ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την παραγωγή αλειφατικών πολυαμιδίων: Πολυαμίδιο 12.12

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

Πρόλογος / Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κυρίας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα, και είχε ως αντικείμενο την παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω διεργασίας Άμεσου Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Δυστυχώς η πανδημία του κορονοϊού (covid-19) οδήγησε σε δυσκολίες κατά την διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων τα οποία απαιτούσαν φυσική παρουσία, ωστόσο η εργασία ολοκληρώθηκε με επιτυχία και σηματοδοτεί το τέλος της φοίτησής μου στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Με την ευκαιρία αυτή θα ήθελα να αφιερώσω μερικές λέξεις με σκοπό να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους των οποίων η βοήθεια ήταν ιδιαίτερα σημαντική κατά την διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και των σπουδών μου γενικότερα.

Πρωτίστως, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κα. Σταματίνα Βουγιούκα καθώς και στον ομότιμο καθηγητή Κωνσταντίνο Δ. Παπασπυρίδη τόσο για την ευκαιρία που μου δόθηκε να δουλέψω στο ΕΤΠ σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα, όσο και για την συνεργασία, την υπομονή και την καθοδήγηση που μου παρείχαν σε όλη την περίοδο διεξαγωγής της εργασίας μου. Δίχως την πολυετή εμπειρία και τις γνώσεις τους δεν θα είχα καταφέρει να αντιμετωπίσω τα προβλήματα που προέκυψαν στην πορεία των πειραμάτων και για τον λόγο αυτό τους ευχαριστώ θερμά.

Στις ευχαριστίες μου δεν θα μπορούσε να παραληφθεί η υποψήφια διδάκτορας Αγγελική Μυταρά, με την οποία βρισκόμουν σε καθημερινή επαφή (όποτε το επέτρεπαν οι συνθήκες) και αναμφίβολα ο ρόλος της ήταν καθοριστικός στην υλοποίηση της εργασίας μου. Οι γνώσεις, η εργατικότητα και η υποστήριξη της ήταν ανεκτίμητες και αισθάνομαι ιδιαίτερα τυχερός που δούλεψα υπό την αιγίδα της.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Κωνσταντίνα Χρονάκη για τις γνώσεις και τις συμβουλές της κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων μου. Παράλληλα ευχαριστώ όλα τα μέλη του ΕΤΠ, τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ (μέλος ΕΔΙΠ), τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, τους υποψήφιους διδάκτορες

Χρήστο Ζωτιάδη, Χριστίνα Γκουντέλα, Παναγιώτη Κετίκη, Χρήστο Παναγιωτόπουλο και Βασίλη Νικιτάκο. Επίσης ένα ευχαριστώ προς τους συμφοιτητές μου, που εκπόνησαν παράλληλα με εμένα την διπλωματική τους, ευχαριστώ λοιπόν: Άκη, Δημήτρη, Βασιλεία, Άννα, Γεράσιμε, Μπάμπη και Διονυσία.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και όλους τους ανθρώπους που αγαπάω και με στηρίζουνε καθημερινά. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην γιαγιά μου, η οποία έφυγε από τη ζωή στην αρχή του έτους και την οποία σκεφτόμουν διαρκώς κατά την συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας, την οποία και της αφιερώνω.

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες i
Περιεχόμενα iii
Κατάλογος Πινάκων vii
Κατάλογος Σχημάτων viii
Κατάλογος Εικόνων x
Περίληψη xiii
Abstract xv
Κεφάλαιο 1: Πολυαμίδια 18
1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια 18
1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων 20
1.2.1. Μηχανικές και Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων 22
1.2.2. Χημικές ιδιότητες Πολυαμιδίων 30
1.3. Πολυαμίδια Μακράς Αλειφατικής Αλυσίδας 30
1.3.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια μακράς αλειφατικής αλύσου 30
1.3.2. Δομή και Ιδιότητες πολυαμιδίων μακράς αλειφατικής αλύσου 31
1.3.3. Πολυαμίδια μακράς αλύσου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες 36
Κεφάλαιο 2: Πολυαμίδιο 1212 39
2.1. Εισαγωγή στο πολυαμίδιο 1212 39
2.2. Συμβατική μέθοδος παραγωγής πολυαμιδίου 1212 40
2.3. Μονομερή του πολυαμιδίου 1212 42
2.3.1. Διαμίνη 42
2.3.2. Διοξύ 44
2.4. Δομή και Ιδιότητες πολυαμιδίου 1212 47
2.4.1. Κρυσταλλικότητα 48
2.4.2. Θερμικές Ιδιότητες 52

2.4.3. Μορφολογία 54
2.4.4. Ρεολογία και Μηχανικές Ιδιότητες 55
2.4.5. Υγροσκοπικότητα 57
2.5. Εφαρμογές του πολυαμιδίου 1212 58
Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης 63
3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης 63
3.2. Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης 66
3.3. Παράμετροι που επηρεάζουν τον SSP 68
3.3.1. Θερμοκρασία 68
3.3.2. Διάχυση Παραπροϊόντος 69
3.3.3. Κατάλυση 69
3.4. Παραδείγματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης 70
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος 75
4.1. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας 75
4.2. Παρασκευή πολυαμιδικού άλατος 1212 75
4.2.1. Εισαγωγή στην παρασκευή πολυαμιδικού άλατος 1212 75
4.2.2. Πειραματική διαδικασία παραγωγής πολυαμιδικού άλατος 1212 ... 77
4.3. Πειράματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στη μικροκλίμακα 80
4.3.1. Εισαγωγή DSSP στη μικροκλίμακα 80
4.3.2. Πειραματική διαδικασία DSSP στη μικροκλίμακα 82
4.4. Πειράματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε εργαστηριακή κλίμακα 83
4.4.1. Εισαγωγή DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα 83
4.4.2. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα 83
4.4.3. Πολυμερισμός τήγματος πολυαμιδίου 1212 (συμβατική τεχνική) 89
4.4.4. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης στην εργαστηριακή κλίμακα .. 89

4.5. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού 91
4.5.1. Ανάλυση κοκκομετρίας με σκέδαση δέσμης Laser (Laser Diffraction Mastersizer micro) 91
4.5.2. Φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) 92
4.5.3. Περίθλαση με ακτίνες X (X-Ray Diffraction-XRD) 95
4.5.4. Ανάλυση ακραίων ομάδων 95
4.5.5. Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος πολυμερούς 98
4.5.6. Θερμικές ιδιότητες μέσω θερμικής ανάλυσης 100
Κεφάλαιο 5: Παραγωγή πολυαμιδικού άλατος 1212 – Αποτελέσματα και συζήτηση 107
5.1. Σταθμική απόδοση διεργασίας παραγωγής πολυαμιδικού άλατος 1212 107
5.2. Ανάλυση κοκκομετρίας πολυαμιδικού άλατος 1212 108
5.3. Φασματομετρικές αναλύσεις πολυαμιδικού άλατος 1212 109
5.3.1. XRD 109
5.3.2. ATR 110
5.4. Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδικού άλατος 1212 113
5.5. Θερμική ανάλυση πολυαμιδικού άλατος 1212 113
5.5.1. DSC 113
5.5.2. TGA 115
Κεφάλαιο 6: Πειράματα DSSP πολυαμιδίου 1212 στη μικροκλίμακα 117
6.1. Εισαγωγή πειραμάτων μικροκλίμακας 117
6.2. Χαρακτηρισμός δομής προϊόντων DSSP σε μικροκλίμακα-Ανάλυση εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) 122
6.3. Ανάλυση θερμικών ιδιοτήτων για τα πειράματα στη μικροκλίμακα 125
6.3.1. DSC 125

6.3.2. TGA 128
6.3.3. Σύνοψη 129
6.4. Ανάλυση κινητικής DSSP με τη μέθοδο Friedman 130
6.4.1. Θεωρητικό υπόβαθρο 130
6.4.2. Πειραματική διαδικασία 132
6.4.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός 133
Κεφάλαιο 7: Πειράματα DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα – Αποτελέσματα και συζήτηση 139
7.1. Εισαγωγή στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας 139
7.2. Πείραμα πολυμερισμού τήγματος εργαστηριακής κλίμακας 139
7.3. Άμεσος πολυμερισμός σε στερεά κατάσταση εργαστηριακής κλίμακας 143
7.3.1. Μορφολογία και σχολιασμός προϊόντων DSSP στην εργαστηριακή κλίμακα 143
7.3.2. Χαρακτηρισμός προϊόντων PA1212 από DSSP σε αντιδραστήρα πλάκα 146
7.4. Επίδραση γεωμετρίας αντιδραστήρων 154
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις 157
8.1. Συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας 157
8.1.1. Συμπεράσματα από την παραγωγή πολυαμιδικού άλατος 158
8.1.2. Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης 158
8.1.3. Σύγκριση DSSP με τη μέθοδο πολυμερισμού τήγματος 159
8.1.4. Σύγκριση αντιδραστήρα πλάκας με κυλινδρικό αντιδραστήρα 160
8.1.5. Επίλογος 161
8.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα και ανάπτυξη 162
Βιβλιογραφία 165

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1: Μηχανικές ιδιότητες πλήρως αλειφατικών πολυαμιδίων. Μέτρηση 23 °C, 50% RH (Relative Humidity) [11]. 22
Πίνακας 1-2: Θερμοκρασίες τήξεως πλήρως αλειφατικών πολυαμιδίων. 29
Πίνακας 5-1: Μαζικές αποδόσεις παρασκευών άλατος PA 1212..... 107
Πίνακας 5-2: Ανάλυση κοκκομετρίας με σκέδαση laser πολυαμιδικού άλατος 1212..... 109
Πίνακας 5-3: Αποτελέσματα ανάλυσης ακραίων ομάδων μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης..... 113
Πίνακας 5-4: Θερμικές ιδιότητες αλάτων πολυαμιδίου 1212 116
Πίνακας 6-1: Απώλεια μάζας και διαμίνης, $t_{1/2}$ κατά τον DSSP στη μικροκλίμακα. 120
Πίνακας 6-2: Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων 1212 μικροκλίμακας, από πάνω προς τα κάτω για τα σετ 1,2,3 αντίστοιχα..... 130
Πίνακας 6-3: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 1212: Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα 134
Πίνακας 6-4: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 612: Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα. 136
Πίνακας 7-1: Σύνοψη πειραμάτων πολυμερισμού εργαστηριακής κλίμακας... 139
Πίνακας 7-2: Ακραίες ομάδες και μοριακό βάρος PA1212 παραγόμενο μέσω πολυμερισμού τήγματος..... 141
Πίνακας 7-3: Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδίου 1212 από πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα. 148
Πίνακας 7-4: Αποτελέσματα καθαρισμού προϊόντων DSSP με οξικό οξύ. 148
Πίνακας 7-5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος πειραμάτων πολυμερισμού σε εργαστηριακή κλίμακα. 150
Πίνακας 7-6: Σύνοψη θερμικών ιδιοτήτων από πειράματα DSSP εργαστηριακής κλίμακας στον αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας. 154
Πίνακας 7-7: Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδίου 1212 παραγόμενο μέσω DSSP. Επίδραση γεωμετρίας αντιδραστήρα..... 155

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 5-1: Καμπύλη κατανομής μεγέθους σωματιδίων άλατος 1212. 108
Σχήμα 5-2: Φασματογράφημα XRD πολυαμιδικού άλατος 1212. 110
Σχήμα 5-3: Ανάλυση πολυαμιδικών αλάτων 1212 μέσω ATR για τις παρτίδες 1, 2 και 3. 111
Σχήμα 5-4: Σύγκριση εμπορικού άλατος πολυαμιδίου 66 (μπλε) με το παραχθέν πολυαμιδικό άλας 1212 (κόκκινο). 112
Σχήμα 5-5: Διάγραμμα DSC πολυαμιδικού άλατος 1212 παρτίδας 2 και 4. 114
Σχήμα 5-6: Θερμογράφημα TGA πολυαμιδικών αλάτων 1212. 115
Σχήμα 6-1: DSSP του πολυαμιδικού άλατος 1212 σε μικροκλίμακα: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης. 118
Σχήμα 6-2: DSSP πολυαμιδικού άλατος PA 1212: Επίδραση ρυθμού προθέρμανσης και παρουσίας καταλύτη βορικού οξέος 1%. 119
Σχήμα 6-3: Γράφημα ATR δείγματος πολυαμιδίου μικροκλίμακας στους 162 ^{o}C για 18 (πράσινο) και 24 (μπλε) ώρες. 122
Σχήμα 6-4: Γράφημα ATR δείγματος πολυαμιδίου μικροκλίμακας στους 165 ^{o}C για 15 h σε σύγκριση με πολυαμιδικό άλας 1212. 124
Σχήμα 6-5: Σύγκριση φασμάτων εμπορικού πολυαμιδίου 66 (μπλε) με πολυαμίδιο 1212 παραγόμενο από πολυμερισμό στη μικροκλίμακα (κόκκινο). 125
Σχήμα 6-6: Γράφημα DSC, 1^{η} θέρμανση για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας. 126
Σχήμα 6-7: Γράφημα DSC, ψύξη για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας. 127
Σχήμα 6-8: Γράφημα DSC 2^{η} θέρμανση για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας. 127
Σχήμα 6-9: Θερμογράφημα δείγματος πολυμερισμού σε μικροκλίμακα, 15 ώρες στους 160 και 165°C. 128
Σχήμα 6-10: Θερμογράφημα πολυμερισμού μικροκλίμακας, δείγμα με καταλύτη. 129
Σχήμα 6-11: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 1212: Παράγωγος της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία. 134
Σχήμα 6-12: Συνάρτηση ενέργειας ενεργοποίησης ως προς τη μετατροπή για τον DSSP του πολυαμιδικού άλατος PA1212. 135

Σχήμα 6-13: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 612: Παράγωγος της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία. 136
Σχήμα 6-14: Συνάρτηση ενέργειας ενεργοποίησης ως προς τη μετατροπή για τον DSSP του πολυαμιδικού άλατος PA612. 137
Σχήμα 7-1: Γράφημα DSC δείγματος από πολυμερισμό τήγματος εργαστηριακής κλίμακας του πολυαμιδίου 1212. 142
Σχήμα 7-2: Θερμογράφημα TGA δείγματος από πολυμερισμό τήγματος εργαστηριακής κλίμακας του πολυαμιδίου 1212. 142
Σχήμα 7-3: Σύγκριση φασμάτων ATR προϊόντων πολυαμιδίου 1212 εργαστηριακής κλίμακας και πολυαμιδικού άλατος. 147
Σχήμα 7-4: Κορυφή ATR πολυμερισμού ως προς τη μετατροπή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. 149
Σχήμα 7-5: Ιξώδες πολυαμιδίου 1212 και μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. 150
Σχήμα 7-6: Σύγκριση γραφημάτων TGA πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας πριν την έκπλυση με οξικό οξύ. 152
Σχήμα 7-7: Σύγκριση ακραίων αμινομάδων με «σκαλοπάτι» πολυσυμπύκνωσης από θερμογράφημα TGA σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. 152
Σχήμα 7-8: Θερμογράφημα από όργανο TGA πολυαμίδιο 1212 πριν και μετά την έκπλυση με οξικό οξύ. 153
Σχήμα 7-9: Γραφήματα από ανάλυση DSC για τα πειράματα 3 και 4 στην εργαστηριακή κλίμακα. 153

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1-1: AB και AABB πολυαμίδια 18
Εικόνα 1-2: Χρονοδιάγραμμα καινοτομίας, ανακάλυψης και ρύπανσης πολυμερών. 20
Εικόνα 1-3: Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω συντονισμού [8]. 21
Εικόνα 1-4: (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελί του PA 66, όπου a=0,49nm, b=0,54nm και c=1,72nm. (β) επίπεδο ac του μοναδιαίου κελιού, αλυσίδες σε παράλληλη διάταξη. Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων [10]. 21
Εικόνα 1-5: Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης νερού για το PA 6 [14]. 1: «στενά συνδεδεμένο», 2: «χαλαρά συνδεδεμένο», 3: τριχοειδής συμπύκνωση 24
Εικόνα 1-6: Μηχανισμός διάλυσης πολυαμιδίων, δύο σταδίων. 26
Εικόνα 1-7: Χημική δομή PCL (πάνω) , PA 6 (κάτω).....28
Εικόνα 1-8: Σημείο τήξεως πολυαμιδίων, όπου n εκφράζει το μήκος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας [31]. 31
Εικόνα 1-9: Προσανατολισμός αλυσίδων, αμιδικοί δεσμού και σημείο τήξης [31]. 33
Εικόνα 1-10: (a) α-δομή κρυστάλλου, (b) γ-δομή κρυστάλλου, (c) δομή αμιδικού δεσμού (d) φωτογραφία, του πολυαμιδίου 12 [35]. 34
Εικόνα 1-11: Σχηματική απεικόνιση φαινομένου άρτιου-περιττού στα πολυαμίδια XY. Αριστερά για άρτιο αριθμό μεθυλενίων, βέλτιστο πακετάρισμα και υψηλότερο T_m, Δεξιά για περιττό αριθμό μεθυλενίων μη αποτελεσματικό πακετάρισμα και χαμηλότερο T_m.....35
Εικόνα 1-12: Αντίδραση σύνθεσης αζελαϊκού οξέος (πάνω) και σεβακικού οξέος (κάτω) από κικινελαϊκό οξύ [11]. 38
Εικόνα 2-1: Χημική δομή της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης 42
Εικόνα 2-2: Ολοκυταρρικός βιομετασχηματισμός αλκοολών σε διαμίνες [70]. ..44
Εικόνα 2-3: Χημική δομή του DDDA (a) 2-D , (b) 3-D [71]. 45
Εικόνα 2-4: Οξειδωτική βιομετατροπή λιπαρών οξέων και παραγώγων τους από Candida tropicalis. Το πρώτο βήμα είναι η οξείδωση της «τερματικής» μεθυλομάδας που καταλύεται από ένα σύμπλοκο ω-υδροξυλάσης. Στη συνέχεια, η λιπαρή αλκοόλη μετατρέπεται από μια οξειδάση λιπαρής αλκοόλης ή μια

αλκοολική αφυδρογονάση στην αντίστοιχη αλδεΰδη της. Τέλος, η αλδεϋδομάδα οξειδώνεται σε καρβοξυλομάδα [77]. 47
Εικόνα 2-5: α-δομή από περίθλαση ηλεκτρονίων του νάιλον 1010 [85]. 49
Εικόνα 2-6: β-δομή από περίθλαση ηλεκτρονίων του νάιλον 106 [85]. 49
Εικόνα 2-7: Γραφική αναπαράσταση τρικλινούς κρυσταλλικού συστήματος. 50
Εικόνα 2-8: Ενδόθερμες τήξεως (DSC) του νάιλον 1212 μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυσταλλώσεως [58]. 53
Εικόνα 2-9: Θερμοκρασίες τήξεως σε συνάρτηση με τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για τις κορυφές I, II, III [58]. 53
Εικόνα 2-10: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του νάιλον 1212 [51]. 54
Εικόνα 2-11: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σωματιδίων νάιλον 1212 [52]. 55
Εικόνα 2-12: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) κρυστάλλων νάιλον 1212 [96]. 55
Εικόνα 2-13: SEM στην επιφάνεια ρωγμής δοκιμίου νάιλον 1212 (x1000) [102]. 57
Εικόνα 2-14: Επιφάνεια επαφής σταγόνας απιονισμένου νερού πάνω σε επιφάνεια πλακιδίου πολυαμιδίου 1212 [103]. 58
Εικόνα 2-15: 3-D printed βιονικό πόδι και σκελετός ανόρθωσης σπονδυλικής στήλης [113]. 61
Εικόνα 3-1: Αντιδραστήρας post-SSP βιομηχανικής κλίμακας. 65
Εικόνα 4-1: αντίδραση παραγωγής άλατος PA 1212. 76
Εικόνα 4-2: (α) 1,12 δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη και (β) δωδεκανοδιϊκό οξύ που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του πολυαμιδικού άλατος. 77
Εικόνα 4-3: (α) Διάταξη παρασκευής άλατος του νάιλον 1212, (β) Πολυαμιδικό άλας 1212 σε αιθανόλη. 78
Εικόνα 4-4: Άλας του πολυαμιδίου 1212. 79
Εικόνα 4-5: Διάταξη ξήρανσης σε ξηραντήρα υπό κενό. 79
Εικόνα 4-6: Διάταξη ξήρανσης σε φούρνο υπό κενό. 80
Εικόνα 4-7: Κυλινδρικός αντιδραστήρας. 84
Εικόνα 4-8: Βίδες αντιδραστήρα «πλάκας» καλυμμένες με μονωτικό τεφλόν. ..86
Εικόνα 4-9: Αντιδραστήρας «πλάκας» με φλάτζα καλυμμένη με τεφλόν. 86

Εικόνα 4-10: Αντιδραστήρας «πλάκας» με συρμάτινο πλέγμα για βελτίωση ροής αζώτου. 87
Εικόνα 4-11: Αντιδραστήρας «πλάκας», κλειστός με θερμοστοιχείο. 87
Εικόνα 4-12: Συνολική διάταξη συστήματος άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. 88
Εικόνα 4-13: Σχηματικά η αρχή λειτουργίας του οργάνου ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση δέσμης laser [144]. 91
Εικόνα 4-14: Φασματόμετρο απλής δέσμης (Michelson) [145]. 93
Εικόνα 4-15: Όργανο μεθόδου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης της Bruker. ..94
Εικόνα 4-16: Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino της Metrohm. 98
Εικόνα 4-17: Χωροταξία οργάνου DSC. 101
Εικόνα 4-18: Συσκευή DSC της Mettler Toledo. 103
Εικόνα 4-19: Όργανο TGA/ DSC 1 STAR^{e} System της Mettler Toledo. 105
Εικόνα 6-1: Μορφολογία δειγμάτων μετά τον DSSP σε μικροκλίμακα. 118
Εικόνα 7-1: Πείραμα πολυμερισμού τήγματος PA1212 (α) πριν και (β) μετά. .. 140
Εικόνα 7-2: Προϊόντα πειραμάτων άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα πλάκας εργαστηριακής κλίμακας. Από αριστερά προς τα δεξιά πειράματα στους 160,162,170,165,175 ^{o}C αντίστοιχα. 144

Περίληψη

Βιομηχανικά τα πολυαμίδια κατέχουν εξέχουσα θέση, καθώς έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς λόγω των εξεζητημένων ιδιοτήτων τους. Με την πάροδο του χρόνου κρίθηκε επιτακτική η ανάγκη παραγωγής αλειφατικών πολυαμιδίων μακράς αλύσου λόγω της υψηλής αντοχής τους στην υγρασία. Ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα επιθυμητή η χρήση τεχνικών που είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ο Άμεσος Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης αποτελεί εναλλακτική της οικονομικά και περιβαλλοντικά υποδεέστερης συμβατικής μεθόδου παραγωγής πολυαμιδίων, ωστόσο βρίσκεται σε πρώιμα στάδια.

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά την δυνατότητα παραγωγής του πολυαμιδίου 1212 από μονομερές άλατος 1212 μέσω Απευθείας Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (DSSP). Μείζονος σημασίας για την επιτυχία μία διεργασίας DSSP αποτελεί η διατήρηση της στερεάς κατάστασης και η εξάλειψη του φαινομένου της επίτηξης.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην προκείμενη διπλωματική εργασία αποτελείται από τρία διακριτά στάδια. Στο πρώτο στάδιο περιλαμβάνεται η παραγωγή του πολυαμιδικού άλατος 1212 μέσω αντίδρασης εξουδετέρωσης του δωδεκανοδιϊκού οξέος και της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης, η οποία πραγματοποιήθηκε σε αιθανολικό διάλυμα με ικανοποιητικές αποδόσεις κοντά στο 90%. Ακολούθως το παραγόμενο άλας χαρακτηρίζεται πλήρως μέσω αναλύσεων κοκκομετρίας, περίθλασης ακτινών Χ, υπέρυθρης φασματομετρίας, ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης και θερμικών μεθόδων. Στο δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας λαμβάνουν χώρα πειράματα DSSP στη μικροκλίμακα και εξετάζονται: η επίδραση της θερμοκρασίας, ο χρόνος αντίδρασης, η χρήση καταλύτη και η διαφορά στην προθέρμανση. Από αυτό το στάδιο παρατηρήθηκε ότι είναι δυνατόν ο πολυμερισμός να διεξαχθεί πλήρως σε στερεά κατάσταση χωρίς να εμφανίζεται (μακροσκοπικά τουλάχιστον) το φαινόμενο της επίτηξης για τις θερμοκρασίες 160,162 ^{o}C ενώ στους 165°C και 170°C επήλθε μερική και πλήρης τήξη αντίστοιχα. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα αργός με απαιτήσεις 18 ωρών και πλέον για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Τρίτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η διεξαγωγή πειραμάτων DSSP σε εργαστηριακή

κλίμακα. Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων στο στάδιο αυτό, επιλέχθηκε η χρήση δύο τύπων αντιδραστήρα (κυλινδρικός και επίπεδος) αλλά και η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω συμβατικής τεχνικής πολυμερισμού τήγματος. Αρχικά, έλαβαν χώρα πειράματα σε όμοιες συνθήκες με αυτές των επιτυχημένων πειραμάτων της μικροκλίμακας και στη συνέχεια επιλέχθηκε η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πολυμερισμού με σκοπό την παρατήρηση του φαινομένου της επίτηξης.

Ακολούθως, έγινε ανάλυση και σύγκριση των πειραματικών δεδομένων συνολικά οδηγώντας σε συμπεράσματα για την φύση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης αλλά και για την διαφορά του DSSP πολυαμιδικού άλατος 1212 με προηγούμενες μελέτες. Συνοπτικά, η ανάλυση της κινητικής της αντίδρασης πολυμερισμού σε στερεά κατάσταση έδειξε πως η ενέργεια ενεργοποίησης του PA 1212 είναι υψηλότερη από αυτήν του PA 612 και αποτελεί εξήγηση των υψηλών χρόνων αντίδρασης. Επίσης, παρατηρήθηκε πως υπάρχει σημαντική διαφορά στα αποτελέσματα των πειραμάτων μικροκλίμακας σε σχέση με αυτά στην εργαστηριακή κλίμακα καθώς στις θερμοκρασίες 165, 170 και 175 ^{o}C διατηρήθηκε η στερεά κατάσταση στην εργαστηριακή κλίμακα εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα της μικροκλίμακας. Επιπρόσθετα η γεωμετρία του αντιδραστήρα δεν φαίνεται να επηρεάζει την διατήρηση της στερεάς κατάστασης, πρωτοφανές φαινόμενο για αλειφατικό πολυαμίδιο στις συγκεκριμένες πειραματικές διατάξεις. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης, οδηγεί σε δραματική μείωση του χρόνου αντίδρασης και υψηλότερα μοριακά βάρη. Ακόμη, τα προϊόντα που προέκυψαν από τις διεργασίες DSSP έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά με το προϊόν της συμβατικής τεχνικής τήγματος. Τέλος, σχολιάζονται τα αρκετά χαμηλά μοριακά βάρη που επιτυγχάνονται από το σύνολο των πειραμάτων στην εργαστηριακή κλίμακα, καθώς οι τιμές ιξώδους που λαμβάνονται βρίσκονται στην περιοχή των 0,50 dl/g ενώ οι αντίστοιχη τιμή για εμπορικό PA1212 είναι 1,56 dl/g.

Abstract

Polyamides are prominent commercial products with a variety of applications in plenty industrial fields due to their sophisticated properties. Over time, the need to produce long-chain aliphatic polyamides was deemed imperative due to their high resistance to moisture. At the same time, the use of environmentally friendly techniques is highly desirable. Direct Solid State Polymerization (DSSP) is an alternative to the economically and environmentally inferior conventional production method of polyamides, however it is still in early stages.

The present thesis investigates the possibility of polyamide 1212 production from aliphatic polyamide salt 1212 through Direct Solid State Polymerization (DSSP). A major issue which arises, when considering the implementation of DSSP, is maintaining the solid state during the reaction, and eliminating the solid melt transition phenomenon (SMT).

The experimental process that was conducted in this dissertation consists of three distinct steps. The first step involves the synthesis of polyamide salt 1212 through a condensation reaction between dodecanedioic acid and 1,12-dodecane-methylene-diamine, which was carried out in ethanolic solution with satisfactory yields close to 90%. The quality of the produced polyamide salt is then characterized by granulometry analysis, X-ray diffraction, Infrared spectrometry, potentiometric titration and thermal methods. In the second step, DSSP experiments in a microscale reactor (TGA) were performed examining the effects of: temperature, reaction time, catalyst and different warm-up methods. From this stage it was observed that it is indeed possible for the polymerization to be carried out completely in a solid state without the occurrence (macroscopically) of the fusion effect for the temperatures 160, 162 ^{o}C while at 165 and 170 ^{o}C the partial and complete melting occurred respectively. The reaction rate is very slow with requirements of more than 18 hours at low temperatures. The third stage of the experimental process was DSSP experiments on a laboratory scale. At this stage, two types of reactors (cylindrical and plate) were chosen, as well as the production of polyamide 1212 through a conventional melt polymerization technique, in order to better understand and compare the results. Initially, experiments were performed under conditions similar to those of successful microscale experiments.

Subsequently, further increase of the polymerization temperature was enforced in order to observe the SMT phenomenon.

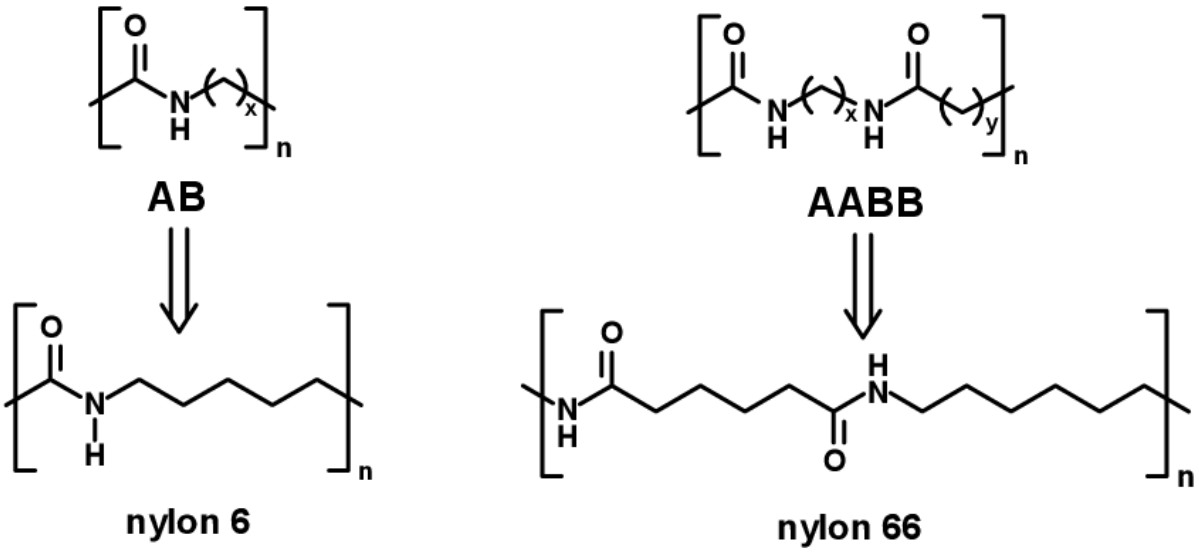
Afterwards, the experimental data were analyzed and compared as a whole, leading to conclusion about the nature of the polycondensation reaction compared to similar processes from previous studies. In summary, the analysis of the kinetics of the DSSP reaction showed that the activation energy (E_a) of PA1212 is higher than that of PA612, explaining the big difference in reaction times. It was also observed that there is significant difference in the results of micro-scale experiments in relation to those on the laboratory scale as at the temperatures 165, 170 and 175 °C the solid state was maintained in the laboratory scale, in contrast to the results of the micro-scale. In addition, the geometry of the reactor does not appear to affect the solid state, an unprecedented phenomenon for aliphatic polyamide in the specific experimental configuration. Also, it appears that an increase in the reaction temperature, leads to a dramatic reduction of the reaction time and higher molecular weights of the products. Furthermore, the products obtained from the DSSP processes have similar characteristics to the product of the conventional melt technique. Finally, the rather low molecular weights achieved in all laboratory scale experiments are commented, as the viscosity values obtained are in the range of 0.50 dl/g while the corresponding value for commercial PA1212 is 1,56 dl/g.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Πολυαμίδια

1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια

Πολυαμίδια καλούνται τα πολυμερή των οποίων η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα εμπεριέχει την αμιδική ομάδα: (-CONH-). Χαρακτηρίζονται ως ισχυρά, ημιδιαφανή, ημικρυσταλλικά πολυμερή με μέτριο κόστος και ευχέρεια στην μορφοποίησή τους μέσω τεχνικών τήγματος. Διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες πολυαμιδίων βάσει της τακτικότητας στην αλληλουχία των αμιδικών τους ομάδων: κατηγορία AB και AABB, όπως φαίνονται στην Εικόνα 1-1.



Εικόνα 1-1: AB και AABB πολυαμίδια

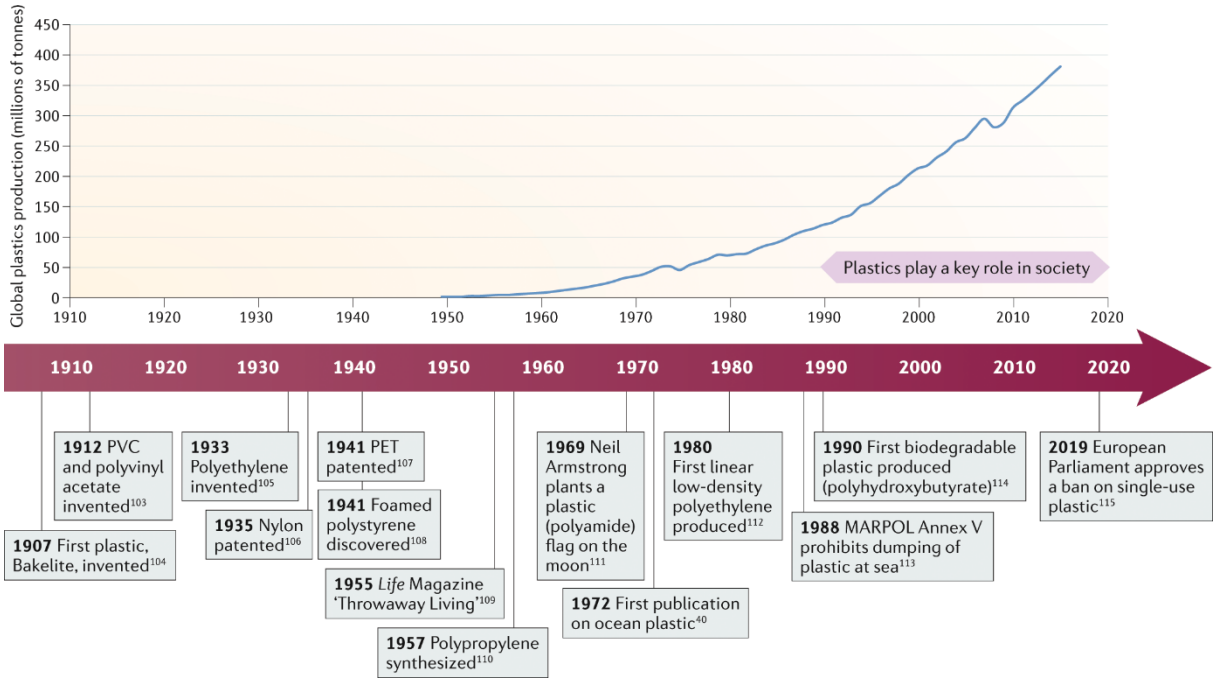
Στην πρώτη κατηγορία AB, το σύνολο των αμιδικών ομάδων βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση κατά μήκος της αλύσου, στην περίπτωση αυτή το πολυαμίδιο προέρχεται από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης α,ω-αμινοξέων. Όσον αφορά την AABB κατηγορία, οι αμιδικές ομάδες εναλλάσσονταί σε κατεύθυνση κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, ενώ το πολυαμίδια σε αυτή την περίπτωση προέρχεται από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης διαμινών με δικαρβοξυλικά οξέα.

Οι ομάδες x και y στις δύο απεικονιζόμενες δομές (Εικόνα 1-1) αποτελούν την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του μακρομορίου. Αναλόγως με την δομή των εν λόγω υδρογονανθρακικών ριζών (αλειφατικές, αρωματικές ή ανάμικτες), καθορίζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων [1–3]. Για συγκεντρώσεις αλειφατικής δομικής μονάδας υψηλότερης του 15%, τα πολυαμίδια ονομάζονται εμπορικά νάιλον® (Nylon®).

Ιστορικά, οι πρώτες αξιοσημείωτες αναφορές σε παραγωγή πολυαμιδίων είναι:

- Η πολυσυμπύκνωση αδιπικού οξέος και εξαμεθυλενοδιαμίνης προς παραγωγή πολυαμιδίου 6,6 (Nylon-66®). Αναπτύχθηκε από τον Wallace H.Carothers στην DuPont (Η.Π.Α.) το 1933.
- Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της ε-καπρολακτάμης προς παραγωγή πολυαμιδίου 6 (πολυκαπρολακτάμη ή Perlon®). Αναπτύχθηκε από τον Paul T.Schalck της IG Farben (Γερμανία) to 1934.

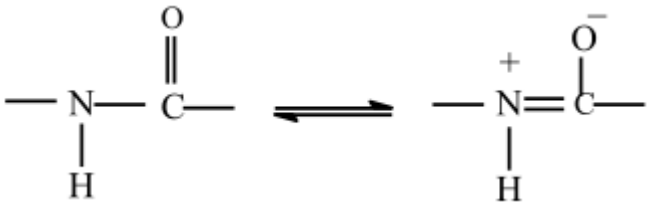
Η πρώτη πραγματική εμπορική επιτυχία μορφοποιημένων προϊόντων νάιλον ήταν στη χρήση του για παραγωγή γυναικείων καλτσών. Το μήκος των γυναικείων φουστών μειωνόταν σταδιακά, οδηγώντας στην αύξηση του μήκους των μεταξωτών, τότε, καλτσών και κατά επέκταση την αύξηση της τιμής του μεταξιού. Η Dupont εκμεταλλεύτηκε την ευκαιρία παράγοντας κάλτσες από νάιλον με επιτυχία, και πουλώντας 800.000 ζευγάρια την πρώτη κιόλας ημέρα (15 Μαΐου, 1942). Ακόμη, ίνες νάιλον χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των αλεξίπτωτων που βοήθησαν τις συμμαχικές δυνάμεις να προσγειωθούν στις παραλίες της Νορμανδίας (Αύγουστος 1944) κατά την διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Με το πέρας του πολέμου, η παραγωγή των πολυαμιδίων γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη, ακολούθησε η γενίκευση και συστηματοποίηση της παραγωγής τους μέχρι τα τέλη του 1950. Η αγορά των πολυαμιδίων καθώς και όλων των πολυμερών συνέχισε να αυξάνεται με ραγδαίο ρυθμό, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 1-2 παρακάτω [4–7].



Εικόνα 1-2: Χρονοδιάγραμμα καινοτομίας, ανακάλυψης και ρύπανσης πολυμερών.

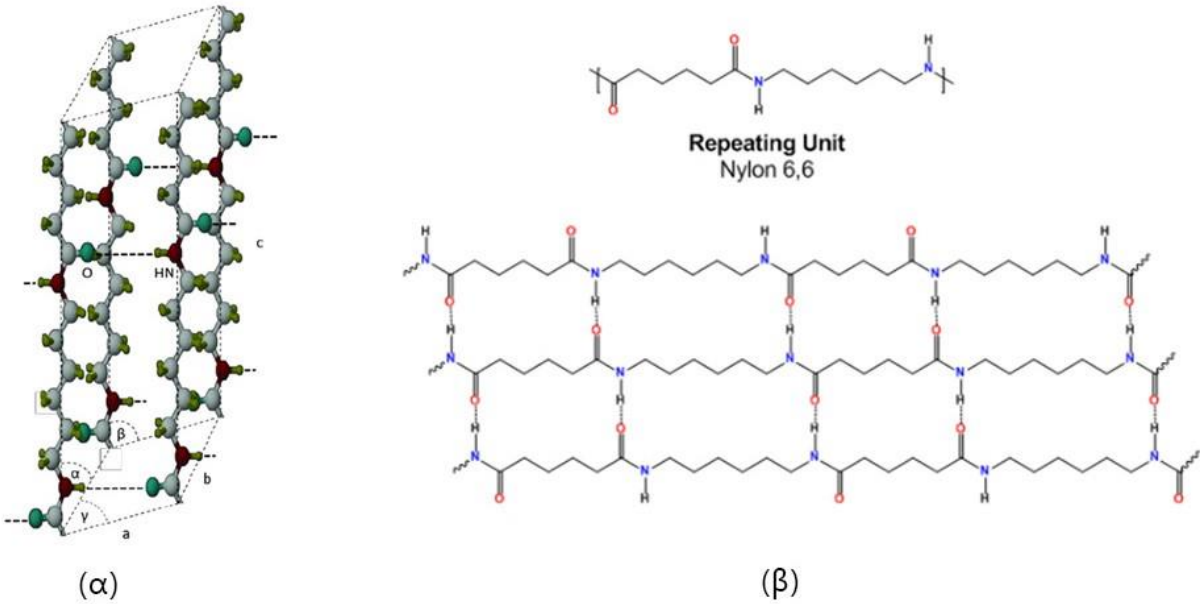
1.2. Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics) [8]. Θερμοπλαστικά καλούνται τα πολυμερή τα οποία με θέρμανση γίνονται πιο μαλακά, όταν ξεπεραστεί η θερμοκρασία τήξης τους γίνονται τήγμα, και έπειτα μέσω της ψύξης τους στερεοποιούνται. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή και μπορεί να επαναληφθεί, διευκολύνοντας την μορφοποίηση των πολυαμιδίων [9]. Τα τελευταία έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογών, τόσο στη σύνθεση ινών όσο και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, των οποίων η ζήτηση αυξάνεται διαρκώς. Επιπρόσθετα, παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού τους κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών τους και των ικανοποιητικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Καθοριστικής σημασίας για τις ιδιότητες των πολυαμιδίων είναι η πολική φύση του αμιδικού δεσμού. Ο δεσμός μεταξύ των ατόμων αζώτου – άνθρακα του καρβονυλίου (N-C) είναι ιδιαίτερα πολικός λόγω της παρουσίας του ατόμου του οξυγόνου, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω (Εικόνα 1-3).



Εικόνα 1-3: Πολική φύση αμιδικού δεσμού λόγω συντονισμού [8].

Λόγω της προαναφερθείσας πολικότητας του αμιδικού δεσμού, τα μακρομόρια έλκονται ισχυρά μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου του καρβονυλίου και του αμιδικού υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου, συχνά διατάσσουν τις πολυμερικές αλυσίδες παράλληλα μεταξύ τους, όπως φαίνεται παρακάτω για την περίπτωση του nylon 6,6 (Εικόνα 1-4).



Εικόνα 1-4: (α) α-τρικλινές μοναδιαίο κελί του PA 66, όπου a=0,49nm, b=0,54nm και c=1,72nm. (β) επίπεδο ac του μοναδιαίου κελιού, αλυσίδες σε παράλληλη διάταξη. Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων [10].

Λόγω αυτής της ιδιαίτερης δομής των πολυαμιδίων, απορρέουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Υψηλή θερμική αντοχής
- Ακαμψία
- Σκληρότητα
- Αυξημένη κρυσταλλικότητα
- Ημιδιαφάνεια
- Χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια

Επιπρόσθετα η πολική φύση του αμιδικού δεσμού επηρεάζει τις χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων καθώς τα καθιστά ευαίσθητα στις δράσεις οξέων, αλκαλίων, αμινών, ύδατος κ.α, χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων αντιδράσεων είναι ο αποπολυμερισμός ενός πολυαμιδικού μαρκομορίου [1,10].

1.2.1. Μηχανικές και Φυσικές Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια κατέχουν εξέχουσα θέση μεταξύ των πολυμερών, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το πλήθος των επιστημονικών ερευνών που δημοσιεύονται με θέμα τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Αν και η σχετική βιβλιογραφία είναι εκτενής, θα αναφερθούν συνοπτικά οι βασικότερες ιδιότητες των πολυαμιδικών υλικών. Αρχικά παρατίθεται ο Πίνακας 1 με τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες ορισμένων εμπορικών πολυαμιδίων.

Πίνακας 1-1: Μηχανικές ιδιότητες πλήρως αλειφατικών πολυαμιδίων. Μέτρηση 23 °C, 50% RH (Relative Humidity) [11].

Πολυαμίδιο	Πυκνότητα	Αντοχή σε εφελκυσμό	Μέτρο εφελκυσμού	Μέτρο κάμψεως	Επιμήκυνση στο σημείο θραύσεως	Αντοχή στην κρούση κατά Izod	Απορρόφηση υγρασίας
	g/cm^3	Mpa	Gpa	Gpa	%	kJ/m^2	wt.%
	ASTM D792	ASTM D638	ASTM D638	ASTM D790	ASTM D638	ASTM D256	ISO 1110
6	1,13	70-78	2,8-3,0	2,2	15-80	45-65	10
11	1,03	38	1,4	1,2	250	100	1,9
12	1,02	45	1,4		200	50-200	1,5
66	1,14	85-88	3,0-3,4	2,8	5-40	40-60	8,5
69	1,08	70			50	35	4,5
610	1,07	55-66	2,1-2,5		37-70	50	3,3
612	1,06	61-63	2,1-2,6	2,3	7-10	50	2,7
46	1,18	100	3,3	3	40	10	13
410	1,1	82	3,2		10		
412	1,08	67	2,7		31		

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την αναλογία μεθυλενίων και αμιδικών δεσμών της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Μία μικρή αναλογία CH_2/NHCO παρέχει υψηλότερη πολικότητα, μεγαλύτερη πυκνότητα αμιδικών ομάδων καθώς και ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη πυκνότητα, αντοχή και ακαμψία στο πολυμερές. Αντιθέτως, μεγάλος λόγος CH_2/NHCO οδηγεί σε χαμηλότερη ακαμψία αλλά υψηλότερη σκληρότητα. Ωστόσο, αξίζει να επισημανθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες καθορίζονται άμεσα από τη μοριακή μάζα, γεγονός που συχνά καθιστά τις συγκρίσεις μεταξύ των υλικών δύσκολες [11]. Τέλος, τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των ελατών υλικών (ductile) και άρα εμφανίζουν θραύση μετά το σημείο διαρροής κατά την δοκιμή τους σε εφελκυσμό [8].

1.2.1.1. Κρυσταλλικότητα

Τα γραμμικά πολυαμίδια μπορεί να αποτελούνται από κρυσταλλικές κι άμορφες περιοχές, και ως εκ τούτου συχνά καλούνται ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η κρυσταλλικότητα ενισχύει το σημείο διαρροής, τη σκληρότητα, την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και διάτμησης, και πιθανώς την αντίσταση στη θερμοοξείδωση ωστόσο μειώνει την απορρόφηση υγρασίας και την αντοχή σε κρούση. Ενδεικτικά τα περισσότερα εμπορικά νάιλον 6,6 και νάιλον 6 είναι 40-50% κρυσταλλικά κατά βάρος, όπως προκύπτει από μετρήσεις πυκνότητας [12].

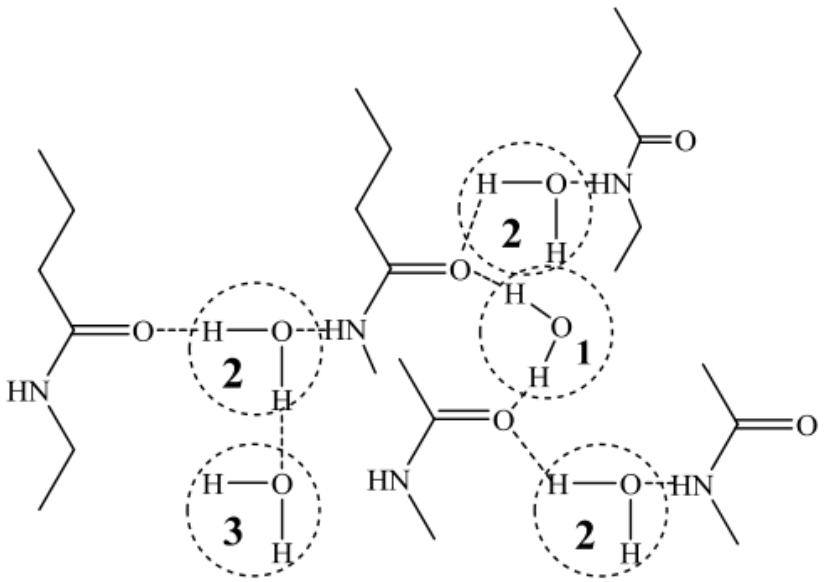
1.2.1.2. Υγροσκοπικότητα

Η υγροσκοπικότητα των πολυαμιδίων εξαρτάται και αυτή από τον λόγο CH_2/NHCO. Συγκεκριμένα, η υγροσκοπικότητα και η πυκνότητα των αμιδικών δεσμών, αυξάνονται ευθέως ανάλογα [13]. Ένα από τα πιο πολικά εμπορικά διαθέσιμα πολυαμίδια, το πολυαμίδιο 4,6 απορροφά ~13% νερό κατά βάρος, εφόσον βυθιστεί σε νερό στους 23°C έως ότου κορεσθεί πλήρως (ISO 1110). Υπό τις ίδιες συνθήκες, το λιγότερο πολικό νάιλον12, απορροφά ~1,5%κ.β. νερό. Τα υπόλοιπα πλήρως αλειφατικά πολυαμίδια λαμβάνουν τιμές μεταξύ των δύο ακραίων τιμών που προαναφέρθηκαν. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια

απορροφούν λιγότερο νερό από τα αντίστοιχα αλειφατικά. Επίσης, επειδή μόνο οι άμορφες περιοχές των πολυμερών απορροφούν νερό, η υγροσκοπικότητα δεν εξαρτάται μόνο από τη πυκνότητα αμιδικών δεσμών αλλά και από την κρυσταλλικότητα [11].

Οι Lebedeva et al. [13] πρότειναν έναν μηχανισμό για τη ρόφηση του νερού στο PA 6 όπως φαίνεται γραφικά και στην Εικόνα 1-5. Ο μηχανισμός αυτός διακρίνει τρείς κατηγορίες ρόφησης νερού:

1. Το «στενά συνδεδεμένο ύδωρ», όπου τα μόρια νερού συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων
2. Το «χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ», για μόρια νερού που παρεμβάλλονται στην δομή μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου (θραύση υπαρχόντων και δημιουργία νέων) μεταξύ του οξυγόνου των καρβονυλίων και του αμιδικού υδρογόνου
3. Το «ύδωρ τριχοειδούς συμπύκνωσης» το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο προηγούμενων και συνδέεται με αυτά με δεσμούς υδρογόνου [14].



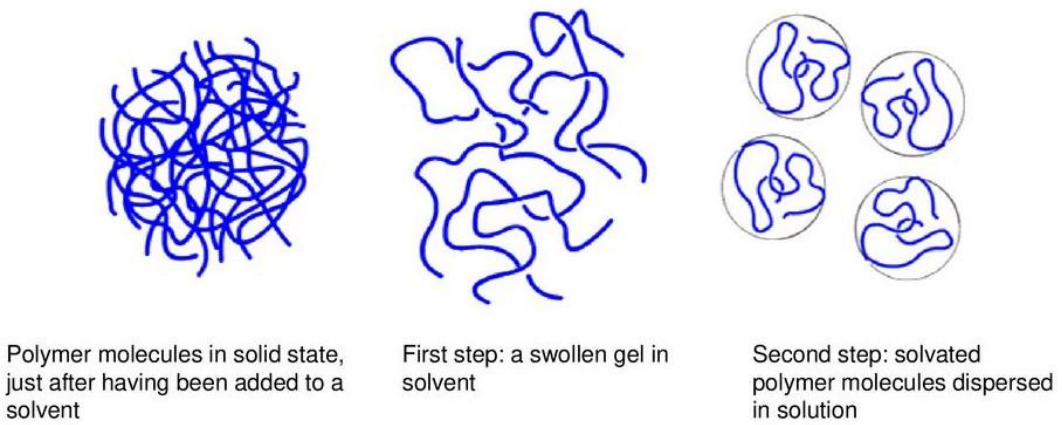
Εικόνα 1-5: Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης νερού για το PA 6 [14]. 1: «στενά συνδεδεμένο», 2: «χαλαρά συνδεδεμένο», 3: τριχοειδής συμπύκνωση

Η απορρόφηση νερού αλλάζει τις διαστάσεις ενός τελικού προϊόντος (που βασίζεται σε PA), κάτι που είναι αναγκαίο να λαμβάνεται υπόψιν κατά τον σχεδιασμό. Επίσης, η απορρόφηση υγρασίας πλαστικοποιεί τα πολυαμίδια επιφέροντας αλλαγές στις ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα το πλαστικοποιημένο νερό μειώνει την αντοχή και την ακαμψία, αλλά ταυτόχρονα ενισχύει σημαντικά την σκληρότητα των πολυμερικών υλικών (αντοχή σε κρούση και επιμήκυνση κατά τη θραύση), γεγονός που μπορεί να είναι επιθυμητό για ορισμένες χρήσεις των εν λόγω προϊόντων [11].

1.2.1.3. Διαλυτότητα

Ο μηχανισμός διάλυσης των πολυαμιδίων βιβλιογραφικά [15–17] χωρίζεται σε δύο στάδια όπως φαίνονται και στην Εικόνα 1-6:

1. Κατά το πρώτο στάδιο, ως συνέπεια της απορρόφησης διαλύτη το πολυμερές διογκώνεται και παρατηρείται η δημιουργία πήγματος. Αυτό το φαινόμενο διόγκωσης πραγματοποιείται για όλα τα άμορφα γραμμικά, διακλαδωμένη ή ελαφρώς διασταυρωμένα πολυαμίδια, ανεξαρτήτως πορείας διάλυσης.
2. Στο δεύτερο στάδιο, το ήδη διογκωμένο πολυμερές σταδιακά μετατρέπεται σε διάλυμα. Παρατηρείται επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από το πήγμα με ταυτόχρονη μεταφορά τους στη φάση του διαλύτη. Για την περίπτωση των πολυμερών πλέγματος και ορισμένων ημικρυσταλλικών πολυαμιδίων, το στάδιο αυτό δεν πραγματοποιείται. Τέλος, όσο μεγαλύτερη η συγγένεια διαλύτη – διαλυμένης ουσίας τόσο μεγαλύτερη η τάση προς διάλυση των πολυαμιδίων.



Εικόνα 1-6: Μηχανισμός διάλυσης πολυαμιδίων, δύο σταδίων.

Εν γένει, τα ομοπολυμερή αλειφατικά πολυαμίδια είναι αδιάλυτα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες (χλωροφόρμιο, νερό, ακετόνη), σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο είναι διαλυτά: σε ισχυρά και μεταλλικά οξέα (μυρμηκικό, θειϊκό, υδροχλωρικό, νιτρικό, μονοχλωροξικό και τριχλωροξικό), φαινόλες (φαινόλη, κρεζόλη, θυμόλη), ένυδρη χλωράλη (διόλη), χλωριωμένες αλδεΰδες, πυκνά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου σε αλκοόλες, αμίδια (φορμαμίδιο, ακεταμίδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο), όπως επίσης και σε φθοριωμένες αλκοόλες όπως η 1,1,1,3,3,3-εξαφθοροϊσοπροπυλική αλκοόλη (κοινώς HFIP) και η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη (TFE). Στους ασθενέστερους διαλύτες, όπου κι απαιτείται θέρμανση, ανήκουν ορισμένες αλκοόλες (Βενζυλική αλκοόλη, αιθυλενογλυκόλη, τριφθοροαιθυλική αλκοόλη και 2,2,3,3-τετραφθοροπροπανόλη) [1,12,18].

Όπως είναι λογικό, οι εκάστοτε διαλύτες επιλέγονται βάσει της χρήσης του διαλύματος πολυαμιδίου, η βιβλιογραφία είναι εκτενής για τυπικές μεθόδους ανάλυσης πολυμερών στις περιπτώσεις των πιο εμπορικών πολυαμιδίων. Επί παραδείγματι, στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) συνιστώνται μείγματα TFE:μεθυλενοχλωριδίου σε αναλογία 3:1 [19,20]. Όσον αφορά τις μετρήσεις σχετικού ιξώδους, ενδείκνυται η χρήση μυρμηκικού οξέος (συγκέντρωσης 90%), θειϊκού οξέος (96%), m-κρεζόλης ή HFIP [21]. Επίσης, το HFIP αποτελεί έναν εξαιρετικό διαλύτη για τη φασματοσκοπία ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-Vis), καθώς ουσιαστικά δεν απορροφά καθόλου σε εύρος μήκους κύματος 200-900nm [22].

1.2.1.4. Μέσο Μοριακό Βάρος

Το μέγεθος του μορίου, είναι ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών. Το μέτρο μεγέθους ενός μορίου είναι το μοριακό του βάρος. Τα πολυμερή είναι ενώσεις με υψηλά μοριακά βάρη τα οποία προκύπτουν από τις πολλαπλές επαναλήψεις της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας [23].

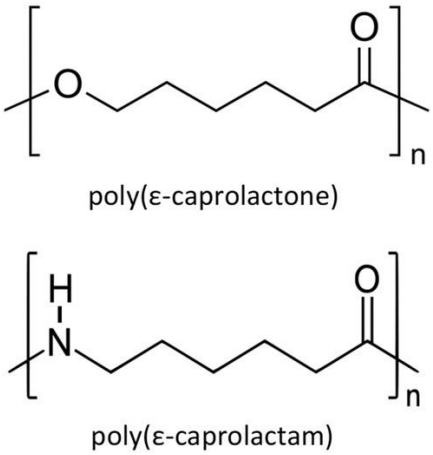
Κατά τη διεργασία του πολυμερισμού παράγονται μακρομοριακές αλυσίδες διαφορετικών μοριακών βαρών, έτσι το τελικό προϊόν αποτελεί ένα μίγμα μακρομορίων. Για το λόγο αυτό, το μοριακό βάρος στην περίπτωση των πολυμερών έχει εν γένει στατιστική έννοια και γίνεται αναφορά σε μέσο μοριακό βάρος ή σε καμπύλες κατανομής μοριακών βαρών. Για την έκφραση του μέσου μοριακού βάρους των πολυμερών χρησιμοποιούνται διάφορες εκφάνσεις όπως τα μέσου-αριθμού (M_n), μέσου-βάρους (M_w) και μέσου-ιξώδους (M_v) μοριακά βάρη [13].

Όπως έχει ήδη τονιστεί, λόγω της παρουσίας πολλαπλών δεσμών υδρογόνου ανά μόριο, τα πολυαμίδια εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαρκομοριακών αλυσίδων. Για αυτό το λόγο, τα μοριακά βάρη των πολυαμιδίων δεν απαιτείται να είναι ιδιαίτερα υψηλά (σε σχέση με αυτά άλλων πολυμερών) για την επίτευξη των βέλτιστων θερμικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι τυπικές τιμές M_n των πολυαμιδίων κυμαίνονται από 12.000 έως 40.000 g/mol ανάλογα με την εφαρμογή τους. Ένα πλεονέκτημα των σχετικά χαμηλών τιμών μοριακού βάρους, εμφανίζεται στην περίπτωση της χύτευσης με έγχυση (injection molding), όπου τα ιξώδη των τηγμάτων των πολυαμιδίων είναι αρκετά χαμηλά ώστε να διευκολύνουν αρκετά την επεξεργασία τους, επιτρέποντας ακόμη και τη χύτευση με έγχυση αγωγών και συνδέσεων (βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών) με αρκετά χαμηλή πίεση έγχυσης ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή των ιδιαίτερα ευαίσθητων καλουπιών [11].

1.2.1.5. Θερμικές Ιδιότητες

Η θερμοκρασία τήξης (T_m) των πολυαμιδίων είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό φυσικό μέγεθος. Τα σημεία τήξης των πολυαμιδίων είναι πολύ υψηλότερα από εκείνα των αντίστοιχων ημικρυσταλλικών αλειφατικών πολυεστέρων.

Ενδεικτικά, η πολυκαπρολακτόνη (PCL) εμφανίζει T_m στους ~60 ^oC, ενώ η τιμή της αντίστοιχης πολυκαπρολακτάμης, του PA 6 κυμαίνεται στους ~223 ^oC. Η μόνη διαφορά στις επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες των πολυμερών που προαναφέρθηκαν είναι η παρουσία είτε μίας εστερομάδας (PCL), ή μίας αμινομάδας (PA 6) όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω (Εικόνα 1-7).



Εικόνα 1-7: Χημική δομή PCL (πάνω) , PA 6 (κάτω)

Οι δεσμοί υδρογόνου, στην περίπτωση των πολυαμιδίων, ενισχύουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων αλλά ταυτόχρονα μειώνουν το κέρδος σε εντροπία κατά την τήξη των νάιλον, αφού οι δεσμού υδρογόνου διατηρούνται στο τήγμα, μειώνοντας έτσι το κέρδος σε κινητικότητα των αλυσίδων αλλά και το κέρδος σε εντροπία κατά την τήξη ($T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$). Επιπρόσθετα, οι αλυσίδες του πολυαμιδίου 6 είναι πιο άκαμπτες, λόγω της πολικής φύσης του αμιδικού δεσμού, μειώνοντας ακόμη περισσότερο το ΔS_m. Αυτό εξηγεί την αξιοσημείωτη διαφόρα στις θερμοκρασίες τήξεως των δύο αυτών συγγενικών πολυμερών.

Οι διαφορές στα σημεία τήξεως μεταξύ των πολυαμιδίων σχετίζονται άμεσα με τις διαφορές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, οι οποίες είναι ισχυρότερες για πολυαμίδια με μεγαλύτερη πυκνότητα αμιδικών δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας και κατά συνέπεια υψηλότερη πολικότητα αλυσίδας. Για τα αλειφατικά πολυαμίδια, η πολικότητα της αλυσίδας υποδεικνύεται μερικές φορές από την αναλογία του αριθμού των μονάδων μεθυλενίου ανά επαναλαμβανόμενη δομική ομάδα, προς τον αριθμό αμιδικών δεσμών ανά

επανάληψη(λόγος μεθυλενίου/ αμιδίου). Για παράδειγμα, το PA 6 έχει αναλογία 5/1=5, το PA 6,12 έχει 8 ({6+10}/2) ενώ το PA 12 έχει 11. Ως γενικός κανόνας, όσο υψηλότερη είναι αυτή η αναλογία, τόσο χαμηλότερο το σημείο τήξης του πολυαμιδίου. Ο κανόνας αυτός είναι εμπειρικός και δεν ισχύει σε κάθε περίπτωση, παρόλα αυτά βρίσκεται πολύ κοντά στην αλήθεια, όπως φαίνεται και από τον Πίνακας 1-2. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, έχουν υψηλότερο σημείο τήξεως από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό, κάτι που σχετίζεται με την διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων στον χώρο και την ευκολία να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με άλλες γειτονικές αλυσίδες.

Πίνακας 1-2: Θερμοκρασίες τήξεως πλήρως αλειφατικών πολυαμιδίων.

Aliphatic PA	*Monomer(s)*	T_m (°C)
6	CL	223
11	11-Aminoundecanoic acid	188
12	Laurolactam	179
66	Hexamethylene diamine/adipic acid	265
69	Hexamethylene diamine/azelaic acid	210
610	Hexamethylene diamine/sebacic acid	223
612	Hexamethylene diamine/1,12-dodecanedioic acid	212
46	Tetramethylenediamine/adipic acid	295
48	Tetramethylenediamine/suberic acid	262
49	Tetramethylenediamine/azelaic acid	244
410	Tetramethylenediamine/sebacic acid	249
412	Tetramethylenediamine/1,12-dodecanedioic acid	238
1212	1,12-Dodecanediamine/1,12-dodecanedioic acid	185

Όσον αφορά το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των πολυαμιδίων, οι τιμές του καθορίζονται άμεσα από την ακαμψία και την πολικότητα της αλυσίδας. Έτσι, αποτελεί λογικό επακόλουθο το γεγονός ότι οι τιμές T_g των γραμμικών αλειφατικών πολυαμιδίων μειώνονται, με την αύξηση του λόγου μεθυλενίου/ αμιδίου. Αναφορικά, το πολυαμίδιο 4,6 έχει T_g στους ~78°C, ενώ το πολυαμίδιο 12 στους ~50°C. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ των δύο τιμών, αλλά επηρεάζονται

κι από παράγοντες όπως η υγρασία η οποία μειώνει την τιμή του T_g από δραματικά έως ελάχιστα, ανάλογα με την πολικότητα του πολυμερούς [11].

1.2.2. Χημικές ιδιότητες Πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια συμμετέχουν σε τρεις βασικούς τύπους αντιδράσεων:

- Αντιδράσεις υποκατάστασης του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων.
- Αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού, με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμού του μακρομορίου.
- Αντιδράσεις οξείδωσης, που οδηγούν σε αποσύνθεση της πολυαμιδικής δομής [13].

1.3. Πολυαμίδια Μακράς Αλειφατικής Αλυσίδας

1.3.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια μακράς αλειφατικής αλύσου

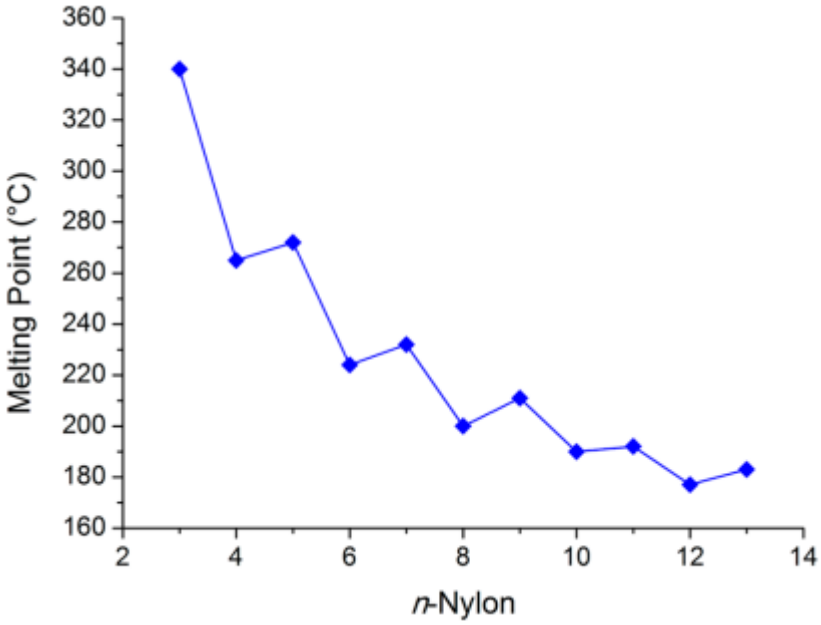
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, τα πολυαμίδια είναι μηχανολογικά θερμοπλαστικά πολυμερή και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευελιξία στην παραγωγή, χρήση και επεξεργασία τους. Εδώ και δεκαετίες παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και έχουν εδραιωθεί πλήρως στη βιομηχανία. Αυτό συμβαίνει διότι έχουν σωστή ισορροπία ιδιοτήτων, όπως η αντοχή στη φθορά και την τριβή, σημαντικές μηχανικές ιδιότητες ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή διαπερατότητα από αέρια, καλή χημική αντίσταση και σταθερότητα στη δομή τους (λόγω των ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων) [24–27]. Ωστόσο, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υγρασία με απαιτήσεις για ξήρανση κατά τη χρήση. Η ρόφηση του νερού από τα πολυαμίδια, υποβαθμίζει το σημείο υαλώδους μετάπτωσης λόγω πλαστικοποίησης των άμορφων περιοχών των ημικρυσταλλικών αυτών πολυμερών αλλοιώνοντας τα επιθυμητά χαρακτηριστικά τους. Με την αύξηση του μήκους του γραμμικού τμήματος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, το πρόβλημα αυτό μειώνεται, καθώς η πυκνότητα των αμιδικών δεσμών ελαττώνεται τα πολυαμίδια ξεκινούν να συμπεριφέρονται πιο πολύ σαν το πολυαιθυλένιο [26,28–30]. Η εξαιρετική αυτή λύση σε ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα των πολυαμιδίων, έχει οδηγήσει

σε πληθώρα μελετών πάνω στα χαρακτηριστικά, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τέτοιων πολυαμιδίων, τα οποία καλούνται «πολυαμίδια μακράς αλειφατικής αλυσίδας» ή «πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου».

Πολυαμίδια μακράς αλειφατικής ορίζονται τα πολυαμίδια των οποίων το μονομερές αποτελείται από τουλάχιστον δέκα άτομα άνθρακα. Ο ορισμός αυτός είναι γενικότερα αποδεκτός, ωστόσο δεν είναι επίσημος. Τέτοια πολυαμίδια είναι το PA612, PA1010, PA12.

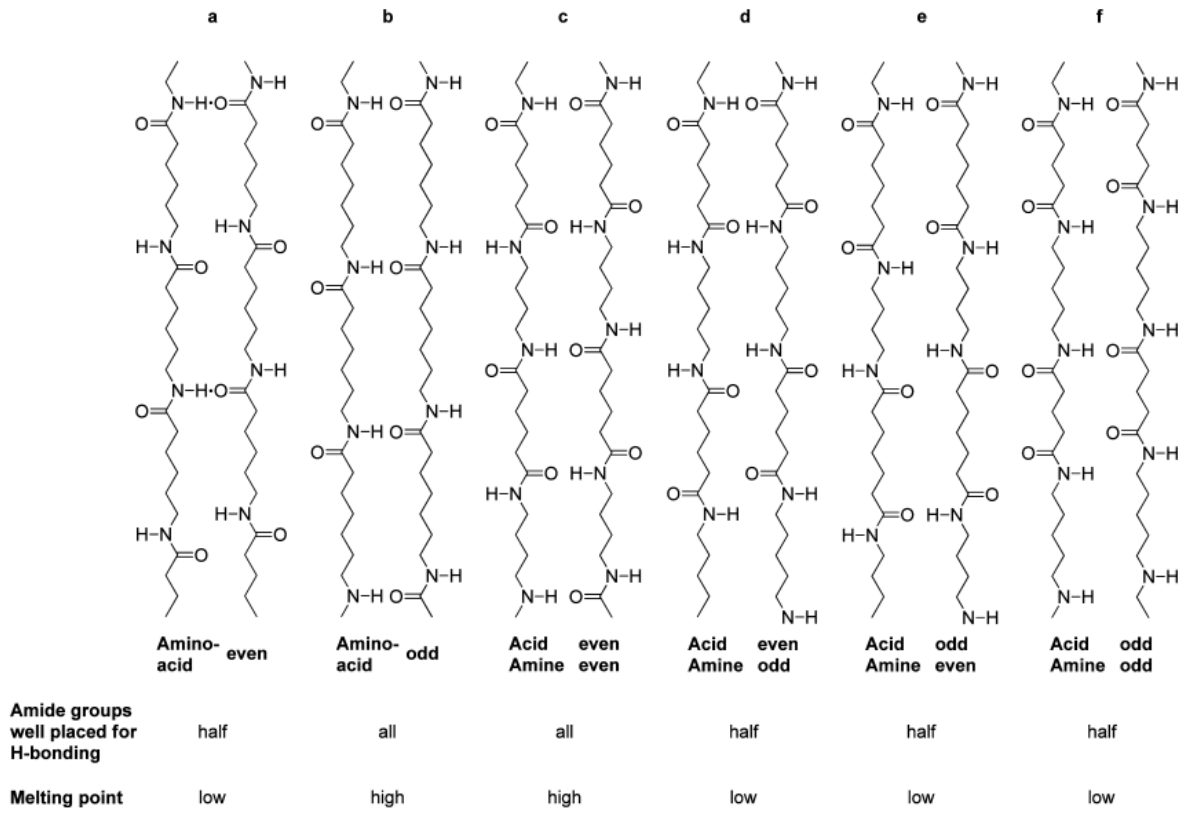
1.3.2. Δομή και Ιδιότητες πολυαμιδίων μακράς αλειφατικής αλύσου

Όπως προαναφέρθηκε, με την αύξηση του γραμμικού τμήματος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας των πολυαμιδίων το σημείο τήξεως και υαλώδους μετάπτωσης μειώνεται. Ωστόσο, υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των πολυαμιδίων με άρτιο αριθμό, σε σχέση με αυτά με περιττό αριθμό, όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω (Εικόνα 1-8) αλλά και στον Πίνακας 1-2 [31].



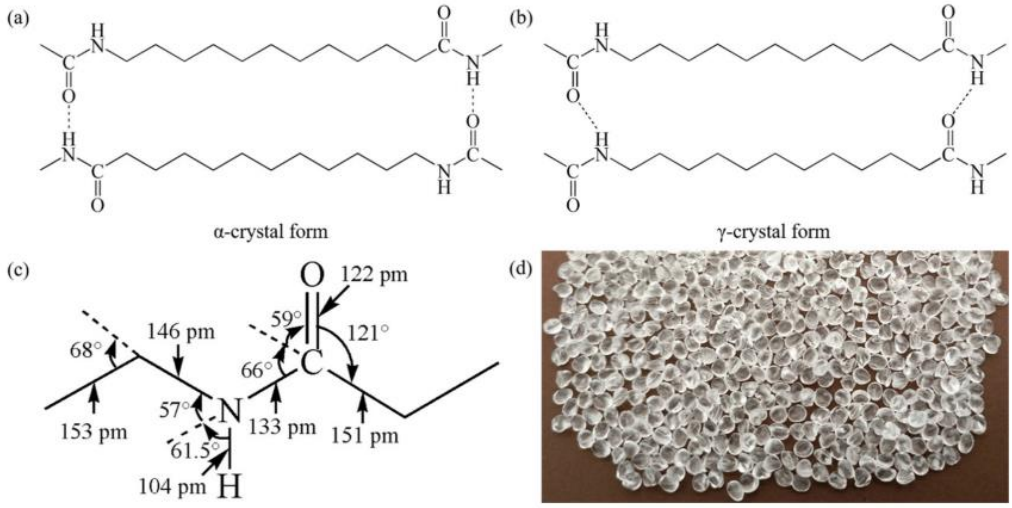
Εικόνα 1-8: Σημείο τήξεως πολυαμιδίων, όπου n εκφράζει το μήκος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας [31].

Αξίζει να τονιστεί ότι για την περίπτωση των πολυμερών που προέρχονται από αμινοξέα (τύπου PA "Z"), τα πολυαμίδια με περιττό αριθμό στο όνομά τους, έχουν άρτιο αριθμό μεθυλενίων στην επαναλαμβανόμενη δομική τους μονάδα, έτσι το PA 7 έχει υψηλότερο T_m από το PA 6, το PA 9 υψηλότερο του PA 8 κ.ο.κ. Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται σε διαφορές στην κρυσταλλική δομή των πολυαμιδίων. Η επεξήγηση αυτής της διαφοροποίησης δεν είναι εντελώς ίδια και για τις δύο κατηγορίες πολυαμιδίων, αυτά που παράγονται από αμινοξέα (PA "Z") κι αυτά που παράγονται από διοξέα και διαμίνες (PA "XY"). Για την πρώτη κατηγορία, τα μακρομόρια είναι ασύμμετρα αλλά οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες. Το αμίδιο είναι πάντα προσανατολισμένο στην ίδια κατεύθυνση κατά μήκος της κύριας ανθρακικής αλυσίδας, όλοι οι αμιδικοί δεσμοί για παράδειγμα, έχουν το άζωτό τους στα αριστερά και το καρβονύλιο τους στη δεξιά πλευρά του αμιδικού δεσμού. Εφόσον όλες οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες με τον ίδιο τρόπο (NH αριστερά, CO δεξιά) τότε ο προσανατολισμός ονομάζεται «παράλληλος». Εάν ωστόσο δύο γειτονικές αλυσίδες έχουν αντίθετο προσανατολισμό, τότε ο προσανατολισμός καλείται «αντιπαράλληλος». Ο αντιπαράλληλος προσανατολισμός μπορεί να σχηματιστεί φυσικά με την αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στον χώρο κατά την κρυστάλλωση των πολυαμιδίων (τριτοταγής δομή), ενώ ο παράλληλος παρατηρείται συχνά σε εκτεταμένους κρυστάλλους κατά την περιστροφική τήξη των πολυμερών. Οι δύο αυτές δομές φαίνονται στην Εικόνα 1-9 για την περίπτωση "a" και "b".



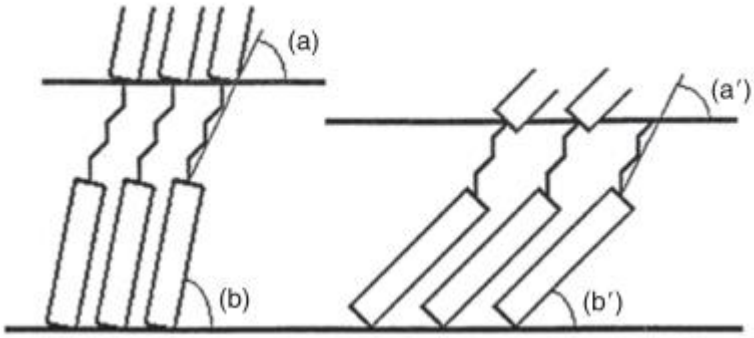
Εικόνα 1-9: Προσανατολισμός αλυσίδων, αμιδικοί δεσμού και σημείο τήξης [31].

Ωστόσο το PA 7, έχοντας άρτιο αριθμό ομάδων μεθυλενίου στην επαναλαμβανόμενη δομική ομάδα του, σχηματίζει όλους τους πιθανούς δεσμούς υδρογόνου ανεξαρτήτως προσανατολισμού. Αντίθετα το PA 6 σχηματίζει όλους τους δεσμούς υδρογόνου μόνο στην περίπτωση που οι γειτονικές αλυσίδες έχουν αντιπαράλληλο προσανατολισμό. Στον παράλληλο προσανατολισμό για την περίπτωση του PA 6, ο πλήρης σχηματισμός δεσμών υδρογόνου είναι δυνατός μόνο, εφόσον οι αλυσίδες έχουν υποστεί σοβαρή παραμόρφωση, κάτι που συμβαίνει όταν οι αλυσίδες κρυσταλλώνονται στη γ-δομή και όχι στην επιθυμητή και πιο σταθερή α-δομή (Εικόνα 1-10). Η έλλειψη αυτή σε δεσμούς υδρογόνου των πολυαμιδίων αυτού του τύπου, εξηγεί τα χαμηλότερα σημεία τήξεως που παρατηρούνται [8,11,32–34].



Εικόνα 1-10: (a) α-δομή κρυστάλλου, (b) γ-δομή κρυστάλλου, (c) δομή αμιδικού δεσμού (d) φωτογραφία, του πολυαμιδίου 12 [35].

Στην δεύτερη κατηγορία πολυαμιδίων, αυτά που προκύπτουν από αντιδράσεις διοξέων και διαμινών, δεν μπορεί κανείς να ορίσει έναν παράλληλο ή έναν αντιπαράλληλο προσανατολισμό των αλυσίδων. Αυτό συμβαίνει διότι οι αλυσίδες είναι συμμετρικές και δεν υπάρχει σταθερή διεύθυνση των δεσμών NH και CO. Για την περίπτωση γειτονικών αμιδίων της ίδιας αλυσίδας, εάν το ένα βρίσκεται στη δεξιά πλευρά, τότε το γειτονικό του θα είναι στην αριστερή πλευρά (λόγω συμμετρίας) όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-9 για τις περιπτώσεις "c" έως "f". Εν προκειμένω λοιπόν, για τα πολυαμίδια του τύπου PA "XY", τα χαμηλότερα σημεία τήξεως για περιττό αριθμό μεθυλενίων (είτε στη διαμίνη, είτε στο δικαρβοξυλικό οξύ) οφείλονται σε ένα λιγότερο αποτελεσματικό «πακετάρισμα» των μακρομοριακών αλυσίδων στον χώρο (τριτοταγής δομή) και κατά συνέπεια υποβαθμισμένη ποιότητα κρυστάλλων σε σχέση με το πιο ευθύ, άρτιου αριθμού μεθυλενίων, πολυαμίδιο "XY". Για να γίνει αντιληπτή αυτή η εξήγηση της υποβάθμισης παρατίθεται η Εικόνα 1-11 [11].



Εικόνα 1-11: Σχηματική απεικόνιση φαινομένου άρτιου-περιττού στα πολυαμίδια ΧΥ. Αριστερά για άρτιο αριθμό μεθυλενίων, βέλτιστο πακετάρισμα και υψηλότερο T_m, Δεξιά για περιττό αριθμό μεθυλενίων μη αποτελεσματικό πακετάρισμα και χαμηλότερο T_m.

Συγκρίνοντας, τώρα, τα σημεία τήξεως των πολυαμιδίων 412 και 610 παρατηρείται κάτι παράδοξο. Παρότι έχουν ακριβώς την ίδια αναλογία μεθυλενίου/αμιδίου ({4+10}/2=7 για το PA 412 και {6+8}/2=7 για το PA610 αντίστοιχα), και παρά το γεγονός ότι και τα δύο πολυαμίδια είναι άρτιου-άρτιου αριθμού, υπάρχει μία σημαντική διαφορά στα σημεία τήξεως τους (Πίνακας 1-2), συγκεκριμένα 15°C. Αν και δεν είναι πλήρως κατανοητό το συγκεκριμένο φαινόμενο, πιστεύεται ότι σχετίζεται με τους διαφορετικούς τρόπους που μπορεί μία αλυσίδα πολυαμιδίου να αναδιπλωθεί καθώς κρυσταλλώνει. Οι Atkins et al. [36] εξηγούν ότι το PA 46 διπλώνει με έναν αμιδικό δεσμό στην κόγχη. Τα τέσσερα μεθυλένια τόσο στη διαμίνη όσο και στο διοξύ δεν επιτρέπουν την αναδίπλωση σε αυτά τα σημεία της αλειφατικής αλυσίδας, ενώ ταυτόχρονα προωθούν τον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου μόνο κοντά στην αναδιπλούμενη επιφάνεια, έτσι δημιουργούνται πολύ ισχυρές πιέσεις στην περιοχή αυτή. Για την περίπτωση του PA 66, οι Koenig et al. [37] θεωρούν πως για να υπάρξει πλήρης σχηματισμός δεσμών υδρογόνου, η αναδίπλωση θα πρέπει να γίνεται μόνο στα έξι μεθυλένια της διαμίνης αφού τα τέσσερα μεθυλένια του διοξέος δεν είναι αρκετά για την αναδίπλωση χωρίς τη δημιουργία τάσεων. Οι ίδιοι υποστηρίζουν ότι έξι μεθυλένια είναι αρκετά ώστε να γίνει η αναδίπλωση και οι επακόλουθοι δεσμοί υδρογόνου χωρίς ιδιαίτερες καταπονήσεις. Προσαρμόζοντας αυτά τα αποτελέσματα στις περιπτώσεις των πολυαμιδίων 412 και 610 που αναφέρθηκαν αρχικά, το πρώτο θα κάνει μικρές αναδιπλώσεις, ενώ το δεύτερο μπορεί να κάνει σχετικά μεγάλες αναδιπλώσεις,

οι διαφορετικές δομές στους κρυστάλλους των δύο αυτών πολυαμιδίων, πιθανότατα οδηγεί και σε διαφορετικές τιμές εντροπίας των κρυστάλλων [38], και θα μπορούσε να είναι υπεύθυνη για την παρατηρούμενη διαφορά στις θερμοκρασίες τήξεως [11].

Όσον αφορά τις άλλες ιδιότητες των πολυαμιδίων υψηλού αλειφατικού περιεχομένου, σημειώνεται ότι εμπορικά χαρακτηρίζονται ως πολυμερή υψηλής απόδοσης (High performance) ή εύκαμπτα πολυαμίδια. Οι μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες των μονομερών τους, αυξάνουν ιδιαίτερα τις αντοχές σε μηχανικές καταπονήσεις και μειώνουν την ευθραυστότητά τους. Επιπλέον λόγω της μειούμενης πυκνότητας αμιδικών δεσμών, έχουν χαμηλή υγροσκοπικότητα και αυξημένη αντοχή σε πολικούς και μη-πολικούς διαλύτες. Τέλος, η διαστατική σταθερότητα και η καλύτερη συμπεριφορά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, επιτρέπει τη χρήση των εν λόγω πολυαμιδίων σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος.

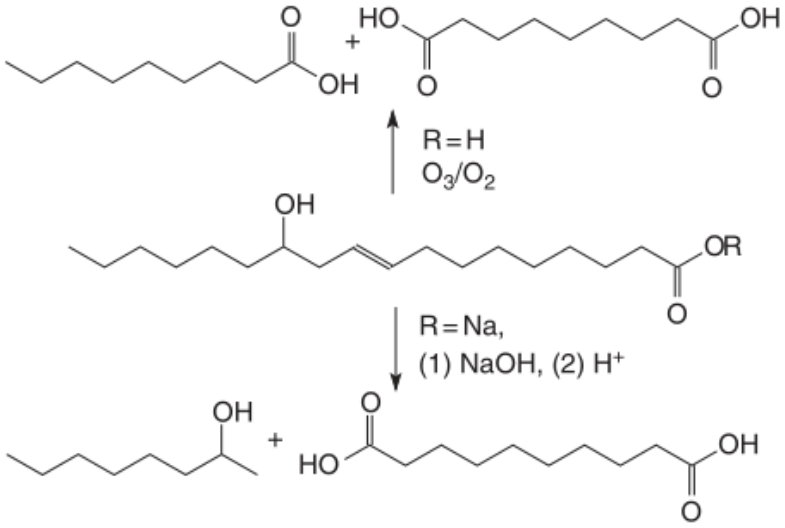
1.3.3. Πολυαμίδια μακράς αλύσου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Δεδομένου ότι η ποσότητα των ορυκτών πόρων στον πλανήτη μας είναι πεπερασμένη, υπάρχει συνεχής ανάγκη για ανάπτυξη καυσίμων και υλικών από ανανεώσιμες πηγές. Όσον αφορά τη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες οργανικές ενώσεις προέρχονται από ορυκτές πηγές [39]. Στις Η.Π.Α. που είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός χημικών στον κόσμο (25% το έτος 2006) περίπου το 13% του αργού πετρελαίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή μη καυσίμων χημικών ουσιών [40]. Στις κύριες ανανεώσιμες πρώτες ύλες για τη χημική βιομηχανία περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων: φυτικά έλαια, πολυσακχαρίτες, σάκχαρα, ξύλο. Από αυτά, τα φυτικά έλαια έχουν ιδιαίτερη σημασία, καθώς μπορούν εύκολα να απομονωθούν και μετατραπούν σε μεγάλη ποικιλία χρήσιμων χημικών ουσιών.

Παραδείγματα καλλιεργειών που παράγουν βιομηχανικά σημαντικούς όγκους ελαίων είναι η σόγια, ο ηλίανθος, το φοινικέλαιο, τα φιστίκια, οι καρύδες, η κανόλα (ελαιοκράμβη), η μουστάρδα και ο κάρθαμος. Τα έλαια που προέρχονται από αυτές τις διαφορετικές καλλιέργειες αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια. Το τριγλυκερίδιο είναι το προϊόν της γλυκερίνης και τριών λιπαρών οξέων, αλλά η σύνθεση αυτών των λιπαρών οξέων ποικίλλει ανάλογα με την πηγή προέλευσης του ελαίου. Οι ιδιότητες των λιπαρών οξέων

διαφοροποιούνται και εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος της υδρογονανθρακικής τους αλυσίδας, το ποσοστό ακόρεστων δεσμών και τη στερεοχημεία τους. Η αξία ενός φυτικού ελαίου καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση των λιπαρών του οξέων. Για παράδειγμα, το λάδι καρύδας και το φοινικοπυρηνέλαιο είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για την παραγωγή επιφανειοδραστικών και καλλυντικών, επειδή διαθέτουν σχετικά υψηλά κλάσματα λιπαρών οξέων μικρής και μεσαίας αλυσίδας (κυρίως 12 και 14 άτομα άνθρακα), ενώ αντίθετα η σόγια και το λινέλαιο χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές επικάλυψης, καθώς διαθέτουν σχετικά υψηλά επίπεδα ακόρεστων που απαιτούνται για τη διασύνδεση (crosslinking) [41].

Όσον αφορά την παραγωγή πολυαμιδίων και προσθέτων τους, ακόρεστα λιπαρά οξέα από φυτικά έλαια, όπως αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, οξειδώνονται προς παραγωγή δικαρβοξυλικών οξέων [42]. Φυτικά έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αζελαϊκού οξέος (διοξύ με εννέα άτομα άνθρακα, Εικόνα 1-12). Επίσης, με αλκαλική πυρόλυση του κικινελαϊκού οξέος (ricinoleic acid) που εμπεριέχει το καστορέλαιο, παράγεται σεβακικό οξύ (δικαρβοξυλικό οξύ με δέκα άτομα άνθρακα, Εικόνα 1-12) [43–45]. Το δικαρβοξυλικό οξύ με δεκατρία άτομα άνθρακα, που είναι το τριδεκανοδιϊκό οξύ (tridecanedioic acid), μπορεί να προέρχεται από φυτικά έλαια υψηλής περιεκτικότητας εστέρων ερουκικού οξέος (γενικότερα κραμβέλαια) [46].



Εικόνα 1-12: Αντίδραση σύνθεσης αζελαϊκού οξέος (πάνω) και σεβακικού οξέος (κάτω) από κικινελαϊκό οξύ [11].

Μερικά παραδείγματα πολυαμιδίων που βασίζονται σε δικαρβοξυλικά οξέα που προέρχονται από φυτικά έλαια που έχουν μελετηθεί περιλαμβάνουν τα: νάιλον 610 [47], νάιλον 410 [38], νάιλον 69 [48] και νάιλον 1313 [49]. Επιπρόσθετα οι Mecking et al. παράγουν πολυαμίδια (PA 2323, 2319, 1223, 1123) από ελαϊκό μεθυλεστέρα και ερουκικό αιθυλεστέρα μέσω εξειδικευμένων αντιδράσεων ισομερισμού [50].

Κεφάλαιο 2: Πολυαμίδιο 1212

2.1. Εισαγωγή στο πολυαμίδιο 1212

Ένα παράδειγμα πολυαμιδίου μακράς αλειφατικής αλυσίδας, άρτιου-άρτιου αριθμού μεθυλενίων, είναι το πολυαμίδιο 1212. Το νάιλον 1212 είναι ένα βιομηχανικά σημαντικό ημικρυσταλλικό, μηχανολογικό θερμοπλαστικό που διατίθεται στο εμπόριο (Κίνα) από τις αρχές του 21ου αιώνα. Διακρίνεται από χαμηλή πυκνότητα και τραχύτητα, εξαιρετικά χαμηλή υγροσκοπικότητα (σε σχέση με άλλα πολυαμίδια), αντοχή σε οξέα και αλκάλια, καλή ελαστικότητα, σκληρότητα, μεγάλο εύρος θερμοκρασιών επεξεργασίας, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά (σε σχέση με άλλα πολυαμίδια), σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλή διαπερατότητα σε υγρά και αέρια καθώς και αυξημένη διαστατική σταθερότητα. Ωστόσο έχει μειονεκτήματα όπως οι σχετικά χαμηλές αντοχές στην κάμψη [51–58].

Η ανακοίνωση τύπου του "China Chemical Report" [59] αναφέρει: «Το Nylon 1212, ένα νέο πλαστικό προϊόν από νάιλον μακράς ανθρακικής αλυσίδας αναπτύχθηκε από την Shandong Dongchen Engineering Plastics Co Ltd. Το νέο υλικό έχει χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή απορρόφηση νερού, εξαιρετική διαστατική σταθερότητα, αντίσταση σε οξέα και αλκάλια, καλή ευελιξία σε χαμηλή θερμοκρασία, μεγάλο εύρος θερμοκρασίας επεξεργασίας και υψηλή θερμική σταθερότητα. Έχει καλή στεγανότητα και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατεψυγμένες συσκευασίες τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων. Η σκόνη νάιλον 1212 μπορεί να μεταποιηθεί σε πούδρα για επικαλύψεις με χαρακτηριστικά όπως η υψηλή αντοχή στην τριβή και η αυτολίπανση, ισχυρή συγκόλληση μετάλλων και καλές ιδιότητες επίστρωσης» [60].

Το πολυαμίδιο 1212 ανήκει στην οικογένεια των πολυαμιδίων του τύπου PA "XY", που υποδεικνύει το γεγονός ότι είναι προϊόν πολυσυμπύκνωσης πολυαμιδικών αλάτων, προερχόμενα από αντιδράσεις διοξέων με διαμίνες. Συγκεκριμένα το άλας του πολυαμιδίου 1212 προκύπτει από την αντίδραση του

δωδεκανοδιϊκού οξέος (DDDA ή DA) και της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης (DMDA).

Αν και το ενδιαφέρον για πολυαμίδια μακράς αλειφατικής αλύσου είναι ολοένα αυξανόμενο για λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, η έρευνα και η σχετική βιβλιογραφία για το νάιλον 1212 είναι σχετικά πτωχή, με νέες δημοσιεύσεις και αναφορές σε πιθανές χρήσεις και εφαρμογές του να πληθαίνουν κυρίως τα τελευταία έτη. Αξίζει λοιπόν, να γίνει μία σύνοψη της σχετικής βιβλιογραφίας, με αναφορές στις ιδιότητες και στις εφαρμογές του πολυαμιδίου 1212.

2.2. Συμβατική μέθοδος παραγωγής πολυαμιδίου 1212

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού διαιρούνται σε δύο κατηγορίες (θεωρία του Flory). Στην πρώτη κατηγορία βρίσκεται ο πολυμερισμός συμπύκνωσης κατά τον οποίο ζεύγη δραστικών ομάδων αντιδρούν προς σχηματισμό ενός νέου είδους συνδέσεως το οποίο δεν παρατηρείται στα αντιδρώντα σώματα (μονομερή). Η δεύτερη κατηγορία είναι αυτή του πολυμερισμού προσθήκης και συνεπάγεται το «άνοιγμα» δεσμών του αντιδρώντος (μονομερούς) και τη δημιουργία ενός όμοιου δεσμού μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων, δίχως τον σχηματισμό παραπροϊόντων. Με βάση τον μηχανισμό και την κινητικής αντιδράσεων πολυμερισμού, διακρίνονται δύο διαφορετικά είδη, οι αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού [5,61].

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού ορίζονται ως αντιδράσεις πολυμερισμού που προχωρούν σε βαθμίδες, κατά έναν τρόπο οι δραστικές ομάδες υφίστανται διαμοριακή συμπύκνωση, η οποία συνοδεύεται από απόσπαση ενός μικρού μορίου (παραπροϊόν ή συμπύκνωμα). Το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνεται με σχετικά αργό ρυθμό, αρχικά σχηματίζονται διμερή, στη συνέχεια τριμερή, τετραμερή κ.ο.κ. Αποτέλεσμα αυτού του μηχανισμού απαιτείται συνήθως μεγάλος χρόνος αντίδρασης για τον σχηματισμό υψηλών μοριακών βαρών. Τα πολυαμίδια είναι παράγωγα αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού [2,3,5].

Η παραγωγή των πολυαμιδίων τύπου PA"XY" συνήθως ξεκινά με την παραγωγή των αντίστοιχων πολυαμιδικών αλάτων. Η σύνθεση των πολυαμιδικών αυτών αλάτων, με αντίδραση των ανάλογων δικαρβοξυλικών οξέων και διαμινών, είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς εξασφαλίζει εμμέσως την στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων. Σημειώνεται ακόμη ότι η αντίδραση σχηματισμού άλατος των πολυαμιδίων είναι έντονα εξώθερμη [13].

Βιομηχανικά η συμβατική τεχνολογία παραγωγής πολυαμιδίων αποτελεί συνδυασμό δύο τεχνικών πολυμερισμού, μία διεργασία τήγματος και μία διαλύματος. Συγκεκριμένα στο πρώτο στάδιο παρασκευάζονται διαλύματα των αντίστοιχων διαμινών και καρβοξυλικών οξέων, αναμιγνύονται και αφήονται να αντιδράσουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 50°C για την περίπτωση του PA 66). Στη συνέχεια ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύματος του πολυαμιδικού άλατος. Στο δεύτερο στάδιο το εν λόγω διάλυμα εισάγεται σε αυτόκλειστο, απουσία οξυγόνου (αδρανής ατμόσφαιρα) σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ενώ σε αυτό το στάδιο η διεργασία έχει χαρακτηριστικά πολυμερισμού διαλύματος, κατά το τρίτο στάδιο η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά με ταυτόχρονη σταδιακή εκτόνωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική, το παραγόμενο νερό, παραπροϊόν της πολυσυμπύκνωσης, απομακρύνεται και το σύστημα μεταπίπτει σε τήγμα, με μηχανισμό πολυμερισμού τήγματος. Με το πέρας της διεργασίας το προϊόν δεν έχει επαρκώς υψηλό μοριακό βάρος, έτσι συχνά ακολουθεί ένα τέταρτο στάδιο μετα-πολυμερισμού σε στερεά κατάσταση (post-SSP) με σκοπό την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους με σκοπό την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων του πολυαμιδίου. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι ο πολύ ακριβός κύκλος νερού αλλά και τα σχετικά μικρά μοριακά βάρη που προκύπτουν, τα οποία επιβάλλουν την προσθήκη δευτερογενούς σταδίου post-SSP που αποτελεί ένα εντελώς διαφορετικό σύστημα με δική του εγκατάσταση [1].

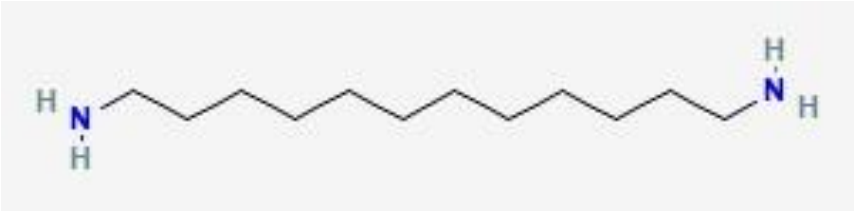
Βιβλιογραφικά [62,63] βρέθηκε μία αντίστοιχη διαδικασία παραγωγής σκόνης/πούδρας nylon 1212 η οποία χωρίζεται σε 4 στάδια. Στο πρώτο στάδιο διάλυμα της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης αντιδρά με διάλυμα δωδεκανοδιϊκού οξέος προς σχηματισμό άλατος πολυαμιδίου 1212. Το διοξύ διαλύεται σε αιθανόλη (10% κατά βάρος) με θέρμανση στους 55-65 ^{o}C μέχρι την

πλήρη διάλυση του. Αντίστοιχα διαμίνη διαλύεται σε αιθανόλη (10% κ.β.) με θέρμανση στους 45-55 ^{o}C. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και αναδεύονται με ταυτόχρονο έλεγχο του pH. Το τελικό άλας παραλαμβάνεται με φυγοκέντρηση. Στο επόμενο στάδιο το άλας καθαρίζεται είτε με αιθυλική αλκοόλη, ή με ενεργό άνθρακα. Το στάδιο αυτό μπορεί να επαναληφθεί για την παραλαβή καλύτερης ποιότητας άλατος εφόσον απαιτείται. Στο τρίτο στάδιο το άλας αναμιγνύεται με απιονισμένο νερό, αντιοξειδωτικό μέσο και ρυθμιστή μοριακού βάρους και τοποθετείται σε αυτόκλειστο κλίβανο υπό κενό, κατόπιν καθαρίζεται από αδρανές αέριο υπό πίεση, η θερμοκρασία ελέγχεται στους 205-210 ^{o}C και παραμένει για μισή με μία ώρα (προπολυμερισμός). Ακολούθως εκτονώνοντας την πίεση μέχρι ατμοσφαιρικής και αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 245-260 ^{o}C αφήνεται για άλλη μισή με μία ώρα. Με το πέρας της αντίδρασης παραλαμβάνεται το nylon 1212 υπό μορφή pellet. Συνεχίζοντας τοποθετείται σε σφαιρικό δοχείο με διαλύτη (διμεθυλοφορμαμίδιο ή αιθανόλη) και αναδεύεται υπό πίεση. Με ψύξη και φυγοκέντριση παραλαμβάνεται το πολυμερές σε μορφή πούδρας. Στο τελικό στάδιο η πούδρα έχει την απαιτούμενη μορφή για τη χρήση που απαιτεί η συγκεκριμένη ευρεσιτεχνία.

2.3. Μονομερή του πολυαμιδίου 1212

2.3.1. Διαμίνη

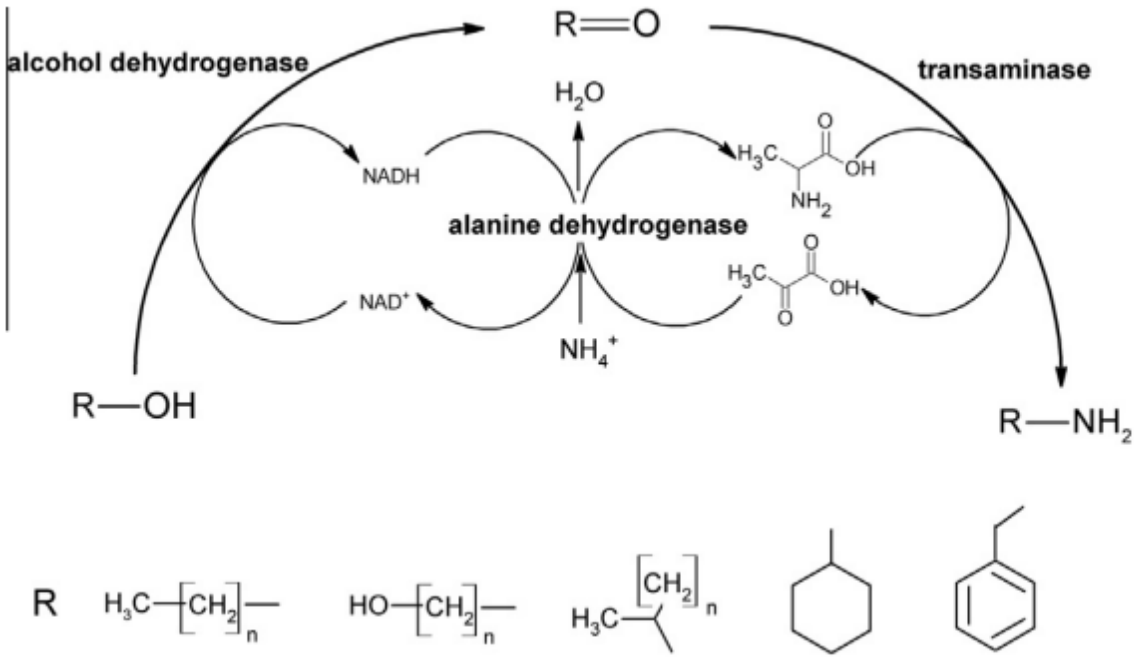
Η διαμίνη μέσω της οποίας παράγεται το πολυαμιδικό αλάτι του νάιλον 1212 είναι η 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη και έχει τη χημική δομή που φαίνεται στην εικόνα ακολούθως (Εικόνα 2-1).



Εικόνα 2-1: Χημική δομή της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης

Οι διαμίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως μονομερή για τη σύνθεση πολυουρεθανών, πολυαμιδίων και άλλων μακρομοριακών υλικών [4,64]. Η παγκόσμια ζήτηση πολυαμιδίων στην αγορά αναμενόταν να φτάσει συνολικά τους 9,7 εκατομμύρια τόνους το 2020 [65]. Οι διαμίνες παράγονται παραδοσιακά από πετρέλαιο μέσω χημικής επεξεργασίας. Με τις αυξανόμενες ανησυχίες για την παγκόσμια πετρελαϊκή κρίση και την κλιματική αλλαγή, η ανάπτυξη βιώσιμων πολυμερών είναι εξαιρετικά σημαντική για τη σύγχρονη βιομηχανία. Η παραγωγή διαμινών από ανανεώσιμη βιομάζα προς αντικατάσταση των διαμινών με βάση τα ορυκτά καύσιμα για τη σύνθεση πολυμερών έχει προσελκύσει αυξανόμενη προσοχή από οικονομική και οικολογική άποψη.

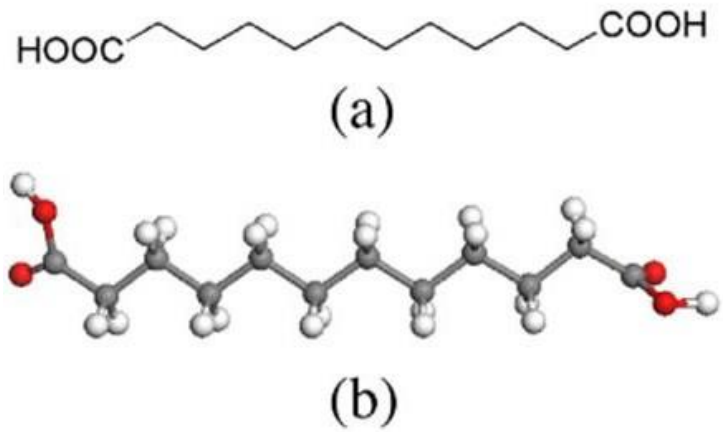
Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί συνθετικές οδοί αλειφατικών και αρωματικών διαμινών από βιομάζα. Οι αλειφατικές διαμίνες παράγονταν κυρίως στη βιοτεχνολογία μέσω ζύμωσης, βιο-μετατροπής ολόκληρων κυττάρων ή μέσω ενζυματικών διεργασιών [66–68]. Υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία για τη βελτίωση της μικροβιακής παραγωγής αλειφατικών διαμινών [69]. Για παράδειγμα, με την προσέγγιση ολοκυτταρικού βιομετασχηματισμού (whole cell biotransformation), οι Klatte και Wendisch σχεδίασαν ένα στέλεχος E. coli και παρήγαγαν 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη από αλκοόλες με απόδοση 60% [70]. Σχηματικά η αντίδραση φαίνεται στην Εικόνα 2-2.



Εικόνα 2-2: Ολοκυταρρικός βιομετασχηματισμός αλκοολών σε διαμίνες [70].

2.3.2. Διοξύ

Το διοξύ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πολυαμιδικού άλατος του νάιλον 1212 είναι το δωδεκανοδιϊκό οξύ. Το Δωδεκανοδιοϊκό οξύ (DDDA) είναι ιδιαίτερης βιομηχανικής σημασίας καθώς χρησιμοποιείται δια την κατασκευή πολυαμιδίων, πολυεστέρων, λιπαντικών ελαίων και πλαστικών. Είναι δικαρβοξυλικό οξύ μακράς αλυσίδας και έχει γίνει ένα από τα κοινώς χρησιμοποιούμενα μονομερή για τη σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων μακράς αλυσίδας (ALCPEs) λόγω της εμπορικής του διαθεσιμότητας. Το DDDA έχει τη μορφή λευκού στερεού με ελαφριά οσμή, το σημείο τήξεώς του είναι 1280°C και το σημείο βρασμού του είναι 2500°C [71]. Η χημική του δομή παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2-3).



Εικόνα 2-3: Χημική δομή του DDDA (a) 2-D , (b) 3-D [71].

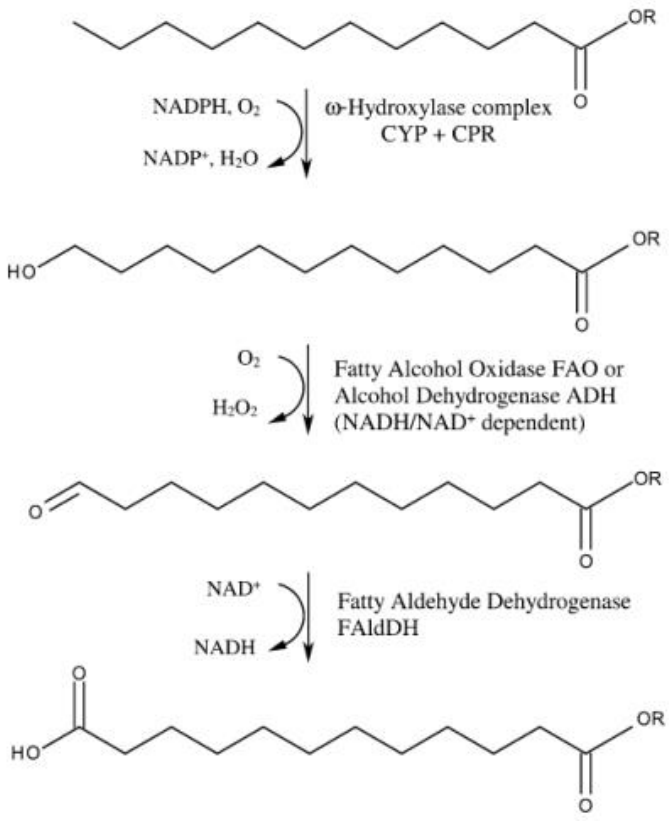
Βιομηχανικά, το βουταδιένιο μπορεί να τριμεριστεί για να ληφθεί κυκλοδοδεκατριένιο, το οποίο στη συνέχεια υδρογονώνεται για να σχηματίσει κυκλοδωδεκάνιο, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται με νιτρικό οξύ για να ληφθεί δωδεκανοϊκό οξύ. Εναλλακτικά, το κυκλοεξάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη και να αντιδράσει με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε μεθανόλη για να παρασκευαστεί ένα υπεροξείδιο αλκοξυκυκλοεξυλίου, το οποίο στη συνέχεια ανοίγει με δακτύλιο και διμερίζεται για να σχηματίσει δωδεκανοϊκό μεθυλεστέρα. Σε κάθε περίπτωση, μετά τη σαπωνοποίηση, μπορεί να ληφθεί DDDA [71].

Δυστυχώς, η παραδοσιακή χημική παραγωγή των δικαρβοξυλικών συνοδεύεται από ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η ανάγκη για πρώτες ύλες με βάση το πετρέλαιο, οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και ο σχηματισμός παραπροϊόντων, η απομάκρυνση των οποίων είναι ιδιαίτερα κοστοβόρα [72,73]. Από την άλλη πλευρά, η βιοτεχνολογική παραγωγή μπορεί να παρακάμψει αυτούς τους περιορισμούς λόγω της υψηλής απόδοσής της και αντιπροσωπεύει μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την υλοποίηση βιώσιμων, βιολογικών και αποτελεσματικών διεργασιών [74].

Η βιβλιογραφία για «πράσινες οδούς» παραγωγής του DDDA είναι εκτενής, ακολουθεί μία σύντομη αναφορά σε λίγα παραδείγματα με παραπομπές στην σχετική βιβλιογραφία. Επί του παρόντος, το DDDA μπορεί να παραχθεί από μικροβιακή ζύμωση φυτικών ελαίων, όπως το έλαιο vernonia galamensis [75], το

φοινικοπυρηνέλαιο και το λάδι καρύδας [76]. Οι μικροοργανισμοί, όπως η μαγιά Candida tropicalis, είναι απόλυτα κατάλληλοι αφού είναι φυσικά εξοπλισμένοι με ειδικά ένζυμα για την παραγωγή δικαρβοξυλικών οξέων, από διάφορα υποστρώματα, όπως αλκάνια και λιπαρά οξέα. Η Candida tropicalis μετατρέπει τα πετροχημικά n-δωδεκάνια στα αντίστοιχα δικαρβοξυλικά οξέα μέσω της διεργασίας που καλείται "targeted functionalization" (Εικόνα 2-4) [77]. Οι Green et al. δημοσιεύουν την παραγωγή DDDA από δοδεκανοϊκό οξύ [78], το οποίο εύκολα μπορεί να παραληφθεί από λάδι καρύδας ή φοινικέλαιο [79]. Επιπλέον, λαυρικό οξύ (lauric acid) μετασχηματίζεται σε DDDA μέσω διεργασίας βιομετασχηματισμού γονιδίων του μικροοργανισμού Saccharomyces cerevisiae [80], αντίστοιχα παράγεται και από σάκχαρα και λιπαρά οξέα [81]. Κλείνοντας, ομάδα ερευνητών [82] παρήγαγε δωδεκανοδιϊκό οξύ μέσω ροής αποβλήτων εργοστασίου παραγωγής γάλατος καρύδας.

Εν κατακλείδι, αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της πληθώρας τον βιολογικών διαδρομών μέσω των οποίων μπορεί να παραχθεί το εν λόγω διοξύ υπάρχει εξαιρετικά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, με σωρεία νέων δημοσιεύσεων τα τελευταία έτη, όσον αφορά την χρήση του προς παραγωγή αλειφατικών πολυμερών και συμπολυμερών μακράς αλύσου βιολογικής προέλευσης [83].



Εικόνα 2-4: Οξειδωτική βιομετατροπή λιπαρών οξέων και παραγώγων τους από Candida tropicalis. Το πρώτο βήμα είναι η οξείδωση της «τερματικής» μεθυλομάδας που καταλύεται από ένα σύμπλοκο ω-υδροξυλάσης. Στη συνέχεια, η λιπαρή αλκοόλη μετατρέπεται από μια οξειδάση λιπαρής αλκοόλης ή μια αλκοολική αφυδρογονάση στην αντίστοιχη αλδεΰδη της. Τέλος, η αλδεϋδομάδα οξειδώνεται σε καρβοξυλομάδα [77].

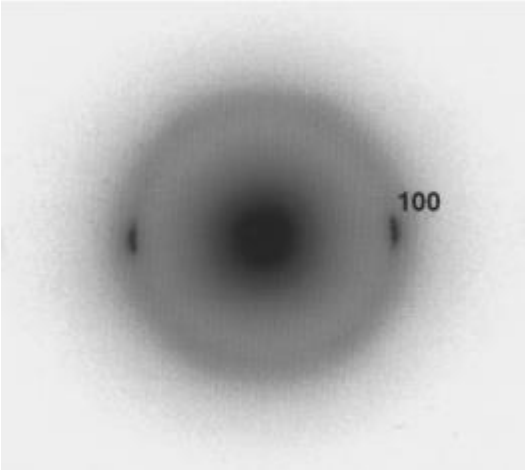
2.4. Δομή και Ιδιότητες πολυαμιδίου 1212

Οι ιδιότητες του πολυαμιδίου 1212 σχετίζονται άμεσα με τη δομή του. Όντας πολυαμίδιο μακράς αλειφατικής αλύσου, το νάιλον 1212 έχει αρκετά χαμηλή πυκνότητα αμιδικών δεσμών και επομένως σχηματίζει λιγότερους δεσμούς υδρογόνου κατά την αναδίπλωση των πολυμερικών του αλυσίδων στον χώρο. Επίσης, επειδή και η διαμίνη και το διοξύ του είναι ιδιαίτερα μακρά, οι αναδιπλώσεις που δύναται να κάνει στον χώρο δεν δημιουργούν κόγχες (κατά τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μακρομοριακών αλυσίδων) κι αποφεύγονται οι υψηλές τάσεις [36]. Οι αλυσίδες του πολυαμιδίου 1212 χαρακτηρίζονται από συμμετρία και εφόσον ανήκει στην κατηγορία των

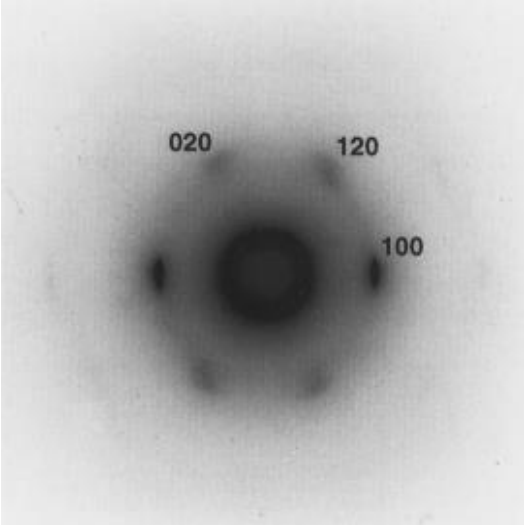
άρτιου-άρτιου αριθμού πολυαμιδίων το «πακετάρισμα» των μακρομοριακών αλυσίδων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό με συνέπεια τη σχετική αύξηση της κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας τήξεως του. Αν και η βιβλιογραφία όσον αφορά την δομή και τις ιδιότητες του εν λόγω πολυαμιδίου είναι ελλιπής, θα γίνει μία ανάλυση της δομής και των ιδιοτήτων του, με σκοπό την κατανόηση της συμπεριφοράς του σε διεργασίες και εφαρμογές.

2.4.1. Κρυσταλλικότητα

Σε θερμοκρασία δωματίου, οι ελασματοειδείς κρύσταλλοι (lamellar crystals) των άρτιου-άρτιου αριθμού νάιλον αποτελούνται συνήθως από αναδιπλωμένες αλυσίδες, συνδεδεμένοι μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, οι οποίες σχηματίζουν φλοίδες ή φύλλα. Αυτά τα φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δυνάμεων van der Waals [84]. Οι Jones et al. [85] μέσω περίθλασης ηλεκτρονίων παρατήρησαν αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες (ελάσματα) στους κρυστάλλους διαλύματος νάιλον 1212 και ταυτοποίησαν δύο μορφές σε θερμοκρασία δωματίου. Η πρώτη λαμβάνεται μέσω μονού ζεύγους περίθλασης σε απόσταση 0,44 nm (σημειώνεται βιβλιογραφικά ως "100") και είναι χαρακτηριστική για την δομή τρικλινούς μοναδιαίου κελιού που αναγνώρισαν οι Bunn και Garner [86] για το νάιλον 66. Υποδεικνύει μάλιστα, ότι οι αλυσίδες βρίσκονται υπό γωνία σε σχέση με την αναδίπλωση της αλυσίδας. Όταν οι δέσμες είναι παράλληλες στις σχηματιζόμενες «φλοίδες» αναδιπλωμένων πολυαμιδικών αλυσίδων παρατηρούνται δύο σήματα σε αποστάσεις 0,44nm και 0,37nm αντίστοιχα και αναλογούν στα σήματα της δεύτερης μορφής. Η δεύτερη μορφή χαρακτηρίζεται από τους Bunn και Garner ως β-δομή (σημειώνονται βιβλιογραφικά ως 100 και 020/120). Οι δύο κρυσταλλικές δομές φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες (Εικόνα 2-5 και Εικόνα 2-6).



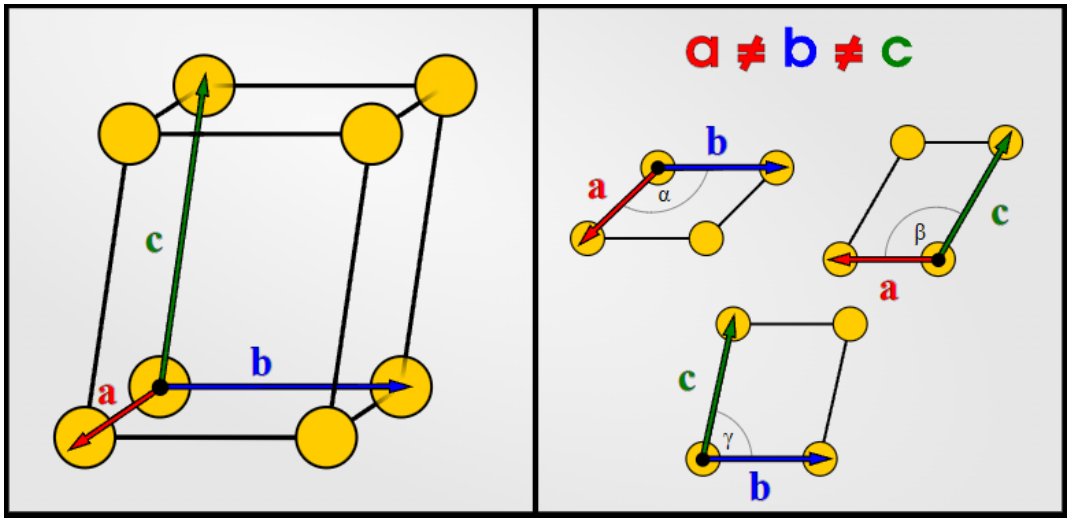
Εικόνα 2-5: α-δομή από περίθλαση ηλεκτρονίων του νάιλον 1010 [85].



Εικόνα 2-6: β-δομή από περίθλαση ηλεκτρονίων του νάιλον 106 [85].

Σημειώνεται επίσης ότι για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212 σε θερμοκρασία δωματίου, υπάρχουν σε μεγάλο βαθμό και οι δύο δομές αν και κυριαρχεί η δομή τρικλινούς μοναδιαίου κελιού (α-δομή).

Οι ακριβής τιμές για την η δομή τρικλινούς μοναδιαίου κελιού ή α-δομή είναι a = 0,490 nm, b =0,521 nm, c = 3.23 nm και α=50°, β=77°, γ=64°, ενώ για τη β-δομή είναι a = 0,490 nm, b = 0,802 nm, c = 3.23 nm και α=90°, β=77°, γ=76°. Δίνεται και η ακόλουθη εικόνα για την κατανόηση αυτών των τιμών (Εικόνα 2-7).



Εικόνα 2-7: Γραφική αναπαράσταση τρικλινούς κρυσταλλικού συστήματος.

Εκτός από τις δομές α και β, υπάρχει και μία τρίτη δομή η οποία εμφανίζεται κατά τη θέρμανση η παραμόρφωση των νάιλον υλικών, η ψευδο-εξαγωνική (pseudo-hexagonal) μορφή γ ή γ-μορφη [87]. Η θερμοκρασία κατά την οποία η κυρίαρχη α-δομή, δίνει τη θέση της στην γ-δομή συχνά καλείται θερμοκρασία μετασχηματισμού Brill, και η μετάπτωση από την α-δομή στη γ-δομή ονομάζεται «μετάβαση-Brill» (Brill transition) [87]. Η μετάβαση-Brill σχετίζεται με την διάταξη των δεσμών υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα [88]. Οι Li et al. [89] παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία Brill τοποθετείται στην περιοχή των 130°C για την περίπτωση του νάιλον 1212, όταν αυτό θερμαίνεται από θερμοκρασία δωματίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η τιμή αυτή για τη θερμοκρασία μετασχηματισμού είναι σαφώς υψηλότερη για πολυαμίδια 1212 που έχουν κρυσταλλωθεί σε διάλυμα. Επιπρόσθετα παρατήρησαν ότι το πολυαμίδιο τήκεται και κρυσταλλώνεται σε γ-δομή ισόθερμα για υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ κατά την ψύξη του από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνει χώρα ο αντίστροφος μετασχηματισμός, δηλαδή από τη γ στην α δομή. Σημειώνεται ότι η επιθυμητή δομή για εφαρμογές του πολυαμιδίου 1212 είναι η α-δομή, καθώς είναι πολύ πιο σταθερή και έχει καλύτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με την γ-δομή.

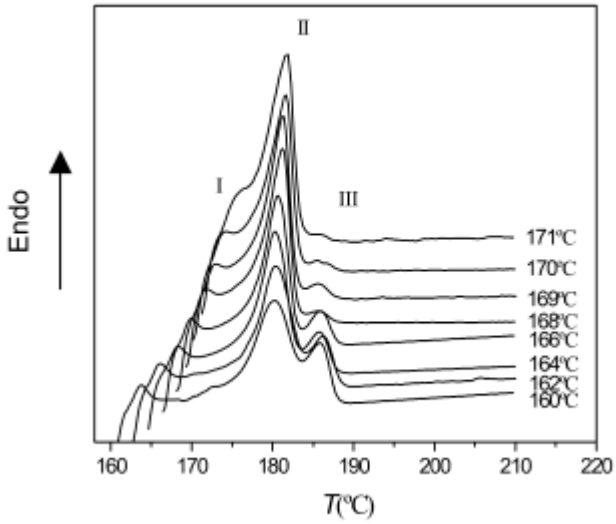
Φαίνεται να υπάρχει σχετικά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον όσον αφορά την κινητική ισόθερμης και μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης του πολυαμιδίου 1212 με σκοπό την κατανόηση και ίσως τον σχηματισμό ενός μοντέλου κινητικής θεωρίας βασισμένο στην κινητική θεωρία πυρήνων των Hoffman-Lauritzen [90]. Επί παραδείγματι, οι Liu et al. [58] μελέτησαν την κινητική ισοθερμοκρασιακής και μη-ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης του νάιλον 1212 μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Προτάθηκε μάλιστα, ότι η ανάπτυξη σφαιρουλιτών, τόσο στην πυρήνωση όσο και στην ανάπτυξη, μπορούν να χαρακτηριστούν με ακρίβεια κατά την ανάλυση με πολωμένη οπτική μικροσκοπία (πολωτική μικροσκοπία-POM), ενώ η ανάλυση με DSC αντικατοπτρίζει καλύτερα τον συνολικό ρυθμό της κρυστάλλωσης.

Η ανάλυση της κινητικής με τη μέθοδο Avrami ορίζει την αντιμετώπιση της κρυστάλλωσης ως διεργασία δύο σταδίων, το πρωτογενές στάδιο κρυστάλλωσης (πυρήνωση, ελευθερία ανάπτυξης σφαιρουλιτών) και το δευτερογενές στάδιο κρυστάλλωσης (η κρυστάλλωση επιβραδύνει και διαταράσσεται λόγω συγκρούσεων μεταξύ των ήδη σχηματιζόμενων σφαιρουλιτών). Αξίζει να τονιστεί ότι η κρυστάλλωση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τα θερμοκρασιακά εύρη στα οποία λαμβάνει χώρα. Αναφορικά σε ανάλυση ερευνητών, στο πρωτογενές στάδιο της ισόθερμης ανάλυσης, ο εκθέτης Avrami (n) κυμαίνεται από 1,5–2,0 στο νάιλον 1212, και η διαδικασία της πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων «είναι ένα μείγμα μιας μονοδιάστατης βελονοειδούς διαδικασίας και μιας δισδιάστατης, κυκλικής, διαδικασίας ελεγχόμενη από την διάχυση». Ενώ στο πρωτογενές στάδιο της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης, ο εκθέτης Avrami είναι στην περιοχή 2,3–3,0 υποδεικνύοντας ότι «η διαδικασία κρυστάλλωσης είναι δισδιάστατη, με τρισδιάστατη επέκταση στον χώρο, κυκλική, ελεγχόμενη από τη διάχυση», ωστόσο η πυρήνωση και ανάπτυξη στην περίπτωση αυτή είναι πιο περίπλοκη από της ισοθερμης κρυστάλλωσης [91].

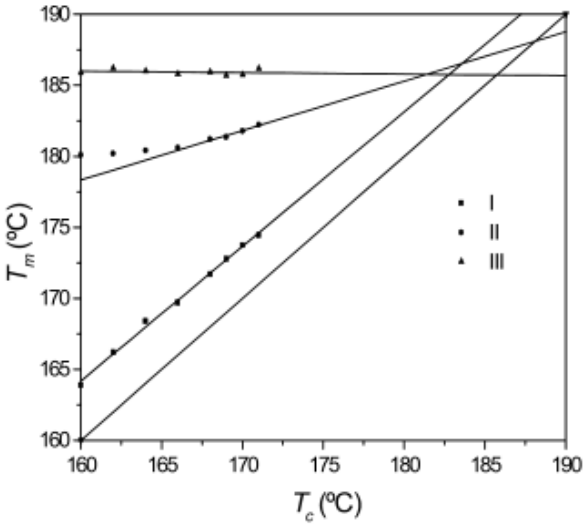
Σημειώνονται επίσης, οι προσπάθειες ομάδας ερευνητών για την ανάλυση κινητικών κρυστάλλωσης και μορφολογίας του πολυαμιδίου 1212 σε ισοθερμοκρασιακές και μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες μέσω αναλύσεων: WAXD, DSC, POM, διαμέτρου σφαιρουλιτών και ανάλυση κινητικών μεθόδων (Avrami, Hoffman, Mo) [58,91–93].

2.4.2. Θερμικές Ιδιότητες

Είναι γνωστό ότι οι μακροσκοπικές ιδιότητες των ημικρυσταλλικών πολυαμιδίων διέπονται από τις ιδιότητές τους σε μικροσκοπικό επίπεδο και επομένως εξαρτώνται από τη δομή και την κρυσταλλικότητά τους [94,95]. Σε συνέχεια αυτών που ειπώθηκαν για την κρυσταλλικότητα του πολυαμιδίου 1212 σε συνδυασμό με αποτελέσματα από αναλύσεις με DSC δειγμάτων που κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες μπορούν να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις. Παρακολουθώντας την επακόλουθη τήξη των δειγμάτων νάιλον 1212 μετά από ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση σε καθορισμένες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης εντοπίζονται τρεις διαφορετικές ενδόθερμες κορυφές των οποίων η θέση στον άξονα θερμοκρασίας και η θερμότητα που απορροφήθηκε εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Εικόνα 2-8). Η κορυφή I αναλογεί στον σχηματισμό μικροκρυστάλλων στο οριακό στρώμα που προκύπτει μεταξύ των μεγαλύτερων κρυστάλλων. Η κορυφή II είναι ο κύριος κρύσταλλος στη διαδικασία ισοθερμης κρυστάλλωσης, ενώ η κορυφή III παραμένει σχεδόν σταθερή και ανεξάρτητη από την T_c. Με τυπική εξαγωγή των Hoffman-Weeks προκύπτει ότι η θερμοκρασία τήξεως ισορροπίας T_m^0 είναι 188°C. Επίσης οι θερμοκρασία τήξεως του πολυαμιδίου 1212 είναι εμφανές ότι έχουν γραμμική συσχέτιση με τις θερμοκρασίες κρυσταλλώσεώς του (Εικόνα 2-9) [58].



Εικόνα 2-8: Ενδόθερμες τήξεως (DSC) του νάιλον 1212 μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυσταλλώσεως [58].

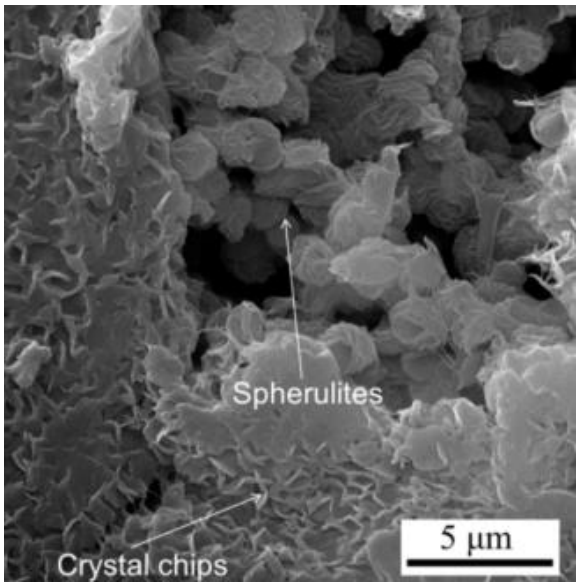


Εικόνα 2-9: Θερμοκρασίες τήξεως σε συνάρτηση με τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για τις κορυφές I, II, III [58].

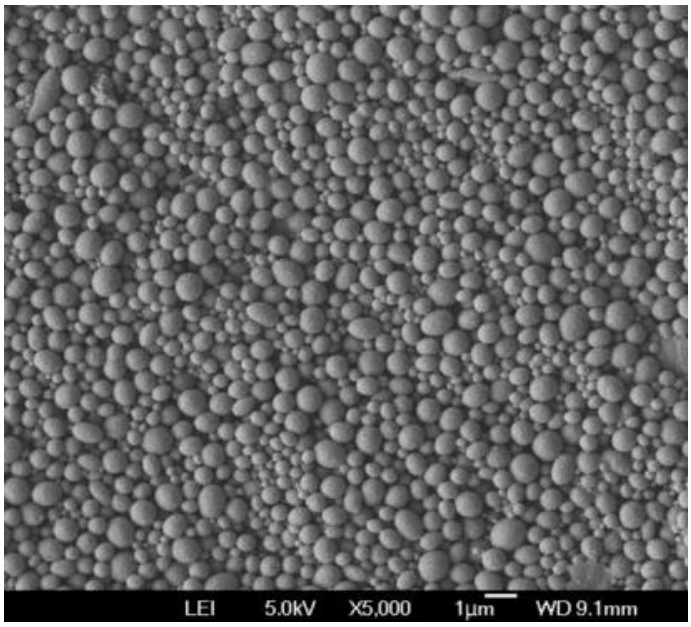
Ενδεικτικά οι τιμές για την θερμοκρασία τήξεως (T_m) του πολυαμιδίου 1212 κυμαίνονται από 180-190 °C και η ενθαλπία (ΔH_m) για τις αντίστοιχες τιμές είναι μεταξύ 45-80 J/g [60,91,97,98]. Τέλος, σημειώνεται ότι η μορφολογία του πολυαμιδίου 1212 επηρεάζει τις ιδιότητες του και ως εκ τούτου, για παράδειγμα, η μερική τήξη κατά την παραγωγή του μπορεί να μεταβάλλει τον μηχανισμό κρυστάλλωσης παρεμποδίζοντας την ισόθερμη κρυστάλλωση αλλά προάγοντας την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση [53].

2.4.3. Μορφολογία

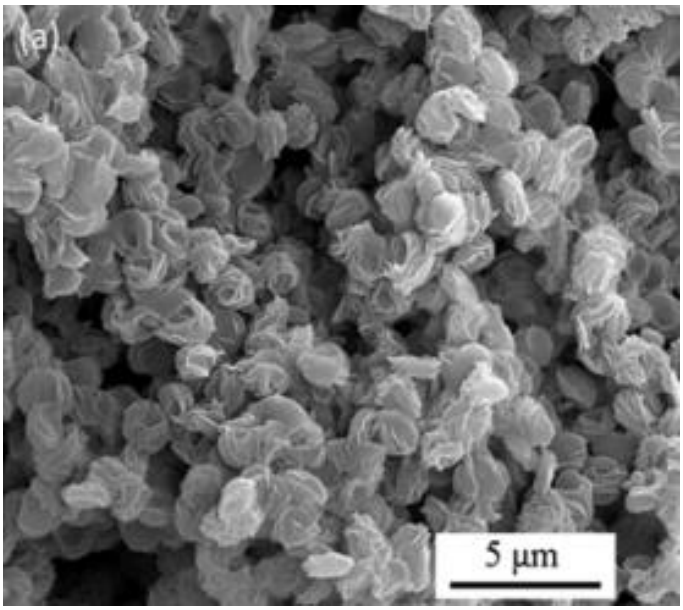
Το πολυαμίδιο 1212 είναι ημικρυσταλλικό, το οποίο σημαίνει ότι παρουσιάζει άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Οι κρυσταλλικές περιοχές χαρακτηρίζονται από υψηλότερη σταθερότητα σε σχέση με τις άμορφες περιοχές. Οι κρύσταλλοι αυτοί μπορεί να έχουν τη μορφή σφαιρουλιτών ή την μορφή κρυσταλλικών «τσιπ» (crystal chips) (Εικόνα 2-10) [51]. Οι κρύσταλλοι που σχηματίζει το νάιλον 1212 βιβλιογραφικά φαίνεται να είναι ως επί το πλείστον ελλειψοειδής σφαιρουλίτες, βεβαίως το μέγεθος αυτών των κρυστάλλων διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Οι ακόλουθες φωτογραφίες δίνουν μία εικόνα της μορφής του πολυαμιδίου 1212 (Εικόνα 2-11Εικόνα 2-11, Εικόνα 2-12).



Εικόνα 2-10: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του νάιλον 1212 [51].



Εικόνα 2-11: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σωματιδίων νάιλον 1212 [52].



Εικόνα 2-12: Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) κρυστάλλων νάιλον 1212 [96].

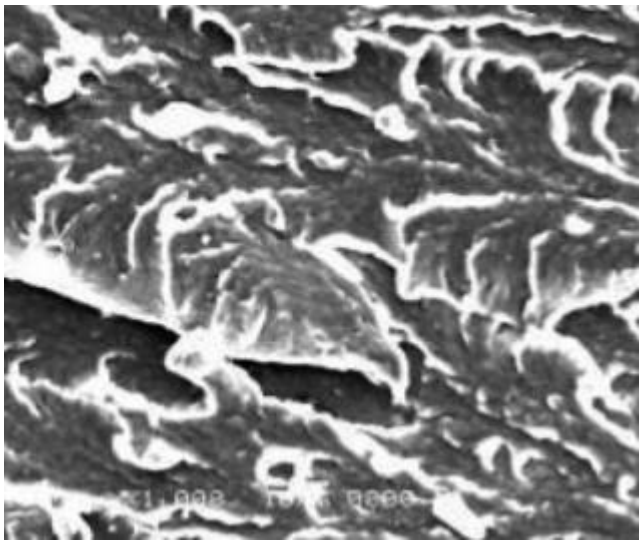
2.4.4. Ρεολογία και Μηχανικές Ιδιότητες

Το πολυαμίδιο 1212 ανήκει στην κατηγορία των ψευδοπλαστικών πολυμερών, το οποίο σημαίνει πως το ιξώδες των διαλυμάτων του μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η συμπεριφορά αυτή, καθιστά τα διαλύματα του νάιλον 1212 μη-νευτωνικά ρευστά [97]. Με άλλα λόγια, με την αύξηση της

θερμοκρασίας, το φαινόμενο ιξώδες του νάιλον 1212 μειώνεται γεγονός που είναι παρόμοιο με πολλά άλλα νάιλον [98,99]. Αυτή η ψευδοπλαστική συμπεριφορά του εν λόγω πολυαμιδίου έχει μελετηθεί και αναγνωριστεί από ομάδες ερευνητών [100,101].

Πιο συγκεκριμένα, το νάιλον 1212 εμφανίζει ελαστική ανάκτηση καθώς και ιξώδη απόκριση όταν εφαρμόζονται χαμηλές διατμητικές τάσεις (μεγάλη E_a), ωστόσο με εφαρμογή υψηλών διατμητικών τάσεων, η εξάρτηση από τον χρόνο της φάσης ερπυσμού σχεδόν εκλείπει ενώ στην φάση ανάκτησης μειώνεται δραματικά (μικρή E_a). Η απόκριση στην στιγμιαία απομάκρυνση των τάσεων συνοψίζεται σε τρία στάδια: Αρχικά παρατηρείται καθαρά ελαστική συμπεριφορά, ακολούθως έχουμε εκθετική μείωση της απόκρισης που αντιστοιχεί στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά και τέλος η παραμόρφωση προσεγγίζει ένα σταθερό όριο στο οποίο η παραμόρφωση της ιξώδους ροής δεν ανακτάται [101].

Ως ψευδοελαστικό πολυμερές, για το νάιλον 1212 απαιτείται υψηλή ενέργεια για την δημιουργία ρωγμών και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια για την διάδοση ρωγμών με αποτέλεσμα υψηλές αντοχές σε κρούση. Η επιφάνεια θραύσεως δοκιμίων πολυμερών συχνά δίνει ενδείξεις για την συμπεριφορά του υλικού υπό πίεση. Εντοπίζονται δύο περιοχές, μία περιοχή βραδείας ανάπτυξης ρωγμών και μία περιοχή ταχείας ανάπτυξης ρωγμών. Ένας αριθμός παραβολικών γεωμετρικών σημαδιών που μοιάζουν με πούπουλα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2-13, παρατηρείται στην περιοχή ταχείας ανάπτυξης δοκιμίων πολυαμιδίου 1212. Ο σχηματισμός αυτού του μοτίβου οφείλεται στην τομή της κύριας ρωγμής με δευτερεύουσες ρωγμές και διαδίδεται ανεξέλεγκτα σε διαφορετικά επίπεδα [102].



Εικόνα 2-13: SEM στην επιφάνεια ρωγμής δοκιμίου νάιλον 1212 (x1000) [102].

Όσον αφορά τις άλλες μηχανικές ιδιότητες του πολυαμιδίου 1212 θα αναφερθούν ενδεικτικά τυπικές τιμές των διάφορων μεγεθών. Σημειώνονται λοιπόν τιμές για ελέγχους που έγιναν από ομάδες ερευνητών σε «κλασικά» δοκίμια νάιλον 1212. Σε δοκιμασίες αντοχής σε εφελκυσμό οι τιμές κυμαίνονται από 36-54 MPa ενώ το ποσοστό επιμήκυνσης πριν την θραύση ήταν από 289-306%. Η αντοχή σε κρούση (κατά Charpy) λαμβάνει τιμές από 5-7 kJ/m^2, η αντοχή σε κάμψη βρίσκεται ανάμεσα σε 14 και 28 MPa και η σταθερά του Young τοποθετείται περίπου στα 527 MPa [55,60,97,98,106].

2.4.5. Υγροσκοπικότητα

Το πολυαμίδιο 1212 χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλή υγροσκοπικότητα. Η χαμηλή πυκνότητα αμιδικών δεσμών το καθιστούν ιδιαίτερα μη πολικό σε σχέση με άλλα εμπορικά πολυαμίδια (π.χ. PA 66), για την ακρίβεια φαίνεται να είναι το λιγότερο υγροσκοπικό πολυαμίδιο από τα ευρέως εμπορικά πολυαμίδια της βιομηχανίας πολυμερών [51].

Σε δοκιμές που έγιναν από ομάδα ερευνητών [54], δείγματα αφέθηκαν προς ξήρανση για 24 ώρες στους 50 ^{o}C και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε απιονισμένο νερό για 24 ώρες στους 23 ^{o}C. Το ποσοστό απορρόφησης νερού υπολογίστηκε ποσοστιαία από τις διαφορές βάρους των δειγμάτων και η τιμή του ήταν 0,225%. Επιπρόσθετα διαφορετική ομάδα ερευνητών [103] έκανε

μετρήσεις σε σχέση με τη γωνία επαφής (contact angle-CA) νερού και διϊωδομεθανίου (diiodomethane) σε επιφάνεια πολυαμιδίου 1212. Για την περίπτωση του νερού η γωνία επαφής ήταν 77,2° και παρατίθεται η Εικόνα 2-14.

Εικόνα 2-14: Επιφάνεια επαφής σταγόνας απιονισμένου νερού πάνω σε επιφάνεια πλακιδίου πολυαμιδίου 1212 [103].

2.5. Εφαρμογές του πολυαμιδίου 1212

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται συχνά ως σύγχρονα υλικά με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Τα πολυαμίδια συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας με σκοπό την παραγωγή ινών και χυτών αντικειμένων. Για την περίπτωση των πολυαμιδίων μακράς αλειφατικής αλυσίδας οι εφαρμογές τους είναι πιο εξειδικευμένες, καθώς αποτελούν προϊόντα υψηλών απαιτήσεων, και συνήθως χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις όπου είναι αναγκαία η χαμηλή ρόφηση υγρασίας και οι αναβαθμισμένες μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες. Όσον αφορά το πολυαμίδιο 1212 οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν και έχουν σημειωθεί στο κεφάλαιο αυτό σε συνδυασμό με την πιθανή παραγωγή του από ανανεώσιμες πρώτες ύλες το καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικό και μοιραία θα οδηγήσουν σε αύξηση του ερευνητικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος για τις εφαρμογές του. Παρόλα αυτά οι πρακτικές εφαρμογές του για την ώρα, είναι αρκετά περιορισμένες. Ακολουθούν παραδείγματα της χρήσης του εν λόγω πολυμερούς αλλά και πιθανές μελλοντικές εφαρμογές που ενδέχεται να προκύψουν.

Οι ιδιότητες του πολυαμιδίου 1212 που έχουν αναφερθεί εκτενώς σε αυτό το κεφάλαιο (χαμηλή υγροσκοπικότητα, χαμηλό T_m, χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, μηχανικές ιδιότητες κ.τ.λ.) το κατατάσσουν στα προϊόντα υψηλών απαιτήσεων. Ωστόσο, υπάρχουν εξαιρετικά εξειδικευμένες εφαρμογές όπου οι μηχανικές του ιδιότητες δεν αρκούν και απαιτείται ενίσχυση, ιδίως για την περίπτωση της αντοχής του σε κάμψη που φαίνεται να είναι χαμηλή.

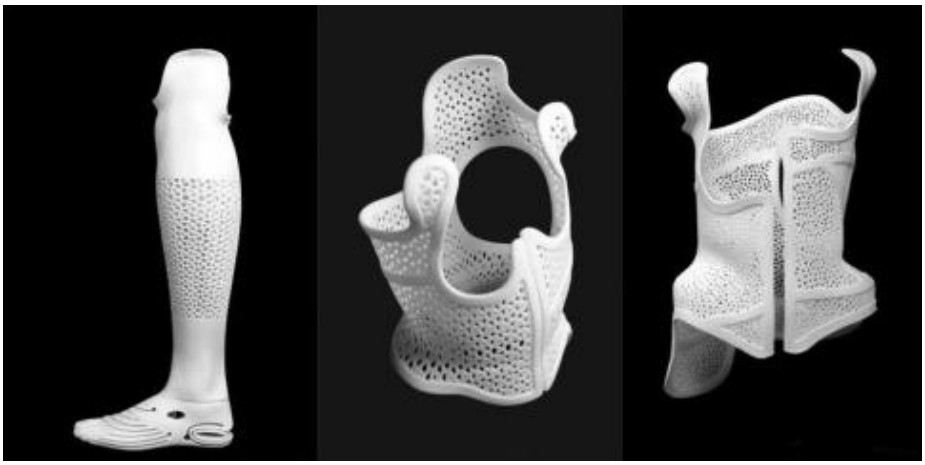
Μίγματα πολυαμιδίου 1212 και της θερμοπλαστικής πολυουρεθάνης (TPU) προς δημιουργία σύνθετων ελαστομερών έχουν ως αποτέλεσμα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα, ωστόσο συνοδεύονται από ενδεχόμενες αλλαγές στην κρυσταλλικότητα [60,103]. Μίγμα πολυστυρενίου και πολυαμιδίου 1212 με πρόσθετο σύμπλοκο συμπολυμερούς του στυρενίου για καλύτερη συμβατότητα, φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των αντοχών στην κρούση και μείωση των μηχανικών και θερμικών καταπονήσεων κατά την σύνθεση με δικόχλιο εκβολέα [104]. Ενίσχυση του πολυαμιδίου 1212 με νανοΐνες άνθρακα βοηθούν την ευθυγράμμιση των μακρομοριακών αλυσίδων, βελτιώνοντας τις μηχανικές του ιδιότητες και την κρυσταλλικότητα με προσθήκη ποσότητας μόλις 0,3% κ.β. [105].

Με την αυξανόμενη χρήση πλαστικών σε κατασκευαστικές εφαρμογές απαιτείται η ανάπτυξη νέων τύπων πολυμερών ή μεθόδων βελτίωσης των ιδιοτήτων των υπαρχόντων. Τυπικά τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται συχνότερα σε βιομηχανικές εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους [106–109]. Σύνθετα υλικά που συνδυάζουν πολυαμίδια με ανόργανα σωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους, ενώ ενσωματώνουν τα πλεονεκτήματα τόσο των πολυμερών υλικών όσο και των ανόργανων πληρωτικών. Γενικότερα, η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών που προκύπτουν εξαρτάται πολύ από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ανόργανων πληρωτικών [109]. Προκειμένου να βελτιωθεί η συμπεριφορά στην τριβή και φθορά συνθέτων του PA 1212, είναι επιθυμητό να μειωθεί η πρόσφυσή τους στο αντίστοιχο υλικό και να ενισχυθεί η σκληρότητα, η ακαμψία και η αντοχή σε θλίψη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ανόργανων άκαμπτων σωματιδίων και στερεών λιπαντικών. Ένας από τους λιπαντικούς μηχανισμούς, με την ανάλογη μείωση του συντελεστή τριβής, είναι ο σχηματισμός ενός φιλμ που λειτουργεί ως φορέας λιπαντικού στην

επιφάνεια του συνθέτου [110–112]. Παράδειγμα αποτελεί η χρήση ειδικά επεξεργασμένης τέφρας σε σύνθετο του νάιλον 1212 με αποτέλεσμα την βελτίωση αντοχής σε εφελκυσμό (6%), αντοχής σε κάμψη (67%), συντελεστή τριβής και ελαστικότητας (224%), σημειώνονται ακόμη βελτιωμένες ιδιότητες όπως η χαμηλότερη υγροσκοπικότητα του συνθέτου [55].

Οι μηχανικές ιδιότητες του νάιλον 1212 είναι καλύτερες από αυτές των νάιλον 11 και 12, με τις υπόλοιπες ιδιότητες του να διατηρούνται σχετικά αντίστοιχες με των άλλων δύο πολυαμιδίων. Αυτό το γεγονός, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής αλλά και τη δυνατότητα παραγωγής από ανανεώσιμες πρώτες ύλες καθιστούν το PA 1212 ανταγωνιστικό και φαίνεται ότι δυνητικά θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα νάιλον 11 και 12 σε πολλά πεδία εφαρμογής. Ταυτόχρονα, με την χρήση προσθέτων και την βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων δύναται να χρησιμοποιηθεί σε μηχανολογικές συσκευές, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική, και στις πετρελαϊκές βιομηχανίες [100,110].

Λόγω της χαμηλής του διαπερατότητας σε υγρά και αέρια, το πολυαμίδιο 1212 χρησιμοποιείται σε συσκευασίες κατεψυγμένων τροφίμων και φαρμάκων [53]. Λόγω των ρεολογικών και θερμικών του ιδιοτήτων δύναται να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές που σχετίζονται με “3-D printing” είτε για την παραγωγή μικρών αντικειμένων, είτε σε 3-D εκτυπωτές βιομηχανικού επιπέδου, όπως για την κατασκευή βιοϊατρικών προσθετικών (Εικόνα 2-15). Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης (επιστημονικά αναφέρεται ως SLS-Selective laser sintering) είναι μια από τις ταχύτερα εξελισσόμενες τεχνολογίες, η οποία γνώρισε εκθετική ανάπτυξη κυρίως την τελευταία δεκαετία. Μπορεί να εφαρμοστεί σε όλους τους τύπους παραγωγής προσθέτων. Η κατασκευή προσθέτων προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες κατασκευής, όπως η δημιουργία αντικειμένων με πολύπλοκες εσωτερικές δομές, με οικονομικό τρόπο που δεν απαιτεί ειδικά εργαλεία, καλούπια ή συναρμολόγηση σε ένα στάδιο κατασκευής. Οι πούδρες πολυαμιδίων χρησιμοποιούνται ευρέως στις τεχνικές SLS.



Εικόνα 2-15: 3-D printed βιονικό πόδι και σκελετός ανόρθωσης σπονδυλικής στήλης [113].

Το νάιλον 1212 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σωλήνων καυσίμου, υδραυλικών συστημάτων, αέρα, καθετήρες κ.τ.λ. Χρησιμοποιείται ακόμη για την επένδυση καλωδίων με σκοπό την προστασία από φθορές (καιρικές συνθήκες, τρωκτικά) αλλά και σε μεταλλικές επιστρώσεις για μείωση του θορύβου και προστασία από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία καθώς και αντοχή σε χημικά, τριβή και διάβρωση. Χρησιμοποιείται επίσης σε υφάσματα υπό μορφή τριχιδίων για την παραγωγή εσωρούχων, καθώς και υφαντών και τεχνιτών υφασμάτων. Μερικές ακόμα χρήσεις είναι σε σόλες και σε άλλα μηχανικά μέρη των υποδημάτων, στην κατασκευή χορδών, στις στρόφιγγες μπάντμιντον και για επίστρωση σε πέδιλα σκι [111–115].

Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι συνήθεις τεχνικές παραγωγής πολυαμιδίων μέσω συνδυασμού πολυμερισμού διαλύματος-τήγματος σταματούν σε χαμηλά ή μέσα μοριακά βάρη. Αυτό συμβαίνει διότι τα τήγματα των πολυαμιδίων χαρακτηρίζονται από υψηλά ιξώδη σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, για την αύξηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων πολυμερών με αυτή τη διεργασία, απαιτείται η προσθήκη ενός επιπλέον σταδίου μετα-πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (post-SSP). Ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ) ή στην αγγλική ορολογία Solid State Polymerization (SSP) αποτελεί μία κατηγορία τεχνικών πολυμερισμού μάζας. Χρησιμοποιείται τόσο για πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού μηχανισμού αλλά βρίσκει εφαρμογές και σε άλλες διεργασίες, όπως η ανακύκλωση. Η θεμελιώδης αρχή του SSP βασίζεται στο γεγονός ότι η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξεως της (T_m), με σκοπό την διατήρηση της στερεάς φάσης του αντιδρώντος συστήματος, αλλά ταυτόχρονα σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία ώστε να επιτρέπεται η έναρξη και η διάδοση τυπικών αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται είτε μέσω φέροντος αδρανούς αεριού (διερχόμενο μέσα στην αντιδρώσα μάζα) ή με εφαρμογή μειούμενης πίεσης [10,116–118]. Σε αυτή την ενότητα θα αναλυθούν οι μηχανισμοί και τα βασικά χαρακτηριστικά του SSP.

Ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική μέθοδο παραγωγής πολυαμιδίων, τα σημαντικότερα εξ' αυτών σημειώνονται ακολούθως:

- Με την τεχνική SSP τα παραγόμενα πολυμερή χαρακτηρίζονται από υψηλά μοριακά βάρη και είναι πλήρως ομογενοποιημένα εν αντιθέσει με αυτά που προκύπτουν από τεχνικές τήγματος [13].
- Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της μεθόδου, περιορίζουν τις ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις κατά τον πολυμερισμό και κατ΄ επέκτασιν το τελικό προϊόν έχει συχνά καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με

αυτά που προκύπτουν από τις συμβατικές τεχνικές [119]. Ταυτόχρονα περιορίζονται οι θερμικές καταπονήσεις των πολυαμιδίων.

- Το αυξημένο μοριακό βάρος των προϊόντων τεχνικών SSP συχνά συνοδεύεται από αύξηση της κρυσταλλικότητας και της γενικότερης ποιότητας των κρυστάλλων του παραγόμενου πολυαμιδίου ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται και ξήρανση της πολυμερικής μάζας, γεγονός που διευκολύνει την επακόλουθη σύνθεση ινών [10].
- Κατά την διάρκεια του SSP οι μακρομοριακές αλυσίδες του πολυαμιδίου ευθυγραμμίζονται κι έτσι τα προϊόντα εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και μικρά ποσοστά μονομερών και ολιγομερών, αποτέλεσμα αυτού ο υψηλότερος βαθμός καθαρότητας του προϊόντος και κατ' επέκτασιν η έλλειψη απαιτήσεων περαιτέρω καθαρισμών [119].
- Ο SSP είναι μία διεργασία με σχετικά χαμηλό κόστος και είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον σε σχέση με τις συμβατικές. Ο εξοπλισμός που απαιτείται για τον SSP είναι απλός και φθηνός, η διεργασία μπορεί να είναι συνεχής, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται ο δαπανηρός «κύκλος νερού» που απαιτείται στις διεργασίες τήγματος. Η έλλειψη απαιτήσεων σε διαλύτες σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης οδηγούν σε εξοικονόμηση ενέργειας και χρημάτων και καθιστούν τις τεχνικές SSP πιο φιλικές προς το περιβάλλον [120].

Ωστόσο δεν θα ήταν σωστό να μην αναφερθούν και τα μειονεκτήματα του Πολυμερισμού Στερεάς κατάστασης. Εκτός των θετικών που προκύπτουν από τις χαμηλές θερμοκρασίες αντιδράσεως κατά τον πολυμερισμό με την εν λόγω τεχνική, το αρνητικό επακόλουθο είναι η μειωμένη κινητικότητα στην αντιδρώσα μάζα ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται υψηλή αντίσταση στην διάχυση των δραστικών ομάδων και των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Ως εκ τούτου, ο ΠΣΚ εμφανίζει χαμηλό ρυθμό πολυμερισμού και επομένως μεγάλους χρόνους αντίδρασης για την επίτευξη της επιθυμητής μετατροπής. Επιπλέον κατά τις διεργασίες SSP είναι πιθανό να παρατηρηθούν συσσωματώματα των αντιδρώντων ουσιών. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός μεν στην χαμηλή θερμοκρασία μαλακοποίησης της αντιδρώσας μάζας (T_s), αφετέρου δε στον εγκλωβισμό παραπροϊόντος σε αυτή.

Βιομηχανικά ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης χρησιμοποιείται ευρέως για την αύξηση του μοριακού βάρους των πολυμερών που παράγονται από αντιδράσεις διαλύματος-τήγματος, σε διεργασίες που καλούνται μετα-πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (post-SSP process). Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι μεγάλης κλίμακας όπως φαίνεται και στην εικόνα ακολούθως (Εικόνα 3-1).

Εικόνα 3-1: Αντιδραστήρας post-SSP βιομηχανικής κλίμακας.

Σε ερευνητικό επίπεδο ωστόσο διερευνάται η δυνατότητα παραγωγής πολυεστέρων και πολυαμιδίων μέσω ενός μόνο σταδίου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης με σκοπό την αποφυγή χρήσης δύο διαφορετικών εγκαταστάσεων (διαλύματος-τήγματος και post-SSP). Η διεργασία αυτή καλείται άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.

3.2. Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης

Στην παρούσα διπλωματική η κύρια τεχνική παραγωγής του πολυαμιδίου 1212 είναι μέσω πολυμερισμού απευθείας σε στερεά κατάσταση. Κρίνεται λοιπόν αναγκαίο να αναφερθούν οι μηχανισμοί και να γίνουν κατανοητές οι μεταβλητές που επηρεάζουν μία τέτοια διεργασία.

Στην περίπτωση του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (direct solid state polymerization) ή ΑΠΣΚ (DSSP) την πρώτη ύλη αποτελούν ξηρά κρυσταλλικά μονομερή. Το μονομερές, είτε αυτό είναι άλας πολυαμιδίου είτε αμινοξύ, μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο τήξεως τόσο του μονομερούς όσο και του παραγόμενου πολύμερούς, μέσω μίας αντίδρασης που οδεύει τοποτακτικά κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα του μονομερούς με αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων [120–122]. Αυτό το γεγονός επιτρέπει την δημιουργία μονοκρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξεως καθώς και τον πλήρη σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων, κάτι που σπάνια συμβαίνει εξ' ολοκλήρου σε πραγματικά στερεή κατάσταση [116].

Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο λειτουργεί ο DSSP ακολουθεί το μοντέλο της πυρήνωσης και ανάπτυξης (nucleation and growth), δηλαδή ένα στάδιο σχηματισμού κι ένα στάδιο ανάπτυξης πυρηνών και λειτουργεί σύμφωνα με τις αρχές της χημείας στερεάς κατάστασης. Η αντίδραση ξεκινά με τον σχηματισμό μίας νέας φάσης (B) στην εξωτερική πλευρά των κρυστάλλων (A φάση) που χαρακτηρίζεται μάλιστα από κρυσταλλογραφική αταξία και λίγο αργότερα επέρχεται ο σχηματισμός ενεργών κέντρων αντίδρασης ή πυρήνων. Στην συνέχεια οι σχηματιζόμενοι πυρήνες αναπτύσσονται κι εξαπλώνονται. Η ενέργεια ενεργοποίησης της ανάπτυξης είναι συνήθως, σαφώς μικρότερη από αυτή για την πυρήνωση και ενδεχομένως καθιστά την μεταβολή από την πυρήνωση στην ανάπτυξη ως αυτοκαταλυόμενη. Το στάδιο της πυρήνωση επηρεάζεται πρωτίστως από τοπογραφικά αλλά και από ενεργειακά φαινόμενα. Τα τοπογραφικά φαινόμενα συσχετίζονται με τη μορφολογία και τη φύση του κρυσταλλικού πλέγματος, πιο συγκεκριμένα το μέγεθος των κρυστάλλων καθώς και ο αριθμός και το είδος των ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπως είναι

για παράδειγμα η ύπαρξη ακαθαρσιών. Αυτά τα φαινόμενα μπορεί έχουν θετικό ή και αρνητικό αντίκτυπο στην πορεία της αντίδρασης πολυμερισμού. Ειδικότερα, ο προσανατολισμός των στοιχείων στο κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να προωθεί την πυρήνωση σχηματίζοντας ενεργά κέντρα ή να επιβάλει τον φυσικό διαχωρισμό των αντιδρώντων λόγω γεωμετρίας. Ομοίως, ύπαρξη ακαθαρσιών στο κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να διευκολύνει την κινητικότητα των μορίων και κατ' επέκτασιν να ευνοεί τον πολυμερισμό ή μπορεί να δρα αποτρεπτικά και να παρεμποδίζει την αντίδραση [1,123].

Σημαντική επίδραση στο στάδιο της πυρήνωσης φαίνεται να έχει η σύσταση της αντιδρώσας μάζας. Ενδεικτικά, στα αρχικά στάδια του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης αλάτων PA 66 και PA 610 παρατηρείται απώλεια της πτητικής εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) [124–126]. Μάλιστα, οι Papaspyrides et al. [126] απέδειξαν ότι η απώλεια της HMD προηγείται της παραγωγής του νερού πολυσυμπύκνωσης και προκαλεί μερική αποσύνθεση της δομής του άλατος. Σύμφωνα με το μοντέλο της πυρήνωσης και ανάπτυξης αυτή η αποσύνθεση μπορεί να λειτουργήσει ως ατέλεια και άρα ως μοχλός εκκίνησης για την αντίδραση του ΑΠΣΚ.

Κατά το στάδιο ανάπτυξης κρυστάλλων έχει παρατηρηθεί μία μετάπτωση της αντιδρώσας μάζας σε φάση τήγματος (φαινόμενο Solid Melt Transition-SMT). Η μετάπτωση αυτή στην φάση τήγματος παρατηρείται κυρίως σε υγροσκοπικά μονομερή (όπως τα πολυαμιδικά αλειφατικά άλατα) λόγω της υψηλής συγκέντρωσης πολικών κέντρων. Κρίσιμη για την εμφάνιση του φαινομένου SMT είναι η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Σύμφωνα με τους Papaspyrides et al. [126–129], το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην συσσώρευση, λόγω εγκλωβισμού, του παραγόμενου νερού πολυσυμπύκνωσης στην αντιδρώσα μάζα. Το παραγόμενο νερό πολυσυμπύκνωσης, κατά την αντίδραση πολυμερισμού, ενυδατώνει τις πολικές ομάδες των αλάτων των πολυαμιδίων. Όσο προχωράει η αντίδραση πολυμερισμού τόσο περισσότερο είναι το παραχθέν νερό, μοιραία λοιπόν αυξάνεται και ο σχηματισμός ενυδατωμένων περιοχών με αποτέλεσμα την κατάρρευση της κρυσταλλικής δομής των πολυαμιδικών αλάτων. Όταν τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση βρίσκονται στην επιφάνεια των κόκκων, το νερό πολυσυμπύκνωσης μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί, αντιθέτως όταν το νερό

δημιουργείται εντός της αντιδρώσας μάζας η απομάκρυνσή του δυσχεραίνει κι έτσι εμφανίζεται το φαινόμενο SMT.

Ο σχηματισμός ενυδατωμένων περιοχών και η εξάπλωση τους κατά την πορεία του πολυμερισμού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία περιοχών εντός της αντιδρώσας μάζας όπου το σημείο τήξεως διαρκώς ελαττώνεται με αποτέλεσμα την τήξη των περιοχών αυτών. Επειδή ο ρυθμός εμφάνισης του φαινομένου αυξάνεται, το υλικό υπόκειται καθολική τήξη. Με την πρόοδο της αντίδρασης ωστόσο, η υγροσκοπικότητα της αντιδρώσας μάζας μειώνεται σταδιακά και το σύστημα εμπίπτει ξανά στην στερεά κατάσταση.

Το φαινόμενο SMT είναι ανεπιθύμητο στις διεργασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επηρεάζει την μορφολογία και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Γι' αυτό το λόγο ερευνητές έχουν ασχοληθεί εκτενώς με την προσπάθεια κατανόησης, περιορισμού ή και εξάλειψης του φαινομένου. Ένας τρόπος αποφυγής δημιουργίας ενυδατωμένων περιοχών είναι η μείωση της υγροσκοπικότητας των αντιδρώντων. Είναι λογικό το γεγονός ότι καθώς μειώνεται η συγγένεια των αντιδρώντων και προϊόντων με το νερό η απομάκρυνση του διευκολύνεται και η ενυδάτωση περιοχών παρεμποδίζεται. Πολυαμίδια χαμηλής υγροσκοπικότητας μπορεί να είναι είτε μακράς αλειφατικής αλυσίδας ή μερικώς ή πλήρως αρωματικά πολυαμίδια [1,10,130,131].

3.3. Παράμετροι που επηρεάζουν τον SSP

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης έχει σχετικά περίπλοκη δράση καθώς στις διεργασίες του συμβαίνουν τόσο χημικές όσο και φυσικές μεταβολές. Ο ρυθμός της αντίδρασης στον SSP επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, οι πιο σημαντικοί εκ των οποίων θα αναλυθούν σε αυτήν την ενότητα.

3.3.1. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι αναμφίβολα ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης καθώς επιδρά σε όλα σχεδόν τα στάδια της διεργασίας [124]. Με την αύξηση της θερμοκρασία επέρχεται η αύξηση της

κινητικότητας των μορίων και επακόλουθα η αύξηση του εγγενή ρυθμού της αντίδρασης, ταυτόχρονα επηρεάζεται και η διάχυση του παραπροϊόντος (νερού). Επιπρόσθετα, αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το στάδιο πυρήνωσης κατά τον SSP μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο που απαιτείται για το πρώτο στάδιο της διεργασίας με το πέρας του οποίου ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει σημαντικά (στάδιο ανάπτυξης, μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, «αυτοκατάλυση») όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε απότομη αύξηση του ρυθμού αντίδραση, όπως επιβεβαιώνεται και από την σχετική βιβλιογραφία [125,132,133]. Επομένως, είναι απολύτως απαραίτητο να προσδιοριστεί μία τιμή βέλτιστης θερμοκρασίας αντίδρασης SSP κατά την οποία αφενός ο ρυθμός της αντίδρασης να μεγιστοποιείται, και αφετέρου να αποφεύγονται φαινόμενα τήγματος (SMT). Έτσι, η ρύθμιση της θερμοκρασίας αποτελεί τον πιο κρίσιμο παράγοντα ελέγχου στις διεργασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

3.3.2. Διάχυση Παραπροϊόντος

Η διάχυση του παραπροϊόντος νερού πολυσυμπύκνωσης επηρεάζει σημαντικά την διατήρηση της στερεάς κατάστασης, ιδιαίτερα για υψηλότερες θερμοκρασίες πολυμερισμού. Η αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με συνέπεια την αύξηση του ρυθμού παραγωγής παραπροϊόντος. Ο έλεγχος της διάχυσης στις διεργασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης γίνεται είτε με επιβολή ροής φέροντος αδρανούς αερίου, είτε με ελάττωση της κοκκομετρίας του υλικού ή με ανάδευση κατά τη διάρκεια αντίδρασης ή ακόμα και με επιβολή πίεσης. Σημειώνεται ακόμη ότι η επιβολή ροής φέροντος αερίου έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού πολυσυμπύκνωσης κάτι που εξασφαλίζει την αποφυγή ισορροπίας της αντίδρασης πολυμερισμού και επακόλουθα την αύξηση της μετατροπής της.

3.3.3. Κατάλυση

Η εισαγωγή καταλυτών κατά τον SSP φαντάζει ως μία καλή λύση για την αντιμετώπιση των χαμηλών ρυθμών αντίδρασης, ιδιαίτερα για την περίπτωση του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης όπου οι χρόνοι αντίδρασης είναι γενικά αρκετά μεγάλοι. Ακόμη, οι καταλύτες καθιστούν πιο δύσκολη την

δημιουργία συσσωμάτωσης των κόκκων εμποδίζοντας τον σχηματισμό πυροσυσσωμάτων (sintering) [134]. Η παρουσία καταλυτών στο σύστημα ευνοεί την διάχυση του παραπροϊόντος και ειδικά στην περίπτωση των πολυαμιδικών αλάτων, αποτρέπει την εμφάνιση του φαινομένου SMT κατά τον πολυμερισμό. Η επιλογή καταλυτών κρίνεται από τις επιπτώσεις που φέρει η παρουσία τους στον πολυμερισμό (αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων και αποικοδόμησης του παραχθέντος υλικού, αύξηση ρυθμού αντιδράσεως).

Έχουν εξεταστεί όξινες, βασικές και ουδέτερες ενώσεις για την καταλυτική τους δράση σε διεργασίες SSP. Στην περίπτωση κατάλυσης πολυαμιδοποίησης από οξέα ο μηχανισμός έχει ως εξής: Το πρωτόνιο του οξέος προστίθεται στο οξυγόνο του καρβονυλίου, καθιστώντας έτσι την ομάδα του καρβονυλίου πιο επιρρεπή στην πυρηνόφιλη προσβολή από την ομάδα του αμιδίου. Με αυτό τον τρόπο το οξυγόνο προσλαμβάνει ηλεκτρόνια χωρίς να χρειάζεται να λάβει αρνητικό φορτίο, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της μη καταλυόμενης υποκατάστασης. Παραδείγματα τέτοιων καταλυτών είναι το χλωρίδιου του ψευδαργύρου ($ZbCl_2$), το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το βορικό οξύ (H_3BO_3) κ.α. [2,134,135].

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τις θετικές επιδράσεις της κατάλυσης σε διεργασίες πολυμερισμού, βιομηχανικά η χρήση τους συνοδεύεται και από προβλήματα (διαχωρισμός, ανάκτηση, καθαρισμός κ.τ.λ.). Επομένως είναι γενικά επιθυμητή η χρήση διεργασιών που δεν απαιτούν κατάλυση αλλά χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους και μηχανισμούς με σκοπό την βελτίωση των συνθηκών αντίδρασης.

3.4. Παραδείγματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Οι διεργασίες άμεσου πολυμερισμού σε στερεά κατάσταση πολυαμιδικών αλάτων έχουν διερευνηθεί εκτενώς στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών (ΕΤΠ) του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με δημοσιεύσεις από τα τέλη του 1970 κι έπειτα [126–130,136–140]. Συγκεκριμένα, έχει επιτευχθεί η παραγωγή PA 126 μέσω διεργασίας πολυμερισμού σε θερμοκρασίες 25 ^{o}C κάτω από το σημείο τήξεως, ωστόσο περιοχές τις στερεής αντιδρώσας μάζας

συσσωματώθηκαν γύρω από περιοχές στις οποίες είχε γίνει μετάπτωση σε φάση τήγματος, γεγονός που μαρτυρά την εμφάνιση του φαινομένου SMT [127,129]. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν κατά τον πειραματισμό σε διεργασίες DSSP αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων συμπεριλαμβανομένων των PA 26, PA 210, PA 46, PA 66, PA 410, PA 610 και PA1210 [128,140,141]. Σημειώνεται ακόμη, πως η μετατροπή πριν την μετάπτωση σε τήγμα παρέμεινε ιδιαίτερα χαμηλή (μεταξύ 0,05-0,1) οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι για τις περιπτώσεις τον συγκεκριμένων πολυαμιδικών αλάτων η δημιουργία πολυμερούς φαντάζει αδύνατη διατηρώντας πλήρως την στερεά κατάσταση [140]. Σε πρόσφατη δημοσίευση ομάδας ερευνητών του ΕΤΠ αναφέρεται η παραγωγή PA 612 μέσω διεργασίας DSSP κατά την οποία διατηρείται πραγματικά η στερεά κατάσταση. Ευρήματα της εν λόγω έρευνας αποτελούν η προσεκτική επιλογή των συνθηκών αντίδρασης αλλά και η επιλογή κατάλληλου αντιδραστήρα με γεωμετρικά χαρακτηριστικά που ευνοούν την απομάκρυνση του παραπροϊόντος νερού και την διάχυση του φέροντος αερίου αζώτου μέσα από την αντιδρώσα μάζα [166]. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η παραγωγή ημιαρρωματικών πολυαμιδίων μέσω DSSP κρίθηκε πετυχημένη και για τις περιπτώσεις των PA 4T και PA 6T δίχως την εμφάνιση του φαινομένου SMT ή μερικής τήξης της αντιδρώσας μάζας υποδεικνύοντας ότι για τα συγκεκριμένα πολυαμιδικά άλατα η αντίδραση δύναται να προχωρήσει εξ' ολοκλήρου σε στερεά κατάσταση [130,142].

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

4.1. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

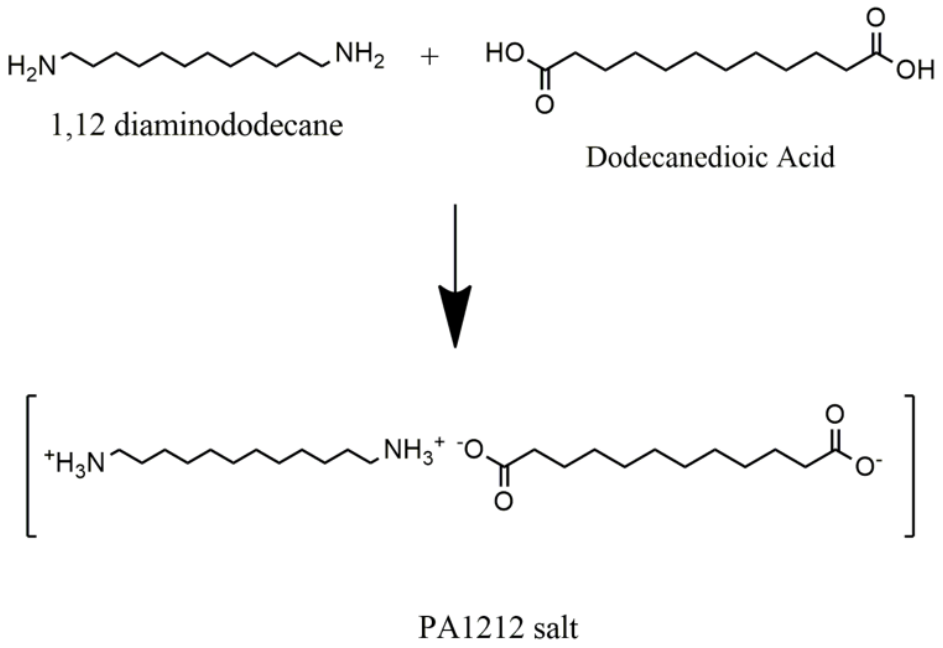
Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω της διεργασίας του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΑΠΣΚ ή DSSP) καθώς και η μελέτη της επίδρασης παραμέτρων στην εν λόγω διεργασία. Έχοντας ως αρχική πρώτη ύλη την 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη καθώς και το δωδεκανοδιϊκό οξύ, σκοπός της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η παραγωγή αρχικά του αντίστοιχου άλατος πολυαμιδίου 1212 και στη συνέχεια του πολυαμιδίου 1212 μέσω άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Φυσικά επιβάλλεται ο πλήρης χαρακτηρισμός των παραχθέντων καθώς και ο σχολιασμός και η ανάλυσή τους.

4.2. Παρασκευή πολυαμιδικού άλατος 1212

4.2.1. Εισαγωγή στην παρασκευή πολυαμιδικού άλατος 1212

Αρχικά, πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας είναι η παρασκευή και η παραλαβή του άλατος του πολυαμιδίου 1212. Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, η παρασκευή των πολυαμιδικών αλάτων είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία για την παραγωγή πολυαμιδίων καθώς όχι μόνο εξασφαλίζει την στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων αλλά ταυτόχρονα δεσμεύει τις ιδιαίτερα πτητικές διαμίνες σε μία πιο σταθερή δομή. Η ποιότητα του παραγόμενου πολυμερούς έχει άμεση σχέση με την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του άλατος από το οποίο προήλθε και εξ' αιτίας αυτού, είναι ιδιαίτερα σημαντική η παραλαβή ενός πολυαμιδικού άλατος καλή ποιότητας.

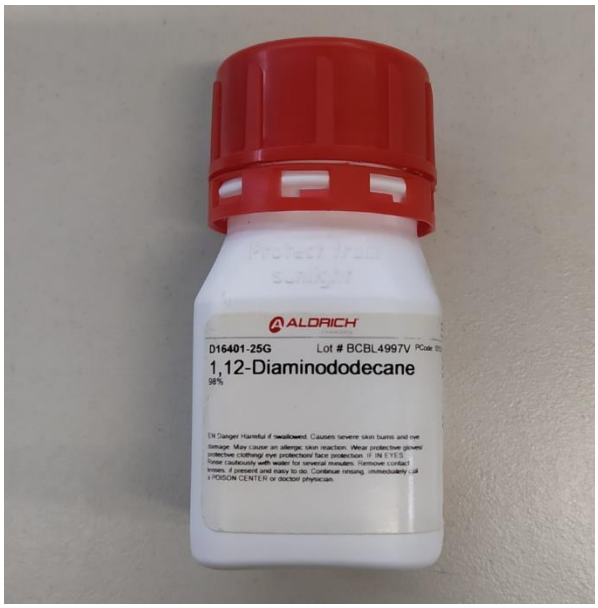
Η παρασκευή του άλατος του πολυαμιδίου 1212 γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση εξουδετέρωσης, όπως αυτή φαίνεται στην Εικόνα 4-1.



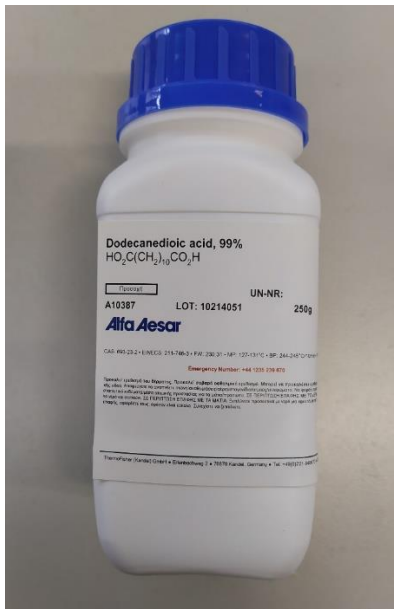
Εικόνα 4-1: αντίδραση παραγωγής άλατος PA 1212.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του άλατος στην συγκεκριμένη εργασία ήταν τα ακόλουθα:

- 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη (DMDA) της Sigma-Aldrich (1,12-diaminododecane, 98%, MW=200,36 g/mol, CAS Number=2783-17-7, Formula $NH_2(CH_2)_{12}NH_2$), όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-2α .
- Δωδεκανοδιϊκό οξύ (DDDA) της Alfa Aesar (Dodecanedioic acid, 99%, Thermo Scientific™ , MW=230,304 g/mol, CAS Number=693-23-2, Formula $C_{12}H_{22}O_4$), όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-2β.



(α)



(β)

Εικόνα 4-2: (α) 1,12 δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη και (β) δωδεκανοδιϊκό οξύ που χρησιμποιήθηκαν για την παραγωγή του πολυαμιδικού άλατος.

4.2.2. Πειραματική διαδικασία παραγωγής πολυαμιδικού άλατος 1212

Η πειραματική διαδικασία για την παραγωγή του άλατος έχει ως εξής:

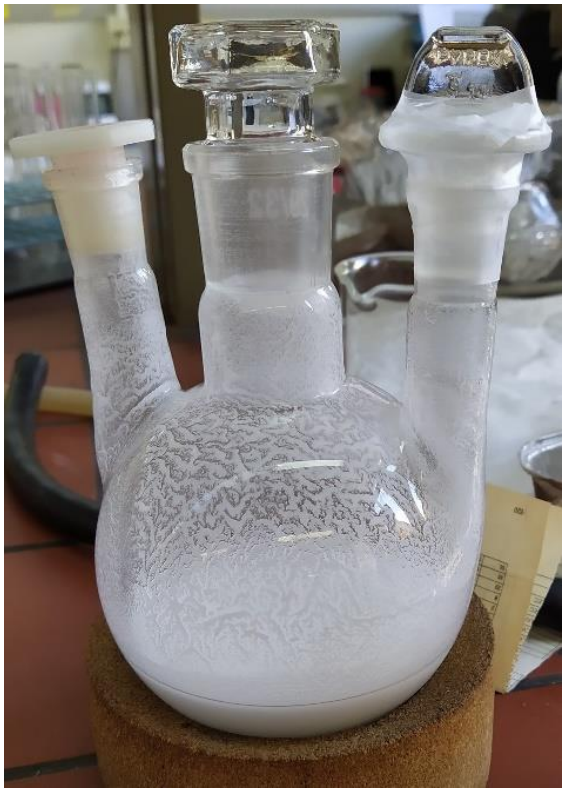
Αρχικά υπολογίζονται βάσει της στοιχειομετρικής αναλογίας οι απαιτούμενες μάζες σε γραμμάρια των αντιδρώντων με βάση την επιθυμητή μάζα του άλατος. Σημειώνεται ότι υπολογίζεται κι ένα ποσοστό περίσσειας περίπου 5-10% για την πτητική διαμίνη καθώς ένα μέρος της δύναται να εξατμιστεί κατά την διαδικασία.

Ακολούθως γίνεται προσθήκη της διαμίνης σε αιθανόλη (περίπου 10% βάρος κατά όγκο) εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γίνει πρώτα και ταχύτατα η διάλυση της διαμίνης στην αιθανόλη με σκοπό την ελαχιστοποίηση των απωλειών λόγω πτητικότητας καθώς αυτή είναι ευδιάλυτη στην αιθανόλη και εμποδίζεται η διαφυγή της. Εφαρμόζεται ήπια ανάδευση και δύναται να εφαρμοστεί ήπια θέρμανση (40-60 ^{o}C) με σκοπό την παραλαβή διαυγούς διαλύματος αιθανόλης-διαμίνης.

Στη συνέχεια παρασκευάζεται αντίστοιχα αιθανολικό διάλυμα διοξέος (10% w/v) το οποίο τοποθετείται σε κωνική φιάλη και αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να διαυγάσει πλήρως (με πιθανή ήπια θέρμανση 40-60 ^{o}C).

Μετά την πλήρη διάλυση των δύο διαλυμάτων γίνεται προσθήκη στάγδην, δηλαδή σιγά σιγά, του διαλύματος διοξέος στο διάλυμα της διαμίνης. Η διάταξη φαίνεται στις εικόνες ακολούθως (Εικόνα 4-3). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ήπια ανάδευση και θέρμανση (50-60 ^{o}C) για κάποιες ώρες. Κατά τον σχηματισμό του το πολυαμιδικό άλας καταβυθίζεται διότι δεν είναι διαλυτό υπό αυτές τις συνθήκες στην αιθανόλη. Στο τέλος της διεργασίας παραλαμβάνεται το άλας με την μορφή λευκού ιζήματος (Εικόνα 4-3).

(α)



(β)

Εικόνα 4-3: (α) Διάταξη παρασκευής άλατος του νάιλον 1212, (β) Πολυαμιδικό άλας 1212 σε αιθανόλη.

Το παραχθέν διάλυμα άλατος-αιθανόλης αποχύνεται αργά σε διάταξη διήθησης υπό κενό και ξεπλένεται με αιθανόλη με σκοπό να απομακρυνθούν τυχόν

εναπομείναντα μονομερή. Τέλος, η ξήρανση του παραληφθέντος άλατος είναι απαραίτητη καθώς για την συνέχεια των πειραμάτων το άλας θα πρέπει να μην έχει παγιδευμένα μόρια νερού μέσα στην κρυσταλλική του δομή (κρυσταλλικά νερά). Η ξήρανση λαμβάνει χώρα είτε σε φούρνο κενού με αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου στους 50 ^{o}C και εν συνεχεία σε διάταξη ξηραντήρα υπό κενό. Οι δύο διατάξεις φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 4-5, Εικόνα 4-6).

Σημειώνεται τέλος, ότι το παραχθέν άλας έχει τη μορφή λεπτόκοκκης λευκής σκόνης, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4-4.

Εικόνα 4-4: Άλας του πολυαμιδίου 1212.

Εικόνα 4-5: Διάταξη ξήρανσης σε ξηραντήρα υπό κενό.

Εικόνα 4-6: Διάταξη ξήρανσης σε φούρνο υπό κενό.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι για την παρασκευή κάποιων πολυαμιδικών αλάτων (PA 612, PA 4T, PA 6T) συχνά προτιμάται τεχνική στην οποία γίνεται προσθήκη του στερεού δικαρβοξυλικού άλατος σε ένα υδατικό διάλυμα διαμίνης. . Ωστόσο, στην περίπτωση του άλατος πολυαμιδίου 1212 η τεχνική αυτή δεν είναι δυνατό να εφαρμοστεί. Αυτό διότι είναι αδύνατη η διάλυση της 1,12-δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης σε νερό εξαιτίας της ιδιαίτερα χαμηλής πολικότητάς της σε σχέση με άλλες διαμίνες πολυαμιδίων (όπως για παράδειγμα της εξαμεθυλενοδιαμίνης-HMD) που οφείλεται στο συγκριτικά, μεγάλο μήκος του γραμμικού αλειφατικού τμήματός της.

4.3. Πειράματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στη μικροκλίμακα

4.3.1. Εισαγωγή DSSP στη μικροκλίμακα

Το επόμενο στάδιο της πειραματικής εργασίας της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν μία σειρά πειραμάτων πολυμερισμού σε στερεά κατάσταση που έλαβαν χώρα στη μικροκλίμακα. Τα αποτελέσματα που παραλαμβάνονται από αυτά τα πειράματα δίνουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση και την πορεία της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και βοηθούν στην ρύθμιση αλλά και την επιλογή των συνθηκών αντίδρασης κατά την κλιμάκωση (scale up) της

διεργασίας DSSP στο επόμενο στάδιο πολυμερισμού σε εργαστηριακή κλίμακα. Η προσομοίωση του πολυμερισμού στη μικροκλίμακα έγινε με τη χρήση του οργάνου του θερμοζυγού (TGA), μία διαδικασία που έχει επαναληφθεί με επιτυχία στο εργαστήριο μας σε πολλές περιπτώσεις και έχει οδηγήσει και στην συγγραφή δημοσιεύσεων [130,142]. Ουσιαστικά γίνεται προσομοίωση του πολυμερισμού με τη λεπτομέρεια ότι στον θερμοζυγό είναι δυνατόν να γίνει μόνο έμμεση εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης μέσω της καταμετρούμενης απώλειας μάζας του άλατος που παρατηρείται κατά την διάρκεια του πειράματος και η οποία οφείλεται στην απώλεια μορίων νερού κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Η θεωρία πίσω από αυτή την έμμεση εκτίμηση του ρυθμού αντίδρασης έγκειται στο συσχετισμό της απώλειας νερού με τον βαθμό πολυμερισμού. Η εξίσωση που ακολουθεί αποτυπώνει αυτόν τον συσχετισμό με την παραδοχή βέβαια, ότι το μονομερές του άλατος που οδηγείται στην αντίδραση είναι στοιχειομετρικής αναλογίας 1:1, δηλαδή αποτελείται από ίσο αριθμό καρβοξυλομάδων και αμινομάδων ($[NH_2]_0$ = $[COOH]_0$) [2,13].

$$p_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{C_w}{C_0}$$

Όπου p_t ο βαθμός πολυμερισμού, C_0 η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων υπολογισμένη σε g-equs/kg, C_t η συγκέντρωση των αμινομάδων με την πάροδο του χρόνου και εκφρασμένη σε g-equs/kg και C_w η συγκέντρωση του νερού πολυσυμπύκνωσης στις ίδιες μονάδες.

Επίσης, εφόσον η αντίδραση εκτελείται υπό αδρανείς συνθήκες και με την προϋπόθεση ότι ο βαθμός πολυμερισμού είναι ίσος με την μονάδα, δηλαδή έχουμε πλήρη πολυμερισμό της αντιδρώσας μάζας, μπορεί να υποτεθεί ότι η απώλεια βάρους (ΔW σε g) που μετράει ο θερμοζυγός για κάθε χρονική στιγμή πολυμερισμού, εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta W = 18\ m_t p_t\ [H_2O] = 18\ m_t\ [NH_2]_0$$

Κατά την εξίσωση ανωτέρω, η απώλεια βάρους ισούται με το νερό πολυσυμπύκνωσης το οποίο απομακρύνεται κάθε χρονική στιγμή και δίνεται συναρτήσει του βαθμού πολυμερισμού (p_t), των αρχικών συγκεντρώσεων των

αμινομάδων και της αντιδρώσας μάζας (m_t) του μονομερούς σε κάθε χρονική στιγμή εκφρασμένη σε κιλά.

Είναι δυνατό αυτή η απώλεια βάρους να εκφραστεί και ως ποσοστό επί της αρχικής μάζας του δείγματος. Με παραγώγιση αυτής της έκφρασης ως προς τον χρόνο λαμβάνεται ο ρυθμός απώλειας μάζας, συνέπεια του ρυθμού αντιδράσεως με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν σοβαρές απώλειες διαμίνης κατά τον πολυμερισμό. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η παραπάνω παραδοχή δεν είναι αντιπροσωπευτική της διαδικασίας κι έτσι ο ρυθμός που αναφέρθηκε ουσιαστικά είναι ένδειξη του ρυθμού αποικοδόμησης του μονομερούς και όχι του πραγματικού ρυθμού αντίδρασης. Ωστόσο για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212 η διαμίνη του (1,12-δωδεκαμευυλενοδιαμίνη), έχοντας 12 άνθρακες είναι αρκετά λιγότερο πτητική και ενδεχομένως η παραδοχή να προσεγγίζεται καλύτερα στα πειράματα που συμμετέχει.

Κλείνοντας την εισαγωγή αυτής της ενότητας αναφέρεται ότι μέσω πειραμάτων μικροκλίμακας TGA ή DSC είναι δυνατός ο προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων και άλλων πληροφοριών για την κινητική των αντιδράσεων. Μια προσπάθεια έκφρασης της κινητικής βασιζόμενη στο μοντέλο κινητικής του Friedman έγινε σύμφωνα με τη θεωρία, τη βιβλιογραφία και τα πειραματικά δεδομένα και θα αναλυθεί περαιτέρω σε επόμενο κεφάλαιο.

4.3.2. Πειραματική διαδικασία DSSP στη μικροκλίμακα

Ο άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (DSSP) του πολυαμιδικού άλατος 1212 εξετάστηκε σε επίπεδο μικροκλίμακας σε θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/ DSC1. Σε κάθε ένα από τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν περίπου 30mg άλατος τα οποία τοποθετήθηκαν σε καψίδια (100μL). Η αδρανής ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται με ροή αζώτου 20mL/min σε επαφή με το δείγμα μέσω μίας οπής στο επάνω μέρος του καψιδίου. Η εισαγωγή του δείγματος έγινε στους 30°C με προθέρμανση έως 5°C κάτω από τη θερμοκρασία της αντίδρασης και με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και έπειτα ισοθερμοκρασιακά αφέθηκαν για 10 λεπτά. Ακολούθως τα δείγματα θερμάνθηκαν μέχρι την θερμοκρασία αντίδρασης με μειωμένο ρυθμό (1°C/min) και παρέμειναν στην θερμοκρασία μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση με μέγιστο χρονικό όριο τις 24 ώρες. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης μπορεί να διαπιστωθεί από την σταθεροποίηση του

γραφήματος. Με την προϋπόθεση ότι έχει επιτευχθεί πλήρης μετατροπή και σύμφωνα με την στοιχειομετρία αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης για την περίπτωση του πολυαμιδικού άλατος 1212 προς πολυαμίδιο 1212 η θεωρητική απώλεια μάζας αντιστοιχεί σε 8,37% και αντιστοιχεί στην απώλεια μάζας του νερού πολυσυμπύκνωσης (παραπροϊόν) υπολογισμένη σύμφωνα με την εξίσωση παρακάτω:

$$m = \frac{2 * Mr_w}{Mr_s}$$

Όπου m το ποσοστό θεωρητικής απώλειας μάζας, Mr_w το μοριακό βάρος του νερού, Mr_s το μοριακό βάρος του πολυαμιδικού άλατος.

4.4. Πειράματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε εργαστηριακή κλίμακα

4.4.1. Εισαγωγή DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα

Τα πειράματα απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στη μικροκλίμακα έγιναν με σκοπό την εύρεση κατάλληλων συνθηκών αντίδρασης στο επόμενο στάδιο, το οποίο είναι ο DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα. Με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων πολυμερισμού σε στερεά κατάσταση επιλέχθηκε, επιπλέον, και η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω τεχνικής τήγματος. Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν οι διατάξεις και οι συνθήκες από αυτά τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας.

4.4.2. Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα

4.4.2.1. Διάταξη πολυμερισμού τήγματος

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα τήγματος είναι αντιδραστήρας κυλινδρικής γεωμετρίας που λειτουργεί ουσιαστικά ως αυτόκλειστο και αποτελεί προϊόν της εταιρίας PARR INSTRUMENT COMPANY. Πρόκειται για σύστημα διαλείποντος έργου το οποίο αποτελείται από τρία

βασικά μέρη: ένα σκεύος σειράς 4792, ένα θερμαντικό μανδύα και έναν ρυθμιστή σειράς 4836 για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας που επιβάλλεται στο σκεύος.

Το σκεύος είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι διαστάσεων 3,3x5,8x17,5 cm και όγκου 100mL. Η παροχή φέροντος αερίου αζώτου, με σκοπό την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας κατά την αντίδραση, γίνεται μέσω δύο βαλβίδων (εισόδου και εξόδου) οι οποίες τοποθετούνται στην κεφαλή του αντιδραστήρα. Επίσης στην κεφαλή του αντιδραστήρα, είναι συνδεδεμένα: ένα μανόμετρο για τον έλεγχο της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καθώς κι ένα θερμοστοιχείο συνδεδεμένο με ρυθμιστή PID (proportional integral derivative). Λόγω του περιορισμένου όγκου του συστήματος δεν υπάρχει δυνατότητα ανάδευσης, πέραν αυτής που προκύπτει από την ροή αζώτου.

Εικόνα 4-7: Κυλινδρικός αντιδραστήρας.

Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 4-7) φαίνονται οι δύο βάνες εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα, καθώς και το μανόμετρο. Για την εξασφάλιση της στεγανότητας του αντιδραστήρα, το επάνω μέρος συγκρατείται με το κύριο σώμα του αντιδραστήρα μέσω δύο ημικυκλικών δακτυλίων. Το κύριο σώμα του αντιδραστήρα καλύπτεται από τον θερμαντικό μανδύα, όμως η κεφαλή του

μένει εκτεθειμένη. Με σκοπό την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας στο σύστημα και την διατήρηση ομοιόμορφου θερμοκρασιακού προφίλ, το επάνω μέρος του αντιδραστήρα επενδύεται με υαλοβάμβακα, θερμομονωτική ταινία και αλουμινόχαρτο. Η μόνωση του συστήματος είναι ιδιαίτερα σημαντική για το σύστημα, καθώς η ύπαρξη ψυχρών περιοχών μπορεί να οδηγήσει στην υγροποίηση του παραπροϊόντος νερού πολυσυμπύκνωσης ή της πτητική διαμίνης και γενικότερα να υποβάθμιση τις συνθήκες αντίδρασης και την ποιότητα του τελικού προϊόντος πολυαμιδίου.

4.4.2.2. Διάταξη άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

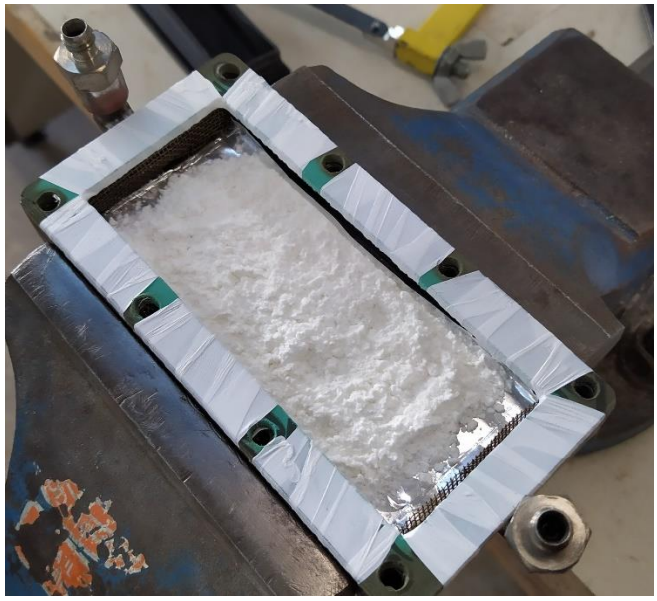
Δια τον άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκε τόσο ο κυλινδρικός αντιδραστήρας που περιγράφηκε παραπάνω όσο και ένας δεύτερος αντιδραστήρας γεωμετρίας πλάκας. Το σύστημα του αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας (plate reactor) είναι κι αυτό ένα σύστημα διαλείποντος έργου το οποίο αποτελείται από τρία βασικά μέρη: τον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, ένα αμμόλουτρο θέρμανσης και έναν ρυθμιστή σειράς για την ρύθμιση της θερμοκρασίας (μέσω μετρήσεων από θερμοστοιχείο).

Ο αντιδραστήρας έχει εξωτερικές διαστάσεις 14x7x2 cm και εσωτερικές 12x5x1 cm. Το καπάκι του έχει διαστάσεις 14x7x1 cmκαι στο κέντρο του έχει προσαρμοστεί ένα θερμοστοιχείο το οποίο συνδέεται με τον ρυθμιστή PID με σκοπό τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Και σε αυτό το σύστημα, είναι επιτακτική η ανάγκη στεγανοποίησης καθώς χωρίς επεμβάσεις το σύστημα εμφανίζει αρκετά προβλήματα σε σχέση με το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τους πολυμερισμούς τήγματος. Το καπάκι του αντιδραστήρα σφραγίζεται με το σώμα μέσω οκτώ βιδών οι οποίες, για τη βελτίωση τον μονωτικών ιδιοτήτων, καλύπτονται με τεφλόν πριν από κάθε πείραμα (Εικόνα 4-8). Επιπρόσθετα ανάμεσα στο κύριο σώμα και το καπάκι παρεμβάλλεται φλάντζα με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της στεγανότητας του συστήματος και η οποία είναι ιδιαίτερα επιθυμητό να καλυφθεί με τεφλόν πριν από κάθε πείραμα προς επίτευξη της βέλτιστης δυνατής μόνωσης του αντιδραστήρα. Μετά από αυτές τις επεμβάσεις η στεγανότητα του αντιδραστήρα ήταν ικανοποιητική αλλά οι απώλειες δεν εκμηδενίστηκαν.

Παρατίθενται και οι εικόνες με όσα έχουν αναφερθεί έως τώρα (Εικόνα 4-9, Εικόνα 4-10, Εικόνα 4-11).

Εικόνα 4-8: Βίδες αντιδραστήρα «πλάκας» καλυμμένες με μονωτικό τεφλόν.



Εικόνα 4-9: Αντιδραστήρας «πλάκας» με φλάτζα καλυμμένη με τεφλόν.

Εικόνα 4-10: Αντιδραστήρας «πλάκας» με συρμάτινο πλέγμα για βελτίωση ροής αζώτου.

Εικόνα 4-11: Αντιδραστήρας «πλάκας», κλειστός με θερμοστοιχείο.

Στις δύο παράλληλες πλευρές του αντιδραστήρα βρίσκονται η είσοδος και η έξοδος αζώτου. Στην εσωτερική πλευρά της εισόδου και εξόδου τοποθετείται συρμάτινο πλέγμα με σκοπό τη διασφάλιση ομοιόμορφης ροής αζώτου σε όλο το δείγμα. Η σωλήνωση εισόδου συνδέεται με την μπουκάλα αζώτου ενώ η ροή του αζώτου ελέγχεται με ροόμετρο. Αντίστοιχα, στην σωλήνωση εξόδου είναι συνδεδεμένο ένα μανόμετρο. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι προς αποφυγήν υγροποίησης της διαμίνης ή του παραγόμενου νερού η έξοδος της ροής αζώτου τοποθετείται για το μεγαλύτερο τμήμα της εντός του λουτρού καθώς ιδιαίτερα στην περίπτωση της διαμίνης, υγροποίηση της μπορεί να οδηγήσει σε φραγή των σωληνώσεων και διαταραχή του συστήματος.

Οι απώλειες θερμότητας σε αυτό το σύστημα είναι ελάχιστες καθώς η διατήρηση ενός σταθερού και ομοιόμορφου θερμοκρασιακού προφίλ είναι σχετικά απλή. Αυτό επιτυγχάνεται διότι ο αντιδραστήρας βυθίζεται εξολοκλήρου στο αμμόλουτρο δίχως να μένει κάποιο μέρος του εκτεθειμένο σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η ανάδευση της άμμου προσφέρει ικανοποιητική ομοιομορφία κατά την θέρμανση. Παρατίθεται και η παρακάτω εικόνα στην οποία φαίνεται η διάταξη συνολικά (Εικόνα 4-12).

Εικόνα 4-12: Συνολική διάταξη συστήματος άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

4.4.3. Πολυμερισμός τήγματος πολυαμιδίου 1212 (συμβατική τεχνική)

Για την επιλογή των συνθηκών λειτουργίας κατά τον πολυμερισμό τήγματος βρέθηκαν βιβλιογραφικά μία σειρά πειραμάτων με σκοπό την κατανόηση της επιλογής των θερμοκρασιών αλλά και των υπόλοιπων συνθηκών της διεργασίας. Μετά την μελέτη της βιβλιογραφίας επιλέχθηκαν οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πολυμερισμού και η συνολική διεργασία συνοψίζεται στα εξής βήματα:

1. Αρχικά το άλας ξηραίνεται για 18 ώρες στους 50 ^{o}C σε φούρνο υπό κενό.
2. Περίπου 5g πολυαμιδικού άλατος 1212 τοποθετούνται εντός του κυλινδρικού αντιδραστήρα.
3. Ακολουθούν περίπου 3 εκκενώσεις (purge) με χρήση φέροντος αερίου αζώτου με σκοπό την απομάκρυνση υγρασίας και την επιβολή αδρανούς ατμόσφαιρας.
4. Τοποθέτηση του αντιδραστήρα εντός του θερμαντικού μανδύα ο οποίος βρίσκεται ήδη στην επιθυμητή θερμοκρασία του πειράματος.
5. Η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά μέσω μεταφοράς θερμότητας από τον μανδύα προς τον αντιδραστήρα μέχρι τους 200 ^{o}C με συνεχή ροή αδρανούς αερίου αζώτου.
6. Απότομη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου και παραλαβή του προϊόντος πολυαμιδίου 1212.

4.4.4. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης στην εργαστηριακή κλίμακα

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων σε στερεά κατάσταση έγινε με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης στη μικροκλίμακα (TGA). Συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον αντιδραστήρα πλάκας περιγράφεται παρακάτω:

1. Αρχικά το άλας πολυαμιδίου 1212 ξηραίνεται για 18 ώρες στους 50 ^{o}C σε φούρνο υπό κενό.
2. Περίπου 5g ζυγίζονται και τοποθετούνται στον αντιδραστήρα

3. Ο Αντιδραστήρας σφραγίζεται και μονώνεται όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα, συνδέονται οι σωλήνες εισόδου και εξόδου του αζώτου όπως και το θερμοστοιχείο.
4. Ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού μέσω τριών εκκενώσεων (purge) με σκοπό την απομάκρυνση υγρασίας και την επιβολή αδρανούς ατμόσφαιρας.
5. Αφού το λουτρό φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ο αντιδραστήρας τοποθετείται εντός του αμμόλουτρου. Ο λόγος που επιλέγεται αυτός ο τρόπος θέρμανσης είναι ώστε το πείραμα να διεξαχθεί σε όσο το δυνατόν ισοθερμοκρασιακές συνθήκες.
6. Ρυθμίζεται η παροχή αζώτου και το υλικό αφήνεται να αντιδράσει για τον προβλεπόμενο χρόνο.
7. Με το πέρας του πολυμερισμού, ο αντιδραστήρας ψύχετε είτε με παγόλουτρο, ή με ψυχρό αέρα μέχρι τους 40 ^{o}C με συνεχή ροή αζώτου.
8. Τέλος, αποσφραγίζεται ο αντιδραστήρας και παραλαμβάνεται το προϊόν πολυαμίδιο 1212 από άμεσο πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον αντιδραστήρα κυλινδρικής γεωμετρίας ήταν η ακόλουθη:

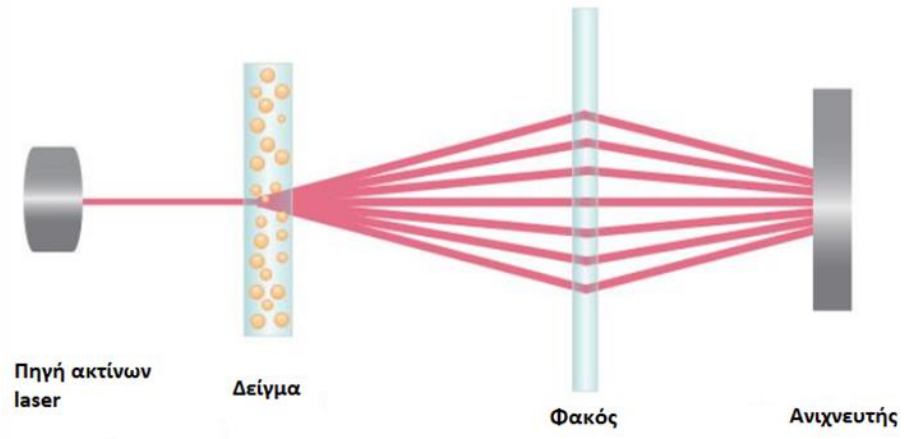
1. Ξήρανση του πολυαμιδικού άλατος 1212 για 18 ώρες στους 50 ^{o}C σε φούρνο υπό κενό.
2. Ζυγίζονται 5g άλατος και τοποθετούνται εντός του αντιδραστήρα.
3. Συνδέονται οι σωλήνες εισόδου και εξόδους αζώτου και ο αντιδραστήρας σφραγίζεται όσο το δυνατόν καλύτερα.
4. Ο αντιδραστήρας πληρώνεται με αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και καθαρίζεται μέσω τριών τουλάχιστον εκκενώσεων (purge).
5. Ακολούθως τοποθετείται εντός του θερμαντικού μανδύα ο οποίος έχει ήδη την επιθυμητή θερμοκρασία του πειράματος.
6. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται σταδιακά μέσω μεταφοράς θερμότητας από τον μανδύα έως την επιθυμητή θερμοκρασία.
7. Τέλος, ο αντιδραστήρας ψύχεται απότομα σε θερμοκρασία δωματίου σε υδατόλουτρο και παραλαμβάνεται το προϊόν πολυαμίδιο 1212.

4.5. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

4.5.1. Ανάλυση κοκκομετρίας με σκέδαση δέσμης Laser (Laser Diffraction Mastersizer micro)

Η κοκκομετρία του πολυαμιδικού άλατος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον πολυμερισμό του κατά τις διεργασίες SSP. Συνήθως ο υπολογισμός της κοκκομετρίας γίνεται μέσω κοσκίνων τα οποία συνήθως έχουν μεγάλα σφάλματα, αλλά στην περίπτωση του πολυαμιδικού άλατος 1212 δύναται η χρήση υδατικού αιωρήματος του άλατος και ανάλυση του με σκέδαση δέσμης Laser (LDM). Αυτό συμβαίνει μόνο στην ειδική περίπτωση του συγκεκριμένου άλατος, καθώς αυτό δεν είναι διαλυτό στο νερό σε αντίθεση με τα περισσότερα πολυαμιδικά άλατα και έχει ως αποτέλεσμα τον ακριβή προσδιορισμό της κοκκομετρίας του.

Η αρχή λειτουργείας της μεθόδου Laser Diffraction Mastersizer φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 4-13. Μέσα από το δείγμα διέρχεται μία ακτίνα λέιζερ με αποτέλεσμα την σκέδασή της σε ένα ευρύ φάσμα γωνιών. Οι ανιχνευτές του οργάνου μετρούν την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός αλλά και τις συγκεκριμένες θέσεις και ακολούθως εφαρμόζεται ένα μαθηματικό μοντέλο από το οποίο προκύπτει η κατανομή μεγέθους των κόκκων του δείγματος (άλας) [143].



Εικόνα 4-13: Σχηματικά η αρχή λειτουργίας του οργάνου ανάλυσης μεγέθους με σκέδαση δέσμης laser [144].

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με αυτή τη μέθοδο απεικονίζονται σε ένα γράφημα κατανομής μεγέθους καθώς και σε έναν πίνακα που παρέχει σημαντικές στατιστικές πληροφορίες Ορισμοί βασικών παραμέτρων της συγκεκριμένης ανάλυσης:

1. D(v,0,1): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 10% του δείγματος είναι μικρότερο.
2. D(v,0,5): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 50% του δείγματος είναι μικρότερο και το υπολειπόμενο 50% μεγαλύτερο.
3. D(v,0,9): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 90% του δείγματος είναι μικρότερο.
4. D[4,3]: αντιστοιχεί στη μέσου όγκου διάμετρο.
5. D[3,2]: αντιστοιχεί στη μέσης επιφάνειας διάμετρο.
6. Span/ PDI: αντιστοιχεί στο δείκτη πολυδιασποράς. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή, τόσο πιο στενή είναι η κατανομή.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Laser Malvern Mastersizer Micro 2000.

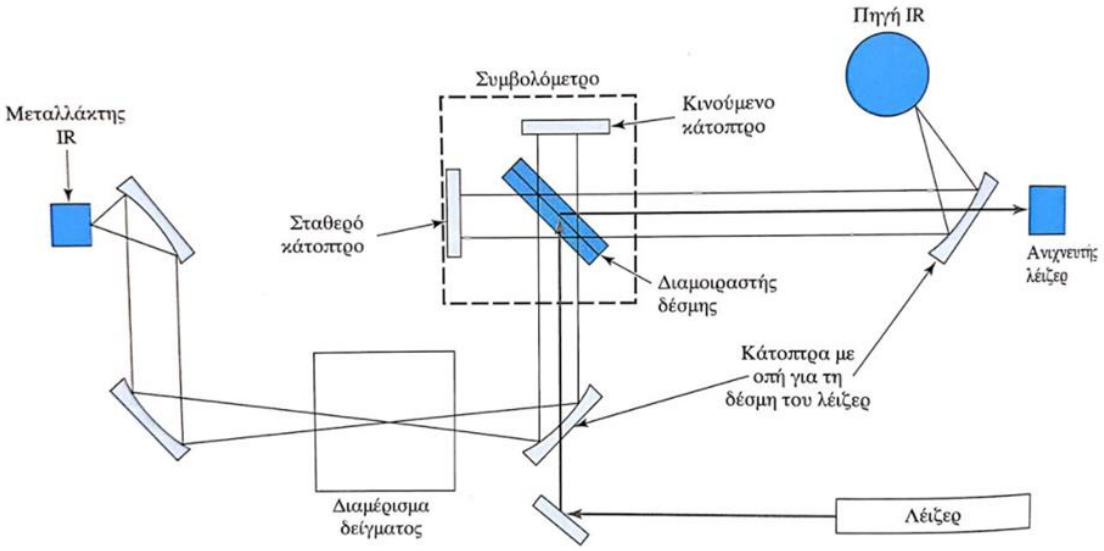
4.5.2. Φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier, στην αγγλική ορολογία "Fourier transform infrared spectrometer" ή εν συντομία FT-IR ανήκει στις φασματομετρικές τεχνικές και συγκεκριμένα κατατάσσεται στην μοριακή φασματομετρία διότι η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολίας γίνεται μόνο με μόρια της ύλης. Έτσι, οι πληροφορίες που λαμβάνονται με αυτήν την τεχνική αφορούν τα μόρια των δειγμάτων.

Στις τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετράται το ποσοστό απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην περιοχή των υπέρυθρων ακτινοβολιών από την μάζα του δείγματος. Απαραίτητη προϋπόθεση για την μέτρηση με αυτές τις τεχνικές αποτελεί η ύπαρξη διπολικών ροπών στα μόρια της μετρούμενης ουσίας. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης ή περιστροφής ενός μορίου.

Τα συνήθη όργανα FT-IR που διατίθενται στο εμπόριο είναι απλής δέσμης, δηλαδή δεν περιέχουν μονοχρωμάτορα αλλά μόνον ένα συμβολόμετρο

Michelson πριν την κυψελίδα όπου τοποθετείται το δείγμα. Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα, το ένα κάτοπτρο είναι σταθερό και το άλλο κινητό. Έτσι δημιουργούνται δύο δέσμες ακτινοβολίας οι οποίες αφού περάσουν από το δείγμα, η μία προσκρούει επάνω στο κινητό κάτοπτρο και η άλλη στο σταθερό και έπειτα ενώνονται. Η συνάντηση των δύο δέσμεων έχει ως αποτέλεσμα τη συμβολή τους, έτσι δημιουργείται το συμβολόγραμμα που είναι η απεικόνιση του σήματος ως προς την μετακίνηση του κινητού κατόπτρου. Τέλος, το συμβολόγραμμα μέσω του μετασχηματισμού Fourier μετατρέπεται σε ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας/ κυμματαριθμού ακτινοβολίας. Δίνεται και η Εικόνα 4-14 με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση αυτών που ειπώθηκαν ανωτέρω.



Εικόνα 4-14: Φασματόμετρο απλής δέσμης (Michelson) [145].

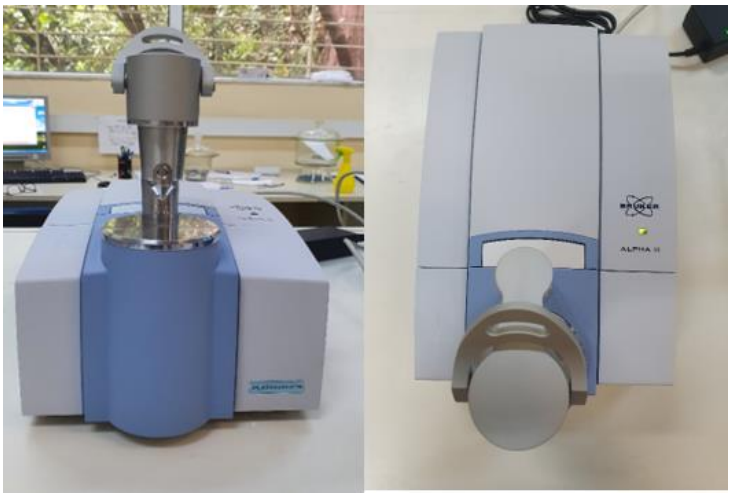
Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής FT-IR είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα και η επαναληψιμότητα καθώς και η δυνατότητα ανάλυσης πολλαπλών φασμάτων ταυτόχρονα (χαμηλοί χρόνοι μετρήσεων, ταχύτητα) λόγω της λειτουργίας του μετασχηματισμού Fourier [145,146].

Μέθοδος εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR):

Η εξασθενημένη ολική ανάκλαση (ATR) είναι μια τεχνική δειγματοληψίας η οποία επιτρέπει την παρατήρηση δειγμάτων απευθείας, χωρίς πρόσθετη προετοιμασία, είτε σε στερεά είτε σε υγρή κατάσταση. Το ATR λειτουργεί

ποσοτικοποιώντας τις αλλαγές που συμβαίνουν σε μια εσωτερικά-ανακλώμενη υπέρυθρη δέσμη, μόλις έρθει σε επαφή με το επιλεγμένο δείγμα. Για να γίνει αυτό, μια υπέρυθρη δέσμη εστιάζεται σε έναν κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης και υπό καθορισμένη γωνία. Οι προκύπτουσες εσωτερικές ανακλάσεις δημιουργούν ένα παροδικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα που ξεπερνά την εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου και περνά στο δείγμα που διατηρείται σε επαφή με αυτόν. Αυτό το κύμα ξεπερνά μόνο κατά μερικά μικρά (μεταξύ 0,5 μ και 5 μ) την επιφάνεια του κρυστάλλου, επομένως πρέπει να υπάρχει αξιοπρεπής επαφή μεταξύ του επιλεγμένου δείγματος και της επιφάνειας του κρυστάλλου. Στα μέρη του φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το κύμα είτε θα αλλοιωθεί είτε θα εξασθενήσει. Η τελικώς εξασθενημένη ενέργεια από κάθε κύμα οδηγείται πίσω στην αρχική υπέρυθρη δέσμη, η οποία στη συνέχεια φεύγει από την άλλη πλευρά του κρυστάλλου και περνά στον ανιχνευτή του φασματομέτρου. Τέλος, το λογισμικό χρησιμοποιεί αυτά τα δεδομένα για να δημιουργήσει το φασματογράφημα [147].

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι το μοντέλο Platinum-ATR ALF II της Bruker (Εικόνα 4-15). Μία μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται καλύπτοντας πλήρως τον κρύσταλλο του οργάνου και ακολουθεί η σάρωση του δείγματος 16 φορές σε εύρος κυματαριθμών από 400 έως 4000 cm^{-1} με ευκρίνεια (resolution) 4 cm^{-1}.



Εικόνα 4-15: Όργανο μεθόδου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης της Bruker.

4.5.3. Περίθλαση με ακτίνες X (X-Ray Diffraction-XRD)

Η χρήση των ακτινών X γίνεται με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής δειγμάτων. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι καθώς οι ακτίνες X διέρχονται από έναν κρύσταλλο, τότε μέρος της ενέργειάς τους απορροφάται από αυτόν. Η ενέργεια αυτή εκπέμπεται από τον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα οι δομικές μονάδες του κρυστάλλου να λειτουργούν ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής, φαινόμενο που ονομάζεται περίθλαση. Λόγω συμμετρίας το κρυσταλλικό πλέγμα συγκροτείται από παράλληλα επίπεδα που περιέχουν το ίδιο είδος δομικών μονάδων και τα οποία έχουν συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους (d). Εφόσον η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική με γνωστό μήκος κύματος, και μετρώντας τις αντίστοιχες γωνίες θ, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του d από τον νόμο του Bragg.

Η ανάλυση XRD είναι ταχύτατη και ικανοποιητική μέθοδος για την ταυτοποίηση κρυσταλλικών ουσιών. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής του πολυαμιδικού άλατος 1212. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο d2 phaser ed-XRD της εταιρίας Bruker, με εύρος σάρωσης από 2° έως 60° με ρυθμό μεταβολής γωνίας 0,008°, ενώ ο δειγματοφορέας περιστρέφεται με 15 στροφές το λεπτό. Το μήκος κύματος του συγκεκριμένου οργάνου είναι λ=0,154056nm.

4.5.4. Ανάλυση ακραίων ομάδων

Θεωρία

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μία μη θερμοδυναμική άμεση μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους ($\overline{M}_n$) αφού είναι δυνατός ο προσδιορισμός του αριθμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων για δεδομένη μάζα πολυμερούς (π.χ. meq/kg). Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός των μακρομορίων που εμπεριέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος, μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

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

Όπου [COOH] και [NH_2] οι συγκεντρώσεις των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων αντίστοιχα σε meq/kg. Επιπρόσθετα με την εξέλιξη της αντίδρασης πολυμερισμού, η ανάλυση ακραίων ομάδων επιτρέπει την έκφραση του ρυθμού μετατροπής μετρώντας τις ελεύθερες ακραίες ομάδες για κάποια χρονική στιγμή, αφαιρώντας τες από τις αρχικές και διαιρώντας ξανά με τις αρχικές.

Η ανάλυση ακραίων ομάδων χρησιμοποιείται τόσο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς, όσο και για τον χαρακτηρισμό των άλατων του πολυαμιδίου. Με τη μέθοδο αυτή καταμετρώνται οι πραγματικές ακραίες ομάδες του άλατος οι οποίες συγκρίνονται με τις θεωρητικές οι οποίες υπολογίζονται στοιχειομετρικά από την αντίδραση παρασκευής του άλατος:

$$[NH_3]_{theor} = [COOH]_{theor} = \frac{2*10^6}{Mr_{\alpha\lambda\alpha\varsigma}}$$

Μια σημαντική ένδειξη για την ποιότητα του παραχθέντος πολυαμιδικού άλατος προκύπτει από την σύγκριση της θεωρητική με την πραγματική τιμή για τις ακραίες ομάδες, όταν οι δύο τιμές είναι κοντά ο πολυμερισμός του συγκεκριμένου άλατος θα δώσει ένα ισορροπημένο, και αρκετά υψηλού μοριακού βάρους, πολυμερές.

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας, για τον προσδιορισμό τον ακραίων ομάδων χρησιμοποιείται η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ακραίες ομάδες του πολυαμιδίου ($-NH_2$ και $-COOH$) προσδιορίζονται μέσω τιτλοδότησης με χρήση όξινων και βασικών τιτλοδοτών αντίστοιχα. Ισοδύναμο σημείο (Equivalence Point, EP) καλείται το σημείο σταδιακής προσθήκης τιτλοδότη στο οποίο ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας, έχουν αντιδράσει με αποτέλεσμα την περάτωση της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση των πολυαμιδίων, τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι το σημείο στο οποίο η ποσότητα των αμινομάδων (ή καρβοξυλομάδων) που περιέχονται στο διάλυμα έχει αντιδράσει πλήρως και η συνέχεια προσθήκης τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος (ή βάσεως) στο διάλυμα [2].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων υπολογίζεται βάσει του απαιτούμενου όγκου τιτλοδότη για το σημείο εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων σύμφωνα με τον τύπο:

$$C = \frac{1000 * N * V}{m}$$

Όπου C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, N η κανονικότητα του τιτλοδότη και m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου. Σημειώνεται ακόμη ότι η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στον συγκεκριμένο τύπο, είναι εκφρασμένη σε χιλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent/ 106 g πολυμερούς) [148].

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο σύστημα τιτλοδότησης (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC. Εικόνα 4-16).

Για τον προσδιορισμό των ελεύθερων αμινομάδων (-NH_2) ως μέσο τιτλοδότησης χρησιμοποιείται διάλυμα $HCLO_4$ (70-72%) σε MeOH κανονικότητας περίπου 0,013 meq/ml. Ο διαλύτης των αλάτων είναι το Οξικό οξύ ενώ των πολυαμιδίων μίγμα φαινόλης-μεθανόλης σε αναλογία 85-15 % w/w αντίστοιχα (μενόλη). Συγκεκριμένα για τα άλατα 100 mg ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 100 ml οξικού οξέος και αφήνονται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου διαλυθούν πλήρως, ενώ οι αντίστοιχες ποσότητες για τα πολυαμίδια είναι 500 mg σε 100 ml μενόλης.

Για τον προσδιορισμό των ελεύθερων καρβοξυλομάδων (-COOH) ως μέσο τιτλοδότησης χρησιμοποιείται διάλυμα TBAOH σε BEOH με κανονικότητα περίπου 0,07 meq/ml. Ο διαλύτης των αλάτων είναι η BeOH ενώ των πολυαμιδίων μίγμα ορθο-κρεζόλης με ορθο-διχλωροβενζένιο και διάλυμα LiCL/MeOH. Συγκεκριμένα για τα άλατα 100 mg ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 100 ml και αφήνονται για ανάδευση με ήπια θέρμανση (~50 ^{o}C) μέχρι την πλήρη διάλυσή τους. Κατά την ανάλυση των πολυαμιδίων 500mg ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 70 ml μίγματος ορθο-κρεζόλης/ ορθο-

διχλωροβενζενίου και αφήνονται προς πλήρη διάλυση με ήπια ανάδευση και θέρμανση (~80 ^{o}C). Ακολούθως, προστίθενται 30 ml διαλύματος LiCl/MeOH (20% w/v) καθώς και κατάλληλης ποσότητας $HCLO_4$ η οποία προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση των αμινομάδων [8].

Εικόνα 4-16: Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino της Metrohm.

4.5.5. Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος πολυμερούς

4.5.5.1. Θεωρία

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος. Υπάρχουν διάφοροι τρόπου έμμεσου ή άμμεσου προσδιορισμού του μοριακού βάρους αλλά ο πιο συνηθισμένος είναι αυτός της ιξωδομετρίας. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίηση, αλλά προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές [10].

Η ιξωδομετρία διαλύματος είναι μία έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Εφαρμόζεται σε πολυμερή τα οποία διαλύονται πλήρως σε κάποιον διαλύτη δίχως την παρουσία άλλων χημικών αντιδράσεων ή αντιδράσεων αποπολυμερισμού. Τα αποτελέμσατα της ιξωδομετρίας μπορούν να υπολογιστούν με διάφορα είδη έκφρασης.

Το ιξώδες αραιού διαλύματος πολυμερούς σχετίζεται με το μοριακό βάρους του με μία γνησίως αύξουσα συμπεριφορά. Επιπλέον το απόλυτο ιξώδες (n) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού (t) και με τις διαστάσεις ενός τριχοειδούς ιξωδομέτρου, σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille. Έτσι, προκύπτει η δυνατότητα έμμεσου υπολογισμού του μοριακού βάρους μέσω της καταγραφής του χρόνου ροής ενός πολυμερικού διαλύματος μέσα από το τριχοειδές:

$$n = \frac{\Delta P * p * r^4}{8 * V * L} * t$$

Όπου n το απόλυτο ιξώδες του ρευστού, ΔP η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δύο άκρα του τριχοειδούς, r η ακτίνα του τριχοειδούς, t ο χρόνος εκροής του ρευστού, V ο όγκος του εκρέοντος υγρού, L το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου.

Η εξίσωση του Poiseuille που φαίνεται παραπάνω, μπορεί να γραφεί και στην ακόλουθη μορφή :

$$n = K\nu * \rho * t$$

Όπου n το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του ρευστού (g/mL), Κν η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/s^2), που εξαρτάται από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά και t ο χρόνος εκροής (s).

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτουν ορισμένες εκφράσεις ιξώδους οι οποίες υπολογίζονται πειραματικά χρησιμοποιώντας το χρόνο εκροής τόσο του διαλύτη (t_0) ως λευκό δείγμα, όσο και του διαλύματος του πολυμερούς (t) σε συγκεκριμένη συγκέντρωση (C).

Οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity-IV) [n], ονομάζεται η τιμή του αριθμού ιξώδους, για συγκεντρώσεις πολυμερούς στο διάλυμα οι οποίες τείνουν προς το μηδέν. Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwing-Sakurada:

$$[n] = K * Mn^a$$

Με K και α σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία σε συγκεκρίμενο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη [10].

4.5.5.2. Πειραματική διαδικασία

Αναλυτικά τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Θειϊκό οξύ (96%) ως διαλύτης του πολυαμδίου 1212
- Τριχοειδές ιξωδόμετρο, τύπου Cannon=Fenske
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως 0,01 s

Τα δείγματα παράχθηκαν με προσθήκη 150mg ξηρού δείγματος πολυαμιδίου 1212 σε 30mL θειϊκό οξύ για την παρασκευή αραιού διαλύματος περιεκτικότητας 0,5% και στη συνέχεια ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την πλήρη διάλυση του πολυμερούς.

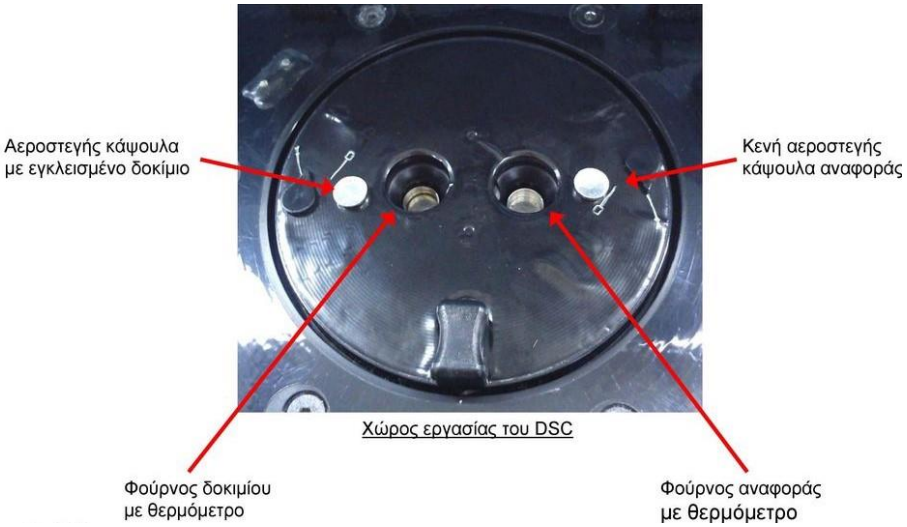
Ακολούθως, το διάλυμα εισάγεται εντός του τριχοειδούς ιξωδομέτρου, το οποίο τοποθετείται κατακόρυφα σε λουτρό θερμοκρασίας 25°C. Το ιξωδόμετρο αφήνεται για τουλάχιστον 10 λεπτά και κατόπιν γίνονται οι μετρήσεις. Για κάθε μέτρηση καταγράφεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου και η μέτρηση επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τρεις φορές. Αφήνεται λίγων λεπτών μεταξύ των μετρήσεων με σκοπό την διατήρηση της στρωτής ροής κατά την ροή. Μετρήσεις με απόκλιση άνω του 1% απορρίπτονται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ληφθούν τρεις, αξιόπιστες και αντιπροσωπευτικές για το δείγμα, χρόνοι εκροής. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται για τουλάχιστον δύο δείγματα από κάθε πείραμα όπως επίσης και για τον καθαρό διαλύτη.

4.5.6. Θερμικές ιδιότητες μέσω θερμικής ανάλυσης

Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιούνται ευρέως για την μελέτη φυσικών και χημικών αλλαγών κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε δείγματα πολυμερών. Μεταξύ των πλέον χρησιμοποιούμενων τεχνικών ιδιαίτερα στην περίπτωση των πολυαμιδίων, είναι οι αναλύσεις DSC και TGA. Σε δείγματα των αλάτων που παρασκευάστηκαν διεξάχθηκαν θερμικές αναλύσεις μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξεως (T_m) και της ενθαλπίας τήξεως των αλάτων (ΔH_m) ενώ μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) εκτιμήθηκε το σημείο αποικοδόμησης των αλάτων (T_d).

4.5.6.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι από τις πιο κλασικές πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Ταυτόχρονα δίνει ενδείξεις για την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων το οποίο για την περίπτωση των ημικρυσταλλικών πολυαμιδίων σημαίνει ότι εμμέσως δύναται να προσδιοριστεί το ποσοστό άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών τους. Μία διάταξη DSC «σαρώνει» ένα εύρος θερμοκρασιών και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος πολυμερούς, καθώς αυτό θερμαίνεται. Συνοπτικά και απλοποιημένα η πειραματική διάταξη ενός οργάνου DSC είναι η ακόλουθη: σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, το ένα αντιστοιχεί στο καψίδιο αναφοράς (λευκό δείγμα) και το δεύτερο περιέχει το δείγμα προς ανάλυση. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται σε δείγματα μάζας από 5-20 mg και επομένως είναι σημαντικό το δείγμα που επιλέγεται να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του υλικού. Στο περιβάλλον των υποδοχέων επιβάλλεται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω ροής αζώτου και ακολούθως μέσω του θερμικού ελεγκτή οι υποδοχείς θερμαίνονται σύμφωνα με τις προκαθορισμένες συνθήκες ανάλυσης. Τα θερμοστοιχεία του οργάνου μετρούν την θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς με μεγάλη ακρίβεια. Η χωροταξία του οργάνου φαίνεται στην Εικόνα 4-17.



Εικόνα 4-17: Χωροταξία οργάνου DSC.

Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και συνεπώς το καψίδιο που περιέχει το δείγμα είναι λογικό να απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφορά. Συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης και ενδόθερμη διεργασία, επομένως το καψίδιο με το δείγμα του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από αυτή του καψιδίου αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από τον αισθητήρα ο οποίος στέλνει σήμα για μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Αυτή η αλλαγή στην απαίτηση για ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και καταγράφεται από το όργανο και τελικά προκύπτουν τα αντίστοιχα γραφήματα ροής θερμότητα/ θερμοκρασίας.

Το εμβαδόν κάτω από τις κορυφές που σχηματίζονται από τα γραφήματα DSC συσχετίζεται άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔΗ) που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάλυση των δειγμάτων. Κατά την τήξη των δειγμάτων παρατηρείται ο σχηματισμός μίας ενδόθερμης κορυφής, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της κρυσταλλικότητας των πολυμερών. Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας απαιτείται βιβλιογραφικά η ενθαλπία τήξεως του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς (ΔH_f) και το ποσοστό της κρυσταλλικότητας (x_c) δίδεται από την εξίσωση:

$$x_c = \frac{\Delta H_{polymer}}{\Delta H_f} \times 100\%$$

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των πολυαμιδίων και των αλάτων τους. Η συγκεκριμένη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο DSC 1 της Mettler Toledo (Εικόνα 4-18). Για την περίπτωση των πολυαμιδικών αλάτων, το θερμοκρασιακό εύρος για τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 280°C σε φέρον άζωτο με ρυθμούς θέρμανσης 10 ^{o}C/min, ενώ το βάρος των δειγμάτων υπολογίζεται περί τα 10mg. Για την περίπτωση των πολυαμιδίων η μέθοδος που χρησιμοποιείται αποτελείται από τρεις κύκλους. Αρχικά τα δείγματα θερμαίνονται από τους 30 ^{o}C στους 280 ^{o}C με ρυθμό 10 ^{o}C/min και η τελική θερμοκρασία διατηρείται για 2 λεπτά. Ακολουθεί η ψύξη των δειγμάτων από τους 280 ^{o}C πίσω στους 30 ^{o}C και η θερμοκρασία διατηρείται για 2 λεπτά. Τέλος, τα δείγματα θερμαίνονται ξανά μέχρι τους 280 ^{o}C με τον ίδιο ρυθμό. Από

τα γραφήματα της ανάλυσης DSC προκύπτουν οι τιμές για τις θερμοκρασίες τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c) καθώς και οι αντίστοιχες ενθαλπίες τους (ΔH_m, ΔH_c). Τα δεδομένα για την τήξη λαμβάνονται κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης, ενώ για την κρυστάλλωση απορρέουν από τον κύκλο ψύξης. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξεως στα πολυαμίδια οι τιμές ΔΗ που προκύπτουν διαιρούνται με το ποσοστό οργανικού μέρους που περιλαμβανόταν στο μετρούμενο δείγμα ενώ η κρυσταλλικότητα των πολυαμιδίων μπορεί να προκύψει εφαρμόζοντας την σχέση που φαίνεται παραπάνω.

Εικόνα 4-18: Συσκευή DSC της Mettler Toledo.

4.5.6.1. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

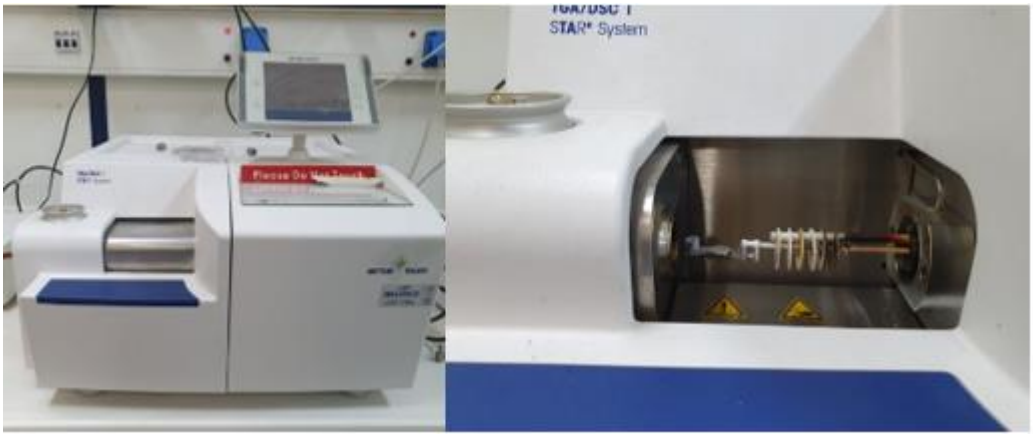
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μία τεχνική μέτρησης μάζας υλικών συναρτήσει είτε της θερμοκρασίας ή του χρόνου, κάτω από ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα και σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Το κύριο μέρος του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός υψηλής ακρίβειας εντός ενός θαλάμου (φούρνου) και για τον λόγο αυτό καλείται συχνά και θερμοζυγός (Thermobalance). Η ατμόσφαιρα αυτή μπορεί να είναι αδρανής (π.χ. He, N_2, Ar), οξειδωτική (ατμοσφαιρικός αέρας, O_2) ή αναγωγική (π.χ. 8-10% H_2 σε N_2). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται εκτενώς για την μελέτη της θερμικής

διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις ελέγχου φαινομένων όπως η εξάχνωση, εξάτμιση ή εκρόφηση αερίων συστατικών από δείγματα. Τέλος, εφαρμόζεται συχνά για την παρακολούθηση φαινομένων αποσύνθεσης και οξείδωσης καθώς και για μελέτες φυσικοχημικών δράσεων [149–151].

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης TG εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τον χρόνο που πραγματοποιείται μία αντίδραση (δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μία αντίδραση (ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν (εφόσον αυτά συνοδεύονται από απώλειες βάρους, π.χ. κατά την διαφυγή αερίων). Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν κυρίως ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί [146].

Τα συμπεράσματα από τις αναλύσεις θερμοβαρυμετρίας εξάγονται από την μελέτη και επεξεργασία των θερμογραφημάτων που προκύπτουν. Τα γραφήματα απεικονίζουν τη μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας (ανάλογα με το είδος της μέτρησης). Ωστόσο, σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των θερμογραφημάτων αποτελεί η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους (DTG). Από τη μαθηματική θεωρία, η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής του βάρους ενός δείγματος κατά την θέρμανση του. Η καμπύλη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στην διαλεύκανση περιπτώσεων υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το TGA/ DSC 1 STAR^{e} System της Mettler Toledo και φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4-19). Η μέθοδος θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε, τόσο για τα πολυαμίδια όσο και για τα πολυαμιδικά άλατα, προέβλεπε θέρμανση του δείγματος από τους 30 στους 550 ^{o}C με ρυθμό 10 ^{o}C/min.



Εικόνα 4-19: Όργανο TGA/ DSC 1 STAR^{e} System της Mettler Toledo.

Κεφάλαιο 5: Παραγωγή πολυαμιδικού άλατος 1212 – Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1. Σταθμική απόδοση διεργασίας παραγωγής πολυαμιδικού άλατος 1212

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

1 mol DMDA + 1 mol DDDA → 1 mol άλατος 1212

200,36 g DMDA + 230,30 g DDDA → 430,66 g άλατος 1212

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5-1) παρουσιάζονται ενδεικτικά οι αποδόσεις των διάφορων παρασκευών αλάτων που παρήχθησαν με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες αλλά σε διαφορετική κλίμακα (5,10,40 g):

Πίνακας 5-1: Μαζικές αποδόσεις παρασκευών άλατος PA 1212

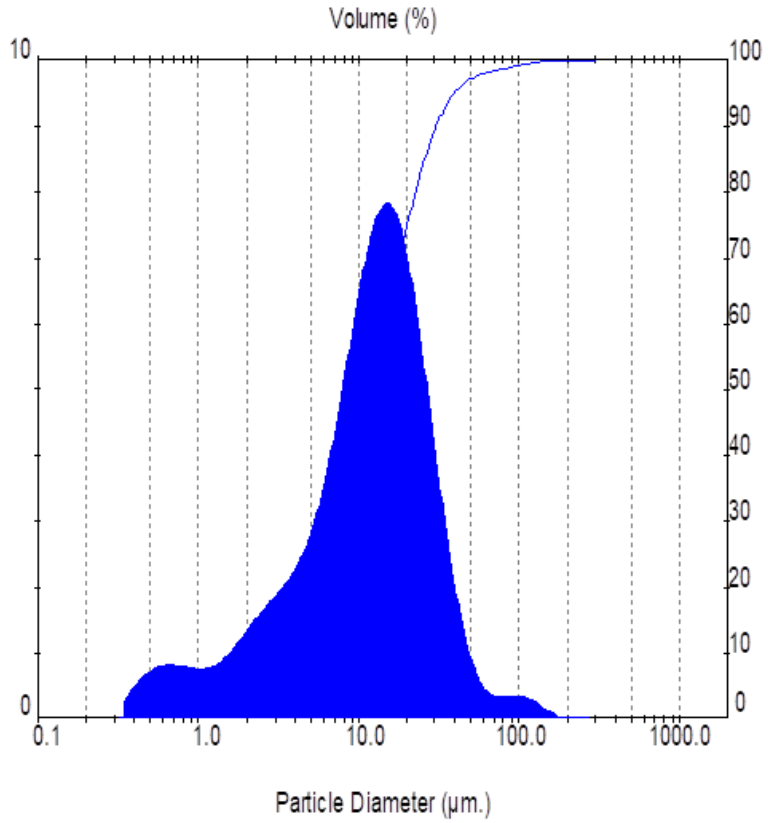
Παρτίδες	DMDA (g)	DDDA (g)	Αιθανόλη (mL)	Απόδοση (%)
1	4,89	5,33	100	90
2	2,44	2,67	55	82
3	4,99	5,35	110	96
4	19,64	21,40	500	93

Οι αποδόσεις είναι αποδεκτές για τις διάφορες παρτίδες παρόλο που θα μπορούσαν σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι καλύτερες. Οι απώλειες

οφείλονται κατά κύριο λόγο στην διήθηση υπό κενό και στα επακόλουθα ξεπλύματα με αιθανόλη, ωστόσο είναι μία αποδεκτή θυσία για την παραλαβή υψηλής ποιότητας άλατος, απαραίτητο για την εξασφάλιση της πορείας των πειραμάτων.

5.2. Ανάλυση κοκκομετρίας πολυαμιδικού άλατος 1212

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση κοκκομετρίας που έγινε μέσω της μεθόδου σκέδασης δέσμης laser παρουσιάζονται παρακάτω. Αρχικά δίνεται το Σχήμα 5-1 στο οποίο φαίνεται η καμπύλη κατανομής μεγέθους των κόκκων του πολυαμιδικού άλατος 1212.



Σχήμα 5-1: Καμπύλη κατανομής μεγέθους σωματιδίων άλατος 1212.

Επίσης δίνεται και ο Πίνακας 5-2 στον οποίο φαίνονται ποσοτικά τα αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους. Σημειώνεται ότι η κοκκομετρία του άλατος είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με άλλα πολυαμιδικά άλατα (π.χ. 612 και

66). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για το εμπορικό άλας PA 66 (BASF AH Salz) μόνο το 2% της μάζας του έχει μέγεθος κάτω από 125 μm. Αυτό οφείλεται στην μέθοδο παραγωγής του άλατος 1212, καθώς το άλας καταβυθίζεται απότομα κατά την παρασκευή του και δεν προλαβαίνει να αναπτύξει μεγάλους κρυστάλλους. Η χαμηλότερη κοκκομετρία επηρεάζει σαφώς τον πολυμερισμό σε στερεά κατάσταση καθώς επηρεάζει την διάχυση του νερού πολυσυμπύκνωσης.

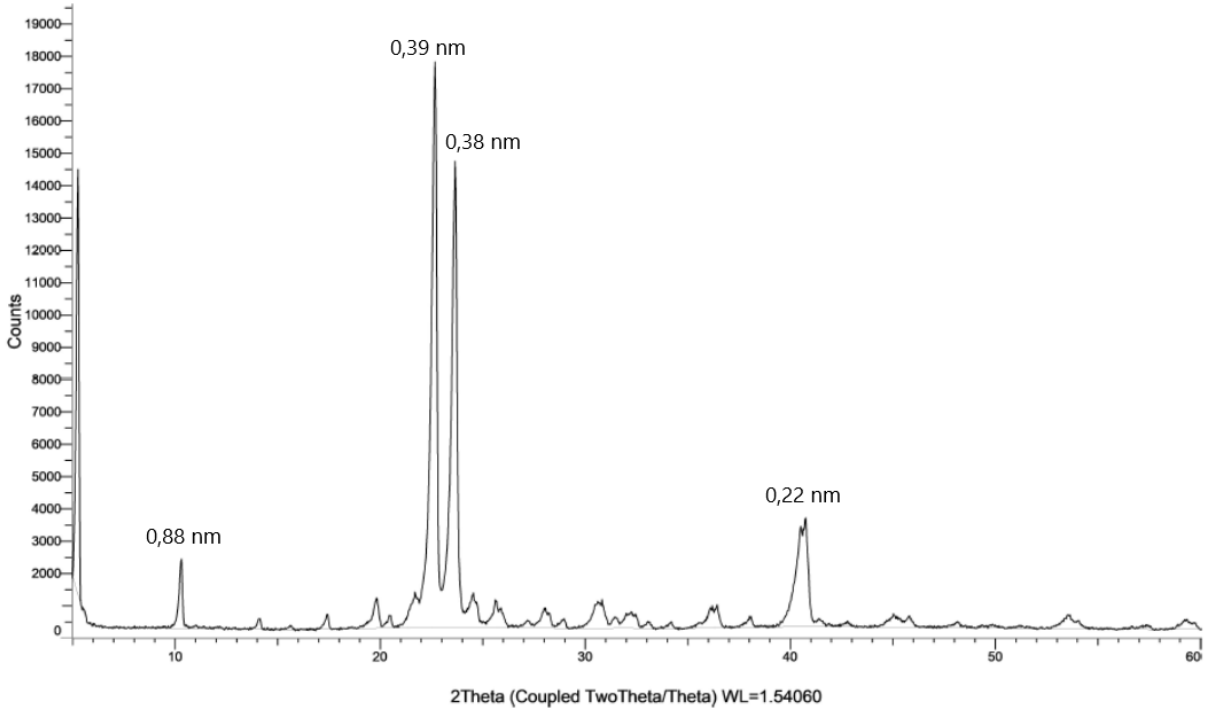
Πίνακας 5-2: Ανάλυση κοκκομετρίας με σκέδαση laser πολυαμιδικού άλατος 1212.

Δείγμα	D[4,3] μm	D(v,0.1) μm	D(v,0.5) μm	D(v,0.9) μm	PDI μm
Άλας	15,67±0,03	2,15±0,07	12,17±0,36	30,38±0,69	2,32±0,01

5.3. Φασματομετρικές αναλύσεις πολυαμιδικού άλατος 1212

5.3.1. XRD

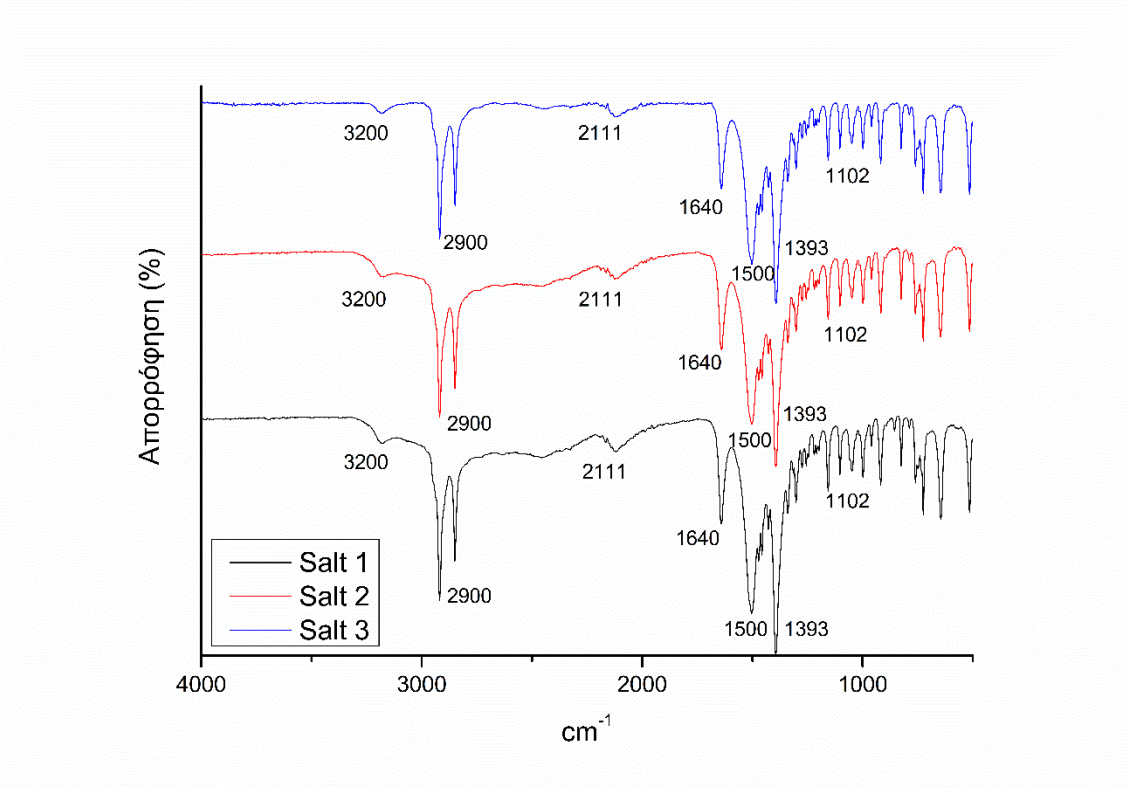
Η δομή των πολυαμιδικών αλάτων χαρακτηρίστηκε και μέσω της μεθόδου περίλασης ακτινών Χ. Τα γραφήματα για δύο διαφορετικές παρτίδες αλάτων συμπίπτουν, επιβεβαιώνοντας την χαρακτηριστική τους δομή, ταυτόχρονα μορφή των κορυφών (ιδιαίτερα οξείες κορυφές) επιβεβαιώνουν την υψηλή κρυσταλλικότητα του άλατος. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-2 ένα φασματογράφημα XRD για πολυαμιδικό άλας του πολυαμιδίου 1212 στο οποίο σημειώνονται και οι ανάλογες αποστάσεις d.



Σχήμα 5-2: Φασματογράφημα XRD πολυαμιδικού άλατος 1212.

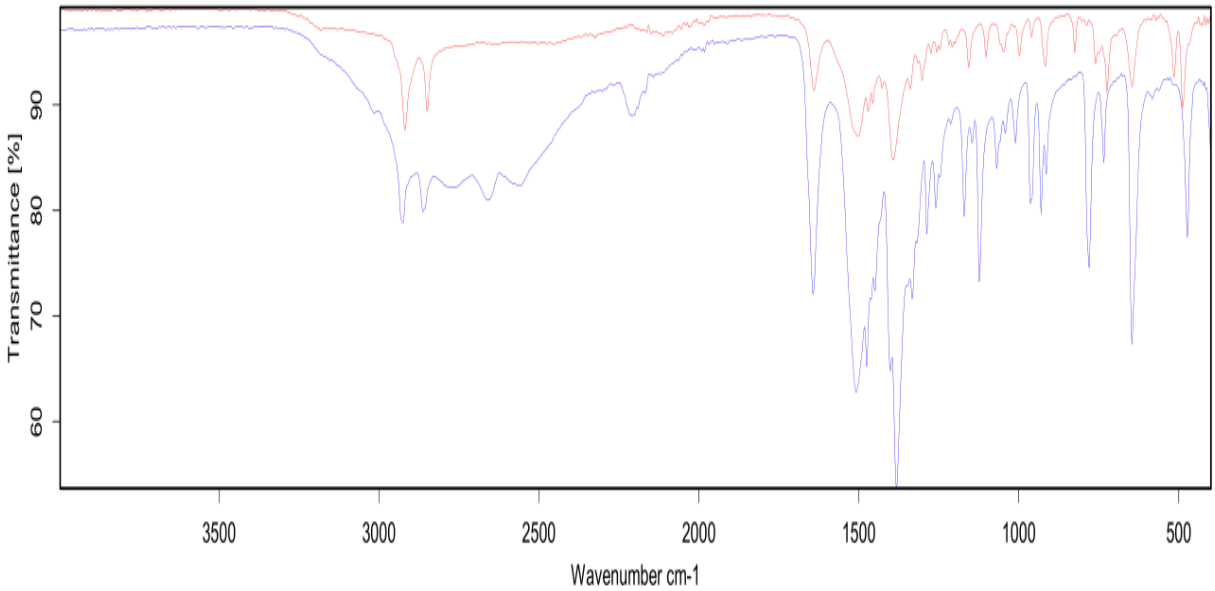
5.3.2. ATR

Στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 5-3) φαίνονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου ATR για τις παρτίδες 1,2 και 3 των πολυαμιδικών αλάτων.



Σχήμα 5-3: Ανάλυση πολυαμιδικών αλάτων 1212 μέσω ATR για τις παρτίδες 1, 2 και 3.

Παρατηρείται ότι οι τα φάσματα για τις τρεις διαφορετικές παρτίδες είναι σχεδόν ίδια. Αυτό επιβεβαιώνεται και από συγκεκριμένη λειτουργία του λογισμικού της Bruker που δίνει την δυνατότητα σύγκρισης των φασμάτων μεταξύ τους και από την οποία προκύπτει συσχέτιση που αγγίζει το 99% μεταξύ των φασμάτων. Επιπρόσθετα, επιβεβαιώνεται η φύση άλατος πολυαμιδίου των δειγμάτων μέσω συσχέτισης των πολυαμιδικών αλάτων με εμπορικό πολυαμιδικό άλας 66 που υπάρχει στην βιβλιοθήκη του οργάνου, η συσχέτιση μεταξύ του εμπορικού και του άλατος 4^{ης} παρτίδας είναι 96,7% και φαίνεται στο φασματογράφημα ακολούθως (Σχήμα 5-4).



Σχήμα 5-4: Σύγκριση εμπορικού άλατος πολυαμιδίου 66 (μπλε) με το παραχθέν πολυαμιδικό άλας 1212 (κόκκινο).

Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές που φαίνονται στο αριστερό άκρο του σχήματος 4-1, στην περιοχή των 3200 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις έκτασης του δεσμού N-H του αμιδίου του άλατος. Επιπλέον παρατηρείται μία μικρή κορυφή στα 2111 cm^{-1} η οποία μπορεί να αποδοθεί σε δόνηση της πρωτονιωμένης αμινομάδας. Η κορυφή που βρίσκεται στους 1640cm^{-1} οφείλεται στον διπλό δεσμό C=O του καρβονυλίου του άλατος, με ταυτόχρονη συμβολή της κορυφής που αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση της πρωτονιομένης αμινομάδας (NH_3^+). Επίσης, οι μεγάλες κορυφές κοντά στους 2900 cm^{-1}, όπως επίσης οι μεγάλες κορυφές γύρω από τους 1500 cm^{-1}, αντιστοιχούν στις περιοχές δονήσεων έκτασης και στρέψης αντίστοιχα για τον δεσμό C-H και είναι τυπικές κορυφές στην περίπτωση, για παράδειγμα, των αλκανίων. Τέλος, η κορυφή στους 1393 cm^{-1} αναλογεί στη συμμετρική δόνηση ιονισμένων καρβοξυλομάδων, ενώ η ασθενής κορυφή στους 1102 cm^{-1} αντιστοιχεί σε εγκάρσια δόνηση στρέψης της NH_3^+ [136].

5.4. Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδικού άλατος 1212

Τα παραχθέντα άλατα χαρακτηρίστηκαν ως προς την συγκέντρωση ακραίων ομάδων όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον τον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5-3):

Πίνακας 5-3: Αποτελέσματα ανάλυσης ακραίων ομάδων μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

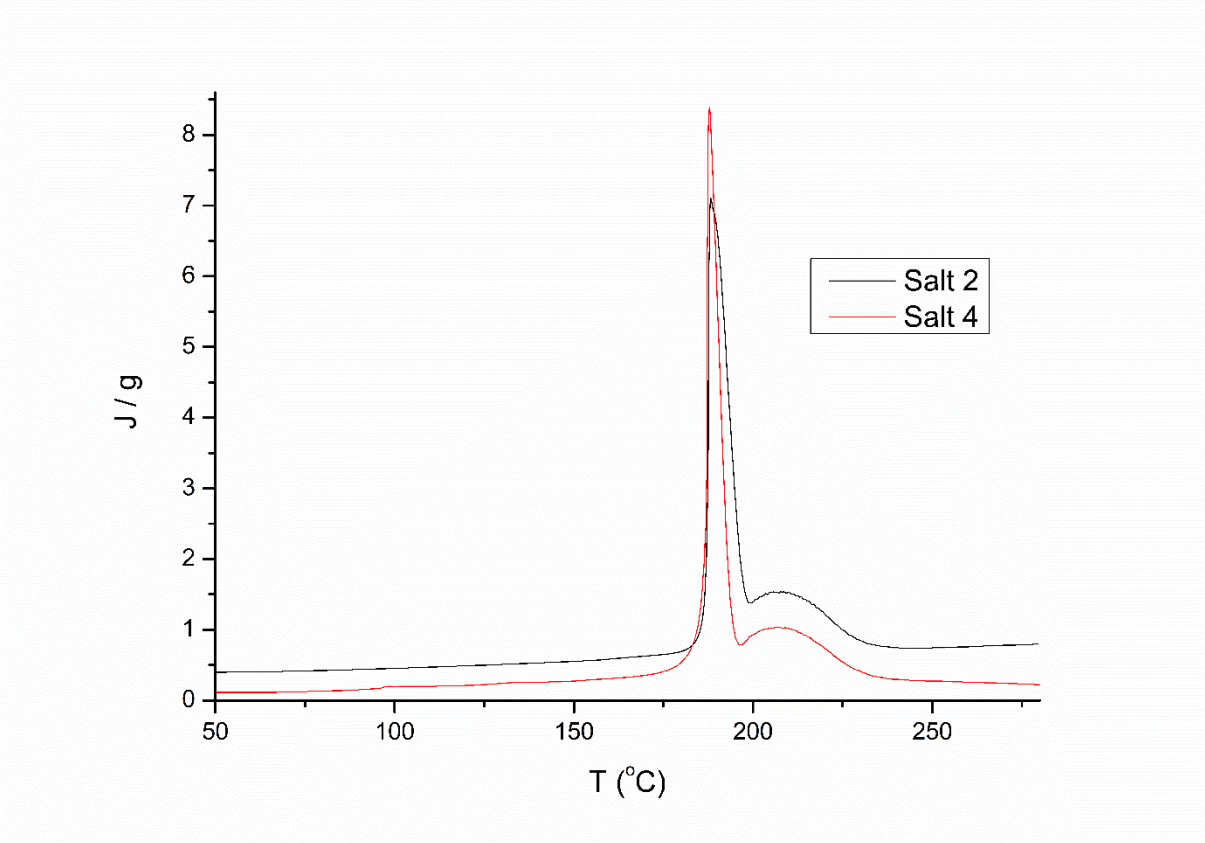
	Ανάλυση ακραίων ομάδων			
Παρτίδα	$[NH_3^+]$ (meq/kg)	$[COO^-]$ (meq/kg)	D (meq/kg)	Θεωρητική τιμή
1	467 3± 95	4391 ± 98	-281	4644
2	4543 ± 84	4742 ± 2	200	
3	4587 ± 27	4500 ± 123	88	
4	4562 ± 37	4642 ± 99	80	
PA 66 salt	7650±170	8170±170	520	7620

Οι ακραίες ομάδες που υπολογίστηκαν ήταν ικανοποιητικά κοντά μεταξύ τους και εμφανίζουν σχετικά μικρή απόκλιση από τις θεωρητικές (κάτω του 7%, για τις περισσότερες κάτω του 2%). Επίσης ενδεικτικά δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές για την περίπτωση εμπορικού πολυαμιδικού άλατος 66.

5.5. Θερμική ανάλυση πολυαμιδικού άλατος 1212

5.5.1. DSC

Παρακάτω απεικονίζονται ενδεικτικά τα γραφήματα DSC που παρελήφθησαν για τις παρτίδες αλάτων 2 και 4 (Σχήμα 5-5).



Σχήμα 5-5: Διάγραμμα DSC πολυαμιδικού άλατος 1212 παρτίδας 2 και 4.

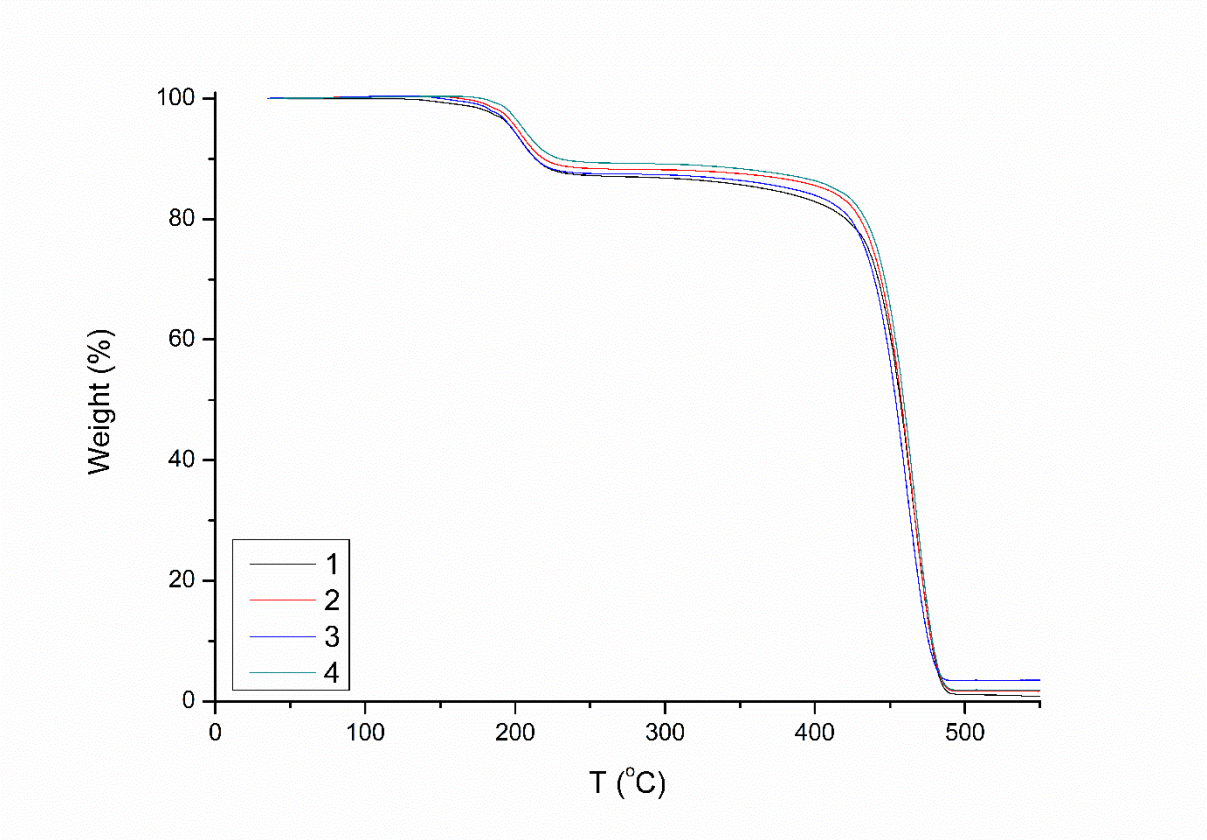
Στα γραφήματα παρατηρείται μία κύρια ενδόθερμη κορυφή (περίπου στους 190-193 °C) η οποία αντιστοιχεί στην τήξη του πολυαμιδικού άλατος. Η κορυφή αυτή επικαλύπτεται μερικώς με μια ευρύτερη κορυφή στους περίπου (207-209 °C) η οποία αντιστοιχεί στον πολυμερισμό του άλατος και την εξάτμιση του νερού πολυσυμπύκνωσης. Αξίζει να παρατηρηθεί στο σημείο αυτό ότι συνήθως τα αλειφατικά άλατα που παράγονται με την τεχνική αυτή εμφανίζουν μία ενδόθερμη κορυφή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περίπου 100-120 °C) η οποία έχει αποδοθεί σε εγκλεισμό πολικού διαλύτη στη μάζα κατά το στάδιο της παρασκευής και εξαφανίζεται μετά από θερμική κατεργασία. Η απουσία της κορυφής αυτής στα θερμογραφήματα του άλατος πολυαμιδίου 1212 είναι χαρακτηριστική του υψηλού μη πολικού αλειφατικού περιεχομένου του άλατος.

Από τα γραφήματα αυτά είναι δυνατόν να εκτιμηθούν οι θερμοκρασίες και οι ενθαλπίες τήξεως (T_m και ΔH_m) για τα δύο άλατα. Επίσης από την ένδειξη Onset είναι δυνατόν γίνει μία εκτίμηση για την έναρξη του φαινομένου της τήξης του άλατος. Οι τιμές αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την μετέπειτα πορεία των

πειραμάτων, αφού αποτελούν το μέγιστο επιτρεπτό όριο κατά το οποίο μπορεί να διατηρηθεί η στερεά κατάσταση κατά τον SSP. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι και για τις δύο περιπτώσεις οι τιμές είναι παραπλήσιες, 193 και 192 °C όσον αφορά την κύρια κορυφή τήξης για τις παρτίδες 1 και 2, Τέλος οι τιμές της ενθαλπίας τήξεως είναι 385,02 και 409,72 J/g (κανονικοποιημένες ως προς τη μάζα) για τις παρτίδες 1 και 2 αντίστοιχα.

5.5.2. TGA

Παρακάτω απεικονίζονται τα γραφήματα TGA που παρελήφθησαν για τις παρτίδες αλάτων 1 έως 4 (Σχήμα 5-6).



Σχήμα 5-6: Θερμογράφημα TGA πολυαμιδικών αλάτων 1212.

Ξεχωρίζουν δύο διαφορετικές περιοχές απώλειας μάζας. Η πρώτη περιοχή στο εύρος 180-200 °C οφείλεται στην απώλεια του νερού πολυσυμπύκνωσης λόγω τήξης και πολυμερισμού του άλατος. Παράλληλα φαίνεται να υπάρχει και

κάποια απώλεια διαμίνης καθώς το ποσοστό μάζας που χάνεται είναι μεγαλύτερο από την θεωρητική απώλεια μάζας λόγω πολυμερισμού (8,37%). Η δεύτερη περιοχή αφορά την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς (T_d). Από τα πρωτογενή γραφήματα με παραγώγιση προκύπτει γράφημα DTG. Οι κορυφές στο γράφημα αυτό δείχνουν ακριβώς τη θερμοκρασία κατά την οποία ο ρυθμός απώλειας μάζας είναι μέγιστος. Από αυτό το γράφημα μπορούν να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης τόσο της πολυσυμπύκνωσης όσο και της αποικοδόμησης του άλατος.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5-4) συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση:

Πίνακας 5-4: Θερμικές ιδιότητες αλάτων πολυαμιδίου 1212

Θερμικές ιδιότητες αλάτων πολυαμιδίου 1212			
Παρτίδες	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)
1	187	355	199
2	193	385	200
3	191	362	198
4	192	410	201

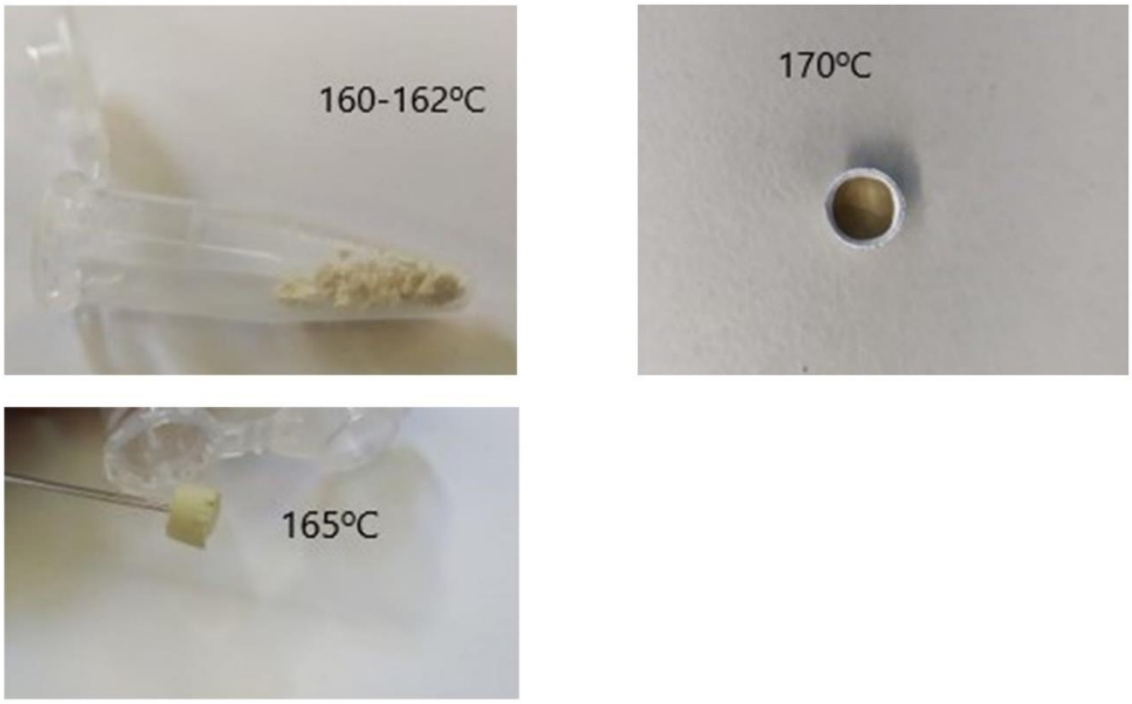
Συνοψίζοντας, τα άλατα που έχουν παραχθεί είναι ικανοποιητικής ποιότητας και κατάλληλα για πολυμερισμό. Για τα επόμενα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν άλατα από την παρτίδα 4 τα οποία είχαν την καλύτερη ποιότητα.

Κεφάλαιο 6: Πειράματα DSSP πολυαμιδίου 1212 στη μικροκλίμακα

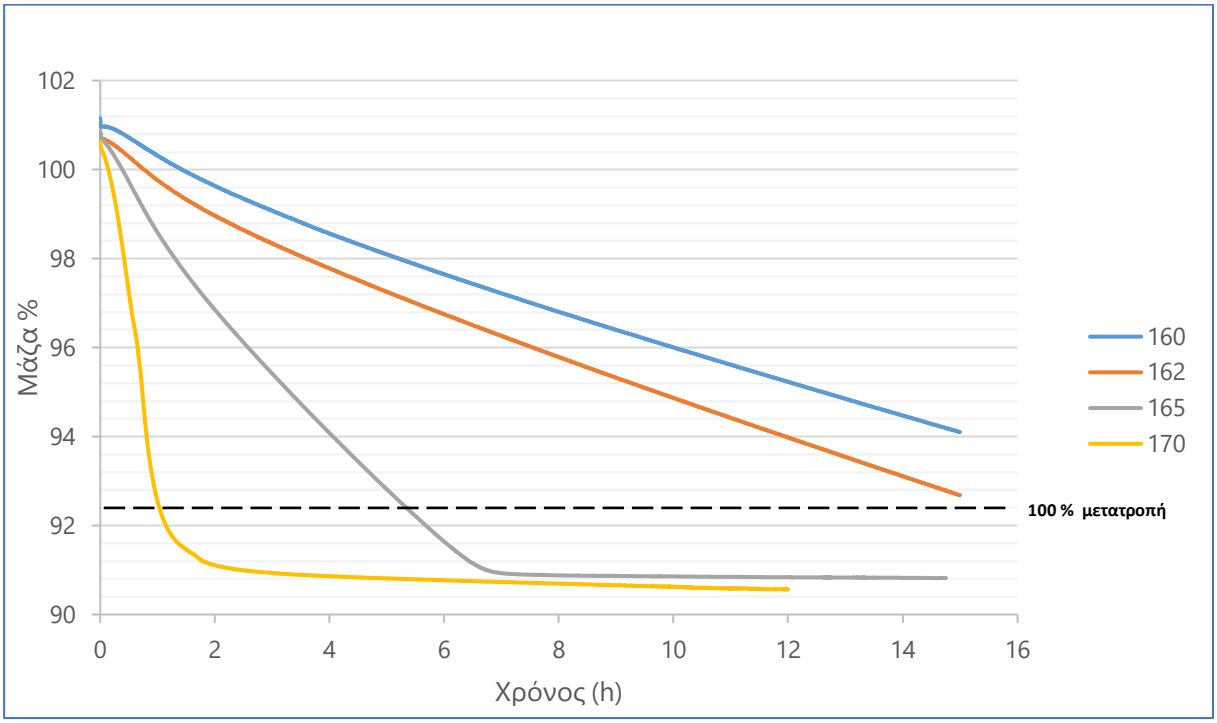
6.1. Εισαγωγή πειραμάτων μικροκλίμακας

Τα πειράματα άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του πολυαμιδίου 1212 που εκτελέσθηκαν στην μικροκλίμακα χωρίζονται σε τρία «σετ» πειραμάτων. Η διεξαγωγή του πρώτου σετ πειραμάτων έγινε για την θερμοκρασία των 162 ^{o}C σε τρεις διαφορετικούς χρόνους (15, 18 και 24 ώρες). Η μεταβλητή του δεύτερου σετ πειραμάτων ήταν η θερμοκρασία, συγκεκριμένα εκτελέστηκαν τρία πειράματα για 15 ώρες σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (160, 162, 165 και 170 ^{o}C) και τα γραφήματα αποτυπώνονται στο Σχήμα 6-1. Τέλος, στο τρίτο σετ πειραμάτων επιλέχθηκαν οι 24 ώρες σε θερμοκρασία 162 ^{o}C και φαίνονται οι διαφορές στους πολυμερισμούς υπό κανονικές συνθήκες (Norm), με μεταβολή του χρόνου προθέρμανσης σε 5°C/min καθώς και με χρήση καταλύτη (1% Βορικό οξύ). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6-2.

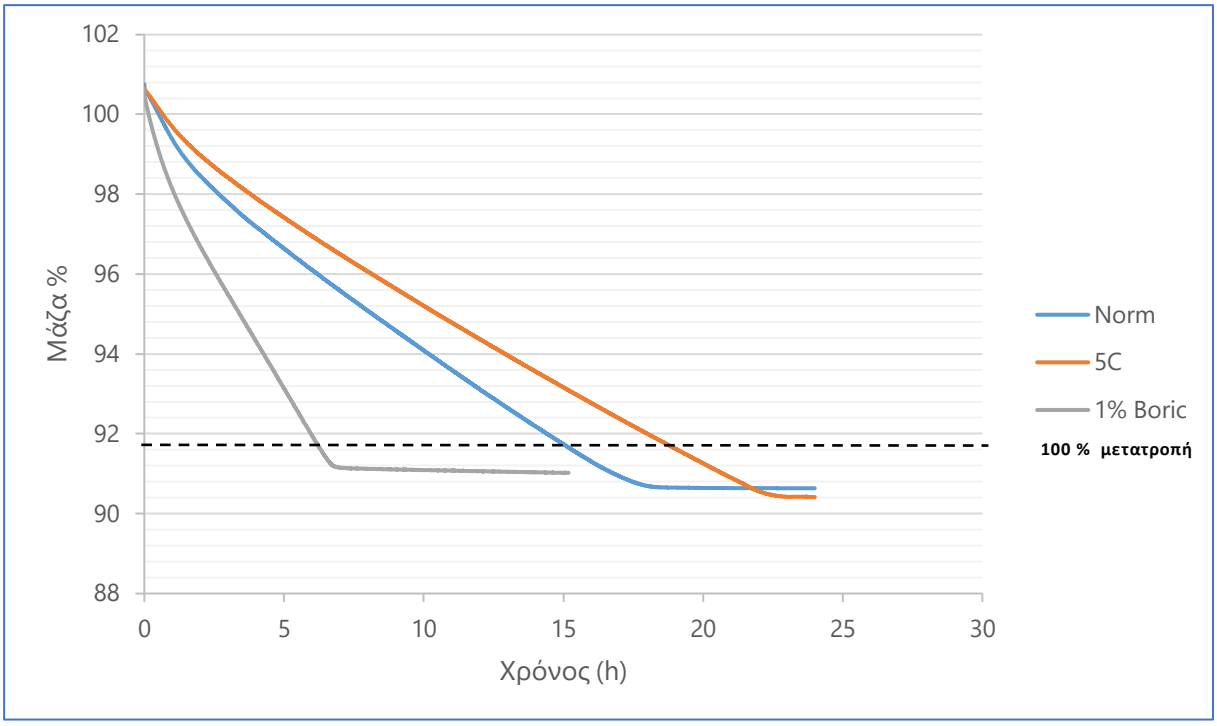
Αρχικά, από τα αποτελέσματα των πειραμάτων σημειώνεται ότι για τις θερμοκρασίες 160 και 162 ^{o}C φαίνεται ότι διατηρήθηκε η στερεά κατάσταση, για την θερμοκρασία των 165 ^{o}C παρατηρήθηκε το φαινόμενο μερικής τήξης και συσσωμάτωσης του δείγματος ενώ στην περίπτωση των 170 ^{o}C είχαμε πλήρη μετάπτωση του δείγματος σε τήγμα (φαινόμενο SMT) όπως φαίνεται και στην εικόνα ακολούθως (Εικόνα 6-1).



Εικόνα 6-1: Μορφολογία δειγμάτων μετά τον DSSP σε μικροκλίμακα.



Σχήμα 6-1: DSSP του πολυαμιδικού άλατος 1212 σε μικροκλίμακα: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Σχήμα 6-2: DSSP πολυαμιδικού άλατος PA 1212: Επίδραση ρυθμού προθέρμανσης και παρουσίας καταλύτη βορικού οξέος 1%.

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6-1) φαίνονται οι τιμές για το κινητικό μέγεθος $t_{1/2}$ που εκφράζει το χρόνο κατά τον οποίο έχει αντιδράσει το 50% των αντιδρώντων, όπως επίσης και η επί τοις εκατό απώλεια διαμίνης κατά τον πολυμερισμό στα πειράματα DSSP μικροκλίμακας. Σημειώνεται ότι, για τις περιπτώσεις των πειραμάτων στις θερμοκρασίες 160 και 162 ^{o}C για 15 ώρες (σετ 2) στις οποίες η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης δεν έχει ολοκληρωθεί, ο υπολογισμός του μεγέθους $t_{1/2}$ υπολογίζεται βάσει της θεωρητικής τιμής απώλειας μάζας, και οι πραγματικές τιμές γι' αυτά τα πειράματα είναι υψηλότερες. Επίσης, στα πειράματα αυτά δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός της απώλειας διαμίνης. Στον παρακάτω πίνακα συμβολίζεται με m_{loss} η απώλεια μάζας, με DMD_{loss} η απώλεια διαμίνης και ο όρος T_m-T_{DSSP} αναφέρεται στην διαφορά της θερμοκρασίας τήξεως του άλατος (T_m) με την θερμοκρασία εκτέλεσης του πολυμερισμού (T_{DSSP}).

Πίνακας 6-1: Απώλεια μάζας και διαμίνης, $t_{1/2}$ κατά τον DSSP στη μικροκλίμακα.

Κινητική και απώλειες πειραμάτων πολυμεριμού μικροκλίμακας				
Πείραμα	T_m-T_{DSSP} (°C)	m_{loss} (%)	$t_{1/2}$ (h)	DMD_{loss} (%)
		Σετ 3		
Norm	30	10,11	6,8	1,75
5°C/min	30	10,26	9,2	1,90
1% Βορικό	30	9,61	2,7	1,24
		Σετ 2		
160	32	7,06	9,0	-
162	30	8,16	7,0	-
165	27	10,05	2,7	1,68
170	22	10,07	0,7	1,70

Από τα παραπάνω δεδομένα μπορούν να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις. Αρχικά από το Σχήμα 6-1 φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση του χρόνου αντιδράσεως από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα για τις θερμοκρασίες των 160 και 162 °C η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί ιδιαίτερα στην περίπτωση των 160 °C φαίνεται πως η αντίδραση θα χρειαστεί αρκετές ακόμα ώρες. Αυτό φυσικά δεν είναι δυνατόν καθώς ήδη η τιμή των 24 ωρών είναι ήδη αρκετά υψηλή για πραγματικές εφαρμογές. Ωστόσο, στις θερμοκρασίες αυτές διατηρείται η στερεά κατάσταση. Για την περίπτωση των 165 °C το δείγμα είχε υποστεί μερική τήξη όπως φάνηκε και από την μορφολογία του (Εικόνα 6-1), η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κοντά στις 7 ώρες γεγονός που τονίζει την ευαισθησία αντιδράσεων DSSP από τη θερμοκρασία καθώς ο χρόνος αντίδρασης σε σχέση με τους 162 °C έχει μειωθεί εμφανώς κατά τουλάχιστον 18 ώρες. Τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώνονται και από τους χρόνους $t_{1/2}$ καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 162 °C στους 165 °C οδηγεί σε μείωση του χρόνου ημιαντίδρασης κατά 61%. Στη συνέχεια, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το πείραμα στους 170 °C ο χρόνος αντίδρασης είναι κάτω των 4 ωρών ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό του άλατος έχει αντιδράσει ήδη στις 2 ώρες. Αντίστοιχα ο χρόνος ημιαντίδρασης σε σχέση με τους 162 °C μειώνεται κατά 90%. Αυτή η περαιτέρω δραματική μείωση του χρόνου αντίδρασης οφείλεται στην μετάπτωση σε πολυμερισμό τήγματος του συγκεκριμένου δείγματος και διασταυρώνεται από την μορφή του (Εικόνα 6-1). Παρατηρείται ότι ο ρυθμός

της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα αργός καθώς σε αντίστοιχες συνθήκες αντίδρασης του πολυαμιδικού άλατος 612 οι χρόνοι ημιαντίδρασης ήταν μεταξύ 1.4-3.1 h.

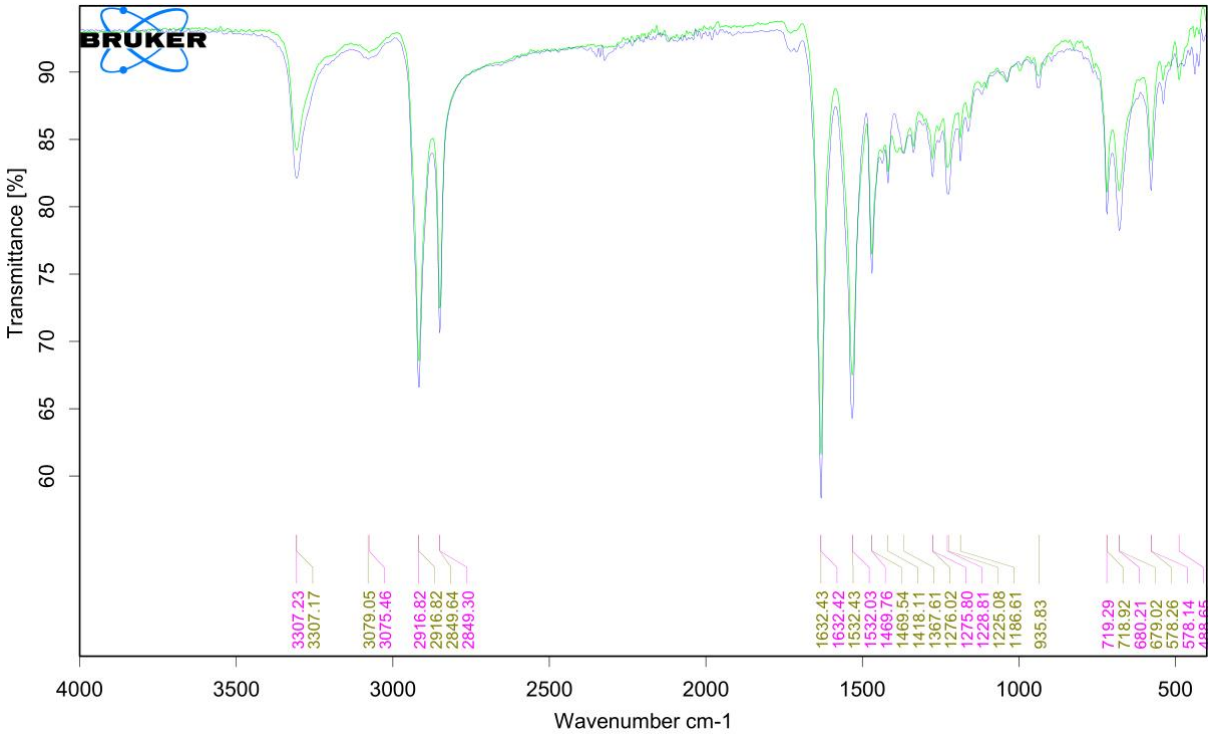
Στα σχήματα Σχήμα 6-1 και Σχήμα 6-2, η γραμμή που είναι παράλληλη στον άξονα του χρόνου αντιστοιχεί στην τιμή της θεωρητικής απώλειας μάζας (8,37%), η διαφορά των γραμμικών τμημάτων στις καμπύλες των πειραμάτων σε σχέση με αυτή της θεωρητική τιμής οφείλεται στην απώλεια, λόγω πτητικότητας, της διαμίνης. Όσον αφορά τα περατωμένα πειράματα παρατηρείται απώλεια αμίνης της τάξης του 1.7-1.8%. Το ποσοστό αυτό είναι συγκρίσιμο με παλαιότερη εργασία για τον DSSP του άλατος 612, το οποίο κυμαινόταν από 1.3-2.3%. Θα ήταν αναμενόμενο οι απώλειες εδώ να ήταν σημαντικά μικρότερες σε σχέση με την περίπτωση του άλατος 612 καθώς η 1,12 δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη είναι πολύ πιο σταθερή. Παρόλα αυτά οι αυξημένες απώλειες μπορεί να οφείλονται στους πολύ μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.

Η αύξηση του χρόνου της προθέρμανσης δηλαδή του χρόνου που χρειάζεται το σύστημα να φτάσει στην θερμοκρασία αντίδρασης, αποσκοπούσε στη βελτίωση της μορφολογίας του δείγματος καθώς με ηπιότερη προθέρμανση θα έφτανε πιο αργά στην θερμοκρασία αντίδρασης. Από το Σχήμα 6-2 παρατηρείται ότι με την μείωση του χρόνου προθέρμανσης ο χρόνος αντίδρασης αυξάνεται (όπως ήταν και αναμενόμενο) και η απώλεια διαμίνης αυξάνεται επίσης κατά 8%. Καθώς η αντίδραση έχει ιδιαίτερα χαμηλό ρυθμό είναι δυνατόν η αύξηση του χρόνου προθέρμανσης να οδήγησε σε απώλεια της διαμίνης. Δυστυχώς, η αργότερη προθέρμανση δεν επέφερε διαφορά ως προς την μορφολογία του δείγματος.

Αντίθετα, η προσθήκη καταλύτη (Βορικό οξύ) οδήγησε σε σημαντική μείωση του χρόνου αντίδρασης (από 18 σε 7 ώρες) με ταυτόχρονη μείωση της απώλειας σε διαμίνη στη χαμηλότερη αναγραφόμενη τιμή 1.2%. Η αποτελεσματικότητα του βορικού οξέος ως καταλύτη για τον DSSP έχει αποδειχθεί και σε παλαιότερη βιβλιογραφία του εργαστηρίου.

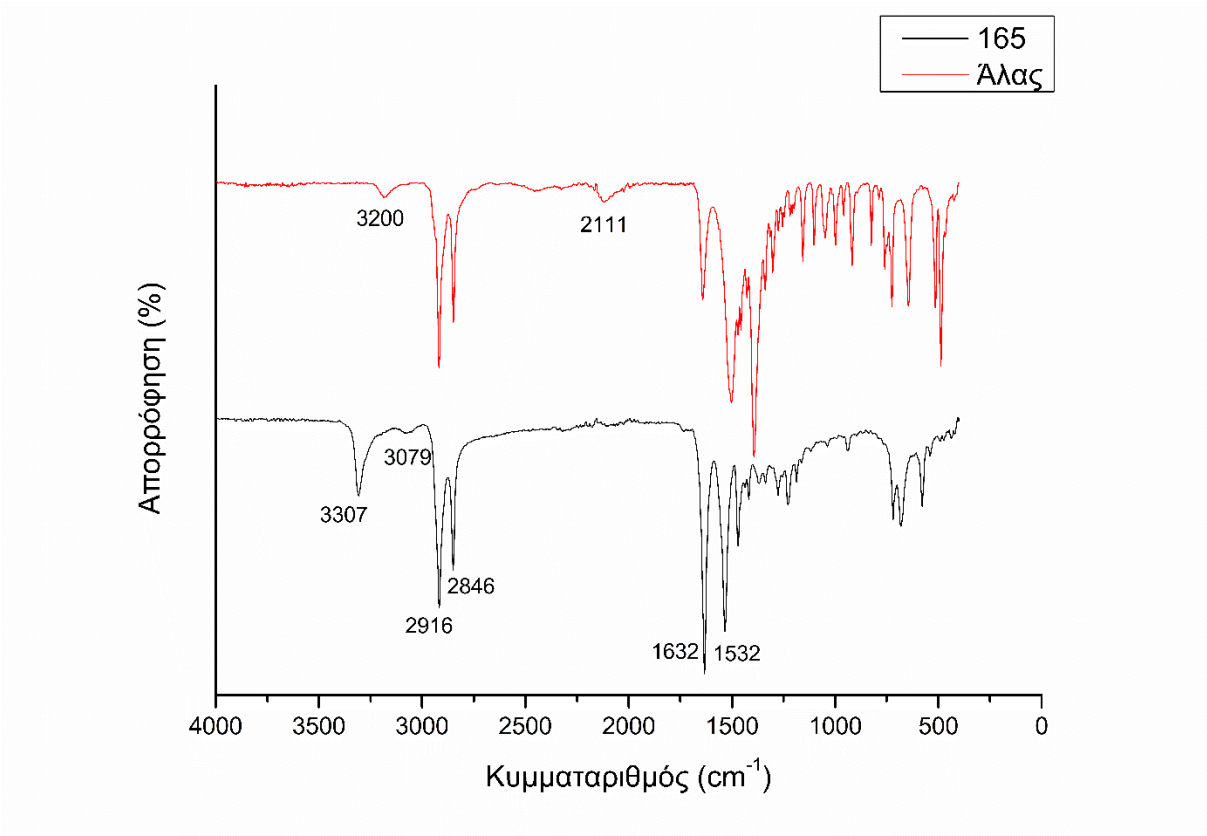
6.2. Χαρακτηρισμός δομής προϊόντων DSSP σε μικροκλίμακα- Ανάλυση εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR)

Τα δείγματα που προέκυψαν από τα πειράματα στη μικροκλίμακα τοποθετήθηκαν προς ανάλυση με τη μέθοδο ATR σύμφωνα με την θεωρία που αναπτύχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Παρακάτω (Σχήμα 6-3) φαίνονται τα φάσματα υπερύθρων για τα πειράματα στη μικροκλίμακα στους 162 ^{o}C για 18 και 24 ώρες. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα παρατηρείται πως η δομή τους είναι σχεδόν πανομοιότυπη, με τη διαφορά ότι οι κύριες κορυφές του φάσματος στην περίπτωση αντίδρασης για 24 ώρες είναι μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό είναι λογικό καθώς μεγαλύτερος χρόνος πειράματος εξισώνεται με μεγαλύτερη μετατροπή του άλατος σε πολυαμίδιο, εφόσον από τις προηγούμενες αναλύσεις είναι φανερό πως η αντίδραση πολυμερισμού στην θερμοκρασία των 162 ^{o}C δεν ολοκληρώνεται σε 18 ώρες.



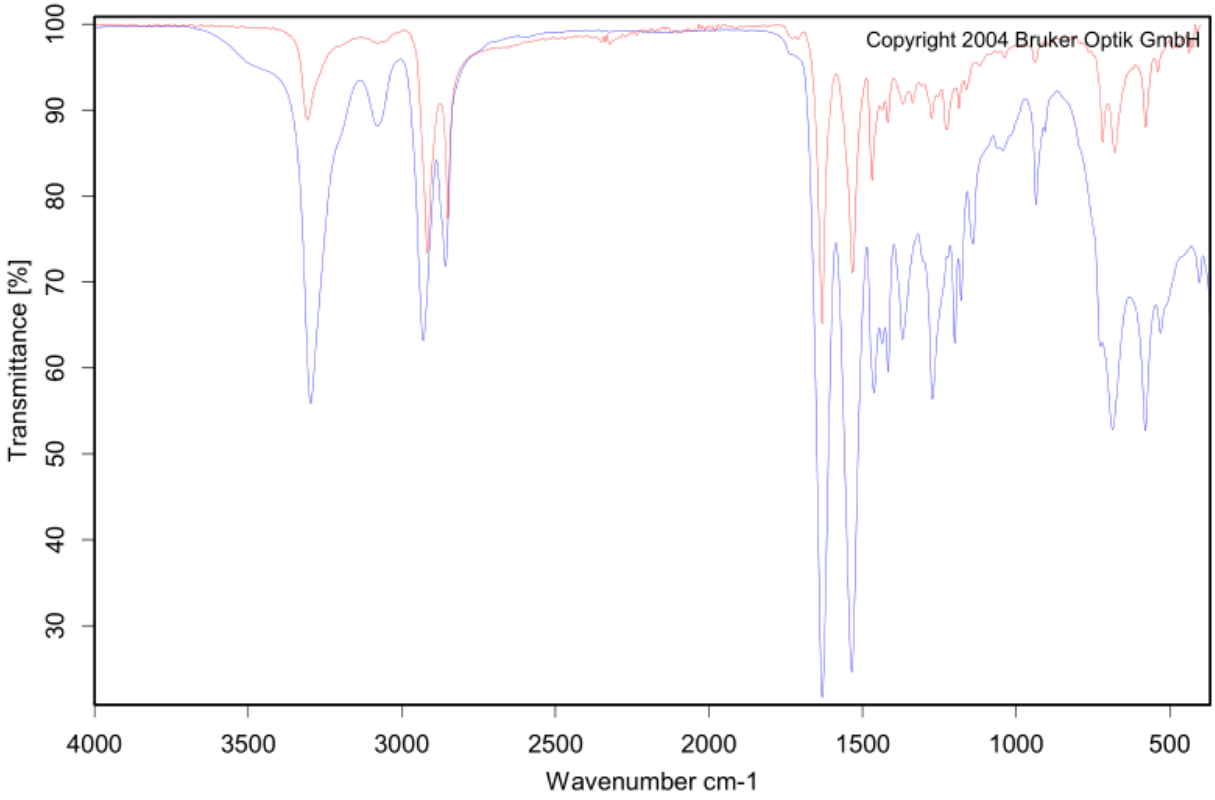
Σχήμα 6-3: Γράφημα ATR δείγματος πολυαμιδίου μικροκλίμακας στους 162°C για 18 (πράσινο) και 24 (μπλε) ώρες.

Με τη βοήθεια δημοσιευμένης βιβλιογραφίας [153-160] μπορούμε να εντοπίσουμε χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των πολυαμιδίων. Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση ακτινοβολίας στους 3307 cm^{-1} αντιστοιχεί σε ελεύθερων δονήσεων έκτασης του δεσμού N-H, ενώ η κορυφή στους 3079 cm^{-1} αναλογεί σε δονήσεις έκτασης του ίδιου δεσμού αλλά για την περίπτωση δεσμού υδρογόνου, αποδεικνύοντας ουσιαστικά την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλειφατικών μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς κατά την αναδίπλωσή τους στο χώρο. Ταυτόχρονα παρατηρούνται οι κορυφές στους 1632 cm^{-1} και 1532 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στις απορροφήσεις των βιβλιογραφικά επονομαζόμενων δεσμών N-H αμιδίου I και II αντίστοιχα. Η κορυφή αμδίου I είναι ανάλογη με τις ακραίες ομάδες του πολυμερούς. Ωστόσο σε αντίθεση με τις κορυφές τανυσμού που αναφέρθηκαν προηγουμένως (3307 και 3079 cm^{-1}) οι οποίες είναι απομονωμένες, οι απορροφήσεις τύπου αμιδίου I και II αντιπροσωπεύουν πολύ πιο σύνθετες δονήσεις. Η κορυφή «αμιδίου I» μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από συνεισφορές δονήσεων έκτασης των δεσμών C=O και C-N ή/και παραμόρφωσης του δεσμού C-C-N. Αντίστοιχα η κορυφής «αμιδίου II» είναι παράγωγο μικτής συνεισφοράς κάμψεων επιπέδου του δεσμού N-H καθώς και δονήσεων έκτασης των C-N και C-O. Ακόμη, οι κορυφές στους 2916 και 2849 cm^{-1} είναι τυπικές για τις περιπτώσεις ασύμμετρης και συμμετρικής, αντίστοιχα, έκτασης του CH_2. Τέλος συγκρίνοντας το φάσμα του πολυαμιδίου 1212 για το πείραμα στους 165 ^oC για 15 h με αυτό του πολυαμιδικού άλατος 1212 (Σχήμα 6-3) παρατηρούμε ότι έχουν διαφορετική δομή. Συγκεκριμένα η κορυφή στους 2111 cm^{-1} εξαφανίζεται εντελώς, ενώ η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή στους 3200 cm^{-1} χωρίζεται σε δύο κορυφές (μία οξεία και μία ευρεία) στους 3307 και 3079 cm^{-1} αντίστοιχα.



Σχήμα 6-4: Γράφημα ATR δείγματος πολυαμιδίου μικροκλίμακας στους 165 °C για 15 h σε σύγκριση με πολυαμιδικό άλας 1212.

Παρακάτω παρατίθεται επιπρόσθετα και μία σύγκριση του πολυαμιδίου 1212 (παραγόμενο από πολυμερισμό στη μικροκλίμακα - 24 ώρες στους 162 °C) με εμπορικό πολυαμίδιο 66 της Bayer AG (Σχήμα 6-5), μέσω μίας λειτουργίας του λογισμικού της Bruker. Εμφανώς τα φάσματα των δύο πολυαμιδίων είναι όμοια με τις κύριες κορυφές που περιγράφηκαν παραπάνω να συμπίπτουν επαρκώς.



Σχήμα 6-5: Σύγκριση φασμάτων εμπορικού πολυαμιδίου 66 (μπλε) με πολυαμίδιο 1212 παραγόμενο από πολυμερισμό στη μικροκλίμακα (κόκκινο).

6.3. Ανάλυση θερμικών ιδιοτήτων για τα πειράματα στη μικροκλίμακα

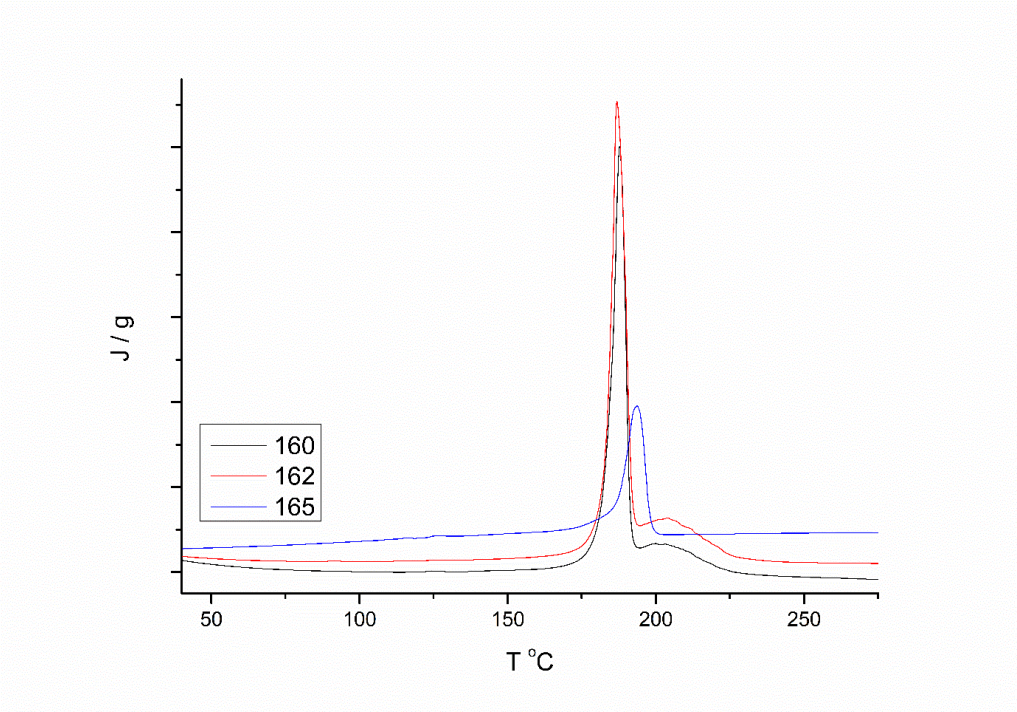
6.3.1. DSC

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν αναλύθηκαν επίσης με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Παρατίθενται ενδεικτικά τα γραφήματα του σετ πειραμάτων 3 για 15 ώρες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 160, 162 και 165 ^{o}C αντίστοιχα (Σχήμα 6-6, Σχήμα 6-7, Σχήμα 6-8).

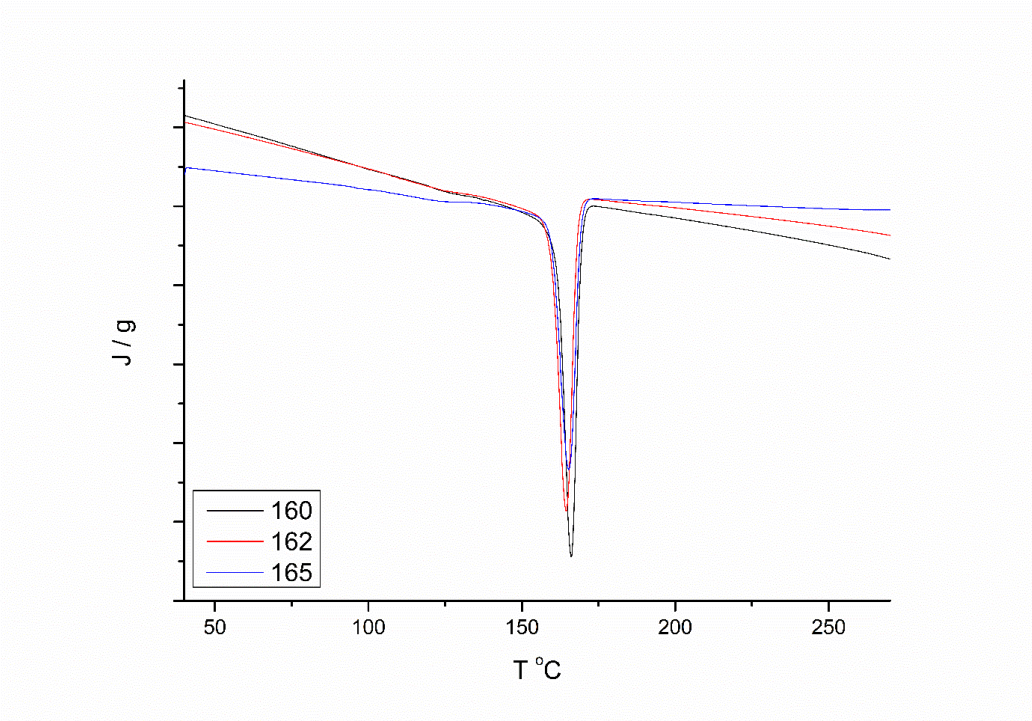
Όπως προαναφέρθηκε στον χρόνο αυτό τα πειράματα στους 160 °C και τους 162 °C δεν είχαν ολοκληρωθεί. Κατ' επέκταση στον 1° κύκλο θέρμανσης (Σχήμα 6-6), το γράφημα έχει την τυπική μορφή τήξης πολυαμιδικού άλατος με την

έντονη κορυφή τήξης στους 187-188 °C και μια αμβλεία κορυφή που ανταποκρίνεται στον πολυμερισμό του στους περίπου 200 °C. Αντίθετα, στους 165 °C η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και αυτό φαίνεται από την εξαφάνιση της ενδόθερμης κορυφή στους 200 °C, την μείωση της κρυσταλλικότητας και την ελαφριά μετατόπιση του σημείου τήξεως.

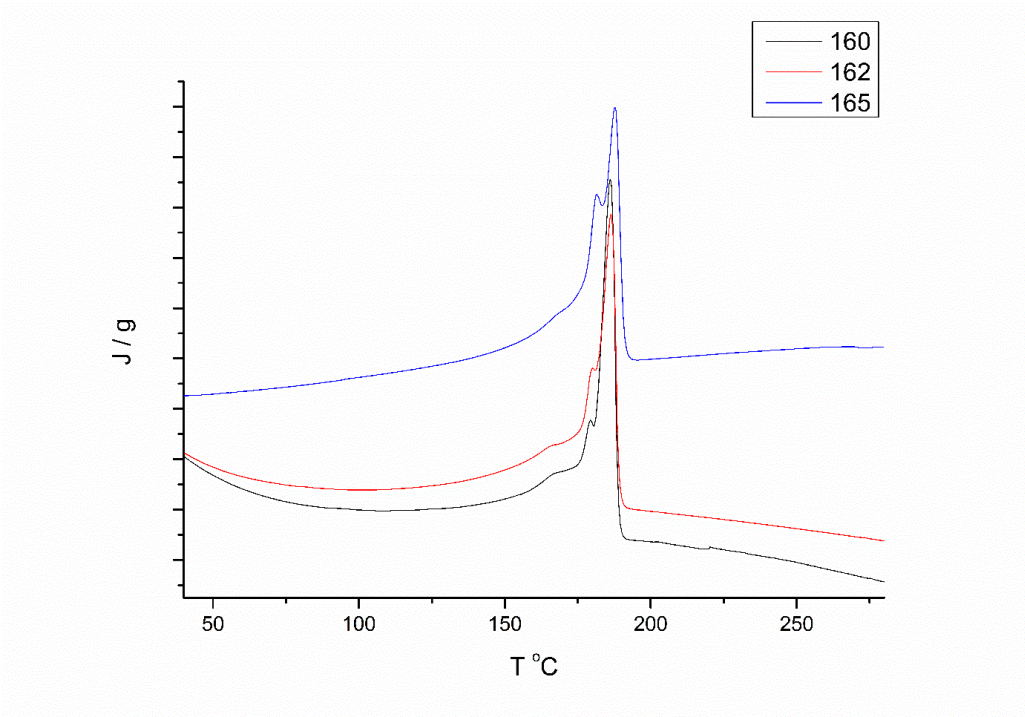
Στο Σχήμα 6-7 η εξώθερμη κορυφή αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του δείγματος, ενώ οι δευτερεύουσες κορυφές που εμφανίζονται κατά τον 2^{ο} κύκλο θέρμανσης οφείλονται σε τήξη μακρομοριακών αλυσίδων χαμηλότερου μοριακού βάρους (Σχήμα 6-8).



Σχήμα 6-6: Γράφημα DSC, 1^{η} θέρμανση για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας.



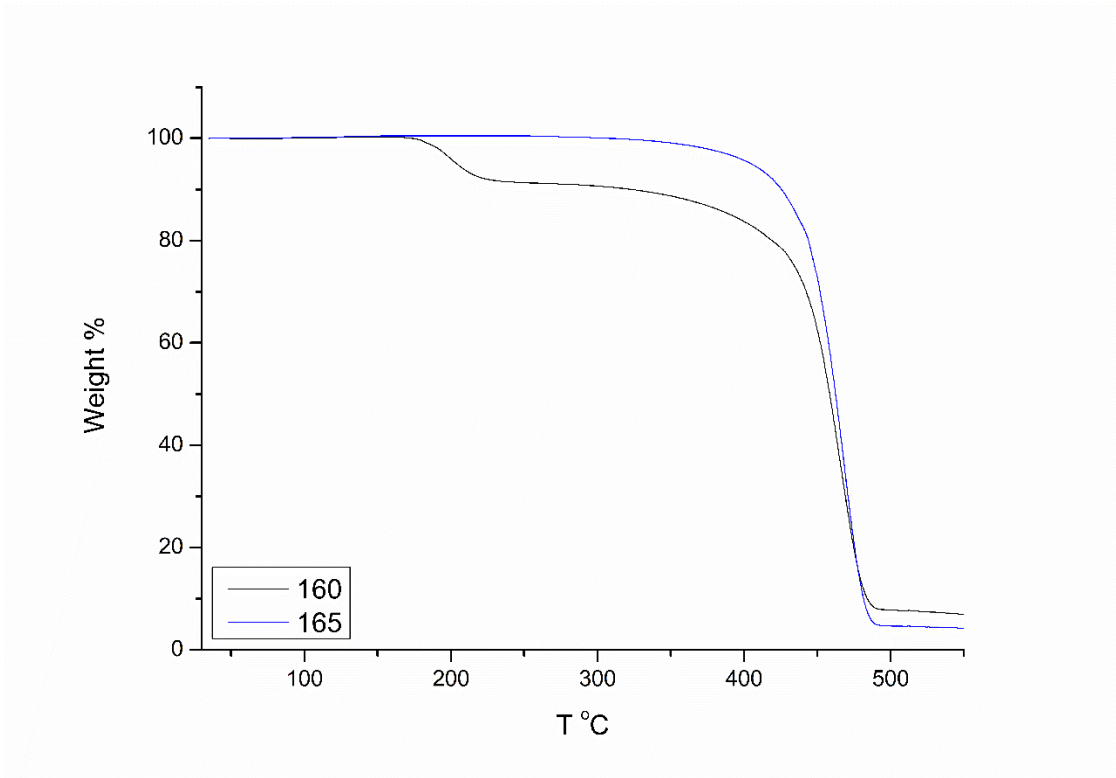
Σχήμα 6-7: Γράφημα DSC, ψύξη για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας.



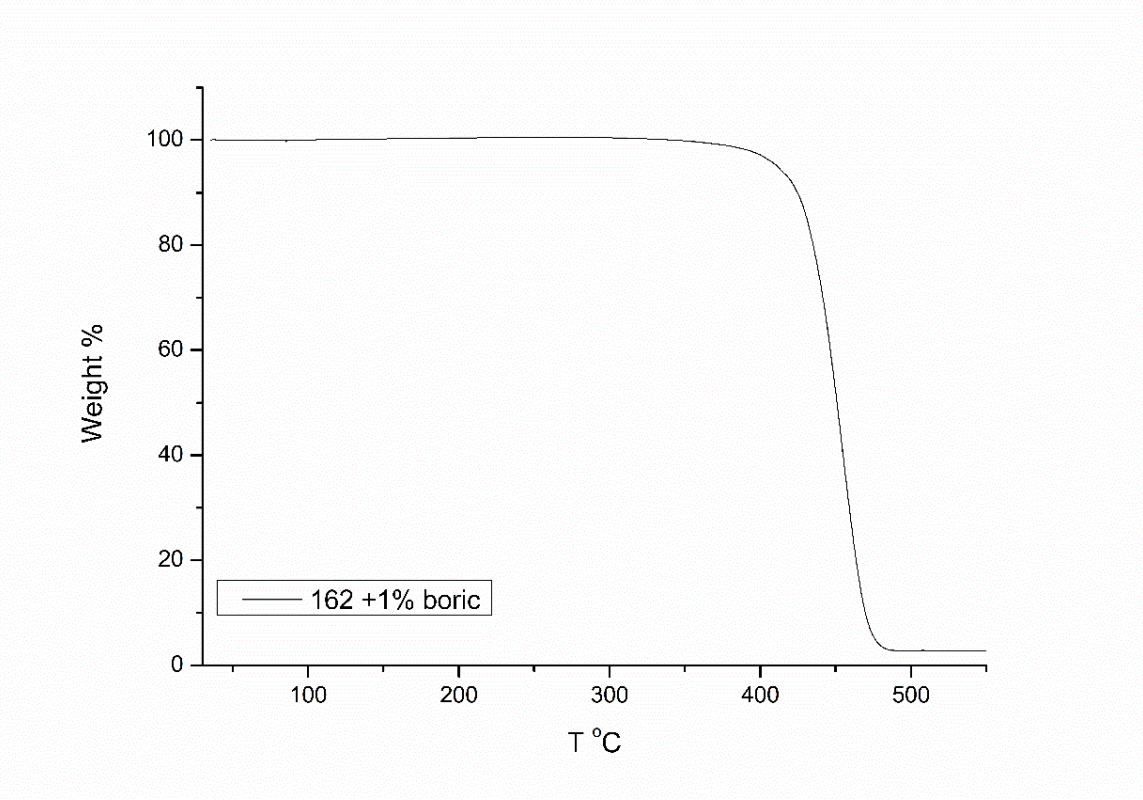
Σχήμα 6-8: Γράφημα DSC 2η θέρμανση για το σετ 3 των πειραμάτων μικροκλίμακας.

6.3.2. TGA

Από την ανάλυση των παραχθέντων δειγμάτων που προέκυψαν μέσω ανάλυσης θερμοζυγού, λαμβάνονται πληροφορίες για το ποσοστό ολοκλήρωσης της αντίδρασης αλλά και για την θερμοκρασία αποικοδόμησης των πολυαμιδίων 1212. Ενδεικτικά, στο γράφημα Σχήμα 6-9 για την περίπτωση του πειράματος 15 h στους 160 παρατηρούμε ότι η αντίδραση πολυμερισμού δεν έχει ολοκληρωθεί καθώς έχουμε εμφάνιση κορυφής στους 194°C που αναλογεί στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του άλατος, σημειώνεται η μείωση του βήματος της κορυφής από 11,13 (Σχήμα 5-6) σε 6,29% για τους 162 °C καθώς είναι ένδειξη του ποσοστού μετατροπής. Αντίθετα στην περίπτωση του πειράματος που διεξάχθηκε με χρήση καταλύτη στην ίδια θερμοκρασία, αλλά και για το πείραμα στους 165 °C, η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται καθόλου και διαπιστώνεται ο πλήρης πολυμερισμός του δείγματος, όπως φαίνεται εμφανώς παρακάτω (Σχήμα 6-9, Σχήμα 6-10).



Σχήμα 6-9: Θερμογράφημα δείγματος πολυμερισμού σε μικροκλίμακα, 15 ώρες στους 160 και 165°C.



Σχήμα 6-10: Θερμογράφημα πολυμερισμού μικροκλίμακας, δείγμα με καταλύτη.

6.3.3. Σύνοψη

Ακολουθεί η παράθεση των αποτελεσμάτων από την θερμική ανάλυση (DSC, TGA) όλων των πειραμάτων και για τα τρία σετ υπό μορφή πίνακα (Πίνακας 6-2). Σε αυτόν φαίνονται οι θερμοκρασίες τήξεως και οι ενθαλπίες για την 1^{η} και τη 2^{η} θέρμανση (T_{m1}, T_{m2}, ΔH_1, ΔH_2), η θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης (T_c, ΔH_c), η θερμοκρασία αποκοδόμησης (T_d), το υπόλειμμα (Residue) καθώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των παραγόμενων πολυαμιδίων ($X_{c(\%)}$). Σημειώνεται ότι για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας απαιτείται η γνώση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του ολοκρυσταλλικού πολυαμιδίου 1212 (ΔH_0) η οποία βρέθηκε βιβλιογραφικά στα 292,2 J/g [91].

Πίνακας 6-2: Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων 1212 μικροκλίμακας, από πάνω προς τα κάτω για τα σετ 1,2,3 αντίστοιχα.

Πείραμα	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	Xc (%)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
15h @162	192	172	164	-99	188	96	33	449	1.7%
18h @162	192	116	165	-108	188	83	28	448	4.9%
24h @162	194	85	166	-58	189	59	20	462	1.6%

Πείραμα	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	Xc (%)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
Norm	194	85	166	-58	189	59	20	462	1.6%
5°C/min	194	105	164	-79	187	78	27	445	2.4%
1% Βορικό	190	92	165	-72	180	71	24	440	3.2%

Πείραμα	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	Xc (%)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
15h @160	188	243	166	-91	186	68	23	446	6.9%
15h @162	189	285	164	-78	187	58	20	448	1.3%
15h @165	194	91	165	-71	188	78	27	469	4.2%

6.4. Ανάλυση κινητικής DSSP με τη μέθοδο Friedman

6.4.1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι αναλύσεις κινητικής έχουν ως σκοπό την παραμετροποίηση του ρυθμού των διεργασιών. Η θερμική ανάλυση αφορά στις διεργασίες που προκύπτουν από θερμική διέγερση, δηλαδή τις διεργασίες που ξεκινούν μέσω μεταβολής της θερμοκρασίας. Η έκφραση του ρυθμού των διεργασιών αυτών μπορεί να γίνει μέσω τριών βασικών μεταβλητών: της θερμοκρασίας, της μετατροπής και της πίεσης σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a)h(P)$$

Όπου α η έκταση της αντίδρασης, T η θερμοκρασία και P η πίεση

Στις περισσότερες περιπτώσεις υπολογιστικών μεθόδων κινητικής μέσω θερμικής ανάλυσης, η εξάρτηση από την πίεση, h(P), αγνοείται. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι η πίεση μπορεί να έχει ουσιαστική επίδραση στην κινητική των διεργασιών, ιδιαίτερα σε αντιδράσεις, τα προϊόντα των οποίων, είναι αέρια. Εφόσον εξασφαλισθεί ότι τα παραγόμενα αέρια παραπροϊόντα μία αντίδρασης απομακρύνονται διαρκώς από το σύστημα ο παράγοντας της πίεσης μπορεί να θεωρηθεί σταθερός και επομένως η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης απλοποιείται στην μορφή:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a)$$

Η παραπάνω έκφραση αφορά κυρίως αντιδράσεις ενός σταδίου. Η έκταση της αντίδρασης μπορεί να αντικατασταθεί από τη μετατροπή, η οποία συνήθως προσδιορίζεται πειραματικά ως ένα κλάσμα της συνολική αλλαγής σε κάποια φυσική ιδιότητα που συνοδεύει την διεργασία. Για παράδειγμα, εάν μία διεργασία συνοδεύεται από απώλεια μάζας, η μετατροπή της εκφράζεται ως κλάσμα της συνολικής απώλειας μάζας στην διεργασία. Αντιστοίχως, εάν μία διεργασία συνοδεύεται από απελευθέρωση ή απορρόφηση θερμότητας, η μετατροπή μπορεί να εκφραστεί ως κλάσμα της συνολικής θερμότητας που απελευθερώνεται ή απορροφάται στην διεργασία. Και για τις δύο περιπτώσεις είναι εμφανές πως η μετατροπή λαμβάνει τιμές από 0 έως 1 καθώς η διεργασία προχωράει από την έναρξη στην ολοκλήρωσή της. Ο όρος k(T) αντικατοπτρίζει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία και συνήθως εκφράζεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k(T) = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Όπου A και E οι κινητικές παράμετροι, ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης αντιστοίχως, ενώ το R είναι η σταθερά των αερίων.

Η εξάρτηση του ρυθμού διεργασίας από τη μετατροπή f(a) μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας μια μεγάλη ποικιλία μοντέλων αντίδρασης. Υπενθυμίζεται ότι τα περισσότερα από αυτά τα μοντέλα είναι για τις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, επομένως μπορεί να έχουν πολύ περιορισμένη δυνατότητα

εφαρμογής κατά την ερμηνεία της κινητικής αντίδρασης που δεν περιλαμβάνει καμία στερεή φάση. Μία τυπική έκφραση του όρου f(a) είναι η ακόλουθη:

$$f(a) = (1 - a)^n$$

Όπου η τάξη της αντίδρασης συμβολίζεται με n και α είναι η μετατροπή.

Με τη μέθοδο Friedman εφαρμόζοντας την εξίσωση Arrhenius και λογαριθμίζοντας την αρχική διαφορική εξίσωση da/dt προκύπτει:

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = \ln(f(a)) + \ln A - \frac{E}{RT}$$

Η κλίση του διαγράμματος ln(da/dt) ως προς 1/T δίνει την τιμή του E/R για κάθε δοσμένη τιμή του α. Γνωρίζοντας την τιμή της παγκόσμιας σταθεράς των αερίων λαμβάνονται τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης [152,153].

6.4.2. Πειραματική διαδικασία

Βάσει της θεωρίας που αναπτύχθηκε παραπάνω, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων έγινε σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με τη χρήση του οργάνου TGA για τον υπολογισμό της μετατροπής, σύμφωνα με τον τύπο:

$$a = \frac{mi - mt}{mi - mf}$$

Όπου m_i οι αρχική μάζα του δείγματος, m_t η μάζα του δείγματος για δεδομένη χρονική στιγμή t και m_f η μάζα του δείγματος στο τέλος του πειράματος.

Για την έκφραση του όρου f(a) έγινε χρήση της απλούστερης μορφής του η οποία για 1^{ης} τάξης αντίδραση είναι (1-α). Έγιναν 3 πειράματα σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και αφέθηκαν έως την ολοκλήρωση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε στερεά κατάσταση. Το βήμα υπολογισμού των διάφορων ζευγών E_a-α ήταν 0,05 βασισμένο στην βιβλιογραφία.

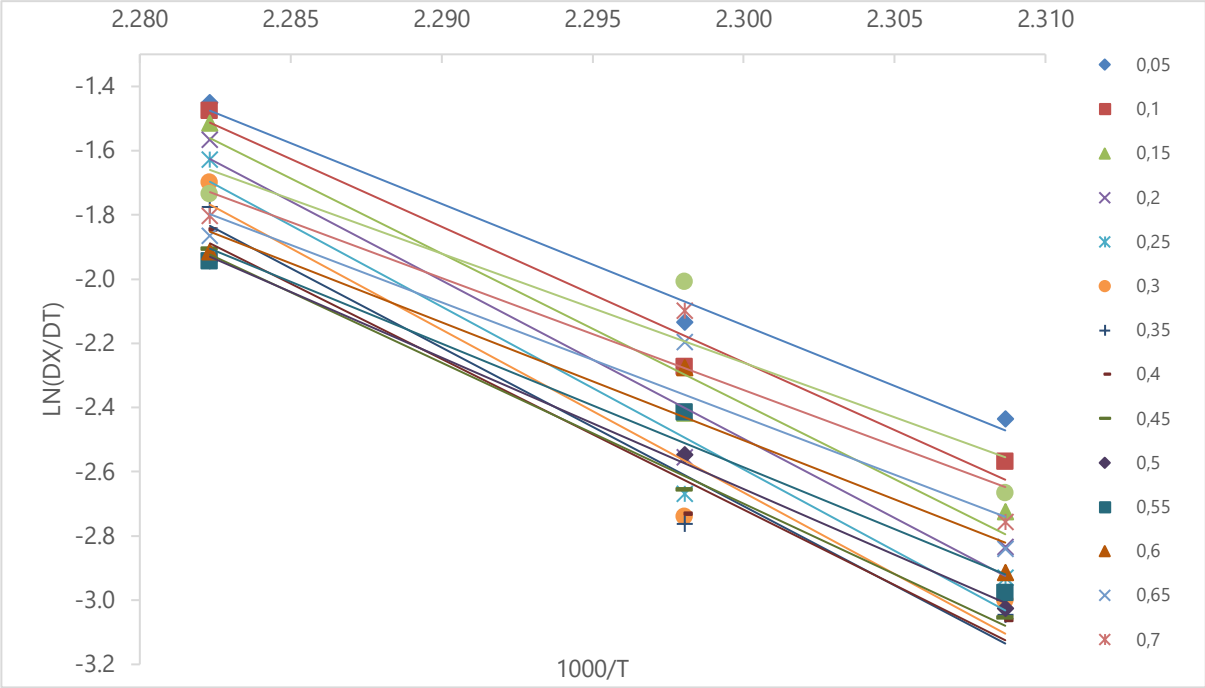
Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ακόλουθη:

1. Αρχικά περίπου 30mg πολυαμιδικού άλατος 1212 τοποθετήθηκε σε καψίδιο (100μL) εντός του θαλάμου του οργάνου TGA.

2. Έγιναν τρία ισοθερμοκρασιακά πειράματα στις θερμοκρασίες 160,162 και 165, το κάθε πείραμα αφέθηκε έως ολοκληρώσεως της αντίδρασης πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.
3. Από τα δεδομένα των πειραμάτων υπολογίστηκε η μετατροπή μέσω της μάζας και στη συνέχεια δημιουργήθηκε το διάγραμμα της μετατροπής ως προς τον χρόνο.
4. Με χρήση πολυωνυμικής προσέγγισης (Polynomial fitting) στον υψηλότερο δυνατό βαθμό υπολογίστηκε η συνάρτηση που εκφράζει την καμπύλη μετατροπής/χρόνου].
5. Με χρήση solver βρέθηκαν οι τιμές χρόνου για τους οποίους η μετατροπή λαμβάνει τις τιμές 0,05 έως 0,95 στη συνάρτηση (fitting).
6. Ακολούθησε η παραγώγιση της παραγόμενης συνάρτησης (fitting-βήμα 4) με σκοπό την μαθηματική έκφραση του όρου da/dt.
7. Για κάθε τιμή χρόνου που υπολογίστηκε στο βήμα 5 υπολογίζεται η τιμής της $1^{ης}$ παραγώγου και λογαριθμίζεται.
8. Δημιουργείται το διάγραμμα των προηγούμενων τιμών ως προς 1000/T.
9. Από τα διαγράμματα που προκύπτουν (βήμα 8) για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες παράγονται οι γραμμές τάσεων (y=ax+b) τους και καταγράφονται η κλίση (a) και ο σταθερός τους όρος (b).
10. Με τη χρήση της θεωρίας και των δεδομένων υπολογίζεται η τιμή της E_a για κάθε τιμή της μετατροπής και προκύπτει ο μέσος όρος.

6.4.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

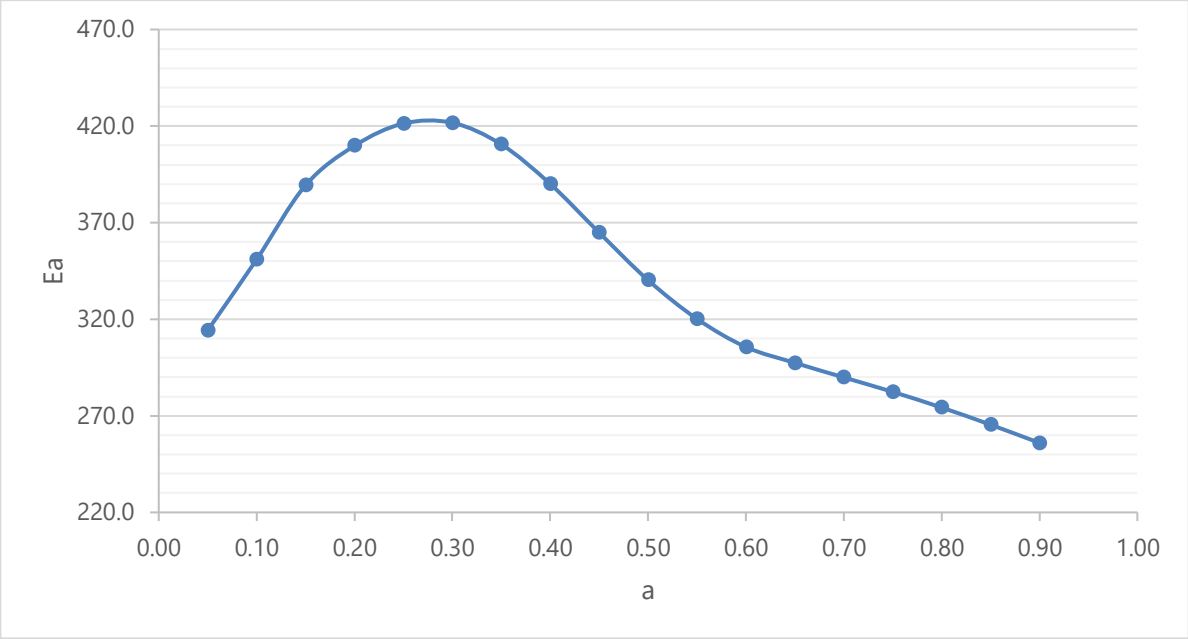
Παρακάτω φαίνονται συνολικά τα αποτελέσματα από την μελέτη της κινητικής με τη μέθοδο Friedman όσον αφορά τον DSSP του πολυαμιδίου 1212 μέσω πειραμάτων στην μικροκλίμακα. Παρατίθενται τα: Σχήμα 6-11, Πίνακας 6-3 και Σχήμα 6-12.



Σχήμα 6-11: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 1212: Παράγωγος της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία.

Πίνακας 6-3: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 1212: Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα

a	Ea	ln(1-a)	lnA	A
	kJ/mol	*paper*		*$*10^{40}$*
0.05	*314.2*	-0.1	*84.8*	$7*10^{-8}$
0.10	*350.9*	-0.1	*94.9*	17
0.15	*389.3*	-0.2	*105.5*	$65*10^{4}$
0.20	*409.8*	-0.2	*111.1*	$177*10^{6}$
0.25	*421.3*	-0.3	*114.2*	$414*10^{7}$
0.30	*421.7*	-0.4	*114.3*	$457*10^{7}$
0.35	*410.5*	-0.4	*111.3*	$215*10^{6}$
0.40	*390.1*	-0.5	*105.7*	$80*10^{4}$
0.45	*364.9*	-0.6	*98.8*	836
0.50	*340.2*	-0.7	*92.2*	1.1
0.55	*320.2*	-0.8	*86.8*	$49*10^{-4}$
0.60	*305.6*	-0.9	*83.0*	$1.1*10^{-4}$
0.65	*297.4*	-1.0	*80.9*	$13.6*10^{-6}$
0.70	*289.9*	-1.2	*79.0*	$2.1*10^{-6}$
0.75	*282.4*	-1.4	*77.2*	$3.5*10^{-7}$
0.80	*274.3*	-1.6	*75.3*	$5.1*10^{-8}$
0.85	*265.4*	-1.9	*73.2*	$6*10^{-9}$
0.90	*256.0*	-2.3	*71.1*	10^{-9}
Avg	321.7	-1.0	92.6	1.687

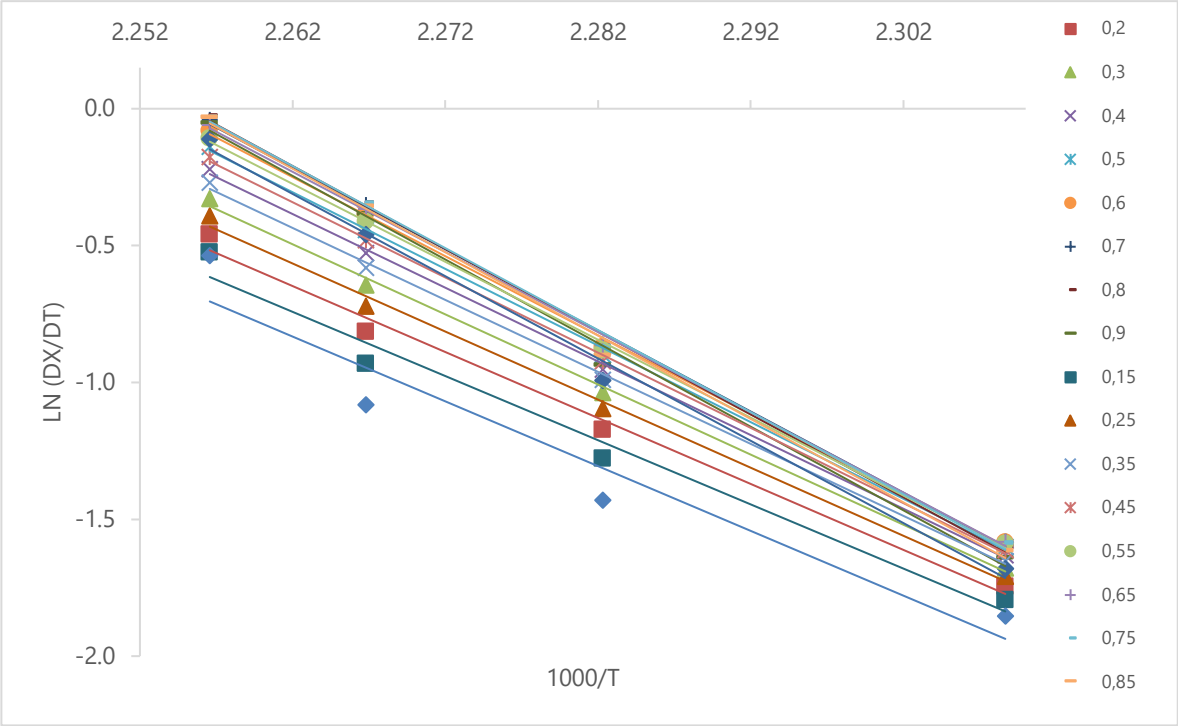


Σχήμα 6-12: Συνάρτηση ενέργειας ενεργοποίησης ως προς τη μετατροπή για τον DSSP του πολυαμιδικού άλατος PA1212.

Σημειώνεται ότι η ακραία τιμή για την μετατροπή 0,95 απορρίφθηκε λόγω κακής προσαρμογής. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα από τους μέσους όρους των κινητικών παραμέτρων η έκφραση της εξίσωσης Arrhenius υπολογίζεται:

$$k(T) = 1{,}687 * 10^{40} * e^{-\frac{38{,}69}{T}}$$

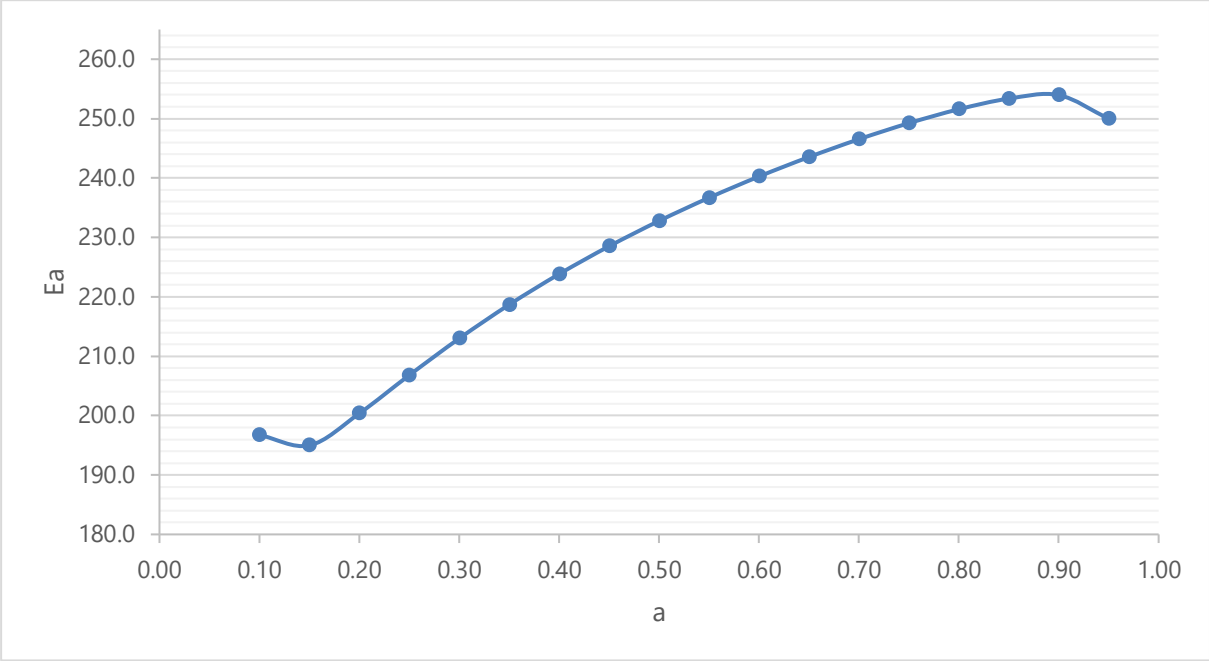
Με σκοπό την κατανόηση και σύγκριση των αποτελεσμάτων, ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε για προηγούμενα πειράματα μικροκλίμακας για την περίπτωση του πολυαμιδίου 612 και τα οποία παρατίθενται ακολούθως: Σχήμα 6-13, Πίνακας 6-4 και Σχήμα 6-14.



Σχήμα 6-13: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 612: Παράγωγος της μετατροπής ως προς την θερμοκρασία.

Πίνακας 6-4: Κινητική ανάλυση με τη μέθοδο Friedman για τον DSSP του άλατος PA 612: Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα.

a	Ea	ln(1-a)	lnA	A
	kJ/mol	*paper*		**10^30*
0.10	*196.8*	-0.1	*52.8*	$9*10^{-8}$
0.15	*195.0*	-0.2	*52.5*	$6*10^{-8}$
0.20	*200.4*	-0.2	*54.1*	$31*10^{-8}$
0.25	*206.8*	-0.3	*56.0*	$206*10^{-8}$
0.30	*213.0*	-0.4	*57.8*	$128*10^{-7}$
0.35	*218.7*	-0.4	*59.5*	$7*10^{-5}$
0.40	*223.8*	-0.5	*61.0*	$31.8*10^{-5}$
0.45	*228.5*	-0.6	*62.4*	$1.3*10^{-4}$
0.50	*232.8*	-0.7	*63.7*	$4.7*10^{-3}$
0.55	*236.7*	-0.8	*64.9*	$15.6*10^{-3}$
0.60	*240.2*	-0.9	*66.0*	$47.5*10^{-3}$
0.65	*243.5*	-1.0	*67.1*	$135*10^{-3}$
0.70	*246.5*	-1.2	*68.1*	$36*10^{-2}$
0.75	*249.2*	-1.4	*69.0*	$9*10^{-1}$
0.80	*251.6*	-1.6	*69.8*	2.16
0.85	*253.4*	-1.9	*70.6*	4.6
0.90	*254.0*	-2.3	*71.2*	8
0.95	*250.0*	-3.0	*70.7*	5
Avg	230.0	-1.0	63.2	1.182



Σχήμα 6-14: Συνάρτηση ενέργειας ενεργοποίησης ως προς τη μετατροπή για τον DSSP του πολυαμιδικού άλατος PA612.

Η αντίστοιχη έκφραση της εξίσωσης Arrhenius υπολογίζεται στην περίπτωση του PA612:

$$k(T) = 1{,}182 * 10^{30} * e^{-\frac{27{,}67}{T}}$$

Αξίζει να παρατηρηθεί αρχικά ότι η ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση του DSSP του άλατος PA 612 είναι αρκετά μικρότερη από την ενέργεια ενεργοποίησης του DSSP του άλατος PA 1212 κάτι που ενδεχομένως να σχετίζεται με τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της μετατροπής για το άλας PA 612 βαίνει συνεχώς αυξανόμενη. Αυτό δικαιολογείται εν μέρει καθώς με την κατανάλωση των ακραίων ομάδων και τον σχηματισμό των ολιγομερών, οι αλυσίδες μεγαλώνουν και γίνονται πιο δυσκίνητες. Η αύξηση αυτή επίσης είναι χαρακτηριστική αντιδράσεων με παραπάνω από μία ανταγωνιστικές δράσεις όπως είναι στην περίπτωση του DSSP η δημιουργία πυρήνων αντίδρασης λόγω εξάτμισης της διαμίνης και η εξάτμιση του νερού πολυσυμπύκνωσης. Αντίθετα

για το άλας PA 1212 αυξάνεται μέχρι μετατροπής 0.35 και έπειτα μειώνεται. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί ένδειξη του γεγονότος ότι είτε ο μηχανισμός της αντίδρασης εδώ διαφοροποιείται, ή το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης αλλάζει με την πάροδο της αντίδρασης [152,153]. Παρ' όλα αυτά, σημειώνεται πως η συγκεκριμένη συμπεριφορά χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Κεφάλαιο 7: Πειράματα DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα – Αποτελέσματα και συζήτηση

7.1. Εισαγωγή στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας

Τα πειράματα που διεξήχθησαν στην εργαστηριακή κλίμακα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7-1):

Πίνακας 7-1: Σύνοψη πειραμάτων πολυμερισμού εργαστηριακής κλίμακας.

Πείραμα	T_{DSSP} °C	Χρόνος (h)	Ροή N_2 (mL/min)
Πολυμερισμός τήγματος			
Melt	200	4	100
Μελέτη επίδρασης αντιδραστήρα			
4b	170	24	100
DSSP σε αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας			
1	160	24	100
2	162	24	100
3	165	24	100
4	170	24	100
5	175	24	100

7.2. Πείραμα πολυμερισμού τήγματος εργαστηριακής κλίμακας

Η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω πολυμερισμού τήγματος έγινε με σκοπό την σύγκριση του με τα πειράματα που έγιναν σε στερεά κατάσταση. Στην Εικόνα 7-1 φαίνεται η μορφή του άλατος πριν και του πολυαμιδίου μετά τον πολυμερισμό.

(α) (β)

Εικόνα 7-1: Πείραμα πολυμερισμού τήγματος PA1212 (α) πριν και (β) μετά.

Ένας πρώτος σχολιασμός που μπορεί να γίνει για το παραχθέν προϊόν είναι η αλλαγή του χρώματος από λευκό σε κιτρινωπό, το οποίο οφείλεται στη θερμική αποικοδόμηση του δείγματος. Συγκρίνοντας βέβαια το χρώμα αυτό με ένα οξειδωμένο πολυμερές παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά στο πόσο έντονο είναι το χρώμα για την περίπτωση του οξειδωμένου. Επιπρόσθετα παρατηρούνται φυσαλίδες πάνω στην επιφάνεια του παραγόμενου πολυαμιδίου 1212 οι οποίες οφείλονται στην διαφυγή του παραπροϊόντος νερού μέσω της πολυμερικής μάζας προς την ατμόσφαιρα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και είναι συχνό φαινόμενο σε αντίστοιχες περιπτώσεις πολυμερισμού τήγματος.

Στο φασματογράφημα ATR που παραλαμβάνεται για το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζονται όλες οι κύριες κορυφές που αναλογούν στο πολυαμίδιο 1212 όπως αυτές έχουν σχολιαστεί σε προηγούμενη ενότητα του κεφαλαίου.

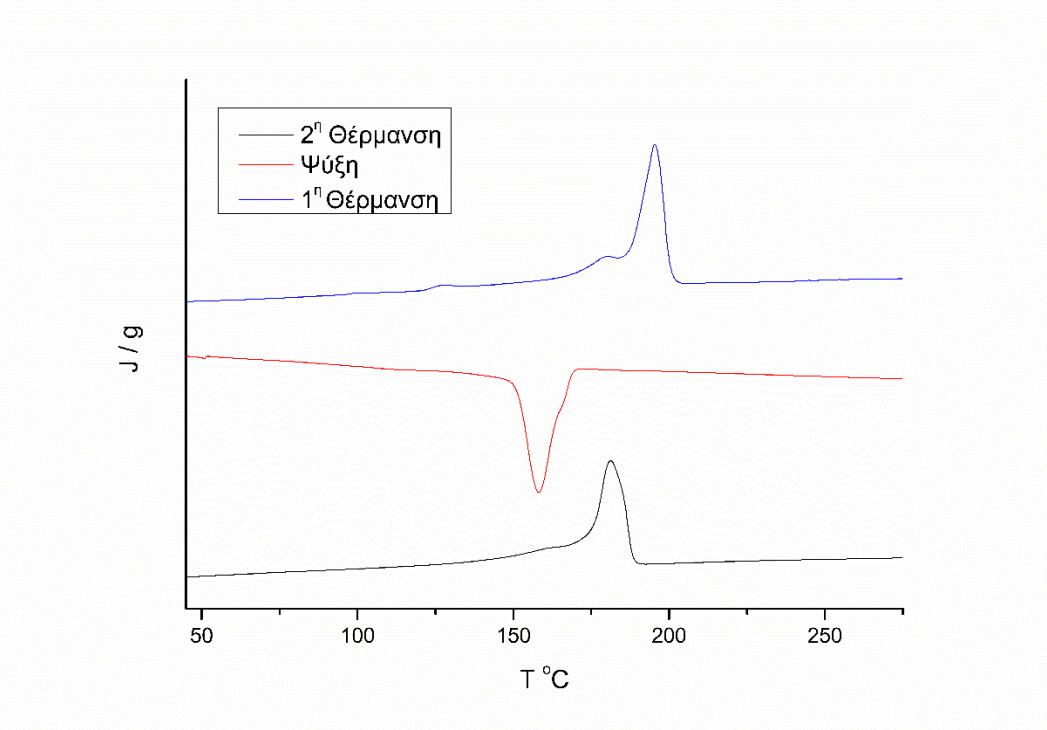
Το τελικό δείγμα έχει μία σχετικά μικρή συγκέντρωση ακραίων αμινομάδων σε σχέση με τις αντίστοιχες καρβοξυλομάδες. Είναι λογικό, ότι σε αυτή την αυξημένη θερμοκρασία ένα σημαντικό ποσοστό της διαμίνης θα απομακρύνεται από το σύστημα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακας 7-2. Το ιξώδες αραιού διαλύματος στο συγκεκριμένο πείραμα υπολογίστηκε στα 0,40 dl/g, το οποίοοία είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε σχέση με τις τιμές εμπορικών πολυαμιδίων (1,53 dl/g), ωστόσο αυτό είναι λογικό καθώς τα εμπορικά πολυαμίδια έχουν ιδιαίτερα αυξημένα μοριακά βάρη και προκύπτουν από δευτερεύον βήμα μεταπολυμερισμού σε στερεά κατάσταση. Ακόμα και βιβλιογραφικά η παραγωγή του PA 1212 μέσω πολυμερισμού τήγματος γίνεται σε δύο με τρία στάδια

αυξανόμενης θερμοκρασίας εκ των οποίων το πρώτο είναι με αυξημένη πίεση και τα επόμενα σε κενό.

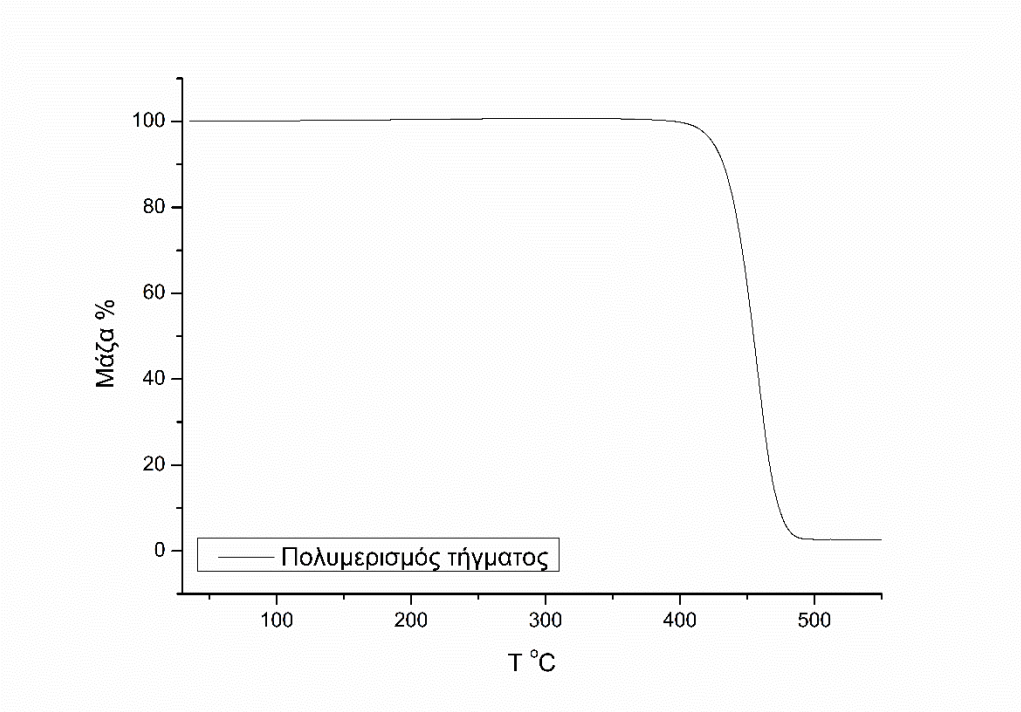
Πίνακας 7-2: Ακραίες ομάδες και μοριακό βάρος PA1212 παραγόμενο μέσω πολυμερισμού τήγματος.

Πείραμα	Ακραίες ομάδες και μοριακό βάρος πολυαμιδίου 1212				
	Συνθήκες	T_m-T_{DSSP} (°C)	IV (dL/g)	$[NH_2]$ (meq/kg)	[COOH] (meq/kg)
Melt	4h@200°C	-10	0,40±0,03	154±4	934±35

Η κύρια κορυφή για το σημείο τήξεως (T_m) του PA1212 που προέκυψε από τον πολυμερισμό τήγματος τοποθετείται στους 181°C. Βιβλιογραφικά οι τιμές για τη θερμοκρασία τήξεως κυμαίνονται από 180-190°C επομένως είναι ξεκάθαρα εντός του εύρους. Αξίζει να παρατηρηθεί εδώ ότι η θερμοκρασία τήξεως του εν λόγω πολυαμιδίου είναι σχετικά κοντά ή/και μικρότερη από την θερμοκρασία τήξεως του άλατος. Δεδομένου ότι το σημείο τήξεως είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την πυκνότητα των κρυσταλλικών δεσμών, είναι φανερό ότι η πυκνότητα αυτών στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι πολύ μικρή και άρα δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση στο σημείο τήξεως κατά τον πολυμερισμό. Η ενθαλπία τήξεως (ΔH_m) υπολογίζεται στα 77 J/g ενώ οι αντίστοιχες τιμές βιβλιογραφικά βρέθηκαν μεταξύ 45-80 J/g, επομένως είναι και πάλι εντός του εύρους τιμών. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας υπολογίζεται στα 26%. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) είναι 158 °C (βιβλιογραφικά εντός 156-167°C) ενώ η αντίστοιχη ενθαλπία (ΔH_c) είναι -82 J/g. Ακολούθως δίνονται και τα γραφήματα DSC και TGA για το εν λόγω πείραμα (Σχήμα 7-1 και Σχήμα 7-2).



Σχήμα 7-1: Γράφημα DSC δείγματος από πολυμερισμό τήγματος εργαστηριακής κλίμακας του πολυαμιδίου 1212.



Σχήμα 7-2: Θερμογράφημα TGA δείγματος από πολυμερισμό τήγματος εργαστηριακής κλίμακας του πολυαμιδίου 1212.

7.3. Άμεσος πολυμερισμός σε στερεά κατάσταση εργαστηριακής κλίμακας

7.3.1. Μορφολογία και σχολιασμός προϊόντων DSSP στην εργαστηριακή κλίμακα

Όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα (Εικόνα 7-2), η στερεά κατάσταση για την περίπτωση του αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας διατηρείται για όλα τα δείγματα καθώς εάν είχε εμφανιστεί το φαινόμενο SMT θα είχε παραληφθεί μία μονοκόμματη ενιαία μάζα, όπως για παράδειγμα φαίνεται στην (Εικόνα 7-1) που αντιστοιχεί στο πείραμα πολυμερισμού τήγματος. Σε κάποια δείγματα ωστόσο, παρατηρείται η δημιουργία συσσωματωμάτων του υλικού τα οποία μπορεί να οφείλονται σε μερική τήξη. Σχεδόν σε όλα τα δείγματα υπήρχαν σημεία που εμφάνιζαν μερική τήξη στις περιοχές κοντά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα κάτι που είναι λογικό καθώς η μεταφορά θερμότητας στα σημεία αυτά είναι πιο έντονη και επομένως η θερμοκρασία χωρικά είναι ελαφρώς ανεβασμένη. Επειδή το υλικό είναι απλωμένο σε μεγάλη επιφάνεια σχηματίζοντας μία λεπτή στρώση, η διάχυση του νερού σε συνδυασμό με τη διαφυγή του από το σύστημα είναι αρκετά εύκολη. Σημειώνεται ακόμη πως η στερεά κατάσταση διατηρήθηκε και κατά τον πολυμερισμό με χρήση του αντιδραστήρα κυλινδρικής γεωμετρίας.

Εικόνα 7-2: Προϊόντα πειραμάτων άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα πλάκας εργαστηριακής κλίμακας. Από αριστερά προς τα δεξιά πειράματα στους 160,162,170,165,175 °C αντίστοιχα.

Όσον αφορά την μορφολογία των προϊόντων πολυαμιδίων, που φαίνονται και στην Εικόνα 7-2 μπορούν να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις. Αρχικά για την περίπτωση του πειράματος 1 (24h στους 160 ^{o}C) η μορφή πριν και μετά τον πολυμερισμό δεν άλλαξε ιδιαίτερα, η στερεά κατάσταση διατηρήθηκε πλήρως και το χρώμα παρέμεινε λευκό γεγονός που σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς του, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν είχε πολυμεριστεί πλήρως. Για το πείραμα 2 (24 h στους 162 ^{o}C) τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά του πειράματος 1. Συνεχίζοντας για το πείραμα 3 (24 h στους 165 ^{o}C) η στερεά κατάσταση διατηρείται πλήρως με εξαίρεση μερικών σημείων στα άκρα του αντιδραστήρα στα οποία παρατηρήθηκε συσσωμάτωση ή και μερική τήξη του πολυαμιδίου. Ανεβάζοντας την θερμοκρασία περαιτέρω στο πείραμα 4 (24h στους 170 ^{o}C) τα παρατηρούμενα συσσωματώματα αυξάνονται τόσο σε αριθμό όσο και σε όγκο με ορισμένα σημεία να εμφανίζουν ξεκάθαρα μερική τήξη του δείγματος, το χρώμα του πολυμερούς επίσης παρουσιάζει μία ελαφρώς κίτρινη απόχρωση που ενδεχομένως μαρτυρά την θερμική καταπόνηση του. Ακολούθως για το πείραμα 5 (24 h στους 175 ^{o}C) το «κιτρίνισμα» του δείγματος είναι εμφανώς πιο έντονο με επακόλουθη αύξηση των περιοχών που εμφανίζουν μερική τήξη. Τέλος, όσον αφορά το πείραμα που

εκτελέστηκε στον αντιδραστήρα κυλινδρικής γεωμετρίας (ίδιες συνθήκες με το πείραμα 4) η στερεά κατάσταση διατηρήθηκε αλλά και σε αυτή την περίπτωση υπήρξαν περιοχές μερικής τήξης ιδιαίτερα κοντά στα τοιχώματα, όπως επίσης και «κιτρίνισμα» του δείγματος.

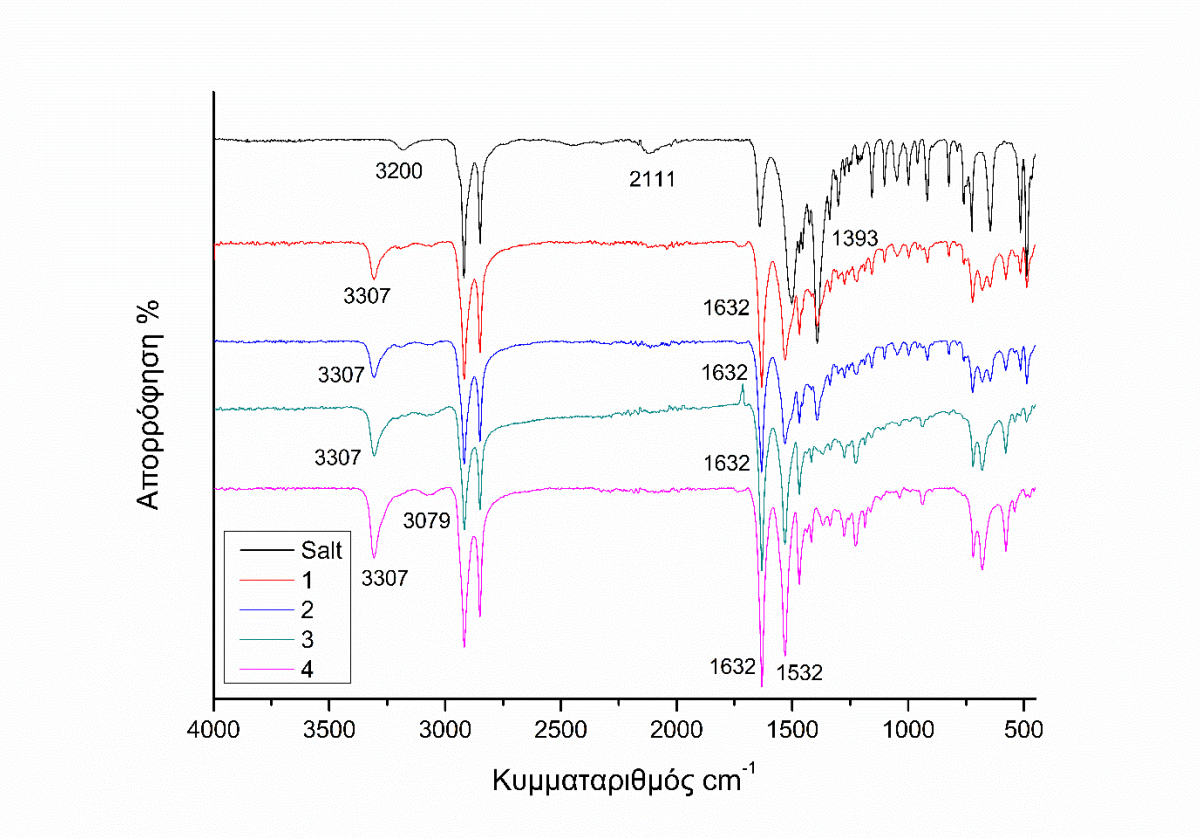
Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες των πειραμάτων 4 και 5 (170, 175 ^{o}C) επιλέχθηκαν με σκοπό την παρατήρηση του φαινομένου SMT σε εργαστηριακή κλίμακα, καθώς από τον σχεδιασμό στο προηγούμενο στάδιο του DSSP στην μικροκλίμακα η τελευταία θερμοκρασία που διατηρήθηκε η στερεά κατάσταση (και μάλιστα λαμβάνοντας ένα πλήρες συσσωμάτωμα του δείγματος) ήταν οι 165 ^{o}C. Έτσι προέκυψε ένα παράδοξο, καθώς στην θερμοκρασία των 170 ^{o}C στη μικροκλίμακα το δείγμα μεταπίπτει πλήρως στη φάση τήγματος (φαινόμενο SMT) κάτι που δεν συνέβη για την εργαστηριακή κλίμακα τόσο στον αντιδραστήρα πλάκας όσο και στον αντιδραστήρα κυλινδρικής γεωμετρίας. Μάλιστα το φαινόμενο ολικής μετάπτωσης σε τήγμα δεν εμφανίζεται στον αντιδραστήρα πλάκας ούτε στην περίπτωση της περαιτέρω αύξησης της θερμοκρασίας πειράματος στους 175 ^{o}C. Σε πειράματα που έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών κατά τον DSSP πολυαμιδίων (π.χ. 612, 126, 66, 6T) τα αποτελέσματα από τη μικροκλίμακα ήταν όμοια με αυτά στην εργαστηριακή κλίμακα, κάτι που δεν συμβαίνει για το πολυαμίδιο 1212. Ενδέχεται λοιπόν ο μηχανισμός αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε στερεά κατάσταση του πολυαμιδίου 1212 να διαφέρει σε κάποιο βαθμό από τα πολυαμίδια που έχουν αναλυθεί μέχρι στιγμής με τη συγκεκριμένη τεχνική, κάτι που παρατηρήθηκε και κατά την ανάλυση της κινητικής του σε προηγούμενη ενότητα. Εξάλλου το πολυαμίδιο 1212 έχει ιδιαίτερα χαμηλή πυκνότητα αμιδικών δεσμών, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα πολυαμίδια και επομένως αρκετά χαμηλότερη υγροσκοπικότητα, γεγονός που μειώνει εξαιρετικά την τάση του να ροφά νερό.

Ένας επιπρόσθετος σχολιασμός που μπορεί να γίνει αφορά τους χρόνους αντίδρασης στα πειράματα DSSP στην εργαστηριακή κλίμακα. Ξεκινώντας με τις θερμοκρασίες 160, 162 και 165 ^{o}C οι 24 h δεν ήταν αρκετές για την πλήρη περάτωση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Ωστόσο, για τις υψηλότερες θερμοκρασίες ο χρόνος αυτός είναι ιδιαίτερα υψηλός, γεγονός που σαφώς επηρεάζει την καταπόνηση των δειγμάτων και άρα τις ιδιότητές τους και θα

ήταν σαφώς προτιμότερη η επιλογή μικρότερου χρόνου αντίδρασης για τα συγκεκριμένα πειράματα. Ο λόγος που επιλέχθηκαν οι 24 h ήταν πρωτίστως για την συνέπεια των πειραμάτων, καθώς η μόνη μεταβλητή που αλλάζει είναι η θερμοκρασία, αλλά επίσης και το γεγονός ότι τα πειράματα στην μικροκλίμακα, βάσει των οποίων έγινε ο σχεδιασμός κατά την κλιμάκωση (scale up), χρειάστηκαν ανάλογους χρόνους αντίδρασης. Μάλιστα τονίζεται ότι για την θερμοκρασία των 165 ^{o}C στην μικροκλίμακα η αντίδραση ολοκληρώνεται κοντά στις 15 ώρες κάτι που δεν συμβαίνει στην εργαστηριακή κλίμακα για την ίδια θερμοκρασία στις 24 ώρες. Αυτή η διαφορά είναι λογική κατά την κλιμάκωση πειραμάτων και έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες ερευνητών του ΕΤΠ.

7.3.2. Χαρακτηρισμός προϊόντων PA1212 από DSSP σε αντιδραστήρα πλάκα

Τα προϊόντα του DSSP χαρακτηρίστηκαν αρχικά ως προς τη μοριακή τους δομή. Στο Σχήμα 7-3 φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου των πειραμάτων 1,2,3 και 4 όπως και το φάσμα του άλατος για σύγκριση. Παρατηρούνται όλες οι βασικές κορυφές όπως αυτές εντοπίστηκαν και αναλύθηκαν σε προηγούμενη ενότητα (Κεφάλαιο 6.2). Παρατηρείται αύξηση της κορυφής στους 3306 cm^{-1} με αύξηση της θερμοκρασίας πειράματος οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη κορυφή είναι ανάλογη της μετατροπής του πολυμερισμού.



Σχήμα 7-3: Σύγκριση φασμάτων ATR προϊόντων πολυαμιδίου 1212 εργαστηριακής κλίμακας και πολυαμιδικού άλατος.

Στον Πίνακας 7-3 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ακραίων ομάδων. Όπως φαίνεται οι τιμές των ακραίων αμινομάδων μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας εκφράζοντας την πάροδο της αντίδρασης. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αμινομάδων στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι ενδεικτικές της παρουσίας υπολειπόμενου άλατος στο δείγμα. Αντίθετα στους 170 °C και στους 175 °C όπου η αντίδραση φαίνεται να έχει περατωθεί και οι συγκεντρώσεις είναι σημαντικά μικρότερες όπως έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες εργασίες. Στα πειράματα αυτά είναι επίσης ενδεικτική η μεγάλη απόκλιση αμινομάδων-καρβοξυλομάδων, φαινόμενο που οφείλεται στην πτητικότητα της διαμίνης.

Πρέπει να επισημανθεί εδώ ότι στις θερμοκρασίες στις οποίες δεν είχε περατωθεί ο πολυμερισμός η μέτρηση ακραίων καρβοξυλομάδων ήταν εξαιρετικά δύσκολη και ελάχιστα αξιόπιστη λόγω της παρουσίας άλατος στο δείγμα, επομένως δεν παρουσιάζεται.

Πίνακας 7-3: Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδίου 1212 από πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα.

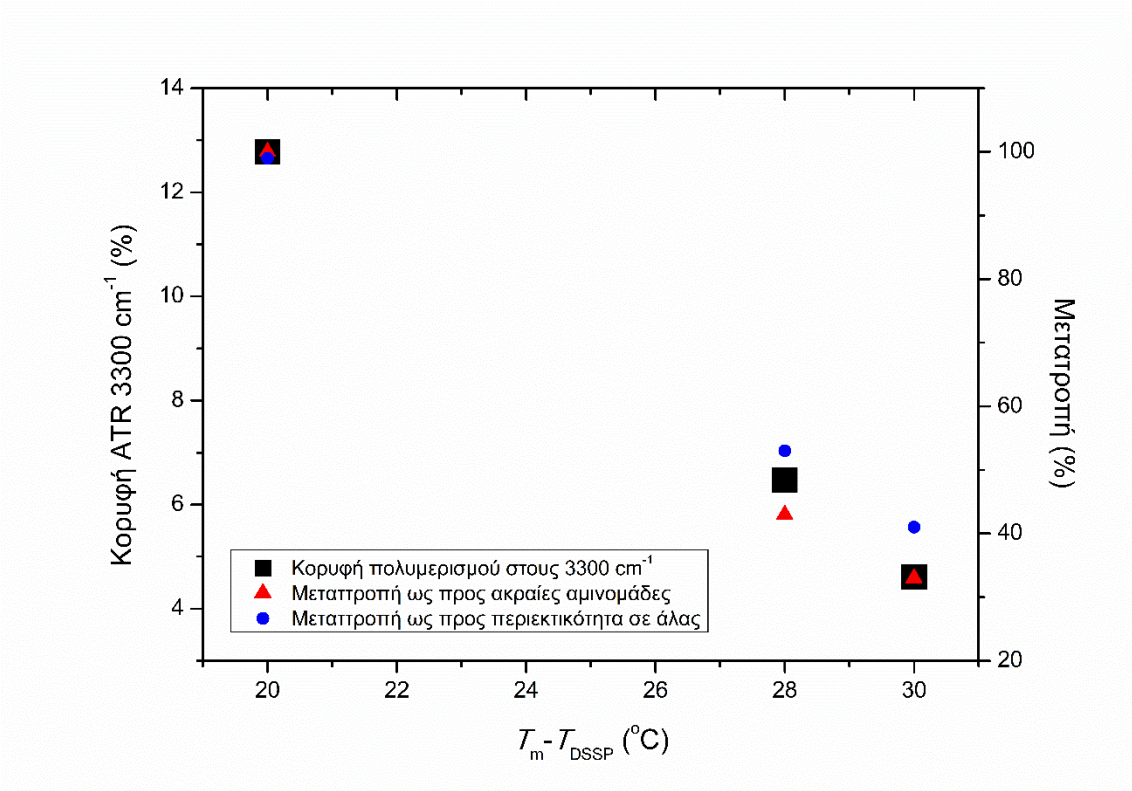
Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδίου 1212				
Πείραμα	Συνθήκες	T_m-T_{DSSP} (°C)	[NH_2] (meq/kg)	[COOH] (meq/kg)
1	24h@160°C 100mL/min	30	2686±102	-
2	24h@162°C 100mL/min	28	2135±37	-
3	24h@165°C 100mL/min	25	524±20	-
4	24h@170°C 100mL/min	20	39±1	794±50
5	24h@175°C 100mL/min	15	33±1	794±38

Με σκοπό την απόκτηση καλύτερης εικόνας για τα τελικά προϊόντα, επιλέχθηκε η έκπλυση των προϊόντων πολυσυμπύκνωσης με οξικό οξύ, το οποίο είναι διαλύτης του άλατος αλλά όχι του πολυαμιδίου. Συγκεκριμένα 1 g της μάζας του προϊόντος διαλύθηκε σε 100 mL οξικό οξύ και αφέθηκε για 24 h υπό ήπια ανάδευση. Σε αντίθεση με το άλας το στερεό πολυαμίδιο 1212, δεν διαλύεται στο οξικό οξύ, και απομονώθηκε με διήθηση. Παρακάτω φαίνεται ο πίνακας (Πίνακας 7-4) με τα αποτελέσματα της έκπλυσης για τις περιπτώσεις που ο πολυμερισμός δεν ήταν πλήρης, καθώς και το ποσοστό της μετατροπής του άλατος σε πολυαμίδιο. Η μετατροπή υπολογίζεται ως το ποσοστό της μάζας του πολυαμιδίου το οποίο δεν διαλύθηκε προς την συνολική μάζα του δείγματος. Όπως ήταν αναμενόμενο αυτό αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης του ρυθμού της αντίδρασης.

Πίνακας 7-4: Αποτελέσματα καθαρισμού προϊόντων DSSP με οξικό οξύ.

Έκπλυση με οξικό οξύ			
Πείραμα	*T* (°C)	*T* (h)	Μετατροπή (%)
1	160	24	33
2	162	24	43
3	165	24	89

Η μετατροπή της αντίδρασης όπως αυτή υπολογίστηκε από τις αμινομάδες και από το ξέπλυμα με οξικό οξύ συσχετίστηκε με το ύψος της κορυφής στους 3300 cm^{-1} του φάσματος ATR και παρατηρείται ότι η σχέση μεταξύ των είναι σχεδόν γραμμική (Σχήμα 7-4).



Σχήμα 7-4: Κορυφή ATR πολυμερισμού ως προς τη μετατροπή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

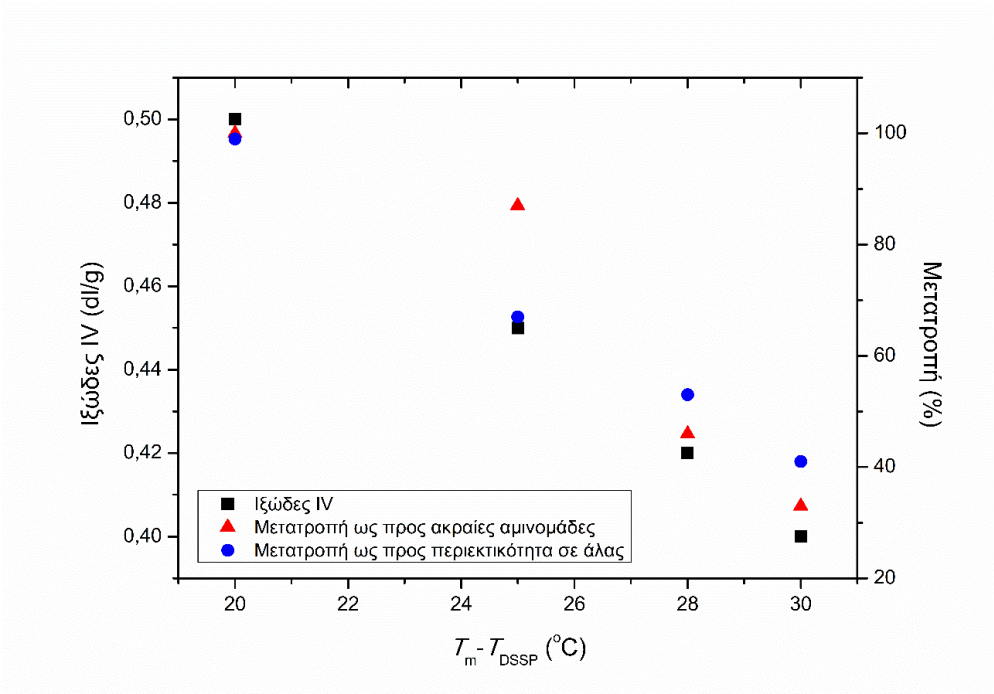
Σε όλα τα δείγματα τόσο πριν όσο και μετά το ξέπλυμα με οξικό έγινε προσδιορισμός του μοριακού βάρους μέσω του IV (Πίνακας 7-5). Για τα πειράματα 1 έως 3 οι χαμηλές τιμές του IV πριν το ξέπλυμα επιβεβαιώνουν τον ατελή σχηματισμό πολυμερούς. Οι τιμές μετά το ξέπλυμα, φαίνεται να αυξάνουν ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά τελικά φτάνουν μια οριακή τιμή των 0.47-0.50 dL/g.

Επίσης σημειώνεται ότι το ιξώδες και άρα το μοριακό βάρος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και κατ' επέκτασιν της μετατροπής όπως φαίνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 7-5) στο οποίο αναγράφεται

το ιξώδες ως προς τη μετατροπή σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι το μοριακό βάρος για όλα τα πειράματα φαίνεται να μην ξεπερνά μία συγκεκριμένη τιμή παρά το γεγονός ότι δίνεται αρκετός χρόνος για την αντίδραση επί παραδείγματι των πειραμάτων 4 και 5 γεγονός που οδηγεί σε προβληματισμό για την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους σε ένα στάδιο πολυμερισμού.

Πίνακας 7-5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος πειραμάτων πολυμερισμού σε εργαστηριακή κλίμακα.

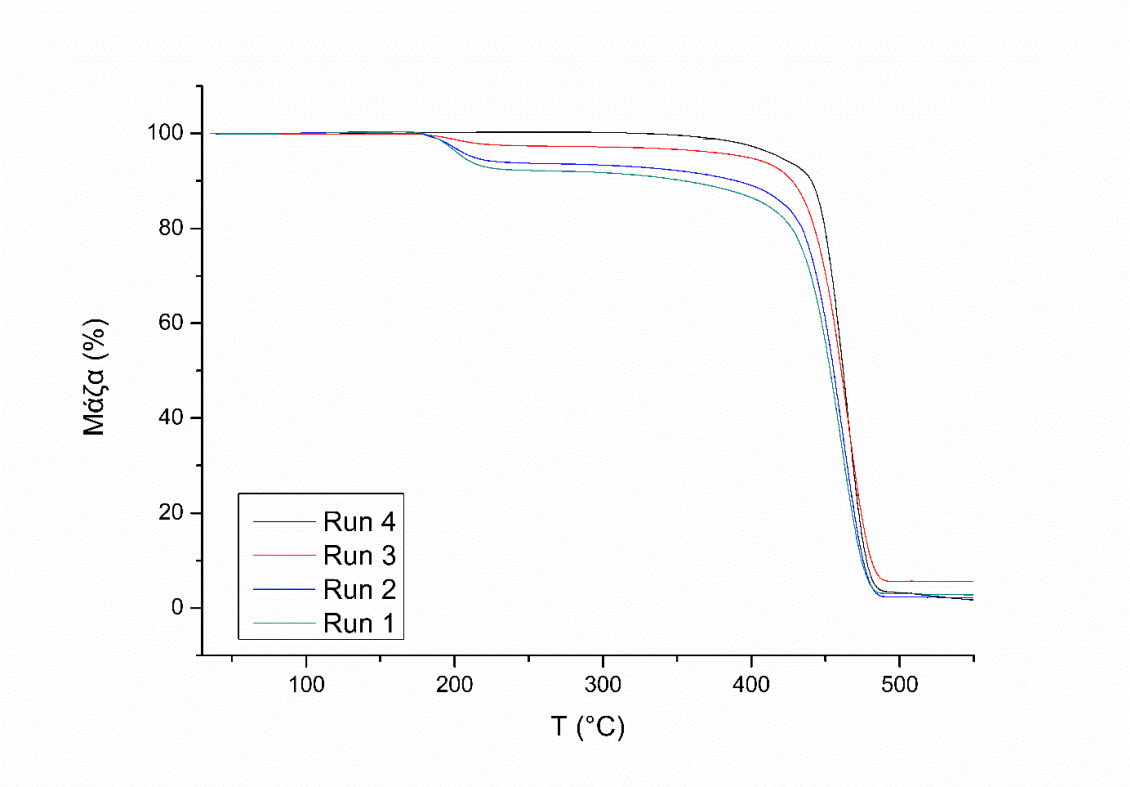
Πείραμα	Συνθήκες	Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος			
		T_m-T_{DSSP} (°C)	Μετατροπή (%)	$IV_{προϊόντος}$ (dL/g)	$IV_{καθαρό}$ (dL/g)
1	24h@160°C 100mL/min	30	33	0.08	0,40±0,00
2	24h@162°C 100mL/min	28	43	0.1	0,42±0,03
3	24h@165°C 100mL/min	25	89	0.16	0,45±0,07
4	24h@170°C 100mL/min	20	100	0,50±0,03	
5	24h@175°C 100mL/min	15	100	0,47±0,02	



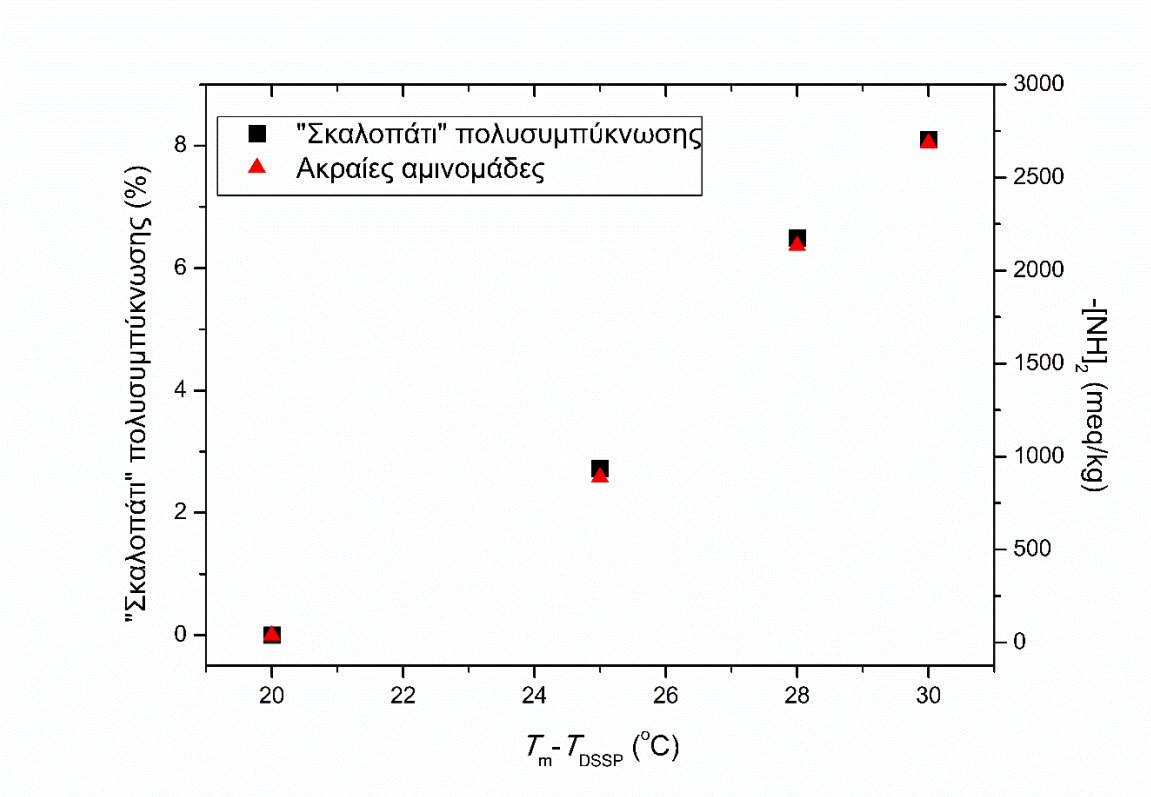
Σχήμα 7-5: Ιξώδες πολυαμιδίου 1212 και μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Αναφέρεται ότι αυτές οι τιμές ιξώδους αναλογούν σε τιμές ολιγομερών και όχι πολυμερών καθώς βιβλιογραφικά η αντίστοιχη τιμή για εμπορικό πολυαμίδιο 1212 είναι 1,53 dL/g ωστόσο είναι τυπικές τιμές για διεργασίες πολυμερισμού σε εργαστηριακή κλίμακα. Ειδικά για την περίπτωση των πειραμάτων σε στερεά κατάσταση οι τιμές αυτές είναι ανάλογες με προηγούμενα πειράματα του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών πάνω στον DSSP πολυαμιδίων όπως το PA 612 και το PA 126.

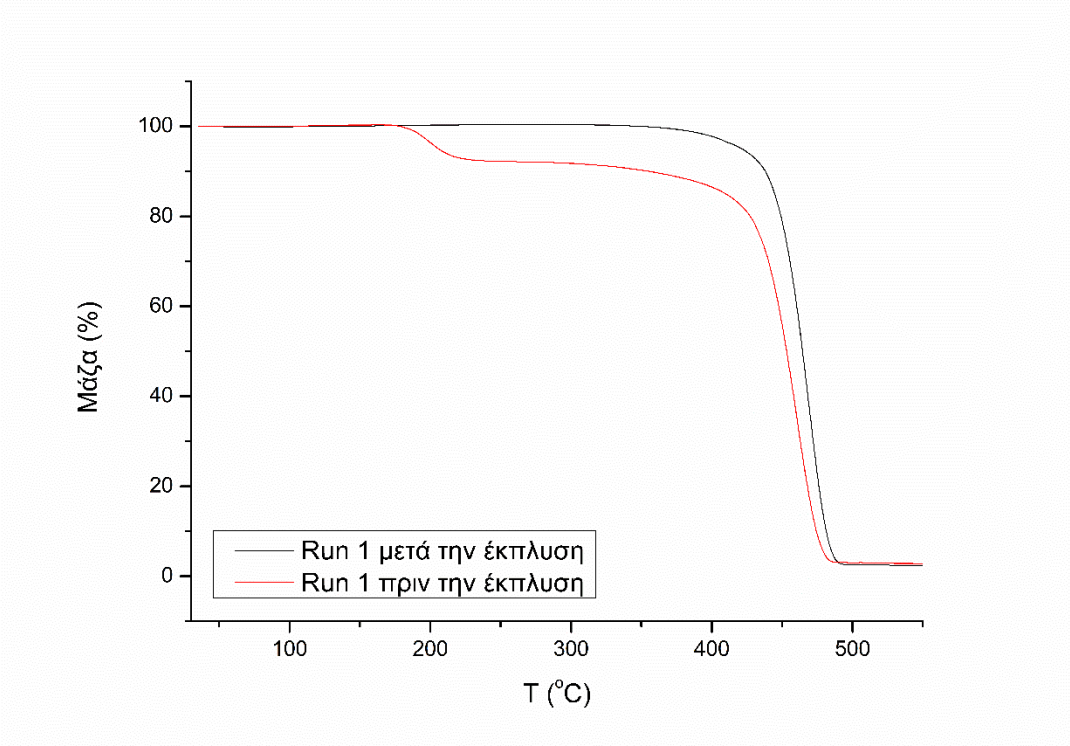
Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών που παράχθηκαν προσδιορίστηκαν με χρήση των αναλυτικών οργάνων DSC και TGA, σύμφωνα με την θεωρία που αναπτύχθηκε επαρκώς στο κεφάλαιο 4. Αρχικά δίδεται το Σχήμα 7-6 με τα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω του οργάνου TGA, η απώλεια μάζας στους 200 ^{o}C αποτελεί απόδειξη ότι για τις θερμοκρασίες 160,162 και 165 ^{o}C δεν έχουμε πλήρη μετασχηματισμό του άλατος σε πολυαμίδιο. Ωστόσο, μετά το ξέπλυμα με οξικό οξύ η απώλεια αυτή εξαφανίζεται, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7-8 και επομένως η έκπλυση είναι επιτυχής. Η μείωση του συγκεκριμένου «σκαλοπατιού» απεικονίζεται γραφικά και στο Σχήμα 7-7 όπου φαίνεται η απώλεια μάζας και οι ακραίες αμινομάδες σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Τέλος, παρατίθενται ενδεικτικά στο Σχήμα 7-9 τα γραφήματα DSC για τα πειράματα 3 και 4 (165 και 170 ^{o}C αντίστοιχα). Η οξεία κορυφή των γραφημάτων DSC (Σχήμα 7-9) κοντά στους 185 ^{o}C αντιστοιχεί στην τήξη του πολυαμιδίου. Συγκρίνοντας τα δείγματα στις θερμοκρασίες αυτές, τόσο η μετατόπιση της κορυφής κατά την πρώτη θέρμανση όσο και η διαφορά στο ύψος της κορυφής αποτελούν επιπρόσθετες ενδείξεις τις περίσσειας άλατος όσον αφορά το πείραμα 3 στους 165 ^{o}C.



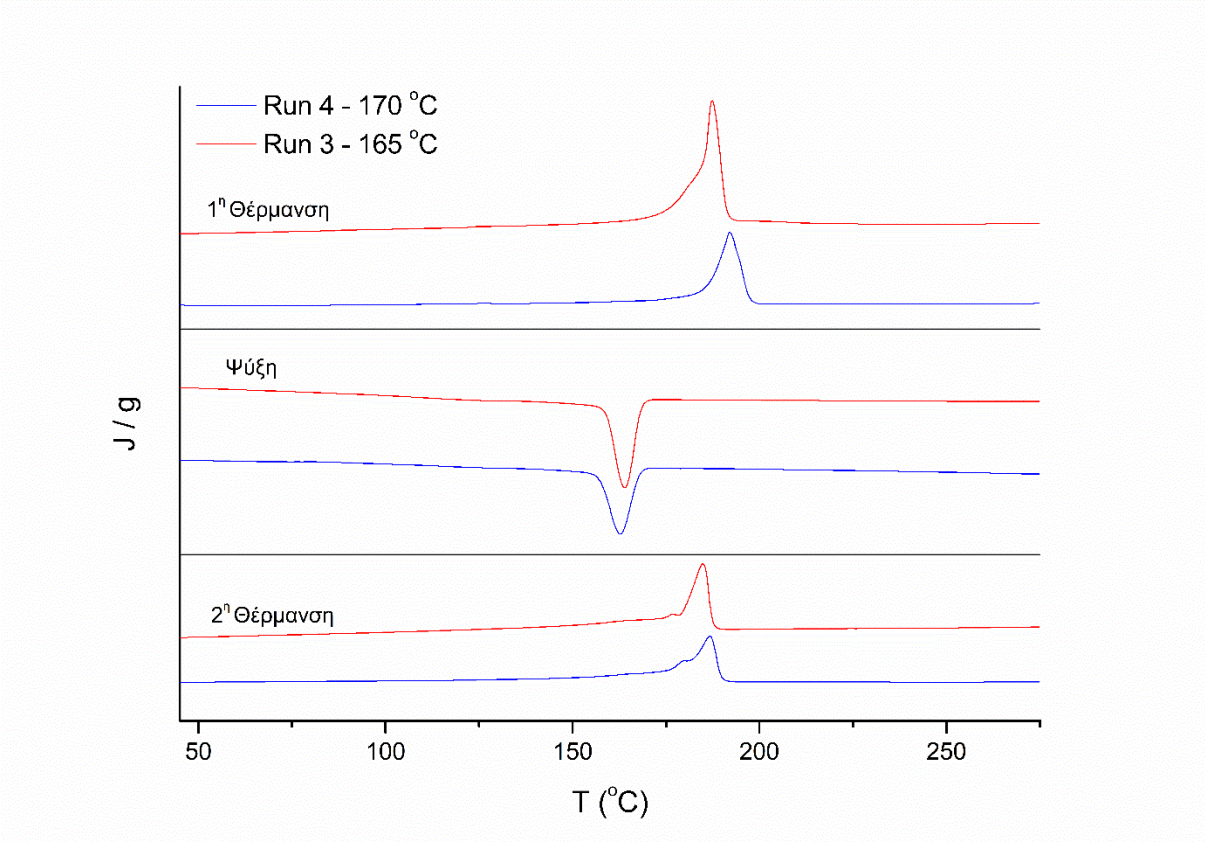
Σχήμα 7-6: Σύγκριση γραφημάτων TGA πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας πριν την έκπλυση με οξικό οξύ.



Σχήμα 7-7: Σύγκριση ακραίων αμινομάδων με «σκαλοπάτι» πολυσυμπύκνωσης από θερμογράφημα TGA σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



Σχήμα 7-8: Θερμογράφημα από όργανο TGA πολυαμίδιο 1212 πριν και μετά την έκπλυση με οξικό οξύ.



Σχήμα 7-9: Γραφήματα από ανάλυση DSC για τα πειράματα 3 και 4 στην εργαστηριακή κλίμακα.

Ακολούθως, παρατίθενται συνολικά τα αποτελέσματα από την θερμική ανάλυση των πειραμάτων DSSP εργαστηριακής κλίμακας στον αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας (Πίνακας 7-6).

Πίνακας 7-6: Σύνοψη θερμικών ιδιοτήτων από πειράματα DSSP εργαστηριακής κλίμακας στον αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας.

	Θερμικές ιδιότητες				
Πείραμα	T_m-T_{DSSP} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
1	30	177	60	449	2,9
2	28	179	52	465	2,3
3	25	194	85	452	5,6
4	20	193	93	451	1,6
5	15	180	36	448	2,0

7.4. Επίδραση γεωμετρίας αντιδραστήρων

Σε προηγούμενα πειράματα που έγιναν σε διεργασίες DSSP εργαστηριακής κλίμακας από ερευνητές του ΕΤΠ είχε παρατηρηθεί η εμφάνιση του φαινομένου SMT στον αντιδραστήρα κυλινδρικής γεωμετρίας και όχι στον αντιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας, για τις ίδιες συνθήκες πειράματος. Έτσι ο αντιδραστήρας πλάκας κρίθηκε περισσότερο κατάλληλος για διεργασίες DSSP για τα πολυαμίδια.

Ωστόσο, για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212 η μορφολογία των προϊόντων δεν φαίνεται να διαφέρει μεταξύ των δύο αντιδραστήρων. Το φαινόμενο αυτό είναι πρωτοφανές για αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης πολυαμιδίων, με τα συγκεκριμένα συστήματα πολυμερισμού, και αποτελεί εύρημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Κατά τα φαινόμενα, η εξαιρετικά χαμηλή πολικότητα του πολυαμιδίου 1212 που οδηγεί στην εξαιρετικά χαμηλή συγγένεια του με το νερό ευνοεί ιδιαίτερα την απομάκρυνση του κατά τον

πολυμερισμό και δυσχεραίνει την παγίδευση του εντός της πολυμερικής μάζας, γεγονός που όπως έχει προαναφερθεί παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου SMT.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ακραίων ομάδων και του μοριακού βάρους των προϊόντων παρουσιάζονται στον Πίνακας 7-7. Οι ιδιότητες των παραγόμενων πολυμερών από τους δύο αντιδραστήρες δεν φαίνεται να διαφέρουν ιδιαίτερα όπως φαίνεται και από τους χαρακτηρισμούς. Το μοριακό βάρος στην περίπτωση του αντιδραστήρα πλάκα είναι ελαφρώς χαμηλότερο και το ίδιο ισχύει και για την συγκέντρωση των ακραίων αμινομάδων.

Πίνακας 7-7: Ανάλυση ακραίων ομάδων πολυαμιδίου 1212 παραγόμενο μέσω DSSP. Επίδραση γεωμετρίας αντιδραστήρα.

	Ακραίες ομάδες και μοριακό βάρος πολυαμιδίου 1212				
Πείραμα	Αντιδραστήρας	T_m-T_{DSSP} (°C)	IV (dL/g)	$[NH_2]$ (meq/kg)	[COOH] (meq/kg)
4	Αντιδραστήρας«Πλάκα»	20	0,50±0,03	39±1	794±50
4b	Κυλινδρικός αντιδραστήρας	20	0,41±0,02	33	300±11

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις

8.1. Συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η παραγωγή αλλά και ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (DSSP) του πολυαμιδικού άλατος 1212. Η δυνατότητα πολυμερισμού αλειφατικών αλάτων σε στερεά κατάσταση, κάτω από το σημείο τήξεως τόσο του άλατος όσο και του παραγόμενου πολυαμιδίου, προσδίδει πληθώρα πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές τήγματος ή διαλύματος-τήγματος. Ακρογωνιαίος λίθος μίας επιτυχημένης διεργασίας DSSP αποτελεί η εξάλειψη του φαινομένου SMT. Το πολυαμίδιο 1212 επιλέχθηκε συγκεκριμένα λόγω της μειωμένης πολικότητας των μακρών αλειφατικών αλυσίδων του, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερη συγγένεια με το νερό (υγροσκοπικότητα) η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αποφυγή των συνθηκών που οδηγούν στην μετάπτωση σε τήγμα κατά τις διεργασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας ήταν η παρασκευή πολυαμιδικού άλατος 1212 με ικανοποιητική στοιχειομετρική αναλογία ακραίων ομάδων, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί στα μετέπειτα πειράματα. Οι παραχθείσες παρτίδες αλάτων χαρακτηρίστηκαν μέσω κατάλληλων μεθόδων με σκοπό την αξιολόγηση της ποιότητάς τους. Στο δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας δείγματα των αλάτων πολυμερίστικαν στη μικροκλίμακα με τη χρήση θερμοζυγού (TGA). Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων πειραμάτων λειτούργησαν ως αρωγός κατά την κλιμάκωση της διεργασίας DSSP. Τρίτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η διεξαγωγή πειραμάτων DSSP σε εργαστηριακή κλίμακα στους δύο διαθέσιμους αντιδραστήρες, τον ανιδραστήρα γεωμετρίας πλάκας και τον κυλινδρικό αντιδραστήρα όπως επίσης και η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 με τη συμβατική μέθοδο τήγματος με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά. Τέλος, τα παραχθέντα πολυαμίδια 1212 αξιολογήθηκαν τόσο μακροσκοπικά, ως προς την εμφάνιση του φαινομένου SMT, όσο και ποιοτικά και ποσοτικά μέσω των μεθόδων χαρακτηρισμού (TGA, DSC, ATR, Μοριακό βάρος) που συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται για

πολυαμίδια. Σε αυτή την ενότητα θα γίνει μία συνοπτική αναφορά στα συμπεράσματα που μπορούν να διεξαχθούν από τα διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

8.1.1. Συμπεράσματα από την παραγωγή πολυαμιδικού άλατος

Πρωτίστως σημειώνεται πως η διεργασία παραγωγής των αλάτων ολοκληρώθηκε με επιτυχία τόσο ως προς την σταθμική της απόδοση, που βρίσκονται ως επί το πλείστον άνω του 90%, όσο και ως προς την ποιότητα του παραγόμενου άλατος το οποίο έχει εξαιρετική ισορροπία ακραίων ομάδων με αποκλίσεις κοντά στο 3% σε σχέση με τις θεωρητικές.

Επισημαίνεται ωστόσο η αδυναμία παραλαβής άλατος με τη μέθοδο των υδατικών διαλυμάτων, που χρησιμοποιήθηκε ευρέως για περιπτώσεις άλλων πολυαμιδικών αλάτων σε προηγούμενες μελέτες (π.χ. PA 66, 612, 6T). Το πολυαμιδικό άλας 1212 όντας λιγότερο πολικό δεν δύναται να διαλυθεί στο νερό και έτσι η συγκεκριμένη μέθοδος απορρίπτεται. Με τη μέθοδο των αιθανολικών διαλυμάτων τα παραγόμενα πολυαμιδικά άλατα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλή κοκκομετρία σε σχέση με την κοκκομετρία της μεθόδου υδατικών διαλυμάτων, γεγονός που επηρεάζει σαφώς τις ιδιότητες του άλατος κατά τις αντιδράσεις πολυσυμπύνωσης.

Τέλος αναφέρεται ότι οι ιδιότητες των παραγόμενων αλάτων που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό τους ήταν εξαιρετικά κοντινές γεγονός που αποδεικνύει την επαναληψιμότητα της μεθόδου παραγωγής.

8.1.2. Σύγκριση μικροκλίμακας-εργαστηριακής κλίμακας του άμεσου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Όπως είναι γνωστό από τη χημική μηχανική, η πειραματική κλίμακα επιδρά σημαντικά στις διεργασίες πολυμερισμού καθώς επηρεάζει τόσο την κινητική της αντίδρασης, την απόδοση όσο και τις ιδιότητες των παραχθέντων υλικών.

Από τα πειράματα στη μικροκλίμακα η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία δεν υπήρξε μετάπτωση σε τήγμα ήταν αυτή των 165°C επομένως κατά την κλιμάκωση στην εργαστηριακή κλίμακα οι θερμοκρασίες άνω της τιμής αυτής φαντάζουν απαγορευτικές. Παρ' όλα αυτά η διεξαγωγή πειραμάτων σε τιμές

υψηλότερης των 165 ^{o}C στην εργαστηριακή κλίμακα (170 και 175 ^{o}C) δεν επιβεβαίωσαν την πρόβλεψη αυτή.

Το γεγονός αυτό οδηγεί σε προβληματισμό όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε στερεά κατάσταση για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212 σε σχέση τα υπόλοιπα πολυαμίδια που παράχθηκαν ακολουθώντας την ίδια πειραματική διεργασία. Η διαφορά στην κινητική, και ίσως στον μηχανισμό, της αντίδρασης στη μικροκλίμακα επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση της κινητικής που έγινε βάσει των πειραμάτων μικροκλίμακας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση του πολυαμιδίου 612.

8.1.3. Σύγκριση DSSP με τη μέθοδο πολυμερισμού τήγματος

Κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μία σύγκριση μεταξύ του DSSP και της συμβατικής τεχνικής πολυμερισμού τήγματος. Βιομηχανικά ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης χρησιμοποιείται κατά το τελευταίο στάδιο των διεργασιών πολυμερισμού με σκοπό την αύξηση του μοριακού βάρους του τελικού προϊόντος. Η σύγκριση που ακολουθεί εξυπηρετεί στη διασαφήνιση των πλεονεκτημάτων της εκάστοτε μεθόδου και θέτει το ερώτημα της υποκατάστασης της συμβατικής μεθόδου από τον DSSP.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της τεχνικής τήγματος αποτελεί ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται καθώς οι αυξημένες θερμοκρασίες συνδράμουν στην αύξηση της κινητικότητας των μορίων και επομένως συντελούν σε υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης. Οι διαφορές στους χρόνους αντίδρασης ήταν ιδιαίτερα μεγάλες, ωστόσο σημειώνεται ότι ο χρόνος δεν αποτέλεσε μεταβλητή για τα πειράματα DSSP στη μικροκλίμακα και είναι σαφές ότι μπορεί να μειωθεί με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Ο δεύτερος παράγοντας σύγκρισης είναι το κόστος. Η τεχνική τήγματος είναι σχετικά οικονομική μέθοδος αλλά με υψηλά λειτουργικά κόστη λόγω των υψηλών απαιτήσεων σε ενέργεια. Αντίθετα ο DSSP απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι τεχνικές τήγματος συχνά απαιτούν και χρήση προσθέτων, όπως επίσης και επιπρόσθετο βήμα

μεταπολυμερισμού σε στερεά κατάσταση κάτι που δεν ισχύει για τον DSSP με αποτέλεσμα την μείωση του παγίου κόστους μίας μονάδας.

Ως προς το τελικό προϊόν τα πολυαμίδια που παράχθηκαν είχαν παρόμοιες ιδιότητες, ωστόσο το πολυαμίδιο 1212 που προέκυψε από την τεχνική τήγματος παρουσίασε πολύ πιο έντονο χρωματισμό σε σχέση με τα προϊόντα των διεργασιών DSSP γεγονός που αποτελεί ένδειξη της υποβάθμισής του.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα του DSSP, πέραν των χαμηλών ρυθμών αντίδρασης, έγκειται στη διατήρηση της στερεάς κατάστασης και της εξάλειψης του φαινομένου επίτηξης (SMT). Σε προηγούμενες μελέτες για πολυαμίδια μικρότερης αλειφατικής αλυσίδας η αποφυγή του φαινομένου SMT ήταν ιδιαίτερα δύσκολη. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των διεργασιών DSSP για το πολυαμίδιο 1212 ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά ως προς το συγκεκριμένο ζήτημα, καθώς φαίνεται πως η χαμηλή υγροσκοπικότητα του αποτελεί εξαιρετικό σύμμαχο στην αποφυγή εμφάνισης του φαινομένου επίτηξης και επιτρέπει την περαιτέρω προσέγγιση του σημείου τήξεως του.

Κλείνοντας αναφέρεται ότι και για τις δύο μεθόδους τα μοριακά βάρη που παραλαμβάνονται είναι ιδιαίτερα χαμηλά και απαιτείται περαιτέρω έρευνα με σκοπό την αποσαφήνιση της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του συγκεκριμένου πολυαμιδίου.

8.1.4. Σύγκριση αντιδραστήρα πλάκας με κυλινδρικό αντιδραστήρα

Ένας αρχικός σχολιασμός που μπορεί να γίνει για τις αντιδράσεις DSSP αφορά στον ρυθμό της αντίδρασης. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων DSSP τόσο στη μικροκλίμακα όσο και στην εργαστηριακή κλίμακα είναι εξαιρετικά αργοί. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση της κινητικής και ενδέχεται να οφείλεται στο αυξημένο μέγεθος των μοριακών αλυσίδων που οδηγεί σε δυσκολία κινητικότητας τους στον χώρο και επιβεβαιώνεται από την σχετικά υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την αρκετά υψηλή τιμή ροής φέροντος αερίου, οδηγεί σε αύξηση των απωλειών της πτητικής διαμίνης και κατ' επέκτασιν σε μεγάλο περιορισμό στην αύξηση του μοριακού βάρους, κατά το στάδιο της ανάπτυξης των πυρήνων στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Έτσι οι τιμές των

μοριακών βαρών των προϊόντων στην εργαστηριακή κλίμακα, όπου οι απώλειες αυξάνονται περαιτέρω, φαίνεται να παρουσιάζουν μία μέγιστη τιμή που δεν μπορεί να ξεπεραστεί δίχως την προσθήκη διαμίνης.

Ο αντιδραστήρας γεωμετρίας πλάκας σχεδιάστηκε με σκοπό την εξάλειψη του φαινομένου επίτηξης στις διεργασίες Άμεσου Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Στην συγκεκριμένη διάταξη το μονομερές είναι απλωμένο σε μεγαλύτερη επιφάνεια σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η διαφυγή του παραπροϊόντος νερού πολυσυμπύκνωσης και να αποφεύγεται η συσσώρευσή του εντός της αντιδρώσας μάζας. Από την άλλη μεριά, στον κυλινδρικό αντιδραστήρα η αντιδρώσα μάζα έχει αρκετά μικρότερη επιφάνεια και βρίσκεται συγκεντρωμένη στον πυθμένα του αντιδραστήρα, ενώ το φέρον αέριο εισάγεται στην κορυφή και δεν περνάει δια μέσου της αντιδρώσας μάζας. Σε προηγούμενα πειράματα ερευνητών για το πολυαμίδιο 612 ο αντιδραστήρας πλάκας λειτούργησε βελτιωτικά στην διατήρηση της στερεάς κατάστασης σε σύγκριση με τον κυλινδρικό.

Για την περίπτωση του πολυαμιδίου 1212 η διατήρηση της στερεάς κατάστασης δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό αποτελεί εύρημα της παρούσα διπλωματικής εργασίας και συναποτελεί στην διεξαγωγή του συμπεράσματος ότι η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης σε στερεά κατάσταση του πολυαμιδίου 1212 είναι αρκετά διαφορετική (ως προς την κινητική και τον μηχανισμό) σε σύγκριση με άλλα πολυαμίδια.

8.1.5. Επίλογος

Κλείνοντας την ενότητα των συμπερασμάτων σημειώνεται πως ο βασικός στόχος της διπλωματικής εργασίας θεωρείται κεκαλυμμένος, καθώς επιτεύχθηκε η παραγωγή πολυαμιδίου 1212 μέσω διεργασίες Άμεσου Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης χωρίς την εμφάνιση φαινομένου SMT.

Σημειώνεται βεβαίως πως η εξέταση των δειγμάτων έγινε μόνο μακροσκοπικά, και θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω αναλύσεις με ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο SEM για την επιβεβαίωση και τη φύση της στερεάς κατάστασης. Επιπρόσθετα, τονίζεται πως στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται

κυρίως η δυνατότητα παραγωγής πολυαμιδίου 1212 μέσω DSSP και όχι η παραγωγή κάποιου βέλτιστου προϊόντος, καθώς είναι η πρώτη φορά πειραματισμού της ομάδας του εργαστηρίου με το συγκεκριμένο πολυμερές και ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα πτωχή η βιβλιογραφία, με αποτέλεσμα την απαίτηση πολλών πειραμάτων και αναλύσεων. Ομολογουμένως, το μεγαλύτερο μειωνέκτημα των διεργασιών DSSP έγκειται στους αρκετά μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές. Επομένως η διεργασία χρήζει περαιτέρω βελτίωσης όσον αφορά την παράμετρο του χρόνου αντίδρασης, πιθανόν με χρήση κατάλληλων καταλυτών.

8.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα και ανάπτυξη

Είναι λογικό κατά την διεξαγωγή μίας ερευνητικής εργασίας, καθώς αποκτάται επιπρόσθετη γνώση να προκύπτουν και νέα ερωτήματα ή ιδέες που χρήζουν περαιτέρω διερεύνηση. Μερικές τέτοιες προτάσεις παρουσιάζονται ακολούθως:

- Ένα πρώτο βήμα θα ήταν η διεξαγωγή πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας με μεταβλητή τον χρόνο της αντίδρασης. Οι θερμοκρασίες που δύνανται να επιλεγούν είναι αυτές μεταξύ 170 και 175 ^{o}C καθώς θα πρέπει να τεθεί μία ανταγωνιστική τιμή για τον χρόνο της αντίδρασης κοντά στον χρόνο αντίδρασης κατά τον πολυμερισμό τήγματος, δηλαδή μερικές ώρες (5-7ώρες).
- Δευτερευόντως μπορούν να διεξαχθούν πειράματα με μεταβλητή την ροή φέροντος αερίου αζώτου, καθώς οι τιμές που χρησιμοποιούνται στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ιδιαίτερα αυξημένες και μη ρεαλιστικές. Ο παράγοντας αυτός είναι ιδιαίτερα κρίσιμος, διότι μικρότερες τιμές μπορεί να οδηγήσουν σε επίτηξη της αντιδρώσας μάζας ή και μικρότερες αποδώσεις λόγω χαμηλότερης απομάκρυνσης του παραπροϊόντος νερού. Ταυτόχρονα επηρεάζει και την διαφυγή της πτητικής διαμίνης και επομένως μικρότερες τιμές ροής φέροντος αερίου θα οδηγήσουν σε μεγαλύτερες τιμές στις ακραίες αμινομάδες των παραγόμενων πολυμερών, κάτι που είναι ιδιαίτερα επιθυμητό για την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους των πολυμερών.

- Επόμενο βήμα σαφώς θα είναι η χρήση όλων των δεδομένων με σκοπό την δημιουργία ενός βέλτιστου συνδυασμού: θερμοκρασίας, χρόνου, ροής αζώτου, γεωμετρίας αντιδραστήρα για τη συνολική διεργασία. Εφόσον βρεθούν οι βέλτιστες δυνατές συνθήκες για το συγκεκριμένο πείραμα και το προϊόν πολυαμίδιο 1212 έχει αρκετές ακραίες αμινομάδες, δύναται να δοκιμαστεί και ο μεταπολυμερισμός του σε στερεά κατάσταση, με προσθήκη περίσσειας διαμίνης εντός του αντιδραστήρα, προς περαιτέρω αύξηση του μοριακού του βάρους.
- Επιπρόσθετα, είναι θεμιτό τα αποτελέσματα της εργαστηριακής κλίμακας να εφαρμωστούν σε διατάξεις μεγαλύτερης κλίμακας όπως η ημιβιομηχανική. Η σταδιακή κλιμάκωση της διεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς τα δεδομένα και οι συνθήκες αλλάζουν και ο απώτερος σκοπός είναι η βιομηχανική διεργασιών DSSP.
- Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας διπλωματικής, τα μονομερή του πολυαμιδικού άλατος 1212 είναι δυνατόν να παραχθούν και με χρήση ανανεώσιμων βιολογικών πρώτων υλών. Αυτός ο παράγοντας σε συνδυασμό με τον DSSP μπορούν να δώσουν την λύση στην παραγωγή πολυαμιδίων μακράς αλειφατικής αλύσου και θα καταστήσουν το πολυαμίδιο 1212 ως άμεσο αντικαταστάτη του PA12 και σε συγκεκριμένες εφαρμογές του PA11.
- Τέλος προτείνεται και η δοκιμή διαφόρων καταλυτών κατά τον πολυμερισμό, καθώς και η εξέταση των δράσεων τους. Η χρήση καταλυτών δεν είναι ιδιαίτερα επιθυμητή στη βιομηχανία, ωστόσο ενδέχεται να διευκολύνουν στην κατανόηση μηχανισμών ή στην αντιμετώπιση άλλων μειονεκτημάτων της διαδικασίας.

Βιβλιογραφία

[1] Παπασπυρίδης Κ.Δ. Μελέτη της παραγωγής nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως. ΕΜΠ, 1982.

[2] Korshak V.V, Frunze T.M. Synthetic heterochain polyamides. Jerusalem: IPST; 1964.

[3] Weber J.N. Polyamides. Kirk–Othmer Encycl. Chem. Technol. 1996:463.

[4] Winnacker M, Rieger B. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. Macromol. Rapid. Commun. 2016;37:1391–413. https://doi.org/10.1002/marc.201600181.

[5] Πορφύρης Α.Δ. Αναπτυξη καινοτομων πολυμερικων δομων μηχανισμου συμπυκνωσης. ΕΜΠ, 2017.

[6] Carothers W.H. Studies on polymerization and ring formation. VIII. Amides from ε-aminocaproic acid. J. Am. Chem. Soc. 1930;52:5289–91.

[7] Sivaram S. Wallace Hume Carothers and the birth of rational polymer synthesis. Resonance 2017;22:339–53. https://doi.org/10.1007/s12045-017-0474-1.

[8] Μπούσια Α.Χ. Συνεργεία νανοτεχνολογίας και πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την αναβάθμιση πολυαμιδικών ρητίνων. ΕΜΠ, 2011.

[9] Ταραντίλη Π. Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική πολυμερών. Αθήνα: Πολυτεχνείο; 2015.

[10] Βουγιούκα Σ.Ν. Αριστοποιηση ιδιοτητων πολυαμιδικων ρητινων με τεχνολογια πολυμερισμου στερεας καταστασης. ΕΜΠ, 2004.

[11] Rulkens R, Koning C. Chemistry and Technology of Polyamides. vol. 5. Elsevier B.V.; 2012. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00147-3.

[12] Weber J.N. Polyamides. Kirk–Othmer Encycl. Chem. Technol. 2011:1–16, 45.

[13] Μυταρά Α. Μελέτη Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης Μονομερών Αλειφατικών Πολυαμιδίων. ΕΜΠ, 2017.

[14] Lebedeva V., Andrianova G., Chalykh A. Sorption of water vapour by polyamides of different hydrophilicity. Int. Polym. Sci. Technol. 1966:8–19.

[15] Abbott S. Solubility Science : Principles and Practice. 2017.

[16] Ταραντίλη Π. Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος "Επεξεργασία Πολυμερών." Αθήνα: Πολυτεχνείο; 2019.

[17] Brown R.P. Handbook of plastics test methods. 2nd ed. Harlow: Longman; 1991.

[18] Puffr R., Kubánek V. Lactam-Based Polyamides. 1st ed. Boca Raton: CRC Press; 1991. https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9780367813062.

[19] Steadman S., Mathias L.J., Polymer preprints. J. Am. Chem. Soc. Polym. Chem.

1993;34:507–8.

[20] Aharoni S.M, Cilurso F.G, Hanrahan J.M. Polymer preprints. J. Appl. Polym. Sci. n.d.;30:2505–25.

[21] Jackson C., Barth H.G., Han M.C., Polymer Material Science and Engineering. Am. Chem. Soc. Polym. Mater. Sci. Eng. 1993;69:270–1.

[22] Starkweather H.W.J., Jones G.A. Crystalline transitions in powders of nylon 66 crystallized from solution. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981;19:467–77. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190307.

[23] Βουγιούκα Σ. Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική πολυμερών. Αθήνα: Πολυτεχνείο; 2014.

[24] Kyulavska M., Toncheva-Moncheva N., Rydz J. Biobased Polyamide Ecomaterials and Their Susceptibility to Biodegradation. Handb. Ecomater. 2017:1–34. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_126-1.

[25] Rwei S-P, Ranganathan P., Chiang W-Y., Lee Y-H. Synthesis and characterization of copolyamides derived from novel aliphatic bio-based diamine. J. Appl. Polym. Sci. 2018;135:1–11. https://doi.org/10.1002/app.46878.

[26] Nguyen P.H., Spoljaric S., Seppälä J. Renewable polyamides via thiol-ene 'click' chemistry and long-chain aliphatic segments. Polymer. 2018;153:183–92. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.033.

[27] Ajdary R., Kretzschmar N., Baniasadi H., Trifol J., Seppälä J., Partanen J., et al. Selective Laser Sintering of Lignin-Based Composites. ACS Sustain. Chem. Eng. 2021;9:2727–35. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07996.

[28] Haddou G., Roggero A. J.. Dandurand E., Dantras P., Ponteins C.L. Dynamic relaxations in a bio-based polyamide with enhanced mechanical modulus. J. Appl. Polym. Sci. 2018;135:2–7. https://doi.org/10.1002/app.46846.

[29] Nguyen P.H, Spoljaric S., Seppälä J. Redefining polyamide property profiles via renewable long-chain aliphatic segments: Towards impact resistance and low water absorption. Eur. Polym. J. 2018;109:16–25. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.057.

[30] Chang Y.P., Cheah P.B., Seow C.C. Plasticizing—Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State. J. Food Sci. 200AD;65:445–51. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16025.x.

[31] Stempfle F., Ortmann P., Mecking S. Long-Chain Aliphatic Polymers To Bridge the Gap between Semicrystalline Polyolefins and Traditional Polycondensates. Chem. Rev. 2016;116:4597–641. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00705.

[32] N. Sanjeeva Murthy. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2006;44:1763–82. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polb.20833.

[33] Ehrenstein M., Dellsperger S., Kocher C., Stutzmann N., Weder C. New polyamides with long alkane segments: Nylon 6.24 and 6.34. Polymer. 2000;41:3531.

[34] Cui X., Li W., Yan D., Yuan C., Di Silvestro G. Synthesis and characterization of polyamide X 18. J. Appl. Polym. Sci. 2005;98:1565.

[35] Dai R., Huang M., Ma L., Liu W., He S., Liu H., et al. Study on crystal structure and phase transitions of polyamide 12 via wide-angle X-ray diffraction with variable temperature. Adv. Compos. Hybrid. Mater. 2020;3:522–9. https://doi.org/doi:10.1007/s42114-020-00192-y.

[36] Atkins E.D.T., Hill M., Hong S.K., Keller A., Organ S. Lamellar structure and morphology of nylon 46 crystals: a new chain folding mechanism for nylons. Macromolecules. 1992;25:917–24. https://doi.org/10.1021/ma00028a063.

[37] Koenig J.L., Agboatwalla M.C. Infrared Studies of Chain Folding in Polymers. V. Polyhexamethylene Adipamide. J. Macromol. Sci. Part B. 1968;2:391–420. https://doi.org/10.1080/00222346808212871.

[38] Koning C., Teuwen L., De Jong R., Janssen G., Coussens B. Polyamides 4.10 and 4.12 and their Isomers. High Perform. Polym. 1999;11:387–94. https://doi.org/10.1088/0954-0083/11/4/304.

[39] Xu Y., Hanna M.A., Isom L. "Green" Chemicals from Renewable Agricultural Biomass - A Mini Review. Open. Agric. J. 2008;2:54–61. https://doi.org/10.2174/1874331500802010054.

[40] Dodds D.R., Gross R.A. Chemicals from Biomass. Science (80-) 2007;318:1250–1.

[41] Villani M. Aliphatic hydrogen bonded oligomers and polymers from natural resources. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven; 2012. https://doi.org/10.6100/IR734093.

[42] Zuo J., Li S, Bouzidi L., Narine S.S. Thermoplastic polyester amides derived from oleic acid. Polymer 2011;52:4503–16. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.002.

[43] Vasishtha A.K., Trivedi R.K., Das G. Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. J. Am. Oil. Chem. Soc. 1990;67:333–7. https://doi.org/10.1007/BF02539685.

[44] Song L., Zhu T., Yuan L., Zhou J., Zhang Y., Wang Z., et al. Ultra-strong long-chain polyamide elastomers with programmable supramolecular interactions and oriented crystalline microstructures. Nat. Commun. 2019;10:1–8. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09218-6.

[45] Azcan N., Demirel E. Obtaining 2-octanol, 2-octanone, and sebacic acid from castor oil by microwave-induced alkali fusion. Ind. Eng. Chem. Res. 2008;47:1774–8. https://doi.org/10.1021/ie071345u.

[46] Carlson KD, Sohns VE, Perkins RB, Huffman EL. Brassylic Acid: Chemical Intermediate from High-Erucic Oils. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1977;16:95–

101. https://doi.org/10.1021/i360061a020.

[47] Tomaszewski W., Wlochowicz A., Slusarczyk C. The effect of heating on the supermolecular structure of melt-crystallized PA 6.10. Part I. Estimation of thermal stability of a and b polymorphic forms of PA 6.10. Polimery. 1994;39:27–33.

[48] Franco L., Cooper S.J., Atkins E.D.T, Hill M.J., Jones N.A. Nylon 6 9 can crystallize with hydrogen bonding in two and in three interchain directions. J. Polym. Sci. Part. B Polym. Phys.. 1998;36:1153–65. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199805)36:7<1153::AID-POLB6>3.0.CO;2-V.

[49] Van Dyne D.L, Blase M.G. Process Design, Economic Feasibility, and Market Potential for Nylon 1313 Produced from Erucic Acid. Biotechnol. Prog. 1990;6:273–6. https://doi.org/10.1021/bp00004a007.

[50] Stempfle F., Quinzler D., Heckler I., Mecking S. Long-chain linear C19 and C23 monomers and polycondensates from unsaturated fatty acid esters. Macromolecules. 2011;44:4159–66. https://doi.org/10.1021/ma200627e.

[51] Cai Z., Liu X., Zhou Q, Wang Y, Zhu C., Xiao X. The structure evolution of polyamide 1212 after stretched at different temperatures and its correlation with mechanical properties. Polymer. 2017;117:249–58. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.037.

[52] W L, J L, X Z, Zhao Y, Wang D. Synergetic effect of polyamide 1212 and diisocyanate on performance improving of thermoplastic polyurethane via melt compounding. J. Appl. Polym. Sci. 2011;125:1077–83. https://doi.org/10.1002/app.34483.

[53] Song J., Chen Q., Ren M, Sun X., Zhang H., Zhang H. Effect of partial melting on the crystallization kinetics of nylon-1212. J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2005;43:3222–30. https://doi.org/10.1002/polb.20525.

[54] Kohan M.I. Nylon plastics handbook. Cincinnati, Ohio: Hanser/Gardner Publications; 1995.

[55] Zhang G., Zhao Q., Liu M., Fu P., Yu Y., Xu J. Mechanical and tribological properties of nylon 1212 modified with Brown Corundum Ash and solid lubricants. Adv. Mater. Res. 2011;295–297:1573–7. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.1573.

[56] Jiang J., Tang Q., Pan X., Xi Z., Zhao L., Yuan W. Structure and Morphology of Thermoplastic Polyamide Elastomer Based on Long-Chain Polyamide 1212 and Renewable Poly(trimethylene glycol). Ind. Eng. Chem. Res. 2020;59:17502–12. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01334.

[57] Jiang J., Tang Q., Pan X., Li J., Zhao L., Xi Z. Facile synthesis of thermoplastic polyamide elastomers based on amorphous polyetheramine with damping performance. Polymers. 2021;13:1–19. https://doi.org/10.3390/polym13162645.

[58] Liu M., Zhao Q., Wang Y, Zhang C., Mo Z., Cao S. Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212. Polymer. 2003;44:2537–45.

https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00101-0.

[59] China. China Chemical Reporter 2002:25.

[60] Xu D., Zhou Y., Guo J., He W., Wu H., Qin S. Different component ratio of polyamide 1212/thermoplastic polyurethane blends: Effect on phase morphology, mechanical properties, wear resistance, and crystallization behavior. J. Thermoplast. Compos. Mater. 2022;35:249–60. https://doi.org/10.1177/0892705719886009.

[61] Flory P.J. Principles of polymer Chemistry. 16th ed. Stanford: Cornell Univeristy Press; 1953.

[62] Preparation method of nylon1212 powder for laser sintering. CN104356643A, 2014.

[63] Nylon 1212 powder and its preparing method. CN1473877A, n.d.

[64] Jiang Y., Loos K. Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides. Polymers. 2016;8:1–12. https://doi.org/10.3390/polym8070243.

[65] Gilbert M. Aliphatic Polyamides. In: Gilbert M, editor. Brydson's Plast. Mater. 8th ed., Oxford, UK: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier; 2017, p. 487–510.

[66] Kind. S, Wittmann C. Bio-based production of the platform chemical 1,5-diaminopentane. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011;91:1287–96. https://doi.org/10.1007/s00253-011-3457-2.

[67] Chung H., Yang J.E., Ha J.Y., Chae T.U., Shin J.H., Gustavsson M. Bio-based production of monomers and polymers by metabolically engineered microorganisms. Curr. Opin. Biotechnol. 2015;36:73–84. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.07.003.

[68] Wendisch V.F., Mindt M., Pérez-García F. Biotechnological production of mono- and diamines using bacteria: recent progress, applications, and perspectives. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2018;102:3583–94. https://doi.org/10.1007/s00253-018-8890-z.

[69] Wang X., Gao S., Wang J., Xu S.., Li H, Chen K. The production of biobased diamines from renewable carbon sources: Current advances and perspectives. Chinese J. Chem. Eng. 2021;30:4–13. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.12.009.

[70] Klatte S., Wendisch V.F. Redox self-sufficient whole cell biotransformation for amination of alcohols. Bioorganic Med. Chem. 2014;22:5578–85. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.05.012.

[71] Uses and Preparation of Dodecanedioic acid_Chemicalbook 2019. https://www.chemicalbook.com/Article/Uses-and-Preparation-of-Dodecanedioic-acid.htm (accessed December 27, 2021).

[72] David M. Biosynthesis of Long-Chain Dicarboxylic Acid Monomers From Renewable Resources. Niskayuna, NY: 1999.

[73] Picataggio S., Rohrer T., Deanda K., Lanning D., Reynolds R., Mielenz J. Metabolic

Engineering of Candida Tropicalis for the Production of Long–Chain Dicarboxylic Acids. Nat. Biotechnol. 1992;10:894–8. https://doi.org/10.1038/nbt0892-894.

[74] Huf S., Krügener S., Hirth T., Rupp S., Zibek S.. Biotechnological synthesis of long-chain dicarboxylic acids as building blocks for polymers. Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 2011;113:548–61. https://doi.org/10.1002/ejlt.201000112.

[75] Ayorinde F.O., Powers F.T, Streete L.D., Shepard R.L., Tabi D.N. Synthesis of dodecanedioic acid from vernonia galamensis oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 1989;66:690–2. https://doi.org/10.1007/BF02669953.

[76] Cao W., Li H., Luo J., Yin J., Wan Y. High-level productivity of α,ω-dodecanedioic acid with a newly isolated Candida viswanathii strain. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2017;44:1191–202. https://doi.org/10.1007/s10295-017-1948-6.

[77] Funk I., Rimmel N., Schorsch C., Sieber V., Schmid J. Production of dodecanedioic acid via biotransformation of low cost plant-oil derivatives using Candida tropicalis. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2017;44:1491–502. https://doi.org/10.1007/s10295-017-1972-6.

[78] Green K.D., Turner M.K., Woodley J.M. Candida cloacae oxidation of long-chain fatty acids to dioic acids. Enzyme Microb. Technol. 2000;27:205–11. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00217-9.

[79] Dayrit F.M. The Properties of Lauric Acid and Their Significance in Coconut Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 2015;92:1–15. https://doi.org/10.1007/s11746-014-2562-7.

[80] Buathong P., Boonvitthya N., Truan G., Chulalaksananukul W. Biotransformation of lauric acid into 1,12-dodecanedioic acid using CYP52A17 expressed in Saccharomyces cerevisiae and its application in refining coconut factory wastewater. Int. Biodeterior. Biodegrad. 2019;139:70–7. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.03.002.

[81] Han L., Peng Y., Zhang Y., Chen W., Lin Y., Wang Q. Designing and creating a synthetic omega oxidation pathway in saccharomyces cerevisiae enables production of medium-chain α, ω-dicarboxylic acids. Front. Microbiol. 2017;8:1–12. https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02184.

[82] Buathong P., Boonvitthya N., Truan G., Chulalaksananukul W. Whole-Cell biotransformation of 1,12-dodecanedioic acid from coconut milk factory wastewater by recombinant CYP52A17SS expressing saccharomyces cerevisiae. Processes 2020;8:1–11. https://doi.org/10.3390/PR8080969.

[83] Zhou C., Wei Z., Yu Y., Shao S., Leng X., Wang Y. Biobased long-chain aliphatic polyesters of 1,12-dodecanedioic acid with a variety of diols: Odd-even effect and mechanical properties. Mater. Today Commun. 2019;19:450–8. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.05.005.

[84] Jones N.A., Atkins E.D.T., Hill M.J., Cooper S.J., Franco L. Polyamides with a choice of structure and crystal surface chemistry. Studies of chain-folded lamellae of nylons 8 10 and 10 12 and comparison with the other 2N 2(N + 1) nylons 4 6 and

6 8. Macromolecules. 1997;30:3569–78. https://doi.org/10.1021/ma961494g.

[85] Jones N.A, Atkins E.D.T, Hill M.J. Investigation of solution-grown, chain-folded lamellar crystals of the even-even nylons: 6 6, 8 6, 8 8, 10 6, 10 8, 10 10, 12 6, 12 8, 12 10, and 12 12. J Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2000;38:1209–21. https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0488(20000501)38:9<1209::aid-polb13>3.3.co;2-0.

[86] Bunn C.W., Garner E. V. The crystal structures of two polyamides ('nylons'). Proc. R. Soc. London Ser. A Math. Phys. Sci. 1947;189:39–68. https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0028.

[87] Song J., Zhang H., Ren M., Chen Q., Sun X., Wang S. Crystal transition of nylon-12,12 under drawing and annealing. Macromol. Rapid. Commun. 2005;26:487–90. https://doi.org/10.1002/marc.200400549.

[88] Tashiro K., Yoshioka Y. Conformational disorder in the Brill transition of uniaxially-oriented nylon 10/10 sample investigated through the temperature-dependent measurement of X-ray fiber diagram. Polymer. 2004;45:6349–55. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.024.

[89] Li Y., Yan D., Zhou E. In situ Fourier transform IR spectroscopy and variable-temperature wide-angle X-ray diffraction studies on the crystalline transformation of melt-crystallized nylon 12 12. Colloid Polym. Sci. 2002;280:124–9. https://doi.org/10.1007/s003960100571.

[90] Lauritzen J.I., Hoffman J.D. Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. J. Appl. Phys. 1973;44:4340–52. https://doi.org/10.1063/1.1661962.

[91] Ren M., Mo Z., Chen Q., Song J., Wang S., Zhang H. Crystallization kinetics and morphology of nylon 1212. Polymer. 2004;45:3511–8. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.027.

[92] Song J., Ren M., Chen Q., Sun X., Zhang H., Song C. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of irradiated nylon 1212. J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2005;43:2326–33. https://doi.org/10.1002/polb.20447.

[93] Ren M.Q., Song J. Bin, Zhao Q.X, Li Y.S, Chen Q.Y., Zhang H.F. Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212. Polym. Int. 2004;53:1658–65. https://doi.org/10.1002/pi.1490.

[94] Fillon B., Wittmann J.C., Lotz B., Thierry A. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 1993;31:1383–93. https://doi.org/10.1002/polb.1993.090311013.

[95] Feng Y., Jin X. Effect of self-nucleation on crystallization and melting behavior of polypropylene and its copolymers. J. Appl. Polym. Sci. 1999;72:1559–64. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990620)72:12<1559::AID-APP8>3.0.CO;2-F.

[96] Cai Z., Meng X., Ye H., Cong C., Wang Y., Cui L. Reinforcing polyamide 1212 nanocomposites with aligned carbon nanofibers. Mater. Des. 2014;63:691–8. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.071.

[97] Baird D.G. Polymer processing. Encycl. Phys. Sci. Technol. 2003:611–43. https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00593-7.

[98] Carreau P.J. Rheological Equations From Molecular Network Theories. Trans. Soc. Rheol. 1972;16:99–127. https://doi.org/10.1122/1.549276.

[99] Parrini P., Romanini D., Righi G.P. Melt rheology of some aliphatic polyamides. Polymer. 1976;17:377–81. https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90231-7.

[100] Wang W., Cao Y., Wang J., Zheng Q. Rheological characterization and morphology of nylon 1212/functional elastomer blends. J. Appl. Polym. Sci. 2009;112:953–62. https://doi.org/10.1002/app.29459.

[101] Zhang C., Liu M., Zhao Q., Wang Y., Liu S. Study of rheological property of nylon-1212 with Haake Rheometer. J. Appl. Polym. Sci. 2003;89:379–85. https://doi.org/10.1002/app.11929.

[102] Wang Y., Wang W., Peng F., Liu M., Zhao Q., Fu P.F. Morphology of nylon 1212 toughened with a maleated EPDM rubber. Polym. Int. 2009;58:190–7. https://doi.org/10.1002/pi.2514.

[103] Li W., Liu J., Hao C., Jiang K., Xu D., Wang D. Interaction of thermoplastic polyurethane with polyamide 1212 and its influence on the thermal and mechanical properties of TPU/PA1212 blends. Polym. Eng. Sci. 2008;48:249–56. https://doi.org/10.1002/pen.20853.

[104] Li Y., Xie T., Yang G. Effects of maleated styrene-(ethylene-co-butene)-styrene on the morphology and mechanical and thermal properties of polystyrene/polyamide 1212 blends. J. Appl. Polym. Sci. 2005;95:1354–60. https://doi.org/10.1002/app.21354.

[105] Cai Z., Meng X., Zhang X., Cui L., Zhou Q. Effects of surface modification of carbon nanofibers on the mechanical properties of polyamide 1212 composites. J. Appl. Polym. Sci. 2015;132:1–10. https://doi.org/10.1002/app.41424.

[106] Dziadur W. Fractographic features of modified polyamide and polyoxymethylene. Mater. Chem. Phys. 2003;81:356–9. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00021-X.

[107] Wang J., Gu M., Songhao B., Ge S. Investigation of the influence of MoS2 filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites. Wear 2003;255:774–9. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00268-0.

[108] Bijwe J., Rajesh J.J., Jeyakumar A., Ghosh A., Tewari U.S. Influence of solid lubricants and fibre reinforcement on wear behaviour of polyethersulphone. Tribol. Int. 2000;33:697–706. https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00104-3.

[109] Bolvari A., Glenn S., Janssen R., Ellis C. Wear and friction of aramid fibre and PTFE filled composites. Seal. Technol. 1997;1997:7–9. https://doi.org/10.1016/s1350-4789(00)89141-2.

[110] Hou Z., Wang K., Zhao P., Zhang Q., Yang C., Chen D. Structural orientation and tensile behavior in the extrusion-stretched sheets of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes' composite. Polymer. 2008;49:3582–9. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.008.

[111] Shi Y., Yan C., Zhou Y., Wu J., Wang Y., Yu S. Application cases of additive manufacturing materials. Mater. Addit. Manuf. 1st ed., 2021.

[112] Nylon-12 n.d. https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/nylon-12 (accessed December 26, 2021).

[113] Fink J.K. High Performance Polymers: Their Origin and Development. 1st ed. New York: Elsevier; 1986. https://doi.org/10.1007/978-94-011-7073-4.

[114] Hui D., Goodridge R.D., Scotchford C.A., Grant D.M. Laser sintering of nano-hydroxyapatite coated polyamide 12 powders. Addit. Manuf. 2018;22:560–70. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.045.

[115] Martynková G.S., Slíva A., Kratošová G., Barabaszová K.Č., Študentová S., Klusák J. Polyamide 12 materials study of morpho-structural changes during laser sintering of 3d printing. Polymers. 2021;13:2–14. https://doi.org/10.3390/polym13050810.

[116] Vouyiouka S.N., Karakatsani E.K., Papaspyrides C.D. Solid state polymerization. Prog. Polym. Sci. 2005;30:10–37. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001.

[117] Papaspyrides C.D., Vouyiouka S.N. Fundamentals of Solid State Polymerization. Solid State Polym. 2009:1–37. https://doi.org/10.1002/9780470451830.ch1.

[118] Vouyiouka S.N., Papaspyrides C.D. Solid-State Polymerization. Encycl. Polym. Sci. Technol. 2011. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst546.

[119] Bruck S.D. New Polyoxamidation Catalysts. I&EC Prod Res Dev 1963;2:119–21.

[120] Papaspyrides C.D., Vouyiouka S.N. Solid State Polymerization. New York: Wiley & Sons; 2009.

[121] Brown C.J. Further refinement of the crystal structure of hexamethylenediammonium adipate. Acta Crystallogr 1966;21:185–90.

[122] Wegner G. Solid-state polymerization mechanisms. Pure Appl. Chem. 1977;49:443–54. https://doi.org/10.1351/pac197749040443.

[123] Grabar D.G., Chen C.S.H. Morphological aspects of polymerization in the solid state. J. Polym. Sci. Part C. Polym. Symp. 1963;3:105–7. https://doi.org/10.1002/polc.5070030111.

[124] Khripkov E., Kharitonov V., Kudryavtsev G.. Some features of the polycondensation

of hexamethylene diammonium adipinate. Fibre Chem. 1972;2:615–8.

[125] Oya S., Tomioka M., Araki T. Studies on Polyamides Prepared in the Solid State. Kobunshi Kagaku 1966;23:415–21.

[126] Papaspyrides C.D., Vouyiouka S.N., Bletsos I. V. Preparation of Polyhexamethyleneadipamide Prepolymer by a Low-Temperature Process. J. Appl. Polym. Sci. 2004;92:301–6. https://doi.org/10.1002/app.13704.

[127] Papaspyrides C.D., Kampouris E.M. Solid-state polyamidation of dodecamethylenediammonium adipate. Polymer. 1984;25:791. https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90008-9.

[128] Papaspyrides C.D. Solid-state polyamidation of nylon salts. Polymer. 1988;29:114. https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90208-X.

[129] Kampouris E.M., Papaspyrides C.D. Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid-melt. Polymer. 1985;26:413–7. https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90203-4.

[130] Porfyris A.D., Papaspyrides C.D., Rulkens R., Grolman E. Direct solid state polycondensation of tetra- and hexa-methylenediammonium terephthalate: Scaling up from the TGA micro-reactor to a laboratory autoclave. J. Appl. Polym. Sci. 2017;134:1–11. https://doi.org/10.1002/app.45080.

[131] Papaspyrides C.D., Porfyris A.D.., Rulkens R, Grolman E., Kolkman A.J. The effect of diamine length on the direct solid state polycondensation of semi-aromatic nylon salts. J. Polym. Sci.. Part A Polym. Chem. 2016;54:2493–506. https://doi.org/10.1002/pola.28126.

[132] H Z, L. F. Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt. Gaofenzi Tongxun 1983;5:321–7.

[133] Baoren W, Manli S., Chunqing Q. RESEARCH ON THE POLYCONDENSATION KINETICS OF ω-AMINO-ACIDS. Chinese Journal Polym. Sci. 1983;1:6–10.

[134] Gaymans R., Schuijer J. Polyamidation in the solid phase. In: Henderson J.N., Bouton C.T., Symp. A, editors. Polym. React. Process., 1979.

[135] Feldman D. Polymer chemistry—The basic concepts, P. C. Hiemenz, Marcel Dekker, New York, 1984, 738 pp. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1984;22:673. https://doi.org/10.1080/14640748408401510h.

[136] Mytara A.D., Porfyris A.D., Vouyiouka S.N., Papaspyrides C.D. New aspects on the direct solid state polycondensation (DSSP) of aliphatic nylon salts: The case of hexamethylene diammonium dodecanoate. Polymers. 2021;13. https://doi.org/10.3390/polym13162625.

[137] Kampouris E.M. New solid state polyamidation process. Polymer. 1976;17:409–12.

[138] Papaspyrides C.D., Vouyiouka S.N., Bletsos I.V. New process for the production of dry hexamethylenediammonium adipate. J. Appl. Polym. Sci. 2003;88:1252–7.

https://doi.org/10.1002/app.11795.

[139] Vouyiouka S.N., Papaspyrides C.D, Pfaendner R. Catalyzed solid-state polyamidation. Macromol. Mater. Eng. 2006;291:1503–12. https://doi.org/10.1002/mame.200600254.

[140] Papaspyrides C.D. Solid state polyamidation of aliphatic diamine-aliphatic diacid salts: a generalized mechanism for the effect of polycondensation water on reaction behaviour. Polymer. 1990;31:490–5. https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90391-B.

[141] Papaspyrides C.D., Vouyiouka S.N., Bletsos I.V. New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of PA 6,6 salt. Polymer. 2006;47:1020–7. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.041.

[142] Papaspyrides C.D., Porfyris A.D., Vouyiouka S., Rulkens R., Grolman E., Poel G. Vanden. Solid state polymerization in a micro-reactor: The case of poly(tetramethylene terephthalamide). J. Appl. Polym. Sci. 2016;133:1–14. https://doi.org/10.1002/app.43271.

[143] Malvern Panalytical Mastersizer 2000 Laser Diffraction Analysis Sample Report. Malvern Panalytical 2020. https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000 (accessed May 14, 2021).

[144] Particle Technology Labs. Laser Diffraction. Part. Technol. Labs n.d. https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/laser-diffraction (accessed December 19, 2021).

[145] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Υπερύθρου. In: A. SD, J. HF, R. CS, Brooks/Cole. T, editors. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. 6th ed., 2007.

[146] Παππά Α. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας. Αθήνα: Πολυτεχνείο; 2004.

[147] B.Sc. Phoebe Hinton-Sheley. ATR-FTIR: An Overview. News-MedicalNet n.d. https://www.azolifesciences.com/article/What-is-ATR-FTIR.aspx (accessed December 21, 2021).

[148] Brauer G. Chemical analysis. Encycl Polym Sci Technol n.d.:653–7.

[149] Menczel J.D. Thermal Analysis of Polymers. Somerset: John Wiley & Sons; 2014.

[150] Ζωτιάδης Χ. Μελέτη υδρολυτικής αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)και χρήση κατάλληλων προσθέτων σταθεροποίησης για εφαρμογές μεγάλου χρόνου ζωής. ΕΜΠ, 2017.

[151] Ιατρού Β. Μελέτη διεργασιών εγκλεισμού δραστικών μορίων σε νανοσωματίδια πολυ(γαλακτικού οξέος) με χρήση της τεχνικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. ΕΜΠ, 2015.

[152] Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim. Acta 2011;520:1–19. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034.

[153] Popescu C., Segal E. Critical considerations on the methods for evaluating kinetic parameters from nonisothermal experiments. Int. J. Chem. Kinet. 1998;30:313–27. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:5<313::AID-KIN1>3.0.CO;2-V.