



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

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

---

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, *Καθηγητής ΕΜΠ*

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ  
ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ  
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΟΝΤΟΛΕΤΑ ΕΥΓΕΝΙΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ.

ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ)

**ΑΘΗΝΑ 2013**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός του παρόντος συγγράμματος ήταν, η μελέτη της τεχνικής πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, με στόχο την παραγωγή ημιαρωματικών πολυαμιδίων PA 4.T, 6.T, 8.T, 10.T και 12.T.

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013, υπό την επίβλεψη του καθηγητή, κ. Κωνσταντίνου Παπασπυρίδη, τον οποίο ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση του θέματος, τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον υποψήφιο διδάκτορα Πορφύρη Αθανάσιο, για την επιμονή και το χρόνο που αφιέρωσε, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του, οι οποίες ήταν καθοριστικές για την έκβαση της πειραματικής διαδικασίας.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω επίσης στον διδάκτορα Δημήτρη Κορρέ, Ι.Δ.Α.Χ., στη Χημικό Μηχανικό, Στέλλα Παλκοπούλου και στους υποψηφίους διδάκτορες Νεκταρία Γεωργουσοπούλου, Μαριάννα Τριάντου και Αλίκη Δούκα για τις πολύτιμες συμβουλές τους, την τεχνική συνεισφορά τους και τη συμβολή τους στη δημιουργία ενός ευχάριστου και φιλικού κλίματος συνεργασίας.

Επιπροσθέτως, ευχαριστώ στους καθηγητές της τριμελούς επιτροπής που δέχτηκαν να παραβρεθούν στην εξέταση της διπλωματικής μου εργασίας και συγκεκριμένα την επίκουρο καθηγήτρια κ. Δέτση Αναστασία και τη λέκτορα κ. Βουγιούκα Σταματίνα, για την καθοδήγηση και τη στήριξη που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που μου στάθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας, καθώς και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Κοντολέτα Ευγενία

Αθήνα, Ιούλιος 2013.\_

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, επίσης γνωστά και ως πολυφθαλαμίδια (polyphthalamides (PPA)), συνδυάζουν τις ιδιότητες των αρωματικών και των αλειφατικών πολυαμιδίων. Τα πολυφθαλαμίδια έχουν γενικά ως στόχο την γεφύρωση του χάσματος μεταξύ των ιδιοτήτων των αλειφατικών νάυλων, όπως του νάυλον 6.6, και των αισθητά ακριβότερων αρωματικών πολυμερών. Είναι ημικρυσταλλικά και διαθέτουν υψηλή αντοχή και ακαμψία σε αυξημένες θερμοκρασίες. Ωστόσο, οι «αλειφατικές» ιδιότητες των συγκεκριμένων πολυαμιδίων δεν επιτρέπουν τη συνεχή επιβολή θερμοκρασίας. Τα πολυφθαλαμίδια, βρίσκουν χρήση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των εξαρτημάτων που περιέχονται κάτω από το καπό των αυτοκινήτων, ηλεκτρονικών συσκευών και οικιακών συσκευών.

Τα πλήρως αλειφατικά πολυαμίδια, παρουσιάζουν περιορισμένες ιδιότητες σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, ενώ τα πλήρως αρωματικά, δηλαδή αυτά που παρασκευάζονται από αρωματικές διαμίνες και αρωματικά διοξεία, παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες. Το μειονέκτημα όμως, των αρωματικών πολυαμιδίων είναι ότι δεν μπορούν να μορφοποιηθούν με την τεχνική τήγματος. Τα μειονεκτήματα των δύο αυτών κατηγοριών των πολυαμιδίων, μπορούν να ξεπεραστούν με τη σύνθεση των πολυφθαλαμιδίων τα οποία παρασκευάζονται από ένα μονομερές με πλήρως αλειφατικό χαρακτήρα και ένα μονομερές με αρωματικό δακτύλιο.

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια μπορούν να παρασκευασθούν, είτε από μια αρωματική διαμίνη με ένα αλειφατικό διοξύ, είτε με αλειφατική διαμίνη και αρωματικό διοξύ. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος τρόπος σύνθεσης, όπου τη θέση του αρωματικού οξέος πήρε το τερεφθαλικό οξύ και τη θέση της αλειφατικής διαμίνης, διαφορετικές κάθε φορά διαμίνες με 2, 4, 6, 8, 10 και 12 άτομα άνθρακα.

Το πρώτο στάδιο για την παραγωγή τέτοιου τύπου πολυαμιδίων, περιλαμβάνει το σχηματισμό του αντίστοιχου αλάτος τους, από την αντίδραση εξουδετέρωσης του διοξέος και της διαμίνης. Η ένωση αυτή ονομάζεται άλας του εκάστοτε πολυαμιδίου και με την παρασκευή αυτού εξασφαλίζεται η απαραίτητα αυστηρή στοιχειομετρία μεταξύ διοξέος και διαμίνης.

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, ήταν η παρασκευή ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων και ο πολυμερισμός τους με την τεχνική πολυμερισμού στερεάς

κατάστασης. Τα πολυαμίδια που τελικά παρασκευάστηκαν ήταν του τύπου PA X.T (όπου, T το τερεφθαλικό οξύ και X=2,4,6,8,10,12 που αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ανθράκων της διαμίνης που χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός των αντίστοιχων αλάτων καθώς και ο χαρακτηρισμός τους με θερμικές μεθόδους ανάλυσης και με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση. Αφού κρίθηκαν κατάλληλα, ο πολυμερισμός τους έλαβε χώρα σε δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο προσδιορίστηκαν σε μικρή κλίμακα οι συνθήκες πολυμερισμού, με τη βοήθεια ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων σε θερμοζυγό (TGA). Από τα πειράματα αυτά προέκυψε ότι είναι δυνατός ο πολυμερισμός των αλάτων αυτών σε θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο τήξης τους. Επομένως, στο δεύτερο στάδιο, εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες πολυμερισμού και η τεχνική απευθείας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, σε μεγαλύτερη κλίμακα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε η παρασκευή μεγαλύτερης ποσότητας υλικού, έτσι ώστε να χαρακτηριστεί και με άλλες μεθόδους ανάλυσης όπως η ιξωδομετρία.

Η συγκεκριμένη τεχνική πολυμερισμού, εκτός από οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον, αποδείχθηκε αποδοτική για τα περισσότερα από αυτά τα πολυαμίδια στην συγκεκριμένη διάταξη. Τα προβλήματα που δημιουργήθηκαν, αφορούσαν συνήθως τη διαφυγή της διαμίνης από το αντιδρών σύστημα, που είχε ως αποτέλεσμα τη «διατάραξη» της στοιχειομετρικής αναλογίας, γεγονός που προσπαθήσαμε να αντιμετωπίσουμε. Παρόλα αυτά το μικρό μήκος της ανθρακικής αλυσίδας ορισμένων μονομερών, κατέστησε δύσκολη έως και αδύνατη (στην περίπτωση του PA2.T) την παρασκευή των αντίστοιχων πολυμερών.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι ο απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποδείχτηκε αποτελεσματικός για τη σύνθεση των περισσότερων ημιαρωματικών πολυαμιδίων, αρκεί οι θερμοκρασίες λειτουργίας να μην ξεπερνούν το σημείο τήξης τους και η διαφυγή της διαμίνης να είναι ελεγχόμενη.

## ABSTRACT

Semi-aromatic polyamides (also known as polyphthalamides (PPA)) are combinations of aromatic and aliphatic functionalities. PPA are generally aimed at the performance gap between aliphatic nylons such as PA6.6, and higher price polymers such polyaryletherketone (PAEK). They are crystalline and offer high strength and stiffness at elevated temperatures. However, the aliphatic functionality limits the continuous-use temperature (CUT). There is a range of product forms: glass-filled, impact-modified, mineral-filled, high-flow, flame-retardant, high-reflectivity and electrical grades. They find uses in a wide range of applications, including under-bonnet automotive components, electronic devices and domestic appliances.

Fully aliphatic polyamides offer limited thermal performance. Polymers made from aromatic diacids and aromatic diamines (commonly known as ‘aramids’) have superb properties, and are the basis of high-performance fibre products such as Kevlar. However, they lack melt processability. This is improved by the use of aliphatic monomers and aromatic monomers.

The first stage in the production of such polyamides, includes the formation of the corresponding salts, through the neutralization reaction between diacids and diamines. This substance is called salt of the respective polyamide and ensures the rigorous stoichiometric end group balance.

The purpose of this thesis is the synthesis of semi-aromatic polyamide salts, based on terephthalic acid and aliphatic diamines, and their polymerization with direct solid state polymerization. The polyamides that were eventually synthesized, had the form of PA X.T (where T= terephthalic acid and X=2, 4, 6, 8, 10, 12 and represents the number of carbons in aliphatic diamine’s chain).

The process of polymerization of the polyamide salts, involved two stages. Initially, isothermal thermo-gravimetric experiments (TGA) were conducted so as to determine the optimal conditions for low temperature profiles polymerizations. According to these experiments, polymerization was possible at temperatures below the melting point of the monomer. Therefore, during the second phase an alternative method of polymerization was tested, the direct Solid State Polymerization (SSP), in an autoclave

reactor. As a result, the quantity of the polymers was capable of different methods of analysis.

The semi-aromatic polyamides products derived from both the TGA and the autoclave reactor were characterized by several analytical and thermal methods such as viscometry, DSC and TG analysis and Scanning Electron Microscope (SEM).

According to the results of the characterization methods, it can be concluded that the direct solid state polymerization of the most of PA X.T salts, is efficient if the diamine volatilization is eliminated and the temperature is maintained below melting point.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ.....	1
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	1
1.2 Νάυλον 6.6 .....	2
1.3 Ιδιότητες .....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ.....	9
2.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	9
2.2 Ιδιότητες αραμιδίων.....	11
2.3 Σύνθεση αραμιδίων.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ.....	18
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	18
3.2 Χημεία πολυφθαλαμιδίων .....	18
3.3 Μονομερή .....	19
3.4 Πολυμερισμός και παρασκευή .....	20
3.5 Παράπλευρες αντιδράσεις.....	24
3.6 Μίγματα και συμπολυμερή .....	25
3.7 Ιδιότητες .....	28
3.8 Εφαρμογές.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ .....	35
4.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	35
4.2 Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.....	37
4.3 Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης.....	37
4.4 Χρήση αδρανούς αερίου σε συστήματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης .....	40
4.5 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό αντίδρασης στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης .....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ .....	45
5.1 Θερμικοί μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	45
5.1.1 Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης-DSC.....	45
5.1.2 Θερμοσταθμική ανάλυση-TGA .....	49
5.2 Ξεωδομετρικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους των πολυμερών .....	52
5.3 Ανάλυση ακραίων ομάδων .....	55
5.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	58
5.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Α' - ΣΥΝΘΕΣΗ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ .....	67
6.1 Εισαγωγή .....	67
6.2 Προϋποθέσεις και δυσκολίες για τη σύνθεση ενός ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος .....	67
6.3 Σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων .....	70
6.4 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων .....	75
6.4.1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης.....	76
6.4.2 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	77
6.4.3 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με χρήση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης.....	81
6.4.4. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων .....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ Χ.Τ.....	92
7.1 Πολυμερισμός μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο θερμοζυγό (TGA).....	92
7.2 Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ) σε αυτόκλειστο .....	99
7.3 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδίων .....	103
7.3.1 Χαρακτηρισμός πολυαμιδίων με θερμικές μεθόδους (DSC-TGA) .....	104
7.3.2 Προσδιορισμός μοριακού βάρους με ιξωδομετρία.....	112
7.3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) .....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Συμπεράσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων.....	121



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ

---

### 1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Το νάυλον (nylon) είναι μια γενική λέξη που αντιπροσωπεύει μια ολόκληρη κατηγορία πολυμερών, τα πολυαμίδια. Το νάυλον ήταν ένα προϊόν της βασικής έρευνας που ξεκίνησε ο Wallace Corothers στη DuPont το 1928. Η ηλικία του πολυμερούς στην πραγματικότητα άρχισε όταν οι συνθετικές ίνες νάυλον εισήχθησαν στην αγορά το 1938. Το Nylon κέρδισε το καταναλωτικό κοινό, αφού τέσσερα εκατομμύρια ζεύγη κάλτσες νάυλον πωλήθηκαν κατά τις πρώτες ώρες διάθεσή τους στην αγορά στις 15 Μαΐου 1940. Κατά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, νάυλον υφάσματα χρησιμοποιήθηκαν ως αδιάβροχες σκηνές και μεταξύ άλλων ως αλεξίπτωτα μικρού βάρους.

Πίνακας 1.1: Ορόσημα στη εξέλιξη των πολυαμίδων [3,4]

1862	•Harbot: Σύνθεση πολυ(m-βενζαμίδιου) από m-αμινοβενζοϊκό οξύ
1888	•Curtius-Goebel: Πολυμερισμός εστέρων α-αμινοξέων
1899	•Gabriel-Maas Σύνθεση PA 6 από ε-αμινοκαπροϊκό οξύ
1906	•Leuchs: Σύνθεση N-καρβοξυ-ανυδριτών από α-αμινοξέα
1933	•Carothers: Σύνθεση PA 6.6 από εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπτικό οξύ
1938	•Schlack: Σύνθεση PA 6 (Perlon) από ε-καπρολακτάμη •Du Pont: Παραγωγή ινών PA 6.6
1941	•Παραγωγή χυτών αντικειμένων από πολυαμίδιο
1960-2009	•Γενίκευση και συστηματοποίηση παραγωγής αντικειμένων από νάυλον
2009	•Mercedes: Παραγωγή φίλτρου αέρα από PA 6.10 και PA 5.10 βιολογικής πρώτης ύλης

Κατά τη διεργασία παραγωγής του συγκεκριμένου υλικού, μια σημαντική αρχή καθιερώθηκε. Γενικά, έγινε η διαπίστωση ότι είναι δυνατόν να συνδεθούν χημικά, εκατοντάδες απλά μόρια ενός ή και περισσότερων ειδών, με σκοπό τη δημιουργία πολυμερών με μοναδικό σύνολο ιδιοτήτων. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα είναι η

ικανότητα του τηγμένου πολυμερούς, υπό μεγάλες παραμορφώσεις, να επιτρέπει τη συνεχή παραγωγή λεπτών ινών από παχύ προϊόν εκβολής. Αυτή η ιδιότητα, συνδέεται με τη σειρά της με τις συνολικές αλληλεπιδράσεις των αμιδικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων για μακρομόρια με μεγάλο μήκος αλυσίδας. [1]

Τα πρώτα πλήρως συνθετικά υλικά που μετατράπηκαν σε ίνες με σημαντικό βαθμό προσανατολισμού, ευκαμψία και αντοχή παρασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια μιας θεμελιώδους μελέτης των πολυμερών συμπυκνώσεως. Αυτή η μελέτη οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ένα συνθετικό υλικό για να μπορέσει να σχηματίσει ίνες πρέπει να έχει γραμμική δομή, μια καθορισμένη κρυσταλλικότητα, ένα μοριακό βάρος πάνω από μια ελάχιστη τιμή, και πρέπει να έχει τη δυνατότητα μετατροπής σε φυσική κατάσταση, η οποία θα είναι κατάλληλη για την ινοποίηση. [2]

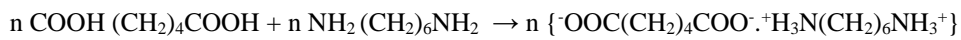
Η λέξη νάυλον εισήχθη για να δηλώσει την λεπτότητα του νήματος, δηλαδή ένα κιλό από νάυλον θα μπορούσε να καλύψει σε μήκος την απόσταση μεταξύ Νέας Υόρκης και του Λονδίνου. Σήμερα, μια ποικιλία από πολυαμίδια κατασκευάζονται και διατίθενται στο εμπόριο με διάφορες εμπορικές ονομασίες.

Μεταξύ αυτών το νάυλον 6 και νάυλον 6.6, είναι τα δύο πιο εμπορευματοποιημένα πολυαμίδια. Υπάρχουν διάφορα άλλα νάυλον όπως το νάυλον 4.6, το νάυλον 6.10, το νάυλον 6.12, το νάυλον 10, νάυλον 12, τα οποία χρησιμοποιούνται για εξειδικευμένες εφαρμογές.

Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν δύο τύποι νάυλον: το νάυλον XY και το νάυλον Z. Παραδείγματα των δύο συγκεκριμένων τύπων αποτελούν, το νάυλον 6.6 και το νάυλον 6, αντίστοιχα. Στο νάυλον τύπου XY, το X αναφέρεται στον αριθμό των ατόμων άνθρακα της διαμίνης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή του, ενώ το Y αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του αντίστοιχου διοξέος. Στο νάυλον τύπου Z, το Z αναφέρεται στον αριθμό των ατόμων άνθρακα του μονομερούς.[1]

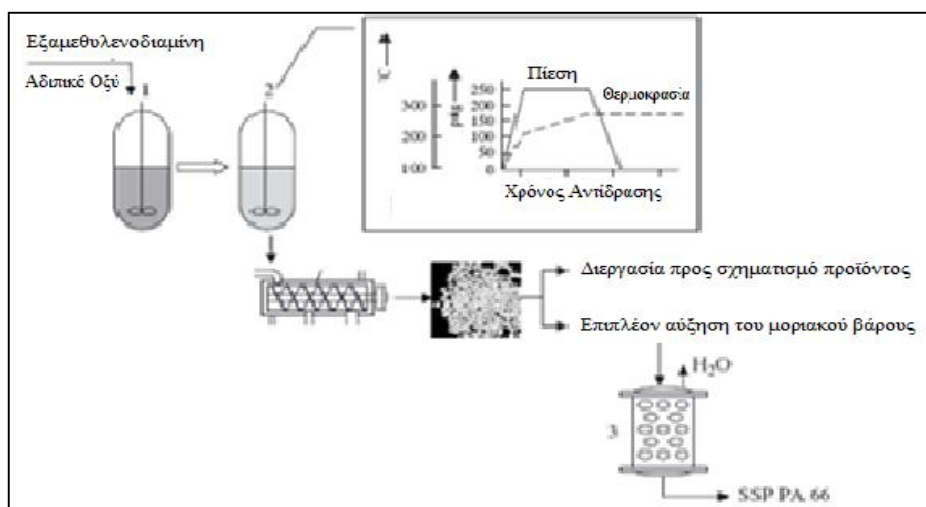
## **1.2 Νάυλον 6.6**

Το νάυλον 6.6 ανήκει στην κατηγορία των πολυαμιδίων τα οποία συντίθενται από ένα διοξύ και μια διαμίνη. Για το συγκεκριμένο πολυαμίδιο, εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ αντιδρούν προς σχηματισμό άλατος. Το άλας πολυμερίζεται για να παραχθεί νάυλον 6.6 με την ακόλουθη διαδικασία.



Η καθαρότητα των πρώτων υλών είναι ιδιαίτερα σημαντική για την παραγωγή του πολυμερούς. Η εξαμεθυλενοδιαμίνη θα πρέπει να είναι σε κρυσταλλική μορφή με σημείο τήξεως 40 ° C και σημείο ζέσεως 204 -205 ° C. Το αδιπικό οξύ πρέπει να βρίσκεται σε λευκή κρυσταλλική μορφή, με σημείο τήξεως και ζέσεως 152 ° C και 216° C αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε χρώμα, σίδηρο και νερό πρέπει να είναι επίσης ελεγχόμενη. [1]

Κατά τη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής, τα δύο μονομερή του νάυλον 6.6 λαμβάνονται με στοιχειομετρική αναλογία 1: 1. Αυτά τα δύο συστατικά αντιδρούν σε μεθανόλη με ανυψωμένη θερμοκρασία, ώστε να ληφθεί το άλας το οποίο καθιζάνει στο διάλυμα μεθανόλης. Το άλας διαλύεται σε νερό σε συγκέντρωση 60%. Για την παραγωγή του νάυλον 6.6, το διάλυμα θερμαίνεται περίπου στους 250 ° C για την πολυσυμπύκνωσή του. Η απώλεια του νερού κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την καθαρή ανάκτηση του πολυμερούς.



Εικόνα 1.1: Διεργασία παραγωγής PA 6,6: 1. Πολυμερισμός διαλύματος, 2. Πολυμερισμός τήγματος, 3. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης.

Το νάυλον 6.6 στο παρελθόν παρασκευαζόταν μέσω μιας ασυνεχούς διεργασίας με ενδιάμεσο άλας. Ωστόσο, τώρα η παραγωγή του πραγματοποιείται με συνεχή διεργασία στην οποία ευνοείται η μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές.

Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά μοριακά βάρη των πολυμερών, χρησιμοποιούνται ορισμένες διαδικασίες σταθεροποίησης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση ελαφρώς διαφορετικών ποσοτήτων, σε σύγκριση με τις ισοδύναμες, διοξέων και διαμινών.

Αν κάποια χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, μια ποσότητα άνω του 1 % του διοξέος προστεθεί, τότε όλα τα μόρια μακράς αλύσου θα έχουν ομάδες καρβοξυλικού οξέος και στα δύο άκρα και ο πολυμερισμός δεν θα μπορεί να προχωρήσει περαιτέρω. Έτσι, μία περίσσεια ενός από τα μονομερή μπορεί να καθορίζει το εύρος των μοριακών βαρών που μπορεί να επιτευχθεί στο πολυμερές. Μια στοιχειομετρική αναλογία διαμίνης/διοξέος, 1:1,015 δίνει ένα πολυμερές με μέσο αριθμό μοριακό βάρος περίπου 18.000. Αυτό, μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την προσθήκη, έστω, 1% ενός μονο-δραστικού αντιδραστήριου, όπως το οξικό οξύ, σε ισομοριακές ποσότητες με τα διοξέα και τις διαμίνες.

Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης πολυαμιδίων θα μπορούσε να χρησιμοποιεί αμινοξέα, όπου το ένα τους άκρο θα αποτελείται από μια αμινομάδα και το άλλο από μια καρβοξυλομάδα. Τυπικά, οι διαμίνες και τα διοξέα προτιμώνται για την παραγωγή νάυλον, γιατί είναι πιο εύκολο και οικονομικότερο να συντεθούν τα συγκεκριμένα μονομερή σε σύγκριση με τα αμινοξέα. Δεν υπάρχει καμία δυσκολία στην παρασκευή των μονομερών για την σύνθεση των συνηθισμένων πολυαμιδίων, και συνήθως υπάρχει πλήθος διαφορετικών τρόπων για την παράγωγή τους ανάλογα με την τιμή και τη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. [1]

### **1.3 Ιδιότητες**

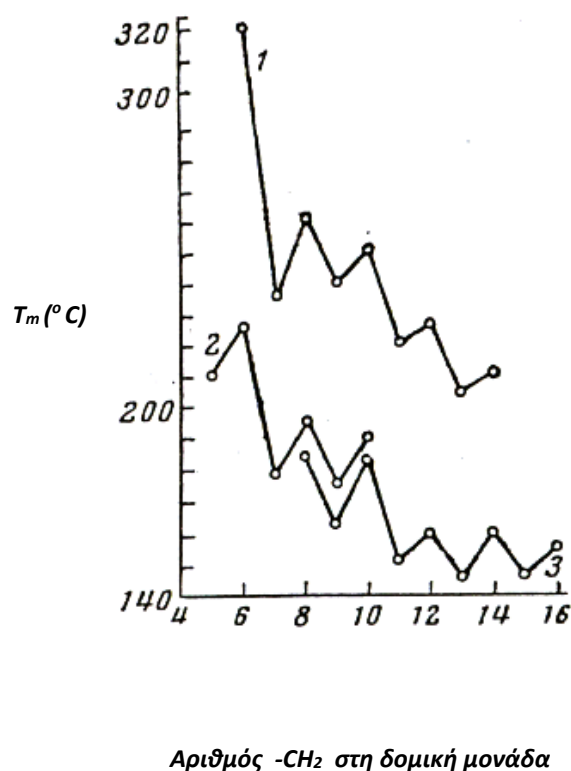
#### **ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

##### Σημείο τήξης

Όσο αφορά στις θερμικές μεταπτώσεις των πολυαμιδίων, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης σε σχέση με τα άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή, ως αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου. Κατά την τήξη, οι δεσμοί αυτοί καταστρέφονται και η ενέργειά τους κυμαίνεται από 3-7 kcal/mol. Η διακύμανση του σημείου τήξης ανάλογα με τη φύση του πολυαμιδίου καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους δομής, όπως είναι η συγκέντρωση των αμιδικών δεσμών και η ύπαρξη πλευρικών υποκαταστατών. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης αυξάνει με αύξηση

της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, που σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζεται η μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα.



Εικόνα 1.2: Μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. [3]

1: πολυαμίδια από εξαμεθιλενοδιαμίνη και διάφορα διβασικά οξέα, 2: πολυαμίδια από ω-αμινοξέα, 3: πολουρεθάνες από τετραμεθιλενογλυκόλη και διάφορες δι-ισοκυανικές ενώσεις.

Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή υποκαταστατών στην κύρια αλυσίδα του πολυαμιδίου προκαλεί διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα, απομακρύνοντας τις αλυσίδες μεταξύ τους και αποδυναμώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των

πολικών ομάδων. Ακόμα, όσο πιο απομακρυσμένος είναι ο υποκαταστάτης από την πολική ομάδα τόσο λιγότερο επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες του πολυαμιδίου.

Είναι γεγονός ότι, η εισαγωγή δακτυλίου στην πολυαμιδική αλυσίδα, οδηγεί σε μείωση της ευκαμψίας του μακρομορίου, σε μείωση της διαλυτότητας και της ρόφησης υγρασίας, καθώς και σε αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς. [3]

#### Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) συνδέεται με τις άμορφες περιοχές και έχει σημαντική επίδραση τόσο στην επεξεργασία όσο και στις φυσικές ιδιότητες των ινών του νάυλον. Η τμηματική κινητικότητα κατά τη διάρκεια της υαλώδους μεταπτώσεως στο νάυλον σχετίζεται τόσο με την ευελιξία των αλειφατικών τμημάτων, όσο και με τους διαμοριακούς και ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου στις μοριακές αλυσίδες.

Στις ίνες νάυλον, η πιο κρίσιμη παράμετρος για το  $T_g$  είναι η ρόφηση υγρασίας, η οποία συνδέεται με την ευελιξία με την οποία εισάγονται τα μόρια του νερού, το οποίο ενεργεί ως πλαστικοποιητής.

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) για το άμορφο νάυλον 6 κυμαίνεται από περίπου  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  σε υγρές συνθήκες έως περίπου  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , σε ξηρές συνθήκες. Γενικά, όσο αυξάνεται το μέγεθος του αλειφατικού τμήματος, τόσο μειώνεται η συχνότητα εμφάνισης του αμιδικού δεσμού, επομένως δημιουργούνται λιγότεροι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και το τελικό πολυαμίδιο είναι πιο ασταθές. Στην ημικρυσταλλική κατάσταση των ινών, η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κρυσταλλικότητα, τον προσανατολισμό, καθώς και από την ρόφηση υγρασίας. Οι τυπικές τιμές  $T_g$  για τις ίνες νάυλον κυμαίνονται από τους  $40\text{ }^\circ\text{C}$  έως τους  $55\text{ }^\circ\text{C}$  και φτάνουν περίπου τους  $90\text{ }^\circ\text{C}$  σε ξηρές συνθήκες.

Στη διαδικασία περιστροφής του τήγματος, ουσιαστικά ξηρό νάυλον τήκεται και περιστρέφεται σε μορφή νήματος. Τα νημάτια απορροφούν υγρασία σε διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, όπως κατά τη διάρκεια της βαφής, του φινιρίσματος και της περαιτέρω μεταποίησης. Έτσι, η εξάρτηση του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως από τις διαφορετικές συνθήκες υγρασίας κατά τη διάρκεια των διεργασιών της παραγωγής είναι αρκετά κρίσιμη. Στο άμορφο νάυλον, το  $T_g$  είναι γνωστό ότι έχει μια μη γραμμική σχέση με τη ρόφηση υγρασίας. Ύστερα από αρκετές προσπάθειες για την

ερμηνεία της σχέσης μεταξύ του Tg και της ρόφησης υγρασίας, στο αποτέλεσμα μιας μελέτης των Lebedeva et al. παρουσιάζονται τρία στάδια ρόφησης υγρασίας από τα νύλον.

Κατά τη διαδικασία της ρόφησης της υγρασίας από ένα ξηρό νύλον, τα αρχικά μόρια του νερού σχηματίζουν διπλούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των δύο καρβονυλίων, μέσω των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων των ατόμων του οξυγόνου, και το νερό αυτό θεωρείται ως «στενά συνδεδεμένο ύδωρ». [1]

Από την άλλη πλευρά, τα μόρια του νερού μπορούν να παρεμβάλλονται στη δομή, μέσω δεσμών υδρογόνου (θραύση των υπαρχόντων και σχηματισμός νέων) μεταξύ οξυγόνου των καρβονυλίων και αμιδικού υδρογόνου. Το νερό αυτό θεωρείται ως «χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ». Περαιτέρω ρόφηση μπορεί να λάβει χώρα με τον πολυστρωματικό σχηματισμό των μορίων του νερού. Αυτά τα τρία διαφορετικά είδη μορίων του νερού επηρεάζουν το Tg με ένα πολύ διαφορετικό τρόπο και αυτό με τη σειρά του επηρεάζει την επεξεργασία και τις ιδιότητες των ινών του νύλον. [1,3]

### Κρυσταλλικότητα

Τα γραμμικά πολυαμίδια παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, η οποία σχετίζεται με τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες. Το σημείο διαρροής, η τάση θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα αυξάνονται, αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας. Αντιθέτως, η ρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η μέγιστη κρυσταλλικότητα εμφανίζεται σε πολυαμίδια με δομές που επιτρέπουν καλή ευθυγράμμιση των μακροαλυσίδων και υψηλό βαθμό ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου στο επίπεδο των μακρομορίων. [3]

## **Βιβλιογραφία**

[1] B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta, Polyesters and polyamides, Woodhead Publishing Limited, 2008

[2] D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, Polymeric Amides from Diamines and Dibasic Acids, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, 1947

[3] Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.

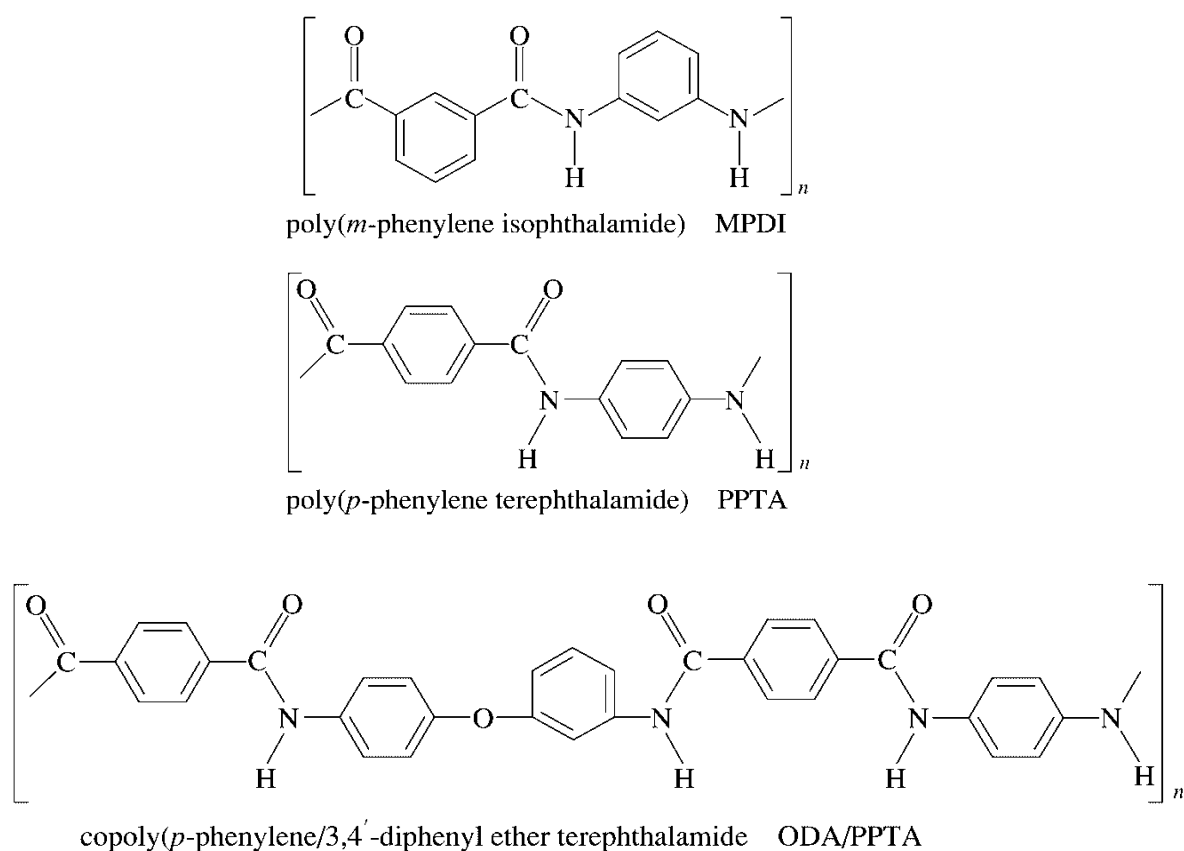
[4] Α. Μπουσιά, Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητίνων. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.



## 2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα αρωματικά πολυαμίδια (αραμίδια) εμφανίστηκαν πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του '50 με αρχές της δεκαετίας του '60, όταν ένας αριθμός δημοσιεύσεων κοινοποιήθηκαν από τους ερευνητές της DuPont. Αυτά τα πολυμερή συντίθονταν από την αντίδραση αρωματικών διαμινών με χλωρίδια αρωματικών διοξέων σε αμιδικό διαλύτη.

Σαράντα χρόνια αργότερα, ύστερα από την δαπάνη πολύ χρόνου και χρήματος, ο αριθμός των εμπορικά σημαντικών αρωματικών πολυαμιδίων μειώθηκαν σε 2 με 3 ομοπολυμερή; το πολύ (*m*-φαινυλενοισοφθαλαμίδη) (MPDI) και το πολύ (*p*-φαινυλενοτερεφθαλαμίδη) (PPTA), και σε ένα συμπολυμερές, το συμπολυ(*p*-φαινυλενο / 3,4 -διφαινυλαιθέρα τερεφθαλαμίδιου) (ODA/ PPTA) (Εικόνα 2.1). [1]



Εικόνα 2.1: Τα 3 πιο εμπορικά αρωματικά ομοπολυμερή [1]

Επειδή οι ίνες από αυτά τα αρωματικά πολυαμίδια έχουν ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από την κατηγορία των ινών γνωστή ως πολυαμιδικές, υιοθετήθηκε ο όρος *αραμιδικές ίνες*. Ο όρος αυτός, αναφέρεται στον τύπο των αρωματικών πολυαμιδίων στον οποίο τουλάχιστον το 85% των αμιδικών δεσμών είναι άμεσα συνδεδεμένοι με δύο αρωματικούς δακτυλίους.

Οι σημαντικές ιδιότητες αυτής της κατηγορίας πολυμερών περιλαμβάνουν τη θερμική και χημική σταθερότητα και τη δυνατότητα για υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας. Τα αλειφατικά πολυαμίδια τήκονται σε θερμοκρασίες κάτω των 300°C, ενώ τα περισσότερα αρωματικά πολυαμίδια δεν λιώνουν ή τήκονται άνω των 350 °C. Επίσης, τα αραμίδια εμφανίζουν μεγαλύτερη χημική αντοχή και υψηλό σημείο αναφλεξιμότητας. Αυτές οι ιδιότητες προκύπτουν από τον αρωματικό χαρακτήρα της πολυμερικής αλυσίδας ο οποίος μπορεί να παρέχει υψηλή ακαμψία στο μόριο. Οι ίνες αρωματικών πολυαμιδίων μπορεί να έχουν πολύ υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, και οι ιδιότητες αυτές παραμένουν και σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Λόγω της χαμηλής πυκνότητας τους, τα αρωματικά πολυαμίδια έχουν υψηλότερη ειδική αντοχή και μέτρο ελαστικότητας από το χάλυβα ή το γυαλί. Τα τελευταία χρόνια, οι μηχανικοί σχεδιασμού ήταν σε θέση να χρησιμοποιήσουν αυτές τις μοναδικές ιδιότητες για τη δημιουργία προϊόντων που προστατεύουν το προσωπικό από την πυρκαγιά, τις σφαίρες και τα κοψίματα, καθώς και για τη μείωση του βάρους των αεροσκαφών και των αυτοκινήτων.

Υπάρχουν πολλά άλλα αρωματικά πολυμερή, που δεν ανήκουν στην κατηγορία των πολυαμιδίων, αλλά υπό μορφή ινών παρουσιάζουν υψηλή ακαμψία στην αλυσίδα τους και παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των αραμιδίων.

Δεν υπάρχει συστηματική ονοματολογία για τα αρωματικά πολυαμίδια. Ωστόσο, αρκετοί κωδικοί μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία. Η πολύ (m-φαινυλενοισοφθαλαμίδη) αναφέρεται ως MPD-I ή MPDI, η πολύ (p-φαινυλενοτερεφθαλαμίδη) αναφέρεται ως PPTA ή PPD-T και το συμπολυ (p-φαινυλενο / 3,4-διφαινυλαιθέρας τερεφθαλαμιδίου) αναφέρεται ως ODA / PPTA ή HM-50. Ένα άλλο σημαντικό πολυμερές, αν και δεν είναι διαθέσιμο σε εμπορικές ποσότητες, είναι το πολυ (p-βενζαμίδιο), PBA.

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι εμπορικές ονομασίες προϊόντων τα οποία είναι βασισμένα σε αρωματικά πολυαμίδια.

Πίνακας 2.1: Εμπορικά προϊόντα βασισμένα σε αρωματικά πολυαμίδια

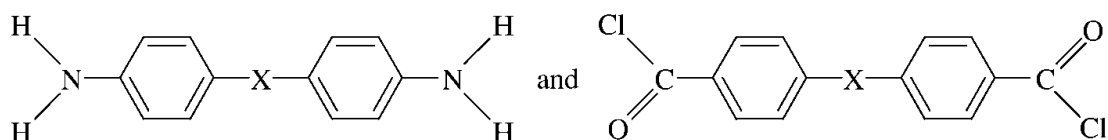
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΤΥΠΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΣ
MPDI	ίνες	Nomex	E. I. du Pont de Nemours & Co.
MPDI	ίνες	Teijinconex	Teijin Co., Ltd.
MPDI	ίνες	Fenylon	Russian State Complex
PPTA	ίνες	Kevlar	E. I. du Pont de Nemours & Co.
PPTA	ίνες	Twaron	Accordis (Twaron Products bv)
PPTA	ίνες	Fenylon ST	Russian State Complex
ODA/PPTA	ίνες	Technora	Teijin Co., Ltd.
Αραμιδικό συμπολυμερές	φιλμ	Mictron	Toray Industries, Inc.
PPTA	φιλμ	Aramica	Asahi Chemical Industry, Ltd.

## 2.2 Ιδιότητες αραμιδίων

Με εξαίρεση το πολυ (p-βενζαμίδιο) (PBA), το οποίο σχηματίζεται με πολυμερισμό τύπου A-B, τα υπόλοιπα αρωματικά πολυαμίδια συντίθενται με πολυμερισμό τύπου A-A ή B-B. Μία ακόμη διάκριση μπορεί να γίνει μεταξύ των μονομερών με παραπροσανατολισμό, π.χ. PPTA, και τα άτομα με μεταπροσανατολισμό, π.χ. MPDI. Τα παραπροσανατολισμένα πολυμερή κρυσταλλώνονται πιο εύκολα, επομένως συνήθως παραμένουν στο διάλυμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτά μπορεί να απομακρυνθούν με τη μορφή ινών απευθείας από το μέσον πολυμερισμού. Από την άλλη πλευρά, τα μεταπροσανατολισμένα πολυμερή έχουν την τάση να αποκρυσταλλώνονται όταν αποκτήσουν ένα συγκεκριμένο μήκος αλυσίδας, έτσι ώστε να καθιζάνουν στο διάλυμα στο οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός. Αυτό

μπορεί να περιορίσει το επίπεδο του μοριακού βάρους που μπορεί να επιτευχθεί, όπως και τη φύση του διαλύτη και τη θερμοκρασία πολυμερισμού.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των μονομερών, είναι η παρουσία υποκαταστατών που είναι συνδεδεμένες με τον αρωματικό δακτύλιο. Εκτός από τις απλές ενώσεις φαινυλενίου, έχουν χρησιμοποιηθεί διαμίνες και χλωρίδια διοξέων τα οποία βασίζονται σε ναφθαλίνιο ή σε 4,4-διφαινύλιο, ως υποκαταστάτες. Μια ποικιλία μονομερών με μονάδες γεφύρωσης της ακόλουθης μορφής έχουν επίσης διερευνηθεί (Εικόνα 2.2): [1]



Εικόνα 2.2: Μονομερή με μονάδες γεφύρωσης [1]

όπου το X μπορεί να είναι οξυγόνο, θείο, σουλφόνη, κετόνη, αμίνη ή ισοπροπυλενοδιένιο. Έτσι, ο αριθμός των χημικών δομών που θα μπορούσαν να (και έχουν) διερευνηθούν είναι αρκετά μεγάλος, ειδικά όταν κάποιος συμπεριλάβει και τους πιθανούς συνδυασμούς πολυμερών προς το σχηματισμό συμπολυμερών.

### Μοριακό βάρος

Το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος ( $M_n$ ) των αρωματικών πολυαμιδίων είναι γενικά στην περιοχή των 10.000-30.000, η οποία είναι χαρακτηριστική των πολυμερών συμπύκνωσης. Επειδή η μέτρηση του  $M_n$  και του  $M_w$  (κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος) είναι δύσκολη και χρονοβόρα, το μοριακό βάρος των αρωματικών πολυαμιδίων συνήθως χαρακτηρίζεται από μια παράμετρο ιξώδους αραιού διαλύματος η οποία ονομάζεται εγγενές ιξώδες. Το πραγματικό ιξώδες είναι μια προσέγγιση του "Εγγενούς ιξώδους" ( $[\eta]$ ), το οποίο, με τη σειρά του, σχετίζεται με το μοριακό βάρος με την εξίσωση Mark-Houwink (Εξίσωση 2.1).

$$[\eta] = k \cdot M_w^a \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

Τιμές του k (mL/g) και του a έχουν υπολογιστεί για διάφορα αραμίδια σε διάλυμα θειικού οξέος 96%.

Η σχέση ιξώδους/μοριακού βάρους αποκλίνει από την εξίσωση Mark-Houwink σε υψηλά επίπεδα μοριακού βάρους. Για το PPTA η μη γραμμικότητα της σχέσης αυτής είναι έντονη για τιμές μοριακού βάρους πάνω από  $M_w = 40.000$ . Έτσι, σε υψηλά επίπεδα μοριακού βάρους, το εγγενές ιξώδες θα είναι παραπλανητικό ως δείκτης του  $M_w$ .

Το εγγενές ιξώδες ορίζεται ως:

$$\eta_{\text{εγγ.}} = \ln(t_{\delta.\pi.} / t_{\delta.}) / C \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

όπου  $t_{\delta.\pi.}$  είναι ο χρόνος ροής για το διάλυμα του πολυμερούς στο ιξωδόμετρο,  $t_{\delta.}$  είναι η χρόνος ροής του διαλύτη, και  $C$  είναι η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα που ορίζεται ως 0,5 g/dL. Έτσι,  $\eta_{\text{εγγ.}}$  έχει τις μονάδες της συγκεντρώσεως.

Για τον υπολογισμό του εγγενούς ιξώδους έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι διαλύτες. Για τα παρα-προσανατολισμένα πολυμερή, ο συνηθισμένος διαλύτης είναι 96-98% θειικό οξύ. Για τα μετα-προσανατολισμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται συχνά διαλύτες αμιδίου στη θέση του θειικού οξέος. [1,3]

### Κατανομή μοριακού βάρους

Ο συντελεστής πολυδιασποράς ( $I = M_w / M_n$ ) για τα PPTA έχει εκτιμηθεί με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους, κοντά στο 2 για χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή και πιο κοντά στο 3 για πολυμερή με  $M_w > 35.000$ .

### Θερμικές ιδιότητες

Ένα από τα βασικά διακριτά χαρακτηριστικά των αρωματικών πολυαμιδίων είναι το υψηλό σημείο τήξης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το σημείο τήξεως υπερβαίνει τη θερμοκρασία αποσύνθεσης, έτσι ώστε το υλικό να απανθρακώνεται. Ένας αριθμός επιστημόνων έχει μελετήσει τα θερμικά χαρακτηριστικά των αρωματικών πολυαμιδίων με τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Τα σημεία τήξης των πολυμερών αυτών ταυτίζονται εμπειρικά με τις μεταβάσεις της ενδοθερμικής φάσης στις DTA μετρήσεις. Υπάρχει περίπτωση μία μελέτη να μην μπορεί να ανιχνεύσει το σημείο τήξης ενός υλικού με διαφορική θερμική ανάλυση, ενώ κάποια άλλη να μπορεί, το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορές μοριακού βάρους του πολυμερούς.

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) παρέχει ένα μέτρο θερμικής σταθερότητας του πολυμερούς. Σε αυτή τη δοκιμή, τα δείγματα πολυμερούς θερμαίνονται σε προγραμματισμένο ρυθμό και το βάρος του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η θερμική σταθερότητα αυτών των πολυμερών είναι χαμηλότερη σε περιβάλλον αζώτου από ό,τι στον αέρα.

### Διαλυτότητα

Έχει επίσης μετρηθεί η διαλυτότητα επιλεγμένων αρωματικών πολυαμιδίων σε μια ποικιλία διαλυτών. Σε γενικές γραμμές, το PPTA είναι διαλυτό μόνο σε ισχυρά οξέα, όπως θειικό, το υδροφθορικό και το μεθανοσουλφονικό οξύ (όλα από τα πολυμερή που παρατίθενται είναι διαλυτά σε αυτά τα οξέα). Το MPDI είναι επίσης διαλυτό στους διαλύτες αμιδίου (DMF, DMA και NMP), και στο διμεθυλοσουλφοξείδιο, όπως και οι περισσότερες παραλλαγές των υποκατεστημένων αυτών πολυμερών. Η διαλυτότητα στους αμιδικούς διαλύτες αυξάνεται κατά τη προσθήκη αλάτων όπως LiCl και CaCl<sub>2</sub>. Αυτή η κατηγορία πολυμερών γενικά δεν είναι διαλυτή σε μυρμηκικό οξύ ή μ-κρεσόλη, οι οποίοι είναι κοινοί διαλύτες για τα αλειφατικά πολυαμίδια. [1,3]

## **2.3 Σύνθεση αραμιδίων**

### Παρασκευή

Τα αρωματικά πολυαμίδια παρασκευάζονται κυρίως με δυο τρόπους:

1. Με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ενός χλωριδίου αρωματικού διοξέος με μια διαμίνη και
2. Με άμεση αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ενός δικαρβοξυλικού οξέος και μίας διαμίνης.

Ενώ έχουν προταθεί και άλλοι τρόποι παρασκευής αρωματικών πολυαμιδίων δεν χρησιμοποιούνται τόσο συχνά όσο οι προαναφερθείς.

Στον πρώτο τρόπο, ο πολυμερισμός συνήθως διεξάγεται σε θερμοκρασία ή κάτω από τους 0 ° C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Οι συνθήκες αυτές είναι απαραίτητες εξαιτίας, της ακραίας ευαισθησίας του χλωριδίου του διοξέος στην υγρασία και της εξαιρετικά εξώθερμης φύσης της αντίδρασης μεταξύ μιας αμίνης και ενός χλωριδίου καρβοξυλικού οξέος.

Τα δικαυβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιούνται ως μονομερή στον δεύτερο τρόπο παρασκευής είναι φθηνότερα σε σύγκριση με τα μονομερή χλωριδίων διοξέος. Είναι αρκετά λιγότερο ευαίσθητα στην υγρασία και σχετικά εύκολο να καθαριστούν με ανακρυστάλλωση. Ωστόσο, η αντίδραση συμπύκνωσης δεν εξελίσσεται επιθυμητά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται ένας υποκινητής βασισμένος στο φώσφορο, όπως ο τριφαινυλο-φωσφίτης, για την ενεργοποίηση του καρβονυλίου και έτσι η αντίδραση διεξάγεται σε αυξημένες θερμοκρασίες.[2]

## Πολυμερισμός

### Πολυμερισμός διαλύματος

Τα περισσότερα από τα παραδείγματα σύνθεσης αραμιδίων, της βιβλιογραφίας των ευρεσιτεχνιών, χρησιμοποιούν πολυμερισμό διαλύματος. Στην τεχνική αυτή, μια αρωματική διαμίνη διαλύεται σε έναν αμιδικό διαλύτη και μία στοιχειομετρική ποσότητα ενός αρωματικού χλωριδίου διοξέος προστίθεται στο διάλυμα διαμίνης υπό έντονη ανάδευση.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκβαση του συγκεκριμένου είδους πολυμερισμού, περιλαμβάνουν τη στοιχειομετρία του μονομερούς, την καθαρότητα των μονομερών και του διαλύτη, τις άνυδρες συνθήκες, τη συγκέντρωση της διαμίνης (και επομένως τη συγκέντρωση του πολυμερούς), και τη θερμοκρασία του αρχικού διαλύματος της διαμίνης.

Οι κύριες ιδιότητες του πολυμερούς που συνήθως επιδιώκονται από τον πολυμερισμό διαλύματος, είναι το υψηλό μοριακό βάρος του πολυμερούς και η ελευθερία από τις ακαθαρσίες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των προϊόντων που παρασκευάζονται από το πολυμερές.

Όλοι οι παράγοντες που αναφέρονται παραπάνω μπορούν να επηρεάσουν το μοριακό βάρος. Η στοιχειομετρική ανισορροπία θα οδηγήσει σε περίσσεια άκρων τα οποία δεν θα μπορούν να αντιδράσουν. Τυχόν προσμείξεις, συμπεριλαμβανομένου του νερού, μπορούν να αντιδράσουν με ένα από τα δραστικά άκρα των μονομερών. Η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε παράπλευρες αντιδράσεις, οι οποίες να παράγουν χημικά αδρανή άκρα. Δεδομένου ότι η αντίδραση μεταξύ ενός χλωριούχου οξέος και μιας αμίνης είναι εξαιρετικά εξώθερμη, η εκλυόμενη θερμότητα μπορεί να αυξήσει

σημαντικά τη θερμοκρασία του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός. Η έκταση της αύξησης της θερμοκρασίας θα εξαρτηθεί από τη συγκέντρωση της διαμίνης και από το βαθμό ψύξης.

Για πολυμερή τα οποία παραμένουν διαλυτά στο μέσο πολυμερισμού, η αντίδραση είναι ταχεία, ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία. Για εκείνα που δεν παραμένουν διαλυτά, η επιλογή του διαλύτη είναι πολύ σημαντική. Πιο ισχυροί διαλύτες μπορούν να παράγουν πολυμερή με υψηλότερα μοριακά βάρη, ενώ χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να επιβραδύνουν την καθίζηση του πολυμερούς. [1]

#### Πολυμερισμός στη διαχωριστική επιφάνεια

Μερικές από τις πιο πρόσφατες αναφορές για την σύνθεση αρωματικών πολυαμιδίων χρησιμοποιείται πολυμερισμός στη διαχωριστική επιφάνεια. Σε αυτήν την τεχνική το χλωρίδιο του διοξέος διαλύεται σε ένα διαλύτη περιορισμένης υδατοδιαλυτότητας και στη συνέχεια προστίθεται σε ένα υδατικό διάλυμα της διαμίνης με έντονη ανάδευση. Το υδατικό διάλυμα περιέχει μια βάση που εξουδετερώνει το HCl που παράγεται. Η διαδικασία αυτή όμως είναι δύσκολο να αναπτυχθεί σε εμπορική κλίμακα.

Μια τροποποιημένη διαδικασία για την παραγωγή MPDI, επιτρέπει στο ισοφθαλικό χλωρίδο (ICL) και στη m-φαινυλενοδιαμίνη (MPD), να αντιδρούν αργά σε ένα διάλυμα χωρίς κάποιο δέκτη οξέος. Αυτό το αντιδραστικό διάλυμα στη συνέχεια προστίθεται σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει ένα δέκτη πρωτονίων και αναδεύεται έντονα για την κατασκευή μοριακού βάρους σε ένα διεπιφανειακού τύπου πολυμερισμό.

Με αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνεται υψηλότερο μοριακό βάρος από ότι με τις τεχνικές πολυμερισμού διαλύματος και ως εκ τούτου, επιτυγχάνονται και βελτιωμένες ιδιότητες ινών. Αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιεί και η Teijin για την παραγωγή του πολυμερούς για το MPDI προϊόν τους, με την ονομασία Teijinconex<sup>®</sup>.

#### Πολυμερισμός στην αέρια φάση

Το PPTA μπορεί να σχηματιστεί με πολυμερισμό αέριας φάσεως σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C. Το παραγόμενο πολυμερές φαίνεται να έχει υψηλό βαθμό διακλαδώσεων, γεγονός που κάνει την περιστροφή των ινών με υψηλή αντοχή πιο δύσκολη. Βελτιωμένα προϊόντα μπορούν να συντεθούν με τη χρήση ενός όξινου δέκτη που θα επιτρέπει μικρότερους χρόνους αντίδρασης. [1, 3]



## **Βιβλιογραφία**

- [1] A. Anton, B. Baird, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc.Vol.3: 558-581
- [2] K. F. Johannes, High Performance Polymers, William Andrew, Inc., 2008: 423-442
- [3] Ι. Δημάκη, Παραγωγή αρωματικών πολυαμιδίων, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2005

### **3.1 Εισαγωγικά στοιχεία**

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια, επίσης γνωστά και ως πολυφθαλαμίδια (polyphthalamides (PPA)), συνδυάζουν τις ιδιότητες των αρωματικών και των αλειφατικών πολυαμιδίων. Τα πολυφθαλαμίδια έχουν γενικά ως στόχο την γεφύρωση του χάσματος μεταξύ των ιδιοτήτων των αλειφατικών νάυλον, όπως του PA66 και του PA6, και των αισθητά ακριβότερων πολυμερών, όπως η πολύ (αρυλοαιθεροκετόνη) (polyaryletherketone (PAEK)). Είναι κρυσταλλικά και διαθέτουν υψηλή αντοχή και ακαμψία σε αυξημένες θερμοκρασίες. Ωστόσο, οι «αλειφατικές» ιδιότητες των συγκεκριμένων πολυαμιδίων περιορίζουν τη συνεχή επιβολή θερμοκρασίας. Τα πολυφθαλαμίδια βρίσκουν χρήση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των εξαρτημάτων που περιέχονται κάτω από το καπό των αυτοκινήτων, ηλεκτρονικών συσκευών και οικιακών συσκευών. [1]

### **3.2 Χημεία πολυφθαλαμιδίων**

Από άποψη χημείας, τα μερικώς αρωματικά PA μπορούν να θεωρηθούν ως νάυλον, όπου οι αλειφατικές ομάδες έχουν αντικατασταθεί σε κάποιο βαθμό από αρωματικές. Συνηθέστερα, για τη σύνθεση τους χρησιμοποιούνται διοξεία με αρωματικό δακτύλιο, αλλά υπάρχουν και τύποι που χρησιμοποιούν αρωματικές διαμίνες. Τα μερικώς αρωματικά πολυαμίδια θεωρούνται ως πολυ (φθαλαμίδια) , (PPA) s, όταν τουλάχιστον το 60% των μονομερών αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους, κατά κύριο λόγο γίνεται χρήση του τερεφθαλικού οξέος (TPA) ή του ισοφθαλικού οξέος (IPA) . Γενικά, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια θεωρούνται πολυμερή υψηλής απόδοσης.

Η ιδέα της αντικατάστασης των αλειφατικών διοξέων με αρωματικά, πηγαίνει πίσω στα μέσα της δεκαετίας του '50. Στη βιβλιογραφία, δεν αναφέρονται ρητά ως πολύ(φθαλαμίδια), αλλά μάλλον αντιμετωπίζονται ως μια υποκατηγορία των πολυαμιδίων. [2]

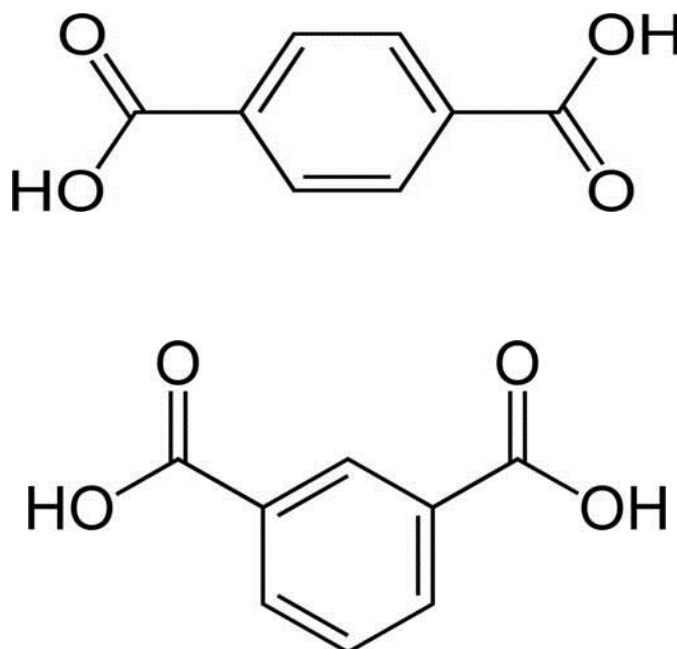
Στον Πίνακα 3.1 γίνεται σύγκριση ορισμένων ιδιοτήτων ινών πολυαμιδίων και ημιαρωματικών πολυαμιδίων, συγκεκριμένα του PA 6.6 και του PA 6.T.

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες ινών πολυαμιδίων και ημιαρωματικών πολυαμιδίων

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	PA 6.6	PA 6.T
Σημείο τήξης (°C)	265	370
Πυκνότητα (g*cm <sup>-3</sup> )	1,14	1,21
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	490	425
Επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)	57	35

### 3.3 Μονομερή

Πριν αναφερθούμε στα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, θα μιλήσουμε εν συντομία για την ονοματολογία αυτών των τύπων των πολυμερών. Στα νάυλον, υπάρχει κοινή ονοματολογία για τον προσδιορισμό των τύπων των πολυμερών με τη βοήθεια ενός κώδικα αριθμών. Οι αριθμοί αναφέρονται στα μήκη της αλυσίδας της διαμίνης και του διοξέος. Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων, για το ισοφθαλικό οξύ (IPA) χρησιμοποιείται το γράμμα «I» και για το τερεφθαλικό οξύ (TPA) το γράμμα «T» (Εικόνα 3.1). Παρόμοια ονοματολογία με τα αρωματικά χρησιμοποιείται και στα ημιαρωματικά πολυαμίδια.



Εικόνα 3.1: Τερεφθαλικό οξύ (TPA) και Ισοφθαλικό οξύ (IPA)

Κοινά μονομερή για συμπολυαμίδια είναι το τερεφθαλικό οξύ, η εξαμεθυλενοδιαμίνη (HMD) και η ε-καπρολακτάμη. Η 2-μεθυλο-πενταμεθυλενοδιαμίνη και 2-αιθυλο-τετραμεθυλενοδιαμίνη χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με IPA, για την παρασκευή διάφανων πολυφθαλαμιδίων. Οι διαμίνες αυτές μπορούν να παρασκευαστούν με υδρογόνωση των αντιστοίχων δινιτριλίων. Για παράδειγμα, η 2-μεθυλο-πενταμεθυλενοδιαμίνη μπορεί να παρασκευαστεί με υδρογόνωση του 2-μεθυλενογλουταρικού δινιτριλίου, το οποίο είναι ένα προϊόν διμερισμού του ακρυλονιτριλίου.

Η m-ξυλενοδιαμίνη (MXDA) παράγεται από την υδρογόνωση ισοφθαλονιτριλίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού στα πολύ (φθαλαμίδια). Η MXDA βρίσκει χρήση τόσο σε άμορφη όσο και σε κρυσταλλική μορφή. [2]

### **3.4 Πολυμερισμός και παρασκευή**

Γενικώς, τα πολυαμίδια παράγονται από την πολυσυμπύκνωση, με απομάκρυνση νερού, μιας διαμίνης και ενός διοξέος.

#### Συμβατικός τρόπος

Οι συμβατικές τεχνικές για την πολυσυμπύκνωση των πολυαμιδίων περιλαμβάνουν ένα υδατικό διάλυμα των συστατικών. Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με τη σταδιακή απομάκρυνση του νερού από το μίγμα, σε υψηλές πιέσεις, με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου αντίδρασης. Με τον τρόπο αυτό, η μεγαλύτερη ποσότητα νερού απομακρύνεται και η θερμοκρασία του μέσου αντίδρασης υπερβαίνει το σημείο τήξεως του πολυαμιδίου. Οι παράμετροι της διαδικασίας, δηλαδή η θερμοκρασία και η πίεση, επιλέγονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε στο μίγμα της αντιδράσεως να μην πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσεων. Η απομάκρυνση του νερού στα τελικά στάδια του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα με σταδιακή μείωση της πίεσης και με αύξηση της θερμοκρασίας. Στο τελικό στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας της αντίδρασης, μπορούν να μειώσουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. [2]

Ειδικότερα, μια τεχνική πολυμερισμού ακολουθεί την εξής διαδικασία:

Ένα υδατικό διάλυμα εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) τροφοδοτείται μέσα στον αντιδραστήρα. Σε αυτό το διάλυμα προστίθενται αδιπικό, ισοφθαλικό ή τερεφθαλικό οξύ. Η αμίνη είναι σε ελαφρά γραμμομοριακή περίσσεια 5-10%. Ποσότητα περίπου 2% βενζοϊκού οξέος προστίθεται στο τέλος ως παράγοντας καλύψεως. Κατά την προσθήκη των οξέων, η θερμοκρασία αυξάνει περίπου στους 70 ° C, λόγω της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Τελικά, ως καταλύτης προστίθεται υποφωσφορώδες ψευδάργυρος. Ο αντιδραστήρας σφραγίζεται, καθαρίζεται με άζωτο, και αφήνεται μία ελαφρά υπερπίεση αζώτου. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 120 ° C και η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Ύστερα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας, το υλικό θερμαίνεται περαιτέρω και ξηραίνεται υπό κενό σε αυξημένη θερμοκρασία.

Υπάρχουν τεχνικές ημιδιαλείποντος έργου παραγωγής που βασίζονται στη συγκεκριμένη μέθοδο, με τη χρήση δύο παράλληλων αντιδραστήρων, ώστε να παρέχουν συνεχή τροφοδοσία του διαλύματος του άλατος σε κατάντη επεξεργασία με την εναλλαγή μεταξύ των δύο αντιδραστήρων. Το πολυμερές που λαμβάνεται με τη χρήση των μονομερών που αναφέρθηκαν, είναι τα PA 6.6/6I/6T αντίστοιχα. Στα παραφθαλαμίδια οι παράπλευρες αντιδράσεις είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν, σε σύγκριση με τα καθαρά αλειφατικά πολυαμίδια. Οι παράπλευρες αντιδράσεις της HMD έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αμμωνίας, και στην αυτο-συμπύκνωση της HMD.

Άμεση ή διαδικασία αερολύματος

Σε μια άλλη μέθοδο πολυμερισμού, στη διαδικασία αερολύματος, το τελικό στάδιο της πολυσυμπυκνώσεως πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες στην περιοχή των 275 - 330°C υπό πίεση. Ύστερα από την επίτευξη ισορροπίας, το πεπιεσμένο μίγμα διέρχεται μέσω ενός στομίου με σκοπό το σχηματισμό αερολύματος. Οι συνθήκες τυρβώδους ροής είναι απαραίτητες, προκειμένου να αποφευχθεί η εναπόθεση προϊόντος στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ως αντιδραστήρας θεωρείται ένας σωληνωτός flash αντιδραστήρας, του οποίου τα τοιχώματα θερμαίνονται στους 370-430 °C. Κατά τη διάρκεια του flash, το νερό που έχει απομείνει, εξατμίζεται γρήγορα από την επιφάνεια του αερολύματος. Το μίγμα της αντίδρασης δεν φτάνει ποτέ τη θερμοκρασία των τοιχωμάτων, αλλά

φτάνει περίπου τους 275-320 °C. Ύστερα από την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διεργασίας, το μίγμα οδηγείται σε έναν δικόχλιο εκβολέα.

### Ασυνεχής διεργασία

Για να εξασφαλιστεί η παραγωγή του PPA με ομοιόμορφη και σταθερή ποιότητα, είναι σημαντικό να τηρηθεί η προκαθορισμένη γραμμοριακή ισορροπία και οι προκαθορισμένες συνθήκες πολυμερισμού. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για την επίτευξη της γραμμοριακής ισορροπίας, του χρόνου πολυμερισμού, της θερμοκρασίας πολυμερισμού, της πίεσης πολυμερισμού, κλπ. Η γραμμοριακή ισορροπία είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα της διαδικασίας που πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια. Στις μεθόδους πολυμερισμού ασυνεχούς διεργασίας, η διαμίνη μπορεί να διαφύγει από το σύστημα στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση, εξαιτίας της πτητικότητάς της. Η ποσότητα που θα καταφέρει να διαφύγει, ποικίλει από «παρτίδα» σε «παρτίδα» με έναν απρόβλεπτο τρόπο. Έτσι, το ισοζύγιο μάζας θα πρέπει να προσαρμόζεται ανάλογα.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για τον έλεγχο της γραμμοριακής ισορροπίας, όπως οι εξής:

- Εξουδετέρωση με τιτλοδότηση για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων και αμινομάδων,
- Ιξωδομετρία σε πραγματικό χρόνο, και
- Υπέρυθρη φασματοσκοπία(IR).

Στην τιτλοδότηση, ένα δείγμα πρέπει να παραληφθεί από τον αντιδραστήρα, να στερεοποιηθεί, να διαλυθεί σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη και να υποβληθεί σε εξουδετέρωση με τιτλοδότηση. Αυτή η μέθοδος είναι μια χρονοβόρα διαδικασία. Η ιξωδομετρία συσχετίζει το ιξώδες του τήγματος με τον βαθμό πολυμερισμού. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν είναι άμεσα ευαίσθητη στην γραμμοριακή ισορροπία. Από την άλλη πλευρά, η φασματοσκοπία IR είναι αρκετά κατάλληλη για τη μη-καταστρεπτική ανάλυση και για την ανάλυση σε πραγματικό χρόνο. [2]

### Συνεχείς διεργασίες

Οι συνεχούς έργου διεργασίες πολυμερισμού των πολυαμιδίων έχουν περιγραφεί, π. χ., σε ένα αντιδραστήρα πηνίου ή στον αντιδραστήρα flash. Η ταχεία θέρμανση και μικρή παραμονή στο υψηλής θερμοκρασίας στάδιο βελτιώνουν τις ιδιότητες των πολυμερών. Μία μέθοδος προχωρά ως ακολούθως:

1. Ένα υδατικό μίγμα των διοξέων και διαμινών τροφοδοτείται συνεχώς σε μια μονάδα προπολυμερισμού. Το μίγμα ολιγομερίζεται σε έναν βαθμό πολυμερισμού 4-10 υπό πίεση, σε ανυψωμένη θερμοκρασία.
2. Το μίγμα αντλείται συνεχώς σε ένα θερμαινόμενο αντιδραστήρα flash. Η κύρια λειτουργία του αντιδραστήρα αυτού, είναι να ζεστάνει το αντιδρών μίγμα υπό πίεση.
3. Στο τελευταίο δοχείο στο σύστημα πολυμερισμού, ο ατμός και τα υγρά ρεύματα που αποβάλλονται από τον flash διαχωρίζονται και το υγρό ρεύμα συλλέγεται σε μια «πισίνα» τήγματος εντός του δοχείου.

Ένα πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η ελάχιστη έκθεση του πολυμερικού μίγματος σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία είναι συνήθως μικρότερη από 15 λεπτά, με τη βελτιστοποίηση έτσι, της μεταφοράς θερμότητας στα μεταγενέστερα στάδια της διαδικασίας.

### Πολυσυμπύκνωση στη διαχωριστική επιφάνεια

Στη μέθοδο της συμπυκνώσεως στη διαχωριστική επιφάνεια τα μονομερή διαλύονται σε αμοιβαία αναμειξιμους διαλύτες. Αντί των οξέων, χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα χλωρίδια των οξέων, τα οποία διαλύονται σε τετραχλωράνθρακα. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα της διαμίνης, το pH του οποίου αυξάνεται περαιτέρω με την προσθήκη KOH. Το KOH εξουδετερώνει το HCL που παράγεται κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται με αναμικτήρα και η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά από ένα χρονικό διάστημα λίγων μόνο λεπτών. Η συμπύκνωση διαχωριστικής επιφάνειας, έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή άμορφων πολυφθαλαμιδίων.

Μια παραλλαγή αυτής της μεθόδου έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή πλήρως αρωματικών πολυαμιδίων, ωστόσο προβάλλεται ο ισχυρισμός ότι η διαδικασία λειτουργεί επίσης και για τα ημιαρωματικά πολυαμίδια. Η συγκεκριμένη διαδικασία εκτελείται συνεχώς. Στην πρώτη φάση της αντίδρασης, δίοξινα χλωρίδια και διαμίνες αντιδρούν σε έναν οργανικό διαλύτη, όπως το τετραϋδροφουράνιο χωρίς αφαίρεση του HCL από το αντιδρών σύστημα, έτσι σχηματίζονται χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή. Στο δεύτερο στάδιο, το οργανικό διάλυμα του προπολυμερούς φέρεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα ενός δέκτη πρωτονίων, όπως ανθρακικού νατρίου. Ο δέκτης πρωτονίων δεσμεύει το HCL και επιδρά σε μια περαιτέρω αντίδραση συμπίκνωσης του προπολυμερούς στον οργανικό διαλύτη. Αυτή η διαδικασία παράγει πολυαμίδια, αποτελεσματικά, δηλαδή με υψηλό βαθμό πολυμερισμού. Σε σύγκριση με τους συμβατικούς τρόπους παρασκευής, στη συμπίκνωση διαχωριστικής επιφάνειας, το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος μπορεί να ελέγχεται πιο εύκολα. [2]

### **3.5 Παράπλευρες αντιδράσεις**

Κατά τη διάρκεια της πολυσυμπύκνωσης διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις μπορεί να εμφανιστούν. Τα αρωματικά συμπολυαμίδια που παρασκευάζονται με συμβατικές διεργασίες περιέχουν τριαμίνη σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0,5%. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στην επιδείνωση της ποιότητας των προϊόντων και σε προβλήματα στην παρασκευή με διεργασία συνεχούς έργου.

Τα συμπολυ (αμίδια) με μικρή ποσότητα τριαμίνης έχουν το ίδιο ιξώδες διαλύματος, αλλά χαμηλότερο ιξώδες τήγματος σε σύγκριση με τα προϊόντα ίδιας σύνθεσης που έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε τριαμίνη. Η επεξεργασιμότητα και οι ιδιότητες του προϊόντος βελτιώνονται σημαντικά όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε τριαμίνη. Ο διμερισμός της διαμίνης μπορεί να κατασταλεί με τη χρήση ειδικών μεθόδων πολυμερισμού. Οι σύντομοι χρόνοι παραμονής στο στάδιο των υψηλών θερμοκρασιών κατά τη διαδικασία της πολυσυμπύκνωσης, καταστέλλουν το σχηματισμό των τριαμινών.

Τα πολυαμίδια με 2-μεθυλο-πενταμεθυλενοδιαμίνη είναι δύσκολο να παρασκευασθούν με συμβατικές μεθόδους συμπίκνωσης τήγματος. Η δυσκολία αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, η 2-μεθυλο-πενταμεθυλενοδιαμίνη μπορεί εύκολα να κυκλοποιηθεί προς μεθυλο-πιπεριδίνη με απελευθέρωση αμμωνίας. Έτσι, μια πιθανή αμινομάδα χάνεται και η ένωση γίνεται μονοδραστική και δρα ως αναστολέας της πολυμερικής αλυσίδας.



### 3.6 Μίγματα και συμπολυμερή

Το PA 6.T παρουσιάζει σημείο τήξεως στους 360 °C και δεν μπορεί να επεξεργαστεί ως τήγμα χωρίς αξιοσημείωτη αποσύνθεση. Για το λόγο αυτό, τα συμπολυμερή παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η αρωματική ένωση να είναι μερικώς υποκατεστημένη από αλειφατικές ενώσεις.

#### Συμπολυμερή

Είναι γεγονός ότι, τα αλειφατικά πολυαμίδια έχουν χαμηλά σημεία τήξης, επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Από την άλλη πλευρά, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια παρουσιάζουν υψηλό σημείο τήξης και υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με τα αλειφατικά, οπότε κρίνονται κατάλληλα για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Το πρόβλημα όμως είναι ότι, το σημείο τήξης των πολυφθαλαμιδίων είναι υψηλότερο από το σημείο αποδόμησης, γεγονός που δυσχεραίνει τη μορφοποίησή τους ως τήγμα. Για αυτό ακριβώς το λόγο, στις περιπτώσεις που τα συγκεκριμένα πολυμερή εμπλέκονται σε μορφοποίηση με έγχυση, χρησιμοποιούνται ως συμπολυμερή. Τα συμπολυαμίδια αυτά, τυπικά έχουν σημεία τήξης χαμηλότερα από τα ασημεία τήξης των αντίστοιχων ημιαρωματικών ομοπολυαμιδίων.

Η δυσκολία που αντιμετωπίζεται συνήθως στη σύνθεση των ημιαρωματικών συμπολυαμιδίων είναι η επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους και η εμφάνιση υψηλού ιξώδους για συγκεκριμένες εφαρμογές. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, η χρήση αμινών ή οξέων με τριπλή και άνω δραστηριότητα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους και του ιξώδους. [3]

Ένας διαφορετικός τύπος συμπολυαμιδίων, για τα δεδομένα της εποχής, όπως το PA 4.6/4.T, παρασκευάστηκε από τους Gaymans και Alto. Στα συγκεκριμένα συμπολυαμίδια, η αύξηση της περιεκτικότητας σε PA 4.T οδηγούσε στον σχηματισμό συμπολυμερών μικρού μοριακού βάρους. Τα συμπολυμερή αυτά εμφάνιζαν ακόμη μικρή διαλυτότητα και το σημείο τήξης τους παρουσίαζε σημαντική μείωση σε συνθήκες υγρασίας, με αύξηση της περιεκτικότητας σε PA 4.6 πολυαμίδιο. [4]

Σημαντική έρευνα έχει πραγματοποιηθεί στη σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδίων χρησιμοποιώντας αλειφατικές διαμίνες και τερεφθαλικό οξύ. Εάν οι αλειφατικές διαμίνες αποτελούνται από σχετικά μικρή ανθρακική αλυσίδα, δηλαδή 2 -7 CH<sub>2</sub>, το

σημείο τήξης ξεπερνά τη θερμοκρασία αποικοδόμησης των πολυαμιδίων, επομένως η διεργασία του πολυμερισμού τήγματος είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί. Για παράδειγμα, τα σημεία τήξεως των ημιαρωματικών πολυαμιδίων PA 4.T και του PA 6.T, είναι αντίστοιχα 430 και 370 °C. Αυξάνοντας όμως το μήκος της αλυσίδας της αλειφατικής διαμίνης μειώνεται το σημείο τήξης του πολυμερούς σε επεξεργάσιμο επίπεδο. Ως αποτέλεσμα, τα σημεία τήξης των PA 9.T, PA 10.T, PA 12.T και PA 18.T είναι περίπου 309, 315, 295 και 245 °C, αντίστοιχα. Το πιο σημαντικό όμως χαρακτηριστικό των ημιαρωματικών πολυαμιδίων που τα κάνει κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές που αναπτύσσονται μεγάλες θερμοκρασίες, είναι το σημείο υαλώδους μετάπτωσης που κυμαίνεται από 100 έως 140 °C.

Συνδυασμός μονομερών, δηλαδή 2 διαφορετικών διαμινών ή 2 διαφορετικών διοξέων, χρησιμοποιείται για την παρασκευή ημιαρωματικών πολυαμιδίων για διαφοροποίηση των ιδιοτήτων τους, όπως σημείο τήξης, επεξεργασιμότητα και οπτική διαύγεια. Η κρυσταλλικότητα των συμπολυμερών αυτών εξαρτάται από τη συμμετρία, από την απόσταση μεταξύ των αμιδικών δεσμών και από τον προσανατολισμό των αμιδικών δεσμών. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά μελετώνται μέσα από διαγράμματα των σημείων τήξης των συμπολυμερών και των ενθαλπιών σε σχέση με τη σύνθεσή τους. Εάν τα σημεία τήξης δεν εμφανίζουν τοπικό ελάχιστο συναρτήσει του τρόπου σύνθεσης, τα συν-μονομερή χαρακτηρίζονται ως ισόμορφα, όπως συμβαίνει για το αδιπικό και το τερεφθαλικό οξύ στα συμπολυμερή 6.6-co-6.T και 4.6-co-4.T. Αυτή η συνκρυστάλλωση πραγματοποιείται εξαιτίας των παρόμοιων μηκών μεταξύ των αμιδικών ομάδων του αδιπικού και του τερεφθαλικού οξέος, που επιτρέπουν την είσοδο στην ίδια κρυσταλλική δομή. Η είσοδος αυτή δεν επιφέρει αλλαγές στις διαστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Ακόμα, αυτού του είδους τα πολυμερή δεν παρουσιάζουν σημαντική μείωση στην κρυσταλλικότητα. [5,6]

Από την άλλη πλευρά, όταν παρατηρείται ένα τοπικό ελάχιστο ή ένα ευτηκτικό σημείο, τα συν-μονομερή είναι μη-συνκρυσταλλικά, και αυτό γιατί δεν ταιριάζουν στην ίδια κρυσταλλική δομή: το συν-μονομερές συμπεριφέρεται σαν μια ακαθαρσία που μειώνει το μέγεθος, την τελειότητα, και το σημείο τήξης των σχηματιζόμενων κρυστάλλων. Για παράδειγμα, όταν το άμορφο PA 6.I συμπολυμερίζεται με το κρυσταλλικό PA 6.T, εμφανίζει σημαντική μείωση στο σημείο τήξης, της τάξης του 50%, και το συμπολυμερές χαρακτηρίζεται πλέον ως άμορφο. [7]

Παρόλα αυτά όταν δύο κρυσταλλικά πολυμερή συμπολυμεριστούν, παρατηρείται το φαινόμενο του ισομορφισμού, το οποίο χαρακτηρίζεται από την αλλαγή των διαστάσεων του κρυσταλλικού πλέγματος στο ευτηκτικό σημείο. Σε αυτή την περίπτωση το συν-μονομερές ενσωματώνεται σε έναν κρύσταλλο διαφορετικό από τον δικό του. Ο βαθμός της μείωσης του σημείου τήξης και του ποσοστού κρυσταλλικότητας στο ευτηκτικό σημείο είναι συναρτήσει ομοιομορφίας της δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του συν-μονομερούς.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν παραδείγματα σύνθεσης ημιαρωματικών πολυμερών με χρήση τερεφθαλικού οξέος και ενός συνδυασμού από γραμμικές αλειφατικές διαμίνες. Αναφέρεται επίσης ότι, τα συμπολυαμίδια των PA-4.T και PA-6.T εμφανίζουν ελάχιστο στο σημείο τήξης συναρτήσει της σύνθεσης, αλλά διατηρούν κάποιο επίπεδο κρυσταλλικότητας σχεδόν σε όλες τις δομές εκτός από αυτές στις οποίες τα δύο μονομερή είναι μη-ισόμορφα. Ακόμα, έχει αποδειχτεί ότι, τα σημεία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορούν να τροποποιηθούν μεταβάλλοντας την ποσότητα του συν-μονομερούς PA-6.T για την παρασκευή συμπολυμερών PA-10.T-co-6.T και PA-12.T-co-6.T. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν την επεξεργασιμότητα, τον βαθμό κρυστάλλωσης και την οπτική διαύγεια του παραγόμενου συμπολυμερούς, ενώ τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης διατηρούνται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά των αλειφατικών πολυαμιδίων.

Πρόσφατες έρευνες, παρουσιάζουν κάποια συμπολυμερή τα οποία έχουν υψηλό σημείο τήξης αλλά και υψηλή διαλυτότητα. Τα συμπολυαμίδια αυτά παρασκευάζονται από συνδυασμό αλειφατικών και αρωματικών διοξέων και από συνδυασμό αλειφατικών διαμινών μακριάς και κοντής αλυσίδας. [8]

#### Μίγματα πολυαμιδίου-πολυαμιδίου

Τα πολυαμίδια που χρησιμοποιούν μόνο κρυσταλλικά πολυαμίδια ως πολυμερικές μήτρες εμφανίζουν ανεπαρκή αντοχή σύνδεσης εξαιτίας της κρυσταλλικότητάς τους όταν υποβάλλονται σε «συγκόλληση». Η ισχύς της σύνδεσης ανάλογα τη μέθοδο συγκόλλησης μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων άμορφου μερικώς αρωματικού πολυαμιδίου σε κρυσταλλικό πολυαμίδιο. Οι ιδιότητες των μιγμάτων μπορούν να βελτιωθούν ακόμα περισσότερο με την προσθήκη οργανικά

τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη , σχηματίζοντας στρώματα πυριτικών νανοσυνθέτων.

### **3.7 Ιδιότητες**

Τα ημιαρωματικά πολυ (αμίδια) και τα συμπολυ (αμίδια) έχουν αναπτυχθεί με σκοπό τη χρήση τους σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Τα κρυσταλλικά και τα ημικρυσταλλικά συμπολυ (αμίδια) που περιλαμβάνουν τουλάχιστον 40 mol-% εν μέρει αλειφατικές μονάδες τερεφθαλικού οξέος είναι γνωστά για τις ιδιαίτερα καλές θερμικές τους ιδιότητες και για τις επιδόσεις τους σε απαιτητικές συνθήκες. Τα πολυφθαλαμίδια έχουν σχετικά υψηλά σημεία τήξεως, περίπου στους 290 °C. Από την άλλη πλευρά, οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης των υλικών αυτών δεν υπερβαίνουν κατά πολύ τα σημεία τήξεώς τους. Ως εκ τούτου, οι απαιτήσεις για την επεξεργασία του τήγματός τους είναι πιο αυστηρές και πολύπλοκες, από εκείνες των πολυαμιδίων χαμηλότερου σημείου τήξεως, όπως το PA 6.6, το οποίο τήκεται στους 260-265 ° C.

#### Μηχανικές Ιδιότητες

Τα πολυφθαλαμίδια είναι χαμηλής ολκιμότητας, όπως φαίνεται από τις γενικά χαμηλές τιμές της επιμήκυνσής τους κατά τη θραύση και η έλλειψη σημαντικής επιμήκυνσης του δοκιμίου κατά τις εφελκυστικές δοκιμές. Η ολκιμότητα και η ακαμψία τους μπορεί να βελτιωθεί με ανάμειξη τους με πολυ (ολεφίνες).

#### Χημικές ιδιότητες

Το αρωματικό περιεχόμενο των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, σε γενικές γραμμές βελτιώνει την χημική αντοχή. Παρόλα αυτά, ο αμιδικός δεσμός είναι επιρρεπής στην διεργασία της υδρόλυσης και μπορεί εύκολα να επηρεαστεί από αρκετά ισχυρά οξέα και βάσεις. Οι γλυκόλες και οι αλκοόλες επιτίθενται στο υλικό μόνο σε μεγάλες θερμοκρασίες, όπως αντίστοιχα παρατηρείται κατά την παρουσία του νερού. Σύμφωνα με αναφορά της εταιρίας Amodel, ισχύει ότι τα αρωματικά πολυαμίδια εμφανίζουν καλή αντοχή σε υδρογονάνθρακες, σε λίπη και λάδια, σε χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, σε χλωροφθοράνθρακες, σε κετόνες και εστέρες, καθώς και στην ακτινοβολία γ. Ωστόσο εμφανίζουν λιγότερη ανθεκτικότητα παρουσία μεθανόλης, ισχυρών οξέων και χλωριούχου μεθυλενίου. Όπως πάντα, όλα αυτά εξαρτώνται επίσης από την καταπόνηση του υλικού, την συγκέντρωσή του, τον χρόνο εφαρμογής και την θερμοκρασία. Η χρήση φαινόλης στο υλικό, ωστόσο, είναι απαγορευτική.[9]

## Θερμικές Ιδιότητες

Το αλειφατικό περιεχόμενο των ημιαρωματικών πουαμιδίων υποβαθμίζει τις θερμικές τους ιδιότητες σε σχέση με των αρωματιών. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν καλύτερες θερμικές ιδιότητες από τα αλειφατικά πολυαμίδια.

Η θερμική σταθερότητα των πολυαμιδίων διερευνήθηκε σε μία σειρά δημοσιεύσεων από τη Lanska. Η μέθοδος παρασκευής τους επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα των πολυαμιδίων. Είναι γεγονός ότι, οι πλευρικές αντιδράσεις εξαρτώνται από την θερμοκρασία, επομένως τα πολυμερή περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις δομών, οι οποίες επιταχύνουν ή επιβραδύνουν τη θερμική τους οξείδωση. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες πολυμερισμού κάτω των 250 °C, ο χρόνος αντίδρασης δεν επηρεάζει την μετέπειτα οξείδωση του πολυμερούς.

Η οξειδωτική θερμική σταθερότητα επηρεάζεται αισθητά από τη συγκέντρωση αμφοτέρων των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων. Οι καρβοξυλομάδες εκκινούν την ομολυτική αποσύνθεση της 6-υδροϋπεροξυ-6-εξανολακτάμης. Έτσι, αλκοξύλιο και ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται ως ενδιάμεσα και σχηματίζεται το μονοαμίδιο του αδιπικού οξέος.

Τα πολυαμίδια με καρβοξυλικές ακραίες ομάδες οξειδώνονται με παρόμοιο τρόπο και το ποσοστό της οξείδωσης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε καρβοξυλομάδες.

Κατά τη διάρκεια της θερμο-οξειδωτικής τους αποικοδόμησης τα πολυαμίδια σταθεροποιούνται με αντιοξειδωτικά, όπως φαινόλες και δευτεροταγείς αρωματικές αμίνες και παρατηρείται παρεμπόδιση της χημειοφωταύγειας των νιτρικών ριζών. Αυτή η επίδραση αποδίδεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αναστολής.

## Απορρόφηση υγρασίας

Η απορρόφηση υγρασίας αποτελεί πρόβλημα για πολλά πολυαμίδια. Προκαλεί διαστατική αστάθεια και μειώνει το σημείο υαλώδους μετάπτωσης και τις μηχανικές ιδιότητες. Στην περίπτωση των ημιαρωματικών πολυαμιδίων, ο ρυθμός απορρόφησης υγρασίας μπορεί να είναι πολύ μικρός, και υπάρχει η πιθανότητα να μην επιτευχθεί ισορροπία τη στιγμή της μέτρησης. Είναι σημαντικό να έχουν γίνει γνωστές οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγιναν οι μετρήσεις καθώς και η ευαισθησία σημαντικών

ιδιοτήτων στην υγρασία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να πέσει κάτω από τη θερμοκρασία λειτουργίας και τα υλικά μπορεί να παραμορφωθούν εξαιτίας των διαστατικών αλλαγών. Παρόλ' αυτά το φαινόμενο της υγρασίας δεν παρατηρείται σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο στα αλειφατικά πολυαμίδια και οι επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σχετικά μικρές.

Η απορρόφηση της υγρασίας είναι μια αναπόφευκτη συνέπεια της σύνδεσης των αμινομάδων και του νερού με δεσμούς υδρογόνου. Γενικά, θεωρείται αναστρέψιμο φαινόμενο για αυτό και δεν αποτελεί πρόβλημα σε θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες των 100 °C, όπου το περιβάλλον ξηραίνει αποτελεσματικά το πολυμερές. Το φαινόμενο αυτό μειώνεται όσο μειώνονται οι αμινομάδες και όσο αυξάνονται οι υδροφοβικές αλυσίδες. Επομένως, τα ημιαρωματικά πολυαμίδια παρουσιάζουν μικρότερη απορρόφηση υγρασίας από ότι τα αλειφατικά και ακόμα αναμένεται το PA 10.T να προσροφά λιγότερη υγρασία από ότι το PA 6.T. Τα υψηλής θερμοκρασίας αλειφατικά νάυλον τείνουν να έχουν μεγαλύτερο ποσοστό δεσμών υδρογόνου, οπότε απορροφούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού. [1]

### **3.8 Εφαρμογές**

Τα πολυφθαλαμίδια έχουν γενικά ως στόχο τον συνδυασμό των επιδόσεων των αλειφατικών πολυαμιδίων όπως το νάυλον, PA 6.6 ή PA6, και των ακριβών πολυμερών, όπως το PAEK.

Τα οφέλη της χρήσης τους περιλαμβάνουν την επαρκή θερμική αντοχή στη γήρανση κατά τη διάρκεια ζωής τους, την εύκολη επεξεργασία τους με καλή εξωτερική εμφάνιση, την υψηλή ακαμψία και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, την αντίσταση στην υδρόλυση, τη σταθερότητα στις διαστάσεις τους και την ευκολία βαφής και συγκόλλησης. Παραδείγματα τέτοιων υλικών περιλαμβάνουν: ηλεκτρικές αντλίες νερού, περιβλήματα θερμοστατών, ψηφιακές βαλβίδες νερού, συστήματα ρεζερβουάρ χωρίς κάλυμμα, περιβλήματα φίλτρων καυσίμου, εξαρτήματα ανακυκλοφορίας καυσαερίων, συλλέκτες εισαγωγής αέρα, ψυγεία λαδιού, τάπες καλοριφέρ, φλάντζες που έχουν μορφοποιηθεί επί τόπου, καλύμματα του συστήματος ελέγχου, συσκευές εγκλεισμού θορύβου, και καλύμματα του κινητήρα. [1]

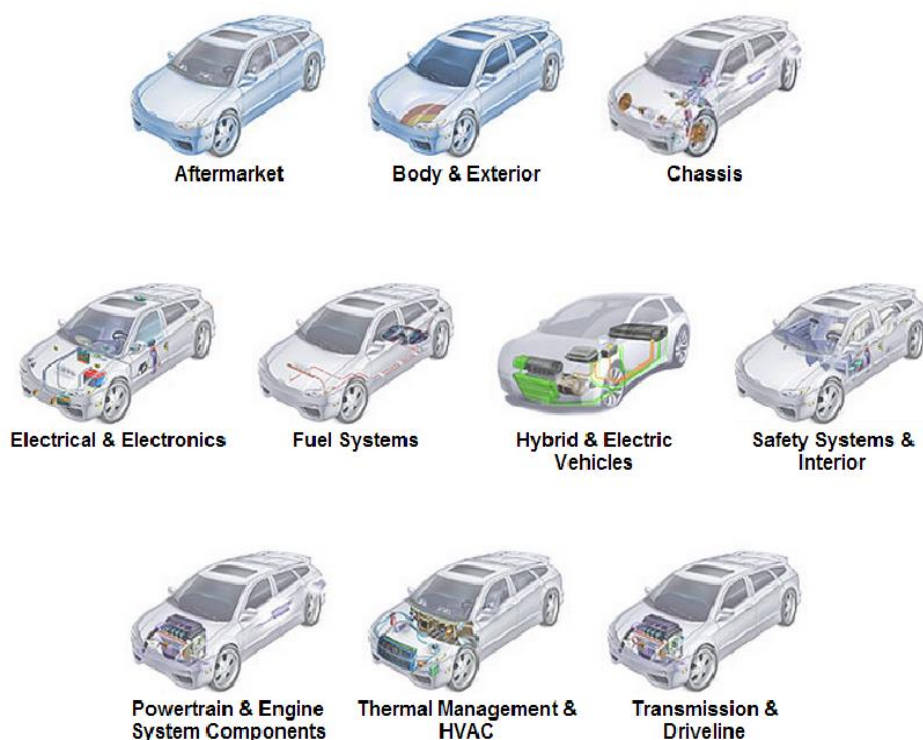
## Αυτοκινητοβιομηχανία

Η χρήση των θερμοπλαστικών υλικών στην αυτοκινητοβιομηχανία έχει αυξηθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 25 χρόνια, με πολλές νέες εφαρμογές σε συστήματα μετάδοσης κίνησης, ηλεκτρικά εξαρτήματα, σασί, σε εξαρτήματα επένδυσης καθώς και σε άλλα μέρη του οχήματος. Είναι γεγονός ότι, τα τυπικά σύγχρονα οχήματα έχουν πάνω από 100 κιλά πλαστικά εξαρτήματα. Μερικές από τις κύριες δυνάμεις που οδηγούν στην αύξηση της ζήτησης, περιλαμβάνουν τη μείωση του βάρους, την αύξηση της παραγωγής (ευκολότερη συναρμολόγηση, ένταξη των εξαρτημάτων) και τη μεγαλύτερη ευελιξία σχεδιασμού. [10]

Οι εφαρμογές «κάτω από το καπό» παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών αποτελούν τα καλύμματα στροφάλου, το ψυγείο του οχήματος, οι σωλήνες διανομής καυσίμου, οι ηλεκτρικές συνδέσεις και άλλα. Τα πολυαμίδια είχαν μεγάλη επιτυχία σε αυτές τις εφαρμογές, γεγονός που οφείλεται στην άριστη αντίστασή τους στο λάδι, στη θερμική τους σταθερότητα, στη μηχανική αντοχή, στη σκληρότητα και σε άλλες επιθυμητές ιδιότητες.

Τα τελευταία χρόνια, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στη μηχανή έχουν αυξηθεί λόγω της μείωσης του χώρου και της αύξησης της δύναμης του κινητήρα. Επομένως, η αντοχή σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών των πλαστικών μερών του οχήματος, αποτέλεσε κύριο παράγοντα για την επιλογή των κατάλληλων υλικών. Η μείωση του βάρους όμως συνεχίζει να απασχολεί τις αυτοκινητοβιομηχανίες, με απώτερο σκοπό τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου. Αυτοί οι παράγοντες οδήγησαν σε αυξημένη χρήση των πολυμερών με υψηλότερη θερμοκρασία απόδοσης, όπως τα ημιαρωματικά πολυαμίδια.[10]

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται οι εφαρμογές των πολυφθαλαμιδίων από την DuPont σε διάφορα μέρη του αυτοκινήτου.



*Εικόνα 3.2: Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία από τη DuPont*

### Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός τομέας

Ακόμα από τα πολυφθαλαμίδια μπορούν να κατασκευαστούν πολύπλοκα ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Τα κύρια οφέλη, τα οποία απορρέουν από τις ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών, περιλαμβάνουν την αντοχή στη ζέστη και την υγρασία και τη συμβατότητα με τεχνολογίες συγκόλλησης απουσία μόλυβδου. Οι εφαρμογές των ημιαρωματικών πολυαμιδίων στον ηλεκτρικό και ηλεκτρολογικό τομέα περιλαμβάνουν διόδους εκπομπής φωτός (LED), εξαρτήματα κινητήρων και υποδοχές ρυθμιστών. Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ακόμα και στην παρασκευή βασικών πλακετών μνήμης φορητών υπολογιστών και ως κάρτες μνήμης.

### Μεμβράνες

Τα ημιαρωματικά πολυαμίδια όπως και τα αρωματικά βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές και στον τομέα των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης. Οι μεμβράνες αυτές χρησιμοποιούνται στην διαχείριση υδατικών λυμάτων, στην αφαλάτωση θαλασσινού νερού και στην αιμοκάθαρση. [9]



Στη βιβλιογραφία περιγράφονται πολυαμιδικές μεμβράνες νανοδιήθησης από ημιαρωματικά πολυαμίδια για την απομάκρυνση φωσφολιπιδίων καθώς και μεμβράνες διαχωρισμού ρευστών με εφαρμογές στην πετροχημική βιομηχανία. Έχει αποδειχτεί ότι, ορισμένες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό ρευστών για την παραγωγή αέρα πλούσιου σε οξυγόνο ή άζωτο, για διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από τους υδρογονάνθρακες και για το διαχωρισμό του υδρογόνου από διάφορα πετροχημικά ρεύματα. [11,12]

Ακόμα, εάν οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης με ενεργό πολυαμιδικό στρώμα επικαλυφθούν με πολυ(βυνίλο αλκοόλη) επιτρέπουν την πρακτική αφαλάτωση του νερού σε σχετικά χαμηλή πίεση δείχνοντας υψηλή απόρριψη άλατος και υψηλή ανοχή στη ρύπανση. [13]

Οι μεμβράνες αυτές χρησιμοποιούνται ακόμα και στην ιατρική, για αιμοκάθαρση. Στον συγκεκριμένο τομέα ανακαλύφθηκαν πρόσφατα ημιαρωματικές βιοσυμβατές πορώδεις μεμβράνες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ιατρικούς σκοπούς, όπως σαν αποστειρώσιμες μεμβράνες αιμοκάθαρσης. [14]

### Βιοϋλικά

Ημιαρωματικά πολυαμίδια από τερεφθαλικό οξύ και εξαμεθυλενοδιαμίνη σε συνδυασμό με αλειφατικά πολυαμίδια μπορούν να βρουν εφαρμογή στην παρασκευή τεχνητών μαλλιών και περουκών. Το γεγονός αυτό, στηρίζεται στην έρευνα των Shirakashi et al. όπου αποδείχτηκε ότι τα πολυμερή με αμιδικό δεσμό μπορούν να διαμορφωθούν έτσι ώστε να μιμούνται τη συμπεριφορά των φυσικών μαλλιών ακόμα και παρουσία υγρασίας. [15]

## **Βιβλιογραφία**

- [1] D. J. Kemmish, , Semi aromatic-polyphthalamides, In: Practical Guide to High Performance Engineering Plastics, Smithers Rapra Technology, 2011
- [2] K. F. Johannes, High Performance Polymers, William Andrew, Inc., 2008: 393
- [3] R. Rulkens, Robert Conrad Barbara Crombach, EP1976907B1, 2008
- [4] R. J. Gaymans, S. Aalto, Copolyamides of Nylon-4,6 and Nylon-4,T, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, 423-430, The Netherlands, 1989
- [5] M. I.Kohan, Nylon plastics handbook. New York: Carl Hanser Verlag; 372-4 and 594-9, 1995
- [6] P. W. Morgan, S. L. Kwolek, Macromolecules; 8(2):104-11, 1975
- [7] O. Togashsi, H. Umetsu , M. Iwamoto,European patent 0448221, 1991
- [8] T. F. Novitsky et al., Eutectic melting behavior of polyamide 10,T-co-6,T and 12,T-co-6,T copolyterephthalamides, Polymer 51; 2417-2425, 2010
- [9] J. E. Cadote: US4277344, 1981
- [10] D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, M. Martens, High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components, DuPont Engineering Polymers
- [11] K. Singh, V. J. Shah: US2008135482A1, 2008
- [12] O. M. Ekiner, J. W. Simmons: US20087393389, 2008
- [13] H. Hachisuka, K. Ikeda: US20016177011, 2001
- [14] M. Takai, Y. Matsumoto, K. Sekiguchi, T. Kakiuchi, K. Tsuruta, T. Shimizu: US20087364660, 2008
- [15] Y. Shirakashi, T. Watanabe, O. Asakura, A. Irikura, K. M.Watanabe, H. Kojima, N. Imai: US2008314402A1, 2008

#### **4.1 Εισαγωγικά στοιχεία**

Τα πολυαμίδια όπως και οι πολυεστέρες, είναι πολυμερή συμπύκνωσης και παρασκευάζονται κυρίως μέσω τεχνικών πολυμερισμού μάζας ή/και διαλύματος-τήγματος. Η πιο χαρακτηριστική τεχνική πολυμερισμού των πολυαμιδίων είναι ο πολυμερισμός τήγματος, ο οποίος όμως παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Το προϊόν αυτής της τεχνικής πολυμερισμού έχει μικρό μοριακό βάρος, εξαιτίας των προβλημάτων που εμφανίζονται από την μεγάλη αύξηση ιξώδους του τήγματος και από τις θερμοκρασίες λειτουργίας. Έτσι, τα πολυμερή που παρασκευάζονται με τις παραπάνω τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις.

Από την άλλη πλευρά, με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης μπορούν να επιτευχθούν υψηλά μοριακά βάρη, καθώς και βελτίωση των μηχανικών και ρεολογικών ιδιοτήτων,

σε θερμοκρασίες μεταξύ του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και του σημείου τήξης. Η πολυσυμπύκνωση εξελίσσεται μέσα από αλυσωτές αντιδράσεις, στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού πολυμερούς, το οποίο τις περισσότερες φορές έχει τη μορφή νιφάδων ή σκόνης. Ακόμα, τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με την εφαρμογή κενού ή με τη διαβίβαση ενός φέροντος αερίου. [1]

#### Ορισμός

*Στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, οι πρώτες ύλες θερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης αλλά χαμηλότερη από το σημείο τήξης, έτσι ώστε να κάνουν τις ακραίες ομάδες τόσο ευκίνητες όσο χρειάζεται για να αντιδράσουν. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται είτε υπό κενό, είτε με την διαβίβαση φέροντος αερίου μέσα από την αντιδρώσα μάζα, είτε με τη διατήρηση χαμηλής πίεσης.*

#### Πλεονεκτήματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης:

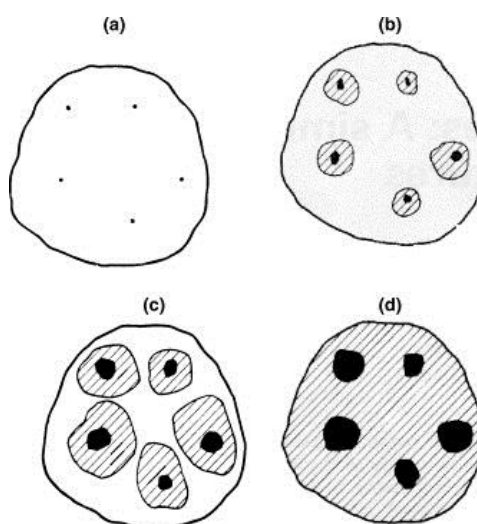
- Χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, οι οποίες περιορίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις και τη θερμική αποδόμηση του προϊόντος
- Σχετικά φτηνός εξοπλισμός
- Απλή διαδικασία η οποία πρακτικά δεν επιβαρύνει το περιβάλλον, επειδή δεν γίνεται χρήση διαλύτη και η διεργασία μπορεί να είναι συνεχής
- Τα τελικά προϊόντα παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες, επειδή η κυκλοποίηση των μονομερών και οι παράπλευρες αντιδράσεις είτε περιορίζονται είτε αποφεύγονται τελείως
- Φαίνεται να σχηματίζονται μόνο γραμμικά προϊόντα και συνήθως παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σαν ρευστό από ότι στον πολυμερισμό τήγματος
- Τα μονομερή και τα ολιγομερή στο τελικό προϊόν βρίσκονται σε τόσο χαμηλή περιεκτικότητα που δεν απαιτείται η απομάκρυνσή τους
- Προϊόντα με αυξημένο μοριακό βάρος, αυξημένη κρυσταλλικότητα και σχηματισμός τέλειων κρυστάλλων, ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του [7,8,9]

#### Μειονεκτήματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης:

- Χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης, σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος, εξαιτίας της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων και της αργής διάχυσης των παραπροϊόντων
- Πιθανά προβλήματα επεξεργασιμότητας των στερεών σωματιδίων που προκύπτουν από τη σύντηξη, τα οποία δημιουργούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και σχετίζονται με το χαμηλό σημείο μάλθωσης της αντιδρώσας μάζας [7,9]

## 4.2 Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης

Στο συγκεκριμένο είδος πολυμερισμού οι πρώτες ύλες είναι ξηρά κρυσταλλικά μονομερή, όπως άλατα πολυαμιδίων ή αμινοξέα. Το μονομερές πολυμερίζεται σε θερμοκρασία μικρότερη από το σημείο τήξης του μονομερούς αλλά και του πολυμερούς. Ο πολυμερισμός αυτός πραγματοποιείται μέσω μιας αντίδρασης που οδεύει κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα του μονομερούς, επιτρέποντας τον σχηματισμό μονοκρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης και πλήρη σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή σπανια λαμβάνει χώρα εξολοκλήρου σε πραγματικά στερεά κατάσταση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ουσιαστικά πραγματοποιείται μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος, η οποία οφείλεται στην δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, λόγω της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος (Εικόνα 4.1). [5]



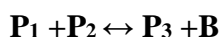
Σχήμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα της μετάπτωσης της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος.

Σε πολλές περιπτώσεις, οι αντιδράσεις άμεσου πολυμερισμού είναι τοποτακτικές και οι μονοκρύσταλλοι των μονομερών δύναται να μετατρέπονται σε πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα πολυμερούς, επιτρέποντας την Παρασκευή πολυμερών υψηλού προσανατολισμού. [6]

## 4.3 Κυρίαρχοι μηχανισμοί στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης για τα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης είναι ένα σχετικά γνωστό φαινόμενο στη βιομηχανία. Η διεργασία πραγματοποιείται με

θέρμανση, αλλά όχι τήξη των πολυμερών πολυσυμπύκνωσης σε ατμόσφαιρα φέροντος αερίου. Στα πολυμερή συμπύκνωσης ισχύει η εξής ισορροπία: [2]



Όπου  $P_1$ ,  $P_2$  συμβολίζουν τις ανθρακικές αλυσίδες που συνδυάστηκαν για να σχηματίζουν την  $P_3$ , η οποία αποτελεί αλυσίδα μεγαλύτερου μήκους, και το  $B$  συμβολίζει το παραπροϊόν το οποίο είναι συνήθως μικρό μόριο όπως το νερό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης περιλαμβάνει την απομάκρυνση του παραπροϊόντος, ωθώντας την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά. Σε αυτό το σημείο είναι πιθανό να εμφανιστούν τα εξής τρία καθοριστικά στάδια: [2]

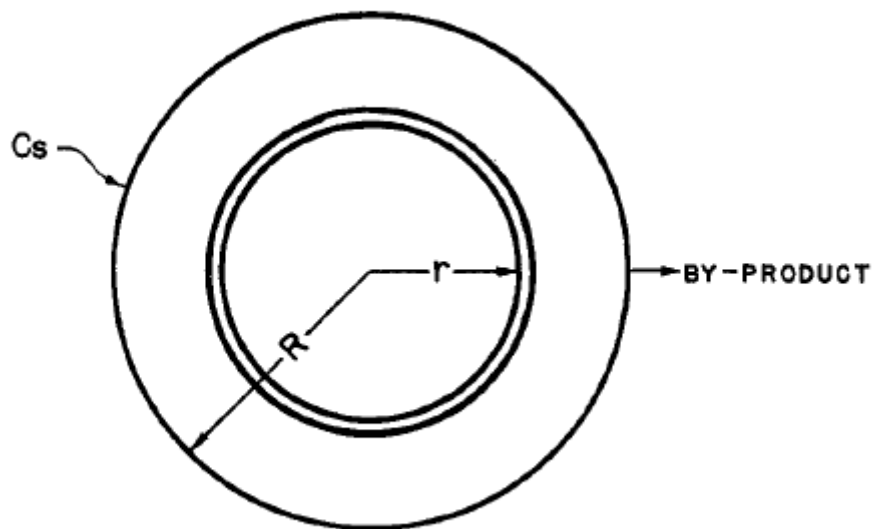
1. Χημική αντίδραση
2. Διάχυση των μορίων του παραπροϊόντος στο στερεό πολυμερές
3. Διάχυση των μορίων του παραπροϊόντος από την επιφάνεια του στερεού πολυμερούς στο φέρον αέριο

Έχει αποδειχτεί ότι τα παραπάνω στάδια λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του πολυμερούς. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε με δύο τρόπους. Πρώτον, η μεταβολή της ροής του αζώτου (ως φέροντος αερίου) στον αντιδραστήρα είχε μικρή επίδραση στον πολυμερισμό. Το γεγονός αυτό έδειξε ότι η διάχυση στο φέρον αέριο δεν αποτελεί ελέγχον στάδιο της αντίδρασης. Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο βαθμός πολυμερισμού μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση: [3]

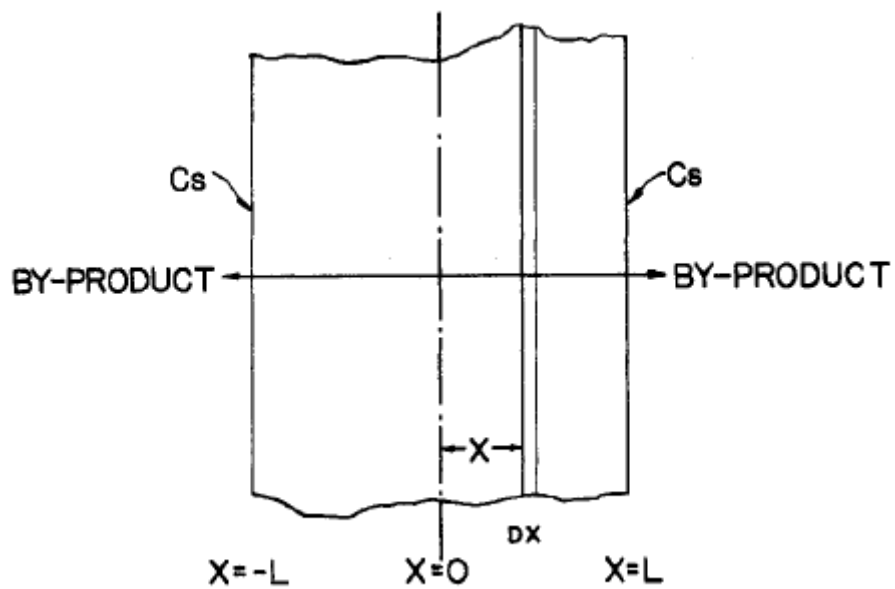
$$\text{Βαθμός πολυμερισμού} = k \cdot t^n$$

Μια εξίσωση τέτοιου τύπου περιγράφει μια διεργασία στερεής φάσης, η οποία περιλαμβάνει και χημική αντίδραση και διάχυση στο εσωτερικό του υλικού.

Επειδή, η διάχυση λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του υλικού, σημαντικό ρόλο παίζει και η γεωμετρία του. Έτσι, για τις δύο διαφορετικές γεωμετρίες του πολυμερούς, νιφάδες και σκόνη, έχουν παρουσιαστεί διαφορετικά κινητικά μοντέλα. Στην περίπτωση της σκόνης η διάχυση του υλικού περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο της σφαίρας (Εικόνα 4.2), ενώ οι νιφάδες από το μοντέλο «plane sheets» (Εικόνα 4.3). [2, 4]



Εικόνα 4.2: Μαθηματικό μοντέλο διάχυσης σε σφαίρα



Εικόνα 4.3: Μαθηματικό μοντέλο διάχυσης σε plane sheet

#### **4.4 Χρήση αδρανούς αερίου σε συστήματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης**

Η χρήση αδρανούς αερίου στα συστήματα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης εξυπηρετεί κυρίως τρεις σκοπούς: την απομάκρυνση του παραπροϊόντος από το αντιδρών σύστημα, την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και τη θέρμανση της αντιδρώσας μάζας. Στην πολυαμιδοποίηση στερεάς κατάστασης μονομερών, η χρήση αδρανούς αερίου συνδέεται επίσης και με τον μηχανισμό της αντίδρασης, σύμφωνα με τον οποίο το πτητικό συστατικό του άλατος (δηλαδή η διαμίνη) εξαχνώνεται μερικώς στη θερμοκρασία αντίδρασης και δημιουργούνται συνεπώς θέσεις πυρήνωσης για το σχηματισμό του πολυμερούς. Η διαβίβαση φέροντος αερίου μέσω του αντιδρώντος άλατος συμβάλλει στη διαδικασία εξάχνωσης της διαμίνης και κατά συνέπεια οδηγεί στην αύξηση των θέσεων πυρήνωσης και του ρυθμού της αντίδρασης. [10]

Η θέρμανση της πρώτης ύλης με ροή αδρανούς αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους:

- με συνεχή ροή αδρανούς αερίου (ανοιχτό σύστημα), όπου ευνοείται η απαγωγή των παραπροϊόντων, δηλαδή του νερού στην περίπτωση των πολυαμιδίων,
- σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (κλειστό σύστημα), όπου εμποδίζεται η απώλεια μονομερών και oligομερών,
- αρχικά σε αδρανή ατμόσφαιρα και μετά με συνεχή ροή αδρανούς αερίου.

Ο τελευταίος τρόπος είναι και αυτός που χρησιμοποιείται συνηθέστερα τα τελευταία χρόνια διότι, συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των άλλων δύο. Επομένως, επιτρέπει αρχικά τη διατήρηση της απαραίτητης στοιχειομετρικής αναλογίας των δραστικών ομάδων και στη συνέχεια την ικανοποιητική απομάκρυνση του παραπροϊόντος προκειμένου να ευνοηθεί η αντίδραση πολυμερισμού. [11]

#### Φέρον αέριο

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



διοξειδίου του άνθρακα. Σε αρκετές περιπτώσεις τα χαρακτηριστικά του αδρανούς αερίου λαμβάνονται υπόψη, δεδομένου ότι μπορούν να επηρεάσουν τη διεργασία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Έχει αναφερθεί από μερικούς ερευνητές ότι και η *χημική ταυτότητα* του αδρανούς αερίου έχει επιπτώσεις στο τελικό μοριακό βάρος, που επιτυγχάνεται με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Η επίδραση αυτή αποδόθηκε στους διαφορετικούς ρυθμούς διάχυσης και διάλυσης κάθε αερίου στην μάζα του πολυμερούς και επομένως στο διαφορετικό ρυθμό μεταβολής του ελεύθερου όγκου, όπου πραγματοποιείται η διάχυση των παραπροϊόντων και η αντίδραση των δραστικών ομάδων. [11]

#### **4.5 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό αντίδρασης στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης**

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης είναι: η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση των δραστικών ομάδων, η κοκκομετρία των αντιδρώντων σωματιδίων, ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου και η κρυσταλλικότητα. [11]

##### Θερμοκρασία αντίδρασης

Επειδή η θερμοκρασία εμπλέκεται σε κάθε στάδιο της διεργασίας αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα κατά τον πολυμερισμό στερεάς φάσης. Είναι γεγονός ότι, μια αλλαγή της τιμής της μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης. Οι αναφερόμενες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης είναι γενικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες για τις αντιδράσεις πολυμερισμού σε φάση τήγματος ή διαλύματος.

Όσον αφορά στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης μονομερών, πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσουν σε μερική τήξη και συσσωμάτωση των αντιδρώντων σωματιδίων καθώς και σε παράπλευρες αντιδράσεις, όπως κυκλοποίηση. Από την άλλη πλευρά, πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να εμποδίσουν τις αντιδράσεις ανάπτυξης των μακροαλυσίδων. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την πραγματοποίηση του ΠΣΚ σε διαδοχικά θερμοκρασιακά στάδια και όχι σε μια θερμοκρασία αντίδρασης.

Γενικά, κατά τον ΠΣΚ μονομερών, έχει παρατηρηθεί ότι επικρατεί μηχανισμός πυρήνωσης και αύξησης, και επομένως η μεταβολή της θερμοκρασίας αντίδρασης επιδρά στα δύο αυτά στάδια. Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο συντομότερο είναι το στάδιο της πυρήνωσης και ακολουθεί το στάδιο ανάπτυξης, όπου ο ρυθμός αντίδρασης είναι υψηλότερος.

#### Αρχικές συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων

Καθώς εξελίσσεται ο ΠΣΚ, αντιδρούν οι ομάδες, που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους, και η συγκέντρωση και η κατανομή τους μεταβάλλονται τοπικά. Αρχίζουν να εμφανίζονται περιορισμοί στη διάχυση των ακραίων ομάδων προς τα κέντρα της αντίδρασης, οι οποίοι συνδέονται με την κινητικότητα των τμημάτων των μακροαλυσίδων. Η αντίσταση αυτή στη διάχυση αποτελεί σε πολλές περιπτώσεις το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας, οδηγώντας στη μείωση της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης και στην ασυμπτωτική αύξηση του μοριακού βάρους για μεγάλους χρόνους αντίδρασης.

Η αντίσταση στη διάχυση των ακραίων ομάδων διαπιστώνεται πειραματικά από την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης αυτών στο ρυθμό της αντίδρασης. Γενικά, παρατηρείται ότι όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση των ομάδων, τόσο υψηλότερο είναι και το τελικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, στον ΠΣΚ.

Εκτός από την επίδραση του αρχικού μοριακού βάρους, η αρχική αναλογία των δραστικών ομάδων παίζει επίσης έναν σημαντικό ρόλο στη διεργασία του ΠΣΚ. Στην περίπτωση των πολυαμιδίων, και ειδικά όταν η πρώτη ύλη είναι μονομερές (άλας), η πτητική διαμίνη εξαχνώνεται και απομακρύνεται μαζί με το νερό της αντίδρασης από το αντιδρών σύστημα. Επομένως, στο προπολυμερές προτιμάται περίσσεια αμινομάδων, ώστε να αντισταθμιστεί η απώλειά τους στη συνέχεια και να διατηρηθεί η στοιχειομετρική αναλογία των ομάδων.

#### Κοκκομετρία αντιδρώντων και ρυθμός ροής φέροντος αερίου

Η κοκκομετρία επηρεάζει έντονα το συνολικό ρυθμό της διεργασίας, όταν η διάχυση του παραπροϊόντος είναι το βραδύτερο στάδιο και η επίδραση αυτή γίνεται ελαφρώς ασθενέστερη όταν ελέγχοντα στάδια είναι ταυτόχρονα η χημική αντίδραση και η διάχυση. Στην περίπτωση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης μονομερών, για

μικρή κοκκομετρία, η αντίσταση στη διάχυση του παραπροϊόντος μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Γενικά, η επίδραση του μεγέθους των κόκκων δεν είναι τόσο σημαντική στα πολυαμίδια όσο στους πολυεστέρες.

Επιπλέον, η διάχυση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια των κόκκων επηρεάζεται σημαντικά από το ρυθμό ροής του φέροντος αερίου. Η επιτάχυνση στη ροή του αερίου επιφέρει αύξηση στο ρυθμό μεταφοράς μάζας και θερμότητας στο σύστημα στερεού-αερίου και μείωση στην αντίσταση στη διάχυση του παραπροϊόντος από την επιφάνεια στην αέρια φάση.

### Βαθμός κρυσταλλικότητας

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς φαίνεται να επηρεάζει το ρυθμό του μεταπολυμερισμού στερεάς φάσης, καθώς ο ρόλος του είναι ουσιαστικός στον έλεγχο κρίσιμων παραμέτρων της διεργασίας, όπως είναι η διάχυση των ακραίων ομάδων και των παραπροϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, η κινητικότητα των αντιδρώντων ομάδων επηρεάζεται από το μέγεθος και την τελειότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του πολυμερούς και συνεπώς, σε ημικρυσταλλικά πολυμερή με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, η δυνατότητα διάχυσης των τμημάτων των μακροαλυσίδων περιορίζεται από το γεγονός ότι αυτές είναι δεσμευμένες στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η κρυσταλλικότητα όμως, επιδρά και με έναν ακόμη τρόπο στο ρυθμό μεταπολυμερισμού. Όταν οι δραστικές ομάδες αποβάλλονται στις άμορφες περιοχές, η αύξηση της κρυσταλλικότητας οδηγεί σε υψηλότερη συγκέντρωση των ομάδων στην άμορφη φάση και έτσι σε αύξηση ταχύτητας της αντίδρασης. Επιπλέον, όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι υψηλός, σημαντικό ποσοστό μακρομορίων έχει δεσμευτεί στο πλέγμα και προστατεύονται έτσι από την επίθεση του συμπυκνώματος και τις αντιδράσεις αποπολυμερισμού, ενώ επιτρέπεται αλληλεπίδραση μόνο μεταξύ των ακραίων ομάδων. Από την άλλη πλευρά όμως, καθώς ο ΠΣΚ εξελίσσεται, η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων αναμένεται να μειωθεί λόγω της αύξησης της κρυσταλλικότητας, η οποία επιπλέον εμποδίζει και την απαγωγή των παραπροϊόντων από την αντιδρώσα μάζα λόγω της μείωσης του συντελεστή διάχυσης με αύξηση της κρυσταλλικότητας. Εκτός από το βαθμό κρυσταλλικότητας των προπολυμερών, η τεχνική κρυστάλλωσης, που έχει εφαρμοστεί στο προπολυμερές, μπορεί επίσης να επηρεάσει τη διεργασία του ΠΣΚ. [11]

## **Βιβλιογραφία**

- [1] S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani, C. D. Papaspyrides, Solid state polymerization, Prog. Polym. Sci. 30, 2005
- [2] F. C. Chen, R. G. Griskey, G. H. Beyer, Thermally Induced Solid State Polycondensation of Nylon 66, Nylon 6-10 and Polyethylene Terephthalate, AIChE Journal, 1969
- [3] B. I. Lee, R. G. Griskey, J. Appl. Polymer Sci., 10, 105, (1965).
- [4] S. M. Walas, Reaction Kinetics for Chemical Engineers, 246, Interscience, New York (1964). pp. 129, 130, McGraw-Hill, New York (1957).
- [5] Α. Μπουσιά, Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- [6] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka. Fundamentals of solid state polymerization. In: Solid state polymerization. Papaspyrides C, Vouyiouka S, Eds. John Wiley & Sons, New Jersey. 2009
- [7] S. Bruck, New polyoxamidation catalysts. Ind Eng Chem Prod Res Dev 1963; 2(2):119–21.
- [8] L. Mizerovskii, A. Kuznetsov, Y. Bazarov, A. Bykov, Equilibrium in the system polycaproatamide–caprolactam–water below the melting point of the polymer. Polym Sci USSR 1982; 24(6):1310–26.
- [9] R. Srinivasan, P. Desai, A. Abhiraman, R. Knorr, Solid-state polymerisation vis-a-vis fiber formation of step-growth polymers. I. Results from a study of nylon 66. J Appl Polym Sci 1994; 53: 1731–43.
- [10] H. Zeng, L. Feng, Study of solid-state polycondensation of nylon 66 salt. Gaofenzi Tongxun 1983; 5(5):321-327
- [11] Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ**

---

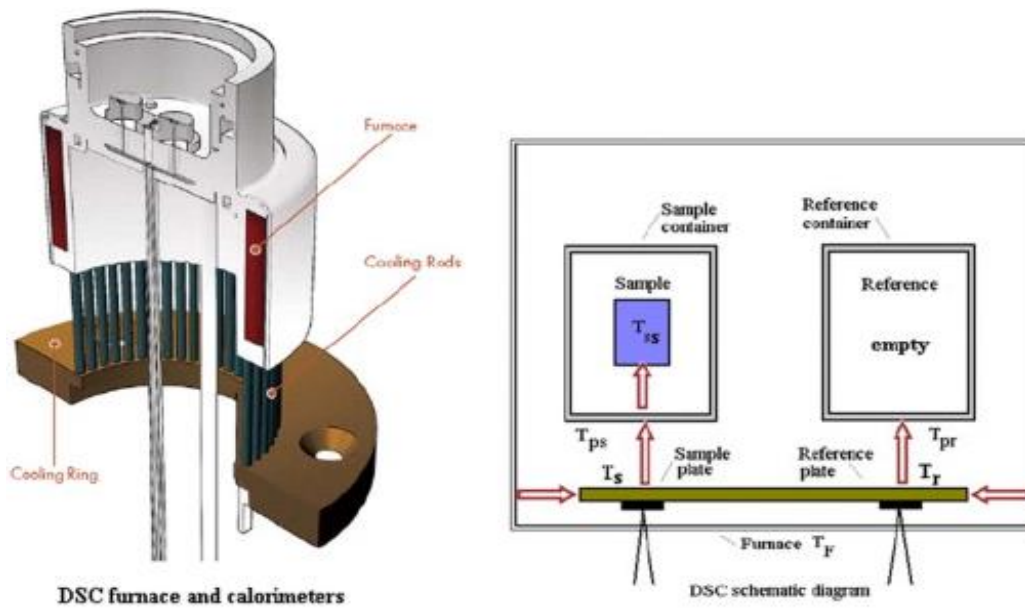
### **5.1 Θερμικοί μέθοδοι χαρακτηρισμού**

Πολλά χαρακτηριστικά της δομής των στερεών τα διεξάγουμε αν μελετήσουμε τη θερμοκρασιακή συμπεριφορά του. Είναι πολύ σημαντικό να μπορούμε να έχουμε πληροφορίες για τη συμπεριφορά ενός υλικού σε σχέση με τη θερμοκρασία. Σε αυτή την παράγραφο αναφέρονται ορισμένες κλασσικές τεχνικές με τις οποίες μπορεί να εξεταστεί και η θερμοκρασιακή συμπεριφορά των πολυαμιδίων. [1]

#### **5.1.1 Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης-DSC**

Η Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) είναι μια από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης (Εικόνα 5.1). Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. [2]

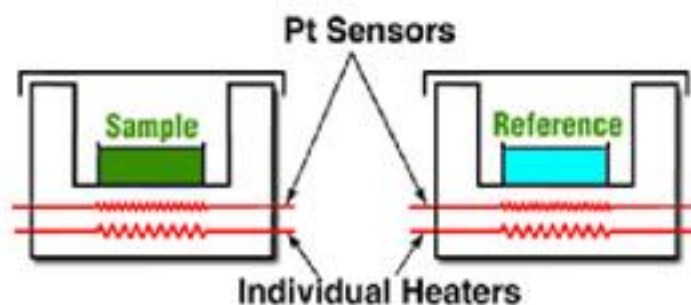


Εικόνα 5.1: Φούρνος DSC με θερμοστοιχεία και σχηματικό διάγραμμα DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης διακρίνεται σε δύο τύπους: στη DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC) και στη DSC ροής θερμότητας (heat flux).

#### DSC αντιστάθμισης ισχύος

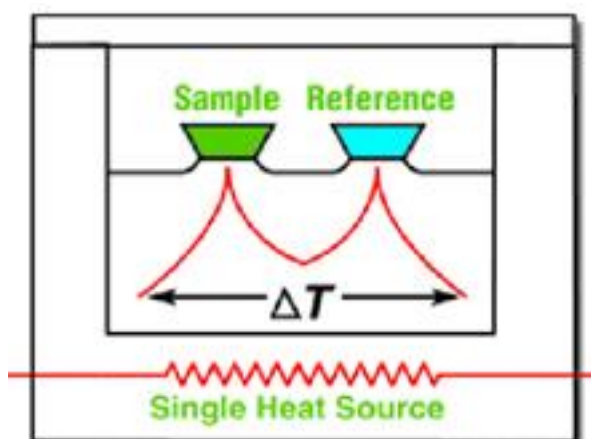
Στον τύπο αυτό (Εικόνα 5.2), το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά. Οι δύο διαφορετικοί φούρνοι που χρησιμοποιούνται περιέχουν από ένα καψίδιο ο καθένας, ένα με το δείγμα του πολυμερούς και ένα με κενό καψίδιο, το οποίο χρησιμοποιείται ως αναφορά. Στο περιβάλλον των καψιδίων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω σταθερής ροής αζώτου ( $N_2$ ). Το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ακριβώς ίδιο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς, για αυτό ακριβώς το λόγο τοποθετούνται σε διαφορετικούς φούρνους. Η διαφορά της παρεχόμενης ισχύος στα δύο καψίδια αντιστοιχεί στο σήμα εξόδου που λαμβάνεται. Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος. [2,3]



Εικόνα 5.2: DSC αντιστάθμισης ισχύος

### DSC ροής θερμότητας

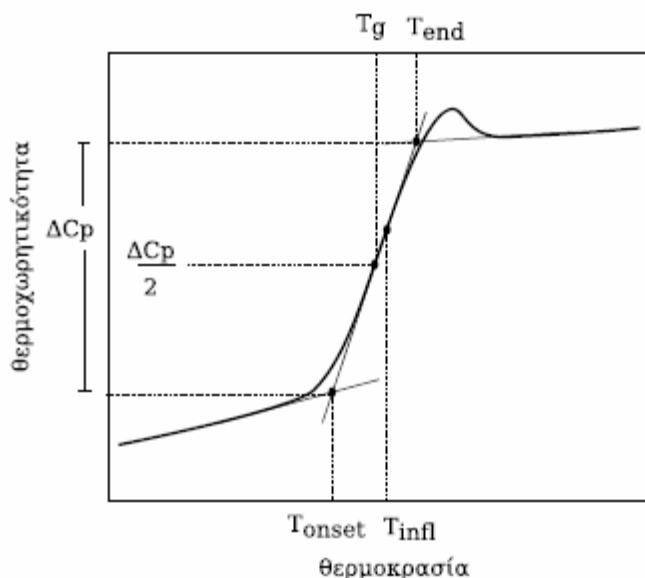
Στη θερμοδομετρία ροής θερμότητας (Εικόνα 5.3), μετρείται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος. Στη συγκεκριμένη διάταξη και το δείγμα και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται από τον ίδιο φούρνο. Η γραφική παράσταση της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο, σε μία μετάβαση φάσης στην DSC ροής θερμότητας δεν είναι γραμμική, αλλά παρατηρείται μεγάλη αλλαγή θερμοχωρητικότητας και ενθαλπίας. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε διαφορά στις θερμοκρασίες των καυιδίων του δείγματος και της ουσίας αναφοράς. Ως αποτέλεσμα, με τη βοήθεια μαθηματικών εξισώσεων το σήμα μετατρέπεται σε πληροφορία ροής θερμότητας. [3]



Εικόνα 5.3: DSC ροής θερμότητας

Γενικά, σε ένα γράφημα DSC καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εμφανίζεται πρώτο το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του υλικού (Εικόνα 5.4). Επειδή πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής προς το υλικό, έτσι ώστε

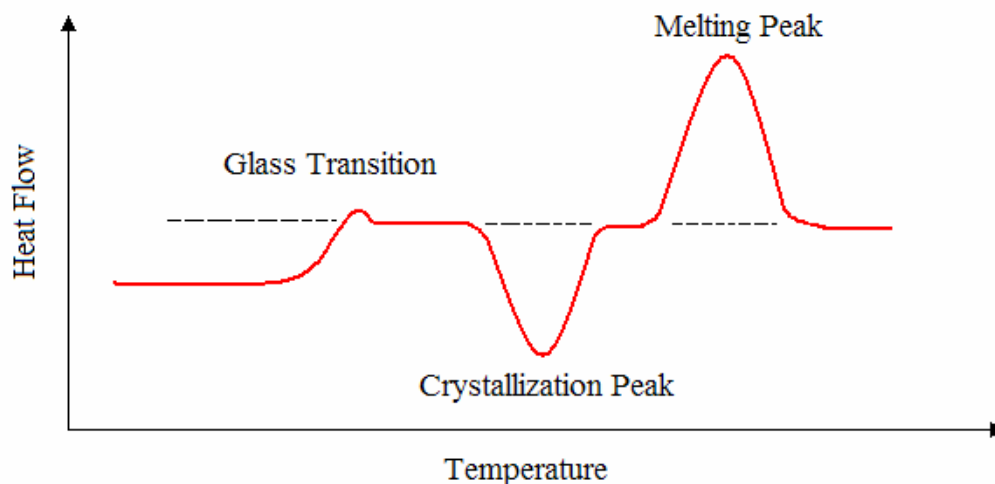
η θερμοκρασία του υλικού και του δείγματος αναφοράς να παραμείνει ίδια. Η μεταβολή στην καμπύλη του θερμογραφήματος (Εικόνα 5.5) δίνει την αντίστοιχη διαφορά θερμοχωρητικότητας. Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta C_p$ . [4]



Εικόνα 5.4: Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού της  $T_g$  [5]

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία). Στην περίπτωση αυτή η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$ . Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται η τήξη κρυσταλλικότητας (melting), η οποία είναι μία ενδόθερμη διαδικασία και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης  $\Delta H_m$ . [4]





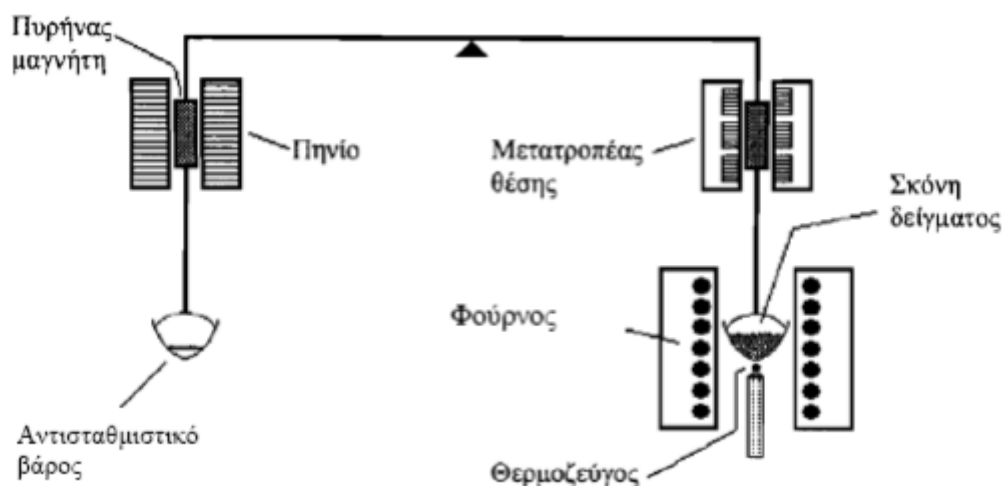
Εικόνα 5.5: Θερμογράφημα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των αλάτων, τα οποία είχαν μάζα 5-10 mg, θερμάνθηκαν από τους 30°C έως τους 500°C. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε για δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο περιβάλλον των δειγμάτων, ήταν το άζωτο (N<sub>2</sub>). Ακόμα, η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιούνταν με ρυθμό 10°C/min. Με την μέθοδο ανάλυσης DSC, προσδιορίστηκαν τα σημεία τήξης (T<sub>m</sub>) και οι αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας τήξης (ΔH<sub>f</sub>) για τα δείγματα πολυαμιδικών αλάτων.

### 5.1.2 Θερμοσταθμική ανάλυση-TGA

Στη θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetry-TG) (Εικόνα 5.6) καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Η ατμόσφαιρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή αντιδραστική.

Το μέγεθος του δείγματος είναι μικρό έτσι ώστε να αποφεύγονται σφάλματα λόγω θερμικών συνιστωσών. Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης εκτελούνται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας, σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία μπορεί να προγραμματιστεί και να ελεγχθεί απόλυτα. Η θερμοκρασία του δείγματος μετράται και καταγράφεται με ακρίβεια.

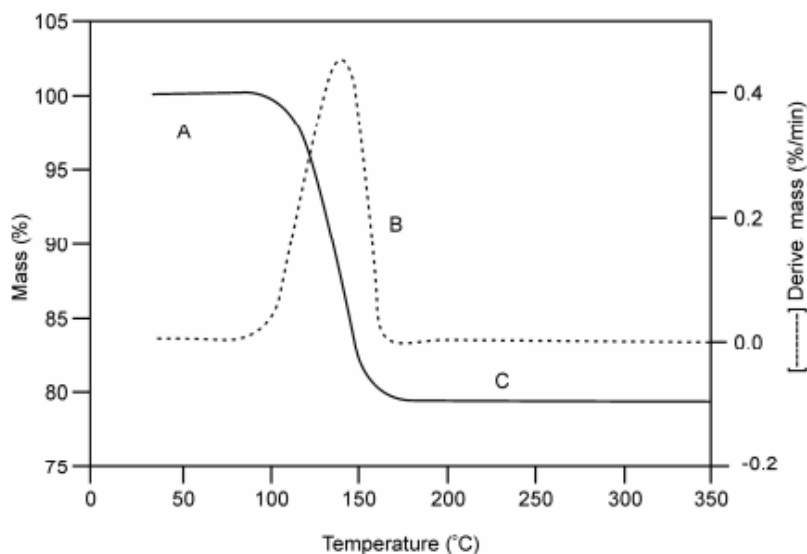


Εικόνα 5.6: Σχηματική απεικόνιση συσκευής TGA

Οι τεχνικές TG δίνουν πληροφορίες για την αρχική και την τελική θερμοκρασία αντίδρασης καθώς και ποσοτική ανάλυση της διαφοράς βάρους. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη αντιδράσεων όπως αφυδρογόνωση, οξείδωση, εξάτμιση καθώς και για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών Curie τοποθετώντας τον κλίβανο σε μαγνητικό πεδίο.

### Θερμογράφημα

Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (Εικόνα 5.7). Μία εναλλακτική και συμπληρωματική παρουσίαση είναι η χρήση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης TGA σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Αυτό δείχνει το ρυθμό με τον οποίο η μάζα μεταβάλλεται και είναι γνωστή ως διαφορική θερμοσταθμική καμπύλη (Differential Thermo gravimetric curve – DTG). [6,7]



Εικόνα 5.7: Θερμογράφημα και διαφορική θερμοσταθμική καμπύλη

Στη θερμοσταθμική ανάλυση, ο όρος «θερμοκρασία αποδόμησης» είναι εσφαλμένος. Σε μια καμπύλη TG, ενός σταδίου αποδόμησης, υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: η αρχική  $T_i$  και η τελική  $T_f$ . Ως  $T_i$  ορίζεται η μικρότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί μια πρώτη αλλαγή της μάζας και η  $T_f$  ως η τελική θερμοκρασία στην οποία η συγκεκριμένη αποδόμηση ολοκληρώνεται. Παρόλο που η  $T_i$  δεν έχει καμία ουσιαστική σημασία, μπορεί να φανεί χρήσιμο χαρακτηριστικό της καμπύλης TG και έχει καθιερωθεί να αναφέρεται ως «διαδικαστική θερμοκρασία διάσπασης» (procedural decomposition temperature). Η διαφορά μεταξύ των δύο θερμοκρασιών ( $T_f - T_i$ ) έχει καθιερωθεί να ορίζεται ως το χρονικό διάστημα της αντίδρασης.

Σε μια δυναμική θερμοσταθμική ανάλυση ένα δείγμα υποβάλλεται σε συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας (συνήθως γραμμικά με το χρόνο), ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοσταθμική ανάλυση, το δείγμα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου σημειώνεται κάθε μεταβολή της μάζας.

Το μοντέλο της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι TGA/DSC 1 της εταιρίας Mettler, Toledo. (Εικόνα 5.8)



Εικόνα 5.8: Συσκευή TGA/DSC HT1 της Mettler Toledo

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την συγκεκριμένη θερμική ανάλυση χαρακτηρίζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας στον θερμοζυγό, από τους 30°C στους 550-555°C. Έγινε χρήση αδρανούς N<sub>2</sub> ως φέρον αέριο για τον χώρο του θερμοζυγού και τα δείγματα αλάτων που χρησιμοποιήθηκαν είχαν εύρος μάζας από 6-7 mg. Η αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθούσε την κλίμακα των 10°C/min.

## 5.2 Ιξωδομετρικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους των πολυμερών

Το μοριακό βάρος είναι ένα χαρακτηριστικό των πολυμερών που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή και στις ιδιότητές του. Μία έμμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους του πολυμερούς είναι η ιξωδομετρία. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα εύχρηστη, ακριβής και ταχεία, γιατί η μέτρηση του ιξώδους των πολυμερών είναι σχετικά εύκολη και απλή. Μέσω της μεθόδου αυτής προσδιορίζεται το μέσου-βάρος μοριακό βάρος (M<sub>w</sub>). [8]

Οι προτεινόμενοι διαλύτες για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2857-70 είναι το μυρμηκικό οξύ (formic acid (HCOOH)) και το θειικό (sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)).

Ο προσδιορισμός του ιξώδους γίνεται με τη χρήση ιξωδομέτρων, τα οποία διακρίνονται στους εξής τύπους:

- Τριχοειδούς ροής
- Περιστροφής
- Ταλάντωσης
- Πτώσης πίεσης
- Άλλοι τύποι

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής και συγκεκριμένα τύπου Cannon-Fenske. (Εικόνα 5.9)



Εικόνα 5.9: Ιξωδόμετρο Cannon-Fenske

Αν  $\eta_0$  είναι το ιξώδες ενός διαλύτη και  $\eta$  το ιξώδες του διαλύματος ενός πολυμερούς στο διαλύτη αυτό, ως σχετικό ιξώδες ορίζεται ο λόγος:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad (\text{Εξίσωση 5.1})$$

Ως ειδικό ιξώδες  $\eta_{sp}$  ορίζεται η σχετική αύξηση του ιξώδους του διαλύτη, που προκαλείται από τη διάλυση σε αυτόν του πολυμερούς και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_r - 1 \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

Ως αριθμός ιξώδους ή ανηγμένο ιξώδες  $\eta_{red}$  ορίζεται ο λόγος του ειδικού ιξώδους ως προς την περιεκτικότητα του διαλύματος σε πολυμερές:

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$

όπου C, η περιεκτικότητα σε πολυμερές εκφρασμένη σε γραμμάρια σε 100ml διαλύτη.

Ως οριακός βαθμός ιξώδους  $[\eta]$  ορίζεται η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η περιεκτικότητα του διαλύματος σε πολυμερές τείνει στο μηδέν:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \quad (\text{Εξίσωση 5.4})$$

Μάλιστα, η ποσότητα  $[\eta]$  ενός διαλύματος πολυμερούς αποτελεί ένα μέρος της ικανότητας ενός μορίου πολυμερούς να συντελεί στην αύξηση του ιξώδους, το οποίο εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των μορίων του πολυμερούς.

Ο οριακός βαθμός ιξώδους έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει συναρτήσει του μοριακού βάρους σε μια ομόλογη σειρά πολυμερών. Αυτό συνεπάγεται, ότι ο οριακός αριθμός ιξώδους αποτελεί ένα μέτρο του μοριακού βάρους. Η σχέση που συνδέει το οριακό αριθμό ιξώδους με το μοριακό βάρος είναι γνωστή ως εξίσωση Mark-Houwisch-Sakurada και είναι η εξής [9]:

$$[\eta] = K * M^a \quad (\text{Εξίσωση 5.5})$$

όπου  $[\eta]$  : ο αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες,

M: το μοριακό βάρος του διαλυμένου πολυμερούς,

K, a: σταθερές που χαρακτηρίζουν σε συγκεκριμένη θερμοκρασία το δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω εμπειρική σχέση προκύπτει η ακόλουθη σχέση [8]:

$$\log [\eta] = \log K + a * \log M \quad (\text{Εξίσωση 5.6})$$

Με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί η τιμή του οριακού ιξώδους  $[\eta]$ , μετρήθηκε ο χρόνος εκροής t των διαλυμάτων πολυμερούς

διαφορετικών συγκεντρώσεων και έχοντας μετρήσει και το χρόνο εκροής του διαλύτη  $t_0$ , υπολογίστηκε το ειδικό και το σχετικό ιξώδες με βάση τις σχέσεις:

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 \text{ και } \eta_r = t / t_0 \quad (\text{Εξίσωση 5.7})$$

Σημειώνεται, ότι οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν σε συνθήκες καλού διαλύτη και χαμηλής συγκέντρωσης πολυμερούς, γι' αυτό τα διαλύματα πολυμερών που κατασκευάστηκαν είναι αρκετά αραιά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε χρήση θερμοστατούμενου υδρόλουτρο σε θερμοκρασία 25°C, μέσα στο οποίο τοποθετούνταν το ιξωδόμετρο με το διάλυμα του πολυαμιδίου. Το ιξωδόμετρο ήταν τύπου Cannon Fenske, με διάμετρο τριχοειδούς σωλήνα 0,54mm.

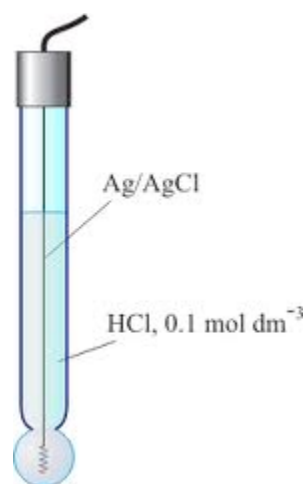
Το διάλυμα των πολυαμιδίων ήταν συγκέντρωσης 0,5% σε πυκνό θειικό οξύ ( $H_2SO_4$  96%). Δηλαδή, 0,25gr διαλύονταν σε 50ml θειικό οξύ και περίπου 3-4ml από το διάλυμα αυτό τοποθετούνταν μέσα στο ιξωδόμετρο. Όταν πλέον το διάλυμα του πολυαμιδίου είχε φτάσει στους 25°C, με τη βοήθεια του θερμοστατούμενου λουτρού, τότε μετρούνταν ο χρόνος εκροής του και συγκρινόταν με τον αντίστοιχο χρόνο εκροής του διαλύτη ( $H_2SO_4$ ). Ύστερα από την επανάληψη των μετρήσεων του χρόνου εκροής κάθε δείγματος, για την επιβεβαίωση των πειραματικών δεδομένων, τα αποτελέσματα μας οδηγούσαν στην εύρεση του εσωτερικού ιξώδους των διαλυμάτων.

### 5.3 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση συνίσταται στην τιτλοδότηση ενός δείγματος με ένα κανονικό διάλυμα αντιδραστηρίου, το οποίο αντιδρά με την προς ογκομέτρηση ουσία, και την ταυτόχρονη καταγραφή του δυναμικού μεταξύ ενός κατάλληλου ηλεκτροδίου «δέκτη» και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς τα οποία βρίσκονται μέσα στο διάλυμα του δείγματος. Το τελικό σημείο (end point) της τιτλοδότησης διαπιστώνεται από την απότομη μεταβολή του μετρούμενου δυναμικού. Το ηλεκτρόδιο «δέκτης» επιλέγεται με κριτήριο την επίδραση της συγκέντρωσης κάποιου αντιδρώντος ή προϊόντος του δείγματος στο δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου. Η συγκέντρωση ή ενεργότητα της ουσίας στο δείγμα προσδιορίζεται βάσει του όγκου του διαλύματος του αντιδραστηρίου που απαιτήθηκε για την αποκατάσταση του τελικού ποτενσιομετρικού σημείου. Μια από τις σημαντικότερες ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις οδηγεί στον προσδιορισμό του pH.

Ο ποτενσιομετρικός προσδιορισμός του pH στηρίζεται στη μέτρηση του δυναμικού ισορροπίας γαλβανικού στοιχείου το οποίο συνίσταται, εκτός από το ηλεκτρόδιο αναφοράς, από ένα ηλεκτρόδιο που όταν βυθιστεί σε διάλυμα ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  εμφανίζει σταθερό δυναμικό το οποίο εξαρτάται από την ενεργότητα των ιόντων αυτών. Παραδείγματα τέτοιων ηλεκτροδίων είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το ηλεκτρόδιο κινυδρόνης και κυρίως το ηλεκτρόδιο υάλου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην συγκεκριμένη εργασία.

Το ηλεκτρόδιο υάλου (Εικόνα 5.10) συνίσταται από ένα γυάλινο ή πλαστικό σωλήνα ο οποίος καταλήγει στο κάτω τμήμα του σε μια γυάλινη σφαιρική μεμβράνη (πάχους 0.01-0.1 mm). Στο εσωτερικό της γυάλινης σφαίρας υπάρχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα που αποτελείται από 0.1M HCl μέσα στο οποίο περιέχεται το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (ένα σύρμα Ag επικαλυμμένο με AgCl). Επειδή η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Cl}^-$  παραμένει σταθερή, το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$  παραμένει επίσης σταθερό.



Εικόνα 5.10: Ηλεκτρόδιο υάλου

Γενικά, το κελί διαμορφώνεται βυθίζοντας στο προς τιτλοδότηση διάλυμα το κατάλληλο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο (του οποίου το δυναμικό εξαρτάται από την ενεργότητα της προς προσδιορισμό ουσίας) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται σε κύκλωμα και μετριέται η ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου,  $E$ , μετά από κάθε διαδοχική προσθήκη μικρού όγκου αντιδραστηρίου,  $V$ . Οι τιμές αυτές καταγράφονται σε διάγραμμα συναρτήσεως της ποσότητας του προστιθέμενου όγκου.



## Η καμπύλη E- V

Η καμπύλη E- V παρουσιάζει πάντοτε την ίδια σιγμοειδή μορφή, όμως το ακριβές της σχήμα εξαρτάται από τη σταθερά ισορροπίας και τη στοιχειομετρία της εξεταζόμενης αντίδρασης. Για την περίπτωση π.χ. των πολυαμιδίων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των αμινομάδων ή των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια οξέος ή βάσεως, αντίστοιχα, στο διάλυμα. Το ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης μπορεί να προσδιοριστεί από το σημείο καμπής της καμπύλης τιτλοδότησης. Η ακρίβεια προσδιορισμού είναι μεγάλη για μία 1:1 αντίδραση με μεγάλη σταθερά ισορροπίας και ικανοποιητική για ένα μεγάλο αριθμό τιτλοδοτήσεων οξέων/βάσεων, οξειδοαναγωγών, καθιζήσεων και κυρίως συμπλοκομετρικών τιτλοδοτήσεων. Για να είναι ικανοποιητικής ακρίβειας ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση η κατά αντιστρεπτό τρόπο διεξαγωγή της δράσης, αλλά η εμφάνιση μεγάλης (δηλαδή με ακρίβεια προσδιοριζόμενης) μεταβολής δυναμικού στην περιοχή του τέλους της αντίδρασης (end point).

Με μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να υπολογιστεί το ισοδύναμο σημείο από το μέγιστο της καμπύλης της πρώτης παραγώγου της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης που προσδιορίζεται με προέκταση των δύο κλάδων της καμπύλης τιτλοδότησης μέχρι το σημείο τομής τους ή από το μέσο της βαθμίδας της δεύτερης παραγώγου το οποίο αντιστοιχεί στο σημείο του διαγράμματος όπου η καμπύλη τέμνει τον άξονα των όγκων. [10]

Για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών, χρησιμοποιείται συχνά η τεχνική της τιτλοδότησης. Οι ελεύθερες ομάδες του πολυαμιδίου ( $-NH_2$  και  $-COOH$ ) προσδιορίζονται, κατά την τιτλοδότηση, με την χρήση οξέων και βάσεων αντίστοιχα.

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (αμινομάδων ή καρβοξυλομάδων) υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρηθέντων ομάδων (VEP) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση. Η συγκέντρωση C των ακραίων ομάδων, είτε πρόκειται για αμινομάδες είτε για καρβοξυλομάδες, εκφράζεται σε χιλιογραμμοϊσοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (mequivalent/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοϊσοδύναμα ανά 106 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent/106 g πολυμερούς).

$$C = 1000 \cdot N_{\text{τιτλοδοότηση}} \cdot V_{EP} / m \quad (\text{Εξίσωση 5.8})$$

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

Στην παρούσα εργασία, περίπου 0,05gr ξηραμένου άλατος τοποθετούνταν σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονταν σε 100ml διαλύματος αιθανόλης/νερού, σε αναλογία 70:30. Ύστερα από την πλήρη διάλυσή τους, τοποθετούνταν στον Metrohm 716 DSM Titrino με το αντίστοιχο μέσο τιτλοδοότησης, ανάλογα με το αν μετρούνταν αμινομάδες ή καρβοξυλομάδες. Στη συνέχεια, τοποθετούνταν τα ηλεκτρόδια και το σωληνάκι απόρριψης του μέσου τιτλοδοότησης στο διάλυμα και όταν σταθεροποιούνταν το δυναμικό του διαλύματος, ξεκινούσε η εξουδετέρωσή του.

#### **5.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού**

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) είναι μια φασματοσκοπική μέθοδος που βασίζεται στην ικανότητα των πυρήνων των ατόμων, να απορροφούν ακτινοβολία χαρακτηριστικών συχνοτήτων, όταν προσανατολιστούν εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Οι υπολογιζόμενες παράμετροι των φασμάτων που προκύπτουν (θέσεις κορυφών, εύρη στο ήμισυ του ύψους των απορροφήσεων, εντάσεις κ.λ.π.) μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την δομή και την διαμόρφωση των μορίων, την μοριακή δυναμική, την κινητική αντιδράσεων κ.λ.π. Η μεγάλη σημασία του NMR στη Χημεία και τη Βιολογία έγκειται στο ότι οι απορροφήσεις του ίδιου πυρήνα διαφοροποιούνται ανάλογα με το χημικό του περιβάλλον.

Η φασματοσκοπία NMR πλεονεκτεί σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές επειδή επιτρέπει τη μελέτη της δυναμικής μοριακών δομών σε ποικίλες πειραματικές συνθήκες. Επίσης επιτρέπει, λόγω της άμεσης ή έμμεσης παρατήρησης ορισμένων δραστικών ομάδων ή ατόμων τους, την ανάλυση ειδικών αλληλεπιδράσεων, ενδομοριακών ή διαμοριακών, που οδηγούν σε «σταθεροποίηση» ορισμένων ενεργειακά προτιμώμενων διαμορφώσεων.

#### **Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας NMR**

Στο επίκεντρο της φασματοσκοπίας NMR είναι οι πυρήνες των ατόμων και πιο συγκεκριμένα εκείνοι που έχουν την ιδιότητα της αυτοστροφής.

Ο όρος αυτοστροφή, σημαίνει ότι οι πυρήνες μπορούν να θεωρηθούν ως περιστρεφόμενο ηλεκτρικό φορτίο και συνεπώς εκτός από τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους, έχουν και στροφορμή. Σε κλασικούς όρους το περιστρεφόμενο φορτίο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει ένα κλειστό βρόγχο, ο οποίος συμπεριφέρεται σαν μαγνητικό δίπολο.

Τέτοιοι πυρήνες έχουν τη δυνατότητα προσανατολισμού σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο και σε αντίστοιχες στάθμες δυναμικής ενέργειας, παρότι τα μαγνητικά πεδία που εμφανίζουν είναι πολύ μικρά για να παρατηρηθούν στο συνηθισμένο μαγνητικό πεδίο της γης. [11], [12]

Η χαμηλή ενεργειακή κατάσταση (ομόρροπος προσανατολισμός) ονομάζεται  $\alpha$ -spin, ενώ η ασταθής υψηλή ενεργειακή κατάσταση (αντίρροπος προσανατολισμός) χαρακτηρίζεται  $\beta$ -spin. Απουσία μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές των πρωτονίων έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Όμως, παρουσία μαγνητικού πεδίου οι πυρήνες προσανατολίζονται παίρνοντας την  $\alpha$ -spin και  $\beta$ -spin κατάσταση. Τα περισσότερα βέβαια πρωτόνια είναι προσανατολισμένα στην  $\alpha$ -spin κατάσταση, αφού ενεργειακά είναι σταθερότερη. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου,  $H_0$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ενέργειας  $\Delta E$ , μεταξύ της  $\alpha$ -spin και  $\beta$ -spin κατάστασης. [13]

Πυρήνες με άρτιο άθροισμα πρωτονίων και νετρονίων, που προκύπτει από περιττό αριθμό πρωτονίων και περιττό αριθμό νετρονίων, παρουσιάζουν ακέραιο κβαντικό αριθμό spin. Πυρήνες όπως του  $^1\text{H}$  και του  $^{13}\text{C}$ , με περιττό άθροισμα πρωτονίων και νετρονίων, δηλαδή με περιττό αριθμό είτε πρωτονίων είτε νετρονίων, παρουσιάζουν ημιακέραιο κβαντικό αριθμό spin. Τέλος, πυρήνες όπως του  $^{12}\text{C}$  και του  $^{16}\text{O}$ , με άρτιο άθροισμα πρωτονίων και νετρονίων, αλλά με άρτιο αριθμό τόσο πρωτονίων όσο και νετρονίων, έχουν κβαντικό αριθμό spin μηδέν, δεν παρουσιάζουν γωνιακή στροφορμή ούτε εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες. Οι τελευταίοι είναι μαγνητικά αδρανείς και δεν ανιχνεύονται με πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. [11], [12]

Ένας πυρήνας βρίσκεται σε συντονισμό, όταν απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ραδιοκύματα) με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της  $\alpha$ -spin και  $\beta$ -spin κατάστασης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ένα πρωτόνιο μεταβαίνει από

την  $\alpha$ -spin στη  $\beta$ -spin θέση. Έτσι δημιουργούνται οι κορυφές απορρόφησης στο φάσμα NMR. [13]

Η ανάπτυξη που δόθηκε μέχρι στιγμής αφορά «γυμνά» πρωτόνια, δηλαδή απαλλαγμένα από ηλεκτρόνια. Στην πραγματικότητα όμως τα πρωτόνια στις οργανικές ενώσεις δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ηλεκτρόνια τα οποία «θωρακίζουν» (ή προστατεύουν) τα πρωτόνια από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια που «θωρακίζουν» το πρωτόνιο, κινούμενα γύρω από αυτό, δημιουργούν μαγνητικό πεδίο εξ επαγωγής, όπως συμβαίνει και σε ένα μεταλλικό δακτύλιο που διαρρέεται από ρεύμα. Το μαγνητικό αυτό πεδίο είναι αντίρροπο προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται.

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι το πραγματικό μαγνητικό πεδίο στον πυρήνα να είναι ασθενέστερο από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Συνεπώς, η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου θα πρέπει να αυξηθεί, ώστε να επιτευχθεί συντονισμός του προστατευόμενου πυρήνα σε δεδομένη συχνότητα ακτινοβολίας.

Πρωτόνια, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται, έχουν διαφορετικό βαθμό θωράκισης, με αποτέλεσμα να απαιτούν διαφορετική ένταση μαγνητικού πεδίου, ώστε να συντονιστούν με μια ορισμένης συχνότητας ακτινοβολία. Έτσι, τα πιο «θωρακισμένα» τα πρωτόνια, απορροφούν σε μαγνητικό πεδίο μεγαλύτερης έντασης από τα λιγότερο «θωρακισμένα».

Η πολλαπλότητα των σημάτων συντονισμού, που πολλές φορές εμφανίζεται, οφείλεται στην αλληλοεπίδραση των spin γειτονικών μαγνητικών πυρήνων.

### Οργανολογία

Το φασματόμετρο NMR (Εικόνα 5.12) αποτελείται από τα εξής μέρη:

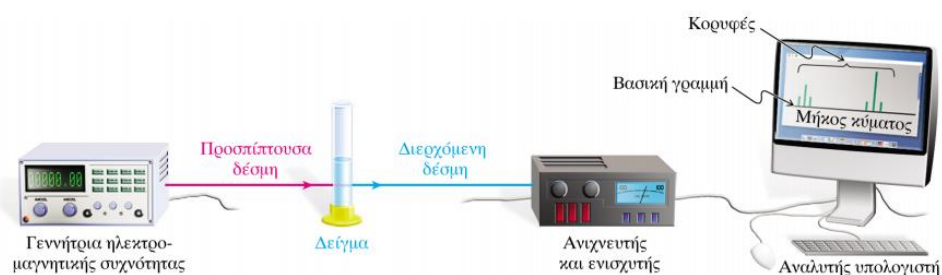
1. Ένα μαγνήτη για τη δημιουργία ισχυρού ομογενούς μαγνητικού πεδίου, με μεγάλη σταθερότητα στην περιοχή του δείγματος (Εικόνα 5.11). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται είτε μόνιμος μαγνήτης που εξασφαλίζει εξαιρετική σταθερότητα και ομοιογένεια, αλλά χωρίς δυνατότητα μεταβολής της έντασης, ή ηλεκτρομαγνήτης που απαιτεί ακριβά συστήματα σταθεροποίησης, αλλά με δυνατότητα μεταβολής της έντασης. Ο μαγνήτης επιτυγχάνει ως γνωστό το

διαχωρισμό των πυρήνων σε δύο ενεργειακές καταστάσεις, την  $\alpha$ -spin και  $\beta$ -spin.



Εικόνα 5.11: Μαγνήτης NMR

2. Τον πομπό ραδιοσυχνοτήτων που ακτινοβολεί το δείγμα σε διεύθυνση κάθετη προς το μαγνητικό πεδίο.
3. Τον υποδοχέα του δείγματος, που είναι συνήθως ένας γυάλινος σωλήνας ο οποίος περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του, ώστε να διασφαλίζεται ισοκατανομή μαγνητικού πεδίου στο δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο υποδοχέας συνδέεται με πηνίο, τόσο με την πηγή ακτινοβολίας, όσο και με το σύστημα ανίχνευσης.
4. Έναν ανιχνευτή, που είναι δέκτης ραδιοσυχνοτήτων και οποίος μετρά την απορροφούμενη από το δείγμα ενέργεια συντονισμού σε συνάρτηση με την ένταση του μαγνητικού πεδίου ή τη ραδιοσυχνότητα της ακτινοβολίας.
5. Το σύστημα καταγραφής του φάσματος και ολοκλήρωσης των κορυφών αυτού.



Εικόνα 5.12: Φασματοόμετρο NMR

## Φάσμα NMR

Σε ένα φάσμα NMR στον οριζόντιο άξονα καταγράφεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται, ενώ στον κατακόρυφο άξονα η ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό είδος πρωτονίου του μορίου. Τα περισσότερα «θωρακισμένα εμφανίζονται σε υψηλό μαγνητικό πεδίο ενώ τα λιγότερα «θωρακισμένα» σε χαμηλό μαγνητικό πεδίο.

Η ολοκλήρωση (integration) των φασματικών γραμμών δίνει σαφή ποσοτικό προσδιορισμό των πρωτονίων της ένωσης για κάθε φασματική γραμμή που αντιπροσωπεύουν (το «σκαλοπάτι» της ολοκλήρωσης μετράται είτε με βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί είτε με διαστημόμετρο). Τα φάσματα αυτά καλούνται “πρώτης τάξης” γιατί τα διακρίνουμε εύκολα της χημικές μετατοπίσεις και τις σταθερές σύζευξης με απλούς υπολογισμούς από τη δομή του μορίου. Η ολοκλήρωση των κορυφών, δηλαδή το εμβαδόν κάτω από την φασματική κορυφή, γίνεται στα νέα όργανα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αυτόματα με τη βοήθεια του υπολογιστή και δίδονται μεγαλύτερης ακρίβειας μετρήσεις. [13]

## **5.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζει την επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος σαρώνοντας τη με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως 0,5 keV με 40 keV). Ένα μικροσκόπιο τέτοιου είδους μπορεί να πετύχει πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση από ένα οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 10000 φορές μικρότερο από το ορατό φως. Έτσι, είναι εφικτή η μεγέθυνση μέχρι και 1,000,000 φορές, ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει μέχρι 2000 φορές.

Σε μια διάταξη SEM (Εικόνα 5.13), τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται θερμιονικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με ηλεκτρονικούς «φακούς» για το σχηματισμό της εικόνας. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία για παραγωγή μαγνητικού πεδίου και κατευθύνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων βάσει της δύναμης Lorentz. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος παράγοντας κάποιο σήμα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες

X, ηλεκτρόνια Auger) από το οποίο παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειάς του, τη σύστασή του καθώς και άλλες πληροφορίες όπως την ηλεκτρική του αγωγιμότητα.



*Εικόνα 5.13: Διάταξη SEM*

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλοεπιδράσουν με το δείγμα, χάνουν ενέργεια από σκεδάσεις και απορροφήσεις καθώς εισχωρούν στο εσωτερικό του, σε βάθος 100nm με 5μm από την επιφάνειά του. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης και την πυκνότητα του υλικού. Τα είδη των αλληλοεπιδράσεων που παρατηρούνται είναι ελαστική σκέδαση, ανελαστική σκέδαση που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα και εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ορατή και ακτίνες X) από τις διεγέρσεις και τις αποδιεγέρσεις των ατόμων του δείγματος.

Τόσο τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια όσο και η ακτινοβολία μπορούν να μετρηθούν από κατάλληλους ανιχνευτές. Η κηλίδα μιας οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων, και

κυρίως από τον αριθμό των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορούμε να κατασκευάσουμε μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. [14]



## **Βιβλιογραφία**

- [1] Β. Ζάσπαλης, Ανόργανα Στερεά: Δομή, Μορφολογία, Χαρακτηρισμός. Επιστήμη και τεχνολογία υλικών Ι. Θεσσαλονίκη : s.n.
- [2] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis: Fundamentals and applications to Polymer Science. s.l. : Wiley, 1995.
- [3] Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. Θεσσαλονίκη : s.n., 2006. 3.
- [4] Π. Πίσσης, Δ. Παπαδημητρίου, Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών. Αθήνα : ΕΜΠ, 2002.
- [5] Δ. Φραγκιαδάκης, Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμεριά υλικά. Αθήνα : s.n., 2006. Διδακτορική διατριβή.
- [6] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis. s.l. : Blackwell, 2008.
- [7] D. A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. [μεταφρ.] Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης Μ.Ι. Καραγιάννης. s.l. : Κωσταράκης, 2002.
- [8] Ι., Σμιτζής. Επιστήμη Πολυμερών. Αθήνα : s.n., 1994. σσ. 208-247,264-269,341-357.
- [9] Α. Δ. Ντόντος, Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση. s.l. : Κωσταράκης, 2002. σσ. 417-419.
- [10] Ν. Κουλουμπή, καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Ηλεκτροχημεία. Αθήνα : Συμεών, 2005.
- [11] R.L. Pecsok, L.-D. Shields, T. Cairns, I.G. McWilliam. Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση. Αθήνα : Γ.Α. Πνευματικού, 1980.
- [12] Θ.Καραγιάννης. Συμβολή στη μελέτη της διαμόρφωσης των εγκεφαλινών-Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (N.M.R.) οξυγόνου-17 και αζώτου-14. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων : s.n., 1989.
- [13] Σ. Λιοδάκης, Αναπλ.Καθηγητής Ε.Μ.Π. Αναλυτική Χημεία, Θέματα και Προβλήματα. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2001. σσ. 253-262.

[14] Σχολή, Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Εργαστηριακές ασκήσεις, Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Αθήνα : Ε.ΜΠ., 2010.

---

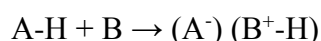
**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Α' - ΣΥΝΘΕΣΗ  
ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΙ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ**

---

### 6.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των εξής ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων: 2.Τ, 4.Τ, 6.Τ, 8.Τ, 10.Τ και 12.Τ. Για τη σύνθεσή τους πραγματοποιήθηκε αντίδραση εξουδετέρωσης, χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες αλειφατικές διαμίνες και το τереφθαλικό οξύ (TPA).

Γενικά, η σύνθεση ενός άλατος είναι ένα σύστημα 3 συστατικών, δηλαδή ενός οξέος μιας βάσης και ενός ή περισσότερων διαλυτών. Ένα αλάτι παρασκευάζεται με τη μεταφορά ενός πρωτονίου ( $H^+$ ) από ένα οξύ (Α) σε μία βάση (Β), όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Για να γίνει όμως εφικτή η σύνθεση ενός άλατος, ένας αριθμός εμπειρικών κανόνων πρέπει να εφαρμοστεί έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες προϋποθέσεις για την εξέλιξη της αντίδρασης.

### 6.2 Προϋποθέσεις και δυσκολίες για τη σύνθεση ενός ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος

#### Ο «κανόνας των τριών»

Η πρώτη προϋπόθεση, που ονομάζεται και «κανόνας των τριών», είναι η ύπαρξη διαφοράς τουλάχιστον τριών μονάδων στις σταθερές διάστασης ( $pK_a$ ) του οξέος και της βάσης. Δηλαδή,

$$pK_a (\text{βάσης}) - pK_a (\text{οξέος}) \geq 3$$

όπου η σταθερά διάστασης  $pK_a$  αναφέρεται στην ικανότητα μιας ιονισμένης ομάδας να δώσει ένα πρωτόνιο ( $H^+$ ) σε ένα υδατικό διάλυμα.

Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των τιμών των σταθερών διάστασης τόσο μεγαλύτερη πιθανότητα υπάρχει να σχηματιστεί το άλας. [1]

### Διαλυτότητα διαμίνης-δραστικότητα

Είναι γεγονός ότι όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα της διαμίνης, τόσο μειώνεται η δραστικότητα και η διαλυτότητά της στο νερό. Επομένως, για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση του διοξέος και της διαμίνης, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι κατάλληλες συνθήκες, που θα επιτρέπουν στην ασθενή βάση, δηλαδή στη διαμίνη με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, να αντιδράσει.

Σύμφωνα με τους Stephenson et al. το διάλυμα των αντιδρώντων θα πρέπει να βρίσκεται στο κατάλληλο pH, για να οδηγείται η αντίδραση προς το σχηματισμό του άλατος και όχι προς το σχηματισμό της ελεύθερης βάσης. Ακόμα υπάρχει μια τιμή pH, η  $pH_{max}$ , όπου για τιμές pH μεγαλύτερες από αυτή η διαλυτότητα της αμίνης είναι περιορισμένη επομένως δεν ευνοείται η αντίδραση. Για τιμές μικρότερες από τη  $pH_{max}$  ευνοείται η αντίδραση του οξέος και της ασθενούς βάσης προς σχηματισμό άλατος.

Επομένως, στο  $pH_{max}$  αν συνυπάρχουν στερεή αμίνη και στερεό άλας σε ισορροπία σε ένα κορεσμένο διάλυμα, συγκεκριμένης θερμοκρασίας και πίεσης, η προσθήκη μικρής ποσότητας οξέος ή βάσης δεν θα επηρεάσει το pH ή τη συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα, έως ότου προστεθεί αρκετή ποσότητα, έτσι ώστε να παραμείνει μια από τις δύο στερεές φάσεις. Σε αυτό το σημείο, δηλαδή στο  $pH_{max}$ , εμφανίζεται η μέγιστη διαλυτότητα, εξαιτίας της κοινής συνεισφοράς και της ελεύθερης διαμίνης και του σχηματιζόμενου άλατος.

Παρόλα αυτά, η προσθήκη μικρής ποσότητας οξέος ή βάσης για τιμές μικρότερες ή μεγαλύτερες από το  $pH_{max}$  μπορεί να μεταβάλλει την ισορροπία της αντίδρασης και να ελέγξει το προϊόν της. [2]

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, η παρασκευή των αλάτων πραγματοποιήθηκε με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με τη φύση της διαμίνης. Όσο πιο μικρή ανθρακική αλυσίδα είχαν οι διαμίνες τόσο πιο δραστικές ήταν, επομένως τόσο πιο εύκολη ήταν η παρασκευή του αντίστοιχου άλατος. Όσο όμως αύξανε το μήκος της αλυσίδας των διαμινών τόσο δυσχεραίνονταν η παρασκευή των αλάτων, λόγω της μειωμένης δραστικότητάς τους. Επομένως, στην πρώτη περίπτωση ακολουθήθηκε η μέθοδος του Gaymans ενώ στη δεύτερη των Novitsky et al..

### Δυσδιαλυτότητα τερεφθαλικού οξέος στο νερό

Το πρόβλημα που εμφανίζεται στις αντιδράσεις μιας αλειφατικής διαμίνης και ενός αρωματικού διοξέος, συνήθως του τερεφθαλικού, είναι η δυσδιαλυτότητα του τελευταίου στο νερό. Γενικά, η αντίδραση αυτή πραγματοποιούνται με τεχνική διαλυμάτων των αντιδρώντων, δηλαδή υδατικού διαλύματος της διαμίνης και υδατικού αιωρήματος του τερεφθαλικού. Με αυτή όμως την τεχνική η απόδοση της αντίδρασης δεν ήταν υψηλή διότι πολύ μικρή ποσότητα τερεφθαλικού οξέος είχε αντιδράσει.

Σύμφωνα με τον Gaymans, η σύνθεση ενός ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος πραγματοποιείται με προσθήκη στερεού TPA σε διάλυμα αλειφατικής διαμίνης. Με την τεχνική αυτή δεν απαιτείται η διάλυση του τερεφθαλικού οξέος σε κάποιο διαλύτη, πιθανόν ακριβό, πριν την προσθήκη του στο διάλυμα της διαμίνης. Έτσι, εξαιτίας της χρήσης μόνο του νερού ως διαλύτη η αντίδραση πραγματοποιείται με πιο οικονομικό τρόπο. Ακόμα, με τη σταδιακή προσθήκη του TPA, δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στην αντίδραση να λάβει χώρα, ανάλογα πάντα με τη δραστικότητα της διαμίνης. Στην παρασκευή του άλατος PA 4.T, σύμφωνα με τον Gaymans, ενώ αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύματος, εξαιτίας του εξώθερμου της αντίδρασης, το διάλυμα της αμίνης πρέπει να είναι σε τέτοιο βαθμό αραιό έτσι ώστε το άλας που θα δημιουργείται να είναι διαλυτό σε αυτό. [3]

Τα άλατα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική του Gaymans ήταν αυτά που προέρχονταν από αλειφατικές διαμίνες με μικρό μήκος αλυσίδας, δηλαδή το 2.T, 4.T, 6.T και 8.T. Οι διαμίνες των αλάτων αυτών έχουν μικρό μήκος ανθρακικής αλυσίδας, επομένως με τη μέθοδο του Gaymans αποφεύγεται η θέρμανσή τους και ταυτόχρονα η απώλειά τους από το σύστημα. Τα υπόλοιπα άλατα δηλαδή το 10.T και 12.T παρασκευάστηκαν με την τεχνική των Novitsky et al.

Σύμφωνα με τους Novitsky et al., ισομοριακές ποσότητες διαμίνης με μεγάλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας και διοξέος, μαζί με κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού, αναμειγνύονται και θερμαίνονται έως ότου βράσουν. Ύστερα, με προσθήκη ορισμένης ακόμα ποσότητας νερού, το διάλυμα αφού γίνει διαυγές απομακρύνεται από τη θέρμανση. Στη συνέχεια, αφού το διάλυμα κρυώσει, προστίθεται σε αυτό κατάλληλη αλκοόλη και ψύχεται περαιτέρω. [4]

Με αυτή την τεχνική παρασκευάστηκαν τα άλατα, των οποίων η διαμίνη είχε μεγάλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας.

### 6.3 Σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων

#### Αντιδραστήρια

Πίνακας 6.1: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

Αντιδραστήριο	Εταιρία προμήθευσης	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	Mr (g/mol)
TPA	Merck Germany	300	-	166.13
C2-διαμίνη	Fluca	8	116	60.1
C4-διαμίνη	Sigma-Aldrich	27.5	159	88.15
C6-διαμίνη	Sigma-Aldrich	39-42	205	116.21
C8-διαμίνη	Acros Organics	52	225	144.26
C10-διαμίνη	Sigma-Aldrich	61.5	140	172.13
C12-διαμίνη	Sigma-Aldrich	68	-	200.36

Αρχικά σχηματίζεται υδατικό διάλυμα της διαμίνης και στη συνέχεια πραγματοποιείται σταδιακή προσθήκη τереφθαλικού οξέος. Όταν λάβει χώρα η αντίδραση εξουδετέρωσης το διάλυμα του σχηματιζόμενου πια άλατος είναι διαυγές. Επειδή, η συγκεκριμένη αντίδραση είναι έντονα εξώθερμη, στη διάταξη χρησιμοποιείται πάντα ψυκτήρας. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα από 1,5-3 ώρες, ανάλογα με το είδος της διαμίνης. Το διάλυμα ψύχεται overnight και σχηματίζονται κρύσταλλοι άλατος. Στη συνέχεια διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται για 4 ώρες στους 50°C. Ανάλογα με τη δραστηριότητα της διαμίνης επιλέγονται διαφορετικοί τρόποι διαχείρισής της και εφαρμόζεται είτε θέρμανση είτε ψύξη, αν η ίδια είναι δυσδιάλυτη στο απιονισμένο νερό ή πολύ πτητική αντίστοιχα.

#### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 2.T

Για τη σύνθεση του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 2.T, αρχικά ζυγίστηκαν ποσότητες τереφθαλικού οξέος και αιθυλενοδιαμίνης σε στοιχειομετρική αναλογία. Δηλαδή, για την παρασκευή 15,45 gr άλατος χρησιμοποιήθηκαν 4,45 gr διαμίνη και 11 gr τереφθαλικό οξύ. Επειδή η αιθυλενοδιαμίνη είναι πολύ πτητική, σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος ήταν σε υγρή μορφή, η αντίστοιχη ποσότητα λήφθηκε με τη βοήθεια σιφωνίου των 5ml. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε αιώρημα τερεφθαλικού οξέος σε 200ml απιονισμένο νερό, σε σφαιρική φιάλη των 250 ml, η οποία ήταν τοποθετημένη σε παγόλουτρο (6-7°C). Ο ρόλος που διαδραμάτισε το παγόλουτρο ήταν η ελάχιστη απώλεια ψυχρής διαμίνης, η οποία αν ερχόταν σε επαφή με πιο θερμό διάλυμα υπήρχε περίπτωση να εξατμιστεί και να χαθεί σημαντική ποσότητα, με την οποία δεν θα ικανοποιούνταν η στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων.

Τα 5 ml ψυχρής διαμίνης προστέθηκαν στο αιώρημα τερεφθαλικού οξέος, μαζί με άλλα 40 ml κρύου νερού και όταν πια άρχισε να διαυγάζει το διάλυμα, αφαιρέθηκε το παγόλουτρο. Πριν την αφαίρεση του παγόλουτρου είχε προστεθεί άλλο 1 ml διαμίνης έτσι ώστε να αναπληρώσει τυχόν απώλειές της.

Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος είχε φτάσει τους 20°C, ανεβάσαμε τη θερμοκρασία στους 35°C, με σκοπό να βοηθήσουμε την εξέλιξη της αντίδρασης. Με τη απόλυτη διαύγαση του διαλύματος, σταματήσαμε την θέρμανση και την ανάδευσή του και το τοποθετήσαμε στο ψυγείο overnight. Την επόμενη μέρα το άλας δεν είχε καταβυθιστεί εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας νερού, επομένως προστέθηκε στο διάλυμα διπλάσια ποσότητα 2-ισοπροπανόλης (480ml). Οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν ήταν μικρού μεγέθους και λήφθηκαν από το διάλυμα με διήθηση υπό κενό και ξήρανση στους 50°C για 4 ώρες.

#### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 4.T

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετήθηκαν 8,81 gr TMD (0,1mol), 1% περίσσεια (0,088 gr) της ίδιας διαμίνης και 150 ml απιονισμένο νερό, σε λουτρό στους 25°C. Στη διάταξη τοποθετήθηκε και ψυκτήρας εξαιτίας του εξώθερμου της αντίδρασης καθώς και της υψηλής πτητικότητας της διαμίνης. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε ανάδευση και όταν διαλύθηκε πλήρως η διαμίνη, ξεκίνησε η σταδιακή προσθήκη TPA, του οποίου η ποσότητα βρισκόταν σε στοιχειομετρική αναλογία με αυτή της διαμίνης. Έτσι, 16,61 gr TPA προστέθηκαν στο υδατικό διάλυμα διαμίνης κατά τη διάρκεια 2 ωρών. Όταν το διάλυμα διαύγασε εντελώς τότε απομακρύνθηκε από την ανάδευση. Το άλας καταβυθίστηκε με μη διαλύτη (350ml, 2-ισοπροπανόλη) και τοποθετήθηκε στο ψυγείο overnight. Την επόμενη μέρα είχαν σχηματιστεί κρύσταλλοι μεγαλύτερου μεγέθους από του άλατος PA 2.T, οι οποίοι παραλήφθηκαν με διήθηση

υπό κενό και ξήρανση στους 50°C για 4 ώρες. Η απόδοση του συγκεκριμένου άλατος έφτασε το 54,7%.

#### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 6.T

Για τη σύνθεση του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 6.T χρησιμοποιήθηκαν, 11,62gr (0,1 mol) HMD και 16,61gr (0,1 mol) TPA. Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετήθηκε η εξαμεθυλενοδιαμίνη καθώς και 150 ml απιονισμένο νερό. Το υδατικό διάλυμα της διαμίνης τοποθετήθηκε στην ανάδευση έως ότου η διαμίνη να διαλυθεί πλήρως και να σχηματιστεί ένα διαυγές διάλυμα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η προσθήκη του τερεφθαλικού οξέος, σταδιακά, ενώ το διάλυμα συνέχιζε να αναδεύεται. Ύστερα από την ολοκλήρωση της προσθήκης του TPA, ακολούθησε η διαύγαση του διαλύματος και η αναμονή περίπου 2-3 ωρών για την ολοκλήρωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο overnight και την επόμενη μέρα είχαν δημιουργηθεί αρκετοί κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους σε σχέση με τα προηγούμενα αλάτια. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό και ξήρανση στους 50°C για 4 ώρες. Επειδή όμως αρκετή ποσότητα άλατος είχε παραμείνει στο διήθημα, η υπόλοιπη ποσότητα λήφθηκε με προσθήκη 2-ισοπροπανόλης σε αναλογία 3:1 (2-ισοπροπανόλη: διήθημα). Η τελική απόδοση ήταν περίπου 100%.



*Εικόνα 6.1: Κρύσταλλοι άλατος 6.T ύστερα από overnight ψύξη*



### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 8.T

Σε σφαιρική φιάλη των 250ml τοποθετήθηκε υδατικό διάλυμα 1,723gr οκταμεθυλενοδιαμίνης με 200ml απιονισμένο νερό. Η φιάλη ήταν τοποθετημένη σε θερμαινόμενο λουτρό υπό ανάδευση στους 55°C. Μετά την πλήρη διάλυση της διαμίνης στο απιονισμένο νερό ακολούθησε η σταδιακή προσθήκη τερεφθαλικού οξέος. Η προσθήκη κάθε ποσότητας TPA συνοδευόταν από αναμονή έως ότου το διάλυμα να ξαναγίνει διαυγές. Ύστερα από την προσθήκη όλης της ποσότητας TPA, το διαυγές διάλυμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς παύση της ανάδευσης, ούτως ώστε να γίνει εμφανής η εξέλιξη της αντίδρασης. Αφού το διάλυμα παρέμεινε διαυγές ακόμα και με την ψύξη του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετήθηκε στο ψυγείο overnight. Την επόμενη μέρα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κρυστάλλων, τους οποίους παραλάβαμε με διήθηση υπό κενό και ξήρανση στους 50°C για 4 ώρες. Η απόδοση του συγκεκριμένου άλατος έφτασε περίπου το 64%.



*Εικόνα 6.2: Κρύσταλλοι άλατος 8.T ύστερα από ξήρανση*

### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 10.T

Σε γυάλινο αντιδραστήρα του 1L προστέθηκαν 4,95 gr δεκαμεθυλενοδιαμίνης, 4,23 gr τερεφθαλικού οξέος και 250ml απιονισμένο νερό. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε στην ανάδευση με επιβολή θερμότητας (78°C), ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν συνεχόμενες μετρήσεις του pH. Το διοξύ προστέθηκε λίγα λεπτά αργότερα από τη

διαμίνη, και αυτό για να παρατηρηθεί η τιμή του pH του υδατικού διαλύματος της διαμίνης. Στη συνέχεια προστέθηκαν άλλα 250ml ζεστό απιονισμένο νερό και 1% διαμίνη για να εξισορροπήσει τυχόν απώλειες. Ο αντιδραστήρας απομακρύνθηκε από τη θέρμανση και ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όταν το pH έφτασε το 7,8-7,9. Έπειτα, προστέθηκαν 300ml ισοπροπανόλης και τοποθετήθηκε στο ψυγείο. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό για την απομόνωση των κρυστάλλων του άλατος και ξήρανσή τους στους 50°C για 4 ώρες. Η απόδοση του άλατος 10.T κυμάνθηκε από 92,9-95,2 %.



Εικόνα 6.3: Σύνθεση άλατος 10.T κατά την εξέλιξη της αντίδρασης

### Σύνθεση ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA 12.T

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500ml προστέθηκαν 5gr δωδεκαμεθυλενοδιαμίνης και 200 ml απιονισμένο νερό. Η σφαιρική τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 80 °C με ανάδυσση έως ότου διαλυθεί η διαμίνη. Επειδή όμως η συγκεκριμένη διαμίνη έχει μικρή διαλυτότητα στο απιονισμένο νερό, ουσιαστικά δεν διαλύθηκε αλλά δημιουργήθηκαν δυο φάσεις διασπαρμένες η μία στην άλλη. Το τερεφθαλικό οξύ κατά τη διάρκεια της «διάλυσης» της διαμίνης ήταν τοποθετημένο σε φούρνο στους 80 °C, έτσι ώστε κατά την προσθήκη του να μην επανακαταβυθίζει τη διαμίνη και να μη δυσχεραίνει την

αντίδραση. Ύστερα από τη σταδιακή προσθήκη όλης της ποσότητας του ΤΡΑ προστέθηκαν ακόμα 100 ml ζεστό απιονισμένο νερό στο διάλυμα, καθώς και 1% περίσσεια διαμίνης. Το διάλυμα διαύγασε αλλά όταν σταματήσαμε τη θέρμανση έγινε θολό. Παρόλα αυτά τοποθετήθηκε στο ψυγείο overnight και την επόμενη μέρα οι μικροί κρύσταλλοι που είχαν σχηματιστεί απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό και ξήρανσή στους 50°C για 4 ώρες.



*Εικόνα 6.4: Διάταξη παρασκευής άλατος 12.T*

#### **6.4 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων**

Ύστερα από τη σύνθεση των αλάτων των ημιαρωματικών πολυαμιδίων προχωρήσαμε στον χαρακτηρισμό τους, ο οποίος κρίνεται απαραίτητος για την πιστοποίηση του είδους και της ποιότητας του άλατος. Έτσι, ο χαρακτηρισμός των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με τους παρακάτω τρόπους.

1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης
2. Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων (DSC, TGA)

### 3. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων

#### 6.4.1. Προσδιορισμός μαζικής απόδοσης

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σταθμικών αποδόσεων των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 6.2: Αποδόσεις παρασκευασθέντων αλάτων

<b>ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΑ ΑΛΑΤΑ</b>	<b>ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ</b>
2.T	31%
4.T	55%
6.T	100%
8.T	64%
10.T	95%
12.T	90%

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι το πιο επιτυχημένο πείραμα, ήταν η σύνθεση του άλατος 6.T. Η παρασκευή του άλατος 6.T, δεν αντιμετώπισε ιδιαίτερες δυσκολίες και αυτό γιατί η εξαμεθυλενοδιαμίνη, είναι ευδιάλυτη στο νερό, δεν είναι τόσο πτητική ώστε να διαφεύγει αρκετή ποσότητα και να διαταράσσεται η στοιχειομετρική αναλογία και επίσης είναι αρκετά δραστική έτσι ώστε να αντιδρά πολύ γρήγορα με το τερεφθαλικό οξύ. Τα στοιχεία αυτά της συγκεκριμένης διαμίνης οφείλονται για τη μεγάλη σταθμική απόδοση του άλατος 6.T.

Οι αμέσως επόμενες μεγαλύτερες αποδόσεις, εμφανίστηκαν στα άλατα 10.T και 12.T, στα οποία ακόμα και με μικρή προσθήκη μη διαλύτη, καταβυθίστηκε μεγάλη ποσότητα άλατος. Το γεγονός αυτό οφείλεται, στη δυσδιαλυτότητα των αλάτων, τα οποία έχουν προέλθει από αλειφατικές διαμίνες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, στο νερό. Επομένως, η καταβύθισή τους σε σχέση με ένα άλας μικρής ανθρακικής αλυσίδας όπως το 2.T, το οποίο είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, είναι πολύ πιο εύκολη.

Τα υπόλοιπα άλατα παρουσίασαν μικρότερες αποδόσεις. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στο ότι δεν παραλήφθηκαν οι ποσότητες άλατος οι οποίες δεν είχαν καταβυθιστεί με απλή ψύξη. Εάν ακολουθούνταν η μέθοδος της προσθήκης μη διαλύτη

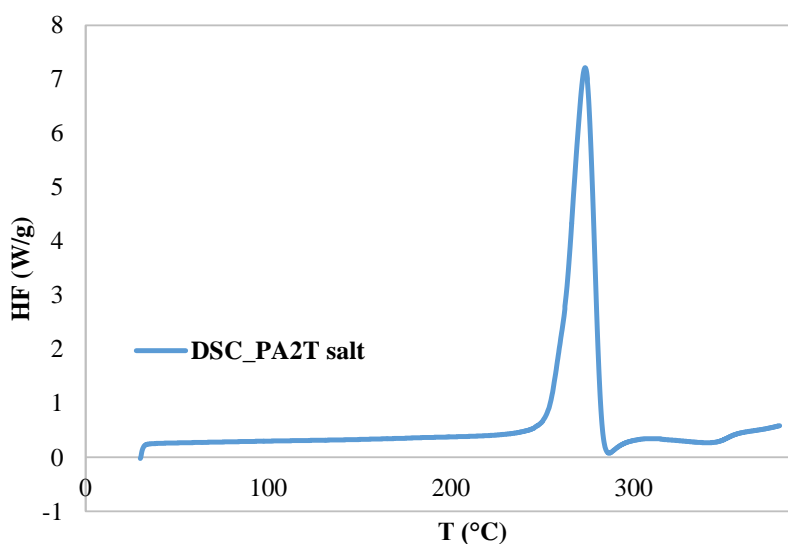
σε αναλογία 3:1 (μη διαλύτη: διαλύματος), θα μπορούσε να είχαν παραληφθεί μεγαλύτερες ποσότητες άλατος. Παρόλα αυτά ο μη διαλύτης, δηλαδή η ισοπροπανόλη, είναι ακριβός και η χρήση του ήταν περιορισμένη.

#### 6.4.2 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με Διαφορική Θερμιδομετρία

##### Σάρωσης

##### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 2.T

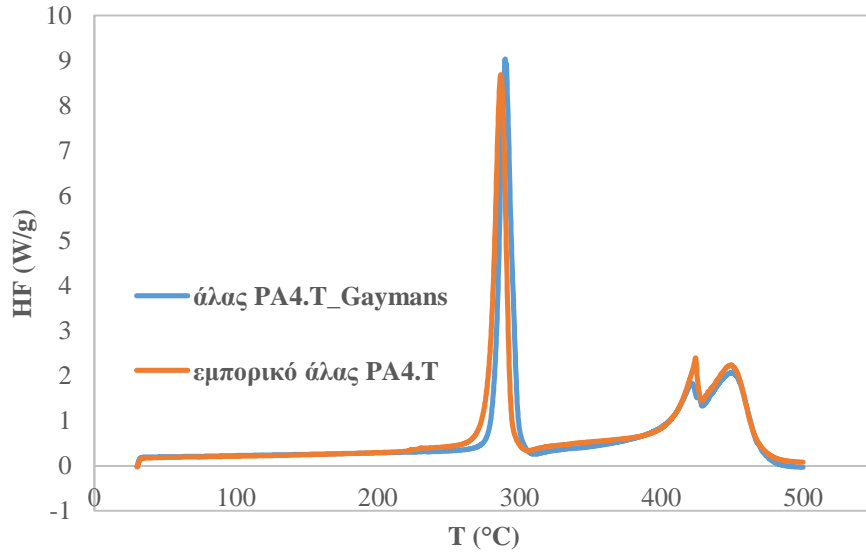
Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.1), παρουσιάζεται το θερμογράφημα DSC του πολυαμιδικού άλατος PA 2.T. Το συγκεκριμένο διάγραμμα εμφανίζει μια μόνο κορυφή στους 269,27°C, η οποία ταυτίζεται με το σημείο τήξης του.



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα DSC άλατος 2.T

##### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 4.T

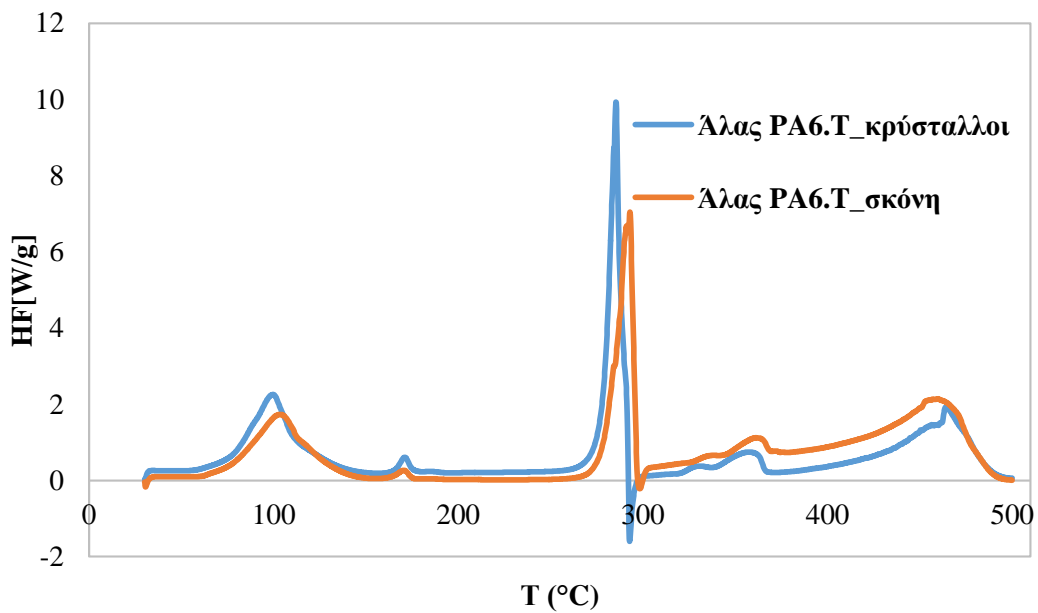
Από το θερμογράφημα του ημιαρωματικού άλατος PA4.T (Σχήμα 6.2), προκύπτει πως το συγκεκριμένο άλας τήκεται στους 283,27°C. Η καμπύλη του παρασκευασμένου άλατος με τη μέθοδο Gaymans, ταυτίζεται σχεδόν απόλυτα με την καμπύλη του εμπορικού άλατος. Είναι, γεγονός πως και τα δύο άλατα τήκονται σε παρόμοιες θερμοκρασίες και εμφανίζουν ακόμα μια κορυφή το καθένα στην θερμοκρασιακή περιοχή των 400°C. Οι κορυφές αυτές πιθανόν να οφείλονται στην τήξη και στην αποδόμηση των σχηματιζόμενων πολυμερών κατά τη τήξη των αλάτων.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα DSC άλατος 4.T

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 6.T

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.3) παρουσιάζεται η συμπεριφορά του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος 6.T, κάτω από τις συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



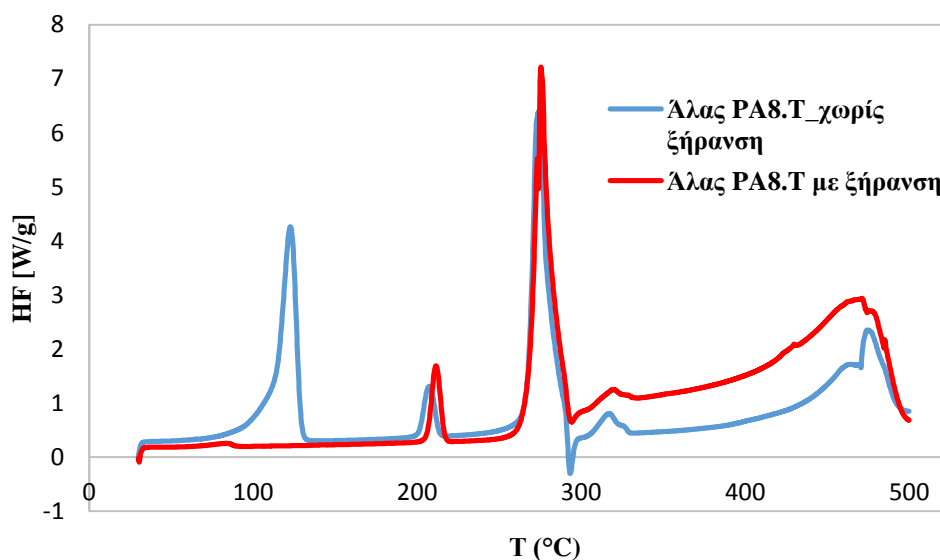
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα DSC άλατος 6.T

Για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του 6.T χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα. Το πρώτο δείγμα (κρύσταλλοι) είχε απομονωθεί μόνο με overnight ψύξη, ενώ το δεύτερο (σκόνη) με προσθήκη μη διαλύτη (ισοπροπανόλης) του άλατος.

Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στα διαγράμματα αντιστοιχεί στην υγρασία που περιέχουν τα δύο δείγματα. Παρατηρείται ότι, οι κρύσταλλοι περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από τη σκόνη. Η πιο έντονη κορυφή αντιστοιχεί στο σημείο τήξης των δειγμάτων. Η κορυφή των κρυστάλλων αποκλίνει ελαφρώς από αυτή της σκόνης, εξαιτίας του γεγονότος ότι απομακρύνεται περισσότερο νερό λόγω της κρυσταλλικής τους δομής. Η αμέσως επόμενη κορυφή, δηλαδή αυτή που εμφανίζεται κοντά στους 400°C, πιθανόν να αντιστοιχεί στον πολυμερισμό των δειγμάτων. Στο διάγραμμα παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές στους 370°C και κοντά στους 500°C, οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην τήξη και στην αποδόμηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς, αντίστοιχα.

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 8.T

Στο επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 6.4) παρουσιάζεται το θερμόγραμμα DSC του άλατος 8.T, για δύο δείγματα, όπου το ένα περιέχει υγρασία, ενώ το άλλο έχει ξηρανθεί για 4 ώρες στους 50°C.



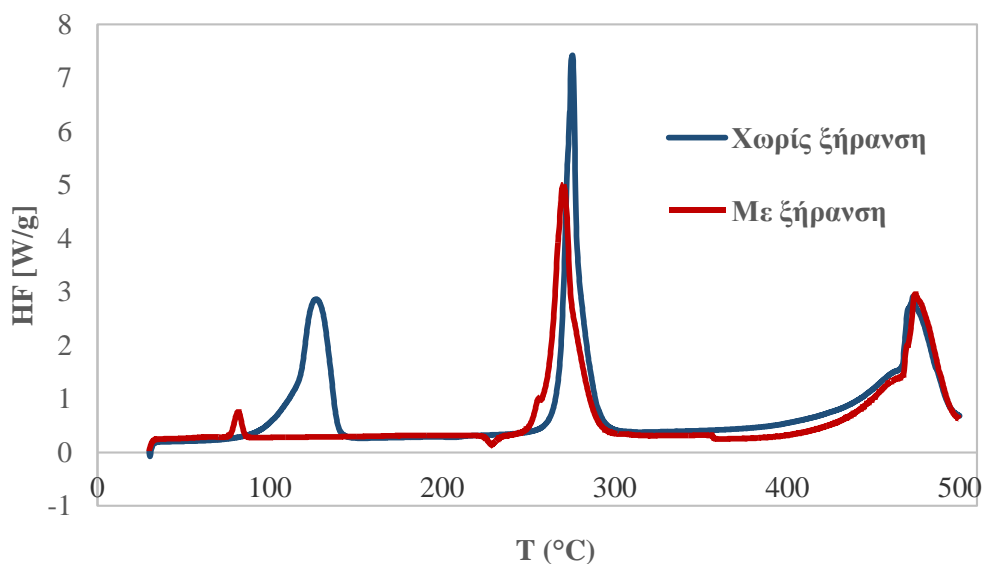
Σχήμα 6.4: Διάγραμμα DSC άλατος 8.T

Στο θερμόγραμμα του 8.Τ παρατηρούνται οι αντίστοιχες κορυφές με αυτές του 6.Τ. Η πρώτη κορυφή, του 8.Τ με υγρασία, αντιστοιχεί στην ποσότητα υγρασίας που περιέχεται σε αυτό. Η έντονη κορυφή, αντιστοιχεί στο σημείο τήξης των αλάτων, η αμέσως επόμενη στην τήξη του σχηματιζόμενου πολυμερούς και η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στους 500°C αντιστοιχεί στην αποδόμησή του.

Τα σημεία τήξης των δύο δειγμάτων σχεδόν ταυτίζονται, ενώ το ξηραμένο άλας απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για να πολυμεριστεί και επομένως για να τηχθεί το πολυμερές που σχηματίστηκε. Παρόλα αυτά οι διαδικασίες αυτές πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες θερμοκρασίες.

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 10.Τ

Το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 6.5) αντιστοιχεί στο θερμόγραμμα DSC του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος 10.Τ. Όπως παρατηρείται, τα δύο δείγματα που εξετάστηκαν, δηλαδή ένα με υγρασία και ένα ύστερα από ξήρανση, εμφανίζουν παρόμοια διαγράμματα. Οι όποιες διαφορές εμφανίζονται στα θερμογράμματα των δύο δειγμάτων, πιθανόν να οφείλονται στην περιεχόμενη υγρασία.



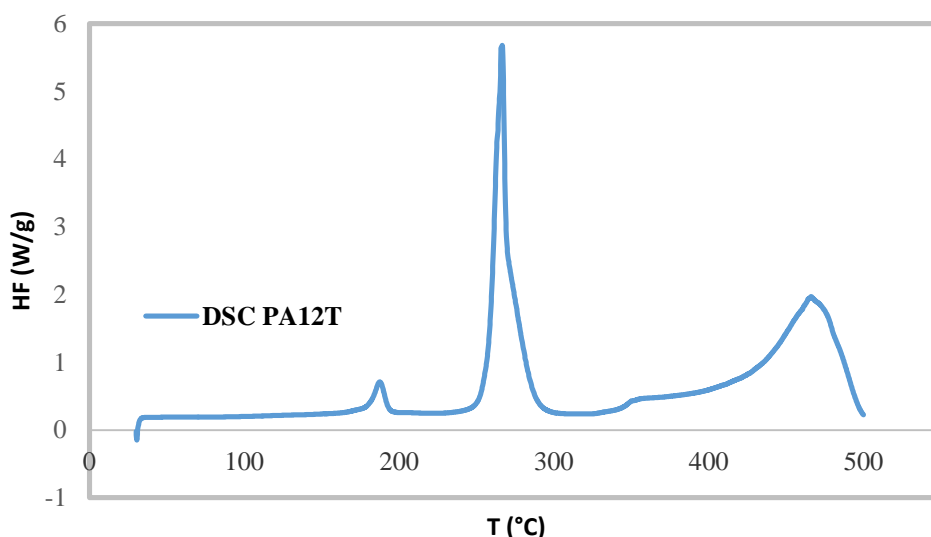
Σχήμα 6.5: Διάγραμμα DSC άλατος 10.Τ



Συνεπώς, το σημείο τήξης του άλατος 10.T εμφανίζεται κοντά στους 265°C και η αποδόμηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς κοντά στους 500°C. Η πρώτη κορυφή του κάθε διαγράμματος αντιστοιχεί στην περιεχόμενη υγρασία.

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 12.T

Στο επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 6.6), παρουσιάζεται η καμπύλη DSC του ημιαρωματικού άλατος PA12.T. Το άλας 12.T, εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή στους 264,56°C και άλλη μία μετά τους 400°C. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του άλατος, δηλαδή στο σημείο απομάκρυνσης νερού εξαιτίας του πολυμερισμού του άλατος, και η δεύτερη πιθανόν να αντιστοιχεί στο σημείο αποδόμησης του παραγόμενου πολυμερούς.



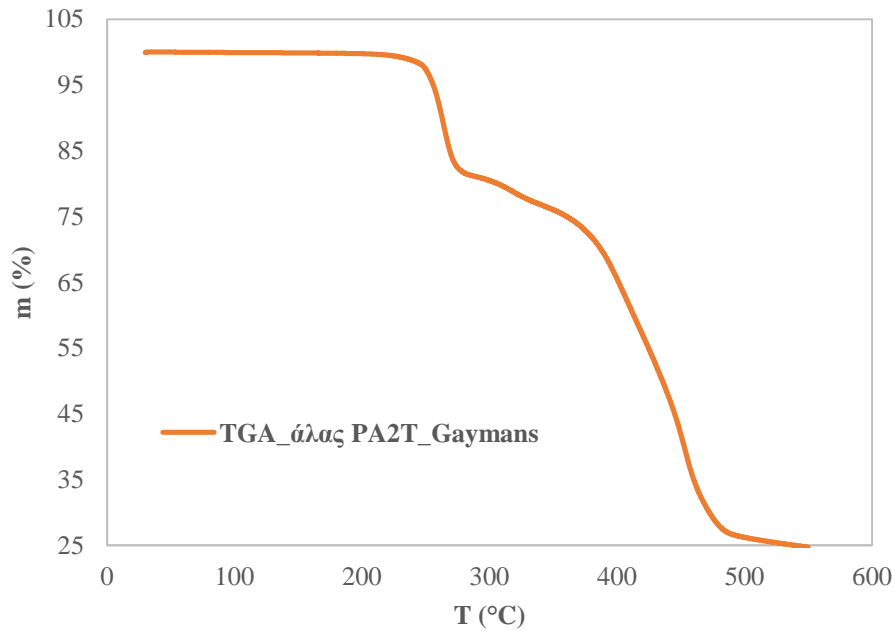
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα DSC άλατος 12.T

### **6.4.3 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων με χρήση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης**

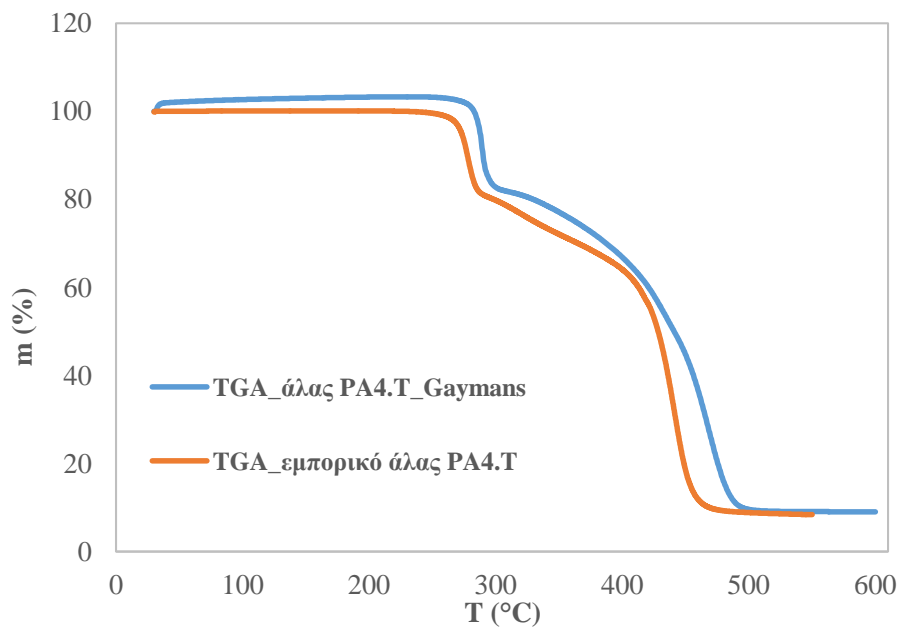
#### Ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα 2.T και 4.T

Στα διαγράμματα (Σχήμα 6.7 και 6.8) των γραφημάτων TGA των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων 2.T και 4.T, μας δίνεται η δυνατότητα να παρατηρήσουμε τα θερμοκρασιακά εύρη της θερμικής αποδόμησης των αλάτων καθώς και τα θερμοκρασιακά σημεία κατάρρευσης της κρυσταλλικής τους δομής.

Τα θερμοκρασιακά εύρη παρατηρούνται στην δεύτερη κατά σειρά εμφάνισης έντονη απώλεια μάζας, ενώ η κατάρρευση των κρυσταλλικών δομών εμφανίζεται όπως είναι αναμενόμενο σε μικρότερη θερμοκρασία, επομένως νωρίτερα.



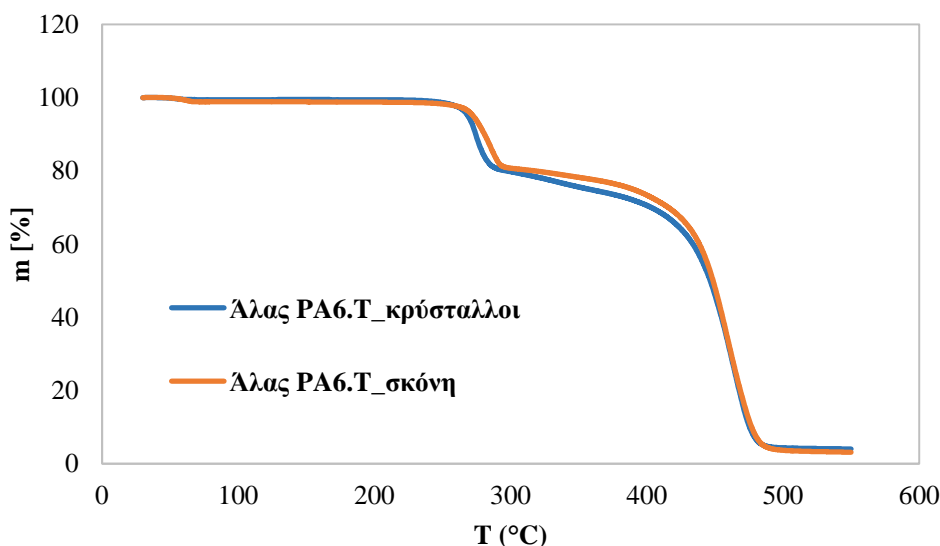
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα TGA άλατος PA 2.T



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα TGA άλατος PA 4..T

### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 6.T

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.9), παρουσιάζεται το θερμογράφημα TGA, δύο δειγμάτων του 6.T. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα δύο δείγματα έχουν παραληφθεί με διαφορετικό τρόπο, το ένα με ψύξη και το άλλο με προσθήκη μη διαλύτη, παρόλα αυτά δεν παρατηρείται σχεδόν καμία διαφορά στις καμπύλες τους.



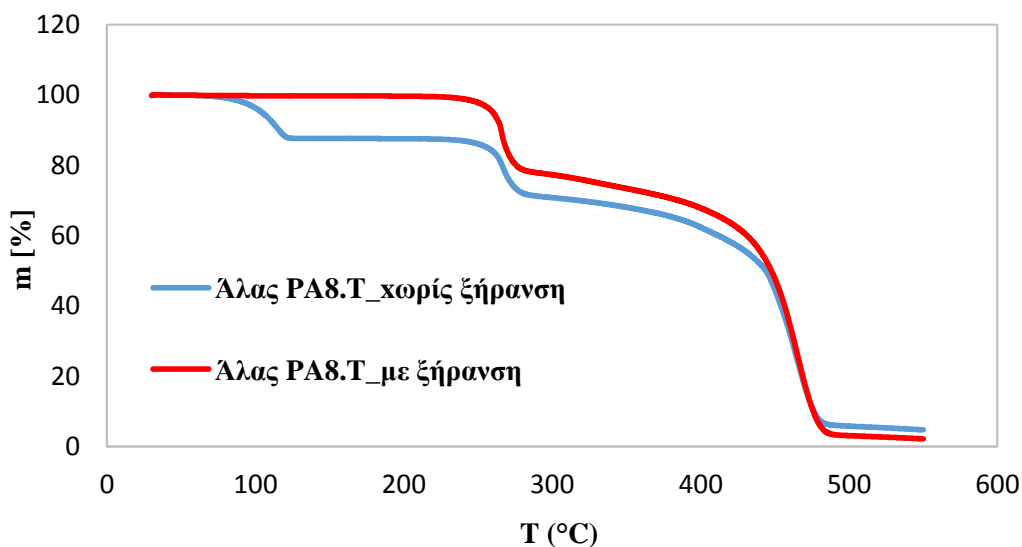
Σχήμα 6.9: Διάγραμμα TGA άλατος 6.T

Στο διάγραμμα, παρατηρείται αποικοδόμηση δύο σταδίων. Η πρώτη εμφανίζεται σε θερμοκρασία 287°C και αντιστοιχεί στην κατάρρευση της κρυσταλλικής δομής του άλατος, ενώ η δεύτερη εμφανίζεται περίπου στους 400°C και πρόκειται για την αποικοδόμηση του πολυμερούς που σχηματίζεται.

### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 8.T

Στο επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 6.10), παρουσιάζεται η συμπεριφορά του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος 8.T, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου TGA που αναφέρθηκαν. Τα δύο δείγματα που συγκρίθηκαν είναι ένα με υγρασία και ένα ύστερα από ξήρανση 4 ωρών στους 50°C.

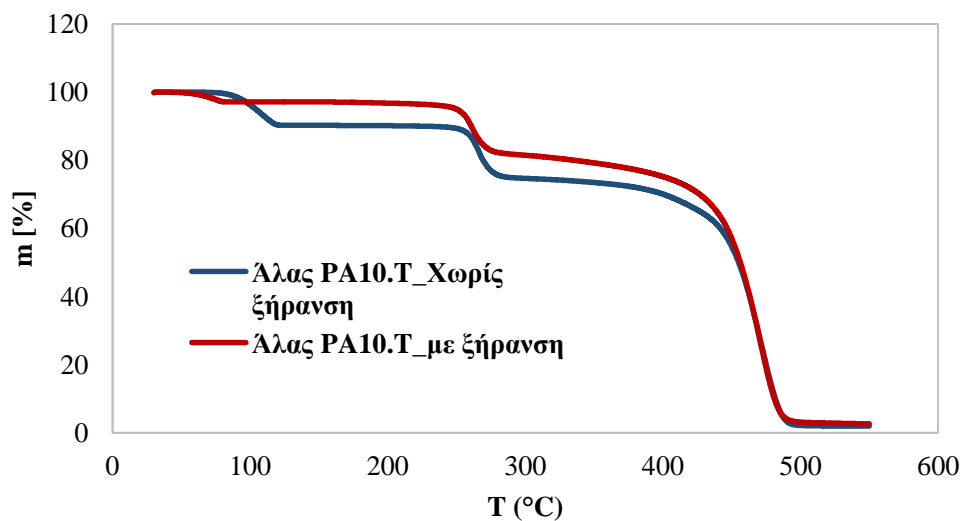
Το δείγμα με την υγρασία εμφανίζει ένα ακόμα στάδιο έντονης απώλειας μάζας, εκτός από τα 2 κοινά με το ξηραμένο, το οποίο οφείλεται στην περιεχόμενη υγρασία και παρατηρείται στους 116,29°C. Τα δύο επόμενα στάδια παρουσιάζουν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους από δείγμα σε δείγμα και αντιστοιχούν στην αποικοδόμηση της κρυσταλλικής δομής και στο σχηματιζόμενο πολυαμιδίου.



Σχήμα 6.10: Διάγραμμα TGA άλατος 8.T

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 10.T

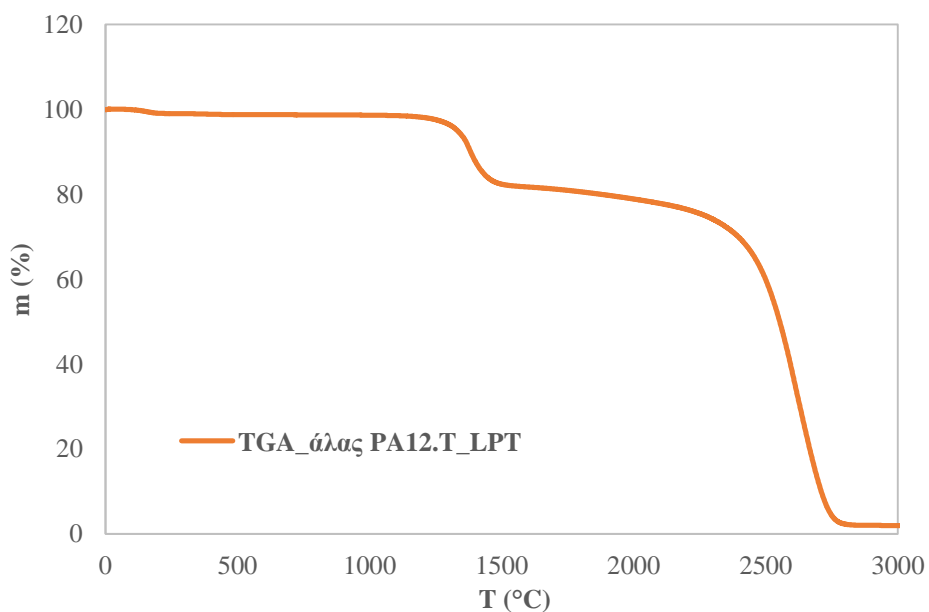
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το θερμογράφημα (Σχήμα 6.11) δύο δειγμάτων του 10.T, όπου το ένα περιέχει υγρασία ενώ το άλλο έχει ξηρανθεί στους 5°C για 4 ώρες. Τα δύο δείγματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, εκτός από την εμφάνιση της υγρασίας του ενός κοντά στους 90°C. Το πρώτο στάδιο αποικοδόμησης του άλατος 10.T, πραγματοποιείται στους 265°C και αφορά τη κατάρρευση της κρυσταλλικής του δομής. Το δεύτερο στάδιο αποικοδόμησής του εμφανίζεται κοντά στους 400-404°C και προκύπτει από την αποικοδόμηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς.



Σχήμα 6.11: Διάγραμμα TGA άλατος 10.T

#### Ημιαρωματικό πολυαμιδικό άλας 12.T

Στο θερμογράφημα του ημιαρωματικού άλατος 12.T (Σχήμα 6.12) που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, παρατηρούνται 2 περιοχές έντονης απώλειας μάζας. Η πρώτη περιοχή οφείλεται στην κατάρρευση της κρυσταλλικής δομής του άλατος, ενώ η δεύτερη στο θερμοκρασιακό εύρος θερμικής αποδόμησης του άλατος.



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα TGA άλατος PA 12.T

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ενθαλπίες τήξης ( $\Delta H_f$ ) και οι θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) κάθε άλατος που παρασκευάστηκε καθώς και οι θερμοκρασίες θερμικής τους αποδόμησης ( $T_d$ ).

*Πίνακας 6.3: Ενθαλπίες τήξης και σημεία τήξης παρασκευασθέντων αλάτων*

<b>ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΑ ΑΛΑΤΑ</b>	<b><math>T_m</math> από DSC (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>
2.T	269,27	703,1	269,12
4.T	283,27	538,58	280,65
6.T	281,85	505,81	287,72
8.T	270,02	491,51	270,53
10.T	268,02	454,11	265,12
12.T	264,56	450	263,31

Γενικά, από τον πίνακα 6.3 συμπεραίνεται πως όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος τόσο μειώνεται και το σημείο τήξης του. Εξάιρεση ωστόσο αποτελεί το άλας PA 2.T το οποίο εμφανίζει μικρότερο σημείο τήξης από το 4.T, το 6.T και από το 8.T.

#### **6.4.4. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων**

Οι ακραίες καρβοξυλομάδες και αμινομάδες των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων προσδιορίστηκαν με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση ακραίων ομάδων. Στη συγκεκριμένη φυσικοχημική μέθοδο χρησιμοποιήθηκε ποτενσιομετρικός τιτλοδότης Metrohm 716 DSM Titrino.



Εικόνα 6.5: Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης Metrohm 716 DSM Titrino

Κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων ζυγίστηκαν 0,05gr άλατος και διαλύθηκαν σε διάλυμα αιθανόλης-νερού σε αναλογία 70:30 (EtOH/H<sub>2</sub>O). Ύστερα από την πλήρη διάλυσή τους πραγματοποιήθηκε η τιτλοδότησή τους για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων και αμινομάδων. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τιτλοδότες, ένας όξινος και ένας βασικός για την εύρεση των αμινομάδων και καρβοξυλομάδων αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό των ελεύθερων καρβοξυλικών ιόντων και των πρωτονιωμένων αμινομάδων σε ένα άλας χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δείγματα, με σκοπό να υπολογιστεί και η περιεχόμενη ποσότητα σε τερεφθαλικό οξύ.

Για την εξουδετέρωση των πρωτονιωμένων αμινομάδων έγινε χρήση διαλύματος υπερχλωρικού οξέος σε μεθανόλη, με θεωρητική κανονικότητα 0,03 N. Στην πραγματικότητα η κανονικότητα του συγκεκριμένου μέσου τιτλοδότησης είναι 0,03497 N και υπολογίστηκε με συνεχόμενες τιτλοδοτήσεις διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης άλατος καλίου του φθαλικού οξέος (KHP), σε 75ml κρυσταλλικού οξικού οξέος.

Η εξίσωση (Εξίσωση 6.1) που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της κανονικότητας είναι η παρακάτω:

$$N = \frac{4,8966 * w}{(V_{EP} - V_{blank})} \quad (\text{Εξίσωση 6.1})$$

όπου  $N$  η κανονικότητα (meq/ml),  $w$  η μάζα του άλατος καλίου του φθαλικού οξέος (gr),  $V_{EP}$  ο όγκος του τιτλοδότη που αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο (ml) και  $V_{blank}$  ο τυφλός όγκος για το οξικό οξύ (ml).

Για τον προσδιορισμό των καρβοξυλικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου (TBAH) σε μεθανόλη, του οποίου η κανονικότητα βρίσκεται και αυτή πειραματικά, τιτλοδοτώντας διαφορετικές ποσότητες ξηραμένου βενζοϊκού οξέος διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη. Σε καθένα από αυτά τα διαλύματα προστίθενται και 30ml LiCl/MeOH και ποσότητα  $HClO_4$ , έτσι ώστε το δυναμικό να φτάσει τα 240mV.

Η κανονικότητα του βασικού τιτλοδότη υπολογίζεται τελικά από την εξής εξίσωση (Εξίσωση 6.2):

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad (\text{Εξίσωση 6.2})$$

όπου  $N$  η κανονικότητα (meq/ml),  $w$  η μάζα του διαλυμένου βενζοϊκού οξέος (gr),  $V_{EP2}$  ο όγκος του δεύτερου ισοδύναμου που εμφανίζεται (ml),  $V_{EP1}$  ο όγκος του πρώτου ισοδύναμου (ml) και  $V_{blank}$  ο τυφλός όγκος για τη βενζυλική αλκοόλη (ml).

Στην καμπύλη τιτλοδότησης των διαλυμάτων αυτών, εμφανίζονται δύο ισοδύναμα σημεία εξαιτίας των δύο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την εξουδετέρωση των διαλυμάτων. [5]

#### Ανάλυση ακραίων ομάδων στα παρασκευαζόμενα άλατα X.T

Στα ξηραμένα άλατα που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις για τον προσδιορισμό των αμινομάδων και των καρβοξυλομάδων σε διαφορετικά διαλύματα του ίδιου άλατος.

Ο υπολογισμός των ακραίων ομάδων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του παρακάτω τύπου (Εξίσωση 6.3):

$$C = 1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP} / m \quad (\text{Εξίσωση 6.3})$$

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



Στην περίπτωση των καρβοξυλομάδων στο διάγραμμα E-V των διαλυμάτων εμφανίζονταν 1-2 σημεία καμπής ενώ στον προσδιορισμό των αμινομάδων πάντα 1. Το γεγονός αυτό οφειλόταν στην υψηλή δραστικότητα του τερεφθαλικού οξέος του περιεχόταν στα άλατα, το οποίο και εξουδετερώνονταν σε μικρό χρονικό διάστημα με μικρή ποσότητα τιτλοδότη. Έτσι, στο διάγραμμα E-V των καρβοξυλομάδων το πρώτο ισοδύναμο σημείο που εμφανίζεται αντιστοιχεί στο τερεφθαλικό οξύ και το δεύτερο στις περιεχόμενες καρβοξυλομάδες.

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων των διαλυμάτων των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 6.4: Ακραίες ομάδες παρασκευασθέντων ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων

Άλας	Θεωρητικές ακραίες ομάδες (meq/kg)	[-NH <sub>2</sub> ] (meq/kg)	[-COOH] (meq/kg)	D (meq/kg)
PA 6.6	7623,69	7827,035	7772,196	54,839
PA 4.T	7866,27	7769	7521	248
PA 6.T	7084,66	7153,96	7597,05	443,09
PA 8.T	6444,13	5948,39	6190,45	242,06
PA 10.T	5909,99	5641,41	5909	267,59
PA 12.T	5457,62	5297	5188	109

Από τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων συμπεραίνουμε ότι, τα άλατα που δημιουργήθηκαν έχουν αρκετά κοντινές τιμές ακραίων ομάδων σε σχέση με τις θεωρητικές. Ακόμα, ο αριθμός των καρβοξυλομάδων διαφέρει από αυτόν των αμινομάδων σε δεκτά πλαίσια, επομένως η αντίδραση προς σχηματισμό του κάθε αλάτος πραγματοποιήθηκε επιτυχώς.

Οι αποκλίσεις από τις θεωρητικές τιμές πιθανόν να οφείλονται από την παρουσία του τερεφθαλικού οξέος, το οποίο δεν κατάφερε να αντιδράσει ή στον ίδιο τον τιτλοδότη.

Τέλος, για την παρασκευή ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές τεχνικές, ανάλογα με την πτητικότητα και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της διαμίνης. Ακόμα, για διαμίνες με χαμηλό σημείο βρασμού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του Gaymans, ο οποίος αποφεύγει τη θέρμανση του διαλύματος και εκμεταλλεύεται τη διαλυτότητα του παρασκευαζόμενου άλατος στο υδατικό διάλυμα. Από την άλλη πλευρά, για διαμίνες με υψηλό σημείο βρασμού και μεγάλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας, έγινε χρήση της τεχνικής των Novitsky et al., σύμφωνα με τους οποίους το διάλυμα της διαμίνης και του διοξέος έρχεται σε θερμοκρασία βρασμού του, δηλαδή στους 100°C, και εκεί πραγματοποιείται η αντίδραση.

Με τον τρόπο αυτό, δηλαδή με τη χρήση δύο διαφορετικών τεχνικών αντιμετωπίστηκαν τα όποια προβλήματα που εμφανίζουν οι αλειφατικές διαμίνες από τη φύση τους. Σαν αποτέλεσμα, οι μέθοδοι ανάλυσης που εφαρμόστηκαν έδειξαν ότι πράγματι η σύνθεση των συγκεκριμένων ημιαρωματικών αλάτων, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία.

## **Βιβλιογραφία**

- [1] S.C. Ward, M.B. Hursthouse, D.C. Woods and S.M. Lewis, Systematic Study into the Salt Formation of Functionalised Organic Substrates, Elsevier, Southampton
- [2] G. A. Stephenson, A. Aburub, T. A. Woods, Physical Stability of Salts of Weak Bases in the Solid-State, Wiley, 2010
- [3] R. J. Gaymans, The Synthesis and Some Properties of Nylon 4.T, J. Appl. Polym. Sci., The Netherlands, 1985
- [4] T. F. Novitsky, C.A. Lange, L. J. Mathias, S. Osborn, R. Ayotte, S.Manning, Eutectic melting behavior of polyamide 10.T-co-6.T and 12.T-co-6.T copolyterephthalamides, J. Appl. Polym. Sci., 2010
- [5] Σ. Παλκοπούλου, Σύνθεση και Μελέτη Αλάτων Ημιαρωματικών Πολυαμιδίων, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ Χ.Τ**

---

Στη συνέχεια της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων, μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο θερμοζυγό (TGA). Με τον τρόπο αυτό, καθορίστηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες μπορούν να πολυμεριστούν τα παρασκευαζόμενα άλατα χωρίς να τηχθούν. Έπειτα, ακολούθησε ο πολυμερισμός τους με απευθείας πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Η διαφορά της συγκεκριμένης εργασίας με αντίστοιχους πολυμερισμούς που περιγράφονται στη βιβλιογραφία είναι ότι πρόκειται για πολυμερισμούς στερεάς κατάστασης χωρίς τήξης του μονομερούς σε κάποιο στάδιο της διεργασίας ή τη χρήση κάποιου προπολυμερούς. Μια ακόμη διαφορά, στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η καταλληλότητα των μονομερών (αλάτων) για τον συγκεκριμένο πολυμερισμό.

### **7.1 Πολυμερισμός μέσω ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων στο θερμοζυγό (TGA)**

Για κάθε άλας που παρασκευάστηκε, αφού πρώτα κρίθηκε ως κατάλληλο, δηλαδή η περιεκτικότητά του σε τερεφθαλικό οξύ ήταν πολύ μικρή, ακολουθήθηκε διαφορετικό θερμοκρασιακό προφίλ στο TGA. Το γεγονός αυτό, αποδίδεται στις διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης του κάθε άλατος. Για να λάβει χώρα ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, το υλικό θα πρέπει να διατηρήσει τη στερεή μορφή του μονομερούς του, για αυτό το λόγο οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός τους ήταν τουλάχιστον 30°C μικρότερες από τα αντίστοιχα σημεία τήξης τους.

Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία είναι ο Mettler Toledo TGA/DSC1HT. Ο συγκεκριμένος θερμοζυγός μας δίνει τη δυνατότητα να προσομοιάσουμε τις συνθήκες ενός πολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε μικρή κλίμακα (αυτή των mg). Στην πραγματικότητα ο ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται έμμεσα μέσω της απώλειας βάρους του άλατος, η οποία θεωρητικά αποδίδεται στο νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της πολυσυμπύκνωσης.

Η εξίσωση 7.1, συσχετίζει την απώλεια αυτή του βάρους του άλατος με τον βαθμό πολυμερισμού του ( $P_t$ ). Η συσχέτιση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο αν γίνει η παραδοχή της ίσης στοιχειομετρίας των ακραίων ομάδων στα αρχικά μονομερή, δηλαδή  $[NH_2]_0 = [COOH]_0$ . [1]

$$P_t = ([NH_2]_0 - [NH_2]_t) / [NH_2]_0 = [H_2O] / [NH_2]_0 \quad (\text{Εξίσωση 7.1})$$

όπου,  $[H_2O]$  η συγκέντρωση του νερού πολυσυμπύκνωσης (geq/kg),  $[NH_2]_0$  η αρχική συγκέντρωση των αμινομάδων (geq/kg) και  $[NH_2]_t$  η συγκέντρωση των αμινομάδων σε χρόνο  $t$  (geq/kg).

Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, η απώλεια βάρους ( $\Delta W$ , g) κάθε χρονική στιγμή, ισούται με το ποσοστό του νερού πολυσυμπύκνωσης το οποίο διαφεύγει ως παραπροϊόν. Ως αποτέλεσμα, η απώλεια αυτή μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού ( $p_t$ ) της αρχικής συγκέντρωσης των αμινομάδων και της μάζας του αντιδρώντος άλατος ( $m_t$ ) σε κάθε χρονική στιγμή, εκφρασμένη σε kg.

$$\Delta W = 18 m_t [H_2O] = 18 p_t m_t [NH_2]_0 \quad (\text{Εξίσωση 7.2})$$

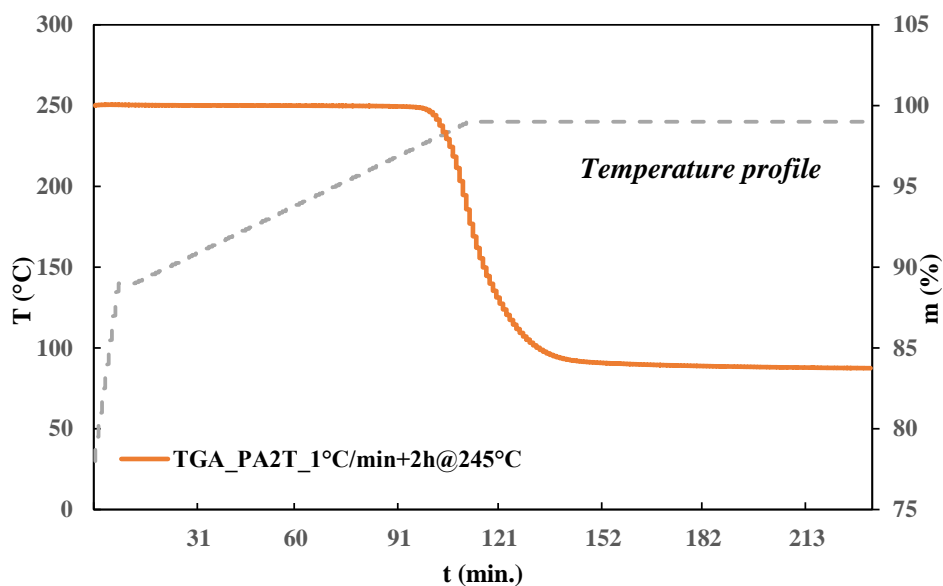
Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση τον βαθμό πολυμερισμού με τη μονάδα, προκύπτει η θεωρητική απώλεια βάρους στο τέλος του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Ειδικότερα η μειωμένη απώλεια βάρους ( $\Delta W$ )<sub>r</sub>, εκφράζεται % και βασίζεται στην αρχική μάζα του δείγματος ( $m_0$  σε kg). Ο ρυθμός  $\frac{\partial(\Delta W)_r}{\partial t}$  (%/s), είναι ο ρυθμός αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, με την παραδοχή ότι δεν έχουμε διαφυγή της διαμίνης. [2, 3]

Στη συνέχεια περιγράφονται τα θερμοκρασιακά προφίλ που ακολουθήθηκαν για τον πολυμερισμό των παρασκευασθέντων αλάτων στο θερμοζυγό (TGA), καθώς και τα θερμογραφήματα των πολυμερισμών.

### Πολυμερισμός 2.Τ στον θερμοζυγό (TGA)

Στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 7.1) παρουσιάζεται ο πολυμερισμός του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA2.Τ σε μικρή κλίμακα. Η θερμοκρασία αυξήθηκε με σταθερό ρυθμό 1°C/min από τους 140°C έως τους 245°C, όπου έμεινε σταθερή για 2 ώρες. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το διάγραμμα TGA του ίδιου σχήματος είναι ότι

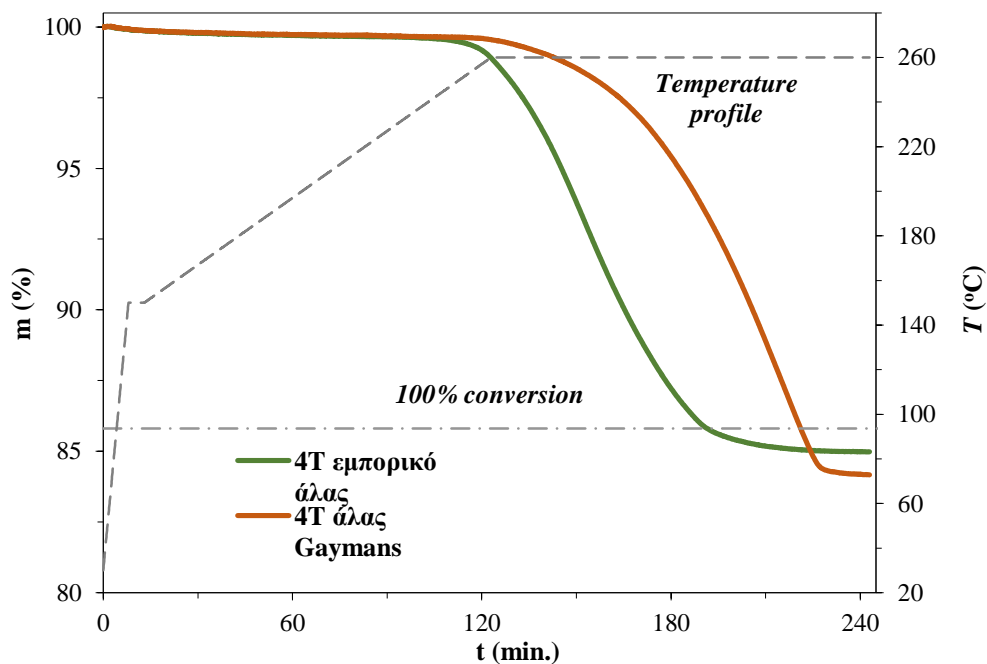
ο πολυμερισμός του άλατος πραγματοποιήθηκε με επιτυχία και το πολυμερές που δημιουργήθηκε διαθέτει καλή θερμική σταθερότητα.



Σχήμα 7.1: Πολυμερισμός άλατος PA2.T σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

#### Πολυμερισμός 4.T στον θερμοζυγό (TGA)

Στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 7.2) παρουσιάζεται ο πολυμερισμός μικρής ποσότητας άλατος 4.T κάτω από πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες στο TGA.

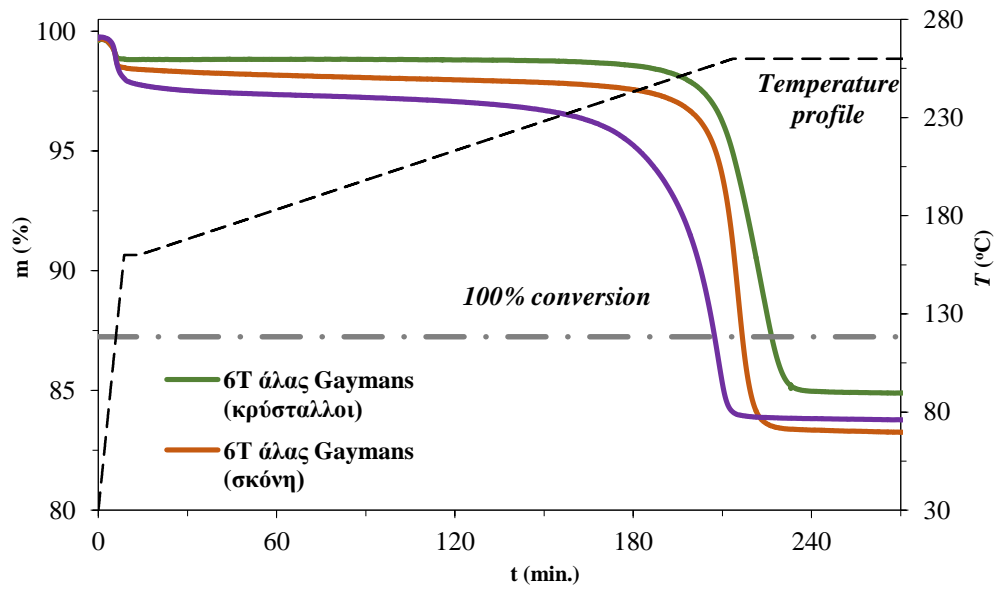


Σχήμα 7.2: Πολυμερισμός άλατος PA4.T σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι, το εμπορικό άλας 4.T παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα από το αντίστοιχο άλας Gaymans, για αυτόν ακριβώς το λόγο ο πολυμερισμός του εμπορικού άλατος ξεκινά νωρίτερα και εμφανίζει μικρότερη απώλεια μάζας. Η επιπλέον απώλεια μάζας μπορεί να αποδοθεί στη διαμίνη που διαφεύγει από το αντιδρών σύστημα.

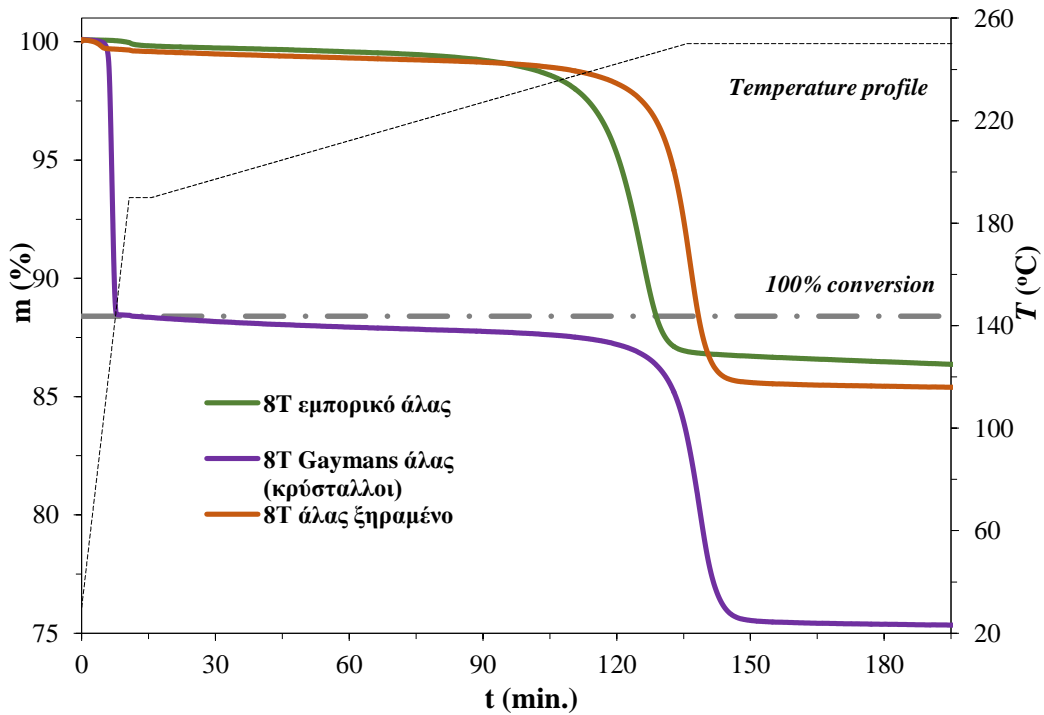
#### Πολυμερισμός 6.T στον θερμοζυγό (TGA)

Στην εικόνα (Σχήμα 7.3), το εμπορικό άλας 6.T πολυμερίζεται πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα παρασκευασμένα άλατα, παρόλα αυτά και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα, κατά το ισοθερμοκρασιακό στάδιο. Ακόμα, παρατηρείται ένα ακόμα έντονο σημείο απώλειας μάζας στην αρχή των διαγραμμάτων, το οποίο αποδίδεται στην έγκλειστη στη δομή του άλατος υγρασία.



Σχήμα 7.3: Πολυμερισμός άλατος PA6.T σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

Πολυμερισμός 8.T στον θερμοζυγό (TGA)



Σχήμα 7.4: Πολυμερισμός άλατος PA8.T σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

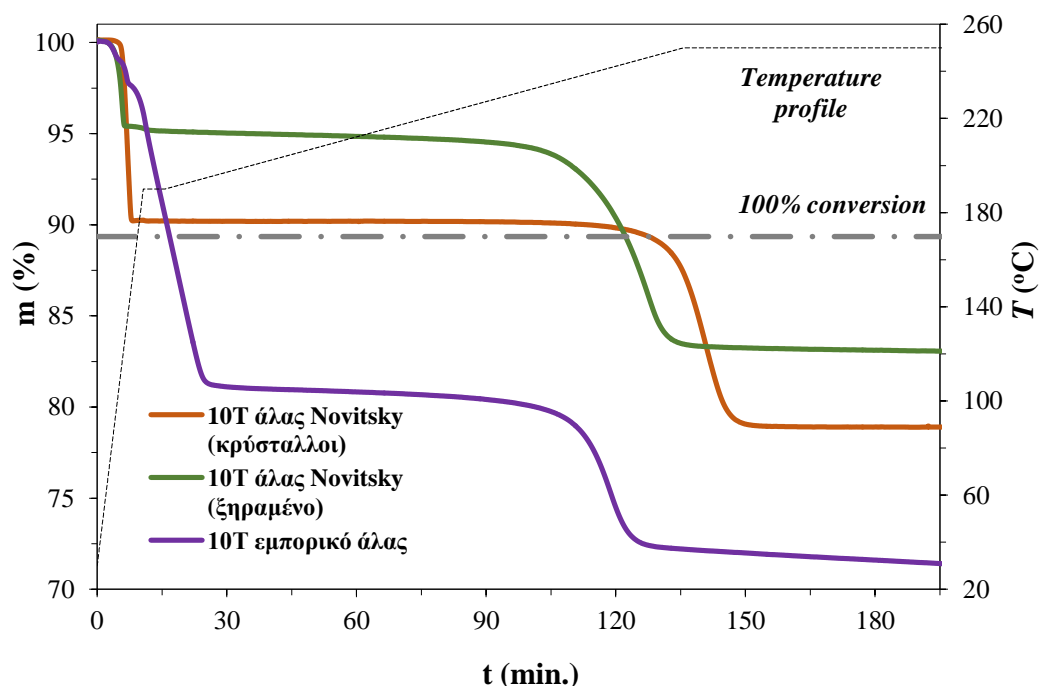


Το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 7.4), περιγράφει τον πολυμερισμό στον θερμοζυγό TGA των αλάτων 8.T, κατά το ισοθερμοκρασιακό στάδιο. Παρατηρείται πως οι κρύσταλλοι του συγκεκριμένου άλατος έχουν μια αρχική απώλεια μάζας περίπου 11,25%, γεγονός που οφείλεται στην εγκλεισμένη υγρασία στη δομή του άλατος. Οι κρύσταλλοι του 8.T καθυστερούν περισσότερο να πολυμεριστούν από ότι τα δύο άλλα δείγματα (σκόνη, εμπορικό άλας), εξαιτίας πάλι της δομής τους.

Το ξηραμένο άλας σε σχέση με το εμπορικό παρουσιάζει μεγαλύτερη απώλεια μάζας, αλλά και μικρότερη δραστηριότητα, εξαιτίας της μεγαλύτερης κοκκομετρίας τους σε σχέση με το εμπορικό.

#### Πολυμερισμός 10.T στον θερμοζυγό (TGA)

Στο θερμογράφημα του Σχήματος 7.5 παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του εμπορικού άλατος κατά τον πολυμερισμό του, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην ποιότητα του άλατος. Η απώλεια μάζας των κρυστάλλων του παρασκευασμένου άλατος 10.T, οφείλεται στην κατάρρευση της κρυσταλλικής του δομής, όπου εξαιτίας της ο πολυμερισμός του καθυστερεί σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Ακόμα, το ξηραμένο παρασκευασμένο άλας παρουσιάζει πολύ καλή θερμική σταθερότητα και μικρότερη απώλεια μάζας από τα άλλα δύο.

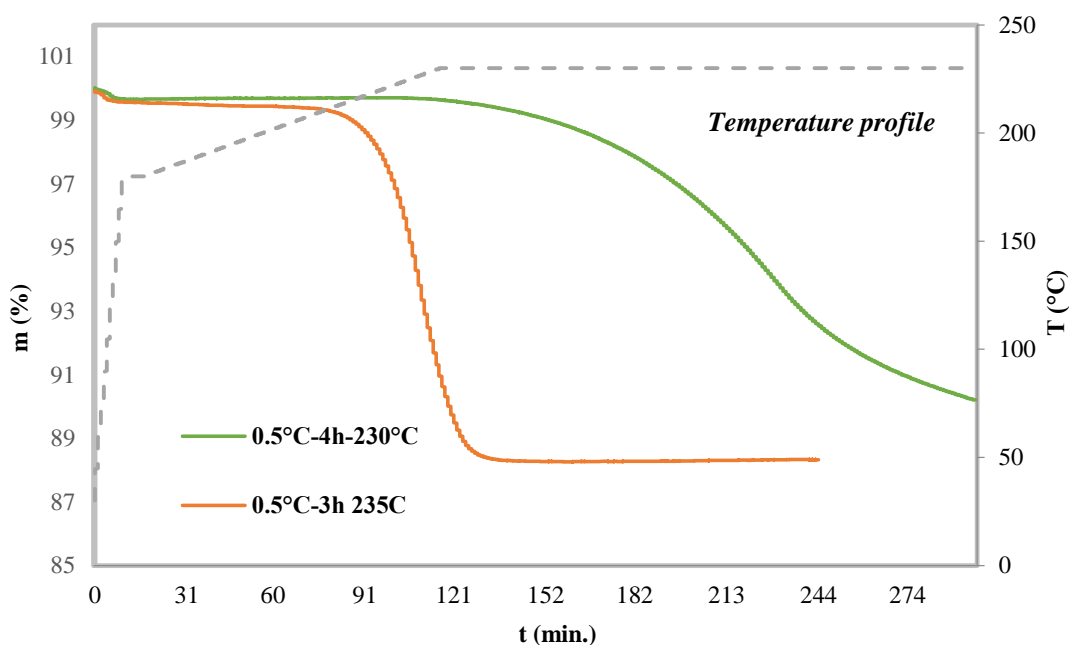


Σχήμα 7.5: Πολυμερισμός άλατος PA10.T σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

### Πολυμερισμός 12.Τ στον θερμοζυγό (TGA)

Για τον πολυμερισμό του άλατος 12.Τ δεν δόθηκε η ευκαιρία σύγκρισής του με εμπορικό άλας, παρόλα αυτά πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός αυτού σε δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Είναι γεγονός ότι η παραμονή του άλατος 3 ώρες σε θερμοκρασία 235°C, επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στον πολυμερισμό του άλατος από ότι η παραμονή 4 ωρών σε θερμοκρασία 230°C. Συμπεραίνεται επομένως ότι, ακόμα και μια τόση μικρή θερμοκρασιακή διαφορά (5°C), πλησιάζοντας δηλαδή περισσότερο το σημείο τήξης του πολυμερούς αλλά και του μονομερούς, μπορεί να είναι καθοριστική για την έκβαση του πολυμερισμού. Ακόμα, ο χρόνος παραμονής σε κάθε θερμοκρασία διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό, διότι δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στην αντίδραση για να εξελιχθεί.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 7.6) γίνεται φανερή η διαφορά του πολυμερισμού του άλατος 12.Τ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των 235°C, το ίδιο άλας πολυμερίζεται πιο γρήγορα και παρουσιάζει άρτια θερμική σταθερότητα, ενώ στην περίπτωση των 230°C, η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί πλήρως.



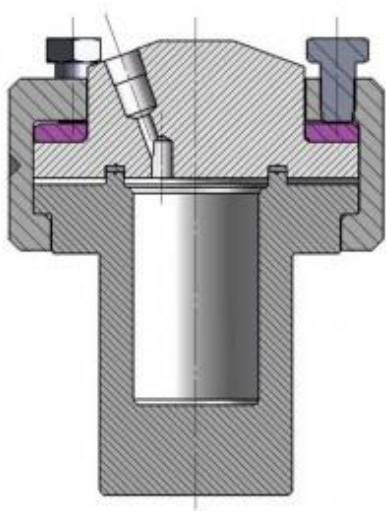
Σχήμα 7.6: Πολυμερισμός άλατος PA 12.Τ σε μικρή κλίμακα (θερμοζυγός TGA)

Συμπερασματικά, από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει πως η κοκκομετρία του μονομερούς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην έκβαση της αντίδρασης. Γενικά, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το μονομερές (άλας), τόσο πιο δραστικό είναι και επομένως τόσο πιο γρήγορα πολυμερίζεται. Για αυτόν ακριβώς το λόγο, τα εμπορικά άλατα παρουσίασαν καλύτερες ιδιότητες κατά τον πολυμερισμό τους από τα αντίστοιχα παρασκευασμένα στο εργαστήριο, εκτός από την περίπτωση του 10.Τ. Στην περίπτωση των κρυστάλλων των αλάτων, εξαιτίας του μεγέθους τους, επιβραδυνόταν ο πολυμερισμός τους.

## 7.2 Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ) σε αυτόκλειστο

Αφού προσδιορίστηκαν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί να λάβει χώρα ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, στο TGA, τα πειράματα συνεχίστηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα, σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν ένα αυτόκλειστο της εταιρίας Parr Instrument Company, όγκου 100 ml, της σειράς 4790 και συγκεκριμένα το μοντέλο 4793.



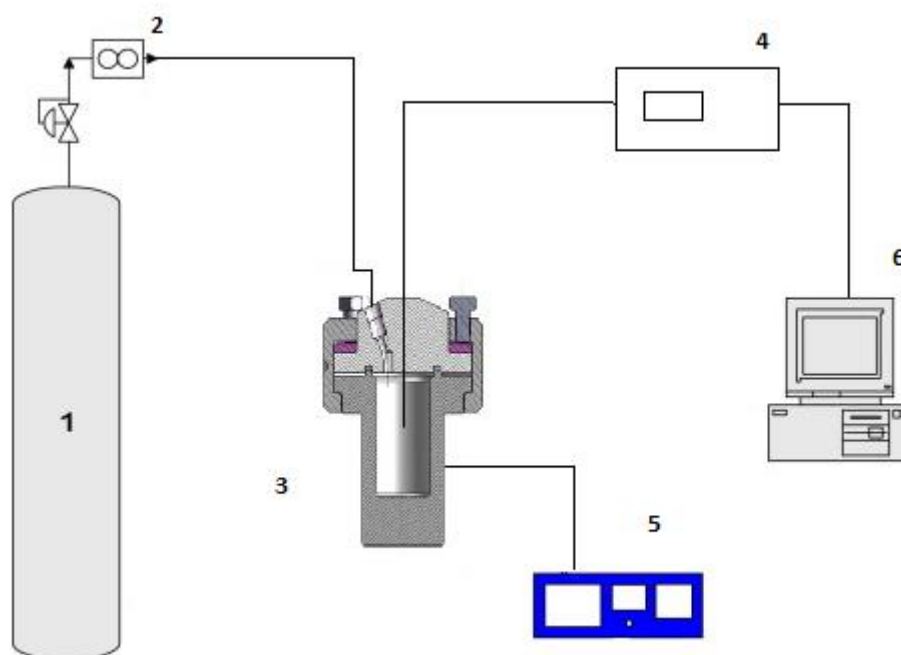
Εικόνα 7.1: Αντιδραστήρας (αυτόκλειστο) της Parr Instrument

Το δοχείο (vessel) του αντιδραστήρα είναι από ανοξείδωτο χάλυβα και αντέχει θερμοκρασίες έως και 350°C και πιέσεις έως και 200 bar. Η εσωτερική διάμετρος του

δοχείου είναι 3,3cm, το βάθος του 11,7cm και το βάρος του αγγίζει τα 3,63kg. Στο καπάκι του αντιδραστήρα, περιλαμβάνονται ένα θερμοστοιχείο, τρεις βαλβίδες (δύο είσοδοι και μια έξοδος) και το μανόμετρο το οποίο δείχνει την πίεση μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα.

Για την κατάλληλη θέρμανση του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ένας θερμαντικός μανδύας με τέσσερις αντιστάσεις, καθώς και ειδική κατασκευή από πυρότουβλα για τη μόνωσή του. Ακόμα, οι αντιστάσεις ήταν συνδεδεμένες με PID ρυθμιστή ( Proportional Integral Derivative controller), ο οποίος πρόκειται για έναν αναλογικό-ολοκληρωτικό-διαφορικό ρυθμιστή θερμοκρασίας. Επίσης, το θερμοστοιχείο που εισαγόταν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν συνδεδεμένο με ένα ενδεικτικό όργανο και αυτό με τη σειρά του με οθόνη υπολογιστή, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα παρατήρησης και καταγραφής της μεταβολής της εσωτερικής θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια ακολουθεί η συνολική διάταξη της πειραματικής διαδικασίας για τον πολυμερισμό των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων που παρασκευάστηκαν, με την τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. (Εικόνα 7.2)



Εικόνα 7.2: 1: φιάλη αζώτου ( $N_2$ ), 2: ροόμετρο, 3: αντιδραστήρας Parr Instrument, 4: ενδεικτικό όργανο θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, 5: PID ρυθμιστής θερμοκρασίας, 6: ηλεκτρονικός υπολογιστής

### Απευθείας πολυμερισμός ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων 5-10 gr στερεού ξηραμένου άλατος τοποθετούνταν στο δοχείο του αντιδραστήρα, μαζί με περίπου 5 gr σφαιρικά κομμάτια γυαλιού για καλύτερη διασπορά του αζώτου στο περιβάλλον του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται 2-3 εκκενώσεις (purges) για δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο περιβάλλον του αντιδραστήρα. Στην πραγματικότητα εισέρχεται το άζωτο στο δοχείο (vessel), το οποίο αφήνεται υπό πίεση, περίπου 2bar, για λίγα λεπτά και έπειτα ανοίγει η βαλβίδα εξόδου και το άζωτο ωθεί έξω το οξυγόνο που υπάρχει μέσα στον αντιδραστήρα. Σκοπός των εκκενώσεων αυτών είναι η απομάκρυνση του οξυγόνου προς αποφυγή τυχόν οξειδώσεων του υλικού.

### Θερμοκρασιακά προφίλ πολυμερισμού αλάτων

Ύστερα, από τη συλλογή των απαραίτητων πληροφοριών για τον πολυμερισμό των ημιαρωματικών αλάτων στο TGA, έγινε η προσπάθεια εφαρμογής των αντίστοιχων θερμοκρασιακών προφίλ σε αυξημένη κλίμακα.

Η διεργασία πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε σε δύο ισοθερμοκρασιακά στάδια. Αρχικά, ύστερα από την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η θερμοκρασία αυξήθηκε με γρήγορο ρυθμό (15-16 °C/min) και παρέμεινε σταθερή για λίγα λεπτά σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, με σκοπό το δείγμα να ακολουθήσει τις θερμοκρασιακές αλλαγές που του επιβάλλει ο ρυθμιστής. Στη συνέχεια, με σταθερό ρυθμό (0.5-1°C/min) αυξήθηκε πάλι η θερμοκρασία, έως ότου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα η θερμοκρασία να είναι μεγαλύτερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, αλλά μικρότερη από το σημείο τήξης του άλατος και του πολυμερούς.

Στο τέλος της διαδικασίας πολυμερισμού, για την ψύξη του περιεχομένου του αντιδραστήρα και για την αποφυγή της οξείδωσης του υλικού, ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε παγόλουτρο, ενώ εφαρμόζεται πίεση στο εσωτερικό του με τη βοήθεια του αζώτου. Όταν πλέον η θερμοκρασία γίνει μικρότερη από τους 40°C, τότε εκτονώνεται το άζωτο και ο αντιδραστήρας απομακρύνεται από το παγόλουτρο και ανοίγεται ούτως ώστε να παραληφθεί το υλικό (στερεάς μορφής).

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 7.1) παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των δύο σταδίων του πολυμερισμού κάθε άλατος, η ροή του αζώτου κατά τη διάρκεια της

διεργασίας και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας από το πρώτο ισοθερμοκρασιακό στάδιο (SP1) στο δεύτερο (SP2).

Πίνακας 7.1: συνθήκες πολυμερισμού στο αυτόκλειστο για κάθε ημιαρωματικό άλας

Άλας	T <sub>SP1</sub> (°C)	T <sub>SP2</sub> (°C)	Ροή αζώτου (ml/min)	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας από T <sub>SP1</sub> -T <sub>SP2</sub> (°C/min)
4.T	150	260	34-37	1
6.T	150	260	40-45	1
8.T	180	250	40-45	1
10.T	180	245	40-45	0.5
12.T	180	235	40-45	0.5

Για κάθε άλας εφαρμόστηκε διαφορετική τεχνική πολυμερισμού στη συγκεκριμένη διάταξη, ανάλογα με την πτητικότητα της διαμίνης και το είδος του ημιαρωματικού άλατος.

Πιο συγκεκριμένα, για τα άλατα τα οποία περιείχαν διαμίνη με μικρό μήκος ανθρακικής αλυσίδας, εφαρμόστηκαν ή δοκιμάστηκαν τα εξής:

➤ Χαμηλή ροή αζώτου (30-40ml/min)

Με τη χαμηλή ροή αζώτου ουσιαστικά προσπαθήσαμε να «κρατήσουμε» μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα την πτητική διαμίνη, έτσι ώστε να μην διαταραχθεί η στοιχειομετρική αναλογία και να παραχθεί πολυμερές με μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

➤ Μείωση του ελεύθερου χώρου μέσα στον αντιδραστήρα

Δοκιμάστηκε να αυξηθεί η ποσότητα των «κομματιών» του γυαλιού με σκοπό τη μείωση του ελεύθερου χώρου στον οποίο αιωρείται η διαμίνη και επομένως τη μείωση της ποσότητας της διαμίνης που απομακρύνεται με το άζωτο.

- Αύξηση του χρόνου παραμονής στο δεύτερο στάδιο της διαδικασίας πολυμερισμού

Στο δεύτερο ισοθερμοκρασιακό στάδιο της διεργασίας πολυμερισμού, αυξήσαμε το χρόνο παραμονής από 1 σε 2 ή 3 ώρες, έτσι ώστε να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος για την εξέλιξη της αντίδρασης και σαν συνέπεια του γεγονότος αυτού να αυξηθεί το μοριακού βάρους του πολυμερούς.

- Εφαρμογή αρχικά αδρανούς ατμόσφαιρας και μετά συνεχούς ροής αδρανούς αερίου (ανοιχτό-κλειστό σύστημα)

Με την εφαρμογή του ανοιχτού-κλειστού συστήματος στο δεύτερο ισοθερμοκρασιακό στάδιο του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, επιτυγχάνεται αρχικά η παραμονή της διαμίνης στο δοχείο και στη συνέχεια η απελευθέρωση του παραπροϊόντος και η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.

Με τον παραπάνω τρόπο παρασκευάστηκαν τα ημιαρωματικά πολυαμίδια 4.T και 6.T, στα οποία η διαμίνη ήταν αρκετά πτητική. Πιο συγκεκριμένα στην παρασκευή του πολυαμιδίου 4.T αντιμετωπίστηκαν αρκετά προβλήματα και στην ουσία δεν καταφέραμε να πετύχουμε τη σύνθεση πολυμερούς με μεγάλο μοριακό βάρος, κάτι που διαπιστώθηκε και από τα αποτελέσματα της ιζωδομετρίας.

Στην παρασκευή των ημιαρωματικών πολυαμιδίων 8.T, 10.T και 12.T δεν αντιμετωπίστηκε ιδιαίτερο πρόβλημα, διότι οι αντίστοιχες διαμίνες δεν εξαχνώνονταν στις θερμοκρασίες λειτουργίας, επομένως ευνοούνταν η εξέλιξη του πολυμερισμού των αλάτων.

Το ημιαρωματικό άλας για το οποίο πιθανόν να μην λειτουργούσε η παραπάνω τεχνική πολυμερισμού, είναι το 2.T, του οποίου η διαμίνη δεν θα μπορούσε να «κρατηθεί» μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα και το προϊόν είτε δεν θα ήταν πολυμερισμένο, είτε θα δημιουργούνταν ολιγομερές.

### **7.3 Χαρακτηρισμός ημιαρωματικών πολυαμιδίων**

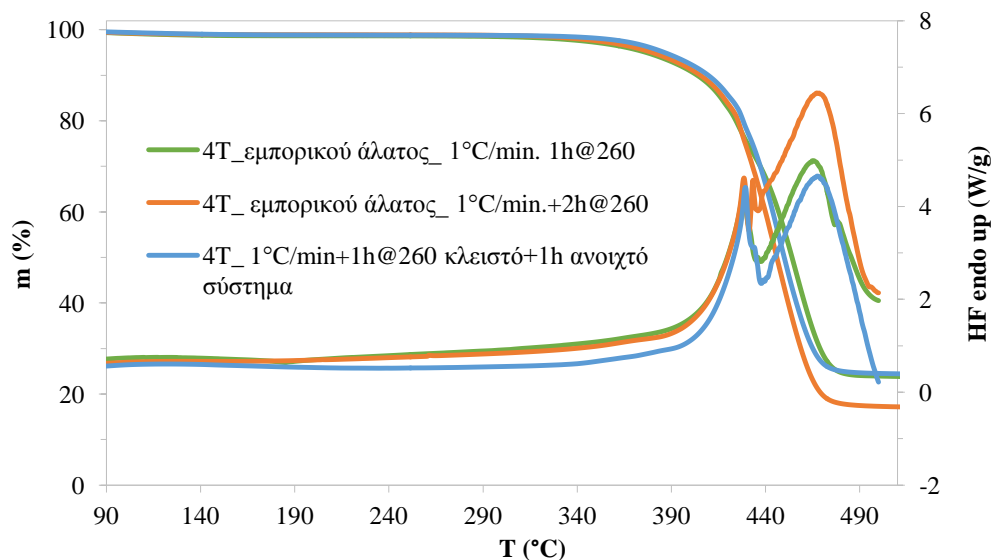
Ο χαρακτηρισμός των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με τους εξής τρόπους:

- Θερμικές μεθόδους (DSC-TGA)
- Προσδιορισμό του μοριακού βάρους, με ιζωδομετρία

➤ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

### 7.3.1 Χαρακτηρισμός πολυαμιδίων με θερμικές μεθόδους (DSC-TGA)

Στη συνέχεια θα παρατεθούν τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις θερμικές μεθόδους ανάλυσης, για τα πολυαμίδια που παρασκευάστηκαν.



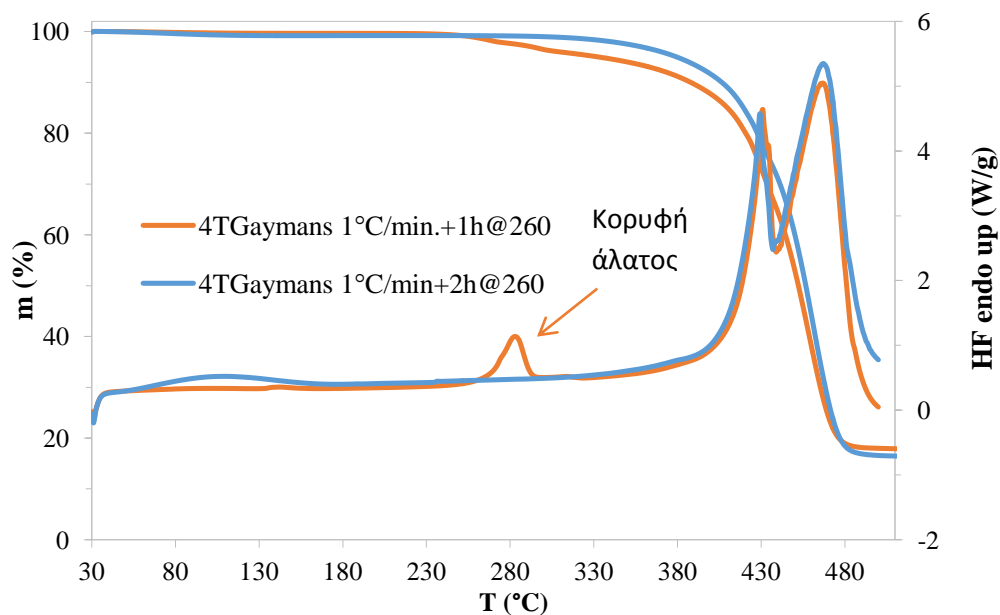
Σχήμα 7.7: Διαγράμματα TGA-DSC πολυαμιδίου PA 4.T σε διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού.

Στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 7.7) παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA και DSC, των πολυαμιδίων 4.T, από μονομερές εμπορικό άλας, για διαφορετικό χρόνο παραμονής στο δεύτερο ισοθερμοκρασιακό στάδιο καθώς και για ανοιχτό-κλειστό σύστημα. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι όλα τα άλατα πολυμερίστηκαν επιτυχώς, αφού δεν εμφανίζεται καμία καμπύλη άλατος. Παρόλο όμως που ο πολυμερισμός έχει ολοκληρωθεί, τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας έδειξαν ότι δεν έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό. Ακόμα, παρατηρείται πως και στις 3 συνθήκες πολυμερισμού τα πολυαμίδια παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα.

Η διαφορά ανάμεσα στους χρόνους παραμονής του υλικού στο δεύτερο ισοθερμοκρασιακό στάδιο γίνεται αντιληπτή από το παρακάτω διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, γίνεται αντιληπτό ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής τόσο ευνοείται ο πολυμερισμός του άλατος. Στη καμπύλη του πολυαμιδίου 4.T από μονομερές άλας, εργαστηριακά παρασκευασμένο, το οποίο παρέμεινε στους 260° για 1 ώρα, εμφανίζεται μια κορυφή άλατος. Η κορυφή αυτή, δεν παρατηρείται στην

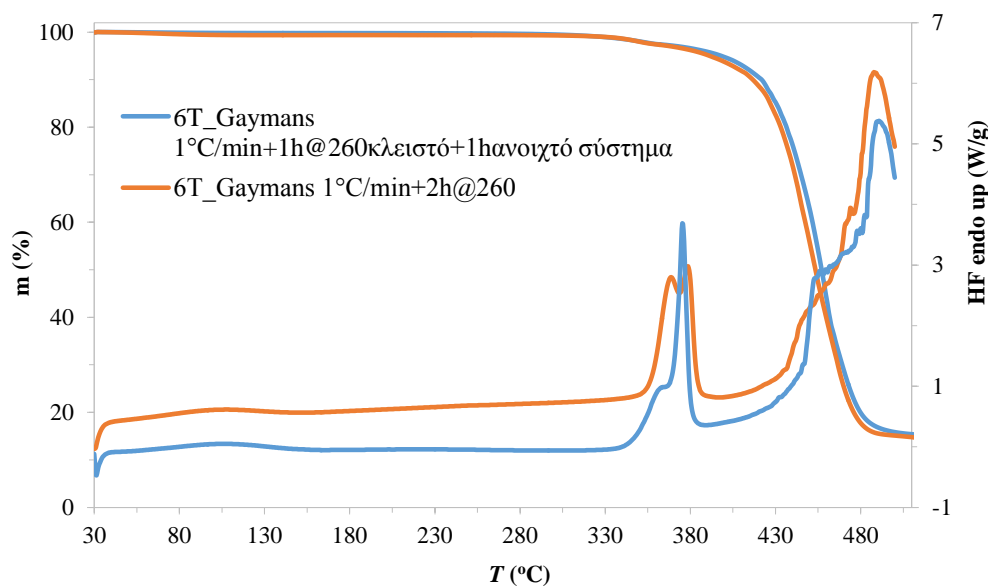


αντίστοιχη καμπύλη για χρόνο παραμονής 2 ώρες στους 260°, επομένως ο πολυμερισμός του άλατος σε αυτή την περίπτωση είναι πλήρης.



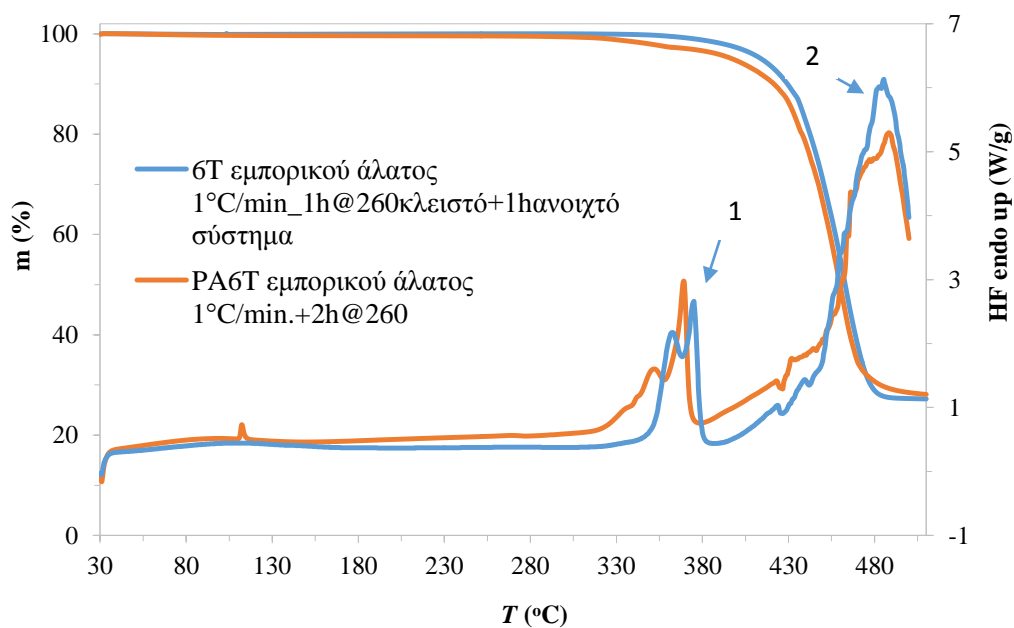
Σχήμα 7.8: Διαγράμματα TGA-DSC πολυαμιδίου PA 4.T σε διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων 6.T, προκύπτουν κυρίως από τη δομή του άλατος καθώς και από τις συνθήκες πολυμερισμού. Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 7.9 και 7.10) γίνεται εμφανές ότι και το εμπορικό άλας και το παρασκευασμένο με τη μέθοδο Gaymans, πολυμερίστηκαν επιτυχώς. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται καμία κορυφή άλατος όπως στο 4.T.



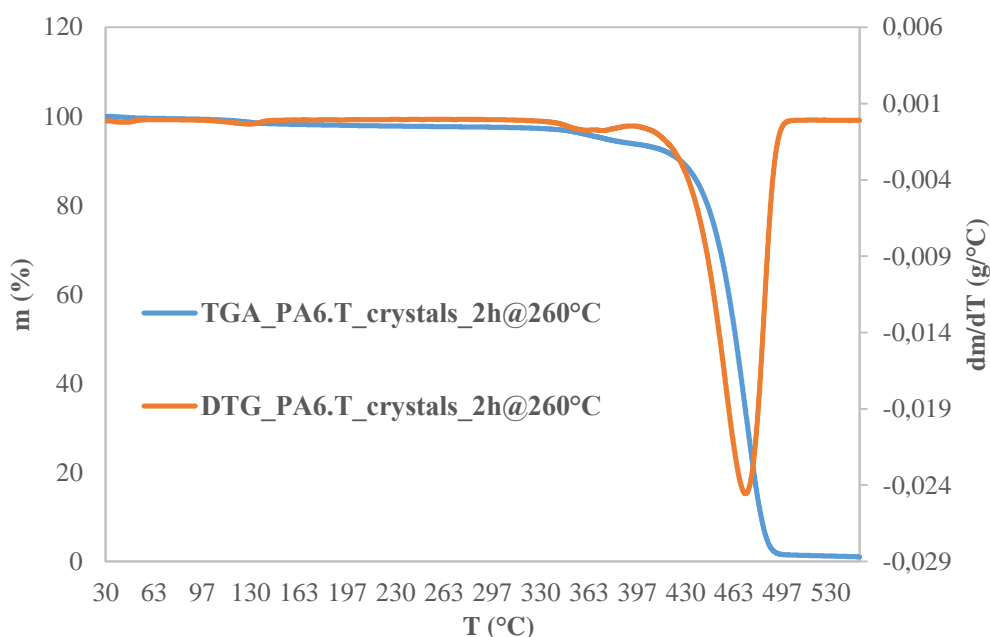
Σχήμα 7.9: Διαγράμματα TGA-DSC πολυαμιδίου PA 6.6 σε διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού.

Επίσης, οι κορυφές τήξης του πολυαμιδίου (Σχήμα 7.10 –σημείο 1) και αποδόμησής (Σχήμα 7.10-σημείο 2) του διαχωρίζονται μεταξύ τους, σε αντίθεση με την περίπτωση του 4.6 όπου δεν διακρίνονταν 2 διαφορετικές κορυφές αλλά μια. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη μείωση του σημείου τήξης, καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του πολυαμιδίου.

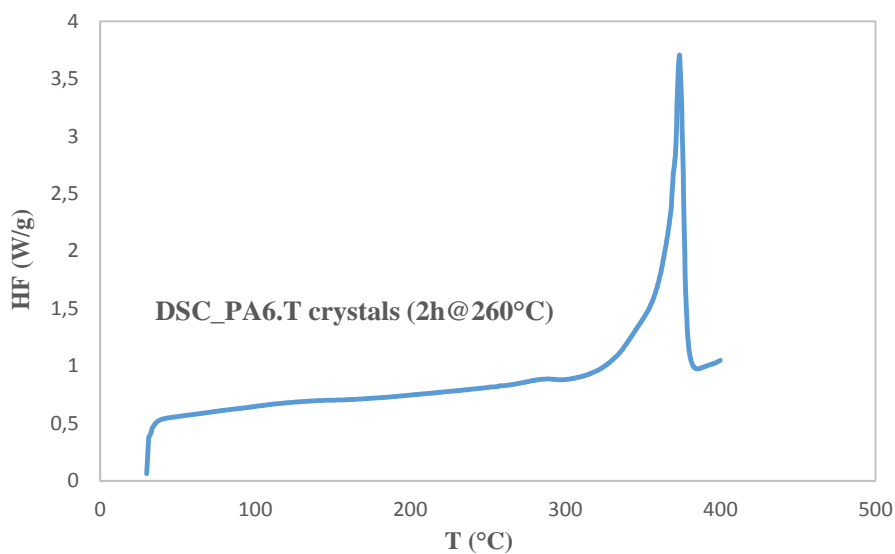


Σχήμα 7.10: Διαγράμματα TGA-DSC πολυαμιδίου PA 6.6 σε διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού.

Ακόμα, από τα θερμογραφήματα TGA και DSC (Σχήματα 7.11 και 7.12) των πολυμερισμένων κρυστάλλων 6.T συμπεραίνουμε ότι το συγκεκριμένο άλας έχει πολυμεριστεί πλήρως, δηλαδή χωρίς να παρατηρείται κορυφή άλατος (Εικόνα ), διατηρώντας τη μορφή του (παρέμεινε υπό τη μορφή κρυστάλλων).

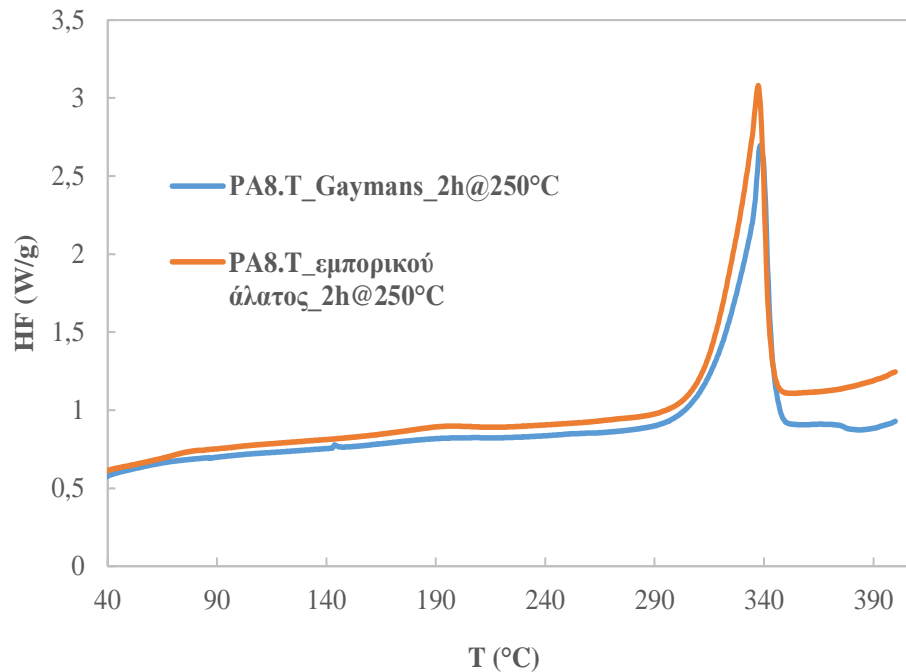


Σχήμα 7.11: Διαγράμματα TGA-DTG κρυστάλλων πολυαμιδίου PA 6.T.

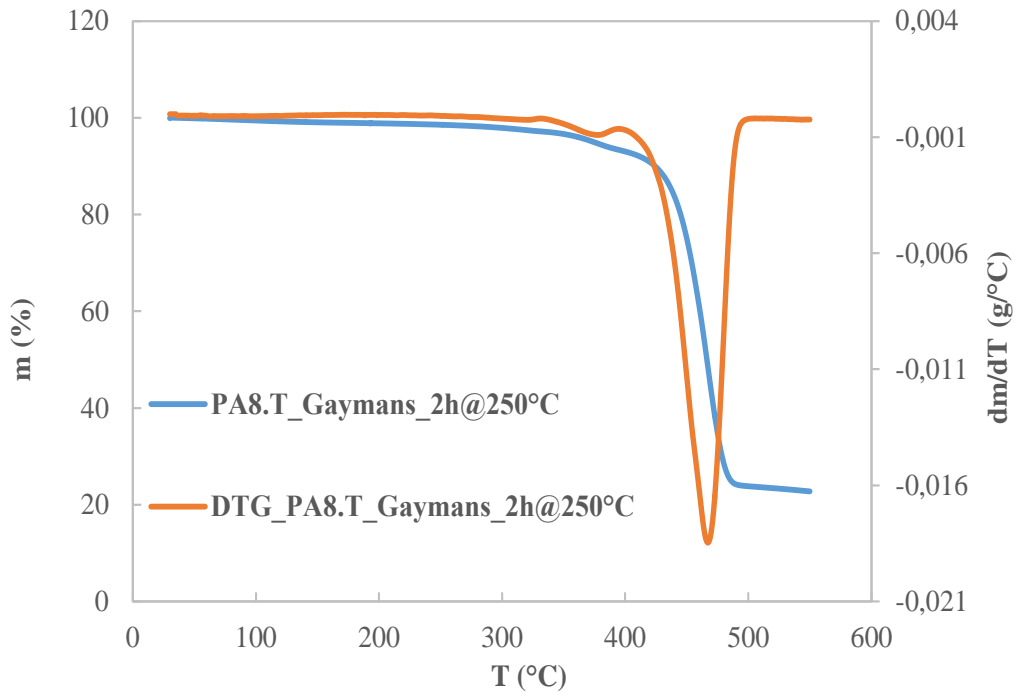


Σχήμα 7.12: Διάγραμμα DSC κρυστάλλων πολυαμιδίου PA 6.T.

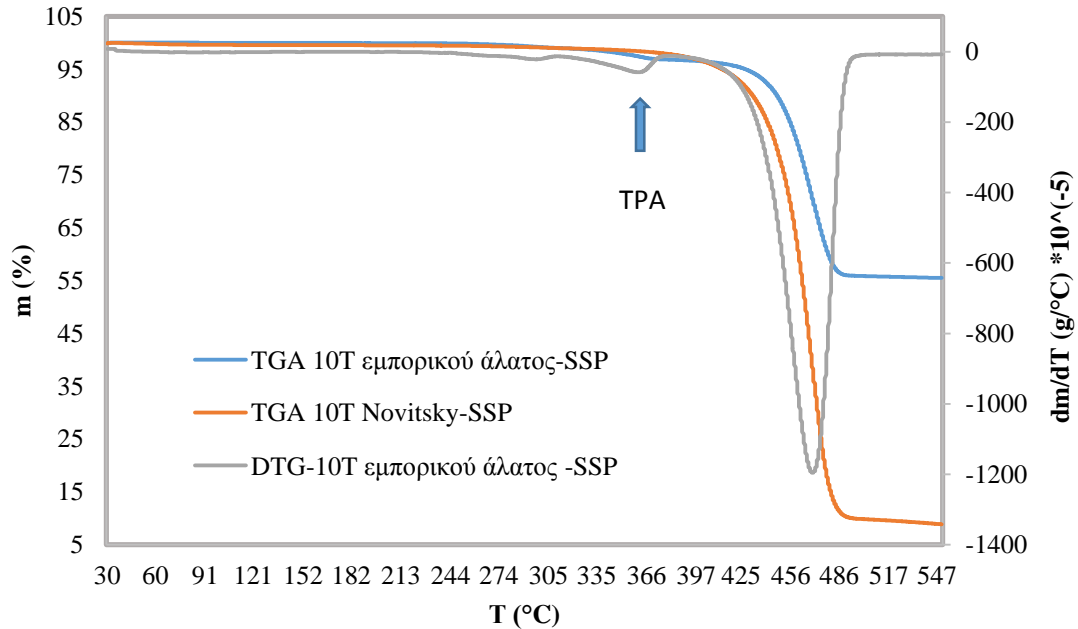
Στην περίπτωση του πολυαμιδίου PA8.T δεν αντιμετωπίστηκε πρόβλημα διαφυγής της διαμίνης, επομένως ο πολυμερισμός ήταν επιτυχής κάτι που γίνεται εμφανές από τα παρακάτω διαγράμματα. Η παραμονή του αντίστοιχου άλατος για 2 ώρες στους 250°C, ήταν αρκετή για τον πολυμερισμό και του εμπορικού άλατος αλλά και του παρασκευασμένου με τη μέθοδο Gaymans.



Σχήμα 7.13: Διαγράμματα DSC πολυαμιδίων PA 8.T, παρασκευασμένα από εμπορικό και με τη μέθοδο του Gaymans άλατος.

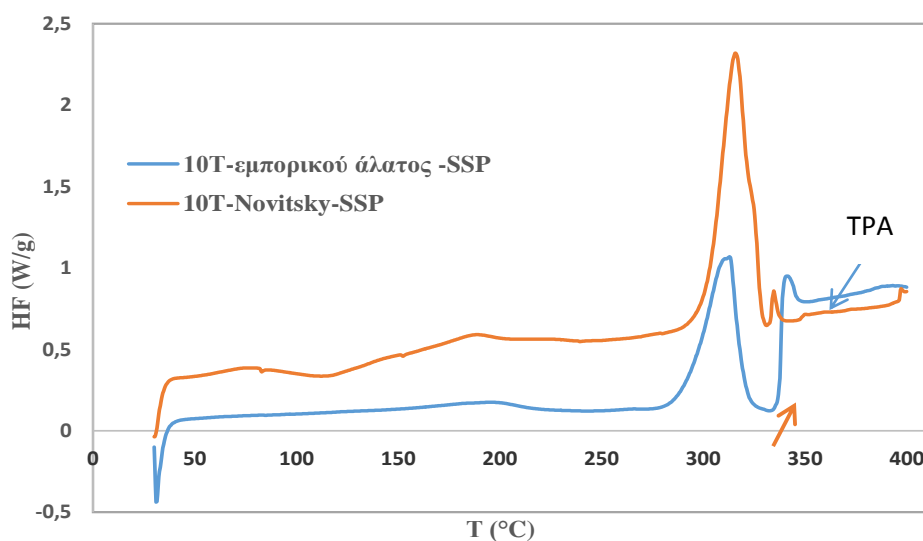


Σχήμα 7.14: Διαγράμματα TGA-DTG πολυαμιδίου PA 8.T.



Σχήμα 7.15: Διαγράμματα TGA-DTG πολυαμιδίων PA 10.T, παρασκευασμένα με μονομερές εμπορικό άλας και άλας με τη μέθοδο των Novitsky et al..

Στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 7.15) γίνεται αντιληπτό ότι το πολυμερισμένο εμπορικό άλας παρουσιάζει μεγαλύτερη απώλεια μάζας από το αντίστοιχο παρασκευασμένο με τη μέθοδο των Novitsky et al.. Από την πρώτη παράγωγο (DTG) της καμπύλης TGA του πολυμερισμένου εμπορικού αλατιού, παρατηρείται ότι η ποιότητά του δεν ήταν η κατάλληλη. Το γεγονός αυτό φαίνεται από το σημείο της ίδιας καμπύλης, όπου εμφανίζεται μια κορυφή, η οποία πιθανόν να ευθύνεται στην αποικοδόμηση του τερεφθαλικού οξέος (TPA).

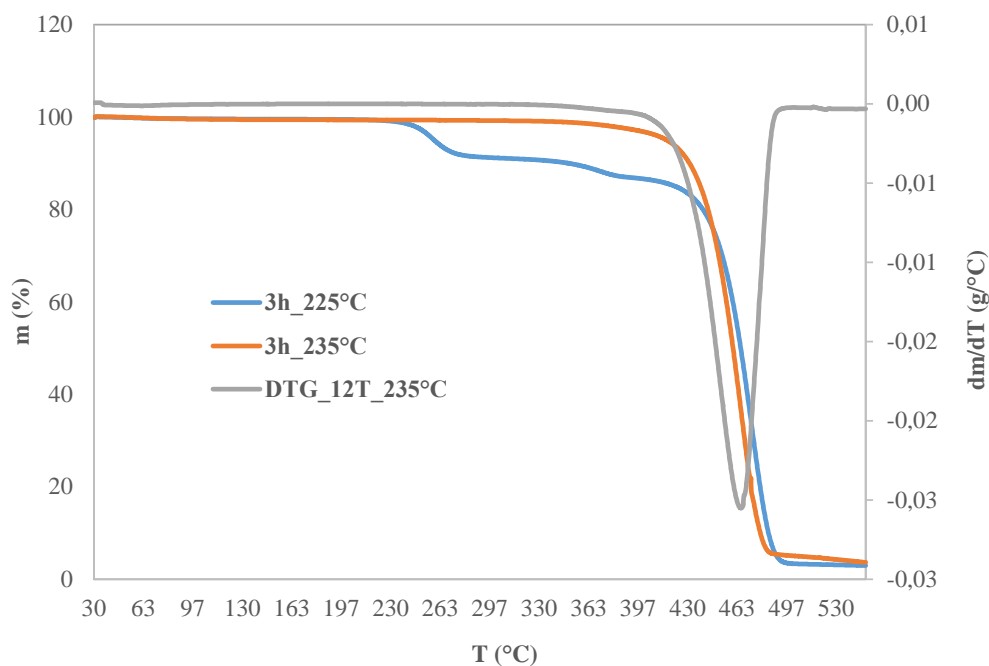


Σχήμα 7.16: Διαγράμματα DSC πολυαμιδίων PA 10.T.

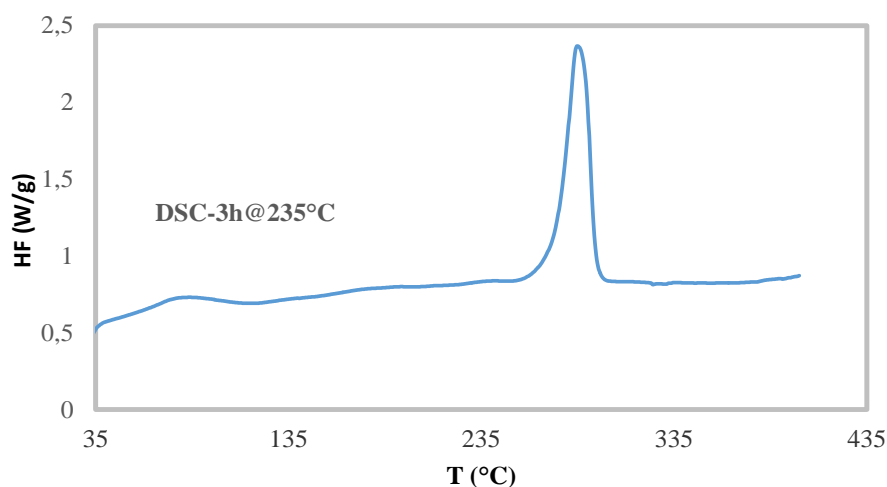
Στο γράφημα του Σχήματος 7.16 παρουσιάζεται το DSC θερμογράφημα των πολυαμιδίων 10.T, με μονομερή εμπορικό άλας και άλας παρασκευασμένο εργαστηριακά με τη μέθοδο των Novitsky et al.. Τα θερμογραφήματα αυτά επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι, το εμπορικό άλας περιείχε μεγάλη ποσότητα τερεφθαλικού οξέος, κάτι που επηρέασε σε μεγάλο βαθμό τον πολυμερισμό του. Ακόμα, παρατηρείται πως και το πολυμερές που παρασκευάστηκε από εργαστηριακό άλας, περιέχει και αυτό ποσότητα τερεφθαλικού οξέος αλλά πολύ μικρότερη από το εμπορικό.

Για τον πολυμερισμό του ημιαρωματικού πολυαμιδικού άλατος PA12.T, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πολυμερισμού. Το πρώτο ισοθερμοκρασιακό στάδιο ήταν κοινό και για τους δύο πολυμερισμούς, ενώ η θερμοκρασία παραμονής στο δεύτερο στάδιο διέφερε κατά 10 βαθμούς.

Έτσι, ο πολυμερισμός που πραγματοποιήθηκε στους 225°C, δεν έφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή στο θερμογράφημα TGA (Σχήμα 7.17) εμφάνισε 2 έντονα σημεία απώλειας μάζας, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη άλατος που δεν έχει πολυμεριστεί. Από την άλλη πλευρά, ο πολυμερισμός του άλατος 12.T σε θερμοκρασία 235°C, επιτεύχθηκε πλήρως (Σχήματα 7.17 και 7.18).



Σχήμα 7.17: Διαγράμματα TGA-DTG πολυαμιδίου PA 12.T, για διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού.



Σχήμα 7.18: Διάγραμμα DSC πολυαμιδίου PA 12.T.

### 7.3.2 Προσδιορισμός μοριακού βάρους με ιξωδομετρία

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους των πολυαμιδίων πραγματοποιήθηκε με ιξωδομετρία και πιο συγκεκριμένα με την εύρεση του εσωτερικού ιξώδους (intrinsic viscosity IV) των διαλυμάτων των πολυμερών.

Το εσωτερικό ιξώδες (IV) υπολογίστηκε με μια σειρά εξισώσεων, των εξισώσεων 5.1-5.4 και 5.7 του κεφαλαίου 5.2, χρησιμοποιώντας τους χρόνους εκροής των διαλυμάτων των πολυαμιδίων και το χρόνο εκροής του διαλύτη.

Με βάση τις τιμές του IV προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης 7.3 το μέσο αριθμού μοριακό βάρος ( $\overline{Mn}$ ), με σταθερές  $K = 0,000558 \text{ dL/g}$  και  $a = 0.81$ . [4]

$$[\eta] = 0,000558 * (\overline{Mn})^{0.81} \quad (\text{Εξίσωση 7.3})$$

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους, το οποίο προκύπτει από τον αναλυτικό προσδιορισμό των ακραίων ομάδων των πολυαμιδίων και υπολογίζεται από την εξίσωση... δεν είναι δυνατός λόγω της μη διαλυτότητας των ημιαρωματικών πολυαμιδίων στα συστήματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην τιτλοδότηση. Το γεγονός αυτό δείχνει την υψηλή αντοχή που παρουσιάζουν αυτού του τύπου τα ημιαρωματικά πολυαμίδια σε ισχυρούς διαλύτες. [5]

$$\overline{Mn} = \frac{2 \cdot 10^6}{[\text{NH}_2] + [\text{COOH}]} \quad (\text{Εξίσωση 7.4})$$

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.1) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ιξωδομετρικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε πολυαμίδιο που παρασκευάστηκε.



Πίνακας 7.1: Εσωτερικό ιξώδες και μέσο μοριακό βάρος για κάθε ημιαρωματικό πολυαμίδιο που παρασκευάστηκε.

Πολυαμίδια	$[\eta]$ (dL/g)	$\overline{Mn}$ (g/mol)
4.T	0.116-0.191	700-1300
6.T	0.275-0.673	2100-6400
8.T	0.310-0.425	2500-3600
10.T	0.369-0.520	3000-4600
12.T	0.628	5900

Από τα αποτελέσματα των μέσων μοριακών βαρών των πολυαμιδίων που παρασκευάστηκαν, παρατηρούμε πως το 4.T παρουσιάζει μικρές τιμές μέσου μοριακού βάρους. Παρόλο που εφαρμόστηκαν πολλοί διαφορετικοί τρόποι, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, για να μη διαφύγει η διαμίνη (τετραμεθυλενοδιαμίνη) από το περιβάλλον του αντιδραστήρα, το άλας 4.T δεν κατάφερε να πολυμεριστεί σε μεγάλο βαθμό.

Από την άλλη πλευρά, η παρασκευή των πολυαμιδίων 6.T, 8.T, 10.T και 12.T, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία και τα μοριακά βάρη που επιτεύχθηκαν είναι ικανοποιητικά. Παρατηρήθηκε επίσης, πως η τεχνική του ανοιχτού-κλειστού συστήματος κατά το δεύτερο ισοθερμοκρασιακό στάδιο έφερε καλύτερα αποτελέσματα, ειδικά στον πολυμερισμό των αλάτων με μικρού μήκους ανθρακική αλυσίδα. Η ίδια τεχνική δεν εφαρμόστηκε στους πολυμερισμούς των 8.T, 10.T και 12.T, διότι δεν υπήρχε φόβος διαφυγής των διαμινών από το σύστημα.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.2), παρατηρείται η διαφορά ανοιχτού και ανοιχτού-κλειστού συστήματος στον πολυμερισμό του άλατος 6.T.

Πίνακας 7.2: Μέσο μοριακό βάρος πολυαμιδίων PA 6.T για ανοιχτό και ανοιχτό-κλειστό σύστημα.

Άλας	$\overline{M}_n$ σε ανοιχτό σύστημα (g/mol)	$\overline{M}_n$ σε ανοιχτό-κλειστό σύστημα (g/mol)
6.T (εμπορικό άλας)	2400	6400
6.T (Gaymans)	2100	5700

Οι τιμές των μοριακών βαρών του πολυμερούς που προήλθε από εμπορικό άλας και του πολυμερούς του οποίου το μονομερές συντέθηκε με την τεχνική του Gaymans, στο ανοιχτό σύστημα είναι σχετικά μικρές. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές των μοριακών βαρών στην περίπτωση του ανοιχτού-κλειστού συστήματος ξεπερνούν 2-3 φορές τις αντίστοιχες του ανοιχτού. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, η διατήρηση της διαμίνης στη συγκεκριμένη διάταξη και στον συγκεκριμένο τρόπο πολυμερισμού, διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης και στο σχηματισμό του πολυμερούς.

#### Κρύσταλλοι PA 6.T

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα παρατήρηση προέκυψε από τον πολυμερισμό κρυστάλλων άλατος 6.T, όπου το προϊόν του πολυμερισμού διατήρησε τη μορφή των κρυστάλλων. Το εσωτερικό ιξώδες των κρυστάλλων του πολυαμιδίου 6.T, όπως και το αντίστοιχο μοριακό τους βάρος, είχαν μικρότερες τιμές από τη σκόνη του ίδιου πολυαμιδίου. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο και οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το μονομερές τόσο μεγαλύτερη η δραστηριότητά του. Επομένως, η σκόνη αναμένεται να πολυμεριστεί σε μεγαλύτερο βαθμό και έτσι να παρουσιάσει μεγαλύτερο εσωτερικό ιξώδες.

#### Πολυαμίδιο 10.T

Ακόμα, από τα αποτελέσματα των πολυμερισμών εμπορικού άλατος 10.T και άλατος που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των Novitsky et al., συμπεραίνουμε ότι αν η

ποιότητα του άλατος δεν είναι υψηλή, τότε το πολυμερές που θα δημιουργηθεί δεν θα έχει καλές ιδιότητες.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας των δύο δειγμάτων (εμπορικού και παρασκευασμένου άλατος).

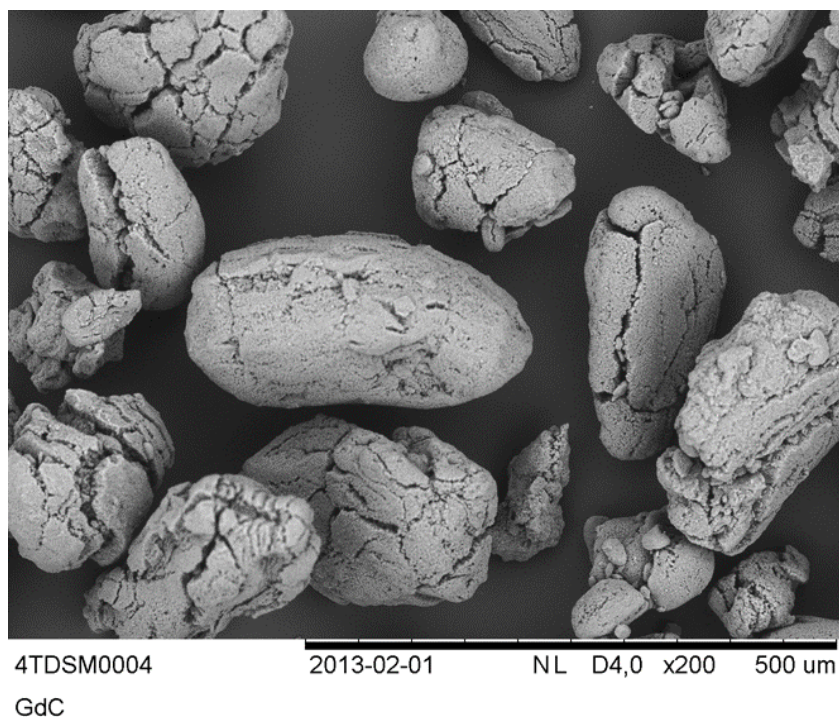
*Πίνακας 7.3: Εσωτερικό ιξώδες και μέσο μοριακό βάρος πολυαμιδίων PA 10.T από διαφορετικά άλατα.*

Άλας 10.T	$[\eta]$ (dL/g)	$\overline{Mn}$ (g/mol)
Εμπορικό	0.369	3000
Novitsky et al	0.520	4600

Το εμπορικό άλας εμφανίζει αρκετά μικρότερη τιμή ιξώδους και μοριακού βάρους από ότι το παρασκευασμένο και αυτό οφείλεται στο ότι το εμπορικό είναι χαμηλότερης ποιότητας. Το εμπορικό άλας περιέχει μεγάλες ποσότητες τερεφθαλικού οξέος, γεγονός που δεν επιτρέπει τον αποδοτικό πολυμερισμό του.

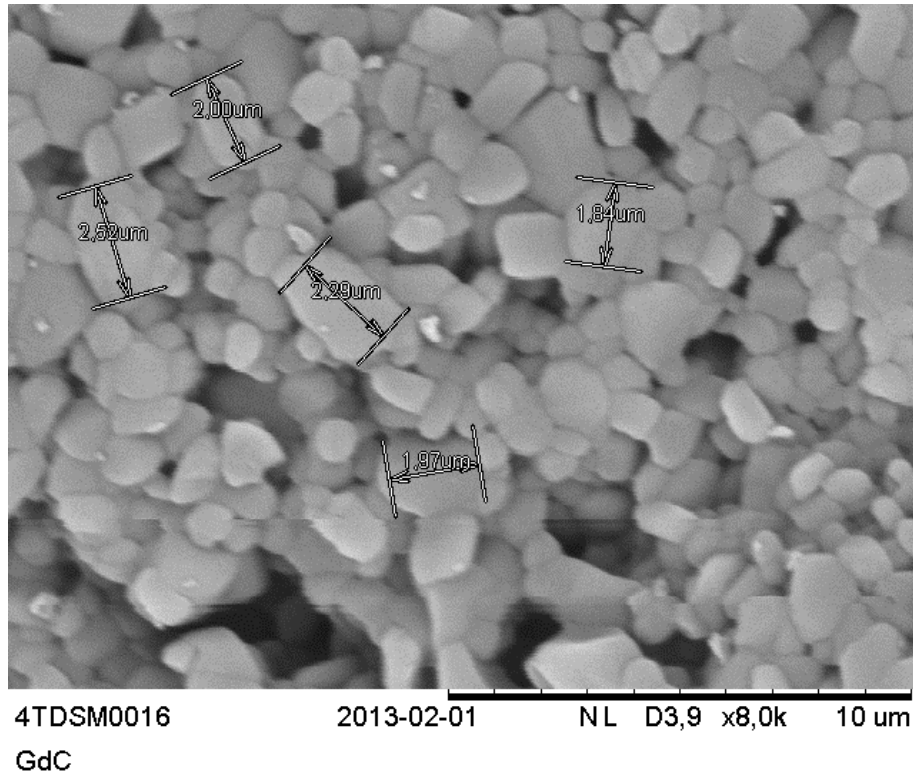
### 7.3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες των πολυαμιδικών αλάτων και των αντίστοιχων πολυαμιδίων, όπως καταγράφηκαν μέσα από χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Ενδεικτικά παρουσιάζεται το πολυαμίδιο PA4.T, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του Gaymans και συγκρίνεται με ένα εμπορικό άλας και το πολυμερές του.

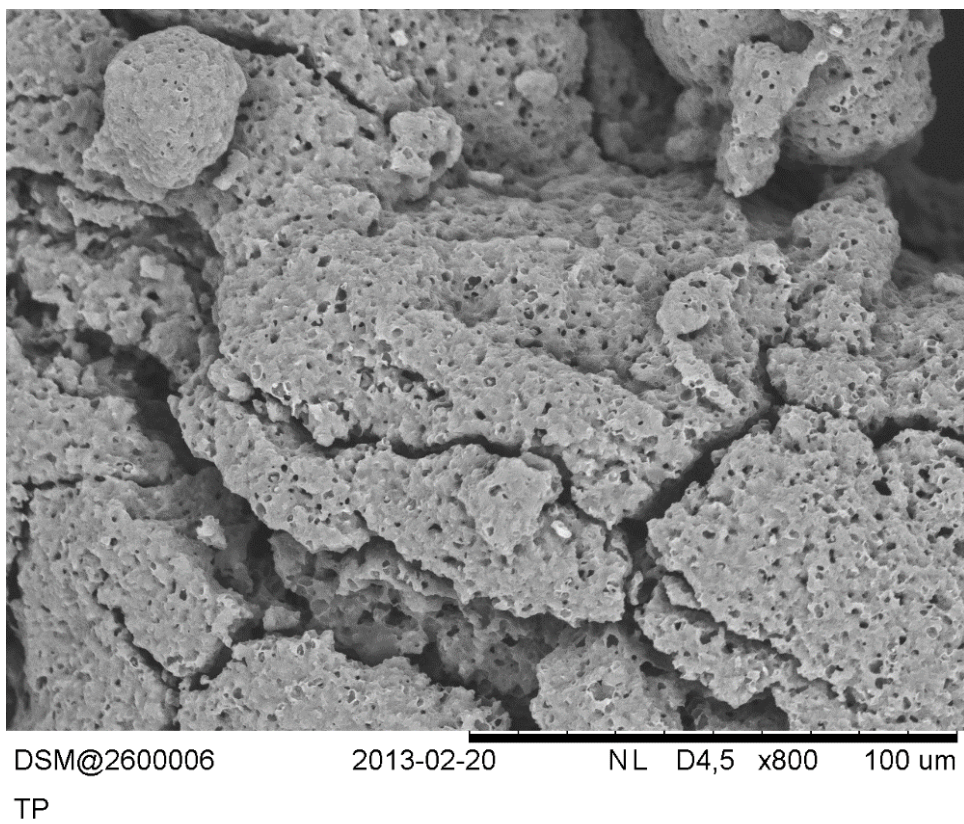


*Εικόνα 7.3: Εμπορικό άλας PA4.T*

Στην Εικόνα 7.4 παρατηρείται ότι η μορφή του εμπορικού άλατος μοιάζει με πορώδεις κόκκους, όπου το μέγεθός τους φτάνει τα 1,84μm. Ύστερα, από τον πολυμερισμό τους φαίνεται να διατηρούν την αρχική μορφή τους και να μην τήκονται, αλλά στην πραγματικότητα έχουν υποστεί εν μέρει επιφανειακή τήξη η οποία γίνεται εμφανής στη μικροκλίμακα (Εικόνα 7.5).

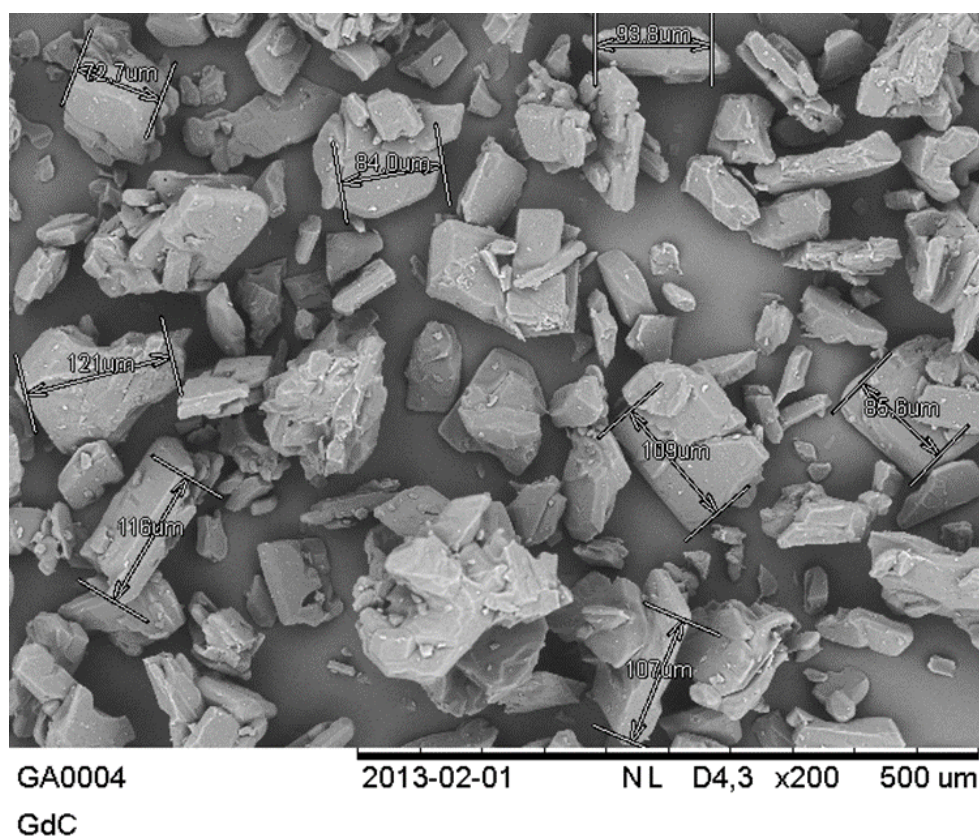


Εικόνα 7.4:Μεγέθυνση κόκκων εμπορικού άλατος PA4.T

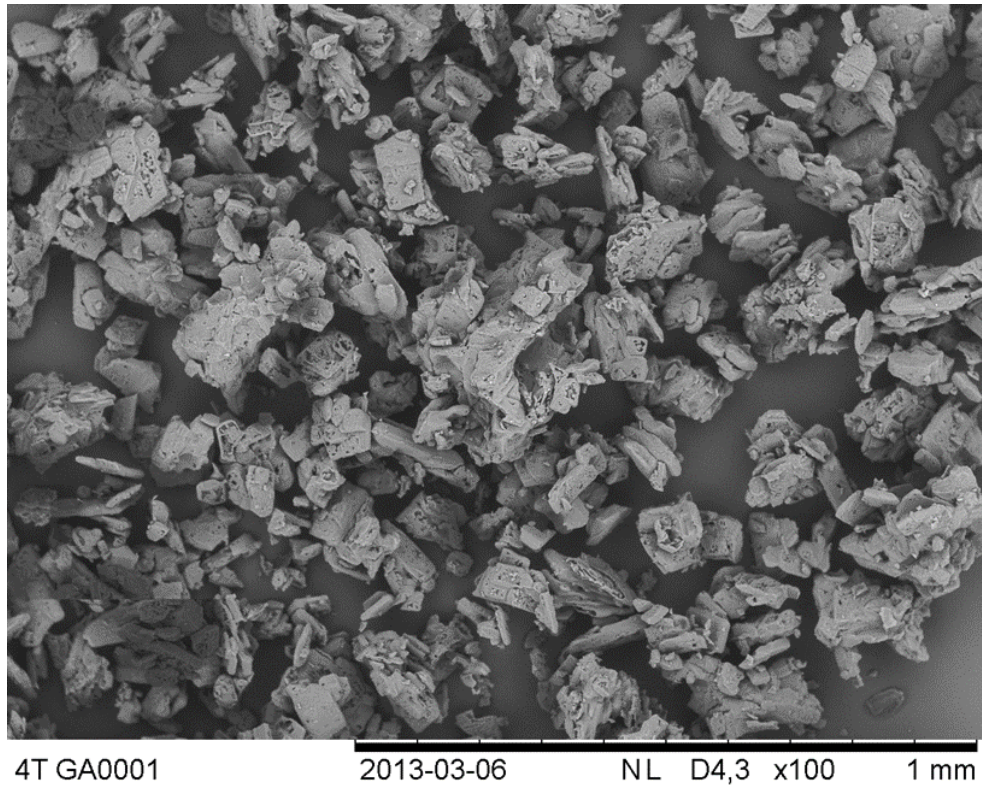


Εικόνα 7.5:Πολυμερές PA4.T

Το αντίστοιχο άλας Gaymans (Εικόνα 7.6), έχει τη μορφή κρυστάλλων, μεγαλύτερου μεγέθους (72,7 $\mu\text{m}$ ) από τους συμπαγής κόκκους του εμπορικού άλατος. Ύστερα, από τον πολυμερισμό του όμως φαίνεται ξεκάθαρα ότι και αυτοί έχουν τηχθεί εν μέρει (Εικόνα 7.7).



Εικόνα 7.6: Άλας PA4.T Gaymans



*Εικόνα 7.7: Πολυμερές PA4.T*

Συμπερασματικά, το εμπορικό άλας παρουσιάζει μικρότερη κοκκομετρία από το παρασκευασμένο με τη μέθοδο του Gaymans, γεγονός που ευνοεί τον πολυμερισμό του με την τεχνική πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Παρόλα αυτά και τα δύο άλατα κατά τον πολυμερισμό τους, ενώ επιφανειακά διατηρούν τη στερεή μορφή τους, στην πραγματικότητα εμφανίζουν «σημάδια» τήξης.

## **Βιβλιογραφία**

- [1] C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, I.V. Bletsos, New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of PA 6.6 salt, *Polymer* 47 (2006) 1020-1027
- [2] Oya S., Tomioka M., Araki T. *Kobunshi Kagaku* 1966;23 (254): 415-421.
- [3] E. Khripkov, V. Kharitonov, G. Kudryavtsev, K. Volokna 1970;6:63-5.
- [4] T. F. Novitsky, C.Lange, Lon J. Mathias, S. Osborn, R.oger Ayotte, S.Manning. Eutectic melting behavior of polyamide 10,T-co-6,T and 12,T-co-6,T copolyterephthalamides, *Polymer* 51 (2010) 2417e2425.
- [5] Μ. Αντιμισάρη, Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών: Αλειφατική Διαμίνη και Αρωματικό Δικαρβοξυλικό Οξύ, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2011



---

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Συμπεράσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων**

---

Κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα τα οποία αναφέρονται επιγραμματικά.

### Κατά τη σύνθεση των ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων:

- Επιτυχής σύνθεση ημιαρωματικών πολυαμιδικών αλάτων από αλειφατικές διαμίνες και τερεφθαλικό οξύ, με υψηλές αποδόσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να βελτιωθούν με την προσθήκη μη διαλύτη του άλατος πριν την απομόνωσή του από το υδατικό διάλυμα.
- Η δραστικότητα και η πτητικότητα της διαμίνης, σε σχέση με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της και η δυσδιαλυτότητα του τερεφθαλικού οξέος στο νερό, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση των αλάτων.
- Όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ημιαρωματικού άλατος τόσο μειώνεται το σημείο τήξης του και τόσο απομακρύνεται από το σημείο αποδόμησής του. Επομένως, τα άλατα με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας μπορούν πιθανόν να πολυμεριστούν χωρίς να αποδομηθούν.

### Κατά την παρασκευή των ημιαρωματικών πολυαμιδίων

- Η στοιχειομετρική αναλογία του μονομερούς είναι απαραίτητη για την έκβαση του πολυμερισμού. Με τη διαφυγή της πτητικής διαμίνης (κυρίως της αιθυλενοδιαμίνης και τετραμεθυλενοδιαμίνης), «διαταράσσεται» η στοιχειομετρική αναλογία διοξέος και διαμίνης και ο πολυμερισμός τερματίζεται πρόωρα.
- Όσο αυξάνεται σε μήκος η ανθρακική αλυσίδα της διαμίνης τόσο πιο δύσκολη είναι η διαφυγή της από το αντιδρών σύστημα, επομένως τόσο μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος αποκτούν τα παρασκευαζόμενα πολυαμίδια.
- Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το μονομερές, τόσο μεγαλύτερη δραστικότητα εμφανίζει, οπότε τόσο πιο εύκολα πολυμερίζεται. Τα εμπορικά άλατα, τα οποία όπως φάνηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, είναι πιο λεπτόκοκκα και για αυτό το λόγο πολυμερίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό.

- Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης έδειξαν ότι, τα ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα πολυμερίστηκαν επιτυχώς σε μικρή (θερμοζυγός TGA) και σε μεγάλη κλίμακα (αυτόκλειστο), διατηρώντας τη στερεή μορφή τους.
- Ο πολυμερισμός που έλαβε χώρα στο αυτόκλειστο, στην πραγματικότητα δεν πρόκειται για αμιγή πολυμερισμό στερεάς κατάστασης αλλά για πολυμερισμό ψευδοτήγατος. Το φαινόμενο αυτό γίνεται αντιληπτό μόνο στην μικροκλίμακα (SEM).
- Με σύγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με δημοσιεύσεις διαφόρων ερευνητικών ομάδων [1], προκύπτει ότι είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιείται απευθείας πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, χωρίς τη χρήση προπολυμερούς ή την τήξη του μονομερούς, σε ημιαρωματικά πολυαμιδικά άλατα με μεγάλο εύρος μηκών ανθρακικής αλυσίδας.
- Τέλος αξιολογώντας τη συνολική διεργασία, με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση στη χρήση ενέργειας λόγω χαμηλότερων θερμοκρασιών, εφαρμόστηκε πράσινη τεχνολογία με ταυτόχρονη μείωση κόστους (εξαιτίας της απουσίας διαλυτών). Ακόμα, η εφαρμογή μειωμένης υπερπίεσης στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα με την ταυτόχρονη απουσία θερμικής καταπόνησης του προϊόντος καθιστούν τη συγκεκριμένη μέθοδο σε πλεονεκτική θέση.

## **Βιβλιογραφία**

- [1] W. Wang, X. Wang, R. Li, B. Liu, E. Wang, Y. Zhang, Environment-Friendly Synthesis of Long Chain Semiaromatic Polyamides with High Heat Resistance, Wiley InterScience, 2009