το διάλυμα γίνεται πιο διαυγές καθώς σχηματίζεται το ευδιάλυτο άλας. Στο τέλος της διαδικασίας το διάλυμα πρέπει να είναι πλήρως διαυγές. Ο χρόνος κυμαίνεται μεταξύ 1-2 h.

Η παρουσία στερεών υπολειμμάτων στο διάλυμα μπορεί να οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους: Ο πρώτος είναι η περίσσεια διοξέος στο διάλυμα, είτε γιατί λόγω σφάλματος κατά την ζύγιση, είτε λόγω απωλειών διαμίνης.

Ο δεύτερος λόγος έγκειται στην περίπτωση κατά την οποία ο όγκος του νερού δεν είναι ο απαιτούμενος για να εξελιχθεί η αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή η υδρόφοβη φύση του διοξέος παρεμποδίζει την πορεία της αντίδρασης.

Η παραλαβή άλατος γίνεται κυρίως με δύο τρόπους ανάλογα με την ποσότητα του άλατος που παρασκευάστηκε και την μορφολογία του άλατος που παραλαμβάνεται τελικώς. Ο τρόπος που θα γίνει η παραλαβή του άλατος έχει άμεση επίδραση στην μορφολογία του άλατος που παράγεται. Αυτή είναι μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος για την μετέπειτα εξέλιξη των πειραμάτων καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η μορφολογία του αντιδρώντος άλατος διατηρείται κατά τον πολυμερισμό και το πολυμερές που προκύπτει έχει την ίδια μορφολογία με το άλας από το οποίο παρασκευάστηκε.

Στον πρώτο τρόπο, το διάλυμα του άλατος τίθεται σε μεγάλη επιφάνεια και αφήνεται σε ανοιχτό απαγωγό μέχρι να εξατμιστεί πλήρως το νερό. Η εξάτμιση είναι ιδιαίτερα αργή και το άλας κρυσταλλώνεται αργά σχηματίζοντας μεγάλους και συμπαγείς κρυστάλλους.



**Εικόνα 30. Άλας πολυαμιδίου που παρασκευάστηκε σε υδατικό διάλυμα και**



### παραλήφθηκε με φυσική εξάτμιση του διαλύτη

Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για ποσότητες άλατος, συνήθως μεγαλύτερες των 50g και στην περίπτωση που είναι επιθυμητός ο σχηματισμός μεγάλων κρυστάλλων. Το μειονέκτημά της είναι ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την εξάτμιση του νερού, συγκεκριμένα χρειάστηκαν μέχρι και τρεις ημέρες για την εξάτμιση μία ποσότητας 250 mL νερού. Καθώς παραλαμβάνεται όλο το άλας με ελάχιστες απώλειες, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα ψηλές αποδόσεις.

**Πίνακας 8. Πειραματικές ποσότητες πολυαμιδικών αλάτων με την Α' μέθοδο**

Ποσότητες παρασκευών πολυαμιδικών αλάτων		
Ποσότητες	Παρασκευή Α.1	Παρασκευή Α.2
$m_{HMD}$ (g)	13,2	7,1
$m_{DDDA}$ (g)	24,9	13,3
$m_{salt\_theor}$ (g)	38,1	20,4
$V_{H_2O}$ (mL)	150	100

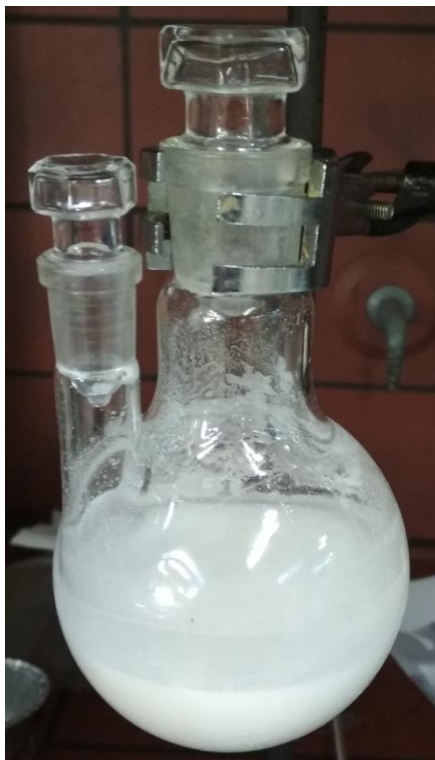
Στον δεύτερο τρόπο η σφαιρική φιάλη του άλατος εισάγεται σε διάταξη Rotary Evaporator και το διάλυμα συμπυκνώνεται πριν αφεθεί στον απαγωγό για εξάτμιση. Εν προκειμένω, οι παραγόμενοι κρύσταλλοι εμφανίζουν μικρότερη κοκκομετρία.

- **Τεχνική Β': Με καταβύθιση του άλατος σε αιθανολικό διάλυμα**

Με βάση την στοιχειομετρική αναλογία οι απαιτούμενες μάζες σε γραμμάρια των αντιδρώντων με βάση την μάζα του άλατος που είναι επιθυμητή. Υπολογίζεται ένα ποσοστό περίσσειας 5-10% για την διαμίνη καθώς ένα μέρος της θα εξαχνωθεί κατά την διαδικασία.

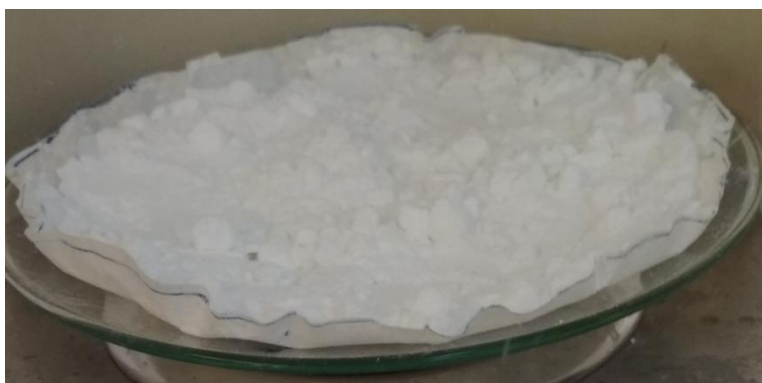
Σε δύο διαφορετικές σφαιρικές φιάλες προστίθενται οι ποσότητες των μονομερών που αναγράφονται στον Πίνακα 9 σε 50 mL αιθανόλης και αφήνονται μέχρι πλήρους διάλυσης. Σημειώνεται ότι για το αιθανολικό διάλυμα του διοξέος απαιτείται ήπια θέρμανση. Στην συνέχεια και αφού διαλυθούν πλήρως, προστίθεται στάγδην το θερμό διάλυμα του διοξέος

στο διάλυμα της διαμίνης υπό ανάδευση και ψύξη σε παγόλουτρο στους 0°C. Καθώς το παραγόμενο άλας δεν είναι διαλυτό στην αιθανόλη, αυτό καταβυθίζεται κατά τον σχηματισμό του.



**Εικόνα 31. Διφασικό διάλυμα αιθανολής-άλατος 612**

Το διάλυμα του άλατος αποχύνεται αργά στην διάταξη της διήθησης υπό κενό. Η διαδικασία της διήθησης επαναλαμβάνεται έως ότου γίνει διαυγές. Το διήθημα αφήνεται σε απαγωγό ώστε να εξατμιστεί η εναπομείνασα αιθανόλη. Δεδομένου ότι η ποσότητα αιθανόλης που έχει απομείνει είναι ιδιαίτερα μικρή, η εξάτμιση είναι γρήγορη και επομένως το άλας παραλαμβάνεται με την μορφολογία λεπτόκοκκης πούδρας.



Εικόνα 32. Άλας πολυαμιδίου που παρασκευάστηκε με ανάμειξη αιθανολικών διαλυμάτων των μονομερών και παραλήφθηκε με διήθηση υπό κενό

Πίνακας 9. Πειραματικές ποσότητες πολυαμιδικών αλάτων με την Β' μέθοδο

Ποσότητες παρασκευών πολυαμιδικών αλάτων	
Ποσότητες	Παρασκευή Β.1
$m_{\text{HMD}} \text{ (g)}$	6,7
$m_{\text{DDDA}} \text{ (g)}$	13,3
$m_{\text{salt\_theor}} \text{ (g)}$	20,4
$V_{\text{EtOH}} \text{ (mL)}$	200

- **Τεχνική Γ': Με αντιδιάλυση του άλατος από υδατικό διάλυμα με μεθανόλη**

Κατά την μέθοδο αυτή το άλας παρασκευάζεται σε υδατικό διάλυμα με την μεθοδολογία που περιγράφεται στην πρώτη μέθοδο όμως διαφέρει ως προς τον τρόπο παραλαβής του άλατος και κατά συνέπεια ως προς την μορφολογία του τελικού προϊόντος. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην προσθήκη ενός αντιδιαλύτη στον οποίο το άλας δεν είναι διαλυτό και καταβυθίζεται. Ο αντιδιαλύτης ουσιαστικά δεσμεύει τα μόρια του διαλύτη και οδηγεί στην απότομη καταβύθιση του άλατος. Στην περίπτωση μας ως αντιδιαλύτης χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη (Methanol Absolute 99,8%). Στην περίπτωση αυτή το στάδιο της πυρήνωσης δεν εμφανίζεται με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται κρύσταλλοι.

Στο διάλυμα του άλατος προστίθεται μεθανόλη σε αναλογία 5:1 και τίθεται υπό ανάδευση. Παρατηρείται καταβύθιση σκόνης του άλατος. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του άλατος και την απομάκρυνση του συστήματος διαλύτη αντιδιαλύτη. Το άλας παραλαμβάνεται σε μορφή πούδρας και ακολουθεί ξήρανση.

**Πίνακας 10. Πειραματικές ποσότητες πολυαμιδικών αλάτων με την Γ' μέθοδο**

<b>Ποσότητες παρασκευών πολυαμιδικών αλάτων</b>	
<b>Ποσότητες</b>	Παρασκευή Γ.1
<b><math>m_{\text{HMD}}</math> (g)</b>	4,4
<b><math>m_{\text{DDDA}}</math> (g)</b>	8,3
<b><math>m_{\text{salt\_theor}}</math> (g)</b>	12,7
<b><math>V_{\text{MeOH}}</math> (mL)</b>	50

Η ξήρανση του άλατος είναι απαραίτητη διαδικασία σε κάθε περίπτωση καθώς κατά την παρασκευή του υπάρχει περίπτωση να έχουν παγιδευτεί μόρια διαλύτη μέσα στον κρύσταλλο. Η ξήρανση λαμβάνει χώρα σε φούρνο κενού στους 50°C και 200 mbar για 16 h.

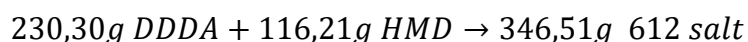
Το επόμενο βήμα είναι ο χαρακτηρισμός των αλάτων που παρελήφθησαν, των οποίων και τα δύο μονομερή είναι πετροχημικής προέλευσης. Ο χαρακτηρισμός αυτός βασίζεται σε επτά βασικές μεθόδους:

1. Σταθμική Απόδοση
2. Κοκκομετρία
3. Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR
4. Περίθλαση ακτινών Χ (XRD)
5. Ανάλυση Ακραίων Ομάδων
6. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
7. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

## 1.2 Χαρακτηρισμός Πολυαμιδικών Αλάτων

### 1.2.1 Σταθμική απόδοση

Ο υπολογισμός της σταθμικής απόδοσης γίνεται με βάση τον υπολογισμό της θεωρητικής ποσότητας άλατος που παρασκευάστηκε σε κάθε παρτίδα. Το μοριακό βάρος του άλατος υπολογίζεται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης εξουδετέρωσης και τα μοριακά βάρη των αντιδρώντων:



Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι αποδόσεις των διαδικασιών. Οι πρώτες δύο παρασκευές αναφέρονται στην 1<sup>η</sup> μέθοδο παρασκευής. Αντίστοιχα, η επόμενη στην 2<sup>η</sup> και η τελευταία στην 3<sup>η</sup>. Έτσι προκύπτει:

**Πίνακας 11. Μαζικές αποδόσεις παρασκευών άλατος PA612**

	HMD (g)	DDDA (g)	Διαλύτης (mL)	612 salt (g)	Μαζ. Απόδοση (%)
Παρασκευή Α'1	13,2	24,9	150	37,2	97,6
Παρασκευή Α'2	7,1	13,3	100	19,1	93,2
Παρασκευή Β'1	7,1	13,3	200	18,9	92,8
Παρασκευή Γ'1	4,4	8,3	50	11,8	93,2

Οι αποδόσεις σε γενικές γραμμές είναι ικανοποιητικές για την κλίμακα στην οποία παρασκευάστηκαν τα άλατα (93-98%). Παρατηρείται ότι η μέθοδος παραλαβής με φυσική εξάτμιση του διαλύτη (1<sup>η</sup> μέθοδος, Παρασκευή Α'1-2) παρουσιάζει καλύτερες αποδόσεις. Η δεύτερη μέθοδος (Παρασκευή Β') παρουσιάζει το μειονέκτημα της απώλειας ορισμένης ποσότητας άλατος κατά την διήθηση υπό κενό είτε στο διάλυμα είτε στο διηθητικό χαρτί. Η τρίτη μέθοδος (Παρασκευή Γ') παρουσιάζει το μειονέκτημα της χρήσης μεγάλης

ποσότητας αντιδιαλύτη για την παραλαβή της μέγιστης δυνατής ποσότητας του άλατος.

### 1.2.2 Κοκκομετρία παραγόμενου άλατος

Η τεχνική Α' σε σχέση με τις τεχνικές Β' και Γ' διαφέρει ουσιαστικά ως προς την μέθοδο παραλαβής του προϊόντος, η οποία επηρεάζει σημαντικά και την κοκκομετρία αυτού. Καθώς όπως έχει προαναφερθεί η κοκκομετρία της αντιδρώσας μάζας διατηρείται κατά τον DSSP κρίθηκε σκόπιμος ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων που προέκυψαν από την Α' σε σχέση με την τεχνική Β'. Στην παρούσα εργασία δεν προσδιορίστηκε η κοκκομετρία δείγματος της παρασκευής Γ' καθώς θεωρήθηκε ότι αυτό θα ήταν παρόμοιο με της τεχνικής Β' αφού το προϊόν παραλαμβάνεται από μια βίαιη κατακρύμνηση και στις δύο μεθόδους.

Για την μέτρηση της κοκκομετρίας τοποθετούνται τα κόσκινα και ο συλλέκτης με τις διαμέτρους των οπών ελαττούμενες από επάνω προς τα κάτω. Το δείγμα ρίχνεται προσεχτικά στο επάνω κόσκινο, κλείνει το καπάκι και το σύστημα υποβάλλεται σε δόνηση, έτσι ώστε το υλικό να βρίσκεται σε συνεχή κίνηση επάνω στην επιφάνεια του κοσκίνου επί 10 min. Στο τέλος της δονήσεως απομακρύνονται τα κόσκινα και ο συλλέκτης, ζυγίζονται και καταγράφεται το βάρος τους με τη συγκρατούμενη πούδρα. Η σειρά των κοσκίνων που επιλέγεται, καθώς και το αντίστοιχο βάρος τους καταγράφεται στον Πίνακα 12.

Για την επεξεργασία των δεδομένων υπολογίζεται το συγκρατούμενο σε κάθε κόσκινο ποσοστό σε σχέση με το αρχικό βάρος καθώς και το αθροιστικά συγκρατούμενο ποσοστό βάρους και βάσει αυτού υπολογίζεται το διερχόμενο αφαιρώντας από το 100% το ποσοστό που συγκρατείται σε κάθε κόσκινο και τα προηγούμενά του.

Πίνακας 12. Βάρη κοσκίνων

Πρότυπο Μέγεθος Κοσκίνου (mm)	Βάρος Κοσκίνου (g)
800	308
710	315
500	287
400	292
200	280
Συλλέκτης	331

Σε διάγραμμα με οριζόντιο άξονα τις διαμέτρους των κόκκων και κατακόρυφα τα διερχόμενα ποσοστά τοποθετούνται τα αντίστοιχα ζεύγη τιμών και σχεδιάζεται η κοκκομετρική καμπύλη. Από την κοκκομετρική καμπύλη εξάγονται τρεις βασικές παράμετροι, η ενεργός διάμετρος  $D_{10}$ , ο συντελεστής ομοιομορφίας  $C_u$  και ο συντελεστής καμπυλότητας  $C_c$ . Η ενεργός διάμετρος  $D_{10}$  ορίζεται ως η διάμετρος που αντιστοιχεί σε διερχόμενο ποσοστό δείγματος 10%. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της ενεργού διαμέτρου, τόσο πιο λεπτόκοκκη αποδεικνύεται να είναι η πούδρα. Ο συντελεστής ομοιομορφίας  $C_u$ , ορίζεται ως το πηλίκο:

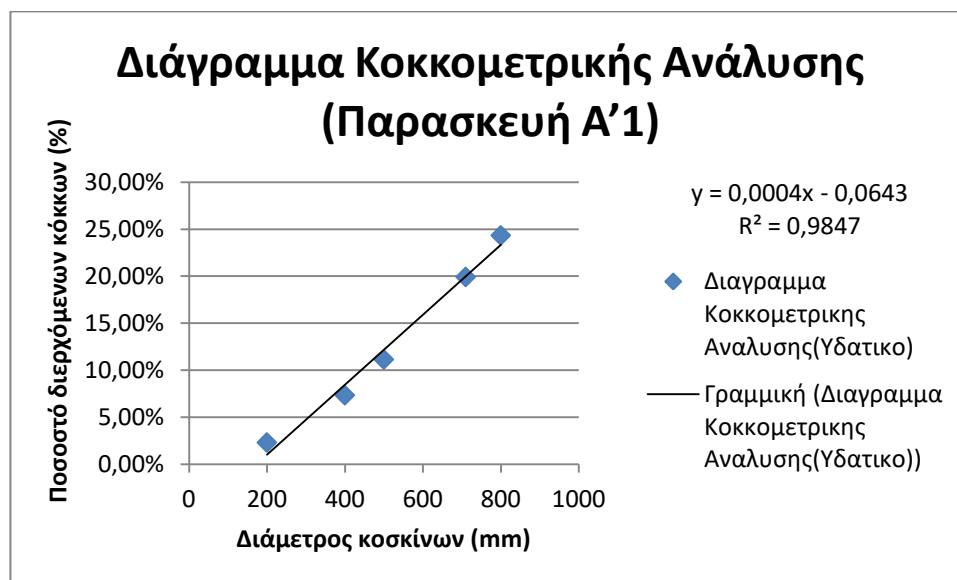
$$C_u = D_{60}/D_{10} \quad \text{Εξίσωση 1.2}$$

όπου  $D_{60}$  αντιστοιχεί στην διάμετρο για την οποία διέρχεται το 60% του δείγματος. Μεγάλη τιμή του συντελεστή δηλώνει ότι τα μεγέθη των κόκκων είναι καλά διαβαθμισμένα από τους μικρότερους κόκκους προς τους μεγαλύτερους. Πούδρα με συντελεστή ομοιομορφίας ίσο προς 1 αποτελείται από κόκκους της ίδιας διαμέτρου. Οι πούδρες με συντελεστή  $C_u < 5$  είναι σχετικά ομοιόμορφα, ενώ εκείνα με  $C_u > 5$ , καλούνται καλά διαβαθμισμένα (49).

**Πίνακας 13. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα για την 1<sup>η</sup> παρασκευή του άλατος**

Παρασκευή Α'1						
Κόσκινα (μm)	Βάρος ταψιού (g)	Βάρος ταψιού+άλατος (g)	Συγκρατούμενο βάρος άλατος (g)	Αθροιστικά συγκρατούμενο βάρος άλατος (g)	Συγκρατούμενο ποσοστό (%)	Διερχόμενο ποσοστό (%)
800	2,43	27,67	25,25	25,24	75,7	24,4
710	2,36	3,84	1,48	26,72	80,1	19,9
500	2,43	5,36	2,93	29,65	88,9	11,2
400	2,44	3,71	1,27	30,92	92,7	7,3
200	2,35	4,03	1,68	32,60	97,7	2,3
Συλλέκτης	3,50	4,27	0,77	33,37	100,0	0,0

Έτσι προκύπτει το διάγραμμα:



**Γράφημα 6. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης 1ης παρασκευής άλατος 612**

Έτσι, με βάση τους παραπάνω ορισμούς προκύπτει ο πίνακας:

**Πίνακας 14. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για την 1<sup>η</sup> παρασκευή**

Παρασκευή Α'1	
<b>D<sub>10</sub></b>	410,8
<b>D<sub>60</sub></b>	1660,8
<b>C<sub>u</sub></b>	4,0

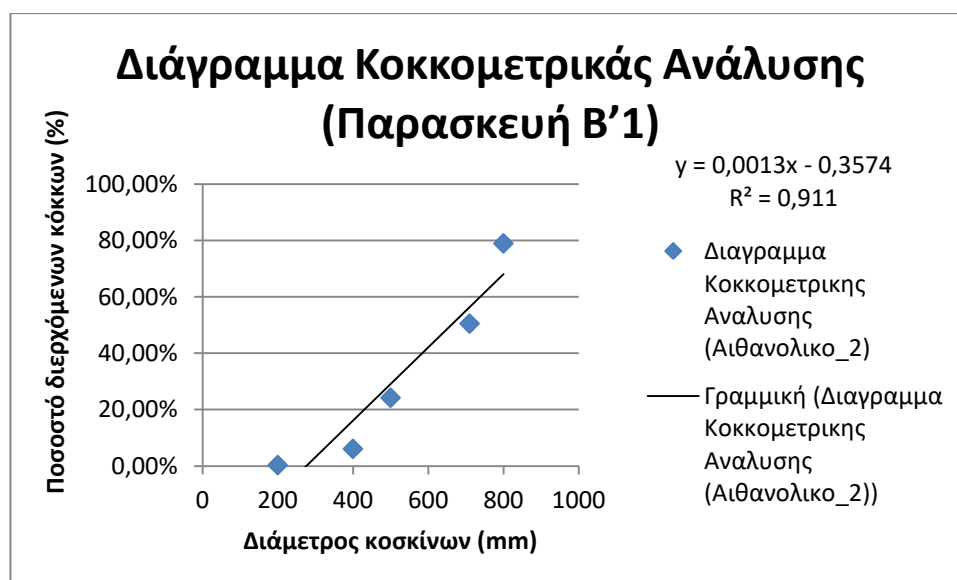


Εφόσον  $Cu=4 < 5$ , τότε η πούδρα είναι σχετικά ομοιόμορφη.

**Πίνακας 15. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα για την Παρασκευή Β'1 του άλατος**

Παρασκευή Β'1						
Κόσκινα (μm)	Βάρος ταψιού (g)	Βάρος ταψιού+άλατος (g)	Συγκρατούμενο βάρος άλατος (g)	Αθροιστικά συγκρατούμενο βάρος άλατος (g)	Συγκρατούμενο ποσοστό (%)	Διερχόμενο ποσοστό (%)
800	2,43	4,30	1,87	1,87	21,0	79,0
710	2,36	3,70	1,33	3,20	36,0	50,5
500	2,43	3,86	1,43	4,63	52,1	24,2
400	2,44	4,47	2,03	6,66	74,9	6,1
200	2,35	4,13	1,78	8,44	94,9	0,3
Συλλέκτης	3,50	3,96	0,46	8,89	100,0	0,0

Έτσι προκύπτει το διάγραμμα:



**Γράφημα 7. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης 6ης παρασκευής άλατος 612**

Έτσι, με βάση τους παραπάνω ορισμούς προκύπτει ο πίνακας:

**Πίνακας 16. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης για την Παρασκευή Β'1**

Παρασκευή Β'1	
<b>D<sub>10</sub></b>	351,85
<b>D<sub>60</sub></b>	736,46
<b>Cu</b>	2,09

Εφόσον  $Cu=2,09 < 5$ , τότε η πούδρα είναι σχετικά ομοιόμορφη.

Παρατηρείται ότι στην 1<sup>η</sup> παρασκευή υπάρχει μικρότερο ποσοστό διερχόμενων κόκκων. Αυτό συνεπάγεται ύπαρξη μεγαλύτερων κρυστάλλων όπως απεδείχθη και μέσω των μεγεθών  $D_{10}$  και  $D_{60}$ .

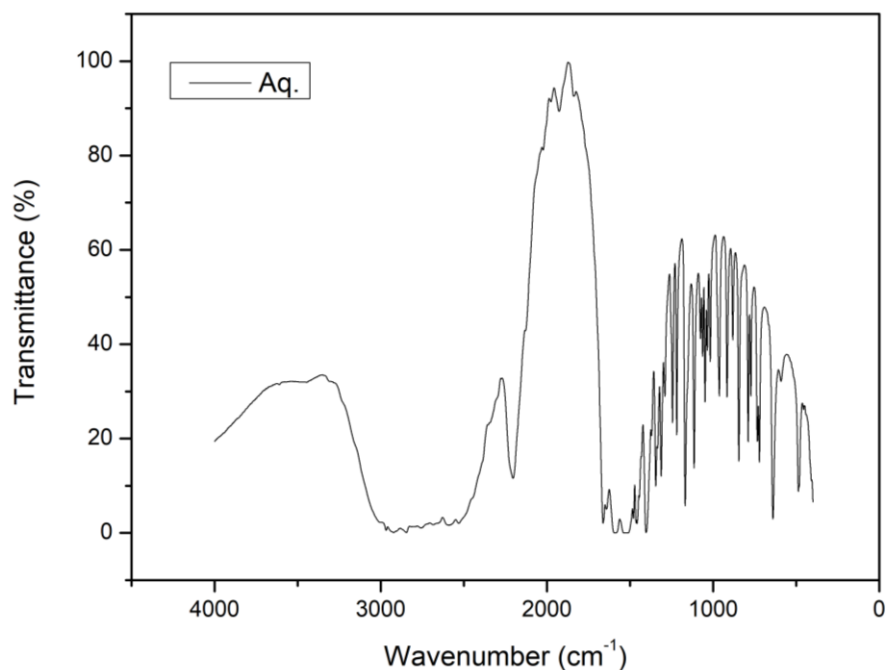
### 1.2.3 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Αφού διαπιστώθηκε πως η παραγωγή του άλατος έχει μια αρκετά ικανοποιητική σταθμική απόδοση, πρέπει να αποδειχθεί πως έχει πράγματι επιτευχθεί η αντίδραση παρασκευής του άλατος και ο σχηματισμός των πρωτονιομένων ομάδων  $NH_3^+$  και  $COO^-$ . Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

**Πίνακας 17. Δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων άλατος πολυαμιδίου 612**

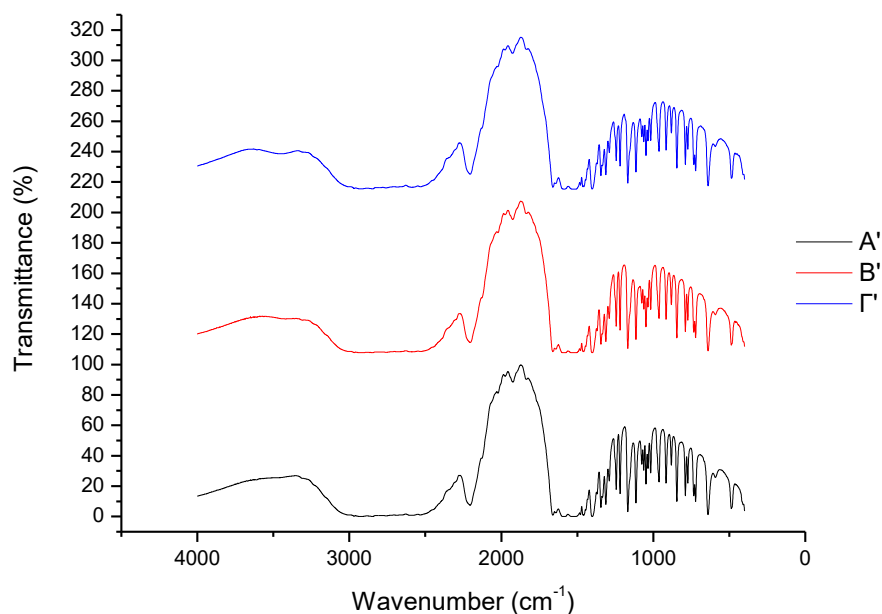
Χαρακτηριστική Ομάδα	Κυματαριθμός ( $cm^{-1}$ )	Ένταση
$-NH_3^+$	2200	Ισχυρή
$-NH_3^+$	1660, 1125	Ασθενής
$-COO^-$	1410	Ασθενής
C-N	1180-1360 (50)	Ισχυρή

Η σύνθεση των πολυαμιδικών αλάτων επιβεβαιώθηκε καθώς σε όλες τις περιπτώσεις, τα ληφθέντα φάσματα περιείχαν τις χαρακτηριστικές κορυφές των ιονισμένων αμινομάδων και καρβοξυλομάδων. Συγκεκριμένα, η ισχυρή απορρόφηση στα  $2200\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης της πρωτονιωμένης αμινομάδας ( $-NH_3^+$ ).



**Γράφημα 8. Διάγραμμα FT-IR άλατος A'1 παρασκευής**

Ακολούθως, η ασθενής απορρόφηση στα  $1660\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση κάμψης της πρωτονιωμένης αμινομάδας ( $-\text{NH}_3^+$ ), ενώ η ασθενής απορρόφηση στα  $1125\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην εγκάρσια δόνηση κύλισης (transverse rolling vibration) της αντίστοιχης πρωτονιωμένης αμινομάδας ( $-\text{NH}_3^+$ ). Η ύπαρξη ιονισμένων καρβοξυλομάδων ταυτοποιείται μέσω της ασθενούς απορρόφησης στα  $1410\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε ασύμμετρη δόνηση τάσης (51), (52).

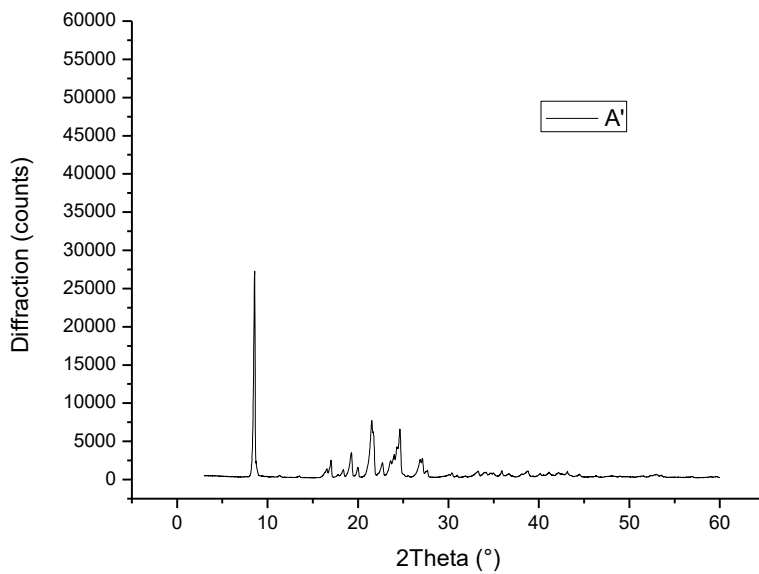


**Γράφημα 9. Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR πολυαμιδικών αλάτων 612**

#### 1.2.4 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Καθώς όπως περιγράφηκε παραπάνω οι διάφορες τεχνικές παραλαβής του άλατος δίνουν προϊόν διαφορετικής μορφολογίας, κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων Χ. Επιλέχτηκαν προς μελέτη δείγματα που έχουν προέλθει τόσο από αργή απομάκρυνση του διαλύτη και αργή κρυστάλλωση του άλατος (Τεχνική Α'), όσο και από γρήγορη καταβύθιση του (Τεχνική Β).

Από τα ληφθέντα φάσματα XRD (Γράφημα 11), προκύπτει ότι τα παρασκευασθέντα άλατα 612, αποτελούν ξεχωριστές κρυσταλλικές ενώσεις.



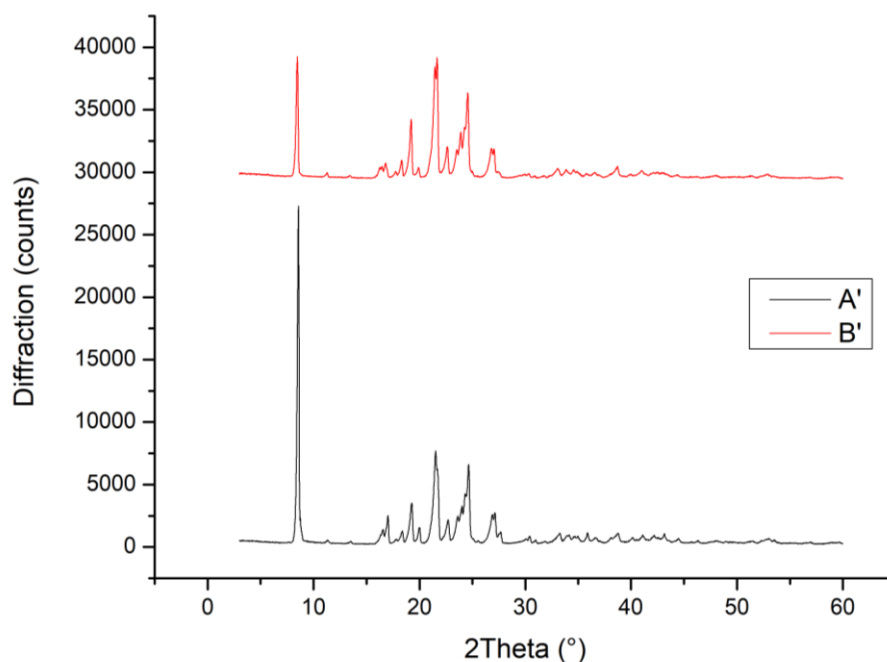
**Γράφημα 10. Διάγραμμα XRD άλατος A'1 παρασκευής**

Στον Πίνακα 18 φαίνονται οι τιμές των εσωτερικών διαστημάτων (d) των πολυαμιδικών αλάτων, όπως αυτές προκύπτουν από τα αντίστοιχα φάσματα XRD και το νόμο του Bragg.

**Πίνακας 18. Συγκεντρωτικές τιμές d των πολυαμιδικών αλάτων 6.12 ανά παρασκευή όπως προκύπτουν από τα φάσματα XRD.**

<b>ΠΪΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ XRD</b>			
	<b>Παρασκευή A'1</b>	<b>Παρασκευή A'2</b>	<b>Παρασκευή B'</b>
<b>d-spacings (Å)</b>	10,33	10,35	10,46
	4,12	4,12	4,63
	4,08	3,62	4,13
	3,61		3,66
			3,63

Παρατηρείται η ύπαρξη κοινών κορυφών και στις τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν και παρεμφερείς τιμές  $d$  κάτι που επιβεβαιώνει την δομή του άλατος.



**Γράφημα 11. Συγκριτικό διάγραμμα XRD για την 1η (μαύρη) και 2η (κόκκινη) παρασκευή**

Η μεγάλη διαφορά που παρατηρείται είναι η έντονη κορυφή που παρουσιάζουν τα άλατα που παρασκευάστηκαν με την 1<sup>η</sup> μέθοδο στο  $2\theta \cong 10^\circ$ , την οποία εμφανίζουν σε πολύ μικρότερη ένταση αυτά με την 2<sup>η</sup>. Επιπλέον, τα διαγράμματα, τα οποία είναι παρόμοια με των Paraspyrides et al. αποδίδουν κρυσταλλικές δομές. Οι Paraspyrides et. al. παρατήρησαν επιπλέον ότι σε δείγματα άλατος που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους  $160^\circ\text{C}$  για 15 λεπτά, Η κορυφή αυτή μετατοπίζεται και η ένταση της μειώνεται. Έτσι, συμπεραίνεται πως ότι τα μόρια του πολικού διαλύτη, δηλαδή της αιθανόλης ή και του νερού, βρίσκονταν στη διάταξη πλέγματος κατά τη διάρκεια του σχηματισμού άλατος. Ακόμη περισσότερο, τα απορροφημένα μόρια αιθανόλης μπορεί να θεωρηθεί ότι δεσμεύονται μεταξύ γειτονικών αλυσίδων αλάτων,

παρομοίως με μηχανισμό απορρόφησης νερού σε πολυαμίδια που προτείνεται από τους Lebedeva et al. Ως αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης, ο δεσμευμένος διαλύτης δεν μπορεί να εξατμιστεί εύκολα σε συνθήκες ήπιας ξήρανσης (50°C, 200 mbar) (53).

### 1.2.5 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Οι ελεύθερες αμινομάδες και καρβοξυλομάδες των παρασκευασθέντων πολυαμιδικών αλάτων μετρήθηκαν πειραματικά με τη χρήση του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών. Η εξαγωγή των αποτελεσμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ανάλυσης ακραίων ομάδων που περιγράφεται στην παράγραφο 3.4 και τις αντίστοιχες εξισώσεις.

Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με την θεωρητική τιμή των ακραίων ομάδων που περιέχονται στο άλας οι οποίες υπολογίζονται από τον εξής τύπο:

$$[NH_3^+]_{theor} = [COO^-]_{theor} = \frac{2 * 10^6}{Mr_{HMD} + Mr_{DDDA}} \quad \text{Εξίσωση 1.3}$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 19:

**Πίνακας 19. Ανάλυση ακραίων ομάδων άλατος πολυαμιδίου 612**

<b>Ανάλυση Ακραίων ομάδων</b>				
	<b>Θεωρ.τιμή (meq/kg)</b>	<b>[NH<sub>3</sub><sup>+</sup>] (meq/kg)</b>	<b>[COO<sup>-</sup>] (meq/kg)</b>	<b>D (meq/kg)</b>
<b>Παρασκευή Α'</b>	<b>5772</b>	5752 ± 301	5958 ± 140	+206
<b>Παρασκευή Β'</b>		5552 ± 182	6079 ± 98	+527
<b>Παρασκευή Γ'</b>		5439 ± 402	6132±74	+693

όπου  $D=[COO^-]-[NH_3^+]$ , η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων (meq/kg).

Όπως παρατηρείται, υπάρχει μια απόκλιση τόσο μεταξύ των πειραματικών τιμών, που διακρίνεται μέσω της διαφοράς D, όσο και μεταξύ της θεωρητικής

τιμής με τις πειραματικές μετρήσεις. Όσον αφορά την απόκλιση μεταξύ θεωρητικής τιμής και πειραματικών μετρήσεων, οφείλεται στην απώλεια διαμίνης κατά την παρασκευή του άλατος, λόγω της έντονης πτητικότητάς της, με αποτέλεσμα της πρόωρη παύση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Για τον λόγο αυτό παρατηρείται  $[\text{NH}_3^+]$  μικρότερη του θεωρητικώς αναμενόμενου και αντιδιαμετρικά  $[\text{COO}^-]$  μεγαλύτερο. Ωστόσο οι τιμές των αποκλίσεων κυμαίνονται μεταξύ 0,3-8,8% και για τις δύο περιπτώσεις. Γενικότερα, οι αποκλίσεις ακραίων ομάδων δύνανται να οφείλονται σε:

1. Απώλεια διαμίνης κατά την παρασκευή του άλατος, που έχει ως απότοκο το τέλος της αντίδρασης σχηματισμού του άλατος.
2. Περίσσεια διοξέος λόγω της διαφυγής διαμίνης κατά την διάρκεια της αντίδρασης με απόρροια το μη αντιδρών διοξύ να δεσμεύεται στην δομή του παραγόμενου άλατος. Αυτό συνεπάγεται εσφαλμένο υπολογισμό των ακραίων ομάδων.
3. Παραμονή υγρασίας, η οποία συνυπολογίζεται εσφαλμένη στην μετρούμενη μάζα του άλατος με αποτέλεσμα το δείγμα να έχει μικρότερη πραγματική ποσότητα άλατος και να υπολογίζεται λάθος η τελική συγκέντρωση ακραίων ομάδων.
4. Εγκλωβισμός μορίων του διαλύτη στην κρυσταλλική δομή κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

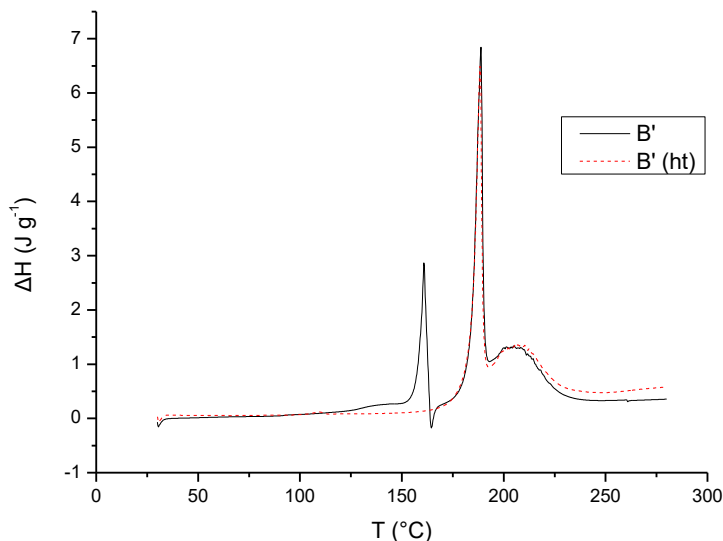
Τα παραπάνω προβλήματα ελαχιστοποιούνται με άμεση διάλυση της διαμίνης στον διαλύτη της κατά την παρασκευή του άλατος και άμεση στεγανοποίηση του συστήματος με παράλληλη εφαρμογή εξωτερικού κύκλου ψύξης για την συμπύκνωση των σχηματιζόμενων ατμών. Η απομάκρυνση του εναπομείναντος διοξέος μπορεί να γίνει με έκπλυση του άλατος με αιθανόλη. Ακολούθως, αφού ολοκληρωθεί η παραγωγή του άλατος, αφήνεται για ξήρανση υπό κενό πριν την μέτρηση των ακραίων ομάδων.



### 1.2.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης θα υπολογιστεί η θερμοκρασία τήξης και η ενθαλπία τήξης του πολυαμιδικού άλατος.

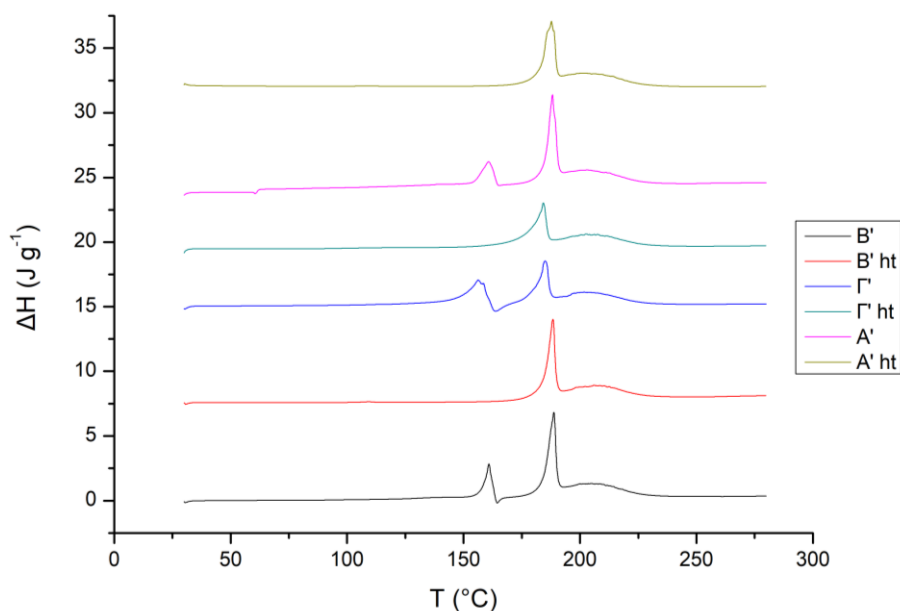
Η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για τα πολυαμιδικά άλατα προέβλεπε θέρμανση από τους 30°C έως τους 280°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και ροή αζώτου 20 ml/min. Στα θερμογραφήματα DSC μπορούν να παρατηρηθούν εκτός από την κυρίως κορυφή τήξης (περίπου στους 184-190°C), δύο επιπλέον ενδόθερμες κορυφές. Η μία εξ' αυτών παρατηρείται στους περίπου 160°C και αποδίδεται συνήθως στον εγκλωβισμό των μορίων του διαλύτη στην κρυσταλλική δομή του άλατος. Χαρακτηριστικό είναι ότι η κορυφή αυτή μετά από θερμική κατεργασία του δείγματος στους 160°C για 15 λεπτά, η κορυφή αυτή εξαφανίζεται (Γράφημα 12).



**Γράφημα 12. DSC διάγραμμα άλατος 612 (Παρασκευή Β')**

Η επόμενη ενδόθερμη κορυφή επικαλύπτεται εν μέρει από την κορυφή τήξης και παρουσιάζεται περίπου στους 205°C. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στον πολυμερισμό του πολυαμιδικού άλατος και η ενθαλπία που υπολογίζεται για

αυτήν αντιστοιχεί στην εξάτμιση του νερού πολυσυμπύκνωσης. Μολονότι οι ενδόθερμες καμπύλες αλληλοεπικαλύπτονται σε σημεία τους, τα ενδόθερμα φαινόμενα αυτά είναι ευδιάκριτα και ξεχωριστά στον χρόνο, γεγονός που είναι χαρακτηριστικό των αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων και τα ξεχωρίζει από τα ημιαρωματικά πχ. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι δεν ήταν δυνατή η ξεχωριστή ολοκλήρωση αυτών των δύο κορυφών οπότε η ενθαλπία που παρουσιάζεται στα παρακάτω αποτελέσματα αντιστοιχεί τόσο στο σύνολο της ενθαλπίας τήξης του πολυαμιδικού άλατος και εξάτμισης νερού πολυσυμπύκνωσης.



**Γράφημα 13. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των προϊόντων των τριών τεχνικών παραγωγής αλάτων**

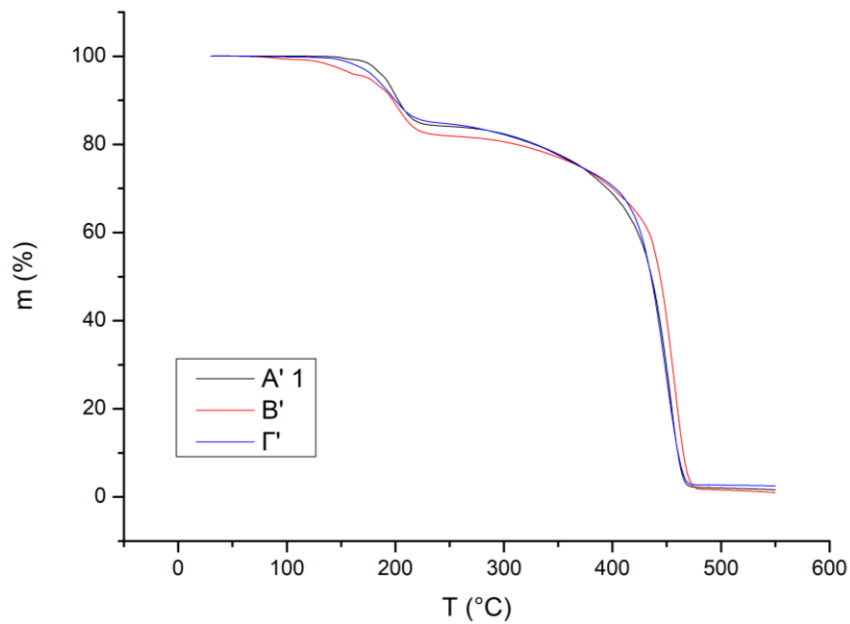
Είναι ευδιάκριτο πως και στις τρεις τεχνικές οι κορυφές τήξης βρίσκονται στο ίδιο περίπου σημείο και εμφανίζουν παρεμφερή εμβαδά.

**Πίνακας 20. Θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης αλάτων πολυαμιδίου 612 ανά παρασκευή**

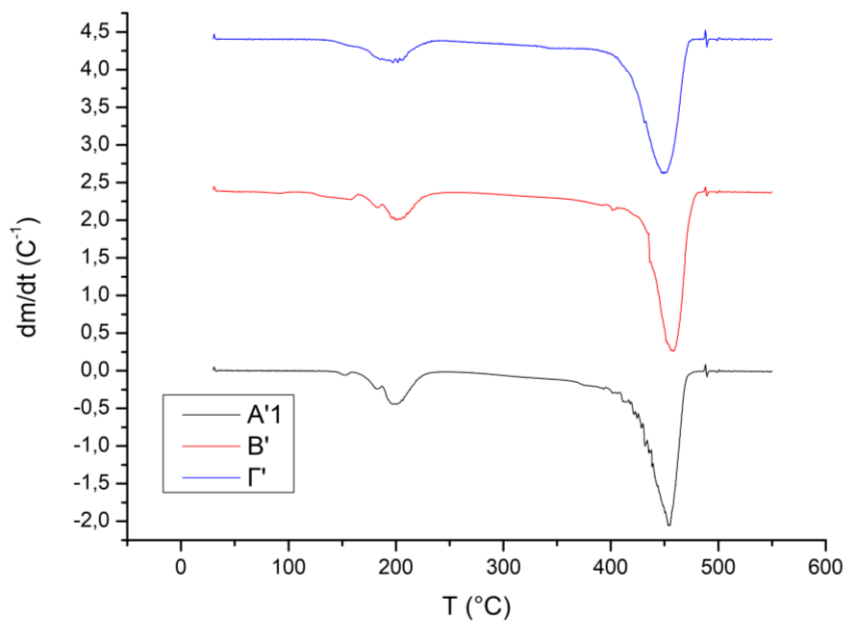
Παρασκευές	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
Παρασκευή Α'	187,67	354,67
Παρασκευή Β'	188,33	332,57
Παρασκευή Γ'	184.17	307.44

### 1.2.7 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για τα πολυαμιδικά άλατα προέβλεπε θέρμανση από τους 30°C έως τους 550°C με ρυθμό 10°C/min και ροή αζώτου 20 ml/min.



Γράφημα 14. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των προϊόντων των τριών τεχνικών



Γράφημα 15. Συγκριτικό διάγραμμα 1<sup>ης</sup> παραγώγου TGA των προϊόντων των τριών τεχνικών

Και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρείται μια απώλεια μάζας περίπου στους 200°C ( $T_{\text{step1}}$ ), η οποία αποδίδεται στην απώλεια διαμίνης και νερού πολυσυμπύκνωσης. Το αποτέλεσμα αυτό συμπίπτει με την ενδόθερμη κορυφή που προκύπτει για αυτή το φαινόμενο από το DSC και αποτελεί ένδειξη για έναρξη του πολυμερισμού, συνεπώς ως θερμοκρασία για DSSP θα επιλεγεί μια θερμοκρασία τουλάχιστον 30°C μικρότερη. Η δεύτερη απώλεια μάζας καταγράφεται περίπου στους 450°C και αποδίδεται στην θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς ( $T_d$ ).

**Πίνακας 21. Θερμοκρασίες απώλειας νερού πολυσυμπύκνωσης και θερμικής αποικοδόμησης ( $T_d$ ) των πολυαμιδικών αλάτων ανά παρασκευή**

Παρασκευές	$T_{\text{step1}}$ (°C)	$T_d$ (°C)
Παρασκευή Α'	199,00	453,67
Παρασκευή Β'	197,00	454,50
Παρασκευή Γ'	198,00	449,67

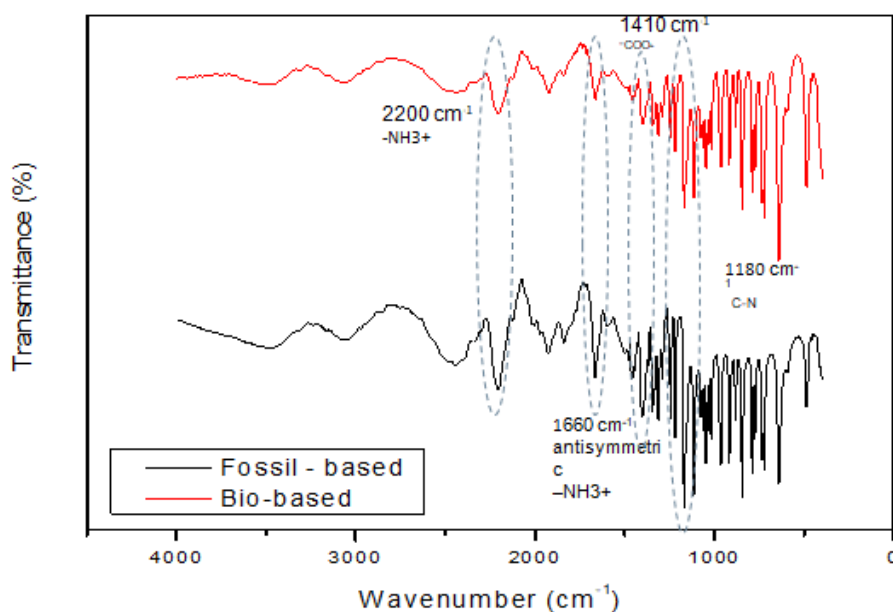
### 1.3. Επιλογή τεχνική παραγωγής πολυαμιδικών αλάτων για D.S.S.P.

Με βάση τους χαρακτηρισμούς που προηγήθηκαν σε πετροχημικά μονομερή, ως βέλτιστη τεχνική παραγωγής πολυαμιδικών αλάτων για τον D.S.S.P. κρίθηκε **η πρώτη τεχνική**. Αυτό έγινε με βάση τόσο τις καλές ιδιότητες των παραχθέντων αλάτων, την υψηλή μαζική απόδοση και τις μικρές απαιτήσεις σε διαλύτες. Πέραν τούτου, η μεγαλύτερη κοκκομετρία αναμένεται να ευνοήσει την διατήρηση της στερεάς κατάστασης κατά τον DSSP (μεγαλύτεροι και πιο σταθεροί κόκκοι), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις θερμικές τους ιδιότητες. Έτσι, παρασκευάστηκαν δύο ποιότητες άλατος. Στην πρώτη και τα δύο μονομερή (διαμίνη και διοξύ) είναι πετροχημικής προέλευσης (πετροχημικό πολυαμίδιο 612) ενώ στην δεύτερη το διοξύ προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιο πολυαμίδιο 612).

Παρατίθενται οι χαρακτηρισμοί των παραγόμενων αλάτων:

Πίνακας 22. Μαζική απόδοση αλάτων των δύο τύπων μονομερών

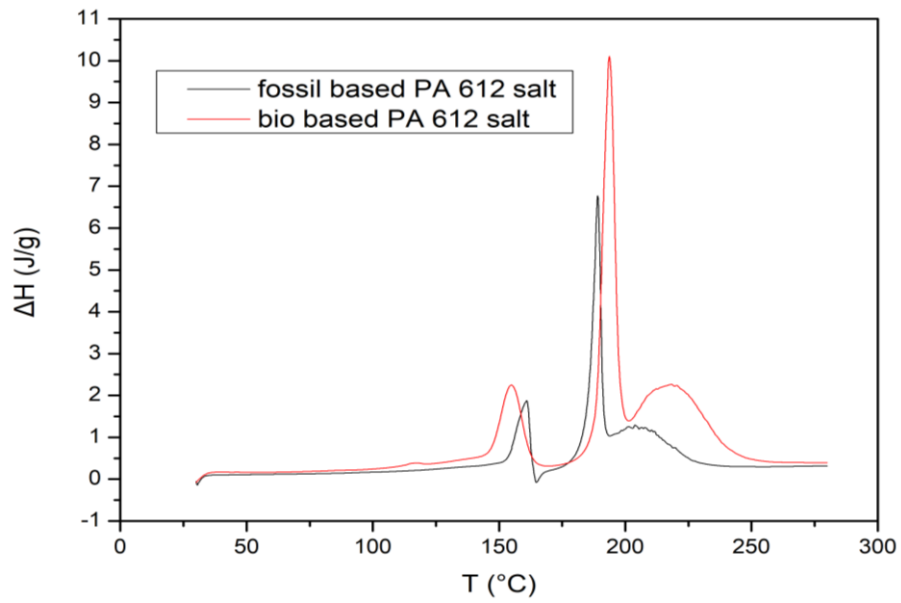
	HMD (g)	DDDA (g)	Διαλύτης (mL)	612 salt (g)	Μαζ. Απόδοση (%)
<b>Βιο</b>	35,4	66,6	500	99,1	97,3
<b>Πετροχημικό</b>	35,2	66,5	500	98,4	96,8



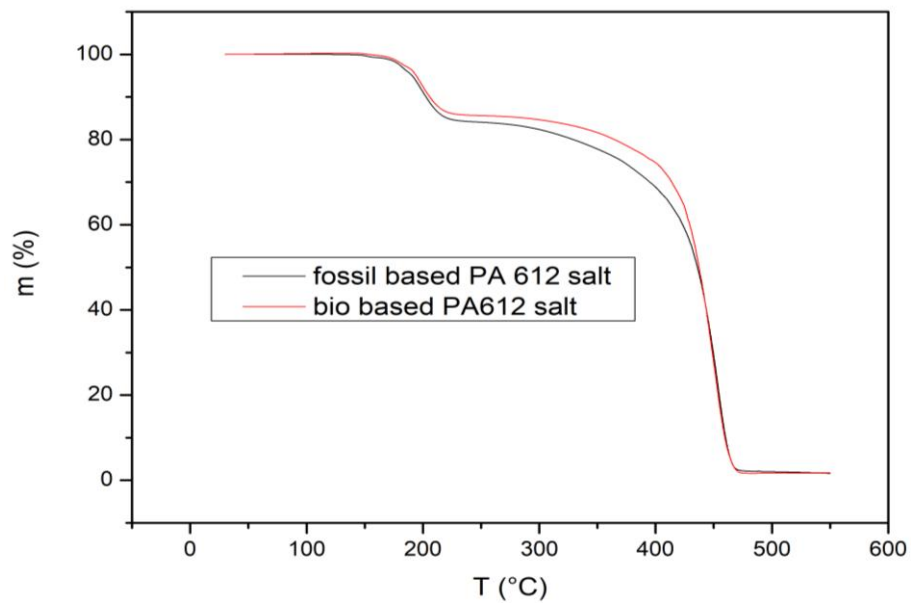
Γράφημα 16. Διάγραμμα FTIR των δύο ποιτήτων άλατος 612

Πίνακας 23. Ανάλυση ακραίων ομάδων δύο ποιτήτων

Ανάλυση Ακραίων ομάδων				
	Θεωρ.τιμή (meq/kg)	[NH₃ <sup>+</sup> ] (meq/kg)	[COO <sup>-</sup> ] (meq/kg)	D (meq/kg)
<b>Βιο</b>	5772	5684 ± 113	5971 ± 116	+287
<b>Πετροχημικό</b>		5666 ± 150	5880 ± 154	+214



Γράφημα 17. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των δύο ποιοτήτων άλατος 612



Γράφημα 18. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των δύο ποιοτήτων άλατος πολυαμιδίου 6.12

**Πίνακας 24. Θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης αλάτων των δύο τύπων μονομερών**

Παρασκευές	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>Βιο</b>	190,00	333,31
<b>Πετροχημικό</b>	187,92	334,23

**Πίνακας 25. Θερμοκρασίες απώλειας νερού πολυσυμπύκνωσης και θερμικής αποικοδόμησης ( $T_d$ ) αλάτων των δύο τύπων μονομερών**

Παρασκευές	$T_{step1}$ (°C)	$T_d$ (°C)
<b>Βιο</b>	195,33	447,33
<b>Πετροχημικό</b>	198,33	450,83

Από το σύνολο των αναλύσεων που διεξήχθησαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα μονομερή που παράχθηκαν είναι κατά βάση ισορροπημένες δομές κατάλληλες για περαιτέρω Απευθείας Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης, αφού οι αποκλίσεις των ακραίων ομάδων είναι  $D=287\text{meq/kg}$  και  $D=214\text{ meq/kg}$  για το βιοάλας και το πετροχημικό αντίστοιχα και συγκρίσιμες με την απόκλιση  $D=530\text{ meq/kg}$  που αντιστοιχεί σε εμπορικό PA66 [10] . Αποκλίσεις από την στοιχειομετρία ακραίων ομάδων μπορεί να οφείλονται στην κλίμακα παρασκευής των αλάτων που στην προκειμένη περίπτωση είναι αρκετά μεγαλύτερη. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι και τα δύο άλατα εμφανίζουν παραπλήσιες ιδιότητες, με μια πολύ μικρή απόκλιση της τάξεως των  $2^\circ\text{C}$  στα σημεία τήξεώς τους ( $T_{m\_bio}=190^\circ\text{C}$  και  $T_{m\_fossil}=188^\circ\text{C}$ ). Αξίζει να σημειωθεί όμως σε αυτό το σημείο ότι καθώς η εμφάνιση του φαινομένου SMT είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην θερμοκρασία, ακόμα και η μικρή αυτή διαφορά μπορεί να διαδραματίσει καίριο ρόλο στην περαιτέρω διεργασία.

# Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε μικροκλίμακα

---

## 2.1 Εισαγωγή

Η διεξαγωγή πειραμάτων στην μικροκλίμακα είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως στο εργαστήριο μας, καθώς όπως θα αποδειχθεί και από τα αποτελέσματα μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την αντίδραση, οι οποίες θα χρησιμεύσουν στην ανακλιμάκωση της διεργασίας. Το μειονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι ότι οι μικρές ποσότητες που χρησιμοποιούνται δεν είναι αρκετές για πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού, με αποτέλεσμα στην παρούσα εργασία να έχει μεν επιβεβαιωθεί ο σχηματισμός πολυμερούς και η εκτίμηση των θερμικών ιδιοτήτων του προϊόντος, αλλά να μην υπάρχει σαφής εικόνα ως προς το μοριακό του βάρος.

Αρχικά, όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2.6 του θεωρητικού μέρους, μέσω του θερμοζυγού (TGA) διερευνήθηκε η δυνατότητα των πολυαμιδικών αλάτων που παρήχθησαν να πολυμεριστούν σε αρκετά χαμηλότερες από το σημείο τήξεως τους θερμοκρασίες, έτσι ώστε να διατηρείται η στερεά κατάσταση κατά τον DSSP. Θέλοντας να υπάρχει μια ζώνη ασφαλείας από το σημείο τήξεως, οι δοκιμές εκτελούνται σε θερμοκρασίες περίπου 30°C χαμηλότερα του σημείο τήξεως των αλάτων, πάντα σε αδρανείς συνθήκες.

Γίνεται ουσιαστικά προσομοίωση του πολυμερισμού σε μικροκλίμακα για διερεύνηση των συνθηκών αντίδρασης, με τη λεπτομέρεια όμως ότι στο θερμοζυγό είναι δυνατόν να γίνει μόνο μια έμμεση εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης μέσω της καταμετρούμενης απώλειας βάρους του άλατος, που παρατηρείται κατά την διάρκεια του πειράματος και οφείλεται στην απώλεια



μορίων νερού κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Η θεωρία πίσω από την έμμεση αυτή εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης έγκειται στο συσχετισμό της απώλειας νερού με το βαθμό πολυμερισμού. Αυτόν ακριβώς το συσχετισμό επιτρέπει η εξίσωση [1] με την παραδοχή ότι το μονομερές άλατος που οδηγείται στην αντίδραση είναι στοιχειομετρίας 1:1, δηλαδή αποτελείται από ίσο αριθμό καρβοξυλομάδων και αμινομάδων ( $[NH_2]_0 = [COOH]_0$ ).

$$p_t = \frac{[NH_2]_0 - [NH_2]_t}{[NH_2]_0} = \frac{[H_2O]}{[NH_2]_0} \quad \text{Εξίσωση 2.1}$$

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

Αφού η αντίδραση εκτελείται σε αδρανείς συνθήκες, είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι η μετρούμενη σε γραμμάρια (g) απώλεια βάρους ( $\Delta W$ ) σε κάθε χρονική στιγμή του πολυμερισμού, εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta W = 18 * m_t * [H_2O] = 18 * p_t * m_t * [NH_2]_0 \quad \text{Εξίσωση 2.2}$$

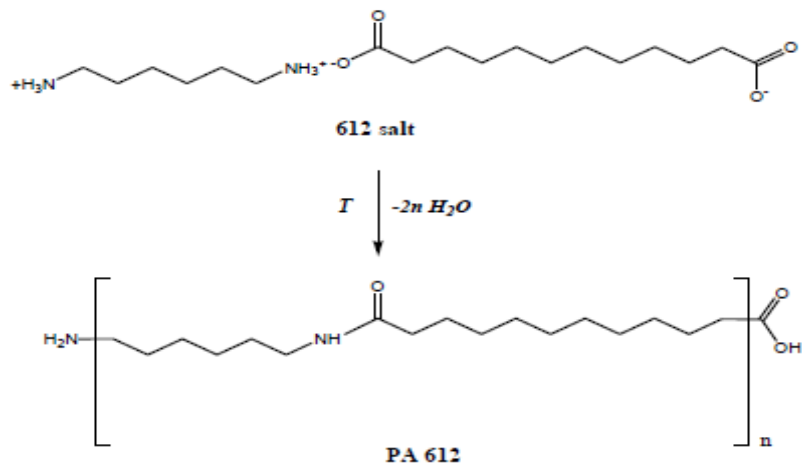
Πιο συγκεκριμένα η μειωμένη απώλεια βάρους ( $\Delta W$ )<sub>r</sub>, εκφράζεται σε ποσοστό και βασίζεται στην αρχική μάζα του δείγματος ( $m_0$ ) υπολογισμένη σε κιλά (kg). Ο όρος  $\frac{\partial(\Delta W)_r}{\partial t}$  ( $\frac{\%}{s}$ ) συμβολίζει το ρυθμό αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς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

Σε πλήρη αρμονία με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα διαγράμματα TGA του κεφαλαίου 2.2.6, σχεδιάστηκαν τέσσερα πειράματα στα οποία το δείγμα του άλατος θερμαινόταν σε σταθερή θερμοκρασία για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα. Για να διατηρηθεί η στερεά κατάσταση πρέπει να επιλεγθούν θερμοκρασίες αρκετά κάτω από το σημείο τήξης του άλατος. Επιλέγεται λοιπόν να γίνουν πειράματα στους 160°C, 165°C, 168°C και 170°C, προκειμένου να υπάρχει μια σημαντική διαφορά από το σημείο τήξης του άλατος, το οποίο είναι περίπου 190°C, και να παρατηρηθεί στο γράφημα που θα προκύψει από την θερμική ανάλυση η χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Επίσης από την μορφολογία των τελικών προϊόντων θα εκτιμηθεί εάν και σε τι έκταση έχει λάβει χώρα το φαινόμενο επίτηξης (SMT).

## 2.2 Πειραματική διαδικασία

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού έλαβαν χώρα σε καψίδια (pan) αλουμίνας μεγέθους 100 μL στα οποία τοποθετούνταν 25-30 mg άλατος 612. Η αδρανής ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται με ροή αζώτου 20 mL/min, το οποίο ερχόταν σε επαφή με το άλας μέσω μιας οπής στο πάνω μέρος του καψιδίου. Η μέθοδος η οποία ακολουθήθηκε για όλες τις περιπτώσεις προέβλεπε εισαγωγή του δείγματος στους 30°C, προθέρμανση του μέχρι 5 °C κάτω από την θερμοκρασία αντίδρασης με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min και έπειτα ισοθερμοκρασιακά για 10 λεπτά. Έπειτα ακολουθούσε θέρμανση έως την θερμοκρασία αντίδρασης με ρυθμό 1°C/min και παραμονή έως ότου διαπιστωθεί μέσω του γραφήματος του TGA πως η μάζα του δείγματος σταθεροποιείται, γεγονός που αποδεικνύει το πέρας της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης.

Η αντίδραση πολυμερισμού που λαμβάνει χώρα στον θερμοζυγό είναι η ακόλουθη:



**Εικόνα 33. Αντίδραση Πολυμερισμού Άλατος Πολυαμιδίου 612**

Εάν υποθεθεί ότι στον πολυμερισμός έχει επιτευχθεί πλήρης μετατροπή από την στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η μάζα νερού που αποβάλλεται αντιστοιχεί σε 10,4% ανά mole άλατος και αντιστοιχεί στην θεωρητική απώλεια μάζας νερού πολυσυμπύκνωσης. Η θεωρητική απώλεια μάζας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$m_{loss\_th} = \frac{2 * Mr_{H_2O}}{Mr_{salt}} \quad \text{Εξίσωση 2.3}$$

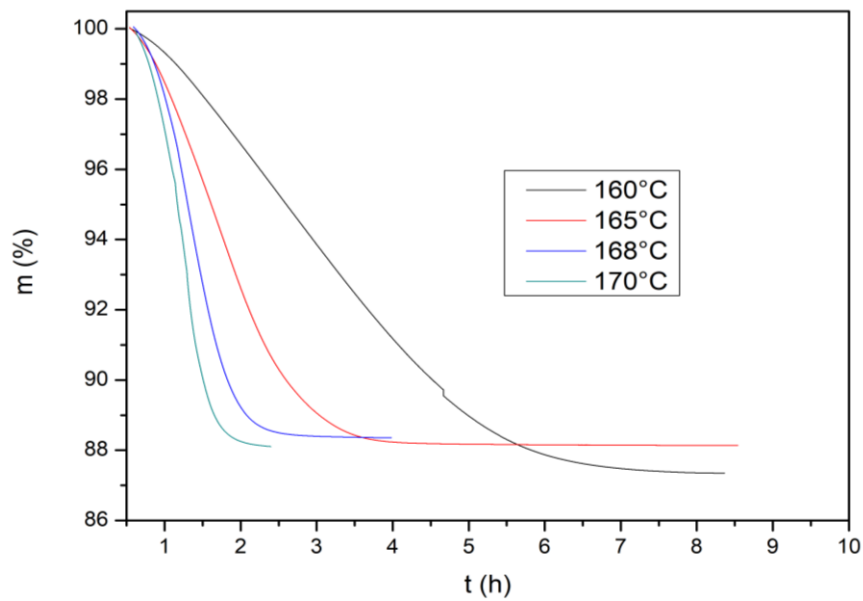
Κατά την παραλαβή των δειγμάτων μετά το πέρας της αντίδρασης, διαπιστώθηκε πως αυτά που πολυμερίστηκαν στους 160°C και 165°C έχει επιτευχθεί πολυμερισμός σε στερεά κατάσταση, στους 168°C παρατηρείται διατήρηση της στερεάς κατάστασης με εμφάνιση μερικής τήξης ενώ στους 170°C είναι πλέον προφανής η μετάβαση στην κατάσταση τήγματος (solution melt) μέσω του φαινομένου SMT όπως έχει αναλυθεί στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

## 2.3 Ανάλυση κινητικής αντίδρασης

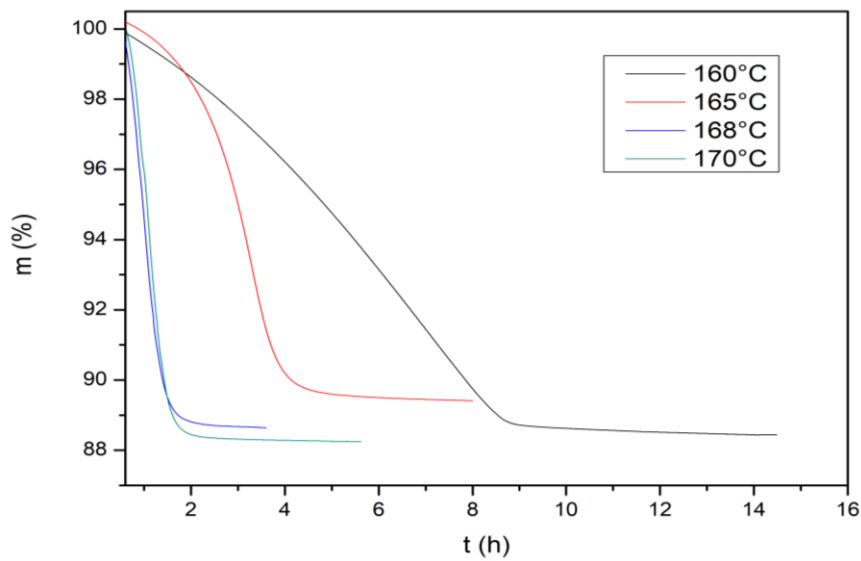
Τα δεδομένα τα οποία εξήχθησαν για τις δύο ποιότητες άλατος στις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν παρατίθενται στα Γραφήματα 19 και 20 όπως και στον Πίνακα 30:

**Πίνακας 26. Χρόνοι αντίδρασης ανά θερμοκρασία όπως εξάγεται από τα διαγράμματα**

Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	Χρόνος αντίδρασης (h)
160	10
165	5
168	3
170	2



**Γράφημα 19. Διάγραμμα πολυμερισμού σε μικροκλίμακα για το πολυαμίδιο με τα πετροχημικά μονομερή**



**Γράφημα 20. Διάγραμμα πολυμερισμού σε μικροκλίμακα για το πολυαμίδιο με το βιοδιοξύ**

Το πρώτο συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι, όπως αναμενόταν, με αύξηση της θερμοκρασίας να μειώνεται ο χρόνος της αντίδρασης. Ακολουθως, παρατηρείται πως, ιδίως για το βιο-πολυμερές, ο χρόνος αντίδρασης των 168°C σχεδόν συμπίπτει με αυτόν των 170°C. Συγκριτικά για τις δύο ποιότητες, είναι εμφανές πως με εξαίρεση τους 168°C, όπου και παρατηρείται σχεδόν παράλληλη παύση της αντίδρασης, στις υπόλοιπες ο χρόνος αντίδρασης του βιο-άλατος είναι αρκετά μεγαλύτερο του αντίστοιχου πετροχημικού. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του μεγέθους  $t_{1/2}$  (Πίνακας 27) ο οποίος είναι ο χρόνος στον οποίο έχει αντιδράσει το 50% των αντιδρώντων. Πράγματι αυτός μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως είναι αναμενόμενο καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.

**Πίνακας 27. Κινητικά μεγέθη αντιδράσεων πολυμερισμού σε μικροκλίμακα ανά θερμοκρασία πολυμερισμού και είδος άλατος**

Είδος	T <sub>DSSP</sub> (°C)	m <sub>loss</sub> (%)	m <sub>loss_theor</sub> (%)	HMD <sub>loss</sub> (%)	t <sub>1/2</sub> (h)
Πετροχημικό	160	12,66	10,40	2,26	3,1
	165	11,87	10,40	1,47	1,8
	168	11,65	10,40	1,25	1,4
	170	11,89	10,40	1,49	1,2
Βιο	160	11,6	10,40	1,2	5,3
	165	10,6	10,40	0,2	3,1
	168	11,36	10,40	0,96	1,0
	170	11,76	10,40	1,36	1,1

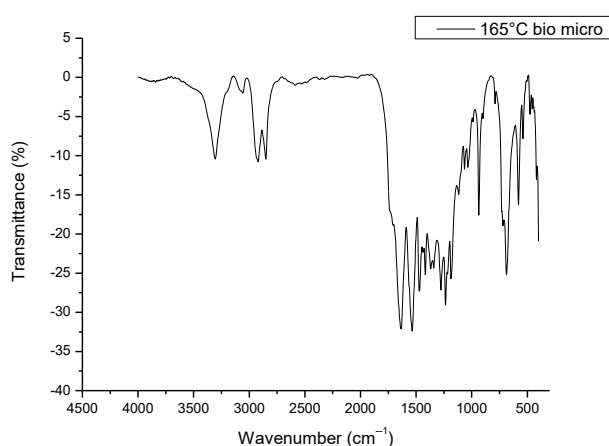
Επίσης, διαπιστώνεται πως απώλεια μάζας κατά τον πολυμερισμό (m<sub>loss</sub>) είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερη από την θεωρητική (10,4%). Η διαφορά αυτή αποδίδεται σε διαφυγή της διαμίνης κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης και υπολογίζεται το αντίστοιχο ποσοστό διαφυγής (HMD<sub>loss</sub>) αφαιρώντας από το συνολικό ποσοστό απώλειας μάζας το ποσοστό που οφείλεται στην απώλεια του νερού πολυσυμπύκνωσης. Αξίζει να παρατηρηθεί

ότι τα ποσοστά αυτά, στις θερμοκρασίες στις οποίες δεν έχει λάβει χώρα το φαινόμενο SMT (160°C-168°C), έχουν τις υψηλότερες τιμές τους στους 160°C. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή και παρόλο που υπάρχει απώλεια διαμίνης, είναι δύσκολο να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις έναρξης του πολυμερισμού.

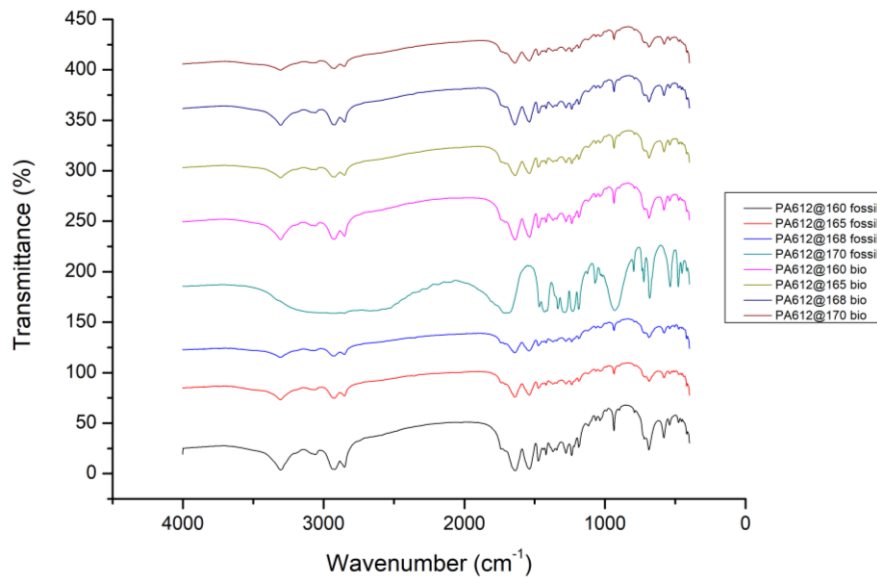
## 2.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων μικροκλίμακας

### 2.4.1 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR

Τα παραληφθέντα φάσματα επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα υλικά, δίνουν την ίδια απορρόφηση περίπου στα  $3300\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε αμιδικό δεσμό I (δόνηση τάσης δεσμού υδρογόνου NH), και άλλη μία χαρακτηριστική περίπου στα  $1640\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί και πάλι σε αμιδικό δεσμό τύπου I, αλλά σε δόνηση τάσης του δεσμού C=O. Πέραν τούτου, η εξαφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής της πρωτονιωμένης αμινομάδας στα  $2200\text{ cm}^{-1}$ , υποδεικνύει ότι έχει επέλθει το πέρας της αντίδρασης και δεν διακρίνονται υπολείμματα μονομερούς (10).



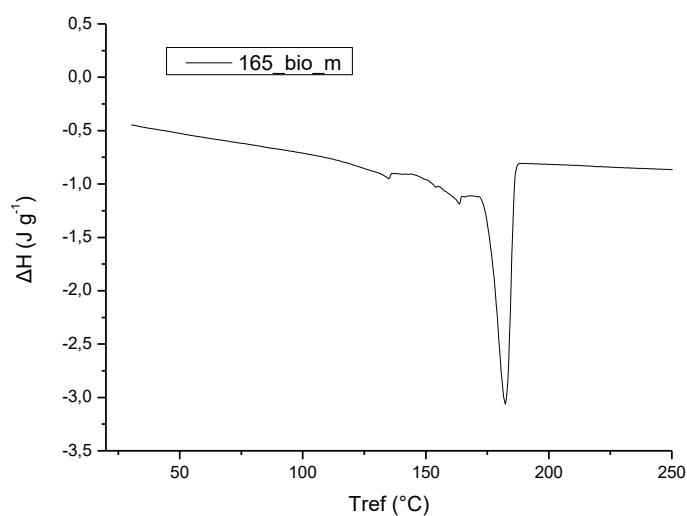
Γράφημα 21. Διάγραμμα FT-IR PA612@165°C στην μικροκλίμακα



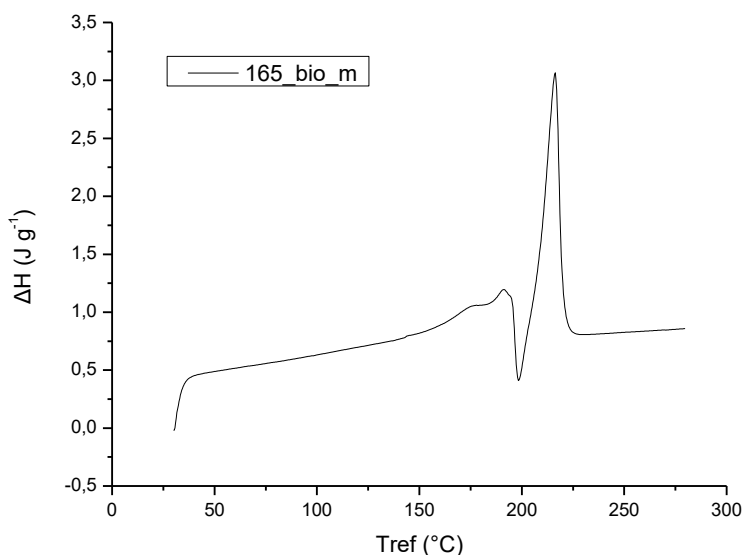
**Γράφημα 22. Συγκριτικό διάγραμμα FT-IR των δύο ποιτήτων πολυαμιδίων για όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης στην μικροκλίμακα**

### 2.4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Ακολούθως, τα παρασκευασθέντα πολυαμιδία χαρακτηρίστηκαν πλήρως ως προς τις θερμικές ιδιότητές τους με πειράματα DSC. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ξεκινούσε με θέρμανση από τους 30°C μέχρι τους 280°C με ρυθμό 20°C/min, ακολούθως ψύξη ξανά μέχρι τους 30°C και ξανά θέρμανση μέχρι τους 280°C με τον ίδιο ρυθμό.



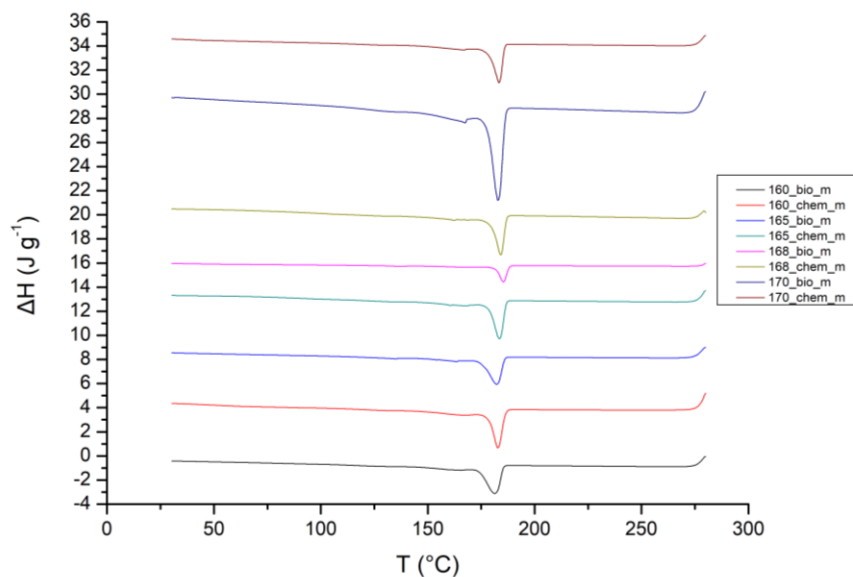
**Γράφημα 23. Διάγραμμα DSC ψύξης PA612@165°C βιοπολυμερούς μικροκλίμακας**



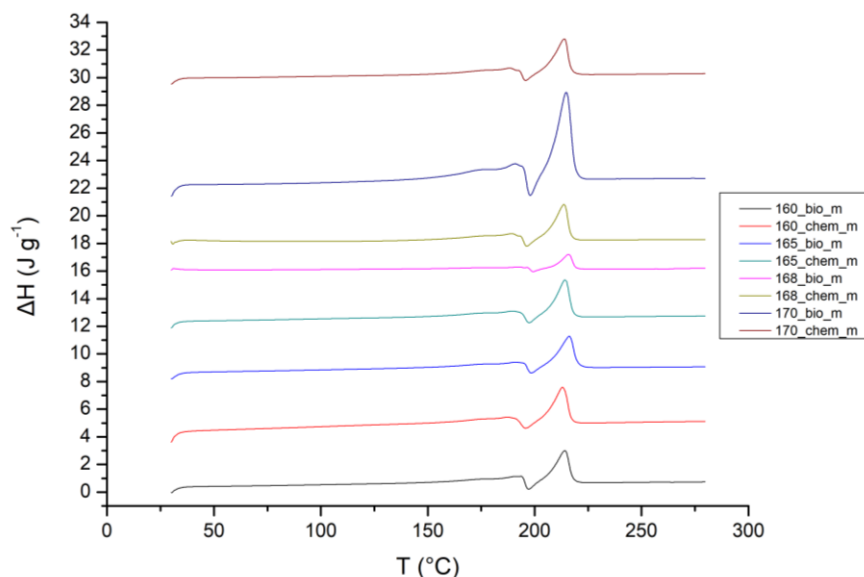
**Γράφημα 24. . Διάγραμμα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης PA612@165°C βιοπολυμερούς μικροκλίμακας**

Τα αποτελέσματα για όλα τα πολυαμίδια παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 28 και περιλαμβάνουν μετρήσεις σημείου τήξης ( $T_m$ ), θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ) και ενθαλπία κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ). Τα δεδομένα για την τήξη λαμβάνονται από τον 2<sup>ο</sup> κύκλο θέρμανσης, ενώ για την κρυστάλλωση από τον κύκλο ψύξης. Έτσι προέκυψαν τα Γραφήματα 25-26:





**Γράφημα 25. Διάγραμμα DSC ψύξης PA612 μικροκλίμακας**



**Γράφημα 26. Διάγραμμα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης PA612 μικροκλίμακας**

Στα γραφήματα της 2<sup>ης</sup> θέρμανσης παρατηρούνται δύο κορυφές τήξεως, εκ των οποίων η μία βρίσκεται στους περίπου 212°C–214°C για το πετροχημικό PA612 και στους 214°C–216°C για το βιοPA612. Αντίστοιχα εντοπίζεται μία δεύτερη κορυφή τήξεως λίγο πριν από τους 200°C η οποία μπορεί να αποδοθεί στην τήξη αλυσίδων με χαμηλότερο μοριακό βάρος. Επίσης παρατηρείται μια μικρή κορυφή κρυστάλλωσης, πριν την κύρια κορυφή τήξης. Επίσης με βάση τον ακόλουθο τύπο υπολογίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \%$$

Εξίσωση 2.4

Όπου  $\Delta H_m$  είναι η πειραματική ενθαλπία τήξης και  $\Delta H_0$  (J/g) είναι η ειδική ενθαλπία τήξης πολυμερούς με 100% βαθμό κρυσταλλικότητας. Για το PA612 αυτή η τιμή είναι ίση με 202,5 J/g (54).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 28:

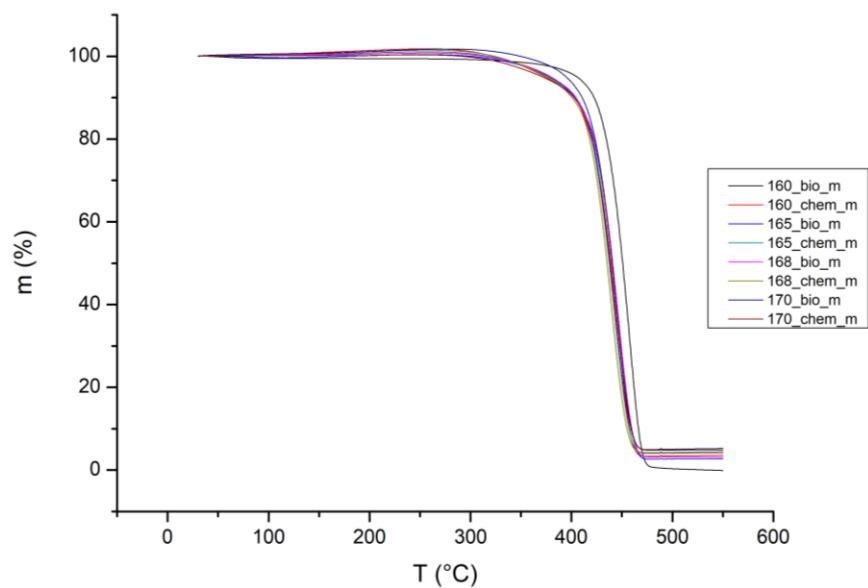
**Πίνακας 28. Πίνακας θερμικών ιδιοτήτων που εξάγονται από το DSC**

Είδος	T <sub>DSSP</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	x <sub>c</sub> (%)
Πετροχημικό	160	212,2	62,0	182,7	-78,4	30,8%
	165	214,3	60,8	183,7	-90,6	30,0%
	168	213,7	59,6	184,3	-78,1	29,4%
	170	214,0	61,4	183,3	-88,5	30,3%
Βιο	160	214,0	57,8	181,7	-87,9	28,5%
	165	216,3	54,9	182,3	-93,3	27,1%
	168	216,0	21,5	185,7	-29,4	10,6%
	170	214,7	151,7	183,0	-231,1	74,9%

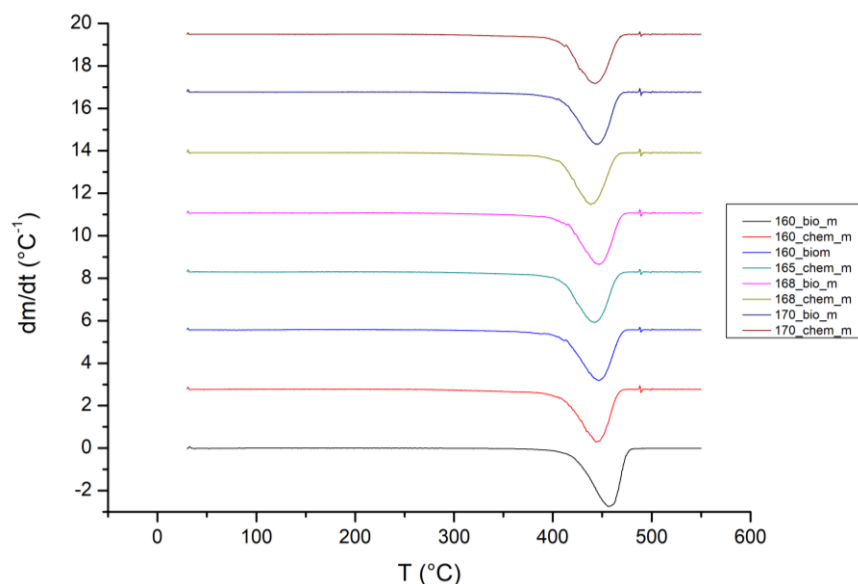
Παρατηρείται πως τα βέλτιστα T<sub>m</sub> και T<sub>c</sub> επιτυγχάνονται σε θερμοκρασίες των 160°C και 165°C. Γενικότερα τα δείγματα του βιοPA612 παρουσίασαν ελαφρώς υψηλότερα σημεία τήξεως και χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με τα πετροχημικά.

### 2.4.3 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

Οι μετρήσεις θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (TGA) έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min και ταυτόχρονη ροή αζώτου ογκομετρικής παροχής 20 mL/min, ακριβώς όπως τα πολυμερικά άλατα.



**Γράφημα 27. Διάγραμμα TGA προϊόντων πολυμερισμού μικροκλίμακας**



**Γράφημα 28. Διάγραμμα πρώτης παραγώγου προϊόντων πολυμερισμού μικροκλίμακας**

Από τα φάσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης TGA, που πραγματοποιήθηκαν για όλα τα πολυαμίδια, καταγράφηκαν δεδομένα τόσο για τις θερμοκρασίες αποδόμησης των υλικών αυτών  $T_d$  και  $T_{d5\%}$  και το υπόλειμμα (residue) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

**Πίνακας 29. Πίνακας θερμικών ιδιοτήτων που εξαγονται από το TGA**

Είδος	T <sub>DSSP</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Residue (%)	T <sub>d5%</sub> (°C)
Πετροχημικό	160	445,0	3,4	374,3
	165	441,8	4,1	377,5
	168	438,8	4,4	375,5
	170	442,5	4,9	371,5
Βιο	160	448,3	3,2	378,1
	165	449,0	3,9	379,3
	168	446,3	3,2	379,8
	170	445,2	5,1	394,8

Παρατηρείται ότι το βιοPA612 εμφανίζει αποδόμηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το πετροχημικό, άρα χαρακτηρίζεται θερμικά σταθερότερο.

Έτσι, με βάση τα αποτελέσματα της μικροκλίμακας, κρίνεται πως η θερμοκρασία των 170°C δεν είναι θα είναι μια θερμοκρασία που θα δοκιμαστεί σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς δεν διατηρείται η στερεά κατάσταση. Η μελέτη θα συνεχιστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα με τις υπόλοιπες τρεις ελπιδοφόρες θερμοκρασίες.

# Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε εργαστηριακή κλίμακα

---

## 3.1 Εισαγωγή

Με βάση τα αποτελέσματα της μικροκλίμακας οι επιλεγμένες συνθήκες εφαρμόστηκαν σε πειράματα απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης μεγαλύτερης κλίμακας, τοποθετώντας περίπου 10g άλατος. Ο σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι αφενός να επιτευχθεί η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας πολυμερούς, αλλά κυρίως η βελτιστοποίηση της παραγωγής μέσω εξάλειψης του φαινομένου SMT και ελέγχου των απωλειών διαμίνης, μέσω των δεδομένων που έχουν ήδη καταγραφεί. Όπως αναφέρθηκε στο τέλος του προηγούμενου κεφαλαίου, στο παρόν στάδιο αποκλείστηκε η θερμοκρασία των 170°C λόγω της εμφάνισης του SMT. Ωστόσο αποφασίστηκε να συνεχιστεί η περαιτέρω μελέτη των 168°C, παρά την εμφάνιση 'partial melting', δηλαδή μερικών τηγμένων τμημάτων, λόγω άμεσης επαφής τους με το μέταλλο του αντιδραστήρα.

## 3.2 Περιγραφή εργαστηριακής διάταξης

Η διάταξη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι ένα σύστημα διαλείποντος έργου το οποίο αποτελείται από τρία βασικά μέρη: τον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, ένα λουτρό θέρμανσης (αμμόλουτρο) και έναν ρυθμιστή σειράς για την ρύθμιση της θερμοκρασίας, με την συμβολή κατάλληλου θερμοστοιχείου. Ίσως το πιο σημαντικό θέμα είναι η στεγανοποίηση του αντιδραστήρα, στον οποίο και χρησιμοποιούνται μονωτικά υλικά για τον λόγο αυτό.



Εικόνα 34. Διάταξη ατμόλουτρου στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.



8

Εικόνα 35. Ρυθμιστής θερμοκρασίας του ατμόλουτρου

Ο αντιδραστήρας έχει στα πλάγια μια είσοδο και μια έξοδο ενώ συνδέεται και με το θερμοστοιχείο. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μπροστά από την είσοδο και την έξοδο είναι τοποθετημένο συρμάτινο πλέγμα, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη ροή του αζώτου. Η σωλήνωση εισόδου συνδέεται με την μπουκάλα του αζώτου και η ροή του αζώτου ελέγχεται με ροόμετρο. Αντίστοιχα, στην σωλήνωση εξόδου υπάρχει συνδεδεμένο μανόμετρο. Ο ρόλος του αζώτου στην διεργασία είναι τόσο η αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας ώστε να μην λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδωσης όσο και η απομάκρυνση του παραπροϊόντος. Αυτός είναι και ο λόγος που προτιμάται η ροή αζώτου έναντι της στατικής αδρανούς ατμόσφαιρας, καθώς η απομάκρυνση του παραπροϊόντος είναι κρίσιμη για την αποτροπή της εμφάνισης του φαινομένου επίτηξης. Πέραν από την απομάκρυνση του παραπροϊόντος όμως, η ροή παρασύρει και την πτητική διαμίνη καταστρέφοντας την αρχική στοιχειομετρία του άλατος. Γι' αυτό στην διεργασία, προτιμώνται μικρές σχετικά ροές αζώτου.

Οι απώλειες θερμότητας στο σύστημα είναι ελάχιστες λόγω της εξ ολοκλήρου βύθισης του αντιδραστήρα στο ατμόλουτρο το οποίο καλύπτει το σύνολο του, ενώ και η ανάδευση της άμμου προσφέρει μία ομοιόμορφη θέρμανση. Τέλος, η διατήρηση ενός σταθερού και ομοιόμορφου θερμοκρασιακού προφίλ είναι σχετικά απλή.

### **3.3 Σχεδιασμός πειραμάτων**

Παρουσιάζεται μία συνοπτική ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε:

1. Αρχικά το άλας προς πολυμερισμό ξηραίνεται για 16-18 ώρες στους 60°C στα 200 mbar σε φούρνο κενού.
2. Ζυγίζεται δείγμα μάζας 10g και τοποθετείται στον αντιδραστήρα.

3. Ο αντιδραστήρας μονώνεται και σφραγίζεται. Συνδέονται οι σωλήνες εισόδου και εξόδου του αζώτου και συνδέεται το θερμοστοιχείο με το καταγραφικό θερμοκρασίας. Παράλληλα ξεκινάει η θέρμανση του λουτρού.
4. Στην συνέχεια λαμβάνει χώρα η διαδικασία «καθαρισμού». Κατά την διαδικασία αυτή γίνονται τρεις με τέσσερις συνεχείς πληρώσεις του αντιδραστήρα με άζωτο καθαρότητας 99,999 %. Η διαδικασία αυτή είναι κρίσιμη για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο σύστημα. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η προστασία του υλικού από οξειδωτικές δράσεις. Το σύστημα απαιτεί συνεχή παρακολούθηση και ρύθμιση της θερμοκρασίας, καθιστώντας την πειραματική διαδικασία ιδιαίτερα απαιτητική.
5. Όταν το λουτρό θέρμανσης πιάσει την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης, ο αντιδραστήρας βυθίζεται σε αυτό και ξεκινάει να θερμαίνεται. Ο λόγος που επιλέγεται να γίνει έτσι η θέρμανση του αντιδραστήρα είναι για να γίνει το πείραμα σε όσο το δυνατόν ισοθερμοκρασιακές συνθήκες.
6. Από την στιγμή που το εσωτερικό του αντιδραστήρα φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, ρυθμίζεται η παροχή αζώτου και το υλικό αφήνεται να αντιδράσει για τον προβλεπόμενο χρόνο.
7. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, ο αντιδραστήρας απομακρύνεται από το λουτρό και αφήνεται σε παγόλουτρο να ψυχθεί μέχρι τους 40°C με συνεχή ροή αζώτου, έτσι ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω μεταχείριση του.
8. Τέλος, αποσφραγίζεται ο αντιδραστήρας και το υλικό παραλαμβάνεται προς περαιτέρω χαρακτηρισμό.

**Πίνακας 30. Συνθήκες Διεξαγωγής Πειραμάτων**

Πειραματικές Συνθήκες			
612 salt	Θερμοκρασία αντίδρασης $T_r$ (°C)	Χρόνος αντίδρασης $t_r$ (h)	Ροή $N_2$ (mL/min)
	160	24	20
	165	6	20
	168	5	20





**Εικόνα 36. Παραχθέν πετροχημικό πολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 160°C**



**Εικόνα 37. Παραχθέν βιο πολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 160°C**



**Εικόνα 38. Παραχθέν πετροχημικό πολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 165°C**



**Εικόνα 39. Παραχθέν βιο πολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 165°C**



**Εικόνα 40. Παραχθέν πετροχημικό πολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 168°C**



**Εικόνα 41. Παραχθέν βιοπολυαμίδιο 612 σε θερμοκρασία 168°C**

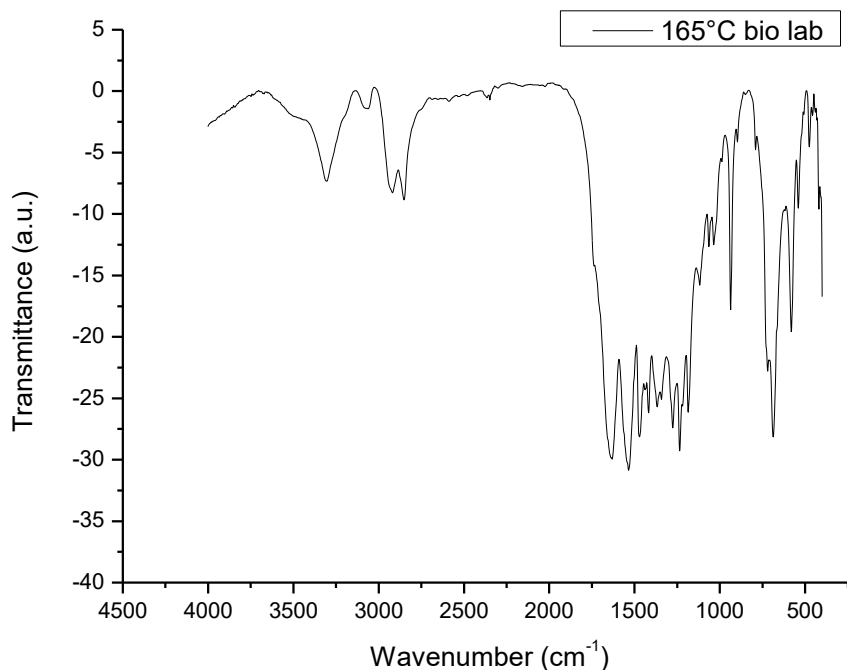
Όπως φαίνεται στις παραπάνω Εικόνες (36-41), στο σύνολο του θερμοκρασιακού εύρους που εξετάστηκε, διατηρείται η στερεά κατάσταση. Τα δείγματα φαίνεται να διατηρούν την μορφολογία του αντιδρώντος. Σε περίπτωση που είχε εμφανιστεί το φαινόμενο SMT Θα είχε παραληφθεί μια μονοκόμματη ενιαία μάζα. Στα δείγματα που πολυμερίστηκαν στους 168°C εμφανίζεται συσσωμάτωση του υλικού "sintering", ενώ στα δείγματα που πολυμερίστηκαν στους 165°C και στους 160°C εμφανίζεται από λίγο έως καθόλου. Σε όλα τα δείγματα τα υπήρχαν σημεία που εμφάνιζαν μερική τήξη λόγω επαφής των συγκεκριμένων τμημάτων απευθείας με το μέταλλο του αντιδραστήρα. Καθώς το υλικό είναι απλωμένο σε μεγάλη επιφάνεια και σχηματίζει μία λεπτή στρώση, η διάχυση του νερού και η διαφυγή του από την μάζα του στερεού είναι αρκετά εύκολη.

Συνεπώς, θα χαρακτηριστεί το σύνολο των δειγμάτων για την επιλογή των καλύτερων συνθηκών.

### **3.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων εργαστηριακής κλίμακας**

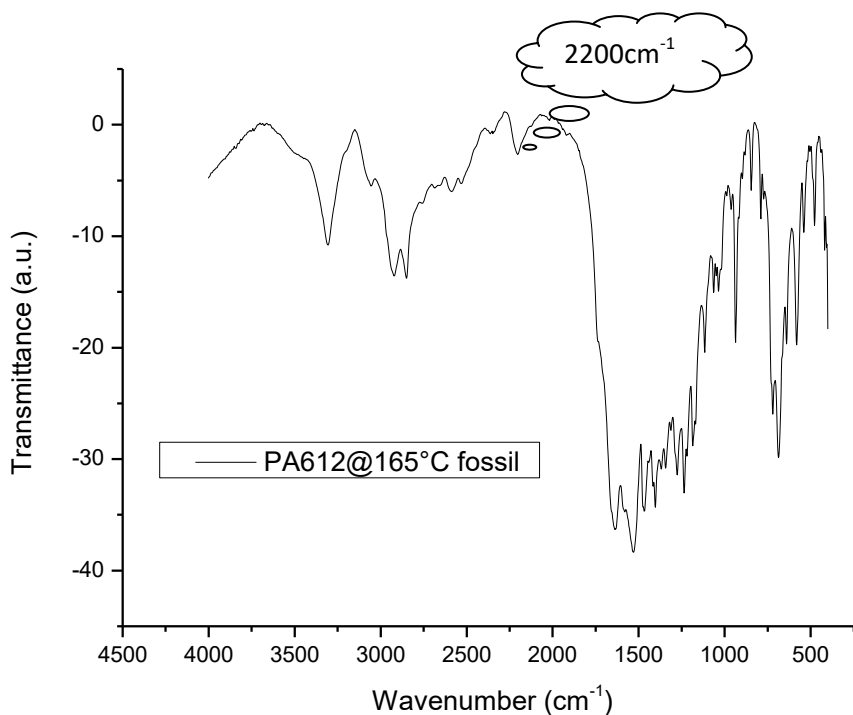
#### **3.4.1 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR**

Ομοίως με την μικροκλίμακα, από τα παραληφθέντα φάσματα (Γράφημα 25) διαπιστώνεται ο σχηματισμός αμιδικών δεσμών. Αναλυτικά, όλα τα δείγματα δίνουν την ίδια απορρόφηση περίπου στα 3300  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε αμιδικό δεσμό I (δόνηση τάσης δεσμού υδρογόνου NH), και άλλη μία χαρακτηριστική περίπου στα 1640  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί και πάλι σε αμιδικό δεσμό τύπου I, αλλά και σε δόνηση τάσης του δεσμού C=O.

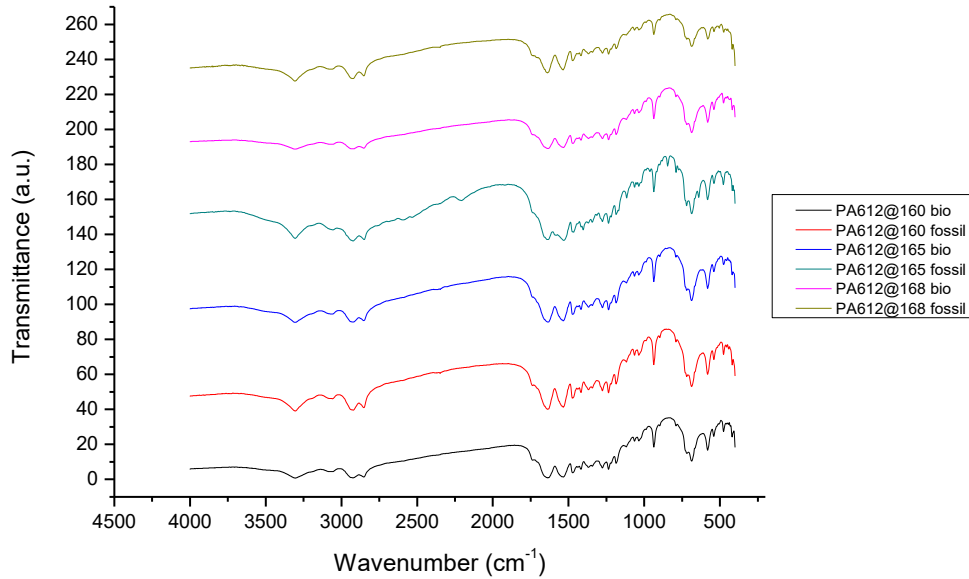


**Γράφημα 29. Διάγραμμα FT-IR βιοPA612@165°C**

Παρατηρείται βέβαια στο δείγμα πετροχημικού PA612 που παρασκευάστηκε στους 165°C μία μικρή κορυφή στα 2200 cm<sup>-1</sup>. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ενδεχομένως στο δείγμα αυτό να υπάρχει κάποιο ποσοστό εναπομείναντος μονομερούς που δεν αντέδρασε.



**Γράφημα 30. Διάγραμμα FT-IR πετροχημικού PA612@165°C**



**Γράφημα 31. Συγκριτικό διάγραμμα FTIR προϊόντων πολυμερισμού εργαστηριακής κλίμακας**

### 3.4.2 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μία μέθοδος άμεσου προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους  $\overline{M}_n$  ενός πολυμερούς. Ο προσδιορισμός των ακραίων ομάδων στην παρούσα εργασία γίνεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση διαλυμάτων των πολυμερών που παρασκευάστηκαν.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ακριβώς στην παράγραφο 3.1.4 του θεωρητικού μέρους. Πριν την μέτρηση το δείγμα ξηραίνεται σε φούρνο για την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας. Τα δείγματα αξιολογούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε ακραίες ομάδες, αλλά και την μεταξύ τους απόκλιση. Επίσης υπολογίζεται το μέσο αριθμού μοριακό βάρος από τον τύπο:

$$\overline{M}_n = \frac{2 * 10^6}{[-COOH] + [-NH_2]} \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

$$\overline{x}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_0} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

$$\mu\epsilon m_0 = Mr_{\delta\text{ιοξέος}} + Mr_{\delta\text{ιαμίνης}} - Mr_{H_2O} = 328,5 \frac{g}{mol}$$

**Πίνακας 31. Αποτελέσματα Ανάλυσης Ακραίων Ομάδων PA 612 ανά ποικιλία και θερμοκρασία αντίδρασης**

PA612	$[-NH_2]_{\text{mean}}$ (meq/kg)	$[-COOH]_{\text{mean}}$ (meq/kg)	D' (meq/kg)	M <sub>n</sub> (g·mol <sup>-1</sup> )	x <sub>n</sub> (-)
<b>Fossil@160°C</b>	61 ± 2	357 ± 14	296	4795	15
<b>Fossil@165°C</b>	662 ± 85	879 ± 84	217	1297	4
<b>Fossil@168°C</b>	40 ± 7	398 ± 4	358	4562	14
<b>Biobased@160°C</b>	36 ± 1	339 ± 3	304	5336	16
<b>Biobased@165°C</b>	168 ± 7	570 ± 41	401	2710	8
<b>Biobased@168°C</b>	68 ± 2	440 ± 22	373	3938	12

όπου  $D=[COO^-]-[NH_3^+]$  , η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων (meq/kg).

Παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα η συγκέντρωση των αμινομάδων είναι σχετικά μικρή και έχει καταναλωθεί, ενώ υπάρχουν ακόμα αρκετές ακραίες καρβοξυλομάδες. Παρόλα αυτά η διαφορά είναι τέτοια η οποία μπορεί να αιτιολογηθεί με βάση την προϋπάρχουσα ανισορροπία που υπάρχει στην δομή του άλατος και την απώλεια διαμίνης κατά τον πολυμερισμό. Η θερμοκρασία των 165°C φαίνεται να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό ακραίων ομάδων, ειδικά για την περίπτωση του πετροχημικού PA612. Παρόλα αυτά το δείγμα αυτό, φαίνεται να περιέχει ένα ποσοστό μονομερούς όπως διαπιστώθηκε και από το FT-IR, οπότε είναι λογική η ιδιαίτερα υψηλή αυτή συγκέντρωση. Ο βαθμός πολυμερισμού που έχει επιτευχθεί είναι σχετικά μικρός γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε πετύχει τον σχηματισμό ολιγομερών.

Με βάση την εξίσωση:

$$p_t = \frac{[NH_2]_0 - [NH_2]_t}{[NH_2]_0} = \frac{[H_2O]}{[NH_2]_0} \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

υπολογίζεται η έκταση της αντίδρασης, όπου  $[NH_2]_0$  η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων, δηλαδή η συγκέντρωση του αντίστοιχου άλατος και  $[NH_2]_t$  η συγκέντρωση των αμινομάδων του παραγόμενου πολυμερούς την στιγμή της μέτρησης. Έτσι προκύπτει ο Πίνακας 32:

**Πίνακας 32. Υπολογισμός έκτασης της αντίδρασης μέσω των ακραίων αμινομάδων**

PA 612	$[-NH_2]_{PA612}$ (meq/kg)	$[-NH_3^+]_{PA612\_Salt}$ (meq/kg)	p (%)
<b>Fossil@160°C</b>	61	5385	98,9
<b>Fossil@165°C</b>	662	5385	87,7
<b>Fossil@168°C</b>	40	5385	99,3
<b>Biobased@160°C</b>	36	5454	99,3
<b>Biobased@165°C</b>	168	5454	96,9
<b>Biobased@168°C</b>	68	5454	98,8

Η έκταση της αντίδρασης εκ πρώτης όψεως φαίνεται να είναι αρκετά υψηλή. Όμως κατά τον σταδιακό πολυμερισμό παρατηρείται γρήγορη κατανάλωση των ακραίων ομάδων προς σχηματισμό oligομερών, ενώ ο σχηματισμός πολυμερών παρατηρείται για μετατροπές πολύ κοντά στην μονάδα, οπότε οι μετατροπές αυτές επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό oligομερών.

Τα δείγματα αυτά με μεγαλύτερη συγκέντρωση ακραίων ομάδων αποτελούν καλούς υποψηφίους για μια διαδικασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για περαιτέρω αύξηση του μοριακού τους βάρους. Σε μια βιομηχανική κλίμακα το πρόβλημα της ανισορροπίας των ακραίων ομάδων σε αυτό το στάδιο του πολυμερισμού θα μπορούσε να επιλυθεί με ψεκασμό της αντιδρώσας μάζας με υγρή διαμίνη πριν τον μέτα-πολυμερισμό.

### 3.4.3 Ιξωδομετρία διαλύματος

Η ιξωδομετρία διαλύματος είναι μία μέθοδος έμμεσου προσδιορισμού του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς μέσω του προσδιορισμού του ιξώδους ενός διαλύματός του. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που αναλύονται στο κεφάλαιο 3.7 του θεωρητικού μέρους, υπολογίζεται ο δείκτης IV ο οποίος συμβάλει στην εκτίμηση του μοριακού βάρους.

Το διάλυμα προς ιξωδομέτρηση παρασκευάστηκε με διάλυση 150 mg του εκάστοτε πολυαμιδίου σε 30 ml πυκνού θειϊκού οξέος που ισοδυναμεί σε περιεκτικότητα 0,5g πολυμερούς/100ml διαλύτη. Γίνεται η παραδοχή πως ο διαλύτης σε όλα τα προς ιξωδομέτρηση διαλύματα είναι πανομοιότυπης σύστασης και οι μετρήσεις εκτελούνται πάντα στις ίδιες σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ιξωδομέτρου έτσι ώστε να λαμβάνονται επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Όπως προαναφέρθηκε, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν πυκνό θειϊκό οξύ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97%). Σε ορισμένα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ διαφορετικής συσκευασίας, αλλά της ίδιας εταιρείας και συγκέντρωσης. Για την εξασφάλιση της εγκυρότητας των μετρήσεων έχουν ληφθεί μετρήσεις του χρόνου εκροής και για τις δύο συσκευασίες του διαλύτη, οι οποίοι παρατίθενται στον Πίνακα 33. Οι δείκτες (1) και (2) αναφέρονται στην συσκευασία του διαλύτη.

**Πίνακας 33. Χρόνοι Εκροής Διαλύτη**

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95-97%)	Χρόνος εκροής (s)
<b>Συσκευασία 1</b>	54,76±0,09
<b>Συσκευασία 2</b>	54,86±0,06

Στον Πίνακα 34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων:

Πίνακας 34. Πίνακας ιξωδομετρικής ανάλυσης πολυαμιδίων 612

PA 612	Είδος	$C_{IV}$ (g/dL)	$t_{\text{εκροής}}$ δ/τος (s)	RV	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$ (dl/g)	$IV_{mean}$ (dl/g)
T=160°C,20mL/min plate reactor	fossil	0,518	69,82	1,27	0,27	0,53	0,480±0,002
T=165°C, 20mL/min plate reactor	fossil	0,507	61,74	1,13	0,13	0,25	0,251±0,020
T=168°C, 20mL/min plate reactor	fossil	0,554	69,22	1,26	0,26	0,47	0,410±0,035
T=160°C, 20mL/min plate reactor	biobased	0,51	73,58	1,34	0,34	0,67	0,610±0,006
T=165°C, 20mL/min plate reactor	biobased	0,50	66,69	1,22	0,22	0,43	0,387±0,021
T=168°C, 20mL/min plate reactor	biobased	0,51	69,05	1,26	0,26	0,51	0,475±0,016

όπου  $C_{IV}$  η συγκέντρωση του διαλύματος σε πολυαμίδιο (g/dl),  $t_{\text{εκροής}}$  δ/τος ο χρόνος εκροής του διαλύματος στο ιξωδόμετρο (s), RV το σχετικό ιξώδες,  $\eta_{sp}$  το ειδικό ιξώδες,  $\eta_{red}$  το ανηγμένο ιξώδες (dl/g) και  $IV_{mean}$  ο μέσος όρος των εσωτερικών ιξώδων (dl/g) του πολυαμιδίου.

Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος συμφωνούν με τα αποτελέσματα της ανάλυσης ακραίων ομάδων ως προς το μοριακό βάρος. Στις θερμοκρασίες 165°C και 168°C το μοριακό βάρος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος. Παρόλα αυτά τα υψηλότερα μοριακά βάρη συναντώνται στην θερμοκρασία των 160°C. Αυτό αποδίδεται στον πολύ μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης που δόθηκε στο σύστημα σε αυτή την θερμοκρασία

Οι Tuzar et al μελέτησαν το σύστημα Nylon 12 σε 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C και εξήγαγαν την Εξίσωση 3.4 που συσχετίζει το εσωτερικό ιξώδες με το  $M_w$  (55):

$$[\eta] = 6,94 * 10^{-4} * \bar{M}_w^{0,64} \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

Έτσι υπολογίζεται:



**Πίνακας 35. Μέσου-βάρους μοριακό βάρος πολυαμιδίων 612**

PA 612	Είδος	$\bar{M}_w \left( \frac{g}{mol} \right)$
T=160°C, 20mL/min plate reactor	fossil	27373
T=165°C, 20mL/min plate reactor	fossil	9940
T=168°C, 20mL/min plate reactor	fossil	21397
T=160°C, 20mL/min plate reactor	biobased	39807
T=165°C, 20mL/min plate reactor	biobased	19551
T=168°C, 20mL/min plate reactor	biobased	26928

όπου  $\bar{M}_w$  το μέσου-βάρους μοριακό βάρος (g/mol). Εκ των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις δύο μετρήσεις θα υπολογιστεί ο συντελεστής πολυδιασποράς  $I_w$ , μέσου του τύπου:

$$I_w = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

Τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

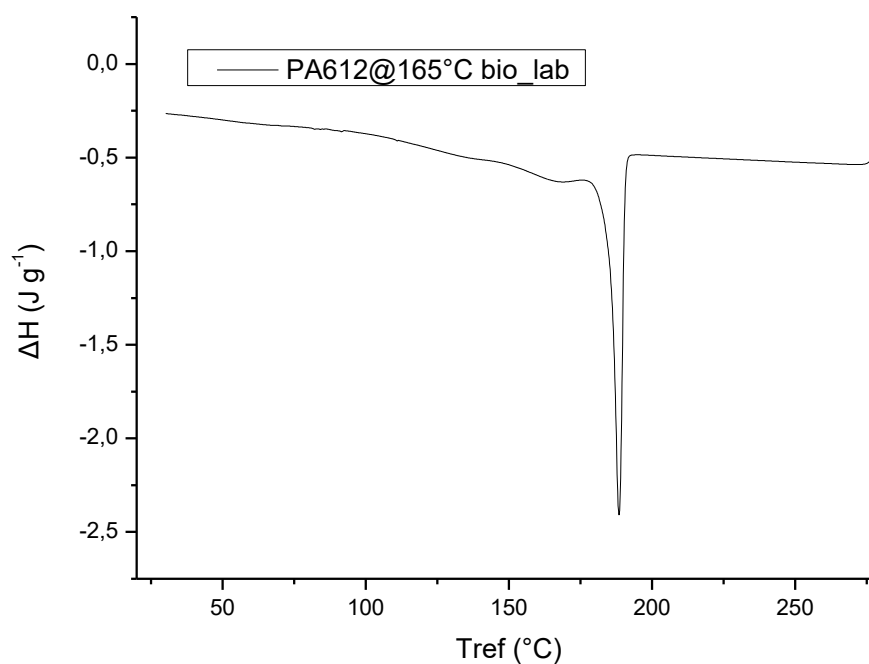
**Πίνακας 36. Δείκτες πολυδιασποράς πολυαμιδίων**

PA 612	Είδος	$I_w$
T=160°C, 20mL/min plate reactor	fossil	5,7
T=165°C, 20mL/min plate reactor	fossil	7,7
T=168°C, 20mL/min plate reactor	fossil	4,7
T=160°C, 20mL/min plate reactor	biobased	7,5
T=165°C, 20mL/min plate reactor	biobased	7,2
T=168°C, 20mL/min plate reactor	biobased	6,8

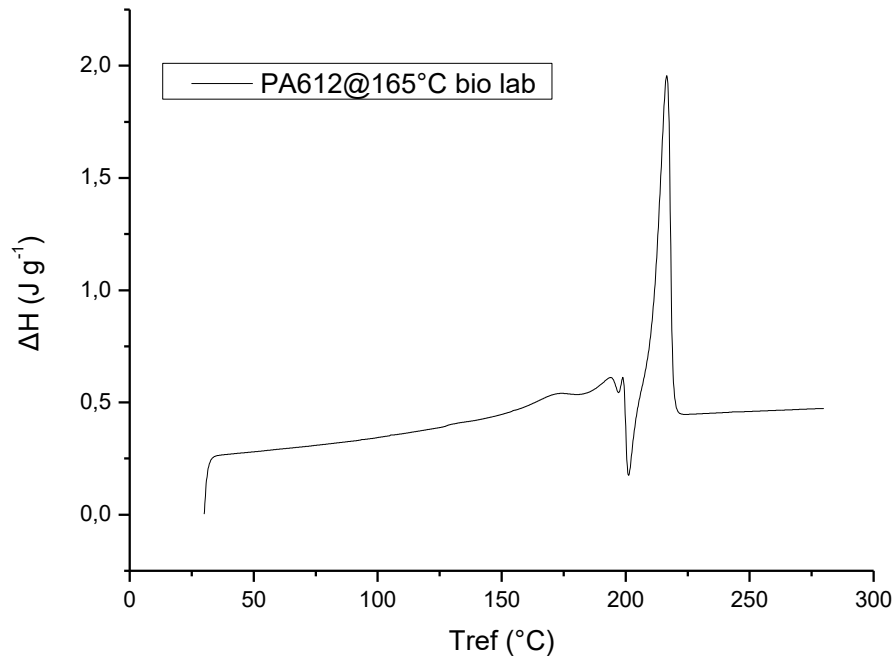
### 3.4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Ομοίως με την μικροκλίμακα, οι θερμικές ιδιότητες των υλικών που παρήχθησαν προσδιορίζονται αρχικά με χρήση του DSC. Συγκεκριμένα μέσω αυτών των αναλύσεων προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες τήξης  $T_m$  και κρυστάλλωσης  $T_c$  και οι ενθαλπίες τήξης  $\Delta H_m$  και κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$ . Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων περιελάμβανε θέρμανση από 30°C έως 280°C με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min και ροή αζώτου 20 mL/min, ψύξη μέχρι τους 30°C και ξανά θέρμανση μέχρι τους 280 °C με τον ίδιο ρυθμό.

Έτσι προέκυψαν τα εξής διαγράμματα:

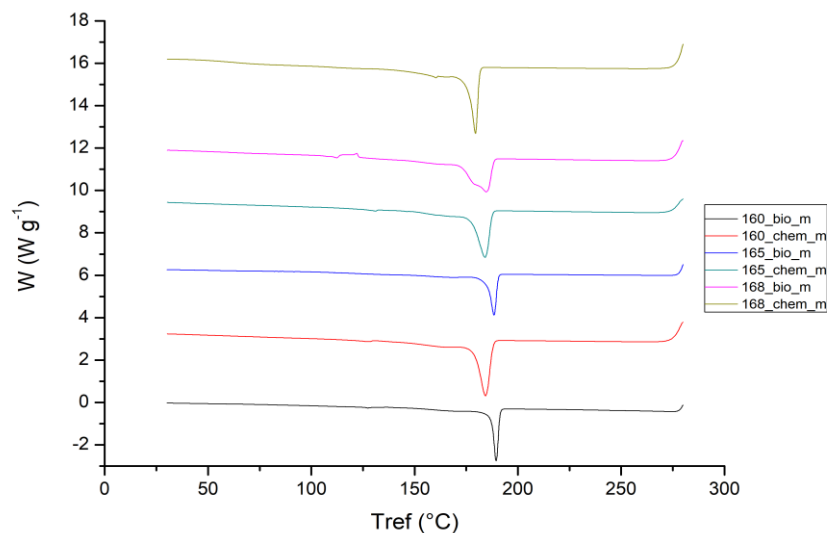


Γράφημα 32. Διάγραμμα DSC ψύξης του βιοPA612@165°C

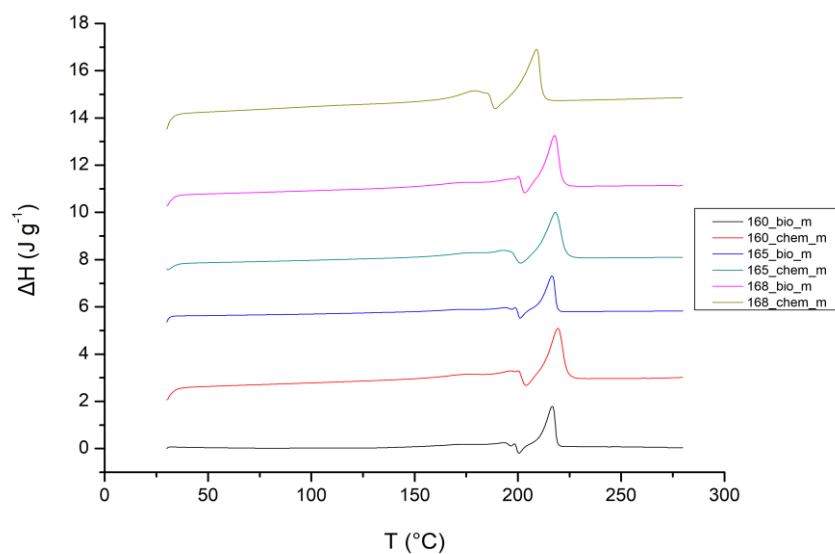


**Γράφημα 33. Διάγραμμα DSC δεύτερης θέρμανσης του βιοPA612@165°C**

Από το διάγραμμα ψύξης (Γράφημα 32) προσδιορίζεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$ , όπως και η αντίστοιχη ενθαλπία. Όπως διακρίνεται, το εξώθερμο φαινόμενο της κρυστάλλωσης λαμβάνει χώρα στην ίδια περιοχή για όλα τα προϊόντα, γεγονός εξαιρετικά ενθαρρυντικό.



**Γράφημα 34. Διάγραμμα DSC ψύξης για το πολυαμίδιο 612 στην εργαστηριακή κλίμακα**



**Γράφημα 35. Διάγραμμα DSC δεύτερης θέρμανσης για το πολυαμίδιο 612 στην εργαστηριακή κλίμακα**

Μάλιστα παρατηρείται ότι τα βιοPA612 παρουσιάζουν υψηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Με βάση τα διαγράμματα DSC παρουσιάζονται στους Πίνακες 37 και 38 αντίστοιχα:

**Πίνακας 37. Θερμοκρασίες και ενθαλπίες κρυστάλλωσης των προϊόντων εργαστηριακής κλίμακας**

Είδος	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PA612@160°C fossil	184,3	-72,4
PA612@165°C fossil	185,0	-80,1
PA612@168°C fossil	179,7	-60,5
PA612@160°C biobased	189,5	-77,6
PA612@165°C biobased	188,5	-78,9
PA612@168°C biobased	184,7	-64,8

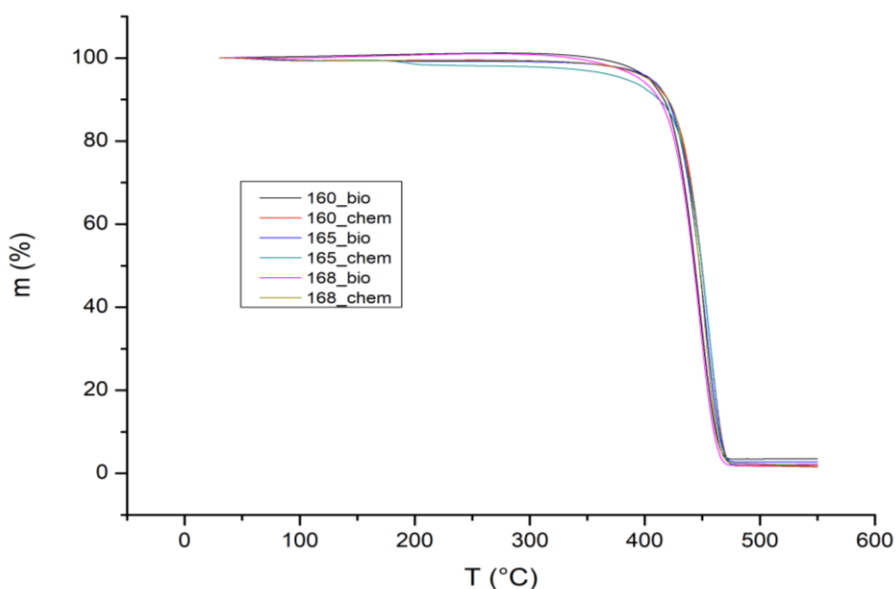
**Πίνακας 38. Θερμοκρασίες και ενθαλπίες τήξης των προϊόντων εργαστηριακής κλίμακας**

Είδος	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	x <sub>c</sub> (%)
PA612@160°C fossil	219,7	50,0	24,7%
PA612@165°C fossil	217,2	47,5	22,6%
PA612@168°C fossil	209,0	57,9	23,5%
PA612@160°C biobased	216,7	69,2	28,6%
PA612@165°C biobased	216,5	57,9	34,2%
PA612@168°C biobased	218,0	48,1	28,6%

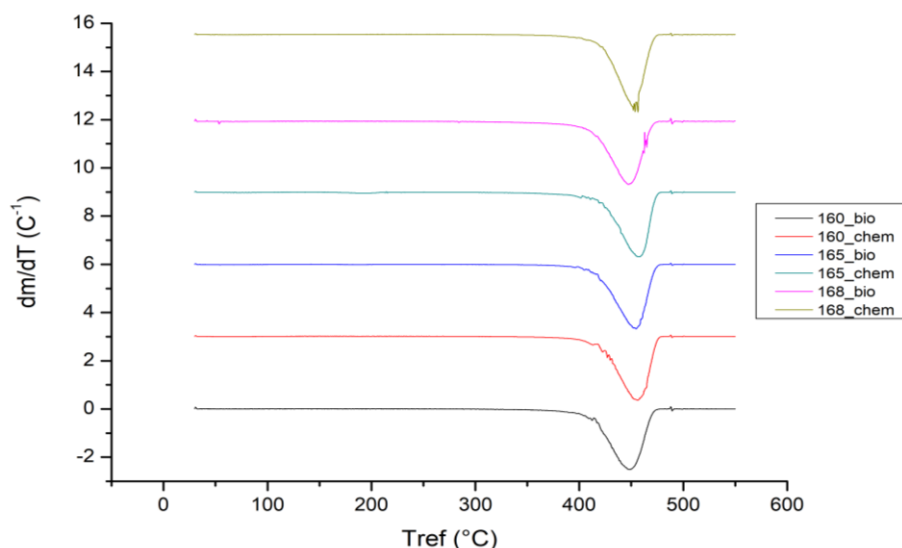
### 3.4.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Μέσω αυτών των αναλύσεων προσδιορίζονται η θερμοκρασία αποικοδόμησης T<sub>d</sub> και το υπόλειμμα της αντίδρασης (residue). Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων ήταν θέρμανση από 30°C έως 550 °C με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min και ροή αζώτου 20ml/min.

Έτσι προέκυψαν τα εξής διαγράμματα:



**Γράφημα 36. Διάγραμμα TGA προϊόντων πολυμερισμού μικροκλίμακας**



**Γράφημα 37. Διάγραμμα 1<sup>ης</sup> παραγώγου προϊόντων πολυμερισμού μικροκλίμακας**

Από το διάγραμμα απώλειας μάζας (Γράφημα 36) προσδιορίζεται η απώλεια μάζας του πολυμερούς κατά την θέρμανσή του. Όπως διακρίνεται, όλα τα πολυμερή εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά και καταγράφουν παρόμοιες απώλειες. Από το διάγραμμα της 1<sup>ης</sup> παραγώγου εντοπίζεται η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης  $T_d$  η οποία ορίζεται ως η κορυφή της καμπύλης που σχηματίζεται στην παράγωγο στο σημείο της απώλειας μάζας. Γίνεται αντιληπτό πως και για τα έξι δείγματα η θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης παρουσιάζεται σε παρεμφερείς θερμοκρασίες, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 39.

**Πίνακας 39. Θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης και ποσοστό υπολείμματος των προϊόντων εργαστηριακής κλίμακας**

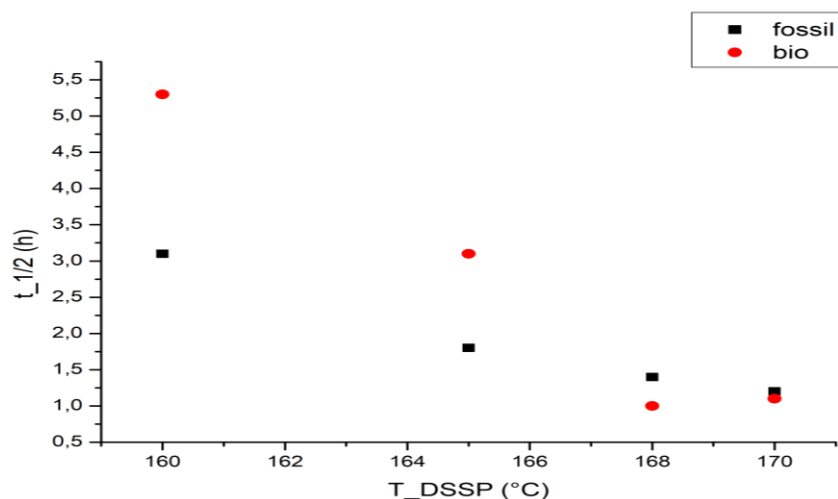
Είδος	$T_d$ (°C)	Residue (%)
PA612@160°C fossil	455,0	1,8
PA612@165°C fossil	457,0	2,0
PA612@168°C fossil	452,7	2,1
PA612@160°C biobased	448,3	3,5
PA612@165°C biobased	453,7	2,8
PA612@168°C biobased	447,7	2,1

# Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Συζήτηση Αποτελεσμάτων

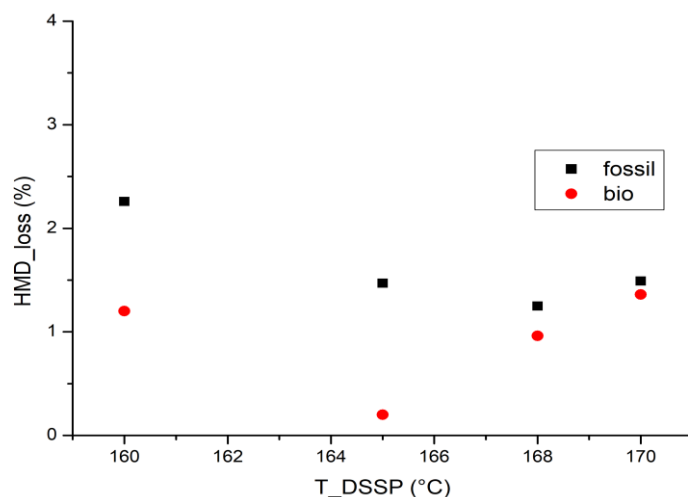
---

## 4.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων DSSP σε μικροκλίμακα

Ως προς τα κινητικά δεδομένα του DSSP σε μικροκλίμακα παρατηρήθηκε ότι η απώλεια της διαμίνης αρχικά για το πετροχημικό μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αντίδρασης αυξάνεται έως και τους 168°C και έπειτα υπάρχει μια αύξηση στους 170°C, ενώ για το βιοπολυμερές η αύξηση αυτή παρατηρείται ήδη από τους 168°C (Γράφημα 39). Ο χρόνος στον οποίο η μετατροπή έχει φτάσει στο 50% μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και το γεγονός ότι οι απώλειες σχεδόν ταυτίζονται στις θερμοκρασίες 168°C και 170°C σηματοδοτεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης πλέον αλλάζει (Γράφημα 38). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε από την μετάβαση σε τήγμα που παρατηρήθηκε για την θερμοκρασία των 170°C. Επίσης παρατηρείται πως στο πετροχημικό άλας οι αντίστοιχοι χρόνοι είναι μικρότεροι σε σχέση με το βιοάλας γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό σημείο τήξεως αυτού, αλλά και στο γεγονός ότι μικρότερη απώλεια διαμίνης στην αρχή της δράσης μπορεί να σημαίνει λιγότερα ενεργά κέντρα για το στάδιο της πυρήνωσης και της έναρξης του πολυμερισμού.



**Γράφημα 38. Χρόνος αντίδρασης του 50% της αντιδρώσας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

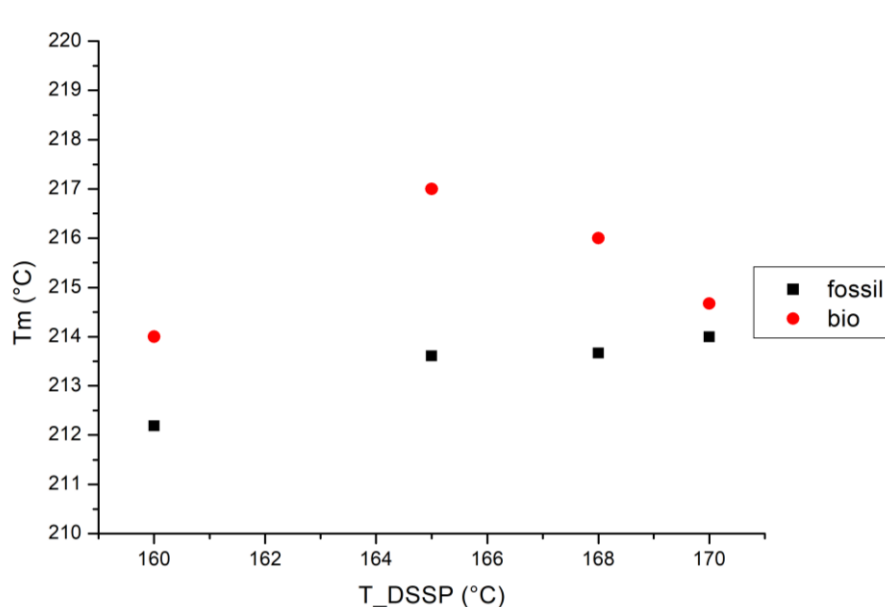


**Γράφημα 39. Απώλεια διαμίνης κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

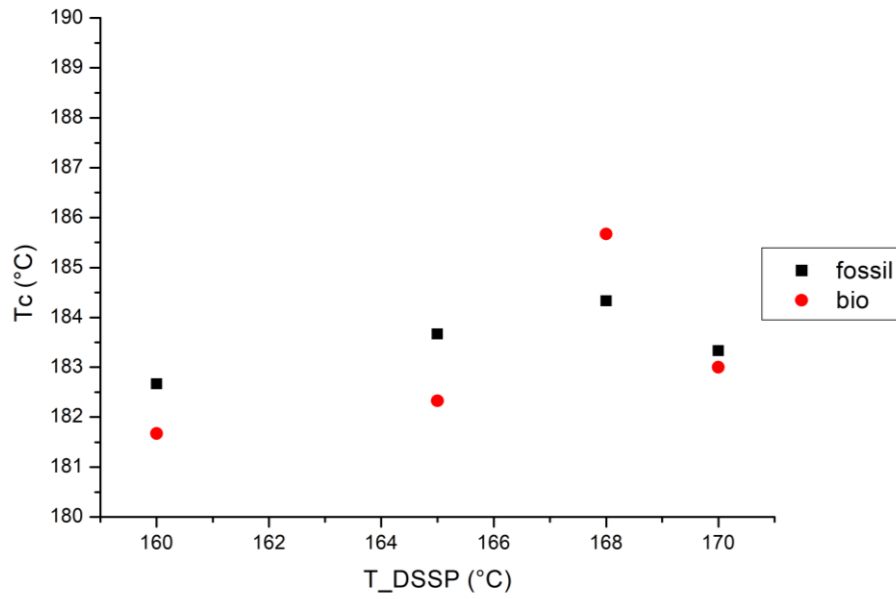
Το γεγονός αυτό φαίνεται να έχει θετική επίδραση στις θερμικές ιδιότητες των παραχθέντων πολυμερικών δειγμάτων καθώς γίνεται ακόμα πιο εύκολα αντιληπτό πως το βιοπολυμερές έχει υψηλότερο σημείο τήξης και κρυσταλλώνεται πιο εύκολα από το αντίστοιχο πετροχημικό. Ιδιαίτερα αυτό που πολυμερίστηκε στους 165°C εμφανίζεται να έχει τον βέλτιστο συνδυασμό (Γράφημα 40). Όσον αφορά τον βαθμό κρυσταλλικότητας, το πετροχημικό



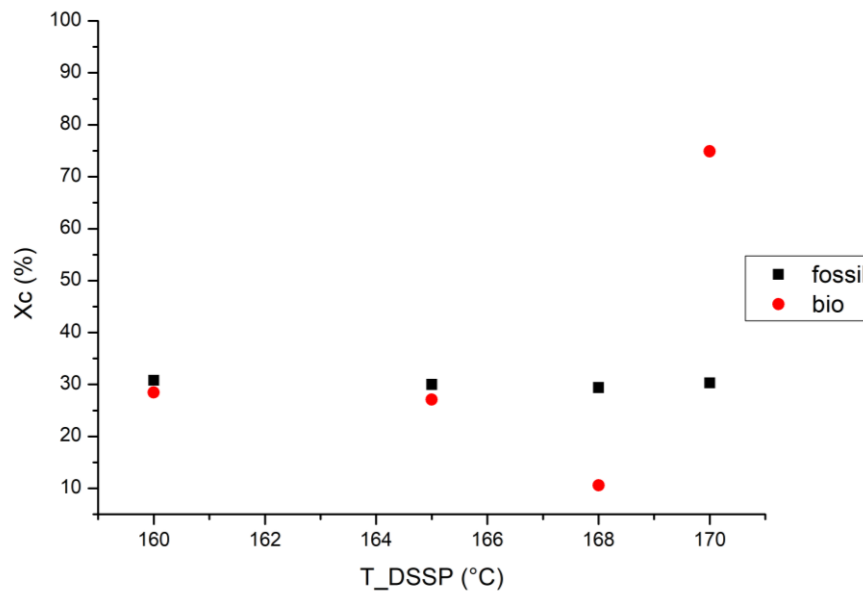
PA612 φαίνεται να αναπτύσσει έναν σταθερό βαθμό κρυσταλλικότητας γύρω στο 30%, ενώ το βιοPA 612, σε θερμοκρασίες κάτω από 170°C εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερη κρυσταλλικότητα, η οποία αυξάνεται ελαφρά όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία πολυμερισμού (Γράφημα 42). Πέραν τούτου το βιοPA612 εμφανίζει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και αποικοδόμηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές των  $T_d$  (Γραφήμα 44) και  $T_{d,5\%}$  (Γραφήμα 43). Γενικότερα οι θερμοκρασίες των 165°C και 160°C θεωρούνται περισσότερο υποσχόμενες για εφαρμογή σε εργαστηριακή κλίμακα.



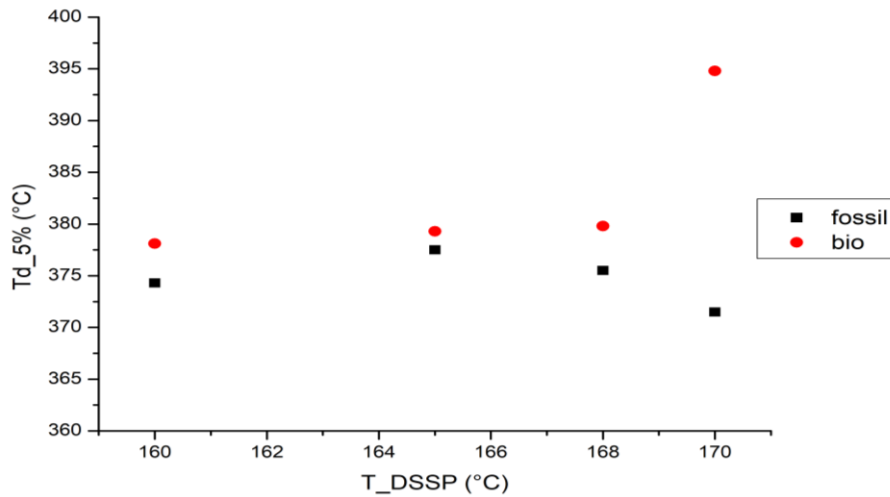
**Γράφημα 40. Θερμοκρασία τήξης του πολυαμιδίου συναρτήσεως της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του άλατος με την θερμοκρασία πολυμερισμού**



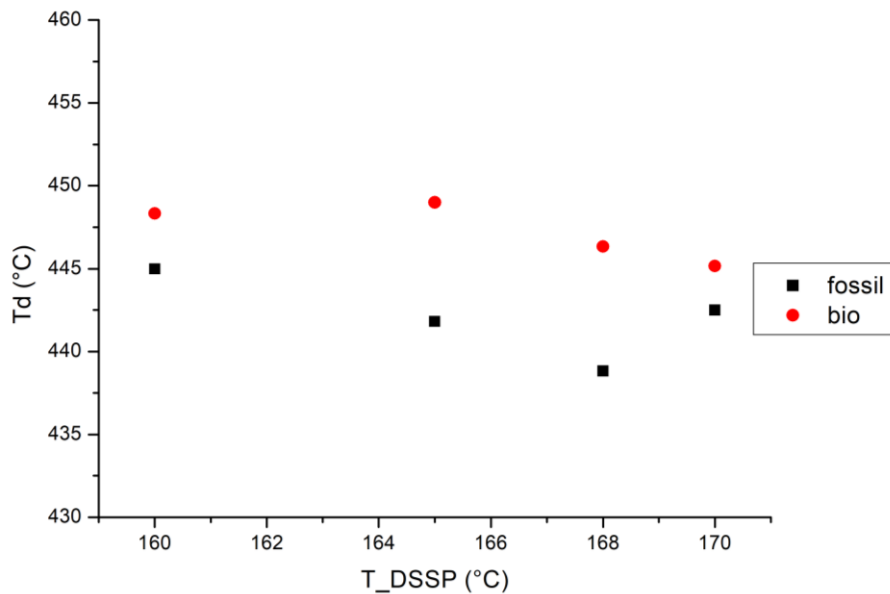
**Γράφημα 41. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυαμιδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**



**Γράφημα 42. Βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του άλατος με την θερμοκρασία πολυμερισμού**



**Γράφημα 43. Θερμοκρασία αποικοδόμησης του 5% του πολυαμιδίου συναρτήσει της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του άλατος με την θερμοκρασία πολυμερισμού**



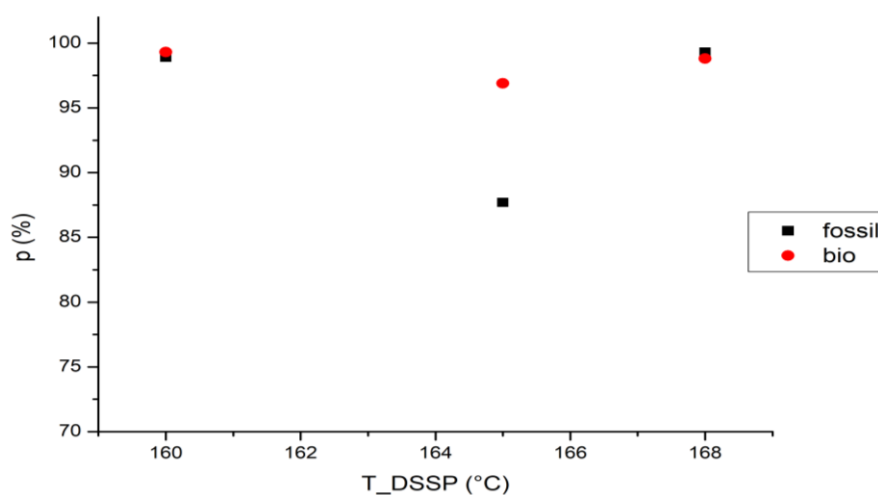
**Γράφημα 44. Θερμοκρασία αποικοδόμησης του πολυαμιδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

## 4.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων εργαστηριακής κλίμακας

Το πιο κρίσιμο γεγονός το οποίο πρέπει να επισημανθεί αποτελεί η διατήρηση της στερεάς κατάστασης και για τις δύο ποιότητες πολυμερούς και σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 168°C παρουσιάστηκε συσσωμάτωση του υλικού "sintering", ενώ στα δείγματα που παρασκευάστηκαν στους 165°C και στους 160°C εμφανίστηκε ελάχιστη. Το

γεγονός αυτό είναι ενθαρρυντικό αφού αποδεικνύει τον επιτυχή σχεδιασμό του πειραματικού συστήματος.

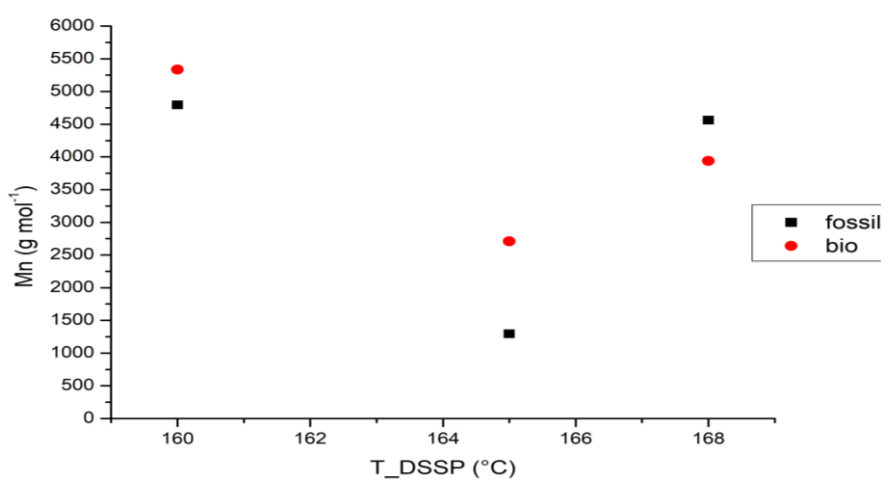
Η έκταση της αντίδρασης είναι για όλα τα δείγματα στο επίπεδο 97-99% με μία εξαίρεση το δείγμα του πετροχημικού PA612 που παρασκευάστηκε στους 165°C (Γράφημα 45). Στο δείγμα αυτό παρατηρήθηκε και η υψηλότερη συγκέντρωση ακραίων ομάδων καθώς και πιστοποιήθηκε η ύπαρξη εναπομείναντος μονομερούς μέσω FT-IR. Η έκταση της αντίδρασης σε συσχέτιση με τον βαθμό πολυμερισμού που προέκυψε πιστοποιεί τον πολυμερισμό ολιγοαμιδίων.



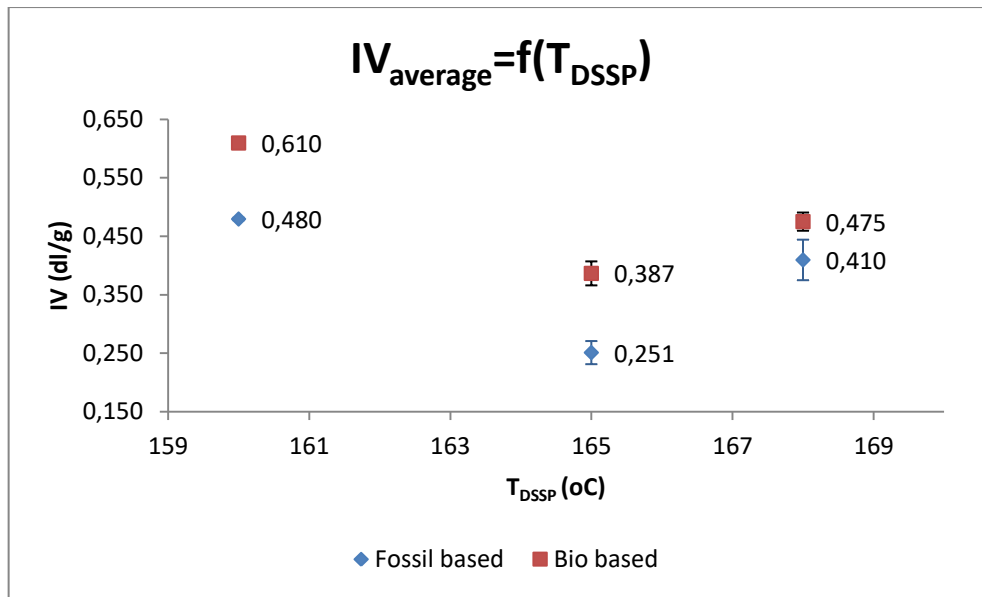
**Γράφημα 45. Έκταση της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας**

Ως προς το μέσου αριθμού μοριακό βάρος, παρατηρείται πως στους 160°C και 168°C είναι παρεμφερή και στις δύο ποιότητες, ενώ στους 165°C, υπάρχει μια υπεροχή του βιοPA612, γεγονός που ίσως επιβεβαιώνει την ύπαρξη μονομερούς στο δείγμα του πετροχημικού. Το βέλτιστο μέσου αριθμού μοριακό βάρος επιτυγχάνεται με το βιοPA στους 160 °C. Παρόλα αυτά το συγκεκριμένο δείγμα είχε αρκετά μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης και το αυξημένο μοριακό βάρος οφείλεται εκεί. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την μέτρηση του δείκτη οριακού ιξώδους. Σημαντικό είναι πως τα σχετικά σφάλματα είναι αρκετά μικρά, κάτι που οδηγεί με ασφάλεια στον περαιτέρω προσδιορισμό μεγεθών, χωρίς να υπάρχει σημαντική διάδοση σφαλμάτων (Γράφημα 46-47).

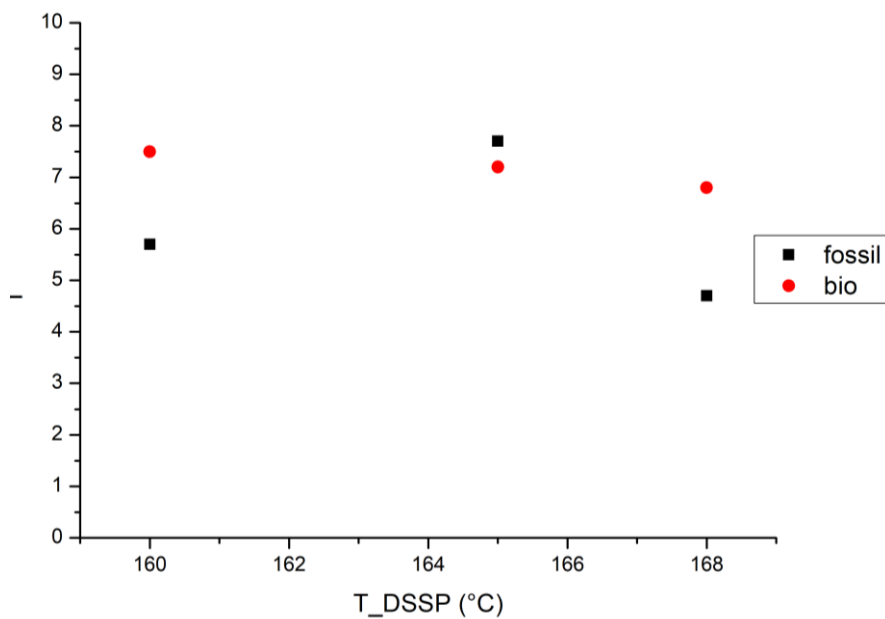
Ο υπολογισμός τόσο του μέσου αριθμού όσο και του μέσου βάρους μοριακού βάρους δίνει την δυνατότητα υπολογισμού του δείκτη πολυδιασποράς  $I_w$  (Γράφημα 48). Το βιοπολυαμίδιο διατηρεί την ίδια πολυδιασπορά ανεξάρτητα από την θερμοκρασία στην οποία παρήχθη, σε αντίθεση με το πετροχημικό στο οποίο παρατηρείται μια διακύμανση, στο οποίο ωστόσο κατά βάση έχει μικρότερο δείκτη, άρα έχει μικρότερη κατανομή M.B. των αλυσίδων. Βέβαια σε σύγκριση με τα εμπορικά πολυαμίδια τα οποία έχουν δείκτη πολυδιασποράς κοντά στο 1,1 – 2, είναι κατανοητό ότι το υλικό είναι ιδιαίτερα πολυδιάσπαρτο.



**Γράφημα 46. Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

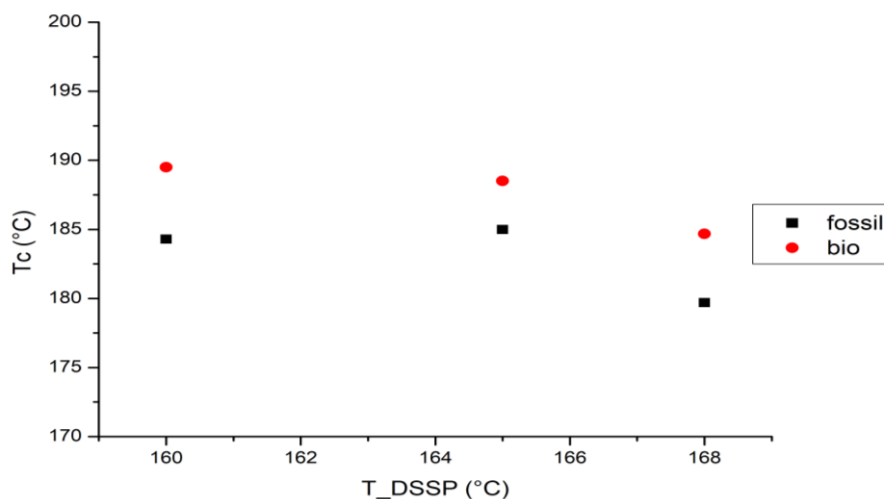


**Γράφημα 47. Εσωτερικό ιξώδες συναρτήσει της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του άλατος με την θερμοκρασία πολυμερισμού**



**Γράφημα 48. Δείκτης πολυδιασποράς συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

Από τις θερμικές ιδιότητες που προκύπτουν, για την καλύτερη εποπτεία των διαφορών καταστρώνονται τα παρακάτω γραφήματα:



**Γράφημα 49. Θερμοκρασία κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

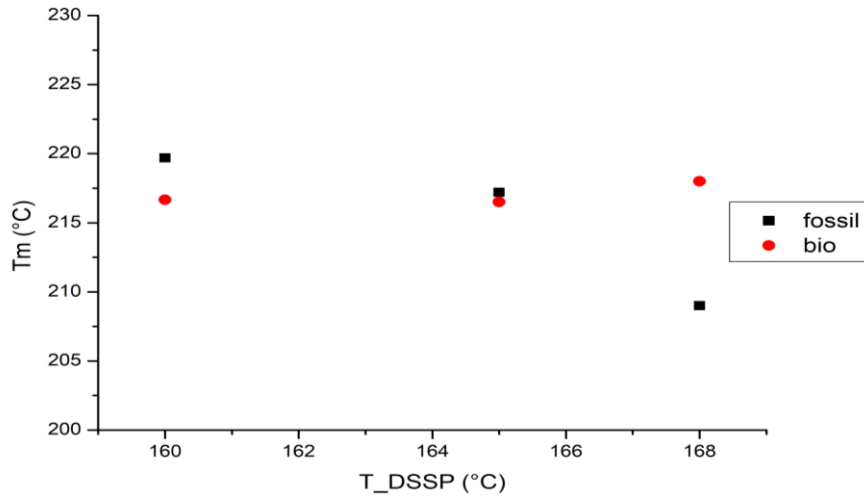
Όπως παρατηρείται στο Γράφημα 49, τα βιοπολυαμίδια εμφανίζουν υψηλότερα  $T_c$  (185-189°C) από τα αντίστοιχα πετροχημικά (180-185°C) και παραπλήσιες αντίστοιχες ενθαλπίες κρυστάλλωσης ανά θερμοκρασία.

Από το διάγραμμα της δεύτερης θέρμανσης προσδιορίζεται η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  (Γράφημα 50), όπως και η αντίστοιχη ενθαλπία. Όπως διακρίνεται, το ενδόθερμο φαινόμενο της τήξης λαμβάνει χώρα στην ίδια περιοχή για όλα τα προϊόντα (περίπου στους 217-219°C με μια εξαίρεση για το δείγμα πετροχημικού των 168°C), γεγονός εξαιρετικά ενθαρρυντικό.

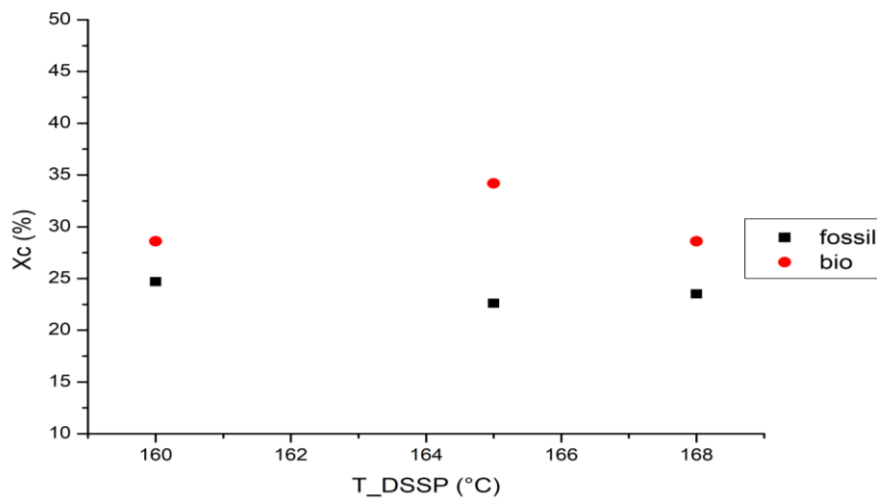
Σχετικά με το  $\Delta H_m$ , η κρυσταλλικότητα των βιοπολυαμιδίων κυμαίνεται από 29-35%, ελαφρώς μεγαλύτερη σε σχέση με των πετροχημικών που είναι από 23-25%.

Από το Γράφημα 52 γίνεται αντιληπτό πως τα πετροχημικά πολυμερή εμφανίζουν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερα σημεία θερμικής αποικοδόμησης, χωρίς όμως η διαφορά να κρίνεται ιδιαίτερως σημαντική αφού κυμαίνεται μεταξύ 3-7°C.

Για την καλύτερη εποπτεία των διαφορών καταστρώνονται τα παρακάτω γραφήματα:

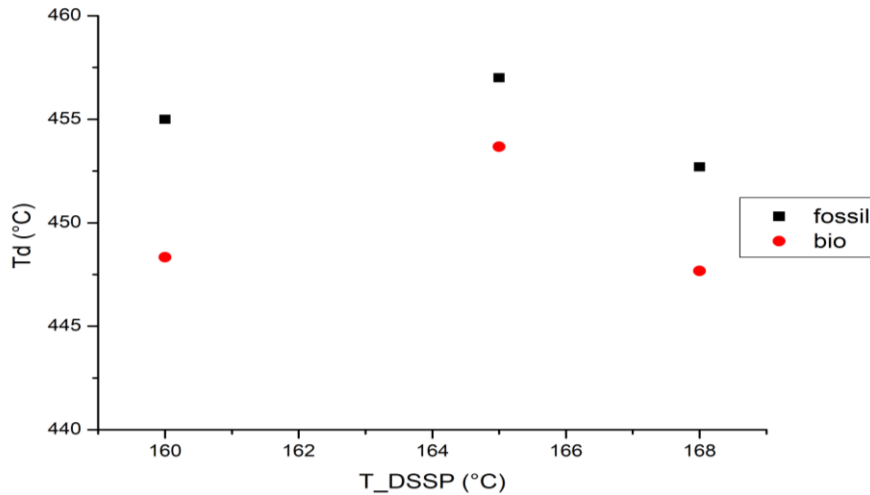


Γράφημα 50. Θερμοκρασία τήξης συναρτήσει της διαφοράς της θερμοκρασίας πολυμερισμού



Γράφημα 51. Βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού



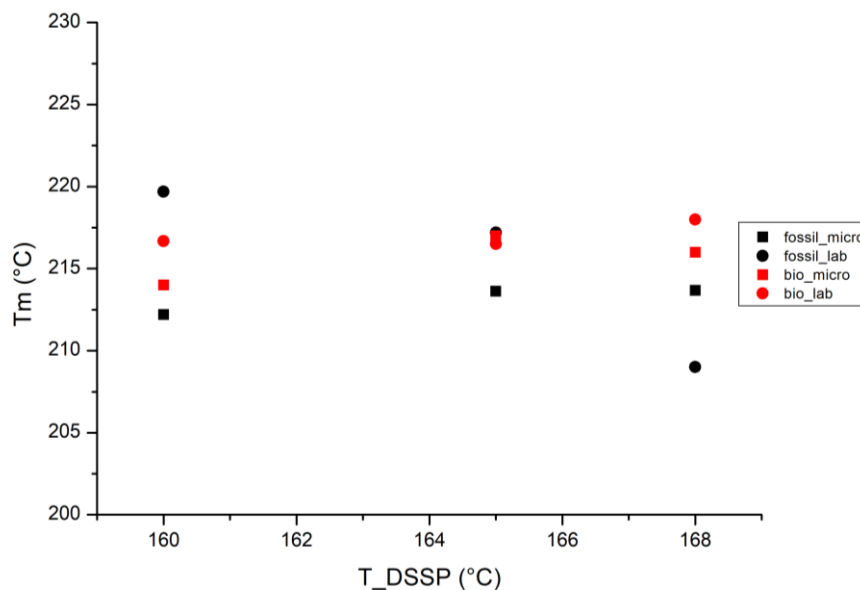


**Γράφημα 52. Θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης πολυμερούς εργαστηριακής κλίμακας συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

### 4.3 Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας

Λόγω των περιορισμών όσων αφορά τους χαρακτηρισμούς η σύγκριση μπορεί να επιτευχθεί μόνο όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

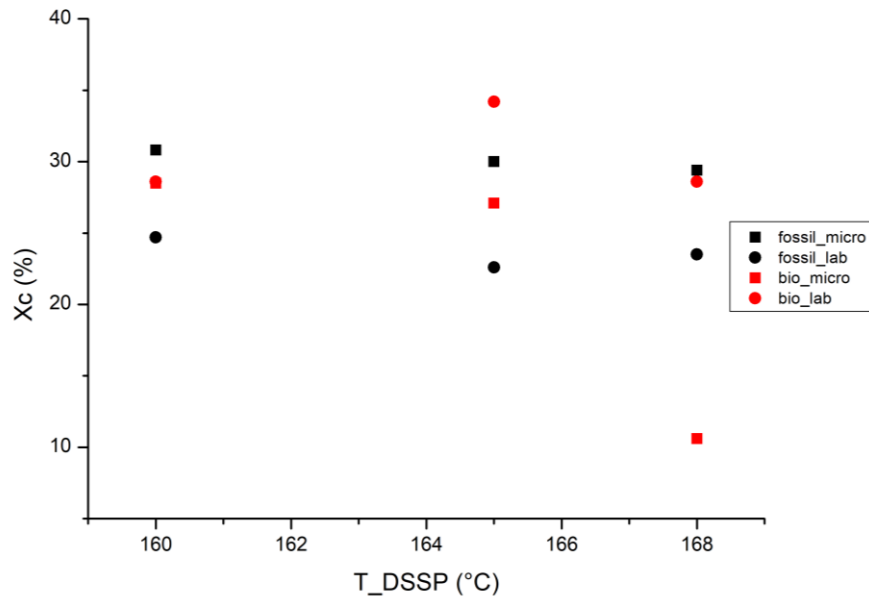
Όσον αφορά το σημείο τήξης του πετροχημικού πολυαμιδίου, ενώ στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες (160°C, 165°C) φαίνεται να υπάρχει μια υπεροχή της εργαστηριακής κλίμακας, στην υψηλότερη θερμοκρασία των 168°C παρατηρείται μια αντιστροφή (Γράφημα 53).



**Γράφημα 53. Θερμοκρασίες τήξης του πολυαμιδίου στις δύο διεργασίες συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασία πολυμερισμού**

Στο βιοπολυαμίδιο δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή του σημείου τήξης συναρτήσει του συγκεκριμένου μεγέθους. Μάλιστα παρατηρείται πως για την εργαστηριακή κλίμακα η θερμοκρασία πολυμερισμού δεν επηρεάζει το σημείο τήξης του προϊόντος στο εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε, καθώς παραμένει σχετικά σταθερό.

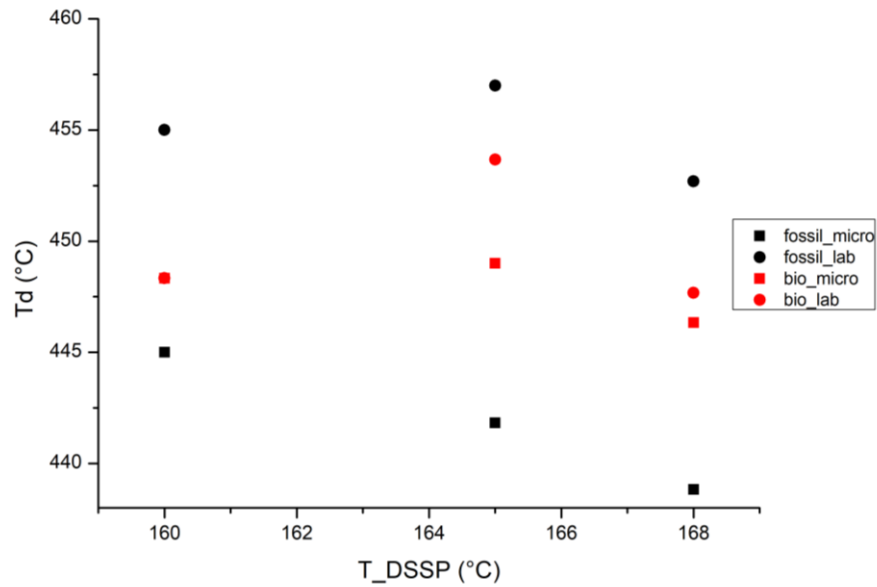
Η αντίστροφη εικόνα φαίνεται να υπάρχει στους βαθμούς κρυσταλλικότητας (Γράφημα 49). Για το πετροχημικό πολυμερές δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή ανάλογα με την διεργασία πολυμερισμού (μικροκλίμακα, εργαστηριακή).



**Γράφημα 54. Βαθμός κρυσταλλικότητας του πετροχημικού πολυαμιδίου στις δύο διεργασίες συναρτήσει της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του άλατος με την θερμοκρασία πολυμερισμού**

Αντίθετα, φαίνεται πως στο βιοπολυμερές ο όγκος του αντιδραστήρα συμβάλει στην αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του.

Τέλος, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς (Γράφημα 55). Όσον αφορά το πετροχημικό, παρατηρείται πως η εργαστηριακή κλίμακα απέχει παρασάγγας από την μικροκλίμακα σε όλο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος.



**Γράφημα 55. Θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης πολυαμιδίου στις δύο διεργασίες συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυμερισμού**

Γενικότερα παρατηρείται μια διαφοροποίηση ως προς τις θερμικές ιδιότητες ανάμεσα στην μικροκλίμακα και την εργαστηριακή κλίμακα. Για να εξαχθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα, είναι απαραίτητο να υπάρχουν δεδομένα μοριακού βάρους και για τις δύο κλίμακες ώστε να γίνουν οι κατάλληλοι συσχετισμοί.

## ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

---

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα

---

## 1.1 Εξεταζόμενη τεχνική παραγωγής άλατος πολυαμιδίου

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν είναι άκρως ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά για την συνέχεια. σημαντική είναι η επίτευξη υψηλής απόδοσης παραγωγής άλατος πολυαμιδίου άνω του 90% σε όλες τις παρασκευές και οι ικανοποιητικές συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων και οι θερμικές ιδιότητες του που απέδωσαν αντίστοιχα μοριακά βάρη στο παραχθέν πολυμερές στο στάδιο του απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Επίσης, παρατηρήθηκε και απεδείχθη από την κοκκομετρία πως το άλας που παρασκευάστηκε με την 1<sup>η</sup> τεχνική εμφάνισε μεγαλύτερη κοκκομετρία (μεγαλύτερα  $D_{10}$  και  $D_{60}$ ), γεγονός που συμβάλλει στην βέλτιστη πραγματοποίηση του DSSP.

## 1.2 Σύγκριση πετροχημικού-βιο πολυμερούς

Είναι σκόπιμο να παρατεθούν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του καθενός. Αρχικά το πετροχημικό παρουσιάζει:

- Μικρότερο δείκτη πολυδιασποράς, άρα καλύτερη ομοιογένεια ( $I_{\text{πετρο}}=4,7-7,7$  έναντι  $I_{\text{βιο}}=6,8-7,5$ )
- Καλύτερα σημεία τήξης και θερμικής αποικοδόμησης ( $T_m=209-219^{\circ}\text{C}$  και  $T_d=452,7-457^{\circ}\text{C}$  έναντι  $T_m=216,5-218^{\circ}\text{C}$  και  $T_d=447,7-453,7^{\circ}\text{C}$  του βιοπολυμερούς).

Αντίστοιχα, το βιοπολυμερές παρουσιάζει:

- Σταθερή πολυδιασπορά σε όλο το εύρος θερμοκρασιών με δείκτη περίπου 7

- Υψηλότερα μοριακά βάρη αλλά και συγκέντρωση σε ακραίες ομάδες ( $M_w=19551-39867\text{g/mol}$  έναντι  $M_w=9940-27373\text{g/mol}$  του πετροχημικού)
- Μεγαλύτερη έκταση  $\rho$  ( $\rho=96,9-99,3\%$  έναντι  $87,7-99,3\%$  του πετροχημικού)
- Υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες ( $x_c=28,6-34,2\%$  έναντι  $x_c=22,6-24,7$  του πετροχημικού)
- Σημεία τήξης σχετικά σταθερά με την θερμοκρασία πολυμερισμού ( $T_m=216,5-218^\circ\text{C}$ ).

Σε γενικότερες γραμμές φαίνεται ότι τόσο το άλας πετροχημικής προέλευσης όσο και το άλας προερχόμενο από βιοδιοξύ είναι επιδεκτικά σε DSSP και μάλιστα το δεύτερο φαίνεται να εμφανίζει καλύτερες ιδιότητες, όπως μέσα μοριακά βάρη  $M_w$  και  $M_n$ ,  $19551-39807\text{ g/mol}$  και  $2710-5336\text{ g/mol}$  αντίστοιχα, ενώ για το πετροχημικό κυμαίνονται μεταξύ  $9940-27373\text{ g/mol}$  και  $1297-4795\text{ g/mol}$  αντίστοιχα. Ακολουθως, το βιοπολυμερές εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, ενώ και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζονται παρόμοια σημεία τήξης, γεγονός το οποίο μάλλον οφείλεται στην ποιότητα του αρχικού μονομερούς. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί ενδεχομένως στον χαμηλότερο ρυθμό πολυμερισμού όπως αυτός προέκυψε από τα πειράματα στην μικροκλίμακα.

### 1.3 Επιλογή θερμοκρασίας λειτουργίας της διεργασίας

Η πρώτη θερμοκρασία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης η οποία απορρίπτεται είναι αυτή των  $170^\circ\text{C}$  στην οποία δεν διατηρείται η στερεά κατάσταση, παρουσιάζεται το φαινόμενο SMT καθώς και υψηλή απώλεια διαμίνης  $s$ . Ακολουθως, στους  $168^\circ\text{C}$  παρατηρείται συσσωμάτωση, η οποία ναι μεν διατηρεί την στερεά κατάσταση, ωστόσο είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα. Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η συσσωμάτωση, το οποίο σε κάποιες περιπτώσεις έφτανε σε μερική τήξη 'partial melting' στα άκρα του

αντιδραστήρα, όπου το άλας ερχόταν σε επαφή με το μέταλλο του αντιδραστήρα. Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας φαίνεται να είναι οι 165°C καθώς συνδυάζουν:

- Υψηλά μοριακά βάρη  $M_w=19551$  g/mol
- Υψηλή έκταση αντίδρασης ( $p=96,9\%$ )
- Υψηλή θερμοκρασία τήξης ( $T_m=216,5^\circ\text{C}$ )
- Υψηλότερη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης ( $T_d=453,7^\circ\text{C}$ )
- Μικρότερες απαιτήσεις ενέργειας από τους 168°C

Τα κριτήρια αυτά συνηγορούν στην επιλογή της, όπου μαζί με το βιοπολυμερές θα αποτελέσουν τις βασικές σταθερές της διεργασίας.

#### 1.4 Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας

Στην χημική μηχανική ο όγκος του αντιδραστήρα διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο στην εκάστοτε διεργασία, καθώς επηρεάζει ανά περίπτωση τόσο την απόδοση όσο και ορισμένες ιδιότητες του παραχθέντος υλικού. Εν προκειμένω, δεν είναι δυνατόν να γίνει κινητική σύγκριση λόγω έλλειψης δεδομένων από την εργαστηριακή κλίμακα, αλλά και μοριακών βαρών λόγω της ανεπαρκούς ποσότητας των προϊόντων της μικροκλίμακας για την πραγματοποίηση των μετρήσεων. Ωστόσο έγινε ενδελεχής σύγκριση των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων στο Κεφάλαιο 4.5.3, από όπου και εξήχθη το συμπέρασμα πως τα προϊόντα της εργαστηριακής κλίμακας εμφανίζουν ικανοποιητικότερα σημεία τήξης και θερμικής αποικοδόμησης έναντι της μικροκλίμακας και ειδικότερα στο επιλεγθέν βιοπολυμερές στους 165°C παρουσιάζουν  $T_m=216,5^\circ\text{C}$  και  $T_d=453,7^\circ\text{C}$  και  $T_m=216,33^\circ\text{C}$  και  $T_d=449,0^\circ\text{C}$  αντίστοιχα.



## 1.5 Σύγκριση εργαστηριακής κλίμακας με αντίστοιχα προϊόντα της βιβλιογραφίας

Για τον περαιτέρω έλεγχο της διεργασίας επιχειρήθηκε σύγκριση του παραχθέντος προϊόντος της εργαστηριακής κλίμακας με αντίστοιχα προϊόντα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Ορισμένες ιδιότητες παρατίθενται στο Πίνακα 40 προκειμένου να γίνει η απαραίτητη σύγκριση των μεγεθών.

**Πίνακας 40. Πίνακας ιδιοτήτων PA612 Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών σε σύγκριση με 2 πηγές βιβλιογραφίας**

Ιδιότητα	PA612 Ε.Τ.Π.	PA612 Boussia et al. (10)	PA612 Li et al. (56)
$T_m$ (°C)	216,5	214,4	219
$x_c$ (%)	34,2	36,8	31,0
$T_d$ (°C)	453,7	461,7	-----
$M_n$ (g*mol <sup>-1</sup> )	2710	11800	-----

Το PA612 των Boussia et al είναι βιοπολυμερές ενώ το PA612 Li et al. είναι προέλευσης DuPont και είναι πετροχημικό. Είναι εμφανές πως οι θερμικές ιδιότητες είναι παρεμφερείς και η διαφορά έγκειται στο μέσου-αριθμού μοριακό βάρος. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι το προϊόν της εφαρμοσμένης διεργασίας είναι ολιγομερές που έχει προέλθει από DSSP σε σύγκριση με το PA612 των Boussia et. al. το οποίο έχει προέλθει από πολυμερισμό τήγματος άνυδρων συνθηκών ενώ των Li et. al. είναι εμπορικό. Αυτό επιβεβαιώνει την παραγωγή ολιγομερούς, το οποίο ωστόσο ίσως αποτελεί καλό πρόδρομο για PA612 υψηλού μοριακού βάρους.

## 1.6 Λοιπά συμπεράσματα

Άλλα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα των διεργασιών είναι:

- Η παραγωγή πολυμερών σχετικά χαμηλών μοριακών βαρών MB (10.000-40.000 g\*mol<sup>-1</sup>), τα οποία είναι κατάλληλα για μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης
- Στην πλειονότητά τους τα άλατα έχουν πολυμεριστεί πλήρως και δεν παρατηρείται ύπαρξη μονομερών, κάτι που επαληθεύεται από τα διαγράμματα FT-IR.
- Η συγκέντρωση ακραίων ομάδων είναι επαρκής, αλλά η αναλογία τους είναι τέτοια που να μην επιτρέπει τον περαιτέρω μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης χωρίς πρότερη κατεργασία του προϊόντος με διαμίνη.
- Η κατανομή μοριακών βαρών δεν είναι η ιδανική καθώς, σύμφωνα με την θεωρία ο δείκτης πολυδιασποράς συνήθων πολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 1,1 και 2 ενώ στην περίπτωση μας, ανάλογα την ποιότητα (πετροχημικό-βιο) και την θερμοκρασία πολυμερισμού, μεταξύ 4-7.
- Η αποκλίσεις ακραίων ομάδων οφείλονται στην διαφυγή διαμίνης τόσο κατά την παρασκευή του άλατος όσο και κατά την διεργασία του πολυμερισμού.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Προτάσεις

---

### **1) Μελέτη άλλων τεχνικών παρασκευής αλάτων**

Παρατηρήθηκε πως η τεχνική με την οποία παρασκευάζονται τα άλατα επιδρά στο τελικό προϊόν. Έτσι θα ήταν χρήσιμη η μελέτη περαιτέρω τεχνικών και ιδιαιτέρως της 2<sup>ης</sup> Τεχνικής, η οποία εξήγαγε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Επίσης μέσω της 2<sup>ης</sup> Τεχνικής θα μπορέσει να πραγματοποιηθεί και μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας στον DSSP αφού τα προϊόντα της έχουν την μορφή λεπτόκοκκης πούδρας.

### **2) Εισαγωγή καταλυτών στην διεργασία πολυμερισμού**

Η διεργασία πολυμερισμού των αλάτων, λόγω των αργών ρυθμών των αντιδράσεων στερεάς κατάστασης γενικότερα, διαρκεί αρκετές ώρες. Συνεπώς θα ήταν άκρως ενδιαφέρουσα η χρήση κατάλληλων καταλυτών για την επιτάχυνση των αντιδράσεων καθώς και για αποφυγή οξειδωτικών δράσεων

### **3) Μελέτη διαφορετικών ροών αζώτου κατά τον DSSP**

Όπως αναφέρθηκε, η ροή αζώτου επιδρά σημαντικά στην διεργασία και στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Έτσι θα ήταν χρήσιμο να μελετηθούν και διαφορετικές ροές αζώτου προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διεργασία.

### **4) Δοκιμή διαφορετικών διαλυτών πολυαμιδίων για την ανάλυση ακραίων ομάδων**

Όπως έχει αναλυθεί στο θεωρητικό μέρος, τα πολυαμίδια είναι διαλύονται από ισχυρούς διαλύτες. Για την ανάλυση των ακραίων ομάδων οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μενόλη (διάλυμα φαινόλης/μεθανόλης σε αναλογία 70/30 v/v) για την ανάλυση των αμινομάδων και ο-κρεζόλη για την ανάλυση των καρβοξυλομάδων. Και οι δύο διαλύτες πέρα από την έντονη δυσοσμία που προκαλούν, είναι έντονα τοξικοί και καρκινογόνοι

(57). Για τον λόγο αυτό προτείνεται η χρήση άλλων διαλυτών, όπως είναι ο HFIP ή η TFE. Στην παρούσα διπλωματική δοκιμάστηκε το σύστημα HFIP/BeOH το οποίο φάνηκε να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, επαναλήψιμα και συγκρίσιμα με την πρότυπη τεχνική. Μειονέκτημα της χρήσης HFIP για τιτλοδότηση αποτελεί το υψηλό του κόστος και η δημιουργία αζεοτροπικού μίγματος με κλασσικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη και η μεθανόλη.

### **5) Πραγματοποίηση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για περαιτέρω αύξηση του Μοριακού Βάρους**

Το εύρος των μοριακών βαρών ( $10.000-40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) είναι άκρως ενθαρρυντικό για την πραγματοποίηση μεταπολυμερισμού, προκειμένου να αυξηθεί περαιτέρω το μοριακό τους βάρος αλλά και να βελτιωθούν ορισμένες ιδιότητες των προϊόντων του DSSP.

### **6) Επιβολή ανάδευσης στο αντιδρών σύστημα**

Στον αντιδραστήρα πλάκας που χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία ανάδευσης. Ωστόσο, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της διεργασίας υπό ανάδευση καθώς θα συμβάλλει στην ομοιογένεια του συστήματος και θα αποφευχθεί η μερική τήξη που παρατηρήθηκε στο τμήμα του πολυμερούς, το οποίο εφάπτεται στον αντιδραστήρα.

### **7) Μελέτη περαιτέρω αλειφατικών πολυαμιδίων μακράς αλυσίδας**

Το PA 612 το οποίο εξετάστηκε στην παρούσα εργασία έδειξε εξαιρετικές ιδιότητες. Έτσι, θεωρείται επιβεβλημένη η μελέτη και άλλων αλειφατικών πολυαμιδίων μακράς αλυσίδας, όπως είναι τα PA613 και PA614 και PA1012 και ειδικότερα βιοPA.

Γενικότερα τα άλατα πολυαμιδίων μακρικής αλειφατικής αλυσίδας λόγω της πολύ χαμηλής τους υγροσκοπικότητας καθώς και λόγω των μεγαλύτερων μορίων διαμίνης που ενδεχομένως να χρησιμοποιούν (πχ. 1,12

διαμινοδωδεκάνιο, 1,10 διαμινοδωδεκάνιο) αποτελούν ιδανικά μονομερή για διεργασίες DSSP. Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε όμως ότι στην πλειονότητα τους τα πολυαμίδια αυτά παράγονται με τεχνικές τήγματος. Θα είχε ενδιαφέρον λοιπόν η ανάπτυξη μίας διεργασίας στερεάς κατάστασης για την παραγωγή πολυαμιδίων μακριάς αλειφατικής αλυσίδας.

#### **8) Παραγωγή πολυμερούς με διαμίνη προερχόμενη από ανανεώσιμες πρώτες ύλες**

Κρίνεται αναγκαία η παραγωγή πολυμερούς με διαμίνη από ανανεώσιμες πηγές αλλά και βιοδιοξύ ώστε το πολυμερές να χαρακτηρίζεται πλήρως βιοπολυμερές και να πραγματοποιηθεί πιο σωστή μελέτη βιοπολυμερών.

## Βιβλιογραφία

1. V. Korshak, T. Frunze. Synthetic Heterochain Polyamides. Jerusalem : IPST, 1964, σσ. 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
2. Επιστήμη Πολυμερών. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία-Πειράματα-Κατ' οίκον Εργασία). Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007.
3. R.P.Brown, Mechanical Properties and Testing of Polymers ,Chapter six. Handbook of plastics Test Methods, 2nd edition. s.l. : George Godwin, σσ. 85-99.
4. F. M. Preda,. Polyamide synthesis. Dynamics of polyamide in the solid state in presence of solvents and in the molten state. LYON : HAL, 2006, p. 3.
5. A, Anton, R. B Bennett.. Fiber. Vol.3. Polyamides. s.l. : E. I. du Pont de Nemours & Company, σσ. p. 584-585.
6. Μ.Βουγιούκα. Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2004.
7. Ε.Μ. Καμπούρης, Κ.Δ. Παπασυρίδης. «Τεχνολογία πολυμερών: δομή – ιδιότητες πολυμερών». Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1998.
8. Σ.Παλκοπούλου. Σύνθεση και μελέτη αλάτων ημιαρωματικών πολυαμιδίων. Διπλωματική Εργασία. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2012.
9. H.R. Allcock, F.W. Lampe. Chapter 15. Contemporary Polymer Chemistry, 2nd edition. s.l. : Prentice Hall, 1949,σσ. 379-401.
10. Α.Χ.Μπούσια. Συνέργεια νανοτεχνολογίας και πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την αναβάθμιση πολυαμιδικών ρητινών. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2011.
11. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. s.l. : Polyamides General.
12. C.Bennett, L. J. Mathias. Linear Unsaturated Polyamides:Nylons 6 u18 and 18 u18. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004,Volume 205, Issue 18, p. 5.
13. Μ.Βουγιούκα. Σημειώσεις του μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών». Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2014.
14. J. Maida,. Business Wire. [Ηλεκτρονικό] 2017.  
<https://www.businesswire.com/news/home/20170914005962/en/Polyamide-Market-Growth-Segmentation-Analysis-Technavio>.
15. F. Stempfle, D. Quinzler, I.Heckler, S. Mecking. Long-Chain Linear C19 and C23 Monomers and Polycondensates from Unsaturated Fatty Acid Esters. Macromolecules 2011,44(11) , σσ. 4,7.
16. S. Huf, S. Krugener, T. Hirth, S. Rupp,S. Zibek. Biotechnological synthesis of long-chain dicarboxylic acids as building blocks for polymers. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,2011.

17. X. Cui, W. Li, D. Yan, C. Yuan, G. Di Silvestro. Synthesis and Characterization of Polyamides X 18. Wiley InterScience, 2005, Volume 54, Issue 3
18. X. Cui, D. Yan. Synthesis and Characterization of Novel Odd–Even Nylons Based on Eicosanedioic Acid. [Ηλεκτρονικό] Wiley InterScience, 2004
19. H. Mutlu, M. A. R. Meier. Unsaturated PA X,20 from Renewable Resources via Metathesis and Catalytic Amidation. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, Volume 210, Issue 12.
20. C. Pronoitis, G. Hua, M. Hakkarainen, K. Odelius. Biobased Polyamide Thermosets: From a Facile One-Step Synthesis to Strong and Flexible Materials. Macromolecules, 2019:52(16)
21. M. Winnacker, B. Rieger. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. Macromolecular Rapid Communications, 2016:37(17)
22. Κ. Παπασπυρίδης, Μελέτη της παραγωγής Nylon 12.6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως, Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1982.
23. Ε., Καμπούρης. Τεχνολογία Πολυμερών, Διεργασίες Πολυμερισμού, Τόμος Ι. Αθήνα : s.n., 2003.
24. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka. Solid State Polymerization. N. Jersey : J. Wiley and Sons, Inc., 2009.
25. C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation. C.R.C. Press, Inc. 1996, σσ. 7819-7831.
26. S., Bruck. New polyoxamidation catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1963, σσ. 119-121.
27. H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch. Process for the manufacture of high molecular weight polyamides. EP 410,230/91 A2 1991
28. C. Papaspyrides, Solid-state polyamidation of nylon salts,. Polymer , 1988, Volume 29, Issue 1.
29. E. Kampouris, C. Papaspyrides. Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt. Polymer. 1985,26:413–417,
30. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides. Solid state polymerization. Progress in Polymer Science. ChemInform 2005,36(1):10-37
31. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka. FUNDAMENTALS OF SOLID STATE POLYMERIZATION. Solid State Polymerization. J. Wiley and Sons, 2009.
32. E. Khripkov, V. Kharitonov, G. Kudryavtsev. Some features of the polycondensation of hexamethylene diammonium adipate. 1970.
33. S. Oya, M. Tomioka, T. Araki. Part I. Polymerisation mechanism. Studies on polyamides prepared in the solid state. Kobunshi Kagaku, 1966,23(254):415–421.

34. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos. Preparation of polyhexamethyleneadipamide prepolymer by a low temperature process. J. Appl. Polym. Sci. 2004, σσ. 92,301.
35. F. Wlloth. Solid state preparation of polyamides (Vereinigte Glasstoff-Fabriken A.G.). U.S. Patent 3,379,696 1968.
36. Silverman B, Raleigh N, Stewart L. Process for producing ultrahigh molecular weight polyamides (Monsanto Company). U.S. Patent 3,562,206 1971.
37. A. D. Porfyris, C. D. Papaspyrides, R. Rulkens, E. Grolman. Direct solid state polycondensation of tetra- and hexa-methylenediammonium terephthalate: Scaling up from the TGA micro-reactor to a laboratory autoclave. Applied Polymer SCIENCE, 2017. Volume 134, Issue 29,
38. H Zeng, L Feng, Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt. Gaofenzi Tongxun, 1983,5(5),p. 321-327,.
39. T Yamazaki, K Kaji, R Kitamaru. Polymerization kinetics onhe thermo induced solid state polycondensation of 3-aminocaproic acid and nylon 66 salt, Bull Kyoto Univ. Educ. Ser. B, 1963, 63:53-63
40. R Gaymans, J Schuijjer. Polymerization Reactors and Processes ,Chapter 6: Polyamidation in the solid phase,1979, p. 137-148
41. P Katsikopoulos, C. Papaspyrides. Solid-state polyamidation of hexamethylenediammonium adipate. II. The influence of acid catalysts. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1994
42. Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA). Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2004, σσ. 119-133.
43. R. Young, P. Lovell. Introduction to Polymers. London : Chapman & Hall, 1991, σσ. 176-178, 195-200,267.
44. Co, E. I. DuPont de Nemours and. Determination of carboxyl end groups in polyamides by automatic potentiometric titration, Test method. 1996.
45. G. Brauer, Chemical analysis, In:Encyclopedia of polymer science and technology,1979. σσ. σελ. 653-657.
46. Α. Πορφύρης. Ανάπτυξη καινοτόμων πολυμερικών δομών μηχανισμού πολυσυμπύκνωσης. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2017.
47. Κ., Παπασπυρίδης. Μελέτης της παραγωγής Nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1982.
48. Dilute solution viscosity of polymers. ASTM D 2857-70
49. Β. Χρησταράς, Μ. Χατζηαγγέλου. Απλά βήματα στην εδαφομηχανική. s.l. : UNIVERSITY STUDIO PRESS, 2011, σ. 51.



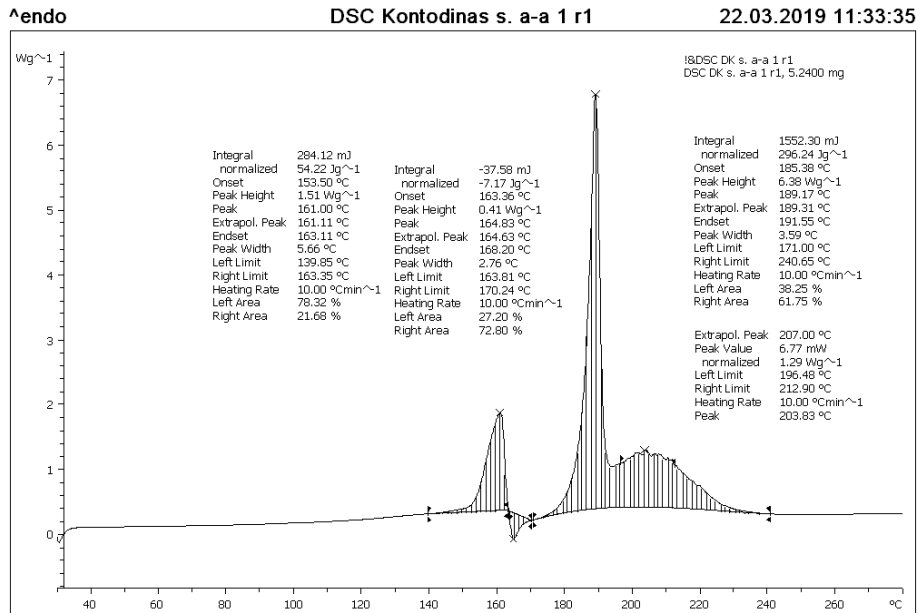
50. Skoog-Holler-Crouch. 17Α. Αρχές της φασματομετρίας υπερόθρου. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης-6η Έκδοση. s.l. : Εκδόσεις Κωσταράκη, 2007, σ. 527.
51. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos. Preparation of polyhexamethylenedipamide prepolymer by a low temperature process. J. Appl. Polym. Sci. 2004, Volume 92, Issue 1, σσ. 92,301.
52. C. D. Papaspyrides, E. M. Kampouris. Solid state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate. Polymer. 1984, Volume 25, Issue 6, σσ. 25,791.
53. A. C. Boussia, S. N. Vouyiouka, A. D. Porfiris, C. D. Papaspyrides. Long-Aliphatic-Segment Polyamides: Salt Preparation and Subsequent Anhydrous Polymerization. Macromoleculars Journals. 2010:295 (9).
54. SPE/ANTEC 2000 Proceedings. Orlando-Florida : s.n., 2000. Materials-Volume II.
- 55. Z. Tuzar, M. Bohdanecky, R. Pyffr and J. Sebenda. Dilute Solution Properties of Polylauro lactam . European Polymer Journal 1975, 11(12), σ. 3.
56. H. L. Yeh, J.w. Wu , Y.q. Huang & J. Runt & C. M. Huang ,K. S. Huang ,Jen-taut. Properties of polyamide 612/poly(vinyl alcohol) blends and their impact on free volume and oxygen barrier properties. Journal of Polymer Research, 2018,25(9).
57. PubChem. [Ηλεκτρονικό] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Cresol#section=Evidence-for-Carcinogenicity>.
58. Επιστήμη Πολυμερών. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία – Πείραμα – Κατ' οίκον Εργασία). Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2012, σσ. σελ. 1-9.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

ΜΕΡΟΣ II:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>:

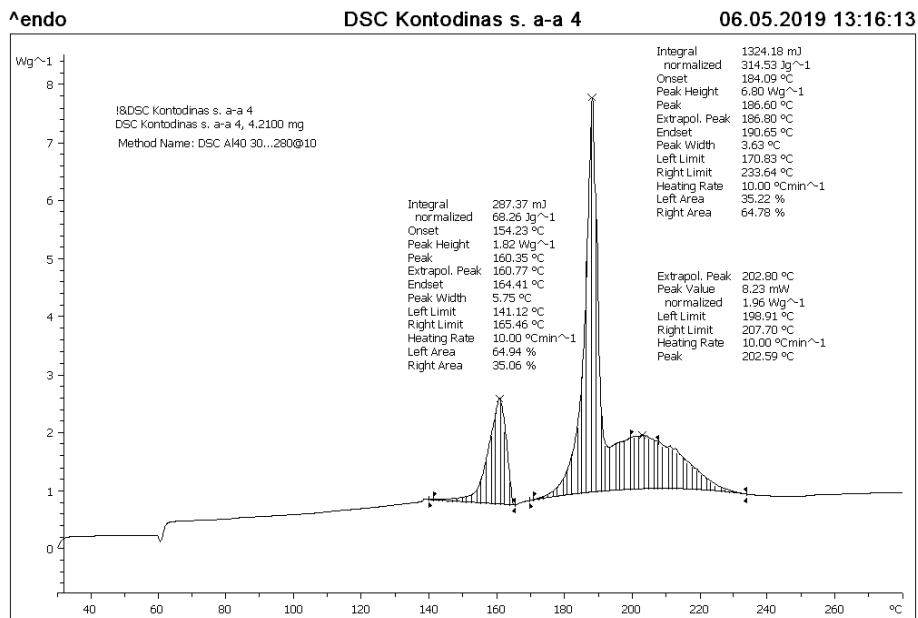
*Παράγραφος 1.2.7*



Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

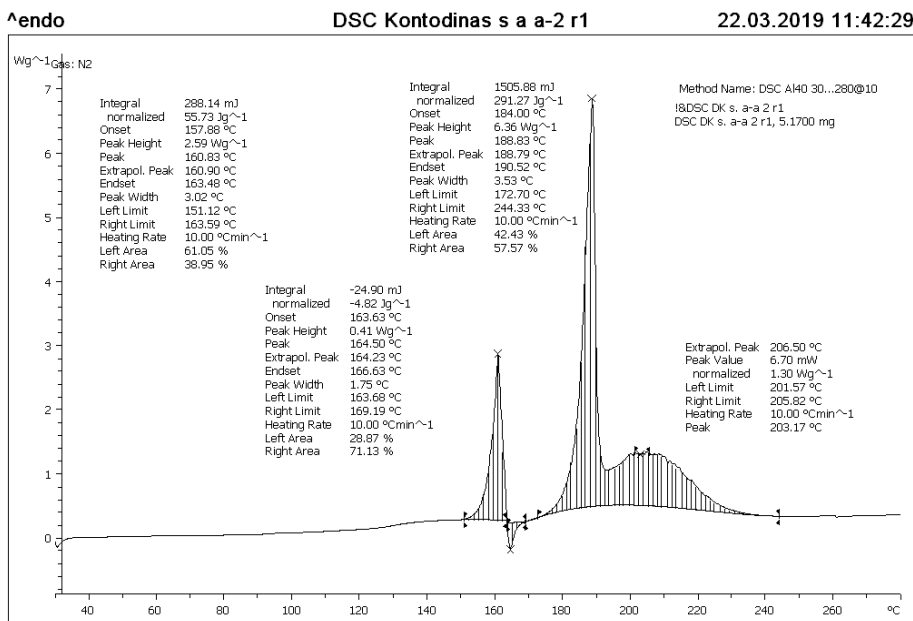
Γράφημα 56. DSC γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 1η τεχνική (Παρασκευή A1)



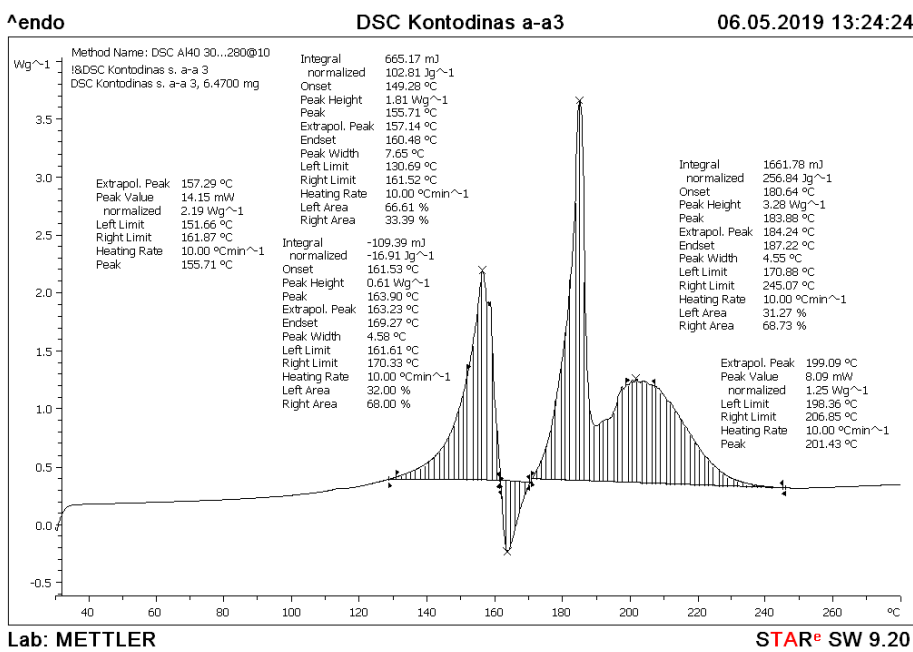
Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

Γράφημα 57. . DSC γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 1η τεχνική (Παρασκευή A2)

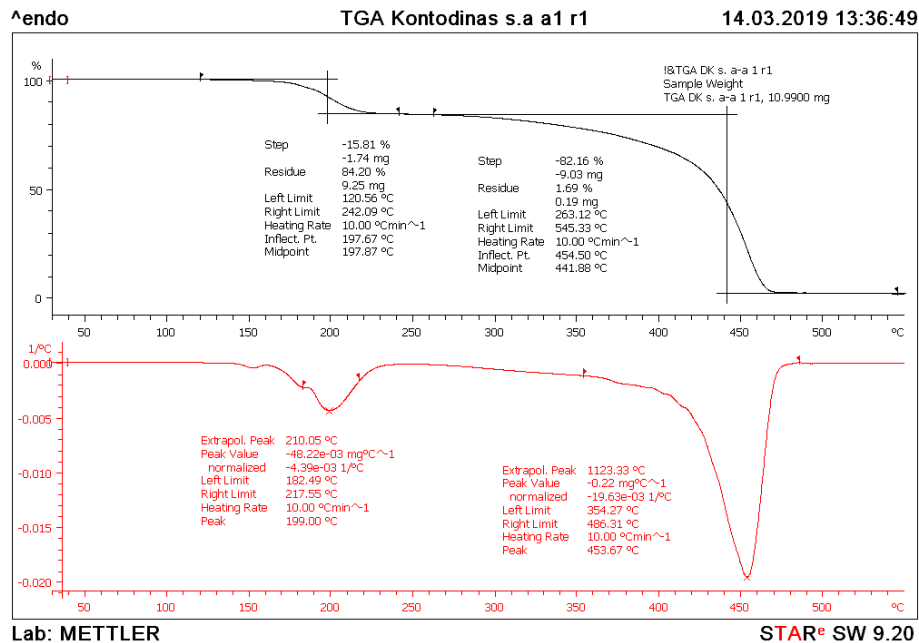


Γράφημα 58. . DSC γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 2η τεχνική (Παρασκευή Β)

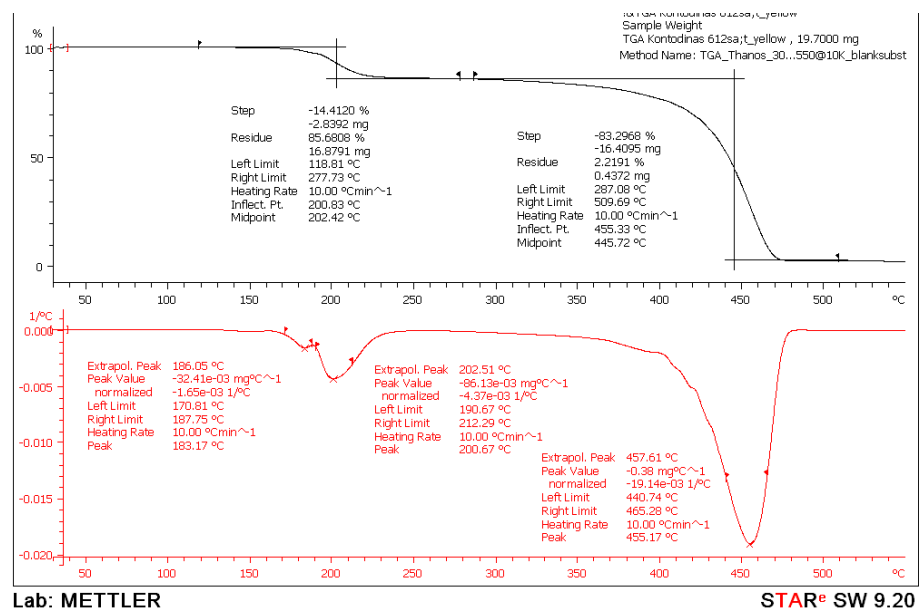


Γράφημα 59. . DSC γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 3η τεχνική (Παρασκευή Γ)

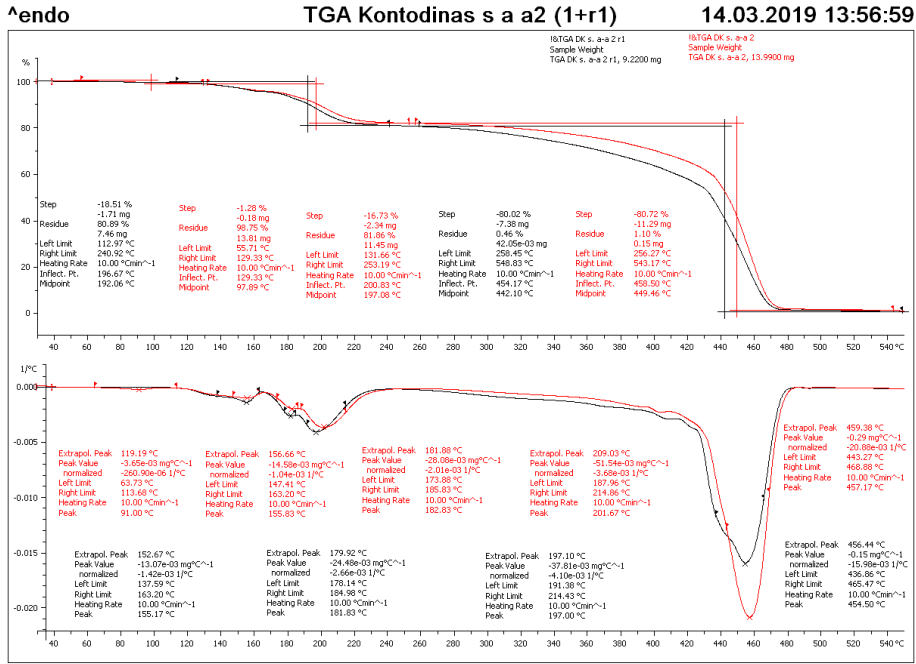
**Παράγραφος 1.2.8**



**Γράφημα 60. TGA γράφημα άλατος 612 παραθθέν με την 1η τεχνική (Παρασκευή A1)**

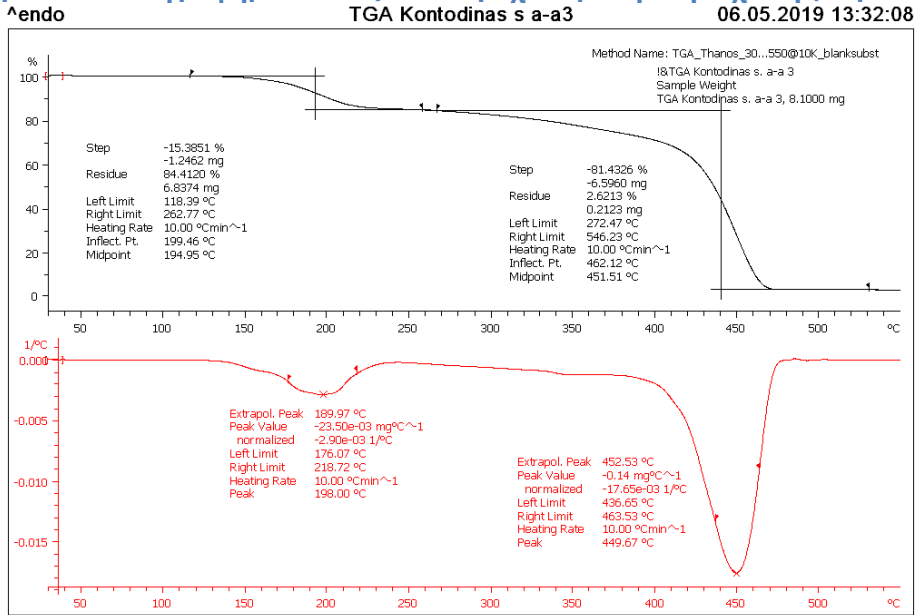


**Γράφημα 61. . TGA γράφημα άλατος 612 παραθθέν με την 1η τεχνική (Παρασκευή A2)**



Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 62. . TGA γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 2η τεχνική (Παρασκευή Β)

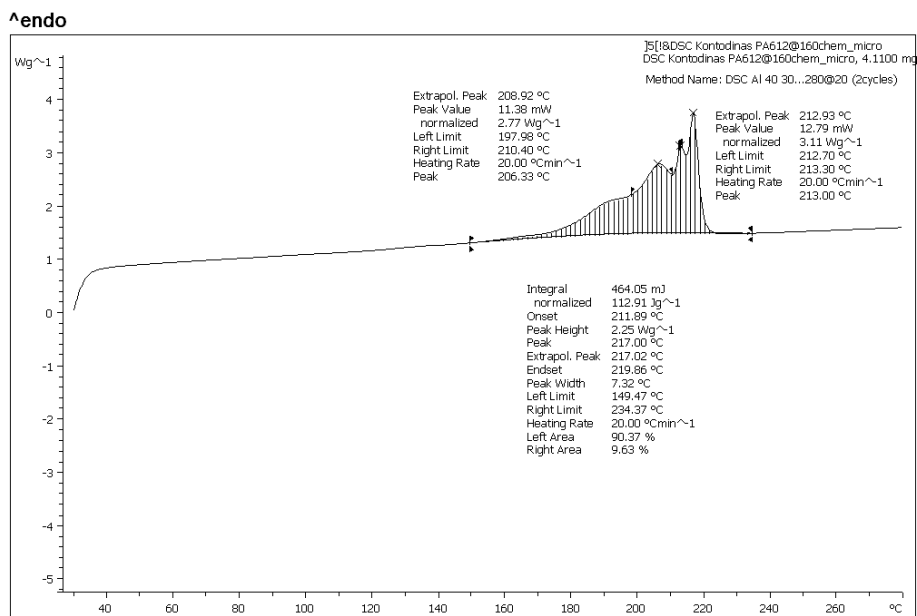


Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 63. . TGA γράφημα άλατος 612 παραχθέν με την 3η τεχνική (Παρασκευή Γ)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>:

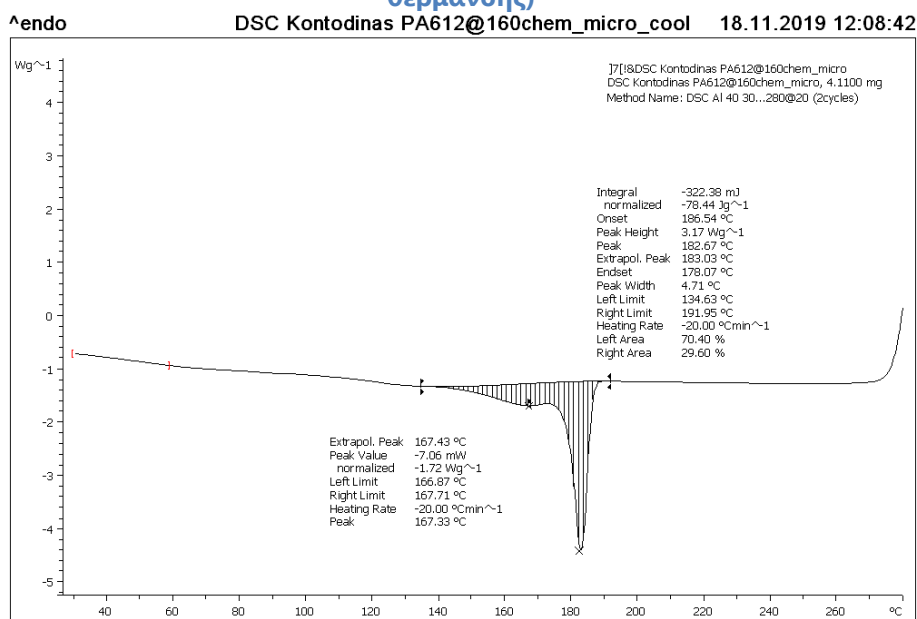
### Παράγραφος 2.4.2



Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

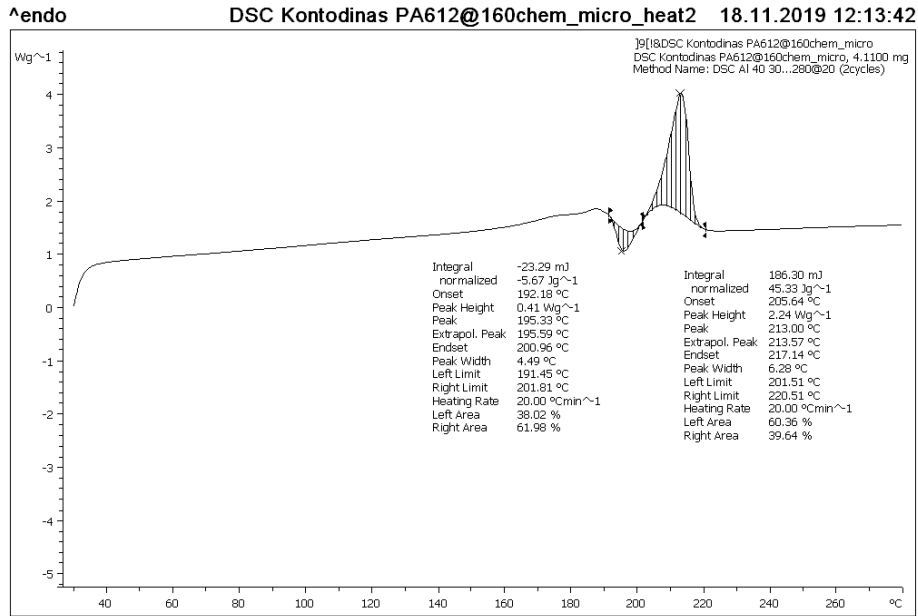
Γράφημα 64. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP}=160^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)



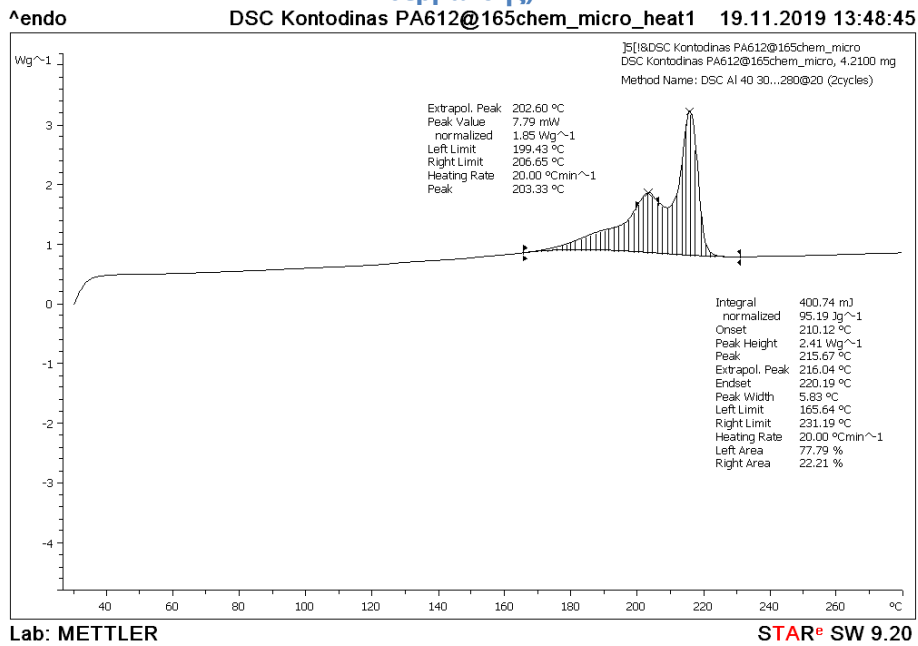
Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

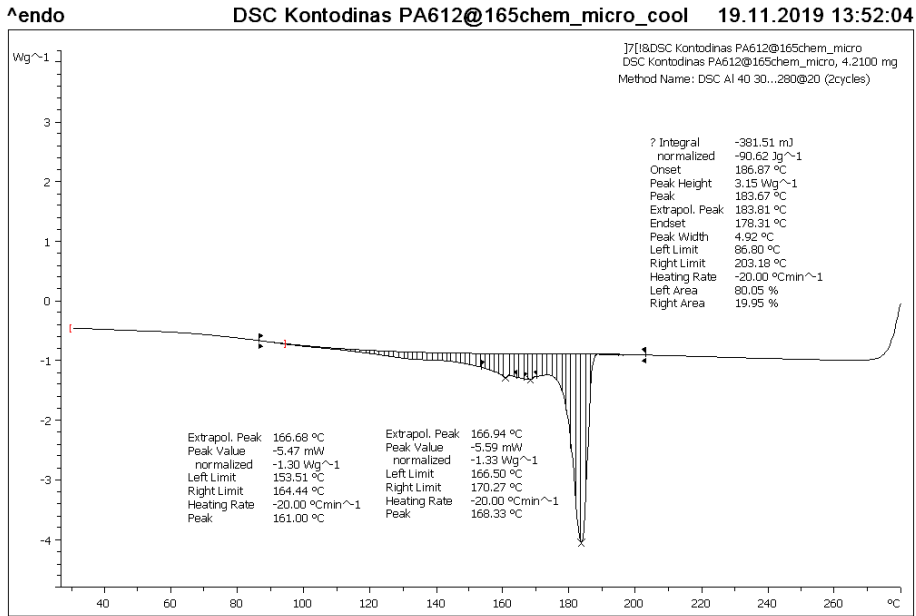
Γράφημα 65. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP}=160^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



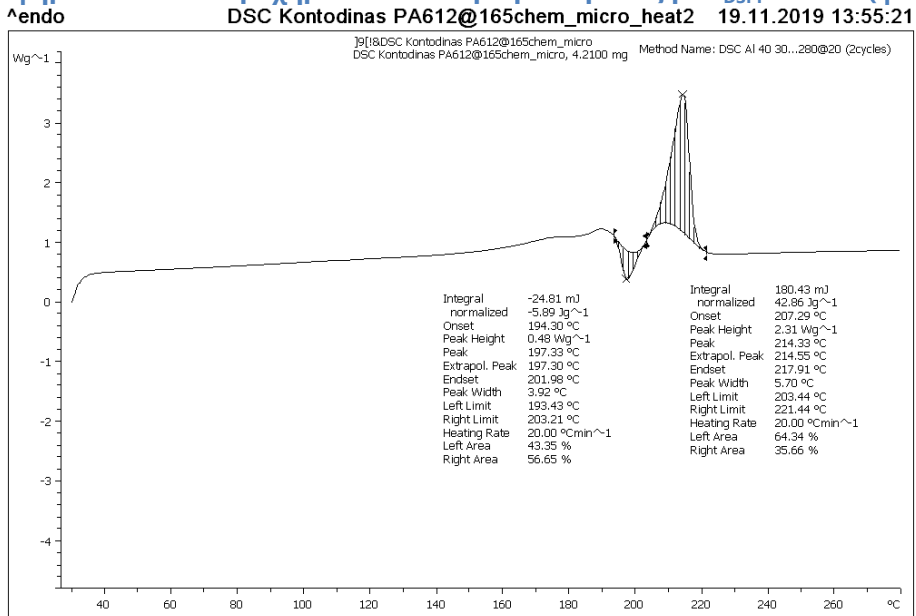
Γράφημα 66. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 160^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 67. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 165^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)



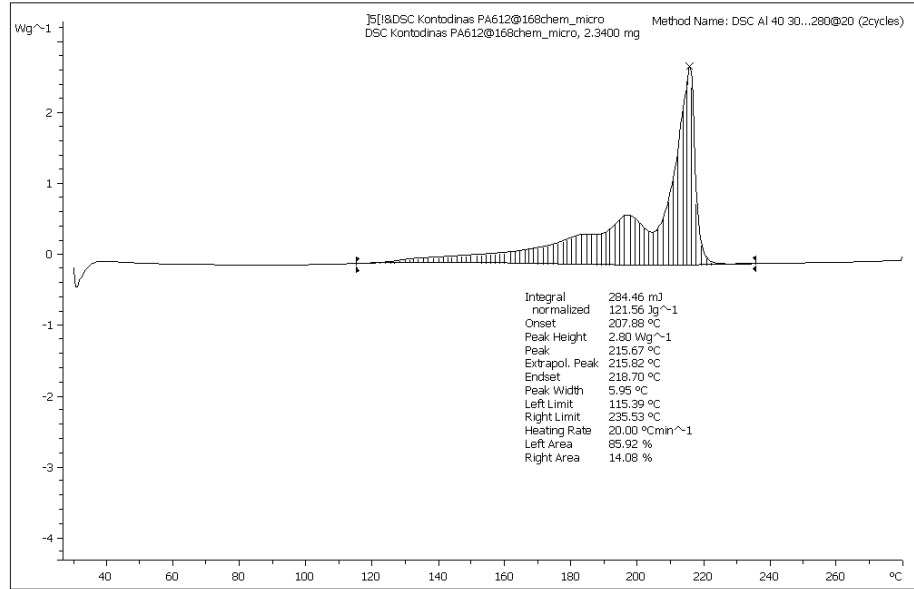
Γράφημα 68. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 165^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



Γράφημα 69. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 165^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)



^endo



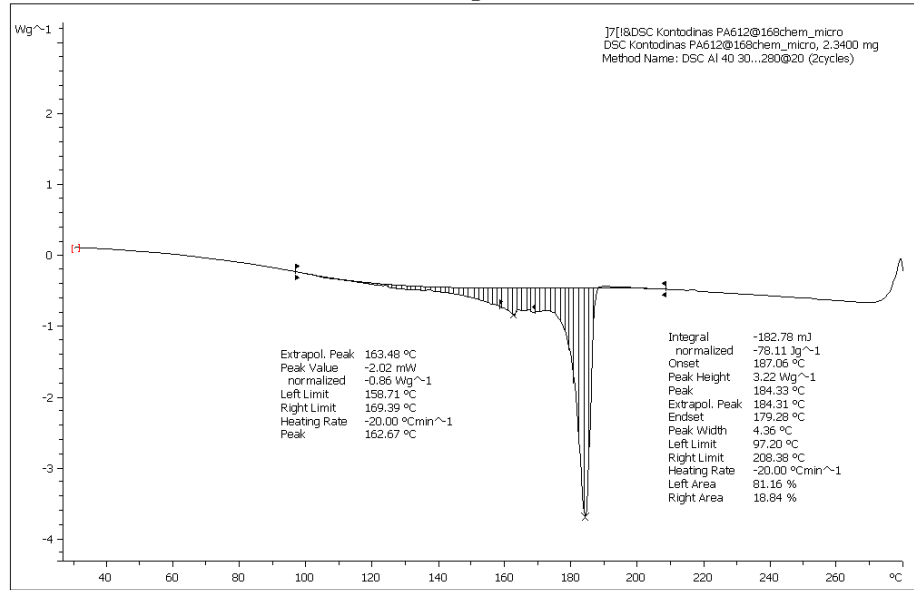
Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

Γράφημα 70. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5PP} = 168^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)

^endo

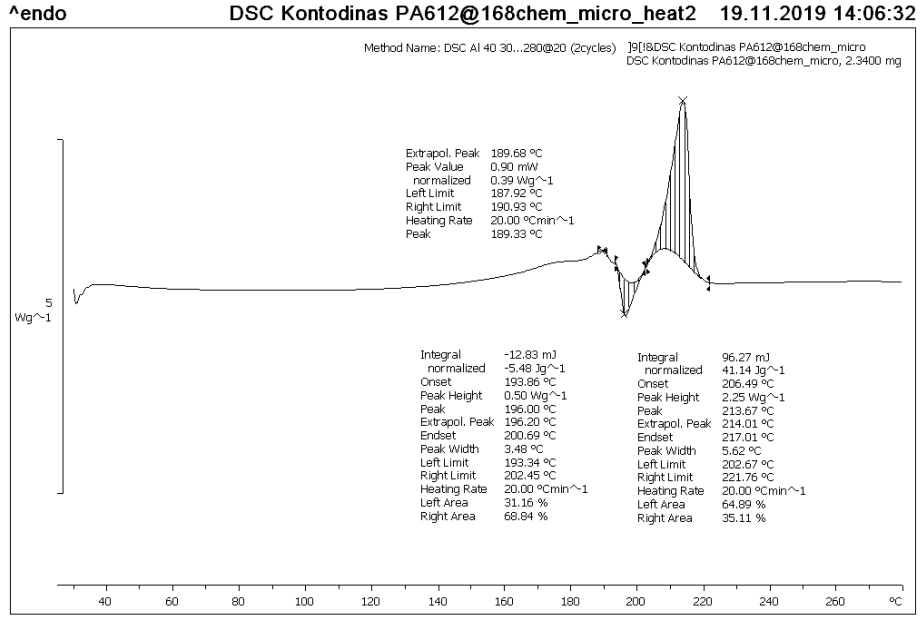
DSC Kontodinas PA612@168chem\_micro\_cool 19.11.2019 14:01:52



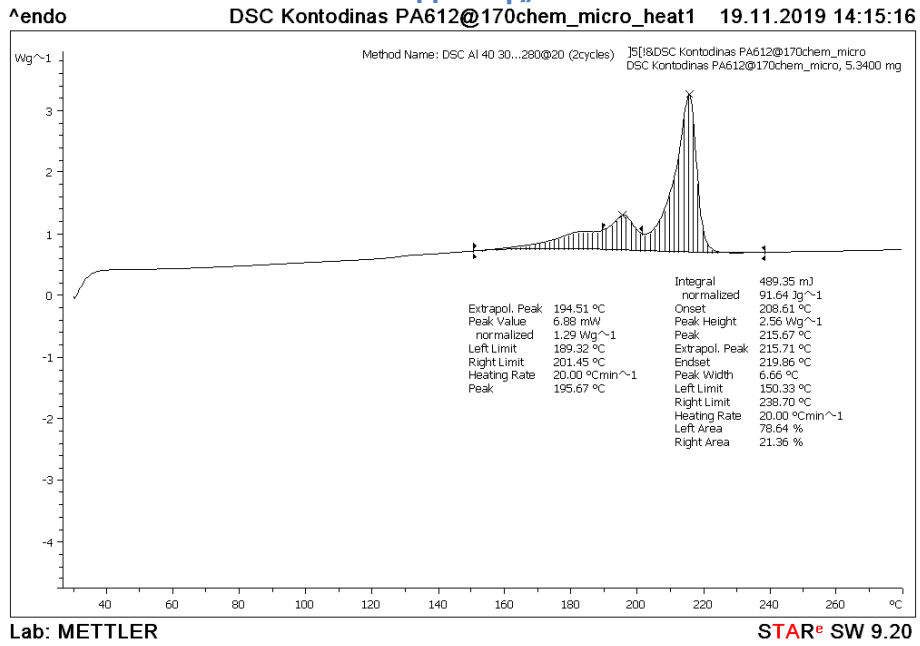
Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

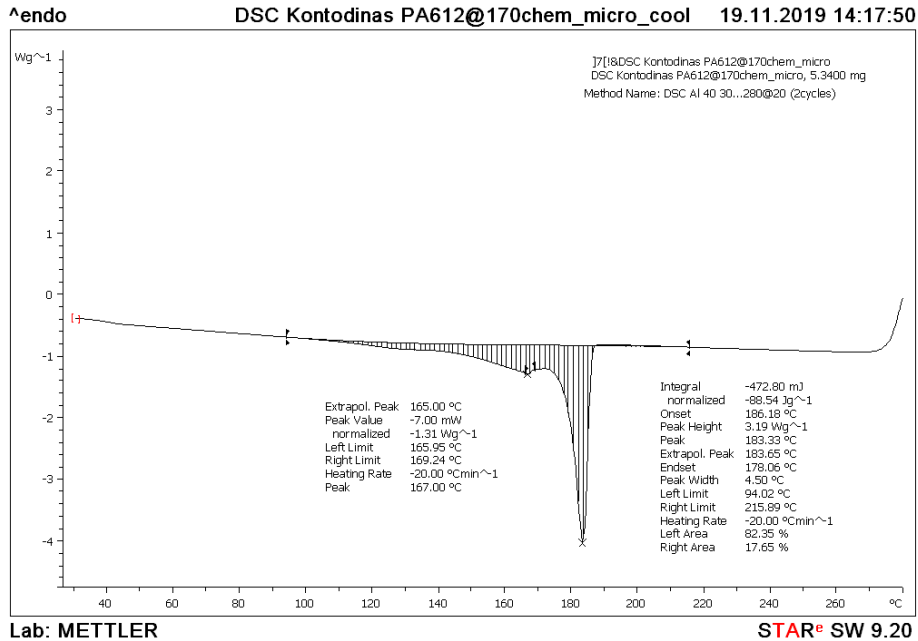
Γράφημα 71. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5PP} = 168^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



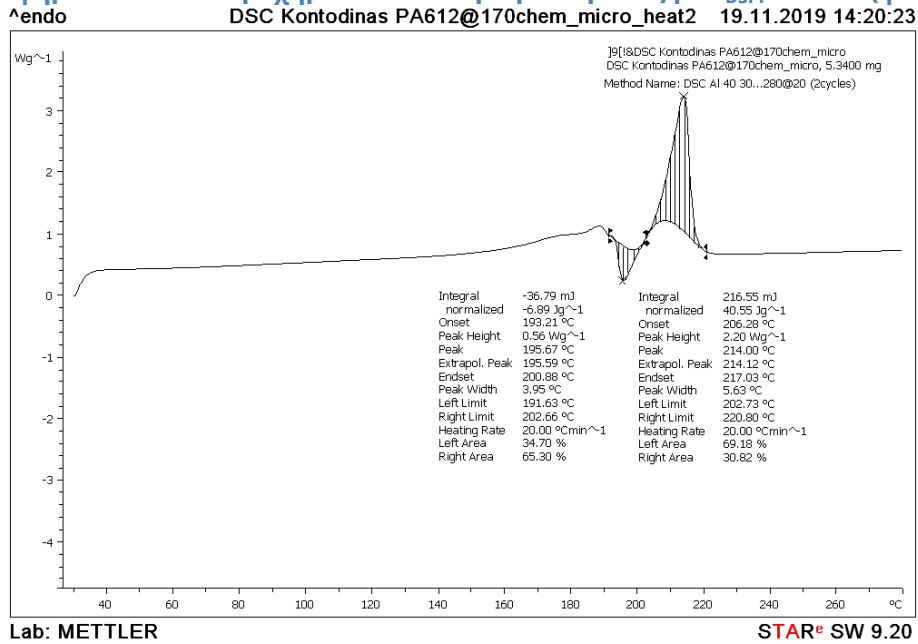
Γράφημα 72. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 168^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)



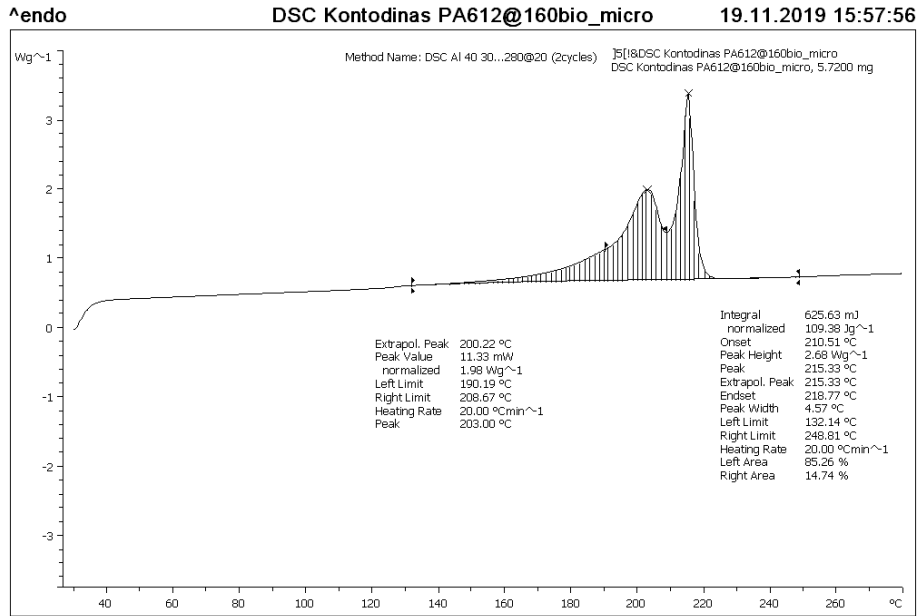
Γράφημα 73. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 170^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)



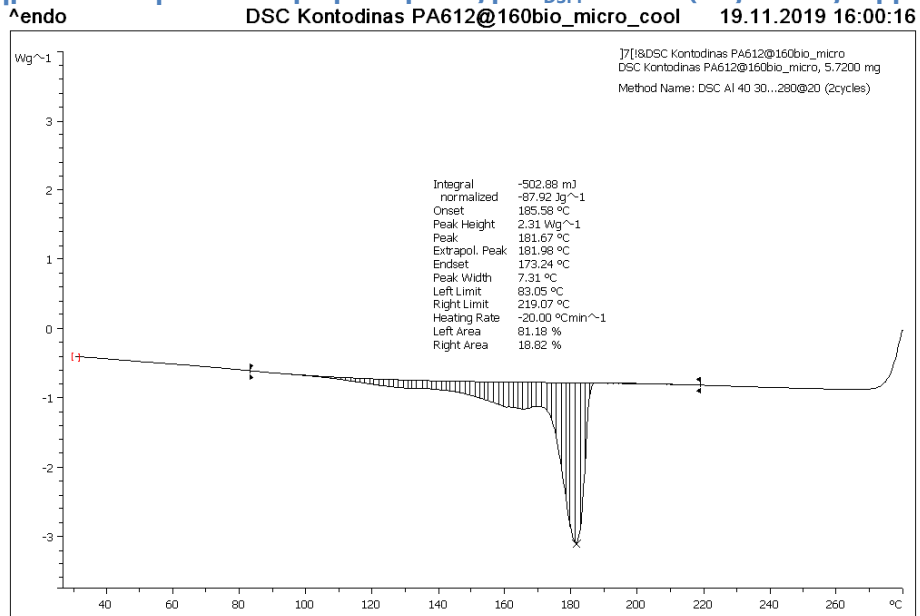
Γράφημα 74. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 170^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



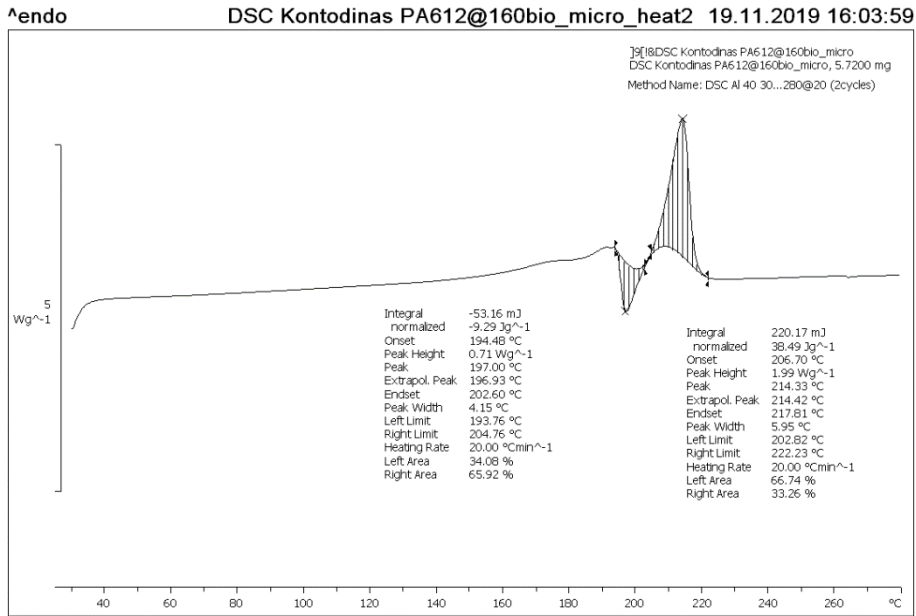
Γράφημα 75. DSC πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με  $T_{DSPP} = 170^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)



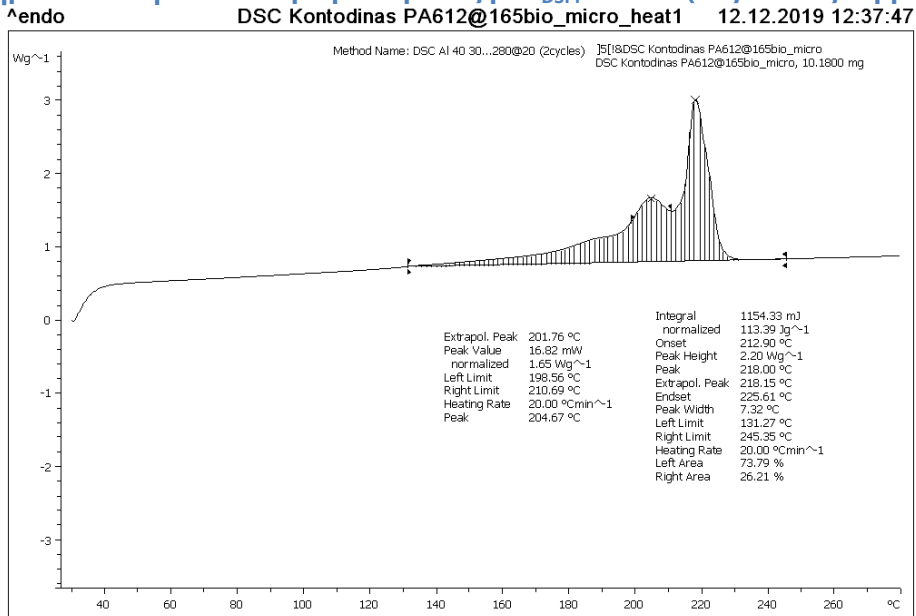
Γράφημα 76. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D50P}=160^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 77. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D50P}=160^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



Γράφημα 78. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5pp} = 160^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)

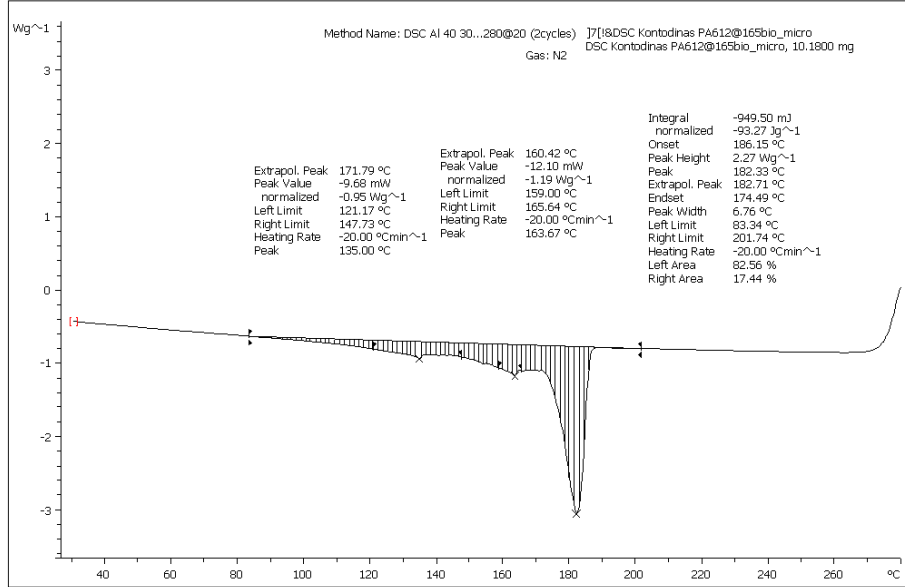


Γράφημα 79. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5pp} = 165^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)

^endo

DSC Kontodinas PA612@165bio\_micro\_cool

12.12.2019 12:39:41



Lab: METTLER

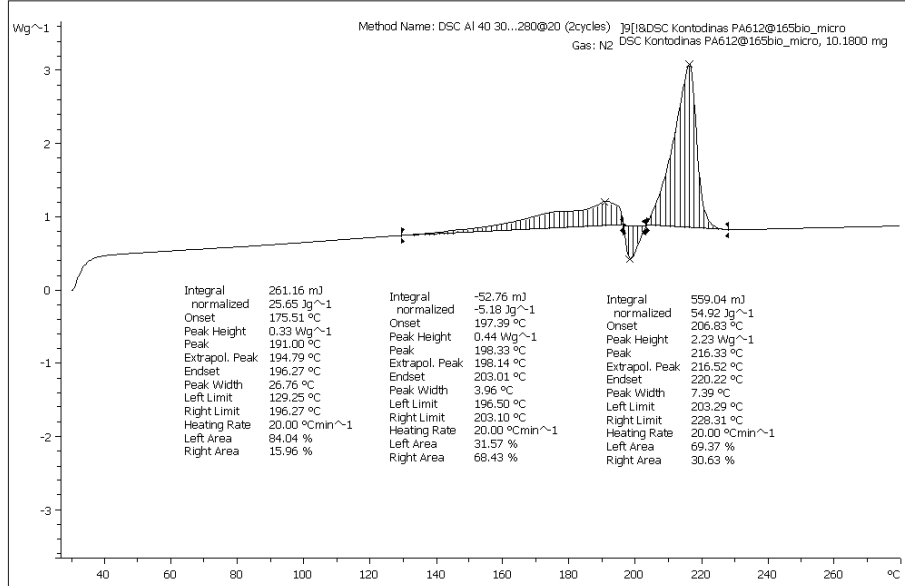
STAR® SW 9.20

Γράφημα 80. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=165°C (ψύξη)

^endo

DSC Kontodinas PA612@165bio\_micro\_heat2

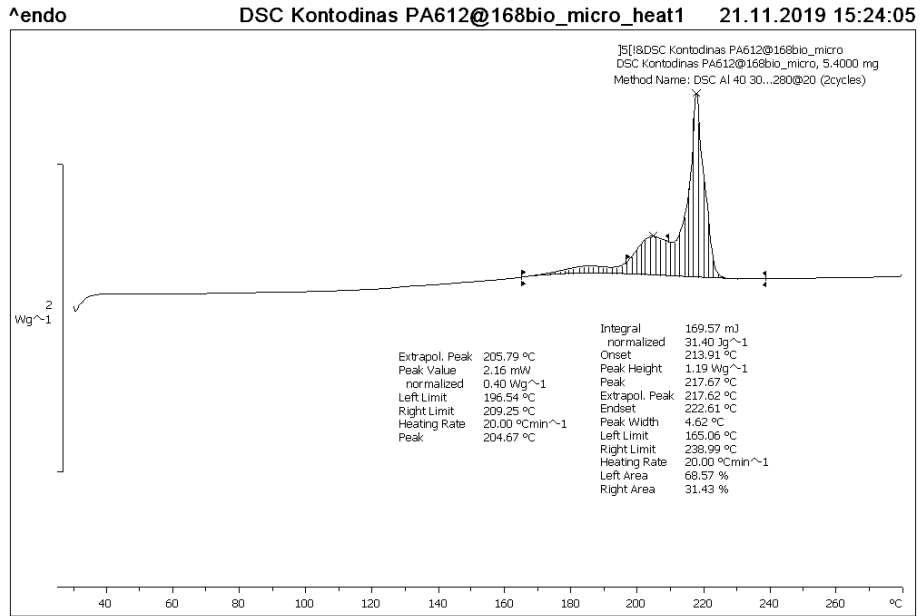
12.12.2019 12:42:50



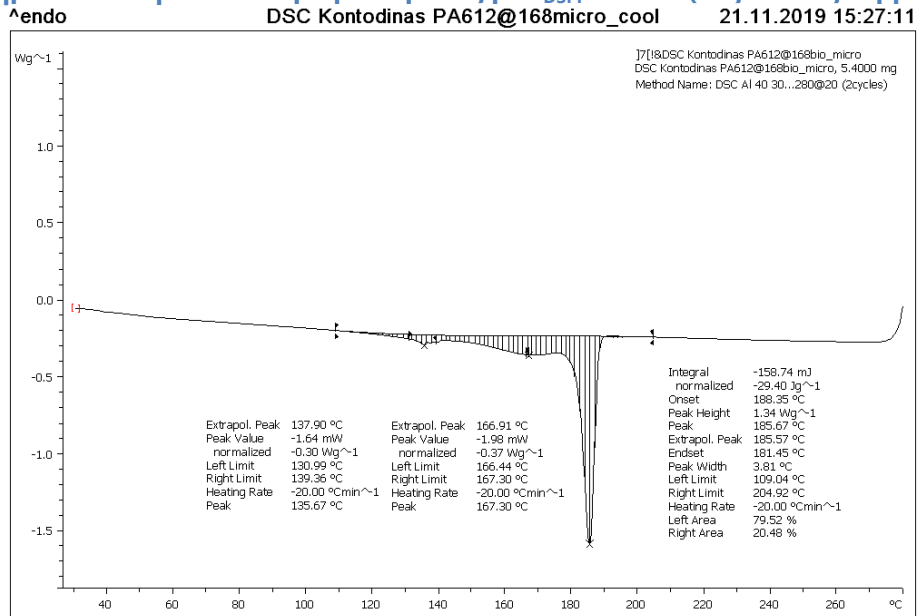
Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

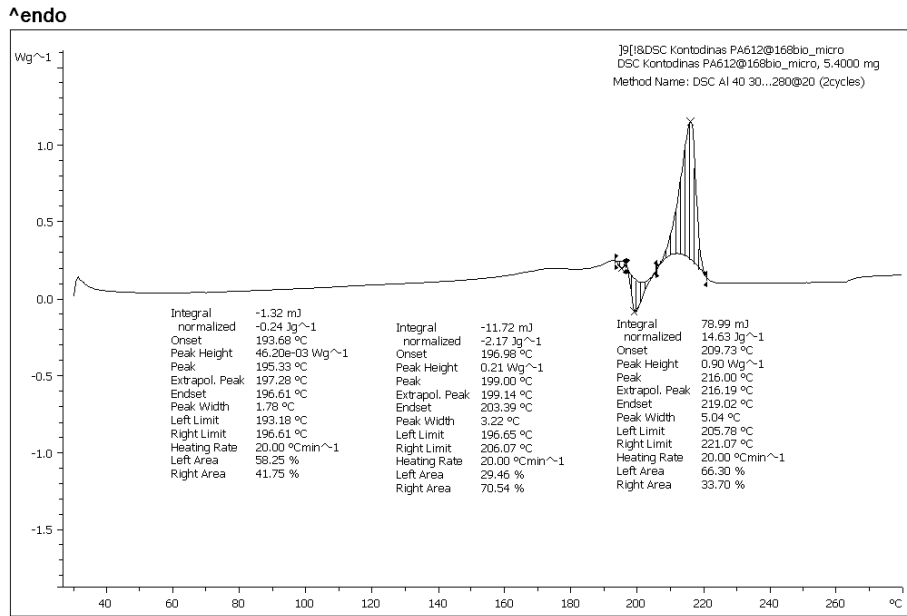
Γράφημα 81. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=165°C (2ος κύκλος θέρμανσης)



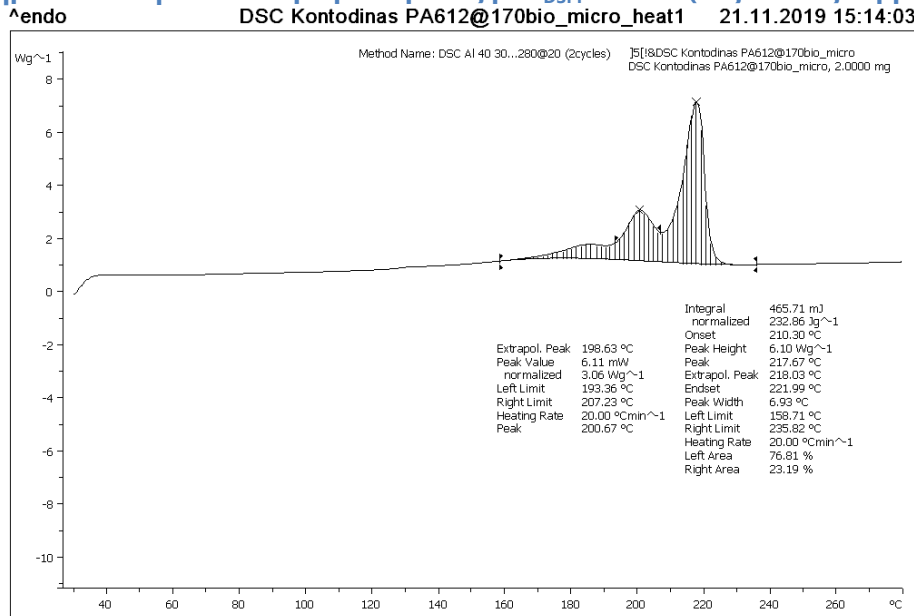
Γράφημα 82. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D50\%} = 168^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 83. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D50\%} = 168^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)

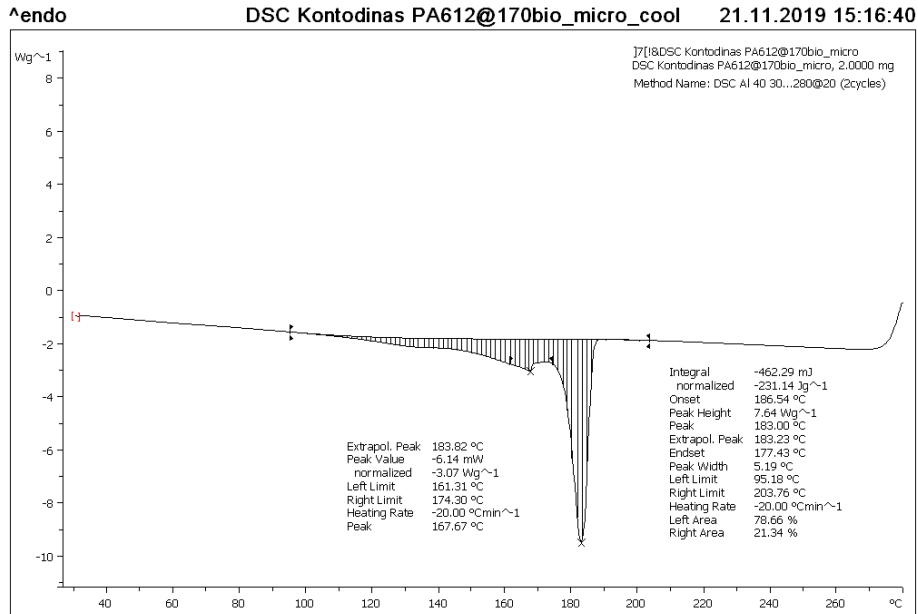


Γράφημα 84. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5pp} = 168^{\circ}\text{C}$  (2ος κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 85. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με  $T_{D5pp} = 170^{\circ}\text{C}$  (1ος κύκλος θέρμανσης)

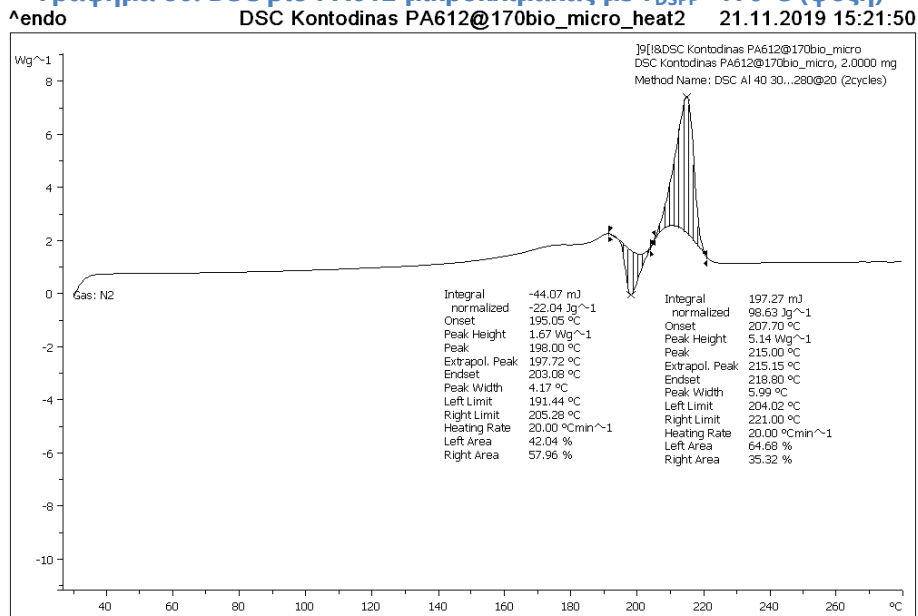




Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

Γράφημα 86. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSP</sub>=170°C (ψύξη)

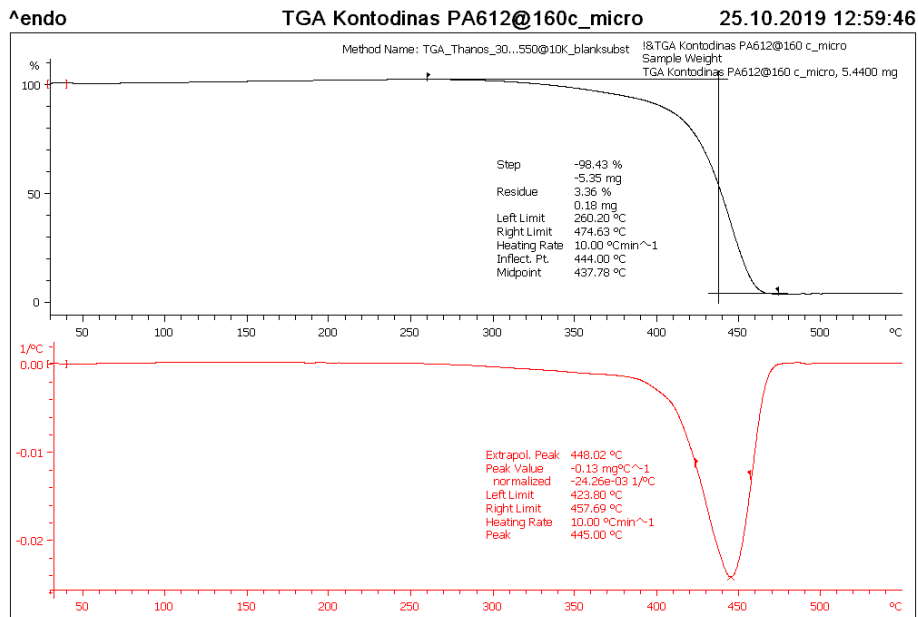


Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

Γράφημα 87. DSC βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSP</sub>=170°C (2ος κύκλος θέρμανσης)

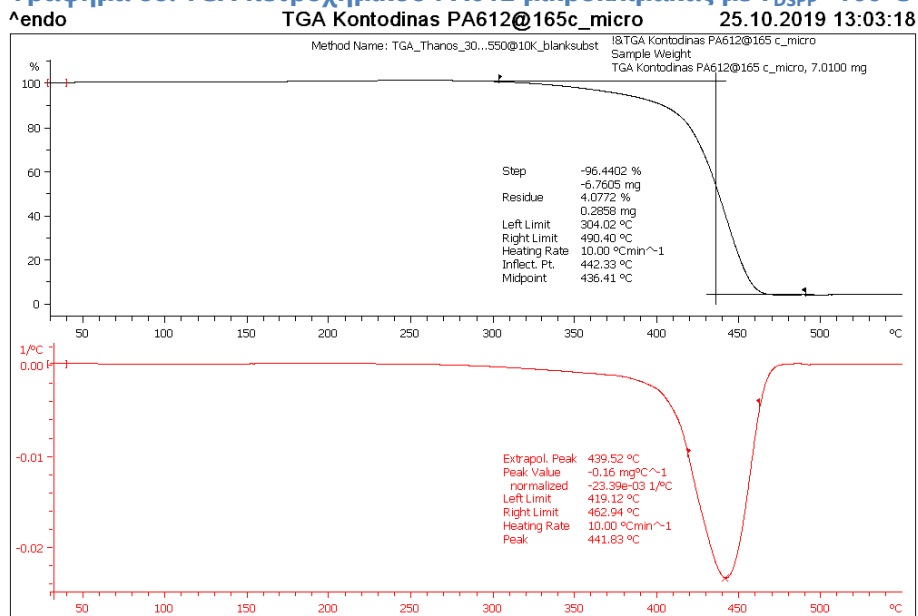
**Παράγραφος 2.4.3**



Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

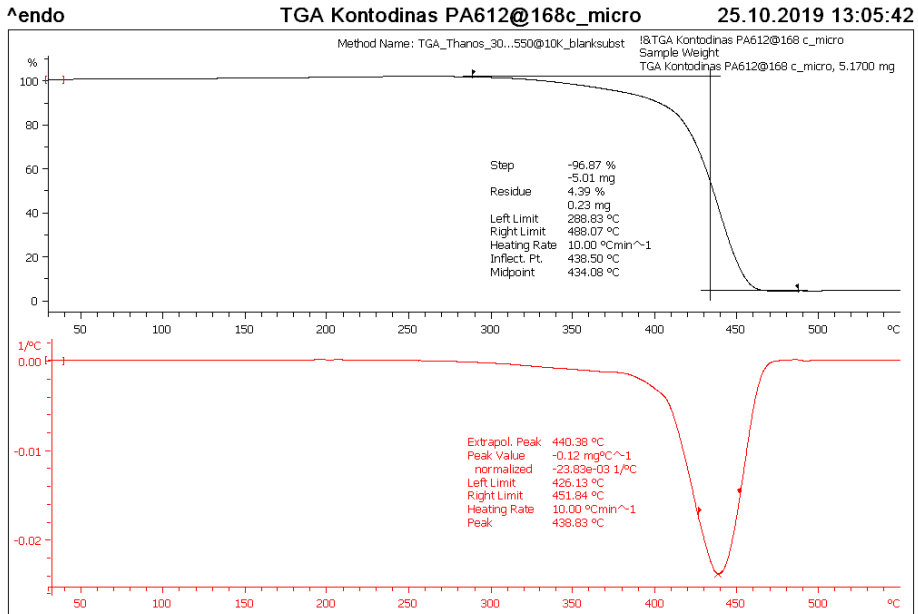
**Γράφημα 88. TGA πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=160°C**



Lab: METTLER

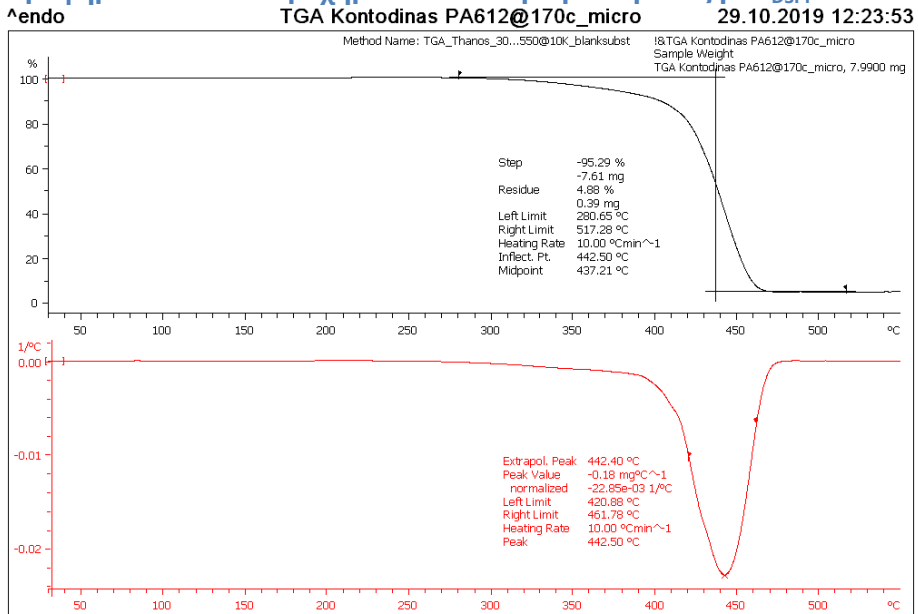
STAR® SW 9.20

**Γράφημα 89. TGA πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=165°C**



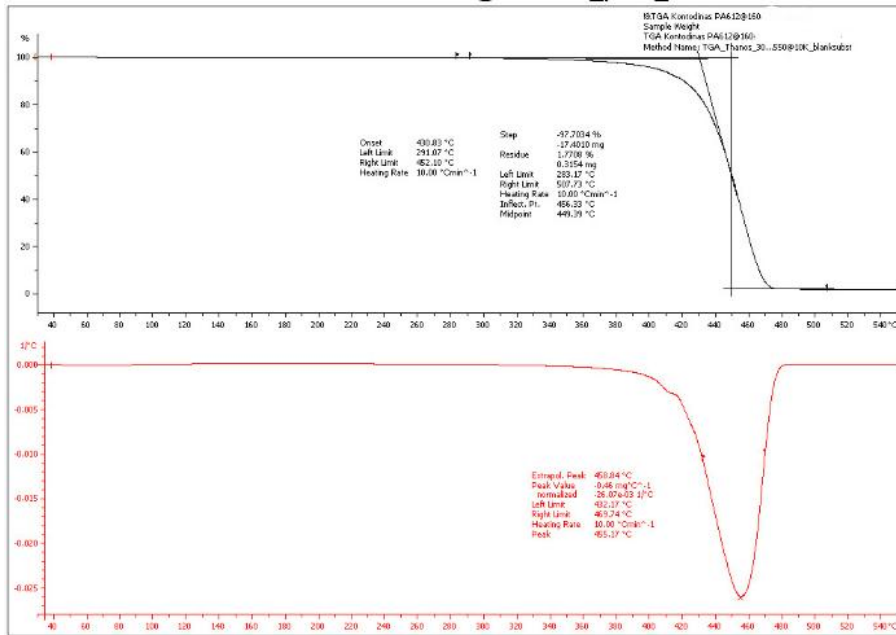
Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 90. TGA πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=168°C



Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 91. TGA πετροχημικού PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=170°C



Lab: METTLER

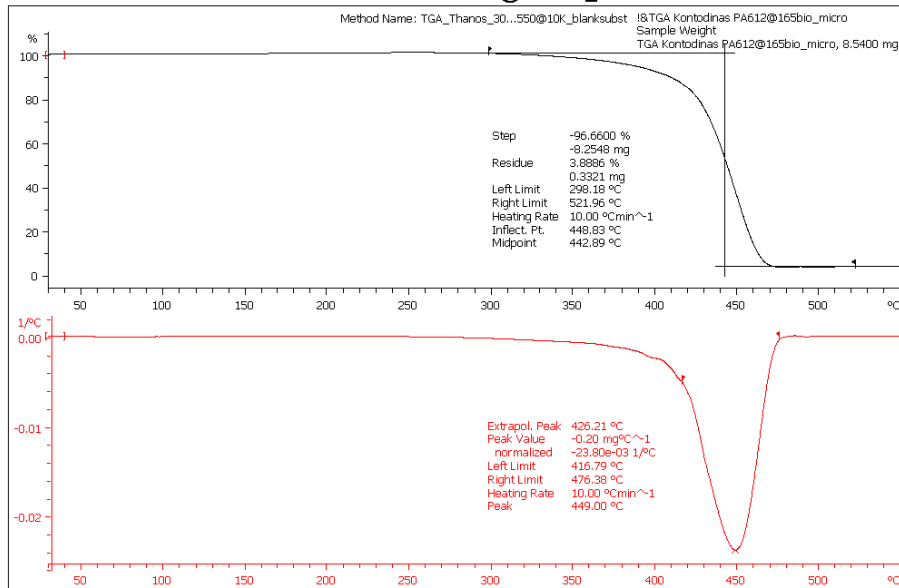
STAR® SW 9.20

**Γράφημα 92. TGA βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSP</sub>=160°C**

Λendo

TGA Kontodinas PA612@165bio\_micro

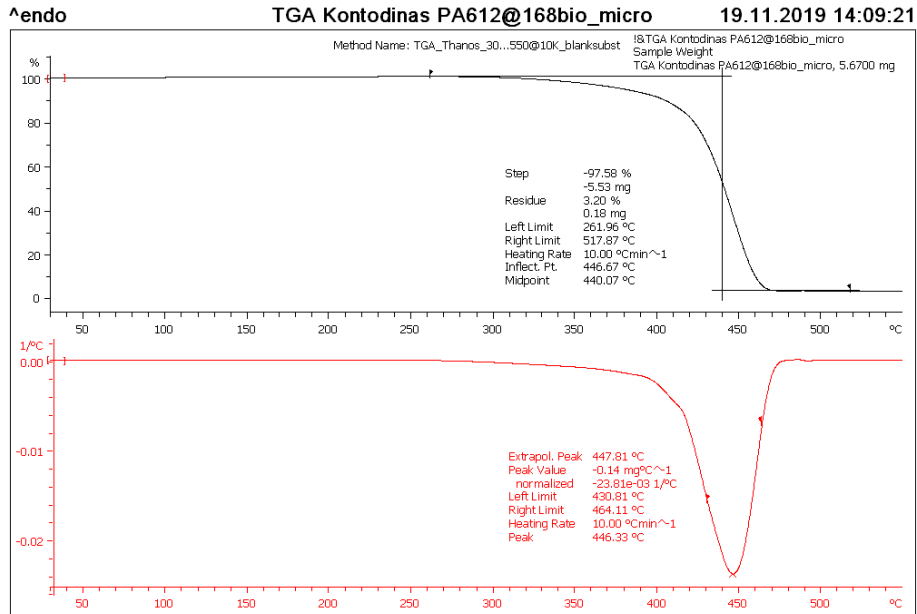
10.12.2019 12:00:45



Lab: METTLER

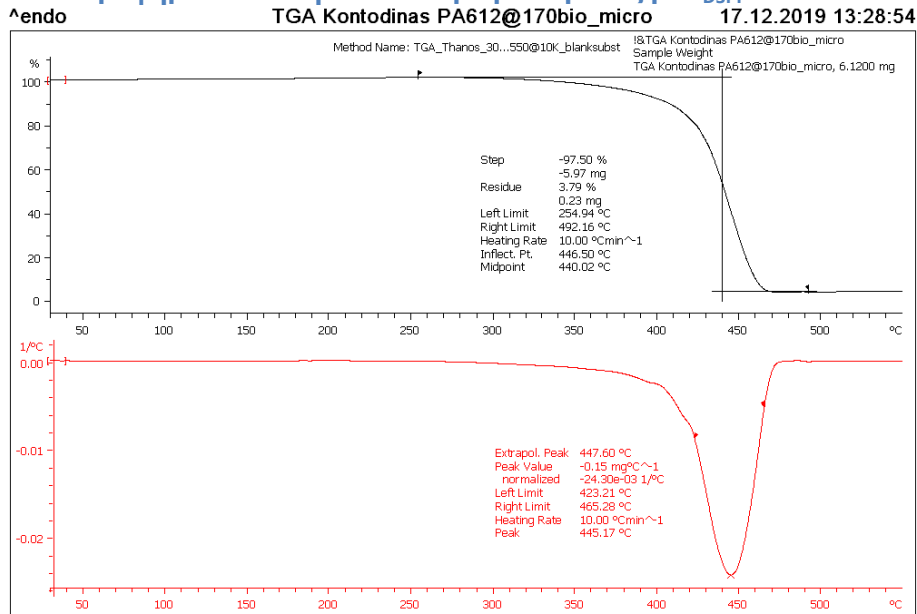
STAR® SW 9.20

**Γράφημα 93. TGA βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSP</sub>=165°C**



Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 94. TGA βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=168°C

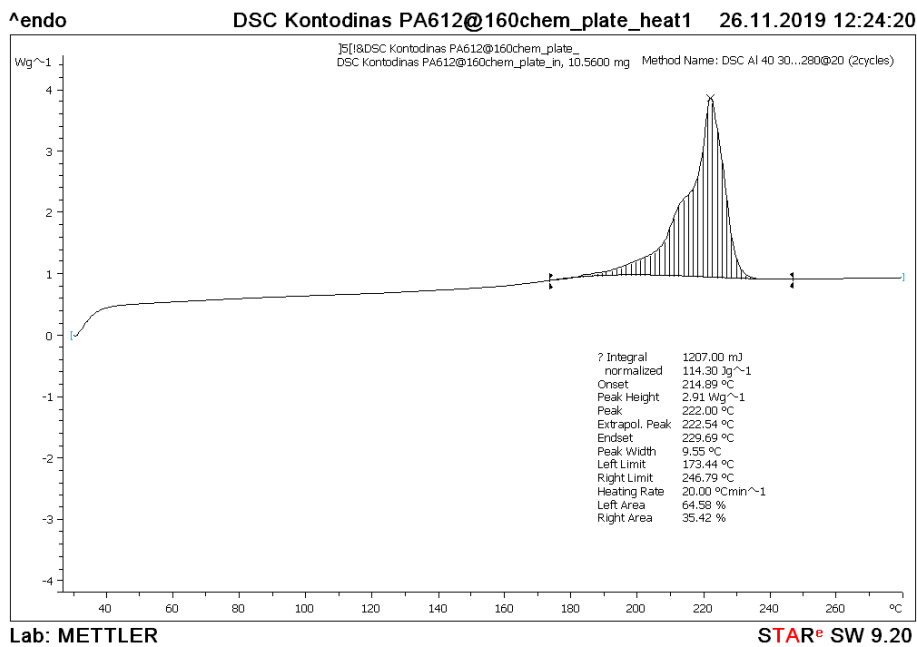


Lab: METTLER STAR® SW 9.20

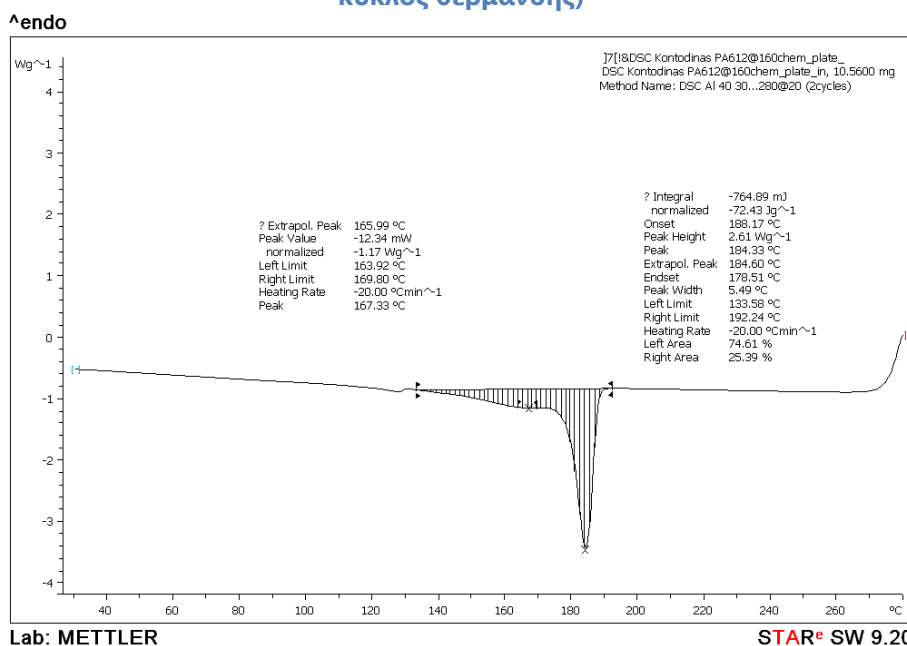
Γράφημα 95. TGA βιο PA612 μικροκλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=170°C

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>:

### Παράγραφος 3.4.4

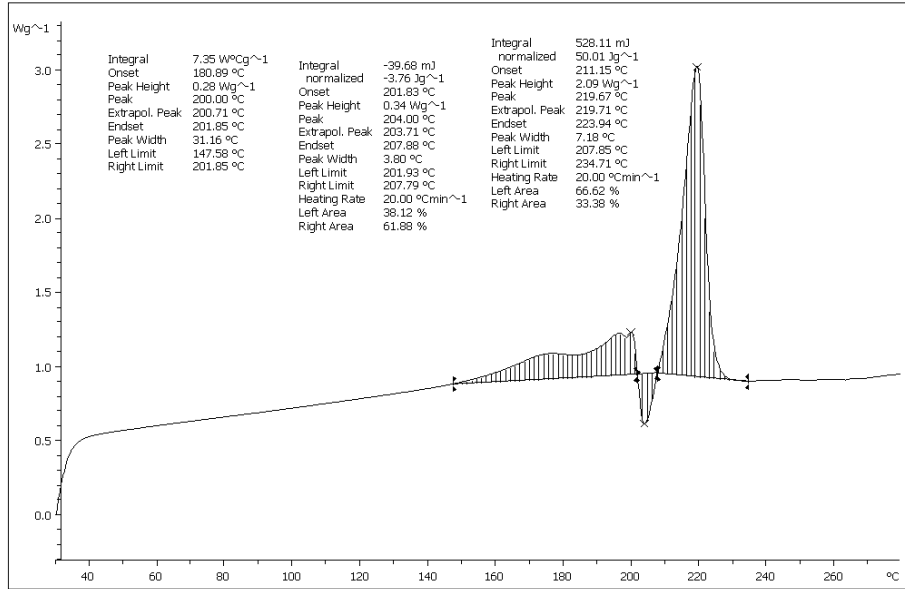


Γράφημα 96. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 160^{\circ}\text{C}$  (1<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 97. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 160^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)

^endo



Lab: METTLER

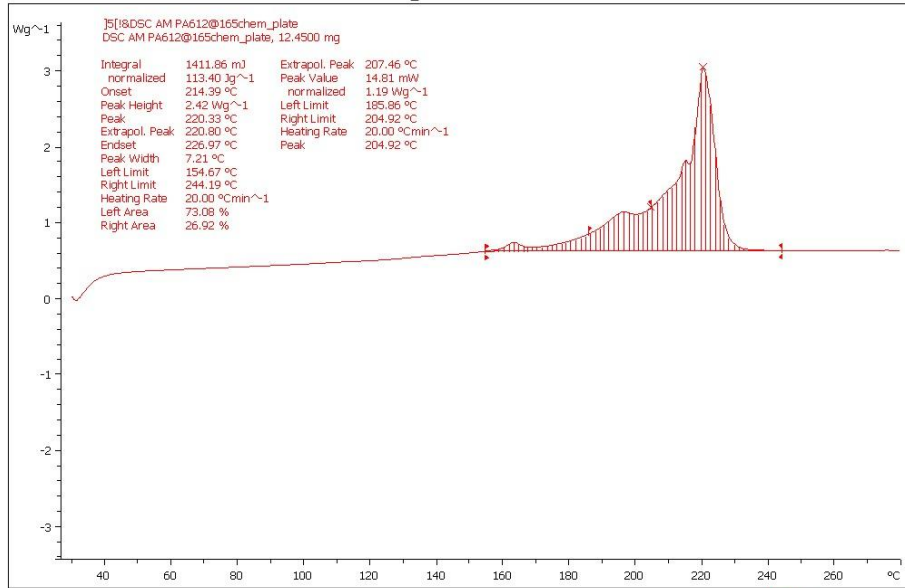
STAR® SW 9.20

Γράφημα 98. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D50P}=160^{\circ}\text{C}$  ( $2^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)

^endo

DSC AM PA612@165 chem\_plate (1st heat)

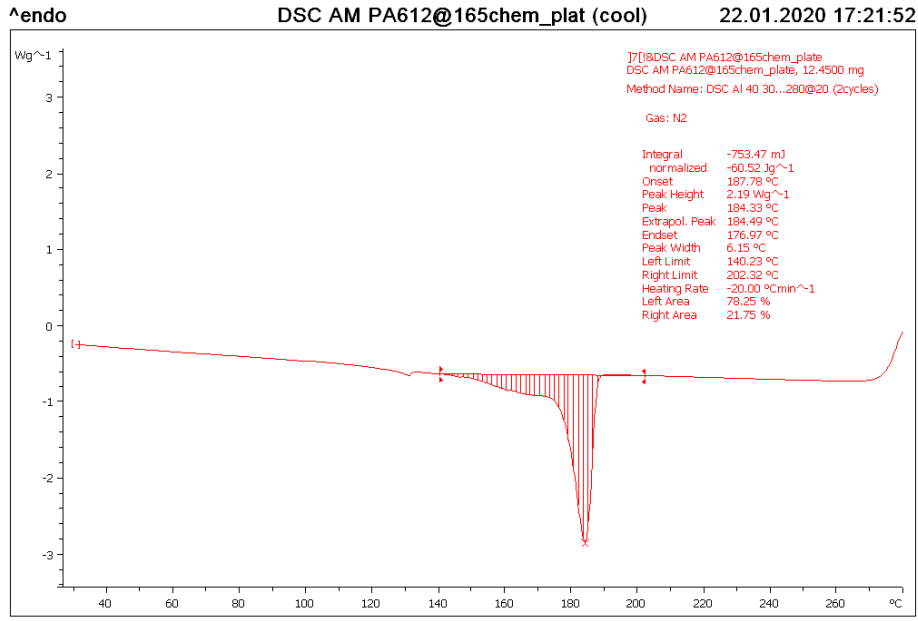
22.01.2020 17:19:46



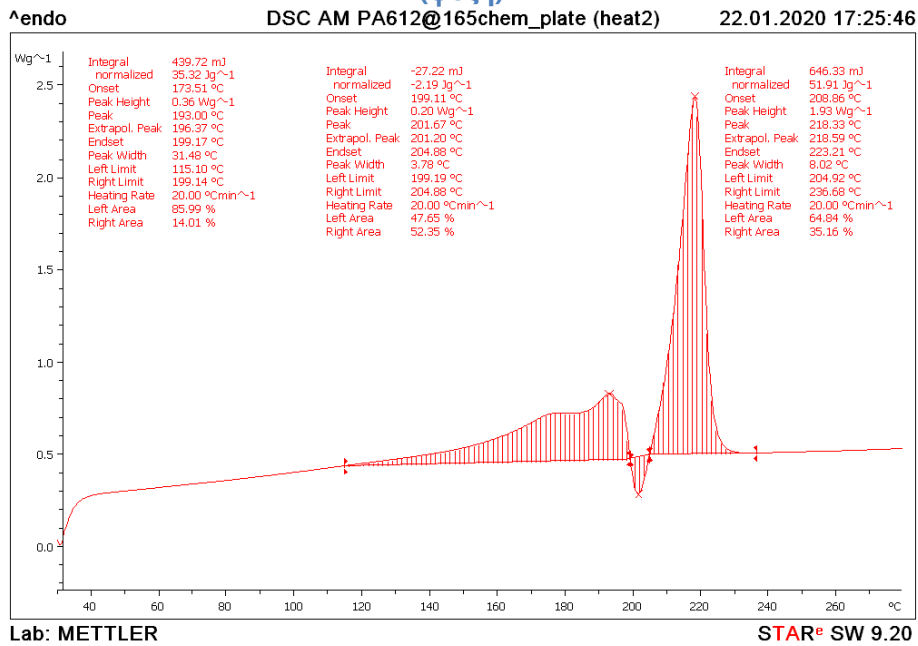
Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

Γράφημα 99. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D50P}=165^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)



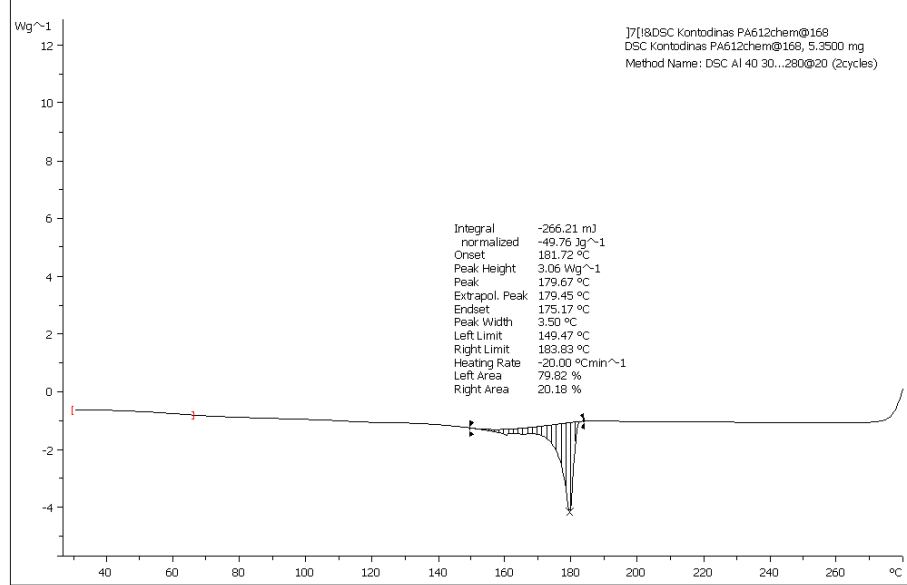
Γράφημα 100. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D5PP}=165^{\circ}\text{C}$   
(ψύξη)



Γράφημα 101. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D5PP}=165^{\circ}\text{C}$   
(2<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης)



^endo DSC Kontodinas PA612chem@chem\_cooling 11.11.2019 11:17:55

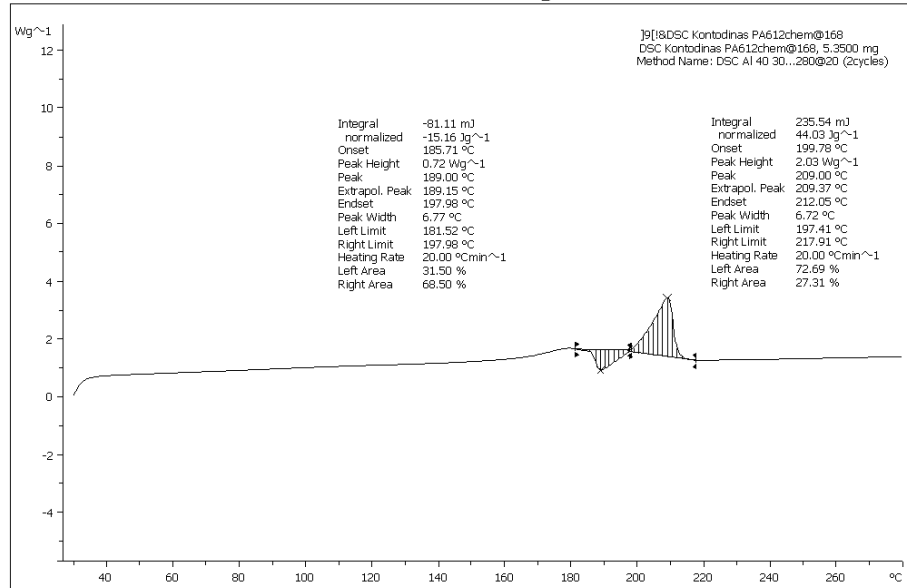


Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

Γράφημα 102. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 168^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)

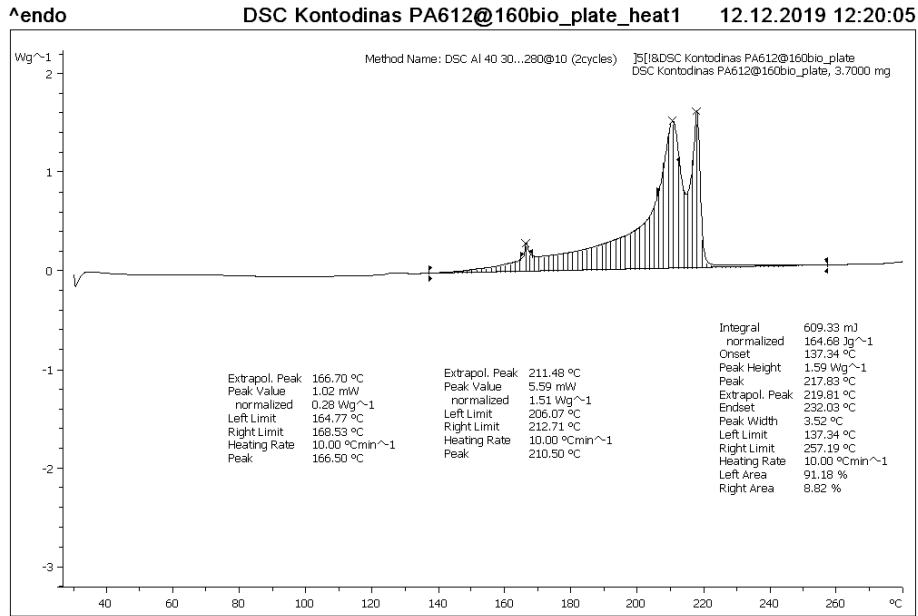
^endo DSC Kontodinas PA612chem@168\_heating 11.11.2019 11:23:40



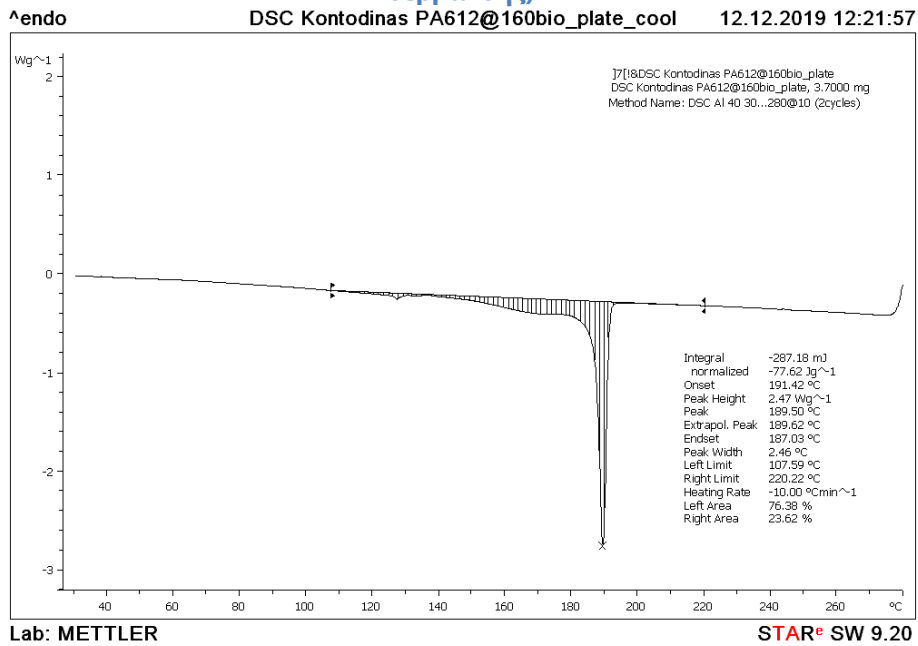
Lab: METTLER

STAR® SW 9.20

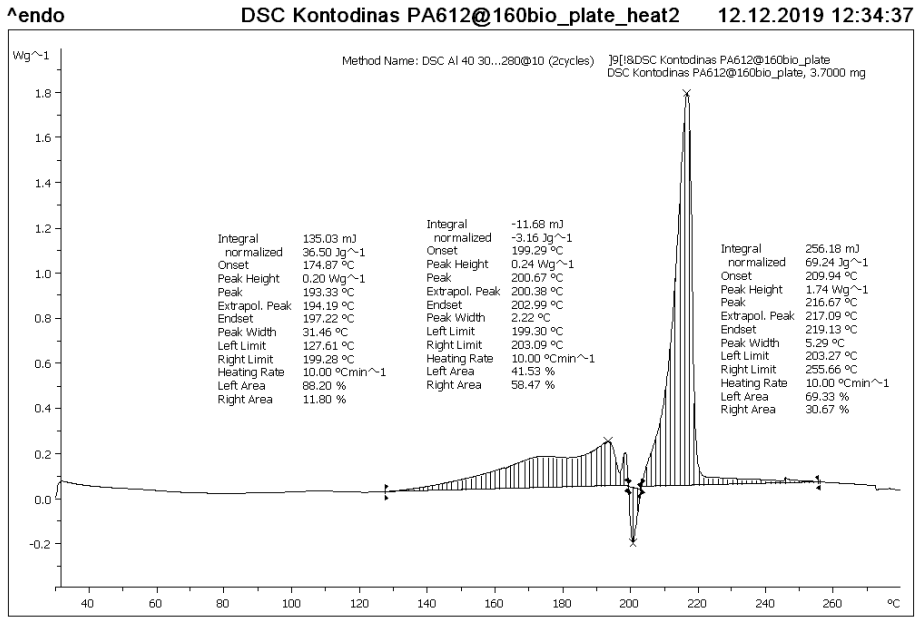
Γράφημα 103. DSC πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 168^{\circ}\text{C}$  (2<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης)



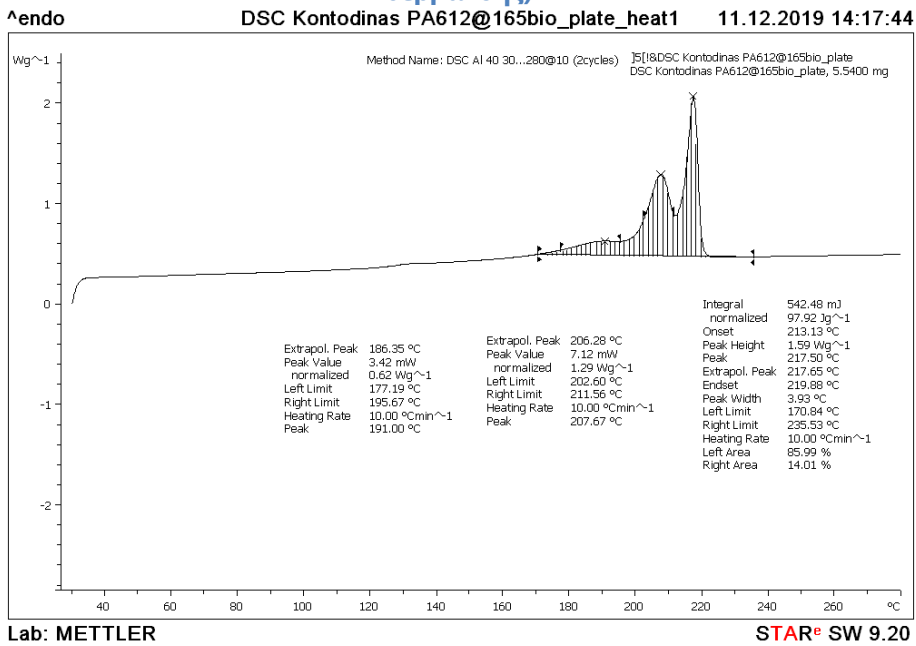
Γράφημα 104. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSPP}=160^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)



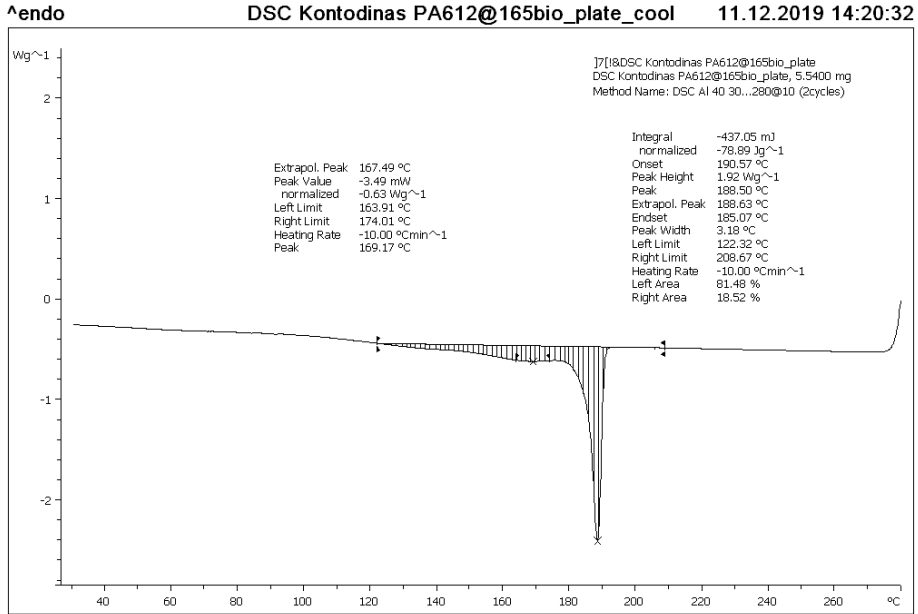
Γράφημα 105. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSPP}=160^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)



Γράφημα 106. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D5PP} = 160^{\circ}\text{C}$  ( $2^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)

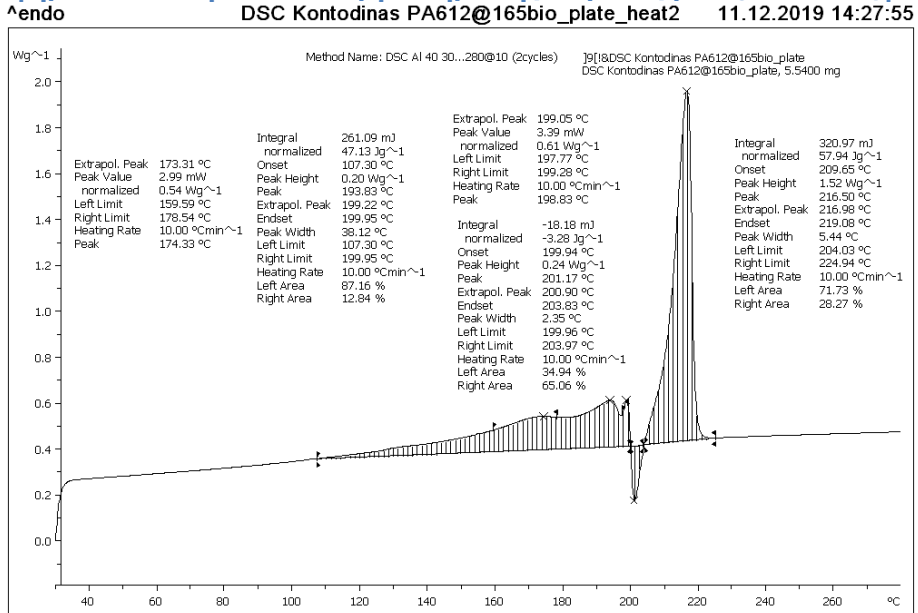


Γράφημα 107. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{D5PP} = 165^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)



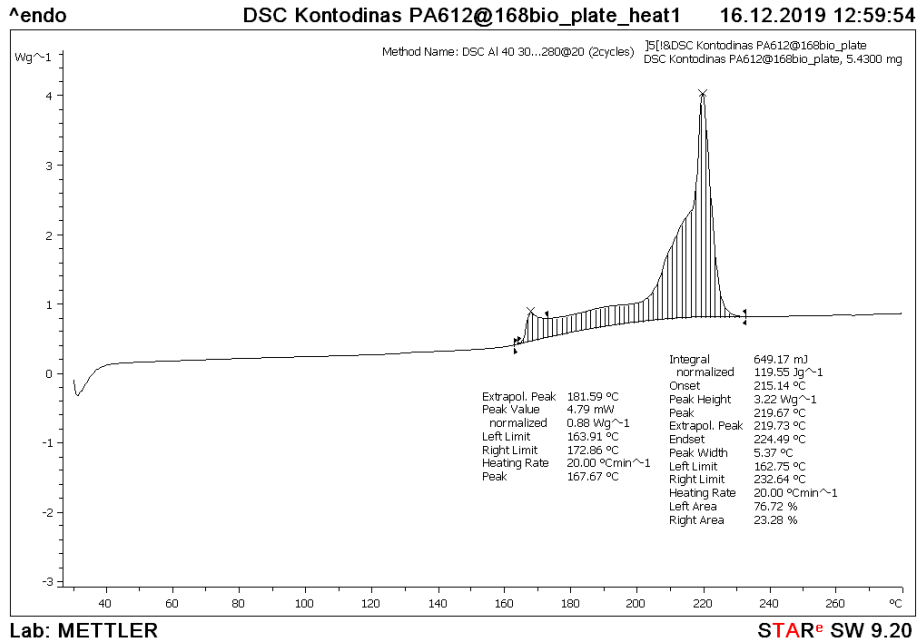
Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 108. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSP</sub> = 165°C (ψύξη)

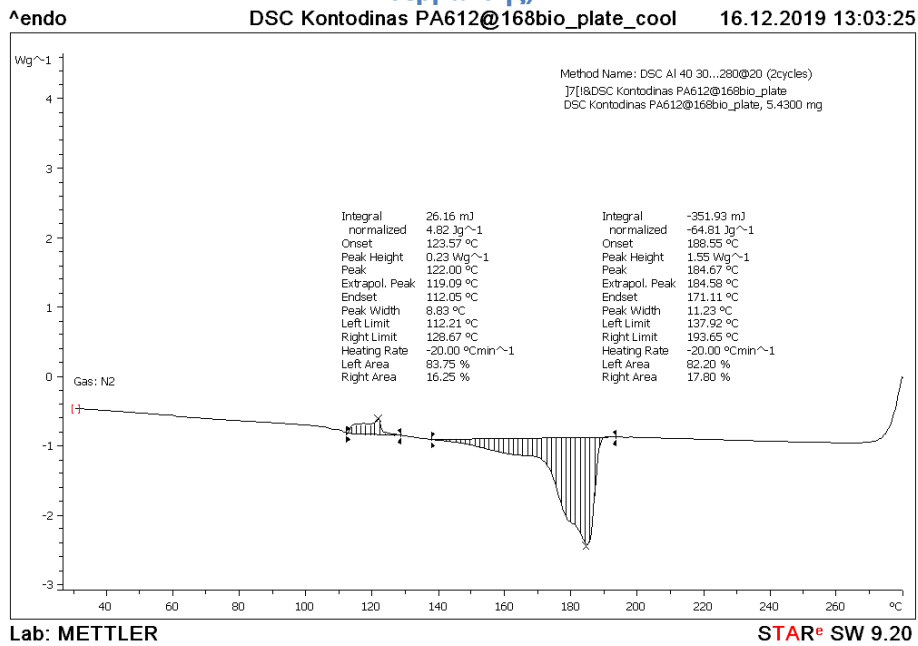


Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 109. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSP</sub> = 165°C (2<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης)



Γράφημα 110. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 168^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\circ}\text{C}$  κύκλος θέρμανσης)

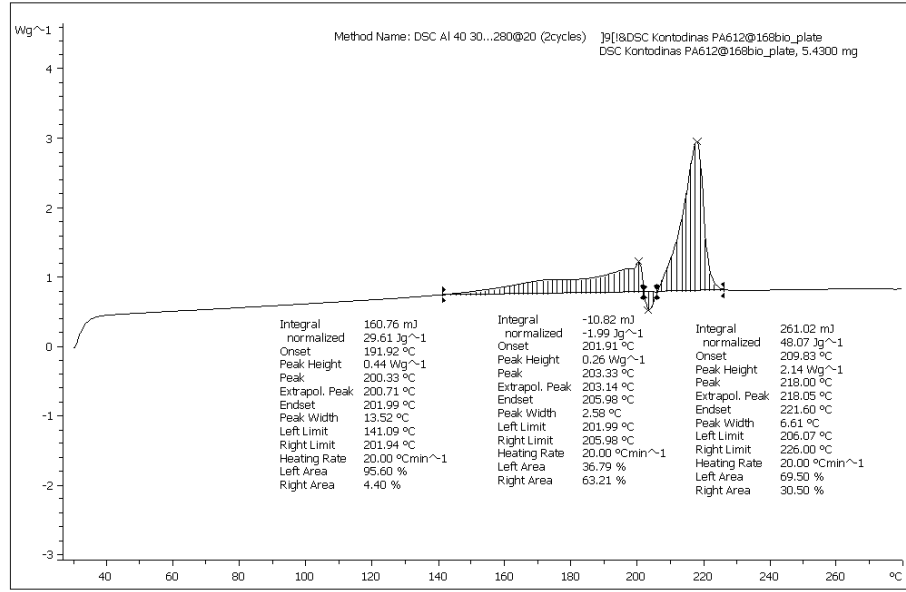


Γράφημα 111. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP} = 168^{\circ}\text{C}$  (ψύξη)

^endo

DSC Kontodinas PA612@168bio\_plate\_heat2

16.12.2019 13:08:30

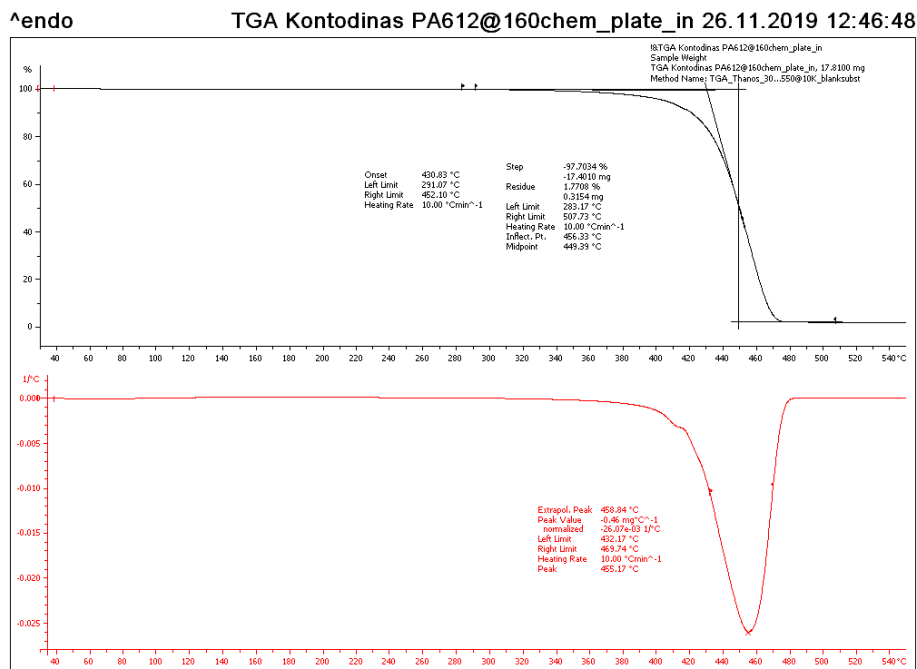


Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

Γράφημα 112. DSC βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSP}$ =168°C (2<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης)

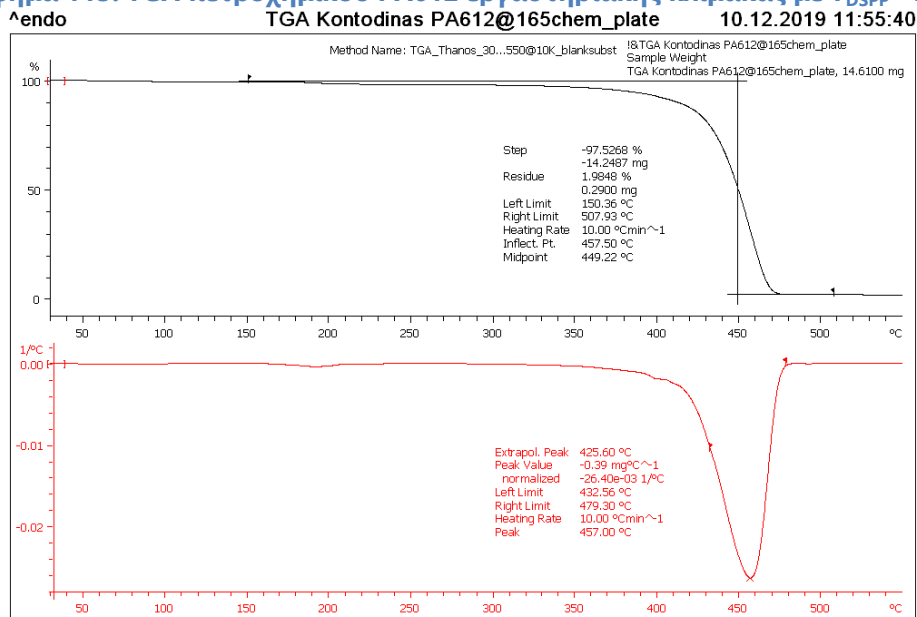
### Παράγραφος 3.4.5



Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

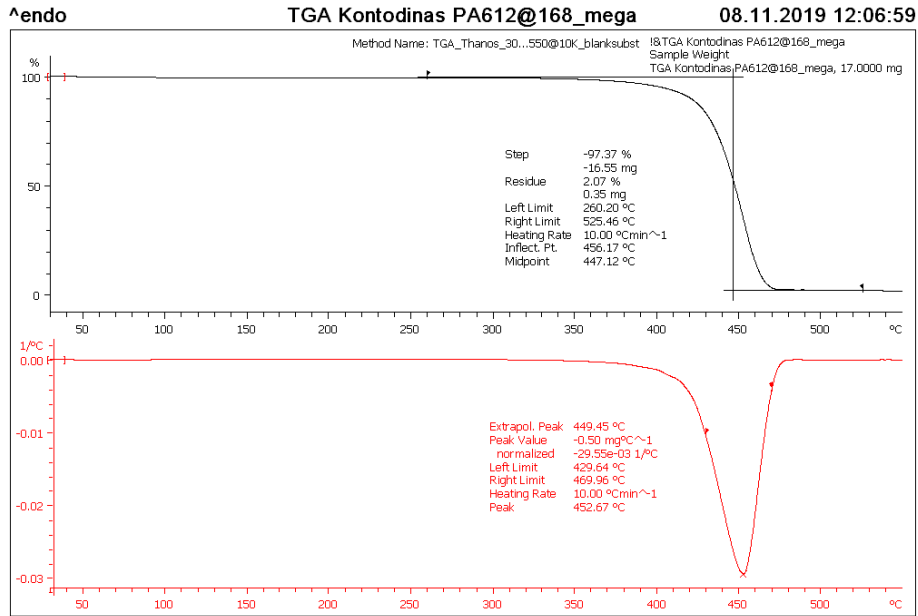
Γράφημα 113. TGA πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSP</sub>=160°C



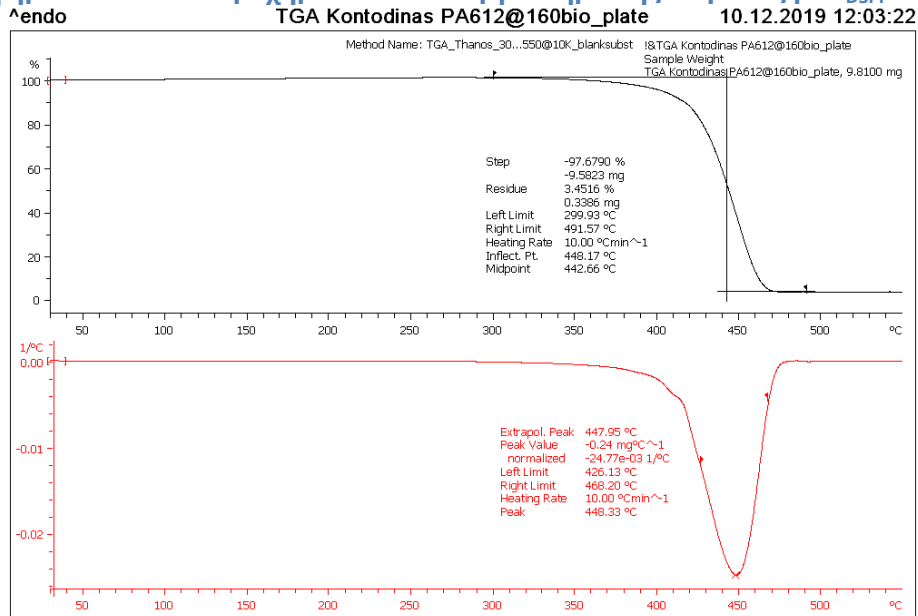
Lab: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

Γράφημα 114. TGA πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSP</sub>=165°C

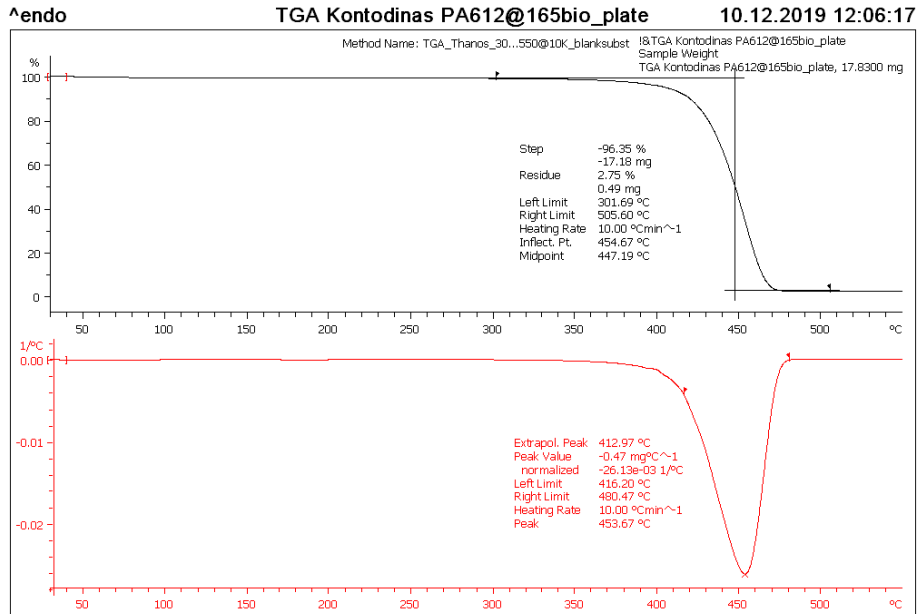


Γράφημα 115. TGA πετροχημικού PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSPP}=168^{\circ}\text{C}$



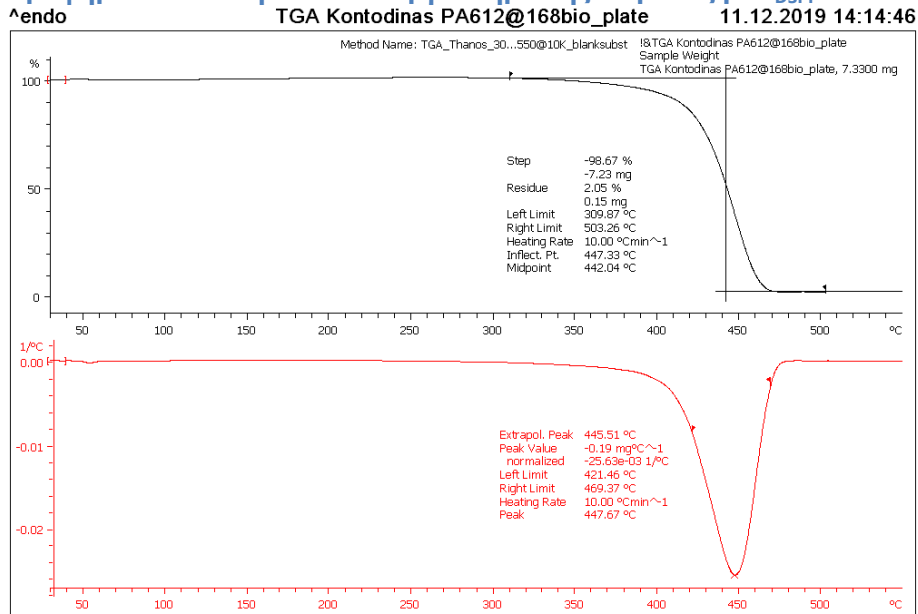
Γράφημα 116. TGA βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με  $T_{DSPP}=160^{\circ}\text{C}$





Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 117. TGA βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=165°C



Lab: METTLER STAR® SW 9.20

Γράφημα 118. TGA βιο PA612 εργαστηριακής κλίμακας με T<sub>DSPP</sub>=168°C