



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κ.Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ) –
ΝΙΤΡΙΔΙΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΟΝΔΡΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

Αθήνα 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την διπλωματική μου εργασία, η οποία είναι το επιστέγασμα της προπτυχιακής μου έρευνας και απαιτείται για την ολοκλήρωση των σπουδών μου και συνάμα την ανακήρυξή μου ως διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό.

Η εργασία αυτή έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιβλέπων καθηγητής μου ήταν ο κ. *Κ. Δ Παπασπυρίδης* τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του, αλλά και για την καθοδήγησή του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα *Πορφύρη Αθανάσιο*, ο οποίος ήταν υπεύθυνος του θέματός μου και βρισκόταν συνεχώς δίπλα μου, συμβάλλοντας έτσι τα μέγιστα για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη λέκτορα κα. *Βουγιούκα Ματίνα* η οποία με βοήθησε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς με την πιο έμπειρη προσέγγισή της, υπερνικήθηκαν οποιαδήποτε εμπόδια παρουσιάστηκαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρο καθηγήτρια κα. *Ταραντίλη Πετρούλα* για της πολύτιμες συμβουλές της καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες *Βασιλάκο Σώζοντα*, *Ερέσιο Βασίλειο* και *Τριάντου Μαριάννα* για τη μεταξύ μας άριστη συνεργασία, αλλά και τη διαμόρφωση ενός ευχάριστου και φιλικού περιβάλλοντος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	1
Περιεχόμενα.....	2
Περίληψη.....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
Κεφάλαιο 1. ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ – PET.....	8
1.1 Εισαγωγή στους πολυεστέρες – σύνθεση.....	8
1.2 Δομή και ιδιότητες πολυεστέρων.....	9
1.3 Εφαρμογές πολυεστέρων.....	10
1.4 Σύνθεση PET.....	11
1.5 Ιδιότητες – επεξεργασία PET.....	12
1.6 Αποδόμηση PET.....	15
1.7 Ανακύκλωση PET.....	16
1.8 Συμπολυμερή.....	18
1.9 Βιβλιογραφία.....	19
Κεφάλαιο 2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	21
2.1 Εισαγωγή.....	21
2.2 Νανοσύνθετα PET-TiN.....	26
2.2.1 Νιτρίδιο τιτανίου (TiN).....	26
2.2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	28
2.2.3 Μελέτες νανοσυνθέτων TiN στη βιβλιογραφία.....	30
2.3. Βιβλιογραφία.....	47
Κεφάλαιο 3. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	48
3.1 Εισαγωγή.....	48
3.2 Τεχνολογικά χαρακτηριστικά πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.....	51
3.3 Χρήση αδρανούς αερίου σε σύστημα ΠΣΚ.....	53
3.4 Βιβλιογραφία.....	54

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	55
Κεφάλαιο 4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ.....	56
4.1 Εισαγωγή – τύποι εκβολών.....	56
4.2 Μέθοδος παρασκευής νανοσυνθέτων με εκβολή.....	59
4.3 Βιβλιογραφία.....	60
Κεφάλαιο 5. ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	61
5.1 Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	61
5.2 Πειραματική διαδικασία.....	65
5.3 Βιβλιογραφία.....	66
Κεφάλαιο 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	67
6.1 Προσδιορισμός μοριακού βάρους.....	67
6.1.1 Ιξωδομετρία.....	67
6.1.2 Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων ομάδων.....	71
6.1.2.1 Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων.....	75
6.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	77
6.2.1 Κατασκευή δοκιμίων.....	77
6.2.2 Μέθοδος εξέτασης μηχανικών ιδιοτήτων.....	77
6.3 Ιδιότητες φράγματος.....	79
6.4 Θερμικές ιδιότητες.....	79
6.4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	79
6.4.2 Χαρακτηρισμός υλικών μέσω DSC.....	82
6.4.3 Μελέτη ισόθερμης κρυστάλλωσης.....	82
6.4.4 Μελέτη μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.....	83
6.5 Βιβλιογραφία.....	85
Κεφάλαιο 7. ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ PET-TiN.....	86
7.1 Επίδραση TiN κατά την επεξεργασία PET.....	86
7.2 Θερμικές ιδιότητες νανοσυνθέτων PET-TiN.....	88
7.3 Μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων PET-TiN.....	90
7.4 Ιδιότητες φράγματος – απορρόφηση υγρασίας.....	91
7.5 Επίδραση TiN κατά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης.....	92

Κεφάλαιο 8. ΜΕΛΕΤΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΡΕΤ ΚΑΙ ΝΑΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΕΤ-TiN.....	94
8.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση.....	94
8.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση.....	100
Κεφάλαιο 9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	111
9.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....	111
9.2 Προτάσεις.....	113

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη των ιδιοτήτων νανοσυνθέτων με πολυμερική μήτρα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) και μέσο ενίσχυσης νιτρίδιο τιτανίου.

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) ή αλλιώς PET ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυεστέρων και συναντά πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανία. Οι σημαντικότερες από αυτές, είναι η παραγωγή φιαλών καθώς και η χρησιμοποίησή του στην κλωστοϋφαντουργία. Εφόσον λοιπόν χρησιμοποιείται ευρέως, είναι επιτακτική η ανάγκη για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του, με σκοπό το συνδυασμό μεγαλύτερου κέρδους από τις βιομηχανίες επεξεργασίας του, αλλά και την προσφορά στο αγοραστικό κοινό, καλύτερων τελικών προϊόντων.

Με οδηγό λοιπόν πάντα την βελτίωση των ιδιοτήτων του, έχουν μελετηθεί στη διεθνή βιβλιογραφία νανοςύνθετα PET – νιτρίδιου τιτανίου. Το νιτρίδιο τιτανίου (TiN) είναι ένα εξαιρετικά σκληρό κεραμικό υλικό το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται ως επίστρωση για την προστασία επιφανειών. Από τη βιβλιογραφία, φάνηκε πως οι μελέτες αυτές είχαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς το νανοςύνθετο εμφάνισε βελτιωμένες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητές του, καθώς και οι ιδιότητες φράγματος.

Κατά την εκπόνηση λοιπόν της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό το χαρακτηρισμό τόσο του παρθένου από TiN πολυεστέρα όσο και των νανοσυνθέτων PET-TiN. Τα νανοςύνθετα αυτά κατασκευάστηκαν με εκβολή στο δικόχλιο εκβολέα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. Για την ανάλυση και το χαρακτηρισμό του παρθένου PET και του νανοςυνθέτου PET-TiN, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων καρβοξυλομάδων με σκοπό τον υπολογισμό του μοριακού τους βάρους.

Λόγω της υποψίας ότι το TiN μπορεί να λειτουργεί ως καταλύτης κατά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο παρθένο PET και στο νανοςύνθετο PET-TiN. Στη συνέχεια, τα δείγματα από τον ΠΣΚ αναλύθηκαν, υπολογίζοντας το μοριακό τους βάρος με τις προαναφερθείσες μεθόδους, ώστε να διαπιστωθεί τελικά εάν τα νανოსωματίδια TiN επιδρούν καταλυτικά στην αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά τον ΠΣΚ.

Στη συνέχεια, για να διαπιστωθεί εάν το TiN επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφελκυσμού. Επίσης, μελετήθηκαν οι ιδιότητες φράγματος με τη μέτρηση απορρόφησης υγρασίας, σε πλακίδια υλικού τα οποία αφέθηκαν σε περιβάλλον υγρασίας για πέντε εβδομάδες.

Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων, οι οποίες εξετάστηκαν με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η εξέταση των θερμικών ιδιοτήτων, πραγματοποιήθηκε με τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης στερεού και της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από τήγμα. Επίσης, με τη μέθοδο DSC μελετήθηκε το σημείο υαλώδους μετάπτωσης καθώς και τη σημείο τήξης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ - ΡΕΤ

1.1. Εισαγωγή στους πολυεστέρες-Σύνθεση

Οι πολυεστέρες αποτελούν μια κατηγορία πολυμερών με χαρακτηριστική ομάδα τον εστέρα. Ανάλογα λοιπόν με την σύνθεση της κύριας αλυσίδας οι πολυεστέρες χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες [1]:

1. **Αλειφατικοί**
2. **Ημι-αρωματικοί**
3. **Αρωματικοί**

1. Στην πλειοψηφία τους, οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι άχρωμα κρυσταλλικά στερεά με θερμοκρασία τήξης (T_m) μεταξύ 40 και 90 °C, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μεταξύ -70 και -30 °C, και πυκνότητα (d) μεταξύ 0,9 και 1,3 g/cm³. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων αυτών βελτιώνονται όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους. Είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά διαλύονται σε υγρές κετόνες, στα αμίδια και στις φαινόλες. Επιπλέον είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση από ισχυρά οξέα, όπως το μυρμηγκικό (φορμικό) οξύ, καθοστώντας τα υλικά αυτά βιοδιασπάσιμα στην πλειοψηφία τους.

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

2. Οι ημι-αρωματικοί πολυεστέρες παράγονται από αλειφατικές γλυκόλες και αρωματικά διβασικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες. Οι κυριότερες διαφορές αυτών από τους αλειφατικούς πολυεστέρες είναι η αυξημένη ακαμψία τους, και οι αυξημένες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Σε αυτή την κατηγορία πολυεστέρων ανήκουν τα πολυτερεφθαλικά αλκυλένια, κύριοι εκπρόσωποι των οποίων είναι το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET) και το πολυτερεφθαλικό βουτυλένιο (PBT)

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

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

Η σύνθεση των γραμμικών πολυεστέρων γίνεται συνήθως από μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης:



Οι γραμμικοί ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται με αντίδραση κάποιου ακόρεστου δικαρβοξυλικού οξέος ή ανιδρύτες (φθαλικό,ισοφθαλικό, τερεφθαλικό και μαλεικό οξύ) και μιας διόλης (αιθυλενογλυκόλη).

1.2. Δομή και ιδιότητες πολυεστέρων

Ανάλογα με τη χημική δομή τους οι πολυεστέρες διακρίνονται σε θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, στην πλειοψηφία τους όμως είναι θερμοπλαστικά. Αυτό σημαίνει πως χαρακτηρίζονται από κάποιες ιδιότητες: Σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) οι αλυσίδες αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα με αποτέλεσμα το πολυμερές να γίνεται πιο ελαστικό και ευέλικτο. Όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία και φτάνουμε στη θερμοκρασία τήξης (T_m), οι κρυσταλλικές περιοχές εναλλάσσονται με άμορφες. Οι άμορφες περιοχές συμβάλλουν στην ελαστικότητα ενώ οι κρυσταλλικές στη δύναμη και την ακαμψία. Πάνω από τη θερμοκρασία τήξης η κρυσταλλική μορφή εξαφανίζεται ενώ οι αλυσίδες διασπείρονται τυχαία. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία τήξης το ιξώδες μειώνεται σταδιακά χωρίς καμία εμφανή αλλαγή φάσης.

Οι περισσότεροι πολυεστέρες είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή. Αυτό σημαίνει πως κρυσταλλώνουν μέχρι κάποιο βαθμό. Ο βαθμός και η ταχύτητα κρυστάλλωσης που μπορεί να επιτευχθεί εξαρτάται από την ευελιξία των αλυσίδων του πολυμερούς. Τα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά αποδεικνύονται πιο ανθεκτικά στους διαλύτες και άλλα χημικά, ενώ πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης γίνονται λιγότερο εύθραυστα. Εάν οι κρυσταλλίτες τους είναι μεγαλύτεροι από το μήκος κύματος του φωτός τότε το πολυμερές γίνεται θολό ή αδιαφανές.

Τέλος, το γεγονός ότι τα θερμοπλαστικά έχουν τη δυνατότητα να περάσουν από κύκλους θέρμανσης-ψύξης επανηλλειμένα και να αναδιαμορφωθούν κατά την αναθέρμανση τους τα καθιστά ανακυκλώσιμα.

1.3. Εφαρμογές πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες βρίσκουν μια πληθώρα εφαρμογών στην καθημερινή ζωή, όπως είναι τα υφάσματα από νήμα πολυεστέρα, που χρησιμοποιούνται εκτενώς για ενδύματα και είδη οικιακής επίπλωσης. Αν και τα συνθετικά ρούχα δεν έχουν τη φυσική αίσθηση που προσφέρει το μαλλί ή το βαμβάκι, παρέχουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τα φυσικά υφάσματα, όπως είναι η βελτιωμένη αντοχή στη φθορά του χρόνου, αλλά και η υψηλότερη κατακράτηση χρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, πολλές φορές οι ίνες πολυεστέρα να συνδυάζονται με φυσικές ίνες, για την παραγωγή ενός υφάσματος με συνδυαστικές ιδιότητες. Οι συνθετικές ίνες γενικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία υλικών με μεγαλύτερη αντοχή στις περιβαλλοντικές συνθήκες σε σύγκριση με τις φυσικές ίνες. Επίσης βρίσκουν εφαρμογή σε μορφή πολυεστερικών ινών όπως νήματα και σκοινιά που χρησιμοποιούνται σε ελαστικά υφάσματα και πλαστικά, ως μέσο ενίσχυσης (π.χ. στα ελαστικά αυτοκινήτων), με υψηλή ενεργειακή απορρόφηση.

Οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή πλαστικών φιαλών (PET), μονωτικών ταινιών, φίλτρων, καθώς και για την κατασκευή κανό και οθόνων υγρών κρυστάλλων.

Υπάρχουν αρκετοί λόγοι για τους οποίους οι πολυεστέρες θεωρούνται τόσο σημαντικοί στη βιομηχανία:

- Σχετικά εύκολη πρόσβαση σε πρώτη ύλη όπως το TPA (τερεφθαλικό οξύ), το DMT (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος) και η EG (αιθυλενογλυκόλη)
- Το υψηλό επίπεδο γνώσης όσον αφορά τις διαδικασίες σύνθεσης πολυεστέρων
- Τα χαμηλά επίπεδα τοξικότητας της πρώτης ύλης και των παραπροϊόντων κατά την παραγωγή και επεξεργασία του πολυεστέρα
- Η δυνατότητα παραγωγής PET μέσω συνεχούς διεργασίας και παράλληλα οι χαμηλές εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον
- Οι πολύ καλές μηχανικές και χημικές ιδιότητες των πολυεστέρων

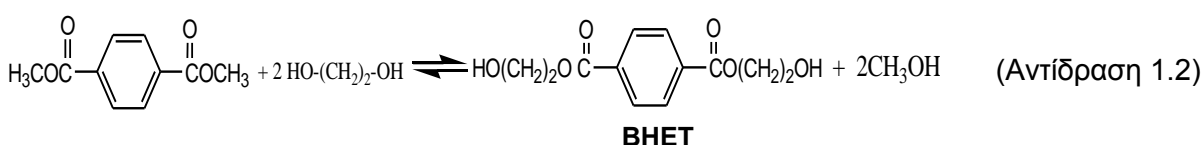
- Η δυνατότητα ανακύκλωσης
- Το μεγάλο εύρος των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων που παράγονται από τους πολυεστέρες.

Η παραγωγή πολυστέρα αυξάνεται συνεχώς: Ενδεικτικά, η ετήσια παραγωγή το 2002 ήταν 31,2 εκ. τόνοι ενώ το 2008 ανέρχεται στα 49 εκ. τόνους.

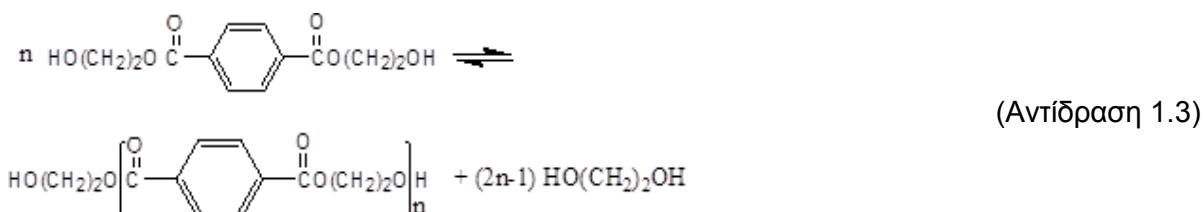
1.4. Σύνθεση PET

Στη βιβλιογραφία, πολλές φορές βλέπουμε το PET να αναφέρεται γενικά ως πολυεστέρας, ιδιαίτερα όσον αφορά τις κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές του. Η βιομηχανία του PET αποτελεί περίπου το 18 % της παγκόσμιας παραγωγής πολυμερών και είναι η τρίτη μετά το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP). Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής PET (άνω του 60 %) οφείλεται στις συνθετικές ίνες, ενώ για το 30 % περίπου ευθύνεται η παραγωγή φιαλών.

Η παραγωγή του PET πραγματοποιείται σε δύο στάδια [2]. Στο πρώτο, σε θερμοκρασίες 150-200 °C, αντιδρά ο διμεθυλεστέρας με περίσσεια αιθυλενογλυκόλης παρουσία καταλυτών που συνήθως είναι οξικά άλατα μετάλλων (ψευδαργύρου ή μαγγανίου) και ταυτόχρονη απομάκρυνση της μεθανόλης, οπότε παράγεται κυρίως ο τερεφθαλικός δις-(υδροξυαιθυλεστέρας) (BHET) αλλά και ολιγομερή του PET.



Το πολυμερές παράγεται στο δεύτερο στάδιο όπου η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το σημείο τήξης του πολυμερούς γύρω στους 290 °C παρουσία Sb_2O_3 ως καταλύτη.



Κατά την παραγωγή του PET, χρησιμοποιείται συνήθως αντιμόνιο το οποίο εισάγεται στο PET κατά τον πολυμερισμό, σε στοιχειακή μορφή (Sb_2O_3). Το αντιμόνιο έχει βρεθεί πως καταλύει τόσο τον πολυμερισμό τήγματος όσο και τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, αφού λειτουργεί ως πυρήνας κρυστάλλωσης, ευνοώντας έτσι την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στο πολυμερές. Το αντιμόνιο γενικά δε θεωρείται τοξικό, ωστόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει κάποια ανώτατα επιτρεπτά όρια ανίχνευσής του στο νερό το οποίο εμφιαλώνεται σε φιάλες PET. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο είναι 5 $\mu\text{g/L}$.

1.5. Ιδιότητες-επεξεργασία PET

Χαρακτηριστικό του PET είναι το χαμηλό του βάρος σε συνδυασμό με τις καλές μηχανικές ιδιότητες που προσφέρει. Είναι ένα σχετικά άκαμπτο υλικό λόγω του υψηλού σημείου υαλώδους μετάπτωσης, με καλές ιδιότητες φράγματος όσον αφορά την υγρασία, τα αέρια αλλά και το αλκοόλ. Αυτός άλλωστε είναι ένας λόγος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιαλών. Επιπλέον είναι άχρωμο και διαφανές ενώ παρουσιάζει και μεγάλη ανθεκτικότητα.

Ο PET είναι ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές με κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται από 40% έως 60% [3]. Εξαιρέση αποτελούν οι ίνες πολυεστέρα οι οποίες μπορεί να υπερβαίνουν το 60% λόγω εφαρμογής προσανατολισμού κατά την ινοποίηση. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εξαρτάται απ το ρυθμό ψύξης καθώς και τη τελική θερμοκρασία στην οποία ψύχεται το τηγμένο πολυμερές που εξέρχεται απ τη μήτρα εκβολής. Εάν το πολυμερές ψυχθεί απότομα και σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) τότε το προϊόν που προκύπτει είναι ένα άμορφο στερεό (quenching). Κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης ο PET σχηματίζει σφαιρουλίτες αποτελούμενους από πολύ μικρούς κρυστάλλους. Το φως τείνει να σκεδάζεται όταν διασχίζει τα όρια ανάμεσα στις κρυσταλλικές και τις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Το φαινόμενο αυτό είναι που κάνει το ημι-κρυσταλλικό PET να είναι αδιαφανές και άσπρο στις περισσότερες περιπτώσεις.

Ο PET ως ημι-πολικό πολυμερές τείνει να απορροφά υγρασία από το περιβάλλον του. Όταν όμως θερμάνουμε τον PET σε κατάσταση υγρασίας, το νερό προκαλεί την υδρόλυσή του μειώνοντας έτσι την ποιότητα του. Επομένως πριν από οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία, πρέπει πρωτίστως να ξηραίνεται. Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται φούρνος με κυκλοφορία αέρα: μέσα στον φούρνο διοχετεύεται ζεστός ξηρός αέρας στο κάτω μέρος της χοάνης που περιέχει τη ρητίνη, ώστε να ρέει μέσα από τα σφαιρίδια απομακρύνοντας έτσι την υγρασία. Ο ζεστός υγρός αέρας φεύγει από το πάνω μέρος της χοάνης και στη συνέχεια διοχετεύεται σε ένα ψυκτήρα επειδή είναι ευκολότερο να αφαιρεθεί η υγρασία από τον κρύο παρά από το ζεστό αέρα. Έπειτα ο δροσερός υγρός αέρας ξηραίνεται και θερμαίνεται εκ

νέου για να σταλεί πίσω και να ακολουθήσει την ίδια διαδικασία. Το επίπεδο υγρασίας μετά την επεξεργασία δεν πρέπει να ξεπερνά τα 5ppm. Ο χρόνος παραμονής στο φούρνο δεν πρέπει να είναι λιγότερος από τέσσερις ώρες. Αυτό συμβαίνει επειδή ξήρανση του υλικού για λιγότερες από τέσσερις ώρες θα απαιτούσε μια θερμοκρασία άνω των 160 °C στην οποία όμως θα προέκυπτε υδρόλυση του PET.

Μία από τις βασικότερες και συνηθέστερες διαδικασίες στην οποία υποβάλλεται ο PET, είναι αυτή της επεξεργασίας του για την παραγωγή φιαλών. Η διαδικασία που ακολουθείται ονομάζεται μόρφωση με έγχυση, έκταση και φύσημα (injection stretch blow molding) [4] Με τη τεχνική αυτή γίνεται διαξονικός προσανατολισμός του αντικειμένου ταυτόχρονα με τη μόρφωση. Κατά την ακτινική διεύθυνση από τον αέρα διόγκωσης, ενώ κατά την αξονική μέσω έκτασης, με τη βοήθεια μηχανικών μέσων. Με τη μέθοδο αυτή βελτιώνεται σημαντικά η αντοχή του αντικειμένου, ενώ ταυτόχρονα και πολλές άλλες ιδιότητες (οπτικές και μηχανικές), μεταβάλλονται. Η διαύγεια του υλικού, όπως και η αντοχή σε κρούση αυξάνει, βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά διαπερατότητας αερίων και υδρατμών καθώς και η συμπεριφορά του υλικού σε ερπυσμό. Η τεχνική της μόρφωσης με έγχυση, έκταση και φύσημα διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες. Τη διαδικασία ενός σταδίου και τη διαδικασία δύο σταδίων. Η πρώτη πορεία γίνεται σε μια συνεχή γραμμή, ενώ η δεύτερη εφαρμόζει ξεχωριστά την παραγωγή αντικειμένων που θα διογκωθούν, αφού η διόγκωση γίνεται σε μεταγενέστερο στάδιο, με επαναθέρμανση του υλικού. Τα πλεονεκτήματα της πρώτης μεθόδου είναι:

- ✓ Μικρή θερμική καταπόνηση του πολυμερούς
- ✓ Δυνατότητα προγραμματισμού της μορφής και κατανομής υλικού στο αντικείμενο που πρόκειται να διογκωθεί.

Η πορεία δύο σταδίων εφαρμόζει εκβολή ή έγχυση για την παραγωγή του αντικειμένου που πρόκειται να διογκωθεί. Στη συνέχεια, το αντικείμενο αυτό ψύχεται και κατόπιν επαναθερμαίνεται σε κλίβανο, μέχρι τη θερμοκρασία προσανατολισμού. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι:

- ✓ Ελαχιστοποίηση των αποκομμάτων του πολυμερούς
- ✓ Αυξημένη παραγωγικότητα (μέχρι 10000 φιάλες ανά ώρα, ενώ στην πρώτη μέθοδο οι ρυθμοί φτάνουν τις 1800 φιάλες ανά ώρα)
- ✓ Δυνατότητα αποθήκευσης των αντικειμένων που πρόκειται να διογκωθούν

- ✓ Η παραγωγικότητα του ενός σταδίου δεν επηρεάζει την πορεία του άλλου

Η μέθοδος των δύο σταδίων, έχει αποκτήσει δημοτικότητα κυρίως λόγω της μεγάλης παραγωγικότητας που εξασφαλίζει. Γενικά και οι δύο μέθοδοι έχουν κοινό σημείο τον πολύ αυστηρό θερμοκρασιακό έλεγχο, όπως και τον λεπτομερή διαστατικό έλεγχο, που μπορούν να εφαρμόδουν στο προμορφωμένο αντικείμενο (εικόνα 1.1) που πρόκειται να διογκωθεί.

Εικόνα 1.1.

Προμορφώματα (preforms) για
διάφορες συσκευασίες
εμφιάλωσης



Στη συνέχεια παρατίθεται ένας πίνακας (1.1.) στον οποίο βλέπουμε πως ανάλογα με την απαιτούμενη εφαρμογή του PET υπάρχουν κάποια όρια στο ιξώδες του.

Πίνακας 1.1. Όρια ιξώδους ανά εφαρμογή

Εφαρμογή	$[\eta]$ (dL g ⁻¹)
Κλωστοϋφαντουργικές ίνες	0,57 – 0,65
Φιάλες	0,72 – 0,85
Δίσκοι (trays)	0,85 – 0,95
Ίνες ενίσχυσης ελαστικών	0,95 – 1,05

1.6. Αποδόμηση PET

Κατά τη θέρμανση του PET σε αδρανή ατμόσφαιρα, αποσυντίθεται προπαντός μέσω της σχάσης των αλυσίδων του [5-12]. Σε θερμοκρασίες στις οποίες συνήθως γίνεται η επεξεργασία του (280-300 °C), τα στερεά προϊόντα αποδόμησης είναι βασικά το τερεφθαλικό οξύ καθώς και κάποια oligομερή, ενώ τα αέρια που εκλύονται κυρίως είναι μονοξειδίο και διοξειδίο του άνθρακα, υδρατμοί, αρωματικές ενώσεις και σε αρκετά μεγάλη ποσότητα ακεταλδεϋδη. Η ακεταλδεϋδη είναι μια άχρωμη, πτητική ουσία με χαρακτηριστική, έντονη, όξινη οσμή που περιέχεται σε αρκετά φρούτα σε συγκεντρώσεις έως και 1000 mg/l. Η παρουσία της δε μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή στους χυμούς, αλλοιώνει ωστόσο σημαντικά το άρωμα και τη γεύση του νερού ακόμα και όταν βρίσκεται σε συγκέντρωση 40 mg/l. Κύριο μέλημα επομένως, κατά την παραγωγή φιαλών από PET που προορίζονται για την εμφιάλωση ύδατος, είναι ο περιορισμός της θερμικής τους αποικοδόμησης, ώστε η έκλυση της ακεταλδεϋδης να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Μείζον ζήτημα αποτελεί επίσης και η περιστολή του σχηματισμού ακόρεστων μοριακών δομών (πολυενίων), δεδομένου ότι σχετίζονται με την επιδείνωση των οπτικών χαρακτηριστικών (αποχρωματισμό) των πλαστικών.

Συχνά, η αποσύνθεση στην οποία υπόκειται ο PET κατά την επεξεργασία του, δεν οφείλεται αποκλειστικά στην επιβαλλόμενη θέρμανση και διάτμηση. Επιβλαβής είναι επιπροσθέτως η παρουσία υγρασίας η οποία προωθεί ταχύτατα τη σχάση των αλυσίδων (υδρόλυση), ειδικότερα τη λύση των εστερικών δεσμών και τη δημιουργία εστερικών και καρβοξυλικών ακραίων ομάδων. Ως εκ τούτου η ξήρανση του PET, πρό της μετατροπής του σε τήγμα, κρίνεται αναγκαία. Η υδρόλυση είναι μια αυτοκαταλυόμενη αντίδρασηˆ καταλύεται από τις ακραίες καρβοξυλικές ομάδες του πολυμερούς. Δε συνοδεύεται από τον αποχρωματισμό του υλικού ή την απελευθέρωση πτητικών προϊόντων, προκαλεί ωστόσο ραγδαία μείωση του μοριακού βάρους. Υδρολυτική αποδόμηση υφίσταται ο PET και κατά τη χρήση του, όμως με πολύ μικρότερο ρυθμό, γεγονός που συνδέεται με τη περιορισμένη δυνατότητα διάχυσης της υγρασίας στο εσωτερικό του, ιδίως όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας του είναι υψηλός.

Αν και σε σύγκριση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή, ο PET είναι λιγότερο ευεπίφορος στην οξειδωτική υποβάθμιση, υπό την επίδραση του οξυγόνου υφίσταται (ιδίως όταν βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος) αποδόμηση. Συνέπεια αυτής είναι ο αποχρωματισμός του, η αύξηση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων του και η ελάττωση του μοριακού του βάρους. Οι ενώσεις που πρωτίστως εκλύονται είναι μονοξειδίο του άνθρακα, φορμαλδεϋδη και ακεταλδεϋδη, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παράγεται επίσης στυρένιο, βενζένιο καθώς και ορισμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (C₁-C₄).

Κατά τη θέρμανση του PET μεταξύ 230-300 °C σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, περισσότερο πιθανή της σχάσης των μακρομορίων του είναι η ανάπτυξη διασταυρώσεων μεταξύ τους. Βασική προϋπόθεση είναι η απομάκρυνση των προϊόντων αποδόμησης, διαβιβάζοντας αέρα μέσω της αντιδρώσας μάζας. Στην προκειμένη περίπτωση, αρχικά λαμβάνει χώρα η διάρρηξη, υπό την επενέργεια του οξυγόνου, των αλυσίδων του πολυμερούς, απότοκη της οποίας είναι η δημιουργία βινυλικών εστέρων. Όταν η ποσότητα τους γίνει επαρκής, οι τελευταίοι αντιδρούν με τις πολυμερικές αλυσίδες προσδίδοντας στο PET δομή πλέγματος.

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ένας ακόμα παράγοντας αποδόμησης του PET, ο οποίος είναι εν γένει ανθεκτικός στη δράση της. Ωστόσο, κατόπιν μακράς έκθεσης στον ήλιο αποδομείται, συγκεκριμένα υφίσταται εκτεταμένη μοριακή σχάση με αποτέλεσμα την ελάττωση του ιξώδους του και την αύξηση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων του. Μια ακόμη αιτία υποβάθμισης αρκετών προϊόντων κατασκευασμένων από PET, ιδιαίτερα εκείνων που προορίζονται για τη συσκευασία τροφίμων ή χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές, είναι, η ακτινοβόληση τους με υψηλές ενέργειας ακτινοβολία, διαδικασία μέσω της οποίας επιτυγχάνεται συνήθως η αποστείρωσή τους. Ως υψηλής ενέργειας ακτινοβολία (ακτίνες χ ή γ , δέσμη ηλεκτρονίων ή νετρονίων) ορίζεται εκείνη, η ενέργεια της οποίας είναι σημαντικά υψηλότερη αυτής των χημικών δεσμών των μορίων και μπορεί να προκαλέσει ευχερώς τη λύση τους. Η απορρόφησή της δεν προϋποθέτει την παρουσία χρωμοφώρων· διεισδύει αλληλεπιδρώντας είτε με τους πυρήνες των ατόμων είτε με το ηλεκτρονιακό τους νέφος, με άμεση συνέπεια τον σχηματισμό ασταθών ενεργών ειδών, τα οποία ταχέως μεταβάλλονται σε ελεύθερες ρίζες. Σε χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας οι ρίζες οδηγούν σε μείωση του μοριακού βάρους, ως απόρροια του κατακερματισμού των αλυσίδων. Σε μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας και απόντος του οξυγόνου, προκαλούν απεναντίας την ανάπτυξη διασταυρώσεων προς επίρρωση του μοριακού βάρους.

1.7. Ανακύκλωση PET

Ο PET ως θερμοπλαστικό ανήκει στα ανακυκλώσιμα πολυμερή [13-15]. Λόγω της μεγάλης χρήσης του, με τον καιρό έγινε επιτακτική η ανάγκη για την ανακύκλωση του. Το 2009 παγκοσμίως, η ανεπεξέργαστη ανακυκλώσιμη ύλη του PET ανέρχεται στα 5,8 εκατομμύρια τόννους. Έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογιών ανακύκλωσης μεταξύ των οποίων υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές κυρίως στη βασική φιλοσοφία αντιμετώπισης των απορριμάτων, τις διεργασίες που περιλαμβάνουν, την αποδοτικότητα (σε συνδυασμό με το κόστος) και το οικολογικό τους αντίκτυπο. Οι τεχνολογίες αυτές κατατάσσονται σε τρείς

κατηγορίες: α) μηχανικής ανακύκλωσης β) χημικής ανακύκλωσης γ) ανάκτησης ενέργειας. Πρίν όμως αναφερθώ εκτενέστερα, πρέπει να υπογραμμίσω το πόσο σημαντική και αναγκαία συνθήκη είναι για την επιτυχία κάθε εγχειρήματος αξιοποίησης πλαστικών απορριμμάτων, η συλλογή και ο επιτυχής διαχωρισμός τους από το ρεύμα των στερεών αποβλήτων.

α) Η μηχανική ανακύκλωση διακρίνεται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Με τον όρο πρωτογενής ανακύκλωση εννοείται η ανακύκλωση των υπολειμμάτων βιομηχανικής παραγωγής, των απορριμμάτων δηλαδή που προκύπτουν κατά την επεξεργασία των θερμοπλαστικών πολυμερών και τη μορφοποίηση τους προς τελικά προϊόντα. Τα απορρίμματα αυτά απαρτίζονται κυρίως από υπολείμματα κοπής, ελαττωματικά προϊόντα και υλικό που απορρίπτεται κατά την έναρξη ή τον τερματισμό της λειτουργίας των συσκευών επεξεργασίας και μορφοποίησης. Στην περίπτωση των υπολειμμάτων που προκύπτουν κατά την παρασκευή φιλμ από PET η πορεία που ακολουθείται για την ανακύκλωσή του είναι η εξής: Η απευθείας μορφοποίησή τους, κατόπιν της ανάμειξής τους με παρθένο PET οδηγεί σε φιλμ υποβαθμισμένης ποιότητας, γεγονός που οφείλεται στην αδυναμία απομάκρυνσης των προϊόντων αποδόμησης των απορριμμάτων. Το εμπόδιο αυτό μπορεί να υπερκεραστεί αν το "σκάρτο" PET επιστρέψει σε προγενέστερο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, συγκεκριμένα αν εισαχθεί μαζί με τα μονομερή, στον αντιδραστήρα πολυμερισμού. Πρόκειται δηλαδή για διεργασία ανακύκλωσης διαλείποντος έργου.

Δευτερογενής ανακύκλωση καλείται η επεξεργασία, με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους, των πλαστικών προϊόντων που απορρίπτονται έχοντας ολοκληρώσει το χρόνο ζωής τους. Η επεξεργασία περιλαμβάνει συνήθως την ανάτηξη και μορφοποίηση των υλικών κάνοντας χρήση του κλασσικού μηχανολογικού εξοπλισμού. Ως εκ τούτου, η συγκεκριμένη πορεία, όταν βεβαίως είναι εφικτή, συνιστά την οικονομικότερη επιλογή για την αξιοποίηση των πλαστικών απορριμμάτων. Η δευτερογενής ανακύκλωση των φιαλών PET είναι μια διαδικασία οκτώ βασικών σταδίων, το πρώτο εκ των οποίων αφορά στον τεμαχισμό και την κοκκοποίησή τους. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των κόκκων από τα υπολείμματα χάρτου (όταν οι ετικέτες των φιαλών είναι χάρτινες) και, ακολούθως, η πλύση τους. Έπεται ξήρανση και μετά από ηλεκτροστατική διαλογή, επιδιώκοντας το διαχωρισμό του PET από το αλουμίνιο, που συχνά τοποθετείται στο εσωτερικό των πωμάτων ώστε η σφράγιση να είναι αεροστεγής. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την εκβολή και κοκκοποίηση του ληφθέντος πολυμερούς. Βασικό πρόβλημα αυτής της διαδικασίας και της δευτερογενούς ανακύκλωσης εν γένει, είναι ότι τα ανακυκλωμένα προϊόντα κατά κανόνα δεν ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της εφαρμογής από την οποία προήλθαν, απόρροια των δομικών αλλοιώσεων που υπέστησαν κατά την (αρχική) επεξεργασία και την προηγούμενη

χρήση τους. Συνεπώς η επιστροφή των πλαστικών απορριμμάτων στην αρχική τους εφαρμογή, καθιστά επιτακτική την ποιοτική τους αναβάθμιση.

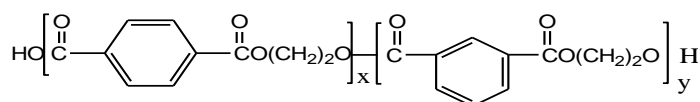
β) Χημική ή αλλιώς τριτογενής ανακύκλωση, ονομάζεται η διάσπαση των απορριμμάτων σε μικρότερου μοριακού βάρους χημικά προϊόντα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για την παραγωγή ενέργειας είτε για τη σύνθεση νέων πολυμερών ή άλλων υλικών. Συγκρινόμενη με τη μηχανική ανακύκλωση, το βασικό της προτέρημα είναι ότι δια της εφαρμογής της επιτυγχάνεται η λήψη ανακυκλωμένων προϊόντων άριστης ποιότητας, ικανών να αντικαταστήσουν επάξια τα πρωτογενή υλικά. Ο PET και γενικότερα τα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης, ανακυκλώνονται μέσω διεργασιών που αποσκοπούν στην ανάκτηση των μονομερών του, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν τις πρώτες ύλες για την παραγωγή νέου, παρθένου PET. Τα λαμβανόμενα πολυμερή ποικίλουν, μπορεί να είναι η αιθυλενογλυκόλη, το τερεφθαλικό οξύ, ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας ή/και ο δι(υδρόξυαιθυλο-τερεφθαλικός) εστέρας. Βασικά το είδος των μονομερών εξαρτάται από τη διεργασία που επιλέγεται να εφαρμοστεί. Η γλυκόληση, η μεθανόληση και η υδρόλυση είναι οι συνηθέστερες.

γ) Ως τεταρτογενής ανακύκλωση αναφέρεται η καύση των αποβλήτων με στόχο την παραγωγή (ανάκτηση) ενέργειας. Μέσω της καύσης ουσιαστικά, αξιοποιείται το ενεργειακό περιεχόμενο των πλαστικών, το οποίο είναι εν γένει σχεδόν ίσο εκείνου των συμβατικών καυσίμων υλών· η θερμογόνο δύναμη του PET (30,2 MJ/kg) για παράδειγμα, είναι εφάμιλλη αυτής του λιθάνθρακα. Συνήθως τα απορρίμματα καίγονται εντός κυλινδρικών κλιβάνων και η ενέργεια ανακτάται με τη μορφή θερμότητας (ατμός ή θερμό νερό). Σύγχρονα συστήματα τα οποία περιλαμβάνουν καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης ή περιστροφικές καμίνους, παρέχουν επίσης τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ελλείψει αποδοτικών τεχνολογιών μηχανικής ανακύκλωσης και παρά το υψηλό κατασκευαστικό και λειτουργικό κόστος των εγκαταστάσεων καύσης, η τεταρτογενής ανακύκλωση αποτελεί τη βασική επιλογή διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες.

1.8. Συμπολυμερή

Τα συμπολυμερή σε αντίθεση με τα ομοπολυμερή προέρχονται από δύο (ή περισσότερα) είδη μονομερών [16-18]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι διαφοροποιημένες ιδιότητες των συμπολυμερών είναι πιο επιθυμητές για κάποιες εφαρμογές. Για παράδειγμα εάν αντικατασταθεί η αιθυλενογλυκόλη (EG) από κύκλο-έξανο-διμεθανόλη (CHDM), τότε το πολυμερές που προκύπτει έχει διαφορετική κρυσταλλικότητα και χαμηλότερο σημείο τήξης.

Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η CHDM έχει έξι άτομα άνθρακα περισσότερα από την αιθυλενογλυκόλη, πράγμα το οποίο επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις γειτονικών μακροαλυσίδων. Το συμπολυμερές αυτό, είναι γνωστό με την ονομασία PETG και παράγεται παγκοσμίως μόνο από δύο βιομηχανίες (Eastman Chemical και SK Chemicals). Το PETG είναι ένα άμορφο θερμοπλαστικό το οποίο μπορεί να διαμορφωθεί με έγχυση, ενώ μπορεί να χρωματιστεί κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του. Μια άλλη συνήθης διαδικασία, είναι η αντικατάσταση του τερεφθαλικού οξέος με ισοφθαλικό οξύ. Η αλλαγή αυτή στη στερεοϊσομέρεια δημιουργεί μια διαφορετική γωνία στην αλυσίδα η οποία επηρεάζει και αυτή με τη σειρά της την κρυσταλλικότητα του πολυμέρους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το PETI, η δομή του οποίου φαίνεται στην εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2. Δομή PETI

1.9. Βιβλιογραφία

- 1) http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4961/1/aravanisd_polyesters.pdf
- 2) Καραγιαννίδης Π. Σιδερίδου Δ. Χημεία Πολυμερών, Θεσσαλονίκη εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2006
- 3) **Modeling and Analysis of New Processes for Polyester and Nylon Production**, Zhen Yao and W. Harmon Ray (February 2001) Vol.47, No. 2
- 4) Σημειώσεις μαθήματος **"Επιστημη και Τεχνολογία Πολυμερών II"** (Α.Γ Ανδρεόπουλος, Π.Α Ταραντίλη) 2008, κεφάλαιο 9.3 σελ. 153 (Μόρφωση με έγχυση, έκταση και φύσημα).
- 5) Karayannidis GP, Sideridou ID, Zarnboulis DX in Pritchard G (Ed.): **Plastics additives, an A-Z reference**. Chapman and Hall, London, UK, 1998.
- 6) Levchik SV, Weil ED. **A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polymers**. Polymers for Advanced Technologies 2004, 15: 691-700.
- 7) Al-AbdulRazzak S, A Jabarin SA. **Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation**. Polymer International (February 2002) Volume 51, Issue 2, pages 164–173.

- 8) Buxbaum LH. **The degradation of poly(ethylene terephthalate)**. Angewandte Chemie International Edition 1968, 7: 182-290.
- 9) Nearly DI. **Oxidative crosslinking in poly(ethylene terephthalate) at elevated temperatures**. Journal of Polymer Science 1971, 9: 2063-2020
- 10) Billingham NC. **Degradation**. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, USA, 2002.
- 11) Marcotte FB, Campbell D, Cleaveland JA, Turner DT. **Photolysis of poly(ethylene terephthalate)**. Journal of polymer science, Part A: Polymer Chemistry 1967, 5: 481-501.
- 12) Kline DE, Sauer JA. **Effect of radiation and moisture on the dynamic mechanical properties of polyethylene terephthalate**. Polymer 1961, 2: 401-408.
- 13) Al- Salem SM, Lettieri P, Bayens J. **Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review**. Waste Management 2009, 29: 2625-2643.
- 14) Khait K. **Recycling, plastics**. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, USA, 2003.
- 15) De Winter W in La Mantia FP (Ed.): **Recycling of plastic materials**. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 1993.
- 16) Painter P. C. and Coleman M. M. **Fundamentals of Polymer Science**. CRC Press, 1997, p
- 17) Stoyko Fakirov; **"Handbook of Thermoplastic Polyesters"**, pp. 1223 ff; Wiley-VCH, Weinheim, 2002, ISBN 3-527-30113-5
- 18) Rosato, Dominick V.; Rosato, Donald V.; Rosato, Matthew V. (2004), **Plastic product material and process selection handbook**, Elsevier, p. 85, ISBN 9781856174312

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Νανοσύνθετα πολυμερή

2.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά προσελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών και της βιομηχανίας, λόγω της αξιοσημείωτης βελτίωσης των ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα παρθένα πολυμερή ή τα συμβατικά μακροσύνθετα. Τα πολυμερικά νανοσύνθετα είναι υλικά, στα οποία το μέσο ενίσχυσης έχει τουλάχιστον μια διάσταση στη κλίμακα των νανομέτρων. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης, οδήγησε στην ευρεία εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, τα ηλεκτρονικά, τη συσκευασία τροφίμων, στην βιοτεχνολογία και σε πολλούς άλλους. Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί είναι η ακαμψία και η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση καύσης, οι ιοντική αγωγιμότητα, οι ιδιότητες φράγματος κ.α.

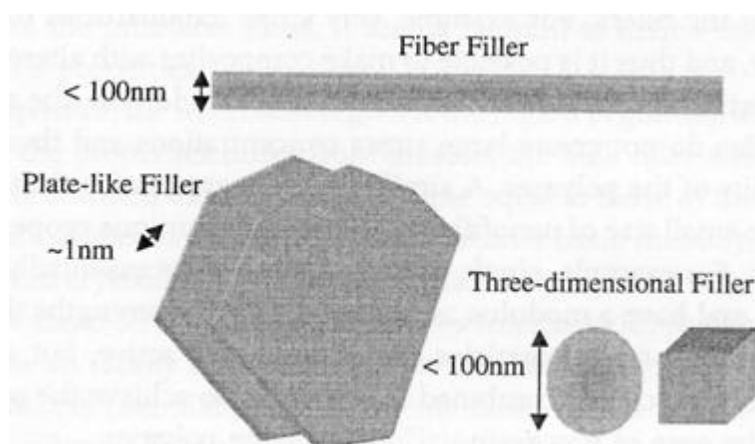
Κάνοντας μια σύντομη ιστορική αναδρομή θα δούμε πως παραδοσιακά, τα πολυμερή πληρώνονταν με συνθετικά ή φυσικά ανόργανα υλικά με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους, ή/και τη μείωση του κόστους παρασκευής τους. Συμβατικά πρόσθετα είναι υλικά με μορφή σωματιδίων (π.χ ανθρακικό ασβέστιο), ινών (π.χ ίνες υάλου), ή φυλλωδών υλικών (π.χ μαρμαρυγίας). Παρόλο που τα συμβατικώς πληρωμένα ή ενισχυμένα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους τομείς, συχνά αναφέρεται πως η προσθήκη τους αποφέρει μειονεκτήματα στα παραχθέντα υλικά όπως απώλεια βάρους, ψαθυρότητα και αδιαφάνεια.

Τα νανοσύνθετα από την άλλη, είναι μια νέα ομάδα συνθέτων για τα οποία η μία τουλάχιστον διάσταση είναι στη κλίμακα των νανομέτρων με ένα εύρος που ποικίλει από το 1nm έως τα 50nm. Τα νανοσύνθετα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά μακροσύνθετα, όπως αυξημένες αντοχές σε περισσότερες διευθύνσεις καθώς και μειωμένο κόστος πρώτων υλών, μια και χρειάζεται πολύ μικρότερη ποσότητα ακριβών συστατικών για την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προς ενίσχυσή της. Επιπλέον δεν παρουσιάζουν κάποια από τα μειονεκτήματα αυτών όπως είναι σε μεγάλο βαθμό η απώλεια βάρους, λιγότερο η ψαθυρότητα και εν μέρει η αδιαφάνεια.

Διακρίνονται τρεις τύποι νανοσυνθέτων, ανάλογα με το πόσες διαστάσεις του πληρωτικού υλικού βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων. Όταν και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται

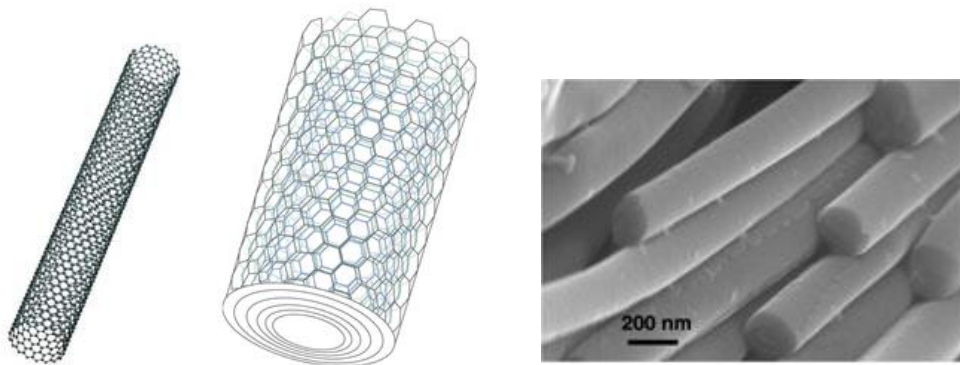
στην κλίμακα των νανομέτρων, αναφερόμαστε σε ισοδιάστατα νανοσωματίδια όπως τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια. Όταν δύο διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων και η τρίτη είναι μεγαλύτερη, σχηματίζοντας έτσι μια επιμηκυμένη δομή, μιλάμε για νανοσωλήνες άνθρακα ή κυτταρίνης. Τα υλικά αυτά μελετώνται εκτενώς ως μέσα ενίσχυσης καθώς προσδίδουν εξαιρετικές ιδιότητες στις μήτρες που πληρώνουν. Ο τρίτος τύπος νανοσυνθέτων χαρακτηρίζεται από μια και μόνο διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Στην περίπτωση αυτή, το πληρωτικό υλικό έχει τη μορφή φύλλων, ενός έως μερικών νανομέτρων πάχους και εκατοντάδων έως μερικών χιλιάδων νανομέτρων μήκους.[1,2]

Παρ' όλο που ορισμένα νανο-ενισχυμένα σύνθετα (με μαύρο του άνθρακα, σίλικα) έχουν χρησιμοποιηθεί για πάνω από ένα αιώνα, η έρευνα και η ανάπτυξη νανο-ενισχυμένων πολυμερών έχει αυξηθεί υπερβολικά τα τελευταία χρόνια. Αρχικά παρατηρήθηκαν καινοτόμοι συνδυασμοί ιδιοτήτων σε μερικά πολυμερή νανοσύνθετα. Για παράδειγμα, η χρήση των ισότροπων νανοσωματιδίων στα θερμοπλαστικά και ειδικά σε ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά αυξάνει την τάση διαρροής, την αντοχή σε εφελκυσμό, και το μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με το αντίστοιχο του αμιγούς πολυμερούς. Ένα κλάσμα όγκου της τάξεως του 0,04 πυριτικών τύπου mica (Mica Type Silicates, MTS) σε εποξειδική ρητίνη αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας (κάτω από την T_g) κατά 58% και το μέτρο ελαστικότητας (στην ελαστομερική περιοχή) κατά 450%. Επιπρόσθετα, η διαπερατότητα του νερού στην πολυ(ε-καπρολακτόνη) μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους με την προσθήκη 4.8% κ.ο. πυριτικών. Πολλά από αυτά τα νανοσύνθετα είναι οπτικά διαφανή ή οπτικά ενεργά.[3]



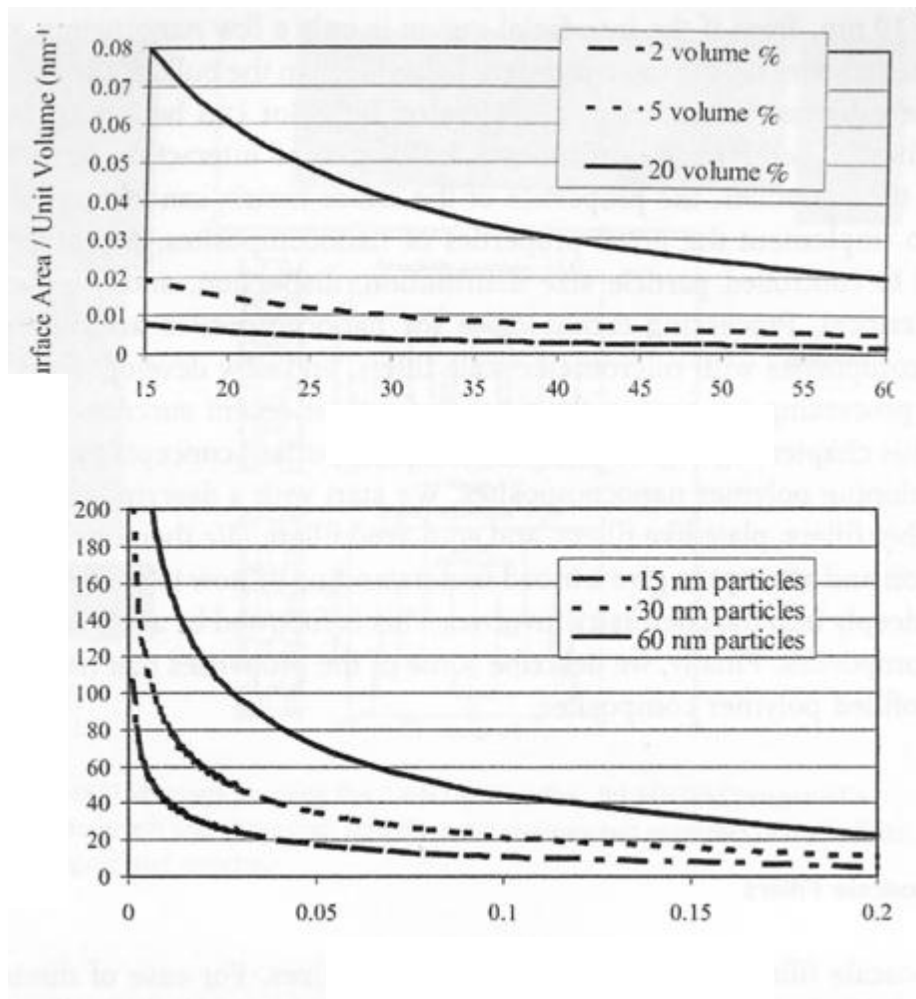
Εικόνα 2.1

Το γεγονός όμως που καθιστά μοναδική τη νανοενίσχυση σε σύγκριση με την ενίσχυση σε μικροκλίμακα, είναι προφανώς το μικρό μέγεθος των ενισχύσεων. Παρ' όλο που οι νανοσωλήνες είχαν παρατηρηθεί από το 1960, μόνο στα μέσα του 1990 παρήχθησαν σε ποσότητες που απαιτούνται για εκτίμηση των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων. Οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες του γραφίτη και προσφέρουν ασυνήθιστες πιθανότητες, για νέα νανοςύνθετα υλικά. Τρίτον, σημαντική βελτίωση στην χημική επεξεργασία των νανοσωματιδίων και στην επεξεργασία *in situ* των νανοςύνθετων έχει οδηγήσει σε ανεπανάληπτο έλεγχο της μορφολογίας τέτοιων σύνθετων. Έτσι πλέον μπορούμε σήμερα να ελέγξουμε την διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης.[4]



Εικόνα 2.2. (α)Νανοσωλήνες άνθρακα (β)Νανοϊνες άνθρακα

Επιπλέον για την επίδραση του μεγέθους στις ιδιότητες των σωματιδίων, είναι γνωστό ότι το μικρό μέγεθος των ενισχύσεων οδηγεί σε μία ιδιαίτερα μεγάλη διεπιφάνεια στα σύνθετα. Το σχήμα 2.1 (α) δείχνει την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου συναρτήσεως του μεγέθους του σωματιδίου για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα. Η αύξηση της επιφάνειας είναι δραματική για διαστάσεις κάτω από 100 nm. Η διεπιφάνεια καθορίζει τον βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ της ενίσχυσης και του πολυμερούς και με αυτό τον τρόπο καθορίζει τις ιδιότητες, μηχανικές και ηλεκτρικές. Ωστόσο, η μεγαλύτερη πρόκληση στην ανάπτυξη πολυμερών νανοςύνθετων είναι το να μάθει κανείς να ελέγχει την διεπιφάνεια.

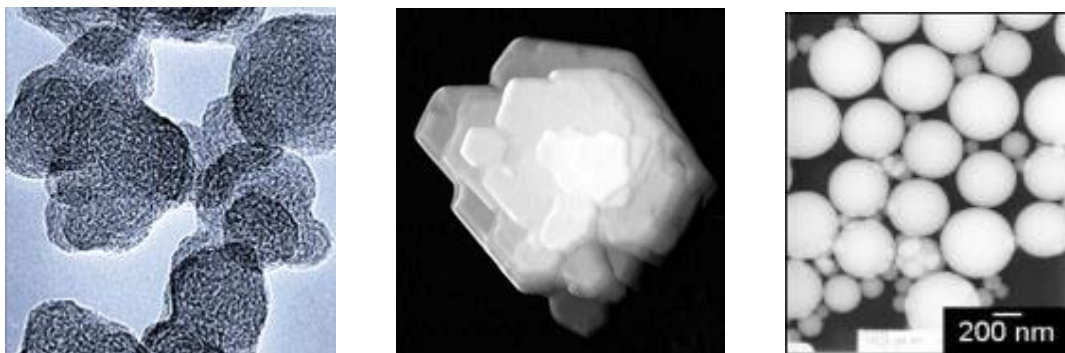


Σχήμα 2.1. (α) Εμβαδόν Επιφάνειας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει του μεγέθους σωματιδίων για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα και (β) διασωματιδιακή απόσταση για σφαιρικά σωματίδια που είναι ιδανικά διεσπαρμένα.

Όπως έχει καθοριστεί στα παραδοσιακά σύνθετα, η διεπιφανειακή περιοχή είναι η περιοχή που αρχίζει στο σημείο μέσα στη ίνα στο οποίο οι ιδιότητες διαφέρουν από εκείνες του κυρίου σώματος της ενίσχυσης και τελειώνει στο σημείο μέσα στην μήτρα στο οποίο οι ιδιότητες είναι ίδιες με εκείνες του κυρίου σώματος της μήτρας. Μπορεί να είναι μια περιοχή διαφορετικής χημείας, διαφορετικής κινητικότητας της πολυμερικής αλυσίδας, διαφορετικού βαθμού σκλήρυνσης (curing), και διαφορετικής κρυσταλλικότητας. Το μέγεθος της διεπιφάνειας έχει αναφερθεί να είναι της τάξεως 2 nm μέχρι και της τάξης των 50 nm. Το σχήμα 2.1 (β), δείχνει την διασωματιδιακή απόσταση (interparticle spacing) ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων για ένα σύνθετο με ιδανικά διεσπαρμένα σωματίδια: σε μικρά κλάσματα όγκου ολόκληρη η μήτρα είναι ουσιαστικά τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής. Για παράδειγμα, για σωματίδια των 15nm με κλάσμα όγκου 10% κ.ο. η διασωματιδιακή

απόσταση είναι μόνο 10 nm. Ακόμα και αν η διεπιφανειακή περιοχή είναι μόνο μερικά νανόμετρα, πολύ γρήγορα ολόκληρο το πολυμερές έχει μια διαφορετική συμπεριφορά από αυτή του κυρίου σώματος. Εάν η διεπιφανειακή περιοχή είναι πιο εκτεταμένη, τότε η συμπεριφορά της πολυμερικής μήτρας μπορεί να διαφοροποιηθεί για μικρότερα ποσοστά πλήρωσης (ενίσχυσης). Ωστόσο, ελέγχοντας το βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και της νανοενίσχυσης, μπορούν να ελεγχθούν οι ιδιότητες ολόκληρης της μήτρας.

Για να επιτευχθούν οι καινούργιες ιδιότητες των νανοσύνθετων θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι επεξεργασίας που οδηγούν σε ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας για νανοσύνθετα είναι διαφορετικές από εκείνες των σύνθετων με ενίσχυση μικρομέτρων, και οι νέες βελτιώσεις στην επεξεργασία των νανοσύνθετων γνώρισαν επιτυχία πρόσφατα. Τέλος, στα νανοσύνθετα η ενισχυτική φάση είναι αυτή που καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου. Ενδεικτικά εδώ αναφέρουμε τις κυριότερες φάσεις ενίσχυσης που συναντώνται στην νανοκλίμακα όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοίνες άνθρακα (εικόνα 2.2), τα νανοσωματίδια άμορφου άνθρακα, οι Nano-Clays και η Nano-silica (εικόνα 2.3).[5]



Εικόνα 2.3. Με τη σειρά : Σωματίδια carbon black, Nanoclays, Nanosilica

2.2. Νανοσύνθετα PET-TiN

Η προσπάθεια της βιομηχανίας για συνεχή βελτίωση του προσφερόμενου προϊόντος αλλά και για εξοικονόμηση των πόρων της, έχει οδηγήσει σε μια αέναη εξέλιξη τόσο των προϊόντων αλλά και της τεχνολογίας. Μια από αυτές τις προσπάθειες είναι που οδήγησε στη δημιουργία ενός νανοσύνθετου υλικού, με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το παρθένο PET, με σκοπό αρχικά, τη χρησιμοποίησή του για την κατασκευή φιαλών νερού. Το νανοσύνθετο αυτό έχει σαν πολυμερική μήτρα το PET και ενισχύεται με νιτρίδιο τιτανίου TiN (titanium nitride).

2.2.1. Νιτρίδιο τιτανίου (TiN)

Το νιτρίδιο τιτανίου είναι ένα εξαιρετικά σκληρό κεραμικό υλικό, που χρησιμοποιείται συχνά ως επίστρωση σε κράματα τιτανίου, χάλυβα, καρβίδιο, και αλουμινένια εξαρτήματα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υποστρώματος. Εφαρμόζεται με μια λεπτή επίστρωση και χρησιμοποιείται για να σκληραίνει και να προστατεύει υλικά που χρησιμοποιούνται για κοπή αλλά και συρόμενες επιφάνειες, για διακοσμητικούς λόγους (λόγω του χρυσού χρώματος που έχει) και ως ένα μη τοξικό εξωτερικό περίβλημα για ιατρικά εμφυτεύματα. Στις περισσότερες εφαρμογές επικάλυψης, η επίστρωση έχει πάχος μικρότερο από 5 μικρόμετρα. Παρακάτω δίνεται ένας πίνακας (2.1) με τα κυριότερα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες TiN

Ιδιότητα	
Γραμμομοριακή μάζα	61,874 g/mol
Θερμοκρασία τήξης	2930 °C
Πυκνότητα	5,4 g/cm ³
Διαλυτότητα στο νερό	καμία
Μέτρο ελαστικότητας	251 GPa
Θερμική αγωγιμότητα	19,2 W/(m·°C)
Θερμοκρασία οξειδωσης	800 °C

Το TiN είναι χημικά σταθερό και προσβάλλεται μόνο από ισχυρά οξέα. Ανάλογα με το υλικό υπόστρωμα και το φινίρισμα της επιφάνειας, το TiN έχει συντελεστή τριβής που κυμαίνεται από 0,4 έως 0,9. Έχει τυπική διάταξη κρυσταλλικής δομής, τύπου NaCl με στοιχειομετρία περίπου 1:1. Ένα λεπτό στρώμα TiN το οποίο ψύχθηκε κοντά στο απόλυτο μηδέν, μετατράπηκε στον πρώτο υπερ-μονωτή, του οποίου η αντίσταση αυξήθηκε κατά 100.000. Η πιο κοινή χρήση του TiN είναι για τη διατήρηση ακμών και την αντοχή στη διάβρωση για εργαλεία μηχανών, όπως τρυπάνια και φρέζες αυλακώσεων, ενώ συχνά αυξάνει το χρόνο ζωής τους κατά δύο ή και τρεις φορές. Λόγω του μεταλλικού χρυσού χρώματος του, το TiN βρίσκει πληθώρα εφαρμογών στο εμπόριο : στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην ένδυση για διακοσμητικούς λόγους, καθώς και ως επίστρωση της επιφανειακής στρώσης, συνήθως με νικέλιο (Ni) ή χρώμιο (Cr), σε επιμεταλλωμένα υποστρώματα σε είδη υγιεινής. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως επίστρωση στην αεροδιαστημική και σε στρατιωτικές εφαρμογές, καθώς και για την προστασία των ολισθαίνουσων επιφανειών σε πηρούνια ανάρτησης για ποδήλατα και μοτοσυκλέτες. Ως μη τοξικό, το TiN χρησιμοποιείται στο τομέα της ιατρικής σε ιατρικές συσκευές όπως το νυστέρι, όπου απαιτείται αιχμηρότητα και διατήρηση αυτής



Εικόνα 2.4. Τρυπάνι επικαλυμμένο με TiN και σουγιάς επικαλυμμένος με TiCN

Υπάρχουν διάφορες εμπορικές παραλλαγές του TiN που έχουν αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία, όπως το νιτρίδιο τιτανίου άνθρακα (TiCN), το νιτρίδιο τιτανίου αλουμινίου (TiAlN ή Altin), που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή σε εναλλασσόμενα στρώματα με κασσίτερο. Αυτές οι επικαλύψεις προσφέρουν παρόμοια ή ανώτερη αντοχή στη διάβρωση και τη σκληρότητα, καθώς και επιπλέον χρώματα που κυμαίνονται από το φωτεινό γκρίζο σε σχεδόν μαύρο, με ένα σκοτεινό ιριδίζων μπλε-μοβ, ανάλογα με την εκάστοτε απαίτηση. Αυτές οι επιστρώσεις συναντώνται σε αθλητικά είδη και ιδιαίτερα σε μαχαίρια και πιστόλια,

όπου χρησιμοποιούνται τόσο για τα αισθητικούς όσο και λειτουργικούς λόγους. Λόγω της υψηλής βιοσταθερότητάς τους, στρώματα TiN μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε βιοηλεκτρικές εφαρμογές, όπως σε «ευφυή» εμφυτεύματα ή in-vivo βιοαισθητήρες που πρέπει να εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση που προκαλείται από τα υγρά του σώματος. Ηλεκτρόδια TiN έχουν ήδη εφαρμοστεί στην ιατρική, καθώς και στην βιοϊατρική.[6,7]

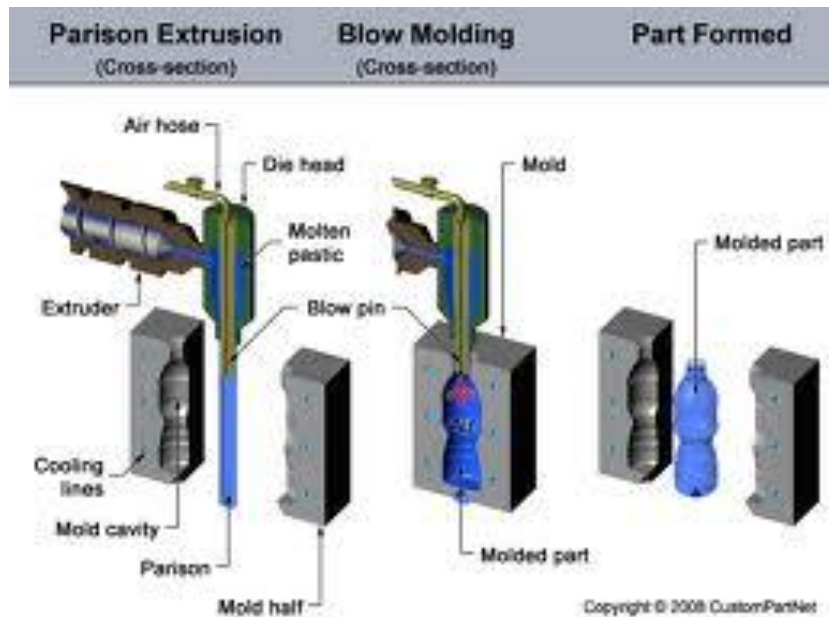
2.2.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Τι είναι όμως αυτό που οδήγησε την βιομηχανία, στην αναζήτηση μιας καινούργιας 'συνταγής' για την κατασκευή νέων φιαλών, με βάση πάντα το PET; Η βιομηχανία ως επιχείρηση, έχει πάντα στόχο τη μεγιστοποίηση του κέρδους. Αυτό γίνεται εφικτό, κυρίως μέσω της επίτευξης τριών βασικών στόχων:

- 1) Μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής προϊόντων (χωρίς αύξηση κόστους)
- 2) Βελτιστοποίηση ιδιοτήτων του προϊόντος, ώστε να είναι ανταγωνιστικό στην αγορά
- 3) Βελτιστοποίηση οπτικών ιδιοτήτων, ώστε το προϊόν να είναι πιο ελκυστικό για τους καταναλωτές

Ας δούμε όμως πως επιτυγχάνονται οι παραπάνω στόχοι:

Όπως έχω ήδη αναφέρει, η παραγωγή φιαλών γίνεται με τη τεχνική μόρφωση με έγχυση, έκταση και φύσημα (εικόνα 2.5). Η διαδικασία αυτή απαιτεί την αναθέρμανση του προμορφώματος έως κάποια θερμοκρασία στην οποία γίνεται εφικτή η αναδιαμόρφωσή του μέσω εμφύσησης αέρα.



Εικόνα 2.5. Τεχνική μόρφωσης με έγχυση, έκταση και φύσημα

Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το προμόρφωμα σε θερμοκρασία κατάλληλη για την επεξεργασία του, καθώς και η διάρκεια της αναθέρμανσης, επηρεάζουν την παραγωγικότητα και την ενέργεια που καταναλώνεται. Εφόσον η διαδικασία παραγωγής έχει βελτιωθεί με την εξέλιξη της τεχνολογίας και ο ρυθμός παραγωγής των προμορφωμάτων έχει αυξηθεί, επόμενο είναι να επιθυμούμε μια σύνθεση πολυεστέρα, με βελτιωμένες ιδιότητες αναθέρμανσης. Αυτό σημαίνει είτε το υλικό να αναθερμαίνεται ταχύτερα, είτε η αναθέρμανσή του να απαιτεί μικρότερη ενέργεια, ή και συνδυασμός αυτών, σε σύγκριση πάντα με το παρθένο PET.

Η αναθέρμανση γίνεται με λαμπτήρες θερμότητας μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας. Οι λαμπτήρες αυτοί ακτινοβολούν σε μήκη κύματος από 500 έως 1000 nm. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι το PET απορροφά ελάχιστη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε αυτό το εύρος. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά τα οποία αυξάνουν την υπέρυθη ενεργειακή απορρόφηση του PET. Δυστυχώς όμως τα υλικά αυτά έχουν αρνητικές επιδράσεις στις οπτικές ιδιότητες του PET. Για παράδειγμα, αυξάνουν το επίπεδο της θολότητας, ή/και δημιουργούν μια μαύρη απόχρωση στο προϊόν. Επιπλέον, τα υλικά αυτά που απορροφούν μήκη κύματος τα οποία είναι ορατά στο ανθρώπινο μάτι (400-780nm) προσθέτουν χρώμα στο προϊόν, γεγονός ανεπιθύμητο.

Ένα ακόμη πρόβλημα που αφορά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, είναι η αποδόμησή του λόγω υπεριώδους ακτινοβολίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μακρά έκθεση του PET σε υπεριώδη ακτινοβολία, προκαλεί ελάττωση του ιξώδους και αύξηση των ακραίων

καρβοξυλικών ομάδων του. Οι συσκευασίες για τις οποίες χρησιμοποιείται το PET, συχνά εκτίθενται στον ήλιο, είτε κατά τη μεταφορά τους, είτε ακόμα κατά την αποθήκευση και τη χρήση τους. Επομένως, γίνεται αντιληπτό, πως ένα πρόσθετο το οποίο θα βελτιώσει την αντοχή του PET στην φωτο-αποδόμηση, είναι πολύ σημαντικό στη βιομηχανία.

Έρευνες έχουν δείξει, ότι μια γαλάζια απόχρωση στις φιάλες νερού, αυτομάτως κάνει το προϊόν πιο ελκυστικό στο μάτι. Σε συνδυασμό με τα παραπάνω, ένα πρόσθετο το οποίο προσδίδει στο PET μια γαλάζια απόχρωση θα ήταν σχεδόν ιδανικό.

2.2.3. Μελέτες νανουσυνθέτων TiN στη βιβλιογραφία

Οι πρώτες προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση, έγιναν από μια ομάδα τεσσάρων ερευνητών στην Αμερική, από την εταιρία Eastman Chemical Company[8]. Η ομάδα αυτή, ενσωμάτωσε νανοσωματίδια TiN σε πολυμερική μήτρα PET, σε πολύ μικρές αναλογίες, τάξης ppm. Τα αποτελέσματά τους ήταν ενθαρρυντικά καθώς παρατηρήθηκε βελτίωση των ιδιοτήτων του νανουσυνθέτου σχετικά με το παρθένο PET.

Σύμφωνα με τη δημοσίευσή τους, παρατηρήθηκε βελτίωση στο χρόνο αναθέρμανσης του προμορφώματος, στην αντίσταση στη φωτο-αποδόμηση καθώς και στην εμφάνιση του τελικού προϊόντος (επιθυμητή γαλάζια απόχρωση). Η έρευνα τους οδήγησε στο συμπέρασμα, πως ανάλογα με την ιδιότητα που είναι περισσότερο επιθυμητή, ρυθμίζοντας ορισμένους παράγοντες, προκύπτει ένα προϊόν με βελτιωμένη τη συγκεκριμένη ιδιότητα. Με τον ίδιο τρόπο, αλλά με μικρότερη επιτυχία, μπορεί να προκύψει ένα προϊόν με συνδυασμό δύο ή και τριών βελτιωμένων ιδιοτήτων.

Ένας από αυτούς τους παράγοντες είναι το μέγεθος των σωματιδίων TiN που εισάγεται στην πολυμερική μήτρα. Για παράδειγμα, κάποια πειράματα έδειξαν πως όταν τα σωματίδια είχαν μέγεθος περίπου 0.02 μm και σχετικά μικρή κατανομή μεγέθους σωματιδίων, το νανουσύνθετο που προέκυπτε υπερεπερέσε του παρθένου PET, τόσο στο χρόνο αναθέρμανσης, όσο και στο χρώμα.

Όπως έχω ήδη αναφέρει, είναι επιθυμητή στο τελικό προϊόν μια γαλαζωπή απόχρωση, η οποία όπως φάνηκε στα πειράματα επιτυγχάνεται από το TiN. Η έρευνα οδήγησε στο συμπέρασμα, πως μάλλον τα σωματίδια TiN προκαλούν αυτή τη γαλαζωπή απόχρωση για τον εξής λόγο: τα σωματίδια με μεγέθη από 1nm έως περίπου 60nm, "αφαιρούν" από το προσπίπτον φως, το φως με μήκος κύματος 600nm περίπου, για το οποίο ευθύνεται το κίτρινο χρώμα, το οποίο είναι ανεπιθύμητο στο τελικό προϊόν. Από τη βασική θεωρία

χρωμάτων είναι γνωστό πως το μπλέ και το κίτρινο χρώμα είναι συμπληρωματικά. Αυτό σημαίνει πως η απομάκρυνση ενός από τα δύο χρώματα από το ορατό λευκό φως, προσδίδει στο αντικείμενο το συμπληρωματικό του χρώμα. Η απομάκρυνση αυτή του κίτρινου χρώματος, είναι που προσδίδει στο προϊόν το γαλαζωπό χρώμα. Στο σημείο, αυτό πρέπει να αναφερθούν οι δείκτες με τους οποίους αξιολογούνται οι οπτικές ιδιότητες ενός προϊόντος. Η φωτεινότητα εκφράζεται με τον δείκτη L^* , ενώ το χρώμα με τους δείκτες a^* και b^* . Το πιο σημαντικό στο προϊόν μας, είναι ο δείκτης b^* , καθώς καθορίζει το κίτρινο χρώμα. Επομένως, επιδιώκεται στο τελικό προϊόν, ο δείκτης b^* να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερος.

Σε συνδυασμό με τον παράγοντα μεγέθους, η ποσότητα σωματιδίων TiN, επηρεάζει και αυτή τις ιδιότητες του συνθέτου. Επίσης για ορισμένες εφαρμογές, σημαντικό ρόλο παίζει το σχήμα των σωματιδίων. Σύμφωνα πάντα με τη συγκεκριμένη έρευνα, τα νανοσωματίδια TiN, μπορούν να ενσωματωθούν στην πολυμερική μήτρα σε οποιοδήποτε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας: κατά την εστεροποίηση, την πολυσυμπύκνωση ή ακόμα και κατά το στάδιο της έγχυσης (injection molding). Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, πως όσο μικρότερη είναι η κατανομή, τόσο πιο σταθερά και σωστά είναι τα συμπεράσματα που εξαγονται.

Εκτός όμως από το TiN, μπορούν να προστεθούν και άλλα πρόσθετα για την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα, είναι: αντιοξειδωτικά, χρωστικές, παράγοντες πυρήνωσης, παράγοντες απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας, παράγοντες μείωσης της ακεταλδεϋδης, λιπαντικά επιφανειών και σταθεροποιητές χρώματος. Πρίν τη διατύπωση των αποτελεσμάτων, παρατίθεται ένας πίνακας (2.2) με τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων TiN τα οποία προέρχονται από την εταιρία Nanostructured & Amorphous Materials

Πίνακας 2.2. Ιδιότητες νανοσωματιδίων TiN

Ιδιότητα	
Μέγεθος	20nm
Καθαρότητα	>97%
Ειδική επιφάνεια	120m ² /g
Φαινόμενη πυκνότητα	0,08g/cm ³
Πραγματική πυκνότητα	5,22g/cm ³
Μορφολογία	σφαιρική

Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι σωματιδίων TiN, "JY" και "KE". Ο μέσος όρος μεγέθους των σωματιδίων TiN επιβεβαιώθηκε από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Τα πειράματα που αφορούν τον παράγοντα της αναθέρμανσης, πραγματοποιήθηκαν σε ένα προμόρφωμα με βάρος 20 ουγγιές (0,566Kg). Για τη σύγκριση του χρόνου αναθέρμανσης μεταξύ του ναοσυνθέτου και του παρθένου PET χρησιμοποιείται ο δείκτης RIT (Reheat Improvement Temperature), ο οποίος υπολογίζεται συγκρίνοντας τη διαφορά στην επιφανειακή θερμοκρασία του προμορφώματος με αυτή του παρθένου PET. Όσο πιο υψηλός είναι ο δείκτης RIT, τόσο πιο υψηλός είναι ο ρυθμός αναθέρμανσης του συνθέτου. Για να καθοριστεί ο δείκτης RIT των συνθέτων, τα προμορφώματα περνούν μέσα από το φούρνο της μονάδας έγχυσης με φύσημα (Sidel SBO2/3) με σταθερό ρυθμό και χρόνο αναθέρμανσης 38s. Μια σειρά από 15 προμορφώματα περνούν μπροστά από τις υπέρυθρες λάμπες και καταγράφεται η μέση θερμοκρασία των πέντε μεσαίων προμορφομάτων.



Εικόνα 2.6.

Καλούπι της μονάδας έγχυσης με φύσημα

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε PET από την εταιρία Eastman Chemical Company τύπου Voridian CM01, το οποίο δεν περιέχει Sb_2O_3 . Παρατίθενται μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητές του (πίνακας 2.3):

Πίνακας 2.3. Ιδιότητες PET Voridian CM01

Ιδιότητα	
Φαινόμενη πυκνότητα	0,858g/cm ³
Πραγματική πυκνότητα	1,40g/cm ³
Ιξώδες	0,790-0,830
Θερμοκρασία τήξης	241°C
Ακεταλδεύδη	<1ppm

Για τη μέτρηση της φωτο-αποδόμησης, χρησιμοποιήθηκαν φιάλες κατασκευασμένες από τη μονάδα blow molding (Siedel SBO2/3), οι οποίες εμφυσήθηκαν σε επιφανειακή θερμοκρασία προμορφώματος 110°C, για να εξασφαλιστεί η συνεπής κατανομή υλικού στα τοιχώματα. Το πάχος των τοιχωμάτων τους είναι 0,3048mm. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση, πάρθηκαν από το ίδιο σημείο, διαφορετικών φιαλών, για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο υπεριώδους ορατού φωτός με συστοιχία διόδων (Ultraviolet-Visible Diode Array Spectrometer) με εύρος μήκους κύματος από 200nm έως 800nm.

Οι μετρήσεις για το χρώμα του συνθέτου, πραγματοποιήθηκαν στο όργανο HunterLab UltraScan XE. Τα προμορφώματα με μέση εξωτερική διάμετρο 21.49mm και πάχος τοιχώματος 3.91mm, μετρήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D1746 "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheet". Μέσα στο όργανο πραγματοποιούνται τρεις μετρήσεις, ενώ ανάμεσα σε κάθε μέτρηση τα δείγματα περιστρέφονται γύρω από τον κεντρικό άξονά τους κατά 90°.

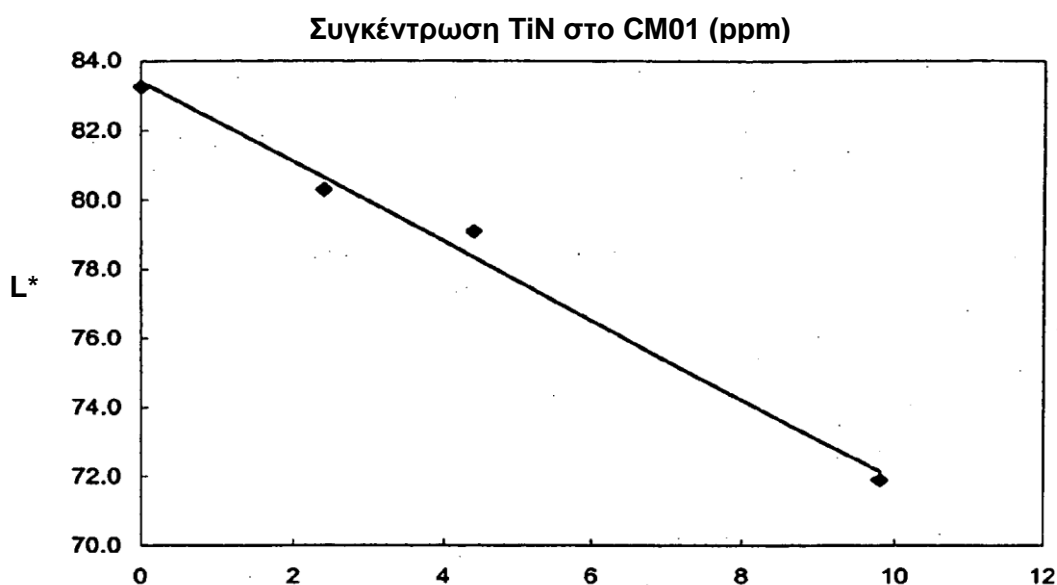
Η αδιαφάνεια των τοιχωμάτων της φιάλης μετρήθηκε με το όργανο BYK-Gardner (εικόνα 4.4), σύμφωνα με προδιαγραφές ASTM D 1003-00, σε διάφορα τμήματα των τοιχωμάτων της φιάλης με πάχος 0,3048mm.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένας πίνακας (2.4) με τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Ο πίνακας αποτυπώνει τη διαφορά του παρθένου PET (CM01) με τα νανοσύνθετα με μέγεθος σωματιδίων TiN 20nm (τύπου JY), όσον αφορά τις επιθυμητές ιδιότητες. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως τα σύνθετα με μέγεθος σωματιδίων TiN 20nm και περιεκτικότητα 10ppm, εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες όσον αφορά το χρόνο αναθέρμανσης και το χρώμα, ενώ το ιξώδες, παραμένει σχεδόν αμετάβλητο.

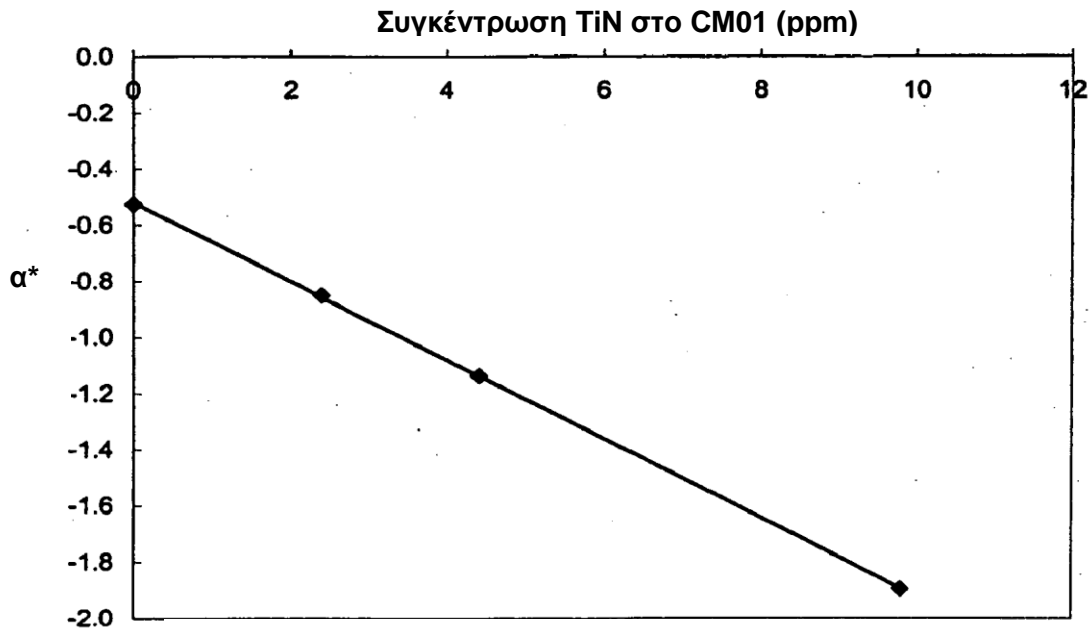
Πίνακας 2.4. Μεταβολή ιδιοτήτων PET με την προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων TiN

Εξεταζόμενο σύστημα	TiN (ppm)	Εσωτερικό Ιξώδες (dl/g)	Δείκτης RIT	Δείκτης L*	Δείκτης α*	Δείκτης b*
CM01	0	0,78	0	83,3	-0,5	2,5
CM01+ 20nm TiN	2	0,78	3,3	80,3	-0,9	1,5
CM01+ 20nm TiN	4	0,77	5,7	79,1	-1,1	0,9
CM01+ 20nm TiN	10	0,76	10,5	71,9	-1,9	-0,8

Ο δείκτης b* μειώθηκε σε σχέση με το παρθένο PET, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.4, γεγονός που δείχνει την ικανότητα του TiN να προσδίδει ένα μπλέ χρώμα. Ειδικά σε συγκέντρωση TiN 10ppm, ο δείκτης b* μειώθηκε 132% και το οπτικό αποτέλεσμα αυτού ήταν εντυπωσιακό. Τα παρακάτω διαγράμματα (σχήμα 2.2 α,β) δείχνουν πως τα νανοσωματίδια TiN (JY) μεγέθους 20nm, οδήγησαν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά το χρώμα των προμορφωμάτων.

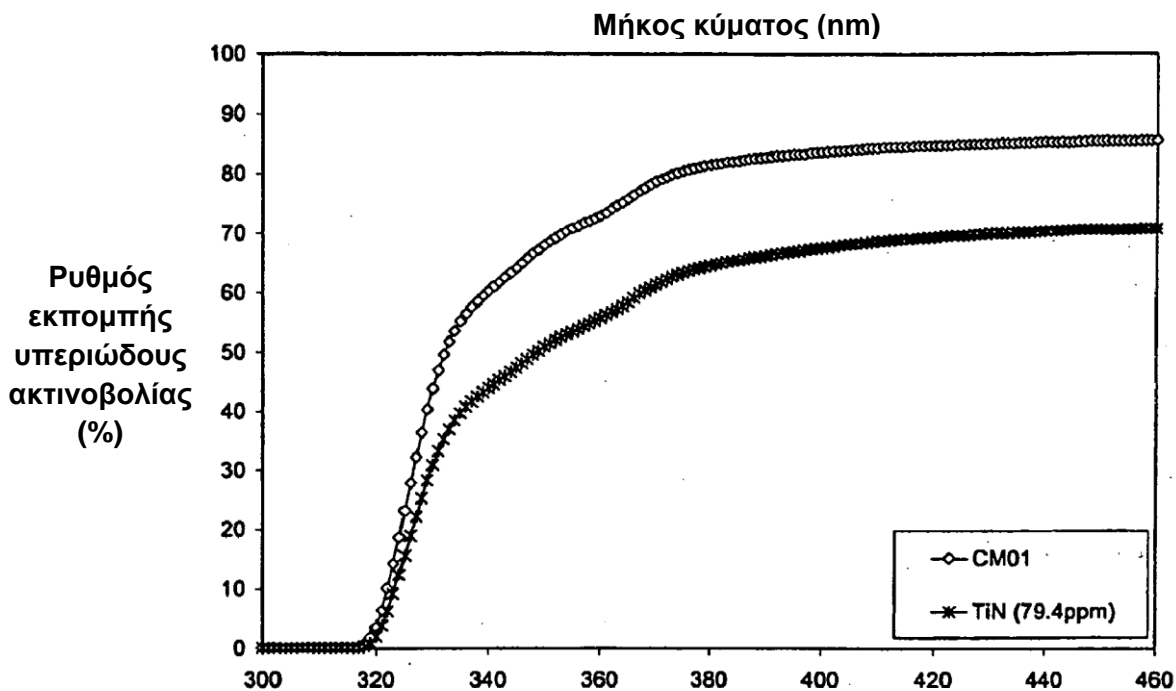


Σχήμα 2.2α Διάγραμμα που απεικονίζει τη φωτεινότητα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση TiN στο CM01



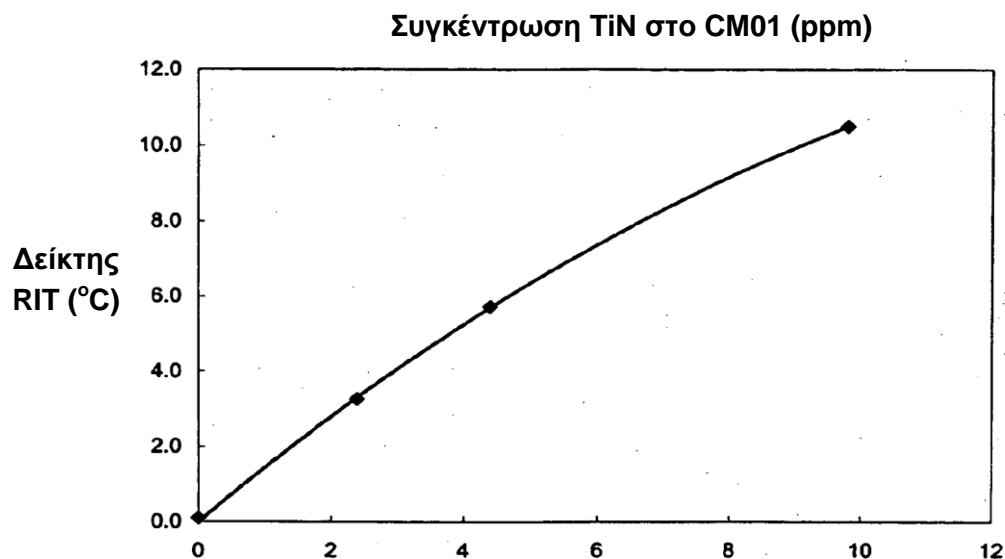
Σχήμα 2.2β Διάγραμμα που απεικονίζει το δείκτη a^* σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση TiN στο CM01

Για τα πειράματα που διεξήχθησαν με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση του TiN στο σύνθετο, χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια τύπου JY, ενώ το πάχος των τοιχωμάτων των δοκιμίων ήταν 0,3048mm. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για συγκέντρωση TiN 79,4ppm ο ρυθμός εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας στα 370nm μειώθηκε κατά 22%. (σχήμα 2.3)



Σχήμα 2.3. Διάγραμμα που απεικονίζει το ρυθμό εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος

Επίσης με τη μέθοδο που έχω ήδη αναφέρει, μετρήθηκε η βελτίωση του χρόνου αναθέρμανσης. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά, καθώς στα σύνθετα με μέγεθος σωματιδίων 20nm και συγκέντρωσης 10ppm, εμφανίστηκε αύξηση του δείκτη RIT κατά 10.5°C (σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4. Διάγραμμα που απεικονίζει το δείκτη RIT σε συνάρτηση της συγκέντρωσης TiN στο CM01

Στη συνέχεια, διεξήχθη μια δεύτερη σειρά πειραμάτων, η οποία πάλι ως βάση είχε το PET CM01, αλλά αυτή τη φορά τα νανοσωματίδια TiN που ενσωματώθηκαν, ήταν τύπου KE. Το μέγεθός τους παραμένει ίδιο (20nm), αλλά σε κάποια πειράματα, η ποσότητά τους έφτασε τα 33ppm. Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (2.5), η δυνατότητα μπλέ χρωματισμού που έχουν τα σωματίδια τύπου KE, είναι ακόμα μεγαλύτερη από αυτήν των σωματιδίων τύπου JY, τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Στα 11ppm, ο δείκτης b^* μειώθηκε κατά 5,9 μονάδες, γεγονός που επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό. Παράλληλα, η αδιαφάνεια της φιάλης, φαίνεται πως επηρεάστηκε ελάχιστα, ενώ το $i\omega$ παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο. Ωστόσο, σημαντική μείωση παρατηρείται στο δείκτη L^* , που σημαίνει πως το τελικό προϊόν χάνει αρκετή από τη φωτεινότητά του.

Πίνακας 2.5. Μεταβολή ιδιοτήτων PET με την προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων TiN

Εξεταζόμενο σύστημα	TiN (ppm)	Εσωτερικό Ιξώδες (dL/g)	Δείκτης RIT	Δείκτης L*	Δείκτης a*	Δείκτης b*	Αδιαφάνεια
CM01	0	0,77	0	83,3	-0,5	2,5	0,85
CM01 + 20nm TiN	5	0,76	10	75,5	-1,2	-0,4	0,91
CM01 + 20nm TiN	11	0,77	19	66,0	-1,5	-3,4	1,12
CM01 + 20nm TiN	22	0,76	24	59,5	-1,7	-5,4	1,23
CM01 + 20nm TiN	33	0,76	31	47,4	-1,8	-8,5	1,71

Από την παραπάνω ανάλυση, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως ανάλογα με την ιδιότητα που επιθυμούμε να βελτιώσουμε, μπορούμε να ρυθμίσουμε την ποσότητα TiN στο σύνθετο. Έχουμε επίσης τη δυνατότητα να βελτιώσουμε ένα συνδυασμό ιδιοτήτων, με κόστος όμως την αρνητική επίδραση σε μια άλλη ιδιότητα. Για παράδειγμα, εάν ο σκοπός μας είναι να ελαττώσουμε το χρόνο αναθέρμανσης του προμορφώματος και να προσδώσουμε στο τελικό προϊόν μια μπλέ απόχρωση τότε, η ενσωμάτωση σωματιδίων TiN 20nm, επιφέρει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αντιστρόφως ανάλογη όμως είναι η δράση τους στη φωτεινότητα και την αδιαφάνεια της φιάλης. Επίσης, τα σωματίδια TiN τύπου "KE", φαίνεται πως έχουν εντονότερη επίδραση στις ιδιότητες, από αυτά του τύπου "JY". Το τελικό συμπέρασμα που εξάγεται από την έρευνα, είναι ενθαρρυντικό για τη συνέχεια της προσπάθειας στην ίδια κατεύθυνση, αλλά και την περαιτέρω μελέτη άλλων επιδράσεων των νανοσωματιδίων στο PET με σκοπό πάντα την βελτιστοποίηση του προϊόντος.

Μια ακόμη έρευνα με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων TiN στο PET, διεξήχθη από τον Carl Steven Nichols [9]. Η έρευνα επικεντρώθηκε κυρίως στην καταλυτική επίδραση του TiN κατά την πολυσυμπύκνωση του PET, όπου η ενσωμάτωση του TiN, γίνεται πριν ή στα πρώτα στάδια της εστεροποίησης. Ας δούμε όμως τους λόγους που οδήγησαν στη διεξαγωγή της έρευνας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την παραγωγή φιαλών, τα προμορφώματα θερμαίνονται με σκοπό τη μορφοποίησή τους μέσω εμφύσησης αέρα υπό πίεση. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός, ότι οι πολυεστερικές ρητίνες δεν έχουν την απαιτούμενη διαστασιακή σταθερότητα όταν μορφοποιούνται σε φιάλες μέσω εμφύσησης αέρα, σε θερμοκρασίες από 82°C έως 93°C. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες οι συμβατικές πολυεστερικές φιάλες, παρουσιάζουν σε απαγορευτικά επίπεδα, συρρίκνωση και αδιαφάνεια. Επιπλέον, οι φιάλες που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία ανθρακούχων αναψυκτικών (CSD), συχνά παρουσιάζουν ρωγμές ή θερμική αστάθεια, με αποτέλεσμα την ενδεχόμενη παραμόρφωση της συσκευασίας. Επομένως, στόχος είναι η μείωση του χρόνου έγχυσης, με σκοπό τη μέγιστη παραγωγικότητα φιαλών, που όμως παρουσιάζουν τις εξής ιδιότητες:

- Υψηλή διαύγεια
- Χαμηλή αδιαφάνεια
- Θερμική σταθερότητα
- Αντίσταση στη δημιουργία ρωγμών

Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στην πλειοψηφία τους, οι περισσότερες πολυεστερικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία όπως το PET, είναι τροποποιημένες. Με τον όρο τροποποιημένες, εννοείται πως στην αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ τερεφθαλικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης, εισάγεται μια μικρή ποσότητα συν-μονομερούς. Αυτό μπορεί να είναι το ισοφθαλικό οξύ (υποκατάστατο του τερεφθαλικού οξέος), ή/και η διαιθυλενογλυκόλη (υποκατάστατο της αιθυλενογλυκόλης). Η αναλογία στην οποία εισάγονται, εξαρτώνται από τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος ή του προμορφώματος. Μολονότι η υψηλή περιεκτικότητα σε συν-μονομερές, διαταράσσει την κρυσταλλικότητα και άρα βελτιώνει την διαύγεια, οι ιδιότητες που αφορούν τη θερμή επεξεργασία των προμορφωμάτων (όπως η διαστασιακή σταθερότητα) βελτιώνονται σε χαμηλότερες περιεκτικότητες. Επομένως, το PET που χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιαλών (οι οποίες υποβάλλονται σε επεξεργασία όσο η θερμοκρασία τους είναι ακόμα υψηλή), περιέχει περίπου 3 με 4 moles επί τοις εκατό συν-μονομερές. Στην περίπτωση αυτή το τροποποιημένο PET αποτελείται από περίπου 1:1 μοριακή αναλογία από 1) τερεφθαλικό οξύ με 2,4 moles %, ισοφθαλικό οξύ και 2) αιθυλενογλυκόλη με 1,6 moles % διαιθυλενογλυκόλη.

Ένα ακόμη πρόσθετο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, ονομάζεται μέσο διακλάδωσης. Το πρόσθετο αυτό είναι ένα μονομερές το οποίο προωθεί τη δημιουργία πλαϊνών διακλαδώσεων στις οποίες συνδέονται μόρια μονομερούς κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει είναι πολλά, όπως βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (μεγαλύτερη αντίσταση στη δημιουργία ρωγμών), καθώς και υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Τυπικό μέσο διακλάδωσης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία είναι η πενταερυθρίτολη.

Όπως θα διαπιστωθεί στη συνέχεια, το TiN αποτελεί έναν εξαιρετικό καταλύτη πολυσυμπύκνωσης. Για καλύτερα αποτελέσματα, το TiN ενσωματώνεται πριν ή κατά τη διάρκεια της εστεροποίησης, πριν το προπολυμερές αποκτήσει βαθμό πολυμερισμού έξι ή παραπάνω. Με άλλα λόγια, το TiN πρέπει να ενσωματωθεί, πριν η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων [-COOH] του PET γίνει μικρότερη από 500 meq/g (μικροϊσοδύναμα ανά γραμμάριο) ή ακόμα και 800 meq/g.

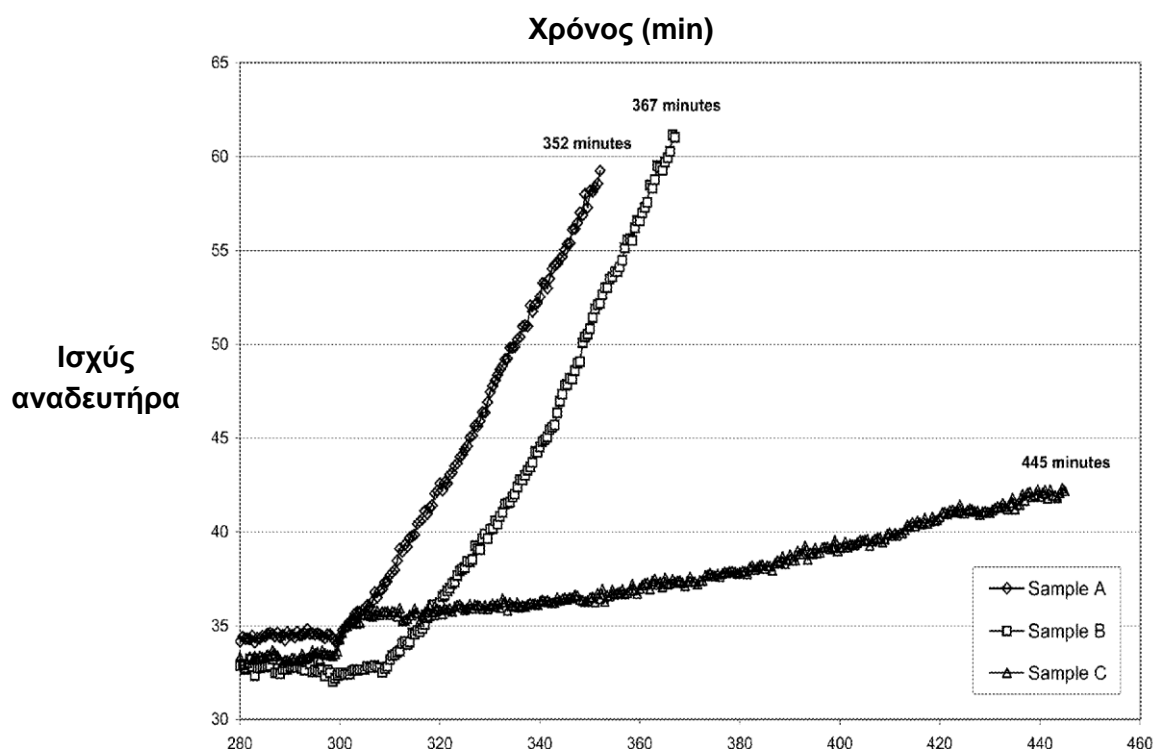
Η πολυσυμπύκνωση, πραγματοποιείται σε ένα αυτόκλειστο σε δυο στάδια : κατά το πρώτο στάδιο, γίνεται η αντίδραση εστεροποίησης σε θερμοκρασία μεταξύ 150-200 °C υπό πίεση ενώ κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση σε θερμοκρασία 290 °C και χαμηλή πίεση. Το προπολυμερές αναδεύεται έως ότου επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο ιξώδες (στη συγκεκριμένη περίπτωση όταν γίνει 0,60 dL/g). Για να διαπιστωθεί πότε το πολυμερές φτάνει στο επιθυμητό ιξώδες, παρακολουθείται η κατανάλωση ενέργειας του αναδευτήρα.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων, σκοπό έχει να αναδείξει την καταλυτική δράση του TiN κατά την πολυσυμπύκνωση, όταν αυτό εισάγεται κατά την εστεροποίηση. Παρήχθησαν τρία δείγματα (A, B, C): Στο A και B, το TiN ενσωματώθηκε κατά το 1^ο στάδιο, ενώ στο C κατά το 2^ο στάδιο

Πίνακας 2.6. Ενσωμάτωση TiN κατά το 1^ο στάδιο (A και B) και κατά το 2^ο (C)

Δείγμα	Βάρος (g)	TiN (ppm)	Ιξώδες (dL/g)	Τελική ισχύς αναδευτήρα	Χρόνος (min)
A	0,14	10,7	0,599	59,2	352
B	0,11	8,1	0,607	61,0	367
C	0,14	8,6	0,441	42,2	445

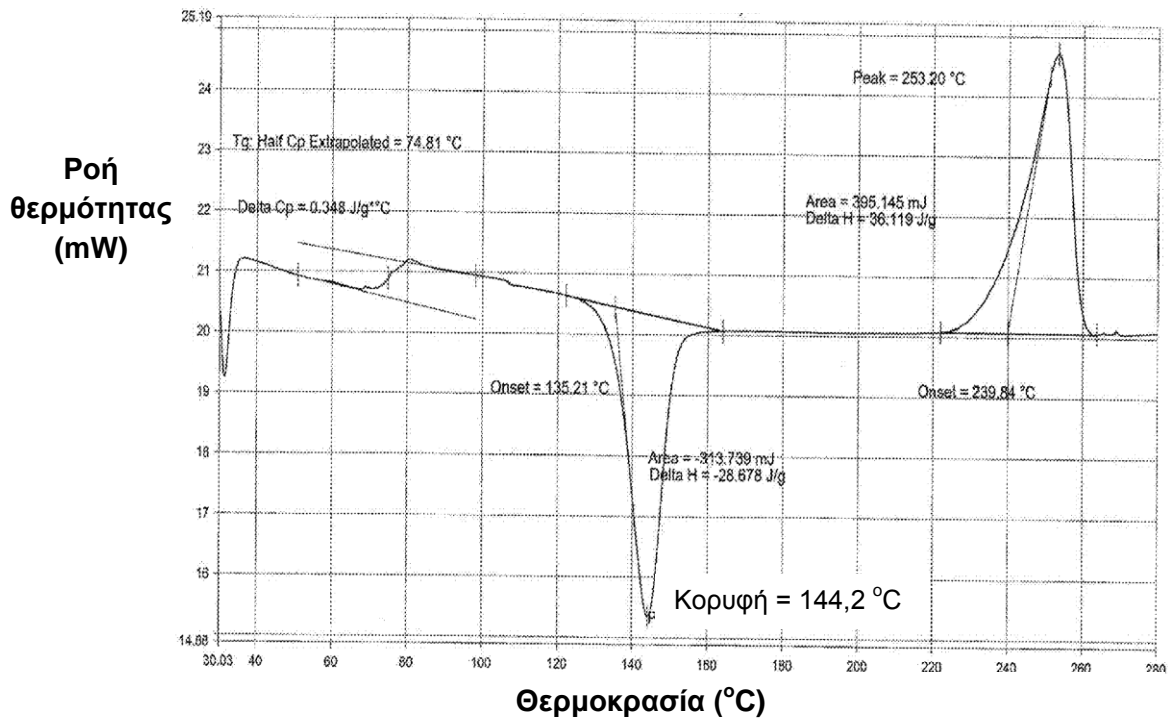
Ο πίνακας 2.6. δείχνει ξεκάθαρα την καταλυτική επίδραση του TiN στην πολυσυμπύκνωση. Ο χρόνος που απαιτείται για τον πολυμερισμό των δειγμάτων Α και Β σε σύγκριση με αυτόν του C, το αποδεικνύει περίτρανα. Η ενσωμάτωση του TiN κατά το 2^ο στάδιο, φαίνεται πως δε λειτουργεί ως καταλυτικός παράγοντας για την πολυσυμπύκνωση, όπως γίνεται στην περίπτωση όπου η ενσωμάτωση γίνεται κατά το 1^ο στάδιο. Μάλιστα το δείγμα C, ακόμα και μετά την πάροδο 445 min, δεν κατάφερε να φτάσει το επιθυμητό ιξώδες (σχήμα 2.5).



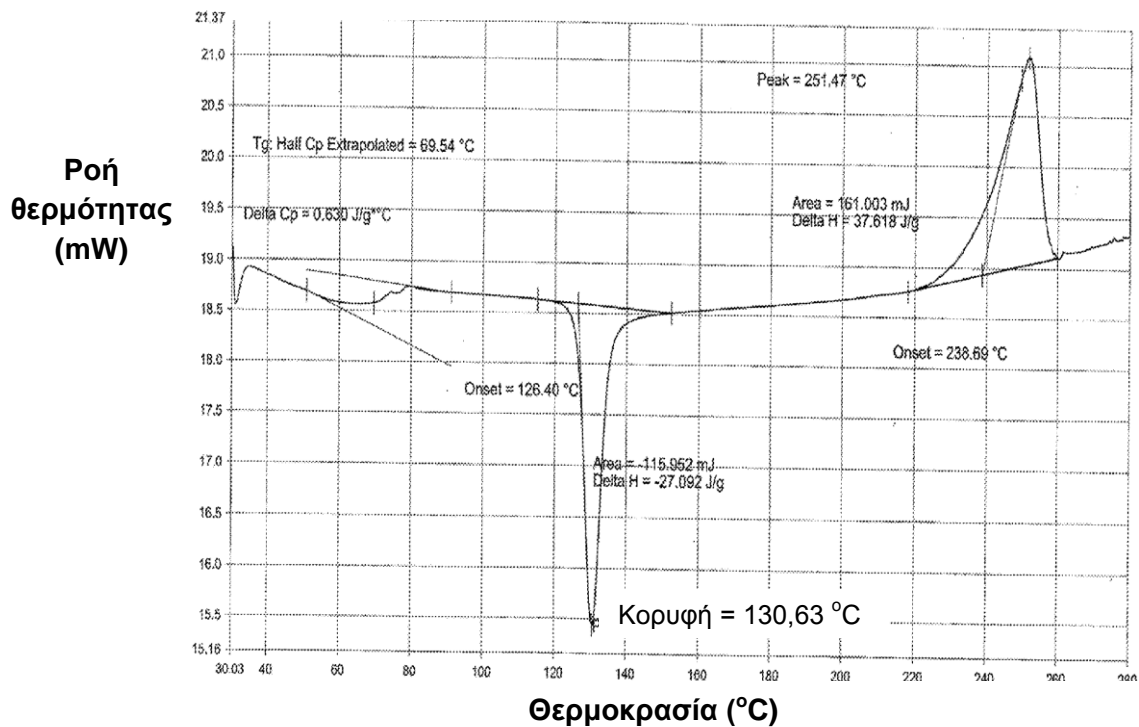
Σχήμα 2.5. Διάγραμμα που δείχνει την αποτελεσματικότητα του TiN ως καταλύτη όταν ενσωματώνεται κατά το 1^ο στάδιο

Μια ακόμη σημαντική ανακάλυψη αυτής της έρευνας, αφορά την επίδραση του TiN στην κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Παρατηρήθηκε πως οι πολυεστερικές ρητίνες καταλυόμενες από TiN, εμφανίζουν χαμηλότερους ρυθμούς κρυστάλλωσης, σε σύγκριση με τις συμβατικές πολυεστερικές ρητίνες καταλυόμενες από τριοξείδιο αντιμονίου (Sb_2O_3). Επομένως, τα σύνθετα PET-TiN, εμφανίζουν χαμηλότερη κρυσταλλικότητα από τα πολυμερή που περιέχουν αντιμόνιο. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα, πως το τιτάνιο δε λειτουργεί τόσο καλά ως πυρήνας κρυστάλλωσης σε σύγκριση με το αντιμόνιο. Παρατίθεται η ανάλυση που έγινε σε δύο δείγματα PET-TiN (με 5ppm στοιχειακό τιτάνιο) και PET- Sb_2O_3 (με 250ppm στοιχειακό αντιμόνιο), με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα δύο δείγματα περιέχουν τις ίδες ποσότητες συν-μονομερών (1,5 moles % ισοφθαλικό οξύ και 1,6 moles % διαιθυλενογλυκόλη), και έχουν το ίδιο ιξώδες (0,78 dL/g)

Σχήμα 2.6α Γράφημα DSC που απεικονίζει την κρυστάλλωση στερεού για το PET-TiN



Σχήμα 2.6β Γράφημα DSC που απεικονίζει την κρυστάλλωση στερεού για το PET-SB₂O₃



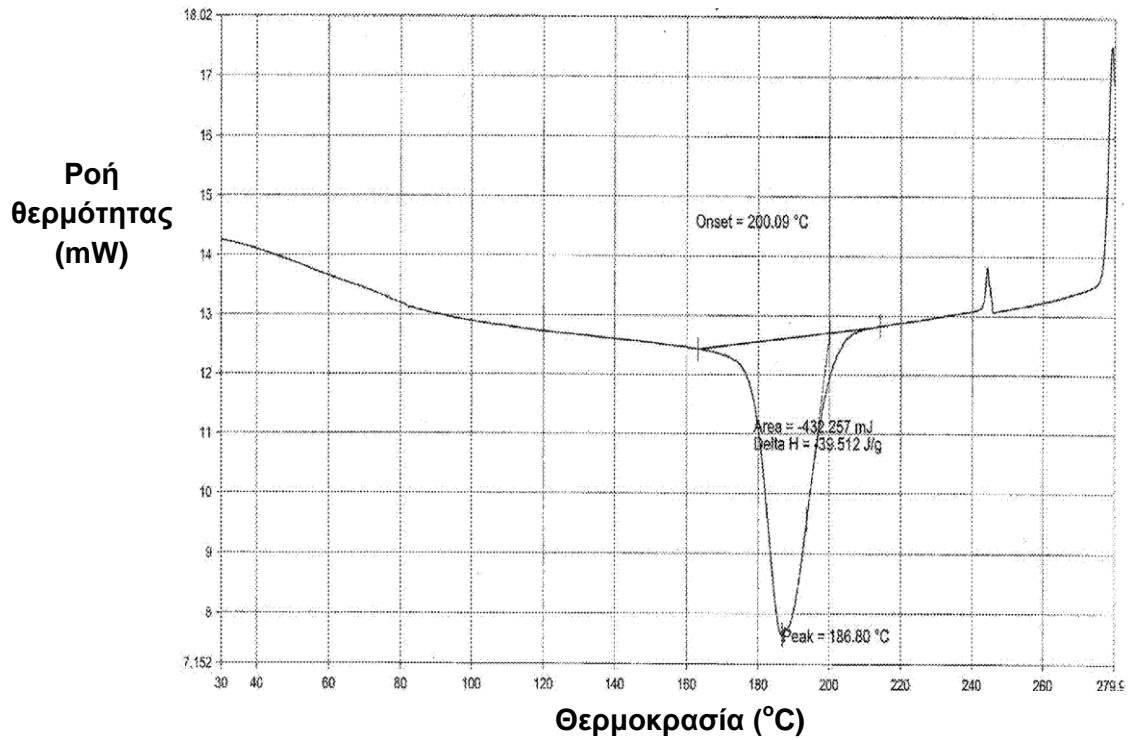
Από τα παραπάνω διαγράμματα (σχήμα 2.6α,β), φαίνεται ξεκάθαρα πως το σύνθετο PET-TiN παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_{cc}), από στερεό (ψυχρή κρυστάλλωση), σε σύγκριση με το PET-SB₂O₃. Η υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι ιδιαίτερα επιθυμητή σε διεργασίες έγχυσης με φύσημα και ειδικότερα κατά τη θέρμανση του προμορφώματος, καθώς καθυστερεί την έναρξη της κρυστάλλωσης γεγονός που ευνοεί την κατασκευή φιαλών υψηλής διαύγειας.

Παράλληλα, στα ίδια δείγματα μελετήθηκε η διεργασία της κρυστάλλωσης από τήγμα, για την οποία όπως φαίνεται στα σχήματα 2.7.α και 2.7.β, βρέθηκε διαφορετική θερμοκρασία μεταξύ των δειγμάτων PET-TiN και PET-SB₂O₃. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PET-TiN βρέθηκε στους 186,8 °C, ενώ για το PET-SB₂O₃, στους 190,97 °C. Επομένως συμπεραίνουμε πως η έναρξη της κρυστάλλωσης από τήγμα καθυστερεί με την προσθήκη σωματιδίων TiN αντι στοιχειακού αντιμονίου.

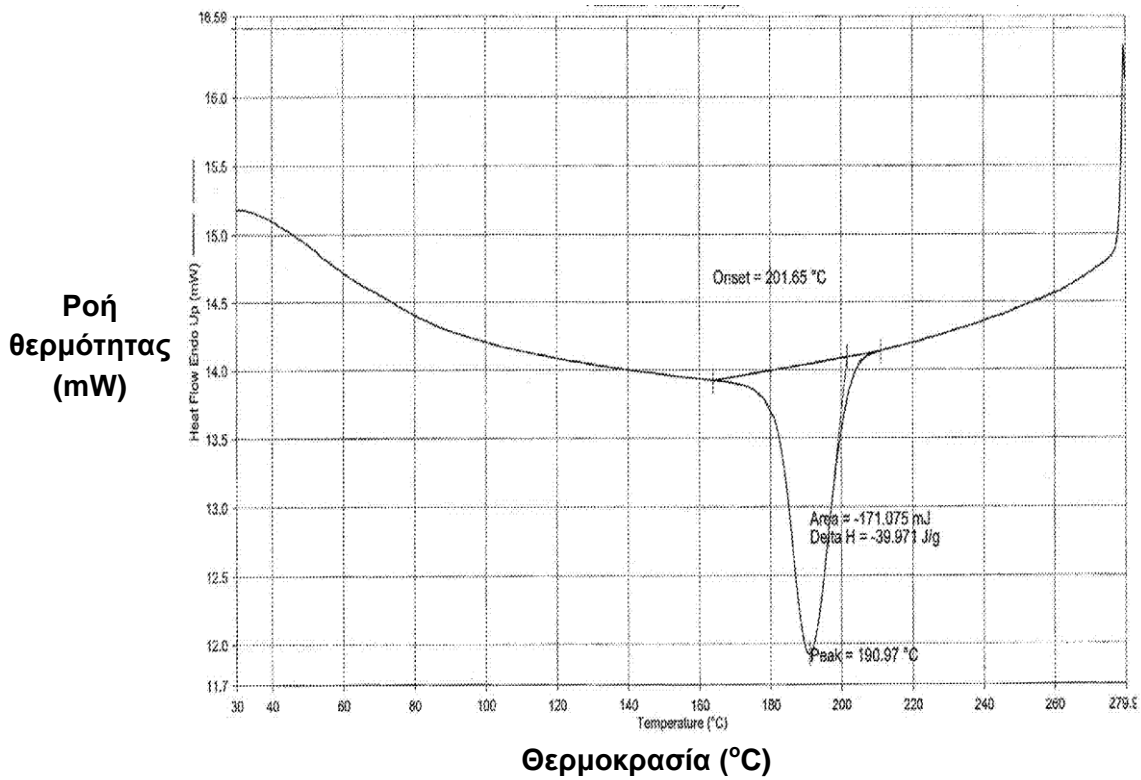
Είναι γνωστό πως η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα συν-μονομερούς που περιέχει. Η υψηλή περιεκτικότητα σε συν-μονομερές, τείνει να καταστέλλει το σημείο τήξης (T_m) του πολυμερούς. Επομένως, η διεργασία της έγχυσης πραγματοποιείται σε μικρότερους χρόνους, ενσωματώνοντας μεγαλύτερες ποσότητες συν-μονομερούς στην πολυμερική ρητίνη και έτσι επιτυγχάνονται ταχύτεροι κύκλοι μορφοποίησης. Μια τυπική περιεκτικότητα υποκατάστατου σε PET, είναι περίπου τα 6ppm.

Προς απόδειξη των παραπάνω ισχυρισμών, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα. Το πρώτο δείγμα (A), είναι ένα συμπολυμερές PET-TiN (με 5ppm στοιχειακό τιτάνιο) με ιξώδες 0,78 dl/g και τις εξής ποσότητες συν-μονομερών: Ισοφθαλικό οξύ, 1,50 moles % και διαιθυλενογλυκόλη, 1,60 moles %. Το δεύτερο δείγμα B, είναι όμοιο με το A, μόνο που διαφοροποιείται στις ποσότητες συν-μονομερών : Ισοφθαλικό οξύ, 2,4 moles % και διαιθυλογλυκόλη, 1,60 moles %. Στα δύο δοκίμια υπολογίστηκε η θερμοκρασία τήξης, με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Για το δείγμα A με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε συν-μονομερές, η θερμοκρασία τήξης βρέθηκε 253,2 °C ενώ για το δείγμα B που έχει μεγαλύτερο ποσοστό συν-μονομερούς η θερμοκρασία τήξης είναι 250,03 °C.

Σχήμα 2.7α Γράφημα DSC που απεικονίζει την κρυστάλλωση από τήγμα για το PET-TiN



Σχήμα 2.7β Γράφημα DSC που απεικονίζει την κρυστάλλωση από τήγμα για το PET-SB₂O₃



Για την επόμενη σειρά πειραμάτων, κατασκευάστηκαν δύο δείγματα πολυεστερικών ρητινών ("Ti Resin A" και "Ti Resin B"), παρουσία τιτανίου και κοβαλτίου. Τα δύο δείγματα τελικά περιείχαν περίπου 5-7 ppm στοιχειακού τιτανίου και 25 -30 ppm στοιχειακού κοβαλτίου. Το δείγμα "Ti Resin A" περιείχε συν-μονομερή, σε αναλογίες περίπου 4 moles % ισοφθαλικό οξύ και 1,8 moles % διαιθυλενογλυκόλη. Το δείγμα "Ti Resin B" περιείχε επίσης συν-μονομερή, σε αναλογίες περίπου 4 moles % ισοφθαλικό οξύ και 2,3 moles % διαιθυλενογλυκόλη. Τα δύο δείγματα περιείχαν περίπου 142 ppm πενταερυθριτόλης (0.02 moles % παράγοντα διακλάδωσης). Κατασκευάστηκε και ένα τρίτο δείγμα (Sb Resin), που περιείχε στοιχειακό αντιμόνιο σε αναλογία περίπου 200 ppm (προερχόμενο από Sb_2O_3), ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ αυτού και των δύο παραπάνω δειγμάτων. Το τρίτο δείγμα περιείχε συν-μονομερή, σε αναλογίες περίπου 2,8 moles % ισοφθαλικό οξύ και 3,0 moles % διαιθυλενογλυκόλη. Τα χαρακτηριστικά τους συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (2.7):

Πίνακας 2.7. Ιδιότητες ρητινών με διαφορετικές αναλογίες συν-μονομερών

Ιδιότητες ρητίνης	"Ti Resin A"	"Ti Resin B"	Sb Resin
Εσωτερικό ιξώδες (dL/g)	0,781	0,780	0,840
Υποκατάσταση συμμονομερούς (%)	5,8	6,3	5,8
Παράγοντας διακλάδωσης (ppm)	142	142	142

Στη συνέχεια, τα τρία δείγματα υποβλήθηκαν σε διεργασίες έγχυσης και έδωσαν τα εξής αποτελέσματα (πίνακας 2.8):

Πίνακας 2.8. Παράμετροι έγχυσης για ρητίνες με διαφορετικές αναλογίες συν-μονομερών

Παράμετροι έγχυσης	"Ti Resin A"	"Ti Resin B"	Sb Resin
Βέλτιστη θερμοκρασία έγχυσης ($^{\circ}C$)	260,1	265,1	280
Διάρκεια ενός κύκλου (seconds)	11,5	11,3	12,5
Συγκέντρωση ακεταλδεΐδης στο προμόρφωμα (ppm)	2,8	2,8	4,2

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνουμε πως τα δύο δείγματα που περιείχαν τιτάριο, απέδωσαν καλύτερους χρόνους έγχυσης. Επιπλέον, μορφοποιήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης (βέλτιστη θερμοκρασία έγχυσης). Αυτό οδήγησε και στη μειωμένη περιεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη στα δύο δείγματα ("Ti Resin A" και "Ti Resin B").

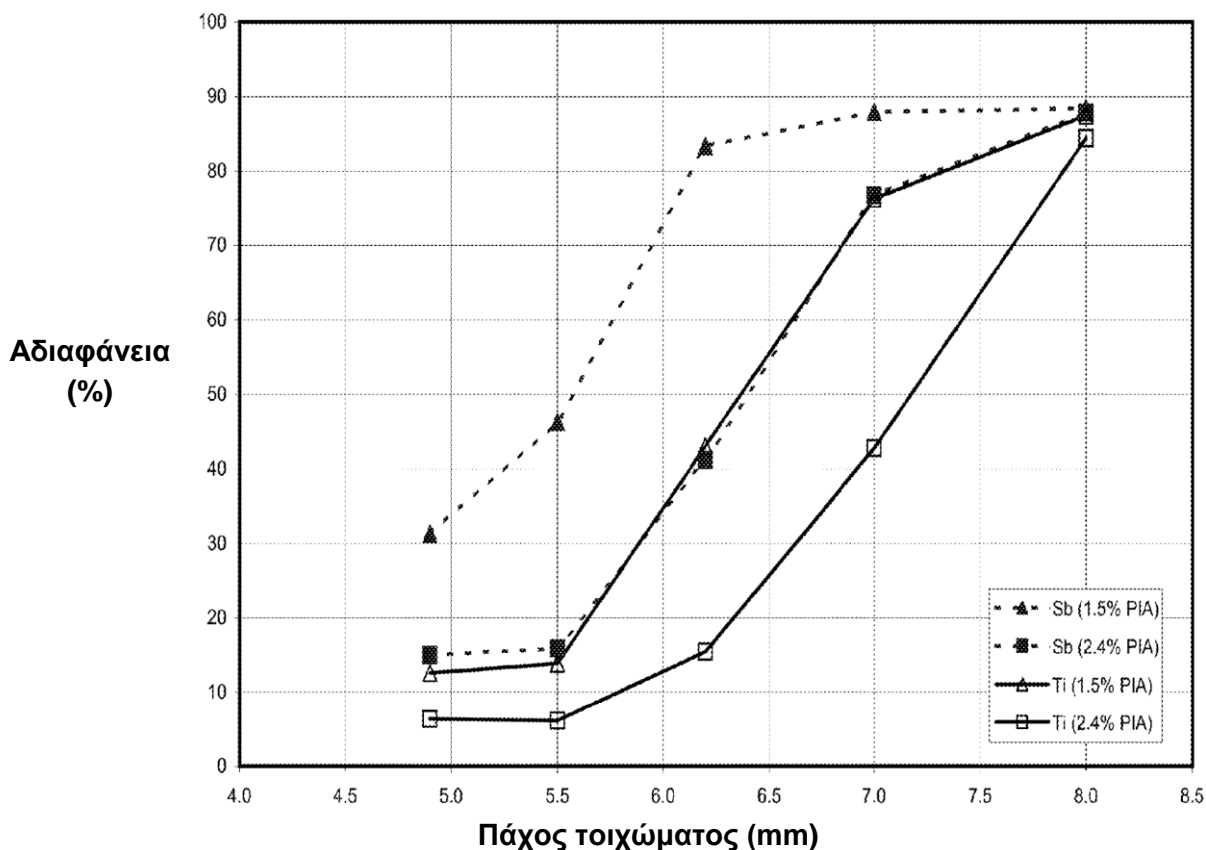
Με σκοπό τη μελέτη των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων PET-TiN, πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων, με δείγματα τη ρητίνη "Ti Resin A" και την "Sb Resin" που χρησιμοποιήθηκαν και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Ο πίνακας 4.9 παραθέτει τα αποτελέσματα από τη σύγκριση δύο φιαλών 2 λιτρων για ανθρακούχα αναψυκτικά, κατασκευασμένες από τις δύο ρητίνες.

Πίνακας 2.9. Ιδιότητες φιαλών κατασκευασμένες από διαφορετικές ρητίνες

Ιδιότητες φιάλης	"Ti Resin A"	"Sb Resin"
Διαστολή (%) (1min στα 135 psig)	15,7	15,7
Χρόνος έως την δημιουργία ρωγμών (min)	180,0	140,4
Μεταβολή ύψους (%) (μετά από θερμική επεξεργασία)	1,55	1,95

Τα αποτελέσματα δείχνουν, πως το σύνθετο PET-TiN παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το συμβατικό PET-Sb₂O₃. Η αντίσταση της πολυεστερικής ρητίνης στη δημιουργία ρωγμών βελτιώθηκε σημαντικά με την προσθήκη TiN, σε ποσοστό σχεδόν 30%. Επίσης, υπήρξε βελτίωση στη θερμική σταθερότητα αφού το σύνθετο PET-TiN, παρουσίασε μικρότερη μεταβολή ύψους μετά την θερμική επεξεργασία. Ωστόσο το ποσοστό διαστολής δεν επηρεάστηκε.

Σημαντική όμως ήταν η βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων με την προσθήκη TiN στην πολυεστερική ρητίνη. Τα σύνθετα PET-TiN παρουσίασαν μεγαλύτερη διαύγεια συγκρινόμενα με τις συμβατικές πολυεστερικές ρητίνες που περιέχουν αντιμόνιο. Το παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 2.8), δείχνει τη σχέση μεταξύ της επί τοις εκατό αδιαφάνειας και του πάχους τοιχωμάτων του προμορφώματος. Συγκρίνει τέσσερα διαφορετικά δείγματα, από τα οποία τα δύο είναι σύνθετα PET-TiN (με 5% στοιχειακό τιτάριο) με διαφορετικές αναλογίες συν-μονομερών και τα άλλα δύο είναι σύνθετα PET-Sb₂O₃ (με 250ppm στοιχειακό αντιμόνιο) και αυτά με διαφορετικές αναλογίες συν-μονομερών. Οι αναλογίες αυτές είναι 1) 1,6 moles % διαιθυλενογλυκόλη και 1,5 moles % ισοφθαλικό οξύ και 2) 1,6 moles % διαιθυλενογλυκόλη και 2,4 moles % ισοφθαλικό οξύ.



Σχήμα 2.8. Διάγραμμα που απεικονίζει την αδιαφάνεια των προμορφωμάτων σε συνάρτηση με το πάχος των τοιχωμάτων

Στο σχήμα 2.8. φαίνεται πως για δεδομένη αναλογία συν-μονομερούς (1,6 moles % διαιθυλενογλυκόλη και 2,4 moles % ισοφθαλικό οξύ), το σύνθετο PET-TiN παρουσιάζει μικρότερη αδιαφάνεια για δεδομένο πάχος. Για πάχος τοιχώματος 7mm το σύνθετο PET-TiN, εμφανίζει λιγότερο από 50% αδιαφάνεια, σε αντίθεση με το PET-Sb₂O₃, στο οποίο η αδιαφάνεια ξεπερνά το 75%. Το συμπέρασμα επομένως είναι πως το PET καταλυόμενο από τιτάνιο, προσδίδει στη φιάλη υψηλή διαύγεια που ξεπερνά κατά πολύ αυτή που προσδίδει το συμβατικό PET καταλυόμενο από αντιμόνιο

2.3. Βιβλιογραφία

- 1) S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, **A Review on Polymer Layered Silicate Nanocomposites**. Part 1: General Aspects, Progress in Polymer Science, accepted.
- 2) Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in polymer science 2003: 28: 1539-1641.
- 3) P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun (2003). **Nanocomposite science and technology**. Wiley. ISBN 3527303596.
- 4) Y. Mai, Z. Yu, (2006). Y. Mai, Z. Yu. Ed. **Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publ.. ISBN 978-1-85573-969-7.
- 5) Kamigaito, O, **What can be improved by nanometer composites?** J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 38:315-21, 1991 in Kelly, A, Concise encyclopedia of composites materials, Elsevier Science Ltd, 1994
- 6) Hugh O. Pierson (1996). **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications**. William Andrew. p. 193. ISBN 0815513925.
- 7) Stone, D. S.; K. B. Yoder; W. D. Sproul (1991). "**Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation**". Journal of Vacuum Science and Technology A 9 (4): 2543–2547. doi:10.1116/1.577270
- 8) Zhiyong Xia, Steven Lee Stafford, Susan Sims, Frederick Leslie Colhoun (2006) **Polyester polymer and copolymer compositions containing titanium nitride particles**. Patent Application Publication, Pub No. : US 2006/0106146 A1.
- 9) Carl Steven Nichols (2009) **Titanium-nitride catalyzed polyester**. Patent Application Publication, Pub No. : US 2009/0306313 A1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

3.1. Εισαγωγή

Η εμπορική παραγωγή του PET, περιλαμβάνει τεχνική τήγματος των μονομερών (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τερεφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 190 έως 285 °C. Η παραπάνω τεχνική διακόπτεται συνήθως λόγω προβλημάτων λειτουργικής και κινητικής φύσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας.

Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η τεχνική τήγματος οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις. Η επιπλέον αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων του προϊόντος επιτυγχάνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP). Ο ΠΣΚ αποτελεί υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται τόσο για τα πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού πολυμερισμού. Ένας σύντομος και κοινά αποδεκτός ορισμός της τεχνικής αυτής διατυπώνεται ως εξής [9]:

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

Η τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία καθιστούν την εφαρμογή της ιδιαίτερα ελκυστική. Πρώτα από όλα, μέσω του SSP, είναι δυνατή η επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών, αλλά και η ομογενοποίηση του προϊόντος γεγονός μη εφικτό μέσω του πολυμερισμού τήγματος. Τα πολυμερή, που παρασκευάζονται με SSP (προϊόντα SSP), έχουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά της συμβατικής τεχνικής, καθώς οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των μονομερών και άλλες ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις έχουν περιοριστεί ή και εξαλειφθεί ακόμα, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας [1].

Κατά τον SSP, φαίνεται να σχηματίζονται μόνο γραμμικές αλυσίδες [3] και συνήθως τα προϊόντα SSP παρουσιάζουν αφ' ενός μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε φάση τήγματος από τα άλλα δείγματα, αφ' ετέρου περιέχουν μικρά ποσά μονομερών και ολιγομερών, ώστε δεν απαιτείται στάδιο καθαρισμού κατά τον πολυμερισμό.

Επιπλέον, η αύξηση του μοριακού βάρους, κατά τον SSP, συνοδεύεται από αύξηση στην κρυσταλλικότητα και στην τελειότητα των κρυστάλλων, ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του [2]. Η διεργασία μπορεί να είναι συνεχής, χρησιμοποιεί απλό και χαμηλού κόστους εξοπλισμό, αποφεύγει τον δαπανηρό κύκλο προσθήκης – απομάκρυνσης ύδατος και είναι ιδιαίτερα φιλική στο περιβάλλον, καθώς δε χρησιμοποιείται διαλύτης, και συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης [4].

Ωστόσο, έχουν εντοπιστεί και μειονεκτήματα κατά τον ΠΣΚ, όπως είναι ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία αντίδρασης, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων ειδών και της υψηλής αντίστασης στη διάχυση του παραπροϊόντος. Ακόμα, έχει αναφερθεί συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η οποία σχετίζεται με τη χαμηλή θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s) της αντιδρώσας μάζας και με τη συσσώρευση του συμπυκνώματος σε αυτή [2].

Οι διεργασίες ΠΣΚ μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το αν η πρώτη ύλη είναι κρυσταλλικά μονομερή ή ημικρυσταλλικά προπολυμερή. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μελέτη των μονομερών περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ τα προπολυμερή έχουν εισαχθεί ήδη στην παραγωγική διαδικασία, το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάζει στην επεξεργασία της δεύτερης κατηγορίας πολυμερών [9].

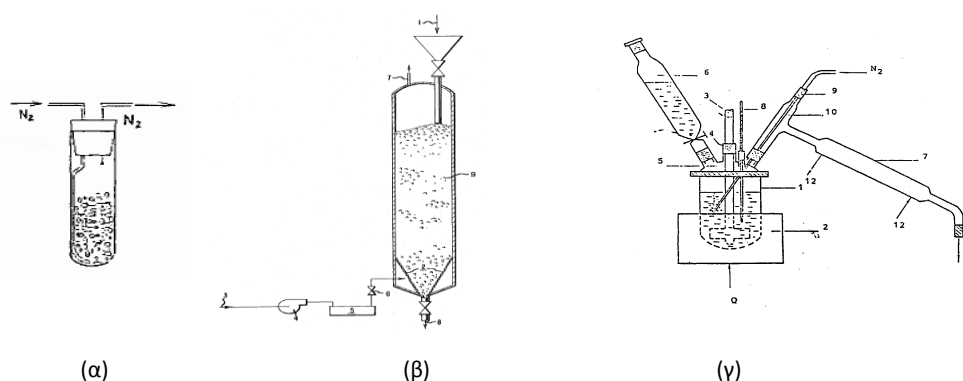
✓ Στην πρώτη περίπτωση, το μονομερές μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης, η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξολοκλήρου σε μια πραγματικά στερεά κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *direct solid state polymerization*). Πραγματοποιείται ουσιαστικά μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (*solid – melt transition, SMT*).

✓ Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή (πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους, που παράγονται μέσω συμβατικών τεχνικών πολυμερισμού) σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *solid state finishing, solid state postpolymerization*). Ο Zimmerman πρότεινε το «μοντέλο των δυο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο ΠΣΚ εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσης τους. Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης είναι η ίδια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος [2].

Ολοκληρώνοντας την εισαγωγή αυτή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, αξίζει να επισημανθεί ότι η γεωμετρία της πρώτης ύλης του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης μπορεί να ποικίλει. Διακρίνεται στη βιβλιογραφία ο «προ-εκβολής ΠΣΚ» (*preextrusion SSP*), όπου τα προπολυμερή είναι υπό μορφή νιφάδων (*flakes*) ή κόκκων (*pellets*) (μέση διάμετρος σωματιδίου >1,0 mm) ή σκόνης (*powder*, μέση διάμετρος σωματιδίου <100 μm), και η «παραδοσιακή» αυτή τεχνική αποτελεί την κοινή εφαρμογή στη βιομηχανία. Ωστόσο, έχει προταθεί ο ΠΣΚ να πραγματοποιείται μετά από τη μορφοποίηση του προπολυμερούς, πχ. να εφαρμόζεται σε ίνες ή λεπτά φύλλα, και σε αυτές τις περιπτώσεις καλείται «μετα-εκβολής ΠΣΚ» (*postextrusion SSP*). Η τελευταία τεχνική είναι ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης, προσφέρει όμως σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον παραδοσιακό «προ-εκβολής ΠΣΚ», καθώς η γεωμετρία της αντιδρώσας μάζας (ίνες ή λεπτά φύλλα) έχει τουλάχιστον μια διάσταση μικρότερη έναντι των νιφάδων και των κόκκων, και επομένως επιτρέπει αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του συμπυκνώματος [2].

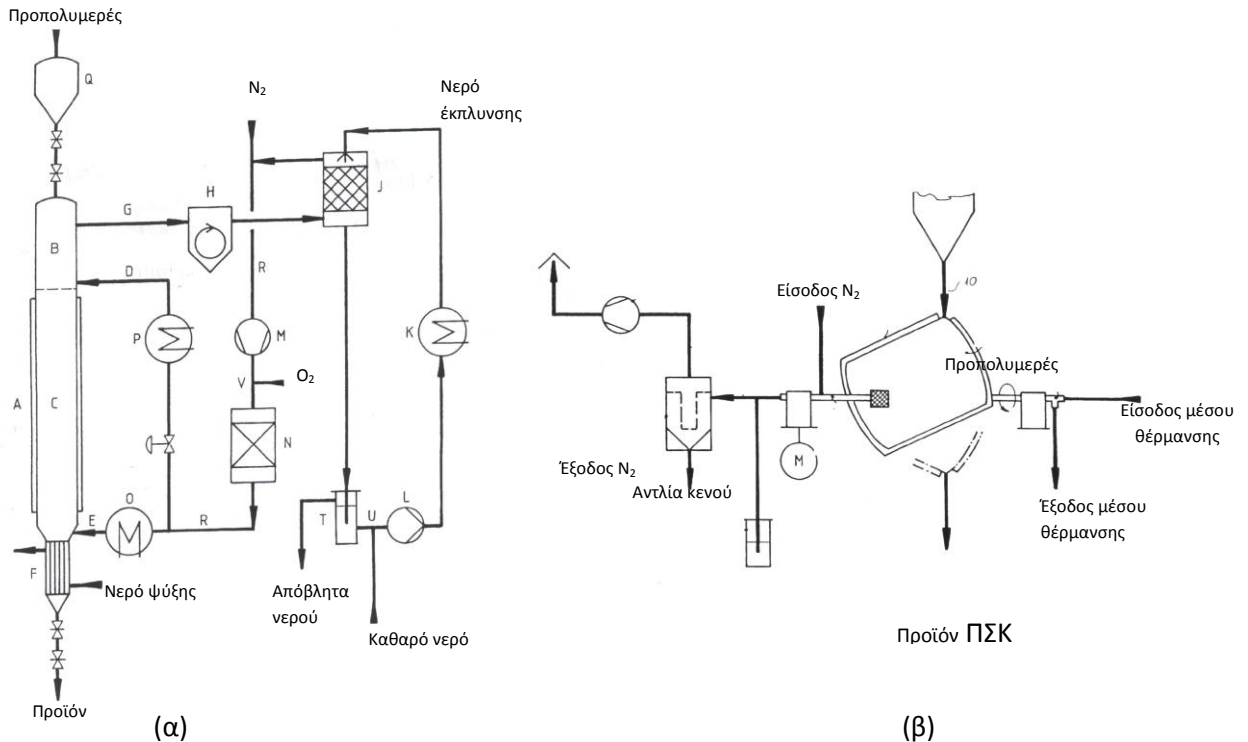
3.2. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες (Σχήμα 6.3α), σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης (fluidized bed) (Σχήμα 6.3β), στερεάς (fixed bed) και κινούμενης πεπληρωμένης κλίνης (moving packed bed), σε περιστρεφόμενα δοχεία (rotating flasks), σε τυμπανοειδείς ξηραντήρες, σε αδρανή υγρά μέσα (Σχήμα 6.3γ), σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με σύστημα ανάδευσης, σε περιστρεφόμενους αναμείκτες κοκκόμορφων στερεών (rotating blender) [2] κλπ.



Εικόνα 3.3. Τυπικοί αντιδραστήρες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. (α): υάλινος δοκιμαστικός σωλήνας, (β): αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης, (γ): σε αδρανές υγρό μέσο.

Σε βιομηχανική κλίμακα, έχει επικρατήσει, ο πολυμερισμός στερεάς φάσης να πραγματοποιείται είτε με συνεχή διεργασία σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, είτε με διεργασία διαλείποντος έργου σε περιστρεφόμενο δοχείο υπό κενό. Στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, η πρώτη ύλη, ως μια συναφή μάζα στερεού, κινείται κατά μήκος της στήλης και αδρανές αέριο διαβιβάζεται κατά αντιρροή (εικόνα 6.4α). Οι αντιδραστήρες ασυνεχούς διεργασίας περιλαμβάνουν ένα περιστρεφόμενο θερμαινόμενο δοχείο, στο οποίο εισάγεται η πρώτη ύλη και από το οποίο απομακρύνεται μετά την πάροδο του χρόνου της αντίδρασης (εικόνα 6.4β). Ταυτόχρονα, εφαρμόζεται κενό στο δοχείο κατά την διεργασία [7].



Εικόνα 3.4. Διατάξεις πολυμερισμού στερεάς κατάστασης [6]. (α) Συνεχής διεργασία: A: αντιδραστήρας στερεάς κλίνης, Q: δοχείο αποθήκευσης προπολυμερούς, B: πρώτη ζώνη αντιδραστήρα (π.χ. 90 – 150 οC), C: δεύτερη ζώνη αντιδραστήρα (π.χ. 180-230 οC), F: ζώνη ψύξης αντιδραστήρα, D: είσοδος φέροντος αερίου για την ζώνη B του αντιδραστήρα, E: είσοδος φέροντος αερίου για τη ζώνη C του αντιδραστήρα, P, O, K: εναλλάκτες θερμότητας, R: σωλήνωση φέροντος αερίου από την πηγή αερίου, N: καταλυτικός καθαρισμός φέροντος αερίου, V: παροχή O₂, G: έξοδος φέροντος αερίου, H: κυκλώνας, J: έκπλυση φέροντος αερίου, L: αντλία καθαρού νερού. (β) Ασυνεχής διεργασία: περιστρεφόμενο δοχείο [6].

Ο στόχος της εφαρμογής κενού και της διαβίβασης αδρανούς αερίου είναι κοινός: απομακρύνονται τα παραπροϊόντα από το σύστημα, ώστε η χημική ισορροπία της αντίδρασης να μετατοπίζεται προς τον σχηματισμό πολυμερούς και εμποδίζεται η έντονη παρουσία των φαινομένων της θερμικής οξειδωσης, στην οποία οι πολυεστέρες είναι ευαίσθητοι [2]. Κατά τη σύγκριση χρήσης αδρανούς αερίου και κενού, αναφέρεται ότι η μειωμένη πίεση μπορεί να οδηγήσει σε διείδυση ατμοσφαιρικού οξυγόνου και επομένως σε πιθανή οξειδωση και χρωματισμό του αντιδρώντος πολυμερούς.

Συνήθως στα συστήματα ΠΣΚ, παρέχεται μηχανική ανάδευση, με στόχο την ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας και μάζας και την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων των αντιδρώντων κόκκων, ειδικά σε θερμοκρασίες λειτουργίας υψηλότερες από 200 °C. Επίσης, έχει μελετηθεί η χρήση ενέργειας μικροκυμάτων και έχει διαπιστωθεί αύξηση του

ρυθμού αντίδρασης, ως αποτέλεσμα της εντονότερης διέγερσης του συμπυκνώματος στη μάζα του πολυμερούς, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερους ρυθμούς διάχυσης αυτού.

Στις εγκαταστάσεις ΠΣΚ παρουσιάζονται συχνά προβλήματα σχηματισμού αποθέσεων στις σωληνώσεις του φέροντος αερίου, οι οποίες οφείλονται στα ολιγομερή της αντίδρασης πολυμερισμού. Τα ολιγομερή είναι πολυμερείς ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, που σχηματίζονται κατά τον αρχικό πολυμερισμό τήγματος και κατά τις χημικές αντιδράσεις εξέλιξης της αλυσίδας. Στις θερμοκρασίες μεταπολυμερισμού, τα ολιγομερή, λόγω της μικρής μοριακής τους μάζας, διαχέονται στην επιφάνεια του προπολυμερούς, εξαχνώνονται και μεταφέρονται στην αδρανή αέρια φάση. Στα σημεία της εγκατάστασης με χαμηλές θερμοκρασίες, τα ολιγομερή συμπυκνώνονται και δημιουργούν αποθέσεις, των οποίων το μέγεθος αυξάνεται συνεχώς. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται κυρίως στους αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης. Στους αντιδραστήρες ασυνεχούς διεργασίας η δημιουργία αποθέσεων από τα ολιγομερή επιβάλλει την διακοπή της παραγωγής για τον καθαρισμό του αντιδραστήρα [5] .

Συγκρίνοντας τη βιωσιμότητα κάθε συστήματος ΠΣΚ, ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας και συχνά δεν αποτελεί μια οικονομικά εφικτή λύση. Ένα αντιδραστήρας ΠΣΚ υπό κενό προτιμάται για παραγωγή μικρού μεγέθους, ενώ ο αντιδραστήρας στερεάς κλίνης ενδείκνυται για διεργασία συνεχούς ροής και για μεγάλη παραγωγή. Η δυσκολία στο σύστημα αυτό εντοπίζεται στον θερμοκρασιακό έλεγχο κατά μήκος του πύργου (αντιδραστήρα), καθώς και στην κατανάλωση ενέργειας για τη θέρμανση του φέροντος αερίου. Παρόλα αυτά, η δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων πολυμερούς φαίνεται να αντισταθμίζει το κόστος επένδυσης και ενέργειας και για το λόγο αυτό προτιμάται σε βιομηχανική κλίμακα [4].

3.3. Χρήση αδρανούς αερίου σε συστήματα ΠΣΚ

Η χρήση αδρανούς αερίου στα συστήματα ΠΣΚ εξυπηρετεί κυρίως τρεις σκοπούς: απομάκρυνση του παραπροϊόντος από το αντιδρόν σύστημα, αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (απομάκρυνση οξυγόνου) και θέρμανση της αντιδρώσας μάζας.

Ανάλογα με το είδος της ροής του αδρανούς αερίου στα συστήματα ΠΣΚ, η θέρμανση της πρώτης ύλης μπορεί εναλλακτικά να γίνει:

- σε συνεχή ροή αδρανούς αερίου (ανοικτό σύστημα), όπου ευνοείται η απαγωγή των παραπροϊόντων,
- σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (κλειστό σύστημα), όπου εμποδίζεται η απώλεια μονομερών και ολιγομερών. Το σύστημα αυτό εφαρμόστηκε συνήθως στις προηγούμενες δεκαετίες στον ΠΣΚ μονομερών
- αρχικά σε αδρανή ατμόσφαιρα και μετά σε συνεχή ροή αδρανούς αερίου. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει τα πλεονεκτήματα των δύο παραπάνω συστημάτων και επομένως επιτρέπει αρχικά τη διατήρηση της απαραίτητης στοιχειομετρικής αναλογίας των δραστικών ομάδων και στη συνέχεια την ικανοποιητική απομάκρυνση του παραπροϊόντος προκειμένου να ευνοηθεί η αντίδραση πολυμερισμού [2].

Κάθε αέριο το οποίο, στις θερμοκρασίες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, δεν αντιδρά με το πολυμερές, δεν το χρωματίζει και δεν το αποπολυμερίζει, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φέρον αέριο σε διεργασίες ΠΣΚ. Τα συνήθη αδρανή αέρια, που χρησιμοποιούνται, είναι το άζωτο (N_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το ήλιο (He), υπέρθερμος ατμός και υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (sc CO_2).

3.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch, Process for the manufacture of high molecular weight polyamides, (Bayer AG), EP 410,230/91 A2 1991.
- 2) Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
- 3) H.Morawetz, Polymerization in the solid state, J. Polym. Sci. 1966; Part C(12): 79-88
- 4) C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation, Polymeric Materials Encyclopedia, C.R.C. Press, Inc., 1996, p.7819-7831.
- 5) R. Srinivasan, C. Almonacil, S. Narayan, P. Desai, A. Abhiraman, Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid-state polymerization, Macromolecules 1998;31:6813-6821.
- 6) S. Chang, M. Sheu, S. Chen, Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate), J. Appl. Polym. Sci. 1983;28:3289-3300
- 7) C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey, 2009.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

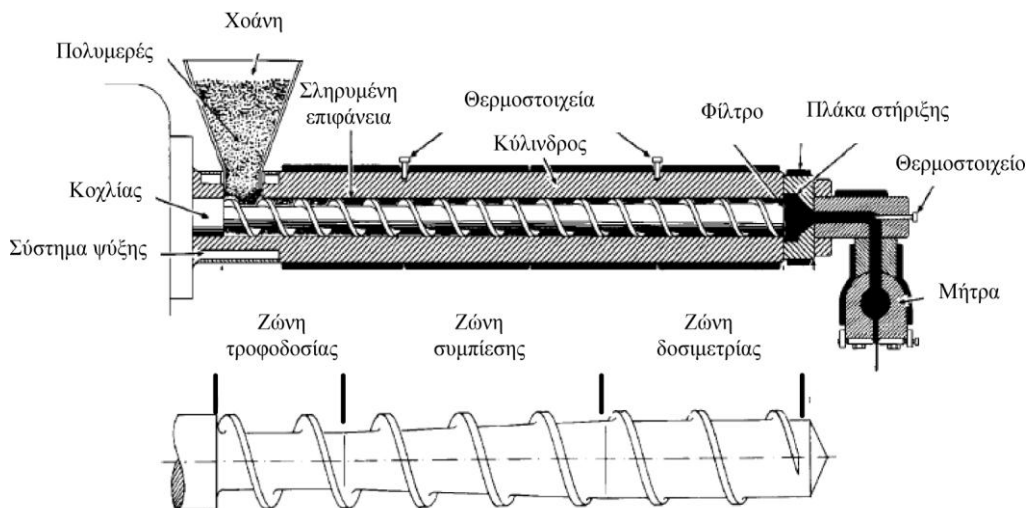
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

4.1. Εισαγωγή - Τύποι εκβολών

Η εκβολή είναι μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο για την μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη των πολυμερών [1]. Ο εκβολέας είναι μία διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης. Ένας εκβολέας αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Συστημα μετάδοσης κίνησης
- Κύριο σώμα
- Σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου θερμοκρασίας
- Μήτρα εκβολής

Στην εικόνα 4.1. φαίνεται η γενική διάταξη ενός εκβολέα



Εικόνα 4.1. Αναλυτική διάταξη εκβολέα

Στον κοχλία διακρίνουμε τρεις ζώνες:

- 1) Την ζώνη τροφοδοσίας, στην οποία πραγματοποιείται η τροφοδοσία του υλικού, η προθέρμανση και μεταφορά του στην επόμενη ζώνη. Το υλικό τροφοδοτείται με την μορφή κόκκων ή σκόνης.
- 2) Την ζώνη συμπίεσης, στην οποία απομακρύνεται ο αέρας που πιθανώς έχει συμπαρασυρθεί με το πολυμερές και βελτιώνεται η μεταφορά θερμότητας προς το υλικό, ώστε να συμπιέζεται. Το πολυμερές αρχίζει να τήκεται.
- 3) Την ζώνη δοσιμετρίας, που το μίγμα ομογενοποιείται και με σταθερή σύσταση, πίεση και θερμοκρασία οδηγείται προς την μήτρα εκβολής.

Το σύστημα μετάδοσης κίνησης αποτελείται από έναν ηλεκτροκινητήρα και έναν μειώτηρα ή ένα κιβώτιο ταχυτήτων για τον έλεγχο των στροφών του κοχλία. Το σύστημα εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια.

Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου θερμοκρασίας αποτελείται από ένα αριθμό θερμαντικών στοιχείων, ένα αριθμό ψυκτικών στοιχείων, ένα σύστημα ψύξης της περιοχής τροφοδοσίας και ένα αριθμό θερμοστοιχείων που ενεργοποιούν τα θερμαντικά και τα ψυκτικά στοιχεία.

Η μήτρα εκβολής είναι το τελευταίο τμήμα του εκβολέα πριν την έξοδο του πολυμερούς. Μία ποικιλία σχεδιασμών της μήτρας εκβολής εξασφαλίζει όλες τις απαιτήσεις μορφής των προϊόντων.

Το κύριο σώμα του εκβολέα αποτελείται από τον κύλινδρο και τον κοχλία. Ο κύλινδρος είναι κατασκευασμένος από χάλυβα και εσωτερικά έχει υποστεί μια ειδική κατεργασία για σκλήρυνση. Ο κοχλίας με την βοήθεια του ηλεκτροκινητήρα περιστρέφεται αξονικά μέσα στον κύλινδρο, προωθώντας το προϊόν προς την έξοδο. Στην διαδρομή του προς την έξοδο το προϊόν τήκεται, συμπιέζεται και εξέρχεται τελικά. Η τήξη πραγματοποιείται από τα θερμαντικά στοιχεία αλλά και από την διάτμηση που προκαλείται από την κίνηση του κοχλία.

Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι εκβολέα, ο μονοκόχλιος και ο δικόχλιος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε δικόχλιος εκβολέας.

Τα πλεονεκτήματα του δικόχλιου σε σχέση με τον μονοκόχλιο είναι:

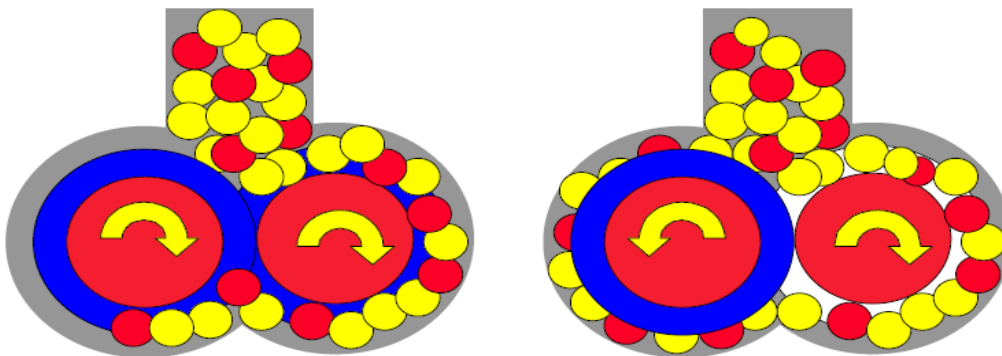
- ✓ Αυξημένη παροχή με χαμηλό αριθμό στροφών
- ✓ Βελτιωμένο έλεγχο της εξώθησης του υλικού
- ✓ Μειωμένη απώλεια ενέργειας λόγω ιξώδους θερμότητας
- ✓ Ικανότητα κατεργασίας υλικών που τροφοδοτούνται δύσκολα

- ✓ Χαμηλότερες απαιτήσεις σε ισχύ
- ✓ Αυξημένη αποτελεσματικότητα στην ανάμιξη

Έχοντας ως κριτήριο την φορά περιστροφής των κοχλίων οι δικόχλιοι εκβολείς διακρίνονται σε: ομόστροφους (co-rotating) όταν περιστρέφονται με την ίδια φορά και σε ετερόστροφους (counter-rotating) όταν περιστρέφονται με αντίθετη φορά. Εάν οι σπείρες του ενός κοχλία εφάπτονται με τις σπείρες του άλλου, τότε χαρακτηρίζονται ως εφάπτομενοι (non-intermeshing). Αν οι σπείρες του ενός κοχλία εισέρχονται στην αύλακα του άλλου κοχλία, τότε χαρακτηρίζονται ως συμπλεκόμενοι (intermeshing).

Ενδεχομένως στο υλικό να υπάρχουν στερεά ή άλλα υλικά τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν φραγή στην έξοδο ή να δημιουργήσουν ατέλειες στο τελικό προϊόν. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται χρησιμοποιώντας φίλτρα, μεταξύ του κοχλία και της μήτρας, τα οποία συγκρατούν τα ξένα σώματα που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν πρόβλημα είτε στο όργανο είτε στο προϊόν.

Στην εικόνα 4.2. παρουσιάζεται ο τρόπος μεταφοράς και ανάμιξης του υλικού σε μονοκόχλιο και δικόχλιο εκβολέα [2].



Εικόνα 4.2. Ομόστροφοι και ετερόστροφοι κοχλίες δικόχλιου εκβολέα

Τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν έναν εκβολέα είναι:

- **D** : Διάμετρος κοχλία
- **L** : Μήκος κοχλία
- **L/D** : Χαρακτηριστικό μέγεθος εκβολέα
- **H** : Βάθος έλικας
- **Φ** : Γωνία ελίκωσης
- **P** : Ισχύς

4.2. Μέθοδος παρασκευής νανοσυνθέτων με εκβολή

Ο εκβολέας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσυνθέτων PET-TiN, είναι ο δικόχλιος εκβολέας, της εταιρίας *Thermo Electron Corporation (HAAKE Rheomex OS PTW 16)*, του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ (εικόνα 4.1). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1:

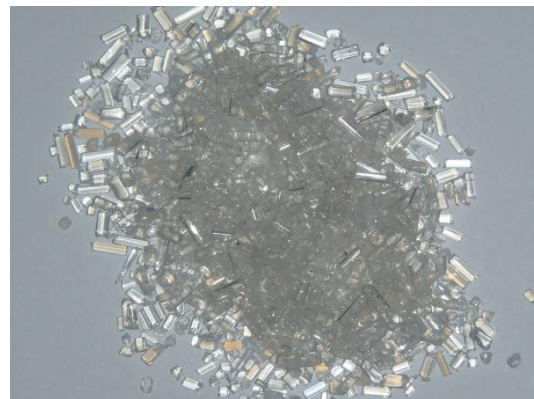
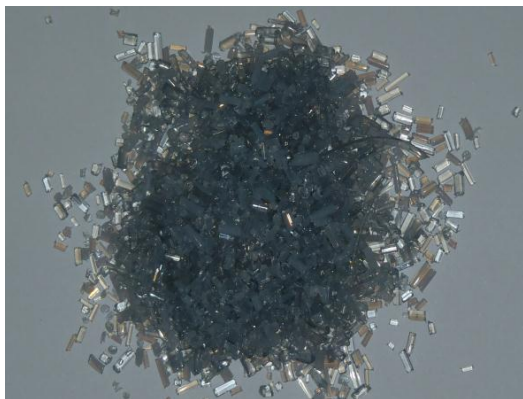
Πίνακας 4.1. Ιδιότητες εκβολέα PTW 16/25

	Διάμετρος κοχλία (D) (mm)	Μήκος κοχλία (L) (mm)	L/D	Κατεύθυνση περιστροφής κοχλίων	Μέγιστη ταχύτητα κοχλία (min^{-1})	Μέγιστη ροπή (Nm)	Θερμοκρασιακές ζώνες
PTW 16/25	16	400	25	ομόστροφοι	1100	130	7



Εικόνα 4.1. Εκβολέας PTW 16/25 του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών

Για την εκβολή χρησιμοποιήθηκε PET της εταιρίας Voridian Aqua (PET 20837), ενώ τα νανοσωματίδια TiN προέρχονται από την εταιρία Wako (50 nm). Το υλικό που υπόκειται σε εκβολή, αρχικά ξηραίνεται (για 16 ώρες, στους 60 °C υπό 700 mbar κενό) και στη συνέχεια εισάγεται στον εκβολέα. Το υλικό διέρχεται από πέντε θερμοκρασιακές ζώνες καθώς μεταφέρεται από τους κοχλίες. Η πρώτη θερμοκρασιακή ζώνη στην οποία εισάγεται βρίσκεται σε θερμοκρασία 275 °C. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία μειώνεται καθώς το υλικό εισέρχεται σε διαφορετικές θερμοκρασιακές ζώνες κατά 5 °C/ζώνη. Η τελική θερμοκρασία στην οποία το υλικό εξέρχεται από τον εκβολέα είναι 255 °C. Η πίεση κατά την εκβολή κυμαίνεται ανάμεσα στα 4-7 bar, η ροπή στα 60-75 Nm, ενώ οι στροφές είναι στα 300 rpm. Το υλικό μας καθώς εξέρχεται από τον εκβολέα μέσω μήτρας διαμέτρου 2mm περνάει από λουτρό νερού για να ψυχθεί και στη συνέχεια κοκκοποιείται σε σύστημα τεμαχισμού (pelletizer) (Εικόνα 4.2.). Για την παραγωγή νανοσυνθέτων PET-TiN, τα νανοσωματίδια TiN, αναμειγνύονται με τους κόκκους PET με ξηρή ανάμειξη (dry blending) σε αναλογία 20 ppm, πριν εισαχθούν στον εκβολέα, όπου πραγματοποιείται ανάμειξη σε μοριακό επίπεδο και παρασκευή του νανοσυνθέτου. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την ανάμειξη του σταθεροποιητή που χρησιμοποιήθηκε (Irganox B 1171 της εταιρίας Ciba), με σκοπό την προστασία του υλικού από την θερμική καταπόνηση. Ο σταθεροποιητής, εισάγεται στο PET σε αναλογία 1% w/w.



Εικόνα 4.2. Κόκκοι PET-TiN και PET αντίστοιχα μετά από εκβολή και κοκκοποίηση

4.3. Βιβλιογραφία

- 1) Παναγιώτου, Κ. 2000 Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. Πήγασος 2000 Θεσσαλονίκη
- 2) **Thermo Scientific, Polylab system: Presentation Haake Extruders 2008**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

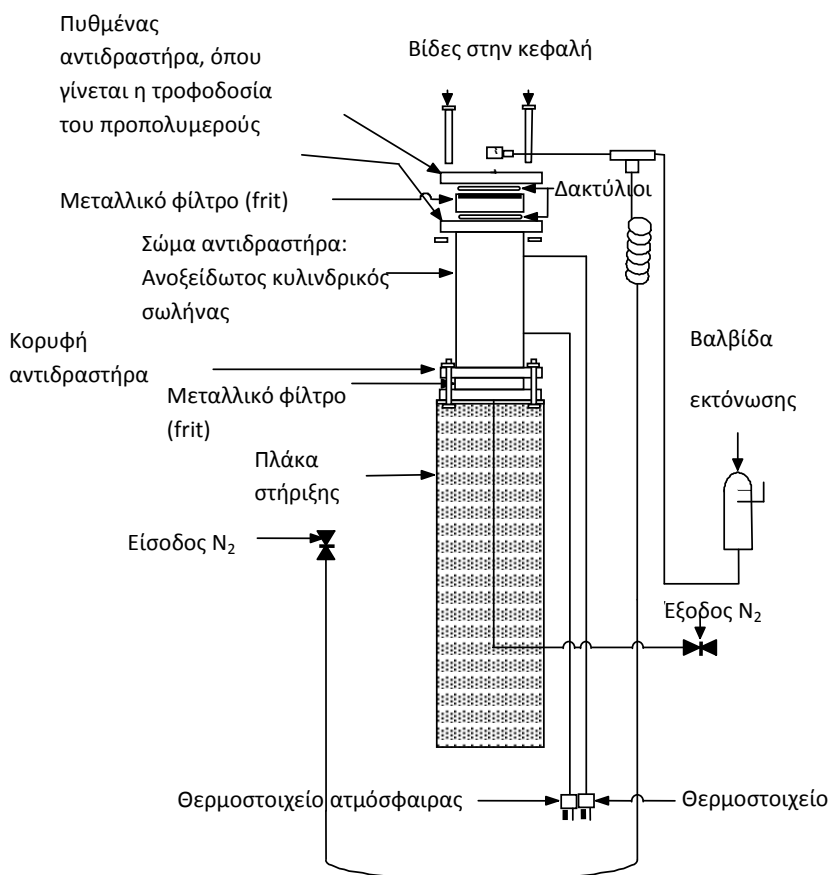
5.1. Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διάταξης

Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης ανήκει στην κατηγορία των αντιδραστήρων στερεάς κλίνης και διαλείποντος έργου και χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα μεταπολυμερισμού, όπου δηλαδή η πρώτη ύλη ήταν προπολυμερή (πολυαμίδια χαμηλού μοριακού βάρους). Η διάταξη, που περιγράφεται στη συνέχεια, έχει εγκατασταθεί στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Εικόνα 5.1) του Ε.Μ.Π.[1,2]



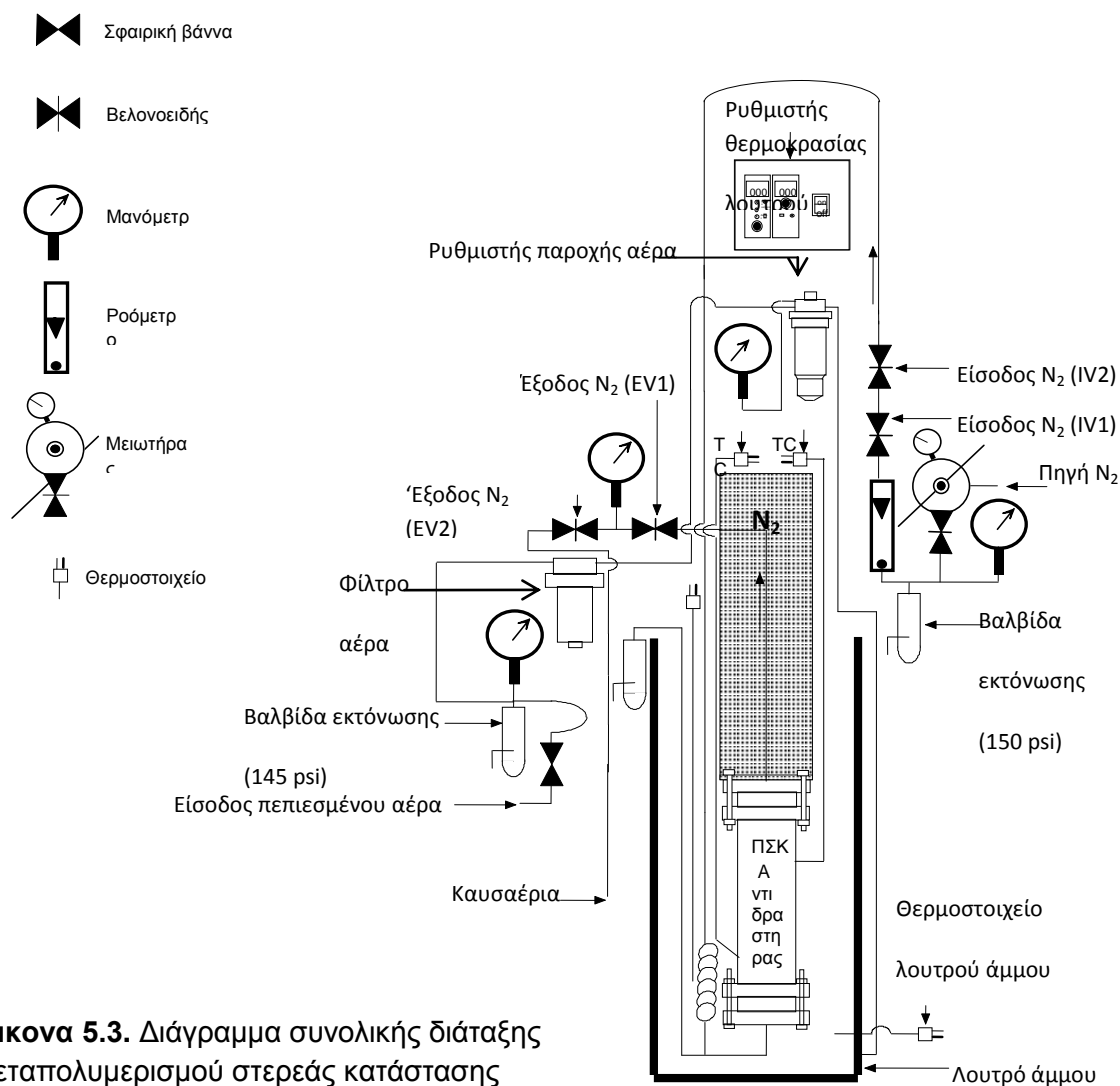
Εικόνα 5.1. Φωτογραφία διάταξης αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π).

Μια λεπτομερής εικόνα του αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δίδεται στην Εικόνα 5.2. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό σωλήνα μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος σε κάθε άκρο του στεγανοποιείται μέσω φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το ένα βρίσκεται κοντά στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ($T_{\text{ατμόσφαιρας}}$) κατά την αντίδραση. Το δεύτερο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και υποδεικνύει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς ($T_{\text{αντιδρ. μάζας}}$) κατά την διεργασία. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης με απόκλιση $\pm 1^\circ\text{C}$. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για αέριο, ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται μέσα στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα μέσω πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπλέον, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon[®], με στόχο την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Το συνολικό μήκος όλων αυτών των τμημάτων, όταν συναρμολογηθούν, είναι 17 cm.



Εικόνα 5.2. Κύριο σώμα αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ασφάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου (32 kg) και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600 °C. Το λουτρό είναι μια μονάδα της εταιρείας Techne Corporation και διαθέτει 4 στοιχεία θέρμανσης στον πυθμένα του, πάνω από τα οποία υπάρχει μια πορώδης πλάκα, όπου αποτίθεται η άμμος. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δυο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας.



Εικόνα 5.3. Διάγραμμα συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Στην Εικόνα 5.3 παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Στα αριστερά της Εικόνας 5.3. εμφανίζονται οι μηχανολογικές συνδεσμολογίες για την παροχή πεπιεσμένου αέρα στο αμμόλουτρο. Η γραμμή τροφοδοσίας αποτελείται από ένα χάλκινο σωλήνα διαμέτρου ½ ίντσας, ο οποίος καταλήγει σε σφαιρική βάννα ½ ίντσας, η οποία επιτρέπει ή διακόπτει την παροχή. Στη συνέχεια υπάρχει μια σταυροειδής σύνδεση με μανόμετρο (0-200 psi) και βαλβίδα εκτόνωσης (145 psi), για λόγους ασφάλειας και προστασίας των υπόλοιπων οργάνων. Ακολουθούν φίλτρο, για τον καθαρισμό του αέρα από υγρασία και τυχόν στερεά σωματίδια, και ένα κάθετο τμήμα σωλήνωσης, το οποίο καταλήγει σε ένα ρυθμιστή παροχής, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο (0-15 psi). Η ρύθμιση της παροχής γίνεται ώστε η πίεση του εισερχόμενου αέρα να μην υπερβαίνει τα 1,5 psi και να επιτρέπει ικανοποιητική ρευστοποίηση της άμμου. Τέλος, από το ρυθμιστή, η γραμμή τροφοδοσίας συνεχίζει στη δεξιά πλευρά του λουτρού καταλήγοντας στον πυθμένα αυτού.

Στα δεξιά της Εικόνας 5.3., παρουσιάζεται η μηχανολογική διάταξη για την παροχή αερίου ρεύματος στον αντιδραστήρα. Η πηγή του αερίου συνδέεται με την πειραματική διάταξη με ένα σύνολο εξαρτημάτων ¼ ίντσας. Αρχικά, υπάρχει ένας μειωτήρας πίεσης (1^ο μανόμετρο γραμμής εισόδου), ο οποίος είναι σχεδιασμένος να δέχεται πίεση εισόδου μέχρι 3000 psi. Πάνω από το μειωτήρα υπάρχει ένα μανόμετρο (2^ο μανόμετρο γραμμής εισόδου), η ένδειξη του οποίου αποτελεί την πίεση εισόδου του N₂ (0-30 psi) στις σωληνώσεις της διάταξης. Στη συνέχεια, η σωλήνωση συνδέεται με ένα ροόμετρο (Sho-Rate, Brooks Instruments), για την προστασία του οποίου υπάρχει πριν μια βαλβίδα εκτόνωσης (150 psi). Το ροόμετρο διαθέτει δυο μικρές σφαίρες, μια ασφάλινη και μια από ζαφείρι και η ροή ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή μέσω περιστροφικού ροοστάτη που βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του ροομέτρου. Το ροόμετρο περιλαμβάνει μια κλίμακα από 0 έως 15 και έχει βαθμονομηθεί χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό ροόμετρο (0-1000 mL/min) της εταιρείας J&W Scientific (Model ADM2000 Intelligent Flowmeter). Το εύρος χρήσης του ροομέτρου της διάταξης έχει βρεθεί από 0-300 mL/min και η βαθμονόμηση αυτή επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Πάνω από το ροόμετρο, υπάρχουν δυο βελονοειδείς βάννες (IV1 και IV2), οι οποίες συνδέονται με το υπόλοιπο τμήμα της σωλήνωσης παροχής του αερίου, δηλαδή με τις γραμμές που βρίσκονται πάνω στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα. Το αέριο εισέρχεται από τη βάση του αντιδραστήρα και λίγο πριν την είσοδο του υπάρχει μια βαλβίδα εκτόνωσης (150 psi) και η σωλήνωση σχηματίζει ένα σπείρωμα, έτσι ώστε το αέριο να προθερμαίνεται και να εισέρχεται στον αντιδραστήρα στη θερμοκρασία του πειράματος. Η έξοδος στην κορυφή του αντιδραστήρα συνδέεται με μια βελονοειδή βάννα (EV1), ένα

μανόμετρο (0-15 psi) και μια δεύτερη βάννα εξόδου (EV2). Τα σημεία αυτά είναι τα πρώτα που συναντάει το ρεύμα του αερίου κατά την έξοδο του από τον αντιδραστήρα, και επομένως, κατά τα πειράματα, είναι δυνατή η ψύξη του σε αυτά και η δημιουργία αποθέσεων από πηκτικά ολιγομερή. Για το λόγο αυτό, απαιτείται συχνός καθαρισμός των σημείων αυτών. Τέλος, η σωλήνωση καταλήγει προς τα πάνω και σε μεγάλο σχετικά ύψος, ώστε να απομακρύνονται τα θερμά αέρια παραπροϊόντα.

5.2. Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, ο αντιδραστήρας στηρίζεται κατακόρυφα σε μια μέγγενη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4. Αφαιρούνται οι βίδες που υπάρχουν στην κεφαλή του πυθμένα (Εικόνα 5.2) και στην συνέχεια απομακρύνεται το πορώδες μεταλλικό φίλτρο (frit). Το εσωτερικό του αντιδραστήρα, το φίλτρο και οι σωληνώσεις εισόδου και εξόδου του φέροντος αερίου καθαρίζονται με πεπιεσμένο αέρα. Στη συνέχεια, *τοποθετούνται στον αντιδραστήρα περίπου 30 g προπολυμερούς*, καθαρίζονται οι εσοχές της φλάντζας από τυχόν ακαθαρσίες και τοποθετούνται νέοι δακτύλιοι από Teflon® για στεγανοποίηση της συσκευής. Τοποθετείται το πορώδες φίλτρο, η φλάντζα του πυθμένα και οι τέσσερις βίδες και σφραγίζεται ικανοποιητικά ο αντιδραστήρας.



Εικόνα 5.4. Αντιδραστήρας μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης κατά την προετοιμασία της πειραματικής δοκιμής

Ακολουθεί *δοκιμή διαρροών*, όπου συνδέεται η πηγή του αερίου ρεύματος με την βάννα IV2 και τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας με άζωτο. Κλείνει η βάννα εξόδου (EV1) και ανοίγει η βάννα εισόδου IV2. Λόγω της συνεχούς παροχής αζώτου, έχοντας κλειστή την έξοδο του συστήματος, επέρχεται στατική ατμόσφαιρα και αναμένεται να μηδενιστεί η ένδειξη του ροομέτρου. Στην περίπτωση που παρουσιάζονται διαρροές, παρατηρείται μια μικρή ροή αερίου στο ευαίσθητο ροόμετρο. Ο εντοπισμός τυχόν σημείων διαρροής γίνεται με σαπουνόνερο (δημιουργία φυσαλίδων) και, σε μια τέτοια περίπτωση, κλείνουμε την

παροχή αερίου, εκτονώνουμε το σύστημα, σφίγγουμε τη συνδεσμολογία και επαναλαμβάνουμε τον έλεγχο.

Ακολουθεί ρύθμιση της θερμοκρασίας του λουτρού στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης και εφόσον επιτευχθεί αυτή εισάγεται ο αντιδραστήρας στο λουτρό, ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση μεταπολυμερισμού. Στο τέλος του χρόνου αντίδρασης, ο αντιδραστήρας απομακρύνεται από το λουτρό, ψύχεται και το προϊόν συλλέγεται και φυλάσσεται σε ξηραντήρα.

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε ΠΣΚ είναι PET εκβολής και PET-TiN εκβολής με συγκέντρωση TiN 20 ppm. Οι συνθήκες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Συνθήκες ΠΣΚ

Χρόνος	6 h
Θερμοκρασία	220 °C
Ροή N ₂	250 ml/min

5.3. Βιβλιογραφία

- 1) Gaymans R. **Polyamidation in the solid phase**. In: Henderson JN, Bouton CT, eds. Polymerization Reactors and Processes. ACS Symp. Ser. 1979
- 2) Mallon F, Ray W. **Modeling of solid state polycondensation. II. Reactor design issues**. J.Appl.Polym. Sci. 1998;69:1775-1788
- 3) Kulkarni M, Gupta S. **Molecular model for solid-state polymerization of nylon 6. II. An improved model**. J. Appl. Polym. Sci. 1994;53:85-103
- 4) Mizerovskii L, Kuznetsov A, Bazarov Y, Bykov A. **Equilibrium in the system polycaprolactam – caprolactam – water below the melting point of the polymer**. Polym. Sci. U.S.S.R. 1982;24(6):1310-1326

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης και των προϊόντων κάθε πειραματικής σειράς περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ιξώδους διαλύματος του δείγματος, την ανάλυση ακραίων ομάδων, μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζονται μέσα μοριακά βάρη, τον καθορισμό του σημείου τήξεως (T_m) και του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) και της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) του υλικού μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Επίσης εξετάζονται οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και οι ιδιότητες φράγματος των υλικών. Αναλυτικότερα, η κάθε μέθοδος χαρακτηρισμού παρουσιάζεται στη συνέχεια.

6.1. Προσδιορισμός μοριακού βάρους

6.1.1. Ιξωδομετρία

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίηση. Προϋποθέτει όμως την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές [1].

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C [2]. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 6.1.).

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$v = \frac{\eta}{\rho} \text{ (cSt)}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα (g/ml)</p>	1.1 Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$ <p>Όπου, η το απόλυτο ιξώδες διαλύματος, η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη</p>	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \text{ (dl/g)}$ <p>Όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g/100ml διαλύτη)</p>	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln RV}{C} \text{ (dl/g)}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \text{ (dl/g)}$	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Πίνακας 6.1. Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [3].

Οι προτεινόμενοι διαλύτες για την ιξωδομετρία διαλυμάτων PET, είναι η ορθοχλωροφαινόλη (orthochlorophenol) με χημικό τύπο C_6H_5ClO και η εξαφθορο-ισοπροπανόλη (hexafluoroisopropanol) η αλλιώς HFIP με χημικό τύπο $(CF_3)_2CHOH$.

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [3,5]:

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8 V l} \quad (\text{Εξίσωση 6.1})$$

όπου, t ο χρόνος εκροής του υγρού, l το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου, r η ακτίνα του τριχοειδούς, V ο όγκος του εκρέοντος υγρού, P η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς.

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$\eta = \frac{\rho g \pi r^4 t}{8 V l} \quad (\text{Εξίσωση 6.2})$$

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

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (\text{Εξίσωση 6.3})$$

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

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η εξίσωση 6.3 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 6.1) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

$$RV = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K \rho t}{K_o \rho_o t_o} \quad (\text{Εξίσωση 6.4})$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{K \rho t - K_o \rho_o t_o}{K_o \rho_o t_o} \quad (\text{Εξίσωση 6.5})$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{K \rho t - K_o \rho_o t_o}{K_o \rho_o t_o C} \quad (\text{Εξίσωση 6.6})$$

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

Στην παρούσα εργασία, κατά την επεξεργασία των χρόνων εκροής των πολυεστερικών διαλυμάτων, υπολογίζεται το απόλυτο ιξώδες (η) διαλύτη και διαλύματος χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.3, καθώς και ο οριακός αριθμός ιξώδους (IV).

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας ακολουθεί την πρότυπη μέθοδο ASTM D789 (1978). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξαφθορο-ισοπροπανόλη (HFIP). Το διάλυμα έχει συγκέντρωση 0.5% PET σε HFIP (περίπου 0.1g PET σε 20ml HFIP). Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$. Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

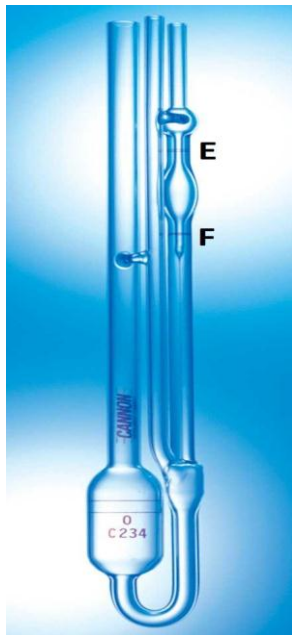
$$[\eta] = KM_v^a \quad (\text{Εξίσωση 6.7})$$

Όπου K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Τα K και a είναι $4.86 \cdot 10^{-4} (\text{dl/g}) \cdot (\text{g/mol})^{-a}$ και 0.72 αντίστοιχα [1]. Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 30°C. Αναλυτικότερα τα αντιδραστήρια και ο αναγκαίος εξοπλισμός παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Εξαφθορο-ισοπροπανόλη (HFIP)
2. Ξηραντήρας με πεντοξειδίο φωσφόρου (sicapent P₂O₅).
3. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelonde σταθεράς K= 0,009340 mm²/s² για τον προσδιορισμό ιξώδους για αραιά διαλύματα PET σε HFIP.
4. Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
5. Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10⁻² seconds.

Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει ξήρανση του στους 60°C για δεκαέξι (16) ώρες (h) σε κενό 700 mbar. 0.1 g ξηραμένου δείγματος διαλύονται σε 20ml διαλύτη HFIP και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, το διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας 30 °C. Αφήνεται για λίγο στη θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετρείται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται το βήμα αυτό τουλάχιστον τρεις (3) φορές (Εικόνα 5.2). Η μέτρηση επαναλαμβάνεται για αποκλίσεις μεγαλύτερες από 1 %, ενώ η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για τα διαλύματα πολυμερούς και για τον διαλύτη [6]. Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους γίνεται με βάση την εξίσωση 5.8.

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} \quad (\text{Εξίσωση 6.8})$$



Εικόνα 6.2. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelonde

6.1.2. Αναλυτικός προσδιορισμός ακραίων ομάδων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μια μη θερμοδυναμική μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) των πολυμερών, η οποία στηρίζεται στον προσδιορισμό του αριθμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων σε δεδομένη μάζα πολυμερούς (πχ. meq/kg). Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και υπολογίζεται έτσι ο συνολικός αριθμός μακρομορίων, που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος (εξίσωση 6.9). Επιπλέον, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυμερισμού, η ανάλυση των ακραίων ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό της μετατροπής της αντίδρασης βάσει των ελεύθερων ομάδων, που βρίσκονται σε έλλειμμα (εξίσωση 6.10).

$$\overline{M}_n = \frac{10^6}{[COOH]} \quad (\text{Εξίσωση 6.9})$$

$$p_t = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \quad (\text{Εξίσωση 6.10})$$

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

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

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

Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσδιορισμού συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων είναι η τιτλοδότηση, η φασματοσκοπία, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου, φασματοσκοπία μάζας, καθώς και η αέρια χρωματογραφία, όπου εκτιμούνται τα προϊόντα αντίδρασης των ακραίων ομάδων.

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυμερούς ($-COOH$) προσδιορίζονται κατά την τιτλοδότηση με την χρήση βάσεων. Η τιτλοδότηση των καρβοξυλομάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα πολυμερούς με διαλύτες τη βενζυλική αλκοόλη και το χλωροφόρμιο.

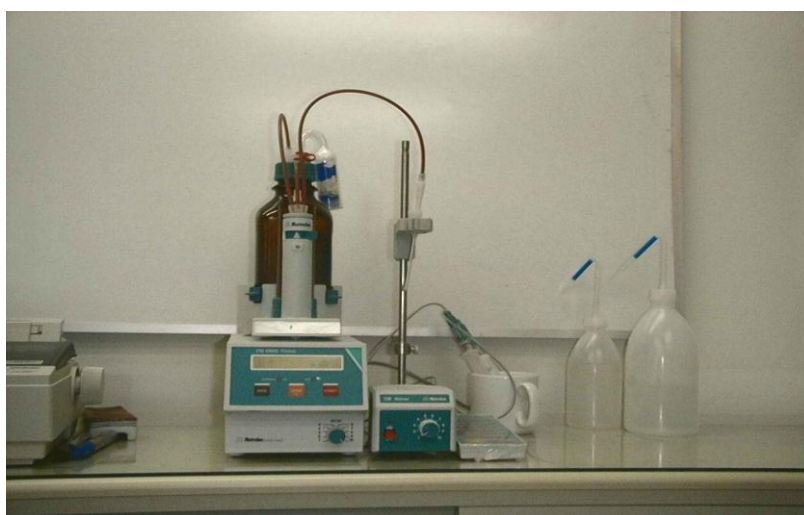
Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση του PET, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια βάσεως στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Βασική λοιπόν, προϋπόθεση είναι το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα, ώστε η τιτλοδότηση να είναι ακριβής. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης μπορεί να πραγματοποιηθεί αγωγιμομετρικά, ποτενσιομετρικά ή με την χρήση δείκτη, όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη, κόκκινη κρεζόλη, φαινολοφθαλεΐνη και μπλε θυμόλη [10].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (V_{EP}) σύμφωνα με την εξίσωση 6.11. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, εκφράζεται σε χιλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοίσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent / 106 g πολυμερούς) [7].

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP}}{m} \quad (\text{Εξίσωση 6.11})$$

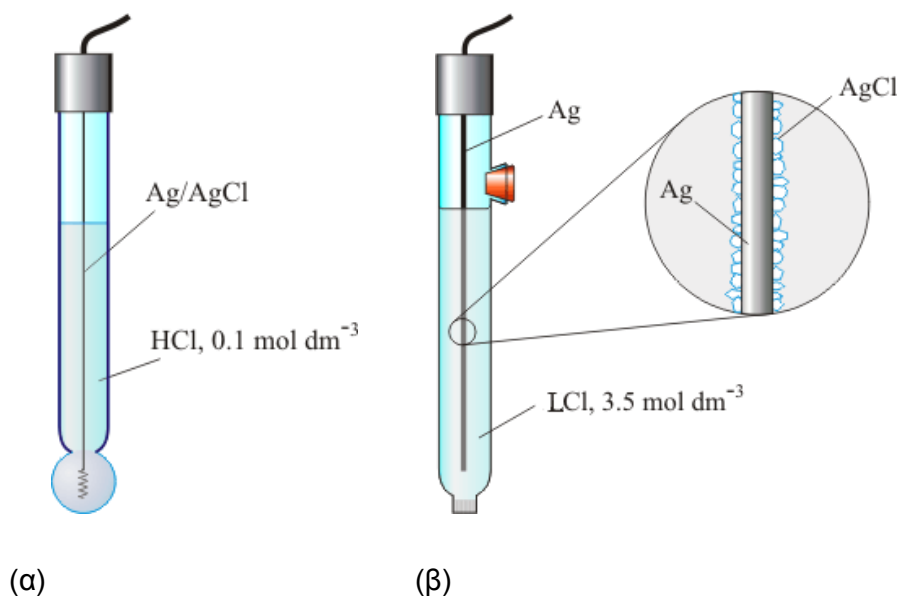
όπου, C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, $N_{\text{τιτλοδότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη και m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC.) (εικόνα 6.3). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο 10 mL, ο οποίος γεμίζει και αδειάζει αυτόματα, και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



Εικόνα 6.3. Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS-Titrino της Metrohm για τον αναλυτικό προσδιορισμό των ακραίων ομάδων

Το δυναμικό στον τιτλοδότη, προσδιορίζεται από δύο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου Ag/AgCl Li⁺ Cl⁻ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (βλ. εικόνα 6.4.β.). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.4.α. Μέσα στην γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag / AgCl / H₃O⁺+Cl⁻ / γυαλί [13].



Εικόνα 6.4. (α) Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και (β) Αργύρου (αναφοράς).

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με την χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση τιτλοδότησης ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [5].

Πιο ευαίσθητη μέτρηση είναι η διαφορική δυναμομετρική τιτλοδότηση, όπου κατασκευάζονται καμπύλες με τεταγμένη την πρώτη παράγωγο του δυναμικού. Η εντόπιση του τελικού σημείου γίνεται με τον υπολογισμό του μεγίστου της καμπύλης της πρώτης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο ($\frac{\partial E}{\partial Volume}$), και επομένως ο καθορισμός του σημείου εξουδετέρωσης (θέση μεγίστου) είναι ευκολότερος. Τέλος, η εντόπιση του τελικού σημείου, μπορεί να γίνει επίσης με το μηδενισμό της δεύτερης παραγώγου του δυναμικού προς τον όγκο τιτλοδότησης ($\frac{\partial^2 E}{\partial^2 Volume}$) [4].

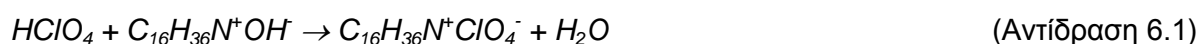
6.1.2.1. Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερων καρβοξυλομάδων

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:

- Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH, C₁₆H₃₇NO) σε BeOH κανονικότητας 1N
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C₇H₈OH), ρ = 1,05 kg/L
- Χλωροφόρμιο (CHCl₃), ρ = 1,48 kg/L

Κανονικότητα τιτλοδότη: Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με την χρήση διαλύματος TBAH σε βενζυλική αλκοόλη (μέσο τιτλοδότησης). Πειραματικά, η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης προκύπτει από τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων ξηραμένου βενζοϊκού οξέος (3h, 400 mbar, 60°C) διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη. Πριν την τιτλοδότηση, σε κάθε διάλυμα προστίθενται 30 mL LiCl/MeOH και ποσότητα HClO₄ για να φθάσει το δυναμικό στα 420 mV. Ακολούθως γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζονται δυο ισοδύναμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά εμφάνισης στις δυο αντιδράσεις εξουδετέρωσης [14]:

1ο Ισοδύναμο σημείο:



2ο Ισοδύναμο σημείο:



Η κανονικότητα (σε meq/mL) υπολογίζεται με βάση την εξίσωση 6.12 και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της επίδρασης της υγρασίας και του CO₂ στον τιτλοδότη.

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad (\text{Εξίσωση 6.12})$$

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

Μετρήσεις – Διαδικασία: Ο διαλύτης του PET, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα βενζυλικής αλκοόλης και χλωροφόρμιο. Προσδιορίζεται το τυφλό του διαλύτη με τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων PET (0,5, 1 και 1,5 g). Καταστρώνεται διάγραμμα με τον όγκο του τιτλοδότη που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο ως προς τη μάζα της διαλυμένης ουσίας. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank}, mL) που οφείλεται στην οξύτητα του διαλύτη [14].

Κατά την ανάλυση των δειγμάτων, προηγείται ξήρανση του δείγματος (60 °C, 16 ώρες, υπό κενό). 0.4g ξηραμένου δείγματος εισάγονται στο μύλο Pulverizette 14 Fritsch, όπου κονιοροποιούνται σε μορφή σκόνης. Στη συνέχεια τα 0.4g διαλύονται σε 20ml βενζυλικής αλκοόλης σε ογκομετρική φιάλη και θερμαίνονται σε λουτρό λαδιού στους 215 °C για 4 λεπτά. Μετά την πάροδο των 4 λεπτών η ογκομετρική φιάλη ψύχεται σε λουτρό νερού θερμοκρασίας 25 °C για διάστημα 1 λεπτού και έπειτα το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο όπου προστίθενται 40ml χλωροφορμίου. Στη συνέχεια προστίθενται στην ογκομετρική φιάλη άλλα 20ml βενζυλικής αλκοόλης και θερμαίνονται σε λουτρό λαδιού στους 215 °C για 1 λεπτό, με σκοπό το ξέπλυμα της φιάλης. Τέλος, αναμειγνύονται τα δύο διαλύματα και αφήνονται υπό ανάδευση για μερικά λεπτά.

Κατά την πορεία της τιτλοδότησης προκύπτει ένα ισοδύναμο σημείο το οποίο οφείλεται στην αντίδραση των –COOH. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιούνται δύο έως τρεις επαναλήψεις.

Ο ισοδύναμος όγκος V (mL), προκύπτει βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής

$$[COOH] = \frac{1000 * N * (V - V_{blank})}{m} \quad (\text{Εξίσωση 6.13})$$

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

6.2. Μηχανικές ιδιότητες

6.2.1. Παρασκευή δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις, κατασκευάστηκαν στη θερμοπρέσσα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του ΕΜΠ. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή δοκιμίων είναι PET της εταιρίας Voridian Aqua (PET 20837), στο οποίο προστέθηκε σταθεροποιητής Irganox B1171 κατά την εκβολή, ενώ τα νανοσωματίδια TiN προέρχονται από την εταιρία Wako (50 nm). Το υλικό αρχικά ξηραίνεται σε φούρνο (για 16 ώρες, στους 60 °C υπό 700 mbar κενό) και στη συνέχεια τοποθετείται σε μορφή κόκκων, σε κατάλληλα καλούπια, με το επιθυμητό σχήμα. Η θερμοπρέσα ρυθμίζεται σε θερμοκρασία λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης του PET (290 °C) και στη συνέχεια τοποθετούνται τα καλούπια, όπου αφήνονται για περίπου πέντε λεπτά, ώστε το υλικό να αποκτήσει την επιθυμητή μορφή. Όταν η θερμοκρασία πέσει, τα καλούπια απομακρύνονται από τη θερμοπρέσα και τα δοκίμια αποσπώνται προσεκτικά. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η δυσκολία που εμφανίστηκε κατά την κατασκευή των δοκιμίων, λόγω της ψαθυρότητας του συγκεκριμένου πολυμερούς η οποία οφείλεται στο υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

6.2.2. Μέθοδος εξέτασης μηχανικών ιδιοτήτων

Η εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του οργάνου INSTRON 4466 σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 638-76 (tensile properties of plastics). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα δοκίμια που υπόκεινται στις δοκιμές, πρέπει να πληρούν της εξής προδιαγραφές:

Ιδιότητα	Διάσταση (mm)	Όρια ανοχής (mm)
Μήκος στενού τμήματος (λαιμού)	33	±0,5
Ολικό μήκος (ελάχιστο)	115	—
Πλάτος στενού τμήματος (λαιμού)	6	±0,5
Πλάτος (ελάχιστο)	19	±6

Πίνακας 6.2. Προδιαγραφές δοκιμών σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 638-76

Οι διαστάσεις των δοκιμών που κατασκευάστηκαν στη θερμοπρέσσα, είχαν της εξής διαστάσεις:

Ιδιότητα	Διάσταση (mm)
Μήκος στενού τμήματος (λαιμού)	33,2
Ολικό μήκος (ελάχιστο)	113,5
Πλάτος στενού τμήματος (λαιμού)	5,5
Πλάτος (ελάχιστο)	24,5

Πίνακας 6.3. Διαστάσεις δοκιμών που κατασκευάστηκαν στη θερμοπρέσσα του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών

Η ταχύτητα εφελκυσμού ορίζεται από το είδος του πολυμερούς (άκαμπτο ή μη άκαμπτο) και το σχήμα του δοκιμίου. Στην περίπτωση που εξετάζεται, η ταχύτητα εφελκυσμού είναι 5 mm/min (±25%).

6.3. Ιδιότητες φράγματος

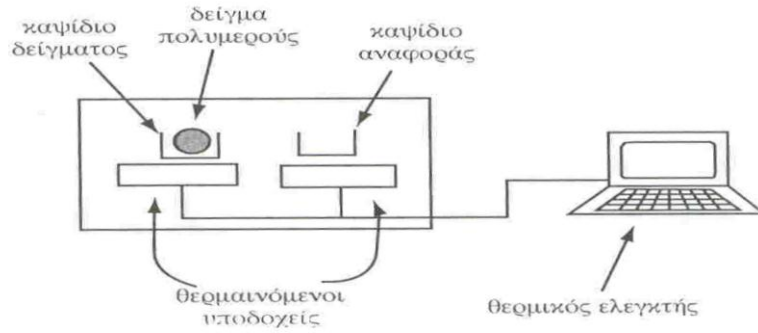
Για τη μελέτη των ιδιοτήτων φράγματος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μέτρηση της υγρασίας. Για τη διεξαγωγή τους, κατασκευάστηκαν πλακίδια στη θερμοπρέσσα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών. Τα πλακίδια μορφοποιούνται κατάλληλα ώστε να έχουν περίπου ίδιο βάρος (1g) και ξηραίνονται σε φούρνο (16h, 60°C, 700mbar κενό), ώστε να έχουν όλα τα δοκίμια το ίδιο ποσοστό υγρασίας. Κατασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια από κάθε υλικό (PET και PET/TiN). Στη συνέχεια ζυγίζονται και τοποθετούνται σε περιβάλλον 100% υγρασίας, στους 37 °C, για συνολικά πέντε εβδομάδες. Κάθε εβδομάδα τα δοκίμια ζυγίζονται, ώστε να υπολογιστεί το νέο τους αυξημένο βάρος.

6.4. Θερμικές ιδιότητες

6.4.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

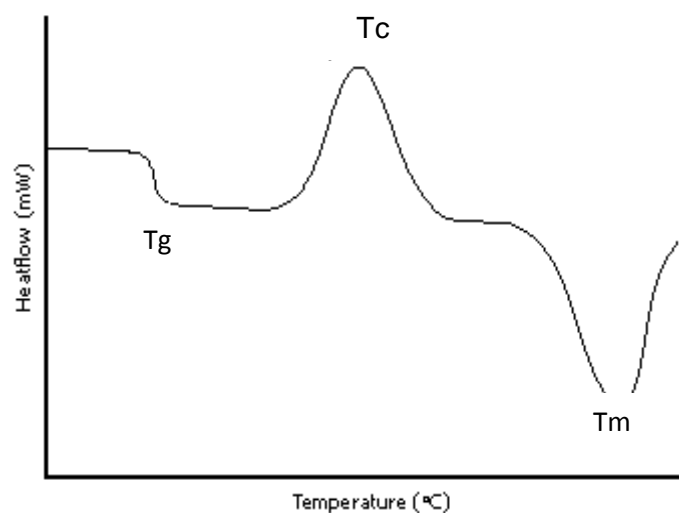
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπρόσθετα, μας επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα.

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Εικόνα 6.5): το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοζυγών.



Εικόνα 6.5: Απλοποιημένη διάταξη DSC

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ό,τι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα (Σχήμα 6.1), όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [4,5] .



Σχήμα 6.1: Τυπικό θερμογράφημα DSC.

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση [4]:

$$x_c = \frac{\Delta H^{polymer}}{\Delta H_f} * 100\% \quad (\text{Εξίσωση 6.14})$$

Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το μοντέλο Mettler Toledo DSC 1 (εικόνα 5.7). Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 280 °C σε φέρον άζωτο με ρυθμούς θέρμανσης 5, 10 και 15 °C/min, ενώ το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-10 mg. Από τα πειράματα προκύπτει μια ενθαλπία τήξης ΔH_m , ενώ για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας (X_c) του PET χρησιμοποιείται η εξίσωση 6.15 όπου ΔH_c είναι η θερμότητα που οφείλεται στην κρυστάλλωση κατά τη σάρωση και ΔH_m είναι η ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού PET ($\Delta H_0 = 135 \text{ J g}^{-1}$). Η διαφορά $\Delta H_m - \Delta H_c$ οφείλεται στην αρχική κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

$$X_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_0 \quad (\text{Εξίσωση 6.15})$$



Εικόνα 6.6. Συσκευή DSC της Mettler Toledo

6.4.2. Χαρακτηρισμός υλικών μέσω DSC

Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Τα δοκίμια που εξετάζονται είναι λεπτά πλακίδια υλικού που έχουν κατασκευαστεί στη θερμοπρέσσα του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών. Το βάρος τους κυμαίνεται μεταξύ 5-10 mg. Το δοκίμιο, αφού ζυγιστεί εισάγεται στο όργανο μέτρησης. Η μέθοδος που ακολουθείται είναι η εξής: το δείγμα ψύχεται από τους 30 °C στους -20 °C και αφήνεται στη θερμοκρασία αυτή για πέντε λεπτά. Στη συνέχεια θερμαίνεται έως τους 300 °C με ρυθμό 10 °C/min. Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο αυτή, είναι στην ουσία ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) και της θερμοκρασίας τήξης (T_m), καθώς και οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης, ΔH_c και ΔH_m (J/g), αντίστοιχα.

6.4.3. Μελέτη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Η διεργασία της ψυχρής ισόθερμης κρυστάλλωσης εξετάζεται με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα δοκίμια που εξετάζονται είναι λεπτά πλακίδια υλικού που έχουν κατασκευαστεί στη θερμοπρέσσα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών και έχουν υποστεί ξήρανση. Το βάρος τους κυμαίνεται μεταξύ 5-10 mg. Το δοκίμιο, αφού ζυγιστεί εισάγεται στο όργανο μέτρησης. Η πορεία που ακολουθείται είναι η εξής: το όργανο είναι ρυθμισμένο στην υπό εξέταση θερμοκρασία, όπου και αφήνεται το δείγμα για 5 λεπτά ώστε να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση του. Στη συνέχεια, το δείγμα θερμαίνεται με ρυθμό 10 °C/min έως τους 280 °C. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν οκτώ διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, από 120 έως 155 °C ανά 5 °C. Από τα πρωτογενή δεδομένα που λαμβάνονται από το όργανο προσδιορίζεται το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%), το οποίο δίνεται από το τύπο

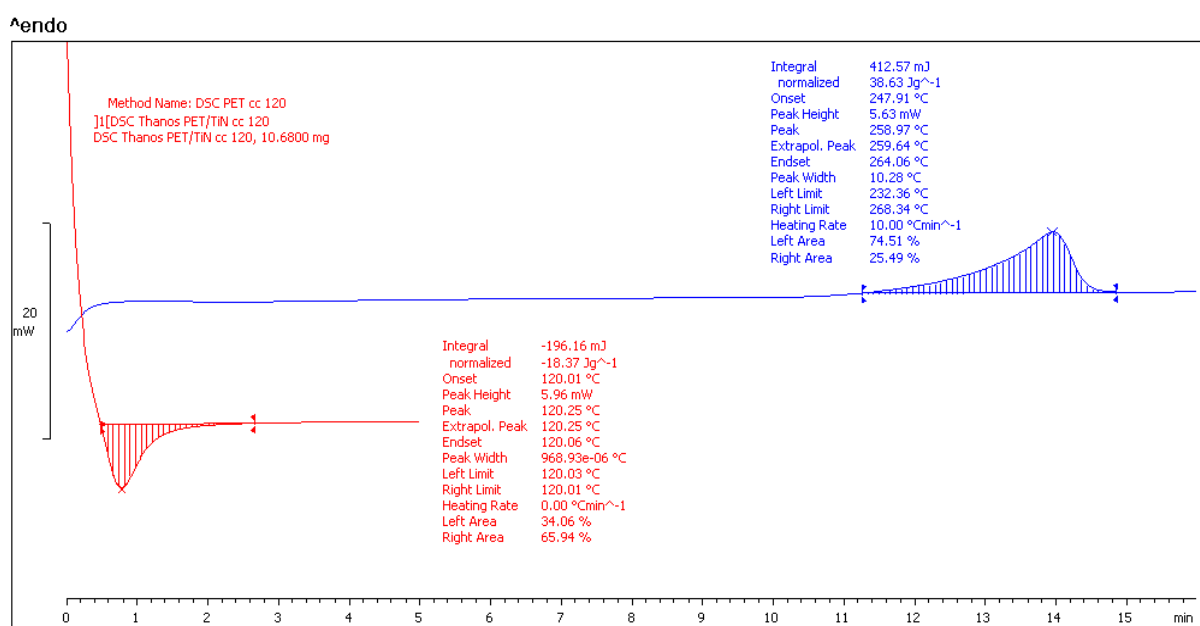
$$X(t) = \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt / \int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad (\text{Εξίσωση 6.16})$$

Για την εξαγωγή εξισώσεων που περιγράφουν την κινητική κρυστάλλωσης στερεού (θερμική επεξεργασία, ανόπτηση) (cold crystallization, annealing), ακολουθήθηκε το μοντέλο Avrami και συγκεκριμένα, η τροποποιημένη εξίσωση Avrami :

$$\ln[-(1 - X(t))] = n * \ln t + \ln K \quad (\text{Εξίσωση 6.17})$$

όπου $X(t)$ είναι το κλάσμα κρυστάλλωσης (%) συναρτήσει του χρόνου και t ο χρόνος (s) που απαιτείται για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης. Οι παράμετροι n και $\ln K$ είναι οι σταθερές

της εξίσωσης, οι οποίες προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα, που λαμβάνονται από το όργανο. Για τον υπολογισμό των κινητικών μεγεθών, τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση Avrami, είναι για κλάσμα κρυστάλλωσης από 20-90 % γιατί στο διάστημα αυτό παρουσιάζεται το γραμμικό κομμάτι. Το μέγεθος που καθορίζει τη ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι το K (s^{-n}) ενώ η παράμετρος n μας δείχνει το είδος της κρυστάλλωσης (ομογενής ή ετερογενής). Η εικόνα 6.7. παρουσιάζει ένα τυπικό γράφημα ισόθερμης κρυστάλλωσης στερεού ύστερα από επεξεργασία, για την εξαγωγή κινητικής κρυστάλλωσης αλλά και τη μελέτη της τήξης του δείγματος. Πέρα από την κινητική κρυστάλλωσης, μελετάται η ενθαλπία κρυστάλλωσης αλλά και η ενθαλπία τήξης του δείγματος.



Εικόνα 6.7. Γράφημα ισόθερμης κρυστάλλωσης PET ύστερα από επεξεργασία

6.4.4. Μελέτη μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

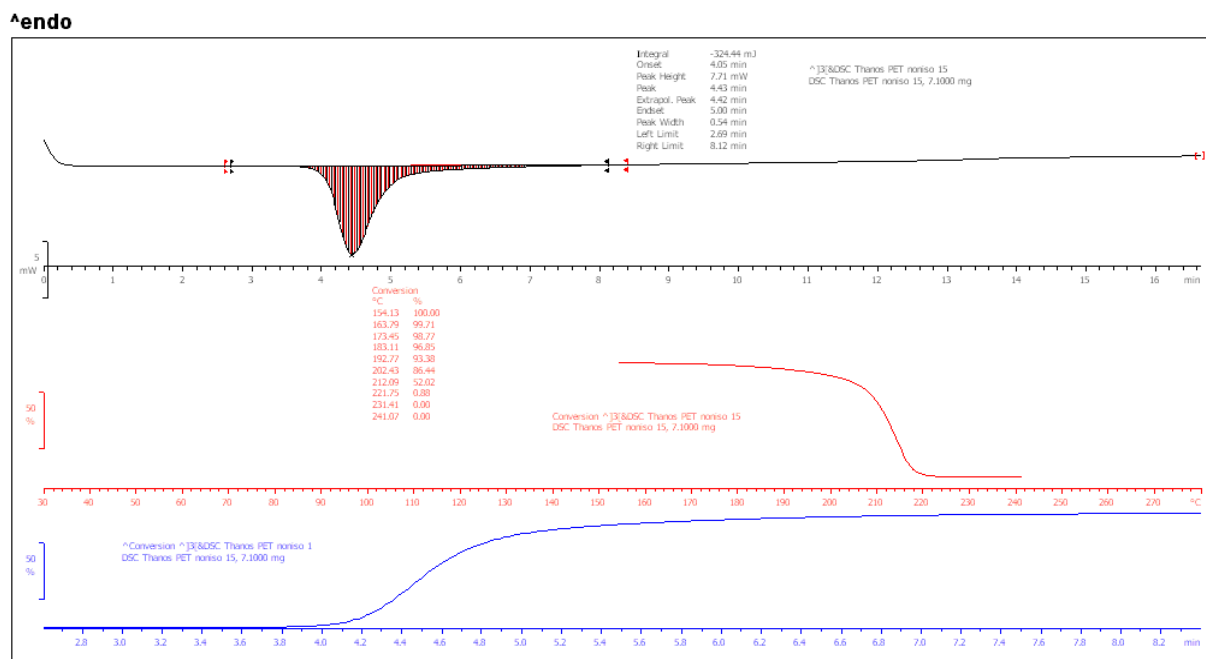
Η διεργασία της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης εξετάζεται με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα δοκίμια που εξετάζονται είναι λεπτά πλακίδια υλικού που έχουν κατασκευαστεί στη θερμοπρέσσα του εργαστηρίου τεχνολογίας πολυμερών. Το βάρος τους κυμαίνεται μεταξύ 5-10 mg. Το δοκίμιο, αφού ζυγιστεί εισάγεται στο όργανο μέτρησης. Η πορεία που ακολουθείται είναι η εξής: το δείγμα θερμαίνεται από τους 30 °C στους 280 °C με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min. Αφήνεται στη θερμοκρασία αυτή για 3 λεπτά και στη συνέχεια ψύχεται μέχρι τους 30 °C με το ρυθμό που επιλέγουμε. Τέλος, το δείγμα θερμαίνεται πάλι έως τους 280 °C με ρυθμό 10 °C/min. Στην παρούσα διπλωματική εργασία

εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης, 5, 10 και 15 °C/min. Από τα πρωτογενή δεδομένα που λαμβάνονται από το όργανο μελετάται το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%), το οποίο δίνεται από την εξίσωση 6.16. Για τη μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης από τήγμα, χρησιμοποιήθηκε μια άλλη μορφή της εξίσωσης Avrami

$$\ln[-(1 - X(t))] = n \cdot \ln t + \ln Z_t \quad (\text{Εξίσωση 6.18})$$

όπου $X(t)$ είναι το κλάσμα κρυστάλλωσης (%) συναρτήσει του χρόνου και t ο χρόνος (s) που απαιτείται για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης. Οι παράμετροι n και $\ln Z_t$ είναι οι σταθερές της εξίσωσης, οι οποίες προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα, που λαμβάνονται από το όργανο. Το μέγεθος που καθορίζει τη ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι το Z_c , το οποίο εξαγεται από την εξίσωση 6.15.

$$\ln Z_c = \ln Z_t / (dT/dt) \quad (\text{Εξίσωση 6.19})$$



Εικόνα 6.8. Γράφημα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης PET ύστερα από επεξεργασία

Η εικόνα 6.8 παρουσιάζει ένα τυπικό γράφημα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης ύστερα από επεξεργασία για την εξαγωγή κινητικής κρυστάλλωσης από τήγμα. Επίσης, μελετάται η θερμοκρασία τήξης αλλά και οι ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης του δείγματος.

6.5. Βιβλιογραφία

1. Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2007, σελ. 44 - 47.
2. ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers.
3. R. Brown, Handbook of plastics test methods, London: Georger Godwin Ltd., 1981, σελ:85 – 99.
4. Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, σελ. 160-174.
5. R. Young, P. Lovell, Introduction to Polymers, London: Chapman & Hall ed. 1991, σελ.176-178, 195-200,267.
6. P. Turner, P. Simon, Nylon flake and yarn relative viscosity, Cannon-Fenske visometers, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996.
7. G. Brauer, Chemical analysis, In:Encyclopedia of polymer science and technology, Vol.3, σελ. 653-657.
8. J. Walz, G. Taylor, Determination of the molecular weight of nylon, Anal. Chem, 1947;19:448.
9. A. Jenkins, Polymer science: A materials science handbook, New York: Elsevier 1972, Vol.1,σελ. 149-153.
10. V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 326-333.
11. I. Kolthoff, E. Sandell, E. Meehan, S. Bruckenstein, Quantitative Chemical Analysis, New York: The Macmillan Company, 4th ed. 1969, σελ. 94-99, 708-714, 762, 940-950, 1046-1047.
12. Determination of amine end groups in polyamides by automatic potentiometric titration, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996.
13. Θ.Ν. Σκουλικίδης, Φυσικοχημεία ΙΙΙβ, ΙΙ. Αριστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών, Ι. Ενεργειακή αριστοποίηση, Β. Θεωρητική ηλεκτροχημεία, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα 1984, σελ. 239-244.
14. Determination of carboxyl end groups in polyamides by automatic potentiometric titration, Test method, E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. 1996.
15. Μ. Όξεκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1987.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

PET-TiN

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 7, στόχος είναι η μελέτη κρίσιμων ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων PET/TiN σε συγκέντρωση 20 ppm. Αρχικά, προσδιορίστηκε η επίδραση του νανοενισχυτικού κατά την επεξεργασία του πολυμερούς (εκβολή). Ακολούθως, αξιολογήθηκαν οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς και οι ιδιότητες φράγματος των παρασκευασθέντων νανοσυνθέτων PET-TiN για την εξεταζόμενη συγκέντρωση. Τέλος, επιχειρήθηκαν δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης των νανοσυνθέτων, με στόχο την ανίχνευση της πιθανής καταλυτικής δράσης του TiN.

7.1. Επίδραση TiN κατά την επεξεργασία PET

Η μελέτη της επίδρασης των νανοσωματιδίων TiN στο PET, ύστερα από εκβολή, πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του μοριακού βάρους με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων καρβοξυλομάδων. Στον πίνακα 7.1. παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν για: παρθένο PET, PET ύστερα από εκβολή, PET εκβολής με σταθεροποιητή Irganox B1171 1%, PET-TiN (20ppm) από εκβολή και PET-TiN (20ppm) εκβολής με σταθεροποιητή B1171 1%. Οι ιδιότητες που εξετάζονται είναι: το εσωτερικό ιξώδες IV (dL/g), το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος M_v (g/mol), η συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων [-COOH] (meq/kg), το μέσου αριθμού μοριακό βάρος M_n (g/mol) και τον συντελεστή πολυδιασποράς I, ο οποίος δίνει μια εικόνα της συνολικής κατανομής των μοριακών βαρών και υπολογίζεται από την εξίσωση 7.1.

$$I = M_v / M_n$$

(Εξίσωση 7.1.)

Υλικό	IV (dL/g)	M _v (g/mol)	[-COOH] (meq/kg)	M _n (g/mol)	I
PET παρθένο	0,765 ± 0,004	55.100 ± 400	27,1 ± 0,45	36.800 ± 600	1,5
PET εκβολής	0,736 ± 0,03	52.200 ± 3000	41,8 ± 2,94	24000 ± 1700	2,17
PET + Irganox B1171 (1%)	0,756 ± 0,004	53.900 ± 400	35,1 ± 1,66	28.500 ± 1300	1,89
PET-TiN εκβολής	0,737 ± 0,014	52.400 ± 1400	39,5 ± 4.54	25.600 ± 3000	2
PET-TiN + Irganox B1171 (1%)	0,755 ± 0,009	54.100 ± 900	34,7 ± 0,99	28.800 ± 800	1,88

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα ιξωδομετρίας και μέτρησης καρβοξυλομάδων από την επίδραση TiN μετά την εκβολή

Είναι αναμενόμενη μια μικρή πτώση στο μοριακό βάρος του PET που έχει υποστεί εκβολή σε σχέση με το παρθένο PET, λόγω σχάσης των αλυσίδων, που συνεπάγεται και μία μικρή πτώση στο ιξώδες του. Η προσθήκη του σταθεροποιητή στο PET κατά την εκβολή, φαίνεται να προστατεύει μερικώς το πολυμερές από τη θερμική αποικοδόμηση του κατά την εκβολή, αφού τόσο το ιξώδες όσο και το μοριακό του βάρος, επηρεάζονται λιγότερο μετά την εκβολή. Επομένως στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θεωρήθηκε πιο εύστοχη η εξέταση των ιδιοτήτων του πολυμερούς με προσθήκη σταθεροποιητή, αφού όπως βλέπουμε προστατεύει το υλικό μας από την υποβάθμιση, κατά την εκβολή. *Η προσθήκη TiN στο PET κατά την εκβολή ωστόσο, δε φαίνεται να επηρεάζει καθόλου τα υπό εξέταση μεγέθη.* Τόσο η μεταβολή στο ιξώδες, όσο και στο μοριακό του βάρος, δε μας επιτρέπει να συμπεράνουμε κάποια επίδραση του TiN κατά την εκβολή του PET. Ο συντελεστής πολυδιασποράς I, με εξαίρεση το παρθένο PET, κυμαίνεται κοντά στο 2 που είναι και η αναμενόμενη τιμή για πολυμερή σταδιακού μηχανισμού.

7.2. Θερμικές ιδιότητες νανοσυνθέτων PET-TiN

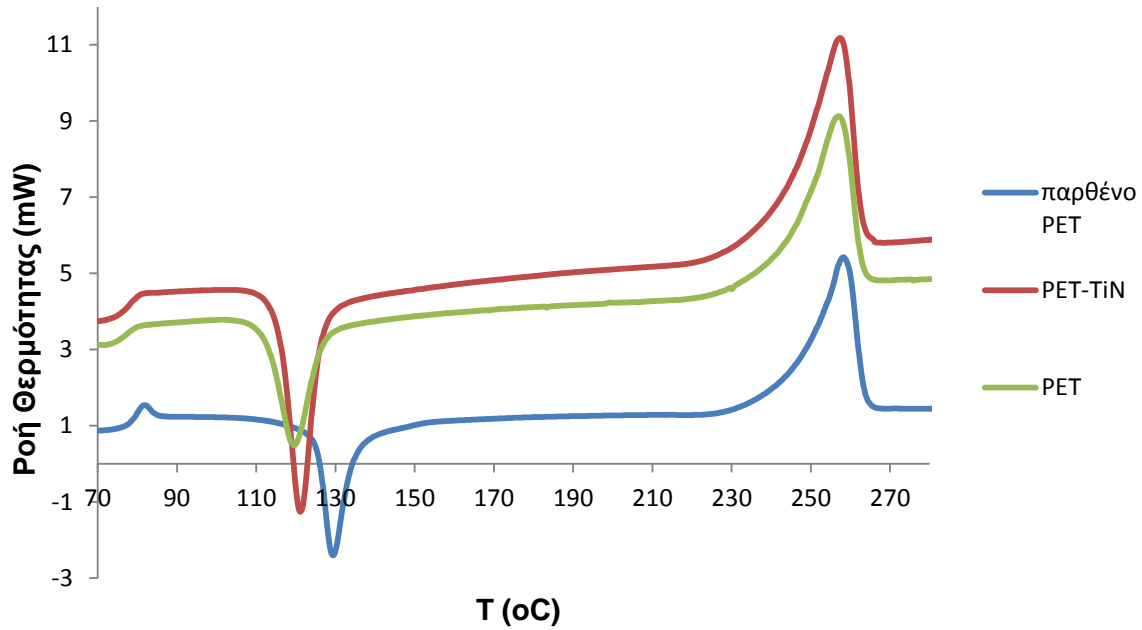
Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) με τη μέθοδο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.4.1. με σκοπό τον υπολογισμό των εξής μεγεθών: θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), θερμοκρασία τήξης (T_m), κρυσταλλικότητα (X_c), καθώς και ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης, ΔH_c και ΔH_m (J/g), αντίστοιχα (σχήμα 7.1.). Τα υλικά που εξετάζονται είναι: παρθένο PET, PET με σταθεροποιητή Irganox B1171 (1%) και PET-TiN με Irganox B1171 (1%). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2. Θερμικές ιδιότητες υλικών

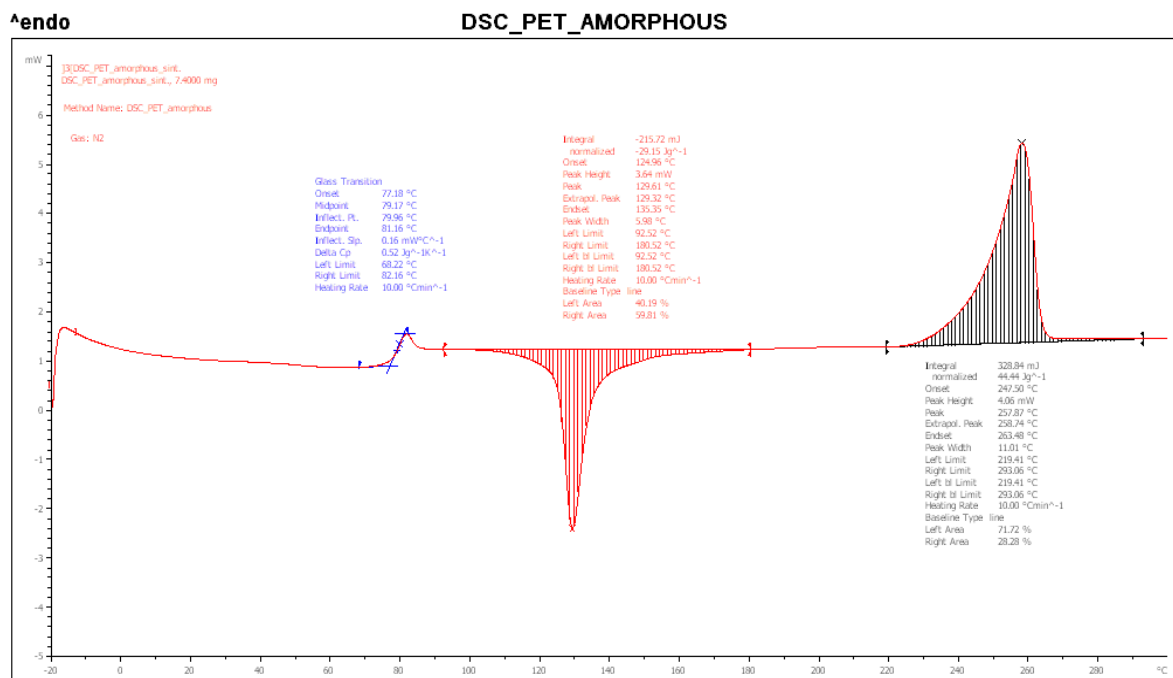
Υλικό	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c
PET παρθένο	77,1	129,6	257,9	29,15	44,44	11,3
PET + Irganox B1171 (1%)	77,1	119,5	256,5	21,63	36,92	11,3
PET-TiN + Irganox B1171 (1%)	77,1	121,2	256,7	24,88	38,69	10,2

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης δεν επηρεάστηκε κατά την εκβολή του PET, αλλά ούτε και μετά την προσθήκη TiN. Το σημείο τήξης μεταβλήθηκε σε πολύ μικρό βαθμό παρουσία του νανοενισχυτικού. Ωστόσο, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης στο PET μειώνεται κατ' αρχήν λόγω της εκβολής, καθώς το PET παρθένο παρουσιάζει $T_c = 129,6$ °C, ενώ μετά την εκβολή έχει $T_c = 119,5$ °C. Η μειωμένη αυτή τιμή μπορεί να αποδοθεί στην θερμική αποκοδόμηση κατά την εκβολή, η οποία προκαλεί σχάση των αλυσίδων, αυξάνοντας την κινητικότητα των μακρομορίων και επομένως σε χαμηλότερη θερμοκρασία αυτές διευθετούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η μείωση όμως αυτή στην T_c επιφέρει μείωση και στο ποσοστό κρυσταλλικότητας που αναπτύσσεται κατά τη δοκιμή DSC (ΔH_c από 29,15 σε 21,63).

Με την προσθήκη TiN καθυστερείται η έναρξη της κρυστάλλωσης κατά 1,7 °C σε σχέση με το PET + Irganox B1171 (1%), γεγονός πολύ σημαντικό για τη βιομηχανία επεξεργασίας PET, καθώς κατά τη μορφοποίηση των προμορφωμάτων με φύσημα όπου τα προμορφώματα αναθερμαίνονται για να λάβουν τη τελική μορφή τους, είναι σημαντικό να μη δημιουργείται κρυσταλλικότητα στο πολυμερές, που επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 7.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης



Σχήμα 7.2. Υπολογισμός T_g , T_c , T_m και ΔH_c , ΔH_m για το άμορφο PET

7.3. Μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων PET-TiN

Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών που μας ενδιαφέρουν, είναι: το μέγιστο φορτίο (*maximum load*) (N), η τάση εφελκυσμού τη στιγμή της θραύσης (*tensile stress at break*) (MPa) και η επιμήκυνση του δοκιμίου τη στιγμή της θραύσης (*tensile strain at break*) (%) (πίνακες 7.3. και 7.4.). Οι δοκιμές στις οποίες υπήρξε θραύση του δοκιμίου σε μη αναμενόμενο χρόνο, δεν ενσωματώνονται στους πίνακες, αφού θεωρείται ότι υπήρξε αστοχία υλικού.

Πίνακας 7.3. Μηχανικές ιδιότητες PET

Δοκίμιο PET	Μέγιστο φορτίο (N)	Τάση στη θράυση (MPa)	Επιμήκυνση στη θράυση (%)
1	124,56	11,71	0,95
2	122,14	13,97	0,93
3	114,09	10,19	0,82
Μέσος όρος	120,26	11,96	0,9
Τυπική απόκλιση	5,48	1,9	0,07

Πίνακας 7.4. Μηχανικές ιδιότητες PET-TiN

Δοκίμιο PET-TiN	Μέγιστο φορτίο (N)	Τάση στη θράυση (MPa)	Επιμήκυνση στη θράυση (%)
1	163,75	15,39	0,85
2	151,14	13,03	0,88
3	157,04	18,37	0,92
Μέσος όρος	157,31	15,6	0,88
Τυπική απόκλιση	6,3	2,68	0,04

Από τους πίνακες 7.3. και 7.4. προκύπτει πως η ενσωμάτωση TiN στο PET, ενισχύει το πολυμερές όσον αφορά την αντοχή του σε μέγιστο φορτίο και στη μέγιστη τάση εφελκυσμού. Από το μέσο όρο των μετρήσεων για το μέγιστο φορτίο, προκύπτει πως τα δοκίμια PET που ενισχύθηκαν με TiN σε αναλογία 20ppm, εμφανίζουν μια αύξηση στο μέγιστο φορτίο της τάξης του 30%. Για τη τάση εφελκυσμού στη θράυση προκύπτει πως τα δοκίμια PET που ενισχύθηκαν με TiN σε αναλογία 20ppm, εμφανίζουν μια αύξηση στη μέγιστη τάση εφελκυσμού της τάξης του 30%. Η επιμήκυνση δοκιμίου στη θράυση βλέπουμε πως ουσιαστικά δεν επηρεάζεται με τη προσθήκη TiN.

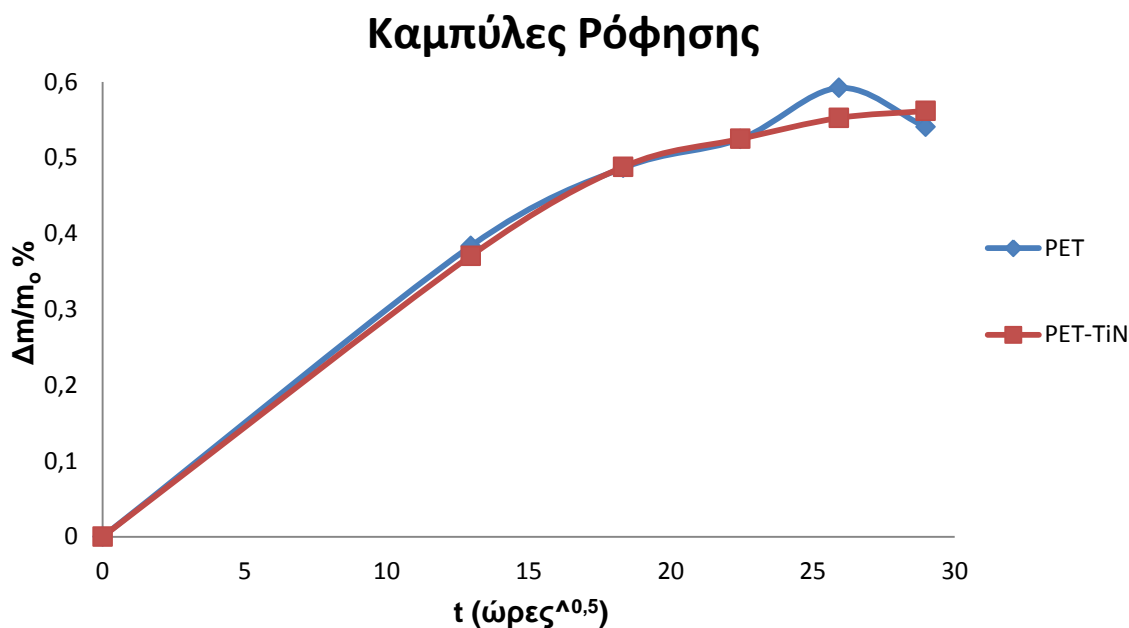
7.4. Ιδιότητες φράγματος – Απορρόφηση υγρασίας

Με σκοπό τη μελέτη των ιδιοτήτων φράγματος, εξετάζεται η απορρόφηση υγρασίας με τη μέθοδο που έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 6.3. Αυτό που υπολογίζουμε, είναι ο μέσος όρος της διαφοράς βάρους των δοκιμίων ανηγμένος στο μέσο όρο των αρχικών τους μαζών ($\Delta m/m_0$) (%), ανά εβδομάδα (t) (πίνακας 7.5.). Ετσι μπορούμε να ελέγξουμε κατά πόσο αυξήθηκε η υγρασία στα δοκίμια.

Πίνακας 7.5. Απορρόφηση υγρασίας

t (εβδομάδες)	Δοκίμια PET		Δοκίμια PET-TiN	
	$\Delta m/m_0$ (%)	Τυπική απόκλιση	$\Delta m/m_0$ (%)	Τυπική απόκλιση
1	0,383615	0,000737	0,370737	0,000732
2	0,486809	0,000818	0,488176	0,000455
3	0,524946	0,000759	0,525019	0,000455
4	0,592247	0,000956	0,552652	0,000316
5	0,54065	0,000562	0,561862	0,000432

Τα αποτελέσματα του πίνακα 7.5. παρουσιάζονται στο σχήμα 7.3. όπου εμφανίζονται οι καμπύλες ρόφησης για τα πλακίδια PET και PET-TiN για διάστημα 5 εβδομάδων. Ο χρόνος εμφανίζεται σε μονάδες ώρας^{0,5}, αντί για εβδομάδες.



Σχήμα 7.3. Καμπύλες ρόφησης PET και PET-TiN

Από τις καμπύλες ρόφησης φαίνεται πως η ενσωμάτωση TiN στο PET σε αναλογία 20ppm, δεν επηρεάζει την απορρόφηση υγρασίας. Τα δοκίμια έχουν περίπου την ίδια αύξηση βάρους, ενώ στο διάστημα της τέταρτης εβδομάδας η μικρή αύξηση που παρουσιάζεται στα δοκίμια PET σε σχέση με τα δοκίμια PET-TiN εμπίπτει στα όρια του σφάλματος.

7.5. Επίδραση TiN κατά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

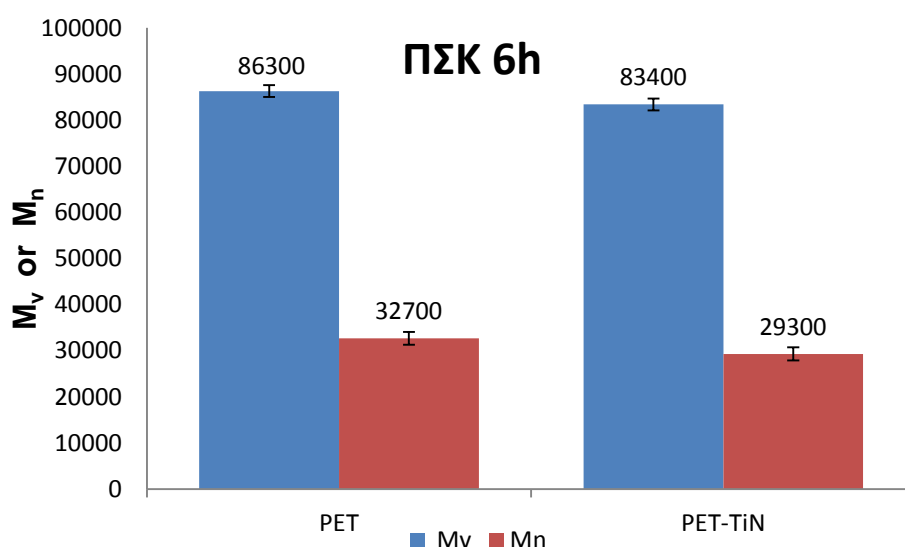
Η μελέτη της επίδρασης των νανοσωματιδίων TiN στο PET, ύστερα από πολυμερισμό στερεάς κατάστασης 6 ωρών, πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του μοριακού βάρους με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων καρβοξυλομάδων. Στον πίνακα 7.6. παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν για: PET εκβολής, PET ΠΣΚ, PET-TiN εκβολής και PET-TiN ΠΣΚ. Οι ιδιότητες που εξετάζονται είναι: το εσωτερικό ιξώδες IV (dL/g), το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος M_v (g/mol), η συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων [-COOH] (meq/kg), το μέσου αριθμού μοριακό βάρος M_n (g/mol) και τον συντελεστή πολυδιασποράς I.

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα ιξώδομετρίας και μέτρησης καρβοξυλομάδων μετά τον ΠΣΚ

Υλικό	[IV] (dL/g)	M_v (g/mol)	[-COOH] (meq/kg)	M_n (g/mol)	I
PET εκβολής	0,736 ± 0,03	52.200 ± 3000	41,8 ± 2,94	24.000 ± 1700	2,18
PET SSP	1,056 ± 0,007	86.300 ± 800	30,7 ± 2,23	32.700 ± 2400	2,64
PET-TiN εκβολής	0,737 ± 0,014	52.400 ± 1400	39,5 ± 4.54	25.600 ± 3000	2,04
PET-TiN SSP	1,031 ± 0,016	83.400 ± 1800	34,1 ± 0,49	29.300 ± 400	2,85

Από τον πίνακα 7.6. φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο PET. Το ιξώδες του αυξήθηκε σε ποσοστό 43%, ενώ το μέσου ιξώδους μοριακό του βάρος κατά 65%. Παρόμοια φαίνεται να είναι η επίδραση και στο PET-TiN, αφού το ιξώδες του αυξήθηκε κατά 40%, ενώ το μέσου ιξώδους μοριακό του βάρος κατά 60%. *Επομένως, η προσθήκη TiN στο PET, δε φαίνεται να επηρεάζει το ρυθμό του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.* Ωστόσο, το γεγονός ότι το TiN δεν επιδρά αρνητικά στον ΠΣΚ, σε συνδυασμό με τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που προσφέρει, σημαίνει πως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που απαιτείται συνδυασμός, υψηλού ιξώδους πολυμερούς με καλές μηχανικές ιδιότητες, όπως είναι οι ίνες ενίσχυσης των ελαστικών αυτοκινήτων.

Ο συντελεστής πολυδιασποράς I, μετά τον SSP αυξάνεται, που σημαίνει πως υπάρχει μεγαλύτερη ανομοιομορφία στα μοριακά βάρη των αλυσίδων του πολυμερούς. Στο σχήμα 7.4. παρουσιάζονται το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος (M_v) και το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (M_n) για το PET και το PET-TiN, μετά από πολυμερισμό στερεάς κατάστασης 6 ωρών.



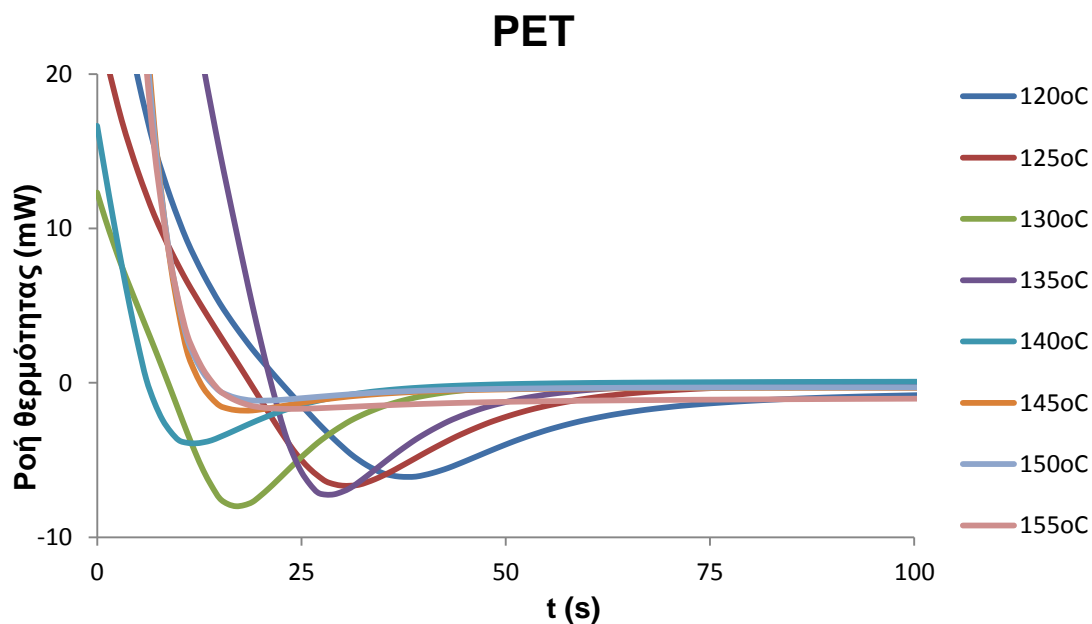
Σχήμα 7.4. Επίδραση SSP στο μέσου ιξώδους μοριακό βάρος και στο μέσου αριθμού μοριακό βάρος για το PET και το PET-TiN

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

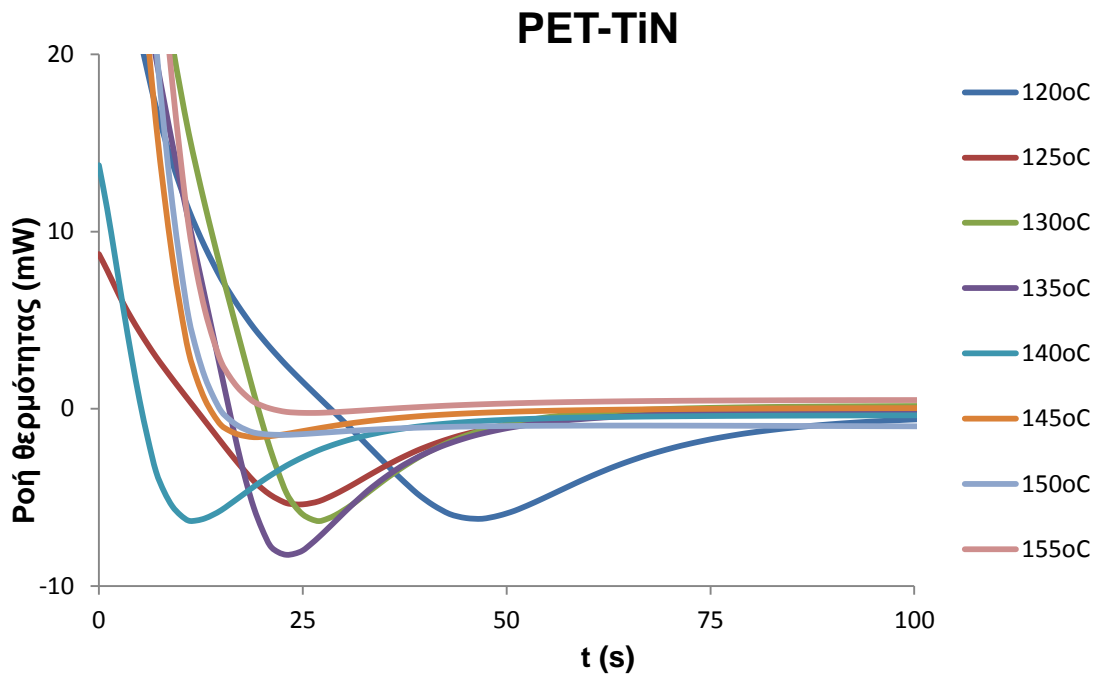
ΜΕΛΕΤΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ PET ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ PET-TiN

8.1. Ισόθερμη κρυστάλλωση

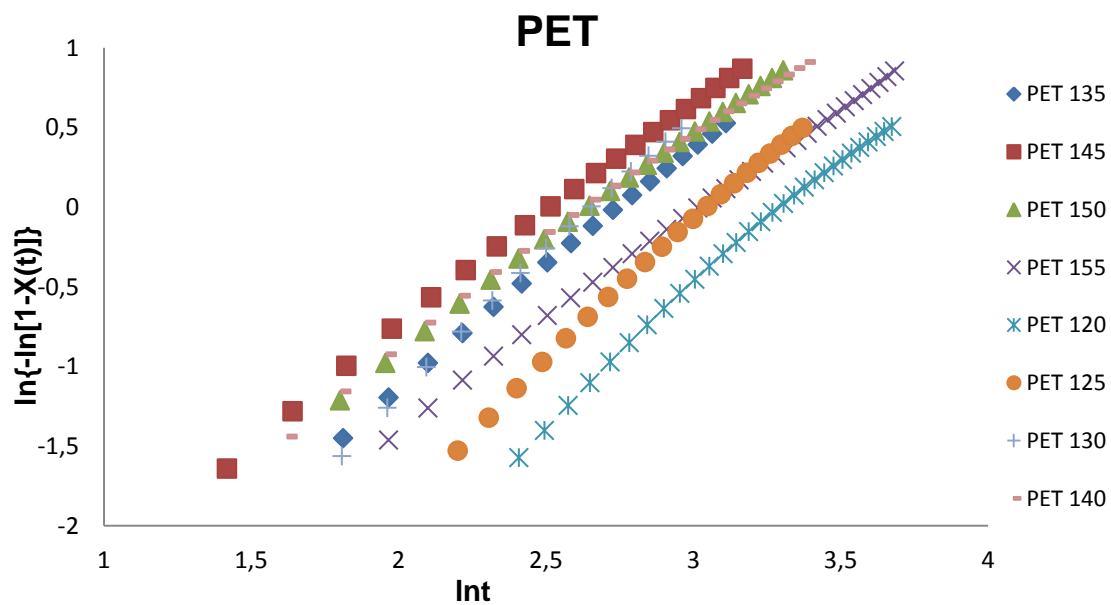
Η ισόθερμη κρυστάλλωση μελετάται με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 6.4.2. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν για την ισόθερμη κρυστάλλωση είναι από 120 έως 155 °C, ανά 5 °C. Τα πρωτογενή δεδομένα για την κρυστάλλωση που ελήφθησαν από το όργανο, παρουσιάζονται στο σχήμα 8.1. και 8.2. για το PET και το PET-TiN αντίστοιχα. Τα μεγέθη που εξετάζονται και καθορίζουν την κινητική κρυστάλλωσης είναι η σταθερά K (s^{-n}) και ο χρόνος $t_{1/2}$ (s) που απαιτείται για φτάσει το υλικό σε κρυστάλλικότητα 50 %. Στα σχήματα 8.3. και 8.4. παρουσιάζονται οι ευθείες που εξήχθησαν από την εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami (εξίσωση 6.17), για τον υπολογισμό των κινητικών μεγεθών. Στους πίνακες 8.1. και 8.2. παρουσιάζονται τα μεγέθη της κινητικής ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET και το PET-TiN αντίστοιχα.



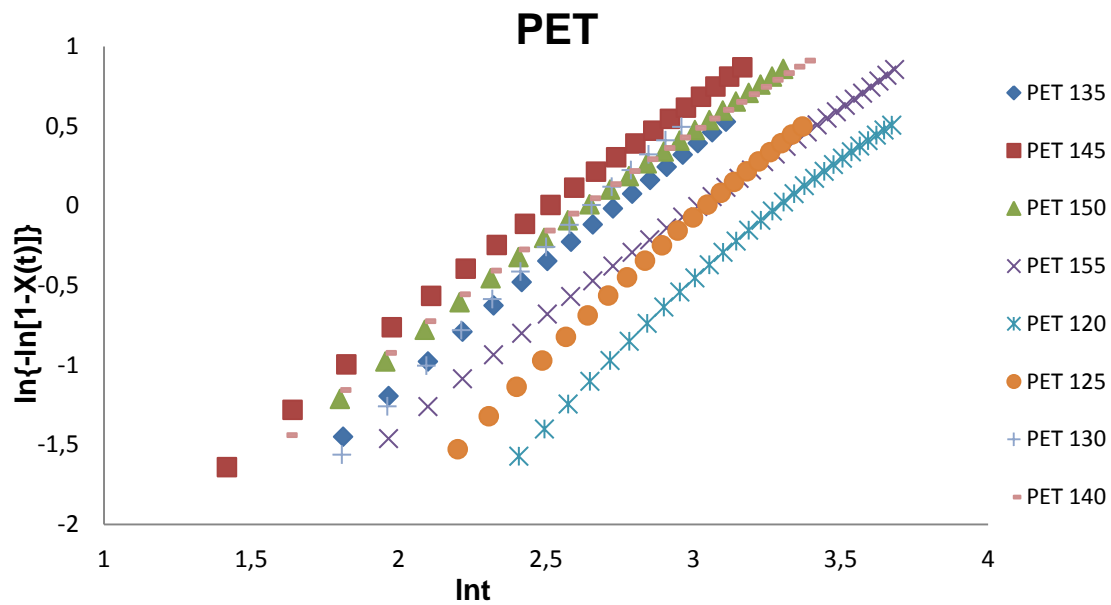
Σχήμα 8.1. Πρωτογενή δεδομένα από DSC για την ισόθερμη κρυστάλλωση στερεού του PET



Σχήμα 8.2. Πρωτογενή δεδομένα από DSC για την ισόθερμη κρυστάλλωση στερεού του PET-TiN



Σχήμα 8.3. Ευθείες που προκύπτουν από την εξίσωση Avrami για την κινητική ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET



Σχήμα 8.4. Ευθείες που προκύπτουν από την εξίσωση Avrami για την κινητική ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET-TiN

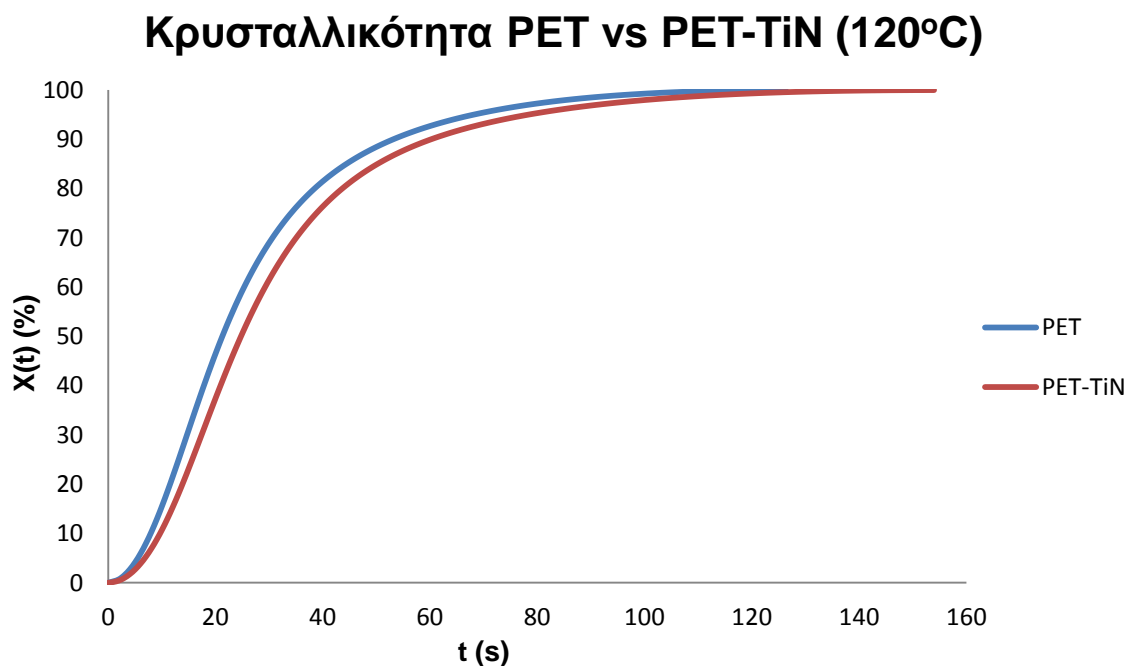
Πίνακας 8.1. Μεγέθη που καθορίζουν την κινητική ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET

T_c (°C)	K (s ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (s)
120	0,002977	21,9578
125	0,005241	17,15244
130	0,008784	11,64552
135	0,015779	12,24386
140	0,026384	10,6372
145	0,028072	9,687953
150	0,026799	10,90087
155	0,01829	15,70393

Πίνακας 8.2. Μεγέθη που καθορίζουν την κινητική ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET-TiN

T_c (°C)	K (s ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (s)
120	0,0029	25,4592
125	0,004442	16,59134
130	0,012091	12,12286
135	0,013533	11,64276
140	0,023195	11,85479
145	0,024147	11,50477
150	0,020402	11,94559
155	0,016843	16,72984

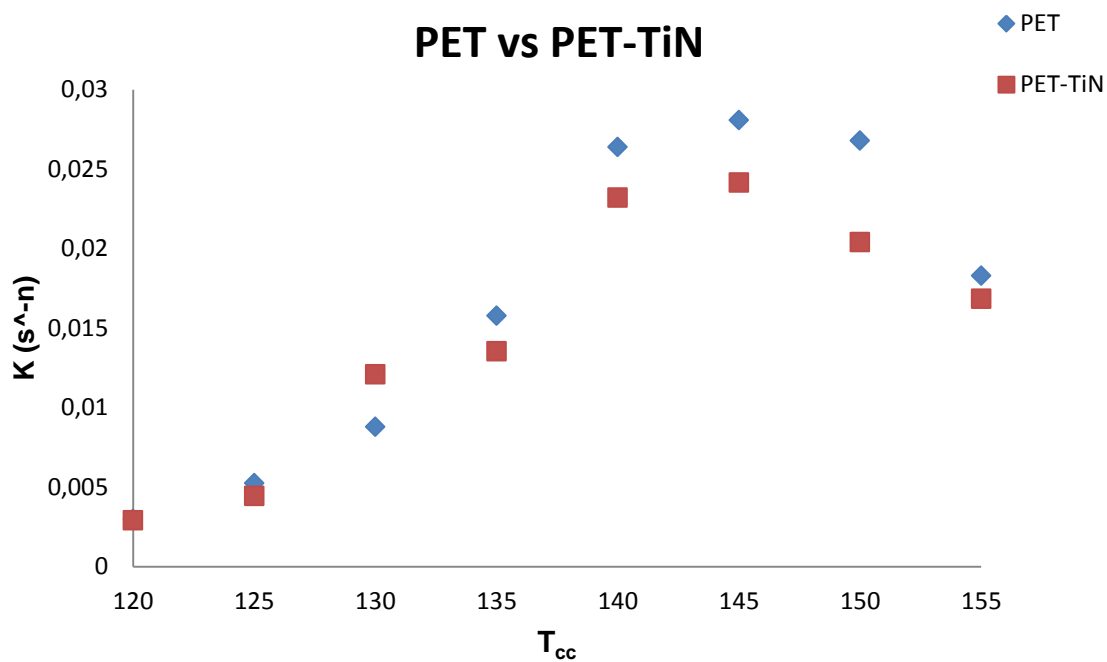
Από τους πίνακες 8.1. και 8.2. παρατηρούμε πως στους 120 °C η προσθήκη TiN στο πολυμερές σε αναλογία 20ppm, καθυστερεί την έναρξη της κρυστάλλωσης, αφού ο $t_{1/2}$ για το PET-TiN, παρουσιάζεται αυξημένος κατά 3,5 s σε σχέση με το PET (σχήμα 8.5.).



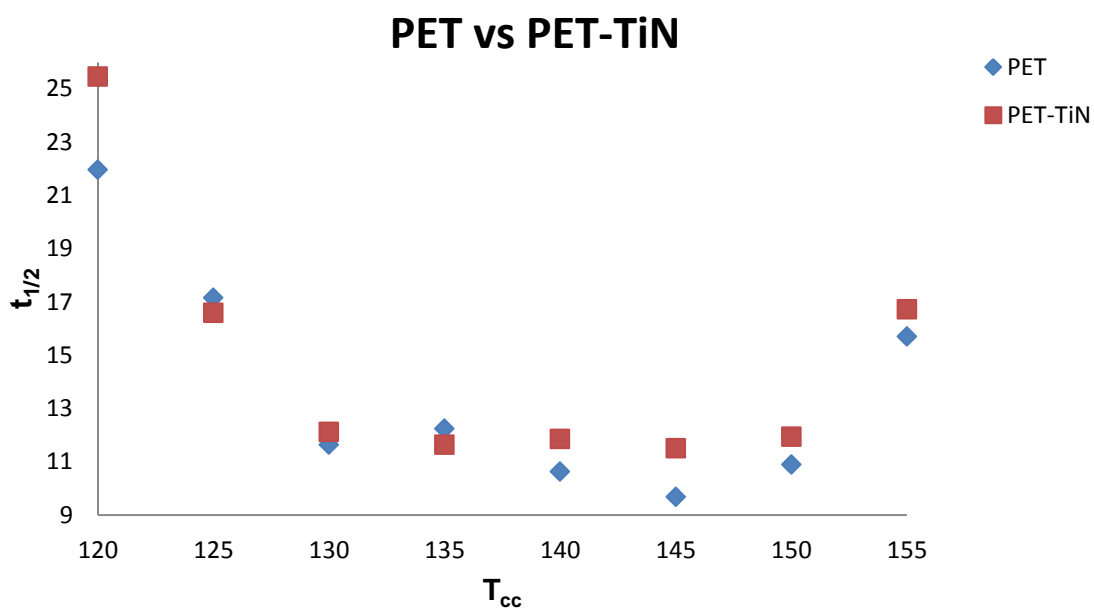
Σχήμα 8.5. Ταχύτητα κρυστάλλωσης στους 120°C για PET και PET-TiN

Επίσης, και τα δύο πολυμερή (PET και PET-TiN) παρουσιάζουν μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης στους 145 °C, καθώς στη θερμοκρασία αυτή έχουν τα υψηλότερα K. Στη θερμοκρασία αυτή το PET φαίνεται να έχει μεγαλύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης από το PET-TiN, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα κινητικά μεγέθη.

Στο σχήματα 8.6. και 8.7. παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος τα κινητικά μεγέθη K (s⁻ⁿ) και t_{1/2}, αντίστοιχα για το PET και το PET-TiN. Τα διαγράμματα επιβεβαιώνουν τους παραπάνω ισχυρισμούς: Γενικά το TiN φαίνεται να μειώνει το ρυθμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς.



Σχήμα 8.6. Το κινητικό μέγεθος K συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για PET και PET-TiN



Σχήμα 8.7. Το κινητικό μέγεθος $t_{1/2}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για PET και PET-TiN

Στους πίνακες 8.3. και 8.4. παρουσιάζονται για τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (T_c) και τήξης (T_m) οι αντίστοιχες ενθαλπίες τους, για το PET και PET-TiN αντίστοιχα.

Πίνακας 8.3. Θερμικές ιδιότητες PET

T_c	ΔH_c	T_m	ΔH_m
120	17,3	258,54	39,56
125	18,19	258,05	43,53
130	16,1	257,17	40,74
135	16,44	257,58	38,4
140	10,41	257,67	40,73
145	7,93	257,54	34,61
150	4,2	258,36	41,39
155	2,11	257,89	39,66

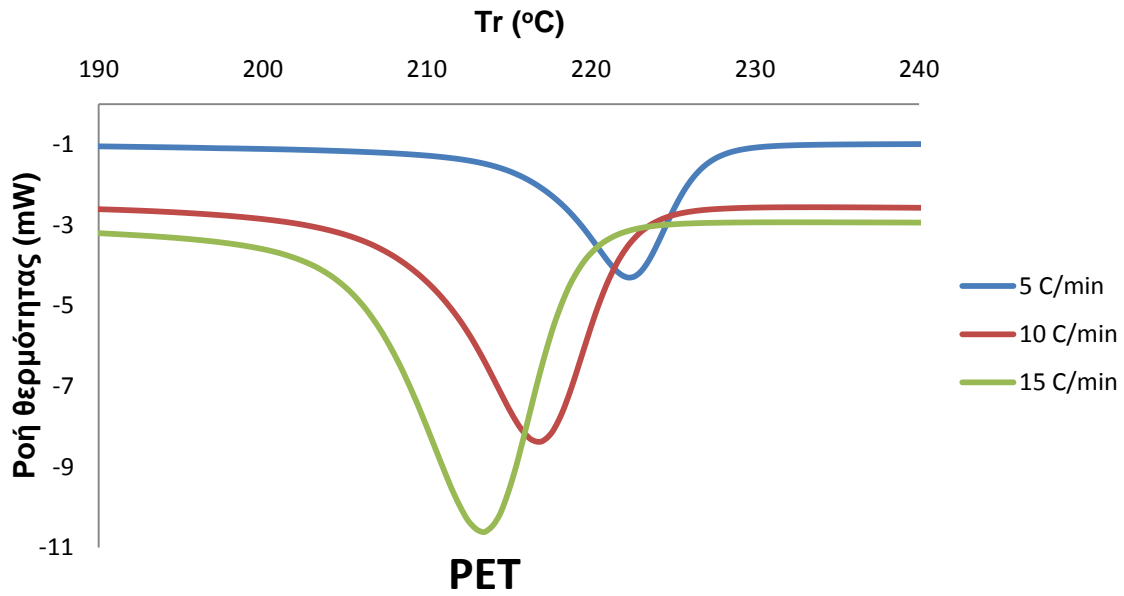
Πίνακας 8.3. Θερμικές ιδιότητες PET-TiN

T_c	ΔH_c	T_m	ΔH_m
120	20	258,97	41,08
125	18,62	257,72	41,54
130	14,91	257,25	41,36
135	13,36	257,22	41,72
140	11,28	257,56	37,32
145	7,96	257,29	39,61
150	3,64	257,36	39,93
155	3,02	257,34	38,87

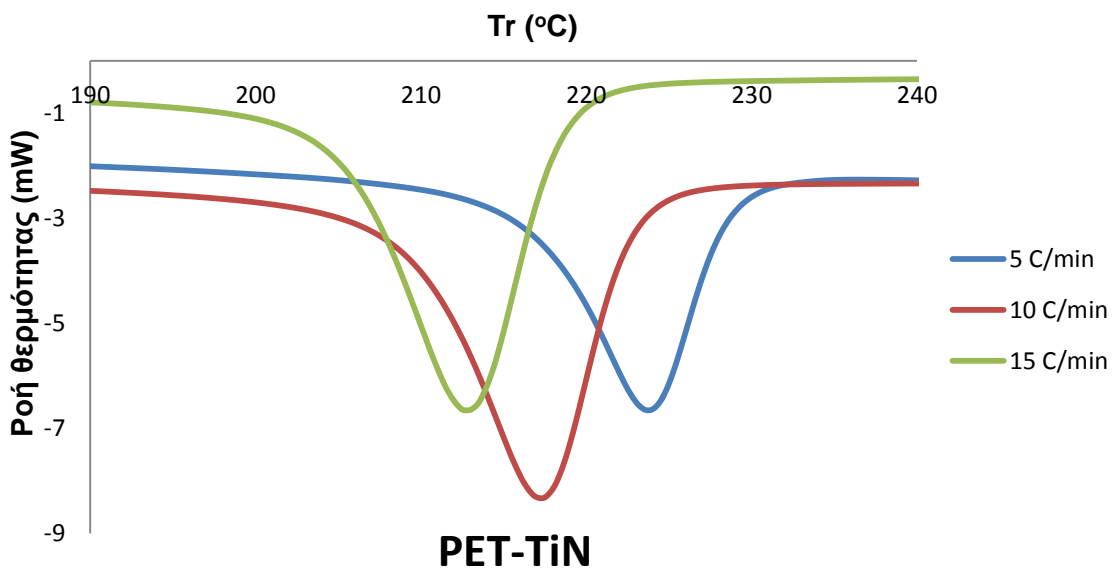
Τα δεδομένα των πινάκων 8.2. και 8.3. δε παρουσιάζουν κάποια διαφοροποίηση μεταξύ τους. Τόσο οι θερμοκρασίες τήξης, όσο και οι αντίστοιχες ενθαλπίες τους παραμένουν σταθερές μετά την προσθήκη TiN στο PET. Το ίδιο παρατηρούμε και για τις ενθαλπίες κρυστάλλωσης. *Επομένως, οι θερμικές ιδιότητες του PET δεν φαίνεται να επηρεάζονται μετά την προσθήκη TiN.*

8.2. Μη ισόθερμη κρυστάλλωση

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση μελετάται με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 6.4.3. Οι ρυθμοί ψύξης που μελετήθηκαν για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από τήγμα, είναι 5, 10 και 15 °C/min. Τα σχήματα 8.8. και 8.9. παρουσιάζουν τα πρωτογενή δεδομένα για την κρυστάλλωση από τήγμα, όπως αυτά ελήφθησαν από το όργανο για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, 5, 10 και 15 °C/min, για το PET και PET-TiN αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται η ροή θερμότητας από το όργανο (mW) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αναφοράς T_r (°C). Επομένως βλέπουμε την κορυφή κρυστάλλωσης από τήγμα για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος.

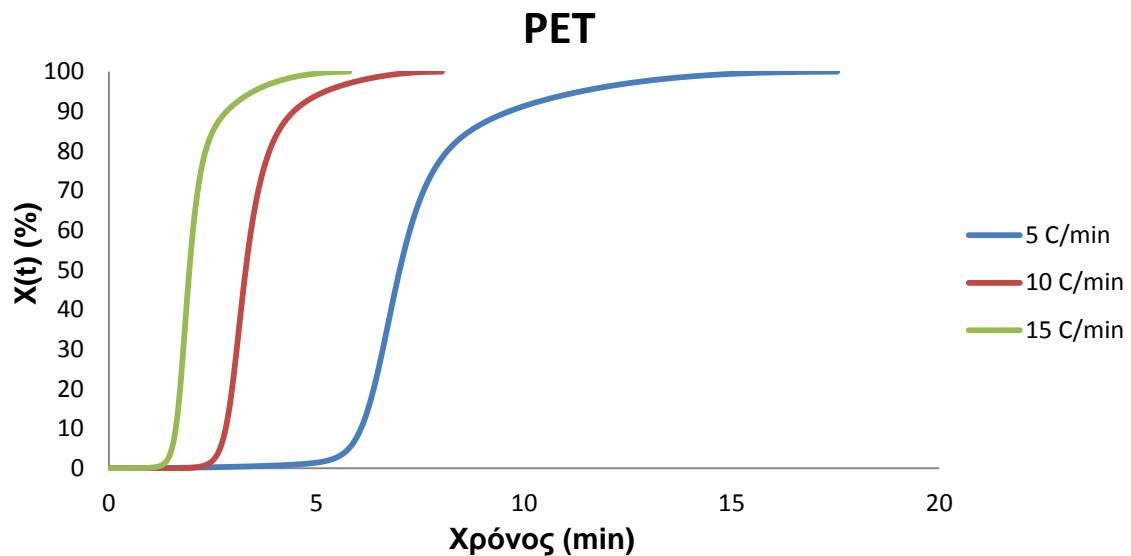


Σχήμα 8.8. Πρωτογενή δεδομένα από το DSC για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από τήγμα για το PET

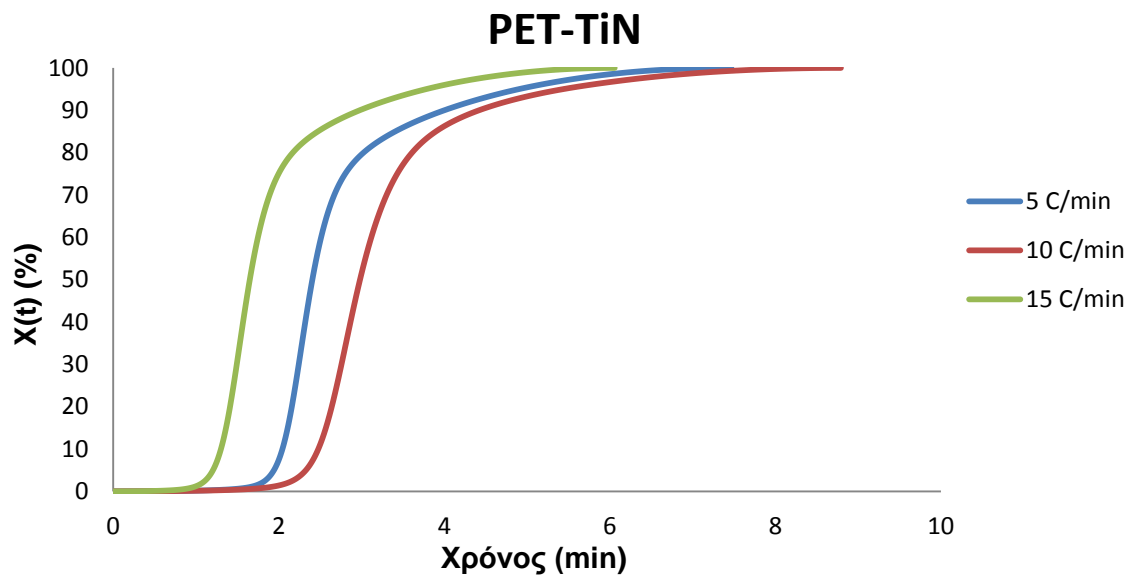


Σχήμα 8.8. Πρωτογενή δεδομένα από το DSC για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από τήγμα για το PET

Στα σχήματα 8.10. και 8.11. παρουσιάζεται το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%), σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για ρυθμούς ψύξης 5, 10 και 15 °C/min, για το PET και το PET-TiN αντίστοιχα.



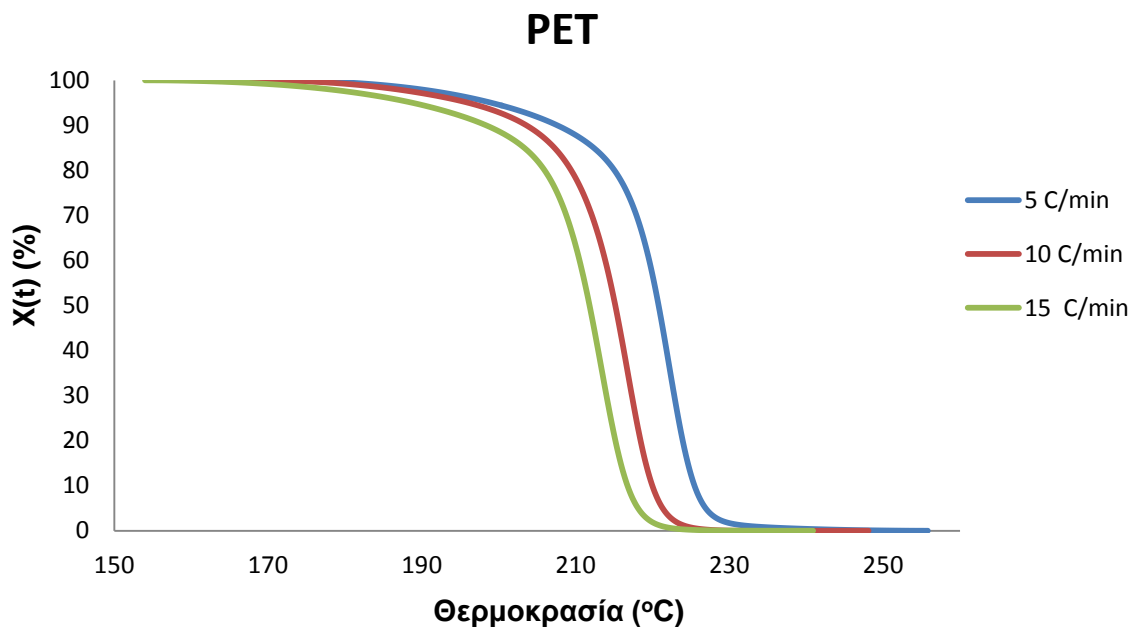
Σχήμα 8.10. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PET



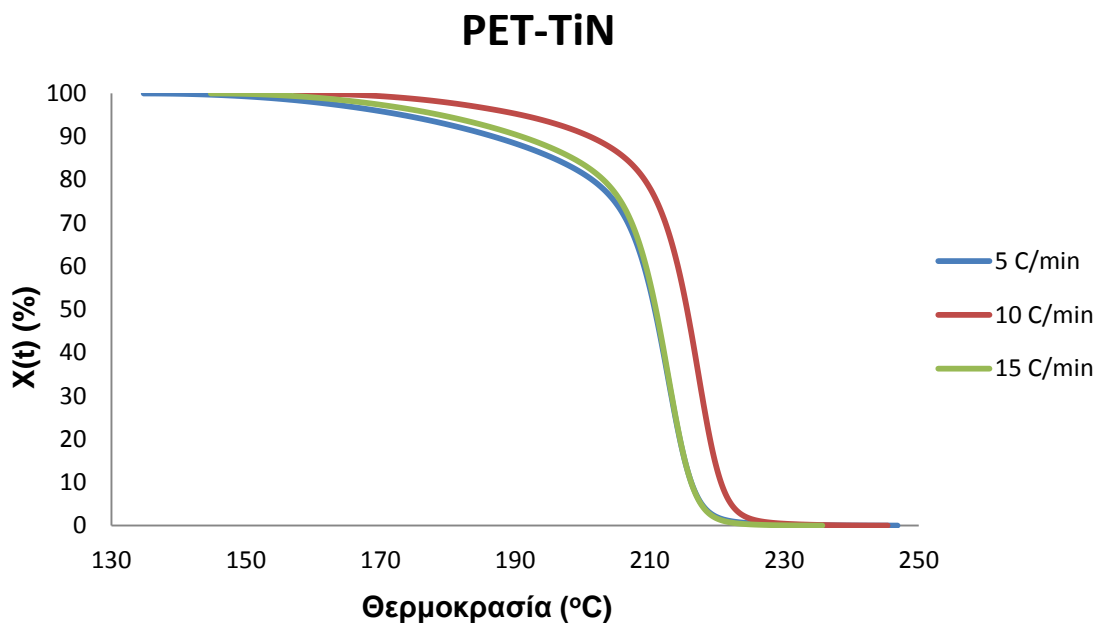
Σχήμα 8.11. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PET-TiN

Παρατηρούμε πως ενώ για το PET όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης τόσο πιο γρήγορα ολοκληρώνεται η κρυστάλλωση, για το PET-TiN δεν ισχύει το ίδιο. Για ρυθμό ψύξης 5 °C/min, έχουμε ταχύτερη κρυστάλλωση από ότι για ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το TiN έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση στην κρυστάλλωση από τήγμα για χαμηλούς ρυθμούς ψύξης (5 °C/min), από ότι για υψηλότερους ρυθμούς (10 και 15 °C/min). Ενδεικτικά, ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης με ρυθμό ψύξης 5 °C/min είναι 17.54 min για το PET, ενώ για το PET-TiN είναι 7,47 min – προκύπτει δηλαδή μείωση 57 %. Οι αντίστοιχοι χρόνοι για ρυθμούς ψύξης 10 και 15 °C/min είναι παραπλήσιοι.

Στα σχήματα 8.12. και 8.13. παρουσιάζεται το κλάσμα κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος (°C), για ρυθμούς ψύξης 5, 10 και 15 °C/min, για το PET και το PET-TiN αντίστοιχα.



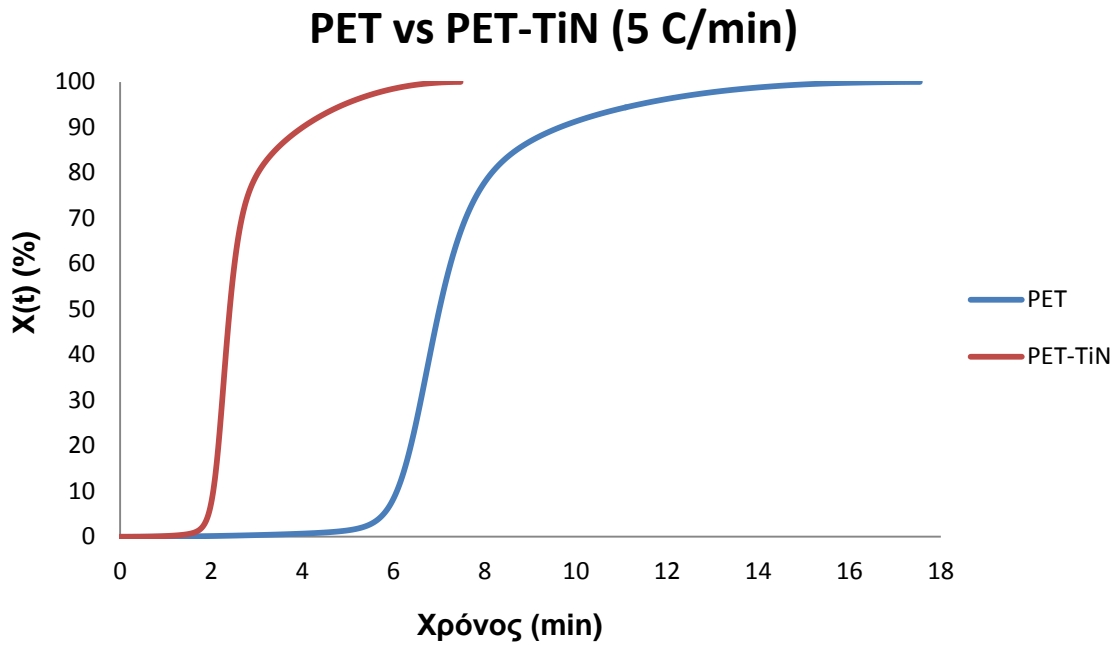
Σχήμα 8.12. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C), για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PET



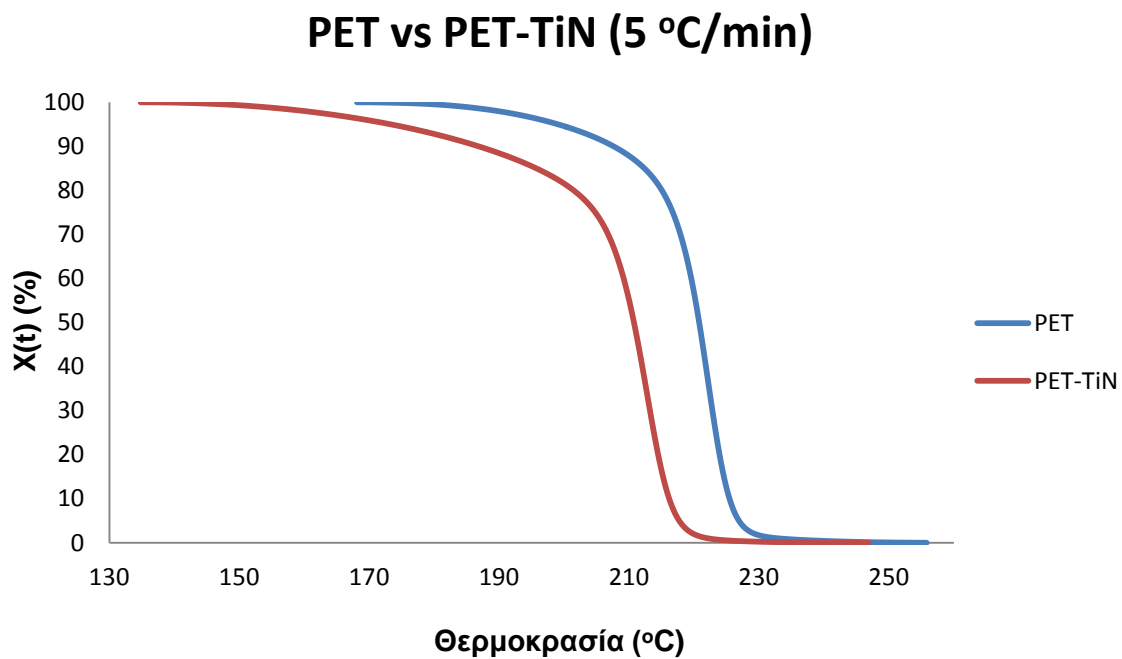
Σχήμα 8.13. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$), για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για το PET-TiN

Από το σχήμα 8.12. παρατηρούμε για το PET, πως όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης, τόσο μειώνεται η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης. Επίσης, συγκρίνοντάς το με το σχήμα 8.10. βλέπουμε πως όσο ταχύτερη είναι η κρυστάλλωση, τόσο μειώνεται η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης. Αντίστοιχα, συγκρίνοντας τώρα τα σχήματα 8.11. και 8.13. παρατηρούμε για το PET-TiN, πως για ρυθμό ψύξης $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, όπου έχουμε την πιο αργή κρυστάλλωση, έχουμε ανάλογα και την υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης. *Επομένως, αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης, συνεπάγεται μείωση της θερμοκρασίας έναρξής της.*

Στο σχήμα 8.14. παρουσιάζεται το κλάσμα κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δείγματα PET και PET-TiN για ρυθμό ψύξης $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ενώ στο σχήμα 8.15. παρουσιάζεται το κλάσμα κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δειγμάτων PET και PET-TiN, για τον ίδιο ρυθμό ψύξης. Ενδεικτικά η θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης του PET μειώνεται κατά $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (από $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ γίνεται $246\text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα σχήματα αυτά επιβεβαιώνουν τα παραπάνω: για χαμηλό ρυθμό ψύξης, το TiN προσδίδει στο PET ταχύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης, ενώ συγχρόνως μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης της, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις βιομηχανίες επεξεργασίας PET κατά τη μορφοποίηση του.

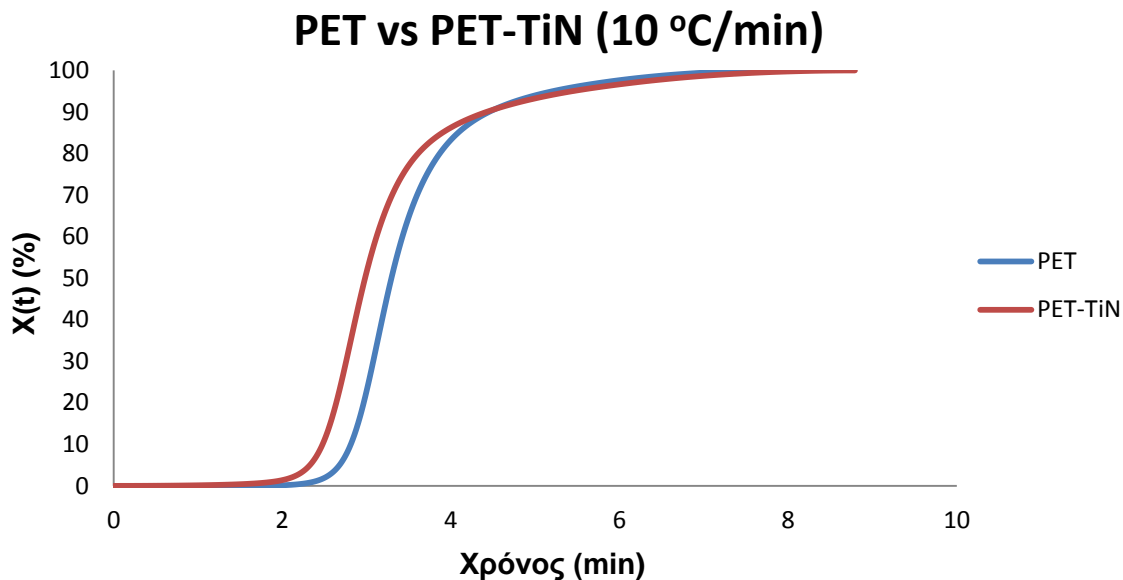


Σχήμα 8.14. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για ρυθμό ψύξης 5 °C/min, για PET και PET-TiN

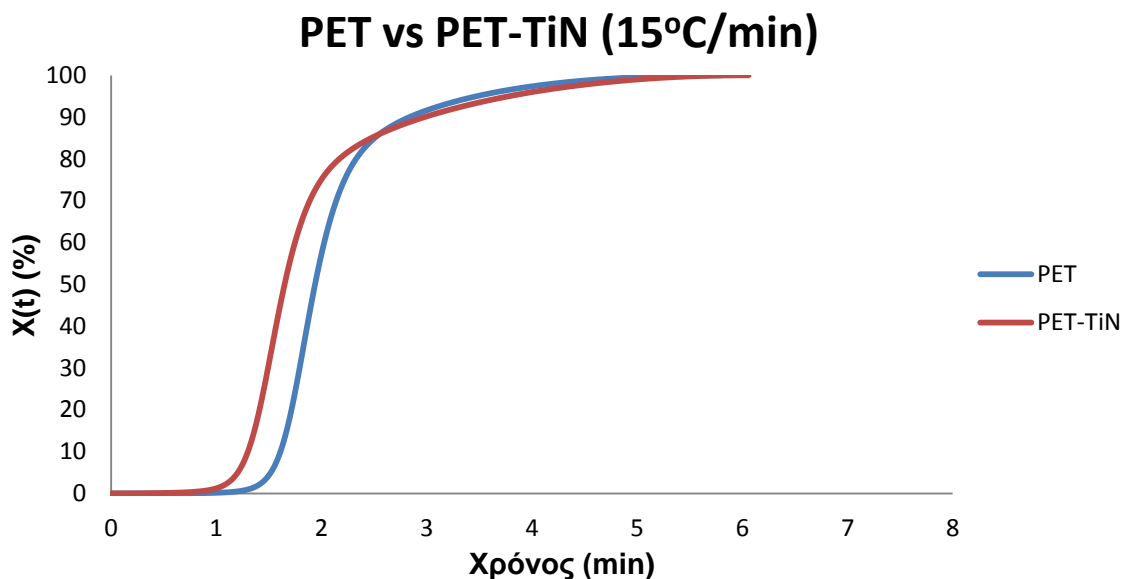


Σχήμα 8.15. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) για ρυθμό ψύξης 5 °C/min, για PET και PET-TiN

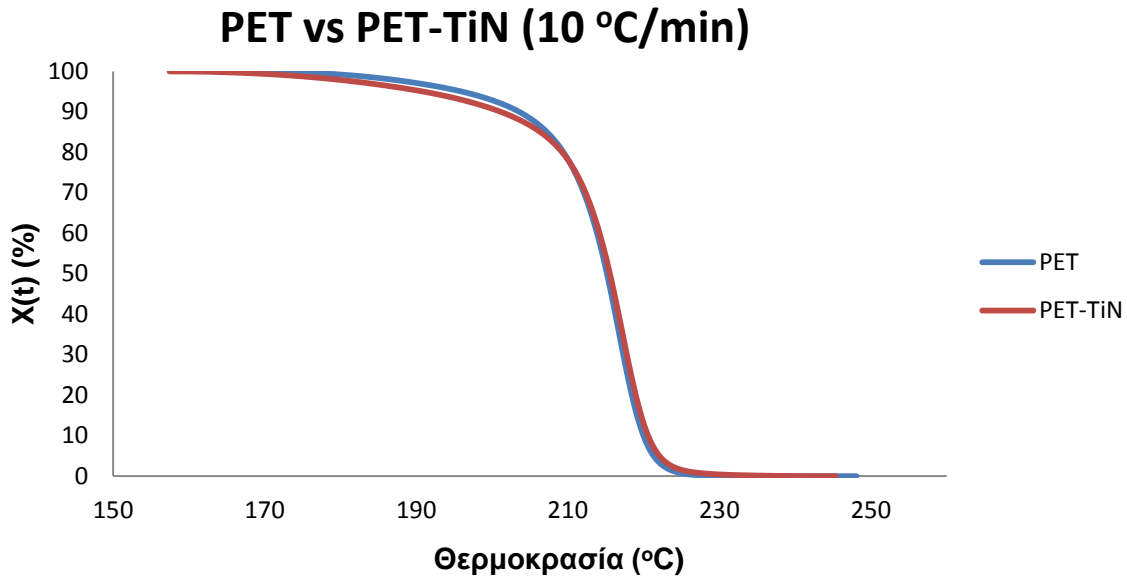
Για ρυθμούς ψύξης 10 και 15 °C/min, παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο όσον αφορά τη ταχύτητα κρυστάλλωσης αλλά σε μικρότερο βαθμό, είχαμε δηλαδή ταχύτερη κρυστάλλωση με την προσθήκη TiN στο PET, γεγονός που απεικονίζεται στα σχήματα 8.16. και 8.17. Αντίθετα, η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης, όπως και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο ολοκληρώνεται, δε φαίνεται να διαφέρει αισθητά με την προσθήκη TiN (σχήματα 8.18. και 8.19.)



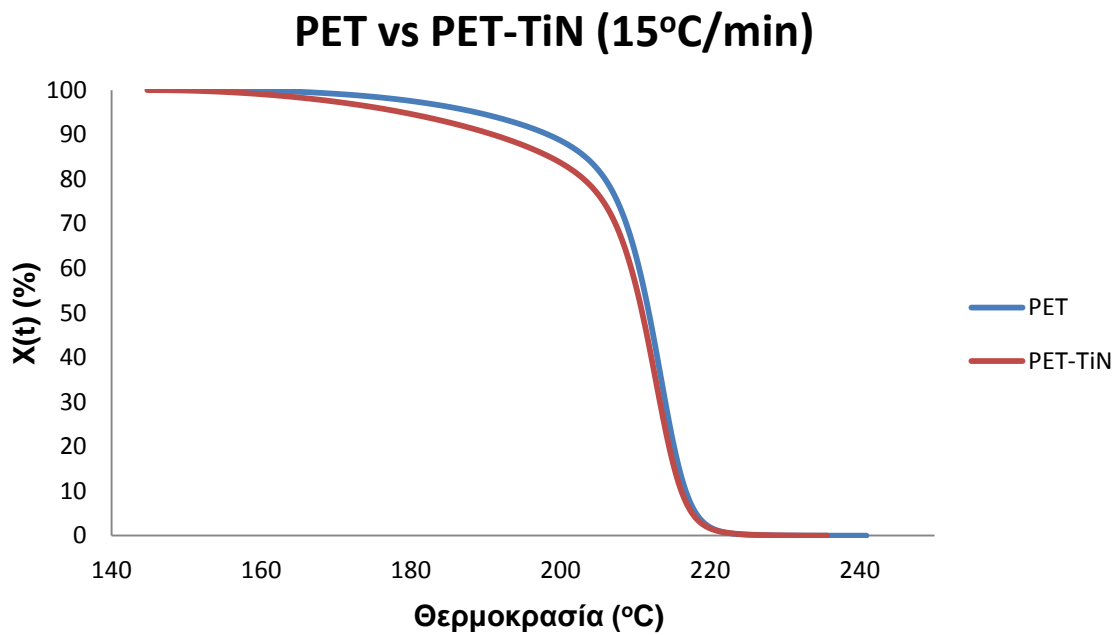
Σχήμα 8.16. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για ρυθμό ψύξης 10 °C/min, για PET και PET-TiN



Σχήμα 8.17. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min) για ρυθμό ψύξης 15 °C/min, για PET και PET-TiN

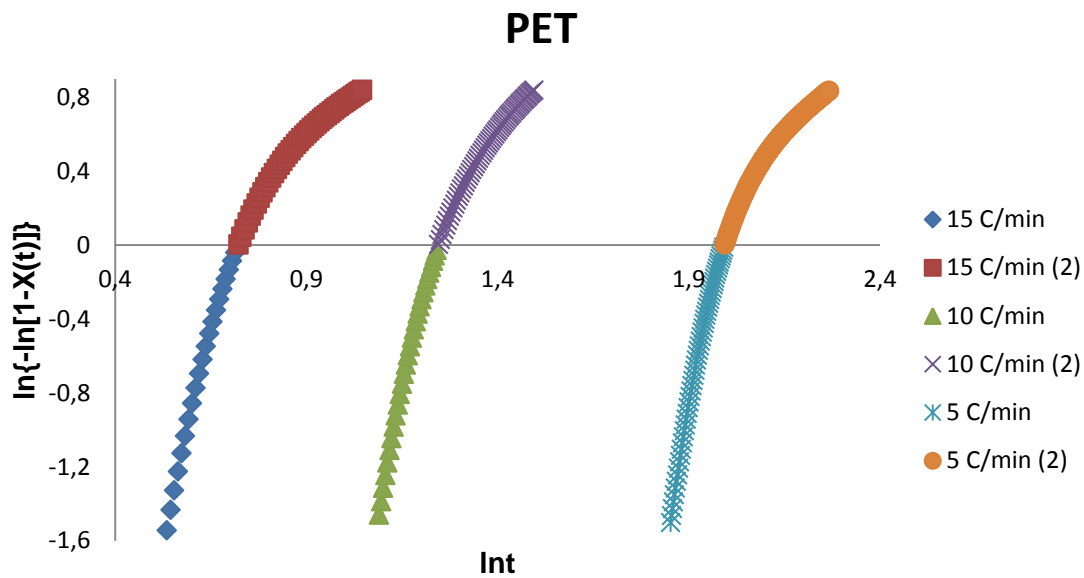


Σχήμα 8.18. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) για ρυθμό ψύξης 10 °C/min, για PET και PET-TiN

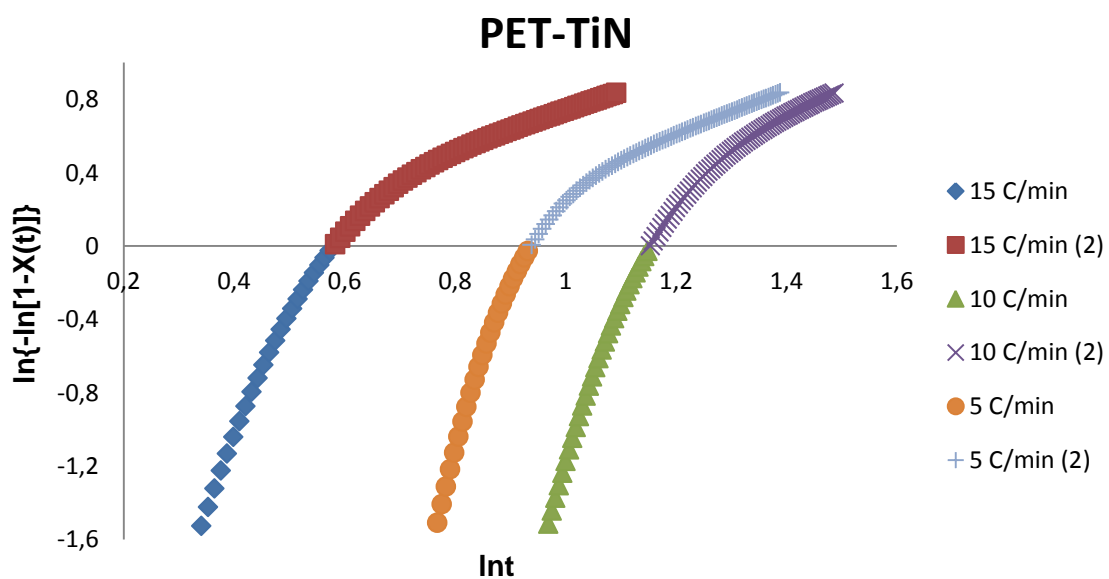


Σχήμα 8.19. Διάγραμμα που απεικονίζει το κλάσμα κρυστάλλωσης $X(t)$ (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) για ρυθμό ψύξης 15 °C/min, για PET και PET-TiN

Στη συνέχεια, σε μια προσπάθεια αποτύπωσης των παραπάνω συμπερασμάτων σε αριθμητικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη εξίσωση Avrami (εξίσωση 6.18) για την εξαγωγή κινητικών εξισώσεων. Όπως φαίνεται και από τα σχήματα 8.20. και 8.21. προκύπτουν δύο ευθείες για κάθε ρυθμό ψύξης. Η πρώτη ευθεία προκύπτει για κλάσμα κρυστάλλωσης από 20-63 % περίπου και η δεύτερη από 63-90 %, γεγονός που στη βιβλιογραφία αποδίδεται σε δευτερογενή πυρήνωση.



Σχήμα 8.20. Ευθείες που προκύπτουν από την εξίσωση Avrami για την κινητική μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET



Σχήμα 8.21. Ευθείες που προκύπτουν από την εξίσωση Avrami για την κινητική μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET-TiN

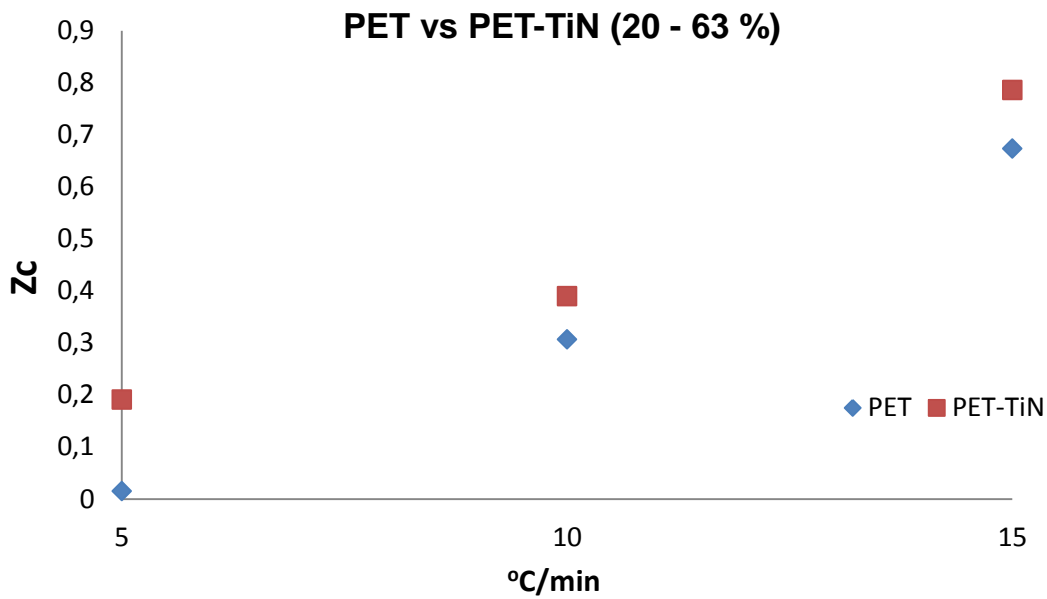
Στον πίνακα 8.4. παρουσιάζεται η παράμετρος Z_c ($\text{min}^{-n}/^\circ\text{C}$) που χαρακτηρίζει την κινητική μη ισόθερμης κρυστάλλωσης όπως αυτή εξάγεται από τις ευθείες των σχημάτων 8.20. και 8.21. για ρυθμούς 5, 10 και 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ για το PET και το PET-TiN.

Πίνακας 8.4. Μεγέθη που καθορίζουν την κινητική μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PET και το PET-TiN

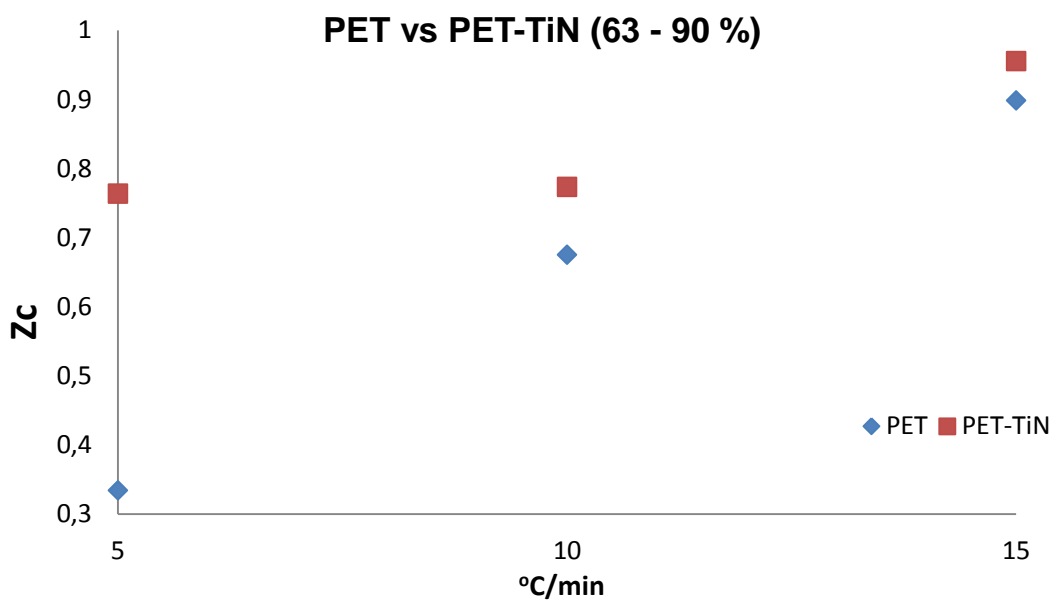
Ρυθμός ψύξης ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Z_c ($\text{min}^{-n}/^\circ\text{C}$)	
	PET	PET-TiN
5 (20-63 %)	0,015	0,191
5 (63-90 %)	0,334	0,764
10 (20-63 %)	0,307	0,389
10 (63-90 %)	0,675	0,773
15 (20-63 %)	0,673	0,786
15 (63-90 %)	0,898	0,955

Από τον πίνακα 8.4. και την παράμετρο Z_c που καθορίζει το ρυθμό κρυστάλλωσης, παρατηρούμε πως για τα ίδια κλάσματα κρυστάλλωσης, αυξανόμενου του ρυθμού ψύξης, παρατηρείται αύξηση στο ρυθμό κρυστάλλωσης και για το PET και για το PET-TiN. Επίσης φαίνεται ξεκάθαρα πως το PET ενισχυμένο με TiN παρουσιάζει αυξημένους ρυθμούς κρυστάλλωσης από τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης που εξετάστηκαν.

Τα σχήματα 8.22. και 8.23. παρουσιάζουν τη σταθερά κρυστάλλωσης Z_c , σε συνάρτηση με το ρυθμό ψύξης, για κλάσμα κρυστάλλωσης 20-63 % και 63-90 % αντίστοιχα. Ενδεικτικά, για ρυθμό ψύξης 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, κατά τη δευτερογενή κρυστάλλωση, ο ρυθμός Z_c , παρουσιάζει αύξηση 129 %.



Σχήμα 8.22. Η σταθερά κρυστάλλωσης Z_c σε συνάρτηση με το ρυθμό ψύξης για κλάσμα κρυστάλλωσης 20-63 % για το PET και το PET-TiN



Σχήμα 8.23. Η σταθερά κρυστάλλωσης Z_c σε συνάρτηση με το ρυθμό ψύξης για κλάσμα κρυστάλλωσης 63-90 % για το PET και το PET-TiN

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiN σε πολυμερική μήτρα PET, με σκοπό τη μελέτη των ιδιοτήτων του νανοσυνθέτου. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε πέντε βασικούς άξονες:

- ✓ Δυνατότητα παρασκευής νανοσυνθέτου PET/TiN με εκβολή δικόχλιου συστήματος
 - ✓ Πιθανή καταλυτική δράση νανοενισχυτικού κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.
 - ✓ Αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων κατά τον εφελκυσμό
 - ✓ Υπολογισμός ιδιοτήτων φράγματος με τη μέτρηση υγρασίας σε πλακίδια πολυμερούς.
 - ✓ Διερεύνηση κινητικής κρυστάλλωσης στερεού και τήγματος με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.
- Όσον αφορά κατ' αρχή την κατασκευή του νανοσυνθέτου, χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση νανοενισχυτικού στα 20 ppm, το οποίο ενσωματώθηκε μέσω εκβολής δικόχλιου συστήματος. Η ενσωμάτωση TiN δεν επέφερε σημαντική μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά την εκβολή αφού το μοριακό βάρος ήταν παραπλήσιο τόσο για το PET εκβολής όσο και για το νανοσύνθετο (για το PET $M_v = 52.200 \text{ g/mol}$, ενώ για το PET-TiN $M_v = 52.400 \text{ g/mol}$). Ωστόσο, η προσθήκη σταθεροποιητή κρίθηκε απαραίτητη και στις δυο ποιότητες υλικών, καθώς λόγω θερμικής αποικοδόμησης κατά την εκβολή, το μοριακό βάρος παρουσίασε πτώση, αφού πριν υποστεί εκβολή ήταν $M_v = 55.000 \text{ g/mol}$. Με την προσθήκη λοιπόν του σταθεροποιητή, το μοριακό βάρος και των δύο υλικών φάνηκε να επηρεάζεται

λιγότερο από τη θερμική αποικοδόμηση αφού παρουσιάστηκε ελαφρώς υψηλότερο σε σχέση με το μη προστατευμένο (για το PET $M_v = 53.900$ g/mol, ενώ για το PET-TiN $M_v = 54.100$ g/mol). *Επομένως, η προσθήκη TiN στο PET σε συγκέντρωση 20 ppm, κατά την εκβολή, δε φαίνεται να επηρεάζει το μοριακό βάρος του πολυμερούς.*

- Με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στο μοριακό βάρος (για το PET $M_v = 86.300$ g/mol, ενώ για το PET-TiN $M_v = 83.400$ g/mol). Τα δύο αυτά μοριακά βάρη θεωρούνται παραπλήσια, γεγονός που σημαίνει πως η προσθήκη TiN στο PET σε συγκέντρωση 20 ppm δε φαίνεται να λειτουργεί καταλυτικά στο μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.
- Από την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων (μέγιστο φορτίο, τάση εφελκυσμού στη θραύση και επιμηκυνση στη θραύση) προέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα : Η προσθήκη TiN στο PET, φαίνεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή των δοκιμίων σε μέγιστο φορτίο και σε τάση εφελκυσμού. Οι δύο αυτές ιδιότητες, εμφάνισαν αύξηση 30% με την προσθήκη νανοσωματιδίων TiN σε αναλογία 20ppm στο PET, σε αντίθεση με την επιμήκυνση του δοκιμίου στη θραύση η οποία δε φάνηκε να επηρεάζεται. *Γενικά μπορούμε να πούμε πως το TiN ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.* Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το υψηλό ιξώδες του νανοσυνθέτου μετά τον ΠΣΚ ($IV = 1,03$ dl/g) προσφέρει τη δυνατότητα για χρησιμοποίησή του σε εφαρμογές που απαιτείται συνδυασμός υψηλού ιξώδους με καλές μηχανικές ιδιότητες όπως είναι οι ίνες ενίσχυσης των ελαστικών.
- Τα αποτελέσματα από τη μέτρηση υγρασίας σε δοκίμια που είχαν αφεθεί επί τέσσερις εβδομάδες σε περιβάλλον 100% υγρασίας στους 37 °C, δεν έδειξαν κάποια επίδραση του TiN στις ιδιότητες φράγματος του πολυμερούς.
- Από τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων, προέκυψε πως η ενσωμάτωση TiN στο PET, αυξάνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς κατά 1,7 °C. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό στη βιομηχανία εμφιάλωσης του PET καθώς κατά τη θέρμανση των προμορφωμάτων με σκοπό τη μορφοποίησή τους, είναι σημαντικό να μην αναπτύσσεται κρυσταλλικότητα στο πολυμερές.
- Από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, προέκυψαν κάποια ενδιαφέροντα αποτελέσματα όσον αφορά την κινητική κρυστάλλωσης στερεού και τήγματος:

1. Στην κινητική κρυστάλλωσης στερεού σε σταθερή θερμοκρασία, παρατηρήθηκε μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης στην ίδια θερμοκρασία για το PET και το PET-TiN (145 °C). Για το PET το $t_{1/2}$ υπολογίστηκε 9,69 s ενώ για το PET-TiN 11,5 s. Επίσης, παρατηρούμε πως στους 120 °C η προσθήκη TiN στο πολυμερές σε αναλογία 20ppm, καθυστερεί την κρυστάλλωση, αφού ο $t_{1/2}$ για το PET-TiN, παρουσιάζεται αυξημένος κατά 3,5 s σε σχέση με το PET. *Επομένως, το συμπέρασμα είναι πως το TiN φαίνεται να μειώνει το ρυθμό κρυστάλλωσης του πολυμερούς κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση στερεού.*

2. Στην κινητική κρυστάλλωσης ψυχόμενου τήγματος με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην ταχύτητα κρυστάλλωσης, ανάμεσα στα δοκίμια PET και PET/TiN για ρυθμό ψύξης 5 °C/min. Για το PET, για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης απαιτούνται 17,54 min, ενώ για το PET-TiN μόλις 7,47 min. *Επομένως, τα σύνθετα PET-TiN, για χαμηλούς ρυθμούς ψύξης (5 °C/min), παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης ψυχόμενου τήγματος, από το PET. Επίσης για τον ίδιο ρυθμό ψύξης, η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης μειώνεται αισθητά με την προσθήκη TiN στο PET όπως και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο ολοκληρώνεται. Για τους άλλους δύο ρυθμούς ψύξης που εξετάστηκαν, (5 και 10 °C/min) παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο αλλά σε μικρότερο βαθμό.*

9.2. Προτάσεις

Με σκοπό μια πιο ολοκληρωμένη και ορθή εικόνα της επίδρασης των σωματιδίων TiN στο PET, παρατίθενται ορισμένες προτάσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν στο μέλλον, στα πλαίσια κάποιας άλλης διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα:

- Ένα πολύ σημαντικό ζήτημα, είναι ο τρόπος ενσωμάτωσης του TiN στο PET. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η ενσωμάτωση πραγματοποιήθηκε με απλή ανάμειξη των κόκκων PET με τη σκόνη TiN, πριν από την εκβολή. Με τον τρόπο αυτό, το τελικό προϊόν εκβολής δεν παρουσιάζει την απαιτούμενη ομογενοποίηση, καθώς τα νανοσωματίδια δεν έχουν διασπαρθεί σε όλο τον όγκο της πολυμερικής μήτρας, στην ίδια αναλογία. Η πρόταση που γίνεται, είναι η ενσωμάτωση του TiN να πραγματοποιείται κατά τον πολυμερισμό τήγματος του PET, με σκοπό την καλύτερη ανάμειξη του TiN και την επίτευξη μεγαλύτερης ομογενοποίησης του τελικού συνθέτου.

- Μια πολύ σημαντική παράμετρος που αφορά την επεξεργασία του PET στη βιομηχανία, είναι ο χρόνος αναθέρμανσης του προμορφώματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο χρόνος που απαιτείται για να αποκτήσει το προμόρφωμα την κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να μπορεί να μορφοποιηθεί, είναι πολύ σημαντικός, αφού για μικρότερους χρόνους αναθέρμανσης έχουμε ταχύτερους κύκλους μορφοποίησης. Η πρόταση λοιπόν, αφορά την εξέταση του χρόνου αναθέρμανσης για προμορφώματα κατασκευασμένα από σύνθετα PET-TiN. Θα ήταν πολύ σημαντικό για τη βιομηχανία εάν τελικά τα νανοσωματίδια TiN προσδίδουν στο PET μειωμένους χρόνους αναθέρμανσης.
- Το PET που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή πειραμάτων, περιείχε τριοξείδιο αντιμονίου (Sb_2O_3) ως πρόσθετο. Το γεγονός αυτό, δε μας επιτρέπει να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση του TiN. Ιδιαίτερα όσον αφορά την διεργασία της κρυστάλλωσης, όπου το αντιμόνιο λειτουργεί ως πυρήνας κρυστάλλωσης, δεν μπορούμε να έχουμε ξεκάθαρη εικόνα για το αν λειτουργεί ή όχι το τιτάνιο σαν πυρήνας κρυστάλλωσης και επομένως αν ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Εάν λοιπόν χρησιμοποιηθεί PET απαλλαγμένο από αντιμόνιο, θα προκύψουν ασφαλέστερα αποτελέσματα για την επίδραση του TiN στο PET.
- Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί μια διαφορετική αναλογία PET/TiN, υψηλότερη από αυτή που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική (20ppm). Επίσης, μια διαφορετική κοκκομετρία των σωματιδίων TiN, ίσως παρουσιάσει κάποια άλλη επίδραση στις ιδιότητες του τελικού συνθέτου.