



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ III Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ
ΒΑΣΕΩΣ ΦΟΥΜΑΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΑΝΤΙΠΥΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΗΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

Επιβλέπων: Α. Ζουμπουλάκης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ III Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ
ΒΑΣΕΩΣ ΦΟΥΜΑΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΑΝΤΙΠΥΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΗΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:
Α. Ζουμπουλάκης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Α. Καραντώνης, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2013

Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Πολυεστέρες	11
1.1 Γενικά περί πολυμερών	11
1.1.1 Βασικές έννοιες.....	11
1.1.2 Πολυμερισμός.....	11
1.1.3 Δομή πολυμερών.....	12
1.1.4 Ιδιότητες	13
1.2 Κατηγορίες πολυεστέρων	17
1.2.1 Ιστορικά στοιχεία	17
1.2.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες.....	18
1.2.3 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	20
1.3 Ακόρεστοι πολυεστέρες.....	22
1.3.1 Γενικά	22
1.3.2 Ιδιότητες – εφαρμογές.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Παραγωγή Ακόρεστων Πολυεστέρων	27
2.1 Βιομηχανία παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων	27
2.2 Πρώτες ύλες.....	30
2.3 Σταδιακός πολυμερισμός.....	32
2.3.1 Ισορροπία αντιδράσεων.....	33
2.3.2 Σύνθεση πολυεστέρων με πολυσυμπύκνωση - Μηχανισμός αντιδράσεων.....	34
2.3.3 Κινητική αντιδράσεων.....	35
2.4 Ανάμειξη ακόρεστου πολυεστέρα με στυρένιο	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Σκλήρυνση Ακόρεστων Πολυεστέρων	37
3.1 Γενικά	37
3.1.1 Η μεταβολή της θερμοκρασίας και ο χρόνος ζελαρίσματος (pot life).....	38
3.2 Πρώτες ύλες για την αντίδραση σκλήρυνσης.....	41
3.2.1 Γενικά	41
3.2.2 Διεγέρτες.....	41
3.2.3 Επιταχυντές.....	43
3.3 Αλυσωτός πολυμερισμός.....	45
3.3.1 Γενικά	45
3.3.2 Κινητική-Μηχανιστική θεώρηση.....	45
3.3.3 Πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών	47
3.4 Μηχανισμός-Στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης.....	54
3.5 Μέθοδοι ελέγχου της πορείας αντιδράσεως της σκλήρυνσης.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :Θερμική – Οξειδωτική Αποικοδόμηση Πολυμερών και Αντιπυρική Προστασία τους	57
4.1 Θερμική – οξειδωτική αποικοδόμηση πολυμερών	57
4.1.1 Γενικά περί καύσης πολυμερών.....	57
4.1.2 Θερμική αποικοδόμηση.....	60
4.1.3 Οξειδωτική αποικοδόμηση.....	61
4.1.4 Επίδραση φλόγας στα εύφλεκτα αέρια.....	61
4.1.5 Μέθοδοι παρεμπόδισης / μείωσης της καύσης.....	62
4.2 Δοκιμές (Τεστ) αναφλεξιμότητας	68
4.3 Αντιπυρικές ιδιότητες ακόρεστων πολυεστέρων.....	82
4.3.1 Γενικά	82
4.3.2 Μέθοδοι βελτίωσης των αντιπυρικών ιδιοτήτων των ακόρεστων πολυεστέρων	85
4.3.3 Υδροξείδιο του αργιλίου ως αντιπυρικό πρόσθετο (ATH)	94

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σκοπός.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Εργαστηριακή Παραγωγή Ακόρεστων Πολυεστέρων Σκλήρυνση / Μορφοποίηση	100
6.1 Πολυεστεροποίηση.....	100
6.1.1 Πειραματική διάταξη.....	100
6.1.2 Πρώτες ύλες.....	101
6.1.3 Πειραματική διαδικασία πολυεστεροποίησης	106
6.1.4 Διαδικασία προσδιορισμού του αριθμού οξέος (Α.Ο.) και υπολογισμός της έκτασης της πολυεστεροποίησης.....	108
6.1.5 Υπολογισμός των απωλειών αιθυλενογλυκόλης	110
6.1.6 Μέτρηση παραγόμενου νερού - Κινητική επεξεργασία της πολυεστεροποίησης 112	
6.1.7 Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και παράγοντα συχνότητας βάσει εξίσωσης Arrhenius	116
6.1.8 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	118
6.2 Ανάμιξη ακόρεστου πολυεστέρα με βινυλικό μονομερές.....	119
6.2.1 Πειραματική διάταξη.....	119
6.2.2 Πειραματική διαδικασία	120
6.3 Ανάμιξη ακόρεστου πολυεστέρα – βινυλικού μονομερούς με πρόσθετο αντιπυρικής προστασίας.....	123
6.3.1 Επιλογή προσθέτου	123
6.3.2 Πειραματική διαδικασία ανάμιξης	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	124
7.1 Γενικά – θεωρία της μεθόδου	124
7.2 Αρχή λειτουργίας της συσκευής	126
7.3 Περιγραφή του οργάνου	128
7.4 Πειραματική διαδικασία	129
7.5 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων	130
7.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων	137
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αντιπυρικές Ιδιότητες Σκληρυμένου Πολυεστέρα	138
8.1 Περιγραφή της συσκευής αναφλεξιμότητας.....	138
8.2 Πειραματική διαδικασία -Αποτελέσματα	139
8.3 Συμπεράσματα από τις δοκιμές αναφλεξιμότητας.....	151
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις	152
9.1 Γενικά Συμπεράσματα	152
9.2 Προτάσεις	155
Γ. Βιβλιογραφία	156
Δ. Παράρτημα	161

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών», στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Συγκεκριμένα, στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Ιωάννη Χρ. Σμιτζή για την ανάθεση της εργασίας, το ενδιαφέρον, που υπέδειξε και την ουσιαστική υποστήριξη του κατά τη διάρκεια της εργασίας μέχρι και την ολοκλήρωσή της. Η παρουσία και οι συμβουλές του αποτέλεσαν οδηγό στην προσπάθειά μου.

Επίσης, στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη για την συμβολή του στη ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας

Πολλές, ακόμη, ευχαριστίες οφείλω στην Διδάκτορα και συνεργάτη κ. Τριάντου Δέσποινα, γιατί η συμβολή της τόσο κατά το πειραματικό, όσο και κατά το συγγραφικό στάδιο, αυτής της εργασίας ήταν κάτι παραπάνω από καταλυτική. Με τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις της, με βοήθησε να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία εμφανίστηκε σε κάθε στάδιο εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Δημήτριο Κορρέ, ο οποίος βοήθησε καταλυτικά στην πειραματική διαδικασία καύσης των παρασκευασθέντων πολυεστερικών ρητινών.

Θα ήθελα, επιπροσθέτως, να ευχαριστήσω τον ΙΔΑΧ Παναγιώτη Παπανδρεόπουλο για την πραγματοποίηση των μετρήσεων FTIR.

Δεν πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου των «Σύνθετων και Προηγμένων Υλικών», για τις συμβουλές τους, την καθοδήγηση, το καλό κλίμα συνεργασίας που δημιούργησαν και κυρίως για την ηθική υποστήριξη, που μου προσέφεραν.

Ιδιαίτερώς οφείλω να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα κα. Πιζάνια Μαρκέλλα- εκτός όλων των άλλων- για την ανιδιοτελή προσφορά του χρόνου και της γνώσης της ώστε να ολοκληρωθεί η συγγραφή αυτής της εργασίας άρτια σε κάθε επίπεδο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όλους τους φίλους που συμπαραστάθηκαν αμέριστα στην συγγραφή αυτής της εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξη τους, σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Οι πολυεστερικές ρητίνες (ακόρεστοι πολυεστέρες) βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως μήτρα σε σύνθετα υλικά στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς, στην ηλεκτρονική βιομηχανία, στην κατασκευή κτιρίων, δεξαμενών, αλλά και ως επικαλυπτικά. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες, σε αντίθεση με τους κορεσμένους (π.χ. PET), περιέχουν διπλούς δεσμούς C=C στο μακρομόριό τους, λόγω της σκόπιμης χρησιμοποίησης ακόρεστου δικαρβοξυλικού οξέος (π.χ. φουμαρικού ή μαλεϊκού οξέος) κατά την παραγωγή τους. Παράγονται μέσω σταδιακού πολυμερισμού με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μιας διόλης με δικαρβοξυλικά οξέα / ανυδρίτες οξέων (π.χ. αδιπικό οξύ, φθαλικός ανυδρίτης).

Το αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η παραγωγή ακόρεστων πολυεστέρων βασιζόμενων στο φουμαρικό οξύ, η μελέτη της δομής τους, η κινητική μελέτη της παραγωγής τους, καθώς και η μελέτη της συμπεριφοράς τους κατά την καύση. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στη μελέτη της συμπεριφοράς κατά την καύση πολυεστερικών ρητινών που περιέχουν πρόσθετο αντιπυρικής προστασίας (υδροξείδιο του αργιλίου) και στη σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα για τις αντίστοιχες πολυεστερικές ρητίνες που δεν περιέχουν αυτό το πρόσθετο.

Στο θεωρητικό μέρος επιχειρήθηκε να γίνει μια σαφής παρουσίαση του θέματος, με συνδυασμό παλαιών βιβλιογραφικών στοιχείων και νέων στοιχείων από άρθρα των τελευταίων χρόνων, που έχει ως σκοπό να προσφέρει στον αναγνώστη μια σφαιρική αλλά κατατοπιστική εικόνα του πεδίου των ακόρεστων πολυεστέρων. Πιο συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε να γίνει μία παρουσίαση της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων, καθώς και του μηχανισμού καύσης των πολυμερών και των αντιπυρικών ιδιοτήτων αυτών.

Στο πειραματικό μέρος, αρχικά έγινε η μελέτη της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων με βάση την αιθυλενογλυκόλη, το φουμαρικό οξύ, το αδιπικό οξύ και το φθαλικό ανυδρίτη. Η παραγωγή των πολυεστερικών ρητινών έγινε χωρίς τη χρήση καταλύτη. Ακολούθως, έγινε ανάμιξη των πολυεστέρων με στυρένιο και αμέσως μετά προστέθηκε το υδροξείδιο του αργιλίου. Στη συνέχεια μελετήθηκε η δομή τους με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Για τη μελέτη της αναφλεξιμότητας και της συμπεριφοράς κατά την καύση των δοκιμίων των

πολυεστερικών ρητινών χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή αναφλεξιμότητας, η οποία βασίζεται στο ASTM D 1433.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Πολυεστέρες

1.1 Γενικά περί πολυμερών

1.1.1 Βασικές έννοιες

Ως *πολυμερές* (polymer) ορίζεται μία ουσία, που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων [1].

Οι χημικές ενώσεις από τις οποίες μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση ονομάζονται *μονομερή* (monomers). Χαρακτηριστικό αυτών είναι ότι έχουν βαθμό δραστηριότητας τουλάχιστον δύο, δηλαδή στο μόριό τους περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες [1].

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί έτσι ώστε να μην γίνει σύγχυση μεταξύ των εννοιών *επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο* και *δομική μονάδα* πολυμερούς. Το πρώτο αναφέρεται πάντοτε στη δομή της έτοιμης αλυσίδας, ενώ το δεύτερο δηλώνει την προέλευση αυτών των στοιχείων. Έτσι ένα επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο μπορεί να είναι, ανάλογα με τη σύνθεση και τη δομή των μακρομορίων, μεγαλύτερο ίσο ή και μικρότερο από μία δομική μονάδα [1].

Για να αποσαφηνιστούν οι έννοιες αυτές χρησιμοποιούμε σαν παράδειγμα τον πολυμερισμό του αιθυλενίου:



Το μονομερές είναι το αιθυλένιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), πολυμερές το πολυαιθυλένιο $[(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n]$, δομική μονάδα το $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)$ και επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο το $(-\text{CH}_2 -)$ [1].

1.1.2 Πολυμερισμός

Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς, ονομάζεται *πολυμερισμός* (polymerization). Βάσει του μηχανισμού και της κινητικής της αντιδράσεως, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε [1]:

- ✓ Αντιδράσεις *σταδιακού πολυμερισμού* (step-reaction polymerization), οι οποίες με τη σειρά τους διακρίνονται σε αντιδράσεις *πολυσυμπυκνώσεως* (polycondensation) και αντιδράσεις *πολυπροσθήκης* (polyaddition).
- ✓ Αντιδράσεις *αλυσωτού πολυμερισμού* (radical chain polymerization).

Πολυμερή μπορούν να παρασκευασθούν και με *χημική τροποποίηση* άλλων πολυμερών, φυσικών (π.χ. κυτταρίνη) ή συνθετικών, με συνήθεις αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας [1].

Οι βασικότερες διαφορές ανάμεσα στις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού είναι [3]:

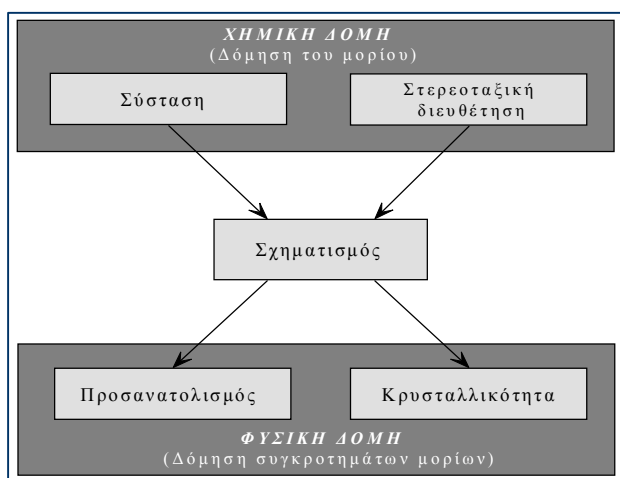
- Στον σταδιακό, η αντίδραση οδεύει μεταξύ οποιωνδήποτε μοριακών ειδών που είναι παρόντα στο μίγμα αντιδράσεως, και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ στον αλυσωτό τα μόρια του μονομερούς αντιδρούν μόνο με πολυμερή αυξανόμενης αλυσίδας.
- Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτατα στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού.
- Όσον αφορά το σταδιακό πολυμερισμό, στο αντιδρών μίγμα βρίσκονται παρόντα, σε υπολογίσιμη συγκέντρωση, όλα τα μοριακά είδη από το μονομερές μέχρι και το πολυμερές. Στον αλυσωτό πολυμερισμό, όμως, βρίσκονται παρόντα μόνο το μονομερές, το πολυμερές και περίπου 10^{-8} μέρη αυξανόμενων αλυσίδων πολυμερούς.
- Τέλος, σημαντική διαφορά είναι ότι στο σταδιακό πολυμερισμό το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς, συναρτήσει της έκτασης της αντιδράσεως, και δεν υπάρχει όριο στο μέγεθός τους. Επιπλέον, και το μοριακό βάρος του πολυμερούς και η έκταση της αντιδράσεως εξαρτώνται άμεσα από το χρόνο. Μεγάλοι χρόνοι είναι απαραίτητοι για την παραγωγή πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους. Αντιθέτως, στον αλυσωτό πολυμερισμό, ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντιδράσεως. Η τελευταία δεν επηρεάζει το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Αμέσως μετά την έναρξη της αντιδράσεως λαμβάνονται μόρια πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους.

1.1.3 Δομή πολυμερών

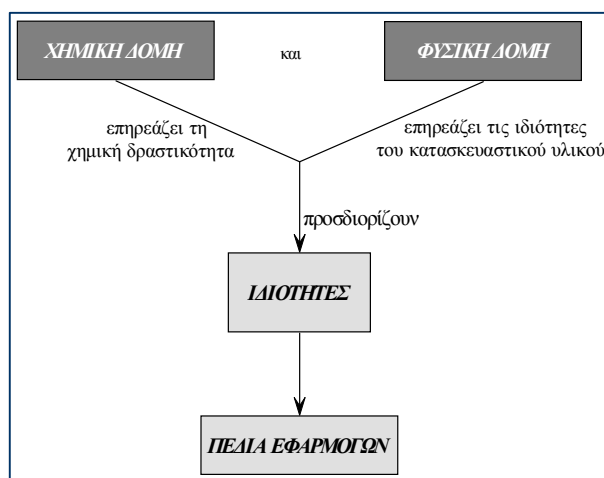
Η δομή ενός πολυμερούς (μακρομοριακής ενώσεως) περιγράφεται συγκεντρωτικά από τη *σύσταση*, τη *στερεοταξική διευθέτηση*, τον *προσανατολισμό*,

την *κρυσταλλικότητα* και το *σχηματισμό*. Η σύσταση και η στερεοταξική διεύθυνση εντάσσονται στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στη φυσική δομή. Ο σχηματισμός εντάσσεται τόσο στη χημική όσο και στη φυσική δομή. Έτσι η έννοια της χημικής δομής περιλαμβάνει ουσιαστικά τη δόμηση του χωριστού μορίου, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων [1].

Η φυσική δομή είναι συνέπεια του σχηματισμού, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνέπεια της χημικής δομής (Σχήμα 1.1). Η δομή του πολυμερούς μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών αυτών (Σχήμα 1.2) [1].



Σχήμα 1.1 Δομή μακρομοριακής ενώσεως



Σχήμα 1.2 Συσχέτιση της δομής του πολυμερούς με τις ιδιότητές του και τα πεδία εφαρμογών του

1.1.4 Ιδιότητες

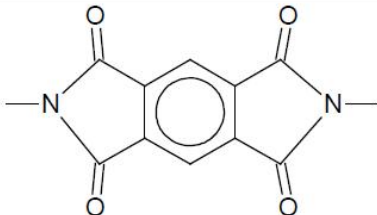
Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ.), ικανοποιώντας τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής μας, οδήγησαν σε μία πλατιά χρήση των υλικών αυτών. Έτσι σήμερα τα πολυμερή υλικά βρίσκουν σημαντικότερη εφαρμογή στους τομείς της συσκευασίας, της οικοδομής, της ηλεκτροτεχνίας, των μεταφορικών μέσων, των συσκευών κλπ. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιόλογων ιδιοτήτων τους και των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους. Επί πλέον οι ιδιότητές τους μπορούν σκόπιμα να μεταβληθούν. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθούν η χαμηλή πυκνότητα τους και η σταθερότητά τους έναντι της διαβρώσεως. Η σύγχρονη όμως τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Παρ' όλα αυτά αναμένεται ότι τα πολυμερή θα ανταποκριθούν στις προσδοκίες μας για τη κατάλληλη επίλυση νέων προβλημάτων και εφαρμογών.

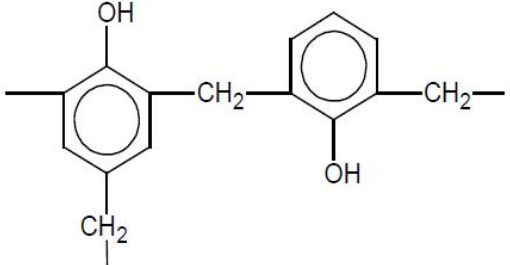
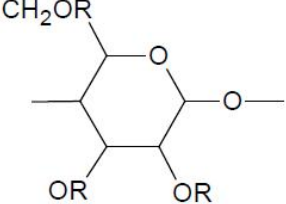
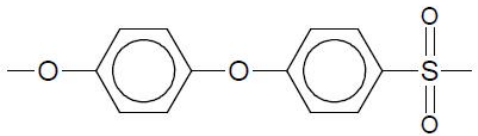
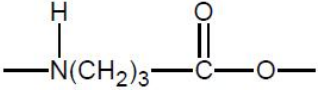
Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται πλατιά χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών είναι [1]:

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

Μερικές ενδεικτικές ιδιότητες και εφαρμογές πολυμερών, διαφόρων κατηγοριών, δίνονται στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί [2].

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες και εφαρμογές διαφόρων πολυμερών.

Όνομα	Επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο	Κατηγορία	Ιδιότητες και χρήσεις
πολυ(δεκαμεθυλενοκαρβοξαμίδιο) (nylon 11, Rislán)	$\text{—N—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—C(=O)—}$	Πολυαμίδια	Κατασκευή ινών για προϊόντα αλιείας κ.α.
πολύ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), (Dacron, Terylene, Fortrel, Mylar)(PET)	$\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$	Πολυεστέρες	Ισχυρό και ανθεκτικό θερμοπλαστικό, με επιφάνειες χαμηλής τραχύτητας και αντοχή στη διάβρωση. Βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ιστιών, ηλεκτρικής μόνωσης καλωδίων. Χρησιμοποιείται επίσης ως βάση για φωτογραφικά φιλμ αλλά και στη βιομηχανία ελαστικών
πολύ(αιθυλενοξειδίο) (Carbowax)	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Πολυαιθέρες	Χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό μέσο, σε ιατρικές επεμβάσεις αλλά και φάρμακα.
πολυ(πυρομελλιτικό -μίδιο)(Kaptan)		Πολυμίδια	Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.
πολύ(αιθυλενμίνη)	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—H—}$	Πολυμίνες	Χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό της αντοχής χαρτιού.
πολύ(διμεθυλοσιλοξάνη)(silicone rubber)	$\text{—O—Si(CH}_3\text{)}_2\text{—}$	Ανόργανα	Ελαστομερές, ανθεκτικό σε διάβρωση λόγω οξειδωσης. Βρίσκει εφαρμογή σε σωληνώσεις, φλάντζες, βιοιατρικά εξαρτήματα.
πολύ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)	$\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—}$	Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνων	Σε μη πλαστικοποιημένη μορφή είναι άκαμπτο, σκληρό πολυμερές. Όταν πλαστικοποιηθεί (συνήθως με φθαλικούς εστέρες), χρησιμοποιείται σε υψηλής απόδοσης μηχανικά πλαστικά, φιλμ, ηλεκτρική μόνωση, επενδύσεις καθισμάτων, σωληνώσεις.
πολύ(βινυλική αλκοόλη)(Vinylon, (PVAL))	$\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—}$	Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνων	Υδατοδιαλυτό και υδροφοβικό πολυμερές. Βρίσκει εφαρμογή ως πυκνωτικό μέσο, ως αντικολητική επίστρωση κ.α.

<p>πολυ(φαινόλη-φορμαλδεΐδη) (Bakelite)</p>		<p>Ενώσεις φαινολών και αμινών με φορμαλδεΐδες</p>	<p>Σκληρό θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές ανθεκτικό στην αποδόμηση υπό φόρτιση. Εφαρμογές στην κατασκευή χιτών η μορφοποιημένων αντικειμένων όπως τηλεφώνια ,ηλεκτρική μόνωση, κουμπιά, τυποποιημένα κυκλώματα .κ.α.</p>
<p>κυτταρίνη(R=H)</p>		<p>Πολυσακχαρίτες</p>	<p>Εφαρμογές σε βιομηχανία χαρτιού, επίπλων και κλωστοϋφαντουργία .Ως φύλλμ χρησιμοποιείται σε ταινίες πακεταρίσματος .</p>
<p>πολύ(διφαινυλαιθερική-σουλφώνη)</p>		<p>Πολυσουλφώνες.</p>	<p>Ανθεκτικό και αυτοσβυνόμενο πολυμερές με καλές ιδιότητες ηλεκτρικής μόνωσης. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντικειμένων που απαιτούν σταθερότητα απέναντι στη θερμότητα.</p>
<p>πολυουρεθάνη</p>		<p>Πολυουρεθάνες</p>	<p>Αφρώδες ελαστομερές υλικό. Χρησιμοποιείται ως τμήμα πολυμερούς με πολύ(τετραμεθυλενοξείδιο) στην κατασκευή ελαστομερών τύπου Spandex.</p>

1.2 Κατηγορίες πολυεστέρων

1.2.1 Ιστορικά στοιχεία

Διάσταση απόψεων επικρατεί σχετικά με το ποιος παρασκεύασε τον πρώτο πολυεστέρα. Υποστηρίζεται η άποψη ότι ο Gay-Lussac παρασκεύασε τον πρώτο πολυεστέρα το 1833, ενώ η αντίθετη άποψη υποστηρίζει ότι ο Berzelius παρασκεύασε τον πρώτο πολυεστέρα το 1847, ως προϊόν αντίδρασης τρυγικού οξέος και γλυκερίνης. Αργότερα, το 1856 ο Bemmeln παρήγαγε από αντίδραση γλυκερίνης με ηλεκτρικό και τρυγικό οξύ άτηκτους υαλώδεις πολυεστέρες. Η συνέχεια δόθηκε από τον Lorenzo το 1863, ο οποίος θερμαίνοντας την αιθυλενογλυκόλη και το ηλεκτρικό οξύ παρασκεύασε τον πολυηλεκτρικό αυθυλεστέρα [3]:



Το 1869 ο Kraut πρώτος συνέλαβε την έννοια της δομής της πολυεστερικής αλυσίδας ως αποτέλεσμα της θέρμανσης του ακετυλοσαλικυλικού οξέος [2]:



Το 1904 οι Balaise και Marcilly απεικόνισαν τις πολυεστερικές αλυσίδες σε πολυεστέρες που είχαν δημιουργηθεί από υδροξυπιβαλικό οξύ [3].

Στις αρχές του προηγούμενου αιώνα (1912) έχουμε την πρώτη τεχνική εφαρμογή από την αμερικάνικη εταιρεία General Electric η οποία χρησιμοποίησε το προϊόν Glyptale (γλυφθαλικός πολυεστέρας, προϊόν αντίδρασης γλυκερίνης και φθαλικού ανυδρίτη) ως μέσο φινιρίσματος ξύλου και μετάλλων [2].

Το 1927 ο R.H.Kienle πρώτος σκέφτηκε την χρησιμοποίηση λιπαρών οξέων για την παρασκευή πολυεστέρων, με σκοπό τη βελτίωση της ικανότητας ξήρανσής τους και σε αυτόν αποδίδεται η έκφραση "αλκυδικές ρητίνες" (από τον συνδυασμό των λέξεων alcohol και acid= alcyd) [4].

Ο πρώτος που μελέτησε συστηματικά την πολυεστεροποίηση και παρασκεύασε πολυεστέρες όχι απόλυτα καθορισμένης δομής, ήταν ο Carothers, κατά την διάρκεια των κλασικών πια ερευνών του για την ανάπτυξη του Nylon, το 1930. Στο βιβλίο του "Εισαγωγή στη γενική θεωρία των πολυμερών συμπυκνώσεως" παρουσιάζει τους πολυεστέρες αυτούς σαν παραγόμενους από ανακυκλοφοριακή απόσταξη μονομερών. Οι τεχνικές που χρησιμοποίησε στα πειράματά του ο Carothers για την παραγωγή των πολυεστέρων, διατηρούνται αναλλοίωτες μέχρι σήμερα. Ο Carothers χρησιμοποίησε ως πρώτες ύλες την αιθυλενογλυκόλη (ως γλυκόλη) και το φουμαρικό οξύ, το μαλεϊκό

οξύ και τον φθαλικό ανυδρίτη, πραγματοποιώντας τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης αρχικά υπό ατμοσφαιρική πίεση και τελικά υπό κενό παρουσία αζώτου [5].

Το 1930 οι Bradley, Kropp και Johnston ανακάλυψαν ότι οι ακόρεστοι πολυεστέρες γίνονται αδιάλυτοι και άτηκτοι κατά την ξήρανσή τους, λόγω της ύπαρξης διπλών δεσμών στην πολυεστερική αλυσίδα.

Το 1941 οι Whinfield και Dickson ανακάλυψαν το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο που οδήγησε στην παραγωγή των πρώτων πολυεστερικών ινών [6].

Επίσης ανακαλύφθηκε από τον Ellis ότι ο ρυθμός σκλήρυνσης των ακόρεστων πολυεστέρων μπορεί να βελτιωθεί μέχρι 38 φορές με την προσθήκη ακόρεστων μονομερών, παρουσία υπεροξειδίου ως καταλύτη (ο καταλύτης αναφέρεται σαν ξηραντής ενώ το ακόρεστο μονομερές σαν επιταχυντής της ξήρανσης) [6].

Τέλος ο Muskat ανακάλυψε ότι ο φθαλικός ανυδρίτης μπορεί να αντιδράσει με μαλεϊκό ανυδρίτη και γλυκόλη μειώνοντας την τάση προς κρυσταλοποίηση και έτσι να αυξήσει τη συμβατότητα της τελικής ρητίνης με το στυρένιο [6].

Όλες αυτές οι ανακαλύψεις υπήρξαν σταθμός για την βιομηχανική χρησιμοποίηση των ακόρεστων πολυεστέρων στην περιοχή των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Τα υλικά αυτά, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ως μονωτικά υλικά στην ηλεκτρική βιομηχανία και το ενδιαφέρον για τους ακόρεστους πολυεστέρες στρεφόταν γύρω από τις ιδιότητες χύτευσης που παρουσίαζαν. Ωστόσο η ρηγμάτωση και η συστολή του όγκου που παρουσιαζόταν κατά τη χύτευση, οδήγησαν στην ανάπτυξη της χρήσης διαφόρων πληρωτικών υλικών με σκοπό την ελάττωση της συστολής του όγκου και την βελτίωση των ιδιοτήτων τους, όπως η εμφάνιση, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα και οι ηλεκτρικές ιδιότητες [6].

Λίγα χρόνια αργότερα, το 1942, η United States Rubber Company ανακάλυψε τους ενισχυμένους με ίνες γυαλιού πολυεστέρες, και μάλιστα η πρώτη τους εφαρμογή ήταν στην αεροναυπηγική, για την κατασκευή του τμήματος αεροπλάνου που προστάτευε την κεραία των radar [6].

Η παραγωγή των πολυεστέρων παρουσίασε ραγδαία αύξηση μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου πολέμου. Οι χρήσεις τους ήταν πολλές και διαφορετικές, όπως σε τμήματα βαρκών και αυτοκινήτων, σε ηλεκτρικά μικροεξαρτήματα, σε οικοδομικά υλικά, σε πέδιλα σκι, σε κιβώτια, δίσκους, λαβές μαχαριών κ.α. [6].

1.2.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Η κατηγορία αυτή των πολυεστέρων περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία είναι γραμμικά, κορεσμένα, και ευδιάλυτα. Ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και τα

μονομερή από τα οποία παράγονται μπορεί να είναι από ιξώδη υγρά έως και στερεά, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. [6.7].

Οι κυριότερες αντιδράσεις πολυεστεροποίησης στην παραγωγή θερμοπλαστικών πολυεστέρων είναι [6]:

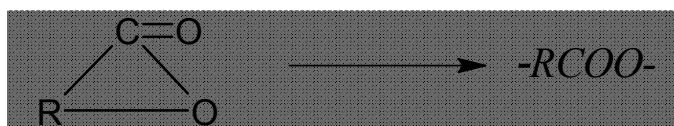
- ✓ Συμπύκνωση διβασικών οξέων ή παραγώγων τους και διολών.



- ✓ Αυτοσυμπύκνωση ω-υδροξυοξέων.



- ✓ Διάνοιξη δακτυλίου των λακτονών.



- ✓ Αντίδραση χλωριδίων διβασικών οξέων με γλυκόλες.



- ✓ Μετεστεροποίηση, δηλαδή αντίδραση εστέρων με διβασικές αλκοόλες ή διβασικά οξέα.



ή



Η πιο εμπορική παραγωγή θερμοπλαστικών πολυεστέρων είναι αυτή της απλής αντίδρασης διοξέως ή του αντίστοιχου διεστέρα και διόλης [6].

Κατηγορίες θερμοπλαστικών πολυεστέρων [3, 5, 6, 37, 38]:

- **Αλειφατικοί πολυεστέρες** (aliphatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί παράγονται από αλειφατικά μονομερή (διβασικά οξέα και γλυκόλες). Στην πλειοψηφία τους, είναι άχρωμα κρυσταλλικά στερεά με θερμοκρασία τήξης (T_m) μεταξύ 40 °C και 90 °C, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μεταξύ -70 °C και -30 °C, και πυκνότητα μεταξύ 0,9 g/cm³ και 1,3 g/cm³. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων αυτών βελτιώνονται όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους. Είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά διαλύονται στις υγρές κετόνες, στα αμίδια, και στις φαινόλες. Επιπλέον, είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση από ισχυρά οργανικά οξέα, όπως το μυρμηγκικό (φορμικό) οξύ [38].

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αλειφατικών πολυεστέρων είναι η ευκαμψία και το χαμηλό σημείο τήξεως. Γι' αυτό και δεν χρησιμοποιούνται στον τομέα των κατασκευαστικών υλικών, αλλά ως πλαστικοποιητές ή ως επικαλυπτικά. [3, 38].

- **Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες** (partly aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί παράγονται από αλειφατικές γλυκόλες και αρωματικά διβασικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες. Οι κυριότερες διαφορές αυτών από τους αλειφατικούς πολυεστέρες είναι η αυξημένη ακαμψία τους, και οι αυξημένες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Σε αυτή την κατηγορία πολυεστέρων ανήκουν τα πολυτερεφθαλικά αλκυλένια, κύριοι εκπρόσωποι των οποίων είναι το πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο (PET) και το πολυτερεφθαλικό βουτυλένιο (PBT) [38].
- **Αρωματικοί πολυεστέρες** (aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί έχουν όλους τους εστερικούς δεσμούς ενωμένους με αρωματικούς δακτυλίους. Οι περισσότεροι αρωματικοί πολυεστέρες έχουν μειωμένη επεξεργασιμότητα. Αντίθετα, οι αρωματικοί πολυεστέρες που παράγονται από μίγμα τερεφθαλικού και ισοφθαλικού οξέος και διφαινόλης-Α, παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες όπως υψηλά σημεία τήξης, καλή επεξεργασιμότητα και καλή ανθεκτικότητα κατά της γήρανσης [38].

1.2.3 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Αλκυδικές ρητίνες** (alkyds). Η ονομασία αυτών των πολυεστέρων προέρχεται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους, δηλαδή το 'al' από το alcohol (αλκοόλη) και το 'cid' από το acid (οξύ). Είναι προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης (τριδραστική αλκοόλη) και διδραστικών οξέων (ή και παραγώγων τους). Συνήθως στην παραγωγή τους συμμετέχουν και λιπαρά οξέα (προερχόμενα από ξηραινόμενα ή μη έλαια), με σκοπό να μειωθεί η μέση δραστηριότητα του συστήματος αντιδρώντων και κατά συνέπεια να μην παραχθεί πολυμερές πλέγματος που είναι άκαμπτο και άτηκτο. Αν δεν συμμετέχουν λιπαρά οξέα, οι αλκυδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται ως «ελεύθερες λιπαρών οξέων» (oil free alkyds). Οι περισσότερο εμπορικές αλκυδικές ρητίνες (glyptals) παράγονται από φθαλικό ανυδρίτη, γλυκερίνη και μονοβασικά οξέα [2, 3, 6, 7].

- **Ακόρεστοι πολυεστέρες** (unsaturated polyesters). Χαρακτηριστικό αυτών των πολυεστέρων είναι η ύπαρξη ακόρεστων δεσμών (διπλών δεσμών) στη δομή της βασικής τους αλυσίδας, γεγονός από το οποίο προήλθε και η ονομασία τους. Λόγω της ύπαρξης αυτών των ακόρεστων δεσμών έχουν την ικανότητα να πραγματοποιούν αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή και έτσι να σχηματίζουν διασταυρώσεις πλέγματος. Η κυριότερη τους εφαρμογή είναι σαν μήτρα για την παραγωγή σύνθετων υλικών με ίνες ύαλου.

1.3 Ακόρεστοι πολυεστέρες

1.3.1 Γενικά

Ως ακόρεστοι πολυεστέρες χαρακτηρίζονται οι γραμμικοί πολυεστέρες που έχουν διπλούς δεσμούς στην δομή των αλυσίδων τους. Γενικά είναι προϊόντα σχετικά μικρού μοριακού βάρους που έχουν τη δυνατότητα να ομοπολυμερισθούν ή να συμπολυμερισθούν, με αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού, προς προϊόντα με δομή πλέγματος.

1.3.2 Ιδιότητες – εφαρμογές

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ ακόρεστων και κορεσμένων διβασικών οξέων (ή των ανυδριτών τους) και διδραστικών αλκοολών. Ανάλογα με τις απαιτήσεις, χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες ποσότητες από αυτές τις πρώτες ύλες, από τις οποίες εξαρτώνται οι τελικές τους ιδιότητες. Το ακόρεστο οξύ εισάγει τους ακόρεστους διπλούς δεσμούς στη βασική δομή της αλυσίδας. Η συγκέντρωση των διπλών δεσμών στην αλυσίδα του πολυεστέρα εξαρτάται από την ποσότητα του κορεσμένου οξέος. Τέλος, η παρουσία της αλκοόλης είναι βασική για την πραγματοποίηση της αντίδρασης πολυεστεροποίησης [9].

Συνήθως είναι γραμμικά, υποκίτρινα ολιγομερή με μικρό βαθμό πολυμερισμού. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το μοριακό τους βάρος, μπορεί να είναι ιξώδη υγρά ή εύθραυστα στερεά. Επίσης, με βάση τη χημική σύσταση κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες [12]:

- **Ορθοφθαλικοί πολυεστέρες.** Είναι οι πιο διαδεδομένοι και χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλό κόστος και μεγάλη ακαμψία του σκληρυμένου προϊόντος λόγω του φθαλικού ανυδρίτη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους. Ακόμα δεν έχουν καλή χημική σταθερότητα και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες.
- **Ισοφθαλικοί πολυεστέρες.** Είναι ακριβότεροι από τους ορθοφθαλικούς, αλλά παρόλο που είναι περισσότερο ιξώδεις, παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, και θερμική και χημική αντοχή.
- **Χλωρενδικοί πολυεστέρες.** Για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται ανυδρίτες που περιέχουν στο μόριό τους άτομα χλωρίου ή βρωμίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αναφλεξιμότητά τους.

- **Πολυεστέρες διφαινόλης-A.** Η εισαγωγή της διφαινόλης-A στην αλυσίδα του μορίου προσδίδει σκληρότητα, ακαμψία και καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες.
- **Βινυλικοί εστέρες.** Έχουν αυξημένο ιξώδες. Όμως, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως μειωμένη εκπομπή στυρενίου, αντοχή σε εφελκυσμό και στη διάβρωση, και γενικά το κόστος τους είναι ανάλογο της ποιότητάς τους.

Στη βιομηχανία έχει επικρατήσει σαν ακόρεστο πολυεστέρα να ονομάζουμε το διάλυμα του προϊόντος πολυεστεροποίησης με κατάλληλο ακόρεστο οργανικό διαλύτη (π.χ. στυρένιο). Το τελευταίο εκτός από το ρόλο του διαλύτη, είναι και το μονομερές εκείνο που θα αντιδράσει με τον πολυεστέρα προς παραγωγή σκληρού και άκαμπτου προϊόντος με διασταυρώσεις πλέγματός στην αλυσίδα του μορίου του. Το τελικό αυτό προϊόν είναι γνωστό ως πολυεστερική ρητίνη [44].

Τα πλεονεκτήματα της πολυεστερικής ρητίνης είναι η χαμηλή τους πυκνότητα, η καλή αντοχή στη διάβρωση, η ευκολία χειρισμού της, η ταχεία σκλήρυνση χωρίς πτητικά παραπροϊόντα, το ανοιχτό χρώμα, και γενικά οι καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το κυριότερο τους, όμως, πλεονέκτημα είναι το πολύ χαμηλό κόστος σε σχέση με τις άλλες ανταγωνιστικές τους ρητίνες (φαινολικές, εποξειδικές). Βέβαια, υπάρχουν και μειονεκτήματα, τα οποία εμποδίζουν τη χρησιμοποίησή τους σε ορισμένους τομείς, όπως η μικρή αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, η σημαντική συστολή τους κατά τη σκλήρυνση και η πρόκληση προβλημάτων υγείας. Γίνεται μεγάλη προσπάθεια να μειωθούν στο ελάχιστο αυτά τα μειονεκτήματα με χρησιμοποίηση καταλλήλων μονομερών παραγωγής του πολυεστέρα και ακόρεστου διαλύτη, καθώς και των αντίστοιχων αναλογιών αυτών, όπως και η χρησιμοποίηση διαφόρων προσθέτων [7, 10, 42, 50].

Σήμερα ένα μεγάλο κομμάτι της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων απορροφάται στον τομέα των ενισχυμένων πολυμερών. Στη Γερμανία για παράδειγμα, το 70% της συνολικής παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων χρησιμοποιείται στον τομέα αυτό. Η ενίσχυση των πολυεστέρων γίνεται ως επί το πλείστον με ίνες γυαλιού (fiber glass). Οι ενισχυμένοι πολυεστέρες παρουσιάζουν τα παρακάτω γενικά χαρακτηριστικά [6]:

- ✓ Αυξημένος λόγος αντοχής / βάρους σε βαθμό που μπορεί να εξοικονομηθεί πάνω από 50% σε βάρος, όταν ο ενισχυμένος πολυεστέρας υποκαθιστά το χάλυβα και πάνω από 30% στην υποκατάσταση του αλουμινίου.
- ✓ Καλή ελαστικότητα. Χαρακτηριστικά, η αντοχή σε κρούση συγκρίνεται με επιτυχία με την αντίστοιχη του χάλυβα και του αλουμινίου.

- ✓ Γενικά καλή αντοχή σε προσβολή από νερό, άλατα, ασθενή οξέα, αλκάλια και οργανικούς διαλύτες.
- ✓ Η ευκολία στη χύτευση παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής κάθε σχήματος και με σταθερότητα διαστάσεων.
- ✓ Καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (χαμηλή μετάδοση θερμότητας, καλή λαμπρότητα).

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

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

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

Ωστόσο μερικές ιδιότητες των ενισχυμένων πολυεστέρων δημιουργούν προβλήματα σε πολλές εφαρμογές. Τέτοιες ιδιότητες είναι [6]:

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

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

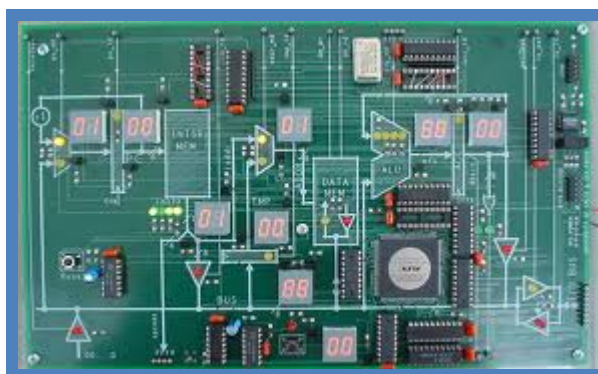
Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή οι πολυεστερικές ρητίνες είναι [6]:

- **Στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς** (Σχήμα 1.3). Κατασκευάζονται βάρκες και σκάφη αναψυχής, όπως και αυτοκίνητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην αεροπορία, εκτός από την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων και κομματιών των αεροπλάνων, μία σημαντική εφαρμογή είναι η κατασκευή των επικαλυμμάτων των ραντάρ των αεροπλάνων (radomes), λόγω των πολύ καλών διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 1.3 Εφαρμογές πολυεστέρων στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς

- **Στη βιομηχανία των ηλεκτρικών** (Σχήμα 1.4). Λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής αντίστασής τους χρησιμοποιούνται ως μονωτικά σε κεραίες τηλεοράσεων, σε καλώδια, σε εξαρτήματα των τρανζίστορ, κ.ά.



Σχήμα 1.4 Εφαρμογή ακόρεστου πολυεστέρα στην βιομηχανία των ηλεκτρικών

- **Στη βιομηχανία γενικότερα.** Ανάμεσα στις σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι και η κατασκευή σωληνώσεων, δεξαμενών, εξαρτήματα ανάρτησης, καλούπια, κλπ.
- **Στην κατασκευή κτιρίων.** Οι διαφανείς πολυεστερικές ρητίνες έχουν αντικαταστήσει τα γυαλί στα παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκηπίων ακόμα και εργοστασίων. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαχωριστικά τοιχώματα μέσα στα σπίτια, στην κατασκευή τεντών και πατωμάτων.
- Ακόμα βρίσκουν **εφαρμογή στον στρατό, σε διάφορους τομείς της επιστήμης και σε καθημερινά καταναλωτικά προϊόντα** όπως έπιπλα, καρέκλες, καλάμια φαρμάτου, σκάλες πισινών και πολλά άλλα.
- Τέλος, έχουν **ευρεία κατανάλωση** όχι σαν σύνθετα υλικά, αλλά **σαν απλές ρητίνες.** Έτσι χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά έχοντας σαν πλεονέκτημα τη μη χρησιμοποίηση διαλύτη και την μη παραγωγή παραπροϊόντων. Η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα είναι αποτέλεσμα της καλής αντοχής στη διάβρωση από το περιβάλλον, αλλά και της πολύ καλής εξωτερικής εμφάνισής τους. Ακόμα χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, κόλλες και λιπαντικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Παραγωγή Ακόρεστων Πολυεστέρων

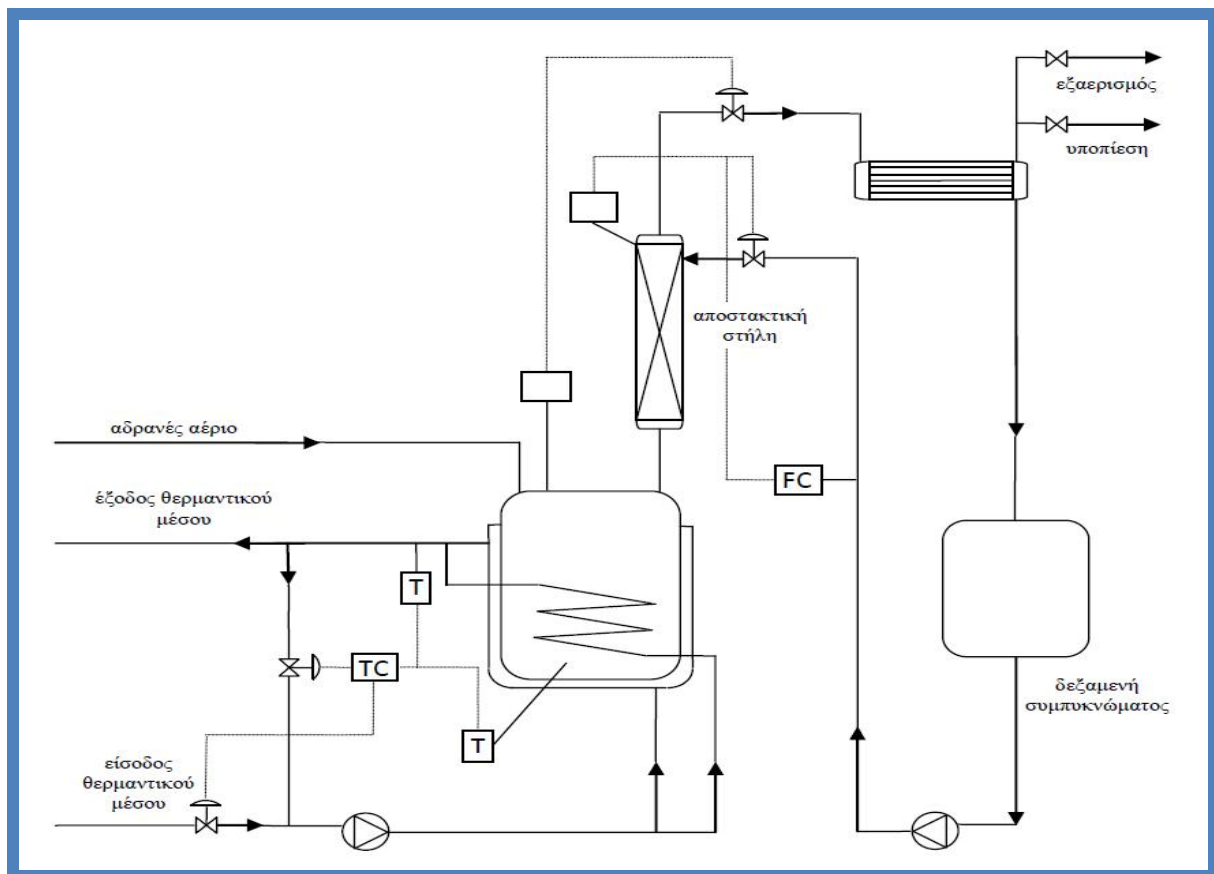
2.1 Βιομηχανία παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων

Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες (UP resins) καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα προϊόντων, εξυπηρετώντας πλήθος αναγκών της αγοράς. Θεωρούνται από τις πιο ευέλικτες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες. Μεταβάλλοντας τη σύνθεση της πολυεστερικής ρητίνης είναι δυνατόν να παραχθούν προϊόντα με πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Επιπλέον, παρέχουν μεγάλες δυνατότητες όσον αφορά τις μεθόδους επεξεργασίας τους, οι οποίες μπορεί να είναι από πολύ απλές μέχρι πολύ σύνθετες μέθοδοι με υψηλό επίπεδο αυτοματοποίησης [9].

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται σε βιομηχανικό επίπεδο κατά παρτίδες (batchwise) και με τη βοήθεια ανάδευσης (agitation), σε αντιδραστήρες από ανοξείδωτο ατσάλι χωρητικότητας έως πενήντα τόνους. Οι αντιδραστήρες αυτοί είναι εξοπλισμένοι με μανδύες θέρμανσης καθώς επίσης και με εσωτερικό σύστημα θέρμανσης μέσω σωληνώσεων, ώστε να φέρονται οι πρώτες ύλες της αντίδρασης στην επιθυμητή θερμοκρασία (190-230 °C). Η διάταξη ενός τέτοιου αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 [9].

Η παραγωγή ξεκινάει φορτώνοντας τις πρώτες ύλες μέσα στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια αντλιών και ειδικών μετρητών για υγρά όπως είναι οι περισσότερες από τις γλυκόλες, ρευστός μαλεϊκός ανυδρίτης και φθαλικός ανυδρίτης. Οι πρώτες ύλες στερεάς κατάστασης όπως το φθαλικό οξύ, προστίθενται δια χειρός με άδειασμα μεγάλων σάκων ή μέσω αυτοματισμού με πνευματικό ρυθμιστή και μεταφορά από ειδικές διατάξεις αποθήκευσης (Silo). Όλα μαζί τα αντιδρώντα μπορούν να φορτωθούν στον αντιδραστήρα, εκτός από μερικά δικαρβοξυλικά οξέα των οποίων η εστεροποίηση είναι λίγο πιο δύσκολη. Στην τελευταία περίπτωση εφαρμόζεται μια μέθοδος δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι η αντίδραση αυτών των δικαρβοξυλικών οξέων (π.χ. ισοφθαλικό ή τερεφθαλικό οξύ) με μεγάλη περίσσεια γλυκόλης έως ότου παραχθεί καθαρό διάλυμα με χαμηλό αριθμό οξέος. Στη συνέχεια προστίθενται και οι άλλες πρώτες ύλες. Μόλις ο αντιδραστήρας φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία της αντίδρασης, γίνεται περιοδική δειγματοληψία του περιεχομένου και προσδιορίζεται ο αριθμός οξέος (μέτρο των όξινων ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει ακόμα) καθώς επίσης και το ιξώδες του υλικού. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή για τον αριθμό οξέος και το ιξώδες. Με τη βοήθεια αποστακτικής στήλης διαχωρίζεται το νερό από τις γλυκόλες που δεν έχουν αντιδράσει. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, αδρανές αέριο (συνήθως άζωτο) ρέει συνεχώς διαμέσου του αντιδραστήρα, ώστε να αποφευχθεί το ζελάρισμα (gelation) λόγω της οξειδωσης και ο

αποχρωματισμός. Προς το τέλος της αντίδρασης αυξάνεται ο ρυθμός διέλευσης του αδρανούς αερίου ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του νερού, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για την επίτευξη του βέλτιστου μοριακού βάρους, το οποίο συνδέεται με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες του προϊόντος. Μια εναλλακτική μέθοδος για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού είναι η δημιουργία κενού. Ο χρόνος της αντίδρασης μπορεί να είναι από 10 έως 30 ώρες, εξαρτώμενος από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, το βαθμό συμπύκνωσης ή μοριακού βάρους που τίθεται ως στόχος και τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση [9,10].



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

Η πολυεστεροποίηση (polyesterification) είναι μία αντίδραση πολυσυμπύκνωσης στοιχειομετρικών ποσοτήτων κορεσμένων και ακόρεστων οξέων ή ανυδριτών τους (π.χ. φθαλικός και μαλεϊκός ανυδρίτης) με γλυκόλες, με ή χωρίς παρουσία ισχυρά όξινου καταλύτη (π.χ. p-τολουολοσουλφονικό οξύ) σε θερμοκρασίες 200 °C ή και ακόμη υψηλότερες. Η αντίδραση τελείται με τη βοήθεια ανάδευσης και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ. αζώτου). Το παραγόμενο νερό απομακρύνεται με κατάλληλη κυκλοφοριακή απόσταση, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως εφαρμόζεται

κενό προς πλήρη απομάκρυνσή του. Το τελικό προϊόν της συμπύκνωσης εμφανίζει απώλεια βάρους 8-12 % σε σχέση με το αρχικό μίγμα [2, 10].

Πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία μπορεί να αναλυθεί σε δυο διακριτά στάδια [10, 11,12]:

- Σε θερμοκρασίες πάνω από 100 °C σχηματίζεται μονοεστέρας (half-ester) μέσω διάνοιξης του δακτυλίου του ανυδρίτη. Το στάδιο αυτό είναι εξώθερμο και η θερμοκρασία ανεβαίνει πάνω από τους 150 °C.
- Σε αυτό το σημείο λαμβάνει χώρα η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, όπου οι μονοεστέρες αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό πολυμερούς προϊόντος με ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίων νερού. Με την πρόοδο της αντίδρασης και το σχηματισμό πολυμερούς, το ιξώδες του μίγματος ανεβαίνει δυσχεραίνοντας την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού. Αυτό αντιμετωπίζεται με βαθμιαία άνοδο της θερμοκρασίας του μίγματος στους 220 °C.

2.2 Πρώτες ύλες

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

Οι πρώτες ύλες της πολυεστεροποίησης χωρίζονται σε δυο κατηγορίες [2]:

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

- **Ακόρεστα δικαρβοξυλικά οξέα**, τα οποία είναι διδραστικά (έχουν δυο καρβοξυλικές ομάδες στο μόριό τους) και περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα του μορίου τους. Τα μονομερή αυτού του είδους αυξάνουν την ακορεστότητα με συνέπεια να εμφανίζεται (κατόπιν σκλήρυνσης με βινυλικό μονομερές) στο τελικό προϊόν δομή με πυκνές διασταυρώσεις πλέγματος, προσδίδοντας του σκληρότητα και ακαμψία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα οξέος αυτής της κατηγορίας, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα και στη βιομηχανία είναι ο μαλεϊκός ανυδρίτης (MAN).
- **Κορεσμένα δικαρβοξυλικά οξέα**, τα οποία είναι διδραστικά και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες:
 - i. Αλειφατικά οξέα, τα οποία οδηγούν σε εύκαμπτους πολυεστέρες μεγάλου μοριακού βάρους. Το αδιπικό οξύ ανήκει σε αυτή την κατηγορία οξέων.
 - ii. Αρωματικά οξέα, που οδηγούν σε δύσκαμπτους πολυεστέρες εξαιτίας των βενζοϊκών δακτυλίων που υπάρχουν στο μόριό τους. Ο ορθοφθαλικός ανυδρίτης (PA) είναι ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής. Άλλα παραδείγματα είναι το ισοφθαλικό (IPA) και τερεφθαλικό οξύ (TA) που αυξάνουν τη θερμική αντοχή, την αντοχή σε χημική προσβολή και δίνουν ισχυρότερα υλικά.
- **Γλυκόλες**, οι οποίες είναι διδραστικές αλκοόλες (περιέχουν στο μόριό τους δύο ομάδες υδροξυλίου). Η προπυλενογλυκόλη (PG) χρησιμοποιείται στις περισσότερες συνθέσεις πολυεστέρα. Χρησιμοποιείται επίσης η αιθυλενογλυκόλη (EG) η οποία όμως μειώνει τη διαλυτότητα στο στυρένιο.

B) Οι πρώτες ύλες που είναι απαραίτητες για την όδευση της αντίδρασης:

- **Αναστολείς αλυσωτού πολυμερισμού**, όπως για παράδειγμα η υδροκινόννη, οι οποίοι εμποδίζουν τις πρόωρες διασταυρώσεις πλέγματος που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην είναι εφικτή η ομαλή ολοκλήρωση της πολυεστεροποίησης.
- **Αδρανή αέρια**, όπως το άζωτο, τα οποία ρέουν διαμέσου του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ώστε να αποφεύγεται η οξειδωση και ο

αποχρωματισμός του πολυεστέρα και να διευκολύνεται η απομάκρυνση του νερού της συμπύκνωσης.

- **Καταλύτες**, όπως το p-τολουολοσουλφονικό οξύ (p-TsOH), οι οποίοι όμως χρησιμοποιούνται ελάχιστα εξαιτίας της δύσκολης απομάκρυνσής τους από το προϊόν.
- Μέσα αζεοτροπικής απόσταξης, όπως το τολουένιο και το ξυλένιο, που σχηματίζουν αζεότροπο μίγμα με το νερό της συμπύκνωσης σε θερμοκρασία πάνω από 100 °C, με σκοπό την απομάκρυνση του τελευταίου. Επιπλέον, αυτοί οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες έχουν τη δυνατότητα να απάγουν και τυχόν διαβρωτικούς για τον πολυεστέρα ατμούς.

2.3 Σταδιακός πολυμερισμός

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού προς σχηματισμό πολυεστέρα υπακούουν στο γενικό σχήμα της παρακάτω αντίδρασης [11]:



όπου A και B είναι δραστικές ομάδες σε μονομερή A-R₁-A και B-R₂-B και C είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις (H₂O, CH₃OH, HCl) που παράγονται σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όχι όμως και σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης [7].

Ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού (number average degree of polymerization) DP_n εξαρτάται από δυο βασικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές είναι η στοιχειομετρική αναλογία (stoichiometric ratio) r με [11]:

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

και η έκταση της αντίδρασης (extent of reaction) ή βαθμός μετατροπής p με [11]:

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

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

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

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

Μπορούμε να έχουμε πολυμερή προϊόντα με υψηλό βαθμό πολυμερισμού, όταν οι τιμές της στοιχειομετρικής αναλογίας r και του βαθμού μετατροπής p είναι κοντά στη μονάδα. Οι παράμετροι αυτές έχουν επίσης δραστική επίδραση στην κατανομή μοριακού βάρους των μακρομορίων του πολυμερούς. Υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν το μέσου αριθμού μοριακό βάρος, όπως π.χ. η μορφή και η καθαρότητα των ενδιαμέσων της αντίδρασης, η θερμοκρασία, η φύση του καταλύτη κ.α. Όλα αυτά ισχύουν τόσο για τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, όσο και για τις αντιδράσεις πολυπροσθήκης. Οι μικρού μοριακού βάρους ενώσεις C που περιγράφονται πιο πάνω, πρέπει να εξουδετερώνονται ή να απομακρύνονται γρήγορα ώστε να μην συμβάλλουν στη δημιουργία παράπλευρων αντιδράσεων [2].

Συνήθως η σύνθεση των πολυεστέρων γίνεται υπό στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, δηλαδή r = 1 και ο βαθμός πολυμερισμού τότε είναι [2, 11]:

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

Η τελευταία σχέση αναφέρεται και ως **εξίσωση Carothers**.

2.3.1 Ισορροπία αντιδράσεων

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

Η σταθερά ισορροπίας εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [2]:

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

Για στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων και με την παραδοχή πως δεν συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις, εάν p ο βαθμός μετατροπής των υδροξυλίων (ή των καρβοξυλίων) σε κάποια χρονική στιγμή μετά την έναρξη της αντίδρασης, τότε $1-p$ τα υδροξύλια (ή καρβοξύλια) που απομένουν. Επίσης, αν p_w το μέρος του νερού στο μίγμα της αντίδρασης, για τη σταθερά ισορροπίας θα ισχύει η παρακάτω σχέση [2]:

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

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

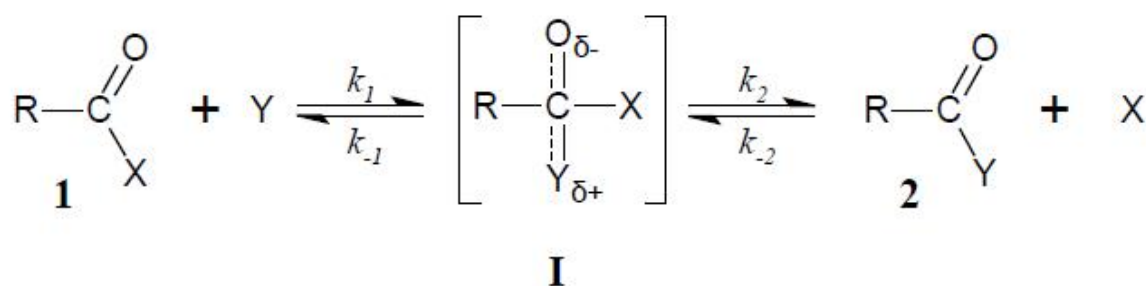
$$p = 1 - \sqrt{\frac{p_w}{K_{ισορ}}}$$

Αυτό σημαίνει ότι η απόδοση σε εστερικές ομάδες είναι τόσο μεγαλύτερη όσο χαμηλότερο είναι το μέρος του νερού που παραμένει στο μίγμα, και όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ισορροπίας $K_{ισορ}$. Η πρακτική δυνατότητα που υπάρχει για την αύξηση του βαθμού μετατροπής p είναι η ελάττωση του p_w , δηλαδή η απομάκρυνση του νερού της συμπύκνωσης από την ισορροπία, π.χ. με απόσταξη [2].

2.3.2 Σύνθεση πολυεστέρων με πολυσυμπύκνωση - Μηχανισμός αντιδράσεων

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

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης είναι από τις συνηθέστερες αντιδράσεις σύνθεσης πολυεστέρων. Κατά τις αντιδράσεις αυτές, οι δραστικές ομάδες αντιδρούν με μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτού του τύπου μπορεί γενικά να παρασταθεί ως εξής [11]:



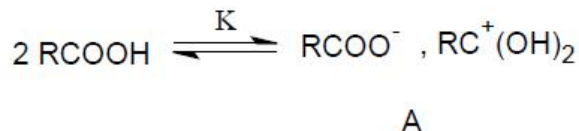
όπου το X μπορεί να είναι OH (οξύ), OR' (εστέρας), O-C(O)-R' (ανθρακικό άλας), ή Cl (χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος), το Y να είναι R''OH, R''O-, R''COO-, και τα R, R', R'', να είναι ομάδες αλκυλίων ή αρυλίων. Σημειώνεται ότι τα μονομερή στην προηγούμενη σχηματική αντίδραση θα έχουν δυο δραστικές ομάδες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

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

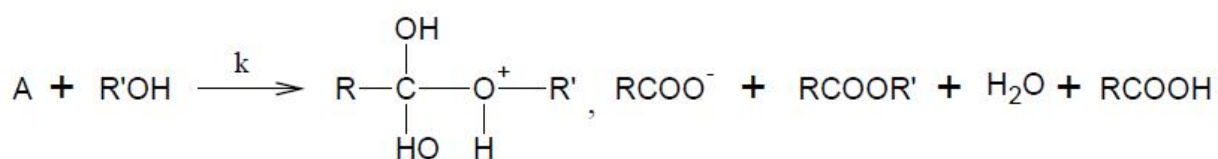
Αυτές οι γενικές παρατηρήσεις μπορούν να συνοψιστούν με τον παρακάτω τρόπο. Όταν η ομάδα X μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα και η ομάδα Y είναι ισχυρά πυρηνόφιλη, τότε η αρχική ένωση εμφανίζει μεγάλη δραστικότητα και η εστεροποίηση μπορεί να γίνει σε ήπιες συνθήκες. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η ομάδα X απομακρύνεται δύσκολα και η ομάδα Y δεν εμφανίζει ισχυρά πυρηνόφιλο χαρακτήρα, η αρχική ένωση είναι μειωμένης δραστικότητας και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση [11].

2.3.3 Κινητική αντιδράσεων

Στη συνέχεια εξετάζεται η κινητική της πολυεστεροποίησης, κατά την αντίδραση μεταξύ διοξέων με διόλες. Υπό στοιχειομετρική αναλογία, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (100 °C) και χωρίς καταλύτη, η πολυεστεροποίηση με πολυσυμπύκνωση περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις [11]:



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



ο ρυθμός της αντίδρασης τότε είναι:

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

ή

$$u = kK [R'OH] [RCOOH]^2$$

Όταν δεν προστίθεται καταλύτης, θεωρείται ότι το ρόλο του αναλαμβάνει το δεύτερο καρβοξύλιο. Θεωρώντας στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, προκύπτει κινητική τρίτης τάξης όπως φαίνεται και από την τελευταία σχέση [11].

Στις περιπτώσεις που προστίθεται καταλύτης, θεωρούμε ότι η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι προκύπτει κινητική 2ης τάξης, με τη συγκέντρωση του καταλύτη να περνάει στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης [11].

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μπορεί να είναι καταλυόμενες ή μη καταλυόμενες, αξιοποιώντας ως ενεργό ουσία (ουσία με καταλυτική δράση) τα ιόντα $\text{R}'\text{OH}_2^+$ ή $\text{RC}^+(\text{OH})_2$ και να συμβαίνουν σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, μπορεί να καταλύονται από παράγωγα μετάλλων, όπως είναι για παράδειγμα τα παράγωγα τιτανίου και ζirkονίου. Τέλος, οι αντιδράσεις πολυεστεροποίησης με πολυσυμπύκνωση, μπορεί να γίνονται με τη βοήθεια ενζυμικής και μικροβιακής κατάλυσης. Σε κάθε μια από αυτές τις περιπτώσεις, οι κινητικές εκφράσεις είναι διαφορετικές και η σχολαστική μελέτη τους ξεπερνά τα όρια αυτής της εργασίας [11].

2.4 Ανάμειξη ακόρεστου πολυεστέρα με στυρένιο

Μετά το στάδιο της πολυεστεροποίησης το προϊόν καθαρίζεται από ακαθαρσίες, ενώ απομακρύνονται προσμίξεις και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (π.χ. καταλύτες, νερό, κ.α.). Στη συνέχεια ακολουθεί διάλυση του πολυεστέρα σε κατάλληλο οργανικό ακόρεστο διαλύτη, με σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του μίγματος και την τροποποίηση των ιδιοτήτων του προϊόντος. Γενικά, αυτή είναι μια διεργασία η οποία γίνεται σε αντιδραστήρες μεγαλύτερης χωρητικότητας από εκείνους της πολυεστεροποίησης, σε θερμοκρασίες λίγο μικρότερες από 90 °C για την αποφυγή πρόωρης σκλήρυνσης, στην οποία συμβάλλει και η προσθήκη μικρής ποσότητας αναστολέα (της τάξης του 1% w/w) όπως είναι η υδροκινόνη [13].

Υπάρχουν πολλές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονομερές και να αλλάξουν τις ιδιότητες της ρητίνης, όπως για παράδειγμα το βινυλοτολουένιο, το χλωροστυρένιο, ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας κ.α. Το στυρένιο, το οποίο είναι ακόρεστος υδρογονάνθρακας, θεωρείται ιδανικό, χαμηλού κόστους μονομερές που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στους πολυεστέρες [13].

Οι τέσσερις κύριες δράσεις ενός μονομερούς είναι οι ακόλουθες [13]:

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

Πάνω από 50 % των εφαρμογών που σχετίζονται με ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες αφορούν σε ανοιχτά καλούπια, εφαρμογές με το χέρι κ.α. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει εκπομπή στυρενίου. Εκεί ακριβώς είναι και το βασικό μειονέκτημα της χρήσης στυρενίου καθώς αυτό είναι επικίνδυνο συστατικό σύμφωνα με την οδηγία της ευρωπαϊκής ένωσης 67/548/EEC, ενώ με βάση τις R και S φράσεις εντάσσεται στις εξής κατηγορίες: R10 (Εύφλεκτο), R20 (Επιβλαβές όταν εισπνέεται), R36/38 (Ερεθιστικό για τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα), S2 (Μακριά από παιδιά), S23 (Μην αναπνέεται αέρια/αναθυμιάσεις /καπνούς /εκνεφώματα) [11].

Παρόλα αυτά, η αξία του στυρενίου για τη βιομηχανία πολυεστερικών ρητινών παραμένει πολύ σημαντική. Σήμερα υπάρχουν χαμηλής περιεκτικότητας σε στυρένιο ρητίνες (LSC resins), στις οποίες η περιεκτικότητα στυρενίου είναι 25-35 %, έναντι του 40-50 % των κλασικών ρητινών [11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Σκλήρυνση Ακόρεστων Πολυεστέρων

3.1 Γενικά

Η σκλήρυνση των ακόρεστων πολυεστέρων είναι μία αντίδραση πολυμερισμού κατά την οποία δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ των διπλών δεσμών του μακρομορίου, που προέρχονται από το ακόρεστο οξύ ή και τον ανυδρίτη του, και των διπλών δεσμών του μονομερούς (συνήθως στυρενίου) στο οποίο έχει διαλυθεί ο ακόρεστος πολυεστέρας μετά την παραγωγή του. Κατά την σκλήρυνσή του, ο γραμμικός ακόρεστος πολυεστέρας αποκτά μία τρισδιάστατη δομή πλέγματος που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των χημικών, φυσικών και κυρίως μηχανικών ιδιοτήτων του (σκληρότητα, ακαμψία ή αντοχή σε εφελκυσμό κ.α.) [14].

Η αντίδραση της σκλήρυνσης, είναι μια αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού που πραγματοποιείται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Επειδή τα μονομερή της αντίδρασης είναι ανόμοια, μπορεί να θεωρηθεί σαν αντίδραση συμπολυμερισμού.

Το συνολικό φαινόμενο συνοδεύεται από έκλυση ενός σημαντικού ποσού θερμότητας (εξώθερμο φαινόμενο), που μπορεί να οδηγήσει σε επίτευξη θερμοκρασιών της τάξεως των 250 °C, πράγμα που δημιουργεί προβλήματα σε εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές θερμοκρασίες. Άλλο ένα μειονέκτημα είναι η συστολή (8% κατ' όγκο) της πολυεστερικής ρητίνης, πράγμα που μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα σε κάποιες εφαρμογές. Το βασικό της πλεονέκτημα, όμως, είναι ότι δεν εκλύονται πτητικές ουσίες, σε αντίθεση με τη σκλήρυνση άλλων ρητινών, όπως της φορμαλδεΰδης [12, 14].

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση σκληρύνσεως ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Η μορφοποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα σε πρέσα γίνεται σε θερμοκρασία 100 °C περίπου, ενώ όταν πρόκειται για την επίστρωση ή επικάλυψη κάποιου αντικειμένου μεγάλης επιφάνειας η σκλήρυνση γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος [14].

Τρεις είναι οι σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη σκλήρυνση πολυεστερικών ρητινών [7]:

- ✓ Ο χρόνος διάρκειας της διαδικασίας.
- ✓ Η απαραίτητη θερμοκρασία για να σκληρυνθεί η ρητίνη.
- ✓ Η συστολή του όγκου που πραγματοποιείται κατά τη σκλήρυνση.

Αφού αυτοί οι παράγοντες είναι ανεξάρτητοι, ο κατασκευαστής μπορεί να πετύχει τον τύπο της σκλήρυνσης που είναι καταλληλότερος για την εφαρμογή του, επιλέγοντας τον κατάλληλο πολυεστέρα (ποιοτική και ποσοτική επιλογή του προϊόντος πολυεστεροποίησης και του διαλύτη), τον καταλύτη και τις συνθήκες σκλήρυνσης.

3.1.1 Η μεταβολή της θερμοκρασίας και ο χρόνος ζελαρίσματος (pot life)

Η αντίδραση σκλήρυνσης του ακόρεστου πολυεστέρα (σε συνδυασμό με κάποιο μονομερές, όπως στυρένιο) καταλήγει σε μια αυθόρμητη μεταβολή της κατάστασης του υλικού από υγρή σε στερεή, ενώ συνοδεύεται από έκλυση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Το ποσό της θερμότητας εξαρτάται από την πυκνότητα των διπλών δεσμών του πολυεστέρα (ακορεστότητα) και από το είδος του μονομερούς με το οποίο έχει γίνει προηγουμένως η ανάμειξη. Ο ρυθμός με τον οποίον απελευθερώνεται η θερμότητα διαφέρει ανάλογα με τον καταλύτη, τον επιταχυντή και τον αναστολέα που χρησιμοποιείται, αλλά και με τη θερμοκρασία. Μικρός ρυθμός συνεπάγεται μεγάλη διάρκεια σκλήρυνσης και μικρή αύξηση θερμοκρασίας, και το αντίθετο [9, 12].

Προσοχή πρέπει να δίνεται στη χρησιμοποίηση του καταλύτη. Αν αυτός προκαλεί πολύ γρήγορη σκλήρυνση, σημαίνει ότι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας θα είναι μεγάλος, με συνέπεια την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας της ρητίνης. Τότε, ο πολυεστέρας διαστέλλεται, ενώ όπως έχει προαναφερθεί, κατά τη σκλήρυνση υπάρχει η τάση να συστέλλεται. Αυτές οι δύο αντίθετες δυνάμεις μπορεί να οδηγήσουν σε τάσεις και ρωγμές της ρητίνης, πράγμα ανεπιθύμητο [12].

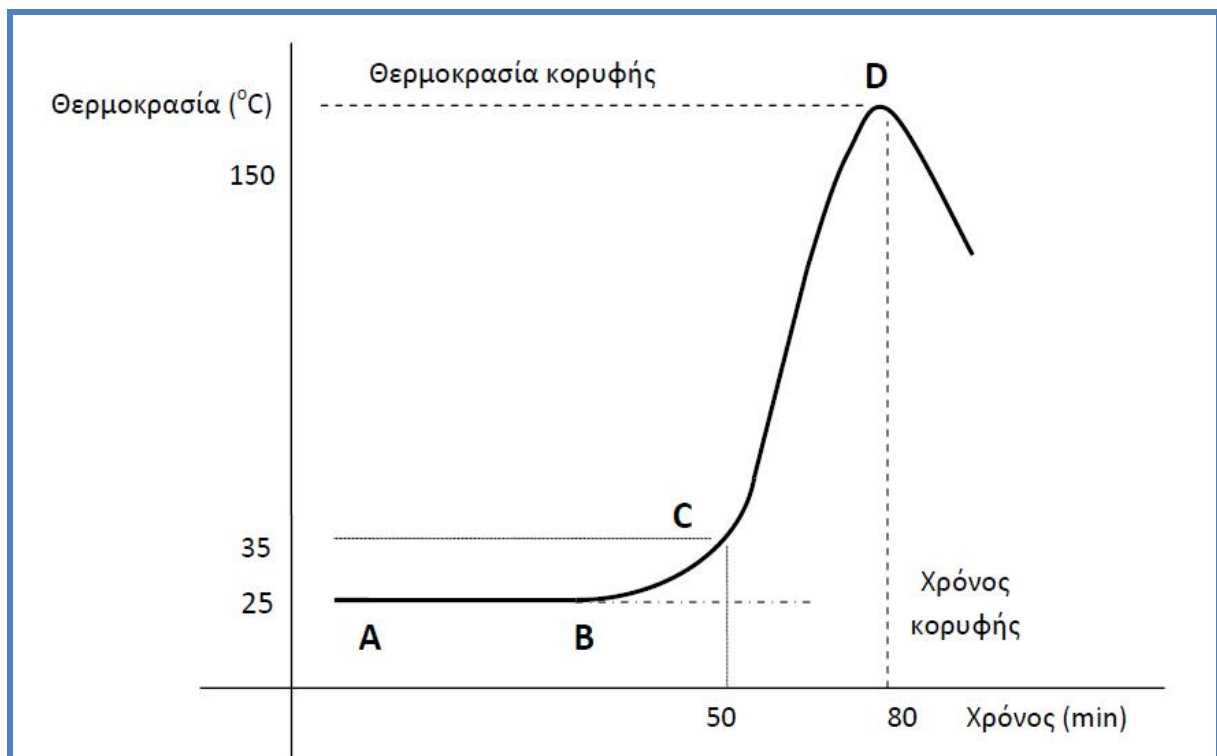
Η διάρκεια της σκλήρυνσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας, και της ποσότητας του διεγέρτη και του επιταχυντή. Για οικονομικούς λόγους γίνεται προσπάθεια μείωσης του χρόνου σκλήρυνσης με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως σε κάποιες εφαρμογές είναι ανεπίτρεπτη η αυξημένη θερμοκρασία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, με κατάλληλη επιλογή διεγέρτη και επιταχυντή, μπορούμε να πετύχουμε σκλήρυνση, κατά την οποία το αποτέλεσμα του εξώθερμου να είναι μόνο 5 – 10 °C αύξηση της θερμοκρασίας [6].

- *Η συνολική μάζα ρητίνης.* Η σκλήρυνση ρητίνης μεγάλης μάζας πρέπει να πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, και με την παρουσία καταλύτη, ο οποίος θα προκαλεί αύξηση της διάρκειας του εξώθερμου.
- *Η φύση της ρητίνης.* Όσο μεγαλύτερη είναι η ακορεστότητα του πολυεστέρα, τόσο χαμηλότερη θα πρέπει να είναι η θερμοκρασία σκλήρυνσης. Επίσης, είναι

απαραίτητη η χρησιμοποίηση κατάλληλου καταλυτικού συστήματος για την αποφυγή ταχείας σκλήρυνσης.

- *Η ποσότητα και το είδος των προσθέτων.* Η αυξημένη χρήση προσθέτων συνεπάγεται αυξημένες θερμοκρασίες σκλήρυνσης.
- *Το είδος του χρησιμοποιούμενου καλουπιού.* Αν το καλούπι είναι μεταλλικό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

Η αντίδραση σκλήρυνσης γίνεται μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών, οι οποίες αποτελούν προϊόν διάσπασης των υπεροξειδίων που έχουν προστεθεί (διεγέρτης). Ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργούνται αυτές οι ελεύθερες ρίζες, είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα ζελαρίσματος και σκλήρυνσης της ρητίνης. Μια τυπική περίπτωση σκλήρυνσης ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περιγράφεται στο Σχήμα 3.1. Το ευθύγραμμο τμήμα μεταξύ των σημείων A και B αντιστοιχεί στην περίοδο επαγωγής της αντίδρασης σκλήρυνσης, κατά την οποία οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται, απορροφώνται από τον αναστολέα που υπάρχει εντός του πολυεστέρα που πρόκειται να σκληρυνθεί. Αυτό το χρονικό διάστημα καλείται και χρόνος ζελαρίσματος (pot life) της ρητίνης, ενώ μπορεί να διαρκεί από μερικά λεπτά έως και αρκετές ώρες. Στο σημείο B, η συγκέντρωση του αναστολέα έχει μειωθεί αρκετά ώστε να προκύψει αρκετή ποσότητα ελευθέρων ριζών και να αρχίσει ο πολυμερισμός της ρητίνης. Με την πρόοδο της αντίδρασης, η οποία είναι εξώθερμη, η θερμοκρασία ανεβαίνει. Η θερμοκρασιακή κορυφή του σημείου D δεν αντιστοιχεί απαραίτητα στο τέλος της διαδικασίας της σκλήρυνσης. Στο τελευταίο μέρος της διαδικασίας σκλήρυνσης, όσο προχωράει η αντίδραση και η ρητίνη σκληραίνει, τόσο ελαττώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης (έλεγχος μέσω διάχυσης). Σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται πρόσθετη διαδικασία σκληρύνσεως σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε η ρητίνη να σκληρυνθεί πλήρως [9].



Σχήμα 3.1 Τυπική περίπτωση σκλήρυνσης ακόρεστου πολυεστέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από πρακτικής άποψης, ο χρόνος ζελαρίσματος είναι ο χρόνος που μεσολαβεί από τη στιγμή της προσθήκης του διεγέρτη (ο επιταχυντής θεωρείται ήδη ενσωματωμένος), μέχρι την απότομη αύξηση του ιξώδους του υλικού. Ο χρόνος ζελαρίσματος είναι ιδιαίτερα σημαντικός, γιατί μέσα σε αυτόν πρέπει να γίνει η όποια διαδικασία μορφοποίησης του πολυεστέρα. Κάποιοι παράγοντες που προκαλούν μείωση του χρόνου αυτού είναι οι εξής [6]:

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

3.2 Πρώτες ύλες για την αντίδραση σκλήρυνσης

3.2.1 Γενικά

Πριν να αναφέρουμε τις πρώτες ύλες της αντίδρασης σκλήρυνσης του ακόρεστου πολυεστέρα, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις θα πρέπει να απομακρυνθεί ο αναστολέας, που έχει χρησιμοποιηθεί κατά το στάδιο της ανάμιξης. Αυτό είναι απαραίτητο μόνο στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη ποσότητα (π.χ. για μακροχρόνια αποθήκευση της ρητίνης).

Οι πρώτες ύλες, τα απαραίτητα συστατικά για να πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα είναι οι εξής:

- ✓ Ο διαλυμένος *πολυεστέρας*, προϊόν ανάμιξης του ακόρεστου οργανικού διαλύτη και του παραγόμενου πολυμερούς από το στάδιο της πολυεστεροποίησης.
- ✓ Το *σύστημα διέγερσης*, το οποίο αποτελείται από τις εξής δύο ουσίες:
 - Τον διεγέρτη, οργανική ένωση, η οποία διασπόμενη δίνει τις ελεύθερες ρίζες για την αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού. Συνηθέστεροι διεγέρτες είναι το βενζοϋλοπεροξειδίο, το υπεροξειδίο της μέθυλο-αίθυλο-κετόνης, το υπεροξειδίο της κυκλοπεντανόνης και άλλα υπεροξειδία.
 - Τον επιταχυντή, συνήθως μέταλλα μετάπτωσης που μέσω οξειδοαναγωγικής δράσης επιταχύνουν τη διάσπαση του διεγέρτη. Συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις του κοβαλτίου, όπως το ναφθενικό κοβάλτιο.
- ✓ *Ειδικές πρώτες ύλες – πρόσθετα*. Είναι αδρανή υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται είτε για τη μείωση του κόστους της ρητίνης, είτε για τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων της, όπως μείωση συστολής του όγκου, αύξηση της ακαμψίας, βελτίωση της εμφάνισης, ρύθμιση του χρώματος, μείωση του εξώθερμου, αυξημένη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, μείωση αναφλεξιμότητας κ.ά.

3.2.2 Διεγέρτες

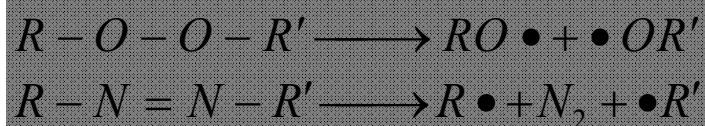
Οργανικοί διεγέρτες είναι ενώσεις, οι οποίες σχηματίζουν τις ελεύθερες ρίζες που είναι απαραίτητες για την έναρξη και την πορεία του αλυσωτού πολυμερισμού. Οι διεγέρτες πολύ συχνά, αλλά λανθασμένα αναφέρονται ως καταλύτες. Λανθασμένα γιατί αυτές οι οργανικές ενώσεις, αντίθετα από την κλασσική έννοια του όρου

«καταλύτης», καταναλώνονται στις αντιδράσεις του αλυσωτού πολυμερισμού χωρίς να επανασχηματίζονται [15].

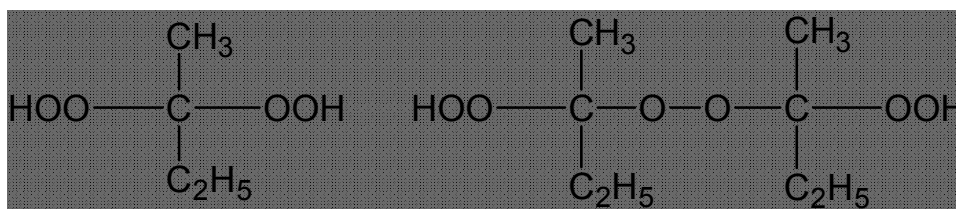
Ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών προέρχεται από την διάσπαση των χημικών δεσμών κατά συμμετρικό τρόπο (ομολυτική σχάση), αφού έχει προηγηθεί απορρόφηση κατάλληλης, ποιοτικά και ποσοτικά, ενέργειας. Η ενέργεια αυτή μπορεί να είναι θέρμανση (θερμική διέγερση) ή ακτινοβολία (φωτοχημική διέγερση). Ακόμα και με οξειδοαναγωγική δράση με τη χρήση επιταχυντών μπορούν να δημιουργηθούν ελεύθερες ρίζες [15].

Η θερμική διάσπαση υπερισχύει σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η οξειδοαναγωγική σε χαμηλότερες. Όταν ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιούμε είναι μικρός, απαιτείται αρκετός χρόνος για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών (στις οποίες γίνεται η θερμική διάσπαση), γι' αυτό συμβαίνει οξειδοαναγωγική διάσπαση. Αντίθετα, σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, η θερμοκρασία αυξάνεται γρήγορα, με αποτέλεσμα να έχουμε θερμική διάσπαση [16].

Οι συνηθέστεροι διεγέρτες για την σκλήρυνση ακόρεστων πολυεστέρων είναι τα υπεροξείδια ($R-O-O-R'$), και οι αλειφατικές αζωενώσεις ($R-N=N-R'$). Οι αντιδράσεις διάσπασης αυτών προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών είναι [15]:



Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιείται το υπεροξείδιο της μέθυλο-αίθυλο κετόνης (ΜΕΚΡ), που φαίνεται στο Σχήμα 3.2, ή το υπεροξείδιο της κυκλοπεντανόνης σε συνδυασμό με ένωση του κοβαλτίου, για μέτριες θερμοκρασίες (60 – 90 °C) το βενζοϋλουπεροξείδιο, για σκλήρυνση σε θερμαινόμενη πρέσα ή σε φούρνο (130 - 150 °C) το διβουτυλοϋπεροξείδιο [12, 15].



Σχήμα 3.2 Υπεροξείδιο της μέθυλο-αίθυλο κετόνης (μίγμα δύο δομών)

Το υπεροξειδίο της μέθυλο-αίθυλο κετόνης είναι με μεγάλη διαφορά το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οργανικό υπεροξειδίο για σκληρύνσεις σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτό συμβάλλουν το χαμηλό του κόστος, το ότι είναι υγρό και μπορεί εύκολα και με ακρίβεια να μετρηθεί η ποσότητά του, είναι ευδιάλυτο στην πολυεστερική ρητίνη, και είναι αβλαβές αν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις υποδείξεις των κατασκευαστών [15].

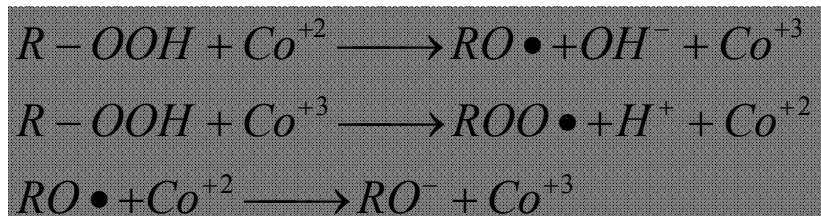
3.2.3 Επιταχυντές

Οι επιταχυντές είναι ενώσεις (συνήθως μέταλλα μετάπτωσης ή τριτοταγείς αμίνες), με την προσθήκη των οποίων μπορούμε να επιταχύνουμε τη διάσπαση του διεγέρτη σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από τις κανονικές θερμοκρασίες διάσπασης του [8].

Δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί καλή σκλήρυνση πολυεστέρων με την παρουσία μόνο διεγερτών. Μεγάλη ποσότητα διεγέρτη μπορεί να προκαλέσει ταχεία σκλήρυνση, δίνοντας πολυμερή με σχετικά μικρό μοριακό βάρος και όχι πολύ καλές ιδιότητες. Μικρή ποσότητα διεγέρτη έχει σαν αποτέλεσμα πολύ μεγάλους χρόνους σκλήρυνσης, πράγμα οικονομικά ανεπιθύμητο. Αν προσπαθήσουμε να αυξήσουμε τη θερμοκρασία για να μειωθεί ο χρόνος σκλήρυνσης, τότε ο σκληρυμένος πολυεστέρας μπορεί να έχει ρωγμές. Η λύση σε αυτά τα προβλήματα είναι η χρήση επιταχυντών [6].

Τα υπεροξειδία που απαιτούν τη χρήση επιταχυντή είναι τα υπεροξειδία κετόνης και τα υδροϋπεροξειδία (R-O-OH). Και οι δύο αυτές κατηγορίες υπεροξειδίων περιέχουν την ομάδα (-OOH), και συνήθως η διάσπασή τους επιταχύνεται με την παρουσία μετάλλων μετάπτωσης όπως το κοβάλτιο [15].

Αυτή η επιτάχυνση γίνεται με μηχανισμό οξειδοαναγωγής όπως φαίνεται παρακάτω [13]:



Οι δύο πρώτες αντιδράσεις δείχνουν ότι οποιαδήποτε από τις δύο οξειδωμένες καταστάσεις του μετάλλου μετάπτωσης μπορούν να διασπάσουν το υπεροξειδίο. Αυτά

τα μέταλλα μπορούν να αντιδράσουν και με τις ελεύθερες ρίζες και να τις μετατρέψουν σε ιόντα. Έτσι όμως, καταστρέφονται οι ελεύθερες ρίζες και έτσι δεν μπορούν να ξεκινήσουν νέες αντιδράσεις σκλήρυνσης. Έτσι εξηγείται γιατί υπάρχει μία οριακή μέγιστη ποσότητα επιταχυντή που πρέπει να χρησιμοποιούμε [15].

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν πρέπει να αναμιγνύονται απευθείας ο διεγέρτης με τον επιταχυντή γιατί υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Συνήθως, αρχικά προσθέτουμε τον επιταχυντή και στη συνέχεια τον διεγέρτη για να αρχίσει η σκλήρυνση [14].

3.3 Αλυσωτός πολυμερισμός

3.3.1 Γενικά

Η αντίδραση του αλυσωτού πολυμερισμού είναι μία τυπική αντίδραση προσθήκης, που χαρακτηρίζεται από ταχύτατους ρυθμούς, και οδεύει με διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Το μόριο του πολυμερούς σχηματίζεται σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, της τάξεως των 10^{-6} sec, και το μέγεθός του δεν είναι συνάρτηση του χρόνου αντιδράσεως. Τα βασικά συστατικά του αντιδρώντος μίγματος είναι πάντοτε το μονομερές και το πολυμερές. Ο χρόνος αντιδράσεως επηρεάζει μόνο την έκταση της αντιδράσεως, όχι όμως και το μέγεθος του μορίου [3].

3.3.2 Κινητική-Μηχανιστική Θεώρηση

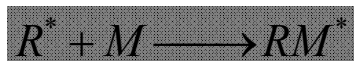
Οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού είναι αντιδράσεις, κατά τις οποίες σχηματίζεται το μακρομόριο με μία αλυσωτή αντίδραση (που είναι μία σειρά από χημικές αντιδράσεις) και που οι φορείς της δραστηκότητας είναι πολύ ενεργά (δραστικά) ενδιάμεσα προϊόντα με τη μορφή ριζών ή ιόντων (κατιόντων ή ανιόντων) ή συμπλόκων ενώσεων [2].

Κάθε αλυσωτή αντίδραση αποτελείται από τρεις τουλάχιστον αντιδράσεις, δηλαδή από το *σχηματισμό*, τη *διάδοση* και την *καταστροφή* των ενεργών ενδιάμεσων προϊόντων [2].

1. Η πρώτη στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία από μία αρχική βαθμίδα A σχηματίζεται το ενεργό ενδιάμεσο προϊόν R^* , ονομάζεται *έναρξη της αντιδράσεως* [2]:

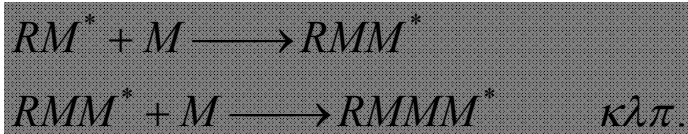


2. Η επόμενη στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία στο προηγούμενο ενεργό κέντρο R^* προστίθεται μονομερές M με διατήρηση της ενεργούς καταστάσεως στο ίδιο μόριο, ονομάζεται *πρόδος της αντιδράσεως* [2]:



Σημειώνεται πάντως, ότι, η πρώτη προσθήκη μονομερούς εντάσσεται στην αντίδραση ενάρξεως, για διευκόλυνση στην κινητική διατύπωση του πολυμερισμού.

Οι προσθήκες μορίων μονομερούς συνεχίζονται με τον ίδιο τρόπο:



3. Η τελευταία στοιχειώδης αντίδραση, κατά την οποία πραγματοποιείται η καταστροφή του ενεργού ενδιάμεσου προϊόντος με σχηματισμό μη ενεργών ουσιών, ονομάζεται *τερματισμός της αντιδράσεως* [2]:



Οι κινητικές προϋποθέσεις στην περίπτωση του αλυσωτού πολυμερισμού είναι οι εξής [2]:

- Η αντίδραση προόδου να εμφανίζεται πολύ συχνότερα από την αντίδραση τερματισμού. Το μέγεθος του μακρομορίου διαμορφώνεται από τον αριθμό των διαδοχικών αντιδράσεων προόδου με την προσθήκη κάθε φορά ενός μορίου μονομερούς. Ο αριθμός αυτός ταυτίζεται με το βαθμό πολυμερισμού X_n του σχηματιζόμενου μακρομορίου.
- Το μονομερές πρέπει να μπορεί να μεταφερθεί στην ενεργή κατάσταση, που είναι απαραίτητη για την πορεία της αντιδράσεως. Από τη δομή του μονομερούς εξαρτάται η ενεργός ενδιάμεση κατάσταση μέσω της οποίας θα γίνει η αλυσωτή αντίδραση.

Για να μπορέσει να πολυμερισθεί ένα συγκεκριμένο μονομερές πρέπει να ικανοποιούνται κάποιες θερμοδυναμικές και κινητικές προϋποθέσεις. Έτσι, συχνά απαιτούνται πολύ ειδικές συνθήκες αντιδράσεως, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν και τον τρόπο διεγέρσεως του μονομερούς για την έναρξη του πολυμερισμού. Τα μονομερή επιδεικνύουν μία ποικιλία βαθμών εκλεκτικότητας ως προς την κατηγορία του ενεργού κέντρου, η οποία προκαλεί τον πολυμερισμό τους. Τα περισσότερα πολυμερή μπορούν να υποστούν πολυμερισμό με διεγέρτη ελεύθερη ρίζα, όμως ως προς τους ιοντικούς διεγέρτες (ανιόντα, κατιόντα) εμφανίζουν μία υψηλή εκλεκτικότητα [2].

Από τους δεσμούς, οι οποίοι μπορούν να πολυμερισθούν με αλυσωτό πολυμερισμό οι κυριότεροι είναι ο διπλός δεσμός άνθρακα – άνθρακα των αλκενίων και ο διπλός δεσμός άνθρακα – οξυγόνου των αλδεϋδών και των κετονών. Στην κατηγορία του διπλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα υπάγονται μονομερή που μπορούν να πολυμερισθούν άλλα με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, άλλα με κατιοντικό, άλλα με ανιοντικό, και ακόμη με μηχανισμό ετερογενούς καταλύσεως. Αντίθετα, η ομάδα του καρβονυλίου, λόγω του πολικού χαρακτήρα της, δεν πολυμερίζεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Σημειώνεται πάντως ότι μερικές αλδεϋδες έχουν πολυμερισθεί με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, πράγμα που οφείλεται στην ελάττωση της πολικότητας της ομάδος του καρβονυλίου, λόγω ηλεκτρονιόφιλων υποκαταστατών [2].

3.3.3 Πολυμερισμός με μηχανισμό ελευθέρων ριζών

Το μεγαλύτερο μέρος των βιομηχανικά παραγόμενων πολυμερών παράγεται με πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, όπου ως μονομερή χρησιμοποιούνται γενικά ενώσεις με διπλό δεσμό άνθρακα – άνθρακα. Τα σπουδαιότερα από αυτά τα πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο, το πολύ(χλωριούχο βινύλιο), το πολυστυρένιο, το πολύ(οξικό βινύλιο), το πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο), το πολυακρυλονιτρίλιο, καθώς επίσης συμπολυμερή του βουταδιενίου [2].

Μηχανισμός αντιδράσεως:

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών κατατάσσονται στην *κύρια αντίδραση* και σε *παράπλευρες αντιδράσεις* [2]:

I. Κύρια αντίδραση:

- i. Έναρξη (ή αντίδραση έναρξεως)
- ii. Πρόοδος (ή αντίδραση προόδου)
- iii. Τερματισμός (ή αντίδραση τερματισμού)

II. Παράπλευρες αντιδράσεις:

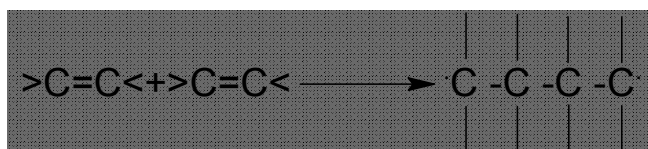
- iv. Αντίδραση μεταφοράς
- v. Αντίδραση επιβραδύνσεως
- vi. Αντίδραση αναστολής

➤ **Αντίδραση ενάρξεως:**

Προκειμένου να γίνει η έναρξη του πολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών χρειάζεται να υπάρχουν ρίζες. Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις σχηματισμού ριζών είναι η ομολυτική διάσπαση ατομικών δεσμών και η μεταφορά ηλεκτρονίων από ιόντα ή άτομα σε έναμόριο – δέκτη, δεσμός του οποίου διασπάται με αυτό τον τρόπο [2].

Με τον πρώτο τρόπο γίνεται αποσύνδεση των π – ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα, πράγμα που αποτελεί την έναρξη της αντιδράσεως. Η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει αυτή η αποσύνδεση μπορεί να δοθεί στο σύστημα με διάφορους τρόπους [2]:

- ✓ Με *θερμική διέγερση* (θερμικός πολυμερισμός). Γίνεται με σύγκρουση δύο μορίων λόγω μίας ορμητικής θερμικής κίνησής τους.



Τέτοιος απότομος θερμικός πολυμερισμός γίνεται σε λίγα μονομερή, όπως στυρένιο, μεθακρυλικό μεθύλιο.

- ✓ Με *φωτοχημική διέγερση* (ακτινοβολία ορατού φωτός ή συνήθως υπεριώδης).
- ✓ Με *ακτινοβολία υψηλής ενέργειας* (όπως ακτίνες X, ακτίνες γ).
- ✓ Με *προσθήκη ουσιών*, που διασπώνται σε ρίζες, οι οποίες κατόπιν αντιδρούν με τα π – ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα. Αυτός είναι και ο συνηθέστερος τρόπος διεγέρσεως, ενώ τέτοιες ουσίες ονομάζονται *διεγέρτες ή καταλύτες πολυμερισμού* (όχι σύμφωνα με την κλασική έννοια των καταλυτών, διότι αυτές οι ουσίες καταναλίσκονται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού) *ή σκληρυντές* [2].

Οι διεγέρτες συνήθως διασπώνται θερμικά σε θερμοκρασίες 35 – 140 °C. Για να έχει επαρκή ταχύτητα η αντίδραση ενάρξεως πολυμερισμού πρέπει η ενέργεια ενεργοποίησεως για τη διάσπαση του διεγέρτη να έχει τιμή περίπου 28 – 40 kcal / mol. Αυτή η ενέργεια ενεργοποίησεως έχει ως συνέπεια μία έντονη εξάρτηση της αντίδρασης διασπάσεως από τη θερμοκρασία. Επίσης, αυτές οι τιμές είναι απαραίτητες, έτσι ώστε σε συνήθεις συνθήκες ο διεγέρτης να είναι σταθερός και ικανός προς αποθήκευση, ενώ σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία να διασπάται σε ρίζες.

Μόνο λίγες ενώσεις ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις, όπως οι αζωενώσεις και τα υπεροξειδία [2].

Συχνά χρησιμοποιούνται και ουσίες που επιταχύνουν τη διάσπαση του διεγέρτη και ονομάζονται *επιταχυντές* [2].

Η ικανότητα μιας ελεύθερης ρίζας, που προέρχεται από τη διάσπαση ενός διεγέρτη, να προκαλέσει έναρξη αντιδράσεως πολυμερισμού, χαρακτηρίζεται με το *βαθμό αποτελεσματικότητας ρίζας f* , ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των αρχικών ριζών που προκαλούν έναρξη αντιδράσεως πολυμερισμού προς το συνολικό αριθμό των ριζών που θεωρητικά σχηματίζονται από τη διάσπαση του διεγέρτη. Συνήθως το f παίρνει τιμές μεταξύ 0,6 και 1 [2, 3].

Στην περίπτωση που ο σχηματισμός ριζών γίνεται με μεταφορά ηλεκτρονίων, διακρίνονται οι περιπτώσεις [2]:

- *Οξειδοαναγωγικός πολυμερισμός* (redox polymerization)
- *Ηλεκτροχημικός/ηλεκτρολυτικός πολυμερισμός* (electrolytic or electro – initiated polymerization).

Γενικά η αντίδραση ενάρξεως περιλαμβάνει τη διέγερση (κατά την οποία συνήθως από μία άλλη ουσία, το διεγέρτη, δημιουργούνται ρίζες) και την κυρίως αντίδραση ενάρξεως (κατά την οποία ένα μόριο μονομερούς αντιδρά με μία ρίζα του διεγέρτη). Η ταχύτητα της τελευταίας αντιδράσεως είναι πολύ μεγαλύτερη από της πρώτης, πράγμα που σημαίνει πως η ταχύτητα της συνολικής αντιδράσεως ενάρξεως καθορίζεται από το στάδιο σχηματισμού των ελευθέρων ριζών (διέγερση) [2].

➤ **Αντίδραση προόδου:**

Η σχηματισμένη ρίζα που περιέχει ήδη ένα μόριο μονομερούς συνδέεται ταχύτατα με άλλα μόρια μονομερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνει το μέγεθος του μακρομορίου [2].

Ο χρόνος που απαιτείται για την προσθήκη ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά είναι της τάξεως του ενός χιλιοστού του δευτερολέπτου. Έτσι, δημιουργείται ένα αυξανόμενο μόριο με μία ρίζα στην άκρη. Ο χρόνος ζωής των αυξανόμενων μακροριζών ανέρχεται σε μερικά δευτερόλεπτα και μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα προστίθενται χιλιάδες μόρια μονομερούς το ένα κατόπιν του άλλου [2].

➤ **Αντίδραση τερματισμού:**

Η πρόοδος της αντιδράσεως θα μπορούσε να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το μονομερές. Σε αυτή την περίπτωση θα λαμβάναμε πολυμερή με μόρια τεραστίου μεγέθους. Αυτό, όμως, δεν παρατηρείται γιατί οι ελεύθερες ρίζες πολυμερούς έχουν την τάση να σχηματίζουν σταθερές ενώσεις με μία αντίδραση αλληλοεξουδετερώσεως (αντίδραση μεταξύ δύο μακροριζών ή μεταξύ μακρόριζας και μίας άλλης ρίζας). Αυτή η τάση για αλληλοεξουδετέρωση θα οδηγούσε στο σχηματισμό μόνο μικρού μεγέθους μορίων, αν η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών του πολυμερούς δεν ήταν πολύ μικρή σε σχέση με αυτή του μονομερούς. Έτσι, απαιτείται ένα χρονικό διάστημα μέχρις ότου μια δεδομένη ελεύθερη ρίζα πολυμερούς διαχυθεί στο περιβάλλον μιας άλλης και έχει τη δυνατότητα να αντιδράσει με αυτή. Ο χρόνος αυτός είναι αρκετός και επιτρέπει στην ταχύτερη αντίδραση προόδου να οδηγήσει σε προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους [43]

Οι αντιδράσεις τερματισμού μπορούν να πραγματοποιηθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους [4]:

- **Με σύγκρουση δύο ριζών μακρομορίων.** Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν δύο διαφορετικές δυνατότητες αντιδράσεων τερματισμού:
 - Με *αντίδραση συνδυασμού*, κατά την οποία ενώνονται δύο μακρορίζες με σύζευξη των ηλεκτρονίων των ριζών τους και σχηματίζουν ένα μακρομόριο.
 - Με *αντίδραση διαφοροποίησης*, που από δύο μακρορίζες δημιουργούνται δύο μακρομόρια, εκ των οποίων το ένα έχει έναν ακόρεστο ακραίο δεσμό.

Αναφορικά με το ποια αντίδραση θα επικρατήσει, εξαρτάται από τη φύση του μονομερούς και τη θερμοκρασία. Η αντίδραση συνδυασμού απαιτεί μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, σε σχέση με την αντίδραση διαφοροποίησης. Γι' αυτό πρακτικά οι περισσότερες αντιδράσεις αλυσωτού μηχανισμού τερματίζουν με αντιδράσεις συνδυασμού.

- Η αντίδραση τερματισμού με συνάντηση της μακρόριζας με μία άλλη ρίζα (π.χ. διεγέρτη) συμβαίνει πολύ σπάνια και σε ελάχιστες περιπτώσεις παίζει κάποιο ρόλο, λόγω της μικρής συγκέντρωσής τους των ριζών στο σύστημα πολυμερισμού.

Λόγω της τυχαίας εμφανίσεως των αντιδράσεων τερματισμού δημιουργούνται αλυσίδες μορίων (μακρομόρια) με διαφορετικό μήκος [2].

Αντίδραση μεταφοράς:

Κατά τη φάση της προόδου μπορεί η ενεργός κατάσταση να μεταφερθεί σε ένα άλλο μόριο που υπάρχει στο σύστημα, με τέτοιο τρόπο ώστε το αρχικά ενεργό ενδιάμεσο προϊόν να γίνει μη ενεργό μόριο και το αρχικά μη ενεργό μόριο να γίνει ένα ενεργό ενδιάμεσο προϊόν. Η αντίδραση πολυμερισμού (αντίδραση προόδου) μπορεί να συνεχιστεί με αυτό το νέο ενεργό μόριο. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αντίδραση μεταφοράς, και παρατηρείται μεταξύ μίας ρίζας μακρομορίου και ενός άλλου μορίου (έτοιμο μακρομόριο, διαλύτης, πρόσθετο, ακαθαρσία) με σύγχρονη μετακίνηση ενός ευκίνητου ατόμου (συνήθως υδρογόνου ή αλογόνου) [2].

Με τις αντιδράσεις μεταφοράς παρεμποδίζεται η ανάπτυξη, πέραν ενός σημείου, της ρίζας του πολυμερούς χωρίς να επηρεάζεται η πορεία της αντιδράσεως.

Με τη χρησιμοποίηση των αντιδράσεων μεταφοράς είναι δυνατό να επιτευχθεί [4]:

- Δημιουργία περισσότερων μορίων πολυμερούς.
- Παραλαβή πολυμερούς του οποίου τα μόρια έχουν μικρότερο μέγεθος, σε σύγκριση με τα μόρια που θα λαμβάναμε κανονικά.

➤ **Αντίδραση επιβραδύνσεως:**

Η αντίδραση επιβραδύνσεως είναι μία αντίδραση, με την οποία γίνεται μείωση του συνολικού ρυθμού αντιδράσεως, καθώς επίσης και ελάττωση του μεγέθους των σχηματιζόμενων μακρομορίων. Η αντίδραση επιβραδύνσεως παρεμβάλλεται μεταξύ των αντιδράσεων προόδου και τερματισμού [2].

Εάν αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταχύτερα από τη συνήθη αντίδραση τερματισμού, τότε η αντίδραση επιβραδύνσεως θα είναι η κύρια αντίδραση τερματισμού. Με την προϋπόθεση φυσικά ότι μέσα στο αντιδρών μίγμα υπάρχει η απαιτούμενη ποσότητα του μέσου επιβραδύνσεως [2].

Μέσα επιβραδύνσεως ή επιβραδυντές είναι τα κατάλληλα μέσα με τα οποία επιταχύνονται οι αντιδράσεις αυτές. Αυτά επιδρούν στις ελεύθερες ρίζες του πολυμερούς και προκαλούν τη μείωση του μέσου χρόνου ζωής τους και την ελάττωση της συγκέντρωσής τους [4].

Τα μέσα επιβραδύνσεως εμφανίζονται σαν ανάλογα προς τα μέσα μεταφοράς, με τις ακόλουθες βασικές διαφορές [4]:

- Οι επιβραδυντές δρουν πολύ ταχύτερα.

- Η δράση των μέσων επιβραδύνσεως δεν συνοδεύεται από σχηματισμό ενεργού (δραστικού) μορίου που να μπορεί να συνεχίσει την αντίδραση πολυμερισμού, σε αντίθεση με τα μέσα μεταφοράς.

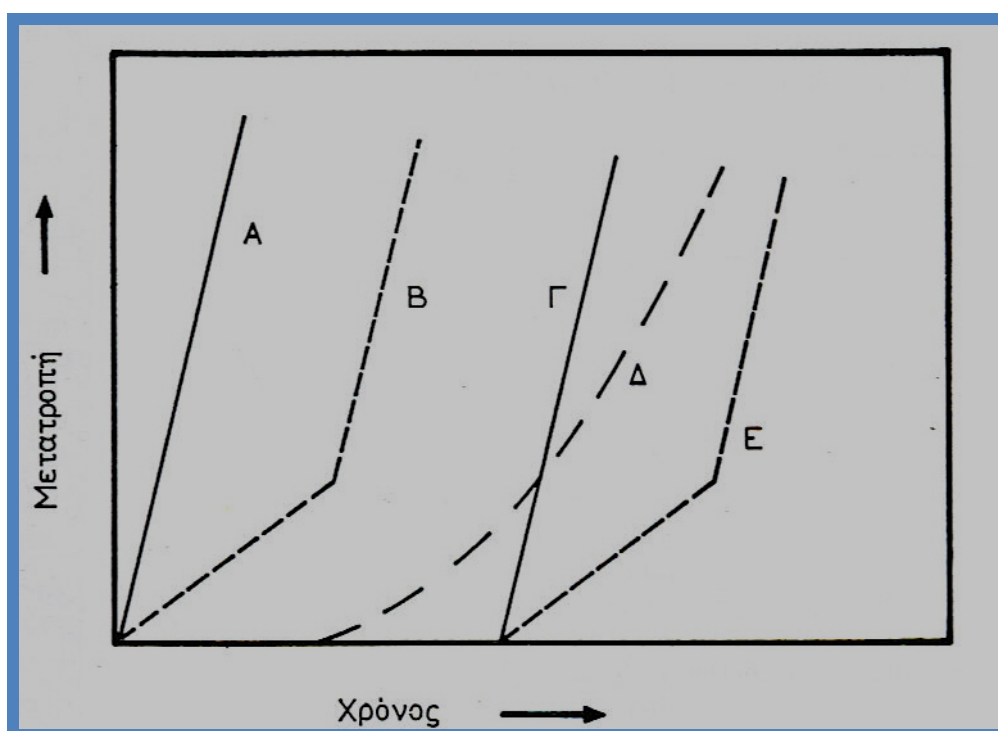
Με απλά λόγια, ο επιβραδυντής είναι μία ελεύθερη ρίζα η οποία είναι αρκετά αδρανής, ώστε να μην μπορεί να προκαλέσει έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού. Διαθέτει, όμως, την απαιτούμενη δραστικότητα ώστε να μπορεί να αντιδράσει με μια ελεύθερη ρίζα πολυμερούς, και να επιτύχει την εξουδετέρωση και τον τερματισμό της [3].

➤ Αντίδραση αναστολής:

Η αντίδραση αναστολής είναι μία αντίδραση, με την οποία γίνεται διακοπή της προόδου της αντιδράσεως πολυμερισμού ή και παρεμπόδιση της έναρξεως πολυμερισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση μικρών ποσοτήτων καταλλήλων ουσιών που ονομάζονται *αναστολείς (inhibitors) ή μέσα αναστολής ή σταθεροποιητές*. Κάποιες φορές, οι αναστολείς παρεμποδίζουν την έναρξη του πολυμερισμού, με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός να αρχίζει μετά την παρέλευση ενός χρονικού διαστήματος. Το χρονικό διάστημα αυτό ονομάζεται *περίοδος επώασεως* [2].

Η δράση των μέσων αναστολής εξαρτάται από τη δραστικότητά τους, το είδος και τη φύση του μονομερούς και τις συνθήκες αντιδράσεως.

Τα μέσα αναστολής μπορούν να επηρεάσουν με διάφορους τρόπους την πορεία του πολυμερισμού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3 [3]:



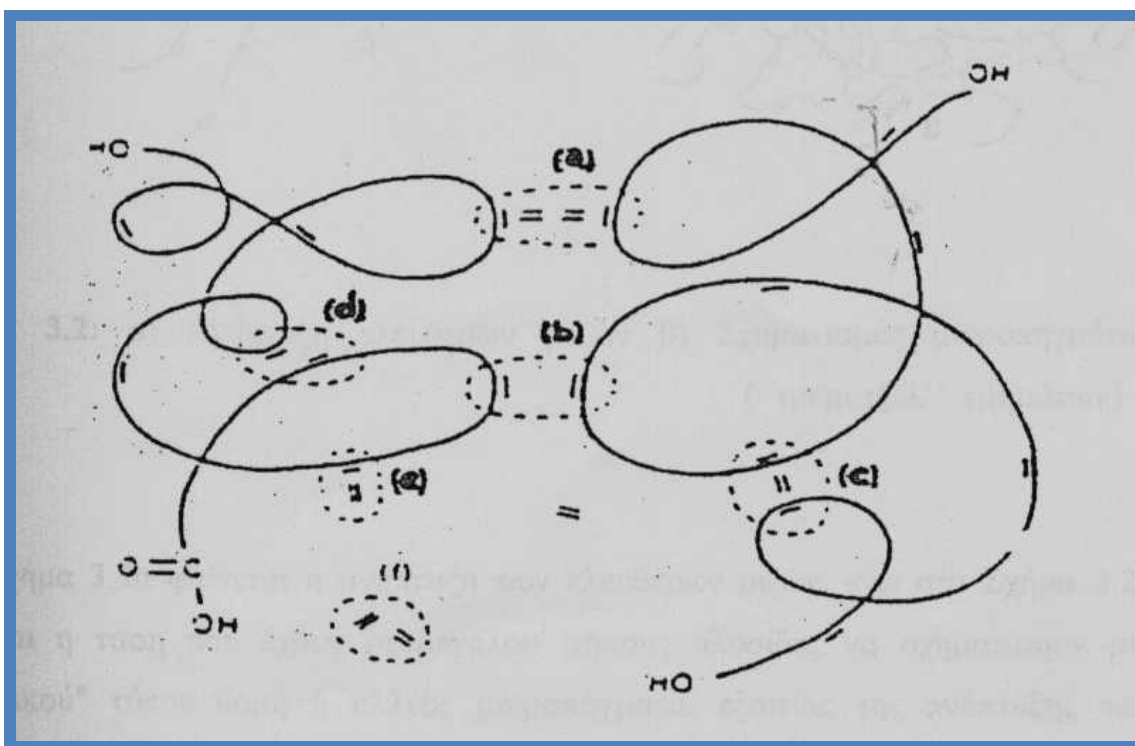
Σχήμα 3.3 Λειτουργία των μέσων αναστολής

- Η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει με τον κανονικό της ρυθμό χωρίς να επηρεαστεί από το μέσο αναστολής (Α).
- Το μέσο αναστολής μπορεί να συμπεριφερθεί σαν επιβραδυντής (*ασθενές μέσο αναστολής*). Η αντίδραση ξεκινά με σχετικά μικρό ρυθμό, αλλά στη συνέχεια καταναλώνεται το μέσο αναστολής και έτσι ο ρυθμός αυξάνει σταδιακά μέχρι που λαμβάνει την τιμή του κανονικού ρυθμού αντιδράσεως (Β).
- Μετά από ένα ορισμένο χρόνο επώσεως (μηδενικός ρυθμός αντίδρασης), που εξαρτάται από την ποσότητα του μέσου αναστολής, ακολουθεί η αντίδραση πολυμερισμού με τον κανονικό της ρυθμό (περίπτωση *ισχυρού μέσου αναστολής*) (Γ).
- Μετά από μικρό χρόνο επώσεως, η αντίδραση αρχίζει με πολύ βραδύ ρυθμό. Ο ρυθμός αυξάνει συνεχώς (καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού) χωρίς να λαμβάνει, όμως, την τιμή του κανονικού ρυθμού αντιδράσεως (Δ).
- Υπάρχει ένας συγκεκριμένος χρόνος επώσεως, μετά τη λήξη του οποίου δεν έχει καταναλωθεί όλο το μέσο αναστολής, αλλά το μεγαλύτερο μέρος του. Από αυτό το σημείο, και μέχρι να καταναλωθεί πλήρως το μέσο, ο ρυθμός της αντιδράσεως αυξάνεται σταδιακά. Μετά την πλήρη κατανάλωση αυτού, ο ρυθμός της αντίδρασης αποκτά την κανονική του τιμή. (περίπτωση *ισχυρού μέσου αναστολής*) [3].

3.4 Μηχανισμός-Στάδια της αντίδρασης σκλήρυνσης

Ο συμπολυμερισμός του στυρενίου με τον ακόρεστο πολυεστέρα οδηγεί πιθανόν στις τέσσερις παρακάτω αντιδράσεις, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.4 [8, 16]:

- Διαμοριακές διασταυρώσεις μεταξύ των πολυεστερικών αλυσίδων με ή χωρίς την παρεμβολή μορίων μονομερούς στυρενίου.
- Ενδομοριακές διασταυρώσεις με ή χωρίς την παρεμβολή μορίων μονομερούς στυρενίου.
- Σχηματισμός διακλάδωσης στυρενίου πάνω στην πολυεστερική αλυσίδα.
- Ελεύθερος ομοπολυμερισμός του στυρενίου.



Σχήμα 3.4 Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει όλες τις δυνατές αντιδράσεις στον συμπολυμερισμό ακόρεστου πολυεστέρα-στυρενίου.

- a, b) Διαμοριακές διασταυρώσεις πλέγματος (σταυροδεσμοί).
- c, d) Ενδομοριακές διασταυρώσεις πλέγματος (σταυροδεσμοί).
- e) Αύξηση των διακλαδώσεων
- f) Ομοπολυμερισμός στυρενίου.

Η διαδικασία σκλήρυνσης διαχωρίζεται (χρονικά) σε πέντε στάδια [8, 12]:

- *Εισαγωγικό στάδιο.* Αρχικά υπάρχει μία περίοδος, κατά την οποία οι ελεύθερες ρίζες καταναλώνονται από τον αναστολέα, με αποτέλεσμα αντίδραση πολυμερισμού να συμβαίνει σε πολύ μικρό βαθμό.
- *Στάδιο σχηματισμού μικροπηγμάτων.* Αυτά είναι σφαιρικές δομές με υψηλή πυκνότητα διασταυρώσεων.
- *Στάδιο μετάπτωσης.* Υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί, που δεν έχουν αντιδράσει, είτε στο εσωτερικό του μικροπήγατος είτε στην επιφάνειά του. Αυτοί που βρίσκονται στο εσωτερικό, λαμβάνουν μέρος σε ενδομοριακές αντιδράσεις και έτσι το πλέγμα γίνεται πυκνότερο, ενώ αυτοί που είναι στην επιφάνεια αντιδρούν με άλλα μικροπήγματα ή με μονομερή.
- *Στάδιο μακροσκοπικού ζελαρίσματος.* Ο αριθμός των μικροπηγμάτων αυξάνεται συνεχώς όπως και η δημιουργία συνδετικών «γεφυρών» μεταξύ τους με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του ιξώδους της ρητίνης.
- *Στάδιο υαλοποίησης.* Είναι το τελικό στάδιο όπου οι διασταυρώσεις μεταξύ των μικροπηγμάτων έχουν μεγιστοποιηθεί όπως και το ιξώδες του πολυεστέρα.

3.5 Μέθοδοι ελέγχου της πορείας αντιδράσεως της σκλήρυνσης

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί διακρίνονται σε φυσικές και χημικές. Στην πράξη, οι φυσικές χρησιμοποιούνται ευρύτατα και πλεονεκτούν έναντι των χημικών όσον αφορά την ευχέρεια προσδιορισμού. Έτσι, έχουμε τις εξής μεθόδους [14]:

- **Φυσικές μέθοδοι:**
 - Έλεγχος της θερμοκρασιακής πορείας σκληρύνσεως ενός δείγματος.
 - Έλεγχος της πορείας ιξώδους.
 - DTA.
 - DSC.
 - Μέθοδοι υπέρυθρης φασματοσκοπίας.
 - Θερμιδομετρικές μέθοδοι.
 - Ηλεκτρομετρικές μέθοδοι.
 - Παρακολούθηση θερμικών ιδιοτήτων της σκληρυνόμενης ρητίνης.
- **Χημικές μέθοδοι.** Συνίστανται κυρίως στον προσδιορισμό του ποσοστού του ελεύθερου στυρενίου στο τελικό προϊόν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :Θερμική – Οξειδωτική Αποικοδόμηση Πολυμερών και Αντιπυρική Προστασία τους

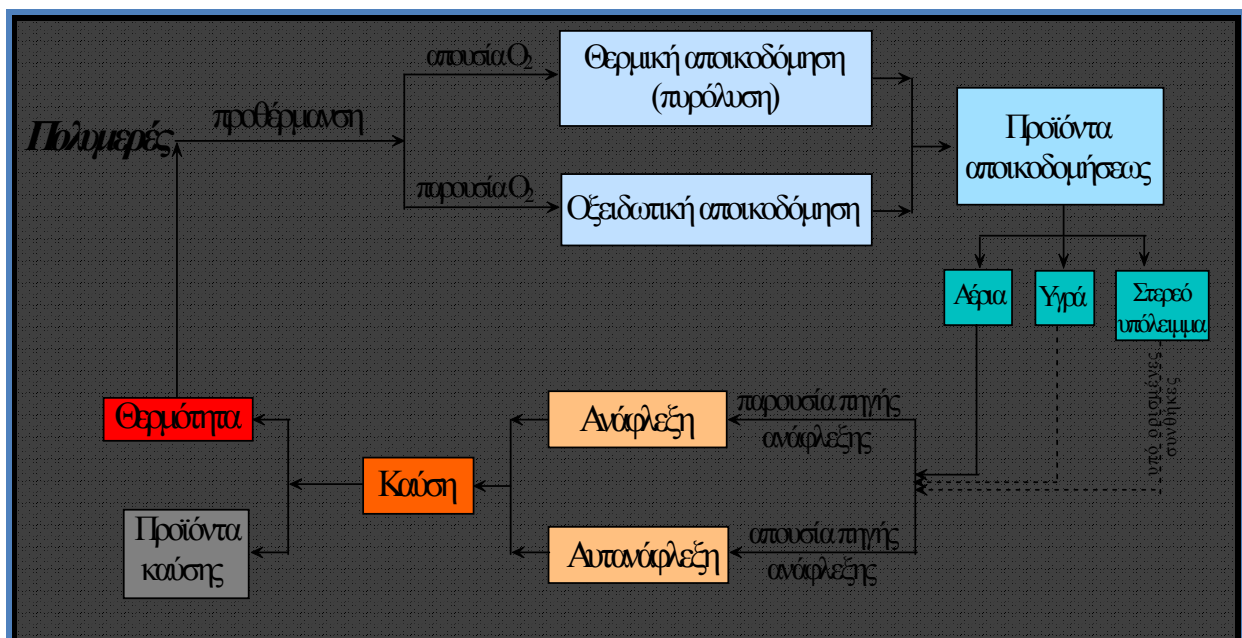
4.1 Θερμική – οξειδωτική αποικοδόμηση πολυμερών

4.1.1 Γενικά περί καύσης πολυμερών

Η καύση των πολυμερών (με τη γενικότερη έννοιά της) αποτελείται από τέσσερα επιμέρους στάδια [17]:

- ✓ Τη θέρμανση (μεταφορά θερμότητας από την θερμική πηγή στο υλικό)
- ✓ Την αποικοδόμηση (θερμική ή θερμική - οξειδωτική)
- ✓ Την ανάφλεξη ή την αυτανάφλεξη
- ✓ Την καύση (με την στενή έννοιά της) και τη διάδοση της φωτιάς.

Τα στάδια αυτά φαίνονται πιο παραστατικά στο Σχήμα 4.1 [18].



Σχήμα 4.1 Στάδια καύσης πολυμερών (κύκλος καύσης)

Ο μηχανισμός της καύσης είναι πολύπλοκος, αλλά γενικά εκτείνεται σε χαρακτηριστικά στρώματα (περιοχές) σε κάθετη κατεύθυνση στην επιφάνεια του καιγόμενου πολυμερούς. Με κατεύθυνση από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του υλικού, αρχικά υπάρχει το θερμαινόμενο στρώμα, ακολουθούμενο από το πυρολυμένο

στρώμα. Αμέσως πάνω από την επιφάνεια του υλικού βρίσκονται τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αναμεμιγμένα με τον αέρα, τα οποία στη συνέχεια καίγονται στην περιοχή της φλόγας. Η επόμενη και τελευταία περιοχή περιέχει τα προϊόντα καύσης [20].

Το στάδιο της θέρμανσης περιλαμβάνει την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού μέσω μίας εξωτερικής πηγής (θερμική πηγή). Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του πολυμερούς εξαρτάται από την ποσότητα της θερμότητας που παράγει η θερμική πηγή, αλλά και από τη θερμική αγωγιμότητα και την ενθαλπία του πολυμερούς που θερμαίνεται [17].

Όταν το υλικό φτάσει μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, η οποία εξαρτάται από τη χημική του σύσταση, αρχίζει να αποικοδομείται (π.χ. πραγματοποιείται σχάση της μοριακής αλυσίδας), παράγοντας τα προϊόντα αποικοδομήσεως. Αυτά τα προϊόντα μπορεί να είναι εύφλεκτα αέρια, υγρά, και στερεό υπόλειμμα. Η αποικοδόμηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μόνο με την επίδραση θερμότητας και ονομάζεται θερμική αποικοδόμηση (πραγματοποιείται μόνο πυρόλυση της αλυσίδας του πολυμερούς) είτε με την επίδραση θερμότητας αλλά και οξυγόνου (ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή μη) και ονομάζεται θερμική – οξειδωτική αποικοδόμηση (εκτός των άλλων χημικών διεργασιών, πραγματοποιείται και πυρόλυση). Τα αέρια που παράγονται, αν είναι δυνατόν, θα πρέπει να προσδιοριστούν, έτσι ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η τοξικότητά τους [17].

Στο στάδιο της ανάφλεξης (ή αυτανάφλεξης) πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν τα εύφλεκτα αέρια προϊόντα αποικοδομήσεως. Τα υγρά προϊόντα έχουν περιορισμένη συμμετοχή στο στάδιο αυτό, ενώ το στερεό υπόλειμμα συμμετέχει υπό ορισμένες συνθήκες (π.χ. ανθρακούχο στερεό σε μορφή σκόνης). Η συγκέντρωση των εύφλεκτων αερίων αυξάνεται έως ότου ξεκινήσει η ανάφλεξη από την εξωτερική πηγή (περίπτωση απλής ανάφλεξης) ή η αυτανάφλεξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (χωρίς την επίδραση πηγής ανάφλεξης). Για το στάδιο της ανάφλεξης, πολύ σημαντικοί παράγοντες αποτελούν τα χαρακτηριστικά ανάφλεξης του αερίου και το διαθέσιμο οξυγόνο [17].

Μετά την ανάφλεξη, όσο μεγαλύτερη είναι η ευφλεκτότητα του υλικού, τόσο πιο επικίνδυνο είναι αυτό. Η φλόγα γίνεται αυτοσυντηρούμενη και αρχίζει να διαδίδεται. Από την καύση των αερίων παράγεται επαρκής ποσότητα θερμότητας, η οποία μεταφέρεται στο υλικό, το οποίο με τη σειρά του αποικοδομείται. Η καύση ελέγχεται από παράγοντες όπως ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας στην επιφάνεια του υλικού, και ο ρυθμός αποικοδόμησης του υλικού. Η

ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνει ένα καιγόμενο αντικείμενο, είναι πολύ σημαντικό για τον αν η φωτιά θα διαδοθεί και σε άλλα αντικείμενα (υλικά). Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας (heatreleaserate / HRR) και ρυθμός απώλειας μάζας (masslossrate / MLR) διαφόρων υλικών [17, 53].

Πίνακας 4.1 Ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας και ρυθμός απώλειας μάζας διαφόρων υλικών

Material	Maximum rate heat release (kW/m ²)	Maximum mass loss rate [g/(s m ²)]
Polycarbonate	22	5.0
Low smoke rigid PVC	89	8.0
PVC	91	13.7
Low smoke FR PVC wire cpd	92	19.3
Carpet	100	5.5
PVC (extrusion)	115	12.7
Rigid PU foam	160	7.3
Particle board	180	12.6
PPO/PS with fiberglass	184	9.1
Standard PVC wire cpd	204	14.0
FR ABS	250	17.7
PPO/polystyrene alloy	263	11.3
FR polystyrene	315	21.5
FR ABS (with PVC)	445	11.6
FR polyurethane TPU	509	12.6
PMMA	65	25.0
Flexible PU foam	650	28.5
ABS	746	24.2
Polystyrene	859	26.5
EPDM/SAN	883	24.8
Polyester	1216	59.4
Polyethylene	1325	24.7
Polypropylene	1335	26.7

Υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός διεθνών οργανισμών που ασχολούνται με την καύση. Κάποιοι από αυτούς είναι το NBS (National Bureau of Standards), το DOT (Department of Transportation), το FAA (Federal Aviation Administration), το UMTA (Urban Mass Transit Authority), το NFPA (National Fire Protection Association), το MVSS (Motor Vehicle Safety Standard), το FTMS (Federal Test Method Standard), το UL (Underwriters Laboratories), και το FM (Factory Mutual) [20].

4.1.2 Θερμική αποικοδόμηση

Ως *θερμική αποικοδόμηση* (πυρόλυση) εννοούνται όλες οι μεταβολές των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών, οι οποίες προκαλούνται με αυξανόμενη θερμοκρασία ή αντίστοιχα θερμική ενέργεια. Η θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς εξαρτάται βασικά από τη δομή της δομικής του μονάδος [45].

Στις απλές περιπτώσεις, η πορεία της θερμικής αποικοδομήσεως μπορεί να εξηγηθεί με ένα μηχανισμό τυχαίου ή και μερικές φορές αλυσωτού αποπολυμερισμού. Σε αυτές τις λίγες περιπτώσεις θερμικής αποικοδομήσεως πολυμερών, όπως του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου), του πολύ(α-μεθυλοστυρενίου), και του πολύ(τετραφθοροαιθυλενίου), σχηματίζεται το αντίστοιχο μονομερές [45].

Στις περισσότερες, όμως, περιπτώσεις γίνεται μία πολύπλοκη πορεία που οδηγεί σε μεγαλύτερη ή μικρότερη έκταση σε αποπολυμερισμό, ανάπτυξη πλέγματος, μεταβολή δεσμών, και μεταβολή στις πλευρικές ομάδες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, γίνονται με ανεξέλεγκτο τρόπο εξανθρακώσεις και σχηματισμός μικρών μορίων (π.χ. οξεικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, ακετόνη, μεθανόλη, μεθάνιο, αιθυλένιο, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα). Αποφασιστικό ρόλο για το είδος των δημιουργούμενων πτητικών προϊόντων και του στερεού υπολείμματος (εξανθράκωμα) που απομένει, παίζει ο τρόπος διεξαγωγής της θερμικής αποικοδομήσεως και πρωταρχικά εάν αυτή γίνεται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (N_2 ή CO_2) ή παρουσία οξυγόνου (από τον ατμοσφαιρικό αέρα). Στην τελευταία περίπτωση, εκτός από τη «γνήσια» θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση) γίνεται και μία οξειδωτική αποικοδόμηση [45].

Η πυρόλυση των πολυμερών αποτελείται από δύο ανταγωνιστικές δράσεις [45]:

- *Αντιδράσεις διασπάσεως* των μακρομορίων προς σχηματισμό τμημάτων μικρού μοριακού βάρους και αερίων. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 500 °C).
- *Αντιδράσεις συνδυασμού* που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυμερούς άνθρακα. Για αυτές τις αντιδράσεις απαιτούνται θερμοκρασίες μεταξύ 600 °C και 1000 °C.

Τα τελευταία 20 χρόνια εντάθηκε η έρευνα γύρω από την πυρόλυση οργανικών πολυμερών υλικών και διαπιστώθηκε η δυνατότητα για την παραγωγή νέων χρήσιμων προϊόντων. Έτσι, σήμερα η πυρόλυση πολυμερών υλικών δεν αποτελεί μόνο ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο αποικοδομήσεως, αλλά συχνά αυτή αποτελεί μέθοδο για παραγωγή νέων υλικών τεχνολογικής σημασίας (π.χ. για παραγωγή ινών άνθρακα κατόπιν κατάλληλης πυρολύσεως ινών πολυακρυλονιτριλίου), που βρίσκουν εφαρμογή σε σύνθετα υλικά στη διαστημική και αεροναυπηγική τεχνολογία κυρίως [45].

4.1.3 Οξειδωτική αποικοδόμηση

Η *οξειδωτική αποικοδόμηση* ενός πολυμερούς συνήθως εμφανίζεται ως θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση (ή θερμική – οξειδωτική αποικοδόμηση). Θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση ονομάζεται η αποικοδόμηση των πολυμερών, η οποία προκαλείται από ταυτόχρονη επίδραση θερμικής ενέργειας και οξυγόνου (ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή όζον). Παρουσία οξυγόνου, το οποίο διαλύεται στο πολυμερές ή διαχέεται από τον αέρα στο πολυμερές, επιταχύνεται σημαντικά η αποικοδόμηση [45].

Ιδιαίτερα ευπρόσβλητα από το οξυγόνο είναι τα ολεφινικά ακόρεστα πολυμερή, όπως πολυμερή βουταδιενίου και ισοπρενίου, που μεταβάλλονται αρκετά εύκολα με οξειδωτική αποικοδόμηση και τελικά καταστρέφονται. Η επίδραση του οξυγόνου είναι γενικά πολύ εντονότερη στην περίπτωση ακόρεστων πολυμερών [45].

Ο μηχανισμός της οξειδωτικής αποικοδόμησης περιλαμβάνει τρεις επιμέρους αντιδράσεις [45]:

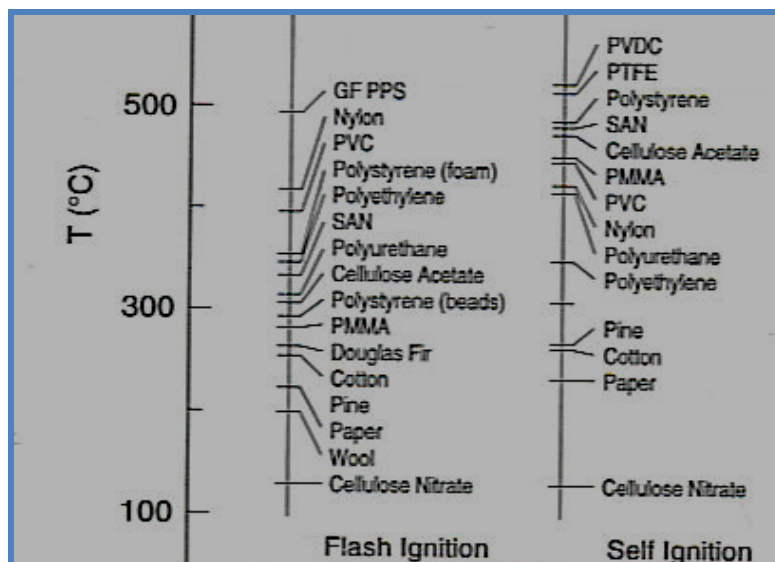
- Την αντίδραση έναρξης, κατά την οποία σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες είτε από άμεση προσβολή του οξυγόνου σε δεσμούς υδρογονάνθρακα είτε με ομολυτική διάσπαση του δεσμού. Η τελευταία περίπτωση μπορεί να γίνει με θερμική ενέργεια, με την οποία διασπώνται κυρίως οι ασταθείς δεσμοί.
- Την αντίδραση προόδου, κατά την οποία σχηματίζονται υδροϋπεροξειδία, τα οποία με θερμική θραύση δεσμών μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό ομάδων κετόνης, αλδεΐδης και καρβοξυλίου, καθώς επίσης και σε θραύση δεσμών άνθρακα – άνθρακα.
- Αντίδραση τερματισμού, που μπορεί να γίνει με διαφοροποίηση ή με επανασυνδυασμό, ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε διασταυρώσεις των μακρομορίων.

4.1.4 Επίδραση φλόγας στα εύφλεκτα αέρια

Τα εύφλεκτα αέρια, που παράγονται κατά την θερμική ή οξειδωτική αποικοδόμηση του πολυμερούς, αναφλέγονται παρουσία επαρκούς ποσότητας οξυγόνου ή οξειδωτικού μέσου και αρχίζει η καύση. Η ανάφλεξη εξαρτάται από την παρουσία μίας εξωτερικής πηγής αναφλέξεως (π.χ. φλόγα ή σπινθήρας), καθώς και από την θερμοκρασία και τη σύσταση της αέριας φάσεως. Η φάση της αναφλέξεως επηρεάζεται σημαντικά από τα παρακάτω χαρακτηριστικά του πολυμερούς:

- Θερμοκρασία αναφλέξεως (flash ignition temperature). Ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία τα εκλυόμενα αέρια από το πολυμερές μπορούν να αναφλεγούν από μία φλόγα ή σπινθήρα.
- Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (self-ignition temperature). Ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία τα εκλυόμενα αέρια από το πολυμερές μπορούν να αναφλεγούν χωρίς την ύπαρξη εξωτερικής πηγής ανάφλεξης. Αυτή η θερμοκρασία είναι συνήθως υψηλότερη από τη θερμοκρασία ανάφλεξης. Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί η νιτρική κυτταρίνη.
- Οριακή συγκέντρωση οξυγόνου (limited oxygen concentration). Ορίζεται ως το ελάχιστο επίπεδο του οξυγόνου που απαιτείται για να υποστηριχθεί η ανάφλεξη και η καύση.

Αν ένα υλικό δεν αναφλεγεί, είναι ανθεκτικό στη φωτιά και επομένως δεν μπορεί να θέσει σε κίνδυνο ανθρώπινες ζωές και να προκαλέσει υλικές ζημιές. Δυστυχώς, οι περισσότερες οργανικές ουσίες αναφλέγονται, και όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης, τόσο πιο επικίνδυνες είναι. Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται η θερμοκρασία ανάφλεξης και η θερμοκρασία αυτανάφλεξης διαφόρων υλικών, σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν γίνει βάσει του τεστ ASTM D 1929-91a [17].



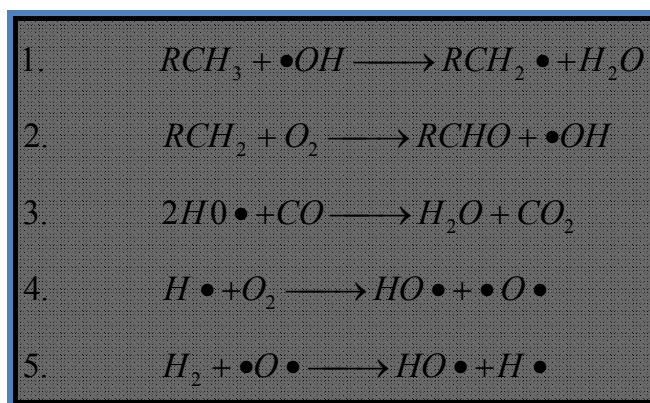
Σχήμα 4.2 Θερμοκρασία ανάφλεξης και αυτανάφλεξης διαφόρων υλικών

4.1.5 Μέθοδοι παρεμπόδισης / μείωσης της καύσης

Η παρεμπόδιση της καύσης ή τουλάχιστον η μείωση του ρυθμού καύσης μπορεί να γίνει με κάποια ή κάποιες από τις παρακάτω μεθόδους:

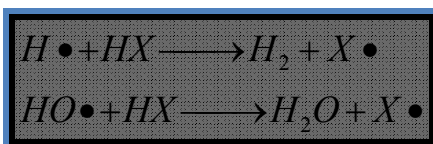
- **Παρεμπόδιση της καύσης της αέριας φάσης (inhibition of vapor phase combustion).**

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.11, ένα πολυμερές καίγεται κυρίως μέσω της καύσης της αέριας φάσης των πτητικών αερίων, που παράγονται κατά την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς. Η καύση της αέριας φάσης είναι μία αντίδραση ελευθέρων ριζών που μπορεί να παρουσιασθεί απλοποιημένη όπως πιο κάτω, όπου RCH_3 αντιπροσωπεύει τον υδρογονάνθρακα (πολυμερές) που υφίσταται την καύση [18]:



Τα βήματα 4 και 5 θεωρούνται τα σημαντικότερα της διαδικασίας της καύσης. Υπάρχουν αρκετά επιβραδυντικά καύσης, τα οποία επιβραδύνουν (εμποδίζουν) την καύση της αέριας φάσης. Αυτά τα επιβραδυντικά παράγουν προϊόντα διάσπασης (στην ίδια θερμοκρασία που διασπάται και το πολυμερές), τα οποία λαμβάνουν μέρος σε κάποια από αυτά τα 5 στάδια της καύσης. Έτσι, δημιουργούνται λιγότερο δραστικές ρίζες, που επιβραδύνουν τη διαδικασία καύσης [18].

Οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν χλώριο ή βρώμιο σχηματίζουν αέριο υδραλογόνο (HX) κατά τη διάσπαση τους. Το υδραλογόνο αντιδρά με τις υψηλής ενέργειας ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίου, όπως φαίνεται στις πιο κάτω αντιδράσεις [18]:



Η ρίζα του αλογόνου που δημιουργείται είναι χαμηλής ενέργειας και κατ' επέκταση μη ικανή να συνεχίσει τη διαδικασία της οξειδωσης. Αυτό μειώνει το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας στο πολυμερές, το οποίο μειώνει το ρυθμό καύσης και οδηγεί στην εξάλειψη της φλόγας [18].

Με αυτό τον τρόπο εξηγείται η μειωμένη αναφλεξιμότητα των πολυμερών που περιέχουν χλώριο ή βρώμιο. Ένας απλός τρόπος αύξησης των αντιπυρικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς θα ήταν να προστεθεί αρκετή ποσότητα αλογόνου (χλώριο ή βρώμιο), όμως αυτό είναι δυνατό μόνο σε λίγες περιπτώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η προσθήκη του αλογόνου με τη μορφή οργανικής ένωσης που να περιέχει μεγάλη ποσότητα αλογόνου στην μοριακή της αλυσίδα. Το μειονέκτημα της χρησιμοποίησης αλογόνου είναι η εκπομπή αρκετού και πυκνού καπνού, μέρος του οποίου είναι το διαβρωτικό υδραλογόνο [18, 21].

Το αντιμόνιο, στη μορφή του τριοξειδίου του, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες ενώσεις γιατί από μόνο του δεν λειτουργεί σαν επιβραδυντικό φωτιάς. Συνήθως χρησιμοποιείται παρουσία αλογόνου, μειώνοντας την ποσότητα του αλογόνου που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένου ποσοστού μείωσης της αναφλεξιμότητας. Το αντιμόνιο βοηθά στη μεταφορά υδραλογόνου στην αέρια φάση μέσω του σχηματισμού ένωσης αντιμονίου με τρία αλογόνα. Σημαντική είναι η βοήθεια του αντιμονίου και στην κατάλυση του ανασυνδυασμού ριζών υδρογόνου, οξυγόνου και υδροξυλίου προς σχηματισμό νερού. Το βασικό του μειονέκτημα, όμως, είναι ότι η αυξημένη τοξικότητά του [18, 21].

Συνήθως χρησιμοποιείται βρώμιο σε συνδυασμό με το αντιμόνιο. Το βρώμιο είναι περισσότερο δραστικό από το χλώριο και γι' αυτό προτιμάται παρόλο που το κόστος του είναι υψηλότερο, και είναι περισσότερο επιρρεπές στη φωτοχημική διάσπαση [18].

- **Διάλυση των πτητικώ ν προϊόντων (*dilution of the volatile products*).**

Ένας προφανής τρόπος μείωσης των αντιδράσεων καύσης είναι μέσω μιας απλής διαδικασίας διάλυσης, όπου ο διαλύτης πρέπει να είναι ανενεργός. Ένας τέτοιος διαλύτης είναι το νερό. Αυτό που χρειάζεται είναι ένα πρόσθετο, το οποίο περιέχει και απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες νερού στην ίδια θερμοκρασία που το πολυμερές μετατρέπεται σε πτητικά προϊόντα [18].

Το υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), που είναι εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας προσθέτων, αρχίζει να διασπάται και να δίνει νερό (περίπου το 35% του βάρους του) και οξείδιο του αργιλίου σε θερμοκρασία περίπου 180 – 200 °C. Λόγω αυτής της αντίδρασης, το υδροξείδιο του αργιλίου είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο επιβραδυντικό φωτιάς. Επιπλέον, έχει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους, το οποίο μειώνει και το κόστος της ρητίνης, και της μειωμένης εκπομπής τοξικών και διαβρωτικών αερίων. Βασικό του μειονέκτημα είναι ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αυτού για να αυξηθούν αρκετά οι αντιπυρικές ιδιότητες του πολυμερούς [18].

Τελευταία χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), του οποίου η δράση είναι παρόμοια με αυτή του υδροξειδίου του αλουμινίου. Απελευθερώνει νερό (περίπου το 31% του βάρους του) σε θερμοκρασίες πάνω από τους 340 °C. Δυστυχώς, χρειάζονται μεγάλες ποσότητες και από αυτό το πρόσθετο για να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο αντιπυρικών ιδιοτήτων [18].

- **Προώθηση αντιδράσεων σχηματισμού εξανθρακώματος (*promotion of char forming reactions*).**

Η καύση του πολυμερούς πραγματοποιείται κυρίως μέσω της καύσης των πτητικών προϊόντων, που παράγονται κατά την αποικοδόμηση (θερμική ή θερμική – οξειδωτική) του πολυμερούς. Αν ο μηχανισμός αποικοδόμησης μπορούσε να τροποποιηθεί έτσι ώστε να παράγεται περισσότερη ποσότητα εξανθρακώματος (στερεού υπολείμματος) και λιγότερα πτητικά προϊόντα, οι αντιπυρικές ιδιότητες του πολυμερούς θα βελτιώνονταν. Το εξανθράκωμα λειτουργεί ως προστατευτικό στρώμα, μειώνοντας την θερμική αγωγιμότητα, αλλά και περιορίζοντας την παροχή του οξυγόνου [18, 47, 51, 52].

Πολλά πρόσθετα που περιέχουν φώσφορο λειτουργούν με αυτό τον τρόπο σε πολυμερή που περιέχουν υδροξύλια. Κατά την αποικοδόμηση του πολυμερούς, σχηματίζονται οξέα του φωσφόρου, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό εξανθρακώματος μέσω αντιδράσεων φωσφορυλίωσης και αφυδάτωσης. Σχετικά

μικρές ποσότητες ενώσεων που περιέχουν φώσφορο χρειάζονται για την αύξηση των αντιπυρικών ιδιοτήτων σε επιθυμητά επίπεδα. Με παρόμοιο τρόπο δρουν και ενώσεις που περιέχουν βόριο, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό ανθρακούχου εξανθρακώματος μέσω αντιδράσεων εστεροποίησης και αφυδάτωσης [18].

- ***Σχηματισμός προστατευτικού στρώματος (formation of a protective coating).***

Άλλος ένας τρόπος αύξησης των αντιπυρικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δημιουργία ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνειά τους. Το στρώμα αυτό όταν θερμανθεί σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, λιώνει και αποσυντίθεται για να σχηματίσει ένα μονωτικό στρώμα από ανθρακούχο εξανθράκωμα, το οποίο προστατεύει το πολυμερές από την καύση. Τα βασικά συστατικά αυτών των στρωμάτων είναι μία πηγή άνθρακα (ένωση που διασπάται και δίνει άνθρακα) όπως η διπεντυλ-ερυθριτόλη, ένας καταλύτης της αντίδρασης της αφυδάτωσης όπως το πυροφοσφορικό αμμώνιο και ένα διογκωτικό μέσο (blowing agent) όπως η μελαμίνη. Τα προστατευτικά στρώματα έχουν το πλεονέκτημα να παράγουν αβλαβή προϊόντα όπως αμμωνία και νερό, αλλά δεν έχουν καταφέρει να γίνουν πολύ εμπορικά. Αυτό οφείλεται σε παράγοντες, όπως οι μεγάλες ποσότητες αυτών που χρειάζονται, το υψηλό κόστος και η δυσκολία στην επεξεργασία τους [18].

Κάποια πρόσθετα δρουν σαν επιβραδυντικά φωτιάς σχηματίζοντας μία θερμική «ασπίδα» στην επιφάνεια του πολυμερούς, χωρίς την απαραίτητη αύξηση του εξανθρακώματος. Αυτή η «ασπίδα» απομονώνει το πολυμερές, μειώνοντας την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς και κατά συνέπεια τον σχηματισμό πτητικών προϊόντων. Τα πρόσθετα που λειτουργούν με αυτό τον τρόπο είναι συνήθως ανόργανα συστατικά με υψηλό σημείο τήξης. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το αργίλιο, που παράγεται από την διάσπαση του υδροξειδίου του αργιλίου, και ο βοριούχος ψευδάργυρος (zinc borate), ο οποίος σχηματίζει ένα στρώμα που μοιάζει με γυαλί στην επιφάνεια του πολυμερούς [18].

- ***Απομάκρυνση της θερμότητας (removal of heat of combustion).***

Αν η θερμότητα που μεταφέρεται στο πολυμερές από την καύση των πτητικών προϊόντων είναι επαρκής για να συνεχιστεί η αποικοδόμηση του πολυμερούς, τότε ο κύκλος καύσης είναι αυτοσυντηρούμενος. Αν ένα μέρος από

αυτή τη θερμότητα απομακρυνθεί, ο κύκλος θα σπάσει και η καύση θα σταματήσει εξαιτίας της μείωσης του ρυθμού της πυρόλυσης του πολυμερούς [18].

Τα υδροξείδια του αργιλίου και του μαγνησίου λειτουργούν κατ' αυτόν τον τρόπο, αφού οι αντιδράσεις διάσπασης τους προς σχηματισμό νερού είναι ενδόθερμες [18].

4.2 Δοκιμές (Τεστ) αναφλεξιμότητας

Υπάρχουν αρκετά τεστ που χρησιμοποιούνται για να αποτιμήσουν τα σχετικά με την αναφλεξιμότητα χαρακτηριστικά των υλικών, όπως η ευκολία ανάφλεξης (ignitability), η διάδοση της φλόγας ή ο ρυθμός καύσης (burningrate), η απελευθέρωση θερμότητας (heatrelease), και η παραγωγή προϊόντων καύσης (καπνός, τοξικά αέρια). Είναι κοινώς αποδεκτό πως τα αποτελέσματα των εργαστηριακών τεστ δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτικά για την συμπεριφορά των υλικών σε πραγματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα αυτών των εργαστηριακών τεστ εξαρτώνται άμεσα από το πάχος και το σχήμα του δείγματος, όπως και από την παρουσία προσθέτων που πιθανόν να βρίσκονται μέσα στο δείγμα [20].

Τα σημαντικότερα τεστ αναφλεξιμότητας είναι [20]:

- **Το τεστ δείκτη οξυγόνου (oxygen index)**

Είναι ένα πολύ διαδεδομένο τεστ, το οποίο αναφέρεται ως ASTM D 2863 τεστ ή ως «μέθοδος Fenimore-Martin». Με αυτό το τεστ υπολογίζεται η ελάχιστη ποσότητα (συγκέντρωση) οξυγόνου ώστε να διατηρείται φλόγα κεριού κατά τη διάρκεια καύσης του δείγματος, όταν αυτό καίγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ελάχιστα αυξανόμενη ροή μίγματος αερίου αζώτου / οξυγόνου. Η συγκέντρωση αυτή αναφέρεται ως δείκτης οξυγόνου (oxygen index / OI) ή ως οριακός δείκτης οξυγόνου (limiting oxygen index / LOI). Αφού η ογκομετρική συγκέντρωση του οξυγόνου στον αέρα είναι περίπου 21%, τα υλικά που έχουν δείκτη οξυγόνου πάνω από 21, χαρακτηρίζονται ως αυτοσβενύμενα (βλέπε παράγραφο 4.21), ενώ αυτά με δείκτη οξυγόνου κάτω από 21 καίγονται στον αέρα [18, 20, 22, 49].

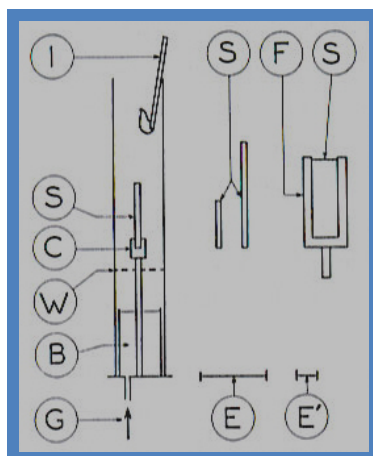
Ο δείκτης οξυγόνου μπορεί να προσδιοριστεί για μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο καύσης (3 λεπτά) ή για συγκεκριμένο μήκος καύσης του δείγματος (50 mm, 75 mm). Ο δείκτης οξυγόνου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση [22]:

$$[OI]\% = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100\%$$

όπου $[O_2]$: ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του O_2 , cm^3 / s

$[N_2]$: ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του N_2 , cm^3 / s .

Η σχηματική παράσταση του τεστ του δείκτη οξυγόνου φαίνεται στο Σχήμα 4.3 [20]:



Σχήμα 4.3 Τεστ δείκτη οξυγόνου

Όπου: (G): Μίγμα αερίου (gas mixture)

(B): Γυάλινα σφαιρίδια(glass beads)

(W): Χώρισμα (wirescreen)

(C): Σφυχτήρας (clamp)

(S): Δοκίμιο (testspecimen)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(F): Πλαίσιο συγκράτησης δείγματος (holding frame)

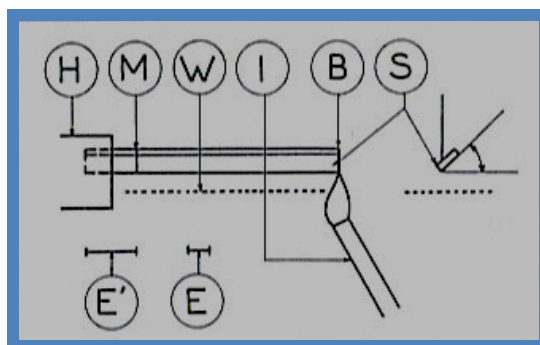
(S'): Μεμβράνη ή έλασμα (film or sheet)

(E): Κλίμακα 10 cm (10 cm scale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 in scale)

- **Οριζόντιο / κάθετο κάψιμο (horizontal / vertical burning)**

Είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα τεστ (ASTMD 635). Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της αναφλεξιμότητας άκαμπτων πολυμερών. Το πάχος του δοκιμίου είναι 1,25 – 5 mm, και έχει κλίση 45°, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Ένας λύχνος Bunsen χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη, του οποίου η φλόγα παραμένει για 30 s και στη συνέχεια απομακρύνεται [20].



Σχήμα 4.4 Τεστ αναφλεξιμότητας (οριζόντιο)

Όπου: (H): συσκευή συγκράτησης (holder)

(M): Σημείο παύσης μέτρησης (gaugemark)

(W): Χώρισμα (wirescreen)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(B): Ελεύθερο άκρο δοκιμίου (freeend)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

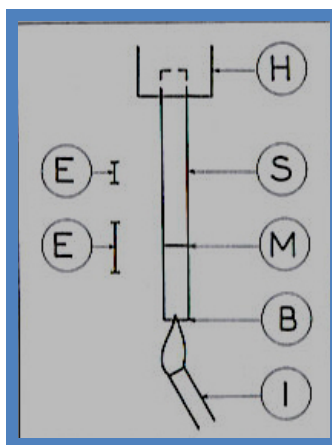
(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)

Τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι [20]:

- ✓ Ο μέσος ρυθμός καύσης (average burn ingrate / ABR) σε εκατοστά ανά λεπτό (cm / min),
- ✓ Ο μέσος χρόνος καύσης (average time of burning / ATB) σε λεπτά (min), και
- ✓ Το μέσο μήκος καύσης (average extend of burning / AEB) σε χιλιοστά (mm), που χρησιμοποιείται όταν το πολυμερές είναι αυτοσβεννύμενο.

Τα υλικά που είναι αρκετά εύκαμπτα και δεν μπορούν να σταθούν υπό γωνία, εξετάζονται σε κάθετη θέση (ASTMD 568). Σε αυτή την περίπτωση η πηγή ανάφλεξης (λύχνος Bunsen) απομακρύνεται σε 15 s [20].



Σχήμα 4.5 Τεστ αναφλεξιμότητας (κάθετο)

Όπου: (H): συσκευή συγκράτησης (holder)

(S): Δοκίμιο (testspecimen)

(M): Σημείο παύσης μέτρησης (gaugemark)

(B): Ελεύθερο άκρο δοκιμίου (freeend)

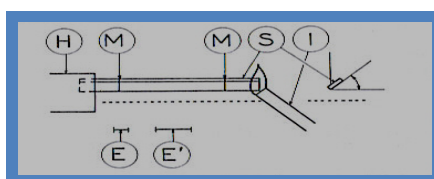
(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)

- **Τεστ αναφλεξιμότητας της UL (UL flammability ratings)**

Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 4.6 και 4.7, υπάρχει τεστ αντίστοιχο με το ASTM D 635 (οριζόντιο) και με το ASTM D 658 (κάθετο). Η βασική διαφορά στο οριζόντιο τεστ είναι ότι υπάρχουν δύο σημάδια πάνω στο δείγμα (M και M') στο UL τεστ, ενώ υπάρχει μόνο ένα στο ASTM τεστ. Να σημειωθεί ότι το κάθετο τεστ χρησιμοποιείται για υλικά που έχουν καλές αντιπυρικές ιδιότητες [20].



Σχήμα 4.6 Τεστ αναφλεξιμότητας της UL (οριζόντιο)

Όπου: (H): συσκευή συγκράτησης (holder)

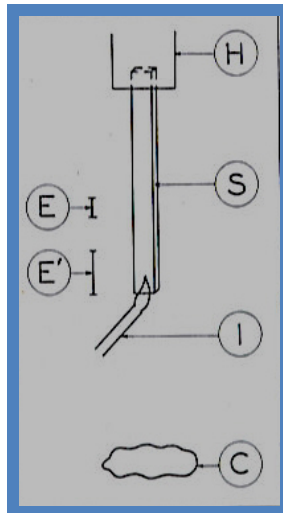
(M), (M'): Σημεία έναρξης και παύσης μέτρησης (gaugemark)

(S): Δοκίμιο (testspecimen)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)



Σχήμα 4.7 Τεστ αναφλεξιμότητας της UL (κάθετο)

Όπου: (H): συσκευή συγκράτησης (holder)

(S): Δοκίμιο (testspecimen)

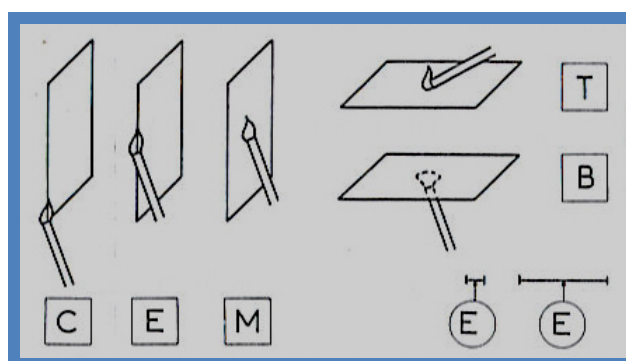
(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(C): Βαμβάκι (cotton)

(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)

Στην περίπτωση που το δείγμα έχει σχήμα ορθογώνιας πλάκας, η φωτιά εφαρμόζεται σε 5 διαφορετικά σημεία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8 [20]:



Σχήμα 4.8 Τεστ αναφλεξιμότητας ορθογώνιας πλάκας

Όπου: (C): Γωνία (corner)

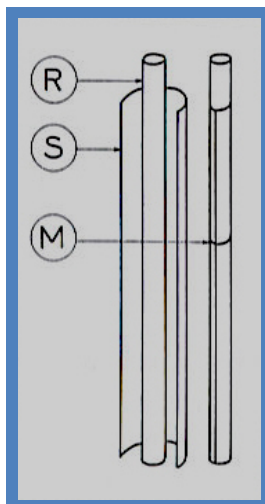
(E): Άκρη (edge)

(M): Κέντρο (center)

(T): Από πάνω - κορυφή (top)

(B): Από κάτω (bottom)

Τα πολύ λεπτά υλικά τυλίγονται γύρω από έναν κύλινδρο διαμέτρου 12,5 mm, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9 [20]:



Σχήμα 4.9 Τεστ αναφλεξιμότητας πολύ λεπτών υλικών

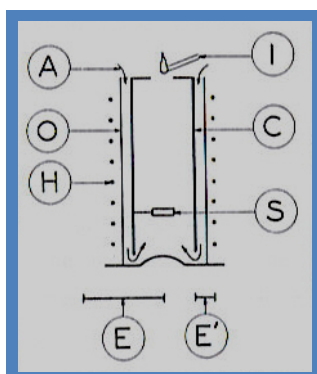
Όπου: (R): Κύλινδρος (mandrel)

(S): Δοκίμιο (testspecimen)

(M): Σημείο μέτρησης (gaugemark)

■ **Τεστ μέτρησης θερμοκρασίας ανάφλεξης / αυτανάφλεξης (ignitiontemperature)**

Η τάση των υλικών να αναφλεγούν στον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας το τεστ ASTM D 1929. Η συσκευή που χρησιμοποιείται φαίνεται στο Σχήμα 4.10, και αποτελείται από μία κλίβανο, η οποία είναι κατασκευασμένη από δύο ομόκεντρους κεραμικούς σωλήνες. Ο εξωτερικός σωλήνας περιβάλλεται από ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης, τα οποία μπορούν να θερμάνουν την κλίβανο έως τους 750 °C. Ο εσωτερικός σωλήνας, η βάση και ένα καπάκι σχηματίζουν ένα θάλαμο [20].



Σχήμα 4.10 Τεστ μέτρησης θερμοκρασίας ανάφλεξης / αυτανάφλεξης

Όπου: (H): Ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης (heating elements)

(O): Εξωτερικός σωλήνας (outer tube)

(A): Είσοδος αέρα (air inlet)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(C): Εσωτερικός σωλήνας (inner tube)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

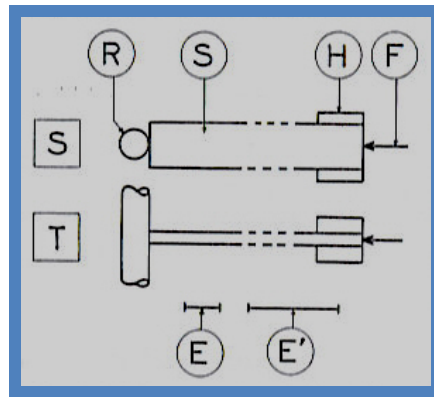
(E): Κλίμακα 10 cm (10 cm scale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 in scale)

Σε αυτό το τεστ χρησιμοποιείται ένα πολύ μικρό δοκίμιο, το οποίο τοποθετείται μέσα στο θάλαμο. Στη συνέχεια, αέρας με ελεγχόμενη ροή εισέρχεται στο θάλαμο. Η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία, στην οποία αναφλέγονται τα παραγόμενα αέρια χρησιμοποιώντας μία πηγή ανάφλεξης (μικρή φλόγα), αναφέρεται ως θερμοκρασία ανάφλεξης (flashignitiontemperature / FIT). Η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία, στην οποία προκαλείται αυθόρμητη ανάφλεξη του δοκιμίου(χωρίς πηγή ανάφλεξης), αναφέρεται ως θερμοκρασία αυτανάφλεξης (self-ignitiontemperature / SIT). Η ανάφλεξη μπορεί να είναι μία έκρηξη, μία φλόγα, ακόμα και μία παρατεταμένη πυράκτωση [20].

• **Τεστ πυρακτωμένης επαφής (incandescent contact)**

Η μέτρηση της αντίστασης των άκαμπτων πολυμερών όταν έρθουν σε επαφή με μία πυρακτωμένη επιφάνεια (ASTMD 757), είναι πολύ σημαντική για εφαρμογές που συμπεριλαμβάνουν ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης και αναφέρεται κυρίως σε υλικά που χρησιμοποιούνται για μονώσεις. Μία ράβδος από καρβίδιο του πυριτίου (SiC), θερμαινόμενη στους 950 °C από ηλεκτρικό ρεύμα, παίζει το ρόλο της πυρακτωμένης επιφάνειας. Το οριζόντιο δοκίμιο πιέζεται προς τη ράβδο με μία δύναμη περίπου 275 N για χρονικό διάστημα 3 λεπτών. Το δοκίμιο μπορεί να καεί, να τακεί, να απανθρακωθεί, ή να συσταλλεί. Με αυτό το τεστ μπορούν να προσδιοριστούν ο μέσος ρυθμός καύσης (average burning rate / ABR (mm / min)), ο μέσος χρόνος καύσης (average time of burning / ATB (min)), ή το μέσο καμμένο μήκος (average extend of burning / AEB (mm)) [20].



Σχήμα 4.11 Τεστ πυρακτωμένης επαφής

Όπου: (S): Πλάγια όψη (side view)

(T): Κάτοψη (top view)

(R): Θερμαινόμενη ράβδος (heated rod)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

(H): Συσκευή συγκράτησης (holder)

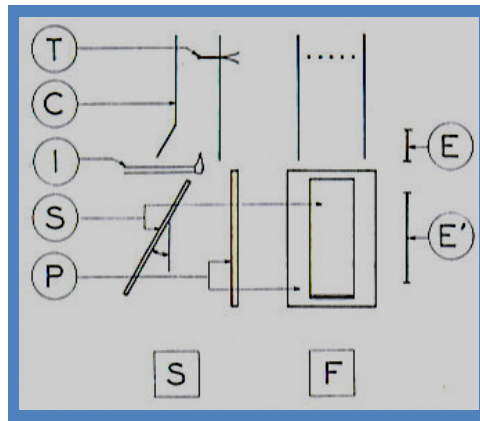
(F): Θλιπτική δύναμη (pressing force)

(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)

- Τεστ ερυθροπυρωμένου πλαισίου (radiant panel test)**

Η αναφλεξιμότητα ορθογωνικών πλακιδίων μπορεί να προσδιορισθεί με το τεστ ASTM E 162. Η συσκευή του τεστ περιλαμβάνει ένα πλαίσιο, το οποίο έχει θερμοκρασία κοντά στους 670 °C. Το δοκίμιο τοποθετείται αντικριστά με το πλαίσιο και έχει κλίση 30°. Μία πηγή ανάφλεξης, που βρίσκεται στο πάνω μέρος του δοκιμίου, χρησιμοποιείται για να αναφλεγούν τα αέρια που παράγονται. Σε αυτή την περίπτωση, το μέτωπο της φλόγας κατευθύνεται προς τα κάτω, κατά μήκος του δοκιμίου. Τα αέρια που απελευθερώνονται, οδηγούνται προς το περιβάλλον μέσω μιας καπνοδόχου, στην οποία υπάρχουν θερμοστοιχεία και ένα φίλτρο για να συλλέγει τα σωματίδια του καπνού. Με αυτό το τεστ μπορούν να προσδιορισθούν η σταθερά διάδοσης της φλόγας (flame spread factor / FS), η σταθερά παραγωγής θερμότητας (heat evolution factor / Q), και ο δείκτης διάδοσης φλόγας (flame spread index / FSI [20]).



Σχήμα 4.12 Τεστ ερυθροπυρωμένου πλαισίου

Όπου: (S): Πλάγια όψη (side view)

(F): Πρόσοψη (front view)

(T): Θερμοστοιχείο (temperature sensor)

(C): Καπνοδόχος (stack)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

(P): Ερυθροπυρωμένο πλαίσιο (radiant panel)

(E): Κλίμακα 1 cm (1 cmscale)

(E'): Κλίμακα 1 in (1 inscale)

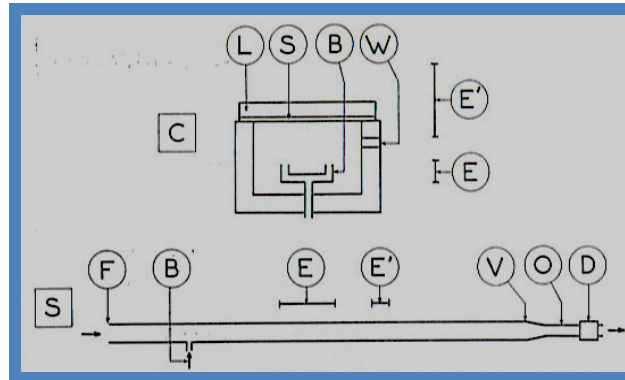
• **Τεστ σήραγγας (tunnel fire test)**

Το τεστ σήραγγας ή τεστ σήραγγας Steiner (ASTME 84) χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των υλικών κατασκευής κτιρίων με βάση τα χαρακτηριστικά καύσης τους. Ο θάλαμος καύσης (Σχήμα 4.13) είναι ένας μακρύς, μονωμένος, οριζόντιος αγωγός με μετακινούμενο καπάκι. Στο ένα άκρο της σήραγγας (fire end) υπάρχει η είσοδος του αέρα και ένας καυστήρας φυσικού αερίου. Ο θάλαμος καύσης είναι εξοπλισμένος με παράθυρα (για την καλύτερη παρατήρηση της καύσης), που είναι τοποθετημένα κατά μήκος του. Στο άλλο άκρο της σήραγγας (vent end) υπάρχουν ένα θερμόμετρο, ένα φωτόμετρο για τη μέτρηση του παραγόμενου καπνού και μία συσκευή ρύθμισης της ροής του φυσικού αερίου μέσα στη σήραγγα [20, 55].

Με αυτό το τεστ προσδιορίζεται ο δείκτης διάδοσης της φλόγας (flame spread index / FSI). Σύμφωνα με την τιμή αυτού του δείκτη, τα υλικά χωρίζονται στις εξής κατηγορίες [20]:

- Άκαυστα / incombustible (0 – 25)

- Ανθεκτικά στη φωτιά / fire resistant (25 – 50)
- Καιγόμενα με αργό ρυθμό / slow burning (50 – 75)
- Εύφλεκτα / combustible(75 – 200)
- Πολύ εύφλεκτα / highly combustible (200 - ∞)



Σχήμα 4.13 Τεστ σήραγγας Steiner

Όπου: (S): Πλάγια όψη (side view)

(C): Πρόσοψη σε τομή (cross view)

(F): Άκρο ανάφλεξης (fire end)

(B): Καυστήρας φυσικού αερίου (gas burner)

(V): Άκρο εξαερισμού (vent end)

(O): Φωτόμετρο (optical device)

(D): Συσκευή ελέγχου ροής φυσικού αερίου (draft device)

(L): Καπάκι (lid)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

(W): Παράθυρο παρατήρησης (window)

(E): Κλίμακα 1 m / πλάγια όψη (1 m scale / side view)

(E'): Κλίμακα 1 ft (1 ft scale)

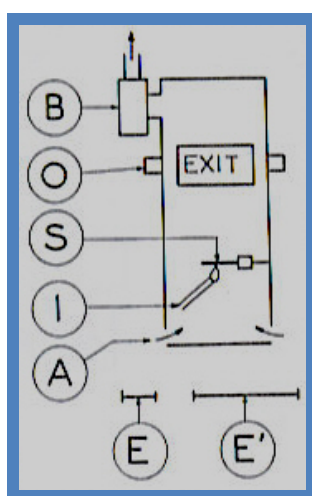
• **Τεστ παραγωγής καπνού ή / και τοξικών αερίων (smoke / toxic gases generation)**

Κατά την καύση ενός πολυμερούς υλικού, παράγεται καπνός, ο οποίος είναι ανεπιθύμητος, αλλά είναι και χρήσιμος διότι είναι αυτός που ενεργοποιεί κάποια είδη συσκευών ανίχνευσης φωτιάς. Διάφορα τεστ υπάρχουν για τη μέτρηση του παραγόμενου καπνού [20].

Το τεστ πυκνότητας καπνού της ASTM (ASTMD 2843) περιλαμβάνει ένα θάλαμο, μία οριζόντια συσκευή συγκράτησης του δοκιμίου, μία πηγή ανάφλεξης με

προπάνιο, μία οπτική συσκευή για την καταγραφή του εκπεμπόμενου φωτός, και μία πινακίδα με την επιγραφή «έξοδος» στο πίσω μέρος του θαλάμου [20].

Αφού το δοκίμιο αναφλεγεί μέσα στον θάλαμο, καταγράφεται το ποσό του απορροφούμενου φωτός, για 4 λεπτά, και παρουσιάζεται σαν διάγραμμα με τεταγμένη την ειδική οπτική πυκνότητα του καπνού (D) και τετμημένη τον χρόνο (T). Με αυτό το τεστ μπορούν να προσδιορισθούν το D_{90} (90 sec), το D_4 (4 min), το D_M (μέγιστη πυκνότητα καπνού), και η μέγιστη ποσότητα καπνού που παράχθηκε (αναφέρεται στην περιοχή κάτω από την γραφική παράσταση του διαγράμματος). Ένας ανεμιστήρας χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του θαλάμου μετά το τέλος του τεστ [20].



Σχήμα 4.14 Τεστ παραγωγής καπνού και / ή τοξικών αερίων

Όπου: (B): Ανεμιστήρας (blower)

(O): Οπτική συσκευή (optical device)

(S): Δοκίμιο (test specimen)

(I): Πηγή ανάφλεξης (igniter)

(A): Είσοδος αέρα (air inlet)

(E): Κλίμακα 10 cm (10 cm scale)

(E'): Κλίμακα 1 ft (1 ft scale)

Το τεστ καπνού της NBS χρησιμοποιεί λίγο διαφορετικό θάλαμο από αυτόν που περιγράφηκε και είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο τεστ. Το δοκίμιο συγκρατείται κάθετα και τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι η μέγιστη ειδική οπτική πυκνότητα (D_M), ο χρόνος μείωσης ορατότητας (visibility reduction time / VRT), ο οποίος αναφέρεται σε μείωση της ορατότητας κατά 25%, ο αριθμός

αδιαφάνειας καπνού (smoke obscuration number / SON), και ο δείκτης αδιαφάνειας καπνού (smoke obscuration index / SOI) [18, 20, 55].

Μερικές από τις ιδιότητες, που σχετίζονται με τον καπνό, αποτελέσματα των οποίων λαμβάνονται από τα πιο πάνω τεστ, ορίζονται παρακάτω [22]:

✚ **Ειδική οπτική πυκνότητα καπνού, D.**

$$D = \frac{V}{A \times L} \log \frac{100}{T}$$

Όπου V: ο όγκος του θαλάμου καπνού, m³.

A: η εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκιμίου, m².

L: το μήκος που προχώρησε η φωτιά, m.

T: ταχύτητα διείσδυσης της φωτιάς (%)

✚ **D₄ : η πυκνότητα του καπνού στο τέταρτο λεπτό.**

Η D₄ αντιπροσωπεύει την πυκνότητα του καπνού στο αρχικό στάδιο.

✚ **t₁₆: ο χρόνος όταν η D παίρνει την τιμή 16.**

✚ **Σχέση μεταξύ της πυκνότητας καπνού και της συγκέντρωσης καπνού.**

D_s= 50 : φυσιολογική τιμή για πυκνότητα καπνού.

D_s = 100-300 : μεγάλη τιμή για πυκνότητα καπνού.

D_s ≥ 400 : πολύ μεγάλη τιμή για πυκνότητα καπνού.

✚ **Ρυθμός αύξησης της πυκνότητας καπνού, R.**

$$R = \frac{1}{4} \times \left[\frac{0.9D_m - 0.7D_m}{t_{0.9} - t_{0.7}} + \frac{0.7D_m - 0.5D_m}{t_{0.7} - t_{0.5}} + \frac{0.5D_m - 0.3D_m}{t_{0.5} - t_{0.3}} + \frac{0.3D_m - 0.1D_m}{t_{0.3} - t_{0.1}} \right]$$

Όπου D_m: μέγιστη πυκνότητα καπνού.t

t_{0.9} : ο χρόνος για να αποκτήσει η πυκνότητα καπνού την τιμή 0.9D_m.

t_{0.7} : ο χρόνος για να αποκτήσει η πυκνότητα καπνού την τιμή 0.7D_m.

t_{0.5} : ο χρόνος για να αποκτήσει η πυκνότητα καπνού την τιμή 0.5D_m.

t_{0.3} : ο χρόνος για να αποκτήσει η πυκνότητα καπνού την τιμή 0.3D_m.

t_{0.1} : ο χρόνος για να αποκτήσει η πυκνότητα καπνού την τιμή 0.1D_m.

🚩 Δείκτης αδιαφάνειας καπνού, SOI

$$SOI = \frac{D_m \times R}{100 \times tD_{16}}$$

Όπου SOI = 5-10 : μικρός κίνδυνος να μειωθεί η ορατότητα.

SOI = 10-30: επικίνδυνος καπνός λόγω μείωσης της ορατότητας.

SOI > 30 : πολύ επικίνδυνος καπνός λόγω μείωσης της ορατότητας .

Όλα τα τεστ για τον καπνό είναι αμφισβητήσιμα, αλλά επιτρέπουν πολύ καλές συγκρίσεις μεταξύ διαφόρων υλικών που εξετάζονται υπό τις ίδιες συνθήκες [20].

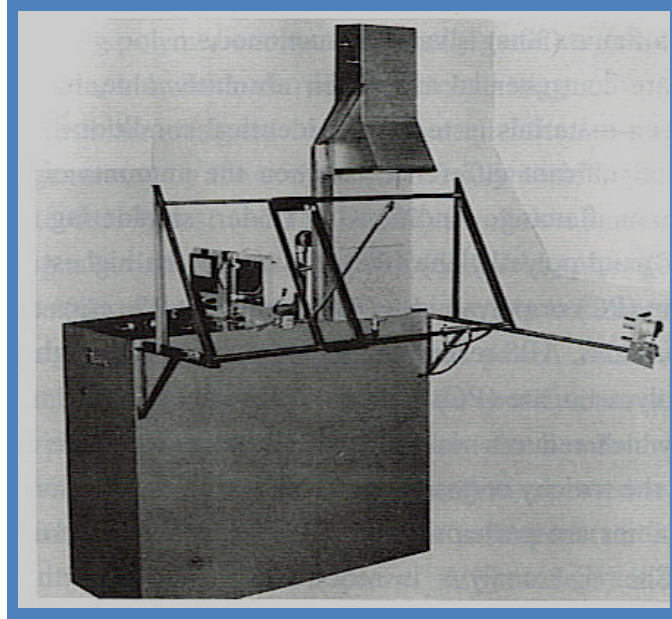
• **Τεστ κωνικού θερμιδομέτρου (cone calorimeter)**

Αυτό το τεστ χρησιμοποιείται κατά κόρον σε εργαστηριακή κλίμακα. Χρησιμοποιεί την αρχή της κατανάλωσης οξυγόνου (Oxygen Consumption principle), και δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για το ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας. Βασικό εξάρτημα της συσκευής, που χρησιμοποιείται σε αυτό το τεστ, είναι ένα κωνικό στοιχείο θέρμανσης, από το οποίο εκπέμπεται στο δοκίμιο θερμότητα από 10 έως 100 kW/m². Έτσι, είναι δυνατή η προσομοίωση μίας αρκετά μεγάλης κλίμακας έντασης φωτιάς [18].

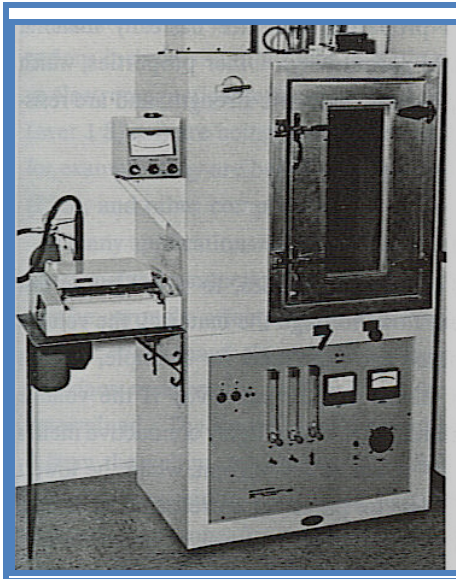
Στα Σχήματα 4.15, 4.16, 4.17 και 4.18 παρουσιάζονται συσκευές τεσσάρων από τα τεστ που περιγράφηκαν πιο πάνω.



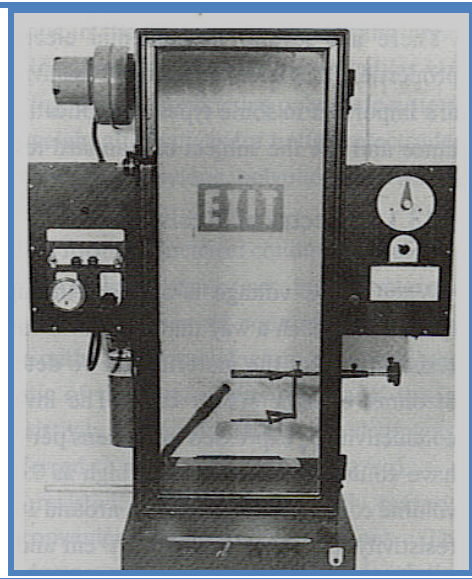
Σχήμα 4.15 Συσκευή τεστ δείκτη οξυγόνου



Σχήμα 4.16 Συσκευή τεστ ερυθροπυρωμένου πλαισίου



Σχήμα 4.17 Συσκευή τεστ παραγωγής καπνού (τύπου NBS)



Σχήμα 4.18 Συσκευή τεστ παραγωγής καπνού (τύπου Rohmand Haas)

4.3 Αντιπυρικές ιδιότητες ακόρεστων πολυεστέρων

4.3.1 Γενικά

Όλα τα οργανικά πολυμερή υφίστανται θερμική διάσπαση (αποικοδόμηση) εάν εκτεθούν σε επαρκή ποσότητα θερμότητας. Η ενέργεια (θερμότητα) απορροφάται μέχρι οι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα ή άνθρακα – αζώτου ή άνθρακα – οξυγόνου, οι οποίοι βρίσκονται στην αλυσίδα του μορίου του πολυμερούς, να σπάσουν με σύγχρονη δημιουργία χαμηλού μοριακού βάρους πτητικών αερίων. Ο μηχανισμός είναι λίγο διαφορετικός με την παρουσία του οξυγόνου, δημιουργώντας κάποια διαφορετικά προϊόντα. Όμως, πάλι παράγεται ένα μίγμα αερίων, το οποίο είναι πολύ εύφλεκτο. Η ακριβής φύση των παραγόμενων προϊόντων αποικοδόμησης εξαρτάται από τη χημική σύσταση του πολυμερούς, από την παρουσία πρόσθετων και από τις συνθήκες αποικοδόμησης. Παρόλο που η θερμική σταθερότητα των πολυμερών ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύσταση, σχεδόν όλα τα πολυμερή αναφλέγονται και καίγονται σε θερμοκρασίες περίπου 350 ° - 450 °C [18, 20].

Ο σημαντικότερος στόχος της αντιπυρικής προστασίας είναι η διασφάλιση της ανθρώπινης ζωής και η παρεμπόδιση ή τουλάχιστον η ελαχιστοποίηση των υλικών ζημιών. Έτσι, η λειτουργία των αντιπυρικών ουσιών στις ρητίνες συνίσταται στο να παρεμποδίζουν την ανάφλεξη, αν αυτό είναι δυνατό. Όταν αυτό είναι αδύνατο, θα πρέπει να καθυστερούν σημαντικά την ανάφλεξη και / ή να παρεμποδίζουν την εξάπλωση της φωτιάς καθώς και να μειώνουν την εκπομπή του καπνού [23].

Οι πολυεστέρες, όντας οργανικές ενώσεις, δεν είναι ικανοί να αντισταθούν στην δράση της φωτιάς. Ανήκουν στην κατηγορία των μη αυτοσβενύμενων πολυμερών υλικών, δηλαδή όταν αναφλεγούν συνεχίζουν να καίγονται και μετά την απομάκρυνση της φλόγας. Είναι πολύ εύφλεκτοι, παράγοντας μεγάλες ποσότητες καπνού και τοξικών αερίων. Η ανάγκη για περισσότερη ασφάλεια σε πολλές εφαρμογές, ιδιαίτερα σε υλικά κατασκευής κτιρίων, αυτοκινήτων, πλοίων, τροχόσπιτων, εξοπλισμών χημικών διαδικασιών, οδήγησε στην άποψη ότι, παρόλο που δεν υπάρχει πολυεστέρας ανθεκτικός στη φωτιά, ο καλύτερός συμβιβασμός που μπορεί να γίνει είναι η χρησιμοποίηση αυτοσβενύμενων προϊόντων [9, 15, 42].

Με τον όρο αυτοσβενύμενοι πολυεστέρες εννοούμε τους πολυεστέρες, οι οποίοι δεν συνεχίζουν να καίγονται όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου και αφού η φλόγα απομακρυνθεί από αυτούς. Είναι προφανές, βέβαια, πως αυτό είναι σχεδόν

απίθανο να συμβεί στην πραγματικότητα, αφού όταν ξεσπάσει μία φωτιά, η φλόγα δεν απομακρύνεται, και η θερμοκρασία γύρω από την εστία της φωτιάς είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δωματίου [9].

Πολλές φορές είναι πραγματικά αμφίβολο αν οι αυτοσβενύμενοι πολυεστέρες είναι ασφαλέστεροι σε περιοχές που αναμένονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες γύρω από την εστία της φωτιάς. Ωστόσο, φαίνεται να είναι ασφαλέστεροι από άλλες οπτικές γωνίες. Κάτω από σχεδόν οποιοσδήποτε συνθήκες, ο ρυθμός καύσης τους είναι μικρότερος από των συνηθισμένων ρητινών. Επίσης, μπορούν να δράσουν προστατευτικά ενάντια στον κίνδυνο μικρών πηγών φωτιάς (σπίρτων κλπ.) [12].

Οι πρώτες εφαρμογές των αυτοσβενύμενων πολυεστέρων παρουσιάστηκαν στον τομέα της αεροπορικής βιομηχανίας. Αυτό έγινε διότι θεωρείται πολύ σημαντικό να μην επεκταθούν μικρές φωτιές που μπορεί να ξεσπάσουν στο εσωτερικό του αεροπλάνου εξαιτίας ηλεκτρικών ατυχημάτων, τριβών, αναμμένων τσιγάρων κλπ. Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιήθηκαν τέτοιοι πολυεστέρες στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη βιομηχανία πλοίων, στη βιομηχανία σιδηροδρόμων, κλπ. [12].

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη χρησιμοποίηση πρώτων υλών που περιέχουν αλογόνα για την παρασκευή πολυεστέρων, όπως και προσθέτων σαν το οξειδίο του αντιμονίου (συνήθως αποφεύγεται λόγω της υψηλής του τοξικότητας) για να συνεργαστούν με το αλογόνο κατά την καύση του πολυεστέρα. Οι χρησιμοποιούμενες αλογονούχες πρώτες ύλες περιορίζονται σε αλογονούχα οξέα και διόλες, που είναι ικανά να δώσουν αντιδράσεις εστεροποίησης χωρίς απώλεια αλογόνων. Κάποιες υποψήφιες πρώτες ύλες απορρίπτονται λόγω του υψηλού τους κόστους, και άλλες διότι δεν παρέχουν επαρκή αλογόνωση. Σημαντικές λύσεις δίνουν ο τετραχλωροφθαλικός ανυδρίτης και ο χλωρενδικός ανυδρίτης [15].

Διόλες παραγόμενες από το δέκα-χλώρο-διφαινύλιο και άλλες παρόμοιες ενώσεις φαινυλίου έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυεστέρων με υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο [15].

Μειονέκτημα κάποιων αντιπυρικών συστημάτων μπορεί να θεωρηθεί ο αυξημένος ρυθμός φωτοαποικοδόμησης, ο οποίος προκαλεί κιτρίνισμα και μερικές φορές μαύρισμα με την επίδραση του ηλιακού φωτός. Επίσης, η χρησιμοποίηση προσθέτων που περιέχουν αλογόνα μπορεί να προκαλέσει μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα, με την πάροδο του χρόνου [15].

Η παραγωγή καπνού είναι ανεπιθύμητη, αφού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση αναπνευστικών προβλημάτων και τη μείωση της ορατότητας. Οι πολυεστερικές ρητίνες παράγουν καπνό λόγω του στυρενίου και των φθαλικών παραγώγων που

περιέχουν. Έχουν γίνει προσπάθειες να μειωθεί η ποσότητα του παραγόμενου καπνού, όπως [13]:

- ✓ Με αντικατάσταση του στυρενίου από μη αρωματικά μονομερή, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος.
- ✓ Με σχηματισμό εξανθρακώματος ή ένωσης που διογκώνεται και απανθρακώνεται όταν εκτεθεί σε φωτιά (intumescence).
- ✓ Οι περισσότερες ρητίνες με αντιπυρικές ιδιότητες δεν έχουν μεγάλη αντοχή κατά της γήρανσης, από τη στιγμή που τείνουν να αποχρωματιστούν αν περιέχουν αλογόνα. Ακόμα, οι αντιπυρικές ιδιότητες των πολυεστέρων μειώνονται αν εκτεθούν στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται για να σβήσει η φλόγα στους αυτοσβενύμενους πολυεστέρες, κάτι που φαίνεται στον Πίνακα 4.2 [9]:

Πίνακας 4.2 Μείωση αντιπυρικών ιδιοτήτων των πολυεστέρων λόγω της πολυκαιρίας

<i>Πολυεστερική ρητίνη</i>	<i>Χρόνος που απαιτείται για να σβήσει η φλόγα (sec)</i>				
	<i>Χρόνος έκθεσης στην ατμόσφαιρα (μήνες)</i>				
	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>12</i>	<i>24</i>
A	40	54	67	80	-
B	5	27	23	72	78
Γ	12	18	25	28	27

Η ρητίνη Α παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας έναν τυπικό πολυεστέρα που περιείχε οξείδιο του αντιμονίου και κερί που περιείχε χλώριο. Η ρητίνη Β κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας έναν τετραχλωροφθαλικό πολυεστέρα που περιείχε τριχλωροαιθυλικό φωσφορικό άλας και η ρητίνη Γ παρασκευάστηκε από πολυεστέρα χλωρενδικού ανυδρίτη [9].

Η αντοχή στις καιρικές συνθήκες μπορεί να βελτιωθεί με αρκετούς τρόπους, όπως [9]:

- ✓ Με κατάλληλη επικάλυψη της επιφάνειας των ρητινών, που απορροφά τις υπεριώδεις ακτινοβολίες.

- ✓ Με προσθήκη στη ρητίνη διεποξειδίων, τα οποία ήδη περιέχουν ουσίες που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία.

Συχνά, τέτοιοι αυτοσβενύμενοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται σαν επικαλυπτικά στο σκαρί των πλοίων. Ωστόσο, δεν χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του σκαριού, λόγω του υψηλού κόστους και της μειωμένης αντοχής κατά της γήρανσης [9].

4.3.2 Μέθοδοι βελτίωσης των αντιπυρικών ιδιοτήτων των ακόρεστων πολυεστέρων

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι διαθέσιμες για την επίτευξη της μείωσης του ρυθμού καύσης μιας πολυεστερικής ρητίνης. Αυτοί είναι: προσθήκη ανόργανων υλικών, προσθήκη οργανικών υλικών, χημική τροποποίηση των διοξέων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του πολυεστέρα, χημική τροποποίηση των διολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του πολυεστέρα, χημική τροποποίηση των μονομερών και χημική συνεργασία οργανομεταλλικών ενώσεων με τη ρητίνη. Οι τρόποι αυτοί παρουσιάζονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους [9].

Για να αξιολογήσουμε την αποτελεσματικότητα μιας μεθόδου αύξησης των αντιπυρικών ιδιοτήτων, υπάρχουν κάποιες παράμετροι που σχετίζονται με την καύση του πολυμερούς. Αυτοί είναι [18]:

- Η αναφλεξιμότητα του πολυμερούς.
- Ο ρυθμός εξάπλωσης της φωτιάς.
- Ο ρυθμός απελευθέρωσης της θερμότητας.
- Η δημιουργία (σχηματισμός / παραγωγή) καπνού και τοξικών αερίων.
- Η διαβρωτικότητα των όξινων αερίων, που παράγονται.

Χρησιμοποίηση προσθέτων

Τα περισσότερα επιβραδυντικά φωτιάς που χρησιμοποιήθηκαν έως και κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 70 καθορίζονταν, κυρίως, σύμφωνα με την ικανότητά τους να μειώνουν την αναφλεξιμότητα των πολυμερών και τον ρυθμό διάδοσης της φωτιάς. Στις επόμενες δύο δεκαετίες, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας και στην παραγωγή καπνού και τοξικών αερίων [18].












Η παράμετρος που σχετίζεται με τον καπνό και τα τοξικά αέρια αναγνωρίστηκε μέσα στη δεκαετία του 70 σαν αποτέλεσμα πολλών πυρκαγιών σε πολυώροφα κτίρια. Υπήρξαν πολλοί θάνατοι σε ορόφους απομακρυσμένους από τη φωτιά, αφού οι κάτοικοι δεν μπορούσαν να διαφύγουν λόγω της μειωμένης ορατότητας εξαιτίας του

καπνού. Επίσης, η εισπνοή τοξικών αερίων (π.χ. μονοξείδιο του άνθρακα) και η ασφυξία λόγω της έλλειψης οξυγόνου ήταν σημαντικές αιτίες θανάτων. Η διαβρωτικότητα των όξινων αερίων που δημιουργούνται σε μία φωτιά είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα όταν υπάρχουν ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές [18].

Ένας ιδανικός επιβραδυντής φωτιάς θα έπρεπε να μειώνει όλες τις προαναφερθείσες παράμετρους. Στην πράξη αυτό δεν συμβαίνει σχεδόν ποτέ. Για παράδειγμα, η αναφλεξιμότητα ενός πολυμερούς μπορεί να μειωθεί με τη χρησιμοποίηση ενός προσθέτου, αλλά μπορεί να αυξηθεί η εκπομπή καπνού. Γι' αυτό θα πρέπει να επιλεγεί πολύ προσεκτικά το πρόσθετο που θα χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση, έτσι ώστε να δώσει το επιθυμητό αποτέλεσμα [18].

Είναι πολύ εύκολο για κάποιον άπειρο επιστήμονα να παραπλανηθεί. Οι εταιρείες παραγωγής αυτών των προσθέτων προωθούν μόνο τα πλεονεκτήματα των προϊόντων τους, με αποτέλεσμα να δίνεται η εντύπωση πως υπάρχουν πολλά ιδανικά τέτοια πρόσθετα. Στην πραγματικότητα, όμως, όλα αυτά έχουν και τα μειονεκτήματά τους [18].

Σχεδόν όλα τα εμπορικά επιβραδυντικά φωτιάς και αντικαπνιστικά πρόσθετα βασίζονται στα ακόλουθα στοιχεία [18, 48]:

-  **Αργίλιο**
-  **Αντιμόνιο**
-  **Άζωτο**
-  **Βόριο**
-  **Βρώμιο**
-  **Χλώριο**
-  **Σίδηρος**
-  **Μαγνήσιο**
-  **Μόλυβδος**
-  **Φωσφόρος**
-  **Κασσίτερος**

Οι ενώσεις αυτών των στοιχείων μειώνουν την καύση των πολυμερών, καθώς αναμιγνύονται σε ένα ή περισσότερα στάδια της διαδικασίας της καύσης. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις, όπως το τριοξείδιο του αντιμονίου, είναι ενεργά μόνο σε συνεργασία με ενώσεις κάποιων άλλων από τα πιο πάνω στοιχεία [18].

Τα πρόσθετα για την αύξηση των αντιπυρικών ιδιοτήτων μπορεί να είναι:

■ **Ανόργανες ενώσεις**

Ανόργανα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα σε πολυεστερικές ρητίνες λόγω του ότι μειώνουν το κόστος και συχνά βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος. Ένα συνηθισμένο αδρανές πρόσθετο επιβραδύνει το ρυθμό καύσης μιας ρητίνης μόνο όταν δρα ως διαλύτης των καυσίμων συστατικών. Ωστόσο αυτό δε συμβαίνει σε όλες τις περιπτώσεις [12].

Έχει βρεθεί ότι υψηλά ποσοστά οξειδίου του πυριτίου μειώνουν ελάχιστα το ρυθμό καύσης, ενώ πρόσθετα όπως ο βόρακας και η στυπτηρία (μικτό άλας με γενικό τύπο $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$) είναι περισσότερο αποτελεσματικά. Μία ένωση η οποία προκαλεί αξιοπρόσεκτη βελτίωση στην επιβράδυνση της φωτιάς είναι το τριοξείδιο του αντιμονίου. Η ένωση αυτή είναι ακριβή και έχει μεγάλη πυκνότητα. Παρόλα αυτά χρησιμοποιείται για αρκετά χρόνια ως επιβραδυντής φλόγας σε πολυεστερικές ρητίνες. Το οξείδιο του αντιμονίου διασπείρεται εύκολα στη ρητίνη, αλλά η χρήση του περιορίζεται μόνο σε αδιαφανή προϊόντα [12].

Η χρήση του οξειδίου του φωσφόρου, ως ανόργανο επιβραδυντικό πρόσθετο είναι πολύ περιορισμένη σε αντίθεση με το βορικό ψευδάργυρο ο οποίος χρησιμοποιείται περισσότερο. Άλλα ανόργανα πρόσθετα τα οποία αναφέρονται ως αποτελεσματικοί επιβραδυντές καύσης είναι: το θειϊκό αμμώνιο, το βορικό νάτριο, το πυριτικό νάτριο, το αρσενικό νάτριο, το χλωριούχο αργίλιο, ο χλωριούχος ψευδάργυρος, το βρωμιούχο αμμώνιο, το ανθρακικό κάλλιο, το πυριτικό κάλλιο και το χλωριούχο ασβέστιο [12].

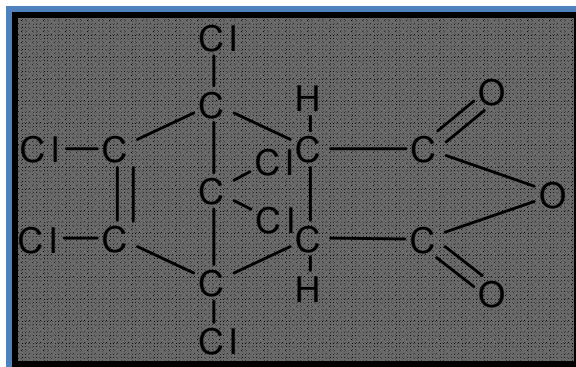
Επιβραδυντές που προσδίδουν μέτριες αυτοσβενύμενες ιδιότητες στο τελικό προϊόν είναι το βορικό αμμώνιο, το οξικό νάτριο, ο φωσφορικός ψευδάργυρος και το βολφραμικό νάτριο. Το πυριτικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αναμιγμένο με σκόνη αμιάντου, με λιθοπόνιο (καλυπτική ύλη σταθερού λευκού χρώματος, αποτελούμενη από BaSO_4 και ZnS), με καολίνη, με γη διατόμων, με τάλκη, με οξείδιο του ψευδαργύρου, με κίσηρη (ελαφρόπετρα), με θειϊκό ασβέστιο και με διάφορα πιγμέντα [12].

Μόνο ελάχιστα από τα παραπάνω πρόσθετα χρησιμοποιούνται πια ως επιβραδυντές φλόγας. Το μόνο που χρησιμοποιείται ακόμα είναι το τριοξείδιο του αντιμονίου [12].

Σε συνδυασμό με το τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3), χρησιμοποιούνται και άλλες ενώσεις που αναφέρονται ως επιβραδυντές φλόγας, όπως το υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), το διοξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2), το υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), το διοξείδιο του αντιμονίου (SbO_2), το θειϊκό ασβέστιο (CaSO_4), το

τριοξείδιο του μολυβδαινίου (MoO_3), ο κασσιτερικός ψευδάργυρος (ZnSnO_3) και ο υδροξυκασσιτερικός ψευδάργυρος ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$) [21, 24].

Τα πρόσθετα που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται είτε σε ρητίνες που δεν περιέχουν αλογόνα είτε σε ρητίνες που περιέχουν αλογόνα (π.χ ρητίνη με HETacid ή HETanhydride, ο τύπος του HETanhydrite φαίνεται στο Σχήμα 4.19) και σε περιεκτικότητα έως και 30% κ.β. (ποσοστό αναφερόμενο στη μάζα της πολυεστερικής ρητίνης). Η χρησιμοποίηση των προσθέτων σε υψηλότερα ποσοστά μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες όπως η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους [9].



Σχήμα 4.19 Χλωρενδικός ανυδρίτης (HETanhydrite)

■ **Οργανικές ενώσεις**

Χλωριωμένες παραφίνες συχνά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα επιβραδυντικά φλόγας. Η δράση τους συνίσταται στην εξάλειψη της φλόγας λόγω της απελευθέρωσης του χλωρίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Συχνά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με οξείδιο του αντιμονίου. Οι χλωριωμένες παραφίνες είναι διαθέσιμες και σε υγρή και σε στερεή μορφή. Για να είναι αποτελεσματικές θα πρέπει να περιέχουν χλώριο σε υψηλή αναλογία, 60-80% [9].

Η χρήση των χλωριωμένων παραφινών μειώθηκε από όταν άρχισαν να μεταδίδουν ανεπιθύμητες ιδιότητες στα σκληρυμένα προϊόντα. Λόγω του ότι δεν λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων, οι χλωριωμένες παραφίνες μπορούν να προστεθούν σε σχετικά μικρά ποσά και αυτό τις εμποδίζει να παραμείνουν μέχρι το τέλος της σκλήρυνσης [9].

Πολυεστέρες με καλές αυτοσβενύμενες ιδιότητες παράγονται με την προσθήκη σε αυτούς εξαχλωροαιθανίου και οξειδίου του αντιμονίου. Η προσθήκη φωσφορικών ενώσεων, όπως το φωσφορικό τρι-φαινύλιο και το φωσφορικό τρι-αιθύλιο δεν οδηγεί σε προϊόν με καλές αυτοσβενύμενες ιδιότητες, για αυτό και η προσθήκη των παραπάνω ενώσεων γίνεται σε συνδυασμό και με άλλες ενώσεις [9].

Οι πολυεστέρες με αυτοσβενύμενες ιδιότητες, που αναφέρονται είναι εκείνοι στους οποίους έχουν προστεθεί φωσφορικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν υδροξύλια, όπως το τρι-υδρόξυ μεθυλαιθυλένιο φωσφοριώδες οξύ (tris-(hydroxy-methylethylene) phosphineoxide) και το τέτρα-υδροξυμέθυλο χλωρίδιο του φωσφόρου (tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium chloride). Ένα ακόμα πρόσθετο το οποία είναι αποτελεσματικός επιβραδυντής φλόγας είναι το τρι-(διβρωμο-προπυλικό) φωσφορικό άλας [9].

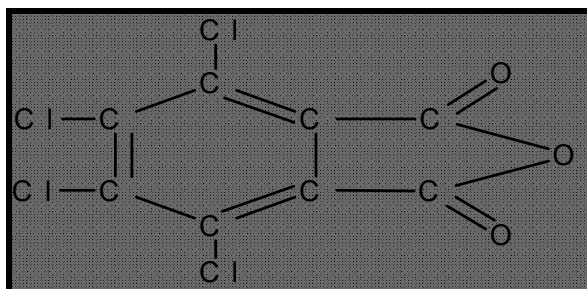
Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι συνθετικές ρητίνες, όπως ουρία-φορμαλδεύδη, μελαμίνη - φορμαλδεύδη και δικυανοδιαμίνη, παρουσιάζουν αυτοσβενύμενες ιδιότητες, ιδιαίτερα όταν συνυπάρχουν με υποφωσφορικό αμμώνιο [9].

Η χρήση πολλών πρόσθετων μαζί αυξάνει αρκετά τις αυτοσβενύμενες ιδιότητες των πολυεστερικών ρητινών. Η ενσωμάτωση του αντιμονίου, στη μορφή παραγώγου αντιμονίου μιας οργανικής β-διυδρόξυ ένωσης, σε διάλυμα πολυεστερικής ρητίνης οδηγεί σε προϊόν με αυτοσβενύμενες ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να ενσωματωθεί υψηλότερο ποσοστό αντιμονίου. Η απουσία ελευθέρων υδροξυλιομάδων καθιστά την ένωση περισσότερο υδροφοβική και έτσι παράγεται ένα σταθερό τελικό προϊόν [9].

Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυεστερικές ρητίνες που δεν περιέχουν χλώριο στο μόριό τους. Σε αυτήν την περίπτωση το χλώριο εισάγεται με τη μορφή χλωριωμένων παραφινών. Βέβαια οι πολυεστέρες που παράγονται με αυτόν τον τρόπο δεν παρουσιάζουν τις καλύτερες δυνατές αυτοσβενύμενες ιδιότητες [9].

Χημική τροποποίηση των οξέων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του πολυεστέρα

Η αντικατάσταση του φθαλικού ανυδρίτη με τον τετραχλωροφθαλικό ανυδρίτη, Σχήμα 4.20, κατά την παραγωγή της πολυεστερικής ρητίνης έχει ως αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να παρουσιάζει αυτοσβενύμενες ιδιότητες, όχι όμως και τις καλύτερες δυνατές [9].

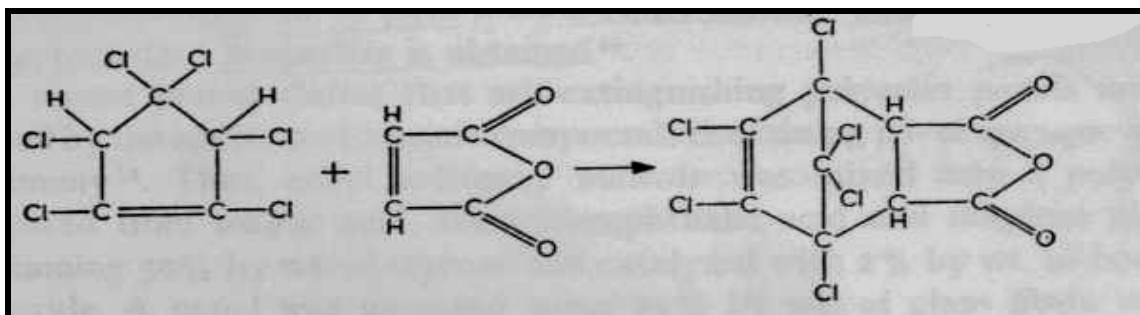


Σχήμα 4.20 Τετραχλωροφθαλικός ανυδρίτης

Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν χρησιμοποιώντας πρόσθετα κατά την παρασκευή της ρητίνης, για παράδειγμα χρησιμοποιώντας το αΐθυλο-τριχλωρίδιο του φωσφόρου (trichloroethyl phosphate) ή οποιοδήποτε άλλο από τα πρόσθετα που προαναφέρθηκαν. Όμως η χρήση αυτών των ενώσεων μπορεί να επιφέρει αλλαγές στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως ευκαμψία, αδιαφάνεια κτλ. [30].

Επίσης, πολυεστέρες που παρασκευάζονται με βάση το τριχλωροφθαλικό οξύ αναφέρεται ότι παρουσιάζουν αυτοσβενύμενες ιδιότητες όταν το φωσφορικό τριτολύλιο αναμιγνύεται με αυτούς [9].

Πολυεστέρες με πολύ καλές αυτοσβενύμενες ιδιότητες παρασκευάζονται όταν χρησιμοποιείται ο φθαλικός ανυδρίτης υποκατεστημένος με περισσότερα χλώρια. Ένα τέτοιο προϊόν προκύπτει όταν αντιδρά το μαλεϊκό οξύ με το εξαχλωροκυκλοπενταδιένιο σύμφωνα με την αντίδραση προσθήκης Diels-Adler, Σχήμα 4.21 [9].



Σχήμα 4.21 Αντίδραση προσθήκης Diels-Adler

Το προϊόν που προκύπτει, ο 1,4,5,6,7,7-εξαχλωρο-δικυκλο-(2.2.1)-5-επταν-2,3 δικαυβοξυλικός ανυδρίτης, είναι ευρύτερα γνωστός ως χλωρενδικός ανυδρίτης και το αντίστοιχο οξύ ως χλωρενδικό οξύ (Chlorendicacid, HETacid) [9].

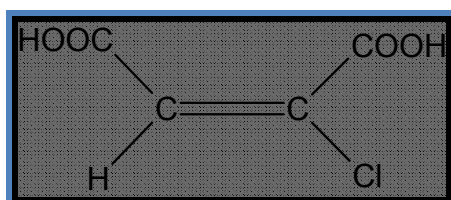
Αντίστοιχα προϊόντα με το χλωρενδικό οξύ παράγονται από την αντίδραση του εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου με διάφορα διενόφυλα αντιδραστήρια [9].

Το χλωρενδικό οξύ μπορεί να εστεροποιηθεί σε ρυθμούς παρόμοιους με αυτούς του φθαλικού ανυδρίτη. Ο διπλός δεσμός του οξέος αυτού δεν παίρνει μέρος στην αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων κάτω από φυσιολογικές συνθήκες. Επειδή το χλωρενδικό οξύ είναι πιο ευαίσθητο στον θερμικό αποχρωματισμό, σε σχέση με το φθαλικό ανυδρίτη, συνίσταται η τελική θερμοκρασία κατά την παραγωγή της πολυεστερικής ρητίνης να κυμαίνεται μεταξύ 160 - 180 °C. Στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση μεταξύ των ιδιοτήτων πολυεστερικών ρητινών που έχουν ως πρώτη ύλη το χλωρενδικό οξύ, το φθαλικό ανυδρίτη και τον τετραχλωροφθαλικό

ανυδρίτη [9]. Στους πολυεστέρες που περιέχουν χλωρενδικό οξύ δεν είναι απαραίτητο να προστεθεί και κάποιος άλλος επιβραδυντής φλόγας [9].

Το χρώμα των πολυεστέρων αυτών δεν είναι σταθερό και εύκολα αλλοιώνεται. Αναφέρεται ότι με την έκθεσή τους στην ηλιακή ακτινοβολία κιτρινίζουν πολύ εύκολα, ενώ αν παραμείνουν εκτεθειμένοι στην ηλιακή ακτινοβολία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα το χρώμα τους μετατρέπεται σε ένα βαθύ καφέ χρώμα. Το φαινόμενο αυτό, της αλλαγής του χρώματος της πολυεστερικής ρητίνης παρατηρείται και κατά την αποθήκευσή της σε χώρο όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός αποχρωματισμού της ρητίνης, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη ενώσεων που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία [9].

Κατά την παρασκευή πολυεστερικών ρητινών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το χλωρομαλεϊκό οξύ, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 4.22 [9].



Σχήμα 4.22 Χλωρομαλεϊκό οξύ

Πίνακας 4.3 Φυσικές ιδιότητες πολυεστερικών ρητινών οι οποίες έχουν σκληρυνθεί με στυρένιο (σε αναλογία 30% κ.β.)

Φυσικές ιδιότητες	Ρητίνη Α	Ρητίνη Β	Ρητίνη Γ
Αντοχή σε συμπίεστικότητα (p.s.i.)	20.000	17.000	23.000
Απώλεια βάρους μετά από 7 ημέρες στους 200 °C (%)	3,3	7,2	7,3
Επιβράδυνση φλόγας ASTM D 757-49			
Καιγόμενες ίντσες ανά λεπτό	0,18	καίγεται αμέσως	0,79
Χρόνος που απαιτείται για την ανάφλεξη (sec)	2		0
Χρόνος πλήρους καύσης (sec)	150		180
Επιβράδυνση φλόγας ASTM D 635-44			
Καιγόμενες ίντσες ανά λεπτό	0,20	καίγεται αμέσως	0,26
Αριθμός αναφλέξεων	2		2
Χαρακτηρισμός της ρητίνης ως αυτοσβεννύμενη	Ναι	Όχι	Ναι
Χρόνος πλήρους καύσης (sec)	0		150

Όπου:

Ρητίνη Α: Ρητίνη που περιέχει χλωρενδικό οξύ.

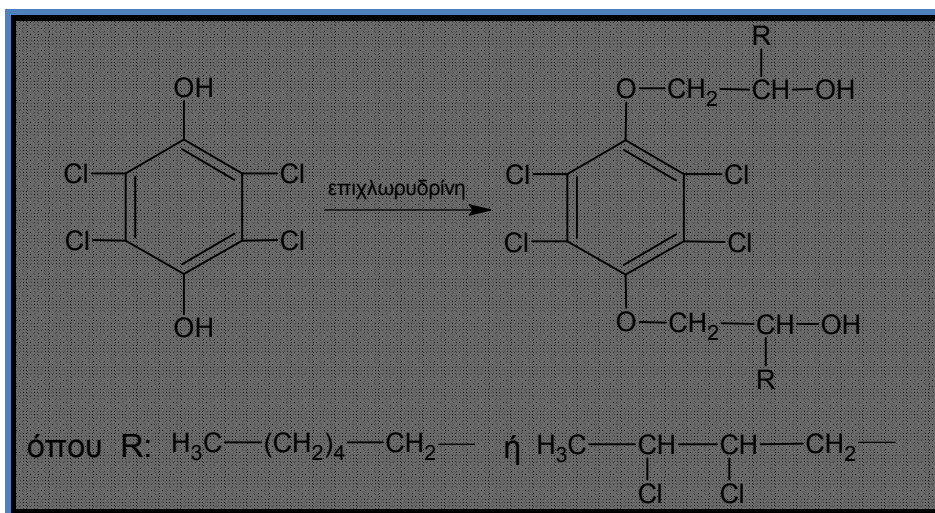
Ρητίνη Β: Ρητίνη που περιέχει φθαλικό ανυδρίτη.

Ρητίνη Γ: Ρητίνη που περιέχει τετραχλωροφθαλικό ανυδρίτη.

Βέβαια οι πολυεστέρες που παρασκευάζονται με πρώτη ύλη το χλωρομαλεϊκό οξύ δεν παρουσιάζουν τον επιθυμητό ρυθμό επιβράδυνσης φλόγας, λόγω του ότι το οξύ αυτό περιέχει μόνο ένα χλώριο στο μόριό του. Μπορούμε όμως να παρασκευάσουμε πολυεστέρα με καλύτερες ιδιότητες εάν χρησιμοποιήσουμε το προϊόν της αντίδρασης προσθήκης Diels-Alder, που προκύπτει από την αντίδραση του χλωρομαλεϊκού οξέος με το εξαχλωροκυκλοπενταδιένιο [9].

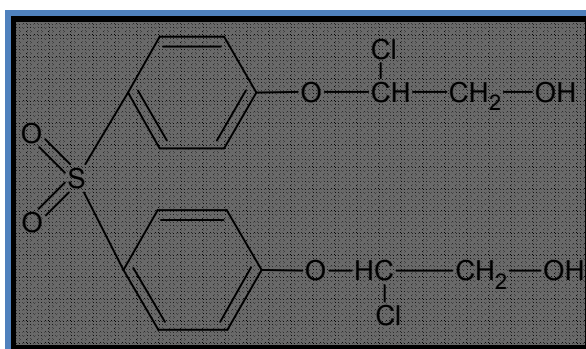
Χημική τροποποίηση των διολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του πολυεστέρα

Όταν η τετραχλωροϋδροκινόνη αντιδρά με μία α-ολεφίνη, όπως είναι χλωρυδρίνη, σχηματίζεται μία χλωριωμένη κυκλική αλκοόλη, Σχήμα 4.23. Αναφέρεται ότι η αλκοόλη αυτή προσδίδει αυτосβεννύμενες ιδιότητες στον σχηματιζόμενο πολυεστέρα [9].



Σχήμα 4.23 Σχηματισμός χλωριωμένης κυκλικής αλκοόλης

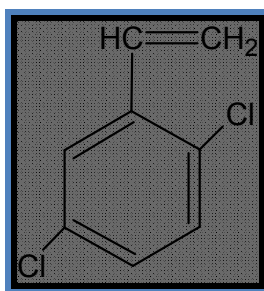
Επίσης, πολυεστέρες που περιέχουν ομάδες SO και SO₂ αναφέρονται ως αυτοσβενύμενοι. Για παράδειγμα, ένας πολυεστέρας αυτού του είδους παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας μαλεϊκό ανυδρίτη, βουτυλενική αλκοόλη και μία αλκοόλη που έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.24 [9].



Σχήμα 4.24 Τύπος αλκοόλης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή αυτοσβενύμενου πολυεστέρα

Χημική τροποποίηση των μονομερών που χρησιμοποιούνται στη σκλήρυνση του πολυεστέρα

Αναφέρονται διάφοροι τύποι μονομερών που μειώνουν τον ρυθμό καύσης των πολυεστερικών προϊόντων. Για παράδειγμα όταν χρησιμοποιηθεί το 2,5-δichλωροστυρένιο (Σχήμα 4.25) στη θέση του στυρενίου, προκύπτει πολυεστέρας με μέτριες αυτοσβενύμενες ιδιότητες [9].



Σχήμα 4.25 2,5-διχλωρο-στυρένιο

4.3.3 Υδροξείδιο του αργιλίου ως αντιπυρικό πρόσθετο (ATH)

Το υδροξείδιο του αργιλίου, το οποίο αναφέρεται διεθνώς και ως ATH, είναι γνωστό ως Gibbsite ή Nordstandite ή Hydrargillite. Είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο πρόσθετο αντιπυρικής προστασίας. Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής χρησιμοποιούνται περισσότεροι από 100000 τόνοι ATH / χρόνο. Το ATH είναι μη τοξικό και υπάρχει σε μορφή άσπρης σκόνης. Χάνει περίπου το 34,6 % της μάζας του όταν θερμανθεί σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 350 °C, λόγω της εξάτμισης νερού [19].

Περίπου 40 – 50 εκατομμύρια τόνοι ATH / χρόνο παράγονται από βωξίτη χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο και διαδοχική καθίζηση (διαδικασία Bayer). Το μεγαλύτερο ποσοστό του ATH που παράγεται με αυτή τη διαδικασία μετατρέπεται στη συνέχεια σε οξείδιο του αργιλίου μέσω θερμού καθαρισμού και έπειτα μετατρέπεται ηλεκτρολυτικά σε αργίλιο [19].

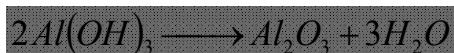
Τα πρώτα στοιχεία, που αποδεικνύουν τη χρησιμοποίηση του ATH σαν επιβραδυντικό φωτιάς, βρίσκονται στον 19^ο αιώνα, όταν ο Sir William Henry Perkin ανακάλυψε ότι ήταν το καλύτερο επιβραδυντικό φωτιάς ανάμεσα σε 25 πρόσθετα που χρησιμοποίησε σε πειράματα με βαμβακερές φανέλες. Οι έρευνες συνεχίστηκαν ως τη δεκαετία του 1950. Στη δεκαετία του 1960, οι Connolly και Thornton έδειξαν τη βελτίωση που θα μπορούσε να επιτευχθεί στη μείωση του ρυθμού καύσης των πολυεστέρων που περιείχαν ATH, και αυτό οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της χρησιμοποίησης του σε πολυεστέρες στη βιομηχανία κατασκευής κτιρίων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην βιομηχανία ηλεκτρικών, κ.α. Το τελευταίο τέταρτο του εικοστού αιώνα, το ATH έκανε «εισβολή» σε σχεδόν όλες τις αγορές θερμοσκληρυνόμενων και ελαστομερών πολυμερών. Το ATH χρησιμοποιείται ελάχιστα σε θερμοπλαστικά πολυμερή με εξαίρεση το πολυβινυλοχλωρίδιο και την επικάλυψη καλωδίων με θερμοπλαστικό πολυμερές. Εκτιμάται ότι η ετήσια κατανάλωση του ATH σαν επιβραδυντικό φωτιάς είναι από 100000 έως >300000

τόνοι / χρόνο, συμβουλευόμενοι διάφορες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί. Το ATH χρησιμοποιείται ευρέως στην αγορά σε πολυεστέρες, σε ακρυλικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, σε επικαλυπτικά καλωδίων κατασκευασμένα από συμπολυμερή αιθυλενίου, στο πολυβινυλοχλωρίδιο και σε άλλα [19].

Τα βασικά πλεονεκτήματα του ATH είναι το χαμηλό του κόστος και το ότι δεν είναι βλαβερό – θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν φιλικό προς το περιβάλλον αν το συγκρίνουμε με άλλα επιβραδυντικά φωτιάς. Εκτός από τη βασική του λειτουργία ως επιβραδυντικό φωτιάς, έχει και δευτερεύοντα χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, μεγάλες ποσότητες του χρησιμοποιούνται στην κατασκευή συνθετικού μαρμάρου, όπου ένας καθαρός θερμοσκληρυνόμενος πολυεστέρας ή ακρυλικό πολυμερές γεμίζεται με υψηλής λευκότητας ATH, με παρόμοιο δείκτη διάθλασης με τη ρητίνη, για να κατασκευαστούν υψηλής ποιότητας επιφάνειες εργασίας. Και οι αντικαπνιστικές του ιδιότητες είναι αρκετά καλές [19].

Οι μεγάλες απαιτήσεις σε ATH έχει σαν αποτέλεσμα την εμπορευματοποίηση διαφόρων εκατοντάδων διαβαθμίσεων από περίπου 20 σημαντικούς προμηθευτές. Πολύ σημαντικοί μεταξύ αυτών των προμηθευτών είναι η ALCOA (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής), η ALCAN (Καναδάς και Αγγλία), η Martinswerk (Γερμανία), η ShowaDenka (Ιαπωνία) και η Huber – Solem (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής) [19].

Υπάρχει μία ποικιλία μηχανισμών, μέσω των οποίων μπορεί το ATH να συνεισφέρει στην αύξηση των αντιπυρικών ιδιοτήτων ενός πολυεστέρα και στην μείωση του παραγόμενου καπνού κατά την καύση ενός πολυεστέρα. Η κυρίαρχη ενέργεια όμως, είναι η ενδόθερμη αποσύνθεση του ATH προς σχηματισμό τριοξειδίου του αργιλίου, το οποίο απορροφά περίπου 1 kJ / g θερμική ενέργεια [19, 49, 52]:



Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται και απορροφά θερμότητα. Έτσι, η θερμότητα, που μεταφέρεται από τα καιγόμενα αέρια στο πολυμερές, μειώνεται και κατά συνέπεια μειώνεται και η πυρόλυση του πολυμερούς. Επίσης, το νερό που σχηματίζεται από αυτήν την αντίδραση λειτουργεί ως διαλύτης των πτητικών προϊόντων που παράγονται από την αποικοδόμηση του πολυμερούς (παράγραφος 4.15) [19].

Επιπλέον, το ATH βοηθά στη δημιουργία ενός στρώματος από εξανθράκωμα, το οποίο προστατεύει και μονώνει το πολυμερές. Η μείωση του παραγόμενου καπνού είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας του εξανθρακώματος. Ακόμα, τα μεγάλης επιφάνειας σχηματισμένα οξείδια του αργιλίου που σχηματίζονται κατά την

αποσύνθεση του ΑΤΗ πρόκειται να προσροφήσουν πολλά πτητικά συστατικά, τα οποία σε άλλη περίπτωση θα γινότουσαν καπνός [19, 49].

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σκοπός

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη των αντιπυρικών ιδιοτήτων των πολυεστερικών ρητινών που θα παρασκευασθούν με βάση το φουμαρικό οξύ. Επίσης, θα μελετηθεί η κινητική της πολυεστεροποίησης των ακόρεστων πολυεστέρων. Τέλος, θα γίνει χαρακτηρισμός των παραγόμενων πολυεστερικών ρητινών.

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή των ακόρεστων πολυεστέρων θα χρησιμοποιηθούν το φουμαρικό οξύ, το αδιπικό οξύ και ο φθαλικός ανυδρίτης σε διάφορες αναλογίες, καθώς και η αιθυλενογλυκόλη (διόλη).

Ως βινυλικό μονομερές αναμίξεως του ακόρεστου πολυεστέρα θα χρησιμοποιηθεί το στυρένιο σε ποσοστό 30% κατά βάρος, που αποτελεί μια συνήθη περίπτωση και για βιομηχανική παραγωγή ακόρεστων πολυεστέρων [46].

Η δομή των πολυεστερικών ρητινών (όσον αφορά τις χαρακτηριστικές τους ομάδες) θα μελετηθεί με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Λόγω της ευρείας χρήσης των πολυεστερικών ρητινών είναι έντονη η ανάγκη για βελτίωση των αντιπυρικών τους ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, η σημερινή βιομηχανία πολυεστέρων απαιτεί προϊόντα με καλές αντιπυρικές ιδιότητες, διότι έχουν αυξηθεί οι απαιτήσεις ασφαλείας στις εφαρμογές των παραγόμενων προϊόντων της βιομηχανίας.

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες ανήκουν στην κατηγορία των μη αυτοσβενύμενων πολυμερών υλικών. Η βελτίωση των αντιπυρικών ιδιοτήτων μιας ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης πραγματοποιείται με μία από τις παρακάτω μεθόδους: με προσθήκη σε αυτήν καταλλήλων ενώσεων (οργανικών ή ανόργανων), με χημική τροποποίηση των οξέων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του πολυεστέρα, με χημική τροποποίηση των διολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του πολυεστέρα, με χημική τροποποίηση των μονομερών που χρησιμοποιούνται στη σκλήρυνση της πολυεστερικής ρητίνης.

Από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, πολύ σημαντική είναι αυτή της προσθήκης ανόργανων ενώσεων στην ρητίνη. Η χρησιμοποίηση ανόργανου προσθέτου έχει ως αποτέλεσμα, εκτός από την βελτίωση των αντιπυρικών ιδιοτήτων

της ρητίνης, τη μείωση του κόστους, αλλά και τη βελτίωση διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Από την πληθώρα των ανόργανων ενώσεων που χρησιμοποιούνται προς βελτίωση των αντιπυρικών ιδιοτήτων των ακόρεστων πολυεστέρων, έγινε επιλογή και θα χρησιμοποιηθεί το υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), που είναι ευρέως γνωστό και ως ATH. Επίσης, θα μελετηθεί αν η ακόρεστη πολυεστερική ρητίνη γίνεται αυτοβενύμενη με τη χρήση αυτού του προσθέτου.

Το υδροξείδιο του αργιλίου διασπάται προς σχηματισμό οξειδίου του αργιλίου. Αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη, με αποτέλεσμα να απορροφά αρκετά μεγάλο ποσό θερμότητας και κατά συνέπεια η θερμότητα (παραγόμενη από την καύση των πτητικών προϊόντων της αποικοδόμησης του πολυεστέρα) που μεταφέρεται προς τον ακόρεστο πολυεστέρα να είναι μειωμένη. Έτσι, μειώνεται και η οξειδωτική αποικοδόμηση του πολυεστέρα. Αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι και ο σχηματισμός νερού, το οποίο παίζει το ρόλο του διαλύτη των πτητικών προϊόντων της αποικοδόμησης του πολυεστέρα. Αυτοί είναι οι κύριοι μηχανισμοί, μέσω των οποίων το ATH συνεισφέρει στη βελτίωση των αντιπυρικών ιδιοτήτων του ακόρεστου πολυεστέρα. Επιπλέον, το ATH βοηθά στη δημιουργία ενός στρώματος από εξανθράκωμα, το οποίο προστατεύει και μονώνει το πολυμερές [19, 49].

Άλλο ένα σημαντικό πλεονέκτημα του υδροξείδιου του αργιλίου είναι η μείωση του παραγόμενου καπνού κατά την καύση του πολυεστέρα. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα του δημιουργούμενου στρώματος από εξανθράκωμα. Επιπλέον, τα μεγάλης επιφάνειας οξείδια του αργιλίου που παράγονται κατά την αποσύνθεση του ATH πρόκειται να προσροφήσουν πολλά πτητικά συστατικά, τα οποία σε άλλη περίπτωση θα συμμετείχαν στη δημιουργία καπνού [19, 49].

Για τη μελέτη της αναφλεξιμότητας και για τη μελέτη της συμπεριφοράς κατά την καύση του παραγόμενου προϊόντος (ακόρεστου πολυεστέρα - στυρενίου) θα χρησιμοποιηθεί κατάλληλη συσκευή αναφλεξιμότητας (η οποία βασίζεται στο ASTM D 1433) [43].

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της παρούσης εργασίας.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ

ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Μελέτη κινητικής
πολυεστεροποίησης

ΑΝΑΜΙΞΗ

ακόρεστο πολυεστέρα
με βινυλικό μονομερές
(στυρένιο)

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ

Προσθήκη μέσου
αντιφωκικής προστασίας
(ΑΤΗ)

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ
με ταυτόχρονη
ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ

Μελέτη δομής
σκληρυμένων πολυεστέρων
μέσω FTIR

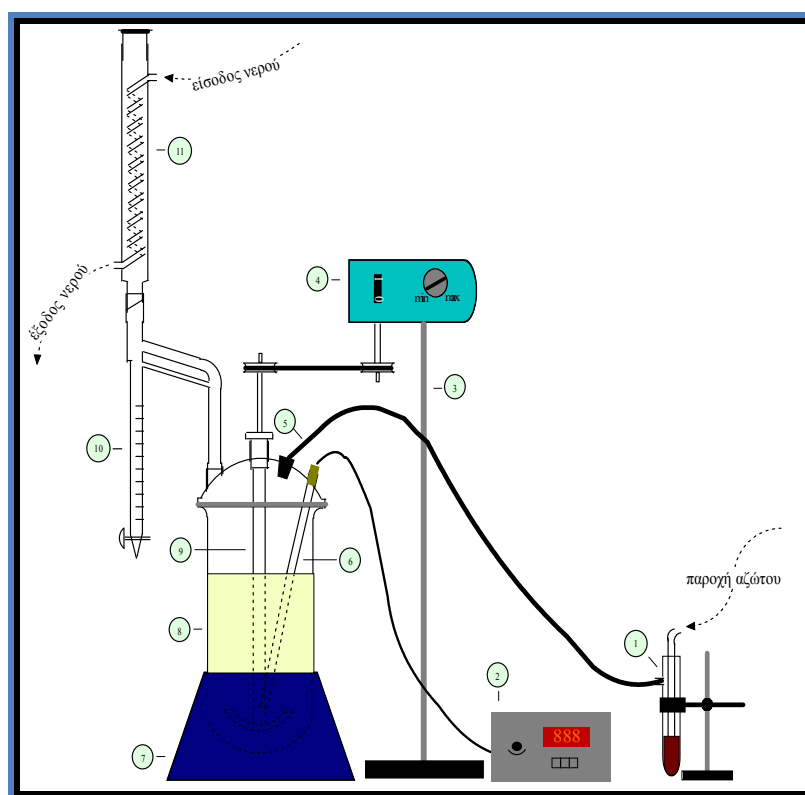
ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑΣ
σκληρυμένων πολυεστέρων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Εργαστηριακή Παραγωγή Ακόρεστων Πολυεστέρων-Μορφοποίηση

6.1 Πολυεστεροποίηση

6.1.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της πολυεστεροποίησης φαίνεται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1 Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης

Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται τα σημαντικότερα μέρη από τα οποία αποτελείται η διάταξη, και τα οποία είναι:

- 1) Ειδικά διαμορφωμένη γυάλινη συσκευή (πλυντρίδα), η οποία χρησιμοποιείται για την δέσμευση οξυγόνου που τυχόν περιέχει η παροχή αζώτου, έτσι ώστε να έχουμε απόλυτα αδρανή ατμόσφαιρα μέσα στον αντιδραστήρα.
- 2) Συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, να θέτει το ανώτατο όριο θερμοκρασίας και να μετρά τη θερμοκρασία.

- 3) Βάση στήριξης συστήματος μηχανικής ανάδευσης.
- 4) Σύστημα μηχανικής ανάδευσης.
- 5) Παροχή αδρανούς αερίου (N₂) για την επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας.
- 6) Θερμοστοιχείο.
- 7) Ηλεκτρικός μανδύας για τη θέρμανση του αντιδραστήρα.
- 8) Γυάλινος αντιδραστήρας όγκου 1 lt. Διαθέτει κάλυμμα που φέρει τέσσερις οπές. Μία για τον αναδευτήρα, μία για την είσοδο του αδρανούς αερίου, μία για το θερμοστοιχείο και μία για την διαχωριστική παγίδα.
- 9) Αναδευτήρας από teflon με πτερύγια στο κάτω άκρο του για την όσο το δυνατόν καλύτερη ανάμιξη των μονομερών συστατικών.
- 10) Διαχωριστική παγίδα για τη λήψη του συμπυκνωμένου νερού.
- 11) Σύστημα δύο ψυκτών για τη συμπύκνωση των ατμών του νερού.

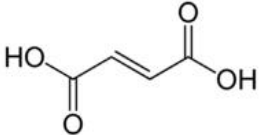
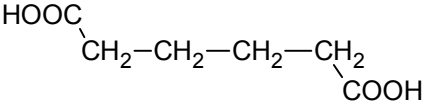
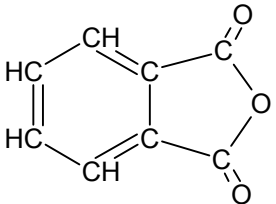
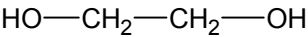
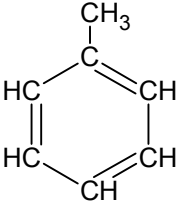
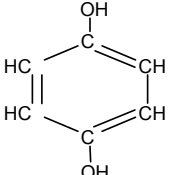
6.1.2 Πρώτες ύλες

Τα κύρια συστατικά του αντιδρώντος μίγματος είναι η διόλη (αιθυλενογλυκόλη) και τα διοξέα, που είναι το φουμαρικό και το αδιπικό, και ο ανυδρίτης του φθαλικού οξέος.

Μεταβάλλοντας τις αναλογίες των διοξέων και του ανυδρίτη, παρήχθησαν οκτώ διαφορετικοί πολυεστέρες, των οποίων οι κινητικές πολυεστεροποίησης θα μελετηθούν παρακάτω.

Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται όλες οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την πολυεστεροποίηση των οκτώ περιπτώσεων.

Πίνακας 6.1 Πρώτες ύλες πολυεστεροποίησης

A/A	ΠΡΩΤΕΣ ΎΛΕΣ		
	ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
1	Φουμαρικό οξύ	$C_4H_4O_4$	
2	Αδιπικό οξύ	$C_6H_{10}O_4$	
3	Φθαλικός ανυδρίτης	$C_8H_4O_3$	
4	Αιθυλενογλυκόλη	$C_2H_6O_2$	
5	Τολουένιο	C_7H_8	
6	Υδροκινόνη	$C_6H_6O_2$	

Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά οι συμβολισμοί που θα χρησιμοποιηθούν για τους παραγόμενους ακόρεστους πολυεστέρες, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για των καθένα και οι αντίστοιχες ποσότητες αυτών. Τα ποσοστά που αναφέρονται είναι ως προς το σύνολο διοξέων – ανυδριτών. Έτσι έχουμε:

F7A3

Φουμαρικό οξύ: 2.17 mol (251.7 g), ποσοστό 70%

Αδιπικό οξύ: 0.93 mol (135.8 g), ποσοστό 30%

Αιθυλενογλυκόλη: 3.41 mol (211.4 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόνη: 0,033 g

F5A5

Φουμαρικό οξύ: 1,5 mol (174 g), ποσοστό 50%

Αδιπικό οξύ: 1,5 mol (219 g), ποσοστό 50%

Αιθυλενογλυκόλη: 3,3 mol (204 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόνη: 0,02262 g

F5PA5

Φουμαρικό οξύ: 1,5 mol (174 g), ποσοστό 50%

Φθαλικός ανυδρίτης: 1,5 mol (222 g), ποσοστό 50%

Αιθυλενογλυκόλη: 3,3 mol (204 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόνη: 0,02262 g

F5A3PA2

Φουμαρικό οξύ: 1,5 mol (174 g), ποσοστό 50%

Αδιπικό οξύ: 0.9 mol (131.4 g), ποσοστό 30%

Φθαλικός ανυδρίτης: 0.6 mol (88.8 g), ποσοστό 20%

Αιθυλενογλυκόλη: 3,3 mol (204 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόνη: 0,023 g

F3A7

Φουμαρικό οξύ: 0,9 mol (104,4 g), ποσοστό 30%

Αδιπικό οξύ: 2,1 (306,6 g), ποσοστό 70%

Αιθυλενογλυκόλη: 3,3 mol (225,06 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόνη: 0,013 g

F3PA7

Φουμαρικό οξύ: 0.87 mol (100.92 g), ποσοστό 30%

Φθαλικός ανυδρίτης: 2.03 mol (300.44 g), ποσοστό 70%

Αιθυλενογλυκόλη: 3.19 mol (197.78 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόννη: 0,013 g

F3A2PA5

Φουμαρικό οξύ: 0.873 mol (101.27 g), ποσοστό 30%

Αδιπτικό οξύ: 0.582 mol (84.97 g), ποσοστό 20%

Φθαλικός ανυδρίτης: 1.455 mol (215.34 g), ποσοστό 50%

Αιθυλενογλυκόλη: 3.201 mol (198.46 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόννη: 0,028 g

F3A5PA2

Φουμαρικό οξύ: 0.876 mol (101.6 g), ποσοστό 30%

Αδιπτικό οξύ: 1,46 mol (213,16 g), ποσοστό 50%

Φθαλικός ανυδρίτης: 0,584 mol (86,43 g), ποσοστό 20%

Αιθυλενογλυκόλη: 3,212 mol (199,14 g), ποσοστό 110%

Τολουένιο: 38 ml (21 ml στο αντιδρών μίγμα και 17 ml στη διαχωριστική παγίδα)

Υδροκινόννη: 0,013 g

Μία πιο παραστατική παρουσίαση αυτών των περιπτώσεων παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων φαίνεται στον Πίνακα 6.2, όπου αναγράφονται τα ποσοστά των διοξέων, των ανυδριτών και της αιθυλενογλυκόλης (ως προς το σύνολο διοξέων – ανυδριτών), ενώ στον Πίνακα 6.3 αναγράφονται οι ποσότητες των πρώτων υλών σε g και ml (ανάλογα με τη φυσική κατάσταση αυτών). Επίσης αναφέρονται τα mol των διοξέων, ανυδριτών και της αιθυλενογλυκόλης.

Πίνακας 6.2 Ποσοστά διοξέων, ανυδριτών και γλυκόλης για την πολυεστεροποίηση

<i>Κωδικός πολυεστέρα</i>	<i>% mol διοξέων και ανυδριτών</i>			<i>% mol γλυκόλης</i>
	<i>Φουμαρικό οξύ (F)</i>	<i>Αδιτικό οξύ (A)</i>	<i>Φθαλικός ανυδρίτης (PA)</i>	<i>Αιθυλενογλυκόλη (E)</i>
F7A3	70	30	-	110
F5A5	50	50	-	110
F5PA5	50	-	50	110
F5A3PA2	50	30	20	110
F3A7	30	70	-	110
F3PA7	30	-	70	110
F3A5PA2	30	50	20	110
F3A2PA5	30	20	50	110

Πίνακας 6.3 Ποσότητες πρώτων υλών για την πολυεστεροποίηση

Κωδικός Πολυεστέρα	Πρώτες ύλες για την πολυεστεροποίηση ακόρεστων πολυεστέρων					
	Φουμαρικό οξύ (F)	Αδιπικό οξύ (A)	Φθαλικός ανυδρίτης (PA)	Αιθυλενογλυκόλη (E)	Τολουένιο (T)	Υδροκινόνη (HQ)
F7A3	2,17 mol 251,7 g	0,93 mol 135,8 g	-	3.4 mol 211,4 g	38	0,033 g
F5A5	1,5 mol 174 g	2,5 mol 219 g	-	3.3 mol 204 g	38	0,0226 g
F5PA5	1.5 mol 174 g	-	1,5 mol 222 g	3.3 mol 204.6 g	38	0,0226 g
F5A3PA2	1,5 mol 174 g	0,9 mol 131,4 g	0,6 mol 88,8 g	3,3 mol 204 g	38	0,023 g
F3A7	0,9 mol 104,4 g	2,1 mol 306,6 g	-	3.3 mol 225,06 g	38	0,013 g
F3PA7	0,87 mol 100,92 g	-	2,03 300,44 g	3,2 mol 197,78 g	38	0,013 g
F3A5PA2	0.876 mol 101.6 g	1,46mol 213,2 g	0,584 mol 86,43g	3.2 mol 199.1 g	38	0,013 g
F3A2PA5	0.873 mol 101.27 g	0.582 84.97 g	1.455 mol 215.34 g	3.3 mol 198.46 g	38	0,028 g

6.1.3 Πειραματική διαδικασία πολυεστεροποίησης

Οι πρώτες ύλες ζυγίζονται με ακρίβεια σε ηλεκτρονικό ζυγό και μεταφέρονται στον αντιδραστήρα με τη σειρά που περιγράφεται στην παρακάτω παράγραφο.

Πρώτα προστίθεται η αιθυλενογλυκόλη, κατόπιν το φουμαρικό οξύ, και στη συνέχεια το αδιπικό οξύ και ο φθαλικός ανυδρίτης. Έπειτα, προστίθενται 17 ml τολουενίου στη διαχωριστική παγίδα του συμπυκνωμένου νερού (μέχρι της πληρώσεώς της), και μια ποσότητα τολουενίου (3,5% v/w) προστίθεται στο αντιδρών μίγμα. Κατόπιν προστίθεται ο αναστολέας (υδροκινόνη) σε ποσοστό 0.013% κ.β. επί του συνόλου της μάζας των αντιδρώντων.

Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο και το σύστημα διοχέτευσής του περιελάμβανε πλυντρίδα πυρογαλόλης για τη δέσμευση του οξυγόνου που τυχόν υπάρχει στη φιάλη αζώτου, έτσι ώστε το αδρανές αέριο που οδηγείται στον αντιδραστήρα να είναι υψηλής καθαρότητας. Αν δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο όπως έχει

παρατηρηθεί σε προγενέστερες πειραματικές εργασίες, προς το τέλος της αντίδρασης πολυμερισμού και σε υψηλές θερμοκρασίες (>180 °C) αρχίζει η διέγερση της αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού με αποτέλεσμα την πρόωρη σκλήρυνση της πολυμεριζόμενης μάζας [8].

Αφού τοποθετηθούν όλα τα αντιδραστήρια στον αντιδραστήρα, τοποθετείται προσεκτικά το κάλυμμα του και στερεώνεται με σφικτήρα, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες στο σημείο επαφής τους κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Στη συνέχεια, μέσω των οπών που διαθέτει το κάλυμμα, τοποθετείται εντός του αντιδραστήρα το θερμοστοιχείο, συνδέεται η παροχή αδρανούς αερίου και τέλος στερεώνεται στο επάνω μέρος το σύστημα των ψυκτών. Αφού έχουν ολοκληρωθεί οι απαραίτητες συνδέσεις της διάταξης, αρχίζει η κυκλοφορία του νερού στον ψυκτήρα και η παροχή αζώτου, η οποία στην αρχή είναι μεγάλη και ακολούθως ελαττώνεται.

Στο σημείο αυτό τίθεται σε λειτουργία το πρόγραμμα θέρμανσης. Είναι απαραίτητο να δοθεί μεγάλη προσοχή ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας να είναι ομαλή, σταδιακή και ελεγχόμενη, διότι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσουν εκτινάξεις και παρασύρσεις στερεών και υγρών αντιδρώντων ή να προκαλέσουν ανωμαλίες κατά την έναρξη της παραγωγής νερού [8].

Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 90 °C (περίπου), ο αντιδραστήρας καλύπτεται με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες της θερμότητας προς το περιβάλλον, και κατά συνέπεια να επιτευχθεί ομαλότερη θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος.

Οι πρώτες σταγόνες νερού αρχίζουν να παράγονται γύρω στους 110 °C - 130 °C. ανάλογα το είδος του πολυεστέρα. Περίπου 5 °C - 10 °C μετά από τη θερμοκρασία που εμφανίστηκαν οι πρώτες σταγόνες νερού λαμβάνεται η πρώτη σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων των παραγόμενων ml νερού. Ακολούθως ανυψώνεται η θερμοκρασία κατά 10 - 20 °C περίπου όπου πραγματοποιείται η δεύτερη σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται μέχρι τους 180 °C το πολύ.

Σημειώνεται ότι τα όρια των θερμοκρασιών όπου λαμβάνεται η πρώτη και η τελευταία σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων αποκλίνουν λίγο από πείραμα σε πείραμα αφού χρησιμοποιείται διαφορετική σύσταση ακόρεστου πολυεστέρα. Οι ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις που λαμβάνονται πρέπει να είναι τουλάχιστον 3, έτσι ώστε να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα [8].

Όταν σταματά να παράγεται πλέον νερό, διακόπτεται η θέρμανση, η ανάδευση και η λειτουργία του ψυκτήρα και ο παραγόμενος πολυεστέρας αφήνεται να ψυχθεί,

αφού απομακρυνθεί το αλουμινόχαρτο, που έχει χρησιμοποιηθεί για τη θερμική μόνωση του αντιδραστήρα. Ακολούθως αποθηκεύεται σε κατάλληλα γυάλινα δοχεία και είναι έτοιμος προς ανάμιξη με το βινυλικό μονομερές (στυρένιο).

Σημειώνεται ότι όλοι οι πολυεστέρες που παρασκευάστηκαν έχουν χρώμα υποκίτρινο έως διαυγές.

Το χρονικό διάστημα από την έναρξη της θέρμανσης μέχρι τη στιγμή που διακόπτεται η θέρμανση, αφού έχει ολοκληρωθεί όλο το προβλεπόμενο θερμικό πρόγραμμα, κυμαίνεται από 7.5 - 12 ώρες. Στο σημείο αυτό μπορεί να γίνει έλεγχος της έκτασης της αντίδρασης, βάσει του αριθμού οξέος.

6.1.4 Διαδικασία προσδιορισμού του αριθμού οξέος (A.O.) και υπολογισμός της έκτασης της πολυεστεροποίησης

Ο A.O. δείχνει τα ml KOH που χρειάζονται για 1 g ακόρεστου πολυεστέρα για να εξουδετερώσουν τις ρίζες $-COOH$ που δεν έχουν αντιδράσει. Για τον προσδιορισμό αυτό ζυγίζονται 2 - 4 g από τον παραγόμενο πολυεστέρα, τα οποία διαλύονται εν θερμώ σε 50 g μίγματος τολουενίου / αιθανόλης σε αναλογία 1 / 2 και παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, ενώ αναδεύονται έντονα με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα σε κωνική φιάλη. Μετά τη διάλυση ακολουθεί βραδεία ψύξη του μίγματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και το διάλυμα τιτλοδοτείται με αιθανολικό διάλυμα KOH 0.5 N. Θεωρείται ότι η εξουδετέρωση έχει γίνει όταν αλλάξει το χρώμα του διαλύματος.

Ο A.O. για κάθε περίπτωση ακόρεστου πολυεστέρα υπολογίζεται βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$A.O. = \left(ml \text{ KOH} \cdot f \cdot 28,05 \right) / \left(\text{βαρος δειγματος} \right)$$

όπου f: ο συντελεστής διόρθωσης του μίγματος αιθανολικού διαλύματος KOH

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες της παρούσης εργασίας επιλέγεται να έχουν A.O. μικρότερο του 40. Έτσι, μετά την τελευταία θερμοκρασιακή μέτρηση και συνεκτιμώντας την ποσότητα του συνολικού νερού που έχει παραχθεί ή συνεχίζεται η θέρμανση ώστε να προχωρήσει η αντίδραση (αύξηση του βαθμού μετατροπής) ή διακόπτεται ώστε να ψυχθεί το προϊόν της πολυεστεροποίησης.

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι Α.Ο. των τελικών παρασκευασθέντων ακόρεστων πολυεστέρων καθώς επίσης και το ποσοστό επί της % στο οποίο έχει προχωρήσει η αντίδραση πολυεστεροποίησης υπολογιζόμενο βάσει του Α.Ο.

Πίνακας 6.4 Α.Ο. και έκταση της αντίδρασης (%) των πολυεστέρων

Κωδικός πολυεστέρα	Α.Ο.	Έκταση αντίδρασης (%) (βάσει του Α.Ο.) (p)
F5A5	30	91,5
F5PA5	32	90,1
F5A3PA2	35	83,1
F3A7	32	90,7
F3PA7	30	91,2
F3A5PA2	34	93,4
F3A2PA5	36	93,1
F7A3	39	89,4

Για τον υπολογισμό του ποσοστού επί της %, στο οποίο έχει προχωρήσει η αντίδραση βάσει του Α.Ο., χρησιμοποιούνται οι παρακάτω εξισώσεις:

$$M.B. = \frac{56000}{2 \cdot A.O.}$$

Όπου Μ.Β.: Μοριακό βάρος ακόρεστου πολυεστέρα (μέσου αριθμού μοριακό βάρος)

$$\overline{X}_n = \frac{M.B.}{m_{\Delta}}$$

όπου: \overline{X}_n : Μέσος βαθμός πολυμερισμού

Μ.Β.: Μοριακό βάρος ακόρεστου πολυεστέρα (μέσου αριθμού μοριακό βάρος)

m_{Δ}^* : Μέσο μοριακό βάρος του επαναλαμβανόμενου δομικού στοιχείου

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

Όπου \overline{X}_n : Μέσος βαθμός πολυμερισμού

p: βαθμός μετατροπής

Το ποσοστό επί της % στο οποίο έχει προχωρήσει η αντίδραση, που υπολογίζεται βάσει του Α.Ο. θεωρείται πολύ αξιόπιστο. Να σημειωθεί ότι χαμηλότερος αριθμός οξέος σημαίνει και μεγαλύτερη μετατροπή.

6.1.5 Υπολογισμός των απωλειών αιθυλενογλυκόλης

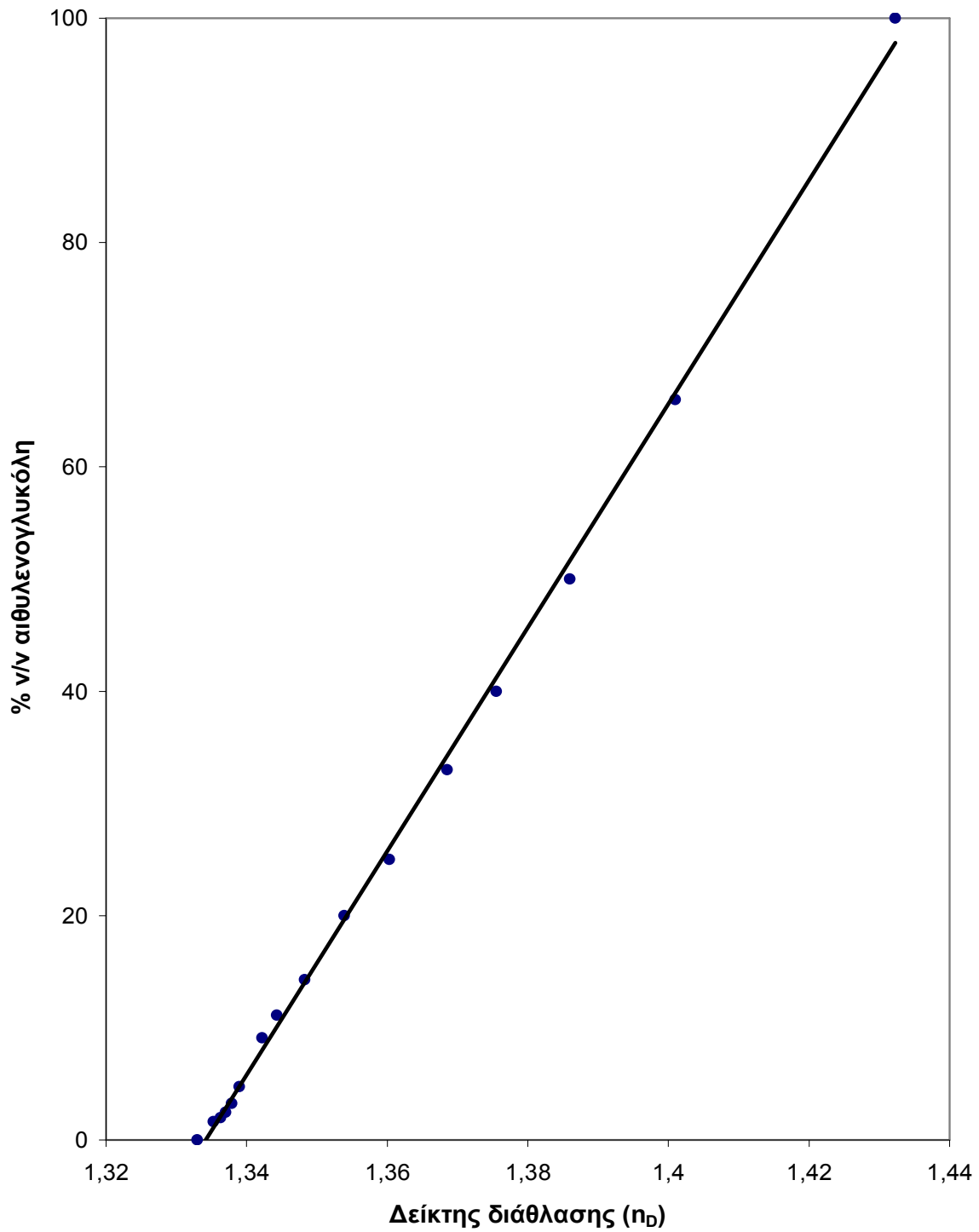
Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, κατά την πολυεστεροποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα μία μικρή ποσότητα γλυκόλης διαφεύγει με τους υδρατμούς. Σε αυτή την περίπτωση η ποσότητα του νερού πρέπει να διορθωθεί μετρώντας το δείκτη διάθλασης του απομακρυνόμενου νερού και προσδιορίζοντας από την καμπύλη βαθμονόμησης την ποσότητα της γλυκόλης που διαφεύγει μαζί με αυτό [8].

Για να παρασταθεί η καμπύλη βαθμονόμησης μετρήθηκε ο δείκτης διάθλασης (n_D) διαλυμάτων νερού με διαφορετική συγκέντρωση σε αιθυλενογλυκόλη. Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν ενώ στο Σχήμα 6.2 παριστάνεται η καμπύλη βαθμονόμησης. [8]

Πίνακας 6.5 Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης διαλυμάτων αιθυλενογλυκόλης σε απιονισμένο νερό

n_D	% v/v Αιθυλενογλυκόλη
1,3330	0,00
1,3353	1,64
1,3363	1,96
1,3370	2,44
1,3379	3,23
1,3390	4,76
1,3422	9,10
1,3443	11,11
1,3483	14,29
1,3539	20,00
1,3603	25,00
1,3685	33,00
1,3755	40,00
1,3860	50,00
1,4010	66,00
1,4323	100,00

Γράφημα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης βάσει του δείκτη διάθλασης



Σχήμα 6.2: Καμπύλη βαθμονόμησης

6.1.6 Μέτρηση παραγόμενου νερού - Κινητική επεξεργασία της πολυεστεροποίησης

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις από την χρονική παρακολούθηση της παραγωγής του νερού (σε μία σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων) και άρα μεταβολής της συγκέντρωσης των -COOH και με κατάλληλη επεξεργασία των μετρήσεων αυτών, με τη βοήθεια αλγορίθμου, σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις για την κάθε σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων ξεχωριστά. Η κάθε γραφική παράσταση έχει για τεταγμένη τον χρόνο και για τεταγμένη τον όρο $0,5[C_a^{-2} - C_{a0}^{-2}]$, αφού στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν δεν χρησιμοποιήθηκε καταλύτης.

Η ανάλυση αυτή έγινε με βάση την εξίσωση:

$$k \cdot t = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{C_a^2} - \frac{1}{C_{a0}^2} \right]$$

Η γραφική παράσταση που προκύπτει είναι ευθεία με κλίση την σταθερά ταχύτητας, k .

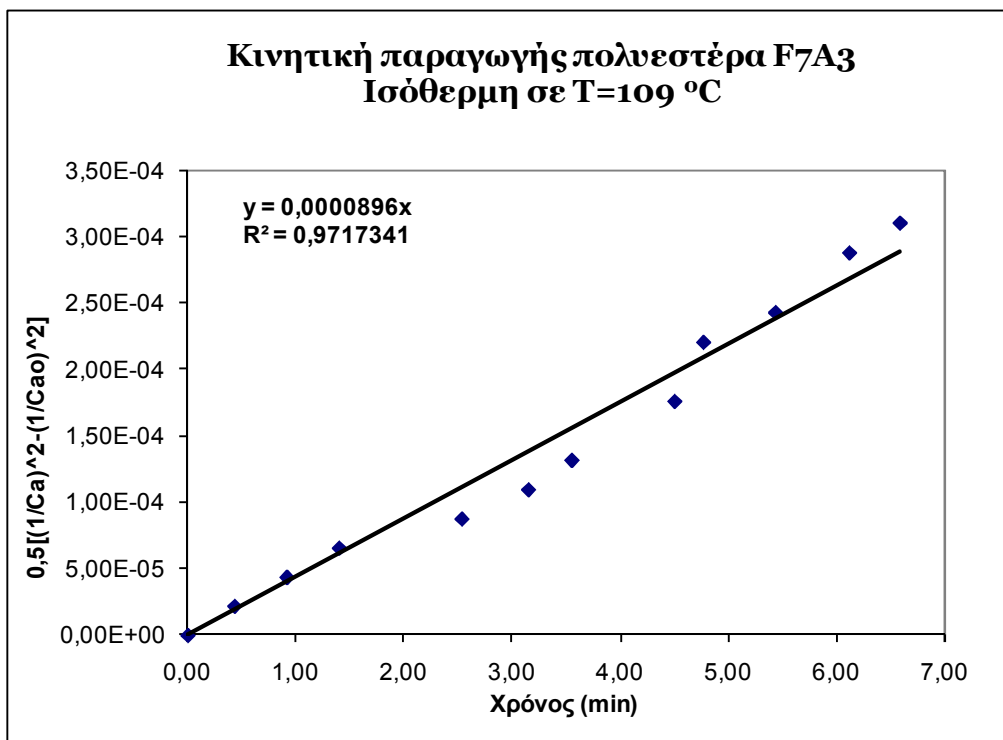
Τονίζεται ότι η σταθερά ταχύτητας (k) αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία και προκύπτει από αντίστοιχες ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης μιας δραστικής ομάδας (-COOH).

Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζεται ενδεικτικά ο Πίνακας 6.6 των πειραματικών μετρήσεων, ο οποίος περιλαμβάνει τις μετρήσεις του παραγόμενου νερού και το Σχήμα 6.3, στο οποίο παρουσιάζεται το θερμικό πρόγραμμα και η παραγωγή νερού κατά την πολυεστεροποίηση για την περίπτωση του ακόρεστου πολυεστέρα F7A3. Οι πίνακες πειραματικών μετρήσεων κατά την πολυεστεροποίηση των υπολοίπων ακόρεστων πολυεστέρων δίνονται στο Παράρτημα Δ.

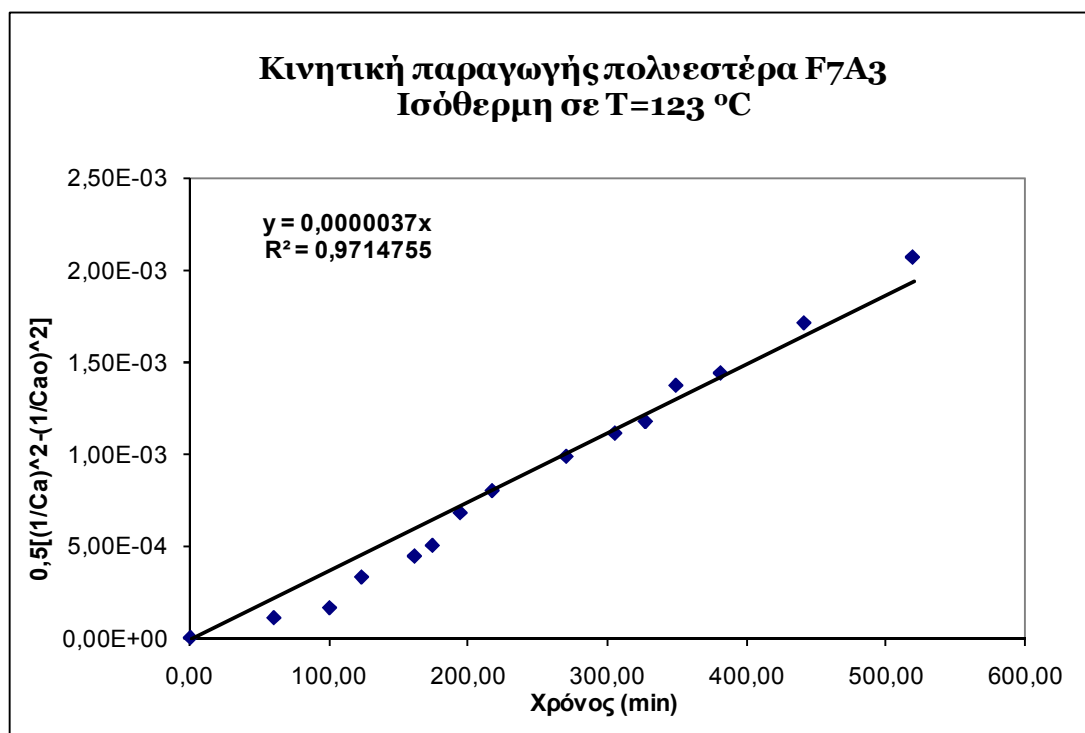
Στα Σχήματα 6.4, 6.5, 6.6 και 6.7 παριστάνονται οι κινητικές πολυεστεροποίησης του πολυεστέρα F5PA3 σε θερμοκρασίες 109, 123, 135 και 155 °C αντίστοιχα. Οι κινητικές πολυεστεροποίησης των υπολοίπων πολυεστέρων στις αντίστοιχες θερμοκρασίες τους δίνονται στο Παράρτημα Δ.

Πίνακας 6.6: Κινητική πολυεστεροποίησης του F7A3

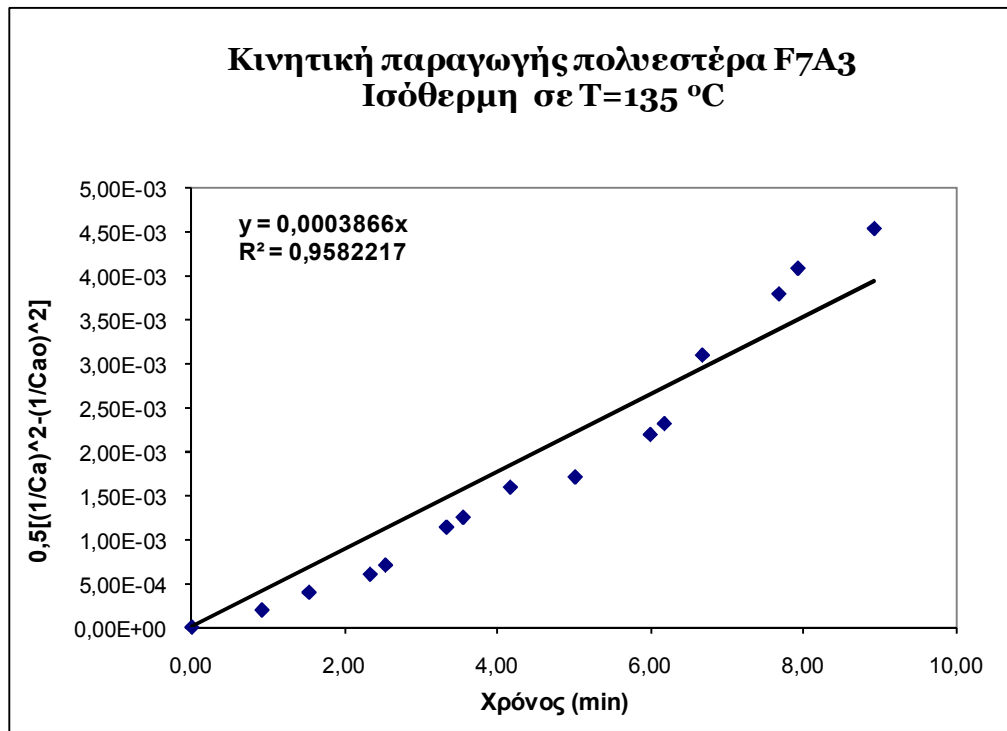
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F7A3														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H ₂ O	η _D	Διαρροή H ₂ O βίαια η _D	Συνολικό παραγόμενο H ₂ O (ml)	x ₀	X ⁰ -X ₀	y=X ⁰ /18	C ₀₀	C ₂ =C ₀₀ -y	[1-C ₀] ²	0.5[(1-C ₀) ² +1/C ₀₀] ²
°C	K	τ (min)	t (sec)											
19	292	0,0												
32	305	12,0												
50	323	20,0												
65	338	29,0												
77	350	39,0												
80	353	52,0												
86	359	60,0												
92	365	68,0												
95	368	79,0												
100	373	91,0												
105	378	100,0												
108	381	198,0		7	1,343	6,383	6,4							
109	382	198,5	0	1,5	1,3501	1,262	7,6	1,262	0,0	0,00	5,99	5,99	0,027914	0,00E+00
109	382	198,9	26	1,6	1,3501	1,346	7,7	1,262	0,1	0,00	5,99	5,98	0,027958	2,18E-05
109	382	199,4	55	1,7	1,3501	1,430	7,8	1,262	0,2	0,01	5,99	5,98	0,028002	4,37E-05
109	382	199,9	84	1,8	1,3501	1,514	7,9	1,262	0,3	0,01	5,99	5,97	0,028046	6,56E-05
109	382	201,0	152	1,9	1,3501	1,598	8,0	1,262	0,3	0,02	5,99	5,97	0,028089	8,76E-05
109	382	201,7	189	2	1,3501	1,682	8,1	1,262	0,4	0,02	5,99	5,96	0,028134	1,10E-04
109	382	202,1	213	2,1	1,3501	1,766	8,1	1,262	0,5	0,03	5,99	5,96	0,028178	1,32E-04
109	382	203,0	270	2,3	1,3501	1,934	8,3	1,262	0,7	0,04	5,99	5,95	0,028266	1,76E-04
109	382	203,3	286	2,5	1,3501	2,103	8,5	1,262	0,8	0,05	5,99	5,94	0,028355	2,21E-04
109	382	203,9	326	2,6	1,3501	2,187	8,6	1,262	0,9	0,05	5,99	5,93	0,0284	2,43E-04
109	382	204,6	367	2,8	1,3501	2,355	8,7	1,262	1,1	0,06	5,99	5,92	0,02849	2,88E-04
109	382	205,1	395	2,9	1,3501	2,439	8,8	1,262	1,2	0,07	5,99	5,92	0,028535	3,10E-04
109	382	205,4	415	3,6	1,3501	3,028	9,4	1,262	1,8	0,10	5,99	5,89	0,028853	4,69E-04
109	382	206,1	457	3	1,3501	2,523	8,9	1,262	1,3	0,07	5,99	5,92	0,02858	3,33E-04
113	386	216,4		4,5	1,353	3,655	13,4							
115	388	231,4		3,6	1,354	2,888	17,0							
118	391	246,4		5,2	1,349	4,431	22,2							
119	392	256,0		4,6	1,349	3,919	26,8							
120	393	267,3		5,4	1,349	4,601	32,2							
121	394	273,3		4	1,351	3,328	35,5							
122	395	273,8	0	0,3	1,351	0,250	35,8	0,25	0,0	0,00	4,42	4,42	0,05114	0,00E+00
122	395	274,8	60	0,5	1,351	0,416	36,0	0,25	0,2	0,01	4,41	4,40	0,051571	1,08E-04
122	395	275,5	100	0,6	1,351	0,499	36,0	0,25	0,2	0,01	4,41	4,39	0,051788	1,63E-04
122	395	275,9	123	0,9	1,351	0,749	36,3	0,25	0,5	0,03	4,39	4,37	0,052448	3,30E-04
122	395	276,5	161	1,1	1,351	0,915	36,4	0,25	0,7	0,04	4,39	4,35	0,052895	4,44E-04
122	395	276,7	174	1,2	1,351	0,999	36,5	0,25	0,7	0,04	4,38	4,34	0,053121	5,02E-04
122	395	277,0	194	1,5	1,351	1,248	36,8	0,25	1,0	0,06	4,37	4,31	0,053806	6,79E-04
122	395	277,4	217	1,7	1,351	1,415	36,9	0,25	1,2	0,06	4,36	4,29	0,054271	8,00E-04
122	395	278,3	270	2	1,351	1,664	37,2	0,25	1,4	0,08	4,34	4,26	0,054979	9,86E-04
122	395	278,9	305	2,2	1,351	1,831	37,4	0,25	1,6	0,09	4,33	4,25	0,055459	1,11E-03
122	395	279,3	327	2,3	1,351	1,914	37,4	0,25	1,7	0,09	4,33	4,24	0,055701	1,18E-03
122	395	279,6	349	2,6	1,351	2,163	37,7	0,25	1,9	0,11	4,32	4,21	0,056438	1,37E-03
123	396	280,2	381	2,7	1,351	2,247	37,8	0,25	2,0	0,11	4,31	4,20	0,056687	1,44E-03
123	396	281,2	441	3,1	1,351	2,580	38,1	0,25	2,3	0,13	4,29	4,16	0,057698	1,71E-03
123	396	282,5	519	3,6	1,351	2,996	38,5	0,25	2,7	0,15	4,27	4,12	0,059001	2,07E-03
125	398	305,5		5,6	1,348	4,827	40,4							
127	400	312,0		4	1,339	3,807	44,2							
130	403	322,0		3,2	1,342	2,950	47,1							
138	411	328,0		3,6	1,3339	3,609	50,7							
139	412	335,0		2,2	1,3341	2,201	52,9							
132	405	345,0		3,8	1,3489	3,242	56,2							
135	408	345,6	0	0,7	1,342	0,645	47,8	0,645	0,0	0,00	3,76	3,76	0,070867	0,00E+00
135	408	346,5	55	0,9	1,342	0,830	47,9	0,645	0,2	0,01	3,75	3,74	0,071646	1,96E-04
135	408	347,1	92	1,1	1,342	1,014	48,1	0,645	0,4	0,02	3,74	3,72	0,072438	3,96E-04
135	408	347,9	140	1,3	1,342	1,198	48,3	0,645	0,6	0,03	3,73	3,70	0,073243	6,02E-04
135	408	348,1	152	1,4	1,342	1,291	48,4	0,645	0,6	0,04	3,72	3,68	0,073651	7,06E-04
135	408	348,9	200	1,8	1,342	1,659	48,8	0,645	1,0	0,06	3,70	3,64	0,075317	1,14E-03
135	408	349,2	213	1,9	1,342	1,751	48,9	0,645	1,1	0,06	3,70	3,63	0,075742	1,25E-03
135	408	349,8	250	2,2	1,342	2,028	49,1	0,645	1,4	0,08	3,68	3,60	0,077039	1,59E-03
135	408	350,6	301	2,3	1,342	2,120	49,2	0,645	1,5	0,08	3,67	3,59	0,077479	1,71E-03
135	408	351,6	360	2,7	1,342	2,489	49,6	0,645	1,8	0,10	3,65	3,55	0,079277	2,19E-03
135	408	351,8	371	2,8	1,342	2,581	49,7	0,645	1,9	0,11	3,65	3,54	0,079736	2,32E-03
136	409	352,3	401	3,4	1,342	3,134	50,3	0,645	2,5	0,14	3,62	3,48	0,082577	3,10E-03
136	409	353,3	461	3,9	1,342	3,595	50,7	0,645	2,9	0,16	3,59	3,43	0,085062	3,79E-03
136	409	353,5	476	4,1	1,342	3,779	50,9	0,645	3,1	0,17	3,58	3,41	0,086088	4,08E-03
136	409	354,5	536	4,4	1,342	4,056	51,2	0,645	3,4	0,19	3,57	3,38	0,087662	4,53E-03
139	412	364,5		3	1,3535	2,422	53,6							
141	414	372,5		3,2	1,3542	2,561	56,2							
143	416	382,0		3,5	1,351	2,912	59,1							
145	418	400,0		3,9	1,351	3,245	62,3							
149	422	410,5		4,6	1,35	3,873	66,2							
153	426	425,5		5,2	1,433	0,077	66,3							
155	428	430,0	0	0,3	1,3542	0,240	66,4	0,2	0,0	0,00	2,72	2,72	0,135206	0,00E+00
155	428	430,8	45	0,7	1,3542	0,560	66,7	0,2	0,3	0,02	2,70	2,68	0,138813	9,11E-04
155	428	431,2	70	1	1,3542	0,800	67,0	0,2	0,6	0,03	2,69	2,66	0,141614	1,63E-03
155	428	431,5	92	1,1	1,3542	0,880	67,1	0,2	0,6	0,04	2,68	2,65	0,142566	1,88E-03
155	428	431,8	110	1,3	1,3542	1,040	67,2	0,2	0,8	0,04	2,68	2,63	0,1445	2,38E-03
155	428	432,8	165	1,7	1,3542	1,360	67,5	0,2	1,1	0,06	2,66	2,60	0,148488	3,44E-03
155	428	433,8	225	2	1,3542	1,600	67,8	0,2	1,4	0,08	2,64	2,57	0,151588	4,27E-03
155	428	434,6	276	2,1	1,3542	1,680	67,9	0,2	1,4	0,08	2,64	2,56	0,152643	4,56E-03
155	428	435,8	350	2,7	1,3542	2,161	68,3	0,2	1,9	0,11	2,61	2,51	0,15921	6,37E-03
155	428	436,7	400	2,9	1,3542	2,321	68,5	0,2	2,1	0,12	2,60	2,49	0,161494	7,01E-03
155	428	437,6	458	3,3	1,3542	2,641	68,8	0,2	2,4	0,13	2,59	2,45	0,166211	8,35E-03
156	429	447,6		2,6	1,352	2,138	71,0							
157	430	454,6		3,4	1,3481	2,927	73,9							
158	431	466,6		3	1,3535	2,422	76,3							
159	432	474,6		4,2	1,3456	3,721	80,0							
161	434	482,4		3	1,35	2,526	82,6							
162	435	493,5		3,2	1,3481	2,755	85,3							
163	436	503,6		3	1,352	2,466	87,8							
164	437	515,3		3,8	1,3451	3,385	91,2							



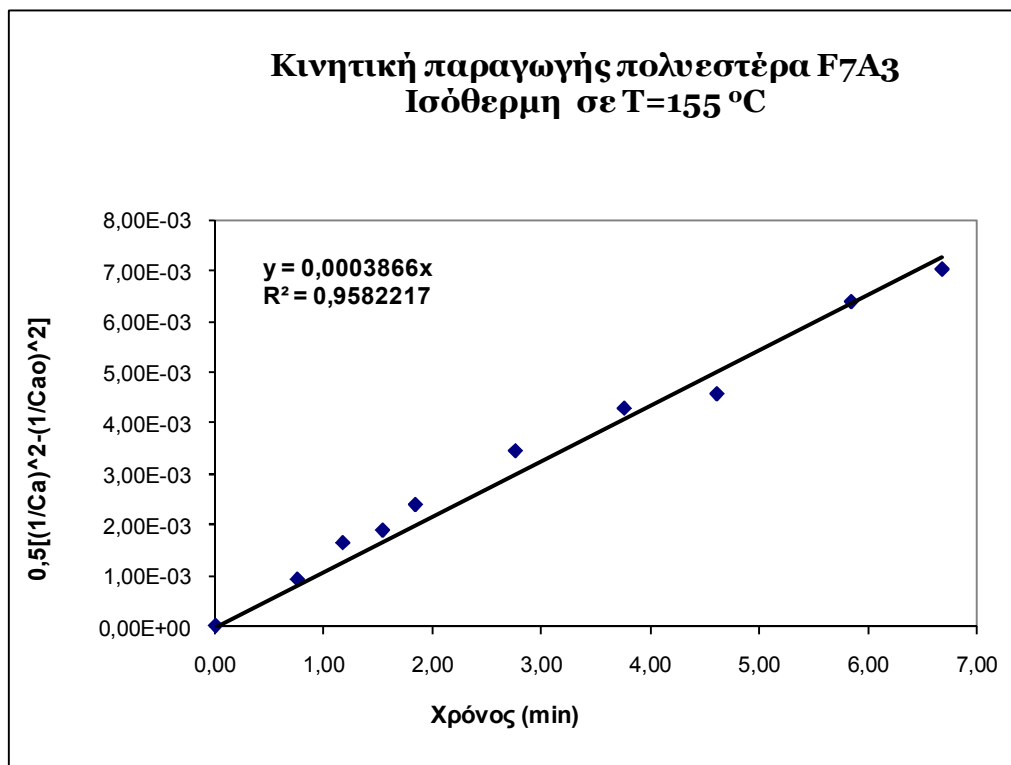
Σχήμα 6.4 Κινητική πολυεστεροποίησης του F7A3



Σχήμα 6.5 Κινητική πολυεστεροποίησης του F7A3



Σχήμα 6.6 Κινητική πολυεστεροποίησης του F7A3



Σχήμα 6.7 Κινητική πολυεστεροποίησης του F7A3

6.1.7 Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και παράγοντα συχνότητας βάσει εξίσωσης Arrhenius

Αφού υπολογιστεί η σταθερά ταχύτητας k στις διάφορες θερμοκρασίες όπως αναλυτικά περιγράφεται στη προηγούμενη παράγραφο, ακολούθως μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_a και ο παράγοντας συχνότητας k_0 βάσει της εξίσωσης Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

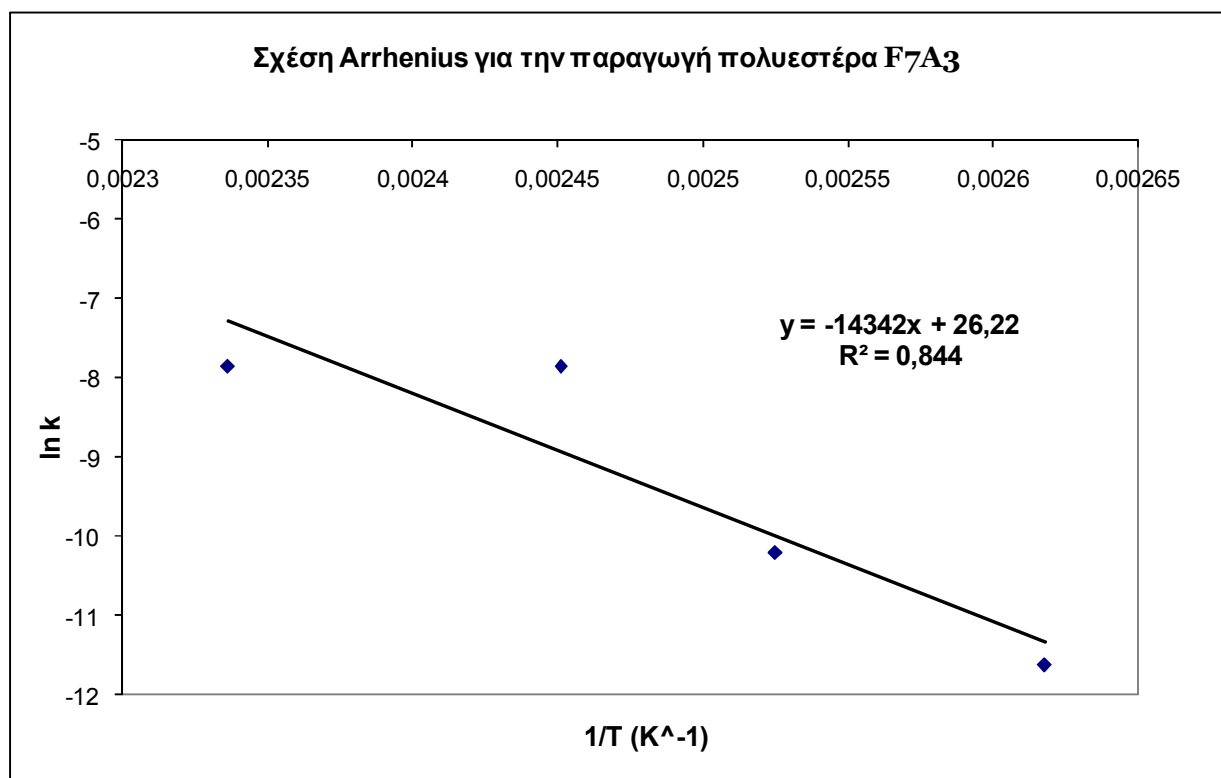
όπου $R=1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}\text{.grad}^{-1}$

Γίνεται λοιπόν διαγραμματική παράσταση με συντεταγμένες $\ln k$ και $1/T$ για όλα τα ζεύγη τιμών (k , T) που διαθέτουμε σε κάθε πείραμα. Από την κλίση της ευθείας που σχεδιάζεται, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης και από την τομή της ευθείας με τον άξονα των y τον παράγοντα συχνότητας.

Στο Σχήμα 6.8 φαίνεται η διαγραμματική παράσταση της εξίσωσης Arrhenius για την πολυεστεροποίηση του πολυεστέρα F7A3. Οι αντίστοιχες διαγραμματικές παραστάσεις για τις υπόλοιπες περιπτώσεις πολυεστεροποίησης δίνονται στο Παράρτημα Δ.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι γραφικές παραστάσεις προέκυψαν αφού προηγουμένως έγινε επιλογή των σημείων εκείνων που συμφωνούν με τις βασικές αρχές της χημικής κινητικής (αρνητική κλίση, θετική ενέργεια ενεργοποίησης, λογικά αποτελέσματα).

Στον Πίνακα 6.7 φαίνονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων πολυεστεροποίησης (E_a και k_0) για την κάθε περίπτωση. Επίσης, φαίνεται και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 της ευθείας (εξίσωση Arrhenius), που προέκυψε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.



Σχήμα 6.8 Εξίσωση Arrhenius για την πολυεστεροποίηση του F7A3

Πίνακας 6.7 Κινητικές παράμετροι πολυεστεροποίησης

Κωδικός πολυεστέρα	E_a		k_o ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
	kcal/mol	kJ/mol		
F7A3	28,44	118,03	$2,44\cdot 10^{11}$	0,844
F5A5	24,65	102,28	$3,14\cdot 10^{10}$	0,962
F5PA5	24,55	101,67	$5,45\cdot 10^9$	0,999
F5A3PA2	23,31	96,75	$2,96\cdot 10^9$	0,683
F3A7	28,15	116,84	$5,53\cdot 10^{11}$	0,752
F3PA7	27,95	115,98	$1,73\cdot 10^{10}$	0,574
F3A5PA2	22,58	93,72	$2,5\cdot 10^8$	0,999
F3A2PA5	20,58	85,40	$3,94\cdot 10^7$	0,999

Όπου: E_a ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης πολυεστεροποίησης (kcal/mol και kJ/mol)

k_o ο παράγοντας συχνότητας ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) και

R^2 ο συντελεστής συσχέτισης της ευθείας (εξίσωση Arrhenius).

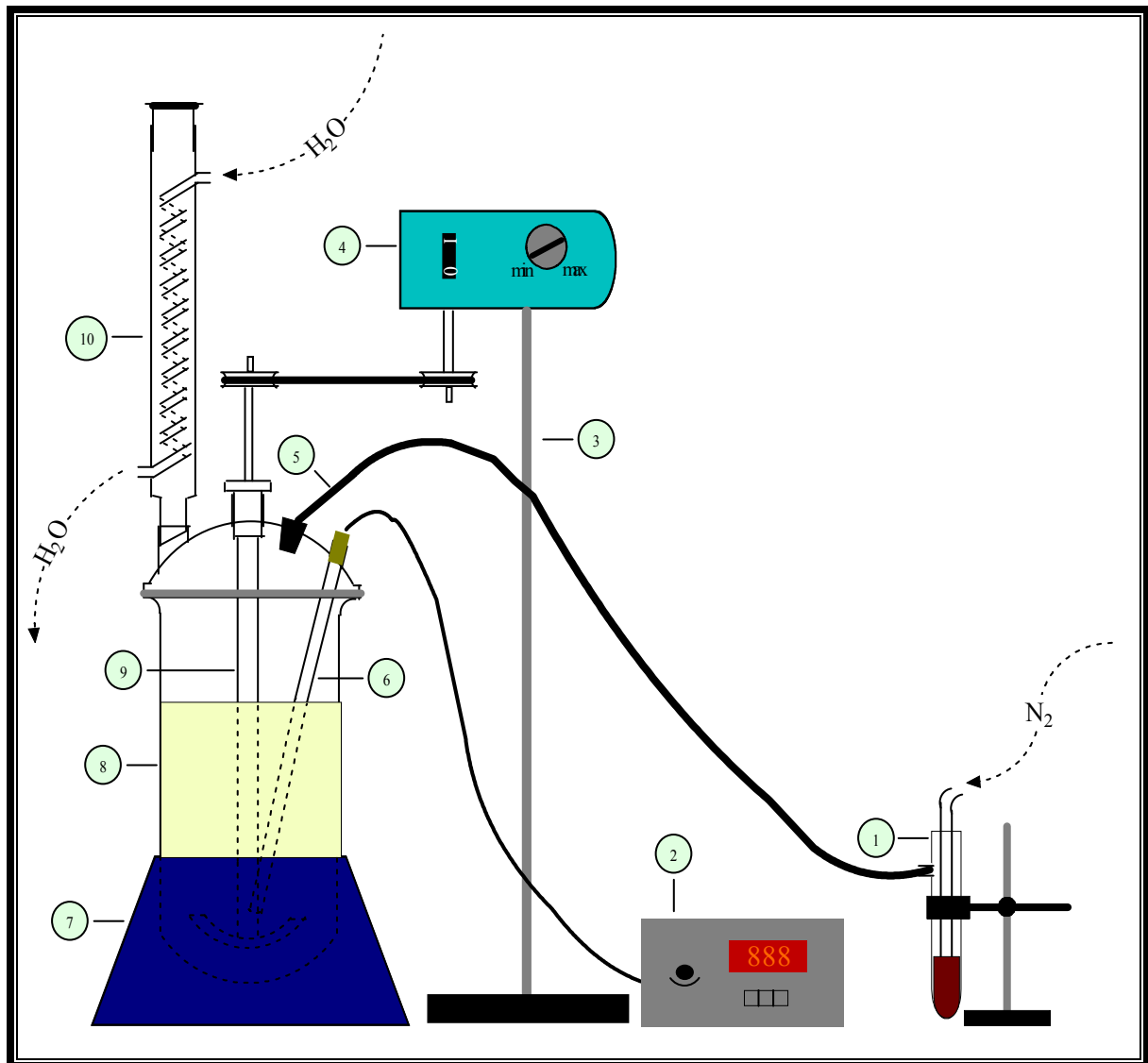
6.1.8 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.7 διακρίνουμε πως οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αναμενόμενες και εμφανίζουν σχετικά μικρό εύρος, καθώς κυμαίνονται από 20,58 ως 28,55 kcal/mol. Ο συντελεστής συσχέτισης, εκτός από τους πολυεστέρες F3PA7 και F5A3PA2, είναι κοντά στην μονάδα, γεγονός που δηλώνει την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Ακόμη πρέπει να αναφερθεί ότι ο πολυεστέρας F3A5PA2 αναθερμάνθηκε εξαιτίας διακοπής ρεύματος, εξαιτίας αυτού του γεγονότος παρουσιάζεται στο θερμικό διάγραμμα μια μεγάλη καμπύλη στην παραγωγή του νερού.

6.2 Ανάμιξη ακόρεστου πολυεστέρα με βινυλικό μονομερές

6.2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της ανάμιξης φαίνεται στο Σχήμα 6.9.



Σχήμα 6.9: Πειραματική διάταξη ανάμιξης

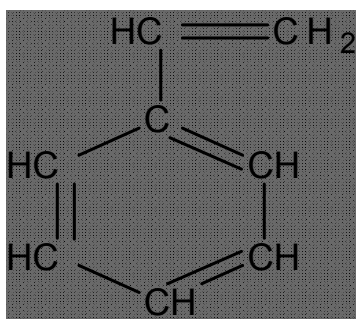
Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται τα σημαντικότερα μέρη από τα οποία αποτελείται η διάταξη, και τα οποία είναι:

- 1) Ειδικά διαμορφωμένη γυάλινη συσκευή (πλυντρίδα), η οποία χρησιμοποιείται για την δέσμευση οξυγόνου που τυχόν περιέχει η παροχή αζώτου, έτσι ώστε να έχουμε απόλυτα αδρανή ατμόσφαιρα στον αντιδραστήρα.

- 2) Συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, να θέτει το ανώτατο όριο θερμοκρασίας και να μετρά τη θερμοκρασία.
- 3) Βάση στήριξης συστήματος μηχανικής ανάδευσης.
- 4) Σύστημα μηχανικής ανάδευσης.
- 5) Παροχή αδρανούς αερίου (N₂) για την επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας.
- 6) Θερμοστοιχείο.
- 7) Ηλεκτρικός μανδύας για τη θέρμανση του αντιδραστήρα.
- 8) Γυάλινος αντιδραστήρας όγκου 1 lt. Διαθέτει κάλυμμα που φέρει τέσσερις οπές. Μία για τον αναδευτήρα, μία για την είσοδο του αδρανούς αερίου, μία για το θερμοστοιχείο και μία για τον ψυκτήρα.
- 9) Αναδευτήρας από teflon με πτερύγια στο κάτω άκρο του για την όσο το δυνατόν καλύτερη ανάμιξη των μονομερών συστατικών.
- 10) Σύστημα δύο ψυκτών για τη συμπύκνωση των ατμών του νερού.

6.2.2 Πειραματική διαδικασία

Μία ποσότητα της αποθηκευμένης πολυεστερικής ρητίνης που έχει παρασκευαστεί στο προηγούμενο στάδιο οδηγείται προς ανάμιξη με το διαλύτη. Στο στάδιο αυτό αναμιγνύεται μία ποσότητα του ακόρεστου πολυεστέρα με το στυρένιο (Σχήμα 6.12), ενώ η υπόλοιπη ποσότητα παραμένει αποθηκευμένη χωρίς ανάμιξη για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετά από αρκετό χρονικό διάστημα (π.χ. δύο μήνες), γιατί διαφορετικά ελλοχεύει ο κίνδυνος να σκληρυνθεί και χωρίς την παρουσία διεγέρτη, ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες.



Σχήμα 6.10 Στυρένιο

Η προς ανάμιξη ρητίνη (250 – 300 g) ζυγίζεται σε ηλεκτρονικό ζυγό και στη συνέχεια μεταφέρεται στην εργαστηριακή διάταξη ανάμιξης μαζί με την

προϋπολογισμένη ποσότητα στυρενίου (30% κ.β. επί του πολυεστέρα) και αναστολέα (υδροκινόνη, σε ποσοστό 0.03% κ.β. επί του στυρενίου).

Η διαδικασία ανάμιξης ξεκινάει με την ρύθμιση και τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του μίγματος στο θερμοκρασιακό εύρος των 60 - 80 °C. Αφού η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί πάνω από τους 60 °C, και μέχρι το πολύ 80 °C, ακολουθεί έντονη ανάδευση για 1 ώρα περίπου οπότε και διακόπτεται η θέρμανση. Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε η θερμοκρασία να μην ανέβει πάνω από τους 90 °C (συνιστάται η διατήρησή της στο θερμοκρασιακό πεδίο που αναφέρθηκε παραπάνω) λόγω του ότι έχει παρατηρηθεί πρόωρο ζελάρισμα της ρητίνης σε θερμοκρασίες πάνω από τους 90 °C, με αποτέλεσμα την στερεοποίησή της. Μετά το τέλος της ανάμιξης, η θέρμανση διακόπτεται και το μίγμα πολυεστέρα - στυρενίου αφήνεται να ψυχθεί.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η αποθήκευση του προϊόντος (ακόρεστος πολυεστέρας με στυρένιο) γίνεται σε ψυχρό και σκοτεινό μέρος (ψυγείο).

Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται για τους πολυεστέρες που έχουν αναμιχθεί με το στυρένιο φαίνονται αμέσως παρακάτω:

F7A3-S

Πολυεστέρας F7A3

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F5A5-S

Πολυεστέρας F5A5

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F5PA5-S

Πολυεστέρας F5PA5

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F5A3PA2-S

Πολυεστέρας F5A3PA2

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F3A7-S

Πολυεστέρας F3A7

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F3PA7-S

Πολυεστέρας FP3A7

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F3A5PA2-S

Πολυεστέρας F3A5PA2

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

F3A2PA5-S

Πολυεστέρας F3A2PA5

Στυρένιο: 30% κ.β. επί του πολυεστέρα

Υδροκινόνη: 0,03% κ.β. επί του στυρενίου

6.3 Ανάμιξη ακόρεστου πολυεστέρα – βινυλικού μονομερούς με πρόσθετο αντιπυρικής προστασίας

6.3.1 Επιλογή προσθέτου

Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 4, υπάρχουν πολλά πρόσθετα, είτε ανόργανες είτε οργανικές ενώσεις, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αντιπυρική προστασία.

Η επιλογή που γίνεται στην παρούσα εργασία είναι το υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$) που είναι ευρέως γνωστό και ως ATH. Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε αυτό το πρόσθετο είναι οι εξής:

- ✓ Έχει χαμηλό κόστος.
- ✓ Δεν είναι τοξικό (συγκρινόμενο με τα άλλα επιβραδυντικά φωτιάς).
- ✓ Έχει διπλή δράση:
 - 1) Μειώνει την παραγωγή του καπνού.
 - 2) Δρα σαν πρόσθετο αντιπυρικής προστασίας.

6.3.2 Πειραματική διαδικασία ανάμιξης

Μετά τη διαδικασία ανάμιξης με το βινυλικό μονομερές ακολουθεί η ανάμιξη με το πρόσθετο. Χρησιμοποιείται όση ποσότητα μίγματος ακόρεστου πολυεστέρα – στυρενίου είναι αναγκαία για την εκάστοτε εφαρμογή και προστίθεται το ATH σε ποσοστό 10% w / w, δηλαδή σε 100 g μίγματος πολυεστέρα – στυρενίου προστίθενται 10 g ATH. Είναι απαραίτητη η πολύ καλή ανάμιξη (με ανάδευση) του πολυεστέρα και του προσθέτου, έτσι ώστε το μίγμα να γίνει ομοιογενές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

7.1 Γενικά – θεωρία της μεθόδου

Η Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου (IR), γνωστή και ως Φασματοσκοπία Υπερύθρου, ανήκει στις οπτικές μεθόδους φυσικής ανάλυσης και είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για τη διερεύνηση της μοριακής συντάξεως (δομής) και ταυτοποίησης οργανικών (κυρίως), αλλά και ανοργάνων ενώσεων, με ευρεία εφαρμογή στην Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία, στη Φαρμακογνωσία και στην ανάλυση φαρμάκων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κλπ. Τέλος, η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιείται περιορισμένα για ποσοτικές αναλύσεις [25, 26].

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στις εξής περιοχές [25, 27]:

- ⊕ Στο εγγύς υπέρυθρο ($13300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- ⊕ Στη θεμελιώδη περιοχή ή απλά υπέρυθρο ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), που είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη στη Χημεία.
- ⊕ Στο άπω υπέρυθρο ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

Η Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου, η οποία προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση [25].

Μία οργανική ένωση είναι δυνατόν να απορροφάει σε μία ή περισσότερες ζώνες (κυματαριθμούς) της περιοχής του υπερύθρου, ανάλογα με τους δυνατούς, διαφορετικούς τρόπους ταλάντωσης των ατόμων της. Οι τελευταίοι είναι οι παρακάτω [28]:

- Δονήσεις τάσης (stretching vibrations): Είναι αυτές κατά τις οποίες τα συνδεδεμένα άτομα πάλλονται μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως

να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες του δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν, γενικά υψηλότερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.

- Δονήσεις κάμψης (bending vibrations): Χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.
- Δονήσεις σείσης (wagging vibrations): Παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.
- Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations): Παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.
- Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations): Παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που την συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibrations) ή παραμόρφωσης (deformation vibrations): Παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος - πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) πλεονεκτεί σε περιπτώσεις, όπως [39]:

(α) Εντοπισμός ασθενών σημάτων.

(β) Μελέτη ουσιών πολύ μικρών συγκεντρώσεων (0.5 %, 20 μg δείγματος).

(γ) Μελέτη υπέρυθρων φασμάτων μονών κρυστάλλων.

(δ) Μελέτη υδατικών διαλυμάτων στην περιοχή μεταξύ 950 και 1550 cm^{-1} .

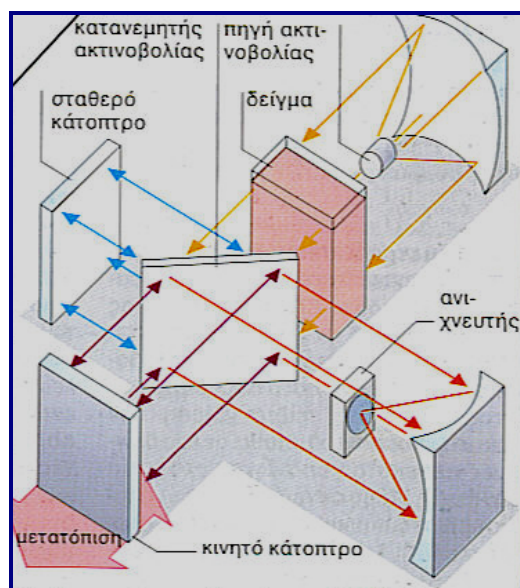
(ε) Δονητική ανάλυση κλπ.

Στις περιπτώσεις που γίνεται μελέτη πολυεστέρων (και γενικότερα πολυμερών) με FTIR, τα φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν είναι πολύ απλά παρόλο το μεγάλο αριθμό ατόμων που υπάρχουν στο μόριο. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους [44]:

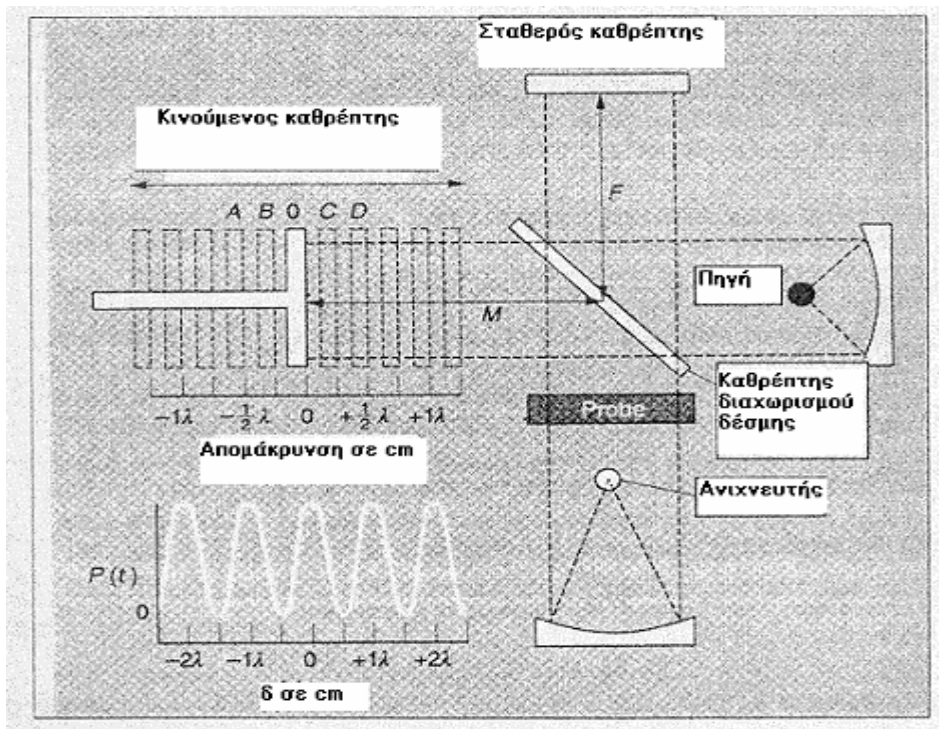
- Πολλές από τις δονήσεις έχουν σχεδόν την ίδια συχνότητα, και γι' αυτό εμφανίζονται στο φάσμα σαν μία κορυφή.
- Λόγω των αυστηρών περιορισμών, πολλές από τις δονήσεις δεν απορροφούν ακτινοβολία και κατά συνέπεια δεν εμφανίζουν κορυφή.

7.2 Αρχή λειτουργίας της συσκευής

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.1 [29] και 7.2, η αρχή λειτουργίας του Φασματοφωτόμετρου Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier βασίζεται σε μία διάταξη (συμβολόμετρο Michelson ή Interferometer), που περιλαμβάνει μια πηγή, έναν ανιχνευτή, έναν διαχωριστή ακτινοβολίας και δύο καθρέφτες. Αναλυτικότερα, μια πηγή συνεχούς εκπομπής που ακτινοβολεί στην περιοχή του υπερύθρου παράγει ακτινοβολία, η οποία συγκεντρώνεται σε μία δέσμη με την βοήθεια ενός κοίλου κάτοπτρου. Η δέσμη αυτή προσπίπτει σε ένα ημιδιαπερατό κάτοπτρο - διαχωριστή ακτινοβολίας, το οποίο έχει την ιδιότητα να χωρίζει την δέσμη σε ένα ανακλώμενο μέρος και ένα που το διαπερνάει, η ισχύς των οποίων είναι η μισή αυτής της αρχικής δέσμης. Στη συνέχεια, η ανακλώμενη δέσμη διατρέχει απόσταση F και ανακλάται από σταθερό κάτοπτρο, ενώ η μη ανακλώμενη δέσμη διατρέχει απόσταση M και ανακλάται από κινούμενο με σταθερή ταχύτητα UM κάτοπτρο. Η κάθε μία από τις δύο προαναφερθείσες δέσμες όταν επιστρέφει στον διαχωριστή διαχωρίζεται εκ νέου σε δύο μέρη (ένα που τον διαπερνάει και ένα που ανακλάται), τα οποία έχουν τώρα το ένα τέταρτο της ισχύος της εκπεμπόμενης από την πηγή δέσμης. Η δέσμη που προέρχεται από τον σταθερό καθρέφτη και διαπερνάει τον διαχωριστή και η δέσμη που προέρχεται από τον κινούμενο καθρέφτη και ανακλάται στον διαχωριστή συντίθενται σε μία δέσμη ισχύος μισής από την αρχική, η οποία διαπερνάει το δείγμα και συλλέγεται στον ανιχνευτή. Ο τελευταίος μετατρέπει το σήμα της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό [25, 27, 40].



Σχήμα 7.1 Τρισδιάστατη απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας του οργάνου



Σχήμα 7.2 Βασική αρχή της λειτουργίας του οργάνου

7.3 Περιγραφή του οργάνου

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.3, τα μέρη που αποτελούν ένα συνηθισμένο όργανο είναι τα ακόλουθα [40]:

(1) Μηχανισμός μετακίνησης του κινούμενου καθρέφτη

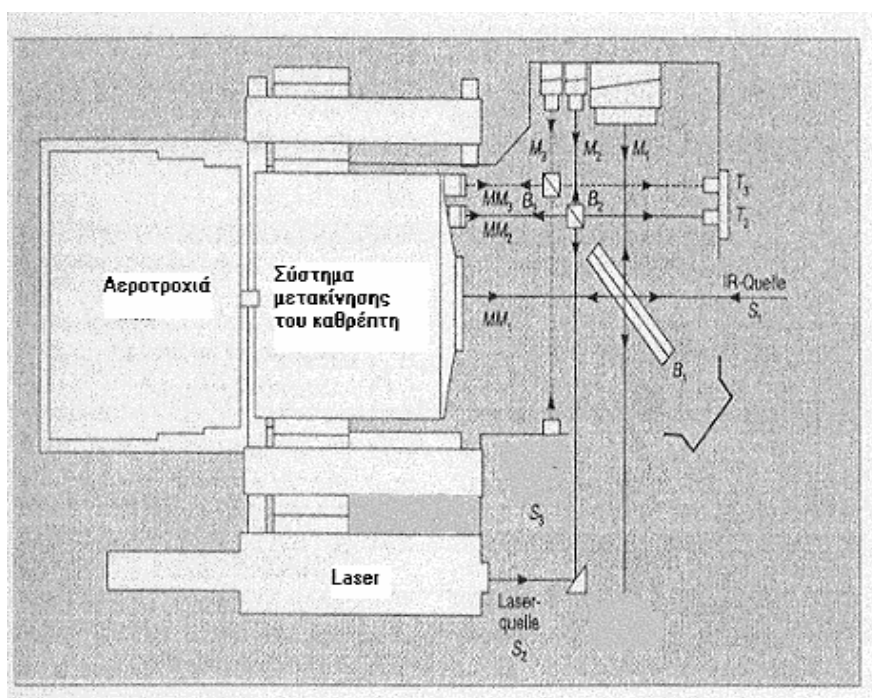
Πρόκειται για μία αεροτροχιά πάνω στην οποία στηρίζεται ο καθρέφτης και έναν ηλεκτρομαγνήτη που μετακινεί τον καθρέφτη με σταθερή ταχύτητα, ανάλογη του ρεύματος που διέρχεται από αυτόν. Το ρεύμα μεταβάλλεται διαρκώς ώστε να διατηρεί σταθερή την ταχύτητα και ταυτόχρονα να είναι κάθε στιγμή γνωστή με ακρίβεια η θέση του καθρέφτη.

(2) Σύστημα ψηφιακής καταγραφής του σήματος

Πρόκειται για ένα κύκλωμα ενεργοποίησης του ανιχνευτή σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το κύκλωμα αυτό παράγει έναν τετραγωνικό παλμό, που επιβάλλεται στον ανιχνευτή για την ακριβή και περιοδική καταγραφή.

(3) Σύστημα που καθορίζει το εύρος κίνησης του καθρέφτη

Το σύστημα αυτό δεν είναι παρά μια διάταξη κινούμενου καθρέφτη με μία πηγή πολυχρωματικής ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού.



Σχήμα 7.3 Κατασκευή τυπικού οργάνου Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

7.4 Πειραματική διαδικασία

Τα προς μελέτη δείγματα (δισκία) παρασκευάστηκαν με την τεχνική πεπιεσμένων δισκίων KBr (KBr pressed tablet technique). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, το πολυμερές (που έχει σκληρυνθεί όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 6.2) σε μορφή κόκκων αναμειγνύεται με βρωμιούχο κάλιο και πρεσάρεται σε μορφή δισκίου. Τα δισκία αυτά παρασκευάζονται λειοτριβώντας σε ειδικό γουδί το πολυμερές δείγμα (περίπου 2 mg) μαζί με KBr (περίπου 100 - 200 mg). Κατόπιν, το μίγμα πιέζεται σε ειδικό καλούπι για περίπου 3 min σε πίεση 8-10 τόνων υπό κενό προς παρασκευή του τελικού δισκίου. Το KBr πρέπει να είναι άνυδρο και για το λόγο αυτό είναι σκόπιμη η ξήρανσή του πριν τη χρησιμοποίησή του, στους 100 οC για μερικές ώρες [26].

Η ίδια διαδικασία, που περιγράφηκε παραπάνω ακολουθήθηκε και για την παρασκευή δείγματος του προσθέτου ATH.

Στην εργασία αυτή τα φάσματα FTIR όλων των υλικών καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX .

7.5 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

Στον Πίνακα 7.1 [30, 31, 32, 33, 34, 51] παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί για τις πολυεστερικές ρητίνες (με ή χωρίς πρόσθετο). Στο σχήμα 7.4 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του ΑΤΗ. Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων χωρίς πρόσθετο, ενώ στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα φάσματα των πολυεστέρων με ΑΤΗ. Στα Σχήματα 7.7 έως 7.13 παρουσιάζονται ανά ζεύγη τα φάσματα των πολυεστέρων (με και χωρίς πρόσθετο).

Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικές ομάδες και αντίστοιχοι κυματαριθμοί για τους πολυεστέρες χωρίς και με πρόσθετο

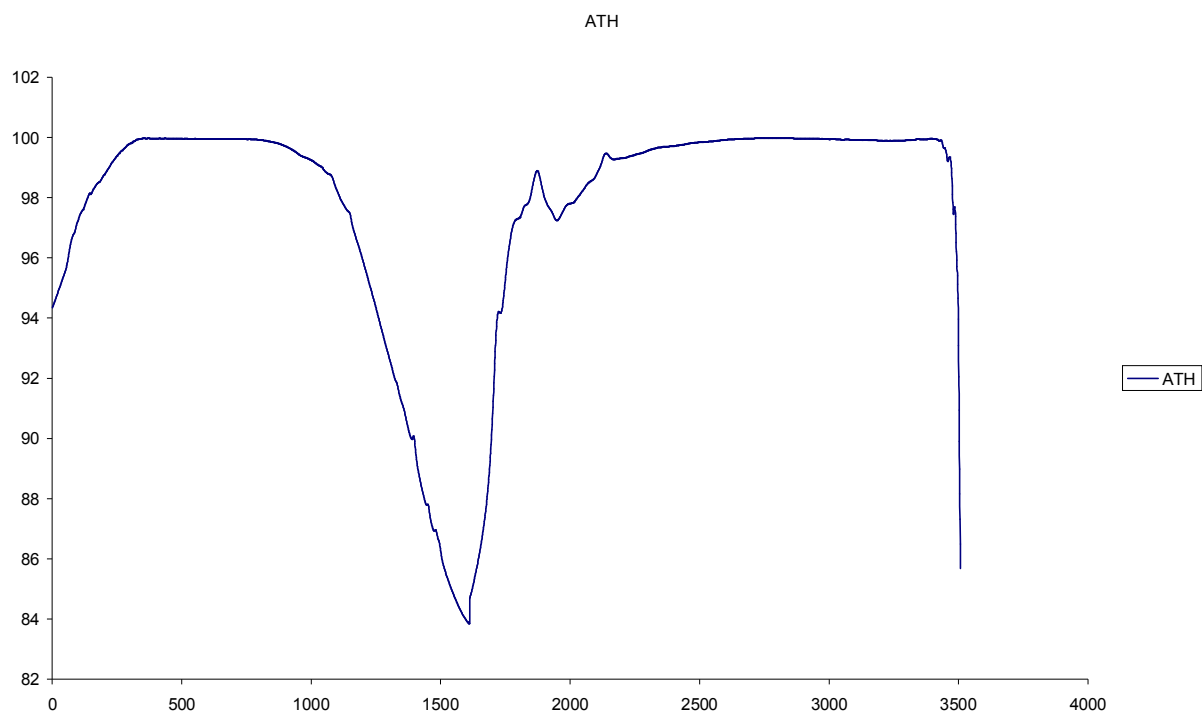
Χαρακτηριστική ομάδα και κυματαριθμός διαπερατότητας (cm^{-1})	F5A5		F5PA5		F5A3PA2		F3A7		F3PA7		F3A5PA2		F3A2PA5		
	-	+ ATH	-	+ ATH	-	+ ATH	-	+ ATH	-	+ ATH	-	+ ATH	-	+ ATH	
-OH (3600-3200)	3485	3527 3462	3500	3525 3470	3440	3383	-	3453	3530	3624 3527	3460	3475	3452	3527 3466	
C-H αρωματικός (stretch) (3024)	-	-	-	-	-	-	-	-	3030	3030	-	-	-	3032	
>CH ₂ , -CH ₃ δονήσεις τάσης (2980-2950)	2960	2960	2960	2960	2962	2958	2945	-	2960	2958	2962	2962	2958	2960	
≡C-H δονήσεις τάσης (2890-2850)	2890	2890	-	-	2873	-	2875	-	2890	2890	2880	2890	2887	2890	
COOH (>C=O) (1736-1726)	1734	1734	1730	1730	1730	1732	1735	1730	1730	1730	1731	1730	1730	1730	
C=C, δονήσεις τάσης	(1650-1600)	1645	1645	1600	1600	1647	1605	-	-	1600	1600	1602	-	1600	1600
	(1450-1440)	1456	1456	1450	-	1454	1452	1462	1463	1450	1452	1458	1456	1452	1451
C-C δονήσεις τάσης στον βενζολικό δακτύλιο	(1480)	1495	-	1490	1490	1490	1495	-	-	1494	1491	-	1494	-	
	(1400)	1383	1375	1380	1380	1382	1380	1388	1390	1375	1373	1382	1380	1380	1377
C _{sp3} -O (εστέρας) (1330-1200)	1300 1265	1305 1265	1290	1290	1290	1292	1276	-	1288	1286	1288	1296	1286	1290	
C _{sp3} -O (αλκοόλη) (1200-1100)	1157	1158	1140	1140	1155	1152	1176	1174	1136	1139	1143	1193	1170	1171	
C-H 'in plane' δονήσεις (1080-1036)	1075 1048	1035 1080	1045 1070	1075	1080	1045	1080	1080	1072 1045	1074	1074	1078	1074	1040	

C-H δονήσεις παραμόρφωσης 'out of plane' μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο (876)		880	880	885	885	889	877	-	-	879	877	880	-	879	880
C-H δονήσεις παραμόρφωσης 'out of plane' 2 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο (815)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-H δονήσεις παραμόρφωσης 'out of plane' 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο (750)		775	745	745	775	750	752	750	-	744	744	750	752	744	744
C-H δονήσεις παραμόρφωσης 'out of plane' 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	(700)	705	705	-	-	704	704	704	-	704	704	705	705	704	702
	(666)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Η περιοχή απορρόφησης για την αντίστοιχη ομάδα που δίνεται στη βιβλιογραφία.

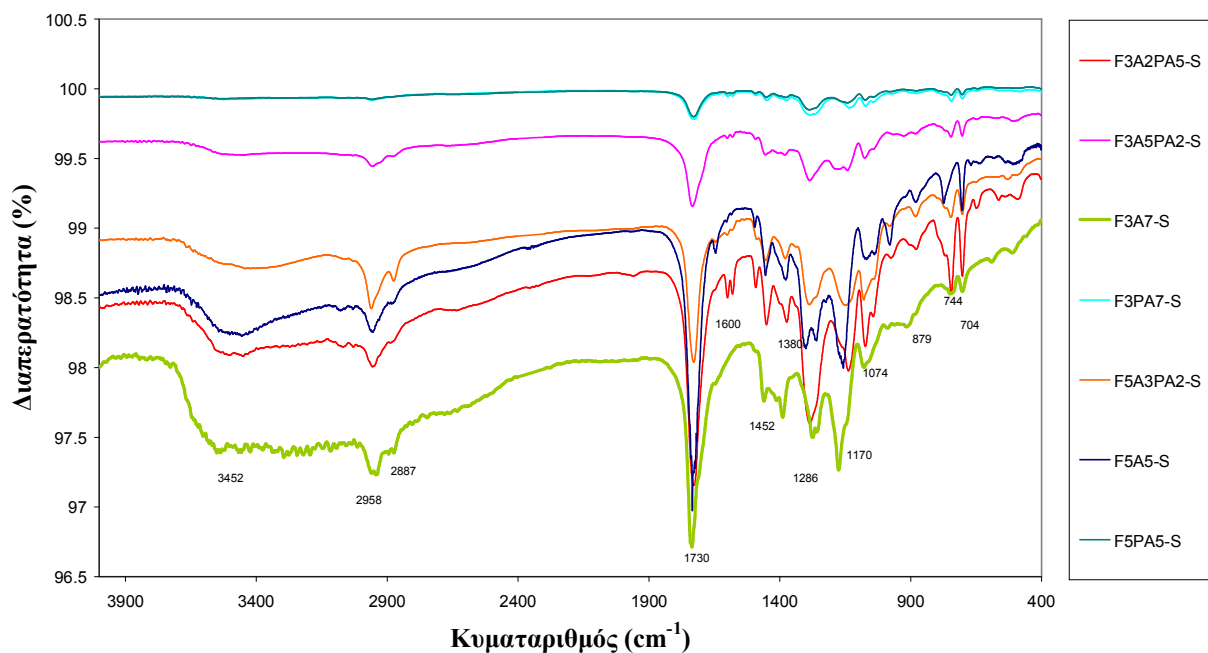
** Ο κυματαριθμός απορρόφησης της αντίστοιχης ομάδας που εμφανίζει ο πολυεστέρας.

α: πολύ ασθενής κορυφή.



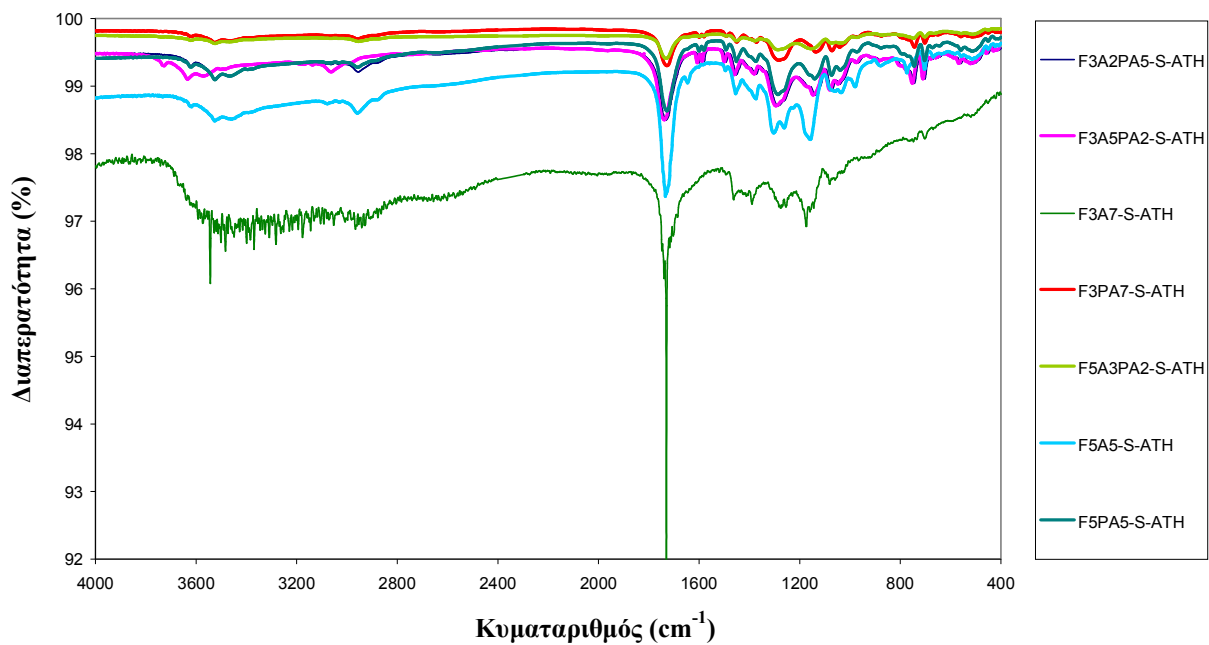
Σχήμα 7.4 Φάσματα απορρόφησης ATH

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟ

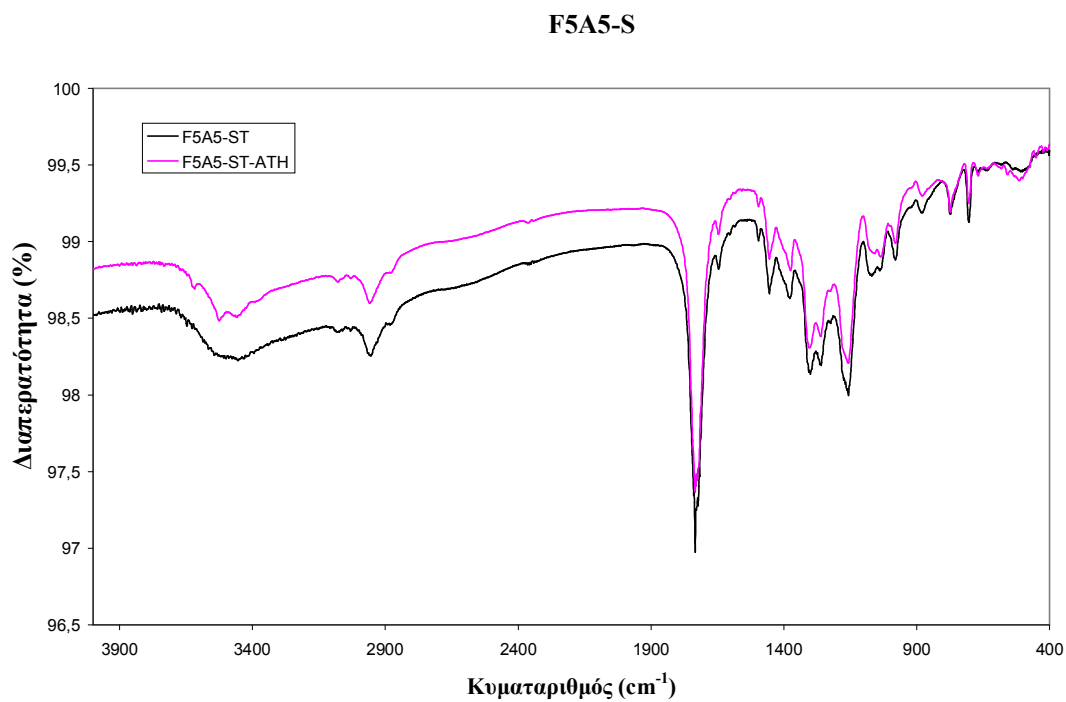


Σχήμα 7.5 Φάσματα απορρόφησης πολυεστέρων χωρίς πρόσθετο

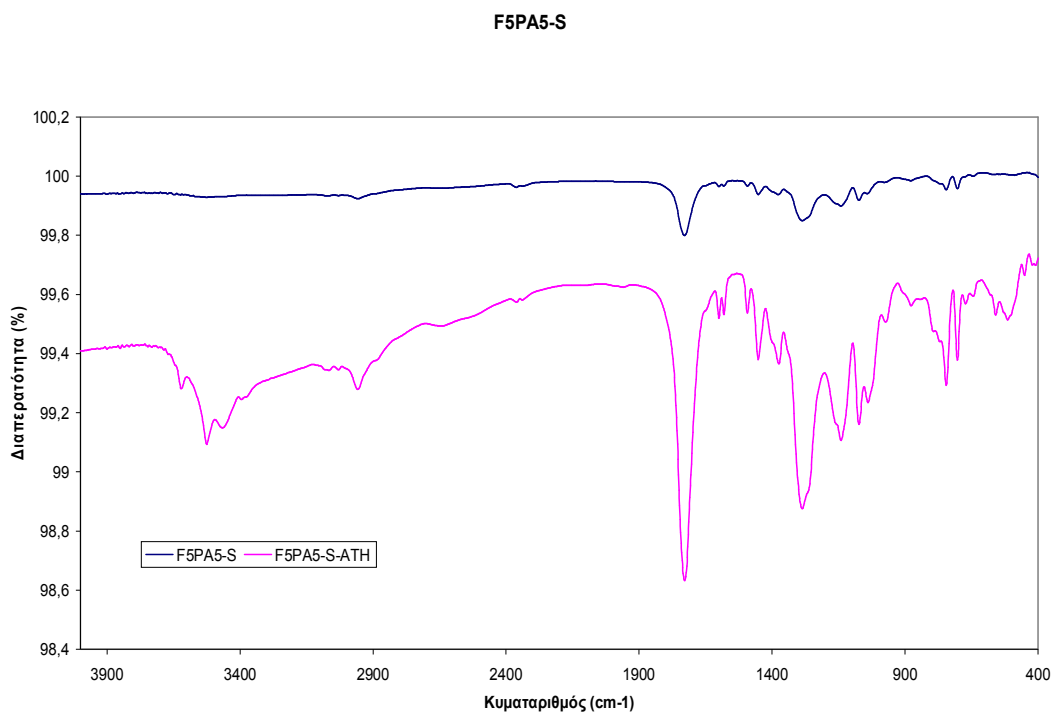
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΑΤΗ



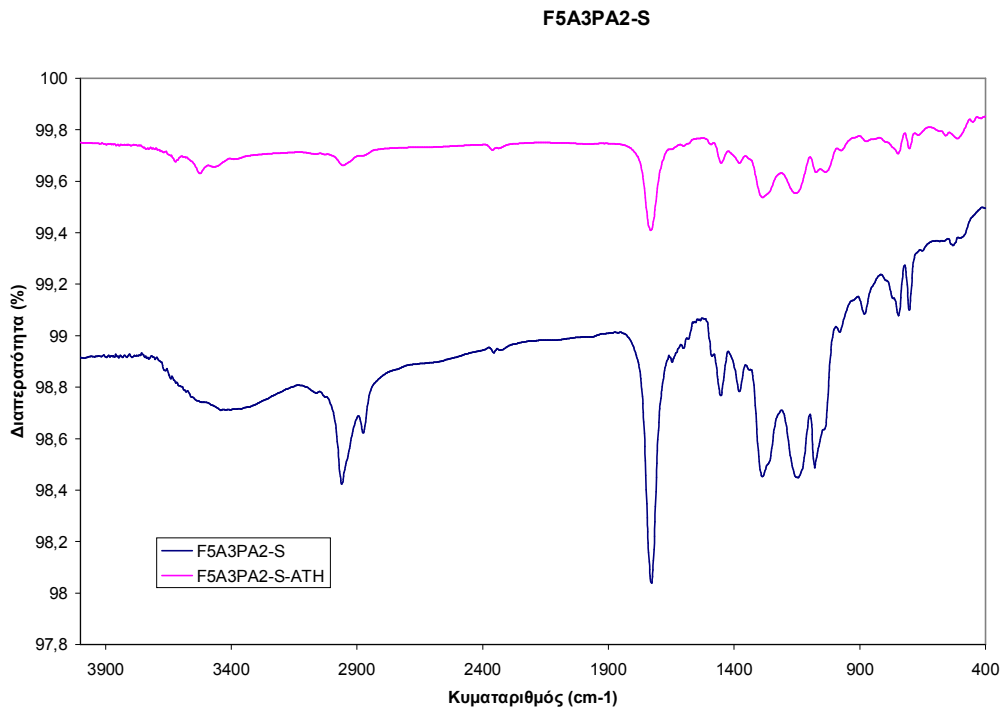
Σχήμα 7.6 Φάσματα απορρόφησης πολυεστέρων με πρόσθετο



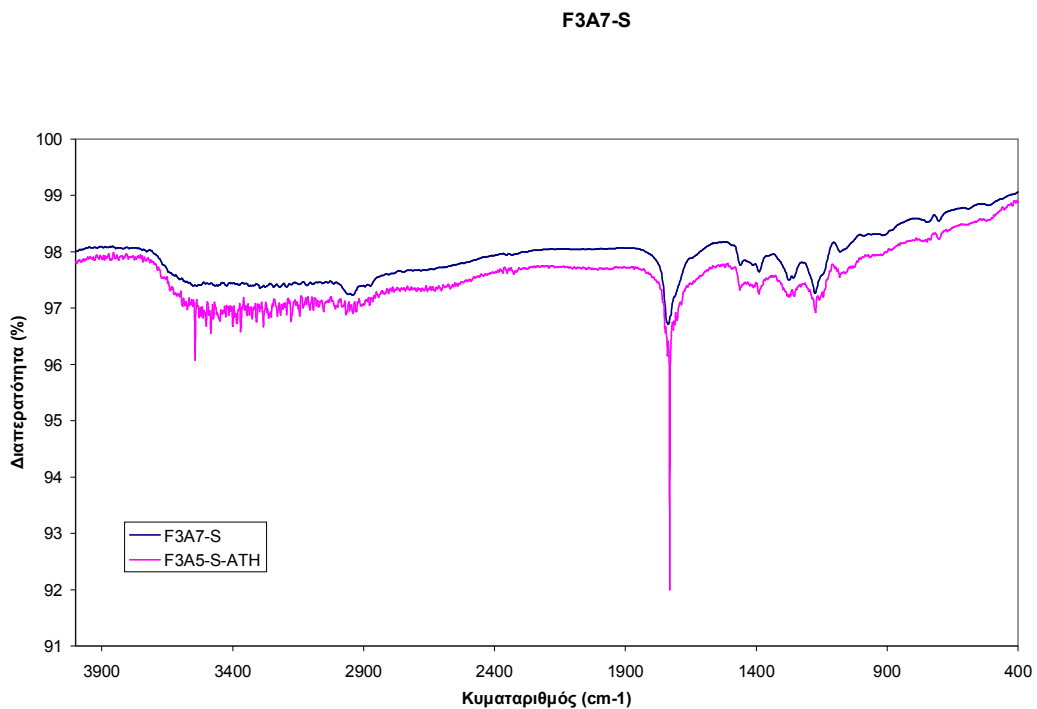
Σχήμα 7.7 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F5A5-S και F5A5-S-ATH



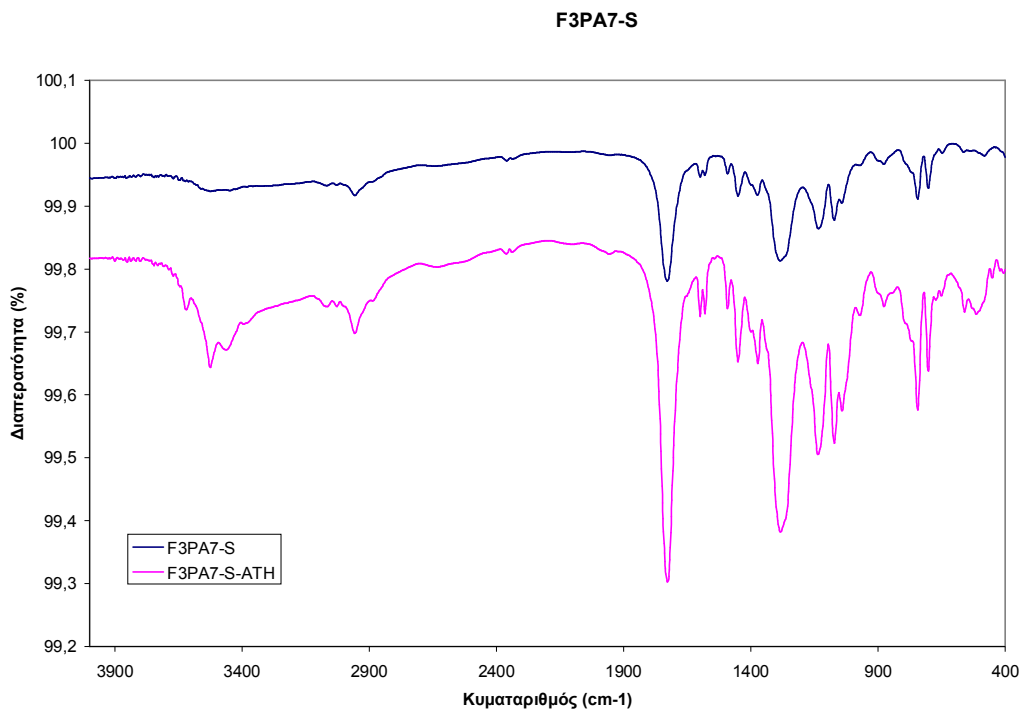
Σχήμα 7.8 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F5PA5-S και F5PA5-S-ATH



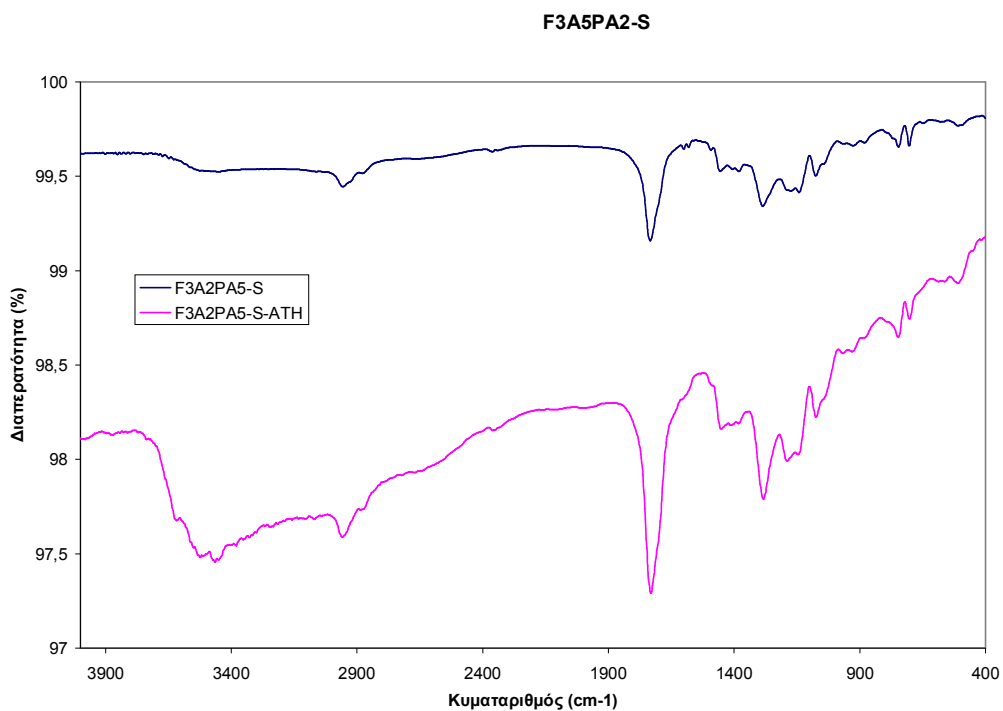
Σχήμα 7.9 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F5A3PA2-S και F5A3PA2-S-ATH



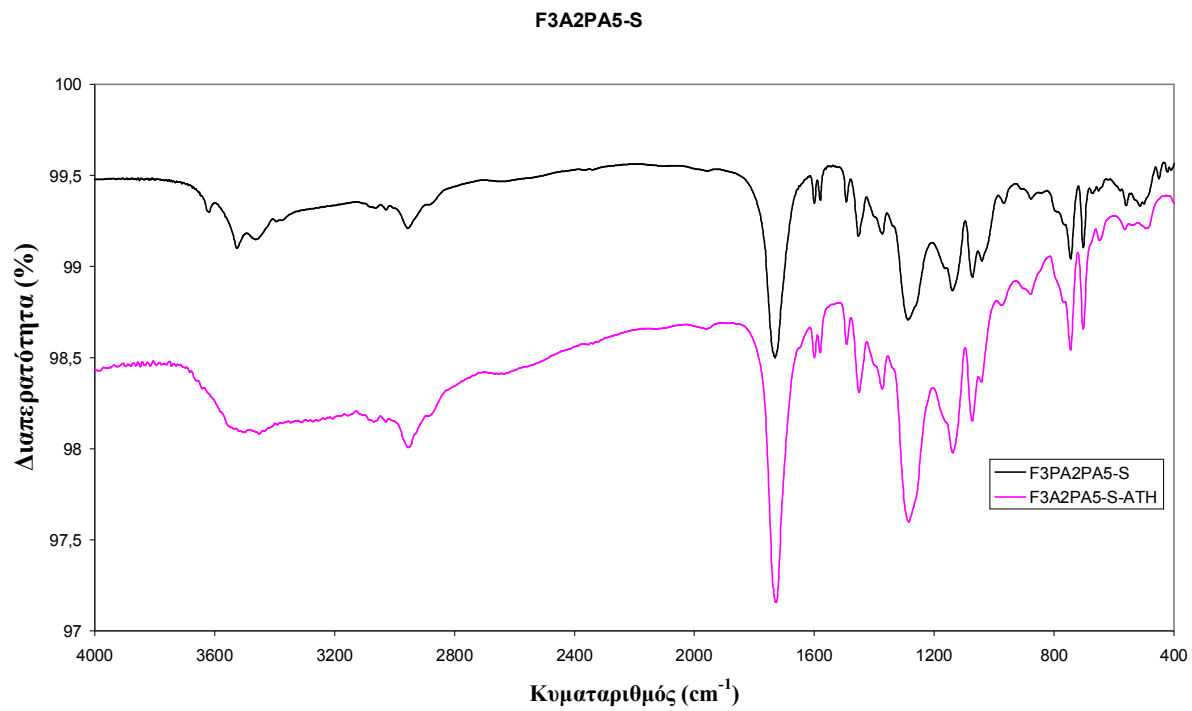
Σχήμα 7.10 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F3A7-S και F3A7-S-ATH



Σχήμα 7.11 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F3PA7-S και F3PA7-S-ATH



Σχήμα 7.12 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F3A5PA2-S και F3A5PA2-S-ATH



Σχήμα 7.13 Φάσματα απορρόφησης των πολυεστέρων F3A2PA5-S και F3A2PA5-S-ATH

7.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων

- Μετά την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης συμπεραίνονται τα παρακάτω, όσον αφορά τις χαρακτηριστικές ομάδες των πολυεστέρων και τους αντίστοιχους κυματαριθμούς απορρόφησης:
- Οι κορυφές στην περιοχή $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνουν την ύπαρξη υδροξυλομάδας ($-\text{OH}$).
- Οι κορυφές στην περιοχή $1736 - 1726 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές για την ύπαρξη εστερομάδας ($>\text{C}=\text{O}$).
- Στα φάσματα των πολυεστέρων που περιέχουν 50% ή 70% φθαλικό ανυδρίτη, δηλαδή των F5PA5-S, F5PA5-S-ATH, F3A2PA5-S, F3A2PA5-S-ATH ή F3PA7-S-ATH εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή των $1600, 1580$ και 1500 cm^{-1} , λόγω των δονήσεων τάσης του δεσμού C-H στον αρωματικό δακτύλιο. Οι κορυφές αυτές είναι χαρακτηριστικές του φθαλικού ανυδρίτη καθώς και του στυρενίου. Στους παραπάνω πολυεστέρες οι κορυφές αυτές εμφανίζονται πιο έντονες σε σύγκριση με αυτούς που είτε δεν περιέχουν φθαλικό ανυδρίτη είτε περιέχουν αλλά σε μικρότερο ποσοστό.
- Ακόμη στους πολυεστέρες που έχουμε φθαλικό ανυδρίτη παρατηρούμε ότι οι κορυφές στα 1450 cm^{-1} είναι μεγαλύτερες απ' ό,τι σε αυτούς μόνο με αδιπικό.
- Οι κορυφές στην περιοχή $1330 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές του δεσμού Csp³-O του εστέρα.
- Οι κορυφές στην περιοχή $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνουν την ύπαρξη του δεσμού Csp³-O της αλκοόλης (αιθυλενογλυκόλης).
- Οι κορυφές που βρίσκονται σε περιοχές με κυματαριθμό μικρότερο του 1080 cm^{-1} και μεγαλύτερο του 666 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές δεσμών βενζολικών δακτυλίων, και κατά συνέπεια υποδηλώνουν την ύπαρξη φθαλικού ανυδρίτη και στυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, αυτές οι περιοχές είναι στα $1080 - 1036 \text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται σε 'in plane' δονήσεις του δεσμού C-H, στα 876 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο, στα 815 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 2 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο, στα 750 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο, και στα 700 cm^{-1} και 666 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο.
- Η προσθήκη του ATH δεν αλλάζει την περιοχή εμφάνισης των κορυφών των πολυεστέρων. Επίσης, σε καμία περίπτωση δεν φαίνεται η παρουσία του ATH να ενισχύει σημαντικά κάποια ήδη υπάρχουσα κορυφή. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή των 2000 cm^{-1} δεν εμφανίζεται κορυφή στους πολυεστέρες χωρίς πρόσθετο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αντιπυρικές Ιδιότητες Ακόρεστου Πολυεστέρα- Στυρενίου

8.1 Περιγραφή της συσκευής αναφλεξιμότητας

Η συσκευή αναφλεξιμότητας, που χρησιμοποιήθηκε, βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ελέγχου ASTM D 1433 και παριστάνεται στο Σχήμα 8.1.



Σχήμα 8.1 Συσκευή αναφλεξιμότητας

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.1, η βάση στήριξης, που βρίσκεται στο εσωτερικό της συσκευής, έχει κλίση 45 °. Στην κορυφή της συσκευής βρίσκεται το θερμόμετρο, ενώ εύκολα διακρίνονται και τα δύο χρονόμετρα της συσκευής.

8.2 Πειραματική διαδικασία - Αποτελέσματα

Τα δοκίμια, που υποβάλλαμε σε τεστ αναφλεξιμότητας, ζυγίσθηκαν και στη συνέχεια, μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους με τη βοήθεια ηλεκτρονικού παχυμέτρου. Οι μέσες τιμές των διαστάσεων και του βάρους των δοκιμίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

Το δοκίμιο τοποθετείται υπό γωνία 45° , κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η φλόγα να έρχεται σε επαφή με το ένα άκρο του από την κάτω πλευρά (θέση I), ενώ το αισθητήριο της θερμοκρασίας βρίσκεται στο κέντρο του δοκιμίου από την πάνω πλευρά (θέση II).

Πριν την ενεργοποίηση της φλόγας καταγράφεται η αρχική θερμοκρασία $T_{\text{περιβ.}}$ (θερμοκρασία περιβάλλοντος), η οποία είναι 25°C σε όλες τις περιπτώσεις. Μετά την ενεργοποίηση της φλόγας στη θέση I του δοκιμίου, το δοκίμιο θερμαίνεται στο σημείο επαφής του με τη φλόγα και αναφλέγεται (στο χρονικό αυτό σημείο, η φλόγα απομακρύνεται ενώ καταγράφεται η θερμοκρασία ανάφλεξης T_0), ενώ η θερμότητα μεταφέρεται δια αγωγής προς το υπόλοιπο δοκίμιο. Η θερμοκρασία καταγράφεται συνεχώς με αναλογικό θερμόμετρο στη θέση II, μέσω του οποίου προσδιορίζεται η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο δοκίμιο T_{max} . Επίσης, καταγράφεται ο χρόνος παραμονής της φλόγας (t_{total}) πάνω στο δοκίμιο (διάρκεια φλόγας).

Πίνακας 8.1 Μέσες τιμές βάρους και διαστάσεων των δοκιμίων των πολυεστερικών ρητινών

Κωδικός πολυεστέρα	Μήκος δοκιμίου (cm)	Πλάτος δοκιμίου (cm)	Πάχος Δοκιμίου (cm)	Βάρος δοκιμίου (g)
<i>F7A3-S</i>	6,42	7,49	0,49	22,7
<i>F7A3-S-ATH</i>	6,82	7,29	0,46	24,5
<i>F5A5-S</i>	6,5	7,24	0,46	25
<i>F5A5-S-ATH</i>	6,76	7,31	0,48	25,6
<i>F5PA5-S</i>	6,44	7,3	0,48	24
<i>F5PA5-S-ATH</i>	6,91	7,32	0,44	26
<i>F5A3PA2-S</i>	6,47	7,51	0,40	24,2
<i>F5A3PA2-S-ATH</i>	6,54	7,23	0,68	23,1
<i>F3A7-S</i>	6,05	7,31	0,5	22,5
<i>F3A7-S-ATH</i>	6,18	7,09	0,52	28
<i>F3PA7-S</i>	6,7	7,23	0,42	23,3
<i>F3PA7-S-ATH</i>	6,96	7,24	0,46	23
<i>F3A5PA2-S</i>	6,45	7,41	0,41	22
<i>F3A5PA2-S-ATH</i>	6,7	7,5	0,40	23
<i>F3A2PA5-S</i>	6,37	7,36	0,42	23
<i>F3A2PA5-S-ATH</i>	6,8	7,4	0,43	25

Πίνακας 8.2 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων
F7A3-S και F7A3-S-ATH

Κωδικός πολυεστέρα	T_o (°C)	T_{ma} ^x (°C)	t_o (sec)	total (sec)	Παρατηρήσεις
F7A3-S	120	300	87	300	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται αρκετά πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. ⊕ Εμφανίζει εξανθράκωμα. ⊕ Η φλόγα σβήνει χωρίς να έχει καεί όλο το μήκος του δοκιμίου. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί την αρχική του μορφή.
F7A3-S-ATH	80	220	54	349	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται σχετικά μικρή ποσότητα καπνού. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). ⊕ Η φλόγα διαδίδεται πολύ δύσκολα στην αρχή. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο κάηκε εξ' ολοκλήρου.

Όπου T_o : η θερμοκρασία ανάφλεξης του δοκιμίου.

T_{max} : η μέγιστη θερμοκρασία του δοκιμίου.

t_o : ο χρόνος έναρξης καύσης δοκιμίου.

t_{total} : ο συνολικός χρόνος καύσης.

Πίνακας 8.3 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων F5A5-S και F5A5-S-ATH

Κωδικός πολυεστέρα	T_o (°C)	T_{max} (°C)	t_o (sec)	t_{total} (sec)	Παρατηρήσεις
F5A5-S	100	290	60	415	<ul style="list-style-type: none">⊕ Παράγεται πολύ πυκνός και σκούρος καπνός.⊕ Βγάζει πισσώδη-εμφανίζει ρωγμές.⊕ Η διάδοση της φλόγας γίνεται δύσκολα.⊕ Το καμμένο δοκίμιο δεν άφησε καθόλου στερεό υπόλειμμα.
F5A5-S-ATH	110	280	53	440	<ul style="list-style-type: none">⊕ Παράγεται σκούρος και πυκνός καπνός.⊕ Η διάδοση της φλόγας γίνεται πάρα πολύ δύσκολα στην αρχή.⊕ Το καμμένο δοκίμιο δεν διατηρεί την αρχική του μορφή.

Πίνακας 8.4 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων F5PA5-S και F5PA5-S-ATH

<i>Κωδικός πολυεστέρα</i>	T_o (°C)	T_{max} (°C)	t_o (sec)	t_{total} (sec)	<i>Παρατηρήσεις</i>
F5PA5-S	80	220	70	310	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται αρκετά πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. ⊕ Η φλόγα είναι λίγο εκρηκτική, χωρίς έντονο ήχο. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί τη μορφή του.
F5PA5-S-ATH	90	200	58	380	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται σκούρος και πυκνός καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). ⊕ Αρχικά, υπάρχει αρκετή δυσκολία στη διάδοση της φλόγας. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί τη μορφή του.

Πίνακας 8.5 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων F5A3PA2-S και F5A3PA2-S -ATH

	T_o (°C)	T_{max} (°C)	t_o (sec)	t_{total} (sec)	Παρατηρήσεις
F5A3PA2-S	80	220	70	490	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται αρκετά πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί τη μορφή του.
F5A3PA2-S - ATH	90	210	100	602	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται σκούρος αλλά όχι πυκνός καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). ⊕ Αρχικά, υπάρχει πολύ μεγάλη δυσκολία στη διάδοση της φλόγας. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί τη μορφή του.

Πίνακας 8.6 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων F3A7-S και F3A7-S-ATH

<i>Κωδικός πολυεστέρα</i>	<i>T_o</i> (°C)	<i>T_{max}</i> (°C)	<i>t_o</i> (sec)	<i>t_{total}</i> (sec)	<i>Παρατηρήσεις</i>
F3A7-S	40	180	36	360	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Μικρή παραγωγή καπνού. ⊕ Ο καπνός δεν είναι πολύ σκούρος και πυκνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. ⊕ Η διάδοση της φλόγας μετά την ανάφλεξη γίνεται σχετικά εύκολα. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο δεν διατηρεί την αρχική του μορφή.
F3A7-S-ATH	50	170	27	380	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Μικρή παραγωγή καπνού. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). ⊕ Η διάδοση της φλόγας γίνεται πολύ δύσκολα στην αρχή. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί την αρχική του μορφή.

Πίνακας 8.7 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων
F3PA7-S και F3PA7-S-ATH

Κωδικός πολυεστέρα	T_o (°C)	T_{max} (°C)	t_o (sec)	t_{total} (sec)	Παρατηρήσεις
F3PA7-S	56	180	36	360	<ul style="list-style-type: none"> + Παράγεται πυκνός και σκούρος καπνός. + Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. + Παρατηρείται δυσκολία στην διάδοση της φλόγας. + Η φλόγα είναι εκρηκτική. + Το δοκίμιο αποσαθρώθηκε.
F3PA7-S-ATH	90	200	28	518	<ul style="list-style-type: none"> + Παράγεται πυκνός και σκούρος καπνός. + Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). + Το δοκίμιο παρουσιάζει ραβδώσεις. + Η φλόγα παρουσιάζει μικροεκρήξεις χωρίς έντονο ήχο. + Το καμμένο δοκίμιο δεν διατηρεί τη μορφή του (έγινε όλο στάχτη)

Πίνακας 8.8 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων
F3A5PA2-S και F3A5PA2-S -ATH

Κωδικός πολυεστέρα	T_o (°C)	T_{max} (°C)	t_o (sec)	t_{total} (sec)	Παρατηρήσεις
F3A5PA2-S	90	220	60	390	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται πολύ πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η διάδοση της φλόγας γίνεται με δυσκολία. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί. ⊕ Η φλόγα είναι πολύ εκρηκτική (οπτική και ηχητική παρατήρηση). ⊕ Αρχικά, το καμμένο δοκίμιο διατηρεί τη μορφή του, αλλά στη συνέχεια διαλύεται.
F3A5PA2-S - ATH	90	180	95	340	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται πολύ πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η διάδοση της φλόγας γίνεται με αρκετή δυσκολία. ⊕ Η φλόγα είναι πολύ εκρηκτική (ηχητική και οπτική παρατήρηση). ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διατηρεί την αρχική του μορφή.

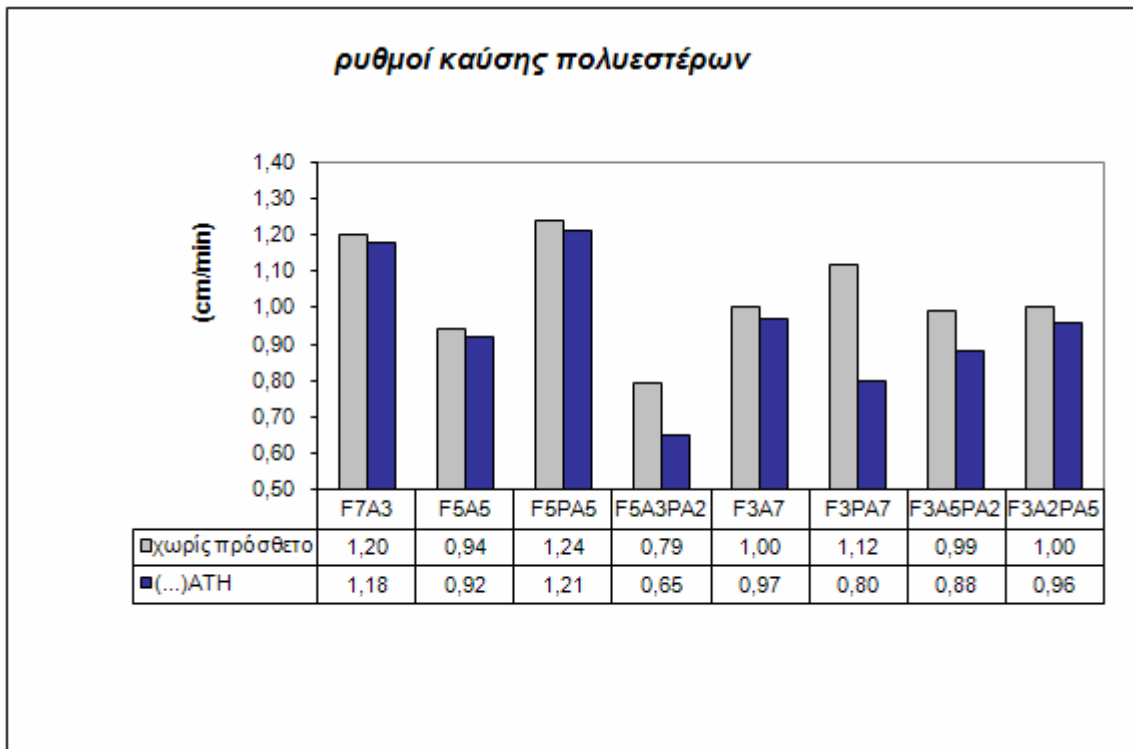
Πίνακας 8.9 Αποτελέσματα του τεστ αναφλεξιμότητας των πολυεστέρων F3A2PA5-S και F3A2PA5-S -ATH

<i>Κωδικός πολυεστέρα</i>	<i>T_o</i> (°C)	<i>T_{max}</i> (°C)	<i>t_o</i> (sec)	<i>t_{total}</i> (sec)	<i>Παρατηρήσεις</i>
F3A2PA5-S	60	200	25	380	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται αρκετά πυκνός και σκούρος καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί.. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο διαλύεται πλήρως (στάχτη). ⊕ Η φλόγα παρουσιάζει μικροεκρήξεις χωρίς έντονο ήχο.
F3A2PA5-S -ATH	70	210	56	418	<ul style="list-style-type: none"> ⊕ Παράγεται σκούρος και πολύ πυκνός καπνός. ⊕ Η φλόγα έχει χρώμα πορτοκαλί και μπλε (στη βάση της). ⊕ Αρχικά, υπάρχει πολύ μεγάλη δυσκολία στη διάδοση της φλόγας. ⊕ Το καμμένο δοκίμιο αρχικά διατηρεί τη μορφή του αλλά μετά πέφτει από την βάση και γίνεται πλήρως στάχτη.

Άλλο ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα είναι ο ρυθμός καύσης του δοκιμίου (cm / min). Αυτή υπολογίζεται από το πηλίκο του μήκους του δοκιμίου, που κάηκε, προς το συνολικό χρόνο καύσης (t_{total}). Στον Πίνακα 8.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ρυθμού καύσης για όλους τους πολυεστέρες, καθώς και η βελτίωση του ρυθμού καύσης των πολυεστερικών ρητινών λόγω της προσθήκης του προσθέτου. Η βελτίωση είναι σε % ποσοστό επί της αρχικής τιμής του ρυθμού καύσης, δηλαδή χωρίς το πρόσθετο. Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί καύσης των πολυεστέρων με μορφή ραβδογραμμάτων.

Πίνακας 8.10 Ρυθμός καύσης των πολυεστερικών ρητινών και βελτίωση αυτού με την προσθήκη ATH

Κωδικός πολυεστέρα	Ρυθμός καύσης (cm/min)	Βελτίωση ρυθμού καύσης ως προς τον αρχικό (%)
F7A3	1,20	1,7
F7A3+ATH	1,18	
F5A5	0,94	2,1
F5A5+ATH	0,92	
F5PA5	1,24	2,4
F5PA5+ATH	1,21	
F5A3PA2	0,79	17,7
F5A3PA2+ATH	0,65	
F3A7	1,00	3,0
F3A7+ATH	0,97	
F3PA7	1,12	28,6
F3PA7+ATH	0,80	
F3A5PA2	0,99	11,1
F3A5PA2+ATH	0,88	
F3A2PA5	1,00	4,0
F3A2PA5+ATH	0,96	



Σχήμα 8.2 Ρυθμοί καύσης πολυεστερικών ρητινών

8.3 Συμπεράσματα από τις δοκιμές αναφλεξιμότητας

Τα συμπεράσματα από την καύση των δοκιμίων ως προς την σύσταση των πολυεστέρων, αλλά και την προσθήκη του ΑΤΗ είναι τα εξής:

- ✦ Η φλόγα σε όλους του πολυεστέρες χωρίς το πρόσθετο έχει χρώμα πορτοκαλί, ενώ οι πολυεστέρες με το πρόσθετο εμφανίζουν φλόγα χρώματος πορτοκαλί με μπλε (στη βάση της φλόγας).
- ✦ Όσο μεγαλύτερη αναλογία φθαλικού ανυδρίτη χρησιμοποιείται στην παραγωγή του πολυεστέρα, τόσο πιο πυκνός και σκούρος καπνός παράγεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ορατότητα στον περιβάλλοντα χώρο, το οποίο είναι ανεπιθύμητο. Να σημειωθεί ότι η παρουσία του προσθέτου δεν μείωσε αισθητά την παραγωγή του καπνού.
- ✦ Η σειρά κατάταξης των πολυεστέρων χωρίς πρόσθετο, ξεκινώντας από αυτόν με το μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, είναι:

F5PA5>F7A3> F3PA7>F3A7>F3A2PA5>F3A5PA2> F5A5> F5A3PA2

- ✦ Με την χρησιμοποίηση του προσθέτου, η σειρά κατάταξης αλλάζει, δηλαδή είναι:

F5PA5>F7A3> F3A7>F3A2PA5>F5A5>F3A5PA2>F3PA7> F5A3PA2

- ✦ Η προσθήκη ΑΤΗ στην πολυεστερική ρητίνη έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητή μείωση του ρυθμού καύσης των πολυεστέρων.
- ✦ Παρ' όλη τη μείωση του ρυθμού καύσης όλων των πολυεστέρων με την χρησιμοποίηση προσθέτου, κανένας πολυεστέρας δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως αυτοσβεννύμενος. Σε καμία από τις περιπτώσεις με πρόσθετο δεν έσβησε η φλόγα πριν να καεί ολόκληρο το δοκίμιο. Φυσικά, αυτό δεν συνέβη ούτε στις περιπτώσεις χωρίς το πρόσθετο.
- ✦ Επίσης, παρατηρείται ότι στους πολυεστέρες F3PA7-S και F5A3PA2-S, με και χωρίς πρόσθετο βλέπουμε τη μεγαλύτερη βελτίωση στο ρυθμό καύσης τους.
- ✦ Γενικότερα, αν διακρίνουμε τους πολυεστέρες σύμφωνα με τον ρυθμό καύσης τους παρατηρούμε πως με και χωρίς ΑΤΗ οι πολυεστέρες F5PA5, F7A3 εμφανίζουν τιμή πάνω από την μονάδα, οι πολυεστέρες F3A7, F3A2PA5, F5A5, F3A5PA2, F3PA7 τιμή κοντά σε αυτήν και αισθητά μικρότερη ο πολυεστέρας F5A3PA2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις

9.1 Γενικά Συμπεράσματα

Έγινε παραγωγή ακόρεστων πολυεστέρων, με βάση το φουμαρικό οξύ. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν εκτός από το φουμαρικό οξύ, αδιπικό οξύ και φθαλικός ανυδρίτης σε διάφορες αναλογίες, καθώς και η αιθυλενογλυκόλη (διόλη). Ως βινυλικό μονομερές αναμίξεως του ακόρεστου πολυεστέρα χρησιμοποιήθηκε το στυρένιο σε ποσοστό 30% κατά βάρος. Μελετήθηκε η κινητική της πολυεστεροποίησης των ακόρεστων πολυεστέρων.

Από την πληθώρα των ανόργανων ενώσεων που χρησιμοποιούνται προς βελτίωση των αντιπυρικών ιδιοτήτων των ακόρεστων πολυεστέρων, έγινε επιλογή και χρησιμοποιήθηκε το υδροξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), που είναι ευρέως γνωστό και ως ATH. Επίσης, μελετήθηκε αν η ακόρεστη πολυεστερική ρητίνη γίνεται αυτοσβενύμενη με τη χρήση αυτού του προσθέτου.

Η δομή των σκληρυμένων πολυεστερικών ρητινών (όσον αφορά τις χαρακτηριστικές τους ομάδες) μελετήθηκε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

✦ Μετά την επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης FTIR συμπεραίνονται τα παρακάτω:

Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές ομάδες των πολυεστέρων και τους αντίστοιχους κυματαριθμούς απορρόφησης:

- Οι κορυφές στην περιοχή $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνουν την ύπαρξη υδροξυλομάδας ($-\text{OH}$).
- Οι κορυφές στην περιοχή $1736 - 1726 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές για την ύπαρξη εστερομάδας ($>\text{C}=\text{O}$).
- Στα φάσματα των πολυεστέρων που περιέχουν 50% ή 70% φθαλικό ανυδρίτη, δηλαδή των F5PA5-S, F5PA5-S-ATH, F3A2PA5-S, F3A2PA5-S-ATH ή F3PA7-S-ATH εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή των $1600, 1580$ και 1500 cm^{-1} , λόγω των δονήσεων τάσης του δεσμού C-H στον αρωματικό δακτύλιο. Οι κορυφές αυτές είναι χαρακτηριστικές του φθαλικού ανυδρίτη καθώς και του στυρενίου. Στους παραπάνω πολυεστέρες οι κορυφές αυτές εμφανίζονται πιο έντονες σε σύγκριση

με αυτούς που είτε δεν περιέχουν φθαλικό ανυδρίτη είτε περιέχουν αλλά σε μικρότερο ποσοστό.

- Ακόμη στους πολυεστέρες που έχουμε φθαλικό ανυδρίτη παρατηρούμε ότι οι κορυφές στα 1450 cm^{-1} είναι μεγαλύτερες απ' ό τι σε αυτούς μόνο με αδιπικό.
- Οι κορυφές στην περιοχή $1330 - 1200\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές του δεσμού $\text{Csp}^3\text{-O}$ του εστέρα.
- Οι κορυφές στην περιοχή $1200 - 1100\text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνουν την ύπαρξη του δεσμού $\text{Csp}^3\text{-O}$ της αλκοόλης (αιθυλενογλυκόλης).
- Οι κορυφές που βρίσκονται σε περιοχές με κυματαριθμό μικρότερο του 1080 cm^{-1} και μεγαλύτερο του 666 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές δεσμών βενζολικών δακτυλίων, και κατά συνέπεια υποδηλώνουν την ύπαρξη φθαλικού ανυδρίτη και στυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, αυτές οι περιοχές είναι στα $1080 - 1036\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται σε 'in plane' δονήσεις του δεσμού C-H, στα 876 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' μεμονωμένων H στον αρωματικό δακτύλιο, στα 815 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 2 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο, στα 750 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο, και στα 700 cm^{-1} και 666 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H 'out of plane' 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο.
- Η προσθήκη του ATH δεν αλλάζει την περιοχή εμφάνισης των κορυφών των πολυεστέρων. Επίσης, σε καμία περίπτωση δεν φαίνεται η παρουσία του ATH να ενισχύει σημαντικά κάποια ήδη υπάρχουσα κορυφή. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή των 2000 cm^{-1} δεν εμφανίζεται κορυφή στους πολυεστέρες χωρίς πρόσθετο.

➤ **Τα συμπεράσματα από την καύση των δοκιμίων ως προς την σύσταση των πολυεστέρων, αλλά και την προσθήκη του ATH είναι τα εξής:**

Τα συμπεράσματα από την καύση των δοκιμίων ως προς την σύσταση των πολυεστέρων, αλλά και την προσθήκη του ATH είναι τα εξής:

- ⊕ Η φλόγα σε όλους του πολυεστέρες χωρίς το πρόσθετο έχει χρώμα πορτοκαλί, ενώ οι πολυεστέρες με το πρόσθετο εμφανίζουν φλόγα χρώματος πορτοκαλί με μπλε (στη βάση της φλόγας).
- ⊕ Όσο μεγαλύτερη αναλογία φθαλικού ανυδρίτη χρησιμοποιείται στην παραγωγή του πολυεστέρα, τόσο πιο πυκνός και σκούρος καπνός παράγεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ορατότητα στον περιβάλλοντα χώρο, το οποίο είναι ανεπιθύμητο. Να σημειωθεί ότι η παρουσία του προσθέτου δεν μείωσε αισθητά την παραγωγή του καπνού.
- ⊕ Η σειρά κατάταξης των πολυεστέρων χωρίς πρόσθετο, ξεκινώντας από αυτόν με το μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, είναι:

F5PA5>F7A3> F3PA7>F3A7>F3A2PA5>F3A5PA2> F5A5> F5A3PA2

⊕ Με την χρησιμοποίηση του προσθέτου, η σειρά κατάταξης αλλάζει, δηλαδή είναι:

F5PA5>F7A3> F3A7>F3A2PA5>F5A5>F3A5PA2>F3PA7> F5A3PA2

⊕ Η προσθήκη ATH στην πολυεστερική ρητίνη έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητή μείωση του ρυθμού καύσης των πολυεστέρων.

⊕ Παρ' όλη τη μείωση του ρυθμού καύσης όλων των πολυεστέρων με την χρησιμοποίηση προσθέτου, κανένας πολυεστέρας δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως αυτοσβενύμενος. Σε καμία από τις περιπτώσεις με πρόσθετο δεν έσβησε η φλόγα πριν να καεί ολόκληρο το δοκίμιο. Φυσικά, αυτό δεν συνέβη ούτε στις περιπτώσεις χωρίς το πρόσθετο.

⊕ Επίσης, παρατηρείται ότι στους πολυεστέρες F3PA7-S και F5A3PA2-S, με και χωρίς πρόσθετο βλέπουμε τη μεγαλύτερη βελτίωση στο ρυθμό καύσης τους.

⊕ Γενικότερα, αν διακρίνουμε τους πολυεστέρες σύμφωνα με τον ρυθμό καύσης τους παρατηρούμε πως με και χωρίς ATH οι πολυεστέρες F5PA5, F7A3 εμφανίζουν τιμή πάνω από την μονάδα, οι πολυεστέρες F3A7, F3A2PA5, F5A5, F3A5PA2, F3PA7 τιμή κοντά σε αυτήν και αισθητά μικρότερη ο πολυεστέρας F5A3PA2.

9.2 Προτάσεις

Ως προτάσεις για περαιτέρω έρευνα του θέματος προτείνονται:

- ✚ Η παρασκευή ακόρεστων πολυεστέρων που θα περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά (έως 30%) υδροξειδίου του αργιλίου (ATH) ως αντιπυρικό πρόσθετο. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να συγκριθούν τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφλεξιμότητας για τους πολυεστέρες που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό ATH με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πολυεστέρων που περιέχουν 10% ATH. Έτσι θα μπορούσε κανείς να συμπεράνει με ποιον τρόπο παρασκευάζονται πολυεστέρες με τις καλύτερες αντιπυρικές ιδιότητες.
- ✚ Η παρασκευή πολυεστέρων που θα περιέχουν ATH (ως αντιπυρικό πρόσθετο) και χλωρενδικό ανυδρίτη (ως τροποποιημένο οξύ). Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να συγκριθούν τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφλεξιμότητας για τους πολυεστέρες που περιέχουν μόνο χλωρενδικό ανυδρίτη με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πολυεστέρων που περιέχουν μόνο ATH και των πολυεστέρων που περιέχουν και ATH και χλωρενδικό ανυδρίτη.
- ✚ Η παρασκευή πολυεστέρων που θα περιέχουν υδροξείδιο του αργιλίου, αλλά και άλλα αντιπυρικά πρόσθετα (όπως $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$, SnO_2). Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να συγκριθούν τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφλεξιμότητας για τους πολυεστέρες που περιέχουν μόνο ATH με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πολυεστέρων που περιέχουν περισσότερα πρόσθετα. Έτσι θα μπορούσε κανείς να συμπεράνει με ποιόν τρόπο παρασκευάζονται πολυεστέρες με τις καλύτερες αντιπυρικές ιδιότητες.

Γ. Βιβλιογραφία

1. Ι.Χρ. Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, “Υλικά ΙΙ”, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2002, σελ. 1-39, 81
2. Εμμ.Μ. Καμπούρης, “Τεχνολογία πολυμερών”, Τόμος Ι, Β Έκδοση, Αθήνα 1985, σελ. 29-72
3. Εμμ.Μ. Καμπούρης, “Τεχνολογία πολυμερών”, Τόμος ΙΙ, Αθήνα 1980, σελ. 9-49, 247-253, 418-421
4. "Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie", 3te Auf., 14 Band, Berlin Munchen, 1963, p. 81-83.
5. R.E. Kirk, D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", New York, 1974, Vol. 1, p. 530.
6. R.W. Campbell, in “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, pp. 7171-7172
7. Bjorksten Research Laboratories Inc., “Polyesters and their applications”, Chapman & Hall, Limited, 1956, p. 1-72, 140, 174-194, 199-224
8. Δ. Τριάντου, “Κινητική παραγωγής και σκλήρυνσης ακόρεστων πολυεστέρων και αναφλεξιμότητά τους”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2001, σελ. 1-5, 35, 44, 46-48, 94-96, 99, 118-121
9. T. Meyer, J. Keurentjes, “Handbook of Polymer reaction engineering”, Wiley-
10. . T.L.Richardson, E. Lokensgard, “Βιομηχανικά Πλαστικά, Θεωρία και εφαρμογές”, Εκδόσεις ΙΩΝ, Πρώτη Ελληνική Έκδοση, σελ. 556-559.
11. Stoyko Fakirov, Handbook of thermoplastic polyesters, Wiley-VCH, Volume 1, Weinheim, 2002, p 2-24.
12. Ε. Μανωλόπουλου, “Αντιπυρική προστασία ακόρεστων πολυεστέρων βασιζόμενων σε φθαλικό ανυδρίτη”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2004, σελ. 9-12, 14-17, 143-152.
13. . T.L.Richardson, E. Lokensgard, “Βιομηχανικά Πλαστικά, Θεωρία και εφαρμογές”, Εκδόσεις ΙΩΝ, Πρώτη Ελληνική Έκδοση, σελ. 556-559.
14. Ι.Χρ. Σμιτζής, “Εργαστηριακές ασκήσεις (Υλικά ΙΙ / 9ου εξαμήνου)”, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2003, σελ. 13-20
15. G. Pritchard, “Developments in reinforced plastics-1”, Applied science publishers ltd., 1980, p. 21-22, 59-63, 67, 70-80, 122-134, 141, 232-233
16. JMona Malik, Veena Choudhary, and I.K. Varma, in “REV. MACROMOL. CHEM. PHYS.”, C40 (2&3), 2000, p. 139-165
17. Edith A. Turi, “Thermal characterization of polymeric materials”, second edition, Volume 2, Academic Press Inc., 1997, p. 2355-2364

18. G.A. Skinner, in "Plastics Additives", edited by G. Pritchard, Chapman & Hall, 1998, p. 260-267
19. IS.C. Brown, in "Plastics Additives", edited by G. Pritchard, Chapman & Hall, 1998, p. 287-296
20. Jean-Michel Charrier, "Polymeric materials and processing", Hanser publishers, New York, 1990, p. 11-13, 44, 172-175, 331-343
21. P.A. Atkinson (nee Morth), P.J. Haines, G.A. Skinner, "Inorganic tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets", *Thermochemica Acta* 360 (2000), p. 29-40
22. H.-T. Chiu, S.-H. Chiu, R.-E. Jeng, J.-S. Chung, "A study of combustion and fire-retardance behaviour of unsaturated polyester / phenolic resin blends", *Polymer Degradation and Stability* 70 (2000), p. 505-514
23. Robert O. Ebewele, "Polymer science and technology", Chapman & Hall, 2000, p. 240-243
24. Ewa Kicko-Walczak, "New ecological polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity", *Polymer Degradation and Stability* 64 (1999), p. 439-442
25. Θ.Π. Χατζηϊωάννου, Μ.Α. Κουπάρη, "Ενόργανη ανάλυση", Αθήνα, 1990, σελ. 229-245
26. Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου, "Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης - Εργαστηριακές ασκήσεις", Αθήνα, 1999, σελ. 43-46, 89-94
27. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, "Vogel's textbook of Quantitative Chemical Analysis", fifth edition, 1989, p.741-758
28. Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Οπτικές Μέθοδοι", Αθήνα, 1997, σελ. 60-62
29. G. Schwedt, "Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης", απόδοση στα Ελληνικά Δ.Κ. Υφαντής, επιστημονικές εκδόσεις "Γρ. Παρισιάνος", Αθήνα, 1998, σελ. 115-122
30. Α. Σταμπουλή, "Σύστημα ημιαγωγίων πολυφαινυλενίων - ινών άνθρακα (παραγωγή - δομή - ιδιότητες - κατευθύνσεις εφαρμογών", Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 1997
31. P.H. Williams, I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag-Stuttgart, 1971, pp. 52-53
32. L. Zoumpoulakis and J. Simitzis, "Ion exchange resins from phenol/formaldehyde resin-modified lignin", *Polym Int* 50, 2001, p. 277-283

33. J. Simitzis, L. Zoumpoulakis and S. Soulis, "Effect of composition and polyesterification catalysts on the optical properties of cured polyesters", *Polym Int*, 2001, p. 1-11
34. J. Simitzis, L. Zoumpoulakis and S. Soulis, "DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters", *Polym Int*, 2002, p. 1-11
35. Ν. Τζαμτζής-Πιλάλης, "Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Σημειώσεις", Αθήνα, 2000, σελ. 20-23
36. "Netzsch DSC 200 – operating instructions"
37. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", third edition, volume 18, John Wiley & Sons, USA, 1982, p. 549-594
38. Miguel Arroyo, in "Handbook of Thermoplastics", edited by Olagoke Olabisi, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, p. 417-447
39. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley & Sons, New York, 1980
40. D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", 4th edition, Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 1992, pp. 128-132, 290-294
41. W.V. Titow, B.J. Lanham, "Reinforced thermoplastics", Applied Science Publishers LTD, London, 1975, p.42-46
42. B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, "The effect of intumescent on the burning behaviour of polyester-resin-containing composites", *Composites: Part A* 33 (2002), p. 805-817
43. Ι.Χρ. Σιμιτζής, "Εργαστηριακές ασκήσεις πολυμερών (Τεχνική Πολυμερών)", Αθήνα 1996, σελ. 67-80
44. Fred W. Billmeyer Jr., "Textbook of polymer science", second edition, J. Wiley & Sons, New York, 1971, p. 106-110, 475-478
45. Ι.Χρ. Σιμιτζής, "Θερμοανλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις)", Αθήνα, Απρίλιος 2001, σελ. 69-82, 94-105
46. E.M.S. Sanchez, C.A.C. Zavaglia, M.I. Felisberti, "Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties", *Polymer* 41 (2000), p. 765-769
47. B. Mortaigne, S. Bourbigot, M. Le Bras, G. Cordellier, A. Baudry, J. Dufay, "Fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated polyesters", *Polymer Degradation and Stability* 64 (1999), p. 443-448
48. B. Costes, Y. Henry, G. Muller, A. Linday, M. Buckingham, D. Stevenson, G. Camino, S. Levchik, L. Costa, P.L. Chambers, C.M. Chambers & A.C. Kennedy,

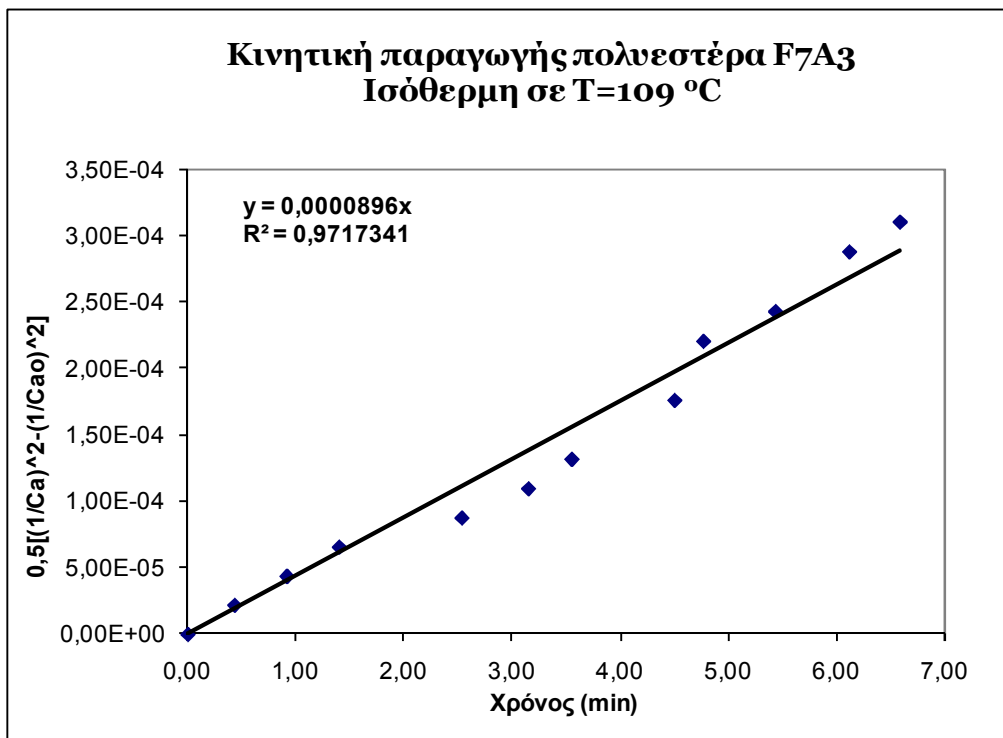
- “Development of new materials with improved fire resistance, reduced smoke and toxicity (BREU CT91-0466)”, *Polymer Degradation and Stability* 54 (1996), p. 305-309
49. A.D. La Rosa, A. Recca, J.T. Carter, P.T. McGrail, “An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems”, *Polymer* 40 (1999), p. 4093-4098
50. S.Y. Tawfik, J.N. Asaad, M.W. Sabaa, “Effect of polyester backbone structure on the cured products properties”, *Polymer Testing* 22 (2003), p. 747-759
51. S.M. Lomakin & G.E. Zaikov, “New type of ecologically safe flame retardant based on polymer char former”, *Polymer Degradation and Stability* 51 (1996), p. 343-350
52. Usman Sorathia, John Ness, Michael Blum, “Fire safety of composites in the US Navy”, *Composites: Part A* 30 (1999), p. 707-713
53. Marcelo M. Hirschler, in “Fire Retardancy of Polymeric Materials”, edited by Arthur F. Grand, Charles A. Wilkie, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, p. 27-80
54. Edward D. Weil, in “Fire Retardancy of Polymeric Materials”, edited by Arthur F. Grand, Charles A. Wilkie, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, p. 115-146
55. Vytenis Babrauskas, in “Fire Retardancy of Polymeric Materials”, edited by Arthur F. Grand, Charles A. Wilkie, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, p. 81-114
56. William E. Horn Jr., in “Fire Retardancy of Polymeric Materials”, edited by Arthur F. Grand,

Δ. Παράρτημα

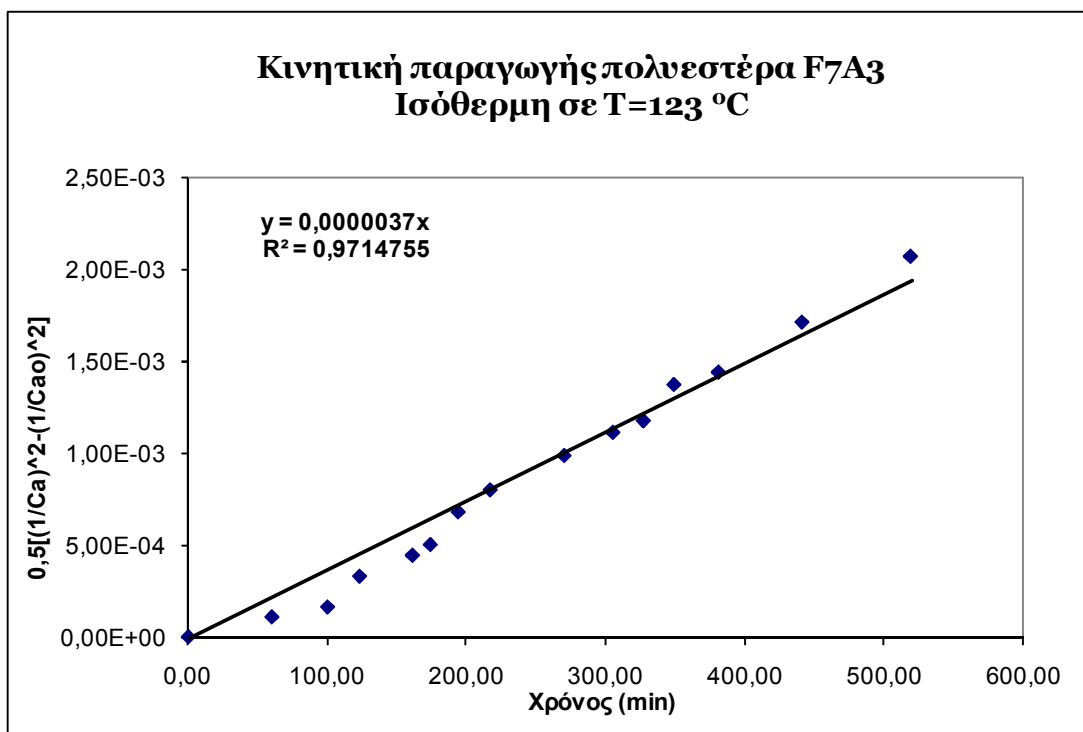
1 Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F7A3, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F7A3-S και F7A3-S-ATH.

Πίνακας Δ. 1: Κινητική Πολυεστεροποίησης του F7A3

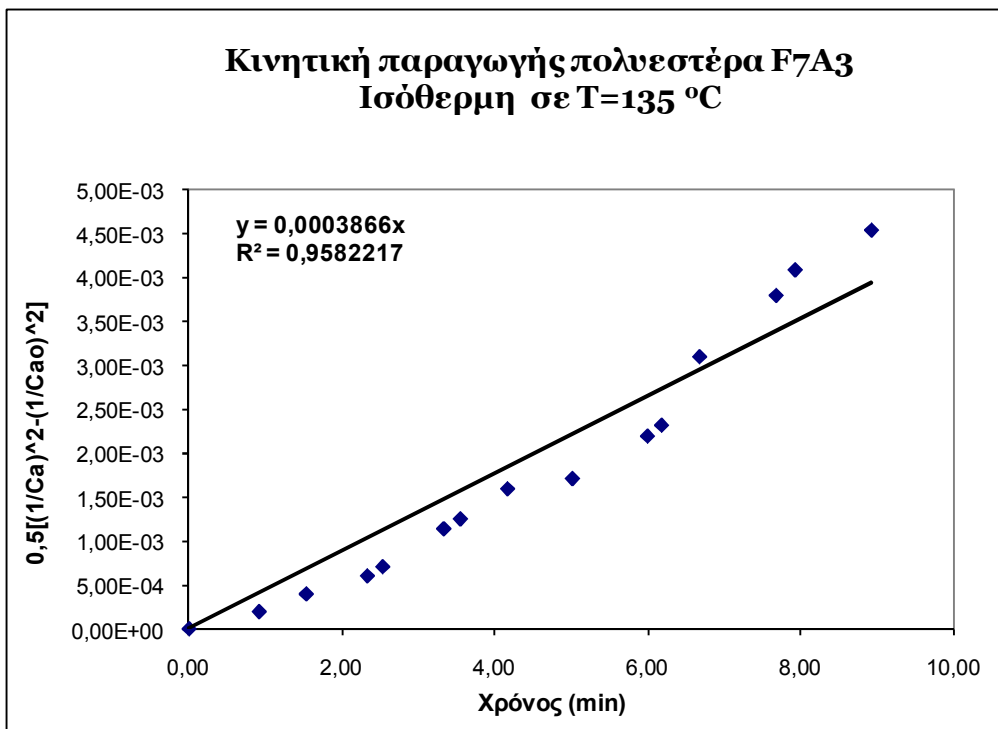
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H2O	n _D	Διαθροσση H ₂ O βάσει n _D	Συνολικό παραγόμενο H ₂ O (ml)	x _e	X=x _e · x ₀	y=X ² /18	C ₅₀	C ₁ =C ₅₀ ·γ	[1 Ca] ²	0,5[(1-C ₀) ² +(1-C ₅₀) ²
°C	K	τ (min)	t (sec)											
19	292	0,0												
32	305	12,0												
50	323	20,0												
65	338	29,0												
77	350	39,0												
80	353	52,0												
86	359	60,0												
92	365	68,0												
95	368	79,0												
100	373	91,0												
105	378	100,0												
108	381	198,0		7	1,343	6,383	6,4							
109	382	198,5	0	1,5	1,3501	1,262	7,6	1,26	0,0	0,00	5,99	5,99	0,0279	0,00E+00
109	382	198,9	26	1,6	1,3501	1,346	7,7	1,26	0,1	0,00	5,99	5,98	0,028	2,18E-05
109	382	199,4	55	1,7	1,3501	1,430	7,8	1,26	0,2	0,01	5,99	5,98	0,028	4,37E-05
109	382	199,9	84	1,8	1,3501	1,514	7,9	1,26	0,3	0,01	5,99	5,97	0,028	6,56E-05
109	382	201,0	152	1,9	1,3501	1,598	8,0	1,26	0,3	0,02	5,99	5,97	0,0281	8,76E-05
109	382	201,7	189	2	1,3501	1,682	8,1	1,26	0,4	0,02	5,99	5,96	0,0281	1,10E-04
109	382	202,1	213	2,1	1,3501	1,766	8,1	1,26	0,5	0,03	5,99	5,96	0,0282	1,32E-04
109	382	203,0	270	2,3	1,3501	1,934	8,3	1,26	0,7	0,04	5,99	5,95	0,0283	1,76E-04
109	382	203,3	286	2,5	1,3501	2,103	8,5	1,26	0,8	0,05	5,99	5,94	0,0284	2,21E-04
109	382	203,9	326	2,6	1,3501	2,187	8,6	1,26	0,9	0,05	5,99	5,93	0,0284	2,43E-04
109	382	204,6	367	2,8	1,3501	2,355	8,7	1,26	1,1	0,06	5,99	5,92	0,0285	2,88E-04
109	382	205,1	395	2,9	1,3501	2,439	8,8	1,26	1,2	0,07	5,99	5,92	0,0285	3,10E-04
109	382	205,4	415	3,6	1,3501	3,028	9,4	1,26	1,8	0,10	5,99	5,89	0,0289	4,69E-04
109	382	206,1	457	3	1,3501	2,523	8,9	1,26	1,3	0,07	5,99	5,92	0,0286	3,33E-04
113	386	216,4		4,5	1,353	3,655	13,4							
115	388	231,4		3,6	1,354	2,888	17,0							
118	391	246,4		5,2	1,349	4,431	22,2							
119	392	256,0		4,6	1,349	3,919	26,8							
120	393	267,3		5,4	1,349	4,601	32,2							
121	394	273,3		4	1,351	3,328	38,5							
122	395	273,8	0	0,3	1,351	0,250	38,8	0,25	0,0	0,00	4,42	4,42	0,0511	0,00E+00
122	395	274,8	60	0,5	1,351	0,416	36,0	0,25	0,2	0,01	4,41	4,40	0,0516	1,08E-04
122	395	275,5	100	0,6	1,351	0,499	36,0	0,25	0,2	0,01	4,41	4,39	0,0518	1,63E-04
122	395	275,9	123	0,9	1,351	0,749	36,3	0,25	0,5	0,03	4,39	4,37	0,0524	3,30E-04
122	395	276,5	161	1,1	1,351	0,915	36,4	0,25	0,7	0,04	4,39	4,35	0,0529	4,44E-04
122	395	276,7	174	1,2	1,351	0,999	36,5	0,25	0,7	0,04	4,38	4,34	0,0531	5,02E-04
122	395	277,0	194	1,5	1,351	1,248	36,8	0,25	1,0	0,06	4,37	4,31	0,0538	6,79E-04
122	395	277,4	217	1,7	1,351	1,415	36,9	0,25	1,2	0,06	4,36	4,29	0,0543	8,00E-04
122	395	278,3	270	2	1,351	1,664	37,2	0,25	1,4	0,08	4,34	4,26	0,055	9,86E-04
122	395	278,9	305	2,2	1,351	1,831	37,4	0,25	1,6	0,09	4,33	4,25	0,0555	1,11E-03
122	395	279,3	327	2,3	1,351	1,914	37,4	0,25	1,7	0,09	4,33	4,24	0,0557	1,18E-03
122	395	279,6	349	2,6	1,351	2,163	37,7	0,25	1,9	0,11	4,32	4,21	0,0564	1,37E-03
123	396	280,2	381	2,7	1,351	2,247	37,8	0,25	2,0	0,11	4,31	4,20	0,0567	1,44E-03
123	396	281,2	441	3,1	1,351	2,580	38,1	0,25	2,3	0,13	4,29	4,16	0,0577	1,71E-03
123	396	282,5	519	3,6	1,351	2,996	38,5	0,25	2,7	0,15	4,27	4,12	0,059	2,07E-03
125	398	305,5		5,6	1,348	4,827	40,4							
127	400	312,0		4	1,339	3,807	44,2							
130	403	322,0		3,2	1,342	2,950	47,1							
138	411	328,0		3,6	1,3339	3,609	50,7							
139	412	335,0		2,2	1,3341	2,201	52,9							
132	405	345,0		3,8	1,3489	3,242	56,2							
135	408	345,6	0	0,7	1,342	0,645	47,8	0,65	0,0	0,00	3,76	3,76	0,0709	0,00E+00
135	408	346,5	55	0,9	1,342	0,830	47,9	0,65	0,2	0,01	3,75	3,74	0,0716	1,96E-04
135	408	347,1	92	1,1	1,342	1,014	48,1	0,65	0,4	0,02	3,74	3,72	0,0724	3,96E-04
135	408	347,9	140	1,3	1,342	1,198	48,3	0,65	0,6	0,03	3,73	3,70	0,0732	6,02E-04
135	408	348,1	152	1,4	1,342	1,291	48,4	0,65	0,6	0,04	3,72	3,68	0,0737	7,06E-04
135	408	348,9	200	1,8	1,342	1,659	48,8	0,65	1,0	0,06	3,70	3,64	0,0753	1,14E-03
135	408	349,2	213	1,9	1,342	1,751	48,9	0,65	1,1	0,06	3,70	3,63	0,0757	1,25E-03
135	408	349,8	250	2,2	1,342	2,028	49,1	0,65	1,4	0,08	3,68	3,60	0,077	1,59E-03
135	408	350,6	301	2,3	1,342	2,120	49,2	0,65	1,5	0,08	3,67	3,59	0,0775	1,71E-03
135	408	351,6	360	2,7	1,342	2,489	49,6	0,65	1,8	0,10	3,65	3,55	0,0793	2,19E-03
135	408	351,8	371	2,8	1,342	2,581	49,7	0,65	1,9	0,11	3,65	3,54	0,0797	2,32E-03
136	409	352,3	401	3,4	1,342	3,134	50,3	0,65	2,5	0,14	3,62	3,48	0,0826	3,10E-03
136	409	353,3	461	3,9	1,342	3,595	50,7	0,65	2,9	0,16	3,59	3,43	0,0851	3,79E-03
136	409	353,5	476	4,1	1,342	3,779	50,9	0,65	3,1	0,17	3,58	3,41	0,0861	4,08E-03
136	409	354,5	536	4,4	1,342	4,056	51,2	0,65	3,4	0,19	3,57	3,38	0,0877	4,53E-03
139	412	364,5		3	1,3535	2,422	53,6							
141	414	372,5		3,2	1,3542	2,561	56,2							
143	416	382,0		3,5	1,351	2,912	59,1							
145	418	400,0		3,9	1,351	3,245	62,3							
149	422	410,5		4,6	1,35	3,873	66,2							
153	426	425,5		5,2	1,433	0,077	66,3							
155	428	430,0	0	0,3	1,3542	0,240	66,4	0,2	0,0	0,00	2,72	2,72	0,1352	0,00E+00
155	428	430,8	45	0,7	1,3542	0,560	66,7	0,2	0,3	0,02	2,70	2,68	0,1388	9,11E-04
155	428	431,2	70	1	1,3542	0,800	67,0	0,2	0,6	0,03	2,69	2,66	0,1416	1,63E-03
155	428	431,5	92	1,1	1,3542	0,880	67,1	0,2	0,6	0,04	2,68	2,65	0,1426	1,88E-03
155	428	431,8	110	1,3	1,3542	1,040	67,2	0,2	0,8	0,04	2,68	2,63	0,1445	2,38E-03
155	428	432,8	165	1,7	1,3542	1,360	67,5	0,2	1,1	0,06	2,66	2,60	0,1485	3,44E-03
155	428	433,8	225	2	1,3542	1,600	67,8	0,2	1,4	0,08	2,64	2,57	0,1516	4,27E-03
155	428	434,6	276	2,1	1,3542	1,680	67,9	0,2	1,4	0,08	2,64	2,56	0,1526	4,56E-03
155	428	435,8	350	2,7	1,3542	2,161	68,3	0,2	1,9	0,11	2,61	2,51	0,1592	6,37E-03
155	428	436,7	400	2,9	1,3542	2,321	68,5	0,2	2,1	0,12	2,60	2,49	0,1615	7,01E-03
155	428	437,6	458	3,3	1,3542	2,641	68,8	0,2	2,4	0,13	2,59	2,45	0,1662	8,35E-03
156	429	447,6		2,6	1,352	2,138	71,0							
157	430	454,6		3,4	1,3481	2,927	73,9							
158	431	466,6		3	1,3535	2,422	76,3							
159	432	474,6		4,2	1,3456	3,721	80,0							
161	434	482,4		3	1,35	2,526	82,6							
162	435	493,5		3,2	1,3481	2,755	85,3							
163	436	503,6		3	1,352	2,466	87,8							
164	437	515,3		3,8	1,3451	3,385	91,2							



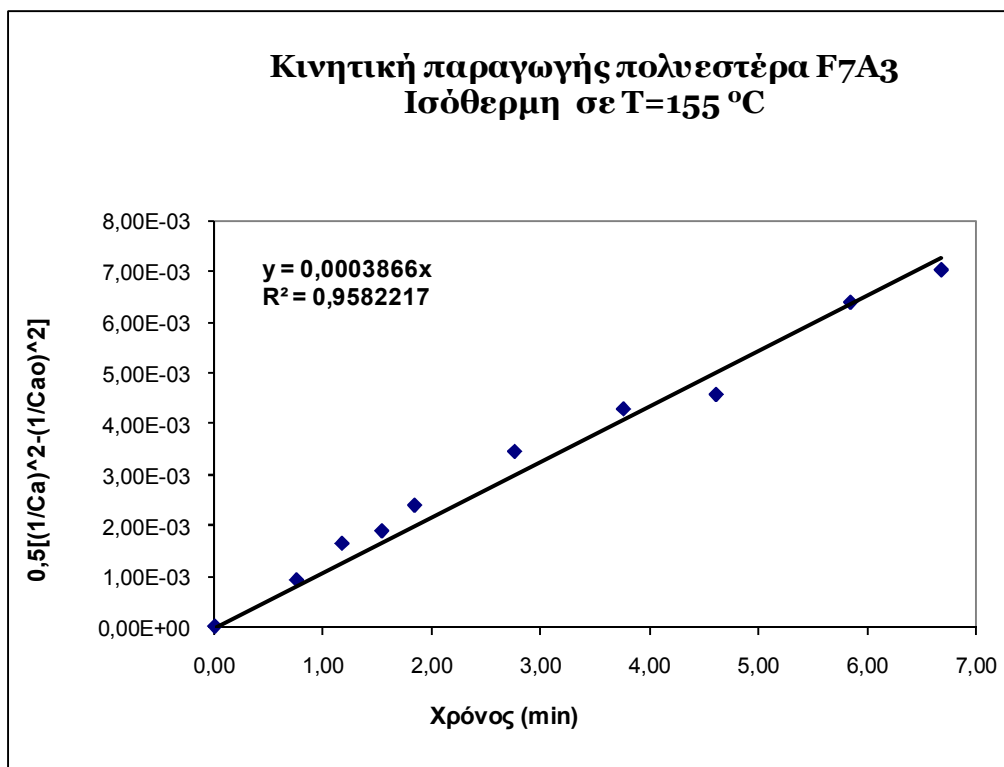
Σχήμα Δ.1



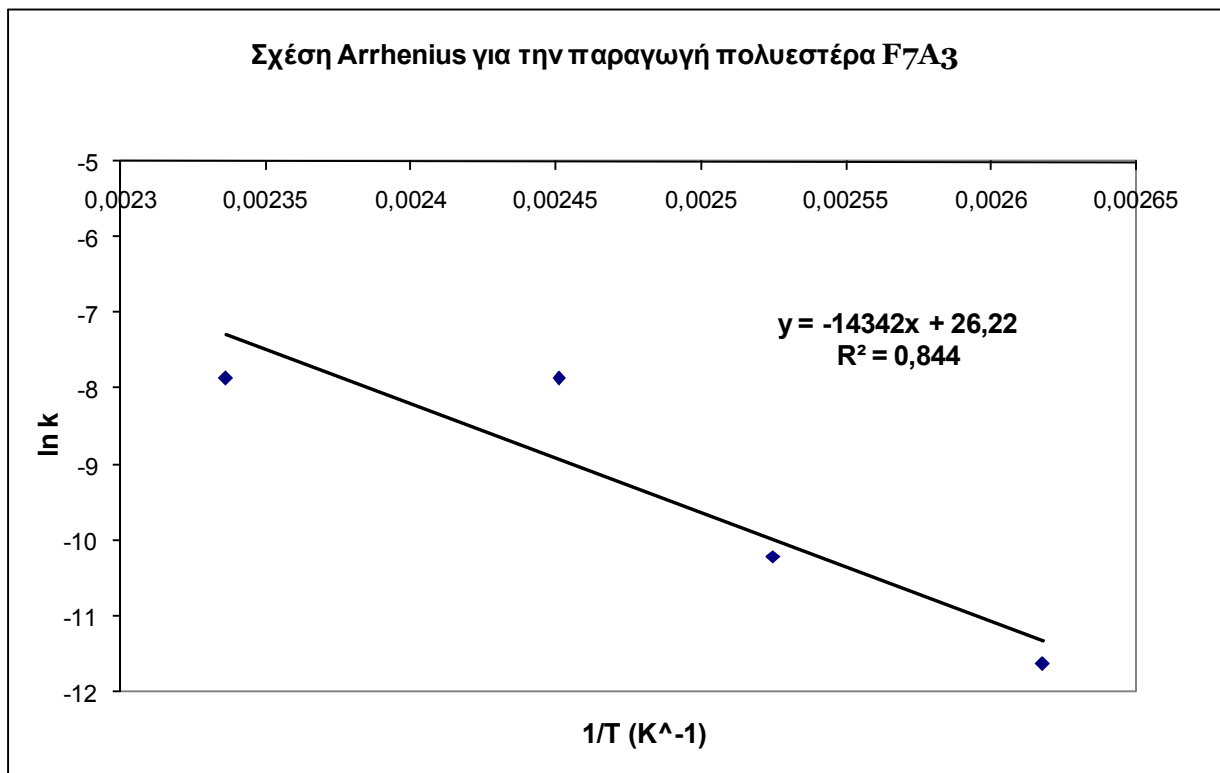
Σχήμα Δ.2



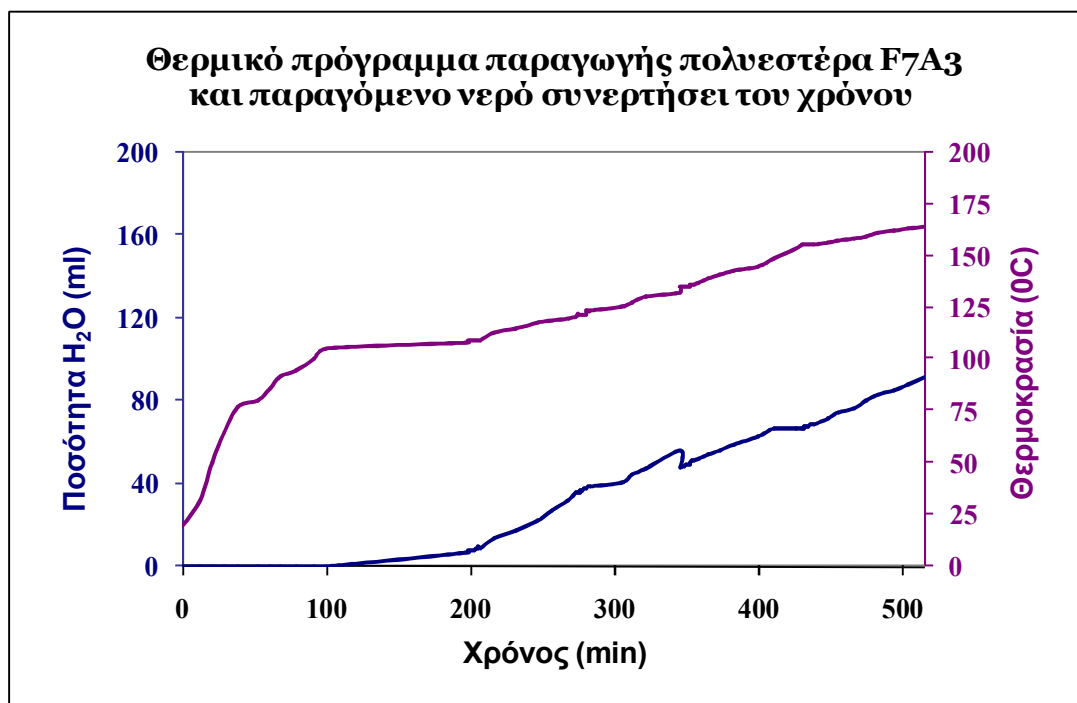
Σχήμα Δ.3



Σχήμα Δ.4



Σχήμα Δ.5

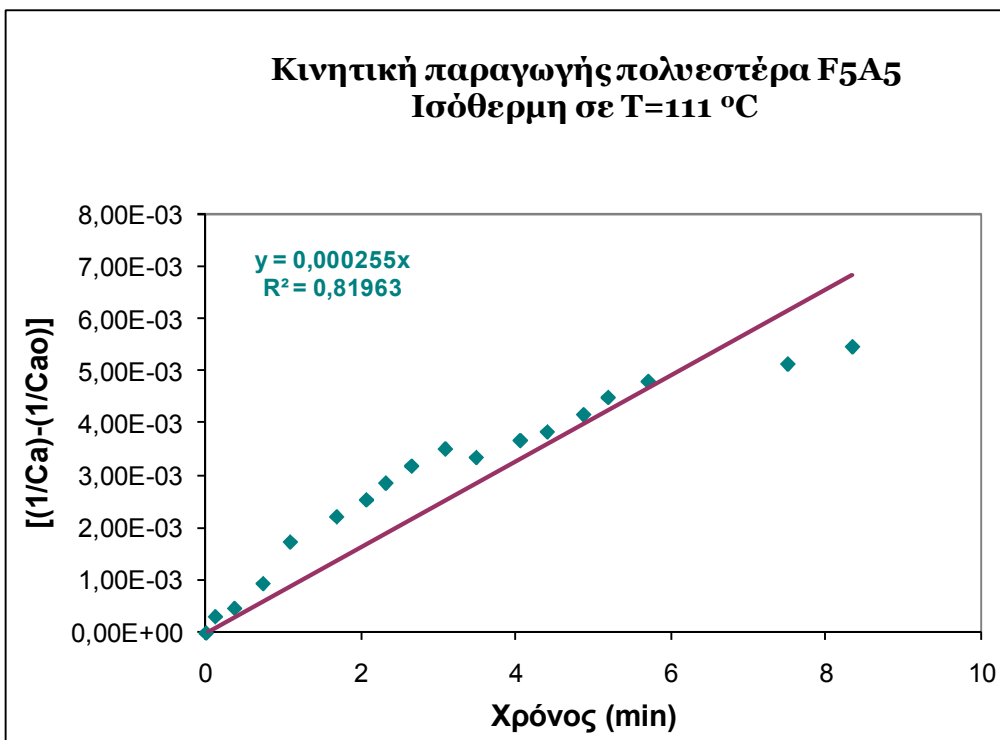


Σχήμα Δ.6

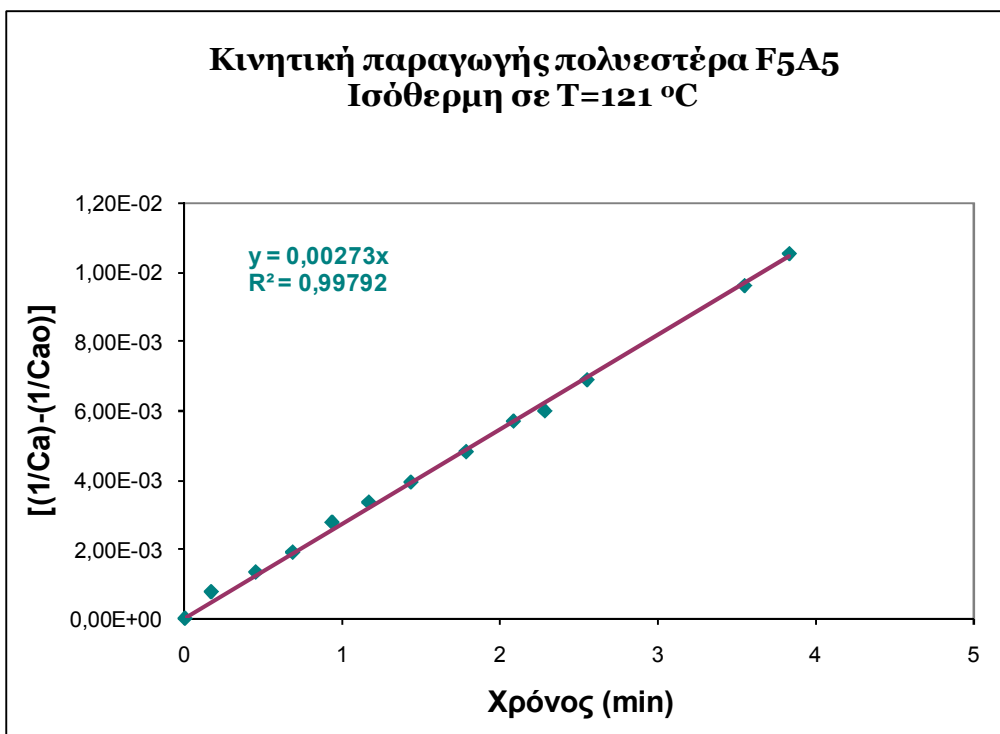
2. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F5A5, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F5A5-S και F5A5-S-ATH.

Πίνακας Δ 2: Κινητική πολυεστεροποίησης του F5A5

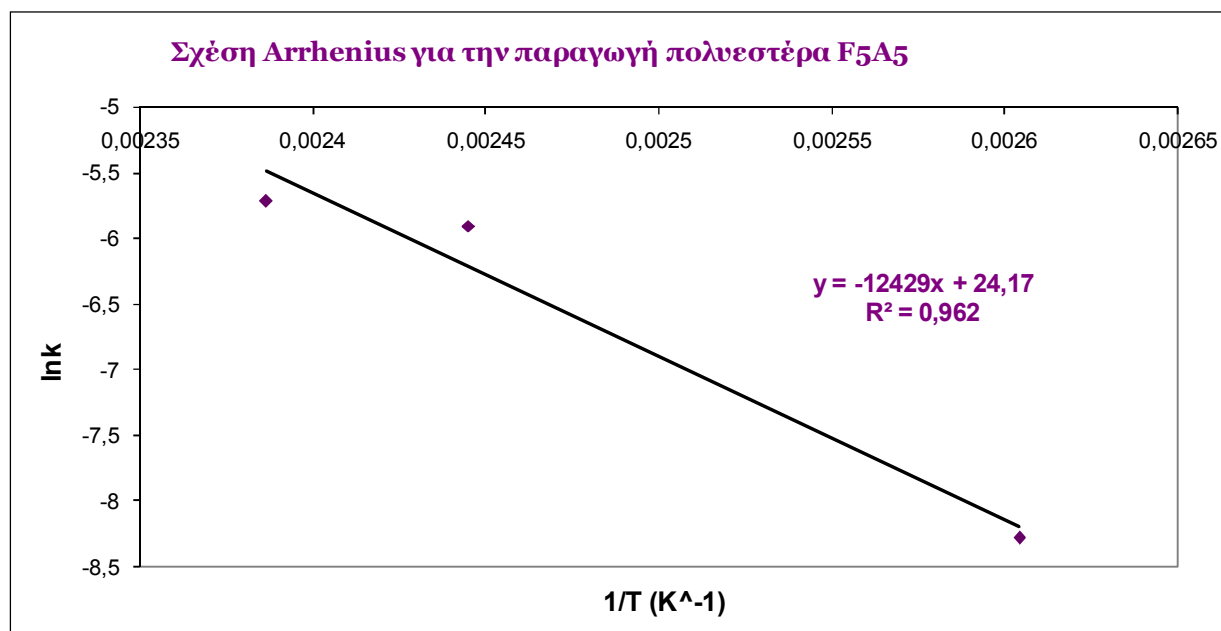
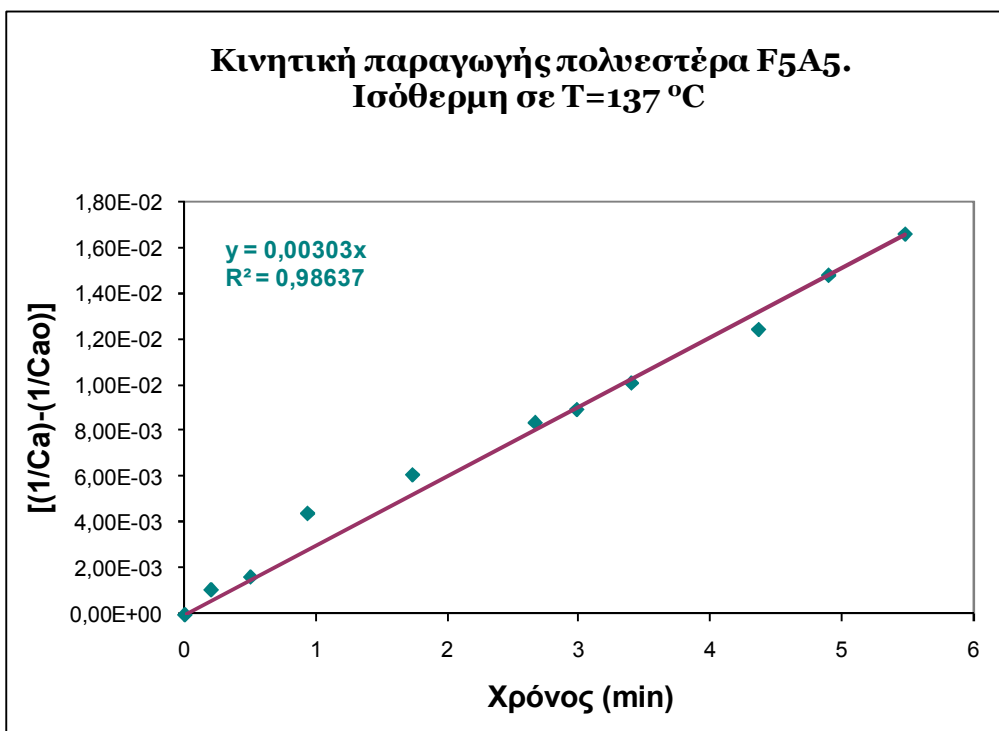
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F5A5														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H ₂ O	n _D	Διορθωμένη H ₂ O	Συνολικό παραγόμενο	x _o	X=X-x _o	γ=X/18	C _{so}	C _o =C _{so} ·γ	[1 Ca]	[1 C ₂][1 C ₂]
°C	K	τ (min)	t (sec)			βάσει n _D	H ₂ O (ml)							
16	289	0,0												
18	291	10												
30	303	20,0												
42	315	30												
52	325	40,0												
61	334	50												
68	341	60,0												
74	347	70												
78	351	80,0												
82	355	90												
90	363	100,0												
96	369	110												
101	374	120,0												
102	375	130												
103	376	140,0												
107	380	150												
109	382	155		1	1,3389	1,0	1							
140	413	159,5		2,2	1,3413	2,0	3							
111	384	161	0	0,3	1,3389	0,3	3,3	0,29	0,0	0,00	5,82	5,82	0,17	0,00E+00
111	384	161,1	7	0,5	1,3389	0,5	3,5	0,29	0,2	0,01	5,82	5,80	0,17	3,14E-04
111	384	161,4	22	0,6	1,3389	0,6	3,6	0,29	0,3	0,02	5,82	5,80	0,17	4,71E-04
111	384	161,7	44	0,9	1,3389	0,9	3,9	0,29	0,6	0,03	5,82	5,78	0,17	9,44E-04
111	384	162,1	65	1,4	1,3389	1,3	4,4	0,29	1,0	0,06	5,82	5,76	0,17	1,74E-03
111	384	162,7	101	1,7	1,3389	1,6	4,7	0,29	1,3	0,07	5,82	5,74	0,17	2,22E-03
111	384	163,1	124	1,9	1,3389	1,8	4,9	0,29	1,5	0,08	5,82	5,73	0,17	2,54E-03
111	384	163,3	139	2,1	1,3389	2,0	5,1	0,29	1,7	0,10	5,82	5,72	0,17	2,86E-03
111	384	163,7	159	2,3	1,3389	2,2	5,3	0,29	1,9	0,11	5,82	5,71	0,18	3,19E-03
111	384	164,1	185	2,5	1,3389	2,4	5,5	0,29	2,1	0,12	5,82	5,70	0,18	3,51E-03
111	384	164,5	209	2,4	1,3389	2,3	5,4	0,29	2,0	0,11	5,82	5,70	0,18	3,35E-03
111	384	165,1	243	2,6	1,3389	2,5	5,6	0,29	2,2	0,12	5,82	5,69	0,18	3,68E-03
111	384	165,4	264	2,7	1,3389	2,6	5,7	0,29	2,3	0,13	5,82	5,69	0,18	3,84E-03
111	384	165,9	292	2,9	1,3389	2,8	5,9	0,29	2,5	0,14	5,82	5,68	0,18	4,17E-03
111	384	166,2	311	3,1	1,3389	3,0	6,1	0,29	2,7	0,15	5,82	5,67	0,18	4,50E-03
111	384	166,7	342	3,3	1,3389	3,1	6,3	0,3	2,8	0,16	5,82	5,66	0,18	4,80E-03
111	384	168,5	450	3,5	1,3389	3,3	6,5	0,3	3,0	0,17	5,82	5,65	0,18	5,13E-03
111	384	169,3	500	3,7	1,3389	3,5	6,7	0,3	3,2	0,18	5,82	5,64	0,18	5,47E-03
112	385	180,0		3,4	1,3421	3,1	9,9							
114	387	202,0		3,7	1,3431	3,4	13,2							
115	388	214,0		4,0	1,339	3,8	17,0							
117	390	222,0		3,1	1,3395	2,9	20,0							
119	392	231,0		3,9	1,3389	3,7	23,7							
120	393	244,5		3,3	1,3493	2,8	26,6							
121	394	269,0	0	0,3	1,3430	0,3	26,8	0,3	0,0	0,00	4,51	4,51	0,22	0,00E+00
121	394	269,2	10	0,6	1,3430	0,5	27,1	0,3	0,2	0,01	4,23	4,22	0,24	7,70E-04
121	394	269,45	27	0,8	1,3430	0,7	27,3	0,3	0,4	0,02	4,23	4,21	0,24	1,34E-03
121	394	269,68	41	1	1,3430	0,9	27,5	0,3	0,6	0,03	4,23	4,20	0,24	1,92E-03
121	394	269,93	56	1,3	1,3430	1,2	27,8	0,3	0,9	0,05	4,23	4,18	0,24	2,78E-03
121	394	270,17	70	1,5	1,3430	1,4	28,0	0,3	1,1	0,06	4,23	4,17	0,24	3,36E-03
121	394	270,43	86	1,7	1,3430	1,6	28,2	0,3	1,3	0,07	4,23	4,16	0,24	3,95E-03
121	394	270,78	107	2	1,3430	1,8	28,5	0,3	1,5	0,08	4,23	4,15	0,24	4,83E-03
121	394	271,08	125	2,3	1,3430	2,1	28,8	0,3	1,8	0,10	4,23	4,13	0,24	5,72E-03
121	394	271,28	137	2,4	1,3430	2,2	28,9	0,3	1,9	0,10	4,23	4,13	0,24	6,01E-03
121	394	271,55	153	2,7	1,3430	2,5	29,2	0,3	2,2	0,12	4,23	4,11	0,24	6,91E-03
121	394	272,55	213	3,6	1,3430	3,3	30,1	0,3	3,0	0,17	4,23	4,06	0,25	9,64E-03
121	394	272,83	230	3,9	1,3430	3,6	30,4	0,3	3,3	0,18	4,23	4,05	0,25	1,06E-02
123	396	283,0		3,2	1,353	2,6	33,0							
125	398	303,0		5,6	1,345	5,0	38,0							
127	400	314		2,3	1,345	2,1	40,0							
128	401	321,3		3,7	1,3452	3,3	43,3							
131	404	333		3,5	1,34	3,3	46,6							
133	406	342		3,7	1,3452	3,3	49,9							
135	408	354,3		3,5	1,34	3,3	53,2							
136,0	409,0	354,7	0	0,1	1,344	0,1	53,3	0,1	0,0	0,00	3,04	3,04	0,33	0,00E+00
136,0	409,0	354,9	12	0,3	1,344	0,3	53,5	0,1	0,2	0,01	3,04	3,03	0,33	1,09E-03
136,0	409,0	355,2	30	0,4	1,344	0,4	53,6	0,1	0,3	0,02	3,04	3,02	0,33	1,64E-03
136,0	409,0	355,6	56	0,9	1,344	0,8	54,1	0,1	0,7	0,04	3,04	3,00	0,33	4,42E-03
137,0	410,0	356,4	104	1,2	1,344	1,1	54,4	0,1	1,0	0,06	3,04	2,98	0,34	6,11E-03
137,0	410,0	357,4	160	1,6	1,344	1,5	54,8	0,1	1,4	0,08	3,04	2,96	0,34	8,39E-03
137,0	410,0	357,7	179	1,7	1,344	1,5	54,9	0,1	1,5	0,08	3,04	2,96	0,34	8,96E-03
137,0	410,0	358,1	204	1,9	1,344	1,7	55,1	0,1	1,6	0,09	3,04	2,95	0,34	1,01E-02
138,0	411,0	359,1	262	2,3	1,344	2,1	55,5	0,1	2,0	0,11	3,04	2,93	0,34	1,24E-02
138,0	411,0	359,6	294	2,7	1,344	2,4	55,9	0,1	2,4	0,13	3,04	2,91	0,34	1,48E-02
138,0	411,0	360,2	329	3,0	1,344	2,7	56,2	0,1	2,6	0,15	3,04	2,89	0,35	1,66E-02
140,0	413,0	375,6		3,3	1,338	3,2	59,4							
142,0	415,0	382,0		2,9	1,338	2,8	62,1							
145,0	418,0	394,0		2,6	1,349	2,2	64,4							
148,0	421,0	408,0		3,1	1,346	2,7	67,1							
150,0	423,0	418,0		3,4	1,351	2,8	69,9							
153,0	426,0	432,0		3,7	1,344	3,4	73,3							
157,0	430,0	442,0		3,4	1,335	3,4	76,7							
159,0	432,0	450,0		3,3	1,342	3,0	79,7							
161,0	434,0	459,0		3,6	1,338	3,5	83,2							
163,0	436,0	468,0		3,1	1,338	3,0	86,1							
166,0	439,0	478,0		2,2	1,359	1,7	87,8							
170,0	443,0	495,6		2,6	1,359	2,0	89,8							
172,0	445,0	512,0		3,1	1,349	2,6	92,4							

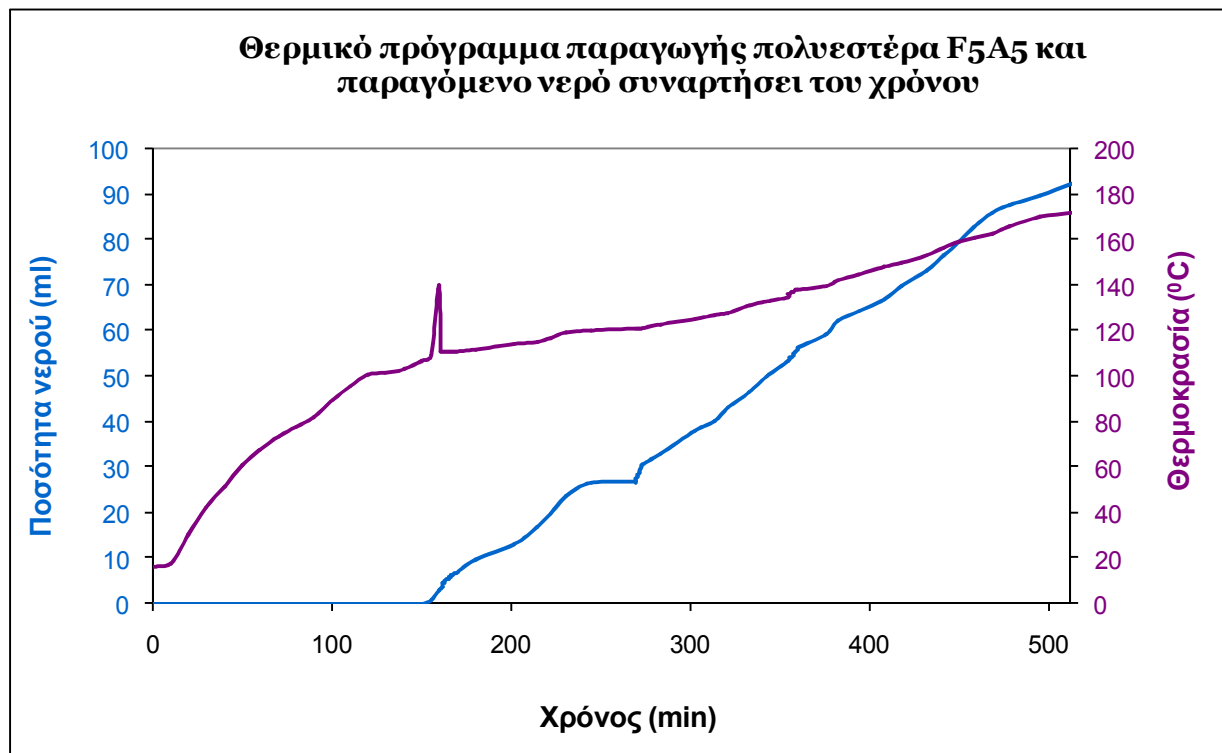


Σχήμα Δ.7

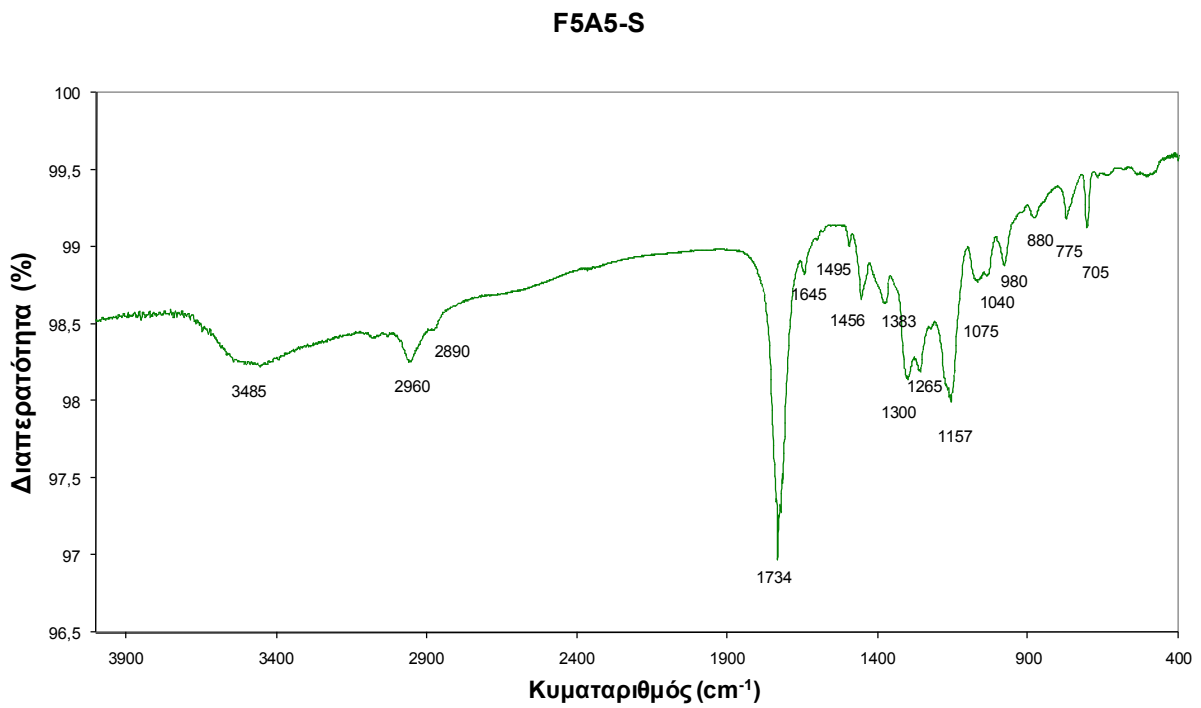


Σχήμα Δ.8

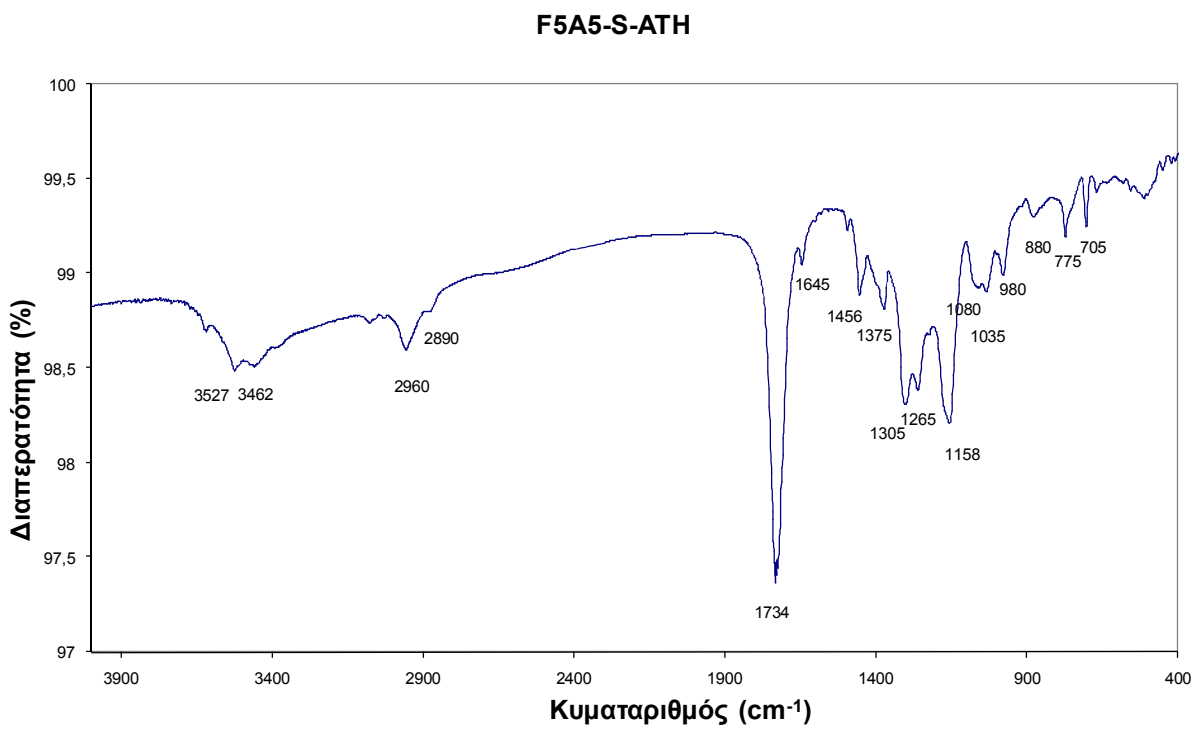




Σχήμα Δ.11



Σχήμα Δ.12: Φάσμα απορρόφησης του F5A5-S

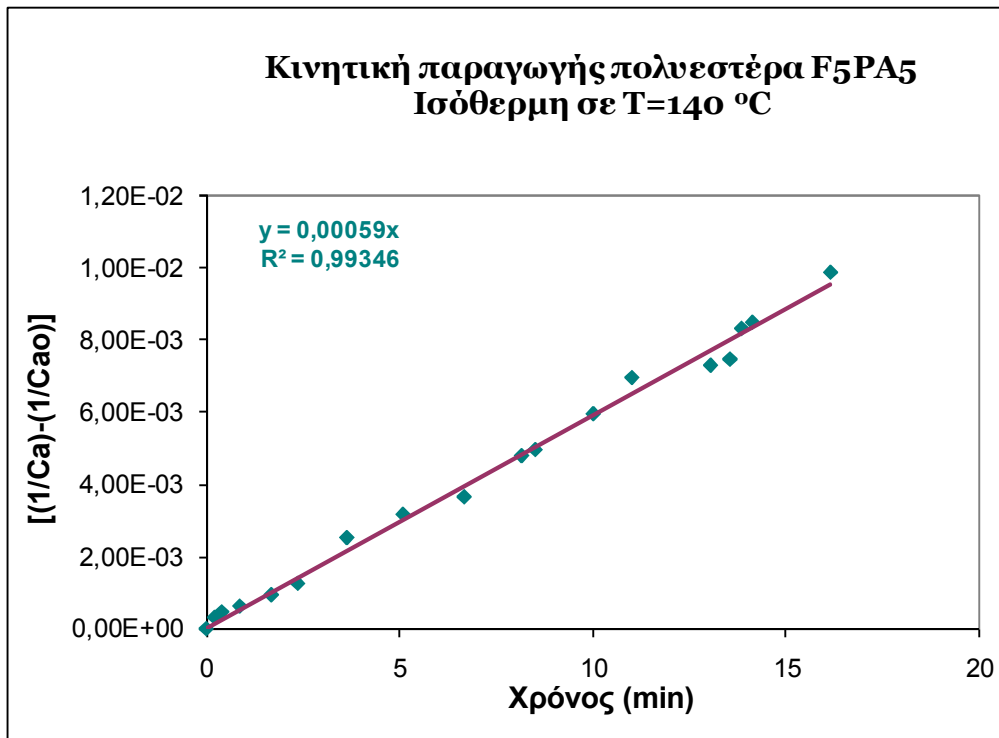


Σχήμα Δ.13: Φάσμα απορρόφησης του F5A5-S-ATH

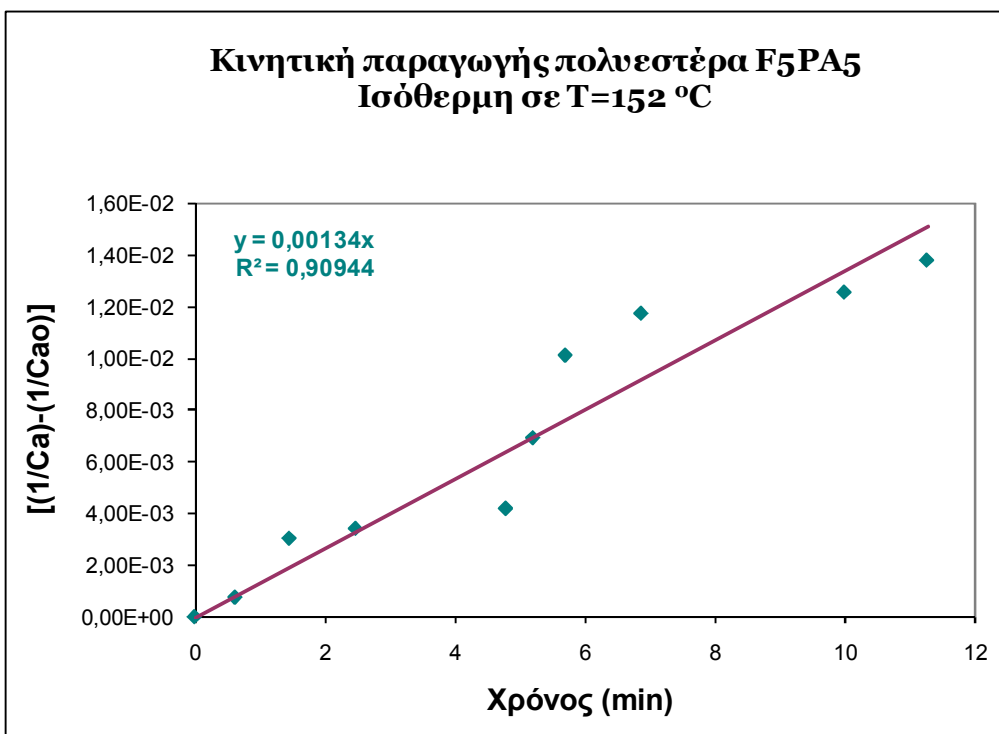
3. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F5PA5, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F5PA5-S και F5PA5-S-ATH.

Πίνακας Δ .3: Κινητική πολυεστεροποίησης του F5PA5

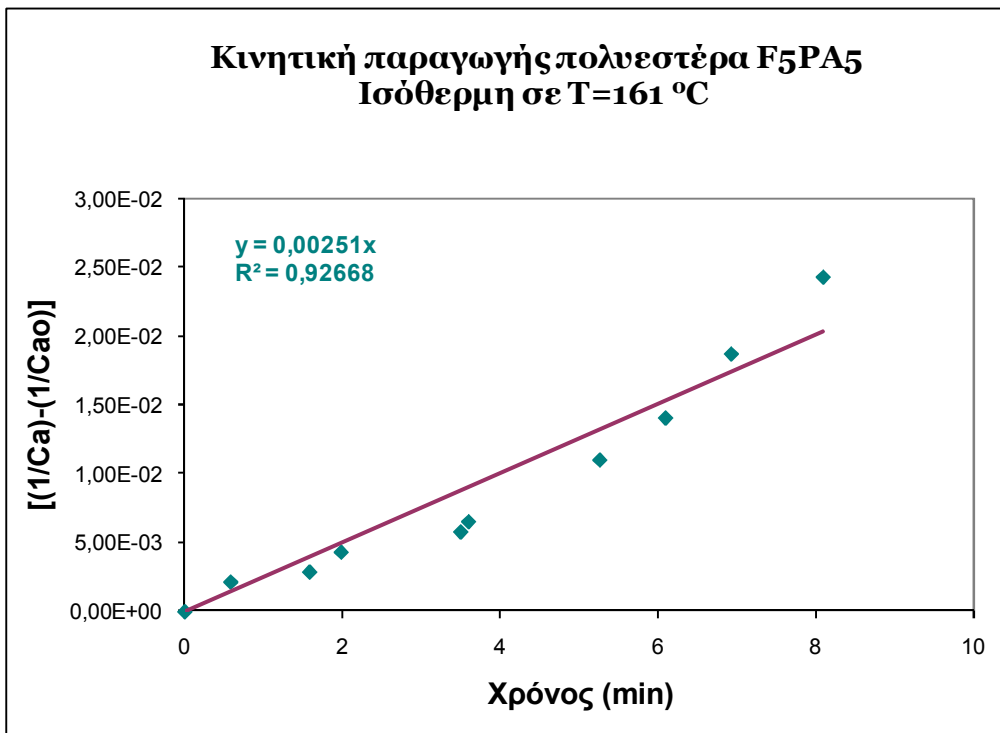
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F5PA5														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H ₂ O	n _D	Διορθωση H ₂ O	Συνολικό παραγόμενο	x ₂	X=X-x ₀	y=X/18	C ₂₂	C ₂ =C ₁₀ -γ	[1/C ₂]	[1/C ₂]-[1/C ₂₂]
°C	K	τ (min)	t (sec)			βάσει n _D	H ₂ O (ml)							
22	295	0,0												
25	298	10,0												
51	324	20,0												
110	383	30,0												
120	393	40,0												
139	412	50,0												
140	413	65,0		2,8	1,34	2,8	2,8							
140	413	75,0		2,6	1,3413	2,6	5,4							
140	413	75,2	0	0,3	1,3411	0,3	5,7	0,3	0,0	0,00	5,98	5,98	0,17	0,00E+00
140	413	75,2	13	0,5	1,3411	0,5	5,9	0,3	0,2	0,01	5,98	5,97	0,17	3,11E-04
140	413	75,4	24	0,6	1,3411	0,6	6,0	0,3	0,3	0,02	5,98	5,97	0,17	4,67E-04
140	413	75,9	52	0,7	1,3411	0,7	6,1	0,3	0,4	0,02	5,98	5,96	0,17	6,23E-04
140	413	76,7	101	0,9	1,3411	0,9	6,3	0,3	0,6	0,03	5,98	5,95	0,17	9,36E-04
140	413	77,2	142	1,1	1,3411	1,1	6,5	0,3	0,8	0,04	5,98	5,94	0,17	1,25E-03
140	413	78,6	218	1,9	1,3411	1,9	7,3	0,3	1,6	0,09	5,98	5,89	0,17	2,52E-03
140	413	80,1	305	2,3	1,3411	2,3	7,7	0,3	2,0	0,11	5,98	5,87	0,17	3,16E-03
140	413	80,6	400	2,6	1,3411	2,6	8,0	0,3	2,3	0,13	5,98	5,86	0,17	3,65E-03
140	413	83,1	489	3,3	1,3411	3,3	8,7	0,3	3,0	0,17	5,98	5,82	0,17	4,79E-03
140	413	83,5	510	3,4	1,3411	3,4	8,8	0,3	3,1	0,17	5,98	5,81	0,17	4,95E-03
140	413	85,0	600	4,0	1,3411	4,0	9,4	0,3	3,7	0,21	5,98	5,78	0,17	5,95E-03
139	412	86,5	660	4,6	1,3411	4,6	10,0	0,3	4,3	0,24	5,98	5,74	0,17	6,95E-03
139	412	88,0	782	4,8	1,3411	4,8	10,2	0,3	4,5	0,25	5,98	5,73	0,17	7,29E-03
139	412	85,6	812	4,9	1,3411	4,9	10,3	0,3	4,6	0,26	5,98	5,73	0,17	7,46E-03
139	412	85,8	830	5,4	1,3411	5,4	10,8	0,3	5,1	0,28	5,98	5,70	0,18	8,31E-03
139	412	89,0	847	5,5	1,3411	5,5	10,9	0,3	5,2	0,29	5,98	5,69	0,18	8,48E-03
139	412	91,0	968	6,3	1,3411	6,3	11,7	0,3	6,0	0,33	5,98	5,65	0,18	9,86E-03
140	413	111,0		2,8	1,3421	2,8	14,5							
139	412	123,0		4,0	1,3431	4,0	18,5							
140	413	138,0		4,2	1,3451	4,2	22,7							
141	414	153,0		4,6	1,3451	4,6	27,3							
144	417	161,0		3,0	1,3452	3,0	30,3							
140	413	185,0		10,0	1,3493	10,0	40,3							
148	421	213,0		3,0	1,3442	3,0	43,3							
152	425	229,0		4,6	1,345	4,6	47,9							
152	425	229,3	0	0,1	1,345	0,09	48,0	0,1	0,0	0,00	3,63	3,63	0,28	0,00E+00
152	425	229,8	30	0,3	1,345	0,27	48,2	0,1	0,2	0,01	3,63	3,62	0,28	7,53E-04
152	425	230,5	70	0,9	1,345	0,80	48,7	0,1	0,7	0,04	3,63	3,59	0,28	3,03E-03
152	425	231,3	119	1,0	1,345	0,89	48,8	0,1	0,8	0,04	3,63	3,59	0,28	3,42E-03
152	425	233,1	230	1,2	1,345	1,07	49,0	0,1	1,0	0,05	3,63	3,58	0,28	4,19E-03
152	425	233,5	250	1,9	1,345	1,69	49,6	0,1	1,6	0,09	3,63	3,54	0,28	6,92E-03
152	425	233,9	274	2,7	1,345	2,41	50,3	0,1	2,3	0,13	3,63	3,51	0,29	1,01E-02
152	425	234,8	330	3,1	1,345	2,76	50,7	0,1	2,7	0,15	3,63	3,49	0,29	1,17E-02
152	425	237,3	480	3,3	1,345	2,94	50,8	0,1	2,9	0,16	3,63	3,48	0,29	1,26E-02
152	425	238,3	541	3,6	1,345	3,21	51,1	0,1	3,1	0,17	3,63	3,46	0,29	1,38E-02
153	426	253,3		3,6	1,343	3,28	54,4							
155	428	268,3		3,0	1,353	2,44	56,8							
156	429	283,3		2,8	1,345	2,50	59,3							
158	431	298,3		3,6	1,3452	3,20	62,5							
160	433	308,3		3,5	1,34	3,30	65,8							
161	434	308,6	0	0,2	1,3452	0,18	66,0	0,2	0,0	0,00	2,63	2,63	0,38	0,00E+00
161	434	309,2	35	0,5	1,3452	0,44	66,3	0,2	0,3	0,01	2,63	2,62	0,38	2,15E-03
161	434	310,2	95	0,6	1,3452	0,53	66,4	0,2	0,4	0,02	2,63	2,61	0,38	2,87E-03
161	434	310,6	119	0,8	1,3452	0,71	66,5	0,2	0,5	0,03	2,63	2,60	0,38	4,33E-03
161	434	312,1	210	1,0	1,3452	0,89	66,7	0,2	0,7	0,04	2,63	2,59	0,39	5,79E-03
161	434	312,2	216	1,1	1,3452	0,98	66,8	0,2	0,8	0,04	2,63	2,59	0,39	6,53E-03
161	434	313,9	316	1,7	1,3452	1,51	67,3	0,2	1,3	0,07	2,63	2,56	0,39	1,10E-02
161	434	314,7	366	2,1	1,3452	1,87	67,7	0,2	1,7	0,09	2,63	2,54	0,39	1,41E-02
162	435	315,5	416	2,7	1,3452	2,40	68,2	0,2	2,2	0,12	2,63	2,51	0,40	1,87E-02
162	435	316,7	486	3,4	1,3452	3,03	68,9	0,2	2,8	0,16	2,63	2,47	0,40	2,43E-02
163	436	330,0		2,0	1,359	1,5	70,4							
165	438	350,0		3,6	1,359	2,7	73,1							
167	440	375,0		2,1	1,359	1,6	74,6							



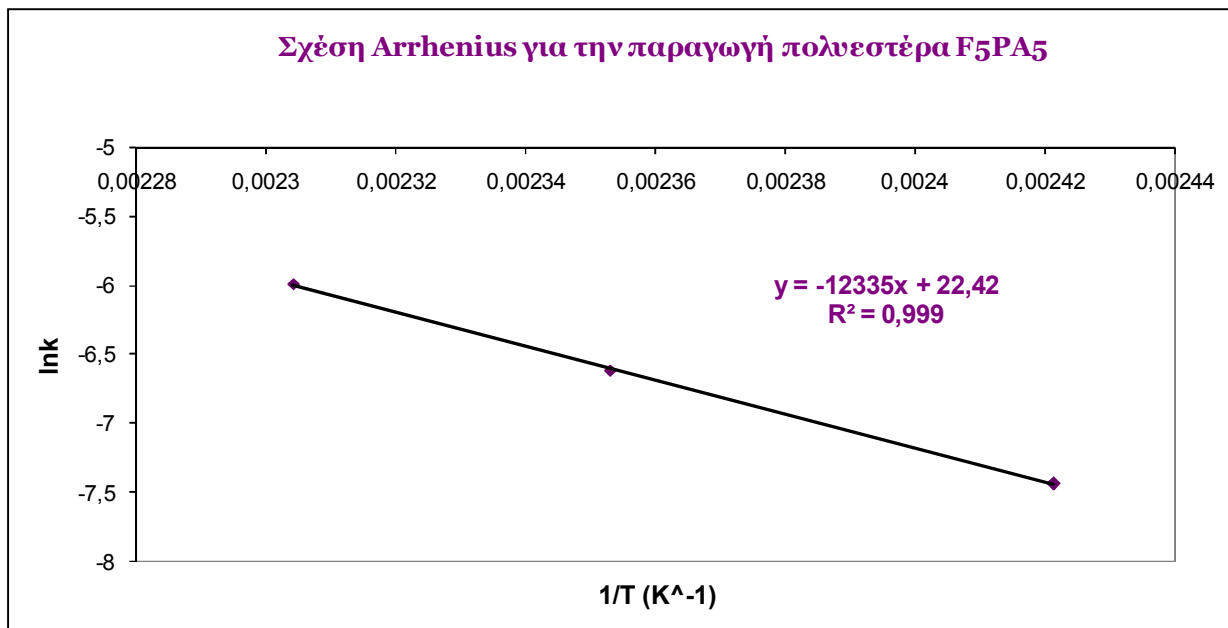
Σχήμα Δ.14



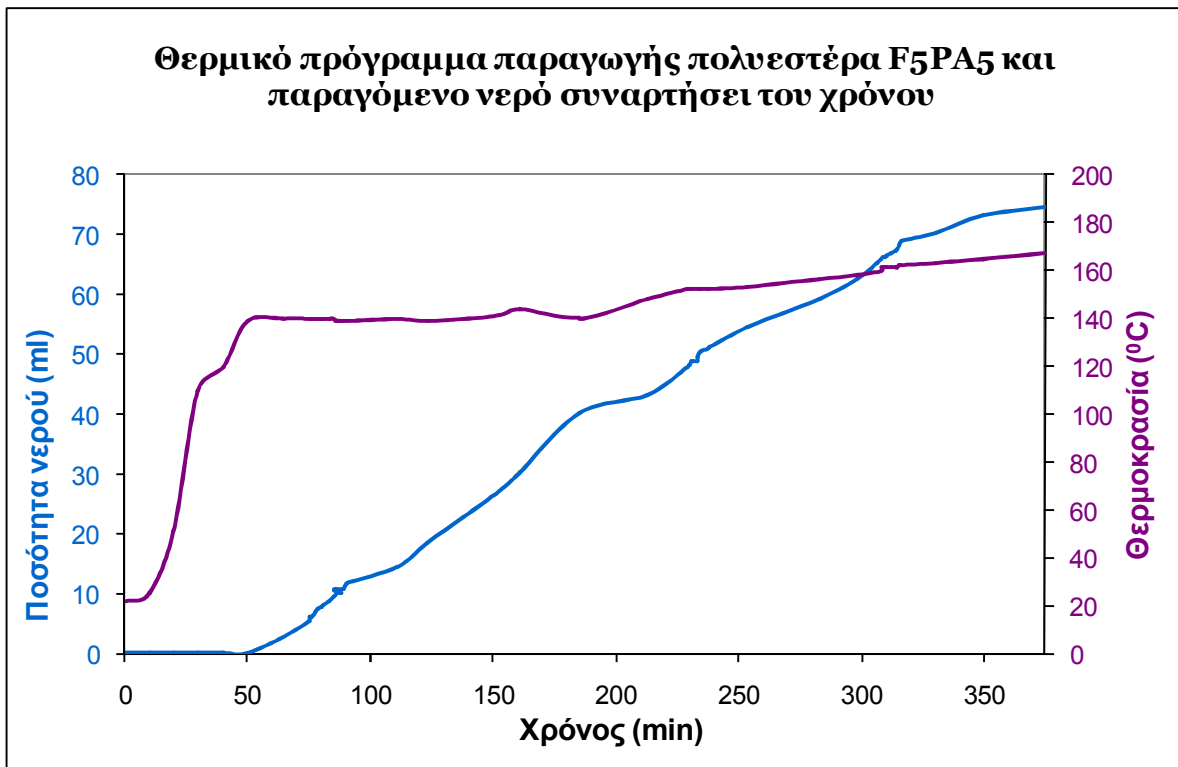
Σχήμα Δ.15



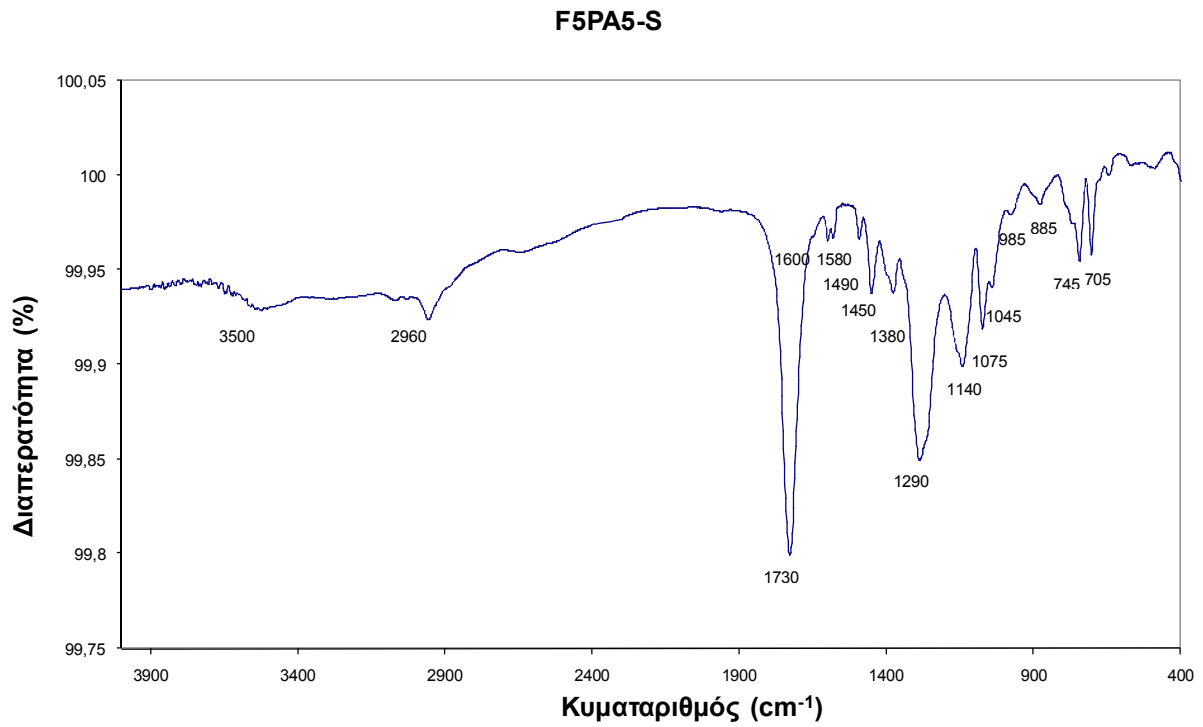
Σχήμα Δ.16



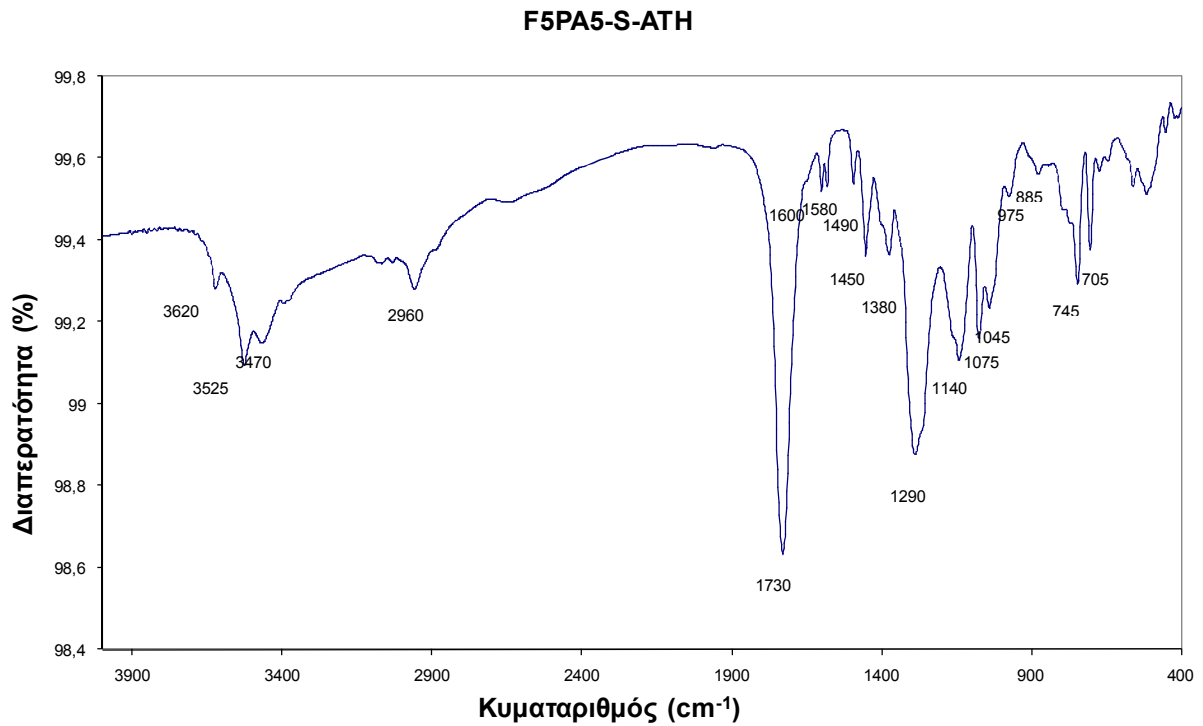
Σχήμα Δ.17



Σχήμα Δ.18



Σχήμα Δ.19: Φάσμα απορρόφησης του F5PA5-S

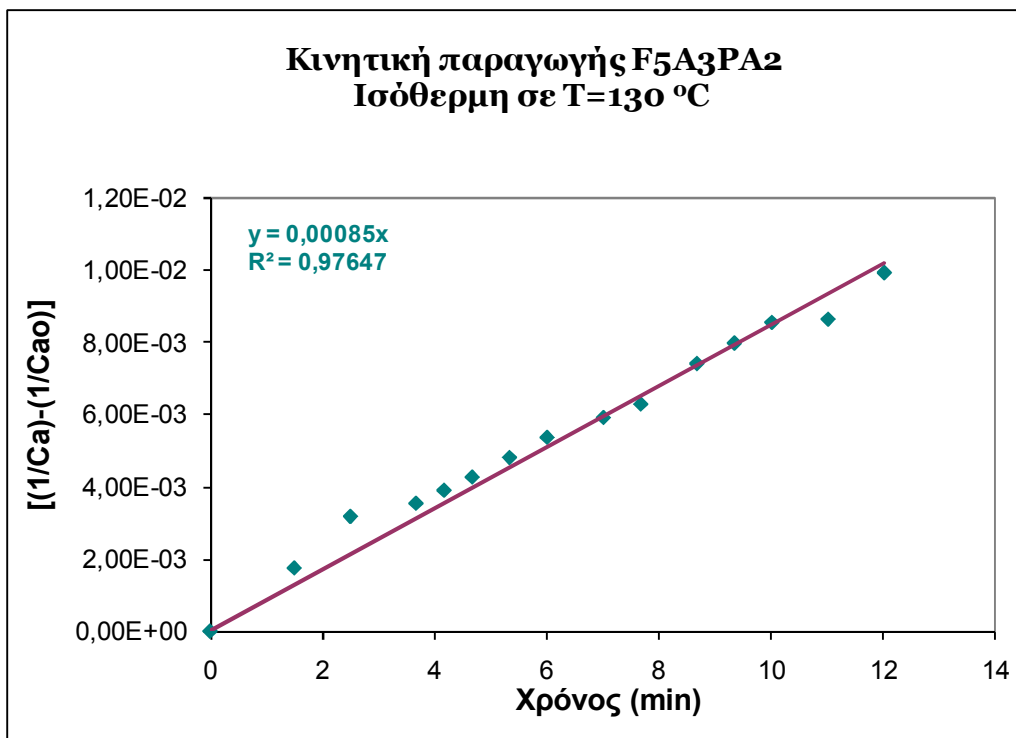


Σχήμα Δ.20: Φάσμα απορρόφησης του F5PA5-S-ATH

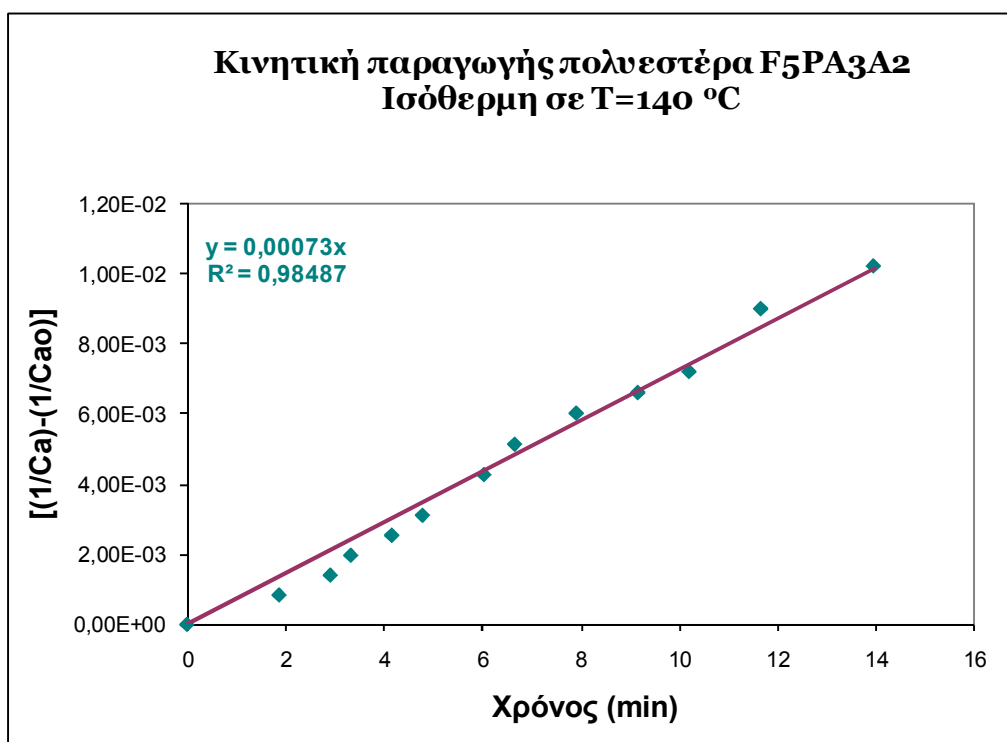
4. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F5A3PA2, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F5A3PA2-S και F5A3PA2-S-ATH.

Πίνακας Δ.4: Κινητική πολυεστεροποίησης του F5A3PA2

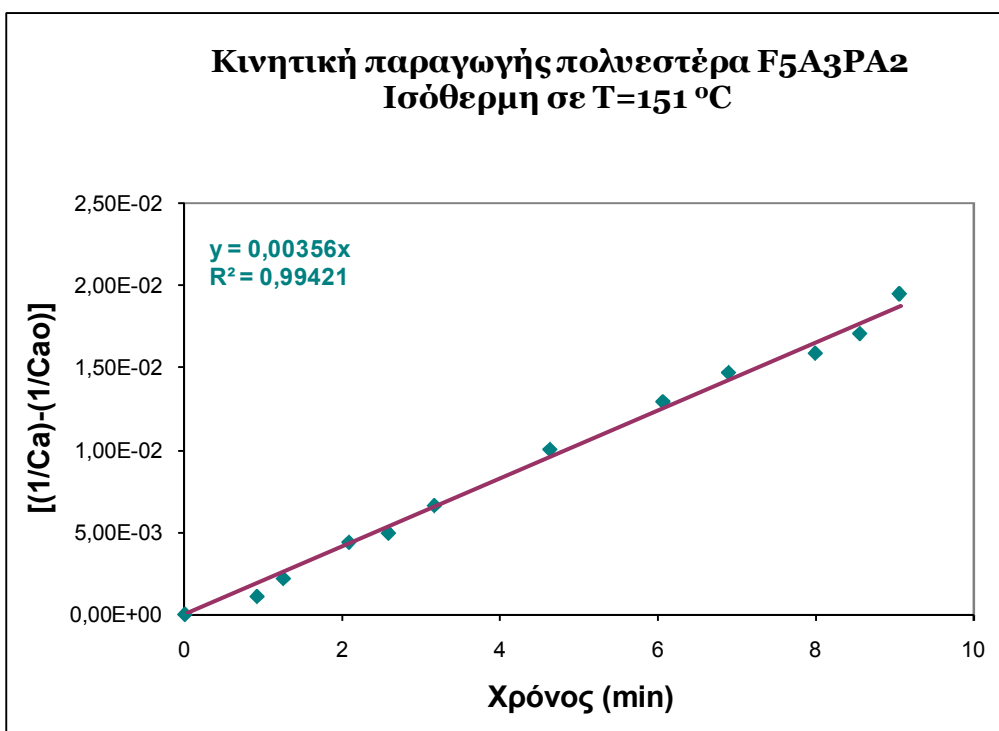
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F5A3PA2														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H2O	n ₀	Διορθωμένη H ₂ O	Συνολικό παραγόμενο	x ₀	X'-X- x ₀	γ=X'/18	C ₀₀	C ₀ =C ₀₀ ·γ	[I Ca]	[I C ₂][I C ₂₀]
°C	K	τ (min)	t (sec)			βάσει n ₀	H ₂ O (ml)							
18	291	0,0												
25	298	10,0												
37	310	20,0												
49	322	34,0												
53	326	40,0												
56	329	50,0												
63	336	60,0												
69	342	70,0												
76	349	80,0												
86	359	94,0												
89	362	100,0												
93	366	110,0												
96	369	120,0												
101	374	135,0												
108	381	145,0												
114	387	160,0												
118	391	170,0												
124	397	180,0												
125	398	190,0												
126	399	200,0												
127	400	212,0		2,5	1,337	2,43	2,43							
128	401	226,0		4,5	1,337	4,37	6,80							
130	403	227,0	0	1,0	1,337	0,97	7,8	0,97	0,0	0,00	5,57	5,57	0,18	0,00E+00
130	403	228,5	90	2,0	1,337	1,94	8,7	0,97	1,0	0,05	5,57	5,51	0,18	1,76E-03
130	403	229,5	150	2,8	1,337	2,72	9,5	0,97	1,7	0,10	5,57	5,47	0,18	3,19E-03
130	403	230,7	220	3,0	1,337	2,91	9,7	0,97	1,9	0,11	5,57	5,46	0,18	3,55E-03
130	403	231,2	250	3,2	1,337	3,11	9,9	0,97	2,1	0,12	5,57	5,45	0,18	3,91E-03
130	403	231,7	280	3,4	1,337	3,30	10,1	0,97	2,3	0,13	5,57	5,44	0,18	4,28E-03
130	403	232,3	320	3,7	1,337	3,60	10,4	0,97	2,6	0,15	5,57	5,42	0,18	4,83E-03
130	403	233,0	360	4,0	1,337	3,89	10,7	0,97	2,9	0,16	5,57	5,41	0,18	5,38E-03
130	403	234,0	420	4,3	1,337	4,18	11,0	0,97	3,2	0,18	5,57	5,39	0,19	5,94E-03
130	403	234,7	460	4,5	1,337	4,37	11,2	0,97	3,4	0,19	5,57	5,38	0,19	6,31E-03
130	403	235,7	520	5,1	1,337	4,96	11,8	0,97	4,0	0,22	5,57	5,35	0,19	7,43E-03
130	403	236,3	560	5,4	1,337	5,25	12,0	0,97	4,3	0,24	5,57	5,33	0,19	8,00E-03
130	403	237,0	600	5,7	1,337	5,54	12,3	0,97	4,6	0,25	5,57	5,31	0,19	8,57E-03
130	403	238,0	660	6,0	1,3411	5,88	12,4	0,97	4,6	0,26	5,57	5,31	0,19	8,66E-03
130	403	239,0	720	6,7	1,3411	6,24	13,0	0,97	5,3	0,29	5,57	5,28	0,19	9,96E-03
132	405	244,0		2,0	1,338	1,92	15,9							
134	407	248,0		3,2	1,338	3,08	18,0							
136	409	253,0		1,5	1,338	1,44	19,5							
136	409	257,0		3,3	1,337	3,21	22,7							
138	411	265,0		3,0	1,337	2,91	25,6							
139	412	273,0		3,0	1,337	2,91	28,5							
140	413	273,5	0	0,5	1,337	0,49	29,0	0,5	0,0	0,00	4,39	4,39	0,23	0,00E+00
140	413	275,0	90	0,8	1,337	0,78	29,3	0,5	0,3	0,02	4,39	4,37	0,23	8,44E-04
140	413	275,8	140	1,0	1,337	0,97	29,5	0,5	0,5	0,03	4,39	4,36	0,23	1,41E-03
140	413	276,2	160	1,2	1,337	1,17	29,7	0,5	0,7	0,04	4,39	4,35	0,23	1,98E-03
140	413	276,8	200	1,4	1,337	1,36	29,9	0,5	0,9	0,05	4,39	4,34	0,23	2,55E-03
140	413	277,3	230	1,6	1,337	1,55	30,1	0,5	1,1	0,06	4,39	4,33	0,23	3,13E-03
140	413	278,3	290	2,0	1,337	1,94	30,5	0,5	1,5	0,08	4,39	4,31	0,23	4,28E-03
140	413	278,8	320	2,3	1,337	2,23	30,8	0,5	1,7	0,10	4,39	4,29	0,23	5,16E-03
140	413	279,8	380	2,6	1,337	2,53	31,0	0,5	2,0	0,11	4,39	4,28	0,23	6,04E-03
140	413	280,8	440	2,8	1,337	2,72	31,2	0,5	2,2	0,12	4,39	4,26	0,23	6,63E-03
140	413	281,7	490	3,0	1,337	2,91	31,4	0,5	2,4	0,13	4,39	4,25	0,24	7,23E-03
140	413	282,8	560	3,6	1,337	3,50	32,0	0,5	3,0	0,17	4,39	4,22	0,24	9,03E-03
140	413	284,7	670	4,0	1,337	3,89	32,4	0,5	3,4	0,19	4,39	4,20	0,24	1,03E-02
145	418	294,7		2,9	1,337	2,82	35,2							
146	419	304,7		3,4	1,337	3,30	38,5							
146	419	312,7		3,4	1,337	3,30	41,8							
147	420	323,7		3,4	1,337	3,30	45,1							
148	421	334,7		3,8	1,337	3,69	48,8							
149	422	344,7		2,0	1,337	1,94	50,8							
150	423	345,2	0	0,4	1,3375	0,39	51,2	0,4	0,0	0,00	3,16	3,16	0,32	0,00E+00
150	423	346,1	55	0,6	1,3375	0,58	51,3	0,4	0,2	0,01	3,16	3,15	0,32	1,08E-03
150	423	346,5	75	0,8	1,3375	0,77	51,5	0,4	0,4	0,02	3,16	3,14	0,32	2,17E-03
150	423	347,3	125	1,2	1,3375	1,16	51,9	0,4	0,8	0,04	3,16	3,12	0,32	4,37E-03
150	423	347,8	155	1,3	1,3375	1,26	52,0	0,4	0,9	0,05	3,16	3,11	0,32	4,92E-03
150	423	348,4	190	1,6	1,3375	1,55	52,3	0,4	1,2	0,06	3,16	3,09	0,32	6,60E-03
150	423	349,8	278	2,2	1,3375	2,13	52,9	0,4	1,7	0,10	3,16	3,06	0,33	1,00E-02
151	424	350,3	308	4,0	1,3375	3,87	54,6	0,4	3,5	0,19	3,16	2,96	0,34	2,06E-02
151	424	351,3	364	2,7	1,3375	2,61	53,4	0,4	2,2	0,12	3,16	3,03	0,33	1,29E-02
151	424	352,1	414	3,0	1,3375	2,90	53,7	0,4	2,5	0,14	3,16	3,02	0,33	1,46E-02
151	424	353,2	480	3,2	1,3375	3,09	53,9	0,4	2,7	0,15	3,16	3,01	0,33	1,58E-02
151	424	353,8	514	3,4	1,3375	3,29	54,1	0,4	2,9	0,16	3,16	3,00	0,33	1,70E-02
151	424	354,3	544	3,8	1,3375	3,67	54,4	0,4	3,3	0,18	3,16	2,98	0,34	1,94E-02
153	426	361,3		3,0	1,337	2,9	57,4							
155	428	369,3		3,2	1,339	3,0	60,4							
157	430	379,3		3,6	1,339	3,4	63,8							
158	431	388,3		3,2	1,339	3,0	66,9							
162	435	399,3		3,6	1,339	3,4	70,3							
165	438	409,3		3,2	1,339	3,0	73,3							
167	440	425,3		4,1	1,339	3,9	77,2							
168	441	440,3		3,7	1,34	3,5	80,7							
165	438	460,3		3,4	1,34	3,2	83,9							
170	443	484,3		3,2	1,34	3,0	86,9							
176	449	499,3		2,1	1,34	2,0	88,9							



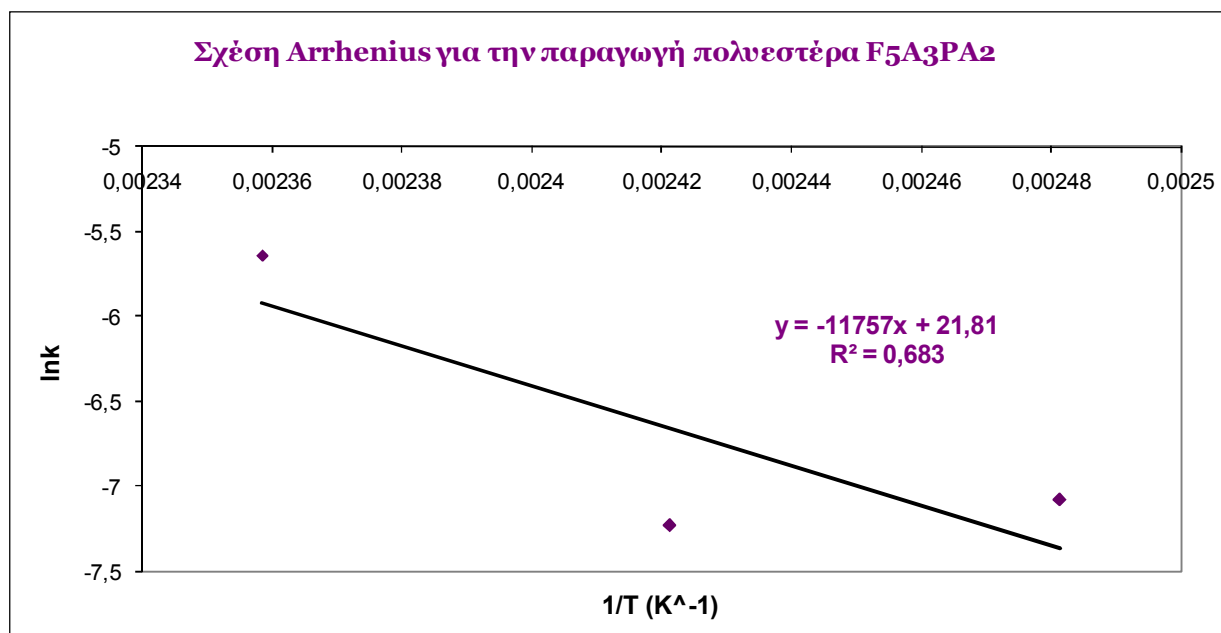
Σχήμα Δ.21



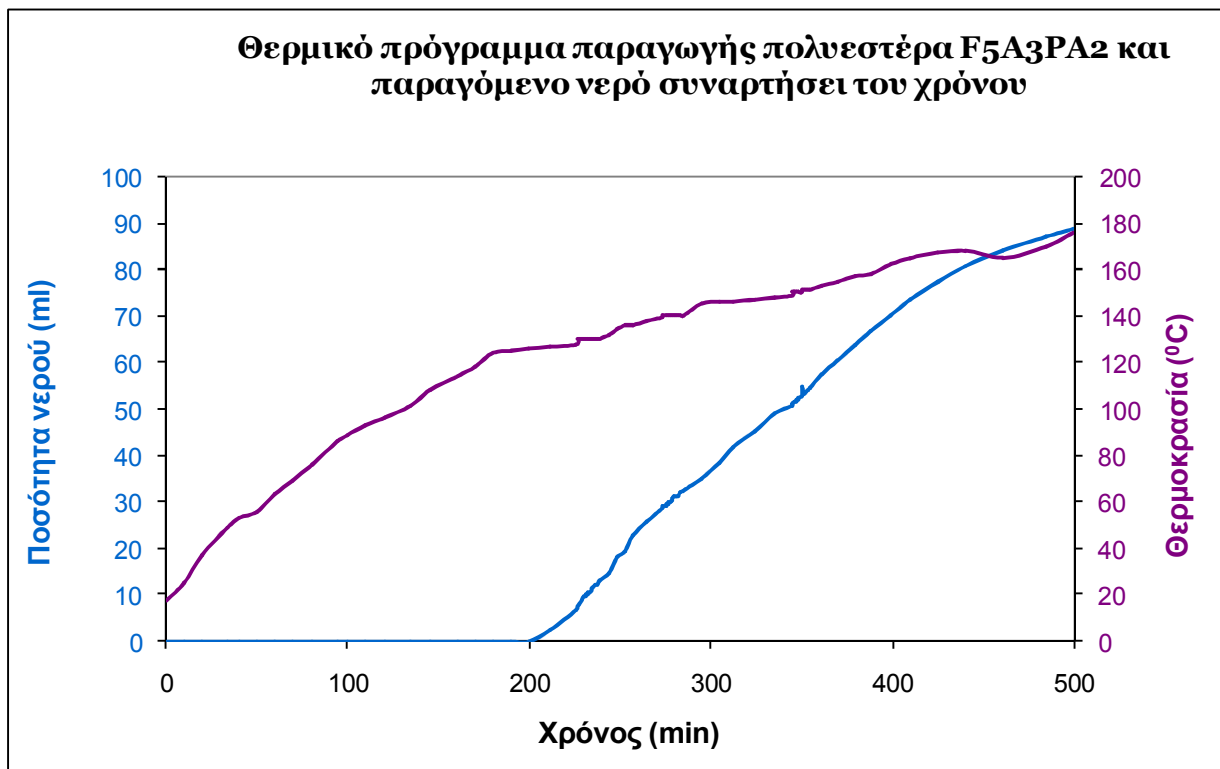
Σχήμα Δ.22



Σχήμα Δ.23

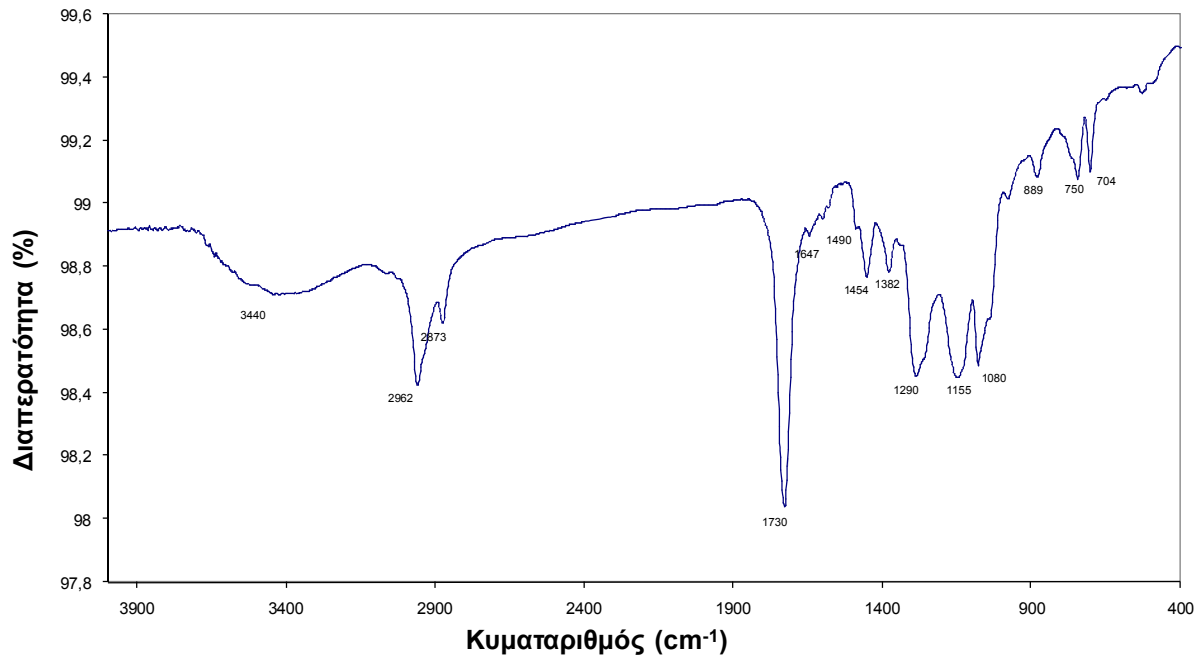


Σχήμα Δ.24



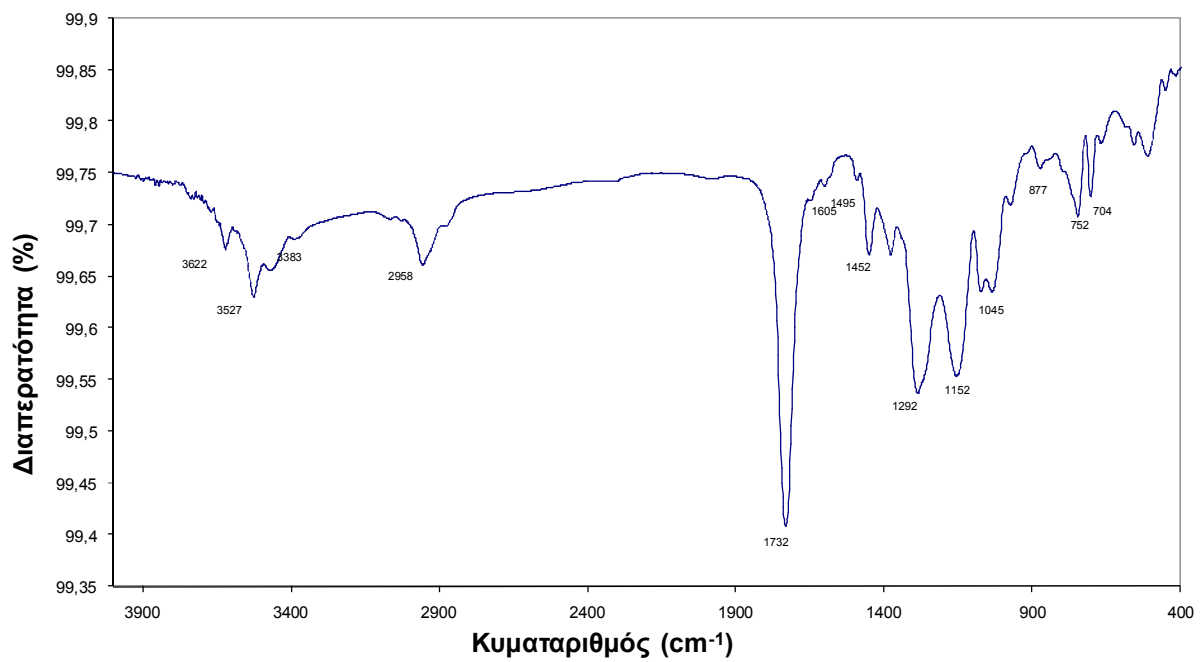
Σχήμα Δ.25

F5A3PA2-S



Σχήμα Δ.26: Φάσμα απορρόφησης του F5A3PA2-S

F5A3PA2-S-ATH

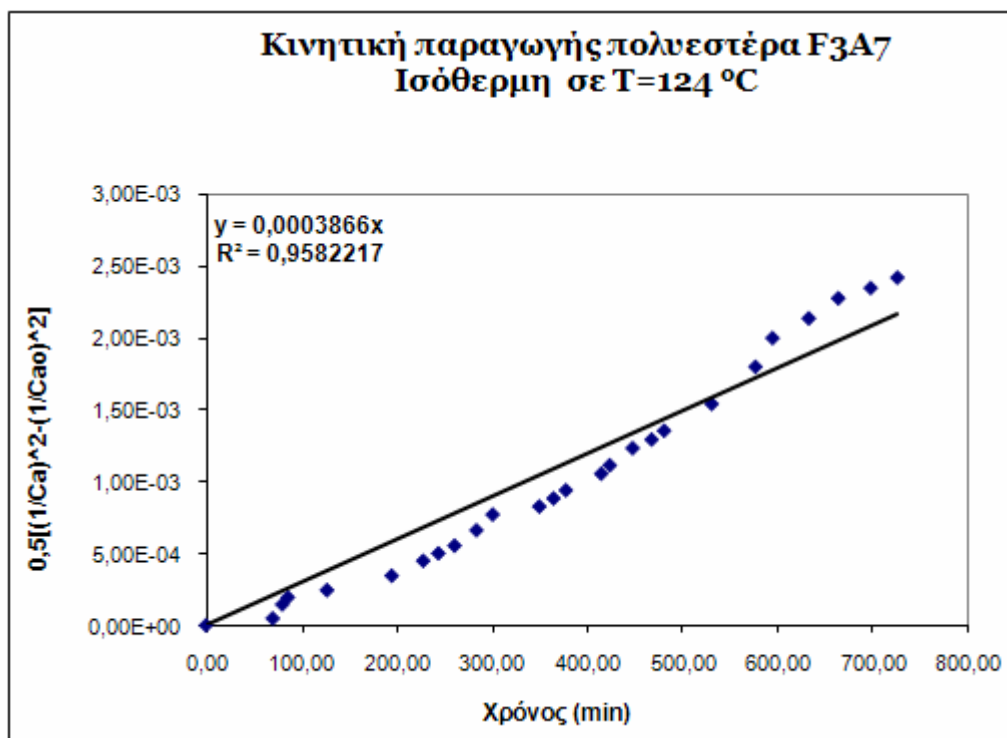
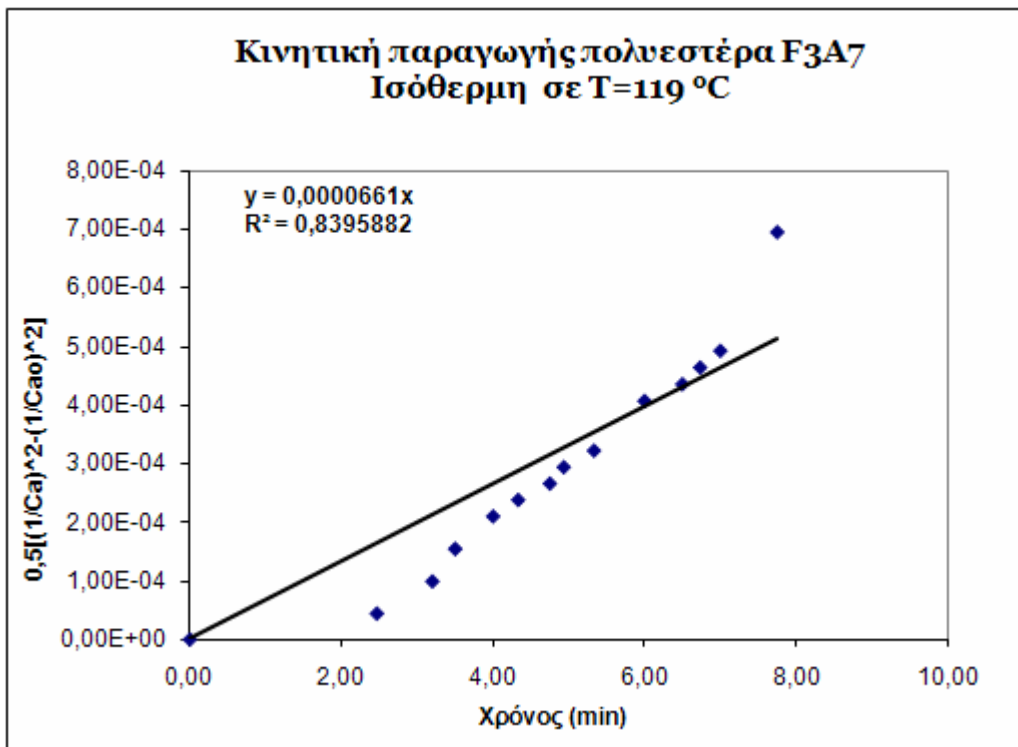


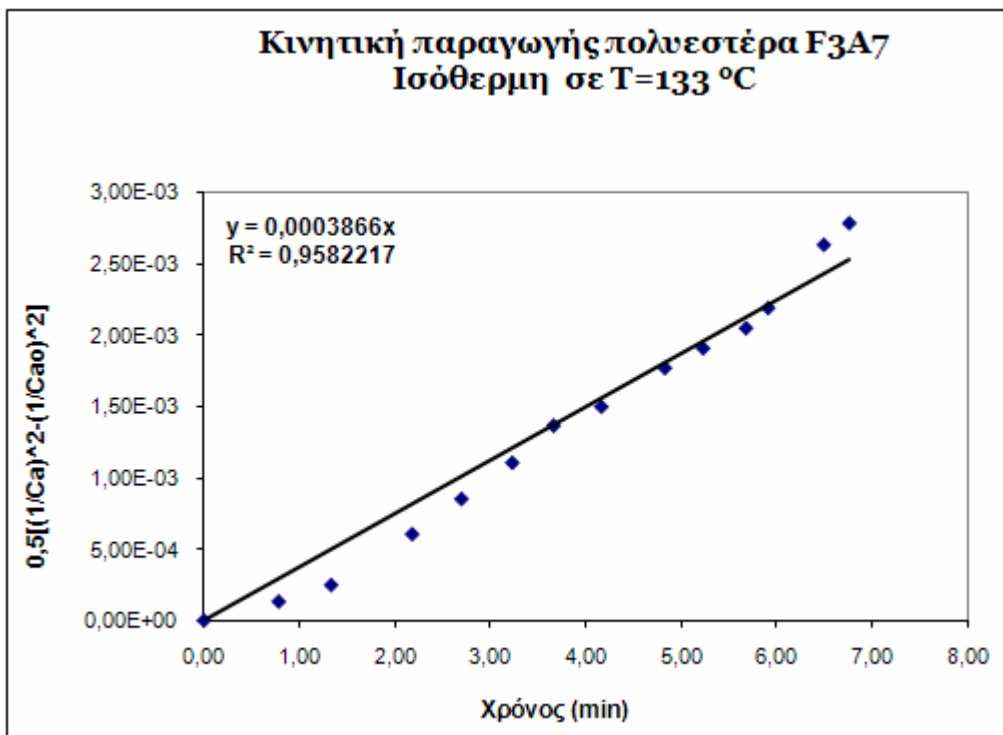
Σχήμα Δ.27: Φάσμα απορρόφησης του F5A3PA2-S-ATH

5. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F3A7, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F3A7-S και F3A7-S-ATH.

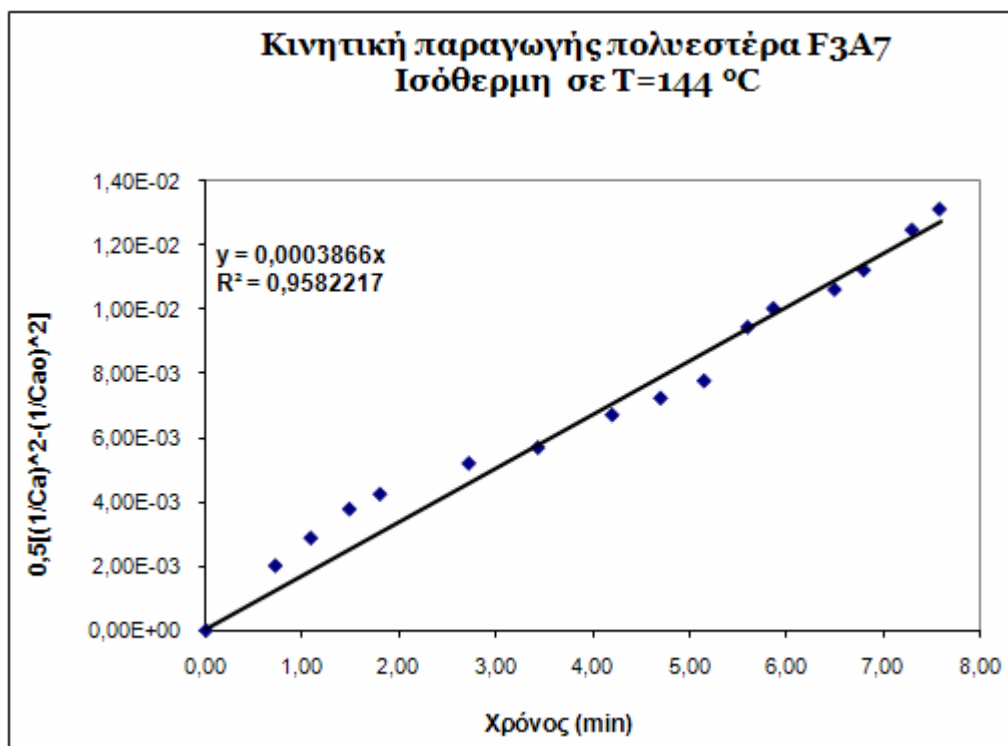
Πίνακας Δ 5: Κινητική πολυεστεροποίηση του F3A7

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H2O	n _D	ΕΠΙΤΗΚΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F3A7		n _D	X-X _∞	X-X _∞ ·x ₀	y-X _∞ /18	C _∞	C _t -C _∞ ·γ	[1-C _t] ²	0.5[(1-C _t) ² -(1-C _∞) ²]
°C	K	τ (min)	t (sec)			Δεσφ. H ₂ O	Βάσει n _D								
19	292	0,0													
32	305	12,0													
50	323	20,0													
65	338	29,0													
77	350	39,0													
88	361	52,0													
94	367	60,0													
98	371	68,0													
103	376	79,0													
116	389	91,0													
122	395	100,0													
126	399	113,0													
124	397	120,0													
122	395	142,0		2,4	1,343	2,188	2,2								
122	395	158,0		2	1,343	1,824	4,0								
121	394	198,0		2	1,343	6,383	10,4								
119	392	198,5	0	0,4	1,343	0,400	10,8								
119	392	201,0	148	0,6	1,343	0,347	10,9	0,4	0,0	0,00	5,70	5,70	0,0308	0,00E+00	
119	392	201,7	192	0,8	1,343	0,729	11,1	0,4	0,3	0,02	5,70	5,68	0,031	4,42E-03	
119	392	202,0	210	1	1,343	0,912	11,3	0,4	0,5	0,03	5,70	5,67	0,0311	9,93E-03	
119	392	202,5	240	1,2	1,343	1,094	11,5	0,4	0,7	0,04	5,70	5,66	0,0312	1,55E-04	
119	392	202,8	260	1,3	1,343	1,185	11,6	0,4	0,8	0,04	5,70	5,66	0,0313	2,10E-04	
119	392	203,3	285	1,4	1,343	1,277	11,7	0,4	0,9	0,05	5,70	5,65	0,0313	2,38E-04	
119	392	203,4	296	1,5	1,343	1,368	11,8	0,4	1,0	0,05	5,70	5,65	0,0314	2,66E-04	
119	392	203,8	320	1,6	1,343	1,459	11,9	0,4	1,1	0,06	5,70	5,64	0,0314	2,94E-04	
119	392	204,5	360	1,9	1,343	1,732	12,1	0,4	1,3	0,07	5,70	5,63	0,0316	3,23E-04	
119	392	205,0	390	2	1,343	1,824	12,2	0,4	1,4	0,08	5,70	5,62	0,0316	4,08E-04	
119	392	205,2	404	2,1	1,343	1,915	12,3	0,4	1,5	0,08	5,70	5,62	0,0317	4,36E-04	
119	392	205,5	420	2,2	1,343	2,006	12,4	0,4	1,6	0,09	5,70	5,61	0,0318	4,65E-04	
119	392	206,3	465	2,9	1,343	2,644	13,0	0,4	2,2	0,12	5,70	5,58	0,0322	4,93E-04	
119	392	206,6	0	0,3	1,343	0,274	13,3	0,4	-0,1	-0,01	5,70	5,71	0,0307	6,96E-04	
119	392	208,6	120	0,5	1,343	0,456	13,5	0,4	0,1	0,00	5,70	5,70	0,0308	1,68E-03	
119	392	210,6	245	0,7	1,343	0,638	13,7	0,4	0,2	0,01	5,70	5,69	0,0309	7,17E-03	
119	392	211,8	315	0,8	1,343	0,729	13,8	0,4	0,3	0,02	5,70	5,68	0,031	1,68E-03	
119	392	213,1	392	1,1	1,343	1,003	14,0	0,4	0,6	0,03	5,70	5,67	0,0311	9,93E-03	
119	392	213,6	420	1,2	1,343	1,094	14,1	0,4	0,7	0,04	5,70	5,66	0,0312	1,55E-04	
119	392	214,1	455	1,3	1,343	1,185	14,2	0,4	0,8	0,04	5,70	5,66	0,0313	2,10E-04	
119	392	214,6	485	1,4	1,343	1,277	14,3	0,4	0,9	0,05	5,70	5,65	0,0313	2,38E-04	
119	392	216,1	570	1,6	1,343	1,459	14,5	0,4	1,1	0,06	5,70	5,64	0,0314	2,66E-04	
119	392	216,6	605	1,7	1,343	1,550	14,6	0,4	1,2	0,06	5,70	5,64	0,0315	3,23E-04	
119	392	216,8	615	1,9	1,343	1,732	14,8	0,4	1,3	0,07	5,70	5,63	0,0316	4,08E-04	
119	392	217,1	632	2,1	1,343	1,915	15,0	0,4	1,5	0,08	5,70	5,62	0,0317	4,36E-04	
119	392	218,1	690	2,3	1,343	2,097	15,1	0,4	1,7	0,09	5,70	5,61	0,0318	4,65E-04	
119	392	218,7	728	2,5	1,343	2,280	15,3	0,4	1,9	0,10	5,70	5,60	0,0319	5,80E-04	
119	392	218,9	742	3,1	1,343	2,827	15,9	0,4	2,4	0,13	5,70	5,57	0,0323	7,55E-04	
120	393	238,9		5,4	1,3374	3,225	21,1								
122	395	243,9		4,8	1,3372	4,654	25,7								
123	396	244,1	0	0,5	1,3369	0,486	26,2	0,49	0,0	0,00	4,84	4,84	0,0426	0,00E+00	
123	396	245,3	70	0,6	1,3369	0,584	26,3	0,49	0,1	0,01	4,84	4,83	0,0428	4,78E-03	
123	396	245,4	80	0,8	1,3369	0,778	26,5	0,49	0,3	0,02	4,83	4,81	0,0432	1,45E-04	
123	396	245,5	86	0,9	1,3369	0,875	26,6	0,49	0,4	0,02	4,82	4,80	0,0434	1,94E-04	
123	396	246,2	127	1	1,3369	0,973	26,7	0,49	0,5	0,03	4,82	4,79	0,0436	2,44E-04	
124	397	247,4	195	1,2	1,3369	1,167	26,9	0,49	0,7	0,04	4,80	4,77	0,044	3,45E-04	
124	397	247,9	228	1,4	1,3369	1,362	27,1	0,49	0,9	0,05	4,79	4,75	0,0444	4,48E-04	
124	397	248,2	244	1,5	1,3369	1,459	27,2	0,49	1,0	0,05	4,79	4,73	0,0446	5,01E-04	
124	397	248,5	261	1,6	1,3369	1,556	27,3	0,49	1,1	0,06	4,78	4,72	0,0448	5,53E-04	
124	397	248,8	284	1,8	1,3369	1,751	27,5	0,49	1,3	0,07	4,77	4,70	0,0452	6,16E-04	
124	397	249,1	301	2	1,3369	1,945	27,7	0,49	1,5	0,08	4,76	4,68	0,0456	7,70E-04	
124	397	249,9	350	2,1	1,3369	2,140	27,8	0,49	1,6	0,09	4,76	4,67	0,0459	8,26E-04	
124	397	250,2	365	2,2	1,3369	2,140	27,9	0,49	1,7	0,09	4,75	4,66	0,0461	8,82E-04	
124	397	250,4	378	2,3	1,3369	2,237	28,0	0,49	1,8	0,10	4,75	4,65	0,0463	9,39E-04	
124	397	251,0	415	2,5	1,3369	2,432	28,2	0,49	1,9	0,11	4,73	4,63	0,0467	1,02E-03	
124	397	251,2	424	2,6	1,3369	2,529	28,3	0,49	2,0	0,11	4,73	4,62	0,0469	1,11E-03	
124	397	251,6	448	2,8	1,3369	2,723	28,5	0,49	2,2	0,12	4,72	4,59	0,0474	1,29E-03	
124	397	251,9	468	2,9	1,3369	2,819	28,6	0,49	2,3	0,13	4,71	4,58	0,0476	1,39E-03	
124	397	252,1	481	3	1,3369	2,918	28,7	0,49	2,4	0,14	4,71	4,57	0,0478	1,50E-03	
124	397	253,0	531	3,3	1,3369	3,210	29,0	0,49	2,7	0,15	4,69	4,54	0,0485	1,54E-03	
124	397	253,7	577	3,7	1,3369	3,599	29,3	0,49	3,1	0,17	4,67	4,50	0,0495	1,80E-03	
124	397	254,0	595	4	1,3369	3,891	29,6	0,49	3,4	0,19	4,65	4,46	0,0502	2,00E-03	
124	397	254,7	633	4,2	1,3369	4,085	29,8	0,49	3,6	0,20	4,64	4,44	0,0507	2,13E-03	
125	398	255,2	664	4,4	1,3369	4,280	30,0	0,49	3,8	0,21	4,63	4,42	0,0512	2,27E-03	
125	398	255,7	698	4,5	1,3369	4,377	30,1	0,49	3,9	0,22	4,63	4,41	0,0514	2,35E-03	
125	398	256,2	726	4,6	1,3369	4,474	30,2	0,49	4,0	0,22	4,62	4,40	0,0517	2,42E-03	
125	398	256,5	746	5,2	1,3369	5,058	35,3	0,49	4,6	0,25	4,34	4,09	0,0599	3,40E-03	
126	401	274,6		4,9	1,3362	4,800	41,0								
131	404	286,5		4,1	1,3362	4,016	44,1								
132	405	294,5		2,6	1,3362	2,547	46,6								
133	406	295,0	0	0,8	1,3361	0,784	47,4	0,78	0,0	0,00	3,67	3,67	0,0744	0,00E+00	
133	406	295,8	47	0,9	1,3341	0,901	47,5	0,78	0,1	0,01	3,66	3,65	0,075	1,32E-04	
133	406	296,3	80	1	1,3341	1,001	47,6	0,78	0,2	0,01	3,65	3,64	0,0754	2,47E-04	
133	406	297,2	121	1,3	1,3341	1,301	47,9	0,78	0,5	0,02	3,64	3,61	0,0768	6,03E-04	
133	406	297,7	162	1,5	1,3341	1,501	48,1	0,78	0,7	0,04	3,63	3,59	0,0778	8,49E-04	
133	406	298,2	194	1,7	1,3341	1,701	48,3	0,78	0,9	0,05	3,61	3,56	0,0788	1,10E-03	
134	407	298,7	220	1,9	1,3341	1,901	48,5	0,78	1,1	0,06	3,60	3,54	0,0797	1,36E-03	
134	407	299,2	250	2	1,3341	2,001	48,6	0,78	1,2	0,07	3,60	3,53	0,0802	1,49E-03	
134	407	299,8	290	2,2	1,3341	2,201	48,8	0,78	1,4	0,08	3,59	3,51	0,0813	1,76E-03	
134	407	300,2	314	2,3	1,3341	2,301	48,9	0,78	1,5	0,08	3,58	3,50	0,0818	1,90E-03	
134	407	300,7	341	2,4	1,3341	2,401	49,0	0,78	1,6	0,09	3,58	3,49	0,0823	2,04E-03	
134	407	300,9	355	2,5	1,3341	2,501	49,1	0,78	1,7	0,10	3,57	3,47	0,0828	2,18E-03	
134	407	301,5	390	2,8	1,334	2,804	49,4	0,78	2,0	0,11	3,55	3,44	0,0845	2,63E-03	
134	407	301,8	406	2,9	1,334	2,905	49,5	0,78	2,1	0,12	3,55	3,			

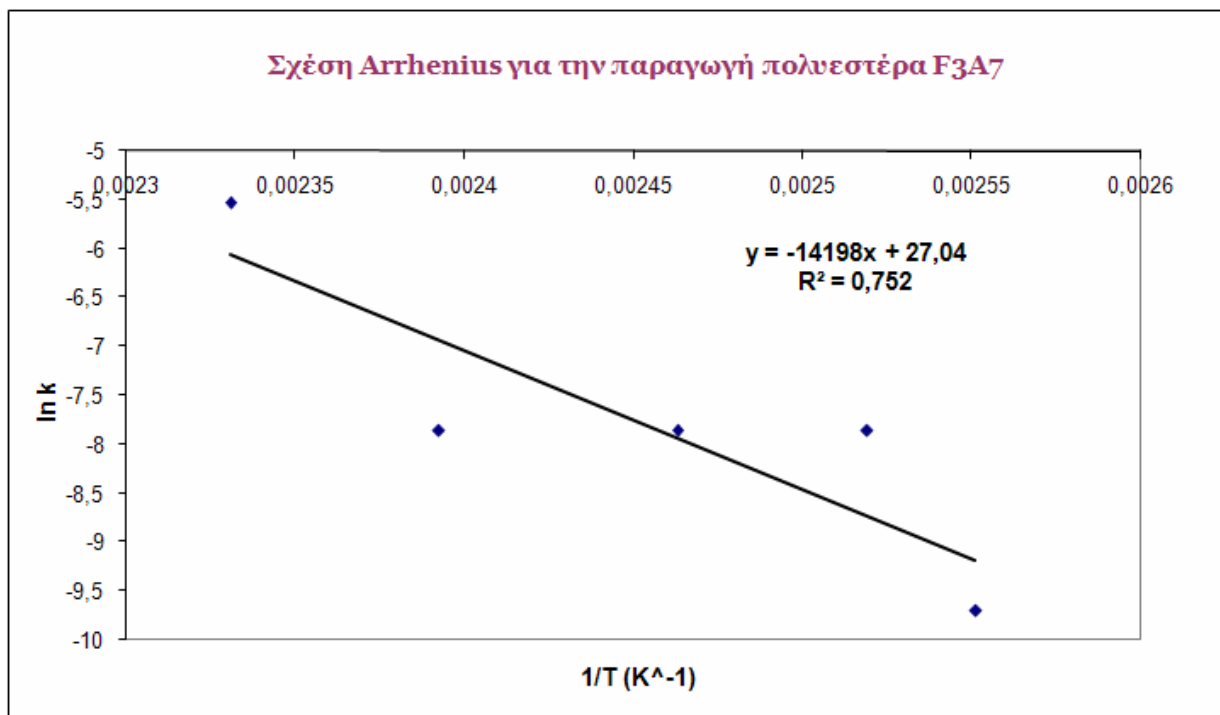
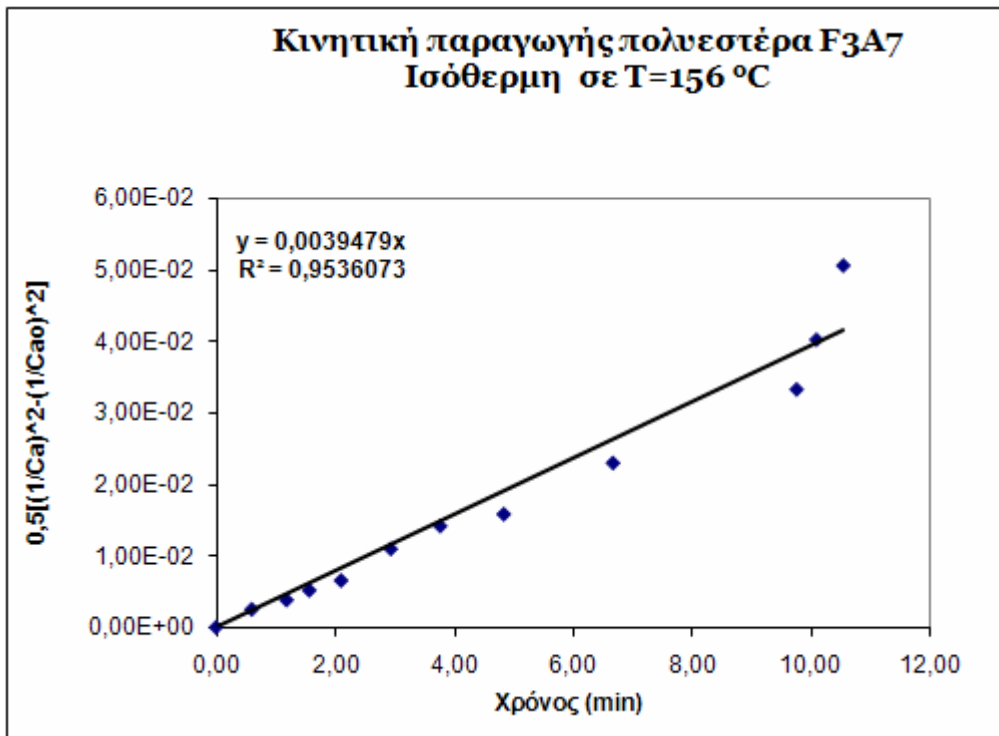


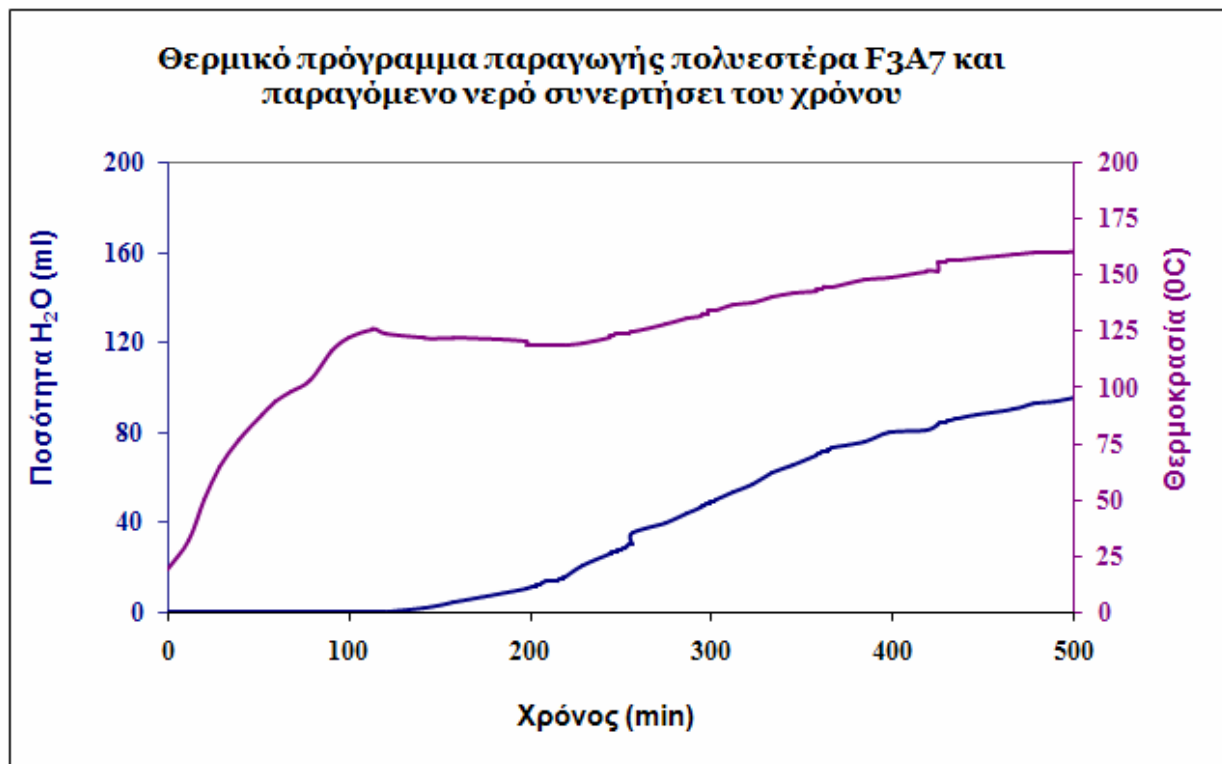


Σχήμα Δ.30



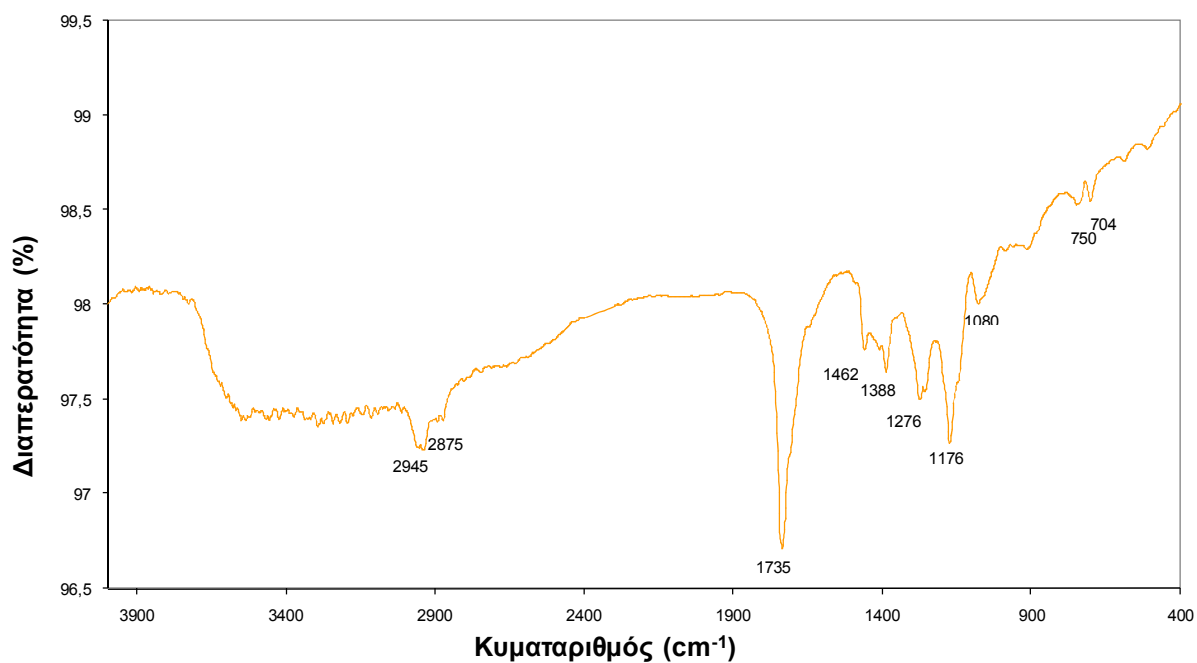
Σχήμα Δ.31





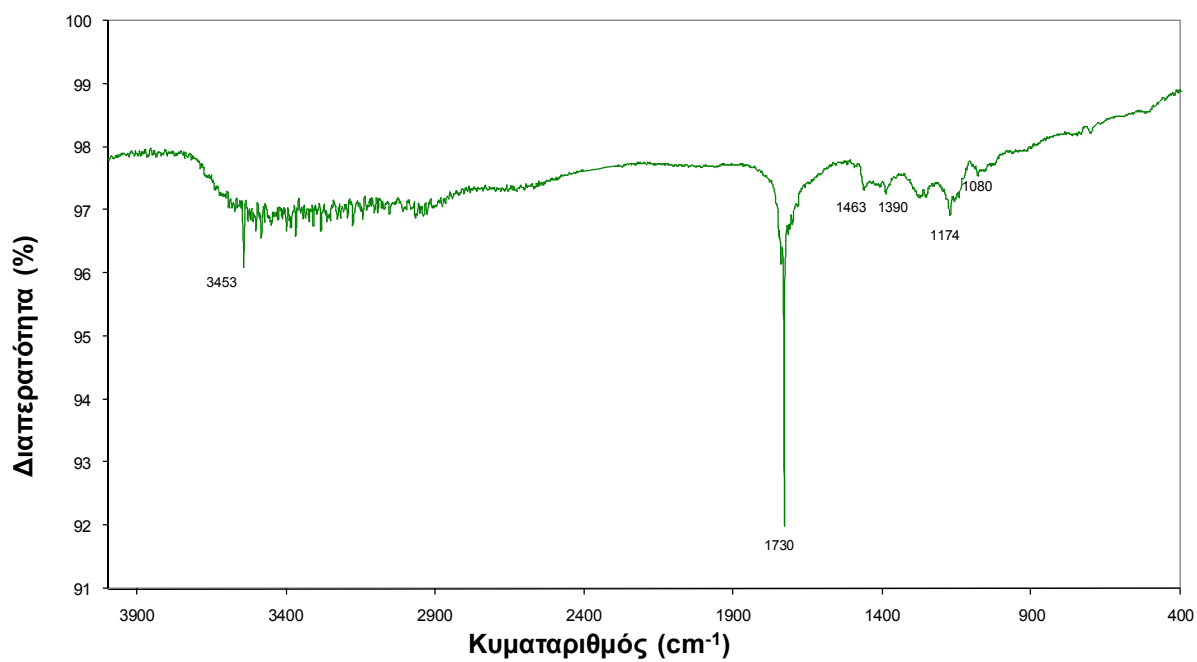
Σχήμα Δ.34

F3A7-S



Σχήμα Δ.35: Φάσμα απορρόφησης του F3A7-S

F3A7-S-ATH

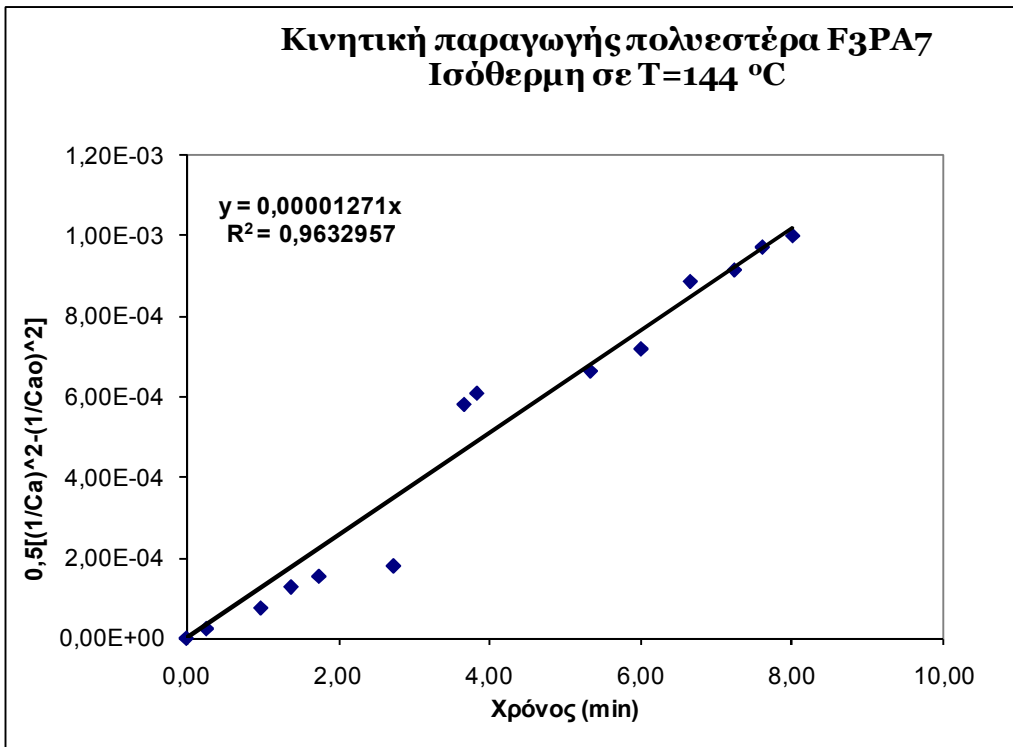


Σχήμα Δ.36: Φάσμα απορρόφησης του F3A7-S-ATH

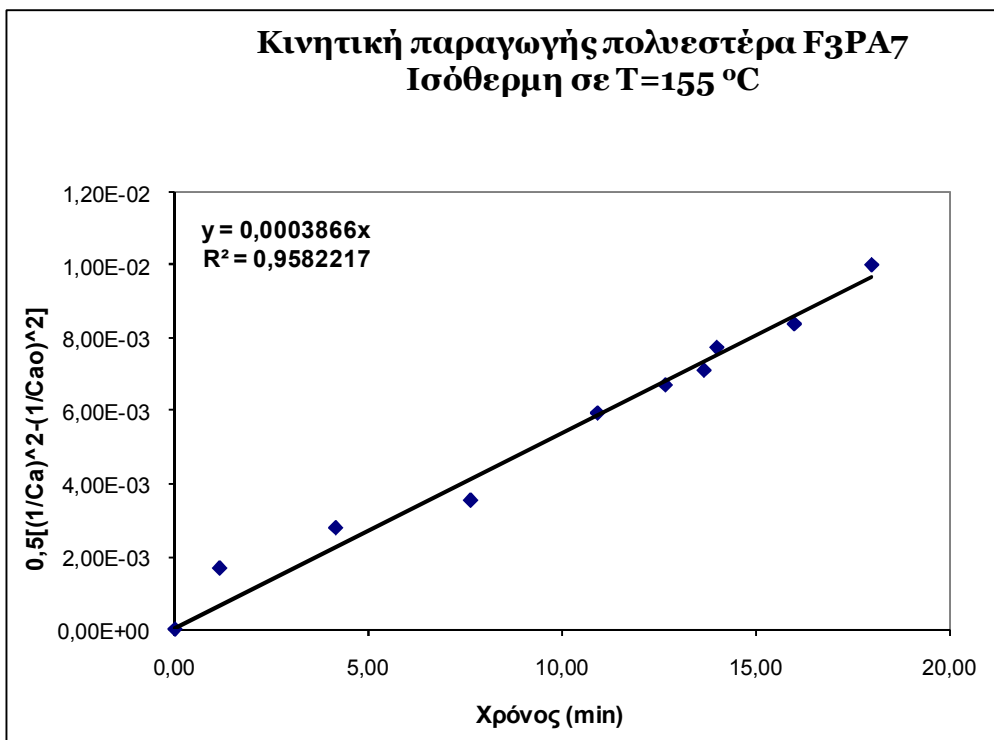
6. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F3A7, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F3PA7-S και F3PA7-S-ATH

Πίνακας Δ.6: Κινητική πολυεστεροποίησης F3PA7

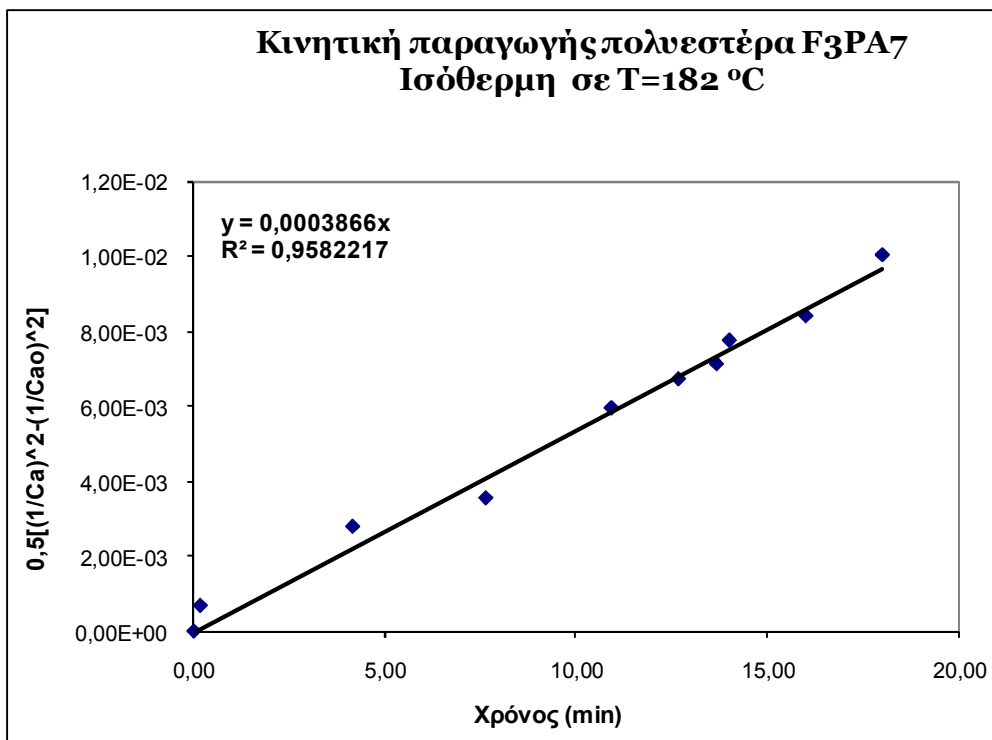
ΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F3PA7														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H ₂ O	η _D	Διορθωση H ₂ O βάσει η _D	Συνολικό παραγόμενο H ₂ O (ml)	x ₀	X'=X-x ₀	y=X'/18	C _{α0}	C _t =C _{α0} ·y	[1/Ca] ²	0,5[(1/C _α) ² -(1/C _{α0}) ²]
°C	K	τ (min)	t (sec)											
32	305	0,0												
35	308	10,0												
67	340	20,0												
89	362	30,0												
109	382	40,0												
136	409	50,0												
143	416	60,0												
144	417	70,0		1	1,335	0,992	1,0							
144	417	70,2	0	0,9	1,335	0,900	1,9	0,9	0,0	0,00	5,98	5,98	0,027922	0,00E+00
144	417	70,5	16	1	1,335	0,992	2,0	0,9	0,1	0,01	5,98	5,98	0,02797	2,38E-05
144	417	71,2	59	1,2	1,335	1,190	2,2	0,9	0,3	0,02	5,98	5,97	0,028073	7,55E-05
144	417	71,6	83	1,4	1,335	1,388	2,4	0,9	0,5	0,03	5,98	5,96	0,028177	1,27E-04
144	417	72,0	105	1,5	1,335	1,487	2,5	0,9	0,6	0,03	5,98	5,95	0,028229	1,54E-04
143	416	72,9	164	1,6	1,335	1,587	2,6	0,9	0,7	0,04	5,98	5,95	0,028282	1,80E-04
143	416	73,9	220	3,1	1,335	3,074	4,1	0,9	2,2	0,12	5,98	5,86	0,029084	5,81E-04
142	415	74,0	230	3,2	1,335	3,173	4,2	0,9	2,3	0,13	5,98	5,86	0,029139	6,08E-04
142	415	75,5	320	3,4	1,335	3,371	4,4	0,9	2,5	0,14	5,98	5,85	0,029249	6,63E-04
142	415	76,2	360	3,6	1,335	3,570	4,6	0,9	2,7	0,15	5,98	5,84	0,02936	7,19E-04
142	415	76,9	399	4,2	1,335	4,165	5,2	0,9	3,3	0,18	5,98	5,80	0,029695	8,86E-04
142	415	77,4	434	4,3	1,335	4,264	5,3	0,9	3,4	0,19	5,98	5,80	0,029751	9,15E-04
142	415	77,8	456	4,5	1,335	4,462	5,5	0,9	3,6	0,20	5,98	5,79	0,029865	9,71E-04
141	414	78,2	480	4,6	1,335	4,561	5,6	0,9	3,7	0,20	5,98	5,78	0,029922	1,00E-03
141	414	90,0		2	1,3451	1,782	7,3							
140	413	100,0		3,6	1,335	3,570	10,9							
144	417	110,0		3,7	1,335	3,669	14,6							
146	419	120,0		4	1,3352	3,958	18,5							
151	424	135,0		3,8	1,3348	3,776	22,3							
154	427	145,0		2,8	1,335	2,776	25,1							
155	428	145,3	0	0,5	1,3369	0,486	15,1	0,486	0,0	0,00	5,25	5,25	0,036241	0,00E+00
155	428	145,5	10	0,9	1,3369	0,875	15,5	0,486	0,4	0,02	5,23	5,21	0,036845	1,52E-04
155	428	145,7	25	1,7	1,3369	1,654	16,2	0,486	1,2	0,06	5,19	5,12	0,038099	4,73E-04
155	428	146,0	40	2,1	1,3369	2,043	16,6	0,486	1,6	0,09	5,17	5,08	0,03875	6,43E-04
155	428	147,6	137	2,7	1,3369	2,626	17,2	0,486	2,1	0,12	5,13	5,02	0,039759	9,10E-04
155	428	148,1	170	2,9	1,3369	2,821	17,4	0,486	2,3	0,13	5,12	4,99	0,040104	1,00E-03
155	428	148,7	205	3	1,3369	2,918	17,5	0,486	2,4	0,14	5,12	4,98	0,040278	1,05E-03
155	428	149,7	265	3,8	1,3369	3,696	18,3	0,486	3,2	0,18	5,07	4,90	0,041713	1,44E-03
156	429	150,8	330	4	1,3369	3,891	18,5	0,486	3,4	0,19	5,06	4,87	0,042084	1,54E-03
156	429	152,8	449	4,3	1,3369	4,182	18,8	0,486	3,7	0,21	5,05	4,84	0,042649	1,70E-03
156	429	153,4	487	5,2	1,3369	5,058	19,6	0,486	4,6	0,25	5,00	4,74	0,044416	2,20E-03
156	429	155,1	590	5,7	1,3369	5,544	20,1	0,486	5,1	0,28	4,97	4,69	0,045445	2,50E-03
156	429	156,1	649	6,5	1,3369	6,322	20,9	0,486	5,8	0,32	4,93	4,60	0,047168	3,00E-03
161	434	166,0		3,6	1,3372	3,491	24,4							
164	437	176,0		4,2	1,3372	4,073	28,5							
165	438	188,0		3,4	1,3375	3,287	31,8							
171	444	202,0		3,5	1,3375	3,383	35,1							
174	447	218,0		5	1,3375	4,833	40,0							
181	454	235,0		4,2	1,3375	4,060	44,0							
182	455	235,1	0	0,3	1,34	0,283	44,3	0,283	0,0	0,00	3,63	3,63	0,075967	0,00E+00
182	455	235,3	10	0,9	1,34	0,848	44,9	0,283	0,6	0,03	3,60	3,57	0,078666	6,84E-04
182	455	236,3	69	1,7	1,34	1,601	45,6	0,283	1,3	0,07	3,55	3,48	0,082495	1,68E-03
182	455	239,3	249	2,5	1,34	2,354	46,4	0,283	2,1	0,12	3,51	3,40	0,086609	2,79E-03
182	455	242,7	458	3	1,34	2,825	46,9	0,283	2,5	0,14	3,49	3,35	0,089339	3,55E-03
183	456	246,0	655	4,4	1,34	4,144	48,2	0,283	3,9	0,21	3,41	3,20	0,097708	5,95E-03
183	456	247,8	760	4,8	1,34	4,520	48,6	0,283	4,2	0,24	3,39	3,16	0,100316	6,72E-03
183	456	248,8	820	5	1,34	4,709	48,7	0,283	4,4	0,25	3,38	3,14	0,101659	7,12E-03
183	456	249,1	840	5,3	1,34	4,991	49,0	0,283	4,7	0,26	3,37	3,10	0,103725	7,75E-03
183	456	251,1	960	5,6	1,34	5,274	49,3	0,283	5,0	0,28	3,35	3,07	0,105855	8,40E-03
183	456	253,1	1080	6,3	1,34	5,933	50,0	0,283	5,7	0,31	3,31	3,00	0,111087	1,00E-02
182	455	263,1		2,8	1,34	2,637	52,6							
183	456	273,1		3	1,34	2,825	55,4							
184	457	290,0		2,2	1,34	2,072	57,5							
184	457	310,0		2	1,34	1,883	59,4							
184	457	358,1		2	1,34	1,883	61,3							



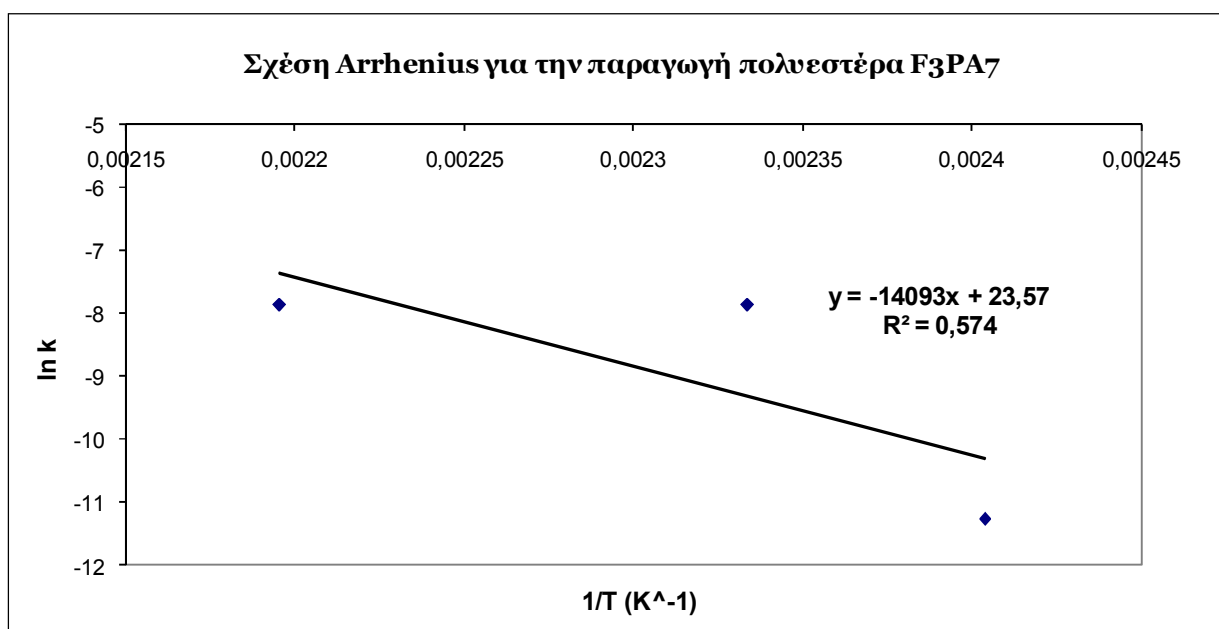
Σχήμα Δ.37



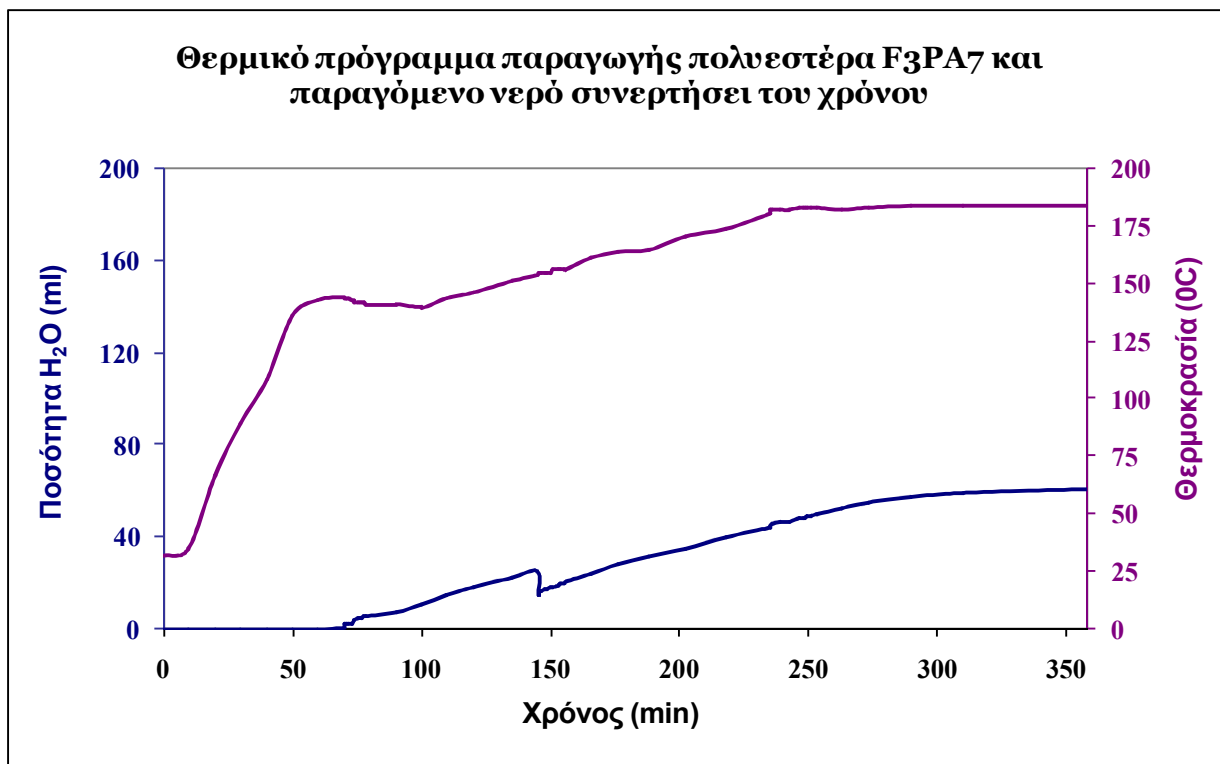
Σχήμα Δ.38



Σχήμα Δ.39

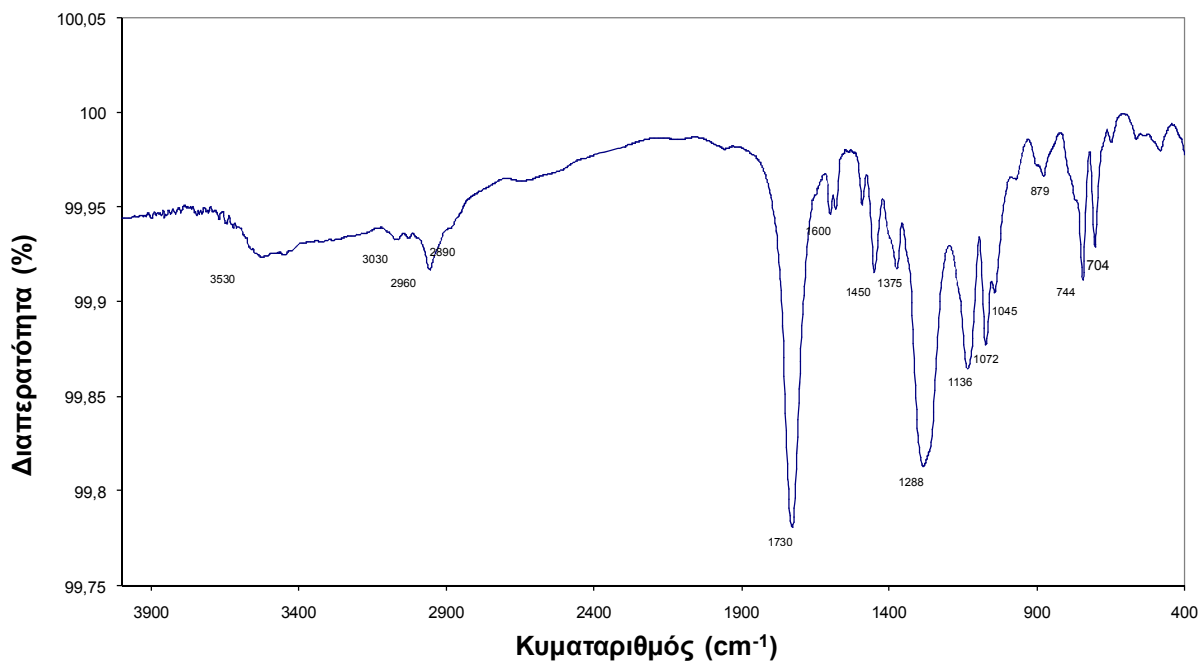


Σχήμα Δ.40



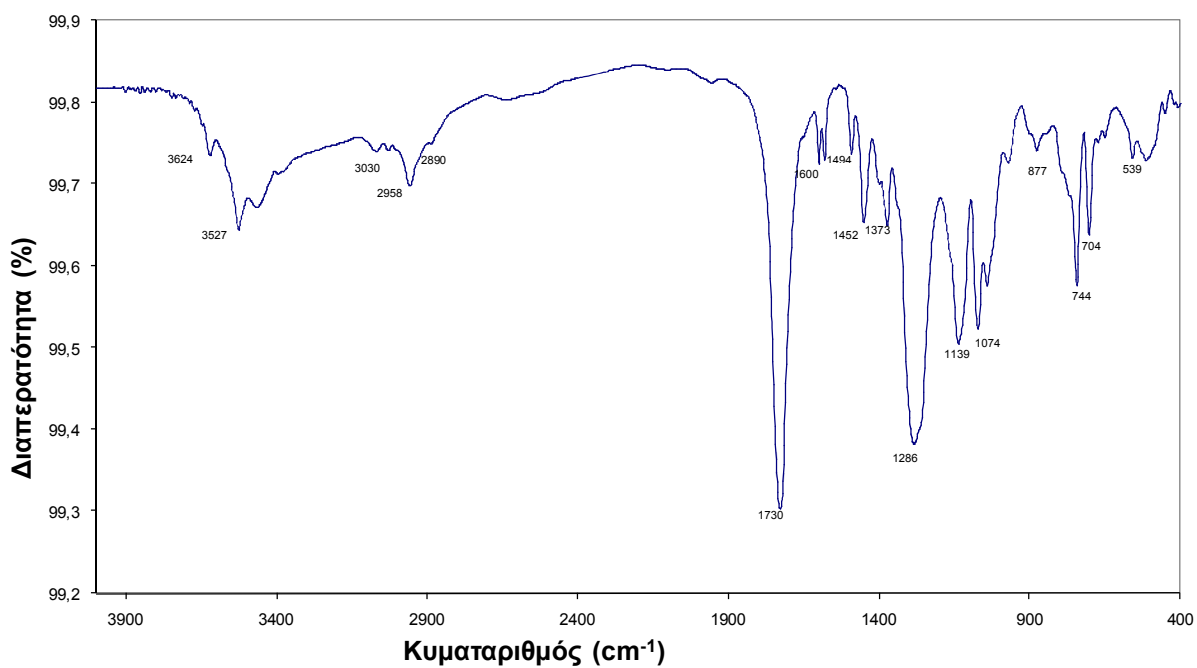
Σχήμα Δ.41

F3PA7-S



Σχήμα Δ.42: Φάσμα απορρόφησης του F3PA7-S

F3PA7-S-ATH

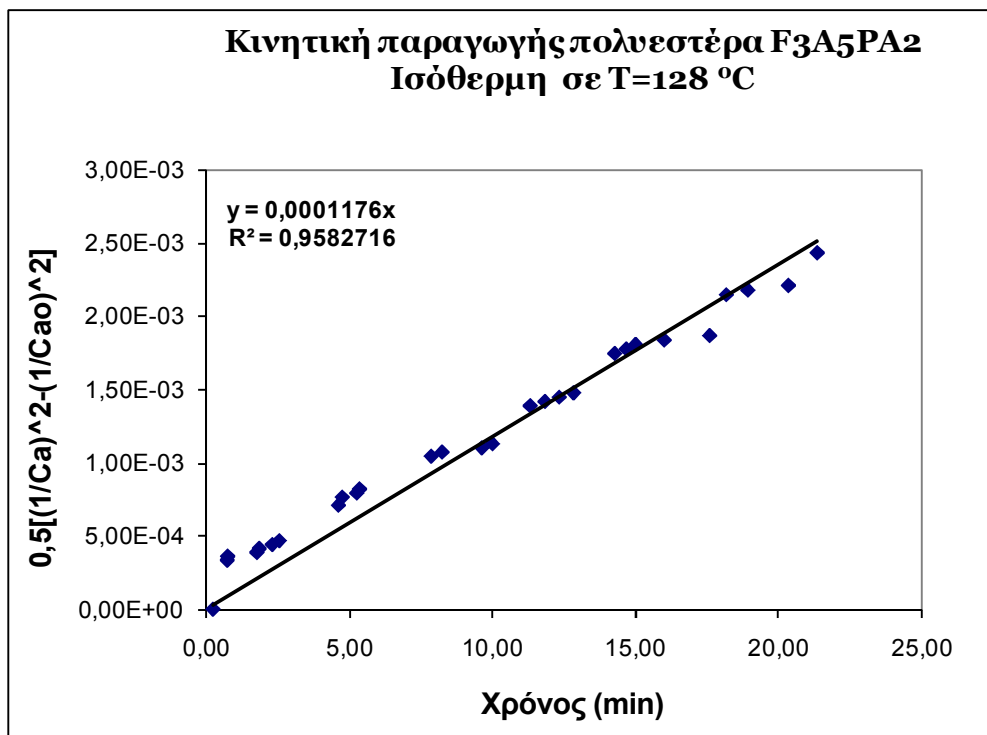


Σχήμα Δ.43: Φάσμα απορρόφησης του F3PA7-S-ATH

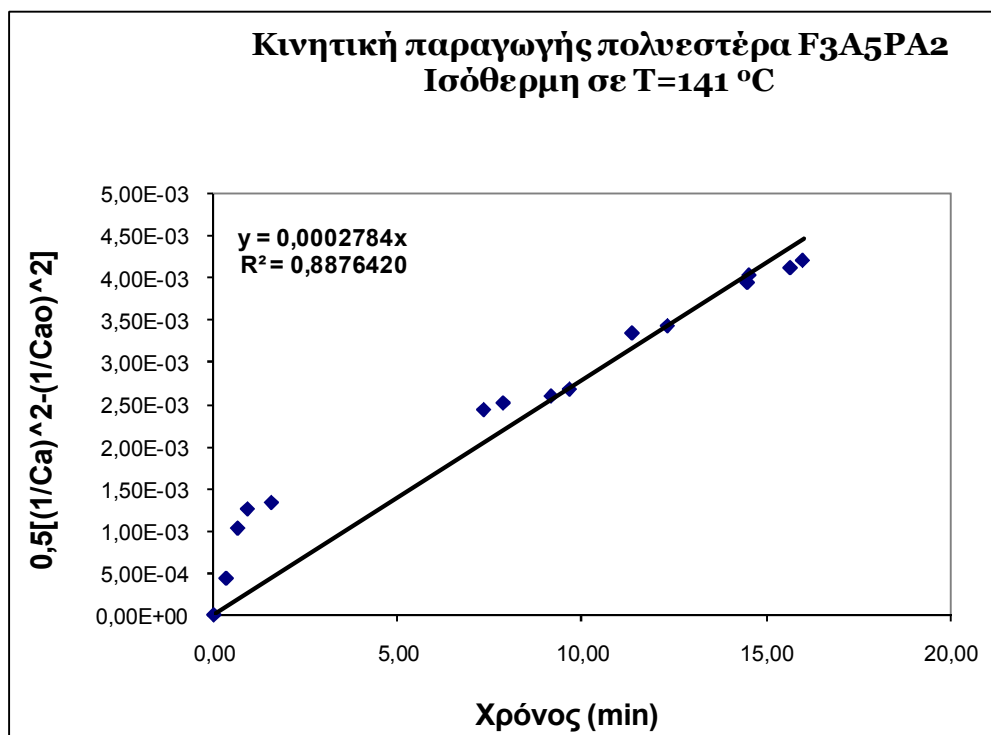
7. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F3A5PA2, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F3A5PA2-S και F3A5PA2-S-ATH

Πίνακας Δ.7: Κινητική πολυεστεροποίησης του F3A5PA2

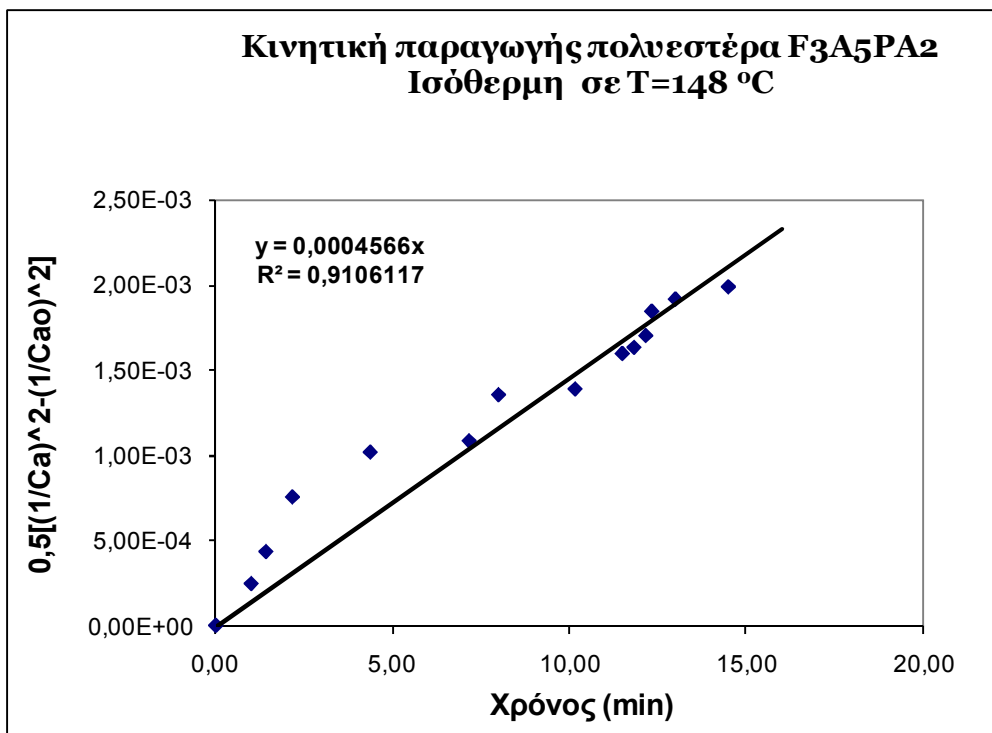
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H ₂ O	n _D	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F3A5PA2		x ₀	X'=X- x ₀	y=X'/18	C ₀₀	C ₁ =C ₀₀ -y	[1/C ₀] ²	0.5[(1/C ₀) ² -(1/C ₀₀) ²]
°C	K	τ (min)	t (sec)			Διορθωση H ₂ O βάσει n _D	Συνολικό παραγόμενο H ₂ O (ml)							
22	295	0,0												
31	304	10,0												
70	343	20,0												
108	381	30,0												
130	403	40,0												
130	403	50,0												
128	401	53,0	0	2,4	1,338	2,308	2,3							
128	401	53,3	15	0,1	1,337	0,097	2,4	0,1	0,0	0,00	5,966	5,97	0,0281	0,00E+00
128	401	53,8	45	1,4	1,337	1,360	3,7	0,1	1,3	0,07	5,966	5,90	0,0288	3,36E-04
128	401	53,8	46	1,5	1,337	1,457	3,8	0,1	1,4	0,08	5,966	5,89	0,0288	3,63E-04
128	401	54,8	107	1,6	1,337	1,555	3,9	0,1	1,5	0,08	5,966	5,89	0,0289	3,89E-04
128	401	54,9	112	1,7	1,337	1,652	4,0	0,1	1,6	0,09	5,966	5,88	0,0289	4,16E-04
128	401	55,3	139	1,8	1,337	1,749	4,1	0,1	1,7	0,09	5,966	5,87	0,029	4,42E-04
128	401	55,6	154	1,9	1,337	1,846	4,2	0,1	1,7	0,10	5,966	5,87	0,029	4,69E-04
128	401	57,6	278	2,8	1,337	2,721	5,0	0,1	2,6	0,15	5,966	5,82	0,0295	7,12E-04
128	401	57,8	286	3	1,337	2,915	5,2	0,1	2,8	0,16	5,966	5,81	0,0296	7,67E-04
128	401	58,3	316	3,1	1,337	3,012	5,3	0,1	2,9	0,16	5,966	5,80	0,0297	7,95E-04
128	401	58,4	322	3,2	1,337	3,109	5,4	0,1	3,0	0,17	5,966	5,80	0,0297	8,22E-04
128	401	60,9	472	4	1,337	3,887	6,2	0,1	3,8	0,21	5,966	5,76	0,0302	1,05E-03
128	401	61,3	495	4,1	1,337	3,984	6,3	0,1	3,9	0,22	5,966	5,75	0,0302	1,07E-03
128	401	62,6	578	4,2	1,337	4,081	6,4	0,1	4,0	0,22	5,966	5,75	0,0303	1,10E-03
128	401	63,0	600	4,3	1,337	4,178	6,5	0,1	4,1	0,23	5,966	5,74	0,0304	1,15E-03
128	401	64,3	679	5,2	1,337	5,053	7,4	0,1	5,0	0,28	5,966	5,69	0,0309	1,39E-03
128	401	64,8	710	5,3	1,337	5,150	7,5	0,1	5,1	0,28	5,966	5,69	0,0309	1,42E-03
128	401	65,3	740	5,4	1,337	5,247	7,6	0,1	5,1	0,29	5,966	5,68	0,031	1,45E-03
128	401	65,8	770	5,5	1,337	5,344	7,7	0,1	5,2	0,29	5,966	5,67	0,0311	1,48E-03
129	402	67,3	856	6,4	1,337	6,219	8,5	0,1	6,1	0,34	5,966	5,63	0,0316	1,75E-03
129	402	67,7	880	6,5	1,337	6,316	8,6	0,1	6,2	0,35	5,966	5,62	0,0317	1,78E-03
129	402	68,0	900	6,6	1,337	6,413	8,7	0,1	6,3	0,35	5,966	5,62	0,0317	1,81E-03
129	402	69,0	960	6,7	1,337	6,510	8,8	0,1	6,4	0,36	5,966	5,61	0,0318	1,84E-03
129	402	70,6	1055	6,8	1,337	6,607	8,9	0,1	6,5	0,36	5,966	5,60	0,0318	1,87E-03
129	402	71,2	1090	7,7	1,337	7,482	9,8	0,1	7,4	0,41	5,966	5,56	0,0324	2,15E-03
129	402	71,9	1135	7,8	1,337	7,579	9,9	0,1	7,5	0,42	5,966	5,55	0,0325	2,18E-03
129	402	73,3	1220	7,9	1,337	7,676	10,0	0,1	7,6	0,42	5,966	5,55	0,0325	2,21E-03
129	402	74,3	1280	8,6	1,337	8,356	10,7	0,1	8,3	0,46	5,966	5,51	0,033	2,44E-03
134	407	99,3		5	1,337	4,858	15,5							
129	402	109,3		4	1,337	3,887	19,4							
134	407	136,3		3,8	1,337	3,692	23,1							
136	409	149,3		3	1,337	2,915	26,0							
139	412	159,3		3,8	1,3375	3,673	29,7							
139	412	169,3		3,2	1,337	3,109	32,8							
141	414	169,4	0	0,3	1,3372	0,291	33,1	0,3	0,0	0,00	4,262	4,26	0,0551	0,00E+00
141	414	169,7	20	0,9	1,3372	0,873	33,7	0,3	0,6	0,03	4,229	4,20	0,0568	4,32E-04
141	414	170,1	39	1,7	1,3372	1,648	34,4	0,3	1,4	0,08	4,229	4,15	0,058	1,02E-03
141	414	170,3	55	2	1,3372	1,939	34,7	0,3	1,6	0,09	4,229	4,14	0,0584	1,25E-03
141	414	171,0	94	2,1	1,3372	2,036	34,8	0,3	1,7	0,10	4,229	4,13	0,0586	1,33E-03
141	414	173,4	237	3,2	1,3372	3,103	35,9	0,3	2,8	0,16	4,229	4,07	0,0603	2,19E-03
141	414	174,3	294	3,3	1,3372	3,200	36,0	0,3	2,9	0,16	4,229	4,07	0,0604	2,27E-03
141	414	174,7	315	3,4	1,3372	3,297	36,1	0,3	3,0	0,17	4,229	4,06	0,0606	2,35E-03
141	414	176,7	440	3,5	1,3372	3,394	36,2	0,3	3,1	0,17	4,229	4,06	0,0608	2,43E-03
141	414	177,3	472	3,6	1,3372	3,491	36,3	0,3	3,2	0,18	4,229	4,05	0,0609	2,51E-03
141	414	178,6	550	3,7	1,3372	3,588	36,4	0,3	3,3	0,18	4,229	4,05	0,0611	2,59E-03
141	414	179,1	580	3,8	1,3372	3,685	36,5	0,3	3,4	0,19	4,229	4,04	0,0612	2,67E-03
141	414	180,8	682	4,6	1,3372	4,460	37,3	0,3	4,2	0,23	4,229	4,00	0,0626	3,33E-03
141	414	181,7	740	4,7	1,3372	4,557	37,4	0,3	4,3	0,24	4,229	3,99	0,0627	3,42E-03
141	414	183,9	870	5,3	1,3372	5,139	37,9	0,3	4,8	0,27	4,229	3,96	0,0638	3,93E-03
141	414	184,0	873	5,4	1,3372	5,236	38,0	0,3	4,9	0,27	4,229	3,95	0,0639	4,02E-03
141	414	185,1	940	5,5	1,3372	5,333	38,1	0,3	5,0	0,28	4,229	3,95	0,0641	4,11E-03
141	414	185,4	960	5,6	1,3372	5,430	38,2	0,3	5,1	0,29	4,229	3,94	0,0643	4,19E-03
141	414	203,3		3,2	1,3377	3,087	41,3							
142	415	215,3		4	1,337	3,887	45,2							
142	415	248,3		9,2	1,3388	8,774	54,0							
145	418	263,3		3,2	1,338	3,077	57,1							
146	419	278,3		4,2	1,338	4,039	61,1							
148	421	278,6	0	0,2	1,3385	0,191	61,3	0,2	0,0	0,00	2,695	2,70	0,1377	0,00E+00
148	421	278,9	38	0,4	1,3385	0,383	61,5	0,2	0,2	0,01	2,685	2,67	0,1398	5,53E-04
148	421	279,3	60	1	1,3385	0,957	62,0	0,2	0,8	0,04	5,6	5,56	0,0324	2,45E-04
148	421	279,7	85	1,6	1,3385	1,531	62,6	0,2	1,3	0,07	5,6	5,53	0,0328	4,32E-04
148	421	280,5	130	2,6	1,3385	2,487	63,6	0,2	2,3	0,13	5,6	5,47	0,0334	7,52E-04
148	421	282,7	262	3,4	1,3385	3,253	64,3	0,2	3,1	0,17	5,6	5,43	0,0339	1,01E-03
148	421	285,5	430	3,6	1,3385	3,444	64,5	0,2	3,3	0,18	5,6	5,42	0,034	1,08E-03
148	421	286,3	480	4,4	1,3385	4,209	65,3	0,2	4,0	0,22	5,6	5,38	0,0346	1,35E-03
148	421	288,5	610	4,5	1,3385	4,305	65,4	0,2	4,1	0,23	5,6	5,37	0,0347	1,39E-03
148	421	289,8	690	5,1	1,3385	4,879	66,0	0,2	4,7	0,26	5,6	5,34	0,0351	1,59E-03
148	421	290,1	710	5,2	1,3385	4,975	66,1	0,2	4,8	0,27	5,6	5,33	0,0351	1,63E-03
148	421	290,5	730	5,4	1,3385	5,166	66,3	0,2	5,0	0,28	5,6	5,32	0,0353	1,70E-03
148	421	290,6	740	5,8	1,3385	5,549	66,6	0,2	5,4	0,30	5,6	5,30	0,0356	1,84E-03
149	422	291,3	780	6	1,3385	5,740	66,8	0,2	5,5	0,31	5,6	5,29	0,0357	1,91E-03
149	422	292,8	870	6,2	1,3385	5,932	67,0	0,2	5,7	0,32	5,6	5,28	0,0359	1,98E-03
150	423	293,5	910	6,3	1,3385	6,027	67,1	0,2	5,8	0,32	5,6	5,28	0,0359	2,02E-03
151	424	294,3	960	6,7	1,3385	6,410	67,5	0,2	6,2	0,35	5,6	5,25	0,0362	2,17E-03
154	427	319,3		4,8	1,338	4,616	72,1							
155	428	339,3		3,4	1,3389	3,239	75,4							
161	434	359,3		3,8	1,339	3,617	79,0							
167	440	376,3		4,4	1,339	4,188	83,2							
25	298	386,3		0		0,000	83,2							
30	303	416,3		0		0,000	83,2							
45	318	426,3		0		0,000	83,2							
60	333	436,3		0		0,000	83,2							
76	349	446,3		0		0,000	83,2							
157	430	573,3		3	1,3381	2,882	86,0							
169	442	726,3		2	1,3379	1,925	88,0							



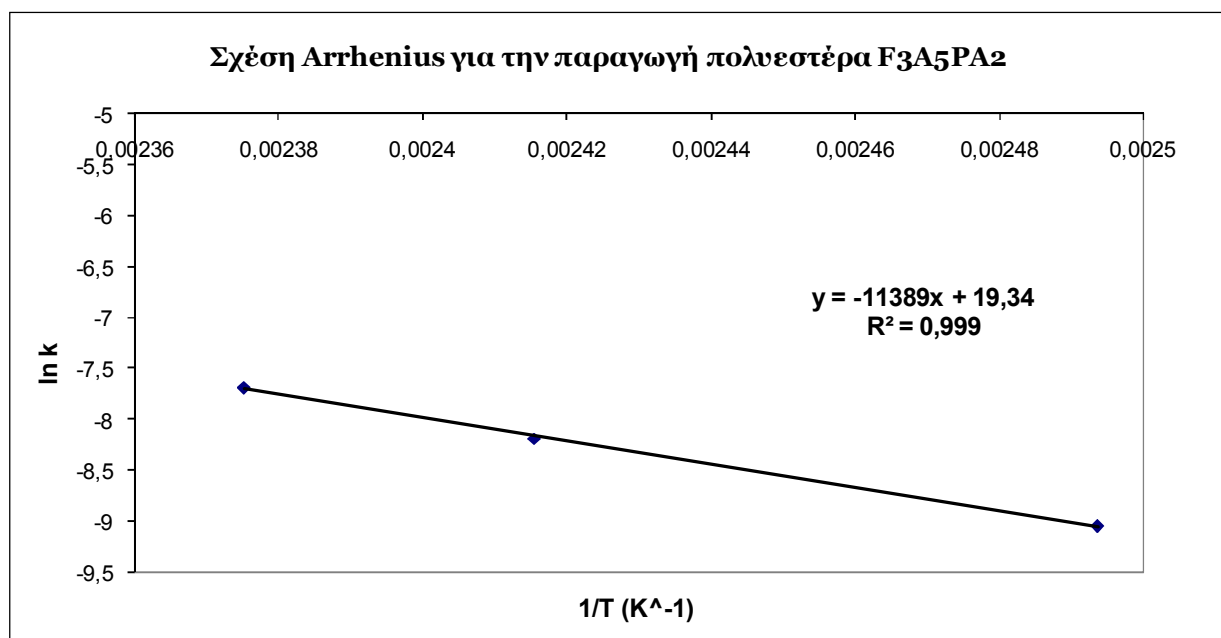
Σχήμα Δ.44



Σχήμα Δ.45

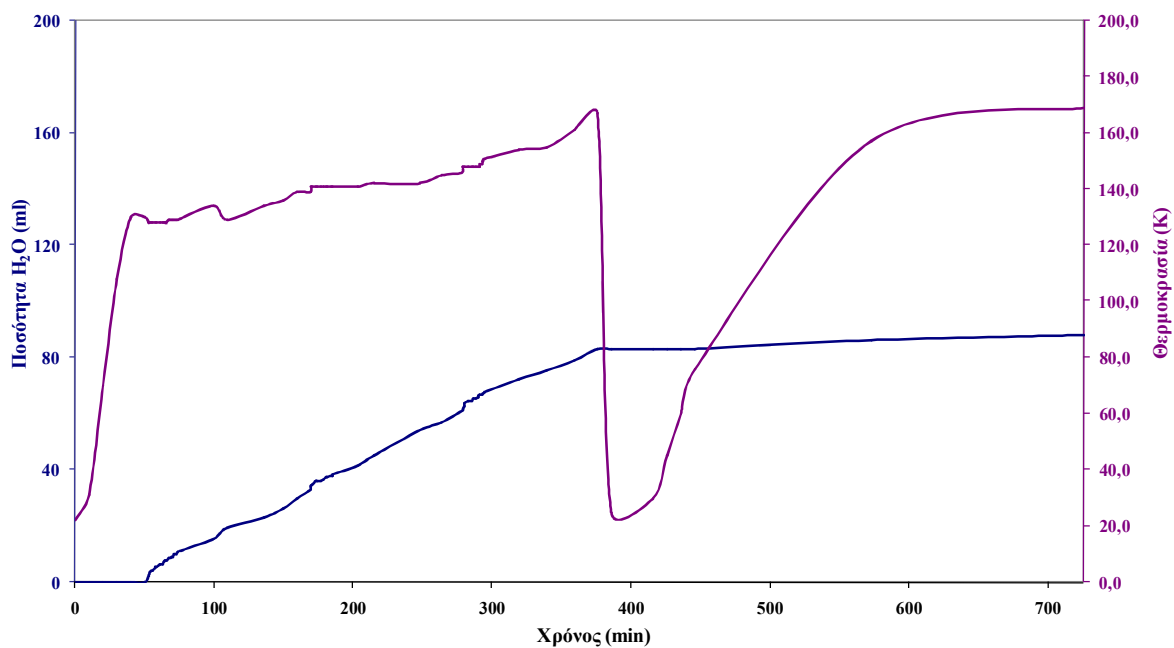


Σχήμα Δ.46



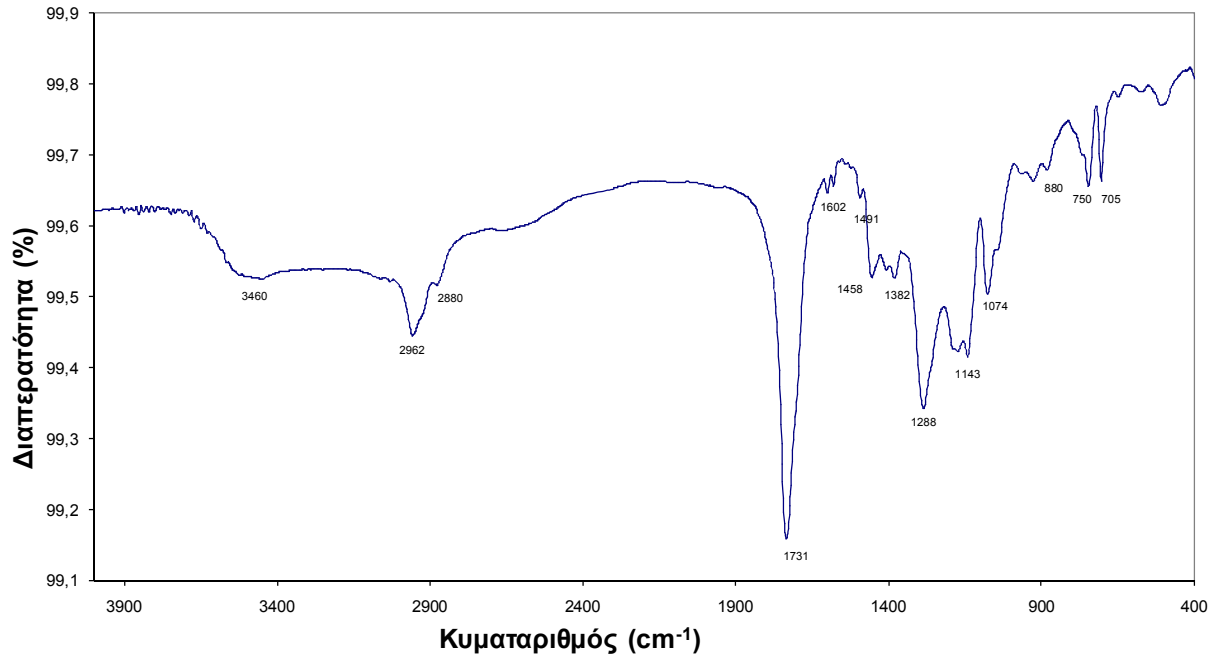
Σχήμα Δ.47

**Θερμικό πρόγραμμα παραγωγής πολυεστέρα F3A5PA2 και παραγόμενο νερό
συνεργήσει του χρόνου**



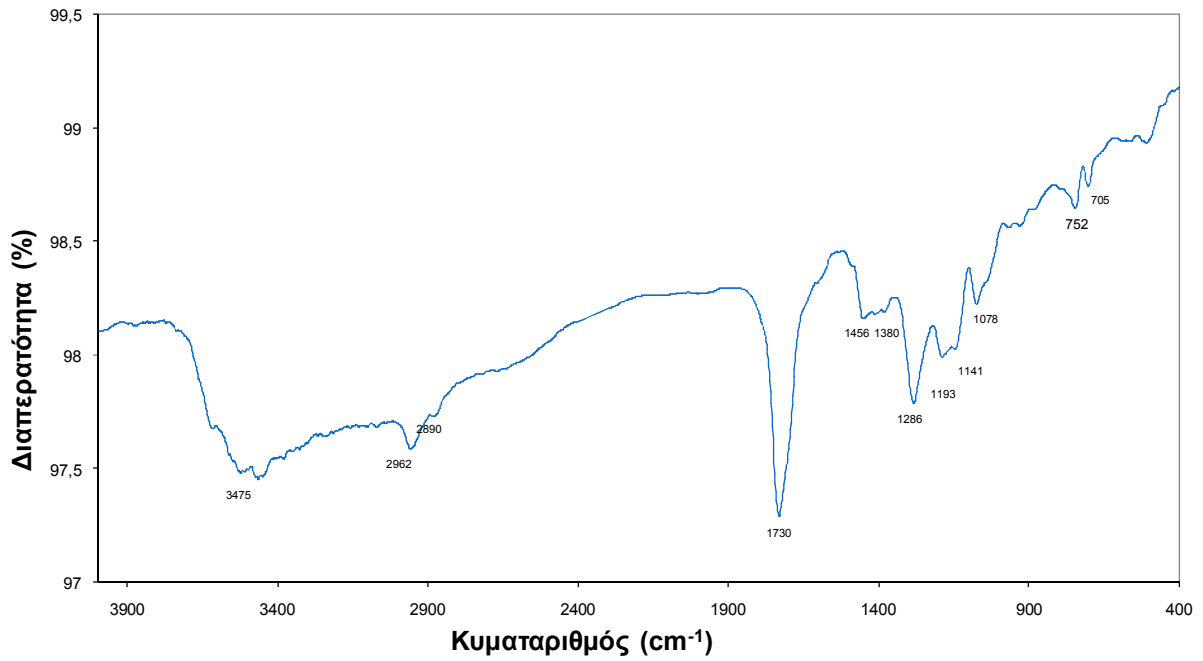
Σχήμα Δ.48

F3A5PA2-S



Σχήμα Δ.49: Φάσμα απορρόφησης του F3A5PA2-S

F3A5PA2-S-ATH

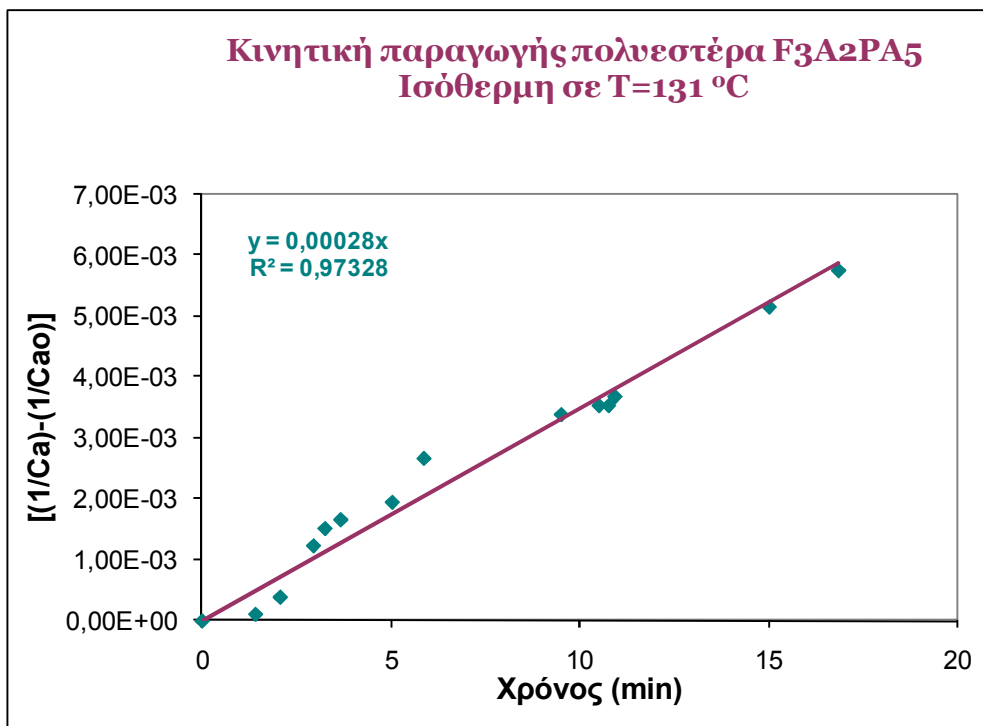


Σχήμα Δ.50: Φάσμα απορρόφησης του F3A5PA2-S-ATH

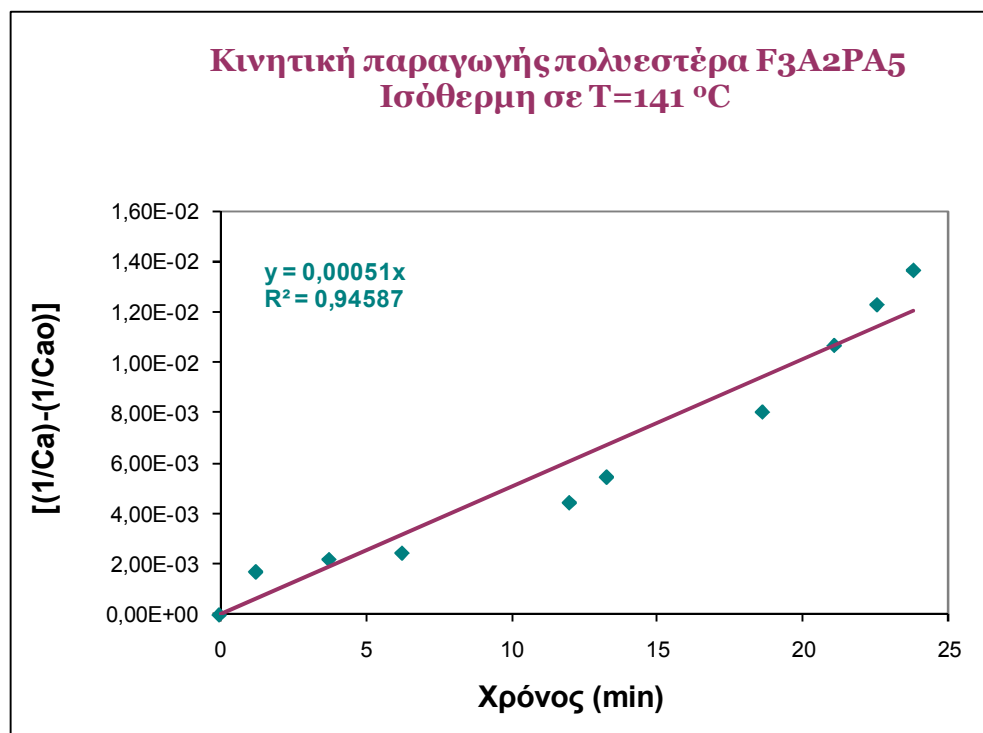
8. Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πολυεστεροποίησης, θερμικό πρόγραμμα παραγωγής και παραγόμενο νερό συναρτήσει του χρόνου, κινητικές πολυεστεροποίησης για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες παραγωγής, διαγραμματική παράσταση της σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα F3A2PA5, και φάσματα απορρόφησης FTIR για τους πολυεστέρες F3A2PA5-S και F3A2PA5-S-ATH

Πίνακας Δ.8: Κινητική πολυεστεροποίησης του F3A2PA5

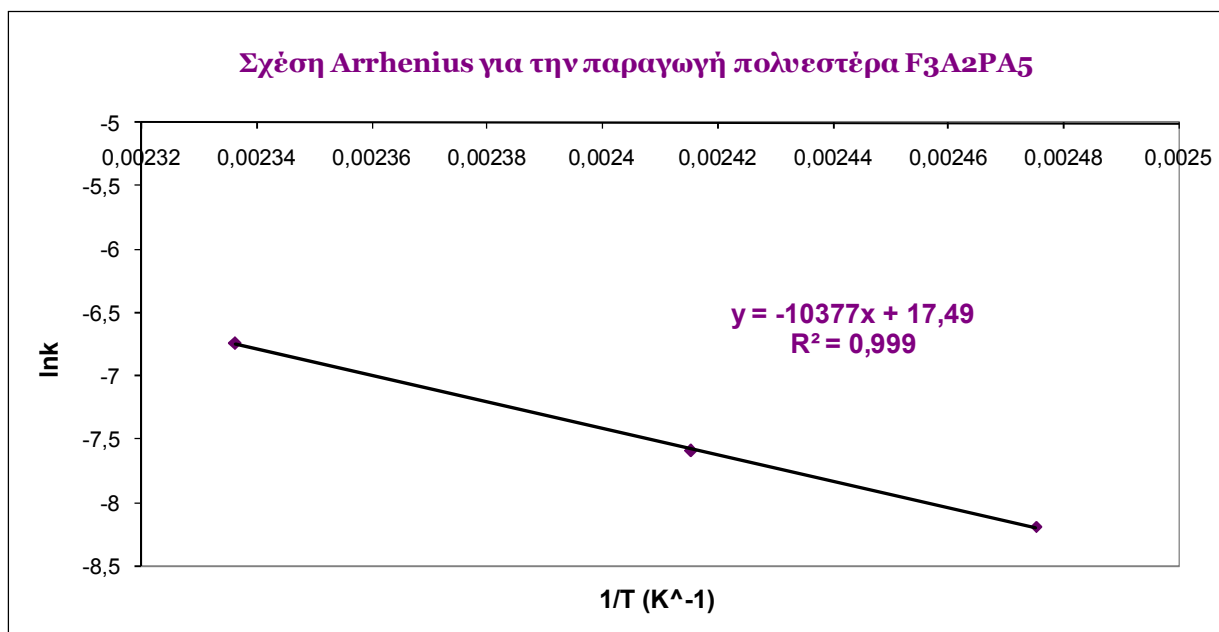
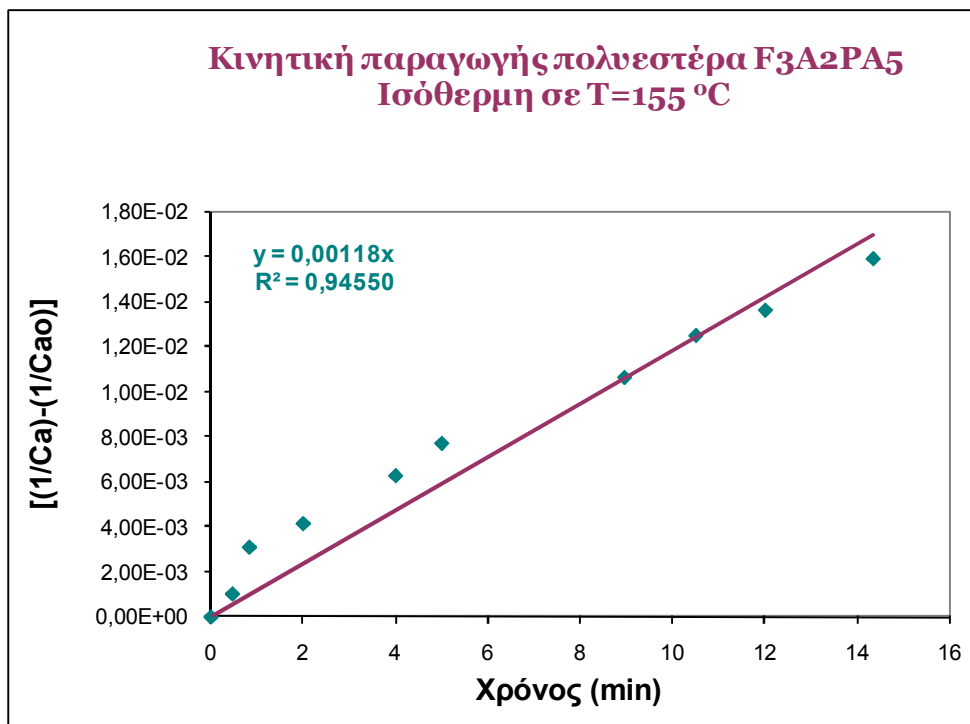
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ F3A2PA5														
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ		ΧΡΟΝΟΙ		X ml H2O	n _D	Διορθωση H ₂ O βάσει n _D	Συνολικό παραγόμενο H ₂ O (ml)	x _c	X=X- κο	y=X/18	C _ω	C _c =C _ω ·γ	[1/C _a]	[1/C _d][1/C _ω]
°C	K	τ (min)	t (sec)											
19	292	0,0												
31	304	10,0												
52	325	20,0												
79	352	30,0												
102	375	40,0												
122	395	50,0												
128	401	60,0												
130	403	70,0		4	1,336	3,93	3,9							
131	404	70,7	0	0,4	1,336	0,39	0,4	0,39	0,0	0,00	6,08	6,08	0,16	0,00E+00
131	404	72,1	85	0,5	1,3411	0,47	0,5	0,39	0,1	0,00	6,08	6,07	0,16	1,09E-04
131	404	75,4	124	0,7	1,3411	0,65	0,7	0,39	0,3	0,01	6,08	6,06	0,16	3,90E-04
131	404	75,9	177	1,3	1,3411	1,21	1,2	0,39	0,8	0,05	6,08	6,03	0,17	1,24E-03
131	404	76,7	195	1,5	1,3411	1,40	1,4	0,39	1,0	0,06	6,08	6,02	0,17	1,52E-03
131	404	77,2	220	1,6	1,3411	1,49	1,5	0,39	1,1	0,06	6,08	6,02	0,17	1,67E-03
131	404	78,6	302	1,8	1,3411	1,68	1,7	0,39	1,3	0,07	6,08	6,01	0,17	1,95E-03
131	404	80,1	352	2,3	1,3411	2,14	2,1	0,39	1,7	0,10	6,08	5,98	0,17	2,67E-03
131	404	80,6	570	2,8	1,3411	2,61	2,6	0,39	2,2	0,12	6,08	5,96	0,17	3,40E-03
131	404	83,1	630	2,9	1,3411	2,70	2,7	0,39	2,3	0,13	6,08	5,95	0,17	3,54E-03
131	404	83,5	645	2,9	1,3411	2,70	2,7	0,39	2,3	0,13	6,08	5,95	0,17	3,54E-03
131	404	85,0	655	3,0	1,3411	2,79	2,8	0,39	2,4	0,13	6,08	5,94	0,17	3,69E-03
131	404	86,5	900	4,0	1,3411	3,72	3,7	0,39	3,3	0,19	6,08	5,89	0,17	5,17E-03
131	404	88,0	1010	4,4	1,3411	4,10	4,1	0,39	3,7	0,21	6,08	5,87	0,17	5,76E-03
131	404	103,0		3,6	1,336	3,53	7,6							
132	405	123,0		4,0	1,336	3,93	11,6							
134	407	143,0		3,6	1,336	3,53	15,1							
138	411	158,0		3,8	1,3372	3,68	18,8							
140	413	178,0		5,0	1,3362	4,90	23,7							
141	414	178,5	0	0,8	1,336	0,79	24,5	0,8	0,0	0,00	4,74	4,74	0,21	0,00E+00
141	414	179,5	60	1,5	1,336	1,47	25,1	0,8	0,7	0,04	4,74	4,70	0,21	1,71E-03
141	414	181,5	180	1,7	1,336	1,67	25,3	0,8	0,9	0,05	4,74	4,69	0,21	2,21E-03
141	414	183,5	300	1,8	1,336	1,77	25,4	0,8	1,0	0,05	4,74	4,69	0,21	2,45E-03
141	414	188,1	575	2,6	1,336	2,55	26,2	0,8	1,8	0,10	4,74	4,64	0,22	4,46E-03
141	414	189,1	636	3,0	1,336	2,94	26,6	0,8	2,2	0,12	4,74	4,62	0,22	5,48E-03
141	414	193,4	892	4,0	1,336	3,93	27,6	0,8	3,1	0,17	4,74	4,57	0,22	8,06E-03
141	414	195,3	1010	5,0	1,336	4,91	28,6	0,8	4,1	0,23	4,74	4,51	0,22	1,07E-02
142	415	196,5	1080	5,6	1,336	5,50	29,2	0,8	4,7	0,26	4,74	4,48	0,22	1,23E-02
142	415	197,5	1140	6,1	1,336	5,99	29,7	0,8	5,2	0,29	4,74	4,45	0,22	1,37E-02
145	418	227,5		5,0	1,336	4,91	34,6							
153	426	242,5		3,0	1,336	2,94	37,5							
155	428	243,1	0	0,5	1,337	0,49	38,0	0,5	0,0	0,00	3,99	3,99	0,25	0,00E+00
155	428	243,6	28	0,8	1,337	0,78	38,3	0,5	0,3	0,02	3,99	3,97	0,25	1,02E-03
155	428	243,9	50	1,4	1,337	1,36	38,9	0,5	0,9	0,05	3,99	3,94	0,25	3,09E-03
155	428	245,1	120	1,7	1,337	1,65	39,2	0,5	1,2	0,06	3,99	3,92	0,25	4,14E-03
155	428	247,1	240	2,3	1,337	2,23	39,7	0,5	1,7	0,10	3,99	3,89	0,26	6,26E-03
155	428	248,1	300	2,7	1,337	2,62	40,1	0,5	2,1	0,12	3,99	3,87	0,26	7,69E-03
155	428	252,1	537	3,5	1,337	3,40	40,9	0,5	2,9	0,16	3,99	3,83	0,26	1,06E-02
155	428	253,6	630	4,0	1,337	3,89	41,4	0,5	3,4	0,19	3,99	3,80	0,26	1,25E-02
156	429	255,1	720	4,3	1,337	4,18	41,7	0,5	3,7	0,21	3,99	3,78	0,26	1,36E-02
155	428	257,4	860	4,9	1,337	4,76	42,3	0,5	4,3	0,24	3,99	3,75	0,27	1,59E-02
156	429	287,5		6,0	1,335	5,9	48,2							
156	429	307,5		4,0	1,338	3,8	52,1							
157	430	317,5		3,2	1,36	2,4	54,4							
158	431	327,5		3,2	1,338	3,1	57,5							
161	434	357,5		3,8	1,36	2,8	60,3							
164	437	370,0		3,6	1,34	3,4	63,7							
168	441	395,0		1,8	1,34	1,7	65,4							
171	444	435,0		4,8	1,337	4,7	70,1							

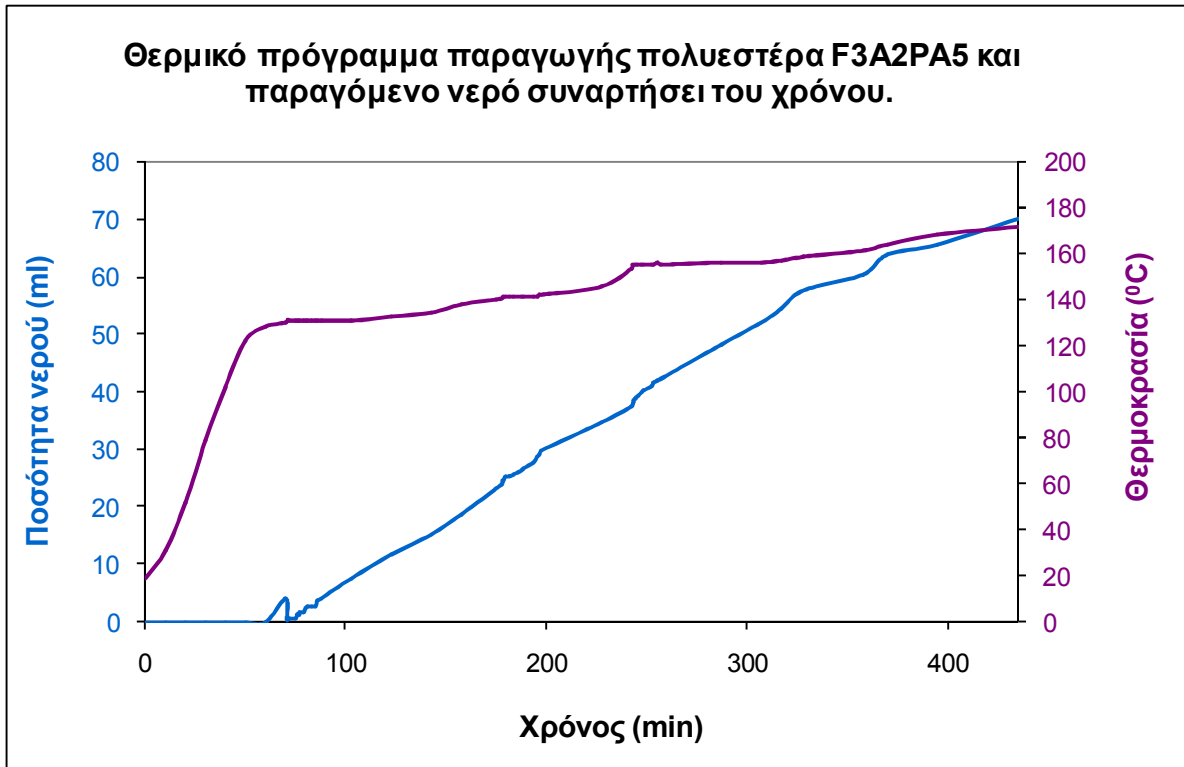


Σχήμα Δ.51



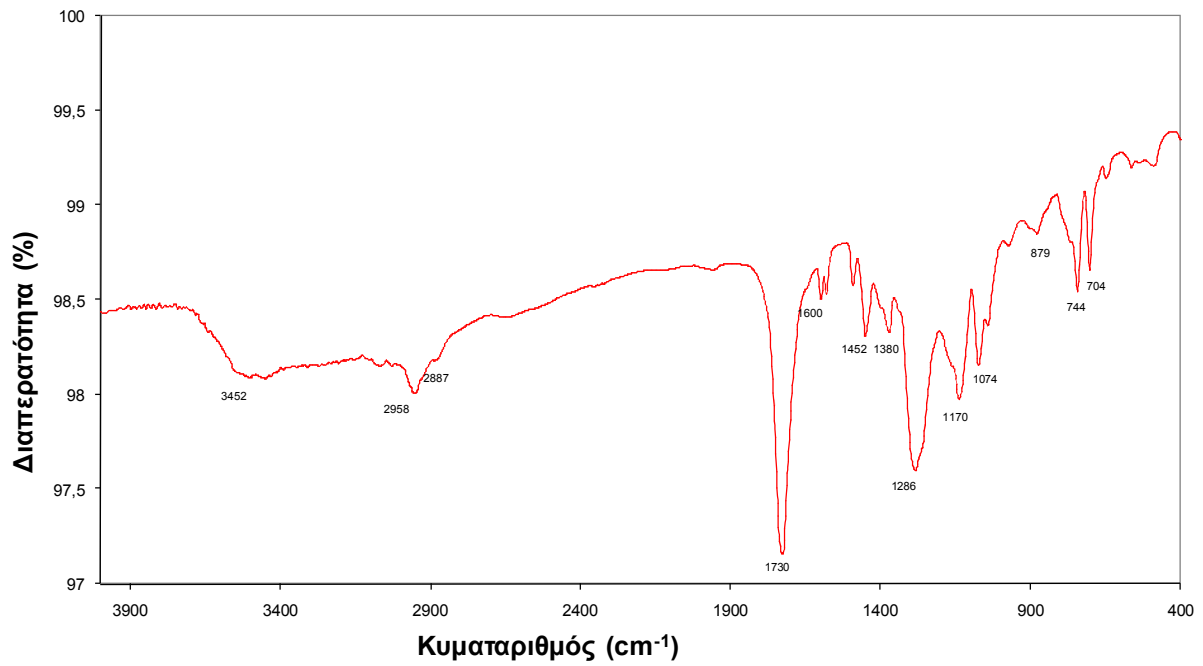
Σχήμα Δ.52





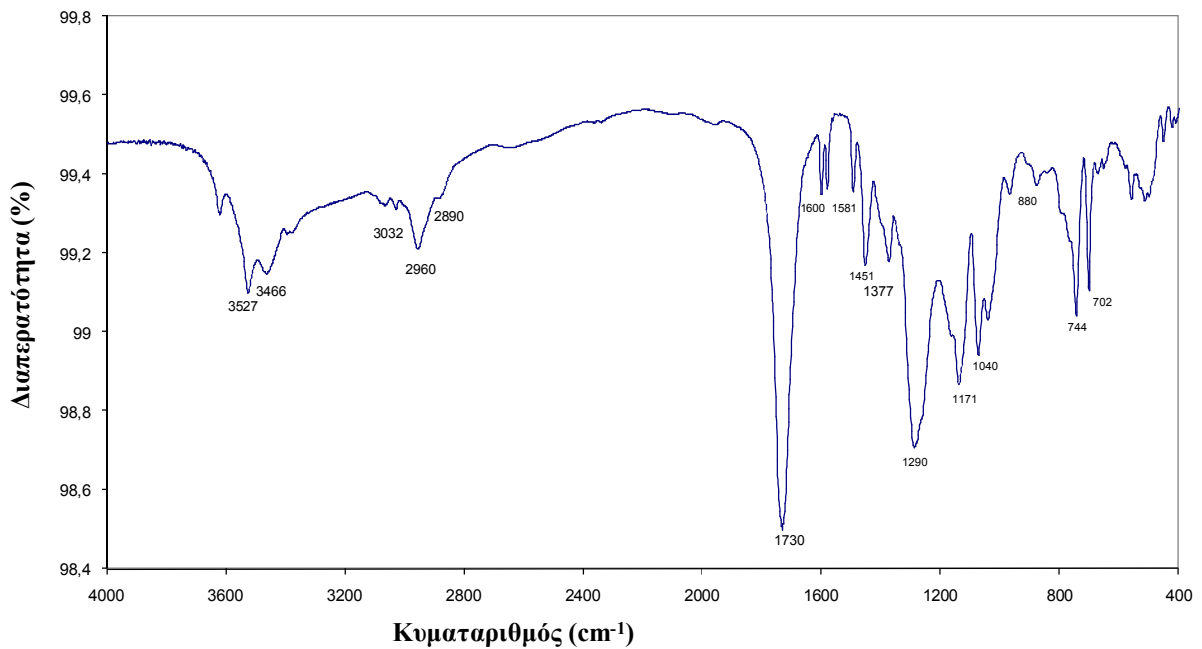
Σχήμα Δ.55

F3A2PA5-S



Σχήμα Δ.56: Φάσμα απορρόφησης του F3A2PA5-S

F3A2PA5-S-ATH



Σχήμα Δ.56: Φάσμα απορρόφησης του F3A2PA5-S-ATH