



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΑΤΩΝ
ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΛΚΟΠΟΥΛΟΥ ΣΤΕΛΛΑ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ
(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ)**

ΑΘΗΝΑ 2012

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα την ανάπτυξη πολυαμιδικών ημιαρωματικών δομών με σκοπό την κατασκευή υλικών, που θα παρουσιάζουν καλές φυσικοχημικές ιδιότητες, και συγκεκριμένα βελτιωμένες θερμικές αντοχές.

Η εργασία αυτή έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2011-2012. Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο Κ. Παπασπυρίδης, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την πολύτιμη ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του και να δουλέψω υπό την καθοδήγησή του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Α. Πορφύρη, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή του, τις χρήσιμες συμβουλές του για την πειραματική εργασία, αλλά και την άμεση υποστήριξή του σε κάθε επίπεδο, συμβάλλοντας ιδιαιτέρως στην ομαλή εκπόνηση αυτής της εργασίας. Προσωπικές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στη λέκτορα Μ.Βουγιούκα, για την ουσιώδη καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα να στείλω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, για την άριστη μεταξύ μας συνεργασία και το φιλικό περιβάλλον που δημιούργησαν σε όλη την περίοδο παραμονής μου στο εργαστήριο αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν και με ενθάρρυναν κατά τη φοίτησή μου στη σχολή. Τους ευχαριστώ για τη συμπαράσταση που μου χάρισαν με κάθε δυνατό τρόπο.

Παλκοπούλου Στέλλα

Αθήνα, Οκτώβριος 2012._

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	i
Πίνακας Περιεχομένων.....	ii
Περίληψη.....	v
Abstract.....	vii

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα Πολυαμίδια.....	1
1.1. Γενικά Στοιχεία για τα Πολυαμίδια.....	1
1.2. Σύνθεση και Τεχνικές Πολυμερισμού για την Παραγωγή Πολυαμιδίων.....	5
1.2.1. Μηχανισμός Χημικών Αντιδράσεων Πολυαμιδοποίησης.....	5
1.2.2. Διεργασίες Παραγωγής Πολυαμιδίων.....	7
1.3. Ιδιότητες Πολυαμιδίων.....	8
1.3.1. Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες.....	9
1.3.2. Χημικές Ιδιότητες.....	17
1.4. Εφαρμογές Πολυαμιδίων.....	19
Κεφάλαιο 2: Ημιαρωματικά Πολυαμίδια.....	24
2.1. Εισαγωγή.....	24
2.1.1. Αρωματικά Πολυαμίδια.....	24
2.1.2. Γενικά Στοιχεία για τα Ημιαρωματικά Πολυαμίδια.....	26
2.2. Δομή και Ιδιότητες Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων.....	28
2.3. Σύνθεση και Τεχνικές Πολυμερισμού Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων.....	32
2.4. Υπάρχουσες και Μελλοντικές Εφαρμογές Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων.....	34
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι Ανάλυσης Μονομερών και Πολυμερών.....	38
3.1. Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης.....	38
3.1.1. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA).....	38
3.1.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential scanning calorimetry - DSC).....	41
3.2. Ανάλυση Ακραίων Ομάδων.....	43

3.3. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR).....	46
3.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	49
3.5. Μικροσκοπία	50
3.5.1. Οπτικό Μικροσκόπιο.....	50
3.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	52

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 4: Σύνθεση Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων	55
4.1. Εισαγωγή.....	55
4.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας Σύνθεσης Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων.....	57
4.2.1. Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης	57
4.2.2. Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης	60
4.2.3. Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Τερεφθαλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.	61
Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων.....	65
5.1. Υπολογισμός Σταθμικής Απόδοσης Αντίδρασης.....	65
5.2. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Αλάτων.....	67
5.2.1. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων με Χρήση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).....	67
5.2.2. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων με χρήση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης	75
5.3. Ανάλυση Ακραίων Ομάδων	82
5.3.1. Προσδιορισμός Πρωτονιωμένων Αμινομάδων (-NH ₃ ⁺).....	82
5.3.2. Αναλυτικός Προσδιορισμός Ελεύθερων Καρβοξυλικών Ανιόντων (-COO ⁻).	83
5.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	86
5.4. Οπτικό Μικροσκόπιο.....	87
Κεφάλαιο 6: Σύγκριση Διαφορετικών Ποιοτήτων Πολυαμιδικού Άλατος 4.T	92

6.1. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρημάτος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.	92
6.2. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρημάτος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.	93
6.3. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Προσθήκη Στερεού Τερεφθαλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.....	94
6.4. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα για τις Διάφορες Ποιότητες Άλατος του PA 4.T.....	96
6.4.1. Επίδραση των Συνθηκών Σύνθεσης στις Θερμικές Ιδιότητες.	96
6.4.3. Επίδραση των Συνθηκών Σύνθεσης σε Φυσικοχημικές Ιδιότητες.	100
6.4.4. Χαρακτηριστικές Μικροσκοπικές Εικόνες.	102
6.5. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Άλατος Συμπολυμερούς PA 4/6.T.....	105
Κεφάλαιο 7: Γενικά Συμπεράσματα και Συγκεντρωτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων.....	109

Περίληψη

Η χρήση των πολυαμιδίων στην καθημερινότητα του ανθρώπου έχει επεκταθεί, κυρίως για τα γραμμικά πολυαμίδια με εμπορικό όνομα νάυλον (nylon). Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες μηχανολογικών πλαστικών που κατασκευάζονται με τη μέθοδο της συμπύκνωσης. Χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά υλικά, με υψηλές μηχανικές και βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η ανάγκη εφαρμογής τους, βέβαια, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών οδήγησε στη χρήση μονομερών που περιέχουν αρωματικό δακτύλιο. Με τον τρόπο αυτό γίνεται η σύνθεση αρωματικών και ημιαρωματικών πολυαμιδικών δομών.

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την αυτοκινητοβιομηχανία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις βελτιωμένες ιδιότητες που προσφέρουν ως υλικά και στην εύκολη κατεργασία τους. Είναι συχνό, λόγω των υψηλών αντοχών των υλικών να χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων κατασκευών.

Με τον όρο ημιαρωματικό πολυαμίδιο εννοείται ένα πολυαμίδιο που αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων, η μία εκ των οποίων είναι αρωματική (αρωματική διαμίνη ή αρωματικό δικαυβοξυλικό οξύ). Με βάση την ονοματολογίας τους, μπορεί κάποιος να αντιληφθεί τα μονομερή σύνθεσής του. Για παράδειγμα, για το ημιαρωματικό πολυαμίδιο 4.T (αλλιώς PA 4.T), ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στη διαμίνη και συγκεκριμένα στον αριθμό των ατόμων άνθρακα της γραμμικής της αλυσίδας. Το δεύτερο χαρακτηριστικό του ονόματος του πολυαμιδίου (στην συγκεκριμένη περίπτωση το γράμμα T), καθορίζει το δικαυβοξυλικό οξύ από το οποίο προέρχεται το πολυαμίδιο αυτό, όπου το γράμμα T χαρακτηρίζει τη χρήση τερεφθαλικού οξέος.

Κατά τη σύνθεση του πολυαμιδίου κατασκευάζεται αρχικά ένα μονομερές του, το αντίστοιχο άλας του. Ο σχηματισμός του περιλαμβάνει την αντίδραση εξουδετέρωσης διαμίνης με δικαυβοξυλικό οξύ. Η αντίδραση πραγματοποιείται κάτω από στοιχειομετρικές συνθήκες και με διάφορες μεθόδους. Στη συνέχεια ακολουθεί ο πολυμερισμός του άλατος κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής υπήρξε η σύνθεση του μονομερούς, δηλαδή αλάτων ημιαρωματικών πολυαμιδίων. Επίκεντρο της εργασίας υπήρξε η χρήση τερεφθαλικού οξέος, που προσέδωσε το αρωματικό τμήμα, με ποικίλες αλειφατικές διαμίνες, και συγκεκριμένα υπήρξε εμβάθυνση στη σύνθεση με χρήση της τετραμεθυλοδιαμίνης (TMD). Έγινε προσπάθεια για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, μέσα από χρήση διάφορων μεθόδων και συνθηκών.

Το δεύτερο κομμάτι της πειραματικής εργασίας, περιελάμβανε το χαρακτηρισμό των πολυαμιδικών αυτών αλάτων. Κύριος στόχος ήταν ο έλεγχος των θερμικών τους ιδιοτήτων, αλλά και λοιπών άλλων φυσικοχημικών. Έγινε ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός των προϊόντων με αναλυτικές, θερμικές και φασματομετρικές μεθόδους. Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγει η εργασία αυτή δίνουν έναυσμα για περαιτέρω μελέτη αντίστοιχων υλικών, αφού οι ιδιότητες των υλικών είναι βελτιωμένες.

Abstract

The daily use of polyamides has expanded, mainly for linear polyamides, which are commonly known as nylon. They constitute the major class of polymers synthesized by condensation process. They are characterized as semi-crystalline materials with improved mechanical and physicochemical properties. The need to be used at high temperature conditions led in the use of monomers, which contain aromatic rings. This results to the synthesis of aromatic polyamides and semi-aromatic structures.

The semi-aromatic polyamides are used in many industries. As an example is the automotive industry. They are used, due to their improved properties and their easy-to-process behavior. It is common for this material to be used in order to replace metal parts of structures, due to its high strength.

By using the term of semi-aromatic polyamide, is meant a polyamide composed of two kinds of structural units, one of which is aromatic (aromatic diamine or aromatic dicarboxylic acid). Based on the terminology, the monomers that have been used, can be perceived. For example, for the semi-aromatic polyamide 4.T (or PA 4.T), the first number refers to the diamine and especially to the number of carbon atoms of the linear chain. The second characteristic symbol in the polyamide name (in this case the letter T) determines the dicarboxylic acid from which the polyamide is consisted. The letter T characterizes the use of terephthalic acid.

During the synthesis of semi-aromatic polyamide, initially a monomer is manufactured, the salt of polyamide. This synthesis takes place by one neutralizing reaction between a diamine and a dicarboxylic acid. The reaction is carried out under stoichiometric conditions and with various methods. By the end, the polymerization of the salt takes place under the appropriate conditions of temperature and pressure.

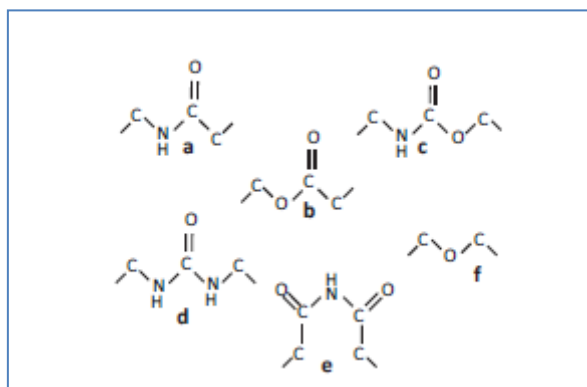
The purpose of the present study is the synthesis of the monomer, that is to say semi-aromatic polyamide salt. This work focuses on the use of terephthalic acid, which consists the aromatic part, with various aliphatic diamines, and basically on the salt composition by using tetramethyldiamine (TMD). There was an effort in order to optimize the process, through using various methods and conditions.

The second part of the experimental study includes the characterization of the polyamide salt. The main objective was to check out its thermal and physicochemical properties. Analytical, thermal and spectrometric methods were used, for the identification and characterization of the salt. The outcome of this work gives rise to further study of relevant materials, as far as the improvement of their properties are concerned.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα Πολυαμίδια

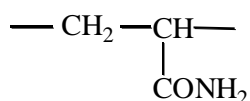
1.1. Γενικά Στοιχεία για τα Πολυαμίδια

Τα πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από μία βασική αλυσω αποτελούμενη από δομικές μονάδες, που συνδέονται μεταξύ τους με τις αμιδικές ομάδες $-\text{CONH}_2$ ή $-\text{CONH}-$.^[1] Η αμιδική ομάδα, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 1. 1 μαζί με άλλες δομές, αποτελούν δεσμούς για διαφορετικά πολυμερή. Τα πολυαμίδια, καθώς και τα υπόλοιπα πολυμερή που έχουν ως βάση τους δεσμούς που παρουσιάζονται στην Εικόνα 1. 1, ανήκουν στην ομάδα των πολυμερών που σχηματίζονται με βάση τον σταδιακό μηχανισμό. Ο σταδιακός πολυμερισμός γίνεται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή. Με τον τρόπο αυτό, στο σταδιακό μηχανισμό πολυμερισμού, η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται με γρήγορους ρυθμούς και το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς και απεριόριστα συναρτήσει της έκτασης της αντίδρασης. Μέσα στο μίγμα της αντίδρασης συνυπάρχουν όλα τα μετέχοντα και παραγόμενα μοριακά είδη σε ικανές ποσότητες και σε οποιαδήποτε έκταση της αντίδρασης.^[2]



Εικόνα 1. 1 - Κοινές ομάδες ένωσης πολυμερών (a.για αμίδια, b.για εστέρες, c.για ουρεθάνες, d.για ουρία, e.για ιμίδια, f.για αιθέρες).

Επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον στα πολυαμίδια, μπορούν να διαχωριστούν σε δύο βασικούς τύπους με βάση την χημική τους κατάταξη. Στον πρώτο τύπο ανήκουν τα πολυαμίδια, των οποίων η βασική αλυσω αποτελείται από άτομα άνθρακα και οι αμιδικές ομάδες βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσω. Παράδειγμα αποτελεί το πολυακρυλαμίδιο, του οποίου η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα είναι η ακόλουθη:



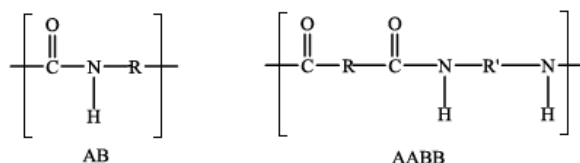
Στον δεύτερο τύπο ανήκουν οι ενώσεις, στις οποίες η αμιδική ομάδα βρίσκεται στη βασική αλυσω του πολυμερούς. Το ευρέως γνωστό πολυαμίδιο 6.6 (PA

6.6), ή αλλιώς πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο, με τον παρακάτω χημικό τύπο, ανήκει στην κατηγορία αυτή.



Τα πολυαμίδια του δεύτερου τύπου κατατάσσονται σε υποκατηγορίες με βάση τη φύση της δομικής μονάδας του μακρομορίου, ανάλογα δηλαδή με το αν είναι αλειφατική, κορεσμένη, κορεσμένη με ετεροάτομα (π.χ. άτομα O₂, N₂), κ.λπ.. Επιπλέον, δημιουργούνται υποκατηγορίες ανάλογα με την παρουσία υποκαταστατών, με τη φύση και τον αριθμό τους. Οι υποκαταστατές αυτοί μπορεί να είναι αλκυλομάδες, άτομα αλογόνου, υδροξυλομάδες, εστερικές και αιθερικές ομάδες, κ.λπ.. [1]

Τα γραμμικά πολυαμίδια, τα οποία συγχρόνως προέρχονται από αλειφατικά μονομερή, είναι επίσης γνωστά, στον εμπορικό κόσμο, και με την ονομασία νάυλον. Μπορούν να περιγραφούν ως ισχυρά, ημιδιαφανή, ημικρυσταλλικά πολυμερή, που χαρακτηρίζονται κατά πλειοψηφία από μέτριο κόστος και ευχερή μορφοποίηση μέσω τεχνικών τήγματος. Η τακτικότητα στην αλληλουχία των αμιδικών ομάδων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας καθορίζεται από δύο κατηγορίες πολυαμιδίων: AB και AABB.



Στην πρώτη κατηγορία AB, όλες οι αμιδικές ομάδες βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση κατά μήκος της αλυσίδας, και το πολυαμίδιο προέρχεται από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ω-αμινοξέων. Στην δεύτερη κατηγορία AAB, όπου οι αμιδικές ομάδες εναλλάσσονται σε κατεύθυνση κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, το πολυαμίδιο προέρχεται από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης διαμινών με δικαρθοξυλικά οξέα. Οι ομάδες R και R' στις απεικονιζόμενες δομές αντιπροσωπεύουν την δομική μονάδα του μακρομορίου, και δύνανται να είναι αλειφατικές, αρωματικές ή ανάμεικτες ρίζες υδρογονανθράκων, καθορίζοντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυαμιδίων. Στην περίπτωση αλειφατικής δομικής μονάδας σε συγκέντρωση υψηλότερη του 15%, τα πολυαμίδια είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον[®] (nylon[®]). Αντίθετα στην περίπτωση που η συγκέντρωση των αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται ενωμένοι με αμιδικό δεσμό ξεπερνά το 85%, τα εν λόγω πολυαμίδια ονομάζονται αρωματικά πολυαμίδια ή αραμίδια (aramids). Στον Πίνακα 1. 1 παρουσιάζονται τα κυριότερα εμπορικά πολυαμίδια από την κάθε κατηγορία.

Πίνακας 1. 1 - Κυριότερα εμπορικά γραμμικά, ημιαρωματικά και αρωματικά πολυαμίδια. [3]

Πολυαμίδια	Χημικός Τύπος	Εμπορική Ονομασία
<u>Γραμμικά Πολυαμίδια</u>		
πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6)	ή $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$	Zytel [®] , Ultramid [®] , Durethan [®]
πολυκαπροαμίδιο ή πολυαμίδιο 6 (PA 6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$	Akulon [®] , Nylatron [®] , Capron [®] , Novamid [®]
πολυεξαμεθυλενοσεβακαμίδιο πολυαμίδιο 6.10 (PA 6.10)	ή $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$	Technyl [®] , Amilan [®]
<u>Ημιαρωματικά Πολυαμίδια</u>		
πολυ-m-ξυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο MXD.6 (PA MXD.6)	$[-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_x$	Reny [®] , Glamide [®] , Ixef [®]
πολυεξαμεθυλενοτερεφθαλαμίδιο πολυαμίδιο 6.T (PA 6.T)	ή $[-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]_x$	Ultramid [®] , Glamide [®] , Arlen [®]
<u>Πλήρως Αρωματικά Πολυαμίδια</u>		
πολυ-p-φαινυλοτερεφθαλαμίδιο (PPTA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]_x$	Twaron [®] , Technora [®] , Kevlar [®] , Amodel [®]
πολυ-m-φαινυλοισοφθαλαμίδιο (PMIA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-]_x$	Tejiconex [®] , Apial [®] , Nomex [®]

Η πρώτη πατέντα για την παραγωγή συνθετικών πολυαμιδίων πραγματοποιήθηκε το 1937 από τον Wallace H. Carothers, ο οποίος και εργαζόταν για την εταιρία DuPont. Η έρευνα που έκανε πάνω στην ανάπτυξη των πολυμερικών υλικών οδήγησε μέσα σε λίγα χρόνια στην εισαγωγή στο εμπόριο του νάυλον 6.6, για χρήση του ως συνθετικές ίνες. Το 1941 ο P. Schlack μέσα από την γερμανική εταιρία I.G. Farbenindustrie, εισήγαγε στην αγορά το νάυλον 6, με παραγωγή του μέσα από τον πολυμερισμό της καπρολακτάμης. Η τραγικότητα είναι ότι ο Carothers ήταν ο

πρώτος που είχε καταφέρει το 1930 να παρασκευάσει νάυλον 6 από 6-αμινο-εξανικό οξύ, αλλά εξαιτίας ανεξήγητων λόγων ήταν δυνατή μόνο η σύνθεση χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερών. Τον καιρό εκείνο είχε κατορθώσει με τους συνεργάτες του να παράγει και άλλα πολυαμίδια, με πρώτες ύλες δικαρβοξυλικά οξέα και αλειφατικές διαμίνες, ωστόσο, εξαιτίας της χαμηλής τους διαλυτότητας και του υψηλού σημείο τήξης τους η συγκεκριμένη έρευνα εγκαταλείφθηκε για τουλάχιστον πέντε χρόνια. Τον Ιούλιο του 1935, το νάυλον 6.6 επιλέχθηκε από την εταιρία DuPont ως το κατάλληλο πολυαμίδιο για εισαγωγή στην αγορά.^[4] Η επιλογή αυτή βασίστηκε στις καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου πολυαμιδίου, που το καθιστάν κατάλληλο για παραγωγή ινών, και το δυνητικά χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, επειδή τα μονομερή που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από έξι μόρια άνθρακα, γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή τους από το μόριο του βενζολίου. Μέσα σε λιγότερο από ένα χρόνο, τον Δεκέμβριο του 1939, ξεκίνησε η εμπορική του χρήση, μετά από κατασκευή μονάδας παραγωγής στο Seaford, Delaware.^[2]

Λίγο αφότου το νάυλον εισήχθη στο εμπόριο, ξεκίνησε ο Δεύτερος Παγκόσμιος Πόλεμος, όπου και η μεγαλύτερη ποσότητα από την παραγωγή του κατευθύνθηκε σε στρατιωτικές χρήσεις, όπως στην ένδυση ή στην παραγωγή αλεξίπτωτων. Μετά τον πόλεμο και για τις επόμενες τρεις δεκαετίες (1950-1980), παρατηρήθηκε ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογικών επιτυχιών, γεγονός που αύξησε την παραγόμενη ποσότητα των εμπορικών πολυαμιδίων μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος τους. Αξιοσημείωτες επιτυχίες είναι η εισαγωγή της έννοιας του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και η χρήση πρόσθετων στην παραγωγή πολυμερών, όπως για παράδειγμα θερμικών σταθεροποιητών. Η ανάπτυξη αυτή συνεχίστηκε με γνώμονα τόσο την σχέση της παραγωγής με το κόστος της, όσο και τις περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε εποχής.^[4] Στον Πίνακα 1. 2 φαίνεται συγκεντρωτικά η ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης των πολυαμιδίων.

Πίνακας 1. 2 - Ιστορική αναδρομή πολυαμιδίων .^[1]

1862	Harbordt	Σύνθεση πολυ-m-βενζαμιδίου από m-αμινοβενζοϊκό οξύ
1888	Curtius- Goebel	Πολυμερισμός εστέρων α-αμινοξέων
1899	Gabriel- Maas	Σύνθεση PA 6 από ε-αμινοκαπροϊκό οξύ
1906	Leuchs	Σύνθεση N-καρβοξυ-ανυδριτών από α-αμινοξέα
1933	Carothers	Σύνθεση PA 6.6 από εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ
1938	Schlack	Σύνθεση PA 6 (Perlon) από ε-καπρολακτάμη
1938		Παραγωγή ινών PA 6.6 από την εταιρεία Du Pont
1939		Παραγωγή ινών PA 6 στη Γερμανία
1941		Παραγωγή χυτών αντικειμένων από νάυλον
1960		Γενίκευση και συστηματοποίηση παραγωγής αντικειμένων από νάυλον

1.2. Σύνθεση και Τεχνικές Πολυμερισμού για την Παραγωγή Πολυαμιδίων

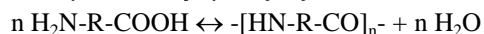
1.2.1. Μηχανισμός Χημικών Αντιδράσεων Πολυαμιδοποίησης

Σύμφωνα με την θεωρία του Flory, οι αντιδράσεις πολυμερισμού έχουν διαιρεθεί σε δύο ομάδες. Η αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης είναι εκείνη που επιτυγχάνεται μεταξύ ζευγών δραστικών ομάδων και συνεπάγεται τη δημιουργία ενός νέου είδους συνδέσεως, το οποίο δεν προϋπάρχει στα μονομερή. Αντίθετα, η αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης συνεπάγεται το άνοιγμα ενός δεσμού που υπάρχει στο μονομερές, ανεξάρτητα από το αν πρόκειται περί γραμμικής ή κυκλικής ένωσης, και την δημιουργία ενός όμοιου δεσμού με διαφορετικά αντιδρώντα σώματα χωρίς το σχηματισμού παραπροϊόντων. Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων πολυμερισμού περιλαμβάνει τις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

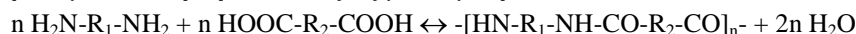
Ο πολυμερισμός των πολυαμιδίων ακολουθεί τον μηχανισμό του σταδιακού πολυμερισμού. Ως αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού που οδεύουν κατά βαθμίδες, με ένα είδος διαμοριακής συμπύκνωσης μεταξύ δραστικών ομάδων, με ταυτόχρονη απόσπαση συνήθως ενός μικρού μορίου.^[1] Οι εναλλακτικές πορείες παρασκευής πολυαμιδίων διατυπώνονται στον Πίνακα 1. 3, με επικρατέστερες αντιδράσεις τις β και ε.

Πίνακας 1. 3 - Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων.

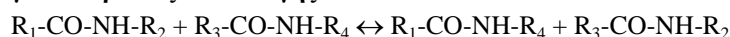
α. Συμπύκνωση αμινοξέος:



β. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη:

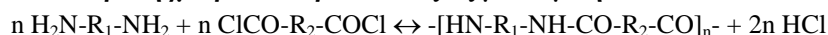


γ. Αντιδράσεις ανταλλαγής:

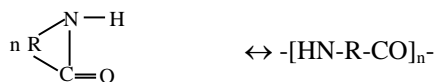


Όπου $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ πολυαμιδικές αλυσίδες

δ. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη:



ε. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης:



Η αντίδραση μεταξύ διαμίνης και διβασικού οξέος (Πίνακας 1. 3β) έχει μελετηθεί ευρέως σε φάση τήγματος, διαλύματος και σε στερεά κατάσταση και εφαρμόζεται για την παρασκευή του PA 6,6. Για την εξασφάλιση της ακρίβειας των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών, σχηματίζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. 4α και στη συνέχεια η πορεία πολυαμιδοποίησης θεωρείται ότι περιλαμβάνει τις ισορροπίες του Πίνακα 1. 4(β-ζ):

[1]

Πίνακας 1. 4 - Αντιδράσεις Πολυαμιδοποίησης.

α	$-NH_2 + HOOC \rightarrow -NH_3^+ + ^-OOC-$
β	$-NH_3^+ + ^-OOC- \leftrightarrow -CONH- + H_2O$
γ	$-COOH + H_2O \leftrightarrow -COO^- + H_3O^+$
δ	$-NH_2 + H_2O \leftrightarrow -NH_3^+ + OH^-$
ε	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
στ	$-COOH + H^+ \leftrightarrow -COOH_2^+$
ζ	$COOH_2^+ + H_2N^- \leftrightarrow -CONH- + H^+ + H_2O$

Στον Πίνακα 1. 4, σύμφωνα με την αντίδραση β, το άλας μετασχηματίζεται σε πολυαμίδιο. Στις αντιδράσεις γ και δ, πραγματοποιείται μεταφορά πρωτονίων από το νερό στις δραστικές ομάδες, με αποτέλεσμα να ιονίζονται και να συμμετέχουν επομένως στη β με τη μορφή αμμωνιακού ιόντος ($-NH_3^+$) και καρβοξυλικού ανιόντος ($-COO^-$). Παρουσία όξινου καταλύτη, ο μηχανισμός που προτείνεται περιγράφεται στις αντιδράσεις στ και ζ. Είναι εμφανές ότι η πορεία της πολυαμιδοποίησης επηρεάζεται από την ποσότητα του ύδατος και από το pH στο αντιδρών σύστημα, καθώς και από τις διακυμάνσεις στη διηλεκτρικότητα του μίγματος, οι οποίες επιδρούν στις συγκεντρώσεις των δραστικών ομάδων, που μετέχουν στην αντίδραση β. Στην ίδια κατηγορία πολυμερών συμπύκνωσης με τα πολυαμίδια ανήκουν οι θερμοπλαστικοί και οι πολυανθρακικοί πολυεστέρες, που παρουσιάζουν ιδιαίτερα έντονο εμπορικό ενδιαφέρον.^[1]

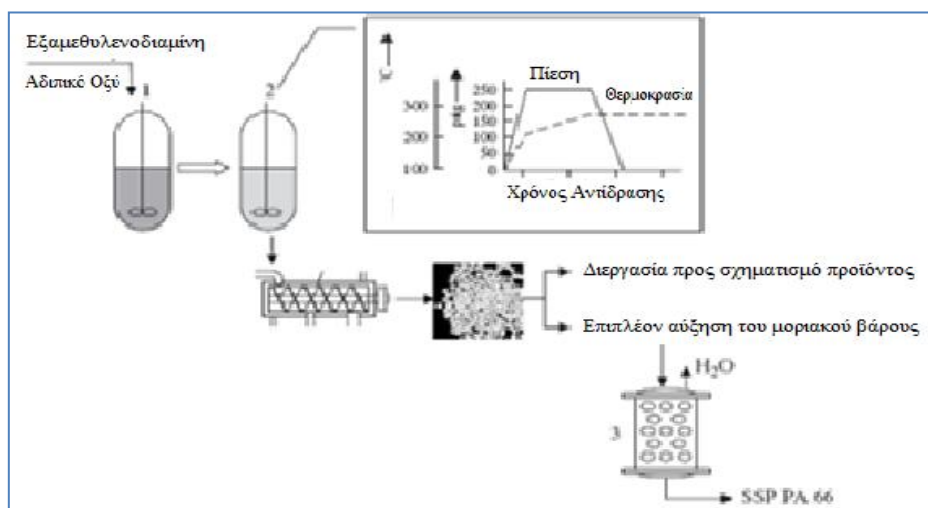
Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε τους πιθανούς λόγους τερματισμού των ανωτέρω αντιδράσεων πολυμερισμού. Από φυσικής πλευράς, η μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων των δραστικών ομάδων και η αύξηση του ιξώδους του μέσου αντίδρασης οδηγούν σε μείωση του αριθμού των συγκρούσεων των ομάδων και κατ' επέκταση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

- ▶ Τα διδραστικά μονομερή δεν είναι σε στοιχειομετρικές αναλογίες κατά την έναρξη της αντίδρασης.
- ▶ Το σύστημα της αντίδρασης βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.
- ▶ Οι δραστικές ομάδες έχουν υποστεί διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς, με αποτέλεσμα να καταστούν ανενεργές.
- ▶ Ο καταλύτης ή τα αρχικά μονομερή έχουν εξαντληθεί.^[3]

1.2.2. Διεργασίες Παραγωγής Πολυαμιδίων

Για όλα τα εμπορικά γραμμικά πολυαμίδια, που εμφανίζουν σημείο τήξης κάτω από τους 280°C, γίνεται χρήση τεχνικών πολυμερισμού τήξης παρά διαλύματος, εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους τους.^[5] Η πιο χαρακτηριστική και διαδεδομένη μέθοδος βιομηχανικής παραγωγής πολυαμιδίων είναι ο πολυμερισμός διαλύματος-τήγματος. Για την πιο εύκολη κατανόηση της διεργασίας παραγωγής περιγράφεται στην συνέχεια η τυπική διαδικασία παραγωγής του πλέον εμπορικού πολυαμιδίου 6.6.

Η συνήθης βιομηχανική πορεία παραγωγής του PA 6.6 περιλαμβάνει αρχικά την δημιουργία υδατικού διαλύματος του άλατος του PA 6.6 με αντίδραση διαλύματος αδιπικού οξέος (56 % κ.β.) και εξαμεθυλενοδιαμίνης (44 % κ.β.). Η συγκέντρωση σε νερό του διαλύματος του άλατος ανέρχεται σε 50 % κ.β, ενώ η θερμοκρασία του ρυθμίζεται στους 50 °C για αποφυγή καταβύθισης. Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα του άλατος εισάγεται σε εξατμιστήρα, με σκοπό τη συμπύκνωση του έως συγκέντρωση 10-30 % κ.β. σε νερό. Το συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα εισάγεται σε αυτόκλειστο απουσία οξυγόνου, όπου θερμαίνεται στους 175-200 °C υπό πίεση 17 – 28 atm σε ρεύμα αδρανούς αερίου και πραγματοποιείται αρχικά για κάποιο χρονικό διάστημα πολυμερισμός διαλύματος. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 250-270 °C και λαμβάνει χώρα σταδιακή μείωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το νερό από το αντιδρών μίγμα και να πραγματοποιείται τελικά πολυμερισμός τήγματος. Στην Εικόνα 1. 2 διατυπώνεται σχηματικά η διεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης.^[6]

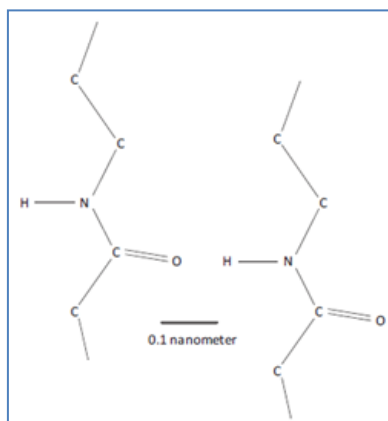


Εικόνα 1. 2 - Διεργασία παραγωγής PA 6,6: 1. Πολυμερισμός διαλύματος, 2. Πολυμερισμός τήγματος, 3. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης. ^[1]

1.3. Ιδιότητες Πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών θερμοπλαστικών (engineering thermoplastics), με ευρύ πεδίο εφαρμογών τόσο στη σύνθεση ινών όσο και στην κατασκευή χυτών προϊόντων, τα οποία παρουσιάζουν, ακόμα και σήμερα, συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά. Η επιλογή τους βασίστηκε σε εμπορικούς στόχους, λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών τους και των ενδιάμεσων τους, καθώς και των ικανοποιητικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.[1]

Η δομή των πολυαμιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στην χρήση τους, και πιο συγκεκριμένα οι εσωτερικές δομές που προκύπτουν ανάλογα με το τι είδους μονομερή χρησιμοποιούνται. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η δομή αποτελεί πρωταρχικό παράγοντα για την ανασκόπηση των ιδιοτήτων τους. Δύο βασικοί παράγοντες που διαμορφώνουν τον χαρακτήρα του πολυμερούς είναι η πολικότητα της αμιδικής ομάδας καθώς και η ακαμψία των αρωματικών δακτυλίων, εφόσον εμφανίζονται στο μόριο. Όσον αφορά την αμιδική ομάδα, παρουσιάζει διπολική ροπή της τάξεως των 3,7 D ($12,3 \cdot 10^{-30}$ C m), που σημαίνει ότι αν η απόσταση του ατόμου του υδρογόνου από το άτομο του οξυγόνου είναι 0,34 nm όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1. 3, τότε παρατηρείται και μία φόρτιση της τάξης του $3,6 \cdot 10^{-20}$ C (0,23 electrostatic units) σε καθένα από τα παραπάνω άτομα.



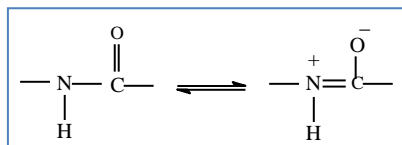
Εικόνα 1. 3 - Σχηματική κλίμακα του αμινικού δεσμού υδρογόνου στο μόριο των πολυαμιδίων. [2]

Σε στερεή κατάσταση ένα δείγμα πολυαμιδίου είναι, τουλάχιστον κατά ένα μέρος του αλλά και συχνά κατ' όλο, άμορφο, με τα μόρια του να βρίσκονται σε τυχαίο ή ημι-τυχαίο προσανατολισμό μεταξύ τους. Οι δεσμοί που σχηματίζουν τα μόρια του άνθρακα μεταξύ τους θα επέτρεπαν την ελεύθερη περιστροφή του μορίου, όμως ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμιδικών ομάδων διαφορετικών αλυσίδων καθώς και τα ογκώδη αρωματικά τμήματα, που είναι πιθανό να εμφανίζονται μέσα στο μόριο, παρεμποδίζουν την κίνηση αυτή.

Ένα εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό ενός πολυαμιδίου αποτελεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), δηλαδή η θερμοκρασία κατά την οποία οι αλυσίδες επιτυγχάνουν ελευθερία κινήσεων. Κάτω από την συγκεκριμένη τιμή

θερμοκρασίας, το πολυμερές συμπεριφέρεται σαν ‘γαλί’, δηλαδή αποτελεί υλικό σκληρό, δύσκαμπτο ενώ συγχρόνως είναι ψαθυρό. Πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το υλικό αποκτά ελαστικότητα. Ανάλογα την θερμοκρασία εφαρμογής επιλέγεται το κατάλληλο πολυμερικό υλικό.[2]

Ως προς τις χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού οδηγεί στην ευαισθητοποίηση του σε δράση οξέων, αλκαλικών διαλυμάτων αμινών, κ.λπ.. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου.[1]



Εικόνα 1. 4 - Πολική φύση αμιδικού δεσμού [1]

1.3.1. Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες

Κατά την αρχική χρήση των πολυαμιδίων, όπου τα πολυαμίδια 6.6 και 6 εμφανίστηκαν στην αγορά, η μορφή ινών κυριάρχησε στις εφαρμογές τους. Το γεγονός αυτό δημιούργησε την ανάγκη για υλικό που να χαρακτηρίζεται από δύναμη, ελαστικότητα, υψηλή δυνατότητα πρόσληψη χρωστικών και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύντομα έγινε προφανές ότι οι φυσικές ιδιότητες του υλικού το καθιστούσαν ικανό για χρήση ως πλαστικό. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένες από τις χρήσιμες ιδιότητες του υλικού είναι η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, η ακαμψία που παρουσιάζει, το υψηλό σημείο τήξης που εμφανίζει και η καλή χημική συμπεριφορά. Σύντομα το υλικό θεωρήθηκε μηχανικό υλικό, γεγονός που το κατέστησε ικανό να χρησιμοποιείται ως αντικαταστάτης μετάλλων σε πολλές εφαρμογές.

Για να επιτευχθεί το υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες πρέπει εξ’ αρχής να γίνει η κατάλληλη επιλογή των μονομερών. Συγκεκριμένα η επιλογή διαφορετικών μονομερών προς παραγωγή νύλων μπορεί να επηρεάσει με τον εξής τρόπο: όσο αυξάνεται το αλειφατικό κομμάτι του πολυαμιδίου μεταξύ των αμιδικών δεσμών, τόσο μικρότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας και η μηχανική αντοχή καθώς και τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του. Όταν το μόριο του πολυαμιδίου φέρει αρωματικούς δακτυλίους, αυξάνεται η ακαμψία του αλλά συγχρόνως μειώνεται και η δυνατότητά του σε απορρόφηση υγρασίας. Κάποια ημιαρωματικά πολυαμίδια εμφανίζουν υψηλό σημείο τήξης.

Εκτός από τα ημικρυσταλλικά πολυαμίδια που αποτελούν την συντριπτική πλειοψηφία των εμπορικών ρητινών, κάποια πολυαμίδια είναι συχνά διαθέσιμα και σε άμορφη κατάσταση, γεγονός που αυξάνει την διαφάνεια τους και την αντοχή τους στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο Πίνακας 1. 5 παρουσιάζει συνοπτικά τις ιδιότητες διαφορετικών ειδών πολυαμιδίων.[7]

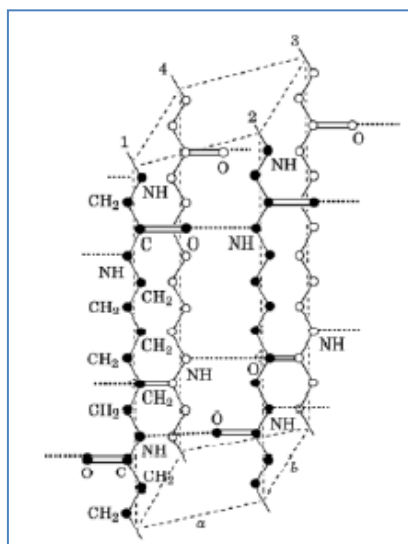
Πίνακας 1. 5 - Ιδιότητες διάφορων πολυαμιδίων.

Ιδιότητα	Νάυλον 4.6	Νάυλον MXD.6	Νάυλον 6/3.T*	PPA (Πολυφθαλαμίδιο)
<i>Απορρόφηση Υγρασίας</i>				
Σε 24h	2.0	0.31	-	0.81
50% rh	3.4	-	3.0	-
Σημείο Τήξης(°C)	295	243	άμορφο	310
Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης(°C)	~85	102	149	123-135
Αντοχή σε Εφελκυσμό(MPa)	95	103	85	104
Μέτρο Ελαστικότητας(MPa)	3100	4500	2900	3300
Επιμήκυνση προ θραύσης(%)	50	2,3	~70	6,4
Αντοχή στην Κρούση κατά Notched Izod(J/m)	110	20	~160	53
<i>Μονομερή Υλικά</i>				
Αμίνη	βουτανοδιαμίνη	m-ξυλυλενο-διαμίνη	Τριμεθυλο-εξαμέθυλενο-διαμίνη	Εξαμεθυλενο-διαμίνη
Οξύ	Αδipικό οξύ	Αδipικό οξύ	Τερεφθαλικό οξύ	Αδipικό οξύ, ισο/τερεφθαλικό οξύ
* Με την χρήση ‘/’ ορίζεται το συμπολυμερές, π.χ. στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε συμπολυμερές διαμινών με 3 και 6 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, με τερεφθαλικό οξύ.				

Κρυσταλλικότητα:

Η παρουσία του πολικού δεσμού στο μόριο του πολυαμιδίου επιτρέπει τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Για τα κοινά πολυαμίδια, όπως

είναι το νάυλον 6.6 και το νάυλον 6, η συνήθης χωρική τοποθέτηση των αμιδικών δεσμών επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου όταν οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την κρυσταλλική δομή του μορίου ανά περιοχές (Εικόνα 1. 5). Τα πολυαμίδια που εμφανίζουν την συγκεκριμένη δομή, μπορούν να θεωρηθούν ημικρυσταλλικά και αποτελούνται από ένα συνδυασμό κρυσταλλικά διαταγμένων περιοχών και άμορφων περιοχών, όπου η συγκέντρωσή τους σε δεσμούς υδρογόνου είναι μικρή. Η ανάπτυξη της ημικρυσταλλικής αυτής δομής είναι που προσδίδει καλές ιδιότητες στο υλικό. Οι κρυσταλλικές περιοχές που δημιουργούνται προσδίδουν ακαμψία, μηχανική αντοχή, καλή χημική συμπεριφορά, αντοχή σε ερπυσμό, θερμοκρασιακή σταθερότητα και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, οι άμορφες περιοχές συμβάλλουν ώστε το υλικό να παρουσιάζει αντοχή στην κρούση και υψηλή τάση εφελκυσμού. Η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς μπορεί να διαταραχθεί από υποκατάστατα στις αλυσίδες του πολυμερούς που εμφανίζονται κατά την διαδικασία ευθυγράμμισης των αλυσίδων. Συχνά τα άμορφα πολυμερή κατασκευάζονται σκόπιμα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το πολυαμίδιο NDT/INDT (γνωστό επίσης και ως PA 6/3.T ή PA TMD.T), για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιούνται ως μονομερή ισομερή του τριμεθυλο-εξαμεθυλενοδιαμίνης και τερεφθαλικό οξύ.



Εικόνα 1. 5- Σχηματική απόδοση αλυσίδων πολυαμιδίου 6,6. [4]

Θερμικές Ιδιότητες:

Το υψηλό σημείο τήξης των πολυαμιδίων είναι αποτέλεσμα τόσο των ισχυρών δεσμών υδρογόνου, που δημιουργούνται μεταξύ των αλυσίδων, όσο και της κρυσταλλικότητας του μορίου. Αυτό προσδίδει στο υλικό σημαντική ακαμψία πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και σχεδόν μέχρι το σημείο τήξης του. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο όταν το υλικό ενισχύεται, για παράδειγμα με ίνες γυαλιού, προσδίδοντας μια υψηλή θερμοκρασία παραμορφώσεως υπό φορτίο. Επιπλέον, ως αποτέλεσμα, το σημείο τήξης του υλικού εμφανίζεται 'έντονο'

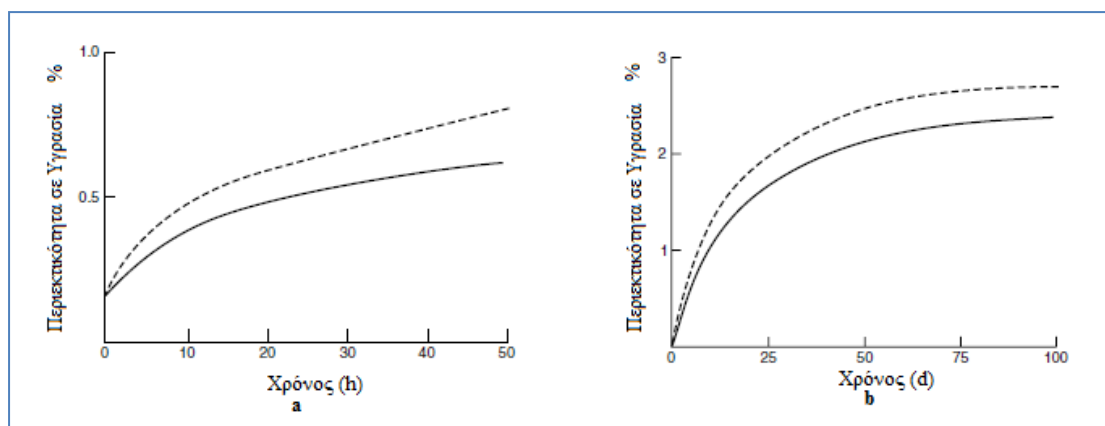
(απότομη τήξη), που οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειοψηφία των δεσμών υδρογόνου σπάνε απότομα με την άνοδο της θερμοκρασίας μετατρέποντας το υλικό σε τήγμα με ιδιαίτερα χαμηλό ιξώδες. Το σημείο τήξης του υλικού σχετίζεται κυρίως με την ποσότητα των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την πυκνότητα των αμιδικών δεσμών στο πολυμερές. Το σημείο τήξης μειώνεται όσο το μήκος των αλειφατικών αλυσίδων μεταξύ των αμιδικών δεσμών αυξάνεται. Για παράδειγμα το σημείο τήξης του PA 6.6 βρίσκεται στους 264°C ενώ του PA 6 στους 212°C. Η επιρροή που έχει η δομή του πολυμερούς στο σημείο τήξης του περιπλέκεται από παράγοντες που επηρεάζουν την ευκολία της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας στο μόριο. Για ορισμένα πολυαμίδια, όπως το PA 6.6 και το PA 6.12 τα μονομερή έχουν ένα κέντρο συμμετρίας και οι αμιδικές ομάδες εύκολα βρίσκονται στην κατάλληλη θέση για τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου σε όποια θέση και αν βρίσκονται οι αλυσίδες μεταξύ τους. Για άλλα πολυαμίδια, όπως το PA 6, που δεν έχει κέντρο συμμετρίας, οι αμιδικές ομάδες μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου μόνο αν βρεθούν στην κατάλληλη θέση, δηλαδή οι αλυσίδες να είναι αντιπαράλληλες μεταξύ τους. Έτσι δικαιολογείται και η διαφορά στο σημείο τήξης των PA 6.6 και PA 6, παρόλο που έχουν την ίδια πυκνότητα σε αμιδικούς δεσμούς στις αλυσίδες τους. Υπάρχουν και κάποια, αρκετά σπάνια, είδη πολυαμιδίων τα οποία διαφέρουν τελείως από τις προαναφερθείσες κατηγορίες πολυμερών όσο αναφορά την κρυσταλλικότητά τους. Επιπλέον η κρυσταλλικότητα παρεμποδίζεται και το σημείο τήξης μειώνεται κατά τον συμπολυμερισμό και την ύπαρξη υποκατάστατων στις αλυσίδες του πολυαμιδίου.

Τα τελευταία χρόνια τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες, για παράδειγμα στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας. Σε αντίθεση με πολλά άλλα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, το ενισχυμένο με ίνες γυαλιού PA 6.6 σε συγκεκριμένες τροποποιημένες μορφές, φαίνεται να είναι ικανό να αντικαταστήσει μεταλλικά στοιχεία σε εφαρμογές στις οποίες πριν από μερικά χρόνια η θερμοκρασία που επικρατεί δεν θα επέτρεπε μία τέτοιου είδους αντικατάσταση.

Υγροσκοπικότητα Πολυαμιδίων:

Μια χαρακτηριστική φυσική ιδιότητα των πολυαμιδίων είναι η ικανότητα τους να απορροφούν σημαντικές ποσότητες ύδατος, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 1. 6).

Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την πολικότητα του αμιδικού δεσμού, γύρω από τον οποίο μπορούν να συντονιστούν τα μόρια του νερού. Η απορροφητικότητα του νερού είναι κυρίως χαρακτηριστικό των άμορφων περιοχών του κάθε πολυμερούς, όπου και καταλήγει η παρουσία του νερού να προσδίδει πλαστικότητα στο υλικό. Στο αποτέλεσμα αυτό καταλήγει, αφού παρεμβάλλεται στους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο μόριο, το κάνει πιο ευέλικτο (με μικρότερη τάση εφελκυσμού) και αυξάνει την αντοχή του σε κρούση. Συγχρόνως μειώνεται το σημείο T_g .



Εικόνα 1. 6 - Γραφήματα για ποσοστό υγρασίας για PA 6.6 (—) PA 6 (---) σε συνθήκες 50% rh και 23°C για (a): 0-48 h, (b): 0-100 d. [7]

Η απορρόφηση της υγρασίας, που καθορίζεται τόσο από το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς όσο και από την πυκνότητα των αμιδικών δεσμών στις αλυσίδες, μειώνεται με την αύξηση του μήκους των αλειφατικών τμημάτων στην αλυσίδα, όπως αντίστοιχα γίνεται και με το σημείο τήξης του πολυμερούς. Η συμμετοχή αρωματικών μονομερών κατά την παρασκευή των πολυαμιδίων μειώνει με την σειρά της την ικανότητα απορρόφησης υγρασίας. Το PA 6 χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης υγρασίας σε σχέση με το PA 6.6 εξαιτίας του μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας του. Η επίδραση του βαθμού απορρόφησης υγρασίας στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού διαφαίνονται στον Πίνακα 1. 6.

Πίνακας 1. 6 - Επίδραση των προσθέτων και της υγρασίας για τα PA 6.6 και PA 12. [7]

Ιδιότητα (30% wt ίνες γυαλιού)	PA 6,6 + πρόσθετο τροποποίησης	PA 6,6	PA 12	PA 12 + πλαστικοποιητής
<i>Αντοχή σε εφελκυσμό(MPa)</i>				
Χωρίς Υγρασία (0%)	83	193	50-55	27
50% rh	77	130	-	-
<i>Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)</i>				
Χωρίς Υγρασία (0%)	2800	9300	1500	330
50% rh	1200	6600	-	-

<i>Επιμήκυνση προ θραύσης (%)</i>				
Χωρίς Υγρασία (0%)	60	3	200	300
50% rh	>300	5	-	-
<i>Αντοχή κρούσης κατά Notched Izod (J/m)</i>				
Χωρίς Υγρασία (0%)	53	110	60	χωρίς κρούση
50% rh	112	133	-	-
Θερμοκρασία παραμορφώσεως υπό φορτίο 1,8 MPa (°C)	90	254	50	55

Ηλεκτρικές Ιδιότητες:

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται σε πολλές ηλεκτρικές εφαρμογές χάρη στο συνδυασμό των καλών μηχανικών, χημικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε μικρά επίπεδα υγρασίας είναι καλοί μονωτές και είναι συνήθως κατάλληλα για ηλεκτρικές εφαρμογές μετρίου τάσης και συχνότητας. Ο υψηλός συντελεστής διάχυσης που εμφανίζουν τα πολυαμίδια αποτελεί πρόβλημα για την χρήση τους σε ηλεκτρικές εφαρμογές υψηλής τάσης, ειδικά στην περίπτωση που υπάρχει και υγρασία, εξαιτίας της πιθανότητας υπερθέρμανσης. Απαλλαγμένα από την υγρασία, τα πολυαμίδια έχουν ειδική ηλεκτρική αντίσταση ίση με 10^{14} - 10^{15} Ω·cm, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Η διηλεκτρική τους σταθερά εμφανίζει επίσης μεγάλη άνοδο με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Για τα περισσότερα πολυαμίδια βέβαια η τιμή αυτή μειώνεται με την άνοδο της συχνότητας στις ηλεκτρικές εφαρμογές, αφού τα μόρια του νερού γίνονται λιγότερο ικανά να ανταποκριθούν σε υψηλές συχνότητες.

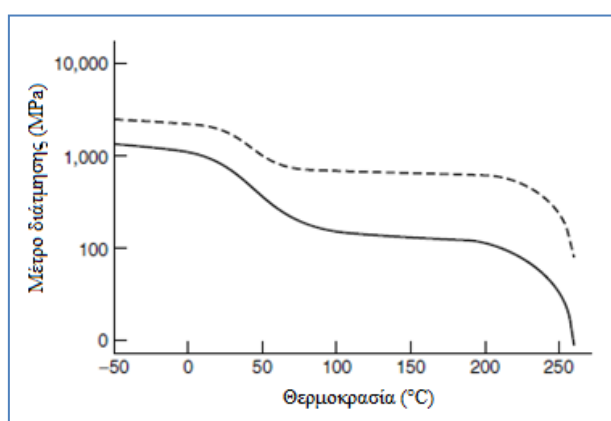
Με την ενσωμάτωση προσθέτων στο πολυαμίδιο, όπως για παράδειγμα κάποια επιβραδυντικά καύσης, συχνά παρατηρείται μείωση στην ηλεκτρική ικανότητα του πολυαμιδίου. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται εξαιτίας της προσθήκης ιονικών μορίων.

Μηχανικές Ιδιότητες:

Η ημικρυσταλλική δομή των πολυαμιδίων, τους προσφέρει υψηλές αντοχές-αντοχή σε εφελκυσμό, κάμψη, θλίψη και διάτμηση- φαινόμενο που οφείλεται στις κρυσταλλικές τους περιοχές και στην σχετική τους ακαμψία- εξαιτίας των άμορφων περιοχών. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων εξαρτώνται από το είδος του

πολυαμιδίου (συμπεριλαμβανομένων των συμπολυμερών), το μοριακό τους βάρος, την περιεκτικότητα τους σε υγρασία, την θερμοκρασία στην οποία εφαρμόζονται και την παρουσία προσθέτων στο υλικό. Για παράδειγμα, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας των αμιδικών δεσμών και της κρυσταλλικότητας των αλειφατικών τμημάτων του πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, η αντοχή στην κρούση και σε εφελκυσμό μειώνεται. Τα πολυαμίδια που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους στις αλυσίδες τους, τείνουν να εμφανίζουν αυξημένη ακαμψία εξαιτίας της αυξημένης ανελαστικότητας των αλυσίδων. Η αύξηση του μοριακού βάρους προσδίδει αυξημένη αντοχή σε κρούση, χωρίς από την άλλη πλευρά να επηρεάζει την αντοχή του υλικού σε εφελκυσμό. Έχει παρατηρηθεί επιπλέον ότι η υγρασία παίζει ρόλο στη διαμόρφωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων, με τον ίδιο τρόπο όπως η θερμοκρασία. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε υγρασία, μειώνεται το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του υλικού. Ωστόσο, ορισμένα πολυαμίδια με αυξημένο T_g , όπως για παράδειγμα τα πολυαμίδια με αρωματικούς δακτυλίους, παρουσιάζουν μικρές αλλαγές στις ιδιότητες τους με την αλλαγή της περιεκτικότητας της υγρασίας στο μόριό τους, από την στιγμή που το σημείο εφαρμογής βρίσκεται χαμηλότερα από το T_g . Σε διάφορα πολυαμίδια, όπως τα PA 6 και PA 6.6, η αύξηση της υγρασίας οδηγεί σε αύξηση σε αντοχή σε κρούση, ως αποτέλεσμα της αύξησης της πλαστικοποίησης, παρά το γεγονός ότι η υγρασία μπορεί να επιφέρει θραύση του πολυαμιδίου σε πολύ μικρές θερμοκρασίες. Για τα πολυαμίδια που απορροφούν μικρότερες ποσότητες υγρασίας, ο αντίκτυπος των αποτελεσμάτων στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού είναι ελαττωμένος.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στις ιδιότητες των πολυαμιδίων φαίνεται στο επόμενο γράφημα (Εικόνα 1. 7). Στο γράφημα αυτό παρουσιάζεται η μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας του υλικού με την αύξηση της θερμοκρασίας τόσο του απλού όσο και του ενισχυμένου με ίνες γυαλιού PA 6.6. Η αντοχή στην κρούση ωστόσο, παρουσιάζει μια σταθερή αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως γίνεται και με την αύξηση της υγρασίας.



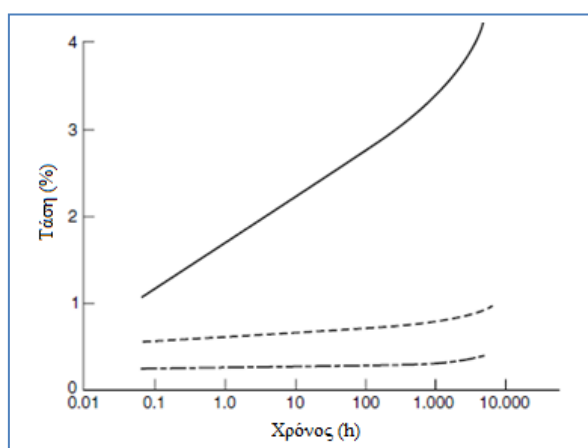
Εικόνα 1. 7 - Επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο διάτμησης για PA 6,6 (—) και PA 6,6 με ενίσχυση κατά 30% με ίνες γυαλιού (---).

Σε γενικές γραμμές τα πολυαμίδια θεωρούνται ευαίσθητα σε δοκιμές σε σχισμό. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν κατά την εφαρμογή του

υλικού είναι πιθανή η χρήση αιχμηρών αντικειμένων σε αυτό. Η ευαισθησία αυτή του υλικού μπορεί να ελαττωθεί με την ενσωμάτωση κατάλληλων τροποποιητών στο πολυαμίδιο. Η επίδραση των τροποποιητών αυτών για το PA 6,6 παρουσιάζεται και στον Πίνακα 1. 6.[7]

Η προσθήκη ενισχυτικών ινών στο πολυαμίδιο, με κυριότερες τις ίνες γυαλιού και άνθρακα, επηρεάζουν με την σειρά τους την ακαμψία και την μηχανική αντοχή του πολυαμιδίου, αυξάνοντας τες. Με την προσθήκη ενός πληρωτικού ή ενός ενισχυτικού υλικού στο πολυαμίδιο, το σύνθετο πλέον υλικό γίνεται πιο εύθραυστο παρά όλκιμο. Σαν αποτέλεσμα, η αντοχή του υλικού σε κρούση και σε εφελκυσμό μειώνεται. Τα υλικά αυτά διατηρούν την μηχανική τους υπεροχή, ακόμα και υπό υψηλό φορτίο, σχεδόν μέχρι το σημείο τήξης τους. Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού αλλάζουν και με την προσθήκη πλαστικοποιητών, οι οποίοι προκαλούν τα ίδια αποτελέσματα όπως η προσθήκη νερού, προσβάλλοντας τους δεσμούς υδρογόνου των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές και αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ολκιμότητα, την ευελιξία και την αντοχή σε κρούση του πολυαμιδίου. Στον Πίνακα 1. 6 φαίνεται επίσης η επιρροή των ινών και των πλαστικοποιητών στις ιδιότητες των PA 6.6 και PA 12.

Όπως συμβαίνει με τα περισσότερα πλαστικά, έτσι και στα πολυαμίδια οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από τον χρόνο. Η καταπόνηση, με την επιβολή φορτίου, αυξάνεται με τον χρόνο (ερπυσμός). Επιπλέον το φορτίο ή η πίεση, που απαιτείται για μια συγκεκριμένη παραμόρφωση δοκιμίου, αλλάζει με την πάροδο του χρόνου. Στην Εικόνα 1. 8 μπορεί κανείς να παρατηρήσει τις καμπύλες ερπυσμού διαφορετικών ποιοτήτων του PA 6,6. Όπως φαίνεται και στο γράφημα, η ενίσχυση του υλικού με ίνες γυαλιού βελτιώνει σημαντικά την αντοχή σε ερπυσμό.



Εικόνα 1. 8 - Αντοχή σε εφελκυσμό του PA 6,6 με περιεκτικότητα σε υγρασία 50% rh, στους 23°C, και με 15 MPa (—), ενισχυμένο κατά 15% wt με ίνες γυαλιού (---) και ενισχυμένο κατά 33% με ίνες γυαλιού (- - -).[7]

Δύο ακόμη τομείς στους οποίους τα πολυαμίδια παρουσιάζουν πλεονεκτήματα είναι η ιδιότητα ολίσθησης και η τιμή του συντελεστή τριβής. Η ικανότητα τους σε αντίσταση σε φθορά και τριβή μπορεί να ενισχυθεί με την χρήση

προσθέτων. Για παράδειγμα, η ιδιότητα ολίσθησης ενός πολυαμιδίου αυξάνεται με την ενίσχυση του με αραμιδικές ίνες.

1.3.2. Χημικές Ιδιότητες

Υδρόλυση και Πολυσυμπύκνωση

Μία από τις βασικές ιδιότητες των πολυαμιδίων σχετίζεται με την χημική ισορροπία που δημιουργείται κατά τον πολυμερισμό του υλικού. Ο πολυμερισμός των πολυαμιδίων αποτελεί αμφίδρομη διαδικασία και το υλικό μπορεί είτε να υποστεί υδρόλυση είτε να πολυμεριστεί περαιτέρω, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες.

Όταν το υλικό βρίσκεται στην μορφή τήγματος, για να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ υδρόλυσης και πολυμερισμού θα πρέπει η υγρασία που περιέχει το υλικό να είναι αυξημένη. Το ισοζύγιο της περιεκτικότητας της υγρασίας, σε ένα κλειστό σύστημα, εξαρτάται από την θερμοκρασία, το μοριακό βάρος του υλικού και την ισορροπία που εμφανίζουν οι ακραίες ομάδες του. Όταν το υλικό περιέχει λιγότερη υγρασία από αυτή που επιφέρει την ισορροπία, το τήγμα τείνει να αυξάνει το ιξώδες του, αφού πολυμερίζεται. Αντιθέτως, όταν επικρατούν συνθήκες περισσότερης υγρασίας από την συγκεκριμένη αυτή τιμή, επικρατούν συνθήκες υδρόλυσης για το υλικό, που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους και του μοριακού του βάρους. Για παράδειγμα, το PA 6.6 εμφανίζει ισορροπία μεταξύ πολυμερισμού και υδρόλυσης με τιμή 0,15% περιεκτικότητα σε υγρασία.^[7] Ωστόσο το ποσοστό αυτό μειώνεται για ενισχυμένα πολυαμίδια, και συγκεκριμένα μειώνεται με την μείωση του ποσοστού κατά βάρος πολυαμιδίου που περιέχει το σύνθετο υλικό. Για πολυαμίδια που χαρακτηρίζονται από μεγάλο μοριακό βάρος, το ποσοστό υγρασίας που επιφέρει ισορροπία είναι τόσο μικρότερο, όσο η τιμή των ακραίων ομάδων είναι μικρότερη. Ως εκ τούτου, τα συγκεκριμένα υλικά είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας για να αποφευχθεί η μείωση του μοριακού τους βάρους. Τα πολυαμίδια έχουν την δυνατότητα για πολυμερισμό σε στερεά μορφή (Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης-SSP) αν θερμανθούν σε θερμοκρασίες άνω των 100°C απουσία νερού. Επιπλέον το φαινόμενο της υδρόλυσης συχνά εμφανίζεται κατά την έκθεση των πολυαμιδίων σε υδατικό περιβάλλον, σε υψηλές θερμοκρασίες και για μεγάλο χρονικό διάστημα, γεγονός που οδηγεί και σε απώλεια των ιδιοτήτων τους. Αυτό δεν συμβαίνει για όλα τα είδη πολυαμιδίων και εξαρτάται επιπλέον από τις συνθήκες εφαρμογής. Για παράδειγμα το PA 6.6 έχει ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε εφαρμογές όπως σε βαλβίδες για πλυντήρια ρούχων ή σε περιβλήματα αντλιών για χρήση σε λέβητες για συστήματα κεντρικής θέρμανσης. Τα πολυαμίδια που απορροφούν μικρότερες ποσότητες υγρασίας έχουν βελτιωμένες ιδιότητες όσο αφορά την υδρόλυση τους και τα ημιαρωματικά πολυαμίδια έχουν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται για εφαρμογές υψηλότερης θερμοκρασίας.

Θερμική Αποικοδόμηση

Παρόλο που τα πολυαμίδια εμφανίζουν καλές θερμικές ιδιότητες, τείνουν να υποβαθμίζονται κατά την τήξη τους, όταν διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα και βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα για τα πολυαμίδια για τα οποία ένα από τα μονομερή τους είναι το αδιπικό οξύ, όπως συμβαίνει και για το PA 6.6. Το τμήμα του αδιπικού οξέος έχει την δυνατότητα να γίνει δακτύλιος, οδηγώντας σε κατάτμηση της αλυσίδας του πολυμερούς και σε παραγωγή κυκλοπεντανίου και συμπαραγωγών συγχρόνως με εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα και αμμωνίας. Συγχρόνως με την μείωση του μοριακού του βάρους, σχηματίζονται δεσμοί ανάμεσα στις αλυσίδες και το υλικό αποκτά τελικά δομή πλέγματος. Αυτό συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα για τα πλαστικά τα οποία είναι προορισμένα για εφαρμογές όπου το χρονικό διάστημα χρήσης τους είναι περιορισμένο. Αλλά, το γεγονός αυτό μπορεί να προκαλέσει μείωση του μοριακού βάρους του υλικού κατά την διεργασία της εκβολής του, και ειδικά για υψηλές θερμοκρασίες εκβολή (άνω των 300°C). Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί και εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Οι μηχανές που θα χρησιμοποιηθούν στις παραπάνω διεργασίες δεν πρέπει να αφεθούν με υλικό πολυαμιδίου για μεγάλο χρονικό διάστημα αλλά πρέπει να καθαριστούν, για παράδειγμα με πολυολεφίνες.

Οξειδωση

Όλα τα πολυαμίδια είναι επιρρεπή στην οξειδωση. Η οξειδωσή τους περιλαμβάνει την δημιουργία ελευθέρων ριζών με μεταφορά ιόντων από τις καρβοξυλικές στις αμιδικές ομάδες. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υπεροξειδικών ριζών μέσω αλυσωτών αντιδράσεων, και καταλήγει στην καταστροφή των αλυσίδων και στο κιτρίνισμα του υλικού. Όσο το τήγμα του πολυαμιδίου είναι εκτεθειμένο στον αέρα, αρχίζει να αποχρωματίζεται και η οξειδωση του συνεχίζεται, έως ότου να ψυχθεί σε θερμοκρασία μικρότερη των 60°C. Είναι επομένως σημαντικό το τήγμα πολυαμιδίου να μην εκτίθεται σε αέρα για να αποφευχθεί ο αποχρωματισμός του ή ακόμα και η μείωση του μοριακού του βάρους. Αναμφισβήτητα, η έκθεση πολυαμιδικών τμημάτων στον αέρα και σε υψηλή θερμοκρασία, με τον χρόνο οδηγεί στην οξειδωση του υλικού. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να μειωθεί με την χρήση υλικών που περιέχουν πρόσθετους σταθεροποιητές. Οι βελτιώσεις που έχουν επιτευχθεί για τα πολυαμιδικά υλικά τα τελευταία χρόνια τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών χωρίς πρόβλημα. Επιπλέον, έχει επιτευχθεί η μείωση του αποχρωματισμού του υλικού με την πάροδο του χρόνου.

Υπεριώδης Γήρανση

Τα τμήματα των πολυαμιδίων που εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία και σε ακτίνες UV παρουσιάζουν και αυτά γήρανση με αύξηση των ελευθέρων ριζών. Και στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο μπορεί να μειωθεί με την χρήση κατάλληλων σταθεροποιητών.

Επίδραση Χημικών Προϊόντων και Διαλυτών

Τα πολυαμίδια εμφανίζουν καλές χημικές αντοχές σε επαφή με άλλες χημικές ουσίες, παρόλο που η επίδραση αλλάζει ανάλογα με την φύση του πολυαμιδίου. Σε γενικές γραμμές, τα πολυαμίδια είναι ανθεκτικά σε μη-πολικά υλικά, όπως οι υδρογονάνθρακες. Η ανθεκτικότητα αυτή μειώνεται για τα ισχυρά οξέα και τις φαινόλες, που είναι πιο αποτελεσματικά στην διατάραξη του δεσμού υδρογόνου και μερικές φορές μπορεί να επιφέρει διάλυση του πολυαμιδίου. Τα ιδιαίτερα πολικά υλικά, όπως οι αλκοόλες απορροφούνται από τα πολυαμίδια και συχνά παρατηρείται διάλυση τους, ειδικά στις περιπτώσεις που το πολυαμίδιο περιέχει μικρή συγκέντρωση αμιδικών δεσμών. Για παράδειγμα, η αιθυλική αλκοόλη επιφέρει διάλυση του PA 6.6 και του PA 6 μετά από απορρόφησή της από το υλικό και σε θερμοκρασία άνω των 160°C.^[7] Ορισμένα μεταλλικά άλατα μπορούν να προσβάλουν τα πολυαμίδια προκαλώντας τον σχισμό τους. Παράδειγμα αποτελεί ο χλωριούχος ψευδάργυρος και το χλωριούχο ασβέστιο.

1.4. Εφαρμογές Πολυαμιδίων

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

- ▶ το μειωμένο ειδικό βάρος των πολυαμιδίων,
- ▶ η καλή χημική τους αντίσταση,
- ▶ η αντίσταση τους στη διάβρωση,
- ▶ η δυνατότητα ανακύκλωσης,
- ▶ η δυνατότητα οικονομικής παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων με έγχυση, χωρίς να απαιτείται επιπλέον επεξεργασία, και επομένως
- ▶ το πιο ευνοϊκό ποσοστό κόστους/απόδοσης κατά την χρήση πολυαμιδίων. ^[1]

Αυτοκινητοβιομηχανία

Όχι μόνο αποτελεί την μεγαλύτερη σε εύρος εφαρμογή των πολυαμιδίων, αλλά επιπλέον η ταχεία ανάπτυξη τους σε όλο και περισσότερους τομείς στην αυτοκινητοβιομηχανία αυξάνει το κίνητρο για την όλο και μεγαλύτερη χρήση του υλικού. Η αντικατάσταση των μεταλλικών τμημάτων από πολυαμιδικό υλικό οδηγεί τόσο στην ελάττωση του συνολικού βάρους (και επομένως και στην μείωση στην κατανάλωση καυσίμων), αλλά και σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής.

Μηχανολογικό Τμήμα: Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στο μηχανολογικό τμήμα των αυτοκινήτων εδώ και χρόνια και οι εφαρμογές τους έχουν εξαπλωθεί, με παράδειγμα τις καταλήξεις των δεξαμενών θέρμανσης, τα καλύμματα των φίλτρων, διάφορες συνδέσεις και τα στοιχεία καλωδίων. Μαζί με τη χρήση του PA 11 και του PA 12 ως σωλήνες καυσίμων, διατηρούν μακρά παράδοση στην αυτοκινητοβιομηχανία. Κάποιες εφαρμογές, όπως τα καλύμματα των φίλτρων, μπορεί να χρησιμοποιούνται υλικά με μικρότερο κόστος από τα πολυαμίδια, όπως το πολυπροπυλένιο, όμως συγχρόνως αυξήθηκε ιδιαίτερα η χρήση των πολυαμιδίων σε μία μεγάλη ποικιλία διαφορετικών εφαρμογών. Κατά την διάρκεια της δεκαετίας του '90, τα πολυαμίδια είχαν ήδη αρχίσει να αντικαταστούν το αλουμίνιο, και η χρήση του επεκτεινόταν και στα τμήματα που κυκλοφορεί το καύσιμο, στους ανεμιστήρες και στα καλύμματά τους, σε μέρη των θερμοστατών, σε βαλβίδες και σε καλύμματα μηχανών.

Εσωτερικό Τμήμα: Και στο κομμάτι αυτό των αυτοκινήτων, τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται για κατασκευή διακόπτων, λαβών, τμημάτων των ζωνών ασφαλείας κ.λπ.. Κάποιες σχετικά νέες εφαρμογές τους είναι οι αερόσακοι ασφαλείας, όπου και απαιτούνται ρητίνες που να είναι ανθεκτικές στις αυξημένες δυνάμεις που ασκούνται, καθώς και στα πηδάλια. Τα πολυαμίδια χρησιμοποιήθηκαν και για την αντικατάσταση των μετάλλων στα καθίσματα του αυτοκινήτου.



Εικόνα 1. 9 – Μέρη από τα οποία αποτελείται ένα αυτοκίνητο.

Εξωτερικό Τμήμα: Ίσως η πιο σημαντική εφαρμογή των πολυαμιδίων στο εξωτερικό ενός αυτοκινήτου μπορεί να θεωρηθεί το κάλυμμα στις ζάντες, όπου και μεταλλικά ενισχυμένα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ώστε να αποκτηθεί η απαιτούμενη σταθερότητα και οι κατάλληλες διαστάσεις. Άλλες εξωτερικές

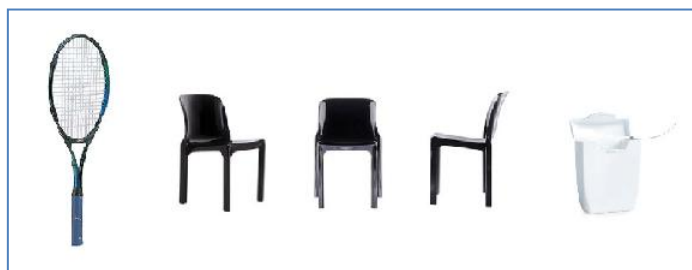
εφαρμογές των πολυαμιδίων είναι ως υλικό για τμήματα οροφών, για τις λαβές των πορτών και το πώμα για την δεξαμενή καυσίμων. Μία ιδιαίτερη εφαρμογή είναι η χρήση νάυλον υλικού (DuPont Selar[®]) ως φράγμα καυσίμων σε δεξαμενές καυσίμων πολυαιθυλενίου.[7]

Ηλεκτρολογικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός:

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυαμιδίων σε συνδυασμό με την θερμοκρασιακή τους απόδοση, την ανθεκτικότητα τους και τη χαμηλή κατά μέσο όρο ευφλεκτότητα τους, έχουν οδηγήσει σε χρήση τους σε μακροχρόνιες ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Οι χρήσεις του περιλαμβάνουν τμήματα καλωδίων, ηλεκτρικοί σύνδεσμοι, πρίζες και διακόπτες. Η θερμοκρασιακή ιδιότητα που απέκτησαν τα πολυαμίδια επιτρέπει την χρήση τους όλο και περισσότερων πλαστικών τμημάτων σε πιο θερμοκρασιακά ευαίσθητες εφαρμογές. Μία επιπλέον περιοχή εφαρμογών αποτελούν τα καλύμματα για ηλεκτρονικό υλικό, στις οποίες χρησιμοποιούν προϊόντα τα οποία έχουν τροποποιηθεί ώστε να παρέχουν ηλεκτρομαγνητικό φράγμα και ηλεκτρική μόνωση.

Καταναλωτικά Προϊόντα:

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται σε πλήθος καταναλωτικών προϊόντων. Μία μακρόχρονη εφαρμογή τους είναι σε περιβλήματα συσκευών που απαιτούν αυξημένες αντοχές, στην οποία τα πολυαμίδια συνήθως βρίσκονται σε μορφή σύνθετου υλικού με ίνες γυαλιού και με την προσθήκη τροποποιητών. Μία παραλλαγή της εφαρμογής αυτής είναι η χρήση σε αλυσοπρίονα στα οποία, με την χρήση των πολυαμιδίων, μειώνεται το βάρος του προϊόντος. Ο τομέας του αθλητικού εξοπλισμού είναι μία περιοχή στην οποία τα πολυαμίδια παίζουν σημαντικό ρόλο και έχουν εξαπλωθεί πλήρως. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται σε εξοπλισμό σκι, παγοπέδιλων και απλών πατινιών, σε σόλες αθλητικών παπουτσιών και σε ρακέτες τένις, στις οποίες το πολυαμίδιο ενισχύεται με ίνες άνθρακα. Άλλες εφαρμογές που παρουσιάζονται τα πολυαμίδια είναι οι αναπτήρες, είδη κουζίνας, οδοντικά νήματα, βάσεις καρεκλών, σκελετούς γυαλιών, η ραπτική και οι ταινίες συσκευασίας.



Εικόνα 1.10 - Χρήση πολυαμιδίων σε καταναλωτικά προϊόντα.

Βιομηχανικές Εφαρμογές:

Οι εφαρμογές αυτές καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα ανεξάρτητων περιοχών και τμημάτων χρήσης. Από την αρχή της χρήσης τους τα πολυαμίδια βρήκαν εφαρμογή

σε ποικίλα εργαλεία και τροχαλίες όπως επίσης και σε βαλβίδες και λοιπά εξαρτήματα του μηχανολογικού εξοπλισμού. Τα πολυκλαδικά πολυαμίδια, τα οποία παρουσιάζουν δυσκολία στην τήξη, χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά σε υψηλές θερμοκρασίες, το PA 12 για επικάλυψη καλωδίων, και τα άμορφα πολυαμίδια για μετρητές ροής και ως προστατευτικά σε καλώδια οπτικών ινών.^[7]

Άλλες εφαρμογές πολυαμιδίων είναι σε καθίσματα σταδίων, σε ράγες για συρόμενες μεταφορές, ως βαλβίδες σε πλυντήρια ρούχων, σε τροχούς, σε αλιευτικό εξοπλισμό, σε θερμομονωτικές εφαρμογές, και σε φιλμ για ιατρικές εφαρμογές. Πρόσφατες εφαρμογές αποτελούν τα περιβλήματα αντλιών σε συστήματα κεντρικής θέρμανσης.

Βιβλιογραφία

- [1]. Βουγιούκα, Σ. Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.
- [2]. Marchildon, K. Polyamides- Still Strong After Seventy Years. *Macromol. React. Eng.* 2011; 5:22-54.
- [3]. Μπουσιά, Α. Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [4]. Weber, J. Polyamides, General. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology.* John Wiley & Sons, Inc..2006.1-47.
- [5]. Anton, A., Baird, B. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* John Wiley & Sons, Inc.Vol.3: 584-612.
- [6]. Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [7]. Palmer, R. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* John Wiley & Sons, Inc. Vol.3: 618-641.

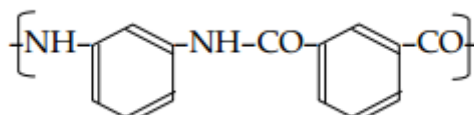
Κεφάλαιο 2: Ημιαρωματικά Πολυαμιδία

2.1. Εισαγωγή

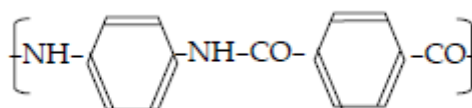
2.1.1. Αρωματικά Πολυαμιδία

Η αυξημένη ζήτηση συνθετικών πολυμερών για να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά υλικά, όπως το ξύλο, το μέταλλο και τις φυτικές ίνες, ενίσχυσε την έρευνα για κατασκευή και χρήση πιο ευέλικτων πολυμερικών υλικών. Τα υλικά αυτά συγχρόνως έπρεπε να εμφανίζουν και ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Μία απαραίτητη ιδιότητα είναι η ανθεκτικότητα τους και ο χαρακτηρισμός τους από καλές θερμικές ιδιότητες. Τα υλικά που ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντικαταστάτες του χάλυβα και των ινών γυαλιού για χρήση ως ενισχυτικά τμήματα σε σύνθετα υλικά. Τα αρωματικά πολυαμιδία, ή αλλιώς αραμιδία, καλύπτουν με επιτυχία τις συγκεκριμένες απαιτήσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο όρος αραμίδιο, όπως ορίστηκε από την Ομοσπονδιακή Επιτροπή Εμπορίου των Η.Π.Α., είναι ένας γενικός όρος για μία τεχνητή ίνα, της οποίας η βάση είναι ένα συνθετικό πολυαμίδιο μακράς αλυσίδας, στο οποίο τουλάχιστον το 85% των αμιδικών δεσμών συνδέονται ευθέως με δύο αρωματικούς δακτυλίους.[1]

Τα αρωματικά πολυαμιδία άρχισαν να συντίθενται από την δεκαετία του '50 μετά τη βιομηχανική επανάσταση του nylon®. Τα πρώτα από αυτά περιορίζονταν κυρίως σε συνθέσεις που περιείχαν τμήματα meta-προσανατολισμένου φαινυλενίου. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι η πολύ-m-φαινυλενοισοφθαλαμίδη (MPD-I) το οποίο περιλαμβάνει δύο δακτυλίους m—φαινυλενίου με τον ακόλουθο τύπο:



Στη δεκαετία του '60, οι βελτιωμένες μέθοδοι σύνθεσης, τα νέα μονομερή και οι διαλύτες που δημιουργήθηκαν, έδωσαν ώθηση στη σύνθεση πολυαμιδίων που περιείχαν κυρίως para-προσανατολισμένους κυκλικούς δακτυλίους. Τότε παρατηρήθηκε ότι, πολυμερικά διαλύματα υγρής μορφής, κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, δίνουν ίνες υψηλής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας. Ανάμεσα στα αραμιδία που προέκυψαν τότε ήταν και η πολύ (p-φαινυλενοτερεφθαλαμίδη) (PPD-T ή PPTA), η οποία έχει τον ακόλουθο τύπο:



Η PPD-T είναι ένα σύμμορφο ισομερές της MPD-I και είναι αδιάλυτη στον καταλύτη πολυμερισμού της. Είναι το βασικό πολυμερές για την αραμιδική ίνα

Kevlar[®], η οποία κατασκευάστηκε από την E.I. DuPont de Nemours, και την ίνα Twaron της Akzo Nobel.

Η ίνα Kevlar[®] υπήρξε η πρώτη p-αραμιδική ίνα που εισήχθη στο εμπόριο από τη DuPont το 1972. Η Twaron είναι μία άλλη PPD-T ίνα, που κατασκευάστηκε από την Akzo Nobel στις αρχές της δεκαετίας του '80. Και τα δύο προϊόντα υπάρχουν στο εμπόριο σε διάφορες μορφές, όπως συνεχείς ίνες, υφάσματα κομμένων ινών, πολτός (pulp) κ.ά.. Στον Πίνακα 2. 1 φαίνονται διάφοροι τύποι προϊόντων Kevlar[®].^[2]

Το Kevlar[®] διαθέτει ένα μοναδικό συνδυασμό υψηλής μηχανικής αντοχής, υψηλού μέτρου ελαστικότητας και θερμικής σταθερότητας. Στον αέρα, το συγκεκριμένο υλικό αποδεικνύει ότι η μηχανικές του αντοχές είναι επτά φορές μεγαλύτερες από ότι ισοβαρούς ποσότητας χάλυβα. Στο νερό της θάλασσας, το πλεονέκτημα αυτό του υλικού αυξάνεται κατά είκοσι φορές.

Πίνακας 2. 1 - Προϊόντα αραμιδικών ινών Kevlar[®].^[2]

Τύπος Kevlar[®]	Ιδιότητες	Τυπικές Εφαρμογές
29	Χαμηλού μέτρου ελαστικότητας	Γενικής χρήσης
49	Υψηλού μέτρου ελαστικότητας	Σύνθετα υλικά
68	Ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας	Ενισχυτικά καλωδίων
119	Υψηλής επιμήκυνσης	Ενισχυτικά ελαστικών
129	Υψηλής αντοχής	Βαλλιστική
KM2	Υψηλής αντοχής	Βαλλιστική
T979	Πολτός	Σύνθετα υλικά
T983	Πολτός	Σύνθετα υλικά
M/B	Masterbatch	Ενισχυτικά φυσικού ελαστικού

Τα αρωματικά πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες τήξης, εξαιρετική θερμική σταθερότητα, αντοχή στη φλόγα και μικρή διαλυτότητα σε αρκετούς ανόργανους και οργανικούς καταλύτες. Η πυκνότητα της PPD-T, ως παράδειγμα αρωματικού πολυαμιδίου, είναι 1430-1460 kg/m³. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι μεγαλύτερη από τους 375°C, η θερμοκρασία τήξης τους βρίσκεται στους 530°C και η θερμοκρασία αποσύνθεσής τους γύρω στους 550°C. Στον Πίνακα 2. 2 φαίνονται οι τυπικές φυσικές ιδιότητες διάφορων τύπων Kevlar[®].

Πίνακας 2. 2 - Τυπικές φυσικές ιδιότητες αραμιδικών νημάτων Kevlar®. [3]

Τύπος Προϊόντος	Kevlar®	29	49	68	119	129	KM2
Διάμετρος νήματος	12, 15	12, 15	12	12	12, 15	12	12
Πυκνότητα (kg/m ³)	1440	1440	1450	1440	1440	1450	1440
Εφελκυστική αντοχή (GPa)	2.9	2.9	2.9	3.0	3.1	3.4	3.3
Επιμήκυνση (%)	3.6	3.6	2.8	3.3	4.4	3.3	4.2
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	70	70	135	99	55	99	64
Απορρόφηση υγρασίας (%)	5-7	5-7	3-4	4-6	5-7	4-6	5-7

Οι αυξημένες αυτές ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων, υποστηρίζονται εξαιτίας της μορφολογίας των μορίων τους. Οι αρωματικοί δακτύλιοι, που αποτελούν μεγάλο τμήμα του μορίου, προσδίδουν ακαμψία και σταθερότητα.[4]

2.1.2. Γενικά Στοιχεία για τα Ημιαρωματικά Πολυαμιδία

Μπορεί οι αυξημένες ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων, και ιδιαίτερα οι θερμικές, να τα καταστούν κατάλληλα για πολλές εφαρμογές, στις οποίες απαιτείται θερμική αντοχή και σταθερότητα των υλικών, όμως πολύ συχνά βγαίνουν στην επιφάνεια μειονεκτήματα από την χρήση των υλικών αυτών. Αρχικά, τα μονομερή που χρησιμοποιούνται έχουν αυξημένη τοξικότητα και, σε πολλές περιπτώσεις, αυξάνεται η δυσκολία για χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά την διεργασία παραγωγής των αρωματικών πολυαμιδίων έχουν εξετασθεί και έχουν χαρακτηριστεί επικίνδυνα για την υγεία. Τα μονομερή των αρωματικών πολυαμιδίων χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα υλικά, γιατί βασίζονται σε ισχυρά οξέα και βάσεις και είναι έντονα δραστικές χημικές ουσίες.[5] Επιπλέον τα αραμιδία δεν δίνουν την ικανότητα προς επεξεργασία κατά την φάση τήγματός τους. Τέλος, το υψηλό κόστος παραγωγής των αρωματικών πολυαμιδίων γρήγορα οδήγησε στην ανάγκη για παραγωγή και χρήση ενός καινούργιου υλικού, το οποίο θα είχε την δυνατότητα να συνδυάζει τις καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των αρωματικών πολυαμιδίων, αλλά συγχρόνως να ελαχιστοποιεί κατά το δυνατό το

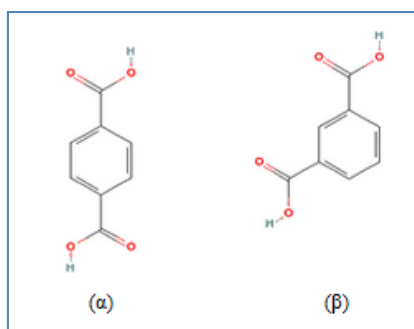
κόστος παραγωγής. Η ανάγκη αυτή ήταν που οδήγησε στη διάδοση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων.

Στην κλασική ονοματολογία, T και I, που αντιπροσωπεύουν το τερεφθαλικό και το ισοφθαλικό οξύ αντίστοιχα, συνοδεύονται από έναν αριθμό που υποδεικνύει το μήκος του αλειφατικού μέρους, δηλαδή στην περίπτωση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, το μήκος της αλυσίδας των διαμινών. Για παράδειγμα, το PA 6.T σύμφωνα και με τα παραπάνω έχει σχηματιστεί από τον συνδυασμό εξαμεθυλενοδιαμίνης και τερεφθαλικού οξέος .

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, που είναι επίσης γνωστά και ως πολυφθαλαμίδια (PPA), είναι συνδυασμός αρωματικών και αλειφατικών στελεχών. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια στοχεύουν ώστε να γεφυρώσουν το χάσμα που υπάρχει μεταξύ της χαμηλής απόδοσης των αλειφατικών πολυαμιδίων, όπως του PA 6 και PA 6.6, και της υψηλής τιμής των αρωματικών πολυαμιδίων. Έχουν κρυσταλλική μορφή και παρουσιάζουν υψηλές μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες. Υπάρχει ένα εύρος από προϊόντα σε διάφορες μορφές, είτε ενισχυμένα είτε όχι, σε τομείς όπως η μηχανική αντοχή, η θερμική αντοχή, το ιξώδες και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένου μηχανολογικά στοιχεία αυτοκινήτων, διάφορες ηλεκτρονικές και οικιακές συσκευές κ.λπ.. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά περίπλοκοι συνδυασμοί μονομερών για να σχηματίσουν πολυαμίδια με επιθυμητές ιδιότητες. Την τεχνολογία των ημιαρωματικών πολυαμιδίων έχουν αναπτύξει πολλές εταιρίες στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και οι Arkema, DuPont, EMS Grivory και Evonik.^[6]

Τα πιο ευρέως γνωστά ημιαρωματικά πολυαμίδια περιέχουν τερεφθαλικό, και μερικές φορές ισοφθαλικό, οξύ (Εικόνα 2. 1), γεγονός που είναι υπεύθυνο για την ονομασία τους ως πολυφθαλαμίδια (PPA). Οι λόγοι που καταστούν τα πολυφθαλαμίδια και ιδιαίτερα τα τερεφθαλαμίδια εμπορικά προϊόντα είναι οι εξής:

- ▶ Φθηνές πρώτες ύλες (τα αρωματικά μονομερή τους, τερεφθαλικό και ισοφθαλικό οξύ παράγονται ευρέως εφόσον χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και σε άλλα πολυμερή όπως στους πολυεστέρες, και έτσι είναι σχεδόν ανέξοδα).
- ▶ Το TPA και το αδιπικό οξύ (AA) είναι παρόμοιου μήκους και έτσι είναι δυνατός ο συμπολυμερισμός τους με την μικρότερη δυνατή διαταραχή της κρυσταλλικής δομής της στερεάς κατάστασης.
- ▶ Τα πολυμερή με βάση το τερεφθαλικό οξύ είναι γνωστά για την χαμηλή απορρόφηση υγρασίας και για τις ελάχιστες επιδράσεις της υγρασίας στις μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.
- ▶ Τέλος, ο διπλός δεσμός του καρβονυλίου του τερεφθαλαμιδίου είναι στη σωστή θέση για να συζευχθεί με τους διπλούς δεσμούς του αρωματικού δακτυλίου και να ενισχύει την ακαμψία της δομής.^[7]



Εικόνα 2. 1 - Τεραφθαλικό (TPA) και Ισοφθαλικό (IPA) οξύ.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι τα πολυμερή με βάση το τεραφθαλικό οξύ παρασκευάστηκαν με σκοπό να βελτιώσουν τη σταθερότητα διαστάσεων (αποφυγή συρρίκνωσης κατά την κατεργασία και μορφοποίηση), και να επιτύχουν σταθερές ιδιότητες ακόμη και σε περιβάλλον υγρασίας.

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια πολύ συχνά αναμιγνύονται ή συμπολυμερίζονται με αρωματικά πολυαμίδια, με άλλα πολυφθαλαμίδια, με άμορφα αρωματικά πολυαμίδια, ή με ημιαρωματικά πολυαμίδια που αποτελούνται από μη συμμετρικά πολυμερή με σκοπό να επιτευχθούν οι κατάλληλες ιδιότητες (ευχέρεια μορφοποίησης, βαθμός κρυσταλλικότητας, θερμοκρασία μετάπτωσης κ.λπ.).

2.2. Δομή και Ιδιότητες Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων

Όπως προαναφέρθηκε τα ημιαρωματικά πολυαμίδια αποτελούν συνδυασμό αρωματικών και αλειφατικών μονομερών. Η διαφορά που εμφανίζουν σε σύγκριση με τα άμορφα πολυαμίδια, βρίσκεται στο γεγονός ότι σε συνθήκες που το υλικό είναι σε στερεή κατάσταση, χαρακτηρίζεται από πολύ-επίπεδη δομή, που περιέχει κρυσταλλικές περιοχές δίπλα σε άμορφες. Αν αυτή η μερική αρωματική σύνθεσή τους συνδυαστεί με μία κανονική απόσταση μεταξύ των αμιδικών ομάδων στην αλυσίδα του πολυαμιδίου, παρουσιάζεται αύξηση της κρυσταλλικότητας του μορίου. Αποτέλεσμα της συγκεκριμένης δομής είναι να χαρακτηρίζεται το υλικό ως θερμικά και μηχανικά ανθεκτικό.^[8]

Ο συνδυασμός της κρυσταλλικής δομής με τους δεσμούς μεταξύ των αμιδικών δεσμών των αλυσίδων, που προσφέρουν τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, οδηγεί το σημείο T_m (σημείο τήξης) στους 300°C ή και υψηλότερα. Σε πολλές διεργασίες, όπως η δημιουργία σύνθετων υλικών και θερμική παραμόρφωση, συχνά προσεγγίζεται το σημείο τήξης του υλικού. Ωστόσο, η ύπαρξη των αλειφατικών τμημάτων στις αλυσίδες είναι ένα βασικό μειονέκτημα, αφού μειώνει τον δείκτη RTI (Relative Thermal Index) σε θερμοκρασίες της τάξης των 115-140°C. Ο δείκτης RTI αποτελεί το θερμοκρασιακό όριο πάνω από το οποίο πολλές από τις βασικές ιδιότητες ενός υλικού παύουν να υφίστανται. Οι χαμηλές τιμές του δείκτη δεν αποτελούν πρόβλημα για πολλές εφαρμογές και αυτό γιατί ο δείκτης αυτός βασίζεται στην χρήση του υλικού με χρόνο ημιζωής τις 100000 ώρες. Πολλές εφαρμογές, όπως μηχανολογικά εξαρτήματα αυτοκινήτων, απαιτούν πολύ μικρότερους χρόνους χρήσης.

Ο Πίνακας 2. 3 αποδεικνύει την σχέση που υπάρχει ανάμεσα στα σημεία T_m και T_g (σημείο τήξης και υαλώδους μετάπτωσης αντίστοιχα) και πως αυτά επηρεάζονται από την σύνθεση τους. Επιπλέον, συσχετίζει τις τιμές αυτές με την σύνθεση συγκεκριμένων εμπορικών προϊόντων.

Πίνακας 2. 3 - Θερμικές ιδιότητες ως συνάρτηση σύστασης σε mol μονομερών ημιαρωματικών πολυαμιδίων. [6]

TPA (%mol)	IPA (%mol)	AA (Αδιπικό οξύ) (%mol)	HMD (Εξαμεθυλενο διαμίνη) (% mol)	2-(CH ₃)- 5(CH ₃)NH ₂ (%mol)	T _g (°C)	T _m (°C)	Εμπορική ονομασία
65	25	10	100	0	126	311	Amodel 1000
65	0	35	100	0	100	325	Amodel 4000
55	5	40	100	0	94	303	-
50	5	45	100	0	88	296	-
60	0	40	100	0	95	317	-
50	0	50	100	0	84	305	-
55	0	45	100	0	88	312	Amodel 6000
100	0	0	50	50	125	305	Zytel HTN 501

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί στο Κεφάλαιο 1.3.1.: ‘Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες’, η απορρόφηση υγρασίας από τα πολυαμίδια αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματά τους ως υλικά. Προκαλεί αστάθεια στο υλικό και μειώνει τόσο το σημείο T_g όσο και τις μηχανικές αντοχές του. Στην περίπτωση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, το ποσοστό προσρόφησης υγρασίας από το υλικό συνηθίζεται να είναι πολύ χαμηλότερο. Φυσικά, η γνώση των συνθηκών κάτω από τις οποίες γίνεται η κάθε μέτρηση και η ευαισθησία των μετρήσεων αυτών, όσον αφορά το ποσοστό υγρασίας, είναι σημαντική. Σε ακραίες περιπτώσεις, το σημείο T_g μπορεί να πέσει κάτω από το σημείο λειτουργίας, ή ακόμα και το υλικό μπορεί να παραμορφωθεί

εξαιτίας βίαιης μεταβολής των διαστάσεών του. Όσο ακραίες και αν είναι οι συνθήκες όμως, η επίδραση της υγρασίας είναι πολύ μικρότερη από αυτή που εμφανίζεται στα αλειφατικά πολυαμίδια. Η επίδραση της στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα ασήμαντη, γεγονός που εμφανίζεται ως πλεονέκτημα έναντι της χρήσης των αλειφατικών πολυαμιδίων. Η απορρόφηση υγρασίας από το υλικό οφείλεται σε σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ του νερού και των αμιδικών ομάδων. Είναι αναστρέψιμη διεργασία, γεγονός που σημαίνει ότι το πρόβλημα δεν παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C. Η επίδραση της υγρασίας μειώνεται όσο λιγότεροι είναι οι αμιδικοί δεσμοί και όσο περισσότεροι είναι οι υδροφοβικοί δεσμοί στο μόριο. Για παράδειγμα, το PA 10.T αναμένεται να εμφανίζει μικρότερο ποσοστό υγρασίας από το PA 6.T, εξαιτίας του μεγαλύτερου μήκους αλειφατικών αλύσεων στο μόριο.

Οι θερμικές ιδιότητες των ημιαρωματικών πολυαμιδίων εμφανίζονται χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των αρωματικών, εξαιτίας του αλειφατικού τους περιεχομένου. Ωστόσο, εμφανίζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες απ' ό τι τα αλειφατικά πολυαμίδια, και επιπλέον η προσθήκη επιβραδυντών καύσης (πολλά από τα οποία είναι μη-αλογονούχα) είναι δυνατή και επιφέρει υλικά με ιδιαίτερα αποδοτικές θερμικές επιδόσεις. Το γεγονός αυτό βοηθά στην αντικατάσταση των αρωματικών πολυαμιδίων με ημιαρωματικά, σε χρήσεις που απαιτούν υλικά με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το αρωματικό περιεχόμενο των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, σε γενικές γραμμές βελτιώνει την χημική αντοχή. Παρόλα αυτά, ο αμιδικός δεσμός είναι επιρρεπής στην διεργασία της υδρόλυσης και μπορεί εύκολα να επηρεαστεί από αρκετά ισχυρά οξέα και βάσεις. Οι γλυκόλες και οι αλκοόλες επιτίθενται στο υλικό μόνο σε μεγάλες θερμοκρασίες, όπως αντίστοιχα παρατηρείται κατά την παρουσία του νερού. Σύμφωνα με αναφορά της εταιρίας AmodeI, ισχύει ότι τα αρωματικά πολυαμίδια εμφανίζουν καλή αντοχή σε υδρογονάνθρακες, σε λίπη και λάδια, σε χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, σε χλωροφθοράνθρακες, σε κετόνες και εστέρες, καθώς και στην ακτινοβολία γ. Ωστόσο εμφανίζουν λιγότερη ανθεκτικότητα παρουσία μεθανόλης, ισχυρών οξέων και χλωριούχου μεθυλενίου. Όπως πάντα, όλα αυτά εξαρτώνται επίσης από την καταπόνηση του υλικού, την συγκέντρωσή του, τον χρόνο εφαρμογής και την θερμοκρασία. Η χρήση φαινόλης στο υλικό, ωστόσο, είναι απαγορευτική.^[6]

Οι ιδιότητες από ορισμένα ημιαρωματικά πολυαμίδια έρχονται σε αντίθεση με τις ιδιότητες του αλειφατικού πολυαμιδίου PA 6.6 στον Πίνακα 2. 4. Τα δεδομένα προέρχονται από τη βάση δεδομένων της εταιρίας Evonik, με βάση τα οποία επιτρέπεται η σύγκριση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων 6.T και 10.T, τόσο ως απλών όσο και ως σύνθετων υλικών. Για κάποια πολυαμίδια είναι δυνατή η δημιουργία σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60%. Ωστόσο, τα υλικά που έχουν τόσο μεγάλο ποσοστό ενίσχυσης, έχουν μειωμένη δυνατότητα ροής και είναι ιδανικά για εφαρμογές που γίνεται χρήση παχύτερων τμημάτων.

Πίνακας 2. 4 - Σύγκριση ιδιοτήτων ημιαρωματικών πολυαμιδίων (σύνθετων και μη υλικών) με το αλειφατικό πολυαμίδιο 6,6. [6]

Υλικό	PA 6.T (χωρίς ενίσχυση)	PA 6.T (50% ίνες γυαλιού)	PA 10.T (χωρίς ενίσχυση)	PA 10.T (50% ίνες γυαλιού)	PA 6.6 (χωρίς ενίσχυση)
Εμπορική ονομασία	Vestamid M1000	Vestamid M1000	Vestamid M3000	Vestamid M3000	-
T_g (°C)	125	125	125	125	60
T_m (°C)	315	315	285	285	260
Αντοχή σε θραύση (MPa)	90	230	73	215	73
Επιμήκυνση προ θραύσης (%)	3	1.6	5	2.2	40
Αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)	3.6	17	2.7	15.5	>1
Πυρανθεκτικότητα (UL94 3.2 mm*)	HB	HB	HB	HB	HB
Απορρόφηση υγρασίας (%) (23°C, 50% υγρασία)	0.3	0.2	0.15	0.08	2.8
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.2	1.64	1.1	1.58	1.12

* Με μη-αλογονούχα αντιπυρικά πρόσθετα.

Σε αντίθεση με το PA 6.6, το PA 6.T προσφέρει καλύτερη αντοχή στη θερμότητα, μεγαλύτερη σταθερότητα δομής, καλύτερη χημική συμπεριφορά και αντοχή σε περισσότερα χημικά αντιδραστήρια, μεγαλύτερη αντίσταση κατά την διεργασία της υδρόλυσης, ακαμψία και μικρότερο ποσοστό απορρόφησης υγρασίας. Ωστόσο οι εφελκυστικές του δυνατότητες και η δυνατότητα επεξεργασίας και μορφοποίησής του είναι ελαφρώς χαμηλότερες. Σε αντίθεση και με το PA 6.T, το PA 10.T εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη αντίσταση κατά την υδρόλυση, χαμηλότερη τάση για απορρόφηση υγρασίας, μεγαλύτερη χημική αντοχή, ενώ συγχρόνως είναι υλικό που μορφοποιείται εύκολα και εμφανίζει καλές εφελκυστικές ιδιότητες. Οι τομείς στους οποίους υστερεί είναι η μηχανική αντοχή και η ακαμψία. Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά, τέτοιου είδους συγκρίσεις επηρεάζονται από την ποσότητα του ενισχυτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε καθώς και των τρόπο χρήσης του.

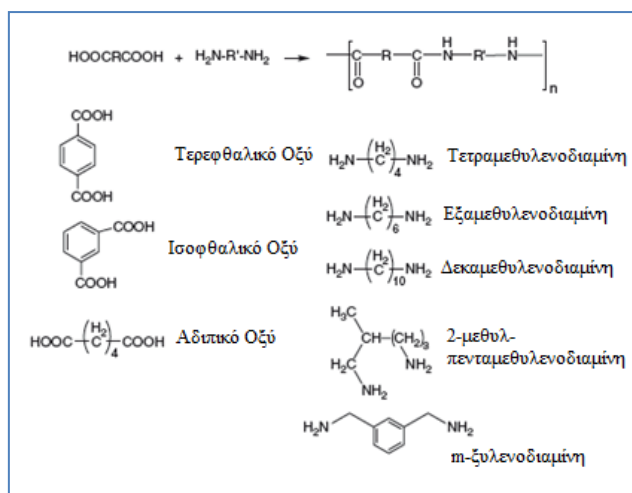
Τα πλεονεκτήματα των ημιαρωματικών πολυαμιδίων σε αντίθεση με άλλα πολυμερή, που ανταγωνίζονται στις ίδιες εφαρμογές, μπορούν να συνοψιστούν στα επόμενα σημεία:

- ▶ Σε σύγκριση με τους θερμοπλαστικούς ημιαρωματικούς πολυεστέρες μπορούν να προσφέρουν καλύτερες αποδόσεις σε δυναμικές πιέσεις και αντοχή κατά την γραμμή συγκόλλησης τους.
- ▶ Σε σύγκριση με των πολυαιθεροσουλφόνη (PES)/πολυφαινυλσουλφόνη (PPSU) προσφέρουν μεγαλύτερη χημική αντίσταση και αντίσταση σε καταπονήσεις που προέρχονται από το περιβάλλον, αφού τα παραπάνω υλικά είναι άμορφα.
- ▶ Σε αντίθεση με το πολυφαινυλενοσουλφίδιο, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια εμφανίζουν εφελκυστικές δυνατότητες, και είναι προτιμότερα για χρήση σε έντονη μηχανική καταπόνηση.
- ▶ Όσο αφορά τη σύγκρισή τους με τα αλειφατικά, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια υπερέχουν στη σταθερότητα της δομής τους και στις μηχανικές τους ιδιότητες, αφού το ποσοστό υγρασίας που απορροφούν στις ίδιες συνθήκες είναι πολύ μικρότερο.

2.3. Σύνθεση και Τεχνικές Πολυμερισμού Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων

Στην Εικόνα 2. 2 παρουσιάζεται η γενική αντίδραση πολυμερισμού μαζί με τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μονομερή, τόσο δικαρβοξυλικά οξέα όπως το τереφθαλικό και το ισοφθαλικό οξύ, όσο και διαμίνες. Βάση της δομής του και των ιδιοτήτων του, το PA 6.Τ αποτελεί ένα ενδιαφέρον υλικό για χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η θερμοκρασία τήξης του (T_m) είναι αρκετά υψηλή για να είναι εύκολη η επεξεργασία και μορφοποίηση του υλικού, χωρίς να υποστεί ταυτόχρονα και θερμική υποβάθμιση. Κατά συνέπεια, γίνεται χρήση συμπλόκων μονομερών με στόχο την μείωση του T_m .

Ο συνδυασμός των αρωματικών δικαρβοξυλικών οξέων συχνά παρουσιάζεται μέσα από την ονομασία του πολυαμιδίου. Για παράδειγμα, το PA 6.Τ σχηματίζεται έπειτα από αντίδραση των μονομερών της εξαμεθυλενοδιαμίνης και του τереφθαλικού οξέος, ενώ το PA 6.Τ/6.Ι θα είναι συμπολυμερές της εξαμεθυλενοδιαμίνης και με τα δύο οξέα, τереφθαλικό και ισοφθαλικό. Υπάρχει ένα πολύ μεγάλο εύρος συμπολυμερών, τα οποία και χρησιμοποιούνται για να συντονίζουν τις επιθυμητές θερμικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Τα συμπολυμερή χρησιμοποιούνται συχνά για την μείωση του T_m στα επιθυμητά επίπεδα. Η εταιρία DSM έκανε χρήση ενός συνδυασμού PA 4.Τ και 6.Τ και δημιούργησε ένα προϊόν με σημείο τήξης αρκετά υψηλό αλλά χαμηλότερο από το σημείο όπου ξεκινά η θερμική του αποικοδόμηση. Οι κατασκευαστές συχνά δεν αποκαλύπτουν τις συνθήκες σχηματισμού αυτού του είδους των συμπολυμερών πολυαμιδίων, αν και ως επί το πλείστον οι δομές τους γίνονται γνωστές μέσα από πατέντες ή μέσα από άλλα στοιχεία που δίνονται, όπως για παράδειγμα το πλήθος των ακραίως ομάδων τους.



Εικόνα 2. 2 - Γενική αντίδραση πολυμερισμού και τα βασικότερα πολυμερή για παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων. [6]

Όπως και για τα αλειφατικά πολυαμίδια, για την παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων λαμβάνει χώρα μία εξώθερμη αντίδραση, για τη δημιουργία ιοντικών δεσμών των ακραίων ομάδων των μονομερών και τελικά, την παραγωγή του αντίστοιχου άλατος. Η διεργασία πολυμερισμού είναι σύνηθες να συμβαίνει σε συνθήκες διαλύματος των μονομερών, είτε αιθανόλης είτε νερού. Για την παραλαβή του άλατος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, γίνεται χρήση διαφόρων μεθόδων, με την πιο συνήθη την καταβύθιση του με χρήση διαλύτη στον οποίο το άλας του πολυαμιδίου δεν είναι διαλυτό, όπως για παράδειγμα η μεθανόλη ή η ισοπροπανόλη. Για το μετέπειτα πολυμερισμό του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος, γίνεται χρήση διάφορων τύπων αντιδραστήρων, οι οποίοι ορίζουν τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ενδεικτική είναι και η χρήση της μεθόδου του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ- Solid State Polymerization, SSP).[9]

Μία ενδιαφέρουσα τεχνική παραγωγής ημιαρωματικών πολυαμιδίων, βασίζεται σε μία αναφορά του *R.J. Gaymans* το 1985[8]. Σύμφωνα με αυτή, η διεργασία σύνθεσης των αλάτων είναι η στερεά προσθήκη του δικαρβοξυλικού οξέος σε υδατικό διάλυμα διαμίνης. Σύμφωνα με αναφορά του για τη σύνθεση του PA 4.T, παρασκευάζεται διάλυμα τετραμεθυλενοδιαμίνης, σε αναλογία 10,6% w/v με νερό. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται στοιχειομετρική ποσότητα τereφθαλικού οξέος. Η θερμοκρασία της αντίδρασης καθορίζεται στους 60°C και από ένα σημείο και μετά το διάλυμα γίνεται διαυγές. Κατά την αντίδραση αυτή παρασκευάζεται το άλας του PA 4.T. Για την παραλαβή του άλατος, το διάλυμα, αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου (25°C), προστίθεται σε αιθανόλη. Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται βρίσκεται σε αναλογία 1:2 με το αρχικό νερό που έχει προστεθεί στην αντίδραση. Το άλας διηθείται, ξεπλένεται και ξηραίνεται. Για τον πολυμερισμό πλέον του άλατος, γίνεται χρήση ή αυτόκλειστου αντιδραστήρα των 100 ml, στον οποίο προστίθενται 10 g από το πολυαμιδικό άλας μαζί με 3 g διαλύτη, ή με την τεχνική του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, κατά την οποία προστίθεται το προπολυμερές απαλαγμένο από υγρασία σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Και στις δύο περιπτώσεις, είναι απαραίτητη η χρήση αζώτου ως φέρων αέριο, για να διατηρήσει αδρανή την

ατμόσφαιρα της αντίδρασης. Οι συνθήκες που επικρατούν στην πρώτη περίπτωση είναι πίεση 5 bar, στους 210°C για δύο ώρες. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά, και υπολογίζεται ότι απαιτούνται 60 λεπτά για να πιάσει τους 210°C.

Η τεχνική που χρησιμοποίησε ο *D. Kemmish*^[6] για την παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων διαφέρει από αυτή που παρουσίασε ο *R.J. Gaymans*. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ο πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδίων πραγματοποιείται με βαθμιαία απομάκρυνση του νερού, το οποίο έχει προστεθεί ως διαλύτης για τα μονομερή. Η διεργασία απομάκρυνσης λαμβάνει χώρα κάτω από πίεση και υψηλή θερμοκρασία. Μπορεί επιπλέον να πραγματοποιηθεί συμύκνωση σε στερεή κατάσταση των μονομερών, γεγονός που οδηγεί σε πολυμερή με αυξημένο μοριακό βάρος.^[6]

Μία εμπορική σύνθεση του PA 6.Τ, βασίζεται στην παρασκευή ενός διαλύματος των μονομερών του, σε ανάλογια 20% w/v με διαλύτη την δι-αιθυλοφωσφο-αιθυλ-μεθυλομιδαζόλη (EMIM DEP). Για το διάλυμα αυτό ορίζεται θερμοκρασία 150°C, στην οποία και παραμένει για 48 ώρες. Στη συνέχεια το προϊόν είναι έτοιμο προς ανάλυση και χρήση.^[10]

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια μπορούν να μορφοποιηθούν με τις κλασσικές θερμοπλαστικές τεχνικές. Ωστόσο πρέπει να έχουν περάσει από την διεργασία της ξήρανσης πριν την επεξεργασία τους. Αν δεν είναι απολύτως απαλλαγμένα από υγρασία μπορεί να υπάρξουν ατέλειες στην εμφάνισή τους και να γίνουν περισσότερο εύθραυστα εξαιτίας της ελάττωσης του μοριακού τους βάρους. Η διάρκεια καθώς και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η ξήρανση πρέπει να ελέγχεται ώστε να αποφευχθεί ο αποχρωματισμός του υλικού. Για τον λόγο αυτό συχνά συνιστανται ξηραντήρες υπό κενό. Στο καλούπι μορφοποίησης απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να αναπτυχθεί υψηλή κρυσταλλικότητα στο τελικό υλικό. Οι θερμοκρασίες και στην περίπτωση αυτή πρέπει να έχουν κάποια οριακή τιμή, αφού οι υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής μπορεί να οδηγήσουν το υλικό σε υποβάθμιση.

2.4. Υπάρχουσες και Μελλοντικές Εφαρμογές Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια βγήκαν στην επιφάνεια για να αποτελέσουν μία μέση λύση ανάμεσα στις χαμηλές θερμικές αποδόσεις των αλειφατικών πολυαμιδίων και στην υψηλή τιμή των αρωματικών. Τα προϊόντα τους εμφανίζονται με πολλών ειδών τροποποιήσεις, όπως ενισχυμένα με ίνες γυαλιού, με προσθήκη διαφόρων τροποποιητών, με επιβραδυντικά καύσης, καθώς και με ανεπτυγμένες συγκεκριμένες ιδιότητες τους, όπως τις ηλεκτρικές ιδιότητες.^[6]

Τα προϊόντα που είναι κατασκευασμένα από ημιαρωματικά πολυαμίδια βρίσκουν συχνά εφαρμογή σε μηχανολογικά στοιχεία των αυτοκινήτων. Τα οφέλη

που μπορεί κανείς να εκμεταλλευτεί στην συγκεκριμένη εφαρμογή τους, είναι η επαρκής θερμική τους αντίσταση κατά της γήρανσης του υλικού κατά τον χρόνο ζωής του και το γεγονός ότι μορφοποιούνται εύκολα και το τελικό προϊόν έχει καλή εξωτερική εμφάνιση. Επιπλέον, τα πλεονεκτήματα του υλικού στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες το καθιστούν ικανό για αυτού του είδους τις εφαρμογές. Στα παραπάνω πλεονεκτήματα προστίθεται το γεγονός της εύκολης βαφής του υλικού και της συγκολλησιμότητας του. Παραδείγματα εφαρμογών στο τομέα αυτό είναι ορισμένα εξαρτήματα σε ηλεκτρικές αντλίες νερού και στο περίβλημα του θερμοστάτη, τμήματα της μηχανής, ψηφιακές βαλβίδες νερού, τμήματα από τα φίλτρα καυσίμων, στοιχεία από το μηχανισμό ανακύκλωσης καυσαερίων, ορισμένες φλάντζες, περιβλήματα σε συστήματα ελέγχου και συσκευές για τον φυλακισμό του θορύβου.

Ένας άλλος τομέας εφαρμογής των ημιαρωματικών πολυαμιδίων είναι ο ηλεκτρονικός και ηλεκτρολογικός εξοπλισμός. Οι βασικοί λόγοι εφαρμογής τους στον τομέα αυτό είναι τόσο η αντίστασή τους στη ζέση και στην υγρασία, όσο και η συμβατότητα τους με συγκεκριμένες τεχνολογίες συγκόλλησης, για παράδειγμα τεχνολογία συγκόλλησης απουσία μολύβδου (lead-free). Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν τον φωτισμό LED, επιφάνειες τοποθέτησης στοιχείων τεχνολογίας, μέρη κινητήρα και περιβλήματα από συστήματα ελέγχου. Τα πολυφθαλαμίδια χρησιμοποιούνται επίσης κατά την κατασκευή της βασικής πλακέτας μνήμης για φορητούς υπολογιστές και για λοιπές κάρτες μνήμης. Προσφέρουν ένα ανοιχτόχρωμο φυσικό χρώμα, που συνδυάζεται με την καλή τους συμπεριφορά στην υπεριώδη ακτινοβολία και την σταθερότητα της δομής τους. Παρουσιάζουν ακόμα και καλή πρόσφυση στο μέταλλο και στη σιλικόνη. Αυτό το γεγονός επιτρέπει τη δημιουργία πιο ισχυρών και αποδοτικών LED, που ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Με πρόσθετα για καλύτερες θερμικές ιδιότητες, το υλικό βελτιώνει την ικανότητα εφαρμογής του σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Πολλές μικρές οικιακές συσκευές, όπως ηλεκτρικά εργαλεία και είδη κηπουρικής, περιέχουν ημιαρωματικά πολυαμίδια. Οι συμβατικοί διακόπτες που μέχρι πρότινος χρησιμοποιούνταν σε διάφορες οικιακές συσκευές, όπως σε πλυντήρια, έχουν αρχίσει να αντικαθίστανται από αντίστοιχους που κατασκευάζονται με χρήση νέων και περισσότερο ανθεκτικών υλικών, γεγονός που ανοίγει όλο και περισσότερες πόρτες για την χρήση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων.

Πολλά ελαστικά εξαρτήματα στερεώνονται από σύνθετες δομές που περιέχουν μεταλλικά τμήματα. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια μπορούν να χαρακτηριστούν ιδιαίτερα σταθερά μετά από βουλκανισμό τους, προσφέροντας με τον τρόπο αυτό μία εναλλακτική λύση με μικρότερη μάζα, που ταυτόχρονα αντιστέκεται και στην διάβρωση. Η συγκεκριμένη λύση καταλήγει να είναι και πιο οικονομική. Τα εξαρτήματα αυτά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως σε μηχανισμούς στεγανοποίησης.



Εικόνα 2. 3 - Εφαρμογές των ημιαρωματικών πολυαμιδίων.

Η ρητίνη του πολυαμιδίου MXD.6 προσφέρει πολύ υψηλές μηχανικές αντοχές και ακαμψία για μικρά σε πλάτος εξαρτήματα, χωρίς να παρουσιάζονται περιπτώσεις σχισμού του υλικού. Τα προϊόντα από το συγκεκριμένο υλικό, φαίνονται και έχουν την αίσθηση μετάλλου. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την καλή αισθητική που αποδίδει, επιτρέπει στο υλικό να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπως το περίβλημα κινητών τηλεφώνων, στοιχεία ραπτομηχανών, χειρολαβές αυτοκινήτων, περιβλήματα για καθρέφτες και για προβολείς.[6]

Τέλος, πολλές μελέτες υπάρχουν πάνω στην παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων για γενικές χρήσεις. Μελετάται για παράδειγμα η χρήση ημιαρωματικών πολυαμιδικών υλικών για μεμβράνες αφαλάτωσης για διαχωρισμό μέσω αντίστροφης όσμωσης ή στον ιατρικό τομέα μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για αιμοκάθαρση. Πρόσφατα περιγράφηκε μία βιοσυμβατή ημιαρωματική πορώδη μεμβράνη, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ιατρικούς σκοπούς, ως αποστειρωτική μεμβράνη αιμοκάθαρσης. [11],[12]

Βιβλιογραφία

- [1]. Elsabee, M., Nassar, M., El-Begawy, S. Preparation and Characterization of Some Aromatic/Aliphatic Polyamides. American Journal of Polymer Science. 2012;2(1):7-13.
- [2]. Κατερέλος, Δ. Μηχανική συμπεριφορά σε στατική και δυναμική καταπόνηση σύνθετων υλικών με παρουσία τάσης. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών. Πανεπιστήμιο Πατρών. 2009.
- [3]. Yang, H. Comprehensive Composite Materials. ed. Elsevier Science Publications.2000.
- [4]. Gallini, J. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc..Vol.3: 558-581.
- [5]. Weber, J. Polyamides, General. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc..2006.1-47.
- [6]. Kemmish, D. Practical Guide to High Performance Engineering Plastics. Smithers-Rapra.2011.
- [7]. Marchildon, K. Polyamides-Still Strong After Seventy Years, Macromo React. Eng. 2011;5:22-54.
- [8]. Gaymans, R.J. The Synthesis and Some Properties of Nylon 4,T. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.1985;23:1599-1605.
- [9]. Boussia, A., Vouyiouka, S., Porfiris, A., Papaspyrides, C. Long-Aliphatic-Segment Polyamides: Salt Preparation and Subsequent Anhydrous Polymerization. Macromol. Mater. Eng.2010;295:1-10.
- [10]. Faissal, A., El, T. Mixing of two or more solid polymers. US 0311918. 2010.
- [11]. Mohamed, N.A., Al-Dossary, A.O.H. Structure-property relationships for novel wholly aromatic polyamide-hydrazides containing various proportions of para-phenylene and meta-phenylene units, III. Preparation and properties of semi-permeable membranes for water desalination by reverse osmosis separation performance. European Polymer Journal.2003;39:1653-1667.
- [12]. Takai, M., Matsumoto, Y., Sekiguchi, K., Kakiuchi, T., Tsuruta, K., Shimizu, T. Porous membrane. US 7364660.2008.

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι Ανάλυσης Μονομερών και Πολυμερών

Για τον χαρακτηρισμό των ληφθέντων προϊόντων από τις πειραματικές διεργασίες, που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, έγινε χρήση ποικίλων μεθόδων ανάλυσης. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των πολυαμιδικών αλάτων. Συμπεριλαμβάνουν τόσο θερμικές μεθόδους, όπως την θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), όσο και άλλες φυσικές και χημικές μεθόδους, όπως υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), το οπτικό μικροσκόπιο και η ανάλυση ακραίων ομάδων. Στην συνέχεια του κεφαλαίου αυτού θα γίνει περιγραφή της αρχής λειτουργίας των συγκεκριμένων μεθόδων.

3.1. Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), η θερμική ανάλυση ορίζεται ως 'ένα σύνολο τεχνικών', κατά τις οποίες μετρώνται οι φυσικοχημικές ιδιότητες μιας ουσίας ή ενός μίγματος ουσιών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα.^[1] Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα μπορεί να περιλαμβάνει θέρμανση ή ψύξη με καθορισμένο ρυθμό ή διατήρηση του δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία ή οποιαδήποτε εναλλαγή αυτών. Η ατμόσφαιρα που βρίσκεται το δείγμα μπορεί να είναι περιβάλλον αδρανούς αερίου, οξειδωτική ατμόσφαιρα, δραστικό αέριο ή κενό.

Οι θερμοαναλυτικές τεχνικές γνωρίζουν σήμερα ευρύτατη διάδοση στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό υλικών, καθώς επίσης και στον ποιοτικό έλεγχο και τον έλεγχο διεργασιών. Τα υλικά που εξετάζονται είναι κυρίως πολυμερή, κεραμικά, τρόφιμα, κράματα και φαρμακευτικά υλικά. Επίσης οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μελέτη πρόδρομων ουσιών, καθώς και για τον καθορισμό άριστων συνθηκών σε διεργασίες σύνθεσης νέων υλικών.

3.1.1. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA)

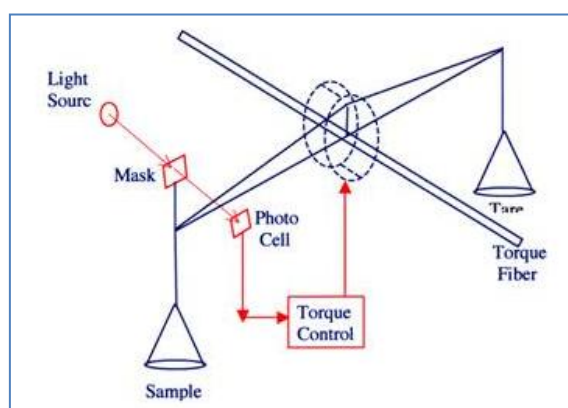
Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα (βάρος) του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον.^[1] Αποτελεί μία από τις βασικές θερμικές μεθόδους. Αναπτύχθηκε το 1915 από τον K. Honda. Από τότε το όργανο αυτό έχει θεαματικά βελτιωθεί όσον αφορά την ευαισθησία, τον έλεγχο των λειτουργικών παραμέτρων (ρυθμός θέρμανσης, ατμόσφαιρα κ.λπ.), καθώς και στην αυτόματη καταγραφή της καμπύλης διαφοράς βάρους Δm , σε σχέση με την θερμοκρασία T.

Η αρχή της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) βασίζεται στη μεταβολή βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η μάζα του δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της, ενώ

διατηρείται ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγόμενων προϊόντων, η οποία μπορεί να είναι οξειδωτική (π.χ. O₂, αέρας) ή αναγωγική (π.χ. He, N₂, Ar). Η θερμοσταθμική ανάλυση εφαρμόζεται στην παρακολούθηση φαινομένων αποσύνθεσης και οξείδωσης, που έχουν σαν συνέπεια μεταβολές στη μάζα του δείγματος. Επίσης, χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις εξάχνωσης, εξάτμισης και εκρόφησης αερίων συστατικών από δείγματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μελετάται η θερμική αποσύνθεση αερίων συστατικών των πολυμερών και η διασάφηση του μηχανισμού γήρανσης, ενώ, μέσω της μεθόδου, είναι επιπλέον δυνατοί η ταυτοποίηση πολυμερών και ο προσδιορισμός προσμίξεων σε αυτά, π.χ. σταθεροποιητών.[2]

Σημαντικές παράμετροι στην θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG οργάνου είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων/επεξεργασίας δεδομένων (instrument control/data handling). Το κύριο μέρος ενός θερμοζυγού αποτελείται από έναν αξιόπιστο και ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό. Η ευαισθησία του είναι συνήθως της τάξης του μg, ενώ η μέγιστη ποσότητα δείγματος φτάνει το g. Ποικίλοι μηχανισμοί ζύγισης χρησιμοποιούνται με επικρατέστερο το μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου (Εικόνα 3. 1). Όταν το δείγμα προστεθεί στο ζυγό, ο άξονας του ζυγού εκτρέπεται από την αρχική του θέση. Την εκτροπή την συλλαμβάνει το φωτοκύτταρο, που ενεργοποιεί ένα ηλεκτρικό κινητήρα για την επαναφορά του άξονα του ζυγού στην ισορροπία. Το ρεύμα που καταναλώνεται για την επαναφορά είναι ευθέως ανάλογο της αλλαγής του βάρους.



Εικόνα 3. 1 - λειτουργίας φούρνου με μηχανισμό ζύγισης μηδενικού σημείου. [3]

Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας του φούρνου εξαρτάται από τα υλικά κατασκευής του. Για φούρνους που φτάνουν μέχρι 1000°C χρησιμοποιείται κυρίως χαλαζίας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως 1600°C (που αποτελεί το υψηλότερο όριο) χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά, όπως η αλούμινα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι τοποθέτησης του ζυγού σε σχέση με τον φούρνο, με πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, είναι πολύ βασικό το δείγμα να βρίσκεται σε θερμοκρασιακή ζώνη με ενιαία θερμοκρασία, και ο μηχανισμός ζύγισης

του φούρνου να προστατεύεται από την ακτινοβολία της θερμότητας και από διαβρωτικά αέρια που εκλύονται κατά την διάρκεια αποσύνθεσης του δείγματος. Για τον λόγο αυτό, διοχετεύεται αδρανές αέριο στο χώρο που βρίσκεται ο μηχανισμός ζύγισης κατά την διάρκεια της μέτρησης. Εξωτερικά ο φούρνος ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με κλειστό σύστημα ψύξης. Τέλος, για τον έλεγχο όλων παραμέτρων του οργάνου και την αποθήκευση και την επεξεργασία των δεδομένων, έχουν ενσωματωθεί στα σύγχρονα όργανα οι Η/Υ. Εκτός από την καμπύλη TG, υπολογίζουν την πρώτη παράγωγο της καμπύλης Δm σε σχέση με την T , που καλείται Διαφορική Θερμοβαρουμετρική καμπύλη (DTG- Differential Thermogravimetry). Επίσης δίνουν τα ποσοστά μεταβολής βάρους σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή αλλαγής.

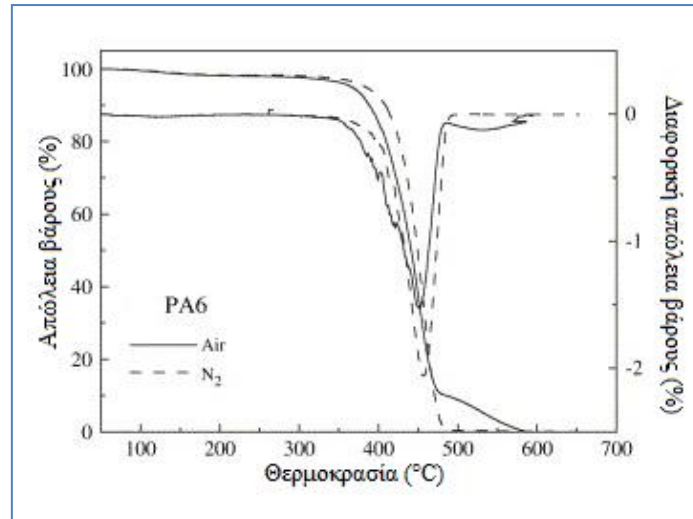
Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στην μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη DTG βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερεκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από την μελέτη των γραφημάτων TG και DTG, προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με την θερμική συμπεριφορά του υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι οι θερμοκρασίες έναρξης, λήξης και μέγιστο ρυθμού μεταβολής βάρους και η ποσοτική απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους.



Εικόνα 3. 2 - Συσσκευή TGA/DSC HT1 της Mettler Toledo.

Στην Εικόνα 3. 3 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό θερμογράφημα TG και DTG για το εμπορικό πολυαμίδιο 6.

Το μοντέλο της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι TGA/DSC 1 της εταιρίας Mettler, Toledo.

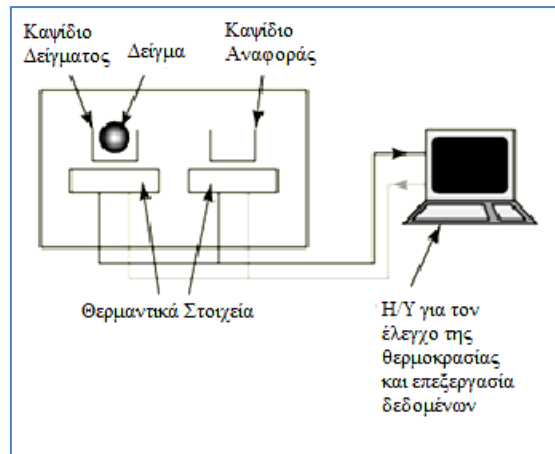


Εικόνα 3. 3 - Θερμογράφημα TG και DTG για PA 6 σε συνθήκες αέρα και αδρανούς N₂[4]

3.1.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential scanning calorimetry - DSC)

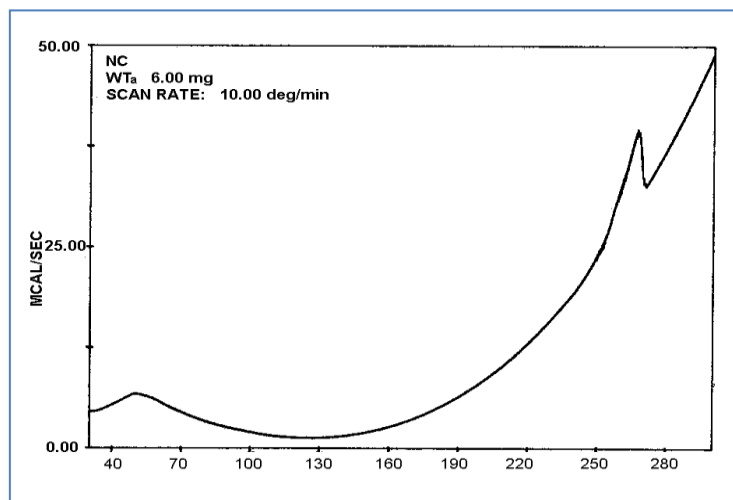
Η αρχή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μίας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η μέθοδος DSC ανακαλύφθηκε από το Boersma το 1955. [1] Κατά την ανάλυση με DSC, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμικό περιεχόμενο που απαιτείται για να κρατηθούν το δείγμα και η αναφορά στην ίδια θερμοκρασία. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων.[5]

Σχετικά με τη διαδικασία μέτρησης, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3. 4. Το ένα περιέχει το δείγμα που φέρεται προς ανάλυση, ενώ το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Γίνεται χρήση αερίου (N₂), με σκοπό την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο περιβάλλον του δείγματος. Ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης. Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο, επομένως το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



Εικόνα 3. 4 - Γενική μορφή διάταξης DSC.[6]

Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι 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 (Εικόνα 3. 5), όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.[6]



Εικόνα 3. 5 - Τυπικό θερμογράφημα DSC του PA 6,6.

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 τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση :

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



Εικόνα 3. 6 - Συσκευή DSC 1 της Mettler Toledo.

Για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή μοντέλου DSC 1 STARe της εταιρίας Mettler, Toledo καθώς και η συσκευή μοντέλου Perkin Elmer Hyper DSC.

3.2. Ανάλυση Ακραιών Ομάδων

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μια μη-θερμοδυναμική και άμεση μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) των πολυμερών, η οποία στηρίζεται στον προσδιορισμό του αριθμού των γραμμομορίων των ακραιών ομάδων σε δεδομένη μάζα πολυμερούς. Ο αριθμός των ακραιών ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και υπολογίζεται, έτσι, ο συνολικός αριθμός μακρομορίων, που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος (Εξίσωση 3.2). Επιπλέον, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης πολυμερισμού, η ανάλυση των ακραιών ομάδων επιτρέπει τον υπολογισμό της μετατροπής της αντίδρασης βάσει των ελεύθερων ομάδων, που βρίσκονται σε έλλειμμα (Εξίσωση 3.3).

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{[\text{COOH}] + [\text{NH}_2]} \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

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

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

Η ανάλυση ακραιών 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:

1. Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.
2. Ο αριθμός και ο τύπος των ακραιών ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.

3. Άλλες δραστικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την ανάλυση, πρέπει είτε να απουσιάζουν, είτε να είναι δυνατή η διόρθωση του αποτελέσματος, λόγω της επίδρασης τους.
4. Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.

Το άνω όριο για ακριβείς μετρήσεις του εξαρτάται από την ευαισθησία της χρησιμοποιούμενης τεχνικής, αλλά τυπικά είναι $1 \cdot 10^4$ - $1,5 \cdot 10^4$ g/mol.^[2] Οι χημικές διεργασίες για τον προσδιορισμό ακραίων ομάδων, όπως είναι η τιτλοδότηση, γίνονται ευαίσθητες για μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 25000 g/mol, αφού, πάνω από την τιμή αυτή, η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων είναι πολύ μικρή για ακριβή ποσοτική ανάλυση. Η μέθοδος ενδείκνυται για πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού, π.χ. για πολυεστέρες (-OH και -COOH ακραίες ομάδες), για πολυαμίδια (-NH₂ και -COOH) και πολυουρεθάνες (-OH και -NCO). Πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού, όπως βινυλικά πολυμερή, έχουν, συνήθως, δομή που δεν είναι σαφώς προσδιορισμένη και υψηλή μοριακή μάζα, γεγονός που καθιστά την ανάλυση ακραίων ομάδων ανακριβή μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού τους βάρους.

Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσδιορισμού συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων είναι η τιτλοδότηση, η φασματοσκοπία, όπως φασματοσκοπία υπεριώθρου, φασματοσκοπία μάζας, καθώς και η αέρια χρωματογραφία, όπου εκτιμούνται τα προϊόντα αντίδρασης των ακραίων ομάδων. Η χρωματομετρία αποτελεί, επιπλέον, μια τεχνική προσδιορισμού των πολυαμιδικών αμινομάδων, οι οποίες αντιδρούν με δινιτροφθοροβενζένιο και το έγχρωμο παράγωγο του δινιτροβενζενίου ανιχνεύεται χρωματομετρικά.

Για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών, χρησιμοποιείται συχνά η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου (-NH₂ και -COOH) προσδιορίζονται, κατά την τιτλοδότηση, με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα.

Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση π.χ. των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος ή βάσεως, αντίστοιχα, στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την 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 αγωγομετρικά, ποτενσιομετρικά ή με την χρήση δείκτη.

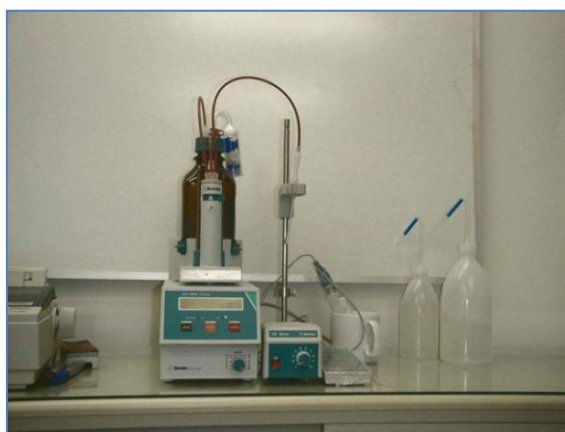
Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (V_{EP}) σύμφωνα με την Εξίσωση 3.4. Η

συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες, εκφράζεται σε χιλιογραμμοϊσοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 10^6 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent/ 10^6 g πολυμερούς).

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδοότη}} * V_{EP}}{m} \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

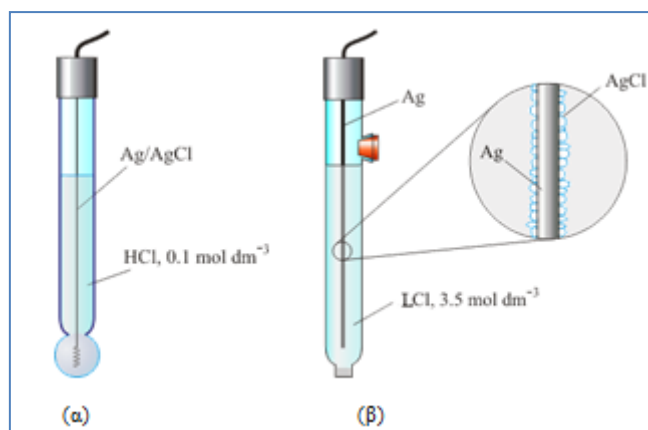
όπου, C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, $N_{\text{τιτλοδοότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδοότη και m η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου.

Στην παρούσα εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδοότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδοότηση με αυτόματο τιτλοδοότη (716 DMS Titrimo, Brinkmann Instruments, INC.) (Εικόνα 3. 7). Ο αυτόματος τιτλοδοότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδοότησης, 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 τιτλοδοτεείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδοότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



Εικόνα 3. 7 - Αυτόματος τιτλοδοότης για τον αναλυτικό προσδιορισμό ακραίων ομάδων (716 DMS Titrimo, Brinkmann Instruments, INC.).

Το δυναμικό του διαλύματος προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου $\text{Ag}/\text{AgCl} \text{ Li}^+\text{Cl}^-$ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα LiCl σε αιθανόλη. Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό.



Εικόνα 3. 8 - α). Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και β) Αργύρου (αναφοράς). [6]

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 τετημένων. 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.[2]

3.3. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (IR)

Η υπέρυθρη ακτινοβολία (Infrared – IR) ανακαλύφθηκε από τον Sir William Herschel στα 1800. Ερευνούσε την ενέργεια που συνδέεται με τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος. Το ηλιακό φως εστιαζόταν σε ένα πρίσμα, για να παραχθεί το ευρέως γνωστό ορατό φάσμα. Στη συνέχεια, ένα θερμόμετρο μετακινούνταν αργά κατά μήκος του ορατού φάσματος από το ιώδες ως το ερυθρό φως και η θερμοκρασία που έδειχνε καθώς διέσχισε το φάσμα καταγράφονταν. Καθώς ο Herschel μετρούσε τις διαφορετικές θερμοκρασίες του φάσματος, παρατήρησε ότι όλα τα χρώματα είχαν θερμοκρασίες υψηλότερες από ένα θερμόμετρο-μάρτυρα κι ότι οι θερμοκρασίες αυξάνονταν όταν μετακινούσε το θερμόμετρο από το ιώδες προς το ερυθρό φως του φάσματος. Αφού κατέγραψε το γεγονός, αποφάσισε να μετρήσει τη θερμοκρασία ακριβώς χαμηλότερα από την ερυθρή περιοχή του φάσματος, σε μια περιοχή όπου δεν φαινόταν να υπάρχει ηλιακό φως και ανακάλυψε ότι αυτή η περιοχή είχε την υψηλότερη θερμοκρασία από όλες τις προηγούμενες. Την περιοχή αυτή την ονόμασε ‘calorific rays’ και βρήκε ότι αυτές μπορούσαν να ανακλαστούν (reflected), να διαθλαστούν (refracted), να απορροφηθούν (absorbed) και να μεταδοθούν (transmitted) διαμέσου των υλικών, όπως ακριβώς και το ορατό φως. Από αυτά τα ευρήματα, ο Herschel ορθά συμπέρανε ότι θα πρέπει να υπάρχει και φως μη ορατό από το ανθρώπινο μάτι, πέρα (χαμηλότερα) από την ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτές οι ‘calorific rays’ αργότερα μετονομάστηκαν σε υπέρυθρο φως.

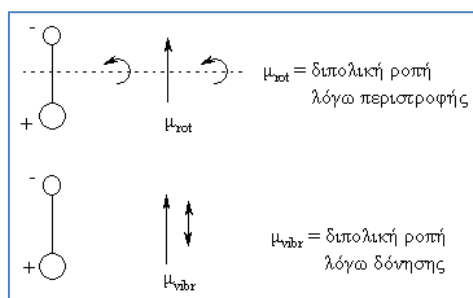
Τα πειράματα με το υπέρυθρο φως συνεχίσθηκαν και οδήγησαν στην κατασκευή του πρώτου φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου το 1835. Έτσι η υπέρυθρη φασματοσκοπία διαδόθηκε και καθιερώθηκε ως σημαντικό εργαλείο στο χημικό χαρακτηρισμό ενώσεων κατά τις δεκαετίες μεταξύ 1850 και 1900, μέσω των πρωτοποριακών εργασιών των Coblenz και Angstrom. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος που εκτείνεται από το τέλος της ορατής περιοχής έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8 έως 300 μm , διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- ▶ το εγγύς IR (800 nm έως 2,5 μm).
- ▶ το μέσο IR (2,5 μm έως 50 μm).
- ▶ το άπω IR (50 μm έως 300 μm).^[7]

Για τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιείται συνήθως η περιοχή του φάσματος με μήκος κύματος από 2 μέχρι 50 μm , δηλαδή εκείνη η περιοχή που αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4000 μέχρι 200 cm^{-1} και επομένως ανήκουν στο μέσο IR. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στην δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR – active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα, π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας.

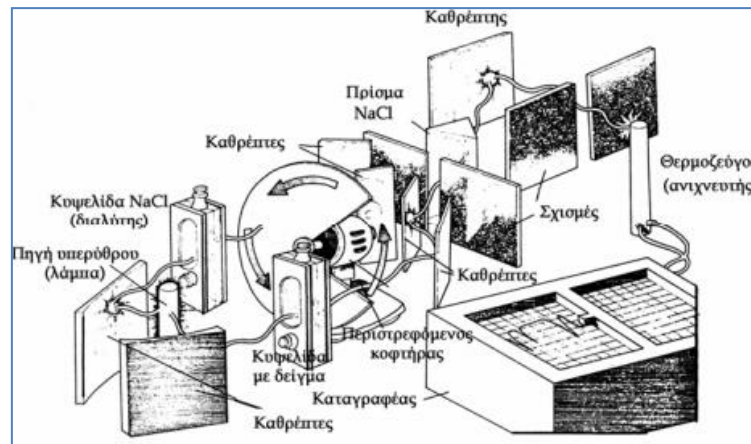
Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.



Εικόνα 3. 9 - Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής (μ_{rot}) και δόνησης (μ_{vibr}).^[7]

Επίσης για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα επιβάλλει το μόριο να μην είναι συμμετρικό. Έτσι διατομικά ομοατομικά μόρια, όπως είναι το H_2 , N_2 κ.λπ. δεν δίνουν υπέρυθρο φάσμα (IR-inactive). Η πολλαπλότητα των δονήσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα παράγει το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου, το οποίο

αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει ως δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) της ένωσης και της διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών ομάδων της.



Εικόνα 3. 10 - Σχεδιάγραμμα της εικόνας ενός φασματόμετρου IR. [8]

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και τη συγκέντρωση της στο διάλυμα δίνεται από το νόμο Beer Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 \exp(-acl) \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

όπου I_0 είναι η ένταση (ενέργεια) της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στο δείγμα, c η συγκέντρωση, l το πάχος του δείγματος και a είναι ο συντελεστής απορρόφησης.

Η εξίσωση 3.5 μπορεί να μετατραπεί στην:

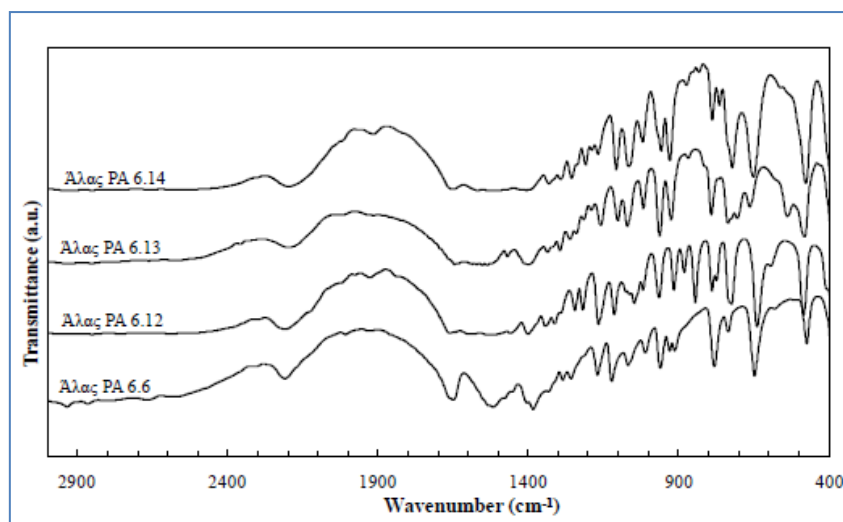
$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (\text{Εξίσωση 3.6})$$

όπου ϵ καλείται ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις.

Συνήθως, τα φασματόμετρα καταγράφουν σε γραμμική μορφή, όπου στην αριστερή κάθετη πλευρά έχουμε την % Διαπερατότητα (% Transmittance) και στην οριζόντια πλευρά τις συχνότητες σε κυματριθμούς. Η εξίσωση 3.6 μπορεί να γραφτεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα και η οπτική πυκνότητα A :

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \log \frac{100}{\%T} = \epsilon cl \quad (\text{Εξίσωση 3.7})$$

Η διαπερατότητα αλλάζει από 100% μέχρι 0%, ενώ η οπτική πυκνότητα (A) είναι από το 0 μέχρι το άπειρο(∞).[8]



Εικόνα 3. 11 - Ενδεικτικά διαγράμματα FTIR (Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier) για αλειφατικά πολυαμιδικά αλάτια.

Κατά την πειραματική ανάλυση των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων, έγινε ανάλυσή τους με υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι μοντέλο Nicolet 6700, και για την ανάλυση των δεδομένων το λογισμικό OMNIC 7.1.

3.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

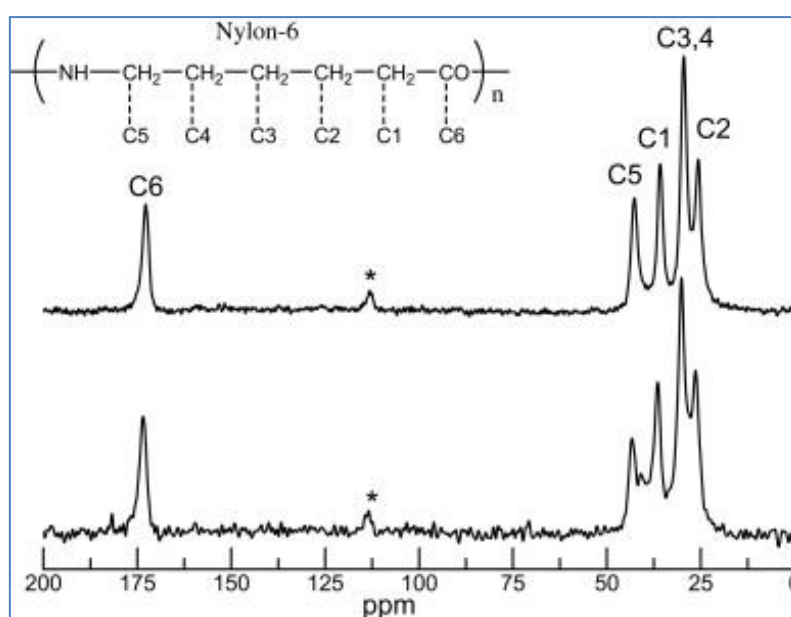
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear magnetic Spectrometry-NMR) είναι μία μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων, από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί, με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος συντονισμός.

Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλεπίδρασή της με τους πυρήνες του αναλυτή, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων, για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους και για το χημικό περιβάλλον των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων.

Τα πρώτα πειράματα σε φασματομετρία NMR διεξήχθησαν από τους Bloch, του πανεπιστημίου Stanford και Purcell, από το Harvard το 1946, οι οποίοι ανεξάρτητα απέδειξαν ότι η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από πυρήνες ατόμων που βρίσκονται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό των ενεργειακών τους επιπέδων και τον προσανατολισμό των πυρήνων στις αντίστοιχες στάθμες, μετρώντας την ελάχιστη αυτή ενέργεια που απορροφάται

κατά τη μετάβαση των πυρήνων. Για την ανακάλυψη τους αυτή μοιράσθηκαν το 1952 το βραβείο Νόμπελ Φυσικής. Το 1953 παρουσιάστηκε το πρώτο εμπορικό όργανο NMR για τη μελέτη χημικών δομών και η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε ταχύτατα με ποικίλες εφαρμογές στην οργανική χημεία και στη βιοχημεία.

Η φασματομετρία NMR είναι συμπληρωματική των άλλων φασματομετρικών μεθόδων, όπως της φασματομετρίας μάζας και υπέρυθρου για την ταυτοποίηση της δομής ακόμη και εξαιρετικά περίπλοκων μορίων. Επιπλέον συμβάλλει στη στερεοχημική ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων παρέχοντας τη συγκεκριμένη στερεοχημική διάταξη του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σε ένα οργανικό μόριο, δεδομένου ότι οι πυρήνες που εξετάζονται ως επί το πλείστον στο NMR για την οργανική ανάλυση είναι το υδρογόνο (^1H) και ο άνθρακας-13 (^{13}C).



Εικόνα 3. 12 - Χαρακτηριστικό διάγραμμα NMR για πολυαμίδιο 6.

Οι καινούργιες εξελίξεις στη φασματομετρία NMR, όπως ο συνδυασμός με την τεχνική μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR) και η ανάπτυξη δισδιάστατων (2D) και πολυδιάστατων (multidimensional) τεχνικών NMR, έδωσαν άλλες διαστάσεις στη χαρτογράφηση της δομής οργανικών ενώσεων.^[7]

Για τις αναλυτικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα κατά την πειραματική διαδικασία, έγινε χρήση του μοντέλου φασματομέτρου NMR Bruker Avance-300MHz.

3.5. Μικροσκοπία

3.5.1. Οπτικό Μικροσκόπιο

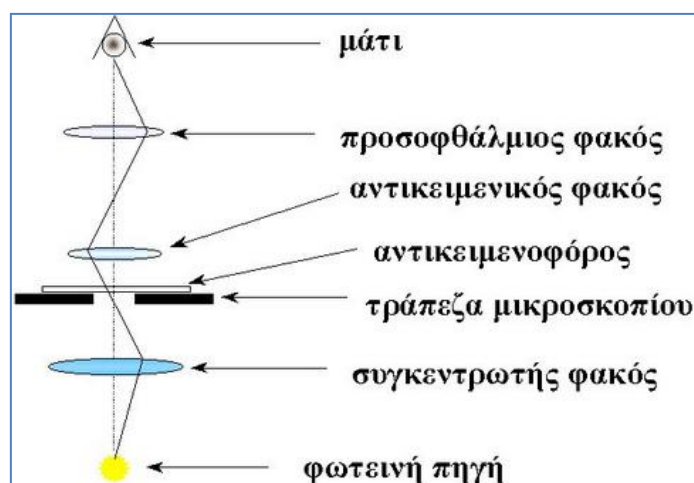
Ως Οπτικά ή Φωτονικά αναφέρονται τα μικροσκόπια εκείνα που χρησιμοποιούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό, δηλαδή από 380 - 760 nm. Ανάλογα με τη διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης

τα οπτικά μικροσκόπια διακρίνονται σε μικροσκόπια φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, κ.λπ..

Η μεγέθυνση ενός οπτικού μικροσκοπίου δίνεται από το τύπο:

$$M=m_1 \cdot m_2 \quad (\text{Εξίσωση 3.8})$$

όπου m_1 και m_2 είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δυο φακών, δηλαδή του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι βάζοντας δυνατότερους φακούς θα ήταν δυνατό να πετύχουμε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις.



Εικόνα 3. 13 - Διάγραμμα των φακών και της πορείας των φωτεινών ακτίνων στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου. [10]

Πράγματι μ' αυτό το σκεπτικό θα βλέπαμε το παρασκεύασμά μας μεγαλύτερο χωρίς όμως να έχουμε πιο μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας ('άδεια μεγέθυνση'), όπως ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνουμε πολύ μια φωτογραφία έτσι που να φαίνονται οι κόκκοι του φιλμ. Υπάρχει μ' άλλα λόγια μια μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση που είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου που ορίζεται ως η ικανότητά του να διακρίνει δυο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά η μια με την άλλη. Η διακριτική ικανότητα (d) ενός οπτικού συστήματος δίνεται από το τύπο:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin a} \quad (\text{Εξίσωση 3.9})$$

όπου d είναι η διακριτική ικανότητα, 0.61 ένας σταθερός αριθμός, λ το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) που χρησιμοποιούμε, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ παρασκευάσματος και φακού και a το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός.

Η εξίσωση 3.10 μας δίνει το αριθμητικό άνοιγμα, A του φακού και εξαρτάται αποκλειστικά από την κατασκευή του φακού.

$$A = n \sin a \quad (\text{Εξίσωση 3.10})$$

Εφ' όσον λοιπόν το φως που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια συνήθως έχει ένα μέσο μήκος κύματος $\lambda=500$ nm και το αριθμητικό άνοιγμα (A) ενός πολύ καλού φακού είναι 1.6, τότε η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα $d=200$ nm=0.2 μ m και η 'χρήσιμη μεγέθυνση' περίπου τη τιμή 1600X. Ένας πρόχειρος, πρακτικός τρόπος υπολογισμού της 'χρήσιμης μεγέθυνσης' που μπορεί να μας δώσει ένας αντικειμενικός φακός, δίνεται από το τύπο:

$$\text{χρήσιμη μεγέθυνση}=1000 \cdot A \quad (\text{Εξίσωση 3.11})$$

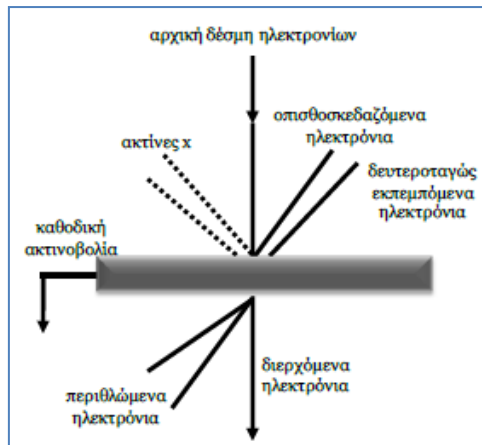
Η παραπάνω εξίσωση εξηγεί πως για να καλυτερέψει η διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνουμε το λ και να αυξήσουμε το A. Επειδή όμως οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί, από πλευράς ποιότητας κατασκευής, είναι σχεδόν τέλειοι, το A δε μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι μας μένει μόνο το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) το οποίο όμως όταν μικρύνει πολύ γίνεται αόρατο. Κατά καιρούς γίνανε διάφορες προσπάθειες βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου χρησιμοποιώντας ακτινοβολίες με μήκος κύματος μικρότερο εκείνου του ορατού φωτός με αποτέλεσμα τη κατασκευή διαφόρων τύπων μικροσκοπίων όπως το υπεριώδες μικροσκόπιο, το μικροσκόπιο ακτινών X και άλλων μεταξύ των οποίων και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στις διάφορες παραλλαγές του.^[10]

Για την παρατήρηση των δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία, έγινε χρήση οπτικού μικροσκοπίου, μοντέλου Leitz Aristomet. Οι φακοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μοντέλο Leitz PL Fluotar, τριών διαφορετικών μεγεθύνσεων (100x, 200x, 500x). Τα δεδομένα συλλέγονταν από H/Y μέσω κάμερας μοντέλου Sony CCD-IRIS.

3.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

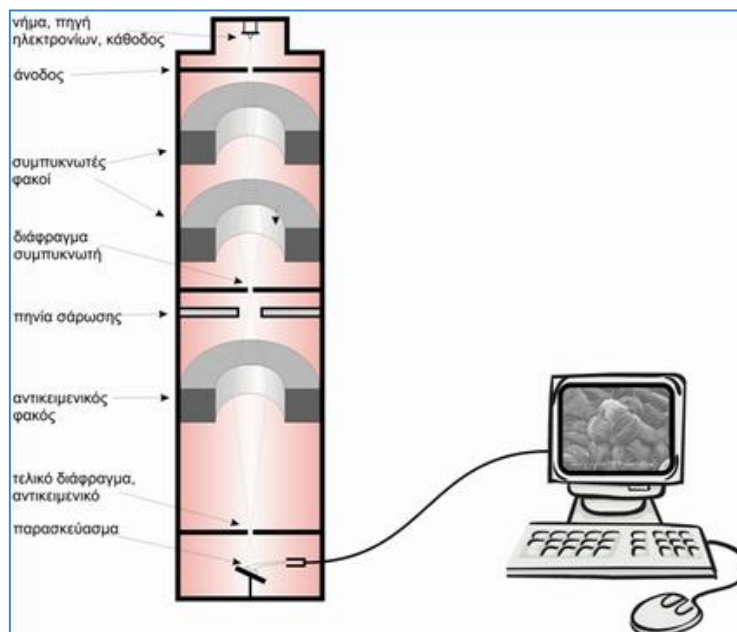
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μία τεχνική παρατήρησης της μορφολογίας των επιφανειών μετάλλων, πολυμερών και κεραμικών. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στη δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda < 1 \text{ \AA}$), γεγονός το οποίο μπορεί να επιτρέψει ακόμα και τη διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και την απεικόνισή τους στη συνέχεια στην οθόνη.

Η θερμική εκπομπή των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται από κάθοδο βολφραμίου και η δέσμη αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος, διερχόμενη από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης. Έχει αποδειχθεί ότι για δυναμικό επιτάχυνσης 100 KV, το μήκος κύματος της δέσμης είναι ίσο με 0,037 \AA . Με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος, όπως περιγράφεται στην Εικόνα 3. 14.



Εικόνα 3. 14 - Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση τους στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος.[9]

Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής, βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας, όπου κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος επιτυγχάνεται η μετατροπή της σε εικόνα, με την βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Η δέσμη των διερχόμενων ηλεκτρονίων προβάλλεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών σε ένα ειδικό πέτασμα και απεικονίζει τη δομή του δείγματος από το οποίο διήλθε. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται εξαρτάται από το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και μπορεί να φτάσει τις 1000000 φορές.[9]



Εικόνα 3. 15 - Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση τρόπου λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μοντέλου Hitachi TM 3000 Tabletop Microscope για την παρατήρηση των δειγμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1]. Παππά, Α. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι, Φασματομετρία Μάζας. Εκδ. Ε.Μ.Π.. Αθήνα. 2004.
- [2]. Βουγιούκα, Σ. Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.
- [3]. Scott, R.P.W. Book V: Thermal Analysis. Physical Chemistry Resource.
- [4]. Li, J., Tong, L., Fang, Z. Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites. Polymer Degradation and Stability. Sept. 2006; 91:9:2046-2052.
- [5]. Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις. Εκδ. Ε.Μ.Π.. 3η έκδοση. Αθήνα. 2009.
- [6]. Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [7]. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Μπ. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι. Εκδ. Συμμετρία. Αθήνα. 2006.
- [8]. Βαλαβανίδης, Α. Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Εκδ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών. Αθήνα. 2006.
- [9]. Μπουσιά, Α. Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητίνων. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [10]. Μάρκου, Σ. Συνεστιακή μικροσκοπία και συστήματα Laser. Πτυχιακή εργασία. Α.Π.Θ. Σχολή θετικών επιστημών-Τμήμα πληροφορικής. Θεσσαλονίκη. 2009.

Κεφάλαιο 4: Σύνθεση Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων

4.1. Εισαγωγή

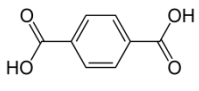
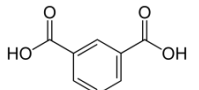
Η εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας βασίστηκε στην παρασκευή και στον χαρακτηρισμό ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων, για την μελέτη των ιδιοτήτων τους. Στόχος υπήρξε ο έλεγχος της δομής τους, της ευκολίας πολυμερισμού τους και των ιδιοτήτων τους, που μετά τον πολυμερισμό τους θα τα καθιστούσαν κατάλληλα υλικά για πολλές εφαρμογές. Έγινε παρατήρηση των συγκεκριμένων πολυαμιδικών αλάτων εξαιτίας των αυξημένων θερμικών τους ιδιοτήτων, σε συνδυασμό με το μικρότερο κόστος παραγωγής τους σε σχέση με τα αρωματικά πολυαμίδια.

Για τη σύνθεση των αλάτων, γίνεται η χρήση μονομερών, σε στοιχειομετρικές αναλογίες, σε μορφή διαλυμάτων ή σε στερεή μορφή. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι έντονα εξώθερμη, και ανάλογα με τις συνθήκες που απαιτούνται για την κάθε μέθοδο, γίνεται χρήση ψύξης ή θέρμανσης. Σε κάθε περίπτωση, ελέγχεται η θερμοκρασία της αντίδρασης και καταγράφεται και, ανά περιπτώσεις, ελέγχεται και το pH σε διάφορες στιγμές κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα, κατά μέσο όρο 1,5 ώρα. Για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος μετά την αντίδραση, έγινε χρήση είτε της διεργασίας της διήθησης, αν το σχηματιζόμενο άλας δεν ήταν διαλυτό στο διαλύτη της αντίδρασης, είτε της διεργασίας της καταβύθισης σε καινούργιο διαλύτη μεγαλύτερου όγκου, στον οποίο το άλας παρουσίαζε διαφορετική διαλυτότητα, και στη συνέχεια της διήθησής του. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με την ξήρανση του αλάτος. Οι συνθήκες ξήρανσης ήταν 60°C για 20 h και σε πίεση 700 mbar. Μετά τη ξήρανση του το άλας φυλάσσεται σε ειδική συσκευασία και σε ξηραντήρα για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από αυτό.

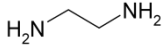
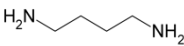
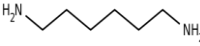
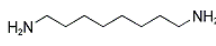
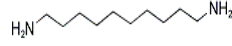
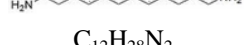
Για την σύνθεση των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων έγινε χρήση μεθόδων, που διαφοροποιούνται μεταξύ τους, τόσο ως προς τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται και τη συγκέντρωση των μονομερών σε αυτούς, όσο και ως προς τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την αντίδραση. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι θα αναλυθούν στην συνέχεια.

Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώθηκε στα ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα τα οποία προέρχονται από αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ και αλειφατική διαμίνη. Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση με βάση το τερεφθαλικό και το ισοφθαλικό οξύ, και μελετήθηκαν περισσότερο οι ιδιότητες των αλάτων που προέρχονταν από τη σύνθεση με το τερεφθαλικό οξύ. Οι διαμίνες που χρησιμοποιήθηκαν διαφέρουν ως προς το μήκος της αλειφατικής τους αλυσίδας. Έγινε χρήση διαμινών με 2, 4, 6, 8, 10 και 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε κυρίως στην χρήση της τετραμεθυλενοδιαμίνης, και στη συνέχεια της εξαμεθυλενοδιαμίνης, με αντίδρασή της με τερεφθαλικό οξύ, και με χρήση διάφορων μεθόδων και διαλυτών.

Πίνακας 4. 1 - Δικαρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά	Όνομα	Μοριακή Δομή - Μοριακός Τύπος	Εταιρία Παραγωγής	Καθαρότητα	M _r (g/mol)
TA	Τερεφθαλικό οξύ - Terephthalic acid	 C ₈ H ₆ O ₄	Merck (Germany)	98%	166.13
IA	Ισοφθαλικό οξύ - Isophthalic acid	 C ₈ H ₆ O ₄	Merck (Germany)	99%	166.13

Πίνακας 4. 2 - Διαμίνες που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά	Όνομα	Μοριακή Δομή- Μοριακός Τύπος	Εταιρία Παραγωγής	Καθαρότητα	M _r (g/mol)	Πυκνότητα (g/ml)
ED	Αιθυλενο διαμίνη - Ethylene diamine	 C ₂ H ₈ N ₂	Sigma- Aldrich (USA)	98%	60.1	0.899
TMD	Τετραμεθυλένο διαμίνη - Tetremethyle diamine	 C ₄ H ₁₂ N ₂	Merck (Germany)	99%	88.15	0.877
HMD	Εξαμεθυλένο διαμίνη - Hexamethylene diamine	 C ₆ H ₁₆ N ₂	Merck (Germany)	99%	116.21	0.840
C ₈	Οκταμεθυλένο διαμίνη - Octamethylene diamine	 C ₈ H ₂₀ N ₂	Acros Organics (UK)	98%	144.26	0.827
C ₁₀	Δεκαμεθυλένο διαμίνη - Decamethylene diamine	 C ₁₀ H ₂₄ N ₂	DSM (The Netherlands)	97%	172.13	0.857
C ₁₂	Δωδεκαμεθυλένο διαμίνη - Dodecamethylene diamine	 C ₁₂ H ₂₈ N ₂	Sigma- Aldrich (USA)	98%	200.36	1.032

Κατά τις πρώτες αντιδράσεις σύνθεσης αλάτων που πραγματοποιήθηκαν, υπολογίστηκε η ποσότητα με βάση την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, που παρουσιάζεται στους Πίνακας 4. 1 Πίνακας 4. 2. Συγκεκριμένα η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι ίση με:

$$\frac{\text{μάζα μονομερούς} \times 100}{\text{καθαρότητα}}$$

Επιπλέον κατά τις αρχικές αντιδράσεις, έγινε χρήση περίσσειας (~5% w/w) διαμίνης, εξαιτίας της έντονης πτητικότητάς της.

4.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας Σύνθεσης Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων

Όπως προαναφέρθηκε, η σύνθεση των αλάτων πραγματοποιήθηκε με διάφορες μεθόδους και κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Οι διαφορές βρίσκονται στους διαλύτες και στη συγκέντρωση των διαλυμάτων των μονομερών, στις συνθήκες ψύξης/θέρμανσης καθώς και στον τρόπο παραλαβής του άλατος μετά το πέρας της αντίδρασης.

4.2.1. Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.

Κατά τη χρήση της παραπάνω μεθόδου, παρασκευάζονται διαλύματα και αιωρήματα, είτε αιθανόλης είτε υδατικά, με υψηλή συγκέντρωση σε μονομερή. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση αλάτων με μονομερή, από τη μία πλευρά το τερεφθαλικό οξύ (TA) και από την άλλη διαμίνες με δύο, τέσσερα και έξι άτομα άνθρακα (ED, TMD, HMD).

Τα διαλύματα και αιωρήματα μονομερών που παρασκευάζονται και οι συγκεντρώσεις τους φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4. 3.

Πίνακας 4. 3 – Χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις της μεθόδου σύνθεσης πολυαμιδικών αλάτων με ανάμειξη διαλυμάτων υψηλών συγκεντρώσεων.

	Διάλυμα σε EtOH	Διάλυμα σε H ₂ O
Δικαρβοξυλικό οξύ (αιώρημα)	50 phr	50phr
Διαμίνη	50% w/v	85% w/v

Όσον αφορά την αμίνη, γίνεται έλεγχος της διαλυτότητας της στην αιθανόλη και στο νερό, αντίστοιχα, ώστε να είναι σίγουρο ότι με την συγκεκριμένη συγκέντρωση θα υπάρξει διάλυση. Για τη διάλυση μερικών αμινών χρειάζεται

περισσότερος χρόνος, αφού δεν έχουν όλες την ίδια διαλυτότητα. Συγκεκριμένα με την αύξηση του αλειφατικού τμήματος των διαμινών που χρησιμοποιήθηκαν, μειώνεται και η διαλυτότητά τους. Το δικαυβοξυλικό οξύ δεν διαλύεται, αλλά δημιουργείται αιώρημα, στο οποίο και προστίθεται το διάλυμα της αμίνης στάγδην.

Όπως έχει προαναφερθεί, η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την διάρκεια σύνθεσης του άλατος είναι έντονα εξώθερμη. Στην συγκεκριμένη μέθοδο, απαιτείται θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Για τον λόγο αυτό, κατά την προσθήκη του διαλύματος της διαμίνης στο αιώρημα του διοξέος, το σύστημα τοποθετείται σε παγόλουτρο. Με τον τρόπο αυτό, και εξαιτίας του εξώθερμου της αντίδρασης, έχει παρατηρηθεί ότι το σύστημα παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\pm 2^\circ\text{C}$). Το διάλυμα διαμίνης προστίθεται στάγδην στο αιώρημα δικαυβοξυλικού οξέος, βοηθώντας έτσι την ομαλή αντίδραση των μονομερών. Επιπλέον, για την σωστή επαφή των αντιδρώντων, το αιώρημα βρίσκεται σε ανάδευση. Το σύστημα παραμένει να αντιδράσει για 1,5 ώρα, κατά μέσο όρο.



Εικόνα 4. 1 - Λιάταξη συστήματος αντίδρασης με τη μέθοδο σύνθεσης ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων με ανάμειξη διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης.

Με τη μέθοδο αυτή, μετά το πέρας της αντίδρασης, δεν παρατηρείται πλήρης διάλυση του άλατος γιατί το νερό που έχει χρησιμοποιηθεί δεν βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα. Έτσι, για να πάρουμε το επιθυμητό προϊόν μετά την αντίδραση, γίνεται χρήση της διεργασίας της διήθησης υπό κενό.

Για τις αντιδράσεις που γίνονται σε διάλυμα αιθανόλης, στην οποία το άλας δεν διαλύεται καθόλου, η διεργασία της διήθησης υπό κενό επαρκεί για να συλλεχθεί όλο το προϊόν. Για την περίπτωση των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα, είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του διηθήματος μετά τη διήθηση, για να ολοκληρωθεί η συλλογή του άλατος. Συγκεκριμένα, τοποθετείται μία ποσότητα ισοπροπανόλης στη φιάλη διήθησης, με αποτέλεσμα το διήθημα να

αναμιγνύεται με αυτή. Η ποσότητα ισοπροπανόλης υπολογίζεται σε αναλογία 2:1 ως προς το διήθημα. Η ισοπροπανόλη βοηθά στην περαιτέρω καταβύθιση του άλατος. Επιπλέον στο στάδιο αυτό της σταδιακής προσθήκης παρατηρείται η δημιουργία μεγάλων κρυστάλλων άλατος, σε σύγκριση με αυτό που συλλέγεται από τη διήθηση μετά την αντίδραση. Σε μερικές περιπτώσεις η προσθήκη του νερού στην ισοπροπανόλη έγινε μετά την διήθηση και με την χρήση παγόλουτρου. Με την μείωση της θερμοκρασίας, μειώνεται και η διαλυτότητα του άλατος και συλλέγεται περισσότερη ποσότητα. Στη συνέχεια, για την παραλαβή του άλατος από το διάλυμα με την ισοπροπανόλη, πραγματοποιείται μία επιπλέον διήθηση.



Εικόνα 4. 2 - Άλας με μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων που λαμβάνεται με προσθήκη του νερού από τη διήθηση σε ισοπροπανόλη.

Το άλας που συλλέχθηκε φέρεται προς ξήρανση μετά τη διαδικασία της διήθησης. Αφού μελετηθεί η μαζική απόδοση της αντίδρασης, με ζύγιση της μάζας του άλατος μετά τη ξήρανση, αποθηκεύεται σε ειδική συσκευασία και σε ξηραντήρα, ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις αντιδράσεων με τη συγκεκριμένη μέθοδο, έγινε χρήση ποσότητας των αντιδραστηρίων υπολογιζόμενη με βάση την καθαρότητά τους. Επιπλέον έγινε χρήση περισσειας 5% w/w διαμίνης. Τα δύο αυτά στοιχεία δεν λήφθηκαν υπόψη μόνο κατά την παρασκευή αλάτων 4.Τ και 6.Τ. Για τα δύο αυτά αλάτια έγινε σύνθεση και με υπολογισμό καθαρότητας αντιδραστηρίων και περισσειας διαμίνης και χωρίς τους παραπάνω υπολογισμούς.

Τα ποσοστά σταθμικής απόδοσης των αντιδράσεων που βασίστηκαν στην παραπάνω μέθοδο κυμαίνονται από 80-90% για τα υδατικά διαλύματα μονομερών, και από 87-99% για τα διαλύματα μονομερών σε αιθανόλη, και θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5.1).

4.2.2. Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.

Και στη μέθοδο αυτή, τα μονομερή αντιδρούν αφού πρώτα έρθουν στην μορφή διαλυμάτων (αιωρήματος για το δικαρβοξυλικό οξύ). Σε αυτή την περίπτωση όμως, τα διαλύματα έχουν χαμηλή συγκέντρωση στα μονομερή. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε μόνο με υδατικά διαλύματα μονομερών. Οι συγκεντρώσεις αυτές φαίνονται στον Πίνακα 4. 4.

Με την μέθοδο αυτή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αλάτων με μονομερή το τερεφθαλικό οξύ (TA) και την τετραμεθυλενοδιαμίνη (TMD), το πολυαμιδικό άλας 4.T.

Πίνακας 4. 4 - Χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις της μεθόδου σύνθεσης πολυαμιδικών αλάτων με ανάμειξη διαλυμάτων χαμηλής συγκέντρωσης.

Διάλυμα σε H ₂ O	
Δικαρβοξυλικό οξύ (αιώρημα)	75 phr
Διαμίνη	70-85% w/v

Στην μέθοδο αυτή, γίνεται προετοιμασία του διαλύματος διαμίνης και του αιωρήματος δικαρβοξυλικού οξέος. Η προσθήκη και η αντίδραση όμως δεν πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά επιδιώκεται να διατηρηθεί η θερμοκρασία του συστήματος στους 50°C. Για το λόγο αυτό κατά την προετοιμασία του διαλύματος και του αιωρήματος των μονομερών γίνεται και συγχρόνως θέρμανσή τους και συνεχής παρατήρηση της θερμοκρασίας τους. Κατά την προσθήκη της διαμίνης στο δικαρβοξυλικό οξύ, που και στην περίπτωση αυτή γίνεται στάγδην, πραγματοποιείται θέρμανση του συστήματος με τη χρήση ελαιόλουτρου. Το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει για 1,5 ώρα. Στη συνέχεια απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Η θερμοκρασία που είχε το σύστημα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αυξάνει και τη διαλυτότητα του παραγόμενου άλατος στο νερό που υπάρχει, που και αυτό βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Οι παραπάνω λόγοι οδηγούν στο γεγονός ότι το παραγόμενο άλας είναι πλήρως διαλυτό κατά το πέρας της αντίδρασης. Από το διάλυμα άλατος στο νερό που παραλαμβάνεται, πρέπει να απομακρυνθεί το επιθυμητό προϊόν. Για να επιτευχθεί αυτό, γίνεται χρήση ισοπροπανόλης σε αναλογία 1:4 ως προς το συνολικό νερό που έχει προστεθεί για την δημιουργία διαλυμάτων των μονομερών. Το νερό, με διαλυμένο όλο το παραγόμενο κατά την αντίδραση άλας, προστίθεται στάγδην στην ισοπροπανόλη. Το δοχείο της ισοπροπανόλης στο οποίο γίνεται η καταβύθιση του άλατος, τοποθετείται σε παγόλουτρο. Η ψύξη βοηθάει την καταβύθιση του άλατος, αφού μειώνει την διαλυτότητά του. Στη συνέχεια, για να επιτευχθεί πλήρης σχηματισμός του άλατος, το δοχείο τοποθετείται σε συνθήκες

ψύξης για 20 ώρες. Μετά τη ψύξη του διαλύματος, πραγματοποιείται διήθηση του σχηματισμένου πλέον άλατος, με τη διεργασία διήθησης υπό κενό. Το αποκτώμενο άλας στη συνέχεια ξηραίνεται σε συνθήκες 60°C, 700 mbar για 20 ώρες. Μετά τη ξήρανση του, ζυγίζεται προς υπολογισμό της μαζικής του απόδοσης και φυλάσσεται σε ειδική συσκευασία σε ξηραντήρα, ώστε να διατηρήσει τα χαμηλά επίπεδα υγρασίας του.



Εικόνα 4.3 - Καταβύθιση άλατος με τη προσθήκη του υδατικού του διαλύματος σε ισοπροπανόλη (1:4).

Στις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν δεν υπήρξε υπολογισμός των ποσοτήτων με βάση την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, ούτε και χρήση περίσσειας διαμίνης. Με τη παραπάνω μέθοδο, που έγινε σύνθεση άλατος 4.T, οι σταθμικές αποδόσεις των αντιδράσεων βρίσκονται στο εύρος τιμών από 89-93%.

4.2.3. Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Δικαρβοξυλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.

Στη μέθοδο αυτή για την παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων, γίνεται χρήση υδατικού διαλύματος μονομερούς μόνο για τη διαμίνη. Στην περίπτωση αυτή, το στερεό τερεφθαλικό οξύ, ή αντίστοιχα το ισοφθαλικό, προστίθεται στο διάλυμα της διαμίνης, σε στοιχειομετρική ποσότητα. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων διαμίνης εξαρτάται κάθε φορά από τη διαλυτότητα της κάθε αμίνης στο νερό. Στον Πίνακα 4. 5 φαίνονται οι συγκεντρώσεις για κάθε διάλυμα διαμίνης. Με την μέθοδο αυτή πραγματοποιήθηκε σύνθεση αλάτων με μονομερή το τερεφθαλικό ή το ισοφθαλικό οξύ και τις διαμίνες με τέσσερα, έξι, οκτώ, δέκα και δώδεκα άτομα άνθρακα στο μόριό τους (ED, TMD, HMD, C₈, C₁₀, C₁₂).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέθοδο που είχε αναπτύξει ο *R.J. Gaymans* το 1985, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο '2.3. Σύνθεση και Τεχνικές Πολυμερισμού Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων'. Η τεχνική που ανέπτυξε ο *R.J. Gaymans* διαφοροποιήθηκε σχετικά τόσο ως προς τις συνθήκες σύνθεσης, όσο και ως προς τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες κατά την αντίδραση.

Πίνακας 4. 5 - Συγκεντρώσεις διαμινών στο υδατικό διάλυμα για τη σύνθεση πολυαμιδικών αλάτων με την προσθήκη στερεού τερεφθαλικού/ισοφθαλικού οξέος.

Διαμίνη	Συγκέντρωση στο υδατικό διάλυμα (w/v)
Τετραμεθυλενοδιαμίνη (TMD)	10-30%
Εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD)	25%
Οκταμεθυλενοδιαμίνη (C ₈)	30%
Δεκαμεθυλενοδιαμίνη (C ₁₀)	9%
Δωδεκαμεθυλενοδιαμίνη(C ₁₂)	5%

Η γενική περιγραφή της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η ακόλουθη: Παρασκευάζεται το διάλυμα αμίνης, σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 4. 5. Το διάλυμα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο για την διατήρηση της θερμοκρασίας του συστήματος της αντίδρασης στους 50°C. Επιπλέον, το σύστημα βρίσκεται σε ανάδευση, γεγονός που βοηθά για την σωστή επαφή μεταξύ των μονομερών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στη συνέχεια προστίθεται σιγά-σιγά η αντίστοιχη στοιχειομετρική ποσότητα του αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος. Το σύστημα αφήνεται για 1,5 ώρα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.



Εικόνα 4. 4 - Λιάτση για τη σύνθεση άλατος με προσθήκη στερεού δικαρβοξυλικού οξέος σε διάλυμα αμίνης.

Στη συνέχεια αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το παραγόμενο άλας είναι διαλυμένο στην ποσότητα νερού που υπάρχει κατά την αντίδραση, από το διάλυμα της διαμίνης. Για να επιτευχθεί η παραλαβή του γίνεται χρήση μεθανόλης, αιθανόλης ή ισοπροπανόλης, προς καταβύθισή του. Η διαδικασία της καταβύθισης περιλαμβάνει την προσθήκη του νερού που περιέχει το παραγόμενο άλας, στάγδην σε

ποσότητα των παραπάνω διαλυτών με αναλογία 1:2. Κατά τη διάρκεια της καταβύθισης πραγματοποιείται ψύξη του συστήματος, με τη χρήση παγόλουτρου. Μετά την καταβύθιση, το διάλυμα του άλατος φέρεται προς ψύξη για 20 ώρες, με στόχο τον πλήρη σχηματισμό του άλατος. Για την καταβύθιση των αλάτων, έγινε χρήση ισοπροπανόλης, με μόνη εξαίρεση το άλας 4.T για το οποίο έγιναν δοκιμές και με τους τρεις διαλύτες.

Κατά τη μέθοδο αυτή, λήφθηκε υπόψη η καθαρότητα των αντιδρώντων για την παραγωγή όλων των αλάτων, σε συνδυασμό με την προσθήκη περίσσειας διαμίνης. Το άλας 4.T παρασκευάστηκε και χωρίς τον υπολογισμό της καθαρότητας και της επιπλέον περίσσειας τετραμεθυλενοδιαμίνης.

Βιβλιογραφία

- [1]. Boussia, A., Vouyiouka, S., Porfiris, A., Papaspyrides, C. Long-Aliphatic-Segment Polyamides: Salt Preparation and Subsequent Anhydrous Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*2010;295:1-10
- [2]. Gaymans, R.J. The Synthesis and Some Properties of Nylon 4,T. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.*1985;23:1599-1605.

Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων

Στο παρόν κεφάλαιο, θα γίνει η παρουσίαση της ανάλυσης των αλάτων που παρασκευάστηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Ο χαρακτηρισμός των αλάτων βασίστηκε σε φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης, η αρχή λειτουργίας των οποίων παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας εργασίας. Επιπροσθέτως, για την απεικόνιση της αποτελεσματικότητας των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε η σταθμική απόδοση για κάθε προϊόν. Μερικά από τα δείγματα παρασκευάστηκαν με παραπάνω από μία μέθοδο, γεγονός που απαιτεί την σύγκριση των ιδιοτήτων τους και την ανίχνευση των διαφορών μεταξύ των μεθόδων. Επιπλέον θα γίνει και σύγκριση των ιδιοτήτων μεταξύ των αλάτων, που διαφέρουν ως προς τον αριθμό ανθράκων που περιέχει το μόριο του μονομερούς της διαμίνης. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, μόνο για το άλας PA 4.T έγινε σύνθεση και με τις τρεις μεθόδους, και για το λόγο αυτό θα αναλυθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο της εργασίας.

5.1. Υπολογισμός Σταθμικής Απόδοσης Αντίδρασης

Για τον υπολογισμό της σταθμικής απόδοσης της κάθε αντίδρασης έγινε σύγκριση της ποσότητας άλατος που συλλέχθηκε κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, με τη ποσότητα που στοιχειομετρικά αναμενόταν να συλλεχθεί. Πιο συγκεκριμένα, έγινε ζύγιση του άλατος μετά την ξήρανσή του (βλ. Κεφάλαιο 4: Σύνθεση Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων), και υπολογίστηκε η σταθμική απόδοσή του σύμφωνα με τον τύπο και την αναμενόμενη μάζα πολυαμιδικού άλατος:

$$\text{Σταθμική Απόδοση Αντίδρασης} = \frac{\text{Μάζα Πολυαμιδικού Άλατος που Συλλέχθηκε}}{\text{Αναμενόμενη Μάζα Πολυαμιδικού Άλατος}} \times 100\%$$

Ο Πίνακας 5. 1 δείχνει τις σταθμικές αποδόσεις που υπολογίστηκαν ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε, με την αναμενόμενη ποσότητα άλατος, με τη διαμίνη και με τις συνθήκες καταβύθισης. Οι μέθοδοι χαρακτηρίζονται από ένα αριθμό από το 1-3, ο οποίος χαρακτηρίζει το υποκεφάλαιο στο οποίο περιγράφονται στην Παράγραφο 4.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας Σύνθεσης Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων. Συνοπτικά έχουμε ότι οι αριθμοί αντιστοιχούν ως εξής:

(1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης. (Παράγραφος 4.2.1)

(2): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης. (Παράγραφος 4.2.2)

(3): Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Δικαρβοξυλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης. (Παράγραφος 4.2.3)

Πίνακας 5. 1 - Συγκεντρωτικός πίνακας μαζικών αποδόσεων αντιδράσεων σύνθεσης ημιαρωματικών πολυαμιδίων.

Ημιαρωματικό Πολυαμιδικό Άλας	Τρόπος Σύνθεσης	Διαλύτης Μονομερών	Διαλύτης Καταβύθισης	Αναμενόμενη Ποσότητα (g)	Ποσότητα	
					που Συλλέχθηκε (g)	Σταθμική Απόδοση
2.T	(1)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	48.887	43.575	89.2%
2.T	(1)	EtOH	-	50.583	50.183	99.2%
2.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	16.423	15.521	94.5%
4.T	(1)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	40.048	34.563	86.3%
4.T	(1)	EtOH	-	52.278	50.065	95.8%
4.T	(2)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	40.790	38.045	93.3%
4.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	16.183	15.036	92.9%
4.T	(3)	H ₂ O	Μεθανόλη	30.000	23.243	77.5%
4.T	(3)	H ₂ O	Αιθανόλη	40.790	37.125	91%
6.T	(1)	H ₂ O	-	51.643	45.094	87.3%
6.T	(1)	EtOH	-	50.837	46.950	92.4%
8.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	15.836	12.322	77.8%
10.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	17.349	16.760	96.6%
12.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	11.631	11.050	95%
4.I	(3)	EtOH	Ισοπροπανόλη	30.000	28,512	95%
6.I	(3)	EtOH	Ισοπροπανόλη	30.000	28,541	95%

Βάσει του Πίνακας 5. 1 διακρίνεται μία αυξημένη σταθμική απόδοση με την χρήση της EtOH ως διαλύτη για τα μονομερή. Έτσι προωθείται η χρήση της EtOH στην πειραματική διαδικασία, γεγονός που ταυτόχρονα αυξάνει και το κόστος παραγωγής, με δεδομένο ότι η EtOH είναι ακριβότερο αντιδραστήριο από το H₂O. Θα πρέπει επομένως να μελετηθεί αν αυτή η αύξηση της ποσότητας του προϊόντος που παρατηρείται με την χρήση της EtOH, αντισταθμίζει το επιπλέον κόστος της. Όσον αφορά τη μέθοδο σύνθεσης, παρατηρείται μικρότερη σταθμική απόδοση για την τρίτη μέθοδο με τη χρήση μεθανόλης ως διαλύτη καταβύθισης του άλατος. Η επόμενη στη σειρά μέθοδος που παρουσιάζει σχετικά μειωμένη σταθμική απόδοση είναι η σύνθεση με την πρώτη μέθοδο, και για την περίπτωση χρήσης H₂O ως διαλύτη των μονομερών. Μόνο το πολυαμιδικό άλας 8.T εμφάνισε χαρακτηριστικά μειωμένη σταθμική απόδοση, γεγονός που μπορεί να δείξει ότι για το συγκεκριμένο

άλας δεν είναι ενδεικτική η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης, για παράδειγμα η χρήση της ισοπροπανόλης ως διαλύτης καταβύθισης δεν υπήρξε κατάλληλη. Επιπλέον, παρατηρείται μικρή διαφορά μεταξύ της καταβύθισης με ισοπροπανόλη με την αντίστοιχη με αιθανόλη, γεγονός που αποτρέπει την χρήση ισοπροπανόλης, εξαιτίας του αυξημένου κόστους της. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα προκύπτει μέσα από πειράματα για το άλας 4.T, γεγονός που δεν μπορεί να αποδείξει ότι το αντίστοιχο θα μπορούσε να συμβεί και για τη σύνθεση των υπόλοιπων ημιαρωματικών αλάτων. Όσον αφορά τα άλατα που παρασκευάστηκαν με χρήση ισοφθαλικού οξέος, παρατηρείται ικανοποιητική σταθμική απόδοση. Όμως η δυσκολία παραλαβής τους παραμένει, κυρίως στη χρήση H₂O για τη διάλυση της διαμίνης, και στη συνέχεια ως διαλύτη για την αντίδραση.

Η σταθμική απόδοση μπορεί να είναι από τα αρχικά μέτρα απόδειξης επιτυχίας της διεργασίας, όμως δεν πιστοποιεί καμία από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αλάτος. Ο υπολογισμός της βοηθά στην εξακρίβωση του βαθμού πραγματοποίησης της αντίδρασης.

5.2. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Αλάτων

Για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυαμιδικών αλάτων που παρήχθησαν, έγινε χρήση των μεθόδων της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Στις επόμενες παραγράφους μελετάται η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τα παραπάνω όργανα ανάλυσης και τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν για καθένα από τα άλατα.

5.2.1. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων με Χρήση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη θερμική ανάλυση χαρακτηρίζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας στον θερμοζυγό από τους 30°C στους 600°C. Έγινε χρήση αδρανούς N₂ ως φέρον αέριο για τον χώρο του θερμοζυγού και τα δείγματα αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν είχαν εύρος μάζας από 6-7 mg. Η αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθούσε την κλίμακα των 10°C/min.

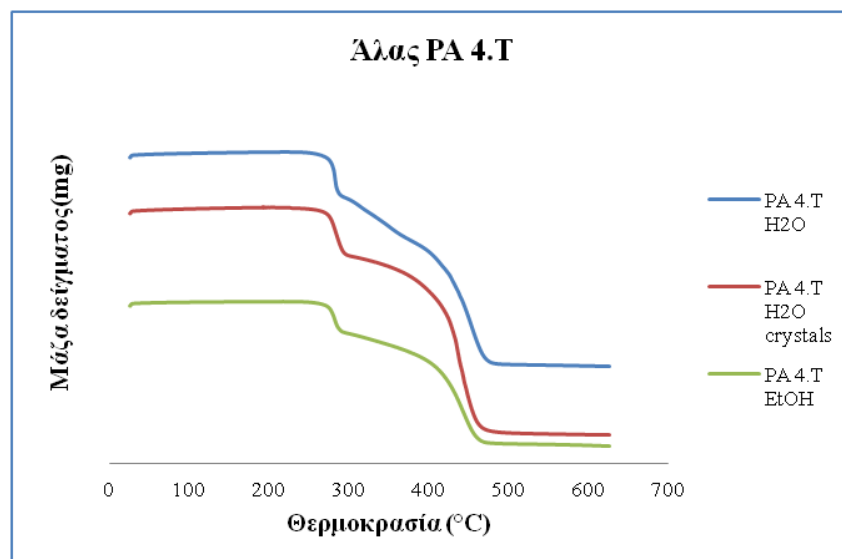
Και στην περίπτωση αυτή, ο συμβολισμός των μεθόδων σύνθεσης βασίζεται στους αριθμούς 1-3, όπως παρουσιάζονται στη σελίδα 65 της εργασίας. Για να μπορέσουν να μελετηθούν καλύτερα τα αποτελέσματα, θα κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στο κάθε δείγμα.

Μέθοδος (1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.

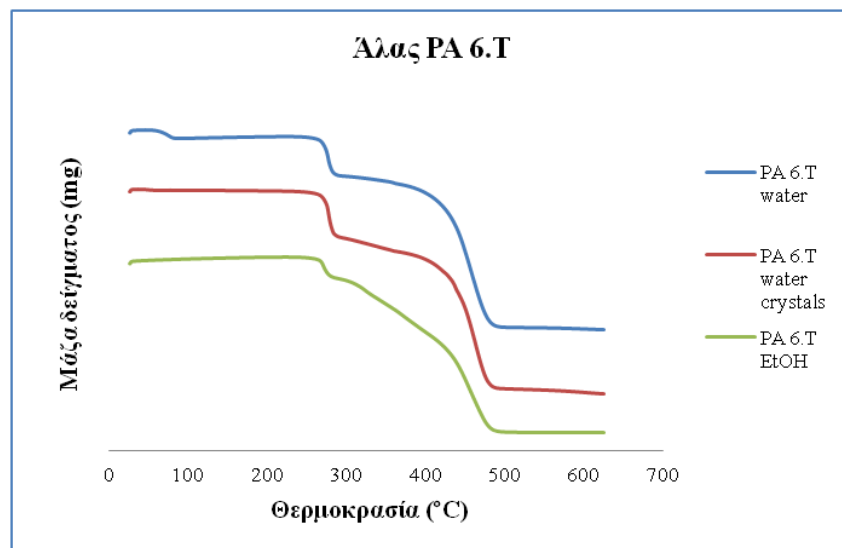
Κατά την πρώτη μέθοδο, όπως έχει αναφερθεί και στην περιγραφή της μεθόδου (Παράγραφος 4.2.1), έχουμε δύο ποιότητες αλάτος, αφού μετά τη διήθηση το διήθημα περνά σε ποσότητα ισοπροπανόλης. Με τη βοήθεια της ισοπροπανόλης συλλέγεται το άλας που δεν κατάφερε να συλλεχθεί κατά τη διεργασία της διήθησης.

Το άλας που σχηματίζεται στο διάλυμα ισοπροπανόλης χαρακτηρίζεται από αυξημένη κρυσταλλικότητα. Για τον λόγο αυτό χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο TGA δείγματα άλατος και από τις δύο ποιότητες (για τα άλατα PA 4.T και 6.T).

Το Διάγραμμα 5. 1 και το Διάγραμμα 5. 2 δείχνουν τις χαρακτηριστικές καμπύλες.



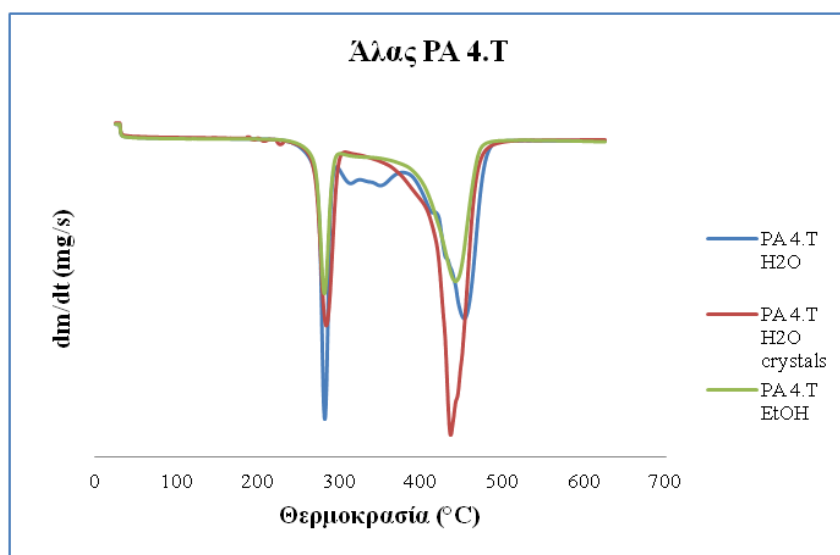
Διάγραμμα 5. 1 - Διάγραμμα TGA για δείγματα αλάτων PA 4.T με τη μέθοδο (1) και για διαφορετικές ποιότητες.



Διάγραμμα 5. 2 - Διάγραμμα TGA για δείγματα αλάτων PA 6.T με τη μέθοδο (1) και για διαφορετικές ποιότητες.

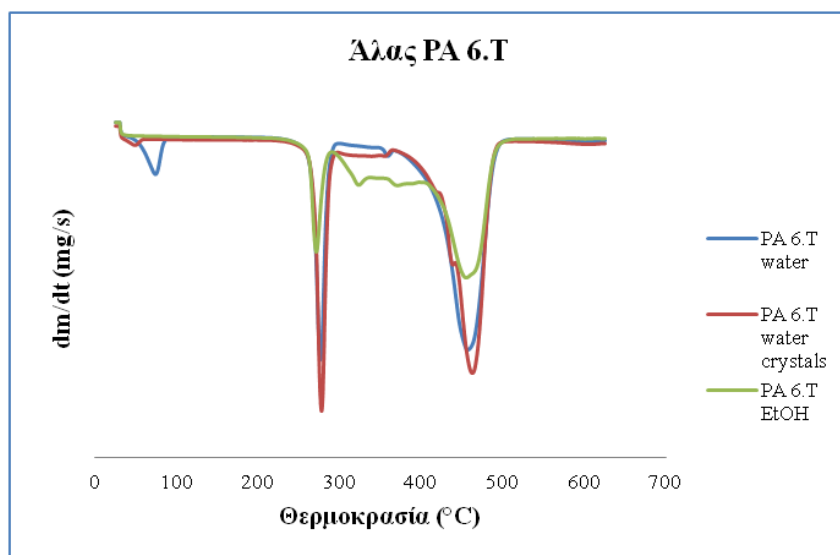
Με τα παραπάνω διαγράμματα δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των συνθηκών της αντίδρασης για την μέθοδο (1). Παρατηρείται ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζεται αποικοδόμηση δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 270°C έως 285°C και το δεύτερο στάδιο από 450°C έως 480 °C. Η πρώτη θερμοκρασιακή περιοχή αντιστοιχεί στην θερμοκρασιακή περιοχή κατάρρευσης της δομής του άλατος (T_d) προς σχηματισμού

του αντίστοιχου πολυμερούς. Η δεύτερη κορυφή δείχνει το θερμοκρασιακό εύρος θερμικής αποδόμησης του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου. Για την περίπτωση του άλατος PA 4.T, μέσα από το Διάγραμμα 5. 1 φαίνεται ότι οι θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας μάζας και για τις τρεις ποιότητες αλάτων ταυτίζονται. Όσο αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων στο δείγμα (με παρατήρηση ότι με διαλύτη νερού για τα μονομερή πραγματοποιείται σύνθεση πιο κρυσταλλικών αλάτων από ότι με EtOH) παρατηρείται και πιο απότομη μείωση μάζας. Το άλας PA 6.T παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά και για τις τρεις διαφορετικές ποιότητες δειγμάτων.



Διάγραμμα 5. 3 - Διάγραμμα DTGA για δείγματα αλάτων PA 4.T με τη μέθοδο (1) και για διαφορετικές ποιότητες.

Στο Διάγραμμα 5. 3 και το Διάγραμμα 5. 4 φαίνονται τα γραφήματα DTGA για τα άλατα που συντέθηκαν με την συγκεκριμένη μέθοδο. Το γράφημα DTGA αποτελεί την πρώτη παράγωγο του TGA και είναι ένας τρόπος για να αντιληφθεί κανείς σε μεγαλύτερο βαθμό το ρυθμό μεταβολής μάζας του δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η πρώτη κορυφή των γραφημάτων αντιστοιχεί στην θερμοκρασιακή περιοχή κατάρρευσης της δομής του άλατος (T_d) προς σχηματισμού του αντίστοιχου πολυμερούς. Η δεύτερη κορυφή δείχνει το θερμοκρασιακό εύρος θερμικής αποδόμησης του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου.



Διάγραμμα 5. 4 - Διάγραμμα DTGA για δείγματα αλάτων PA 6.T με τη μέθοδο (1) και για διαφορετικές ποιότητες.

Για το άλας PA 4.T, μπορεί κανείς να επικεντρωθεί στις έντονες κορυφές που σχηματίζονται για τις ποιότητες που χρησιμοποιήθηκε το H₂O ως διαλύτης μονομερών. Για το άλας PA 6.T, οι έντονες κορυφές περιορίζονται κυρίως στην ποιότητα με τις μεγαλύτερες κρυσταλλικές δομές. Στις δύο αυτές περιπτώσεις, η ποιότητα άλατος των δειγμάτων που προέρχονται από το H₂O για το PA 4.T και για την EtOH για το PA 4.T, εμφανίζουν μεταξύ της θερμοκρασίας αποδόμησης του άλατος και της θερμοκρασίας αποδόμησης του πολυμερούς μικρότερες κορυφές. Οι κορυφές αυτές, είναι πιθανό να οφείλονται στην διαδικασία σχηματισμού του πολυμερούς, σε κάποια συσσωματώματα άλατος ή γενικά στην ποιότητα του δείγματος. Ο Πίνακας 5. 2 δίνει συγκεντρωτικά τα στοιχεία για τις θερμοκρασίες αποδόμησης των αλάτων, που παρήχθησαν με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Πίνακας 5. 2 - Θερμοκρασίες αποδόμησης αλάτων της μεθόδου (1).

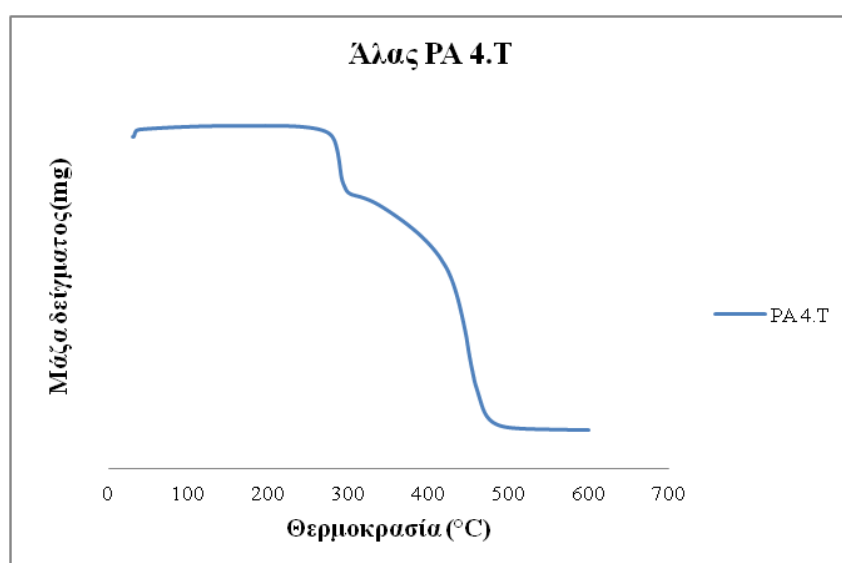
Δείγμα άλατος	Θερμοκρασία αποδόμησης άλατος (°C)	Υπόλειμμα (%)
PA 4.T H ₂ O	282.6	8.9
PA 4.T H ₂ O crystals	284.8	11.5
PA 4.T EtOH	283.6	11.5
PA 6.T H ₂ O	281.6	9.2
PA 6.T H ₂ O crystals	281.9	3.1
PA 6.T EtOH	273.4	9.6

Γνωρίζοντας βιβλιογραφικά^[1] ότι η αντίστοιχη θερμοκρασία αποδόμησης για το άλας του PA 6.6 είναι 210 (±5.2)°C, παρατηρεί κανείς τις βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες των αλάτων που περιέχουν και αρωματικά τμήματα στο μόριό τους. Παρατηρείται ότι το άλας PA 4.T έχει αυξημένη θερμοκρασία αποδόμησης σε σύγκριση με το άλας PA 6.T. Μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών αντίδρασης δεν παρουσιάζονται αξιολογήσιμες διαφορές στις παραπάνω θερμοκρασίες. Η

παρατήρηση των συγκεκριμένων θερμικών ιδιοτήτων υπήρξε και ένα έναυσμα για επιπλέον παρατήρηση της συμπεριφοράς του άλατος PA 4.T (Κεφάλαιο 6).

Μέθοδος (2): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.

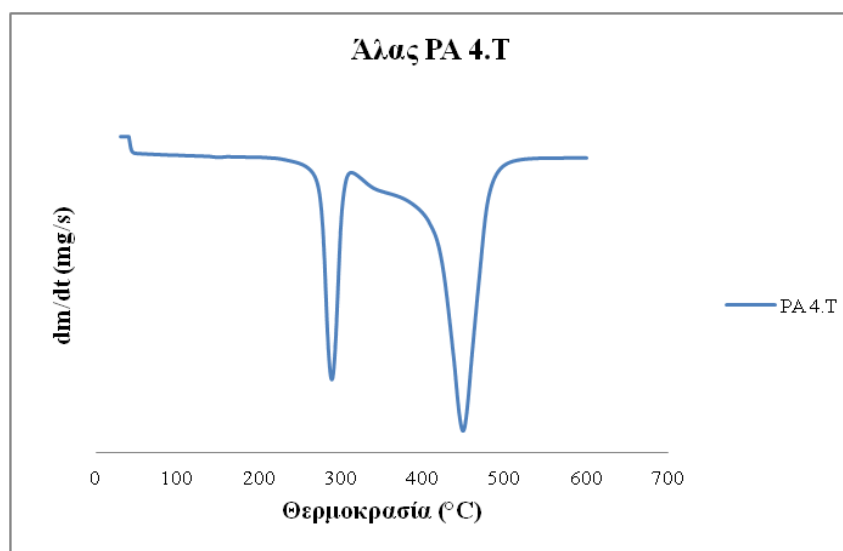
Η μέθοδος αυτή (περιγραφή της μεθόδου στην παράγραφο 4.2.2) χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του άλατος PA 4.T. Από τη διαδικασία της σύνθεσης συλλέγεται μία ποιότητα άλατος, μέτριου μεγέθους κρυστάλλων. Το Διάγραμμα 5. 5 και το Διάγραμμα 5. 6 αποτελούν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα TGA και DTGA αντίστοιχα, για το άλας PA 4.T που συντέθηκε με την μέθοδο αυτή.



Διάγραμμα 5. 5 - Διάγραμμα TGA για άλας PA 4.T με τη μέθοδο σύνθεσης (2).

Όπως προαναφέρθηκε το άλας PA 4.T έχει μελετηθεί περαιτέρω και η ανάλυση των παραπάνω διαγραμμάτων θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 6. Ωστόσο παρατηρείται και στην περίπτωση της μεθόδου (2), η εμφάνιση δύο θερμοκρασιακών περιοχών με έντονη απώλεια μάζας. Η πρώτη αντιστοιχεί στην θερμοκρασιακή περιοχή κατάρρευσης της δομής του άλατος (T_d) προς σχηματισμού του αντίστοιχου πολυμερούς ενώ η δεύτερη κορυφή δείχνει το θερμοκρασιακό εύρος θερμικής αποδόμησης του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου.

Στην περίπτωση της μεθόδου σύνθεσης (2) δεν παρατηρούνται επιπλέον κορυφές μεταξύ των δύο περιοχών απώλειας μάζας. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την καλύτερη ποιότητα του δείγματος και την ομοιογένειά του.



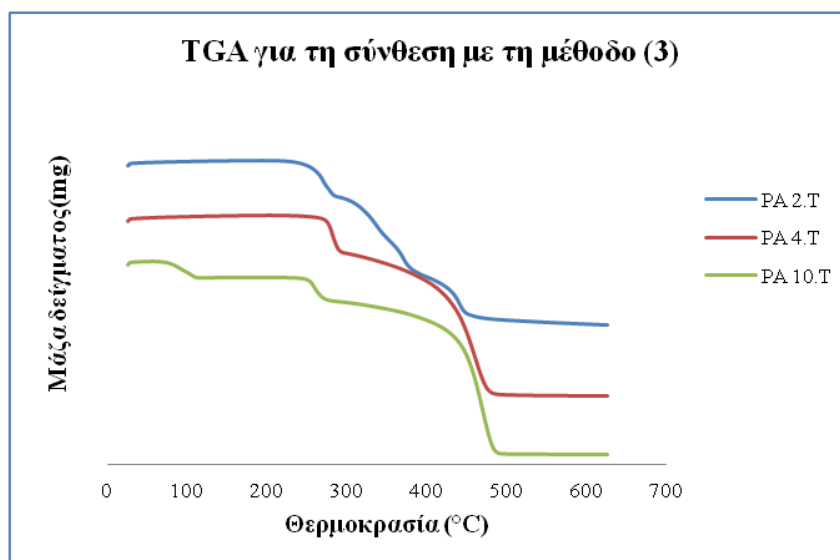
Διάγραμμα 5. 6 - Διάγραμμα DTGA για άλας PA 4.T με τη μέθοδο σύνθεσης (2).

Η θερμοκρασία αποδόμησης του άλατος, με βάση την ανάλυση TGA είναι 290.9°C, αρκετά υψηλότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη θερμοκρασία για το άλας PA 6.6, αποδεικνύοντας την θερμική υπεροχή του άλατος του PA 4.T. Το υπολογιζόμενο υπόλειμμα για την μέτρηση αυτή είναι 11.6%.

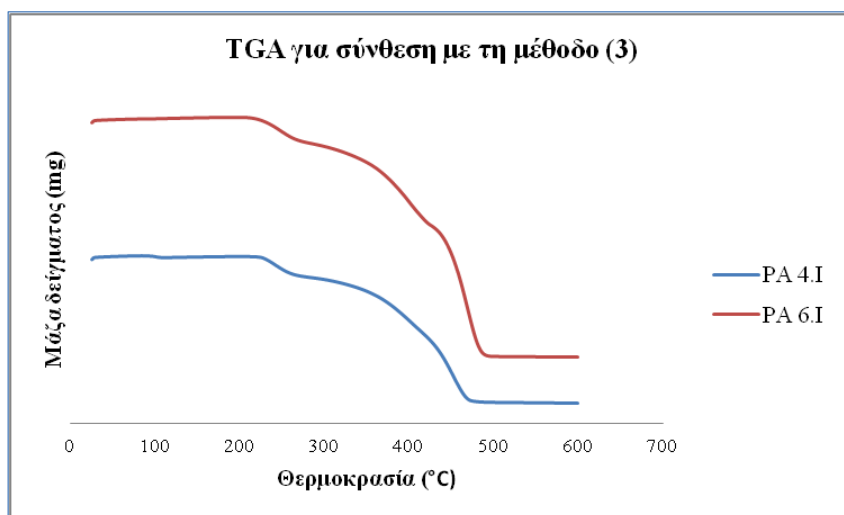
Μέθοδος (3): Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Δικαρβοξυλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.

Με την μέθοδο αυτή, όπως και με τη μέθοδο (2), συλλέγεται από την κάθε αντίδραση μία ποιότητα άλατος. Στην παράγραφο αυτή θα αναφερθούν τα πειραματικά δεδομένα για την καταβύθιση του άλατος με χρήση ισοπροπανόλης (βλ. παράγραφο 4.2.3). Οι υπόλοιποι διαλύτες (μεθανόλη και αιθανόλη) χρησιμοποιήθηκαν μόνο στην περίπτωση του άλατος PA 4.T και για το ισοφθαλικό οξύ, και θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 6. Με την μέθοδο αυτή έχουν παρασκευαστεί τα περισσότερα πολυαμιδικά άλατα για την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Το Διάγραμμα 5. 7 και το Διάγραμμα 5. 8 φέρουν τα γραφήματα TGA για τα κάποια από αυτά τα άλατα.

Στο Διάγραμμα 5. 7 βλέπει κανείς τις δύο βασικές περιοχές απώλειας μάζας για τα τρία άλατα. Τα άλατα PA 2.T και 10.T δεν παρουσιάζουν την ομαλή συμπεριφορά που αναμενόταν. Το άλας PA 2.T παρουσιάζει μία τρίτη περιοχή έντονης απώλειας μάζας. Όμως μπορεί κανείς να ξεχωρίσει σε ποιο σημείο εμφανίζεται η θερμική αποδόμηση του άλατος. Όσον αφορά το άλας PA 10.T, η περιοχή στην οποία εμφανίζεται απόκλιση από την ομαλή συμπεριφορά είναι κοντά στους 100°C. Επομένως είναι πιθανό να οφείλεται σε υγρασία που θα περιείχε το δείγμα.

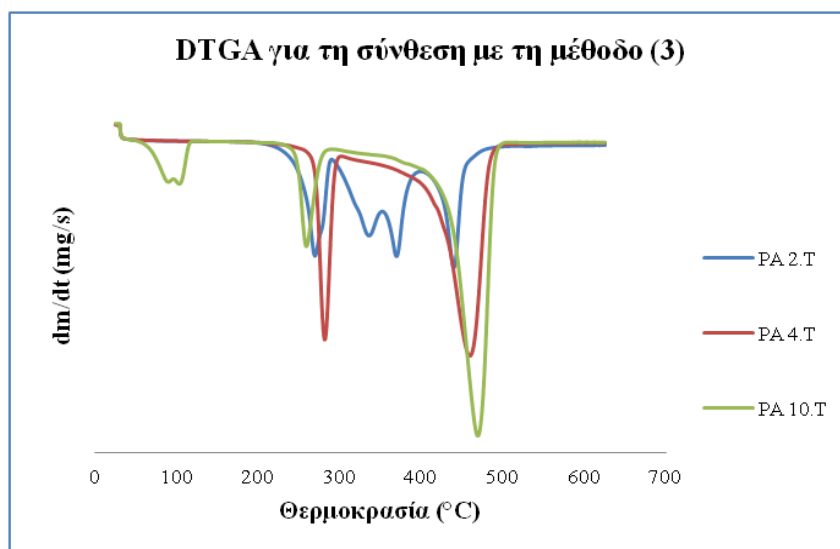


Διάγραμμα 5. 7 - Διάγραμμα TGA για πολυαμιδικά άλατα με βάση το τερεφθαλικό οξύ που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο (3).

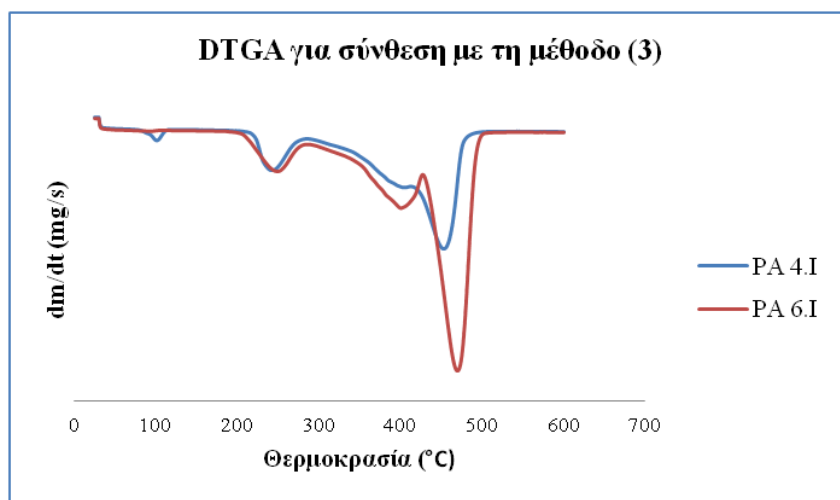


Διάγραμμα 5. 8 - Διάγραμμα TGA για πολυαμιδικά άλατα με βάση το ισοφθαλικό οξύ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (3).

Το Διάγραμμα 5. 9 δείχνει τις αντίστοιχες καμπύλες για τα πολυαμιδικά άλατα που σχηματίστηκαν με το ισοφθαλικό οξύ ως μονομερές. Για τα συγκεκριμένα άλατα οι περιοχές απώλειας μάζας δεν διαφαίνονται καθαρά, γεγονός που ορίζει την μειωμένη ποιότητα των δειγμάτων. Ωστόσο μπορούν να φανούν και στο διάγραμμα αυτό οι περιοχές πιο έντονης απώλειας μάζας.



Διάγραμμα 5. 9 - Διάγραμμα DTGA για πολυαμιδικά άλατα με βάση το τερεφθαλικό οξύ που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο (3).



Διάγραμμα 5. 10 - Διάγραμμα DTGA για πολυαμιδικά άλατα με βάση το ισοφθαλικό οξύ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (3).

Το Διάγραμμα 5. 9 και το Διάγραμμα 5. 10 παρουσιάζουν την θερμική ανάλυση DTGA των αντίστοιχων δειγμάτων. Στο Διάγραμμα 5. 9 φαίνονται εντονότερα και οι αποκλίσεις που συζητήθηκαν για τα δείγματα των αλάτων PA 2.T και 10.T.

Στο Διάγραμμα 5. 9 φαίνονται οι κορυφές αποδόμησης των αλάτων και των αντίστοιχων πολυαμιδίων που σχηματίζονται κατά τη μέτρηση. Παρατηρείται ότι για το άλας PA 2.T σχηματίζονται περισσότερες κορυφές μεταξύ των δύο περιοχών αποδόμησης, αποδεικνύοντας μειωμένη ποιότητα δείγματος. Η αιθυλενοδιαμίνη που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του άλατος PA 2.T, εμφανίζει αυξημένη πτητικότητα σε σύγκριση με τις άλλες δύο διαμίνες, προκαλώντας με τον τρόπο αυτό θερμική αστάθεια στο άλας που παράγεται. Το άλας PA 4.T παρουσιάζει ομαλή συμπεριφορά με δύο χαρακτηριστικές κορυφές, της αποδόμησης του άλατος και του πολυμερούς αντίστοιχα. Το άλας PA 10.T εμφανίζει τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές, με πιο

έντονη την κορυφή αποδόμησης του πολυμερούς. Επιπλέον εμφανίζει και μία κορυφή κοντά στους 100°C, που όπως αναφέρθηκε οφείλεται πιθανώς σε υπολειπόμενη υγρασία του δείγματος.

Το Διάγραμμα 5. 10 δείχνει τα αντίστοιχα διαγράμματα DTGA για τα άλατα με βάση το ισοφθαλικό οξύ. Και για τα άλατα αυτά εμφανίζονται οι δύο κορυφές απώλειας μάζας, ή πρώτη για την αποδόμηση του άλατος και η δεύτερη για την αποδόμηση του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου. Ο Πίνακας 5. 3 εμφανίζει τις τιμές της θερμοκρασίας αποδόμησης του άλατος (T_d), για τα δείγματα που αναφέρθηκαν.

Πίνακας 5. 3 - Θερμοκρασία αποδόμησης για δείγματα αλάτων από παρήχθησαν με τη μέθοδο (3).

Δείγμα άλατος	Θερμοκρασία αποδόμησης (°C)	Υπόλειμμα (%)
PA 2.T	269.3	18.5
PA 4.T	281.3	8.8
PA 10.T	258.7	5.1
PA 4.I	242.3	11.9
PA 6.I	249.2	7.4

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, και στην περίπτωση αυτή το άλας PA 4.T παρουσιάζει αυξημένη θερμική αντοχή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Και τα τρία δείγματα εμφανίζουν αυξημένη θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης σε σύγκριση με το εμπορικό άλας του PA 6.6.

5.2.2. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων με χρήση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη θερμική ανάλυση χαρακτηρίζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή των δειγμάτων από τους 30°C στους 500°C. Έγινε χρήση αδρανούς N₂ ως φέρον αέριο για τον χώρο των δειγμάτων και τα δείγματα αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν είχαν εύρος μάζας από 5-10 mg. Η αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθούσε την κλίμακα των 10°C/min. Με την μέθοδο ανάλυσης DSC, προσδιορίστηκαν τα σημεία τήξης (T_m) και οι αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας τήξης (ΔH_f) για τα δείγματα πολυαμιδικών αλάτων. Για σύγκριση με τα παρακάτω δείγματα, αναφέρεται ότι τα αντίστοιχα δεδομένα για το πολυαμιδικό άλας PA 6.6 βρίσκονται στον Πίνακας 5. 4:

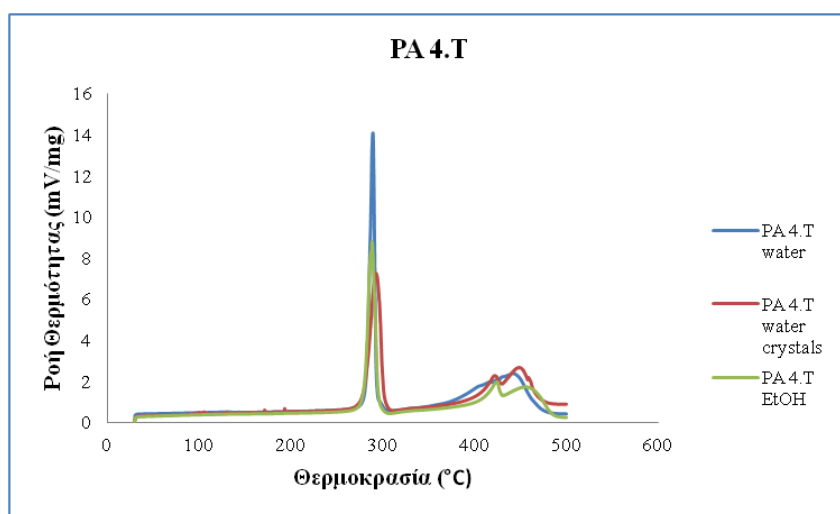
Πίνακας 5. 4 - Θερμικά στοιχεία για το εμπορικό άλας PA 6.6.^[1]

Δείγμα άλατος	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
Άλας PA 6.6	203.0±0.6	216.9±10.2

Όπως και στην ανάλυση της TGA, και στην περίπτωση αυτή, τα θερμικά στοιχεία που συλλέχτηκαν από τις αναλύσεις DSC, θα αναλυθούν ανά μέθοδο σύνθεσης των αντίστοιχων αλάτων (βλ. σελ. 65).

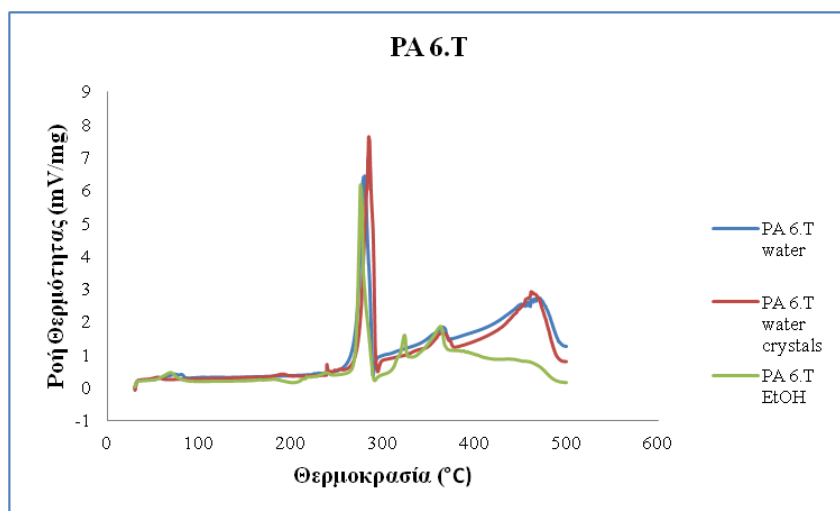
Μέθοδος (1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.

Στη συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης (Παράγραφος 4.2.1) γίνεται χρήση διαφορετικών διαλυτών για τα μονομερή, δίνοντας διαφορετικές ποιότητες δειγμάτων. Επιπλέον, κατά την καταβύθιση του εναπομείναντος άλατος στο διήθημα με χρήση ισοπροπανόλης, σχηματίζεται άλας με μεγάλους κρυστάλλους, που μελετώνται ξεχωριστά οι θερμικές του ιδιότητες. Τα θερμικά στοιχεία από τη μέθοδο σύνθεσης (1) αφορούν άλατα PA 4.T και 6.T, σε τρεις διαφορετικές ποιότητες. Τα αντίστοιχα διαγράμματα DSC των αλάτων αυτών φαίνονται στο Διάγραμμα 5. 11 και στο Διάγραμμα 5. 12.



Διάγραμμα 5. 11 - Διάγραμμα DSC για το άλας PA 4.T σε διάφορες ποιότητες που παρασκευάστηκαν με βάση τη μέθοδο (1).

Το Διάγραμμα 5. 11 δίνει στοιχεία για τις διάφορες ποιότητες άλατος PA 4.T. Η έντονη κορυφή του διαγράμματος καθορίζει το σημείο τήξης ή το σημείο απομάκρυνσης νερού εξαιτίας πολυμερισμού του πολυαμιδικού άλατος, που στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται σχετική ταύτιση για τις τρεις ποιότητες, με σχετική απόκλιση για το πιο κρυσταλλικό δείγμα. Η κορυφή που σχηματίζεται στην θερμοκρασιακή περιοχή των 400°C οφείλεται πιθανώς στην τήξη του πολυμερούς που σχηματίζεται κατά την τήξη του πολυαμιδικού άλατος.



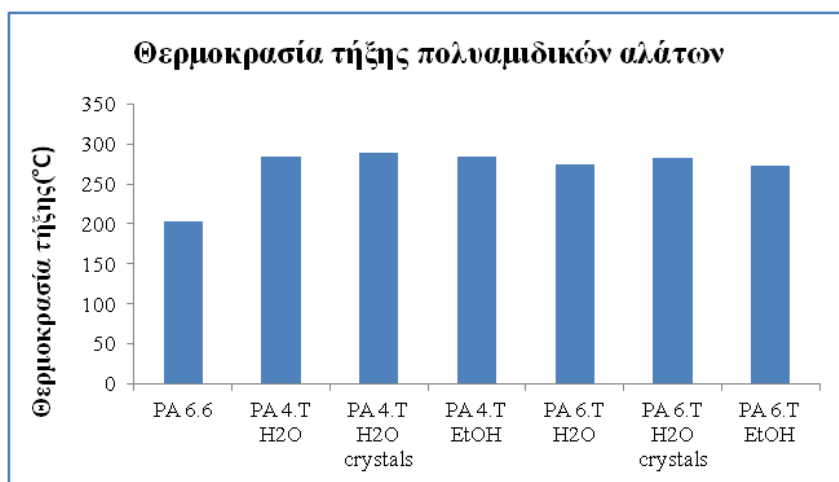
Διάγραμμα 5. 12 - Διάγραμμα DSC για το άλας PA 6.T σε διάφορες ποιότητες που παρασκευάστηκαν με βάση τη μέθοδο (1).

Αντίστοιχο παρουσιάζεται το Διάγραμμα 5. 12 για το άλας PA 6.T. Εμφανίζεται και στην περίπτωση αυτή απόκλιση για το σημείο τήξης του κρυσταλλικού δείγματος και η κορυφή τήξης του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου. Ο Πίνακας 5. 5 παρουσιάζει αναλυτικά τα αποτελέσματα για την θερμική ανάλυση των παραπάνω αλάτων, δηλαδή το σημείο τήξης (T_m) καθώς και την ενθαλπία τήξης (ΔH_f) σε κάθε περίπτωση, δεδομένα που προέρχονται από τη θερμική ανάλυση DSC. Ενδεικτικά, ο Πίνακας 5. 5 περιέχει και τα αντίστοιχα δεδομένα για το πολυαμιδικό άλας 6.6, με σκοπό τη σύγκριση των θερμικών ιδιοτήτων.

Πίνακας 5. 5 - Θερμικά δεδομένα από ανάλυση DSC για δείγματα που παρήχθησαν με τη μέθοδο (1).

Άλας	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PA 6.6	203.0	216.90
PA 4.T H ₂ O	284.7	541.88
PA 4.T H ₂ O crystals	289.7	546.95
PA 4.T EtOH	284.1	564.60
PA 6.T H ₂ O	280.8	474.97
PA 6.T H ₂ O crystals	281.4	441.67
PA 6.T EtOH	273.4	317.73

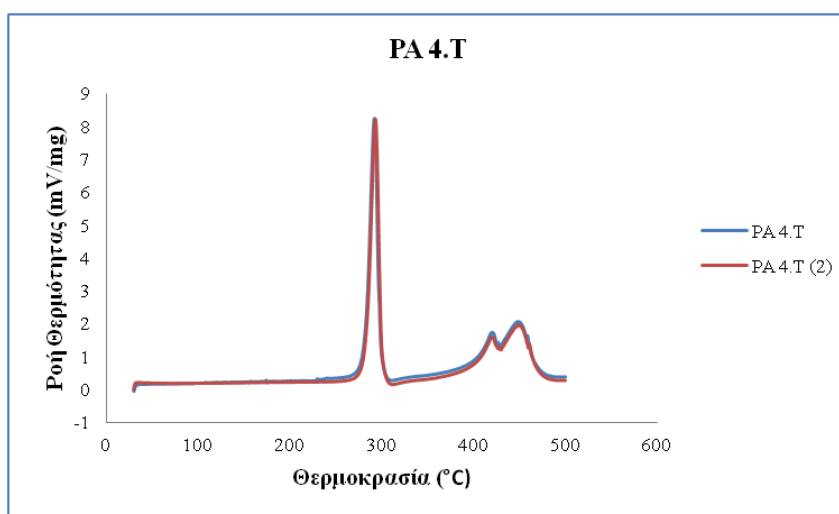
Για κάθε περίπτωση, παρατηρείται αύξηση του σημείου τήξης του άλατος με την εισαγωγή αρωματικών δακτυλίων. Και για τις δύο περιπτώσεις αλάτων (PA 4.T και 6.T) παρατηρείται ότι η καλύτερη κρυσταλλική δομή αυξάνει επιπλέον την τιμή θερμοκρασίας τήξης τους. Το άλας PA 4.T παρουσιάζεται βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες από το PA 6.T, τα οποία έχουν παρασκευασθεί με παρόμοια μέθοδο. Αντίστοιχα οι ενθαλπίες τήξης για το πολυαμιδικό άλας 4.T εμφανίζονται αυξημένες, που πιθανώς οφείλεται σε ταυτόχρονο πολυμερισμό του άλατος. Και το άλας PA 4.T και το 6.T έχουν τιμές ενθαλπίας τήξης υψηλότερες από την αντίστοιχη τιμή για το άλας του PA 6.6.



Διάγραμμα 5. 13 - Διάγραμμα προς σύγκριση θερμοκρασίας τήξης για τα διαφορετικά δείγματα.

Μέθοδος (2): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, έγινε σύνθεση του άλατος PA 4.T (περιγραφή της μεθόδου στην Παράγραφο 4.2.2). Το γράφημα DSC για το άλας που σχηματίστηκε φαίνεται στο Διάγραμμα 5. 14, σε δύο επαναλήψεις.



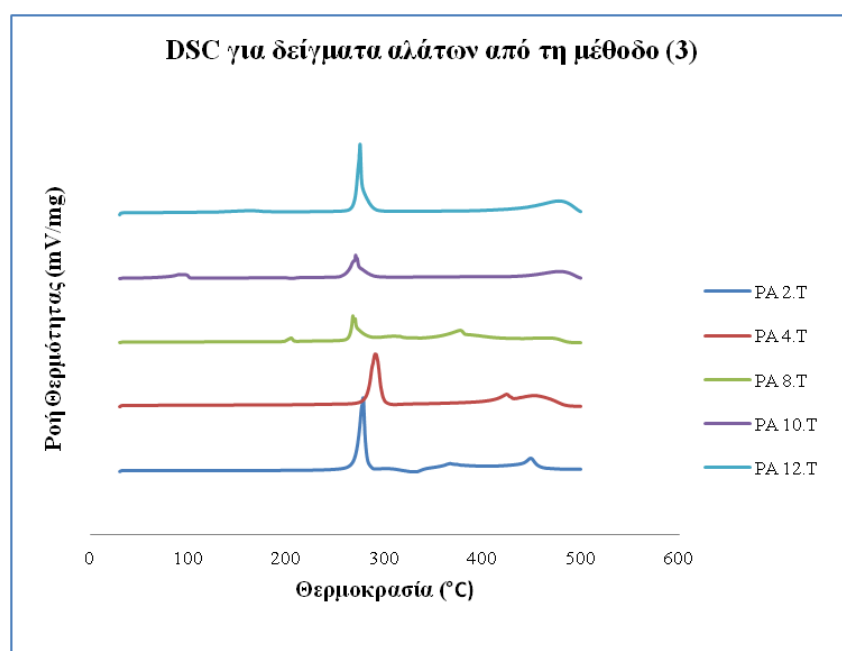
Διάγραμμα 5. 14 - Διάγραμμα DSC για άλας PA 4.T με τη μέθοδο (2).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές που ορίζουν το σημείο τήξης του άλατος PA 4.T της μεθόδου (2), και για τις δύο επαναλήψεις. Η κορυφή αυτή βρίσκεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 300°C, ορίζει τον πολυμερισμό του δείγματος του άλατος. Στην περιοχή των 400°C, εμφανίζονται και εκεί κορυφές, που πιθανώς οφείλονται στην τήξη του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου και στην εξάχνωση του τερεφθαλικού οξέος που δεν αντέδρασε (αν λάβουμε υπόψη ότι η θερμοκρασία εξάχνωσης του τερεφθαλικού οξέος έχει τιμή 402°C).

Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από την ανάλυση DSC δίνουν, για το συγκεκριμένο δείγμα άλατος, τιμή για θερμοκρασία τήξης ίση με 286.3°C και ενθαλπία τήξης ίση με 594.45 J/g. Συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές του άλατος του PA 6.6 ($T_m=203^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=216.9\text{ J/g}$), το δείγμα αυτό παρουσιάζει αυξημένες θερμικές ιδιότητες. Συγκρίνοντας, από την άλλη πλευρά με το αντίστοιχο δείγμα, δηλαδή το άλας PA 4.T, από τη μέθοδο (1), παρατηρούνται ομοιότητες με τα θερμικά αυτά στοιχεία.

Μέθοδος (3): Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Δικαρβοξυλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.

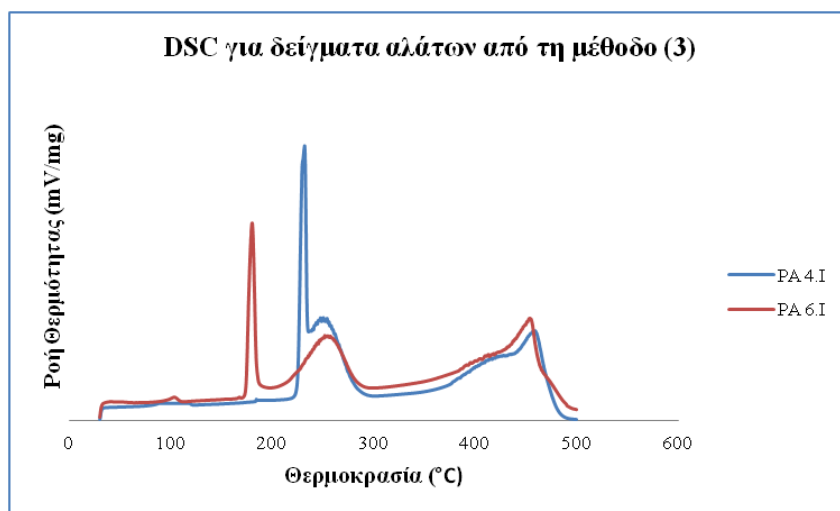
Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα με περισσότερα διαφορετικά μονομερή ως αντιδραστήρια (Παράγραφος 4.2.3). Στο Διάγραμμα 5. 15 και στο φαίνονται τα DSC διαγράμματα για τα δείγματα αυτά.



Διάγραμμα 5. 15 - Διάγραμμα DSC για δείγματα αλάτων με χρήση τερεφθαλικού οξέος που παρήχθησαν με τη μέθοδο (3).

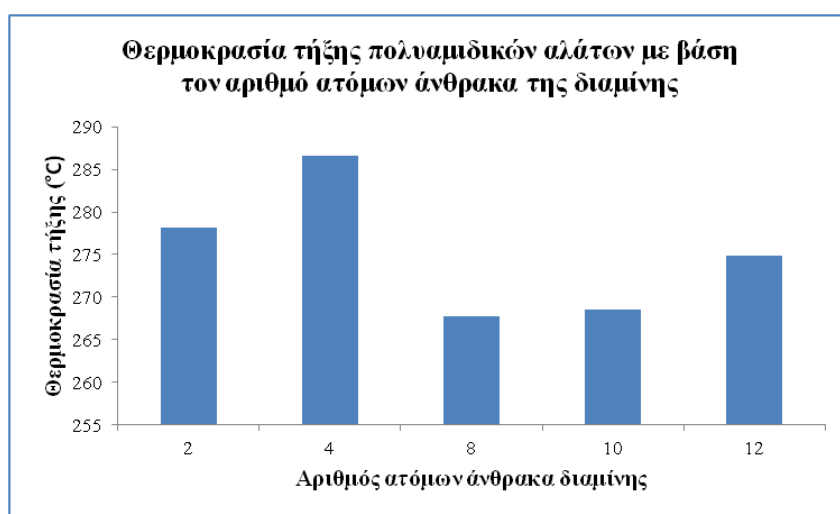
Από το Διάγραμμα 5. 16, παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο αλάτων για την θερμοκρασία τήξης τους. Συγκεκριμένα παρατηρείται η τήξη τους και στη συνέχεια, από τη δεύτερη κορυφή, ορίζεται η θερμοκρασιακή περιοχή πολυμερισμού του αντίστοιχου άλατος. Και στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η κορυφή τήξης του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου.

Αντίστοιχα στο Διάγραμμα 5. 16, με χρήση ισοφθαλικού οξέος αντί του τερεφθαλικού μπορεί να διακριθεί η διαφορά μεταξύ τήξης και πολυμερισμού του άλατος (πρώτη και δεύτερη κορυφή αντίστοιχα).



Διάγραμμα 5. 16 - Διάγραμμα DSC για δείγματα αλάτων με χρήση ισοφθαλικού οξέος που παρήχθησαν με τη μέθοδο (3).

Παρατηρώντας τα διαγράμματα από τις αρχικές θερμοκρασίες προς τις υψηλότερες, φαίνεται ότι για το άλας PA 10.T, το δείγμα εμφανίζει κορυφή στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100°C, σημάδι ότι το αντίστοιχο δείγμα περιείχε ποσοστά υγρασίας, πιθανώς εξαιτίας του τρόπου σύνθεσης ή μη αποδοτικής ξήρανσής του. Τα δείγματα φαίνεται να εμφανίζουν μεγάλη διαφοροποίηση, όσον αφορά τη θερμοκρασία τήξης τους (Διάγραμμα 5. 17).



Διάγραμμα 5. 17 - Διάγραμμα σύγκρισης θερμοκρασίας τήξης με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της διαμίνης.

Από την σειρά αυτή παρεκκλίνουν τα άλατα των PA 4.T και PA 12.T, με το άλας του PA 4.T, να εμφανίζει την πιο βελτιωμένη θερμική συμπεριφορά. Για όλα τα δείγματα εμφανίζονται κορυφές αποδόμησης του τereφθαλικού οξέος στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400°C. Ο Πίνακας 5. 6 δείχνει συγκεντρωτικά τα θερμικά αποτελέσματα από την ανάλυση DSC για τα άλατα που συντέθηκαν με τη μέθοδο (3). Από τον Πίνακα 5. 6, προκύπτει ότι τα άλατα που παρασκευάστηκαν,

παρουσιάζουν αυξημένες θερμικές ιδιότητες, εξαιτίας και του αρωματικού τους τμήματος.

Πίνακας 5. 6 - Θερμικά δεδομένα DSC για άλατα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο (3) και σύγκρισή τους με το εμπορικό PA 6.6.

Άλας	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PA 6.6	203.0	216.90
PA 2.T	278.2	530.68
PA 4.T	286.6	558.16
PA 8.T	267.7	282.32
PA 10.T	268.5	412.19
PA 12.T	274.9	452.09
PA 4.I	230.7	479.17
PA 6.I	251.3	229.03

Σε κάθε περίπτωση, συγκρίνοντας την θερμοκρασία τήξης του άλατος (T_m) με τη θερμοκρασία αποδόμησης του (T_d), παρατηρείται ότι για τα ημιαρωματικά άλατα η τιμή της T_d είναι μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή για τη T_m . Ο Πίνακας 5. 7 παρουσιάζει συνοπτικά το παραπάνω συμπέρασμα.

Πίνακας 5. 7 - Σύγκριση θερμοκρασίας τήξης και αποδόμησης ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων.

Άλας	Τρόπος Σύνθεσης	Διαλύτης Μονομερών	Διαλύτης Καταβύθισης	T_m (°C)	T_d (°C)
PA 2.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	278.2	269.3
PA 4.T	(1)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	284.7	282.6
PA 4.T	(1)	EtOH	-	284.1	283.6
PA 4.T	(2)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	286.3	290.9
PA 4.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	286.6	281.3
PA 6.T	(1)	H ₂ O	-	274.0	274.3
PA 6.T	(1)	EtOH	-	273.4	273.4
PA 10.T	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	268.3	258.7
PA 4.I	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	232.0	242.3
PA 6.I	(3)	H ₂ O	Ισοπροπανόλη	257.2	249.2

Από τον Πίνακα 5. 7 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία αποδόμησης των αλάτων είναι συχνά μικρότερη ή ίση με τη θερμοκρασία τήξης του. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας για τα συγκεκριμένα δείγματα αλάτων, επέρχεται αρχικά η αποδόμησή τους και στη

συνέχεια, αλλά σε μικρή θερμοκρασιακή απόσταση, η τήξης τους. Το δεδομένο αυτό συνεπάγεται την αδυναμία πολυμερισμού με τη μέθοδο τήγματος. Κατά την προσπάθεια για πολυμερισμό με τη μέθοδο αυτή, το άλας δεν θα προλάβει να τηχθεί, αφού θα έχει ήδη καταστραφεί η δομή του.

5.3. Ανάλυση Ακραιών Ομάδων

Η συγκεκριμένη φυσικοχημική ανάλυση, για δείγματα πολυαμιδικών αλάτων, αντιστοιχεί στον προσδιορισμό των ακραιών ανιόντων καρβοξυλίου και των πρωτονίων αμινομάδων των αλάτων, σε διάλυμα EtOH/H₂O. Η διαδικασία των μετρήσεων με την συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης αποτελείται από την τιτλοδότηση 100ml διαλύματος του άλατος (50mg άλατος σε διάλυμα EtOH/H₂O σε αναλογία 65:35). Αρχικά τιτλοδοτείται το δείγμα με όξινο τιτλοδότη για τον προσδιορισμό των πρωτονιωμένων αμινομάδων. Τα στοιχεία που αφορούν τη σύνθεση του όξινου τιτλοδότη αναφέρονται αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο (Παράγραφος 5.3.1). Στη συνέχεια το ίδιο δείγμα τιτλοδοτείται με βασικό τιτλοδότη (αναλυτικά στοιχεία στην Παράγραφο 5.3.2), όπου και προσδιορίζονται τα ελεύθερα ακραία καρβοξυλικά ανιόντα του διαλύματος που αναλύεται. Σε κάθε περίπτωση τιτλοδότησης, συλλέγονται τα κατάλληλα στοιχεία που συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές των εμπορικών αλάτων. Στις επόμενες παραγράφους (Παράγραφοι 5.3.1 και 5.3.2), παρουσιάζονται σε πίνακες τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μεθόδου.

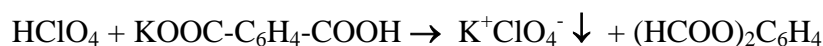
5.3.1. Προσδιορισμός Πρωτονιωμένων Αμινομάδων (-NH₃⁺)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνολικά για τον πειραματικό προσδιορισμό των πρωτονιωμένων αμινομάδων φαίνονται στον Πίνακα 5. 8.

Πίνακας 5. 8 - Αντιδραστήρια κατά τον αναλυτικό προσδιορισμό πρωτονιωμένων αμινομάδων.

1. Αιθανόλη (absolute EtOH, C ₂ H ₅ OH).
2. Μεθανόλη (MeOH, CH ₃ OH).
3. Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (HClO ₄) 70-72 % w/w, ρ=1,68 kg/lit.
4. Διαλύτης: 65% αιθανόλη σε 35% νερό (v/v).
5. Μέσο τιτλοδότησης: Διάλυμα HClO ₄ σε MeOH κανονικότητας ~0,03 meq/ml.
6. Κρυσταλλικό οξικό οξύ (CH ₃ COOH).
7. Άλας καλίου του φθαλικού οξέος (KHP, KOOC-C ₆ H ₄ -COOH), στερεό.

Η εξουδετέρωση των πρωτονιωμένων αμινομάδων γίνεται με την χρήση διαλύματος υπερχλωρικού οξέος σε μεθανόλη (μέσο τιτλοδότησης), το οποίο παρασκευάζεται με θεωρητική κανονικότητα ίση με 0,03 N. Ωστόσο, αυτή προσδιορίζεται και πειραματικά: ζυγίζονται διαφορετικές μάζες άλατος καλίου του φθαλικού οξέος (KHP) και διαλύονται σε 75 ml κρυσταλλικού οξικού οξέος. Στην συνέχεια, τα διαλύματα αυτά τιτλοδοτούνται με τον αυτόματο τιτλοδότη, όπου πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση εξουδετέρωσης:



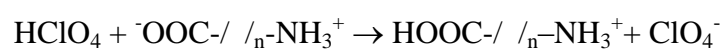
Η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης υπολογίζεται από τη Εξίσωση 5.1 και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της πιθανότητας μείωσης της με την επίδραση υγρασίας.

$$N = \frac{4,8966 * w}{(V_{EP} - V_{blank})} \quad \text{(Εξίσωση 5.1)}$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/ml), w η μάζα του KHP (g), V_{EP} ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο ισοδύναμο σημείο (ml) και V_{blank} ο τυφλός όγκος για το κρυσταλλικό οξικό οξύ (ml).

Ο διαλύτης των πολυαμιδικών αλάτων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή, είναι μίγμα αιθανόλης-νερού σε αναλογία 65:35 (v/v), αντίστοιχα. Προσδιορίζεται το τυφλό διάλυμα του διαλύτη με τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων πολυαμιδίου. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank} , ml) που οφείλεται στη βασικότητα του διαλύτη.

Κατά την ανάλυση των δειγμάτων πολυαμιδικών αλάτων, προηγείται ξήρανση του δείγματος (60 °C, 20h, 700 mbar) και στη συνέχεια 0.05 g ξηραμένου πολυαμιδίου διαλύεται σε 100ml διαλύτη EtOH/H₂O. Το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να διαλυθεί πλήρως. Ακολουθεί η τιτλοδότηση, όπου πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση και σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα πραγματοποιούνται συχνά δύο επαναλήψεις:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος V_1 (ml) βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των πρωτονιωμένων αμινομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής (Εξίσωση 5.2):

$$[-\text{NH}_3^+] = \frac{1000 * N * (V_1 - V_{blank})}{m} \quad \text{(Εξίσωση 5.2)}$$

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

5.3.2. Αναλυτικός Προσδιορισμός Ελεύθερων Καρβοξυλικών Ανιόντων (-COO⁻).

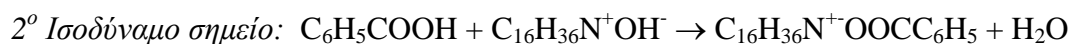
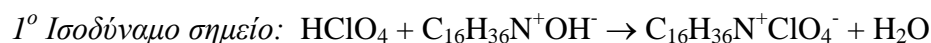
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνολικά για τον πειραματικό προσδιορισμό των ελεύθερων καρβοξυλικών ανιόντων φαίνονται στον Πίνακα 5. 9.

Η εξουδετέρωση των καρβοξυλικών ανιόντων γίνεται με χρήση διαλύματος ΤΒΑΗ 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 240 mV.

Πίνακας 5. 9 - Αντιδραστήρια κατά τον αναλυτικό προσδιορισμό ελεύθερων καρβοξυλικών ανιόντων.

1. Μεθανόλη (MeOH, CH ₃ OH).
2. Χλωριούχο λίθιο (LiCl), στερεό.
3. Διάλυμα LiCl/MeOH, 20% w/v.
4. Διάλυμα HClO ₄ σε MeOH κανονικότητας ~0,03 meq/ml.
5. Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH, C ₁₆ H ₃₇ NO) σε MeOH κανονικότητας 1N.
4. Διαλύτης: 65% αιθανόλη σε 35% νερό (v/v).
5. Μέσο τιτλοδότησης: Διάλυμα TBAH σε BeOH κανονικότητας ~0,05 meq/ml.
6. Βενζοϊκό οξύ (C ₇ H ₆ O ₂), στερεό.
7. Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C ₇ H ₈ O).

Ακολουθως γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζονται δυο ισοδύναμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά εμφάνισης στις δυο αντιδράσεις εξουδετέρωσης:



Η κανονικότητα (σε meq/ml) υπολογίζεται με βάση τη Εξίσωση 5.3 και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της επίδρασης της υγρασίας και του CO₂ στον τιτλοδότη.

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$

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).

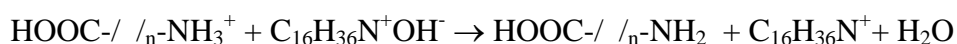
Ο διαλύτης των πολυαμιδικών αλάτων, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση αυτή είναι μίγμα EtOH/H₂O, σε αναλογία 65:35 (v/v), αντίστοιχα. Ο τυφλός όγκος για το διαλύτη προσδιορίζεται ομοίως, τιτλοδοτώντας διαφορετικές ποσότητες πολυαμιδίου. Ο όγκος που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση είναι ο τυφλός όγκος (V_{blank}, ml).

Το δείγμα που χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση, είναι το δείγμα που ήδη έχει τιτλοδοτηθεί για τον προσδιορισμό των πρωτονιωμένων αμινομάδων.

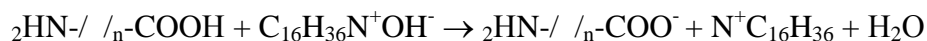
Κατά την τιτλοδότηση προκύπτουν τρεις ισοδύναμοι όγκοι (V₁, V₂ και V₃): το 1^ο ισοδύναμο σημείο οφείλεται στην αντίδραση της περίσσειας του προστιθέμενου HClO₄ κατά την μέτρηση των αμινομάδων. Το 2^ο σημείο αντιστοιχεί στην αντίδραση των -NH₃⁺, ενώ το 3^ο σημείο στην αντίδραση του τιτλοδότη με τα ελεύθερα καρβοξυλικά ανιόντα, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις. Σε κάθε πολυαμιδικό δείγμα άλατος πραγματοποιούνται συνήθως δύο επαναλήψεις.



2^ο Ισοδύναμο σημείο:



3^ο Ισοδύναμο σημείο:



Προκύπτει ο ισοδύναμος όγκος $V_3 - V_2 - V_1$ (ml), βάσει της μεταβολής του δυναμικού και η συγκέντρωση των καρβοξυλικών ανιόντων (σε meq/kg), υπολογίζεται ως εξής (Εξίσωση 5.4):

$$[-\text{COO}^-] = \frac{1000 * N * (V_3 - V_2 - V_1)}{m} \quad (\text{Εξίσωση 5.4})$$

όπου, N είναι η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/ml), w η μάζα του διαλυμένου πολυαμιδίου (g), V_1 ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 1^ο ισοδύναμο σημείο (ml), V_2 ο όγκος του μέσου τιτλοδότησης στο 2^ο ισοδύναμο σημείο (ml) και V_3 στο 3^ο ισοδύναμο σημείο για τον διαλύτη (ml).^[2]

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5. 10) εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης, τόσο για τις πρωτινωμένες αμινομάδες όσο και για τα ελεύθερα καρβοξυλικά ανιόντα κάθε δείγματος. Η κατηγοριοποίηση των δεδομένων έχει πραγματοποιηθεί ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης των αλάτων.

Πίνακας 5. 10 - Αποτελέσματα από την τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό των ελεύθερων ιοντικών ομάδων.

Άλας	$[-\text{NH}_3^+]$ (meq/kg)	$[-\text{COO}^-]$ (meq/kg)	D* (meq/kg)
<i>Μέθοδος (1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλυμάτων Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης</i>			
PA 4.T H ₂ O	7687±22	7350	337
PA 4.T H ₂ O crystals	7769±64	7521	248
PA 4.T EtOH	7689±168	7552	137
PA 6.T EtOH	6305±281	4450±581	1855
<i>Μέθοδος (2): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλυμάτων Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης</i>			
PA 4.T	7921	7623	298
<i>Μέθοδος (3): Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Τερεφθαλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης</i>			
PA 4.T**	7773	6882	891

*D= $[-\text{NH}_3^+] - [-\text{COO}^-]$, η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ιοντικών ομάδων.

**Αναλυτικά τα στοιχεία για κάθε διαφορετικό διαλύτη καταβύθισης στο Κεφάλαιο 6.

Ο Πίνακας 5. 10 δείχνει αποκλίσεις των ακραίων ιοντικών ομάδων σε σχέση με τις θεωρητικές (7865 meq/kg για το άλας του PA 4.T και 7085 meq/kg για το άλας του PA 6.T). Σημασία για την εξακρίβωση της καταλληλότητας και της ποιότητας των παρασκευασθέντων αλάτων έχει η υπολογιζόμενη περίσσεια D, που ορίζει επιπλέον την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Για το άλας PA 6.T η τιμή αυτή κυμαίνεται σε υψηλό επίπεδο, για τις διαφορετικές ποιότητες του αλατος PA 4.T

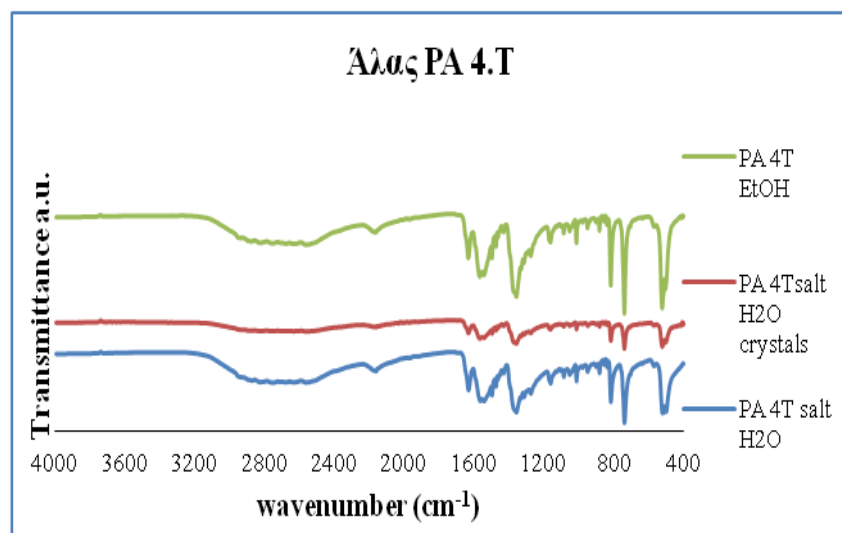
όμως παρουσιάζονται γενικά αποδεκτές αποκλίσεις, σε σχέση με την αντίστοιχη απόκλιση για το εμπορικό αλάτι PA 6.6, που κυμαίνεται στα 520 meq/kg.^[1] Περισσότερη ανάλυση για την περίπτωση του αλάτος PA 4.T περιέχεται στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 6).

5.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

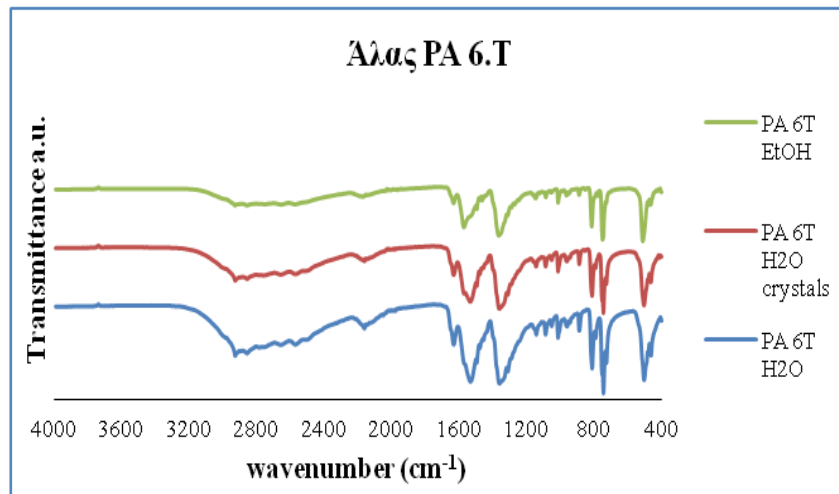
Κατά την πειραματική διαδικασία που διεξάγει στη διπλωματική αυτή εργασία, πάρθηκαν μετρήσεις ανάλυσης και χαρακτηρισμού ορισμένων δειγμάτων πολυαμιδικών αλάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου IR. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν δείγματα με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία ήταν σε μορφή σκόνης, διαμορφώθηκαν σε μορφή παστίλιας με χρήση άνυδρου βρομιούχου καλίου (KBr), σε αναλογία ~1:100 (ποσότητα δείγματος/KBr). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί και συμπιέζεται στη συνέχεια, με παράλληλη δημιουργία κενού, σε ειδικού σχήματος πρέσα προς την κατασκευή της παστίλιας. Οι συχνότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εύρους 4000-400 cm^{-1} με ανάλυση 4 cm^{-1} .

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τα φάσματα για άλατα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο (1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλυμάτων Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 5. 18 - Διάγραμμα FTIR για διαφορετικές ποιότητες αλάτος PA 4.T με σύνθεση με τη μέθοδο (1).



Διάγραμμα 5. 19 - Διάγραμμα FTIR για διαφορετικές ποιότητες άλατος PA 6.T με σύνθεση με τη μέθοδο (1).

Στα παραπάνω διαγράμματα, και για όλα τα δείγματα, ξεχωρίζουν τα εξής σημεία:

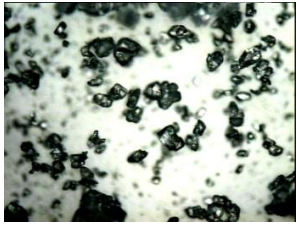
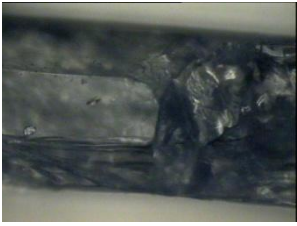
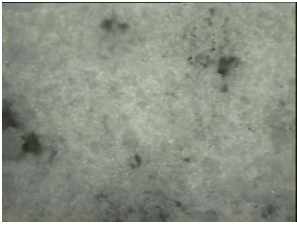
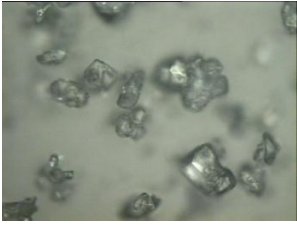
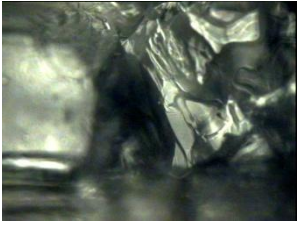
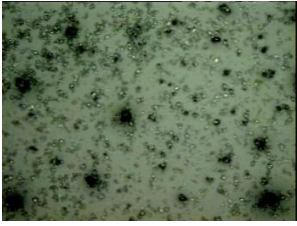
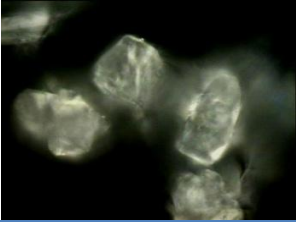

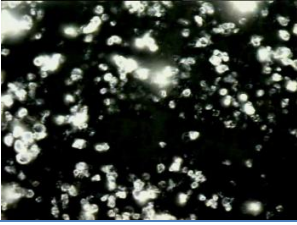
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 2800 cm^{-1} : Δομή αλκανίων, που αντιστοιχεί το αλειφατικό τμήμα των δειγμάτων των αλάτων.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 2200 cm^{-1} : Δόνηση τάσης της πρωτονιωμένης αμινομάδας ($-\text{NH}_3^+$).
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1660 cm^{-1} : Ασύμμετρη δόνηση κάμψης της πρωτονιωμένης αμινομάδας.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1540 cm^{-1} : Δόνηση παραμόρφωσης πρωτονιωμένης αμινομάδας.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1400 cm^{-1} : Ύπαρξη καρβοξυλικών ανιόντων.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 800 cm^{-1} : Δόνηση του $-\text{CH}$ του αρωματικού δακτυλίου.

5.4. Οπτικό Μικροσκόπιο

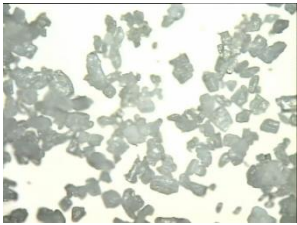
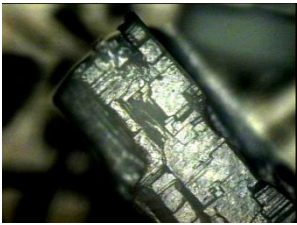


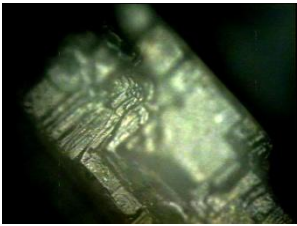
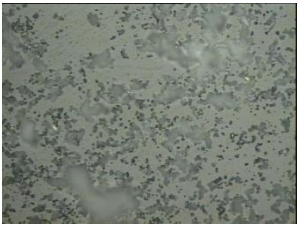
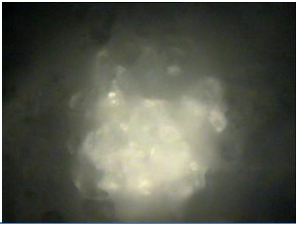

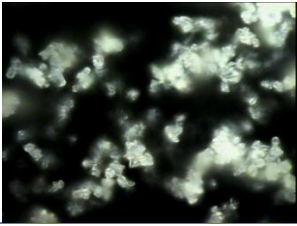
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες των πολυαμιδικών αλάτων, όπως καταγράφηκαν μέσα από χρήση οπτικού μικροσκοπίου, σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500, κατηγοριοποιημένες ανά μέθοδο σύνθεσης του άλατος. Μέσα από τις εικόνες αυτές διαφαίνεται η κρυσταλλικότητα του κάθε δείγματος, και συγκρίνοντάς τες είναι προφανείς οι διαφορές της κάθε ποιότητας άλατος που παρήχθη.

Μέθοδος (1): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματων Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.

Πίνακας 5. 11 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για δείγματα αλάτων PA 4.T της μεθόδου (1)

	PA 4.T H ₂ O	PA 4.T H ₂ O crystals	PA 4.T EtOH
x100			
x200			
x500			

Πίνακας 5. 12 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για δείγματα αλάτων PA 6.T της μεθόδου (1).

	PA 6.T H ₂ O	PA 6.T H ₂ O crystals	PA 6.T EtOH
x100			
x200			
x500			

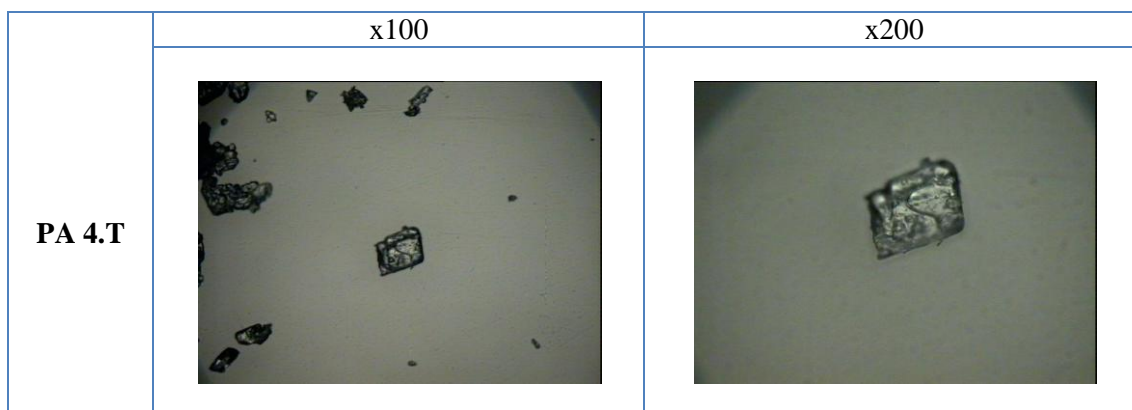
Μέθοδος (2): Σύνθεση με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.

Πίνακας 5. 13 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για δείγματα αλάτων PA 4.T της μεθόδου (2).



Μέθοδος (3): Σύνθεση με Προσθήκη Στερεού Τερεφθαλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.

Πίνακας 5. 14 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο για δείγματα αλάτων PA 4.T της μεθόδου (3).



Όπως παρατηρείται από τους συγκεντρωτικούς πίνακες (Πίνακας 5. 11 έως Πίνακας 5. 14), η χρήση νερού ως διαλύτη βελτιώνει τη μορφολογία των κρυστάλλων του άλατος, οδηγώντας σε μεγαλύτερες και τελειότερες δομές του τελικού προϊόντος, Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η καταβύθιση του άλατος, που έχει παραμείνει στο διήθημα κατά τη μέθοδο σύνθεσης (1), σε διάλυμα ισοπροπανόλης στάγδην, δημιουργεί μονούς κρυστάλλους άλατος, όπως φαίνεται και μέσα από τον Πίνακας 5. 11.

Η δομή των κρυστάλλων επηρεάζει τον περαιτέρω πολυμερισμό του άλατος. Αυτό φαίνεται και από τα θερμικά στοιχεία (θερμοκρασία τήξης και αποδόμησης) που εμφανίζει κάθε ποιότητα άλατος (με χαρακτηριστικά παραδείγματα στον Πίνακα 5. 2 και Πίνακα 5. 5).

Ανάλογα τις ιδιότητες που απαιτούνται κάθε φορά, μπορεί να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος και οι σωστές συνθήκες σύνθεσής του. Είτε υπάρχει ως προτεραιότητα η ευκολία πολυμερισμού, είτε οι θερμικές ιδιότητες του άλατος, είτε τέλος το κόστος της συνολικής παραγωγής, υπάρχει μία κατάλληλη μέθοδος για κάθε περίπτωση.

Βιβλιογραφία

- [1]. Μπουσιά, Α. Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [2]. Βουγιούκα, Σ. Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.
- [3]. Boussia, A., Vougiouka, S., Porfiris, A., Papaspyrides, C. Long-Aliphatic-Segment Polyamides: Salt Preparation and Subsequent Anhydrous Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*2010;295:1-10.
- [4]. Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [5]. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Μπ. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι. Εκδ. Συμμετρία. Αθήνα. 2006.

Κεφάλαιο 6: Σύγκριση Διαφορετικών Ποιοτήτων Πολυαμιδικού Άλατος 4.T

Η σύνθεση του άλατος PA 4.T πραγματοποιήθηκε με όλες τις διαφορετικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν (Κεφάλαιο 4) και σε διαφορετικές συνθήκες. Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθενται τα δεδομένα ανάλυσης και πραγματοποιείται η σύγκριση των μεθόδων και συνθηκών σύνθεσης. Παρατίθενται συγκριτικοί πίνακες και γραφήματα για την κάθε ποιότητα άλατος καθώς και σύγκρισή τους με αντίστοιχο εμπορικό άλας. Επιπλέον, γίνεται λόγος και για τη σύνθεση άλατος συμπολυμερών πολυαμιδίων, που στη συνέχεια χαρακτηρίζονται για μελέτη των ιδιοτήτων τους.

6.1. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρημάτος Μονομερών Υψηλής Συγκέντρωσης.

Η περιγραφή της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης αναφέρεται αναλυτικά στην Παράγραφο 4.2.1. Με χρήση της μεθόδου αυτής, μπορούν να παραχθούν τρεις διαφορετικές ποιότητες άλατος. Οι δύο ποιότητες βασίζονται στη χρήση H₂O ως διαλύτη για τα μονομερή. Η πρώτη ποιότητα προκύπτει από την απευθείας διήθηση του άλατος που έχει δημιουργηθεί κατά την αντίδραση. Αποτελείται από κρυστάλλους κανονικού μεγέθους. Η δεύτερη ποιότητα προέρχεται από την καταβύθιση του άλατος που απομένει στο διήθημα, με χρήση διπλάσιας κατ' όγκο ποσότητας ισοπροπανόλης. Η προσθήκη του διηθήματος στην ισοπροπανόλη γίνεται στάγδην, οδηγώντας σε μεγαλύτερους και χειρότερους κρυστάλλους. Η τρίτη ποιότητα δείγματος προέρχεται από τη χρήση EtOH ως διαλύτη για τα μονομερή στην αντίδραση. Το άλας που λαμβάνεται με τις συνθήκες αυτές χαρακτηρίζεται από μικρού μεγέθους κρυστάλλους. Ο Πίνακας 6. 1 παρουσιάζει όλα τα δεδομένα ανάλυσης για τις τρεις διαφορετικές ποιότητες άλατος 4.T που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή, και δεδομένα για το εμπορικό άλας PA 4.T.

Πίνακας 6. 1 - Ιδιότητες άλατος PA 4.T με σύνθεση με τη μέθοδο (1) και σύγκριση με το αντίστοιχο εμπορικό άλας.

Ποιότητα άλατος	Σταθμική απόδοση (%)	T_d (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	[-NH ₃ ⁺] (meq/kg)	[-COO ⁻] (meq/kg)	D (meq/kg)
PA 4.T εμπορικό	-	280.6	283.1	546.20	7712	6744	968
PA 4.T H ₂ O	86.3	282.6	284.7	541.88	7678	7350	337
PA 4.T H ₂ O crystals	(*)	284.8	289.7	546.95	7769	7521	248
PA 4.T EtOH	95.8	283.6	284.1	564.60	7689	7552	137

* Η σταθμική απόδοση συμπεριλαμβάνεται στην ποιότητα του PA 4.T H₂O, προερχόμενα από την ίδια αντίδραση.

Οι μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό του εμπορικού άλατος του PA 4.T πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, και συμπεριλαμβάνονται στην πειραματική

διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ο τρόπος σύνθεσης του εμπορικού αυτού άλατος είναι η προσθήκη υγροποιημένης διαμίνης στο στερεό τερεφθαλικό οξύ, σε στοιχειομετρική αναλογία.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα του Πίνακα 6. 1, παρατηρούνται ομοιότητες στις θερμικές αποδόσεις των δειγμάτων. Η θερμοκρασία τήξης και αποδόμησής τους, όπως χαρακτηριστικά προήλθαν από τις αντίστοιχες θερμικές αναλύσεις DSC και TGA, κυμαίνονται σε γενικό βαθμό στα ίδια επίπεδα, με το άλας του PA 4.T H₂O crystals να εμφανίζεται ως πιο βελτιωμένο θερμικά. Για κάθε δείγμα ισχύει ότι η θερμοκρασία αποδόμησης του άλατος βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα από τη θερμοκρασία τήξης του, με αποτέλεσμα σε αντίστοιχες ερευνητικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί, η δοκιμή για πολυμερισμό τήγματος ενός άλατος που παρουσιάζει τη συγκεκριμένη ιδιομορφία, το άλας να αποδομείται πλήρως ή να καίγεται, πριν προλάβει να τηχθεί.^[1]

Η σύγκριση των ελεύθερων ιοντικών ομάδων των πολυαμιδικών αλάτων που παρήχθησαν, παρουσιάζουν τιμή D (με $D=[-NH_3^+][-COO^-]$) σε γενικές γραμμές αποδεκτή, αν τη συγκρίνει κανείς με την αντίστοιχη τιμή της εμπορικής ποιότητας του άλατος PA 6.6, που εμφανίζει τιμή D ίση με 520 meq/kg.^[2]

Τα διαγράμματα θερμικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των παραπάνω δειγμάτων θα παρατεθούν και θα αναλυθούν στη συνέχεια συγκεντρωτικά για όλες τις μεθόδους (Παράγραφος 6.4). Μαζί θα παρατεθούν και οι αντίστοιχοι πίνακες με τις εικόνες από μικροσκόπιο (οπτικό και SEM), για να είναι πιο εφικτή η σύγκριση της κρυσταλλικότητάς τους.

6.2. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Ανάμειξη Διαλύματος-Αιωρήματος Μονομερών Χαμηλής Συγκέντρωσης.

Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 4.2.2. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση των μονομερών σε υδατικό διάλυμα, με συνθήκες θέρμανσης στους 50°C. Η συλλογή του άλατος γίνεται στη συνέχεια με χρήση ισοπροπανόλης, για καταβύθισή του. Το υδατικό διάλυμα άλατος βρίσκεται σε αναλογία 1:3 με 1: 4 με την ποσότητα ισοπροπανόλης που χρησιμοποιείται. Η χρήση μεγάλης ποσότητας ισοπροπανόλης αυξάνει το κόστος παραγωγής του άλατος, δίνοντας όμως συγχρόνως ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ο Πίνακας 6. 2 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά του δείγματος του άλατος για τη συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα στοιχεία για το εμπορικό άλας του PA 4.T.

Τόσο η απόδοση όσο και οι θερμικές ιδιότητες, που παρουσιάζει το συγκεκριμένο δείγμα άλατος, είναι βελτιωμένες. Επιπλέον, εμφανίζεται θερμικά βελτιωμένο σε σύγκριση με το αντίστοιχο εμπορικό. Το σημείο τήξης του βρίσκεται χαμηλότερα από το σημείο αποδόμησης του, με αρκετά μικρή θερμοκρασιακή διαφορά (4.6°C).

Η τιμή περισσειας D, για το δείγμα αυτό, είναι, και στην περίπτωση αυτή, αποδεκτή.

Πίνακας 6. 2 - Ιδιότητες άλατος 4.T με σύνθεση με τη μέθοδο (2) και σύγκριση με αντίστοιχο εμπορικό άλας.

Ποιότητα άλατος	Σταθμική απόδοση (%)	T_d (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	$[-NH_3^+]$ (meq/kg)	$[-COO^-]$ (meq/kg)	D (meq/kg)
PA 4.T εμπορικό	-	280.6	283.1	546.20	7712	6744	968
PA 4.T	93	290.9	286.3	594.45	7921	7623	298

6.3. Σύνθεση Άλατος PA 4.T με Προσθήκη Στερεού Τερεφθαλικού Οξέος σε Διάλυμα Διαμίνης.

Η περιγραφή της μεθόδου αναφέρεται αναλυτικά στην Παράγραφο 4.2.3. Για το άλας του PA 4.T, έγινε χρήση τριών διαφορετικών διαλυτών για την καταβύθισή του μετά την αντίδραση από το υδατικό του διάλυμα. Οι διαφορετικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH) και η ισοπροπανόλη (C₃H₇OH). Η χρήση του κάθε διαλύτη επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα για τη σταθμική απόδοση της αντίδρασης. Και για τους τρεις διαλύτες η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1:2 κατ' όγκο, με βάση την ποσότητα του διηθήματος. Η ποσότητα του διαλύτη για την καταβύθιση που χρησιμοποιείται είναι μεγάλη γι' αυτό και υπήρξε η τάση για αντικατάσταση των διαλυτών με μεγάλο κόστος (ισοπροπανόλη), με αυτούς με μικρότερο (αιθανόλη). Με τον τρόπο αυτό επιδιώκεται η μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής, από τη στιγμή που το προϊόν που συλλέγεται έχει τις επιθυμητές ιδιότητες και οι αντιδράσεις παρουσιάζουν παρόμοια σταθμική απόδοση. Τα δείγματα εμφανίζονται σε μορφή κανονικών κρυστάλλων, που οφείλεται στο γεγονός ότι η καταβύθισή τους γίνεται σταδιακά, με προσθήκη του διηθήματος στάγδην στον αντίστοιχο διαλύτη. Ο Πίνακας 6. 3 περιλαμβάνει συνοπτικά τα αποτελέσματα ανάλυσης για τα δείγματα πολυαμιδικών αλάτων 4.T που είχαν ως βάση σύνθεσής τους την παραπάνω μέθοδο.

Πίνακας 6. 3 - Ιδιότητες πολυαμιδικού άλατος PA 4.T με σύνθεση με τη μέθοδο (3) και σύγκρισή του με αντίστοιχο εμπορικό άλας.

Ποιότητα άλατος	Σταθμική απόδοση (%)	T_d (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	$[-NH_3^+]$ (meq/kg)	$[-COO^-]$ (meq/kg)	D (meq/kg)
PA 4.T εμπορικό	-	280.6	283.1	546.20	7712	6744	968
PA 4.T MeOH	77.5	-	-	-	7773	6882	891
PA 4.T EtOH	91	290.4	285.0	545.9	7931	7605	326

Λόγω της χαμηλής απόδοσης του άλατος που καταβύθιστηκε με μεθανόλη (77.5%), δεν μελετήθηκαν περαιτέρω οι θερμικές του ιδιότητες. Η χρήση της μεθανόλης δεν υπήρξε αποτελεσματική, σε σύγκριση με τους άλλους δύο διαλύτες. Η σταθμική απόδοση με χρήση αιθανόλης είναι μεγαλύτερη του 90%, γεγονός που ορίζει το μέσο καταβύθισης αποτελεσματικό. Η χρήση ισοπροπανόλης ως μέσο καταβύθισης δεν συνίσταται για τη μέθοδο αυτή, εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας που χρειάζεται, σε συνδυασμό με το μεγάλο της κόστος. Για το λόγο αυτό και δεν υπήρξε επαλήθευση των θερμικών ιδιοτήτων της συγκεκριμένης ποιότητας άλατος.

Τα θερμικά δεδομένα που συλλέχθηκαν για τη χρήση της αιθανόλης ως διαλύτη φανερώνουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες για τα συγκεκριμένα αλάτια. Το σημείο τήξης του άλατος έχει μικρότερη τιμή από το σημείο αποδόμησής του, φαινόμενο που δεν επιβεβαιώνεται και για το εμπορικό άλας. Βέβαια, και με τη μέθοδο αυτή, οι δύο θερμοκρασίες (τήξης και αποδόμησης) βρίσκονται σε πολύ μικρή θερμοκρασιακή απόσταση (<6°C).

Τα αποτελέσματα που αφορούν τις ελεύθερες ακραίες ομάδες των πολυαμιδικών αυτών αλάτων παρουσιάζουν αποδεκτή τιμή περισσειας D, που έρχεται σε αντίθεση με αντίστοιχες μετρήσεις για το εμπορικό άλας.

Οι ακραίες ιοντικές ομάδες για τα άλατα μετρήθηκαν και με ξεχωριστά διαλύματα, ένα για μέτρηση των πρωτονιωμένων αμινομάδων και ένα δεύτερο για τον προσδιορισμό των ελεύθερων καρβοξυλικών ανιόντων. Με τη μέθοδο αυτή, παίρνουμε δύο ισοδύναμα σημεία κατά τον προσδιορισμό των καρβοξυλικών ανιόντων. Ο Πίνακας 6. 4 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αυτές για διάφορα δείγματα. Στην περίπτωση αυτή, από τη στιγμή που δεν υπάρχει και περίσσεια HClO₄ στο διάλυμα, η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται οφείλεται λογικά σε τερεφθαλικό οξύ που δεν αντέδρασε. Αυτό δικαιολογείται και μέσα από τα αποτελέσματα του Πίνακας 6. 4, αφού οι μέθοδοι με τη πιο μειονεκτική ανάμειξη κατά την αντίδραση, παρουσιάζουν πιο αυξημένη την τιμή για το πρώτο αυτό ισοδύναμο σημείο. Από την άλλη πλευρά τα αποτελέσματα για την τιμή του D στις μετρήσεις αυτές, παρουσιάζονται αποδεκτά. Με τον τρόπο αυτό μπορεί η μέθοδος της τιτλοδότησης των δύο διαλυμάτων να θεωρηθεί περισσότερο αποδοτική, συνυπολογίζοντας ότι μελετάται και τυχόν περίσσεια δικαρβοξυλικού οξέος στο προϊόν.

Πίνακας 6. 4 - Ακραίες ιοντικές ομάδες με μέτρηση δύο διαφορετικών διαλυμάτων.

Δείγμα άλατος	NH ₃ ⁺ (meq/kg)	COO ⁻ (meq/kg)	Ελεύθερο TA (meq/kg)	D (meq/kg)
PA 4.T εμπορικό	7671	7949	265	278
PA 4.T H ₂ O (1)	7433±10	8089±22	605±41	656
PA 4.T H ₂ O crystals (1)	7827	7964	154	137
PA 4.T (2)	7801±131	7912	220	111
PA 4.T EtOH (1)	7388	8060	672	672
PA 4.T (3)	7795±4	7977±54	-	182

6.4. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα για τις Διάφορες Ποιότητες Άλατος του PA 4.T.

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται και αναλύονται τα συγκεντρωτικά γραφήματα για τις διαφορετικές ποιότητες άλατος PA 4.T. Ο Πίνακας 6. 5 αναφέρει τις αντιστοιχίες των συμβολισμών, που χρησιμοποιούνται στα γραφήματα και στις παρακάτω εικόνες μικροσκοπίου, για τα δείγματα πολυαμιδικών αλάτων 4.T που μελετήθηκαν. Σε καθένα από τα παρακάτω γραφήματα παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες ιδιότητες για το εμπορικό άλας PA 4.T.

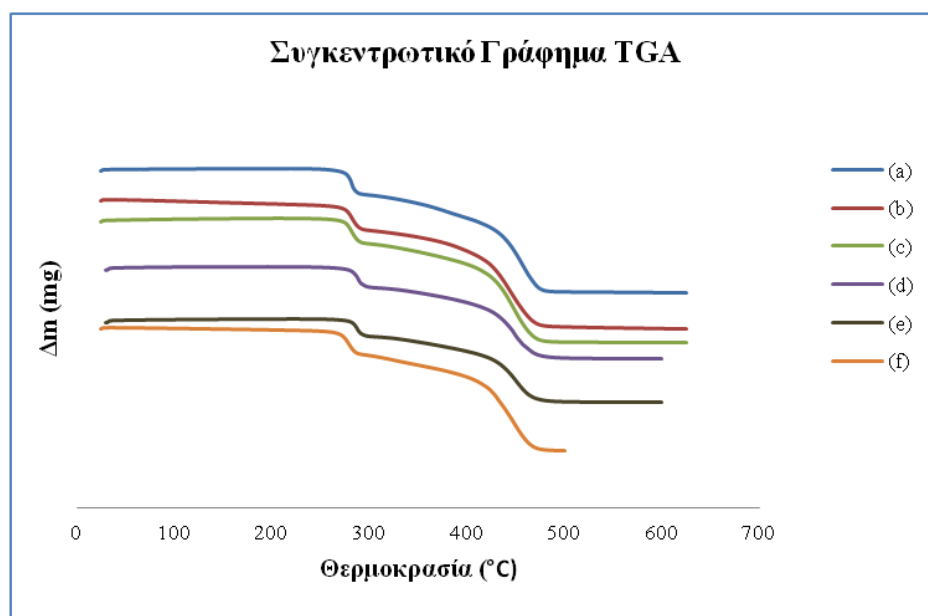
Πίνακας 6. 5 - Αντιστοιχίες συμβολισμών για συγκεντρωτικά διαγράμματα χαρακτηρισμού αλάτων PA 4.T.

Χαρακτηριστικός Συμβολισμός	Δείγμα Άλατος
(a)	PA 4.T H ₂ O με τη μέθοδο σύνθεσης (1)*
(b)	PA 4.T H ₂ O σε κρυσταλλική μορφή με τη μέθοδο σύνθεσης (1)
(c)	PA 4.T EtOH με τη μέθοδο σύνθεσης (1)
(d)	PA 4.T με τη μέθοδο σύνθεσης (2)
(e)	PA 4.T EtOH με τη μέθοδο σύνθεσης (3)
(f)	PA 4.T εμπορικό

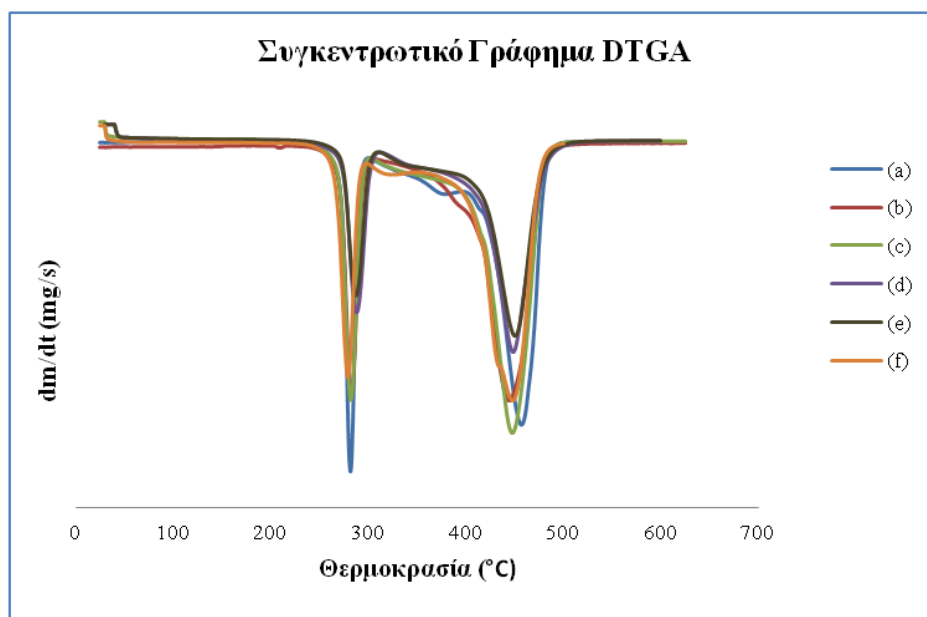
*Οι συμβολισμοί των μεθόδων σύνθεσης περιγράφονται στην Σελ. 65.

6.4.1. Επίδραση των Συνθηκών Σύνθεσης στις Θερμικές Ιδιότητες.

Τα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 6. 1 και Διάγραμμα 6. 2) παρουσιάζουν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα από τη θερμική ανάλυση του άλατος του PA 4.T για τις διαφορετικές του ποιότητες.



Διάγραμμα 6. 1 - Συγκεντρωτικό γράφημα TGA για άλας 4.T.



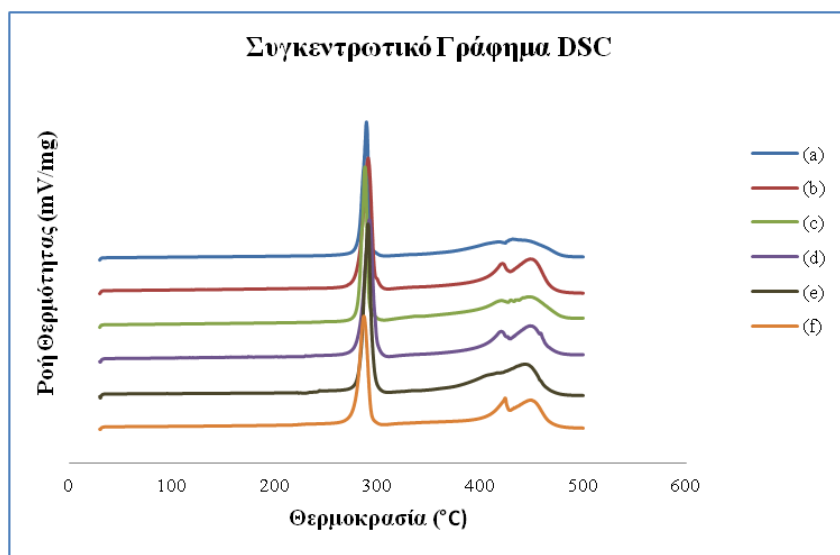
Διάγραμμα 6. 2 - Συγκεντρωτικό γράφημα DTGA για άλας 4.T.

Από το Διάγραμμα 6. 1, βγαίνει το συμπέρασμα ότι οι θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας μάζας για όλα τα δείγματα είναι κοινές. Η απώλεια μάζας που παρουσιάζεται είναι αντίστοιχου μεγέθους για κάθε δείγμα. Για τα δείγματα (a): PA 4.T H₂O τη μέθοδο σύνθεσης (1), (b): PA 4.T EtOH με τη μέθοδο σύνθεσης (1) με και του εμπορικού άλατος, η απώλεια μάζας μετά την θερμοκρασιακή περιοχή αποδόμησης του άλατος (~300°C), εμφανίζεται εντονότερη. Για τα τρία αυτά δείγματα η απώλεια μάζας εξαιτίας αποδόμησης του σχηματιζόμενου πολυμερούς πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό.

Το Διάγραμμα 6. 2, παρουσιάζει τις κορυφές αποδόμησης για το κάθε δείγμα, και αποδεικνύει ότι οι περιοχές αυτές είναι σχεδόν παρόμοιες σε κάθε ποιότητα άλατος PA 4.T, όπως φαίνεται και στους πίνακες που έχουν παρατεθεί για την κάθε μέθοδο (Παράγραφοι 6.1 έως 6.3).

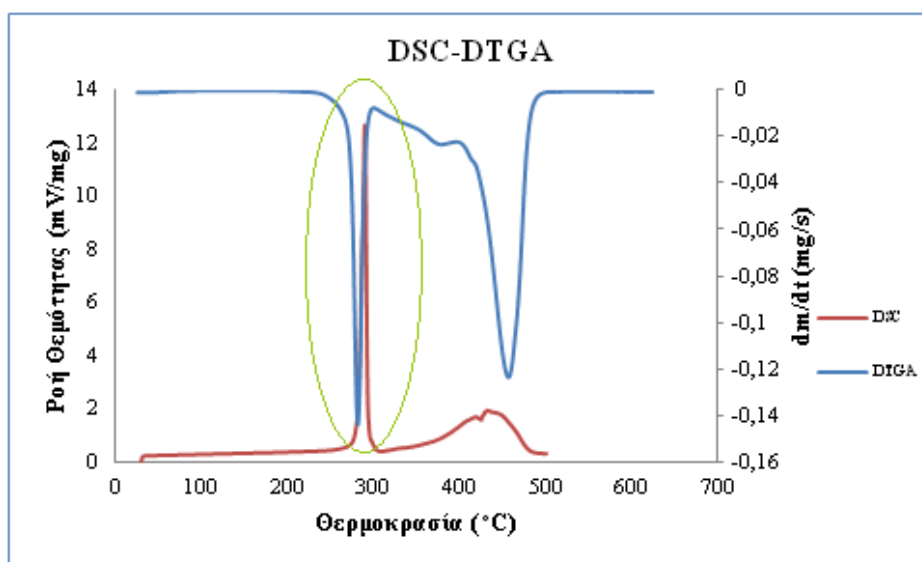
Το Διάγραμμα 6. 3 δείχνει τις κορυφές τήξης των διαφορετικών ποιοτήτων των αλάτων PA 4.T.

Μέσα από το διάγραμμα φαίνεται να συμπίπτουν οι θερμοκρασιακές περιοχές τήξης και αποδόμησης του τερεφθαλικού, για τα διαφορετικά δείγματα. Όπως έχει προαναφερθεί, η κορυφή που βρίσκεται κοντά στην περιοχή των 300°C ορίζει το σημείο τήξης του άλατος και οι κορυφές στην περιοχή των 400°C ορίζουν την τήξη του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου. Το άλας (a) δείχνει ωστόσο περιορισμένη δυνατότητα πολυμερισμού καθώς η κορυφή τήξης του πολυαμιδίου είναι λιγότερο έντονη σε σχέση με τις άλλες ποιότητες.



Διάγραμμα 6. 3 - Συγκεντρωτικό γράφημα DSC για άλας PA 4.T.

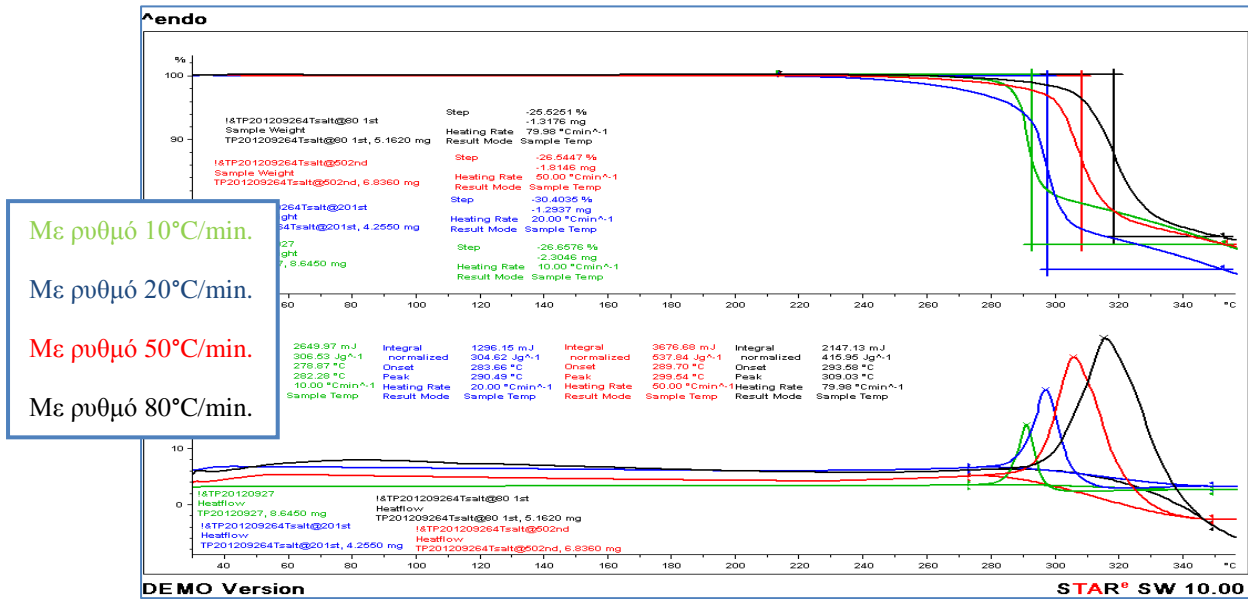
Το Διάγραμμα 6. 4 δείχνει, για το δείγμα (a), την καμπύλη DTGA και την καμπύλη DSC. Από το διάγραμμα αυτό αντιλαμβάνεται κανείς ότι η πρώτη θερμοκρασιακή περιοχή (πράσινος κύκλος) ορίζει την αποδόμηση του άλατος, σύμφωνα με την καμπύλη DTGA, και την περιοχή τήξης του, με βάση την καμπύλη DSC. Όμως στη θερμοκρασία αυτή συμβαίνει επιπλέον και αντίδραση πολυμερισμού του άλατος, με ταυτόχρονη παραγωγή νερού, αφού προηγείται σχετική αποδόμηση του άλατος και δεν μπορεί να επιτευχθεί η τήξη σε μεγάλο βαθμό. Για να γίνει αντιληπτό το γεγονός, έγιναν πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, που διαφαίνονται στο Διάγραμμα 6. 5.



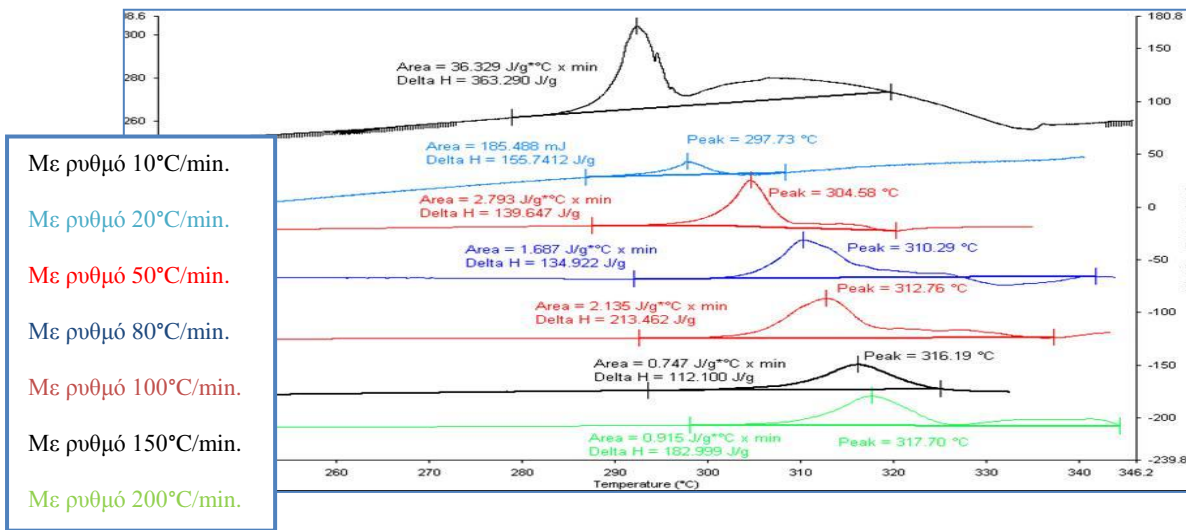
Διάγραμμα 6. 4 - Συγκριτικό διάγραμμα DSC-DTGA για το δείγμα (a).

Επιπλέον στο Διάγραμμα 6. 4, παρατηρούμε, μέσα από την καμπύλη DSC, την τήξη του σχηματιζόμενου, σύμφωνα με τα παραπάνω, πολυαμιδίου. Η επόμενη

κορυφή, και τελευταία, ορίζει την αποδόμηση του πολυαμιδίου, και συνοδεύεται από απώλεια μάζας, σύμφωνα με την καμπύλη DTGA.



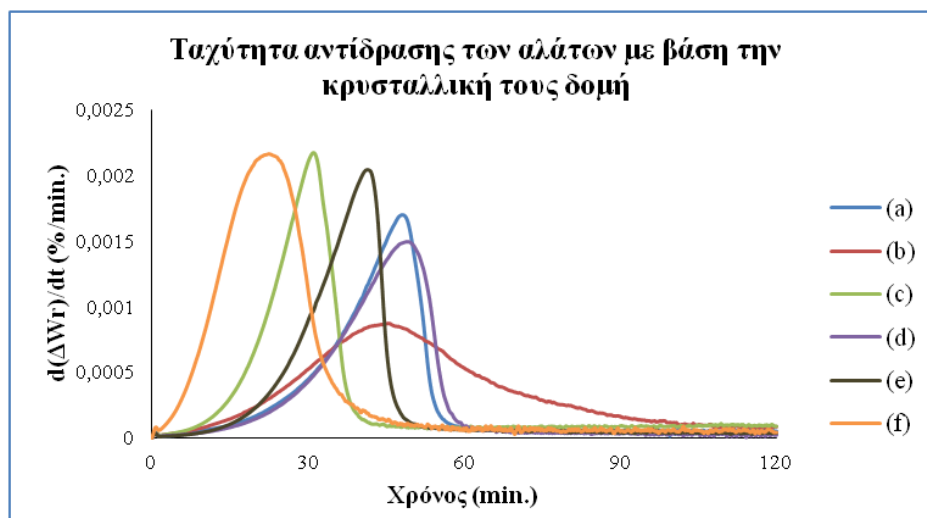
Διάγραμμα 6. 5 - Καμπύλες TGA και DSC για άλας 4.T με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης σε όργανο TGA/DSC.



Διάγραμμα 6. 6 - Διάγραμμα DSC για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για άλας 4.T.

Στο Διάγραμμα 6. 5, και σε συνδυασμό με το Διάγραμμα 6. 6, βγαίνει το συμπέρασμα ότι αφού η κορυφή της καμπύλης μεταφέρεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης του δείγματος, δεν έχουμε τήξη του άλατος (η οποία θα παρατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία) παρά έχουμε μία καμπύλη εξάχνωσης του τερεφθαλικού οξέος του άλατος, με δεδομένο ότι η διαμίνη έχει ήδη απομακρυνθεί στη θερμοκρασία αυτή. Το δείγμα δεν προλαβαίνει να τηχθεί, με αποτέλεσμα την αποδόμησή του. Η διαμίνη, εξαιτίας της έντονης πτητικότητάς της, απομακρύνεται πολύ απότομα από το δείγμα, γεγονός που δεν επιτρέπει την παρατήρηση της απομάκρυνσης της μέσα από τα παραπάνω διαγράμματα. Το τερεφθαλικό οξύ παρουσιάζει θερμοκρασία εξάχνωσης με τιμή 402°C, που στην

περίπτωση αυτή παρουσιάζεται μειωμένη εξαιτίας της μορφής του δειγματολήπτη, ο οποίος είναι πλήρως κλειστός κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

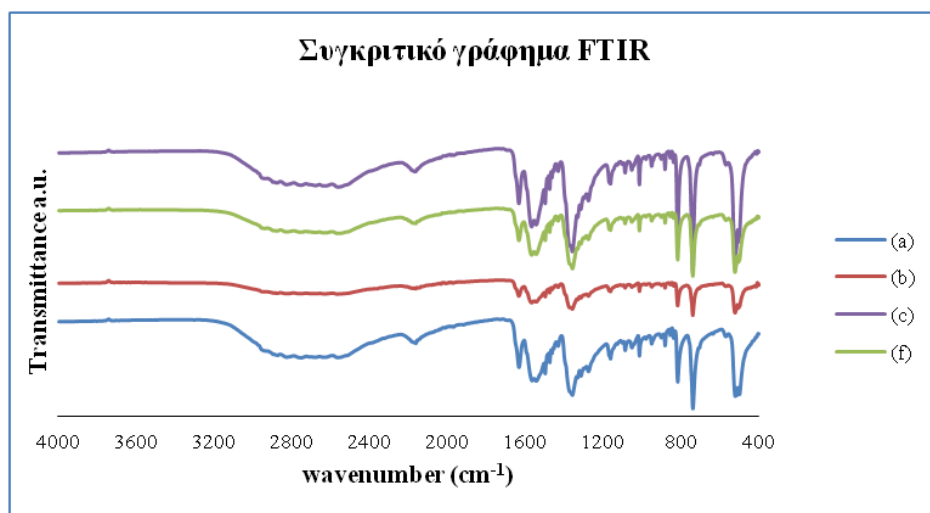


Διάγραμμα 6.7 – Ταχύτητα αντίδρασης των αλάτων 4.T με βάση το μέγεθος των κρυστάλλων.

Τέλος, στο Διάγραμμα 6. 7, παρουσιάζεται ο ρυθμός αντίδρασης των πολυαμιδικών αλάτων 4.T με βάση το μέγεθος των κρυστάλλων, ανά ποιότητα άλατος. Παρατηρείται ότι με αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων, μειώνεται ο ρυθμός αντίδρασης προς πολυμερισμό. Η κρυσταλλική δομή δεν επιτρέπει τη γρήγορη αντίδραση πολυμερισμού του άλατος, και σε υψηλού μεγέθους κρυστάλλους, όπως για το δείγμα (b), η διαδικασία πολυμερισμού απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η αντίδραση στους μεγάλου μεγέθους κρυστάλλους, λαμβάνοντας χώρα από μέσα προς τα έξω, καθυστερεί τον πολυμερισμό τους. Όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των κρυστάλλων, τόσο γρηγορότερη είναι η αντίδραση προς σχηματισμό του αντίστοιχου πολυαμιδίου, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το εμπορικό άλας, που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις, το οποίο βρίσκεται σε σπογγώδη σχετικά μορφή με μεγάλη επιφάνεια επαφής.

6.4.3. Επίδραση των Συνθηκών Σύνθεσης σε Φυσικοχημικές Ιδιότητες.

Το Διάγραμμα 6. 8, διάγραμμα FTIR των δειγμάτων της μεθόδου (1) σε σύγκριση με το δείγμα του αντίστοιχου εμπορικού άλατος, φέρεται προς σύγκριση των μορίων του κάθε πολυαμιδικού άλατος.

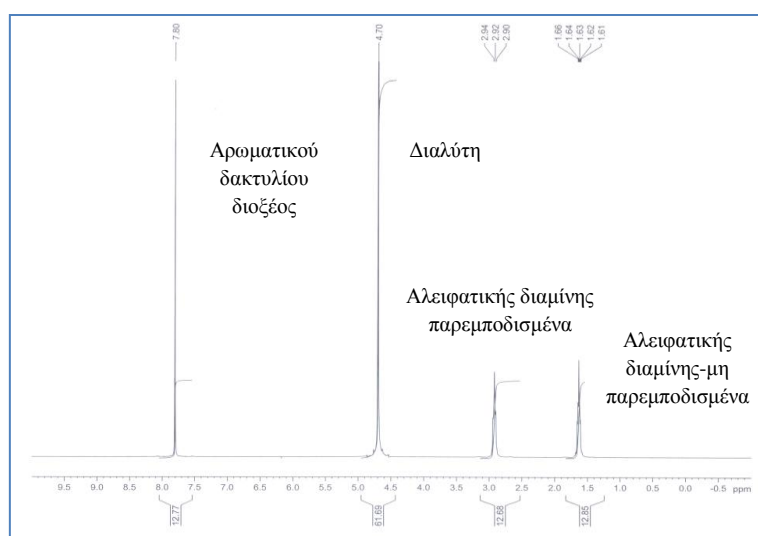


Διάγραμμα 6. 8 - Συγκριτικό γράφημα FTIR.

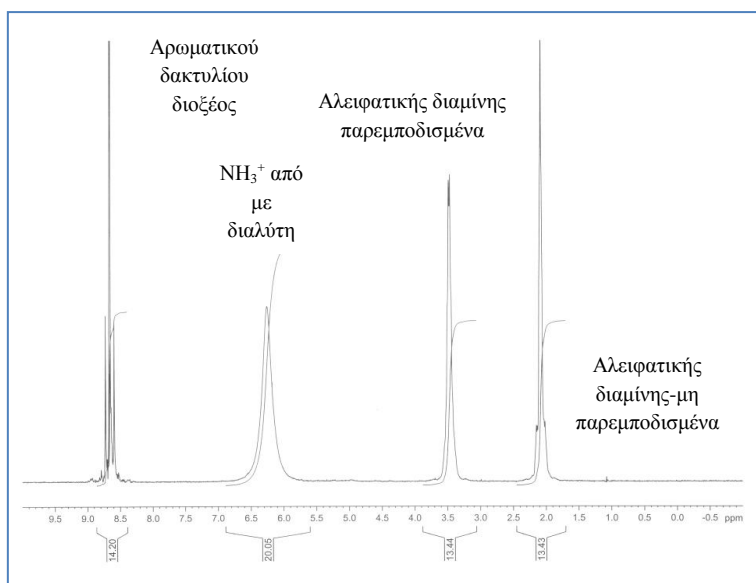
Συνοπτικά παρουσιάζονται οι παρακάτω κύριες κορυφές:

- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1640 cm^{-1} : Ασύμμετρη δόνηση κάμψης της πρωτονιωμένης αμινομάδας.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1540 cm^{-1} : Δόνηση παραμόρφωσης πρωτονιωμένης αμινομάδας.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 1400 cm^{-1} : Ύπαρξη καρβοξυλικών ανιόντων.
- ▶ Κορυφή στην περιοχή των 800 cm^{-1} : Δόνηση του $-\text{CH}$ του αρωματικού δακτυλίου.

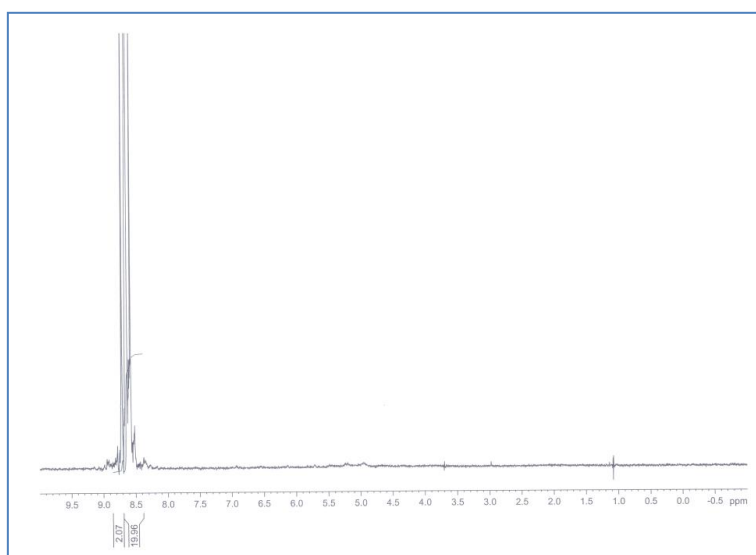
Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τις καμπύλες NMR για δείγμα άλατος (a), με χρήση δύο διαφορετικών διαλυτών, D_2O και D_2SO_4 . Επιπροσθέτως στο παρουσιάζεται το διάγραμμα NMR για το τερεφθαλικό οξύ, ως επιβεβαίωση της αποδοτικότητας της αντίδρασης, αφού οι χαρακτηριστικές κορυφές διαφέρουν.



Διάγραμμα 6. 9 - NMR δείγματος άλατος PA 4.T (a) με διαλύτη D_2O .



Διάγραμμα 6. 10 - NMR για δείγμα άλατος PA 4.T με διαλύτη D₂SO₄.



Διάγραμμα 6. 11 - NMR για δείγμα τερεφθαλικού οξέος σε διαλύτη D₂SO₄.

Μέσα από το Διάγραμμα 6. 9 με διαλύτη D₂O, παρατηρούμε τις κορυφές που αντιστοιχούν στα άτομα υδρογόνου για κάθε σημείο της ανθρακικής αλυσίδας του άλατος. Αντίστοιχα παρουσιάζονται και στο Διάγραμμα 6. 10, με διαλύτη D₂SO₄. Στο τελευταίο διάγραμμα (Διάγραμμα 6. 11), φαίνεται συγκριτικά το διάγραμμα NMR για το τερεφθαλικό οξύ με χρήση διαλύτη D₂SO₄, προς σύγκριση με την αντίστοιχη κορυφή των υδρογόνων για τους αρωματικούς δακτυλίου του δείγματος άλατος.

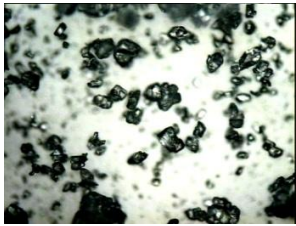
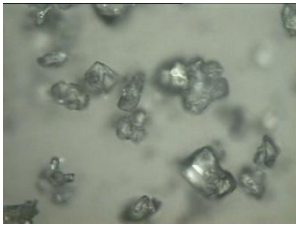
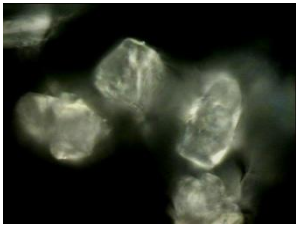
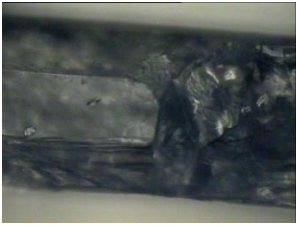

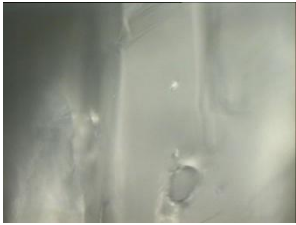
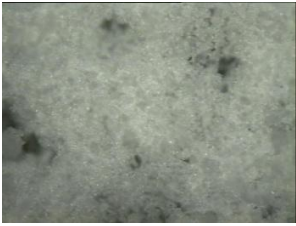
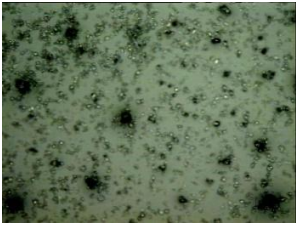
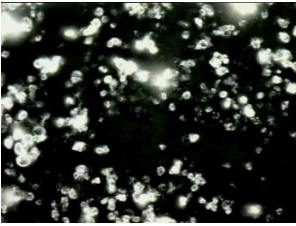
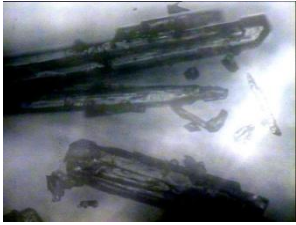
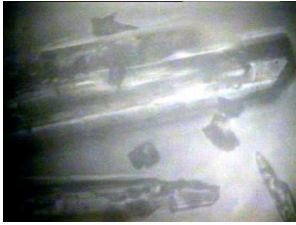
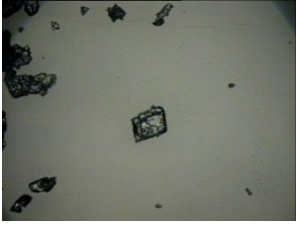



6.4.4. Χαρακτηριστικές Μικροσκοπικές Εικόνες.

Ο Πίνακας 6. 6 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο με μεγεθύνσεις (x100,x200 και x500) για τις διαφορετικές ποιότητες του Πίνακα 6.5. και ο Πίνακας 6. 7 περιέχουν όλες τις μικροσκοπικές εικόνες που αναφέρονται στα αλάτια που έχουν

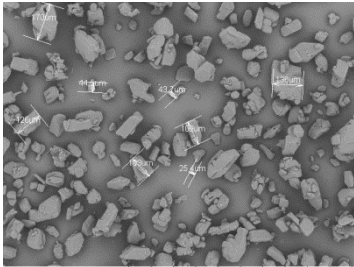
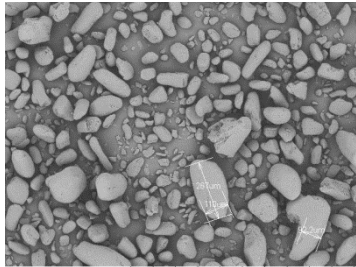
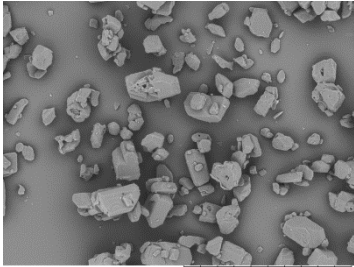
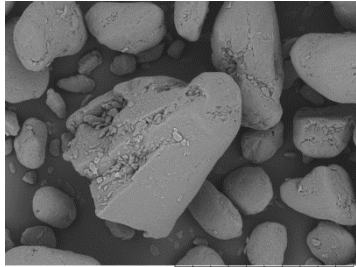
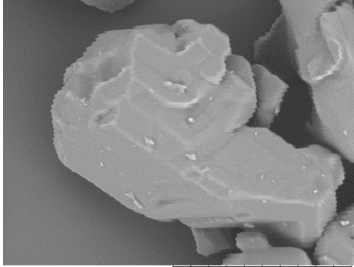
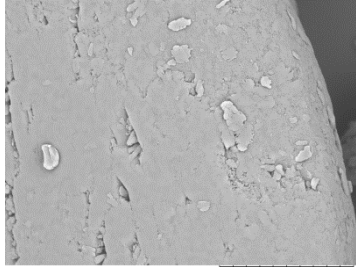
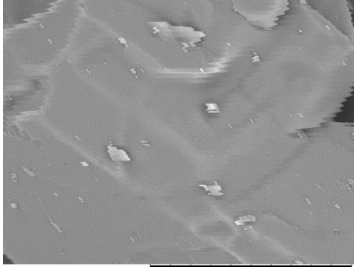
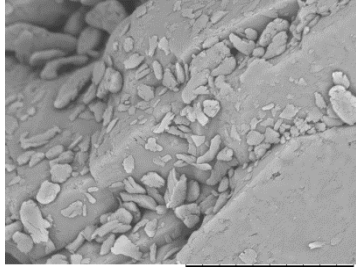
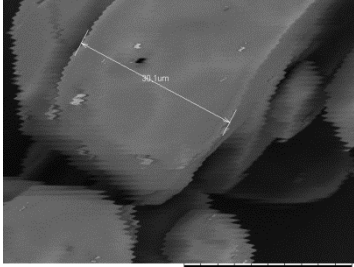
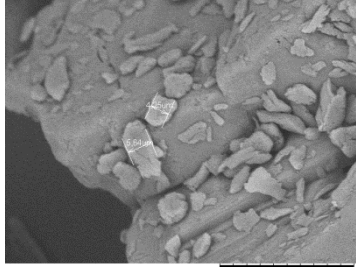
σχολιαστεί στο κεφάλαιο αυτό, από οπτικό μικροσκόπιο και από μικροσκόπιο SEM, αντίστοιχα.

Οι εικόνες αυτές βοηθούν στην απεικόνιση της δομής των κρυστάλλων του άλατος, για κάθε διαφορετική ποιότητα που έχει συντεθεί.

Πίνακας 6. 6 - Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο με μεγεθύνσεις (x100,x200 και x500) για τις διαφορετικές ποιότητες του Πίνακα 6.5.

	x100	x200	x500
(a)			
(b)			
(c)			
(d)			-
(e)			-
(f)			-

Πίνακας 6. 7 - Εικόνες από μικροσκόπιο SEM με διαφορετικές μεγεθύνσεις για τις διαφορετικές ποιότητες του Πίνακα 6.5.

	(a)		Τερεφθαλικό οξύ
x100	 <p>169Fdry0012 SW 2012-09-13 NL D4,0 x100 1 mm</p>	x100	 <p>169Fdry0014 SW 2012-09-13 NL D5,0 x100 1 mm</p>
x150	 <p>169Fdry0007 SW 2012-09-13 NL D4,1 x150 500 um</p>	x400	 <p>169Fdry0016 SW 2012-09-13 NL D4,9 x400 200 um</p>
x800	 <p>169Fdry0008 SW 2012-09-13 NL D4,1 x800 100 um</p>	x1200	 <p>169Fdry0015 SW 2012-09-13 NL D4,9 x1,2k 50 um</p>
x1800	 <p>169Fdry0009 SW 2012-09-13 NL D4,0 x1,8k 50 um</p>	x1500	 <p>169Fdry0017 SW 2012-09-13 NL D4,8 x1,5k 50 um</p>
x2500	 <p>169Fdry0011 SW 2012-09-13 NL D4,0 x2,5k 30 um</p>	x2000	 <p>169Fdry0018 SW 2012-09-13 NL D4,8 x2,0k 30 um</p>

Από τους παραπάνω πίνακες (Πίνακας 6. 6 και Πίνακας 6. 7) παρατηρείται ότι η χρήση νερού ως διαλύτη μονομερών κατά την αντίδραση αυξάνει το μέγεθος των κρυστάλλων του τελικού προϊόντος, Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η καταβύθιση του άλατος, που έχει παραμείνει στο διήθημα κατά τη μέθοδο σύνθεσης (1), σε διάλυμα ισοπροπανόλης στάγδην, σχηματίζει άλας με μεγάλους κρυστάλλους.

Από τις εικόνες (Πίνακας 6. 7) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μπορεί να παρατηρηθεί η διαφορά μεταξύ δείγματος του άλατος (a) από το τερεφθαλικό οξύ, δίνοντας με τον τρόπο αυτό μία απόδειξη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζει τον περαιτέρω πολυμερισμό του άλατος, αφού επηρεάζει τις θερμικές του ιδιότητες. Αυτό φαίνεται και από τα θερμικά στοιχεία (θερμοκρασία τήξης και αποδόμησης) που εμφανίζει κάθε ποιότητα άλατος (Πίνακας 6. 1, Πίνακας 6. 2 και Πίνακας 6. 3).

6.5. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Άλατος Συμπολυμερούς PA 4/6.T.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έλαβαν μέρος πειράματα σύνθεσης αλάτων συμπολυμερών του PA 4/6.T. Το συγκεκριμένο συμπολυμερές για τη σύνθεσή του απαιτεί το τερεφθαλικό οξύ (TA) να αντιδρά με μείγμα δύο διαμινών, της τετραμέθυλοδιαμίνης (TMD) και της εξαμέθυλοδιαμίνης (HMD). Έγιναν πειράματα με αναλογίες διαμινών 50:50 και 60:40 (TMD:HMD), κατά βάρος προσδοκώμενου προϊόντος.

Για τη σύνθεση του συμπολυμερούς, με αναλογία διαμινών 50:50 κατά βάρος, έγινε χρήση δύο διαφορετικών μεθόδων. Έγινε χρήση της μεθόδου σύνθεσης άλατος με ανάμειξη διαλύματος-αιωρήματος μονομερών χαμηλής συγκέντρωσης (Παράγραφος 4.2.2) και της μεθόδου σύνθεσης άλατος με προσθήκη στερεού τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμινών (Παράγραφος 4.2.3). Η μόνη διαφορά, που εντοπίζεται για τα συμπολυμερή για την περιγραφή των μεθόδων σύνθεσης, είναι η χρήση διαλύματος μίγματος διαμινών, τετραμεθυλοδιαμίνης και εξαμεθυλοδιαμίνης. Η υπόλοιπη διεργασία πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στις Παραγράφους 4.2.2 και 4.2.3. Για τη μέθοδο σύνθεσης με προσθήκη στερεού τερεφθαλικού, έγινε χρήση EtOH ως διαλύτη για την καταβύθιση του άλατος.

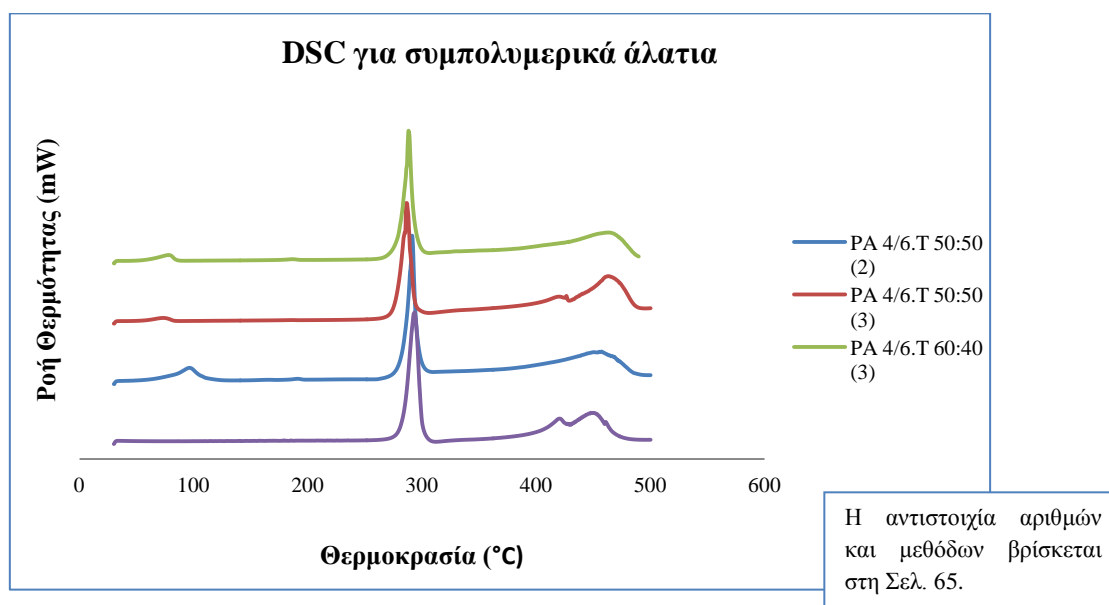
Η σύνθεση του συμπολυμερικού άλατος με αναλογία διαμινών 60:40 (TMD:HMD), πραγματοποιήθηκε μόνο με τη μέθοδο που περιγράφεται στην Παράγραφο 4.2.3, δηλαδή τη μέθοδο σύνθεσης άλατος με προσθήκη στερεού τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμινών. Και στην περίπτωση αυτή, η μόνη αλλαγή που διεξάγεται κατά την πειραματική διαδικασία είναι η χρήση μίγματος των απαραίτητων ποσοτήτων διαμινών σε κοινό διάλυμα, και προσθήκη στο διάλυμα αυτό του στερεού τερεφθαλικού οξέος.

Ο Πίνακας 6. 8 παρέχει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που συλλέχθηκαν από την ανάλυση και των χαρακτηρισμό των παραπάνω συμπολυμερικών αλάτων. Επιπλέον περιέχει τα αντίστοιχα δεδομένα για άλας PA 4.T από τις αντίστοιχες μεθόδους σύνθεσης, ως στοιχεία σύγκρισης.

Πίνακας 6. 8 - Στοιχεία ανάλυσης για τα συμπολυμερικά αλάτια PA 4/6.T.

Ποιότητα Αλατος	Σταθμική Απόδοση (%)	T_m (°C)	[-NH ₃ ⁺] (meq/kg)	[-COO ⁻] (meq/kg)	D (meq/kg)
<i>Σύνθεσης άλατος με ανάμειξη διαλύματος-αιωρήματος μονομερών χαμηλής συγκέντρωσης.</i>					
PA 4.T	93	286.3	7921	7623	298
PA 4/6.T (50:50)	89	291.2	6839	6630	209
<i>Σύνθεσης άλατος με προσθήκη στερεού τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμίνων.</i>					
PA 4.T	91	285.0	7931	7605	326
PA 4/6.T (50:50)	90.5	286.3	6306	6893	587
PA 4/6.T (60:40)	84	288.2	7210	6892	318

Ο Πίνακας 6. 8 παραθέτει τις μαζικές αποδόσεις για κάθε δείγμα. Οι αποδόσεις αυτές για την περίπτωση των συμπολυμερών εμφανίζονται πιο μειωμένες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αποδόσεις για τα αλάτια PA 4.T. Όμως, το γεγονός αυτό δεν αποτρέπει τη περαιτέρω μελέτη τους, αφού μπορεί να αντισταθμιστεί αν οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος είναι βελτιωμένες.



Διάγραμμα 6. 12 - Γράφημα DSC για συμπολυμερικά αλάτια PA 4/6.T.

Όσον αφορά τα θερμικά στοιχεία, και συγκεκριμένα τις θερμοκρασίες τήξης των δειγμάτων, τα συμπολυμερή εμφανίζουν πιο βελτιωμένη θερμική συμπεριφορά, χωρίς συγχρόνως να απομακρύνονται ιδιαίτερα από τις αντίστοιχες θερμοκρασίες για το άλας PA 4.T.

Η τιμή της περίσσειας D (με $D=[-NH_3^+][-COO^-]$) είναι σε γενικές γραμμές αποδεκτή, με βάση την αντίστοιχη τιμή που εμφανίζει το εμπορικής ποιότητας άλας PA 6.6, του οποίου η τιμή D είναι ίση με 520 meq/kg.^[2]

Το Διάγραμμα 6. 12, παριστάνει τις καμπύλες θερμικών δεδομένων από την ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο DSC. Στο διάγραμμα παρίσταται και η καμπύλη ανάλυσης DSC για άλας PA 4.T, προς σύγκριση. Στις καμπύλες αυτές παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές για κάθε δείγμα. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται κοντά στην θερμοκρασία των 100°C, που πιθανώς οφείλεται σε υγρασία που είχαν κατακρατήσει τα δείγματα. Η δεύτερη κορυφή ορίζει το σημείο τήξης του κάθε άλατος, που αναφέρεται και στον Πίνακα 6. 8. Η τελευταία κορυφή αντιστοιχεί στην τήξη του σχηματιζόμενου πολυαμιδίου, η οποία τοποθετείται στην θερμοκρασιακή περιοχή των 400°C.

Η δοκιμή για σύνθεση συμπολυμερικών αλάτων PA 4/6.T, έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα για την περαιτέρω μελέτη του αντίστοιχου άλατος.

Βιβλιογραφία









- [1]. Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [2]. Μπουσιά, Α. Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [3]. Gaymans, R.J. The Synthesis and Some Properties of Nylon 4,T. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.1985;23:1599-1605.
- [4]. Gaymans, R.J. Copolyamides of Nylon-4,6 and Nylon 4,T. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 1989;227:423-430.
- [5]. Doshi, S.R., Martens, M.M., Mathew, A., Mestermacher, S.A. Salt resistant polyamide compositions. US 0052848. 2011.

Κεφάλαιο 7: Γενικά Συμπεράσματα και Συγκεντρωτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρατίθενται στα Κεφάλαια 5 και 6 προκύπτουν τα επόμενα συγκεντρωτικά αποτελέσματα.

- ▶ Τα ημιαρωματικά πολυαμιδικά αλάτια, που μελετήθηκαν, εμφανίζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες, σε σύγκριση με αντίστοιχα γραμμικά εμπορικά αλάτια.
- ▶ Για τα αλάτια που μελετήθηκαν, συχνά η θερμοκρασία αποδόμησής τους εμφανίζει τιμή μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης τους, αποτρέποντας με τον τρόπο αυτό τον πολυμερισμό τους με την τεχνική τήγματος.
- ▶ Με βάση τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για σύνθεση αλάτων (Σελ. 65), Η μέθοδος προσθήκης του στερεού τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμίνης είναι αυτή που συνδυάζει αποτελεσματικότητα της αντίδρασης με καλά αποτελέσματα ανάλυσης των προϊόντων. Η χρήση της μεθόδου αυτή, που περιγράφεται αναλυτικά στην Παράγραφο 4.2.3, ενδείκνυται με τη χρήση αιθανόλης, ως διαλύτη καταβύθισης. Η χρήση της μεθανόλης δεν είναι αποδοτική και η χρήση ισοπροπανόλης αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το κόστος παραγωγής του άλατος.
- ▶ Το πολυαμιδικό άλας 4.Γ παρουσίασε ενδιαφέρουσες ιδιότητες, ειδικά θερμικές, γεγονός που οδήγησε και στην περαιτέρω μελέτη του για κάθε μέθοδο σύνθεσης. Και στην περίπτωση αυτή, η μελέτη έδειξε ως καταλληλότερη τη μέθοδο της στερεάς προσθήκης του τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμινών (Παράγραφος 4.2.3).
- ▶ Για κάθε χρήση, πρέπει να μελετηθεί ποιος είναι οι απαραίτητες ιδιότητες που πρέπει να έχει το προ-πολυμερές άλας. Έτσι, ορίζοντας το πόσο κρυσταλλικό πρέπει να είναι, πόσο βελτιωμένες να είναι οι θερμικές του ιδιότητες, πόσο εύκολη και οικονομική να είναι η διαδικασία σύνθεσής του και ποιος είναι ο τρόπος μετέπειτα πολυμερισμού του, επιλέγεται η αντίστοιχη ποιότητα άλατος.
- ▶ Μέσα από τα πειράματα σύνθεσης συμπολυμερικών αλάτων PA 4/6.Τ, παρατηρείται ότι το συγκεκριμένο συμπολυμερές εμφανίζει ικανοποιητικές φυσικοχημικές ιδιότητες, γεγονός που ωθεί στην περαιτέρω μελέτη του. Επιπλέον, τα θετικά αυτά αποτελέσματα προτρέπουν και στη σύνθεση διαφορετικών συμπολυμερικών αλάτων με χρήση τερεφθαλικού οξέος, ως το αρωματικό τμήμα τους, και χρήση διαφορετικών γραμμικών διαμινών.

Πίνακας 7. 1 - Συγκεντρωτικός Πίνακας Ιδιοτήτων Ημιαρωματικών Πολυαμιδικών Αλάτων που Παρήχθησαν.

Άλας	Μέθοδος Σύνθεσης*	Διαλύτης Μονομερούς	Διαλύτης Καταβύθισης	Σταθμική Απόδοση (%)	[-NH ₃ ⁺] (meq/kg)	[-COO ⁻] (meq/kg)	D** (meq/kg)	T _d (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	Εικόνα Μικροσκοπίου (x100)
PA 2.T	(3)	H ₂ O	2-propanol	94.5	-	-	-	269.3	278.2	530.68	-
PA 4.T	(1)	H ₂ O	-	86.3	7687	7350	337	282.6	284.7	541.88	
	(1)	H ₂ O	2-propanol	(***)	7769	7521	248	284.8	289.7	541.88	
	(1)	EtOH	-	95.8	7689	7552	137	283.6	284.1	564.60	
	(2)	H ₂ O	2-propanol	93.3	7921	7623	298	290.9	286.3	594.45	
	(3)	H ₂ O	MeOH	77.5	7773	6882	891	-	-	-	-
	(3)	H ₂ O	EtOH	91	7931	7605	326	290.4	285.0	545.90	
PA 6.T	(1)	H ₂ O	-	87.3	-	-	-	274.3	274.0	317.74	
	(1)	H ₂ O	2-propanol	(***)	-	-	-	269.2	281.9	442.55	
	(1)	EtOH	-	92.4	6305	4450	1855	273.4	273.4	325.97	
PA 8.T	(3)	H ₂ O	2-propanol	77.8	-	-	-	-	267.7	282.32	-
PA 10.T	(3)	H ₂ O	2-propanol	96.6	-	-	-	258.7	268.3	412.19	-
PA 12.T	(3)	H ₂ O	2-propanol	95	-	-	-	-	274.9	452.05	-

* (1): Σύνθεση με ανάμειξη διαλύματος-αιωρήματος μονομερών υψηλής συγκέντρωσης (Παράγραφος 4.2.1), (2): Σύνθεση με ανάμειξη διαλύματος-αιωρήματος μονομερών χαμηλής συγκέντρωσης (Παράγραφος 4.2.2), (3): Σύνθεση με προσθήκη στερεού τερεφθαλικού οξέος σε διάλυμα διαμίνης (Παράγραφος 4.2.3)
**D= [-NH₃⁺]-[-COO⁻], η διαφορά της συγκέντρωσης των ακραίων ιοντικών ομάδων.
*** Η σταθμική απόδοση συμπεριλαμβάνεται στην ποιότητα του PA H₂O (1), προερχόμενα από την ίδια αντίδραση.

