



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Ηρακλείου
Τμήμα: Μηχανολογίας

Όνοματεπώνυμο: Μπιμπάκη Ελευθερία
Επιβλέπον Καθηγητής : κ. Σαββάκης Κωνσταντίνος

Πτυχιακή Άσκηση

Θέμα: Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης
στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών
πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM



Ηράκλειο 2013

Πρόλογος

Η συγγραφή αυτού του προλόγου σηματοδοτεί την ολοκλήρωση ενός μεγάλου και ιδιαίτερα σημαντικού κεφαλαίου της ζωής μου, από το οποίο αποχωρώ πλουσιότερη σε γνώση, αλλά κυρίως γεμάτη με πολύτιμες εμπειρίες για την μετέπειτα επαγγελματική και προσωπική ζωή μου.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανολογίας, της σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών, του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Ηρακλείου Κρήτης, κατά την περίοδο Σεπτέμβριος 2012 – Φεβρουάριος 2013 υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Σαββάκη Κωνσταντίνου. Η παρούσα πτυχιακή εργασία δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την συμβολή και την πολύτιμη βοήθεια κάποιων ατόμων, τα οποία θέλω να ευχαριστήσω.

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Σαββάκη Κωνσταντίνο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντας μου το θέμα και καθοδηγώντας με καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας πτυχιακής μελέτης.

Η ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής θεωρώ πως αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ως τώρα επιτεύγματά μου, ενώ η εκπόνησή της αποτέλεσε μία επίπονη αλλά ταυτόχρονα δημιουργική διαδικασία, κατά την διάρκεια της οποίας είχα την ευκαιρία να γνωρίσω και να συνεργαστώ με πολύ συγκεκριμένους ανθρώπους. Με την εργασία αυτή λοιπόν ολοκληρώνεται η φοίτηση μου στο τμήμα Μηχανολογίας, αποτελώντας ουσιαστικά τον επίλογο της φοίτησής μου στο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Ηρακλείου.

Κλείνοντας αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, στους γονείς μου, για την παροχή κάθε μορφής στήριξης, απαραίτητης για την ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής, εξασφαλίζοντας μου με κάθε δυνατό τρόπο μία ατμόσφαιρα ηρεμίας και συμπαράστασης.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους και τους φίλους, που θεωρώ πως στάθηκαν δίπλα μου κατά την πορεία αυτή. Οι κοινές μας αναμνήσεις, αγωνίες και χαρές μας κάνουν σίγουρα κάτι παραπάνω από συναδέλφους και είμαι ευγνώμων που είχα την τύχη να συνεργαστώ μαζί τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Ηράκλειο 2013
Μπιμπάκη Ελευθερία

Περίληψη

Στην εργασία αυτή εξετάζεται η επίδραση της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών (engineering plastics) ERTALON και ERTASEL. Και τα δύο αυτά υλικά χρησιμοποιούνται πάρα πολύ σε μηχανολογικές κατασκευές (πχ εξαρτήματα συσκευών). Μηχανολογικά πλαστικά είναι μια ομάδα πλαστικών υλικών που έχουν καλύτερες μηχανικές - θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά υλικά.

Ο όρος αναφέρεται συνήθως σε θερμοπλαστικά υλικά όπως τα πολυαμίδια. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν πλαστικά εφαρμοσμένης μηχανικής που χρησιμοποιούνται για το αυτοκίνητο, στου προφυλακτήρες ,στο ταμπλό , σε κράνη μοτοσυκλέτας, σε μπότες του σκι κ.α.

Τα Μηχανολογικά πλαστικά έχουν αντικαταστήσει σταδιακά τα παραδοσιακά υλικά εφαρμοσμένης μηχανικής, όπως ξύλο ή μέταλλο σε πολλές εφαρμογές, ξεπερνώντας το βάρος τους σε αντοχή και σε άλλες ιδιότητες, επίσης χρησιμοποιούνται πολύ ευκολότερα στην κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων .

Τα υλικά κατά τη χρήσης τους ανάλογα με το περιβάλλον που χρησιμοποιούνται θερμαίνονται ή ψύχονται σε χαμηλές θερμοκρασίες .Οι θερμοκρασιακές επιδράσεις σε συνδυασμό με την υγρασία του περιβάλλοντος προκαλούν γήρανση δηλαδή υποβάθμιση της συνεκτικότητας της δομής τους με αποτέλεσμα να εμφανίζουν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες τους.

Στην εργασία αυτή τα υλικά θα υποβληθούν σε τεχνητή θερμική γήρανση και θα προσδιοριστεί η μεταβολή της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας.

Το υλικό με την εμπορική ονομασία ERTALON PA6 ανήκει στην κατηγορία των πολυαμιδίων . Το πολυαμίδιο είναι ένα πολυμερές που περιέχει μονομερή αμιδίων που ενώνονται με πεπτιδικούς δεσμούς . Μπορούν να εμφανιστούν τόσο φυσικά και τεχνητά, χρησιμοποιούνται ευρέως σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, στην αυτοκινητοβιομηχανία, και σε αθλητικά είδη λόγω της εξαιρετικής αντοχής και της δύναμής τους. Το υλικό με την εμπορική ονομασία POM ανήκει στην κατηγορία των πολυακεταλών. Η πολυακετάλη, είναι ένα μηχανικό θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα ακριβείας που απαιτούν υψηλή σκληρότητα, χαμηλή τριβή και εξαιρετική σταθερότητα διαστάσεων.

Τέλος οι απόψεις και τα συμπεράσματα του πειραματικού μέρους εκφράζουν την προσωπική μου άποψη και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν επίσημες θέσεις καθηγητών του Τ.Ε.Ι Ηρακλείου.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	8
Ιστορική Αναδρομή..	10
Κεφάλαιο 1: Πολυαμίδια – χημική δομή -παραγωγή	14
1.1 Το πολυαμίδιο	15
1.2 Ταξινόμηση	16
1.3 Χημική Δομή	17
1.4 Κρυσταλλική δομή	20
1.5 Η παραγωγή από μονομερή	21
1.6 Nylon (πολυαμίδιο)	23
Κεφάλαιο 2: Εμπορικά παράγωγα πολυαμιδίων (ERTALON), ιδιότητες και εφαρμογές	24
2.1 Τα Εμπορικά παράγωγα πολυαμιδίων	25
2.2 Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες	26
2.3 Εφαρμογές	29
Κεφάλαιο 3: Πολυακετάλες –χημική δομή -παραγωγή	32
3.1 Οι Πολυακετάλες	33
3.2 Χημική Δομή της Πολυακετάλης	34
3.3 Παραγωγή	35
3.4 Εφαρμογές	35
3.5 Κατασκευή	37
Κεφάλαιο 4: Εμπορικά παράγωγα πολυακεταλών POM ιδιότητες και εφαρμογές	39
4.1 Εμπορικά παράγωγα πολυακεταλών	40
4.2 Ιδιότητες	41
4.3 Εφαρμογές	42
Κεφάλαιο 5: Ανακύκλωση πολυαμιδίων και πολυακεταλών	45
5.1 Η Ανακύκλωση	

Κεφάλαιο 6: Πειραματικό Μέρος - Συμπεράσματα	51
6.1 Υλικά -Συσκευές	52
6.2 Αποτελέσματα	57
Κεφάλαιο 7: Συζήτηση των Αποτελεσμάτων	65
7.1 Υλικό ERTACETAL	66
7.2 Υλικό ERTALON	71
<u>Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία</u>	73



Πίνακας σχημάτων

Εισαγωγή

Ιστορική Αναδρομή..

1: Εικόνα : Wallace Hume Carothers (29/4/1937 - 27/4/1896)	10
2: Εικόνα: Πίνακας : Η ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης των	11
3: Εικόνα : Η παραγωγή γυναικείων καλτσών από νάυλον (1940)	12
4: Εικόνα : Hermann Staudinger (8/9/1965 - 23/3/1881)	13

Κεφάλαιο 1: Πολυαμίδια – χημική δομή - παραγωγή

5: Εικόνα : Το DNA – RNA των πολυαμιδίων	15
6: Εικόνα : Πίνακας ταξινόμησης των πολυαμιδίων	16
7: Εικόνα : Σχοινί κατασκευασμένο από πολυαμίδια	17
8: Εικόνα : Η χημική δομή των πολυαμιδίων	19
9: Εικόνα : Αναπαράσταση των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών πολυαμιδίου	20
10: Εικόνα : Η αντίδραση των δύο αμινοξέων παράγουν μακρές αλυσίδες πρωτεϊνών	21
11: Εικόνα : Η παραγωγή Aramid	21
12: Εικόνα : Η ενδυμασία από Aramid	22
13: Εικόνα : Η δομή του νάιλον	23
14: Εικόνα : Η δομή του νάιλον	23

Κεφάλαιο 2: Εμπορικά παράγωγα πολυαμιδίων (ERTALON), ιδιότητες και εφαρμογές

15: Εικόνα : Παράγωγα πολυαμιδίων	25
16: Εικόνα : Κλωστές παραγμένες από πολυαμίδια	26
17: Εικόνα : Πρίζες κατασκευασμένες από πολυαμίδια	27
18: Εικόνα : Στον Πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικές ιδιότητες των PA 6,6 και 6.	28
19: Εικόνα : Πανωφόρι (μπουφάν) παρασκευασμένο από πολυαμίδια	30
20: Εικόνα : Μέρη αυτοκινήτου παρασκευασμένα από πολυαμίδια	31

Κεφάλαιο 3: Πολυακετάλες – χημική δομή – παραγωγή

21: Εικόνα : Υλικά κατασκευασμένα από πολυακετάλες	33
22: Εικόνα : Η Αλδεΰδη μετατρέπεται σε Ακετάλη	34
23: Εικόνα : Η δομή της πολυακετάλης	34

24: Εικόνα : Η παραγωγή πολυακετάλης	35
25: Εικόνα : Υλικά κατασκευασμένα από πολυακετάλη	36
26: Εικόνα : Σωλήνες κατασκευασμένοι από πολυακετάλη	37

Κεφάλαιο 4: Εμπορικά παράγωγα πολυακεταλών POM ιδιότητες και εφαρμογές

27: Εικόνα: Εμπορικά παράγωγα πολυακετάλων POM	40
28: Εικόνα: Εμπορικά παράγωγα πολυακετάλων POM	40
29 : Εικόνα: Εμπορικά παράγωγα πολυακετάλων POM με συγκεκριμένες ιδιότητες	41
30: Εικόνα: Εξαρτήματα POM υψηλής αντοχής	42
31: Εικόνες: Παραδείγματα εφαρμογών τα POM	44
32: Εικόνες: Παραδείγματα εφαρμογών τα POM	44
33: Εικόνες: Παραδείγματα εφαρμογών τα POM	44
34: Εικόνες: Παραδείγματα εφαρμογών τα POM	44
35: Εικόνα: Ανακύκλωση υλικού POM	46
36: Εικόνα: Ανακύκλωση πολυαμιδίων και ανακατασκευή υλικών	47
37: Εικόνα: Η μελέτη του Kamimura , ανακύκλωση νάυλον	48
38: Εικόνα: Η ανακύκλωση των πλαστικών	49
39: Εικόνα: Η ανακύκλωση των πολυαμιδίων - πολυακετάλων	50
40: Εικόνα: Η ανακύκλωση των πολυαμιδίων - πολυακετάλων	50
41: Εικόνα: Η ανακύκλωση των πολυαμιδίων - πολυακετάλων	50

Κεφάλαιο 6: Πειραματικό Μέρος

Σχήμα 6.1 Φωτογραφία υδραυλικής πρέσας εφελκυσμού του εργαστηρίου Τεχνολογίας Υλικών	53
Σχήμα 6.2. Φωτογραφία Δοκιμίων	54
Σχήμα 6.3. Φωτογραφίες εμβάπτισης των δοκιμίων σε υγρό Άζωτο(N ₂)	54
Σχήμα 6.4. Διαγράμματα εφελκυσμού φορτίου-μεταβολής μήκους δοκιμίων και υπολογισμός κλίσης για το υλικό ERTACETAL.	63
Σχήμα 6.5. Α) Διάγραμμα εφελκυσμού φορτίου-μεταβολής μήκους δοκιμίων.	64

Κεφάλαιο 7: Συζήτηση των Αποτελεσμάτων

Σχήμα 7.1 Μεταβολή εφελκυσμού συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)	66
--	----

Σχήμα 7.2 Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων).	67
Σχήμα 7.3 Διάγραμμα μεταβολής της αντοχής εφελκυσμού του υλικού ERTACETAL με την θερμική γήρανση (αριθμός δοκιμίων)	68
Σχήμα 7.4 Διάγραμμα μείωσης του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων).	69
Σχήμα 7.5 Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων για γήρανση του POM(ERTACETAL) για μεγάλους χρόνους.	70
Σχήμα 7.6 Μεταβολή αντοχής εφελκυσμού συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)για το υλικό ERTALON.	71
Σχήμα 7.7 Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)για το υλικό ERTALON.	72
<u>Βιβλιογραφία</u>	<u>73</u>

Εισαγωγή

Διαχρονικά υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο στην επιστήμη όσο και στην τεχνολογία των πολυμερών, για την μελέτη των ιδιοτήτων πολυαμιδίων. Τα πολυμερικά υλικά, πέρα των υπολοίπων πλεονεκτημάτων τους, χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε πολύαριθμες και σημαντικές πρακτικές εφαρμογές, όπως είναι τα μηχανολογικά εξαρτήματα, ηλεκτρολογικά υλικά κ.α.. Η βελτίωση των επιδόσεών τους απαιτεί την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών τους. Σε θεωρητικό επίπεδο, οι ιδιότητες τους έχουν απασχολήσει εδώ και πολλά χρόνια την επιστημονική κοινότητα.

Τα γραμμικά πολυαμίδια που είναι και ευρέως γνωστά και ως νάυλον έχουν ιδιαίτερα σημαντική θέση στα μηχανολογικά θερμοπλαστικά πολυμερή, λόγω της ποικιλομορφίας και της ικανοποιητικής σχέσης κόστους- απόδοσης.

Οι τρέχουσες συνθήκες της αγοράς θέτουν νέα δεδομένα στην βιομηχανία των πολυαμιδίων, όπου στρέφονται σε πιο εξειδικευμένες αγορές για να καλύψουν εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται αναβάθμιση των υλικών ή ανανέωση ακόμη και μέσω της ανακύκλωσης ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες του υλικού έχοντας το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής η μελέτη επικεντρώνεται στην επίδραση της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών (engineering plastics) ERTALON και ERTASEL. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από αυτά τα υλικά ώστε να δούμε τις αντοχές τους.

Τα δοκίμια κόπηκαν σε διαστάσεις κατάλληλες ώστε η διαθέσιμη συσκευή εφελκυσμού (μέχρι 20.000 N/mm) ώστε, να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη ευαισθησίας αλλά να έχει και τη δυνατότητα καταγραφής ολόκληρου του διαγράμματος Φορτίο-Μεταβολής του μήκους αφού και τα δύο υλικά αλλά ιδίως το ERTALON έχει μεγάλη πλαστική περιοχή πριν την θραύση του. Τα διαθέσιμα υλικά στην αγορά ήταν ράβδοι με κυκλική διατομή και οι διαστάσεις των δοκιμίων που επιλέχθηκαν ήταν: Διάμετρος 10,49mm, μήκος 50mm. Οι συνθήκες γήρανσης επιλέχθηκαν, έτσι ώστε να προσομοιάζουν με ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες 40 OC, 0 OC, -20 OC και επικουρικά εφαρμόστηκαν πιο ακραίες συνθήκες με ψύξη σε υγρό Άζωτο N₂ (-194oC).

Οι δοκιμασίες εφελκυσμού για όλα τα δοκίμια έγιναν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά τη γήρανση. Συνοψίζοντας το αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής αποτελεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασία των ιδιοτήτων των υλικών. Επιπλέον μελετάτε θεωρητικά η παρασκευή νέων πολυαμιδικών δομών με βάση την ανακύκλωση.

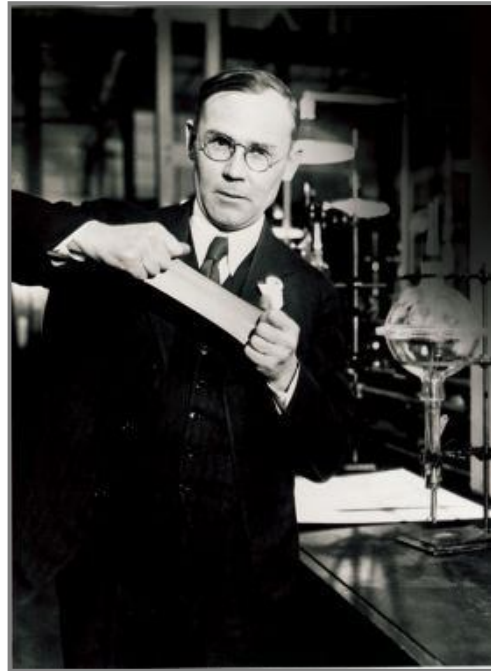
Ηράκλειο 2013
Μπιμπάκη Ελευθερία

Ιστορική αναδρομή..

Τα πολυαμίδια

Πολυαμίδιο είναι ένα πολυμερές στο οποίο τα μονομερή ενώνονται με έναν δεσμό αμιδίου. Όταν μιλάμε για Πολυαμίδια αναφερόμαστε γενικά μόνο σε συνθετικά πολυμερή, αν και η φύση των πρωτεϊνών μπορούν να θεωρηθούν ως πολυαμίδιο. Τα Πολυαμίδια γίνανε γνωστά τη δεκαετία του 1930 όπου αναπτύχθηκε το νάιλον .

Από Πολυαμίδια παρασκευάζονται, μεταξύ άλλων, ρούχα , χαλιά , σχοινιά, και μια ποικιλία από τα μέρη μιας μηχανής, μικρών ταχυτήτων. Τα Ενδύματα από πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα κατά της θερμότητας, διότι μπορούν να φτιαχτούν ιδιαίτερα ισχυρά υφάσματα, όπως μια προστατευτική ενδυμασία κατά της φωτιάς.



**1 Εικόνα : Wallace Hume Carothers
(29/4/1937 - 27/4/1896)**

Η πρώτη πατέντα για την παραγωγή συνθετικών πολυαμιδίων πραγματοποιήθηκε το 1937 από τον Wallace H. Carothers, ο οποίος και εργαζόταν για την εταιρία DuPont. Η έρευνα που έκανε πάνω στην ανάπτυξη των πολυμερικών υλικών οδήγησε μέσα σε λίγα χρόνια στην εισαγωγή στο εμπόριο του νάυλον 6.6, για χρήση του ως συνθετικές ίνες. Το 1941 ο P. Schlack μέσα από την γερμανική εταιρία I.G. Farbenindustrie, εισήγαγε στην αγορά το νάιλον 6, με παραγωγή του μέσα από τον πολυμερισμό της καπρολακτάμης. Τον καιρό εκείνο είχε κατορθώσει με τους συνεργάτες του να παράγει και άλλα πολυαμίδια, με πρώτες ύλες δικαρβοξυλικά οξέα και αλειφατικές διαμίνες, ωστόσο, εξαιτίας της χαμηλής τους διαλυτότητας και του υψηλού σημείο τήξης τους η συγκεκριμένη έρευνα εγκαταλείφθηκε για τουλάχιστον πέντε χρόνια.

Τον Ιούλιο του 1935, το νάυλον 6.6 επιλέχθηκε από την εταιρία DuPont ως το κατάλληλο πολυαμίδιο για εισαγωγή στην αγορά. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στις καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου πολυαμιδίου, που το καθιστάν κατάλληλο για παραγωγή ινών, και το δυνητικά χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, επειδή τα μονομερή που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από έξι μόρια άνθρακα, γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή τους από το μόριο του βενζολίου. Μέσα σε λιγότερο από ένα χρόνο, τον Δεκέμβριο του 1939, ξεκίνησε η εμπορική του χρήση, μετά από κατασκευή μονάδας παραγωγής στο Seaford, Delaware .

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

Λίγο αφότου το νάυλον εισήχθη στο εμπόριο, ξεκίνησε ο Δεύτερος Παγκόσμιος Πόλεμος, όπου και η μεγαλύτερη ποσότητα από την παραγωγή του κατευθύνθηκε σε στρατιωτικές χρήσεις, όπως στην ένδυση ή στην παραγωγή αλεξίπτωτων. Μετά τον πόλεμο και για τις επόμενες τρεις δεκαετίες (1950-1980), παρατηρήθηκε ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογικών επιτυχιών, γεγονός που αύξησε την παραγόμενη ποσότητα των εμπορικών πολυαμιδίων μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος τους.

Αξιοσημείωτες επιτυχίες είναι η εισαγωγή της έννοιας του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και η χρήση πρόσθετων στην παραγωγή πολυμερών, όπως για παράδειγμα θερμικών σταθεροποιητών. Η ανάπτυξη αυτή συνεχίστηκε με γνώμονα τόσο την σχέση της παραγωγής με το κόστος της, όσο και τις περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε εποχής. Στον Πίνακα φαίνεται συγκεντρωτικά η ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης των πολυαμιδίων

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

2 Εικόνα: Πίνακας : Η ιστορική αναδρομή της ανάπτυξης των πολυαμιδίων

Το Νάιλον

Nylon είναι ένα θερμοπλαστικό, μεταξένιο υλικό, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο εμπόριο σε μια νάιλον - τρίχα οδοντόβουρτσας (1938), ακολούθησε η παραγωγή γυναικείων καλτσών από νάιλον (1940), αφού καθιερώθηκε στον κόσμο ως ύφασμα μετά την Έκθεση στη Νέα Υόρκη το 1939. Το Nylon είναι κατασκευασμένο από επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνδέονται με δεσμούς αμιδίου και συχνά αναφέρονται ως πολυαμίδια (PA). Το Nylon ήταν το πρώτο εμπορικά επιτυχημένο συνθετικό θερμοπλαστικό - πολυμερές. Το νάιλον παίρνει την ονομασία του με βάση τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα που χωρίζει τις δύο ομάδες οξέος και τις δύο αμίνες. Αυτά σχηματίζουν μονομερή, τα οποία κατόπιν αντιδρούν για να σχηματίσουν μεγάλες πολυμερές αλυσίδες.

1940's Most Talked of Stockings

Royal Purple*
COLORS

Skintone Our lightest tan beige.
Joyous Light tan beige with slight rose cast.
Versatile Medium tan beige.
Holiday Deeper tan beige with slight rose cast.
Rosette Medium Rose beige.
Townswear Medium neutral beige with taupe cast.
Gunmetal A deeper gray taupe.

All colors not offered in all styles. Be sure the color you want is listed in the style you order.
Colors shown on Color-Graph Preceding Index Section in back of book.

Rare Sheerness That Wears
Royal Purple* NYLON
The Newest Royal Purple Stockings

There are many kinds of nylon stockings, but none exceed in quality those offered under the Royal Purple name. The actual construction of nylon stockings governs their wearing quality to a great extent, just as it does in silk stockings. It is important, that you choose Royal Purple Nylons for their fineness, their beauty, their long wear! Full fashioned, King size, French heels, extra fine seams, low sandal soles, Dalisty pilot tops. These lovely stockings deserve fine care. Wash in Luk just as you do silk ones to help preserve their beauty.
Color, Joyous, Skintone, Versatile, Size, 8 1/2, 9, 9 1/2, 10, 10 1/2. State size and color. See Size Scale on Page 130. Shipping weight, pair, 2 ounces; three pairs, 5 ounces.

Our Loveliest, Finest Nylons		Our Loveliest Priced Nylons	
\$1.24	3 pairs \$3.45	\$1.09	3 pairs \$3.00
Used \$1.35 quality. Magic beauty and sheerness. Royal Purple's finest Nylon stockings. More beautiful than those at the rack . . . even finer price. The most exquisitely sheer stockings we have ever offered, with a "luxury look" that wears long and like of long wear!		Slightly heavier than the stockings at left . . . yet still sheer and beautiful. They're knit on fine gauge machines to give greater elasticity, more beauty, longer wear. Give Nylon the same care fine quality stockings need. Lux them to help preserve their beauty and elasticity.	
66 F 851 - Pair . . . \$1.24	3 pairs \$3.45	66 F 845 - Pair . . . \$1.09	3 pairs \$3.00

Colors shown on Color-Graph preceding Index Section in back of book.

* Sears Registered Brand Outside All Others.
For Easy Terms See Inside Back Cover.

124 . . . SEARS, ROEBUCK AND CO. ©

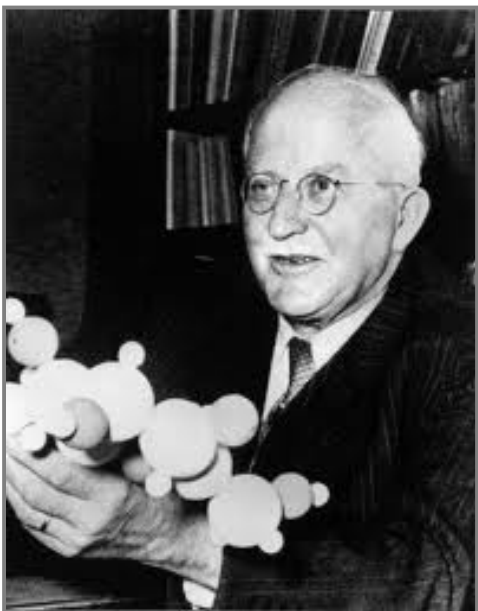
3 Εικόνα :Η παραγωγή γυναικείων καλτσών από νάιλον (1940)

Το Nylon είναι ένα συνθετικό υποκατάστατο του μεταξιού και το αντικατέστησε σε πολλά διαφορετικά προϊόντα ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του Β Παγκοσμίου Πολέμου. Οι ίνες νάιλον χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των ενδυμάτων - υφάσματα, νυφικά πέπλα, χαρτιά συσκευασίας, χαλιά, χορδές μουσικών, σωλήνες και σκοινιά, κλπ.

Το Nylon χρησιμοποιείται επίσης για μηχανικά μέρη, όπως βίδες μηχανών, εργαλεία και άλλα χαμηλής έως μέσης-πίεσης υλικά. Ο Τύπος 6,6 Nylon 101 είναι η πιο κοινή εμπορική ποιότητα νάιλον, και Nylon 6 είναι η πιο κοινή εμπορική ποιότητα χυτού νάιλον.

Πολυακετάλη

Πολυοξυμεθυλένιο (POM), επίσης γνωστό ως ακετάλη, και πολυακετάλη πολυφορμαλδεΐδη, είναι ένα μηχανικό θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα ακριβείας που απαιτούν υψηλή σκληρότητα, χαμηλή τριβή και εξαιρετική σταθερότητα διαστάσεων. Όπως και με πολλά άλλα συνθετικά πολυμερή, παράγεται από διαφορετικές εταιρίες χημικών με ελαφρώς διαφορετικές φόρμουλες και πωλούνται ποικιλοτρόπως από ονόματα όπως Delrin, Celcon και Hostaform.



4 Εικόνα : Hermann Staudinger
(8/9/1965 - 23/3/1881)

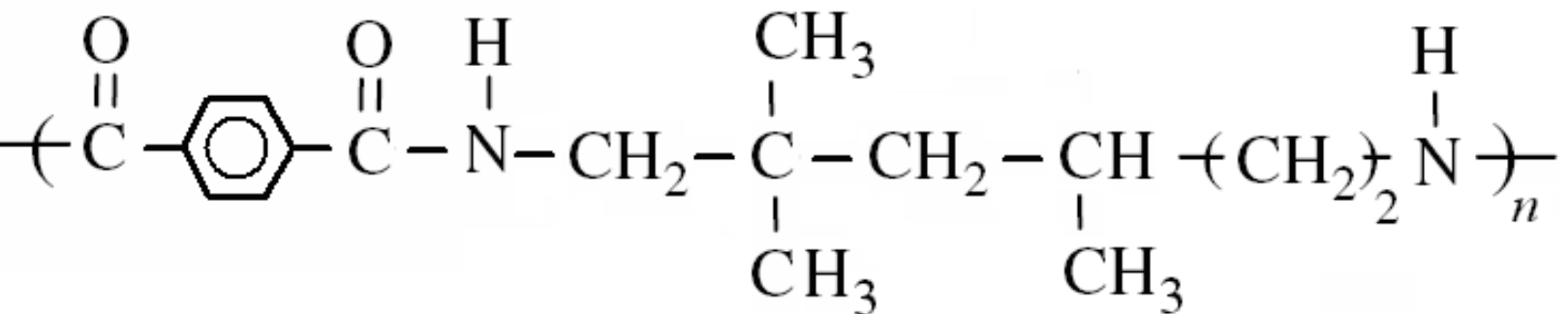
Το Πολυοξυμεθυλένιο ανακαλύφθηκε από τον Hermann Staudinger, ένας Γερμανός χημικός που έλαβε το 1953 το βραβείο Νόμπελ στη Χημεία. Είχε σπουδάσει τη δομή του πολυμερισμού POM στην δεκαετία του 1920, ενώ έκανε έρευνα μακρομορίων, όπου χαρακτηρίζεται ως πολυμερή. Λόγω των προβλημάτων με την θερμική σταθερότητα, το POM δεν εμπορευματοποιείται εκείνη τη στιγμή.

Περίπου 1952 χημικοί της έρευνας στο DuPont συνέθεσαν μια έκδοση του POM, και το 1956 η εταιρεία υπέβαλε αίτηση για προστασία των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας.

Ευρεσιτεχνίες από MacDonald και συνεργάτες περιγράφουν την παρασκευή υψηλού μοριακού βάρους ημιακετάλης (~ OH 2 OH), αλλά υπήρχε έλλειψη θερμικής σταθερότητας ώστε να είναι εμπορικά βιώσιμο. Ο εφευρέτης ενός θερμικού-σταθερού (και επομένως χρήσιμου) POM ήταν ο Dal Nagore, ο οποίος ανακάλυψε ότι η αντίδραση των ημιακετάλης με οξικό ανυδρίτη μετατρέπει το POM σε ένα θερμικώς σταθερό, επεξεργάσιμο τήγμα πλαστικού.

Ο DuPont ολοκλήρωσε την κατασκευή ενός εργοστασίου για να παράγει τη δική του εκδοχή ακετάλης ρητίνης, στη Δυτική Βιρτζίνια, το 1960. Λίγο αργότερα, σε μια ετερόρρυθμη εταιρεία στην Φρανκφούρτη, η εταιρία Hoechst AG, έφτιαξε ένα εργοστάσιο το 1962. Και οι δύο παραμένουν στην παραγωγή υπό την αιγίδα των Ticona (θυγατρική της Celanese), και πωλούν μέρη μιας ομάδας προϊόντων που σήμερα ονομάζεται Hostaform / Celcon POM

Κεφάλαιο 1: Πολυαμίδια – χημική δομή - παραγωγή



1.1 Το πολυαμίδιο

Τα πολυαμίδια είναι μία από τις σημαντικότερες ενώσεις μηχανικών πλαστικών υψηλής απόδοσης, λόγω της καλής ισορροπίας των ιδιοτήτων τους. Εμφανίζουν υψηλή θερμοκρασία και μικρή αγωγιμότητα. Χάρη στην κρυσταλλική δομή τους δείχνουν επίσης εξαιρετική χημική αντοχή. Τα Πολυαμίδια έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, αυτά τα υλικά μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν ως επιβραδυντές φλόγας.

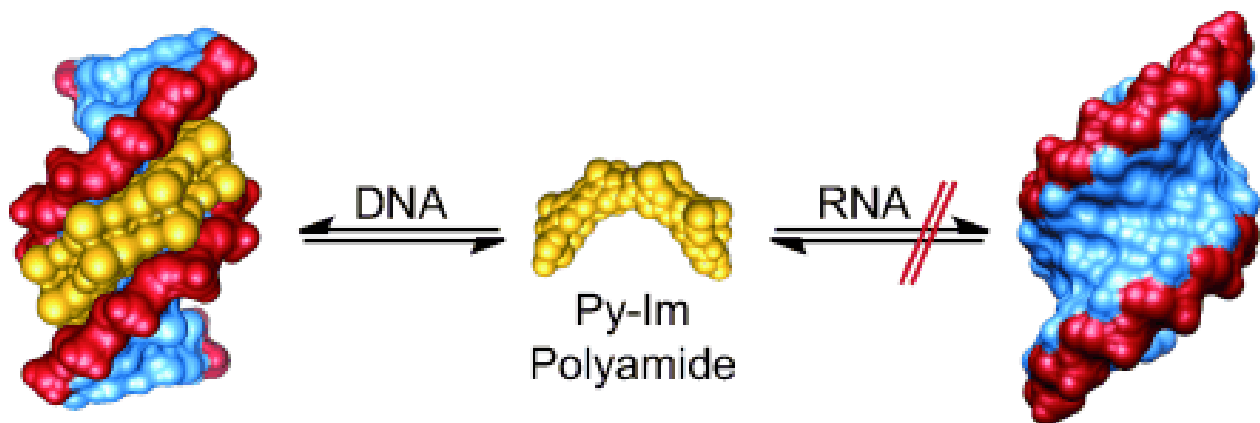
Εφαρμογές:

Χρησιμοποιούνται ευρέως στο αυτοκίνητο, στις μεταφορές, σε ηλεκτρολογικά και ηλεκτρονικά υλικά, και σε καταναλωτικά αγαθά. Όταν ενισχύσουν τις ίνες τους, η δυσκαμψία τους μπορεί να ανταγωνιστεί τα μέταλλα, γι 'αυτό τα Πολυαμίδια χρησιμοποιούνται συχνά σε έργα αντικατάστασης μετάλλων.

Μερικά γνωστά PA:

Μεταξύ αυτής της μεγάλης οικογένειας πολυμερών, οι διάφοροι τύποι των πολυαμιδίων είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η καλύτερη επιλογή εξαρτάται από το σύνολο των απαιτήσεων καθώς και τους οικονομικούς περιορισμούς. Τα δύο πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα PA είναι το PA6.6, επίσης γνωστό και ως Nylon και PA6.

Ένα **πολυαμίδιο** είναι δηλαδή ένα πολυμερές που περιέχει μονομερή των αμιδίων όπου ενώνονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς. Μπορούν να εμφανιστούν τόσο φυσικά όσο και τεχνητά, φυσικά όπως το μαλλί και το μετάξι, τεχνητά μέσω πολυμερισμού όπως το νάιλον και τα αραμίδια .



5 Εικόνα : Το DNA – RNA των πολυαμιδίων

1.2 Ταξινόμηση

Σύμφωνα με την σύνθεση της κύριας αλυσίδας τους, πολυαμίδια ταξινομούνται ως ακολούθως:

Οικογένεια πολυαμίδιο	Κύρια αλυσίδα	Παραδείγματα πολυαμιδίων	Παραδείγματα εμπορικών προϊόντων
Αλειφατικές πολυαμίδια	Αλειφατικές	PA 6 και PA 66	Nylon από DuPont , Technyl από Rhodia , Rilsan και Rilsamid από Arkema
Polyphthalamides	Ημι-αρωματικό	PA = 6T εξαμεθυλενοδιαμίνη + τερεφθαλικό οξύ	Trogamid από Evonik Industries, Amodel από τη Solvay
Αραμίδια = ar omatic πολυ αμίδιο s	Αρωματικός	Παραφαινυλενοδιαμίνης + τερεφθαλικό οξύ	Kevlar και Nomex από την εταιρεία DuPont, Teijinconex, Twaron και Technora από Teijin , Kermel από Kermel

6 Εικόνα : Πίνακας ταξινόμησης των πολυαμιδίων

Σύμφωνα με τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων τύπων, πολυαμίδια μπορεί να είναι:

- ομοπολυμερή :
 - PA 6
 - PA 66
- συμπολυμερή :
 - PA 6/66
 - PA 66/610

Σύμφωνα με τους κρυσταλλικότητα , πολυαμίδια μπορεί να είναι:

- ημι- κρυσταλλικό :
 - υψηλής κρυσταλλικότητας: PA46 et PA 66
 - χαμηλή κρυσταλλικότητα: PA MXD6
- άμορφο : PA 6I

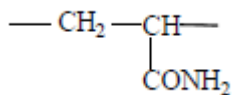
1.3 Χημική Δομή

Τα πολυμερή που σχηματίζονται με την προσθήκη αμιδικών ομάδων μέσα σε γραμμικές αλυσίδες αλκανίων, ονομάζονται αλειφατικά πολυαμίδια ή νάιλον. Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά των πολυαμιδίων είναι οι ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζουν λόγω των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις αμιδικές ομάδες διπλανών μακροαλυσίδων. Τα πολυαμίδια μπορεί αντίστοιχα να θεωρηθούν ως πρότυπα κρυσταλλικών πολυμερών με ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Πέρα από το να παρέχει νέες πληροφορίες, η μελέτη των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων από την σκοπιά των δεσμών υδρογόνου, έχει και πρώτιστα πρακτική σημασία μιας και τα πολυαμίδια θεωρούνται μια από τις σημαντικότερες οικογένειες βιομηχανικών πλαστικών.

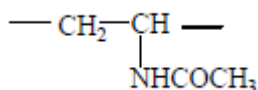
Τα πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από μια βασική αλυσο αποτελούμενη από δομικές μονάδες, που συνδέονται μεταξύ τους με τις αμιδικές ομάδες -CONH₂ ή - CONH-. Σύμφωνα με την χημική κατάταξη των μακρομοριακών ενώσεων, διακρίνονται δυο βασικοί τύποι πολυαμιδίων:

Στον πρώτο τύπο ανήκουν τα πολυαμίδια, των οποίων η βασική αλυσος αποτελείται από άτομα άνθρακα και οι αμιδικές ομάδες βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσους. Παραδείγματα τέτοιου τύπου ενώσεων είναι:

- το πολυακρυλαμίδιο



- το πολυβινυλακεταμίδιο



7 Εικόνα : Σχοινί κατασκευασμένο από πολυαμίδια

Στον δεύτερο τύπο ανήκουν οι ενώσεις, στις οποίες η αμιδική ομάδα βρίσκεται στην βασική αλυσίδα του πολυμερούς. Ακολουθούν παραδείγματα αυτής της κατηγορίας πολυαμιδίων, όπου επίσης ανήκει η ευρεία τάξη των πρωτεϊνών:

- πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 6,6 (PA 6,6)
- πολυκαπροαμίδιο ή πολυαμίδιο 6 (PA 6)
- πολυτετραμεθυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 4,6 (PA 4,6)
- πολυεξαμεθυλενοσεβακαμίδιο ή πολυαμίδιο 6,10 (PA 6,10)
- πολυαμίδια του ανθρακικού οξέος (προϊόντα αντίδρασης δι-ισοκυανικών ενώσεων και διαμινών)
- πολουρεθάνες (προϊόντα αντίδρασης δι-ισοκυανικών ενώσεων και γλυκολών), κλπ.

Τα πολυαμίδια του δεύτερου τύπου κατατάσσονται σε υποκατηγορίες με βάση την φύση της δομικής μονάδας του μακρομορίου (πχ. άτομα οξυγόνου, θείου, αζώτου), κλπ. Επιπλέον, δημιουργούνται υποκατηγορίες ανάλογα με την παρουσία υποκαταστατών, με την φύση και τον αριθμό τους.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας εστιάζεται στα πολυαμίδια τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάιλον (nylon). Τα νάιλον είναι πολυμερή συμπύκνωση αμινοξέων, τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στην γραμμική τους αλυσίδα. Άλλα εμπορικά ονόματα των γραμμικών πολυαμιδίων με τις αντίστοιχες εταιρείες παραγωγής είναι τα εξής: Zytel™ (Du Pont), Ultramid™ (BASF), Torayca™ (Toray), Durethan™ (Bayer), Capron™ (Allied Signal) και Akulon™ (Akzo).

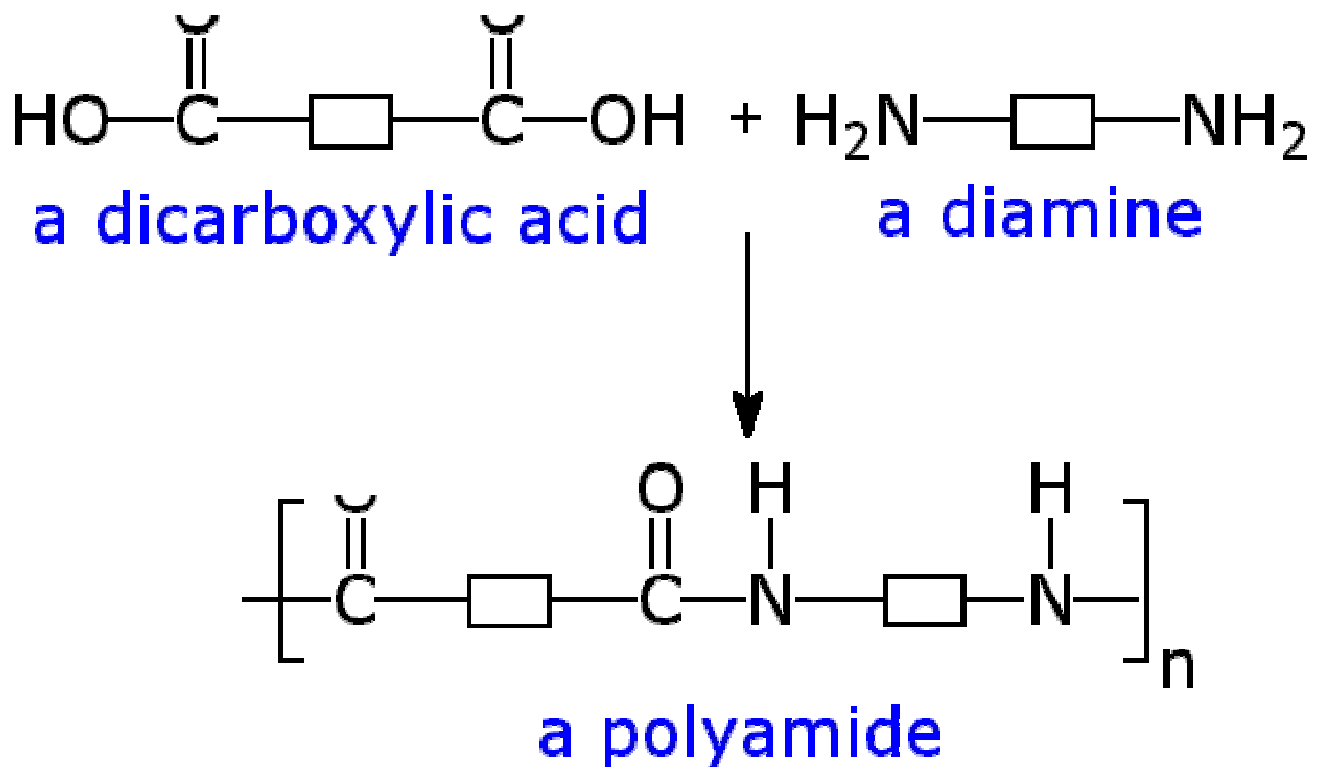
Τα γραμμικά πολυαμίδια συνήθως συμβολίζονται ως PA-X ή PA-XY. Το PA αναφέρεται στην οικογένεια των πολυαμιδίων, ενώ τα X και Y αναφέρονται στον αριθμό των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων αζώτου. Πιο συγκεκριμένα, το X χαρακτηρίζει τον αριθμό των μεθυλομάδων στην αλκανική αλυσίδα της διαμίνης, ενώ το Y τον αντίστοιχο αριθμό του διοξέως.

Τα πολυαμίδια με έναν αριθμό, όπως το PA-6 ή με δύο όπως το PA-66, είναι τα δύο γνωστότερα και σημαντικότερα νάιλον, και τα δύο πολυαμίδια, το PA-6 και το PA-66 έχουν δύο αμιδικές ομάδες ανά 12 άνθρακες. Άλλα πολυαμίδια που συχνά έχουν μελετηθεί, περιλαμβάνουν το PA-4 (σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών), το PA-10, PA-11, PA-12, PA-612, PA-69, PA-46 και το PA-7.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυαμιδίων, όπως και όλων των πολυμερών, περιλαμβάνουν την διάταξη των μορίων μέσα στην δομική μονάδα, την κρυσταλλικότητα, το μέγεθος και την τελειότητα των κρυστάλλων, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων και των άμορφων περιοχών, και τέλος την κατανομή και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κρυσταλλικών και των άμορφων περιοχών.

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

Η συσχέτιση μεταξύ των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων του πολυμερούς μπορεί να κατανοηθεί μέσω της μελέτης της επιρροής της δομής στην κινητικότητα των μακροαλυσίδων. Οι κινήσεις που είναι σημαντικές στα πολυαμίδια είναι οι εσωτερικές ή τοπικές περιστροφές των δεσμών, μικροκινήσεις των μεθυλενομάδων υπάρχουν ακόμη και στις κρυσταλλικές περιοχές.



8 Εικόνα : Η χημική δομή των πολυαμιδίων

1.4 Κρυσταλλική δομή

Μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X, έχει αποδειχθεί ότι τα γραμμικά ομοπολυαμίδια, όπως το πολυαμίδιο 6 και το πολυαμίδιο 6,6 είναι στην στερεά κατάσταση. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας δεν αγγίζει ποτέ το 100 τοις εκατό και γενικά βρίσκεται κάτω από το 50 τοις εκατό. Το μέγεθος των μονών κρυστάλλων είναι αρκετά μικρό, αγγίζοντας μόλις τα 200 Å σε μήκος. Στα πολυαμίδια, όπως άλλωστε και σε όλα τα πολυμερή, η κρυσταλλικότητα ευνοείται από συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των μακροαλυσίδων, ο μικρός μοριακός όγκος των ομάδων αυτών και η ικανότητά τους να αναπτύξουν δευτερεύουσες διαμοριακές έλξεις .

Ψύχοντας το πολυμερές από το τήγμα, στο οποίο τήγμα επικρατεί πλήρης μοριακή αταξία, οι χαρακτηριστικές ομάδες μιας αλυσίδας κατά την τυχαία τους ψύξη, έρχονται σε ευνοϊκά στοιχημένη θέση με αντίστοιχες ομάδες γειτονικών αλυσών, σχηματίζοντας τακτικές κρυσταλλικές περιοχές. Άλλα τμήματα της ίδιας αλυσίδας μπορεί να βρίσκονται εκτός της τακτικής περιοχής και να μην επιδεικνύουν κρυσταλλικά χαρακτηριστικά.

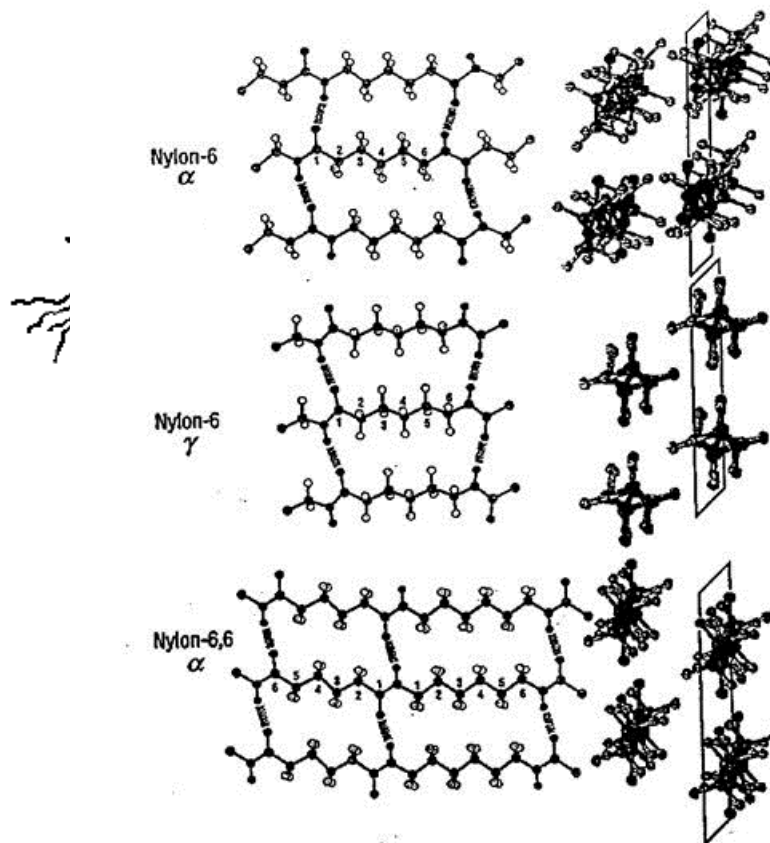


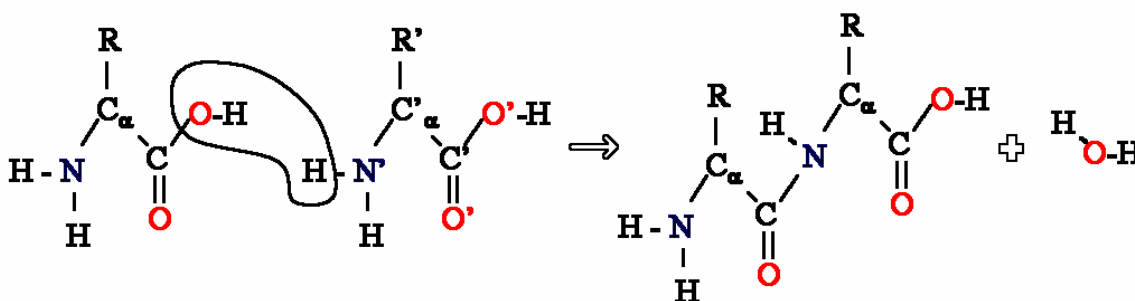
Figure 3 Crystal Structure of Nylon 6 and Nylon 66

9 Εικόνα : Αναπαράσταση των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών πολυαμιδίου

Στην περίπτωση της κρυστάλλωσης, δεν παρατηρούνται φαινόμενα προσανατολισμού και οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν τυχαίο προσανατολισμό. Στις συνήθεις διεργασίες της χύτευσης, οι κρύσταλλοι επιδεικνύουν ανισοτροπία λόγω της επιμέρους στοίχισης των αλυσίδων προς την διεύθυνση της ροής. Οι δευτερεύουσες διαμοριακές δυνάμεις που λαμβάνουν μέρος στην κρυστάλλωση των πολυαμιδίων είναι κυρίως οι δεσμοί υδρογόνου. Η δεσμοί υδρογόνου γενικά αναγνωρίζονται ως τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά των πολυαμιδίων, που έχουν ως αποτέλεσμα το υψηλό σημείο τήξης, όπως για παράδειγμα στις περιπτώσεις των πολυαμιδίων 6,6 και 6.

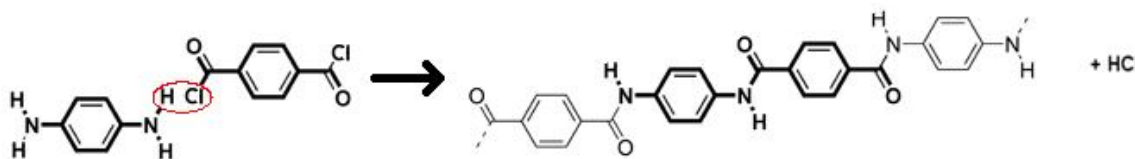
1.5 Η παραγωγή από μονομερή

Ο σύνδεσμος αμίδιο παράγεται από την αντίδραση συμπύκνωσης αμινίου με ένα καρβοξυλικό οξύ ή χλωρίδιο οξέος. Ένα μικρό μόριο, συνήθως νερού, ή υδροχλωρίου, αποβάλλεται.



10 Εικόνα : Η αντίδραση των δύο αμινοξέων παράγουν μακρές αλυσίδες πρωτεϊνών

Το Αραμίδιο είναι κατασκευασμένο από δύο διαφορετικά μονομερή που συνεχώς αναπληρώνονται για να σχηματίσουν το πολυμερές πολυαμίδιο:



11 Εικόνα : Η παραγωγή Aramid

Τα υλικά αυτά είναι συνήθως μονωτικά, και δημιουργούν στατικό ηλεκτρισμό, όπου μπορεί να προκαλέσουν επικίνδυνες σπίθες που μπορούν να βλάψουν τα ηλεκτρονικά σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και τα καταναλωτικά προϊόντα. Αυτό έχει οδηγήσει σε ενσωμάτωση αγώγιμων πληρωτικών όπως το μαύρο άνθρακα, μέταλλα και αγώγιμα

πολυμερή . Τα πιο συνηθισμένα υλικά πληρώσεως διεξαγωγής είναι το ασημί και ο μαύρος άνθρακας.

Τα Πολυαμίδια όπως είπαμε έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα σκληρά και έχουν εξαιρετική ολίσθηση και χαρακτηριστικά φθοράς. Οι ιδιότητες διαφέρουν από το σκληρό PA 66 στο μαλακό και εύκαμπτο PA 12.

Ανάλογα με τον τύπο, τα πολυαμίδια απορροφούν διαφορετικές ποσότητες υγρασίας, οι οποίες επηρεάζουν επίσης τα μηχανικά χαρακτηριστικά καθώς και την ακρίβεια των διαστάσεων. Κατά την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων, γίνεται διάκριση μεταξύ της εξώθησης και της διαδικασίας της χύτευσης. Η διαδικασία χύτευσης επιτρέπει την παραγωγή του πολυαμιδίου σύνθετων προϊόντων με μεγαλύτερες διαστάσεις και ένα υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας (μηχανική αντοχή), με αποτέλεσμα λιγότερη εσωτερική ένταση. Η διαδικασία εξώθησης, ωστόσο, είναι μια πιο οικονομική διαδικασία παραγωγής.

Έτσι τα πολυαμίδια παρουσιάζουν:

- μεσαίου - υψηλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα, ακαμψία, αντοχή
- υψηλά μηχανικά χαρακτηριστικά απόσβεσης
- καλή αντοχή σε κόπωση
- πολύ καλή αντοχή στη φθορά
- καλές ιδιότητες ολίσθησης



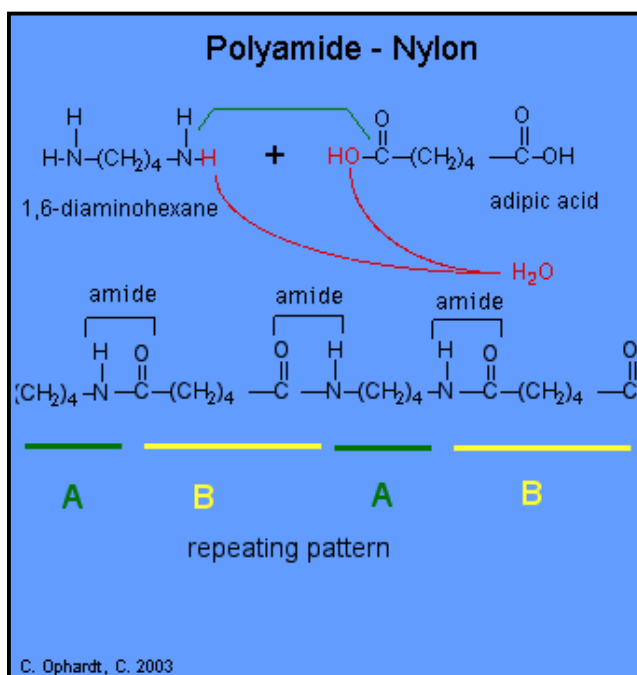
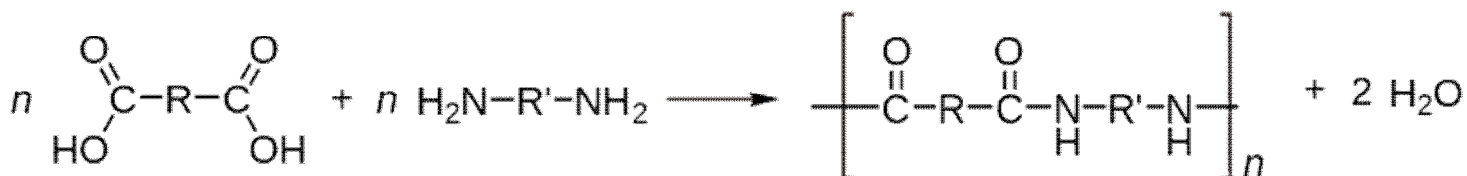
12 Εικόνα : Η ενδυμασία από Aramid

1.6 Nylon (πολυαμίδιο)

Nylon (πολυαμίδιο) - Η γενική ονομασία για όλες τις μακρές-αλυσίδες σχηματισμού των πολυαμιδίων με επαναλαμβανόμενες αμιδικές ομάδες. Τα Πολυαμίδια (Nylon) αποτελούν τη μεγαλύτερη οικογένεια των μηχανικών πλαστικών με ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών. Τα πολυαμίδια (νάιλον) συχνά διαμορφώνονται σε ίνες και χρησιμοποιούνται για μονονήματα και νήματα. Τα χαρακτηριστικά των πολυαμιδίων (νάιλον) είναι :

- πολύ ανθεκτικά σε φθορά και τριβή
- έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες
- έχουν χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια και έχουν καλή χημική αντοχή.

Nylon είναι μια κοινή ονομασία για μια οικογένεια από συνθετικά πολυμερή γνωστή γενικά ως πολυαμίδια. Τα Nylons είναι συμπυκνωμένα συμπολυμερή που σχηματίζονται με αντίδραση μιας διαμίνης και ενός δικαρβοξυλικού οξέος , έτσι ώστε τα αμίδια να σχηματίζονται στα άκρα του κάθε μονομερούς. Τα χημικά στοιχεία που περιλαμβάνονται είναι ο άνθρακας ,το υδρογόνο , το άζωτο , και το οξυγόνο . Η αριθμητική κατάληξη προσδιορίζει τον αριθμό των ανθράκων .



13 – 14 : Εικόνα : Η δομή του νάιλον

Κεφάλαιο 2: Εμπορικά παράγωγα πολυαμιδίων (ERTALON), ιδιότητες και εφαρμογές



2.1 Τα Εμπορικά παράγωγα πολυαμιδίων

Η αυξημένη ζήτηση συνθετικών πολυμερών για την αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών όπως το ξύλο, το μέταλλο και τις φυτικές ίνες, ενίσχυσε την έρευνα για κατασκευή και χρήση πιο ευέλικτων πολυμερικών υλικών. Τα υλικά αυτά συγχρόνως έπρεπε να εμφανίζουν και ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Μία απαραίτητη ιδιότητα είναι η ανθεκτικότητα τους και ο χαρακτηρισμός τους από καλές θερμικές ιδιότητες.

Εντός των πολυαμιδίων, που συνήθως αναφέρονται ως "νάυλον", υπάρχουν ποικιλίες διαφόρων τύπων. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι οι εξής: PA 6, PA 66, PA 11 και PA 12. Οι διαφορές στις φυσικές ιδιότητες που υπάρχουν μεταξύ αυτών των τύπων καθορίζονται κυρίως από τη σύνθεση και τη δομή των μοριακών αλυσίδων τους. Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι για την παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων.

Τα Κύρια χαρακτηριστικά τους είναι:

- Υψηλή μηχανική αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα και αντοχή
- Καλή αντοχή σε κόπωση
- Υψηλή μηχανική ικανότητα απόσβεσης
- Καλές ιδιότητες ολίσθησης
- Εξαιρετική αντοχή στη φθορά
- Καλές ηλεκτρικές μονωτικές ιδιότητες
- Καλή αντοχή σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (γάμμα και ακτίνες-X)
- Καλή επεξεργασιμότητα



15: Εικόνα : Παράγωγα πολυαμιδίων

2. 2 Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες

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

Σύντομα το υλικό θεωρήθηκε μηχανικό υλικό, γεγονός που το κατέστησε ικανό να χρησιμοποιείται ως αντικαταστάτης μετάλλων σε πολλές εφαρμογές . Για να επιτευχθεί το υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες πρέπει εξ' αρχής να γίνει η κατάλληλη επιλογή των μονομερών. Συγκεκριμένα η επιλογή διαφορετικών μονομερών προς παραγωγή νάυλον μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του πολυαμιδίου. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων, είτε με μορφή ινών είτε και ως χυτά αντικείμενα, έχουν αποτελέσει το θέμα πολλών ερευνών.



16: Εικόνα : Κλωστές παραγμένες από πολυαμίδια

Τα

πολυαμίδια

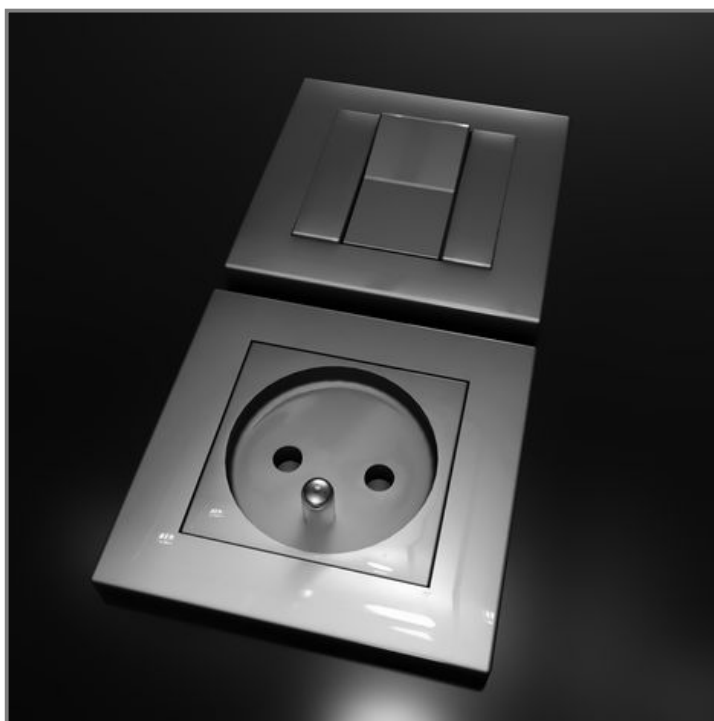
Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

ανήκουν στην κατηγορία των ελατών υλικών, εμφανίζουν δηλαδή την θραύση μετά το σημείο διαρροής κατά την δοκιμή εφελκυσμού. Όπως για όλα τα πολυμερή, οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων είναι σε άμεση εξάρτηση με το μοριακό βάρος τους και την κατανομή αυτού. Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή σε εφελκυσμό των πολυαμιδικών ινών αυξάνεται σημαντικά με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού (DP). Για DP από 250 έως 600, η αύξηση αυτή είναι μικρότερη, ενώ είναι αμελητέα για DP>600. Οι εμπορικές ίνες υψηλής αντοχής χαρακτηρίζονται από μέσο μοριακό βάρος μεταξύ 19000 και 20000 g/mol και επομένως είναι ουσιαστική η αύξηση στην αντοχή, αυξανόμενου του βαθμού πολυμερισμού.

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υποβαθμίζονται ελαφρώς με την απορρόφηση ύδατος, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με ξήρανση. Οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από την σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, και πιο συγκεκριμένα χάνονται οι μονωτικές τους ιδιότητες, όσο η απορρόφηση ύδατος αυξάνεται. Η έντονη υγροσκοπικότητα, που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια, αποδίδεται στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού. Εκτός από τα ημικρυσταλλικά πολυαμίδια που αποτελούν την συντριπτική πλειοψηφία των εμπορικών ρητινών, κάποια πολυαμίδια είναι συχνά διαθέσιμα και σε άμορφη κατάσταση, γεγονός που αυξάνει την διαφάνεια τους και την αντοχή τους στις υψηλές θερμοκρασίες

Όσον αφορά στις θερμικές μεταπτώσεις των πολυαμιδίων, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης σε σχέση και 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 την 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 στην 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.

17: Εικόνα : Πρίζες κατασκευασμένες από πολυαμίδια



Τέλος, 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, αυξανομένης της κρυσταλλικότητας. Αντιθέτως, η απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με αύξηση της κρυσταλλικότητας.

Η μέγιστη κρυσταλλικότητα, που παρουσιάζουν τα γραμμικά πολυαμίδια φθάνει μέχρι 40-50 % και παρουσιάζεται στα PA 6,6, 6,10 και 6, των οποίων οι δομές επιτρέπουν καλή ευθυγράμμιση των μακροαλυσίδων και υψηλό βαθμό ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου στο επίπεδο των μακρομορίων .

Φυσικές Ιδιότητες	PA 6,6	PA 6
Πυκνότητα, g/cm ³	1,14	1,13
Πυκνότητα κρυσταλλικού πολυαμιδίου, g/cm ³	1,22 - 1,24	1,23
Πυκνότητα άμορφου πολυαμιδίου, g/cm ³	1,07 - 1,09	1,09
Απορρόφηση υγρασίας σε 24 ώρες, %	1,5	
Σημείο μαλακοποίησης (T _s), °C	250	210
Σημείο τήξης (T _m), °C	264	225
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T _g), °C	50	40
Ενθαλπία τήξης κρυστάλλου (kcal/mol δομικής μονάδας)	11,2	5,5
Μηχανικές Ιδιότητες		
Ρητινών		
Τάση θραύσης, kg/cm ²	800	600-700
Μέτρο ελαστικότητας, kg/cm ²	30000	5000-7500
Επιμήκυνση κατά την θραύση, %	80-100	150-400
Σκληρότητα κατά Rockwell	R118	
Προσανατολισμένου λεπτού φύλλου ή ίνας		
Τάση θραύσης, kg/cm ²	4000-8600	4000-8500
Μήκος θραύσης, km	50-80	50-75
Επιμήκυνση κατά την θραύση, %	20-35	20-35

18: Εικόνα : Στον Πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικές ιδιότητες των PA 6,6 και 6.

2.3 Εφαρμογές

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

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

Σχετικά με την παραγωγή ινών, τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά στην υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, στην αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και στην δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από πορεία προσανατολισμού. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες.

Ακολούθησαν οι γυναικείες κάλτσες, καθώς και οι ζώνες ασφαλείας και τμήματα στις ρακέτες του τένις. Οι ίνες που παράγονται προσφέρονται σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία πάχους, από τις πολύ λεπτές, που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία καλτσών, μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.

Η βιομηχανία αυτοκινήτων είναι ο μεγαλύτερος τομέας εφαρμογών του νάιλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Όχι μόνο αποτελεί την μεγαλύτερη σε εύρος εφαρμογή των πολυαμιδίων, αλλά επιπλέον η ταχεία ανάπτυξη τους σε όλο και περισσότερους τομείς στην αυτοκινητοβιομηχανία αυξάνει το κίνητρο για την όλο και μεγαλύτερη χρήση του υλικού. Η αντικατάσταση των μεταλλικών τμημάτων από πολυαμιδικό υλικό οδηγεί τόσο στην ελάττωση του συνολικού βάρους (και επομένως και στην μείωση στην κατανάλωση καυσίμων), αλλά και σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητά του στην βενζίνη και στα ορυκτέλαια, καθώς και οι καλές μηχανικές ιδιότητές του ικανοποιούν τις απαιτήσεις των εφαρμογών της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων, όπως είναι τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες.

Πιο συγκεκριμένα, το PA 6,6 χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή στοιχείων μηχανών, ιδίως στις περιπτώσεις όπου απαιτείται αθόρυβη λειτουργία και αποφυγή λιπάνσεως. Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για την χρήση του νάιλον σε μία μεγάλη ποικιλία ηλεκτρικών εφαρμογών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα σπειρώματα και οι μπομπίνες, τμήματα για βιομηχανικούς διακόπτες και ρελέ, σύνδεσμοι καλωδίων και τμήματα μικρών μοτέρ.

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

Οι ιδιότητες, που σχετίζονται με την χημική του αντίσταση, εφαρμόζονται και σε αλκαλικές μπαταρίες. Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από νάιλον, όπως διακόπτες, πηνία κλπ. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και σε μικρά τμήματα συσκευών, όπως μηχανικά τμήματα για ηλεκτρικά μαχαίρια κουζίνας, ανοιχτήρια, σεσουάρ και οδοντόβουρτσες.



19: Εικόνα : Πανωφόρι (μπουφάν) παρασκευασμένο από πολυαμίδια

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

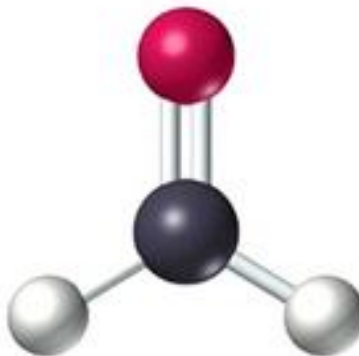
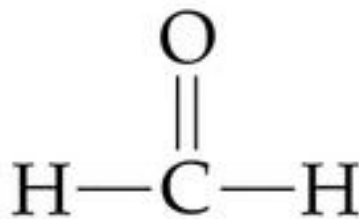
Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται σε πλήθος καταναλωτικών προϊόντων. Μία μακρόχρονη εφαρμογή τους είναι σε περιβλήματα συσκευών που απαιτούν αυξημένες αντοχές, στην οποία τα πολυαμίδια συνήθως βρίσκονται σε μορφή σύνθετου υλικού με ίνες γυαλιού και με την προσθήκη τροποποιητών. Μία παραλλαγή της εφαρμογής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

Τα γραμμικά πολυαμίδια, που χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υδρόλυση και σε θερμότητα, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές, που απαιτούν μακροχρόνια έκθεση σε ζεστό νερό και μέσα απολύμανσης. Τέλος, η χρήση του νάιλον επεκτείνεται και σε πολλές εφαρμογές σχετικές με τρόφιμα. Εξαιτίας της θερμικής σταθερότητας, χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας, όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχαίρια σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη, όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη. Μία ακόμη σημαντική νέα εφαρμογή λεπτών φύλλων από νάιλον είναι σε σακούλες μαγειρικής για φούρνους.



20: Εικόνα : Μέρη αυτοκινήτου παρασκευασμένα από πολυαμίδια

Κεφάλαιο 3: Πολυακετάλες – χημική δομή – παραγωγή



3.1 Οι Πολυακετάλες

Το πολυοξυμεθυλένιο (που συνήθως αναφέρεται ως POM και είναι επίσης γνωστό ως πολυακετάλη ή polyformaldehyde) είναι ένα μηχανικό θερμοπλαστικό που χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα ακριβείας που απαιτούν υψηλή ακαμψία, χαμηλή τριβή και εξαιρετική σταθερότητα διαστάσεων.

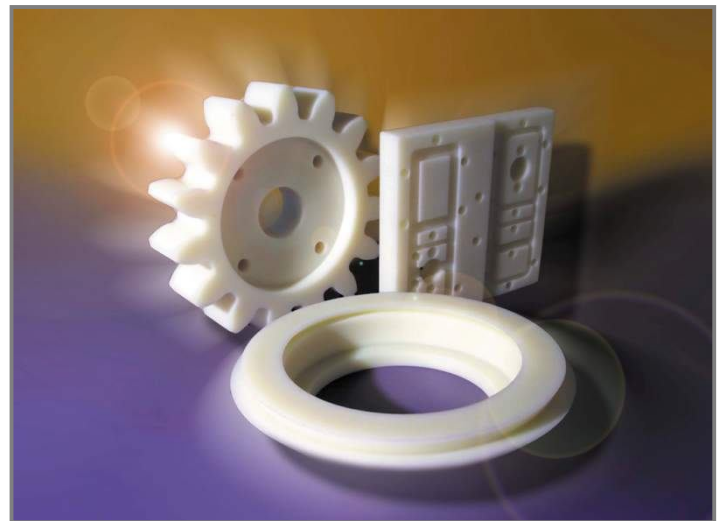
Ο Γερμανός χημικός, Hermann Staudinger, έλαβε το 1953 το βραβείο Νόμπελ Χημείας. Μελέτησε αρχικά τον πολυμερισμό και στη συνέχεια τη δομή του POM, στη δεκαετία του 1920. Λόγω των αρχικών προβλημάτων με τη θερμική σταθερότητα το υλικό δεν εμπορευματοποιήθηκε. Η εταιρία Celanese ολοκλήρωσε τη μελέτη της σχετικά με συμπολυμερές το 1960, το 1962 οι εταιρίες Hostaform και Kelsterbach, συγχωνεύτηκαν στη Γερμανία, στο πλαίσιο ετερόρρυθμης εταιρίας της Ticona.

Οι πολυακετάλες χρησιμοποιούνται σε ακίνητα και τα πλεονεκτήματα της ακετάλης ως βάση σε πλαστικές ύλες είναι:

- Χημική αντοχή
- Πολύ χαμηλή απορρόφηση νερού
- Ανθεκτική στην υδρόλυση

Τα Μειονεκτήματα της ακετάλης στις πλαστικές ύλες είναι:

- Χαμηλή αντοχή στην κρούση
- Χαμηλή θερμοκρασία τήξεως
- Πιο σκληρό από νάυλον
- Πολύ υψηλή θερμική διαστολή
- Ευαίσθητη στην όξινη υδρόλυση και στην έκθεση του χλωρίου



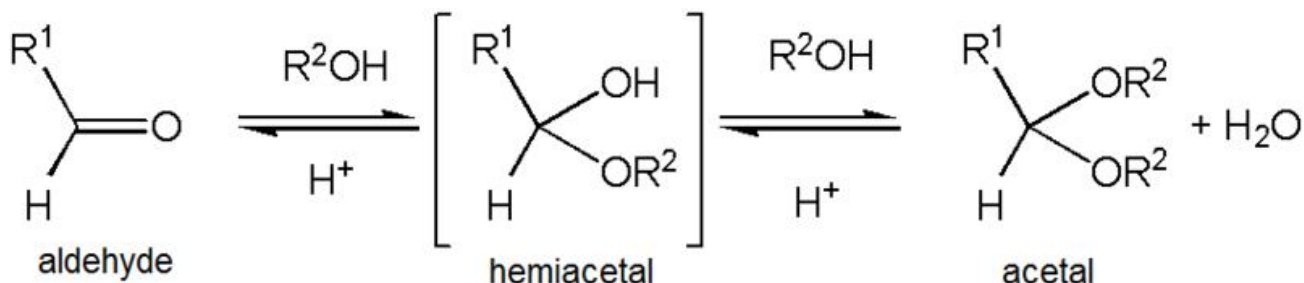
21: Εικόνα : Υλικά κατασκευασμένα από πολυακετάλες

Οι πολυακετάλες έχουν κοινά χαρακτηριστικά με άλλα συνθετικά πολυμερή, όπως η χαμηλή πυκνότητα (1,4 έως 1,5 g/cm³), και η ευκολία στη διαμόρφωση όταν το μοριακό βάρος είναι αρκετά χαμηλό. Είναι ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές (75-85% κρυσταλλική), με σημείο τήξης 175 ° C ως ομοπολυμερές. Ως συμπολυμερές έχει ελαφρώς χαμηλότερο σημείο τήξης 163 ° C. Είναι ένα σκληρό υλικό με πολύ χαμηλό συντελεστή τριβής. Ωστόσο, είναι ευαίσθητο από την έκθεση σε οξέα, γι 'αυτό έχουν βρεθεί και οι δύο τύπων πολυμερών. Επειδή, είναι ευαίσθητο στην οξειδωση, συνήθως προστίθενται κατά την παραγωγή ποιότητες υλικού κατά της οξειδωσης.

3.2 Χημική Δομή της Πολυακετάλης

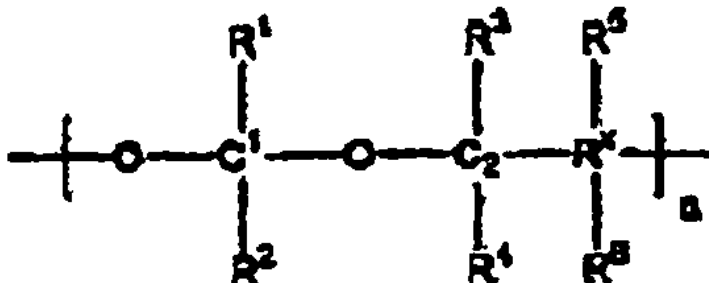
Μια ακετάλη είναι μία λειτουργική ομάδα με την ακόλουθη συνδεσιμότητα $RC(H)(OR)2$, όπου R, R' είναι οργανικά θραύσματα και είναι κορεσμένα. Οι δύο ομάδες CO μπορεί να είναι ισοδύναμες ή όχι. Οι Ακετάλες σχηματίζονται από τη μετατροπή σε αλδεύδες. Η πιο διαδεδομένη ομάδα ακετάλης είναι η κυτταρίνη.

Σχηματισμός μιας ακετάλης συμβαίνει όταν το υδροξύλιο μιας ημιακετάλης αλλάζει και χάνεται όπως το νερό σε συνδυασμό από ένα μόριο της αλκοόλης. Η Απώλεια του πρωτονίου από την αλκοόλη δίνει την ακετάλη.



22: Εικόνα : Η Αλδεΐδη μετατρέπεται σε Ακετάλη

Οι Ακετάλες είναι σταθερές σε σύγκριση με ημιακετάλες αλλά στο σχηματισμό τους ανατρέπεται η ισορροπία τους με εστέρες. Ο σχηματισμός των ακεταλών μειώνει τον συνολικό αριθμό των μορίων που υπάρχουν και επομένως δεν είναι ευνοϊκός σε σχέση με την εντροπία. Ένας τρόπος για να βελτιωθεί αυτό είναι να χρησιμοποιήσετε ένα ορθοεστέρα ως πηγή αλκοόλης. Αλδεΐδες και κετόνες υφίστανται μια διαδικασία που ονομάζεται ανταλλαγή ακετάλης. Το Νερό που παράγεται μαζί με την ακετάλη χρησιμοποιείται σε υδρόλυση του ορθοεστέρα και παράγουν περισσότερο αλκοόλη που χρειάζεται στην αντίδραση.



23: Εικόνα : Η δομή της πολυακετάλης

3.3 Παραγωγή

Για να δημιουργήσετε μία ομοπολυμερή polyoxymethylene, πρέπει να δημιουργηθεί φορμαλδεΰδη. Η κύρια μέθοδος είναι η αντίδραση της φορμαλδεΰδης με οινόπνευμα για να δημιουργηθεί πολυακετάλη με διάλυμα νερού (είτε με εκχύλιση ή απόσταξη υπό κενό) και αποδέσμευση της φορμαλδεΰδης με τη θέρμανση. Η φορμαλδεΰδη, στη συνέχεια, έχει πολυμεριστεί και σταθεροποιείται από την αντίδραση με οξικό ανυδρίτη.

Για να κάνετε συμπολυμερές polyoxymethylene, γίνεται με την κατάλυση οξύ (είτε θειικό οξύ ή όξινο ιοντοανταλλακτικές ρητίνες), καθώς και με ταυτόχρονη αφαίρεση της trioxane με απόσταξη ή εκχύλιση. Η trioxane είναι έπειτα ξηρή ώστε να αφαιρεθεί όλο το νερό και οι άλλες δραστικές ουσίες του υδρογόνου που περιέχουν προσμίξεις. Μετά τον πολυμερισμό, ο όξινος καταλύτης πρέπει να αφαιρεθεί και το πολυμερές θα σταθεροποιηθεί με τη θερμότητα.



24: Εικόνα : Η παραγωγή πολυακετάλης

3.4 Εφαρμογές

Ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ έχει εγκρίνει τις πολυακετάλες για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων. Η πολυακετάλη χρησιμοποιήθηκε από τη Mattel (1968 - 1972 για την παραγωγή των ρουλεμάν τροχού χαμηλής τριβής, που είναι κατασκευασμένη από ομοπολυμερή ρητίνη ακετάλης, και, χρησιμοποιούνταν κυρίως σε μεγάλα κομμάτια - σχήματα (π.χ., φύλλα, ράβδοι, σωλήνες κ.α), αν και δημιουργούσε προβλήματα λόγω του ότι είναι ένα πορώδες υλικό. Τα προβλήματα αυτά έχουν να κάνουν με το προϊόν και λιγότερο με την αξιοπιστία του υλικού, σε ορισμένες εφαρμογές. Η Ακετάλη συμπολυμερούς (Acetron GP) συχνά χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο της πολυακετάλης (ακετάλης ομοπολυμερή) όταν υπάρχουν κίνδυνοι για πορώδη υλικά και αυτός είναι ο λόγος για την επιλογή του υλικού.

Χρησιμοποιείται επίσης σε υφάσματα, όπως το μετάξι και συστήματα λίπανσης διότι δίνει σημαντικά λιγότερη τριβή.

Επίσης, χρησιμοποιείται ευρέως σε εργαλεία – εξαρτήματα, όπου έχουν να κάνουν με βίδες, αντλίας, λαβές και πολλά άλλα μέρη. Έχει χαμηλό κόστος, επαρκή αντοχή, μικρό βάρος και αυτολιπαινόμενες ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό για μηχανές. Τα άλλα

υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για μηχανές, είναι το νάυλον, είναι λίγο πιο ελαφρύ, αλλά είναι πιο επιρρεπείς σε φθορές.

Συχνά διογκώνεται και μπορεί να κάνει τον μηχανισμό αδύνατο να λειτουργεί και μερικές φορές ακόμη βλάπτει και άλλα μέρη, αλλά δεν έχουν καλή αντίσταση στην υγρασία, και δεν είναι κατάλληλα για τη δημιουργία υλικών που έρχονται σε επαφή με υψηλή υγρασία ή υποβρύχιες εφαρμογές. Επίσης έχει χαμηλό συντελεστή τριβής που του επιτρέπει να είναι επίσης χρήσιμο υλικό στη κατασκευή ρουλεμάν, ή σε τροχούς.

Στη δεκαετία του 1960 ως υλικά κατασκευής ενός φωνογράφου, πικάπ χρησιμοποιούσαν πολυακετάλες ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου θέλανε σταθερότητα, χαμηλό συντελεστή τριβής, αντοχή σε κοινά λιπαντικά και είχαν χαμηλό κόστος.



25: Εικόνα : Υλικά κατασκευασμένα από πολυακετάλη

Οι πολυακετάλες πρόσφατα χρησιμοποιήθηκαν και στην κατασκευή των ιρλανδικών φλάουτων (παραδοσιακά είναι από ξύλο), σφυρίχτρες από κασσίτερο (παραδοσιακά είναι από μέταλλο), και γκάνιτες (παραδοσιακά είναι από ξύλο). Τα φλάουτα που κατασκευάστηκαν ήταν παρόμοια ή ίδια με τα ξύλινα φλάουτα, αλλά δεν είχαν κανένα πρόβλημα από τη συρρίκνωση ή το σκάσιμο ζητήματα που συνδέονται συνήθως με το ξύλο, τη θερμοκρασία στη ζέστη, το κρύο, ή το ξηρό περιβάλλον.

Οι πολυακετάλες γίνονται όλο και πιο δημοφιλή σας υλικό για τις κιθάρες. Έχει εξαιρετική αντοχή. Είναι πολύ πιο ανθεκτική στη φθορά από ότι το νάυλον στην κατασκευή χορδών. Δεν ραγίζει, δεν σπάει, όπως η ζελατίνη ή το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), παρέχει μια σταθερή, ολίσθηση, και αναπτύσσει μια «μνήμη» την πάροδο του χρόνου. Δηλαδή, αναπτύσσει σταδιακά μια μικρή καμπυλότητα που συμμορφώνεται με το πιάσιμο του χρήστη.

Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια από κατασκευαστές που φτιάχνουν μαχαιροπήρουνα ή κάνουν τις λαβές του μαχαιριού. Χρησιμοποιείται και σε συστήματα υψηλής ασφάλεια όπως κλειδαριές όπου είναι ανθεκτικές και έχουν καλή αντίσταση, σε εξαρτήματα μοτοσυκλέτας, σε κατασκευή καταδυτικού εξοπλισμού, λόγω του μικρού βάρους, σε κοσμήματα, σε ιαπωνικά ξίφη κ.α..

3.5 Κατασκευή

POM παρέχεται σε κοκκοποιημένη μορφή και μπορεί να διαμορφώνεται στο επιθυμητό σχήμα με την εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Οι δύο πιο κοινές μέθοδοι σχηματισμού που χρησιμοποιούνται είναι χύτευση με έγχυση και εξώθηση. Περιστροφική χύτευση και χύτευση με εμφύσηση είναι επίσης δυνατές.

Τυπικές εφαρμογές POM περιλαμβάνουν εξαρτήματα υψηλής μηχανικής απόδοσης (π.χ. οδοντωτοί τροχοί, δέστρες σκι, συνδετήρες, κλειδαριά συστήματα) και το υλικό χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και βιομηχανία καταναλωτικών ηλεκτρονικών ειδών. Υπάρχουν ειδικές ποιότητες που προσφέρουν υψηλότερη μηχανική αντοχή, ακαμψία ή χαμηλής τριβής / φθοράς ιδιότητες.

Είναι το υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη βιομηχανία καταναλωτικών ηλεκτρονικών ειδών. Υπάρχουν ειδικές ποιότητες που προσφέρουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές, μεγαλύτερη ακαμψία και χαμηλό συντελεστή τριβής.



26: Εικόνα : Σωλήνες κατασκευασμένοι από πολυακετάλη

Μηχανουργεία

Όταν παρέχεται σε φύλλα, μπορεί να κατασκευαστεί με παραδοσιακές μεθόδους, όπως τόννευση, φρεζάρισμα, διάτρηση, κ.τ.λ. Οι τεχνικές αυτές είναι καλύτερα να χρησιμοποιηθούν όταν τα οικονομικά της παραγωγής δεν αξίζουν τη δαπάνη της επεξεργασίας ώστε να λιώσει.

Συγκόλληση

POM είναι συνήθως πολύ δύσκολο να συγκολληθεί. Ειδικές διαδικασίες και επεξεργασίες έχουν αναπτυχθεί για να βελτιωθεί η συγκόλληση. Τυπικά αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν χαρακτηριστική επιφάνεια, επεξεργασία με φλόγα ή μηχανική τριβή.

Τυπικές διεργασίες με χαρακτηριστική περιλαμβάνουν χρωμικό οξύ σε αυξημένες θερμοκρασίες. Ο DuPont είχε κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας μια διαδικασία που ονομάζεται ομοπολυμερές σατιναρισμα ακετάλης που δημιουργεί κόμβους στην επιφάνεια, επιτρέποντας να γίνει η συγκόλληση.

Συγκόλληση διαλύτη είναι συνήθως ανεπιτυχής για πολυμερή ακετάλη, οφείλεται στην εξαιρετική αντοχή στους διαλύτες της ακετάλης. Θερμική συγκόλληση μέσω διαφόρων μεθόδων έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία τόσο σε ομοπολυμερές όσο και σε συμπολυμερές.

Σταθεροποίηση

Πολυακετάλες είναι επιρρεπείς σε αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς του πολυμερούς χρειάζεται ένα πολύ αποτελεσματικό πακέτο σταθερότητας επεξεργασίας. Αντιοξειδωτικά παρέχουν εξαιρετική σταθερότητα στην επεξεργασία με ρητίνες πολυακετάλης. Επιπλέον, προσφέρουν εξαιρετική μακροχρόνια θερμική σταθερότητα σε συνδυασμό με καλή αντοχή στην εκχύλιση. Επίσης οι Πολυακετάλες είναι επιρρεπείς σε κιμωλίαση όταν εκτίθενται σε υπεριώδες φως.

Κεφάλαιο 4: Εμπορικά παράγωγα πολυακεταλών POM ιδιότητες και εφαρμογές



4.1 Εμπορικά παράγωγα πολυακεταλών

Το θερμοπλαστικό πολυμερές πολυοξυμεθυλένιο (συντομογραφία POM), που ονομάζεται επίσης και πολυακετάλη, είναι, μέρος της κατηγορίας προϊόντων Μηχανικών Πλαστικών. Το POM διακρίνεται από υψηλό βαθμό ακαμψίας και μηχανικής αντοχής, εξαιρετική ανθεκτικότητα, διαστασιακή σταθερότητα, καθώς και μια εξαιρετική αντίσταση έναντι μιας ποικιλίας χημικών ουσιών. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, το POM χρησιμοποιείται συχνά για την κατασκευή τμημάτων ακριβείας.

Το υλικό POM μπορεί να υποστεί επεξεργασία με χύτευση με έγχυση ή εξώθηση ανάλογα με τις απαιτήσεις. Όπως και άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή το POM, είναι ένα πλαστικό κοκκώδες. Αυτό στη συνέχεια μετατρέπεται από τη μεταποιητική βιομηχανία σε, ζώνες ασφαλείας, κουμπιά, συνδετήρες, είδη υγιεινής, εξαρτήματα για καφέ, ρότορες αναπνευστήρες, μπάλες, ρουλεμάν, και πολλά άλλα.

Επίσης τα πλαστικά υλικά και τα πολυμερή χρησιμοποιούνται από πολλούς ειδικούς και εμπειρογνώμονες για ερευνητικούς σκοπούς.

Το πλαστικό POM όπως είπαμε είναι ένα πολυμερές υψηλής μηχανικής απόδοσης. Λόγω της υψηλής αντοχής, το μέτρο του, και η αντοχή σε κρούση και κόπωση, χρησιμοποιείται ως αντικατάσταση μετάλλου ώστε να υπάρχει εξοικονόμηση βάρους



27 – 28: Εικόνα: Εμπορικά παράγωγα πολυακετάλων POM

4.2 Ιδιότητες

Το POM χαρακτηρίζεται από την υψηλή αντοχή, τη σκληρότητα και την ακαμψία του για $\sim 40^\circ$. Το POM είναι ένα εγγενώς αδιαφανές λευκό υλικό, λόγω της υψηλής κρυσταλλικής του σύνθεσης, αλλά είναι διαθέσιμο και σε όλα τα χρώματα. Το POM έχει πυκνότητα $\rho = 1,410$ έως $1,420 \text{ g / cm}^3$. Είναι δηλαδή ένα ομοπολυμερές ή ημι-κρυσταλλικό πολυμερές (75-85% κρυσταλλικό) με σημείο τήξεως 175° Κελσίου. Το POM συμπολυμερές έχει ελαφρώς χαμηλότερο σημείο τήξης από $162 - 173^\circ$ Κελσίου.

Επίσης το POM είναι ένα σκληρό υλικό με ένα πολύ χαμηλό συντελεστή τριβής. Ωστόσο, είναι ευαίσθητο στην αποικοδόμηση του πολυμερούς που καταλύεται από οξέα, τα οποία είναι και ο λόγος έχουν σταθεροποιηθεί και οι δύο τύποι πολυμερών. Τόσο το ομοπολυμερές όσο και το συμπολυμερές σχηματίζουν ομάδες στο άκρο της αλυσίδας τους.

Με το συμπολυμερές, η δεύτερη μονάδα είναι συνήθως ένα C2 (αιθυλενογλυκόλη) ή C4 (1,4-βουτανδιολ) μονάδα, η οποία εισάγεται μέσω ακετάλης (η οποία μπορεί να γίνει από την διόλη και φορμαλδεΰδη) ή ζ αιθέρας (π.χ. αιθυλένιο οξείδιο).

Οι μονάδες αυτές ανθίστανται στη διάσπαση της αλυσίδας, επειδή ο δεσμός δεν είναι πλέον μία ομάδα ακετάλης, αλλά ένας δεσμός αιθέρα, η οποία είναι σταθερή στην υδρόλυση. Τα POM είναι ευαίσθητα στην οξείδωση, και γι' αυτό προστίθεται ένα αντι-οξειδωτικό στις ποιότητες χύτευση του υλικού.

POM πλεονεκτήματα:

- Υψηλή τριβή αντίστασης
- Χαμηλό συντελεστή τριβής
- Υψηλή αντοχή σε θερμότητα
- Καλές ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες
- Χαμηλή απορρόφηση νερού



29 : Εικόνα: Εμπορικά παράγωγα πολυακετάλων POM με συγκεκριμένες ιδιότητες

4.3 Εφαρμογές

Το POM παρέχεται σε κοκκοποιημένη μορφή και μπορεί να διαμορφώνεται στο επιθυμητό σχήμα με την εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Οι δύο πιο κοινές μέθοδοι σχηματισμού όπως είπαμε, που χρησιμοποιούνται είναι η χύτευση με έγχυση και εξώθηση. Περιστροφική χύτευση και χύτευση με εμφύσηση είναι επίσης δυνατές.

Τυπικές εφαρμογές POM περιλαμβάνουν εξαρτήματα υψηλής μηχανικής απόδοσης (π.χ. οδοντωτοί τροχοί, δέστρες σκι, συνδετήρες, κλειδαριές) και το υλικό χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και βιομηχανία καταναλωτικών ηλεκτρονικών ειδών. Υπάρχουν ειδικές ποιότητες που προσφέρουν υψηλότερη μηχανική αντοχή, ακαμψία ή χαμηλής τριβής / φθοράς ιδιότητες.

Η καλή διαστασιακή σταθερότητα και ιδιαίτερα καλή αντοχή σε κόπωση καθώς και η εξαιρετική ικανότητα κατεργασίας κάνουν το POM ένα ιδιαίτερα ευπροσάρμοστο υλικό μηχανικής, ακόμη και για πολύπλοκα σχήματα. Γίνεται διάκριση μεταξύ των ομοπολυμερών (POM-H) και συμπολυμερών (POM-C). Λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητά τους, τα ομοπολυμερή έχουν μια ελαφρώς υψηλότερη πυκνότητα, σκληρότητα και αντοχή. Τα συμπολυμερή, ωστόσο, έχουν υψηλότερη αντοχή στην κρούση, αντοχή στην τριβή υψηλότερη καθώς υψηλότερη θερμική και χημική αντίσταση.



30 : Εικόνα: Εξαρτήματα POM υψηλής αντοχής

Κατά την εφαρμογή τους παρουσιάζουν:

- υψηλή αντοχή, ακαμψία και σκληρότητα
- καλή αντοχή κρούσης, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες
- χαμηλή απορρόφηση υγρασίας (σε κορεσμό 0,8%)
- καλή αντοχή ερπυσμού
- υψηλή σταθερότητα διαστάσεων
- ανθεκτικότητα στην υδρόλυση (έως ~ 60 ° C)
- καλή διαστασιακή ακρίβεια
- αντοχή στη φθορά
- πολύ καλή προσαρμοστικότητα / ανάκτησης ελαστικότητα

Παραδείγματα εφαρμογών

Πλήμνες εδράνων, έδρανα ολίσθησης, οδοντωτοί τροχοί, ελατήρια, κοχλίες, δακτύλιοι, έμβολα, μήτρες, εξαρτήματα στην αυτοκινητοβιομηχανία.

- Μηχανικά εργαλεία , , εξαρτήματα στέγης, ελατήρια , αλυσίδες , βίδες , παξιμάδια, τροχοί του ανεμιστήρα, τα μέρη της αντλίας, βαλβίδες.
- Ηλεκτρολογικά υλικά: μονωτές , σύνδεσμοι , εξαρτήματα για ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τηλεοράσεις , τηλέφωνα , κλπ.
- Οχήματα: μονάδα καυσίμου, τα φώτα , ηλεκτρικά παράθυρα, συστήματα κλειδαριάς της πόρτας, κέλυφος.
- Μοντέλο Σιδηροδρόμων: μέρη σιδηροδρόμων, όπως τα φορεία και οι χειρολαβές.
- Ιατρική: σύριγγες, αναπνευστήρες
- Έπιπλα: υλικά , κλειδαριές , χερούλια , μεντεσέδες .
- Κατασκευές: Διαρθρωτικά Γυαλιά
- Συσκευασίες: δοχεία αεροζόλ, δεξαμενές οχημάτων.
- Αθλητισμός: αξεσουάρ Paintball. Συχνά χρησιμοποιείται για μηχανικά τμήματα των δεικτών paintball που δεν απαιτούν την αντοχή του αλουμινίου, όπως λαβές και παλινδρομικοί κοχλίες. POM χρησιμοποιείται επίσης σε airsoft όπλα, με σκοπό να μειωθεί ο θόρυβος του εμβόλου.
- Ένδυση: φερμουάρ .
- Μουσική: ιρλανδικά φλάουτα, γκάιντες ,τσέμπαλο, πένες,
- Οικιακά σκεύη: καφετιέρες, λαβές μαχαιριών (ιδιαίτερα πτυσσόμενα μαχαίρια)
- Η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων έχει εγκρίνει τα υλικά POM για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων.
- Ωρολογοποιία : ρολόγια, βραχιόλια



31 - 32 – 33 - 34 : Εικόνες: Παραδείγματα εφαρμογών τα POM

Κεφάλαιο 5: Ανακύκλωση πολυαμιδίων και πολυακεταλών



5.1 Η Ανακύκλωση

Τα πλαστικά υλικά είναι πολύ ανθεκτικά στη διάβρωση και συχνά βρίσκονται ανεξέλεγκτα στο φυσικό περιβάλλον, προκαλούν αντιαισθητικό και δυσάρεστο αποτέλεσμα. Γνωστό είναι επίσης, πώς κάποια πλαστικά όταν καίγονται εκλύουν τοξικούς ατμούς. Η παραγωγή του πλαστικού υλικού γίνεται από το πετρέλαιο και έτσι η χρήση του επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον καθώς και η διάσπασή του στη θάλασσα απαιτεί δέκα με είκοσι χρόνια. Αν δεν ανακυκλώνονται, προκαλούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Η πιο γνωστή και πιο οικονομική όμως από τις τεχνολογίες διάσπασης του πλαστικού υλικού είναι η Φωτο- Βιοαποικοδόμηση. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μικρή ποσότητα "αδιάσπαστη" προστίθεται στο πλαστικό και αλλάζει την συμπεριφορά τού πλαστικού

Τα πολυαμίδια είναι θερμοπλαστικά υλικά που υπερέχουν σε μηχανικά και θερμικά χαρακτηριστικά. Συνεπώς, τα πολυαμίδια προσφέρονται για πολλές διαφορετικές εφαρμογές, ειδικά για την παραγωγή τεχνικών εξαρτημάτων στον τομέα των οχημάτων. Το έργο αυτό κατόρθωσαν να αναπτύξουν μια νέα βιομηχανική τεχνολογία των ανακυκλωμένων πολυαμιδίων για την οικονομικά αποδοτική παραγωγή των εξαρτημάτων αυτοκινήτων που πληρούν τις προδιαγραφές και πρότυπα της αυτοκινητοβιομηχανίας.



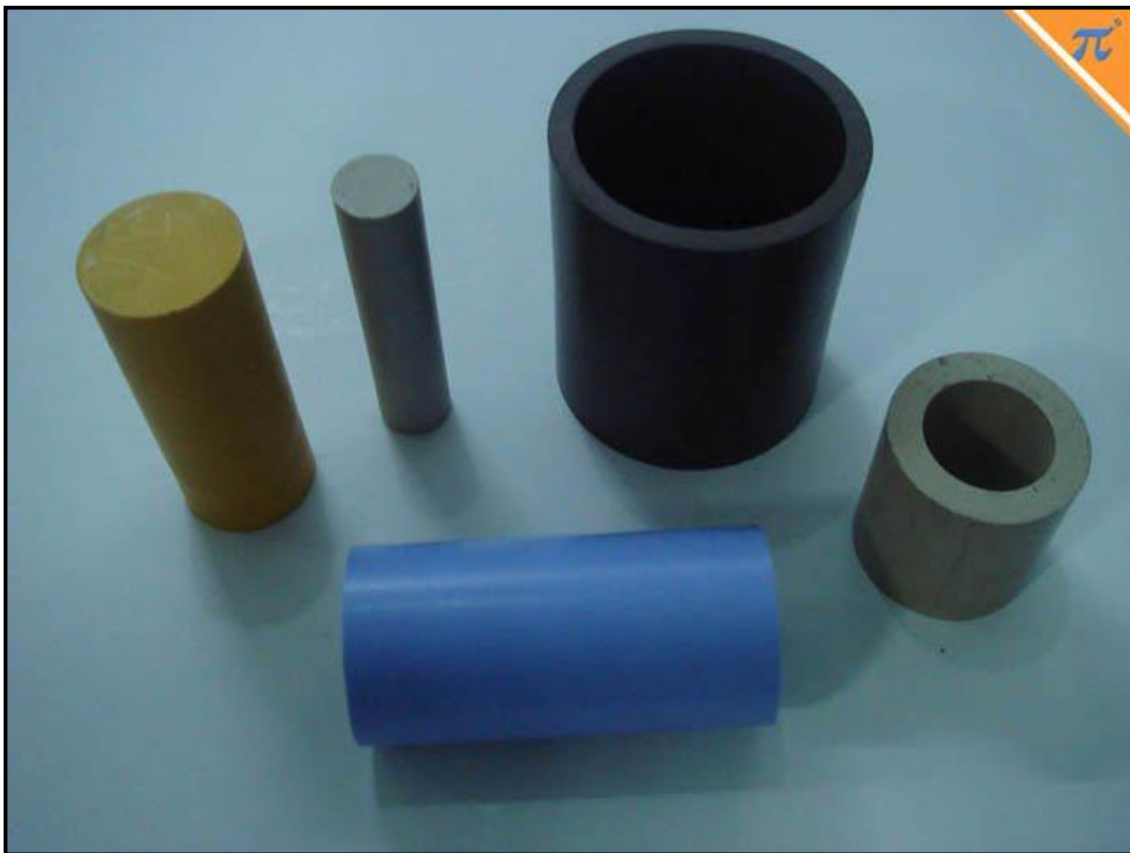
35 : Εικόνα: Ανακύκλωση υλικού POM

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

Τα πολυαμίδια είναι η πιο σημαντική ομάδα των μηχανικών πλαστικών. Εμφανίζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά, όπως η σκληρότητα, η ελαστικότητα, εξαιρετική αντοχή σε χημικούς παράγοντες, καλή αντοχή στη φλόγα, και αυξημένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Όλα αυτά κάνουν τα υλικά πολυαμίδιο κατάλληλο για πολλές εφαρμογές στην αεροναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία και βαριά βιομηχανία εξοπλισμού.

Μια σημαντική πτυχή αυτών των υλικών είναι ότι μπορούν να είναι εύκολα και γρήγορα σε επεξεργασία. Λόγω αυτού και τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν, το έργο επικεντρώνεται στην ανάπτυξη τεχνολογιών για τη σύνθεση της ανακύκλωσης των υλικών αυτών για περαιτέρω χρήση. Τα ανακυκλωμένα πολυαμίδια μπορεί να προέρχονται από διάφορες βιομηχανίες, αλλά η χρήση τους μέχρι στιγμής περιορίζεται στην κατασκευή των εξαρτημάτων, όπως τα πτερύγια του ανεμιστήρα και τα καλύμματα για την αυτοκινητοβιομηχανία.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα σε ορισμένες σημαντικές εφαρμογές την οικονομικά αποδοτική παραγωγή εξαρτημάτων. Τα ευρήματα περιλάμβαναν την βέλτιστη σύνθεση του υλικού (απόβλητα και πρώτες ύλες) που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των ιδιοτήτων ποιότητας των παραγόμενων συστατικών, τις προδιαγραφές των χαρακτηριστικών της διαδικασίας της σύνθεσης και την εκτίμηση του κόστους για την ποιότητα.



36 : Εικόνα: Ανακύκλωση πολυαμιδίων και ανακατασκευή υλικών

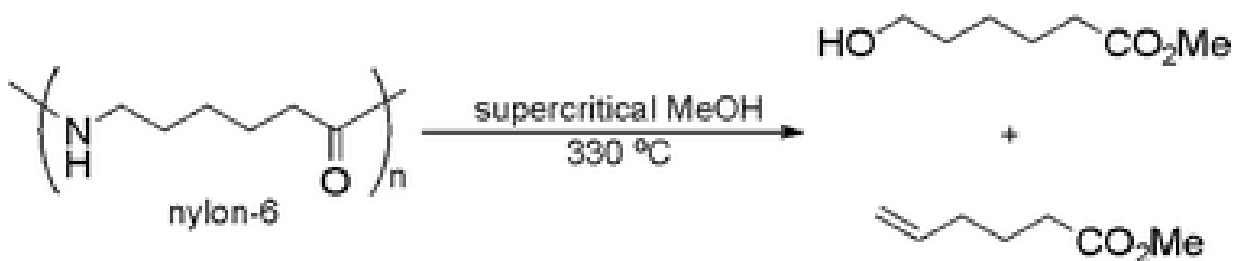
Η τεχνολογία αυτή προσφέρει πολλά οφέλη. Αυτά περιλαμβάνουν τη διατήρηση των πόρων, τη μείωση των απαιτήσεων υγειονομικής ταφής και συναφείς δαπάνες και την εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, παρέχει νέες ευκαιρίες για νέα προϊόντα και, κατά συνέπεια, αυξάνει τις ευκαιρίες απασχόλησης. Αυτές οι καινοτόμες τεχνικές για την ανάκτηση ενέργειας και υλικών αναμένεται να αυξήσει την ανταγωνιστικότητα της ευρωπαϊκής αυτοκινητοβιομηχανίας στα χρόνια που έρχονται.

Τα πλαστικά από πολυαμίδιο είναι πολύ ανθεκτικά στη θερμότητα και χρησιμοποιούνται συχνά σε απαιτητικές εφαρμογές κάτω από το καπό του αυτοκινήτου. Ωστόσο, λόγω των ιδιαίτερα αυστηρών προδιαγραφών, δεν είναι κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση. Η Compare ανακάλυψε μια χημική μέθοδο επεξεργασίας αυτών των πλαστικών, τα οποία μπορούν πλέον να επαναχρησιμοποιηθούν (σε ποσοστό έως 40%) μαζί με την πρώτη ύλη για την παραγωγή νέων εξαρτημάτων. Τα πλαστικά αυτά αντιπροσωπεύουν μεταξύ 15% και 20% των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα. Παρόμοια είδη αποβλήτων από άλλες βιομηχανίες ή εφαρμογές, όπως υπολείμματα χαλιών, ελαστικά και μέρη αυτοκινήτων, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή εξαρτημάτων αυτοκινήτων.

Η επιτυχία που σημειώθηκε οφείλεται στην αλληλοσυμπληρούμενη εμπειρία των εταιρών από ολόκληρη την αλυσίδα της διαδικασίας ανακύκλωσης, από τις μικρομεσαίες επιχειρήσεις συλλογής αποβλήτων, εξοπλισμού ανάκτησης και παραγωγής πλαστικών μερών για αυτοκίνητα μέχρι τους ερευνητικούς φορείς.

Τα πολυαμίδια έχουν αποσυντεθεί προς ω-υδροξυαλκανοϊκού οξέος - σημαντικά ενδιάμεσα στην χημική βιομηχανία - χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο μεθανόλη. Αυτή είναι μία από τις πρώτες μεθόδους για την οικονομική αναβάθμιση των πολυμερών μέσω της διαδικασίας αποπολυμερισμού.

Ο Akio Kamimura και οι συνεργάτες του από το Πανεπιστήμιο Yamaguchi και UIbe Industries Ltd, Ιαπωνία, έχουν αναπτύξει μια μέθοδο για να τα μετατρέψουν και πάλι σε πολύτιμα πολυαμίδια και χημικές ουσίες. Επί του παρόντος, η ανακύκλωση πλαστικών συνήθως περιλαμβάνει μετατροπή των πολυμερών πίσω στην μονομερή τους. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι δεν είναι πάντα οικονομικώς βιώσιμες επειδή είναι συχνά πιο ακριβά από άλλους τρόπους θεραπείας των πλαστικών αποβλήτων. Με τη μετατροπή πολυμερών σε πολύτιμες χημικές ουσίες, γίνεται η ανακύκλωση πολυμερών μια πιο ελκυστική διαδρομή και να λυθούν κάποια από τα οικονομικά προβλήματα.



37 : Εικόνα: Η μελέτη του Kamimura , ανακύκλωση νάυλον

Σε αυτή τη μελέτη, με χρήση μεθανόλης, μετέτρεψε ο Kamimura το νάιλον-6 σε δύο πολύτιμες ενώσεις - μεθυλ-6 hydroxycarponate και μεθυλεστέρα .Ο Kamimura πιστεύει ότι αυτή η μέθοδος θα ανοίξει νέους δρόμους για την ανάπτυξη των πλαστικών ανακύκλωση.

Η επεξεργασία των αποβλήτων νάιλον-6 με υπερκρίσιμο MeOH οδήγησε σε ομαλό αποπολυμερισμό , σχηματίζοντας καπρολακτάμη σαν το πρώτο προϊόν το οποίο στη συνέχεια μετατράπηκε σε ένα μίγμα μεθύλιο 6-hydroxycarponate και μεθυλ 5-εξενικού μεθυλεστέρα σε αναλογία περίπου 1 : 1. .Επειδή το μεθύλιο ω-υδροξυαλκανοϊκό είναι γνωστό ότι είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν στη χημική βιομηχανία, η παρούσα μέθοδος έχει το δυναμικό για την παραγωγή πολύτιμων ενώσεων από το υλικό των αποβλήτων. Έτσι, η πρώτη αναβάθμιση στον χημική ανακύκλωση των πλαστικών επιτεύχθηκε.

Ανακυκλώνοντας λοιπόν συμβάλλουμε στη μείωση των αστικών αποβλήτων, τα οποία συλλέγονται από τις αρμόδιες υπηρεσίες του εκάστοτε Δήμου και μεταφέρονται στους δυσεύρετους Χώρους Υγειονομικής Ταφής. Έτσι μειώνουμε τον όγκο και το βάρος των απορριμμάτων και εξοικονομούμε χώρο. Επίσης, συνεισφέρουμε στην εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας που συνήθως είναι μη ανανεώσιμες. Με την ανακύκλωση μειώνεται η ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και των υπόγειων υδάτων (ελαφρύνεται, έτσι, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος) και ως εκ τούτου οι κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία.

Η εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας, παρέχει και οικονομικά οφέλη στην ελληνική κοινωνία που σε μεγάλο μέρος εισάγει πρώτες ύλες και ενέργεια. Επίσης, επιτυγχάνεται μακροπρόθεσμη πτώση (ή μη αύξηση) των τιμών των προϊόντων, καθώς δεν απαιτείται εκ νέου παραγωγή πρώτης ύλης. Ακόμα, δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας σε βιομηχανίες και προγράμματα ανακύκλωσης.



38 : Εικόνα: Η ανακύκλωση των πλαστικών



39 – 40 - 41 : Εικόνα: Η ανακύκλωση των πολυαμιδίων - πολυακετάλων

Κεφάλαιο 6: Πειραματικό Μέρος

6.1 Υλικά -Συσκευές

Στην εργασία αυτή μου ανατέθηκε να μελετήσω την επίδραση της υδροθερμικής γήρανσης σε δύο υλικά τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών πλαστικών(Engineering Polymers)

Τα υλικά αυτά ήταν:

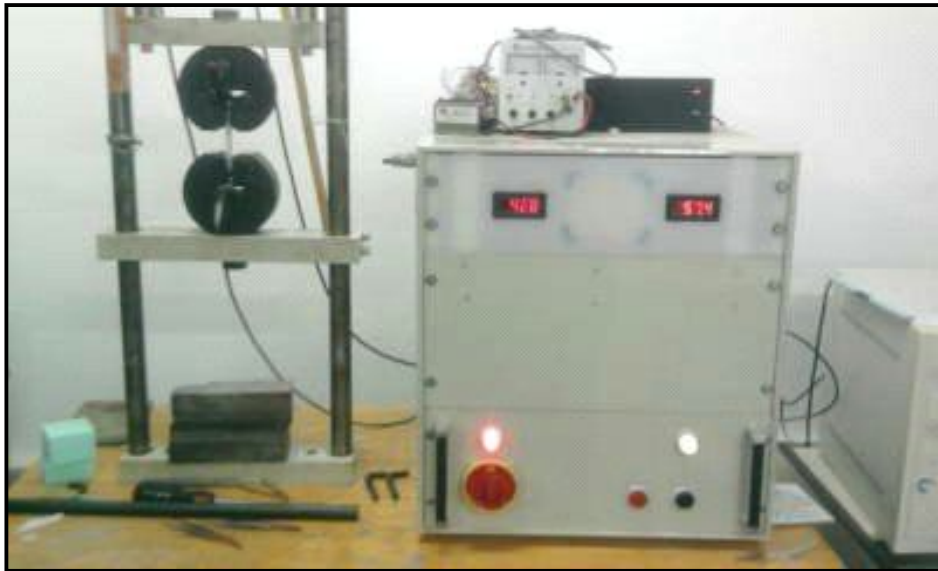
A) Προϊόν πολυακετάλης με την εμπειρική αναγραφή POM και με το εμπορικό όνομα ERTACETAL.

B) Προϊόν πολυαμιδίου με την εμπειρική αναγραφή PA-6 και με το εμπορικό όνομα ERTALON.

Και τα δύο μηχανολογικά πλαστικά βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην κατασκευή μηχανολογικών εξαρτημάτων και γενικότερα στις μηχανολογικές συνθέσεις και κατασκευές όπως έχει αναπτυχθεί στα προηγούμενα κεφάλαια. Τα δοκίμια κόπηκαν σε διαστάσεις κατάλληλες ώστε η διαθέσιμη συσκευή εφέλκυσμού (μέχρι 20.000 N/mm) στο εργαστήριο Τεχνολογίας Υλικών, να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη ευαισθησίας αλλά να έχει και τη δυνατότητα καταγραφής ολόκληρου του διαγράμματος Φορτίο-Μεταβολής του μήκους αφού και τα δύο υλικά αλλά ιδίως το ERTALON έχει μεγάλη πλαστική περιοχή πριν την θραύση του. Τα διαθέσιμα υλικά στην αγορά ήταν ράβδοι με κυκλική διατομή και οι διαστάσεις των δοκιμίων που επιλέχθηκαν ήταν: Διάμετρος 10,49mm, μήκος 50mm. Για τα υλικά αυτά το προτεινόμενο πρότυπο για τον έλεγχο σε δοκίμια εφέλκυσμού είναι D638/ASTM. Οι συνθήκες γήρανσης επιλέχθηκαν, έτσι ώστε να προσομοιάζουν με ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες 40 °C, 0 °C, -20 °C και επικουρικά εφαρμόστηκαν πιο ακραίες συνθήκες με ψύξη σε υγρό Άζωτο N₂ (-194°C).

Οι δοκιμασίες εφέλκυσμού για όλα τα δοκίμια έγιναν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά τη γήρανση.

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM



Σχήμα 6.1. Φωτογραφία υδραυλικής πρέσας εφελκυσμού του εργαστηρίου Τεχνολογίας Υλικών.

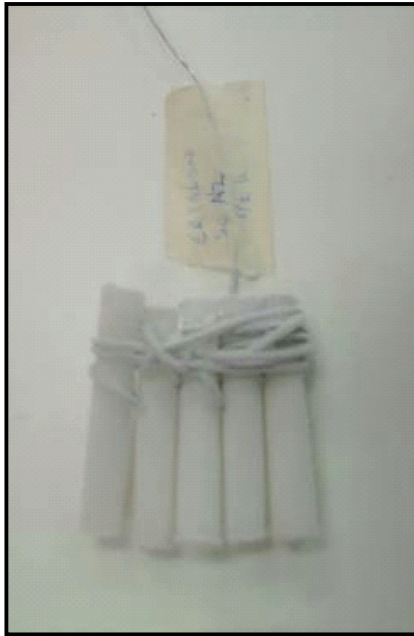


Σχήμα 6.2. Φωτογραφία Δοκιμίων



Σχήμα 6.3. Φωτογραφίες εμφάνισης των δοκιμίων σε υγρό Άζωτο(N_2)

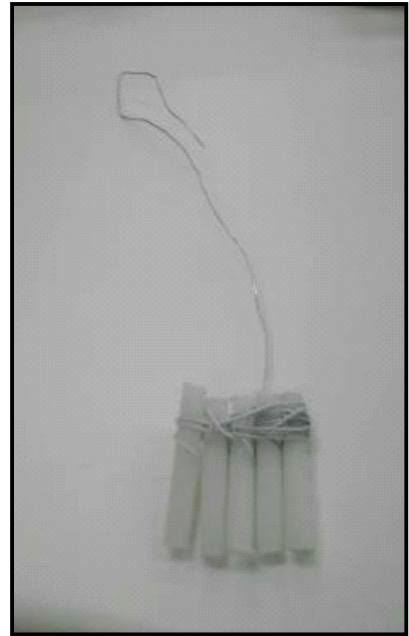
Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM



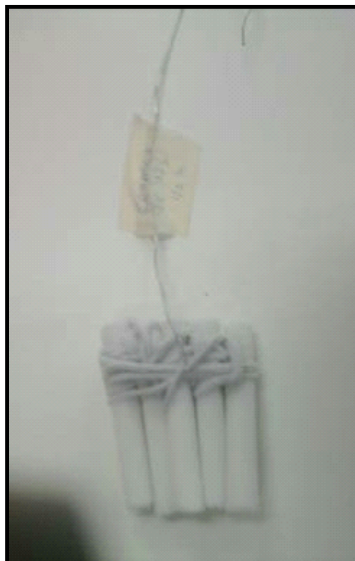
ERTALON σε N_2
για 0,5 ώρα



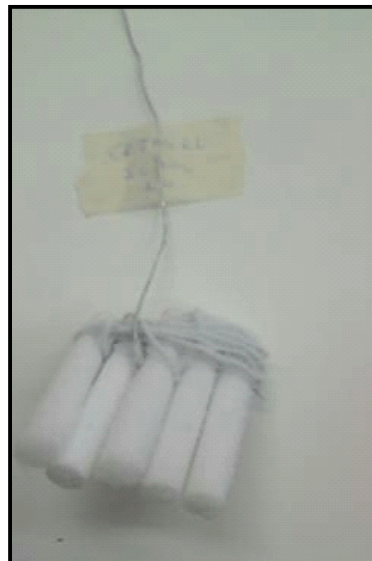
ERTALON σε N_2
για 1 ώρα



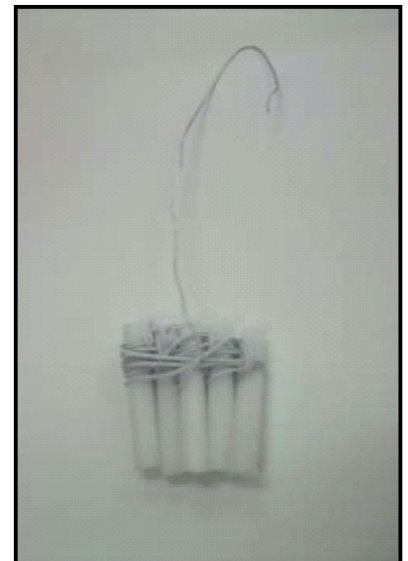
ERTALON σε N_2
για 3 ώρες



ERTACETAL σε N_2
για 0,5 ώρα



ERTACETAL σε N_2
για 1 ώρα



ERTACETAL σε N_2
για 3 ώρες

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζεται η περιγραφή των πειραμάτων που έγιναν.

Δοκιμασία	Ονομασία Δοκιμίων	Ονομασία Δοκιμίων	Παράμετροι Που υπολογίστηκαν
Εφελκυσμός 5 δοκίμια χωρίς Θερμική κατεργασία	POMxth (Ertacetal)	ERTxth (Ertalon)	Αντοχή εφελκυσμού σ _{ts} Μέτρο Ελαστικότητας E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση ,θέρμανση 40°C 10 ημέρες	POM 40-10	ERT 40-10	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, 0° C 5 ημέρες	POM 0-5	ERT 0-5	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, 0 ° C 10 ημέρες	POM 0-10	ERT 0-10	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, -20 ° C 5 ημέρες	POM -20-5	ERT -20-5	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, -20 ° C 10 ημέρες	POM -20-10	ERT -20-10	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, -194 ° C ½ ώρα	POM -194- 1/2	ERT-194- 1/2	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, -194 ° C 1 ώρα	POM -194-1	ERT -194-1	σ _{ts} E
Εφελκυσμός σε 5 δοκίμια Με γήρανση, -194 ° C 3 ώρες	POM -194-3	ERT-194-3	σ _{ts} E

6.2 Αποτελέσματα

Η συσκευή εφελκυσμού ήταν συνδεδεμένη με PC (ηλεκτρονικό υπολογιστή). Για την καταγραφή των φορτίων και της επιμήκυνσης των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε κάρτα μεταφοράς δεδομένων και το πρόγραμμα Labview. Η καταγραφή γινόταν σε αρχείο text. Το φορτίο καταγράφεται με ακρίβεια $\pm 1\text{kp}(10\text{N})$ και η επιμήκυνση με ακρίβεια $\pm 0,01\text{mm}$. Τα text αρχεία στη συνέχεια τα επεξεργαστήκαμε με το πρόγραμμα origin 7.0 για την κατασκευή των διαγραμμάτων φορτίου-επιμήκυνσης, αλλά και για την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων για να υπολογίσουμε την κλίση από την οποία στη συνέχεια υπολογίζουμε το μέτρο ελαστικότητας.

Ο υπολογισμός της τάσης σ έγινε από τη σχέση $\sigma =$

όπου F το φορτίο σε Newton και

A η διατομή $= 8,638 \times 10^{-5} \text{m}^2$.

Επειδή $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$ η

τάση θραύσης υπολογίστηκε σε MPa.

$1\text{MPa} = 10^6\text{Pa}$.

Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας έγινε από τη σχέση $\sigma = \epsilon E$ όπου

- ϵ η παραμόρφωση και
- E το μέτρο ελαστικότητας.

Η σχέση αυτή δίνει $\epsilon = \sigma / E \Rightarrow E = \sigma / \epsilon$ (κλίση) όπου

- l το μήκος των δοκιμίων
- Δl η επιμήκυνση και
- η κλίση από το διάγραμμα φορτίου-επιμήκυνσης.

Το μέτρο ελαστικότητας E υπολογίστηκε σε GPa ($1\text{GPa} = 10^9 \text{Pa}$)

Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας Αποτελεσμάτων							
Υλικό: ERTACETAL(POM)							
αριθμός δοκιμίου	Διάμετρος (mm)	Διατομή (m ²)	Αντοχή (N)	Αντοχή (MPa)	Κλίση (N/mm)	Μέτρο Ελαστικότητας Gra	Διάρκεια θερμικής γήρανσης
POMxth-1	10,49	8,638E-05	5690	6,587E+01	774	3,63E-01	Χωρίς Θερμική
POMxth-2	10,49	8,638E-05	5599	6,482E+01	753	3,53E-01	

POMxth-3	10,49	8,638E-05	5546	6,420E+01	613	2,87E-01	κατεργασία
POMxth-4	10,49	8,638E-05	5420	6,274E+01	680	3,19E-01	
POMxth-5	10,49	8,638E-05	5575	6,454E+01	663	3,11E-01	
				6,408E+01		3,116E-01	
POM40-1	10,49	8,638E-05	5590	6,471E+01	674	3,16E-01	Θέρμανση για 10 ημέρες στους 40°C
POM40-2	10,49	8,638E-05	5545	6,419E+01	693	3,25E-01	
POM40-3	10,49	8,638E-05	5546	6,420E+01	613	2,87E-01	
POM40-4	10,49	8,638E-05	5420	6,274E+01	680	3,19E-01	
POM40-5	10,49	8,638E-05	5575	6,454E+01	663	3,11E-01	
				6,408E+01		3,116E-01	
POM0-5-1	10,49	8,638E-05	5270	6,101E+01	634	2,97E-01	ψύξη για 5 ημέρες στους 0°C
POM0-5-2	10,49	8,638E-05	5127	5,935E+01	618	2,90E-01	
POM0-5-3	10,49	8,638E-05	5120	5,927E+01	639	3,00E-01	
POM0-5-4	10,49	8,638E-05	5195	6,014E+01	625	2,93E-01	
POM0-5-5	10,49	8,638E-05	5120	5,927E+01	637	2,99E-01	
	10,49	8,638E-05		5,981E+01		2,957E-01	
POM0-10-1	10,49	8,638E-05	5165	5,979E+01	634	2,97E-01	ψύξη για 10 ημέρες στους 0°C
POM0-10-2	10,49	8,638E-05	5173	5,989E+01	632	2,96E-01	
POM0-10-3	10,49	8,638E-05	5173	5,989E+01	654	3,07E-01	
POM0-10-4	10,49	8,638E-05	5113	5,919E+01	649	3,04E-01	
POM0-10-5	10,49	8,638E-05	5111	5,917E+01	635	2,98E-01	
	10,49	8,638E-05		5,958E+01		3,004E-01	
POM-20-5-1	10,49	8,638E-05	5072	5,872E+01	651	3,05E-01	Ψύξη για 5 ημέρες στους -20°C
POM-20-5-2	10,49	8,638E-05	5115	5,921E+01	652	3,06E-01	
POM-20-5-3	10,49	8,638E-05	5115	5,921E+01	616	2,89E-01	
POM-20-5-4	10,49	8,638E-05	5404	6,256E+01	654	3,07E-01	
POM-20-5-5	10,49	8,638E-05	5120	5,927E+01	635	2,98E-01	
				5,980E+01		3,008E-01	
POM-20-10-1	10,49	8,638E-05	5458	6,318E+01	668	3,13E-01	ψύξη για 10 ημέρες στους -20°C
POM-20-10-2	10,49	8,638E-05	5177	5,993E+01	651	3,05E-01	
POM-20-10-3	10,49	8,638E-05	5073	5,873E+01	635	2,98E-01	
POM-20-10-4	10,49	8,638E-05	5079	5,880E+01	619	2,90E-01	
POM-20-10-5	10,49	8,638E-05	5115	5,921E+01	630	2,95E-01	
	10,49	8,638E-05		5,997E+01		3,003E-01	
POMN-05-1	10,49	8,638E-05	5078	5,879E+01	619	2,90E-01	Ψύξη σε Υγρό N2 -194,6C Για 0,5 ώρα
POMN-05-2	10,49	8,638E-05	5110	5,916E+01	627	2,94E-01	
POMN-05-3	10,49	8,638E-05	5059	5,857E+01	625	2,93E-01	
POMN-05-4	10,49	8,638E-05	5083	5,884E+01	646	3,03E-01	
POMN-05-5	10,49	8,638E-05	5040	5,835E+01	619	2,90E-01	
				5,874E+01		2,941E-01	
POMN-1-1	10,49	8,638E-05	4990	5,777E+01	525	2,46E-01	Ψύξη σε Υγρό N2
POMN-1-2	10,49	8,638E-05	5001	5,789E+01	464	2,18E-01	

Μελέτη επίδρασης της θερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των Μηχανολογικών πλαστικών υλικών ERTALON –PA6 Και ROM

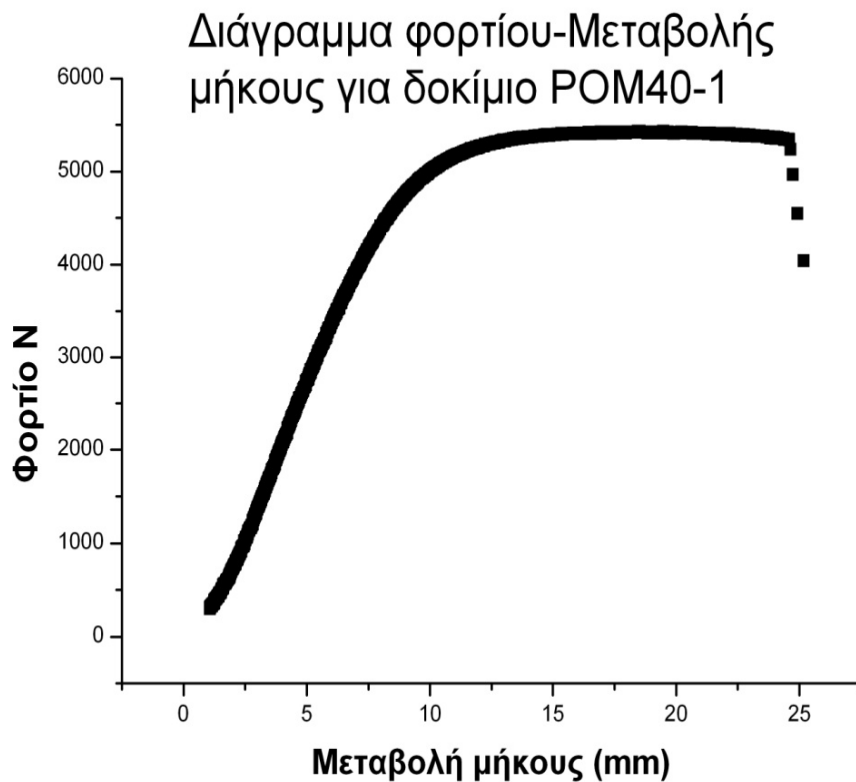
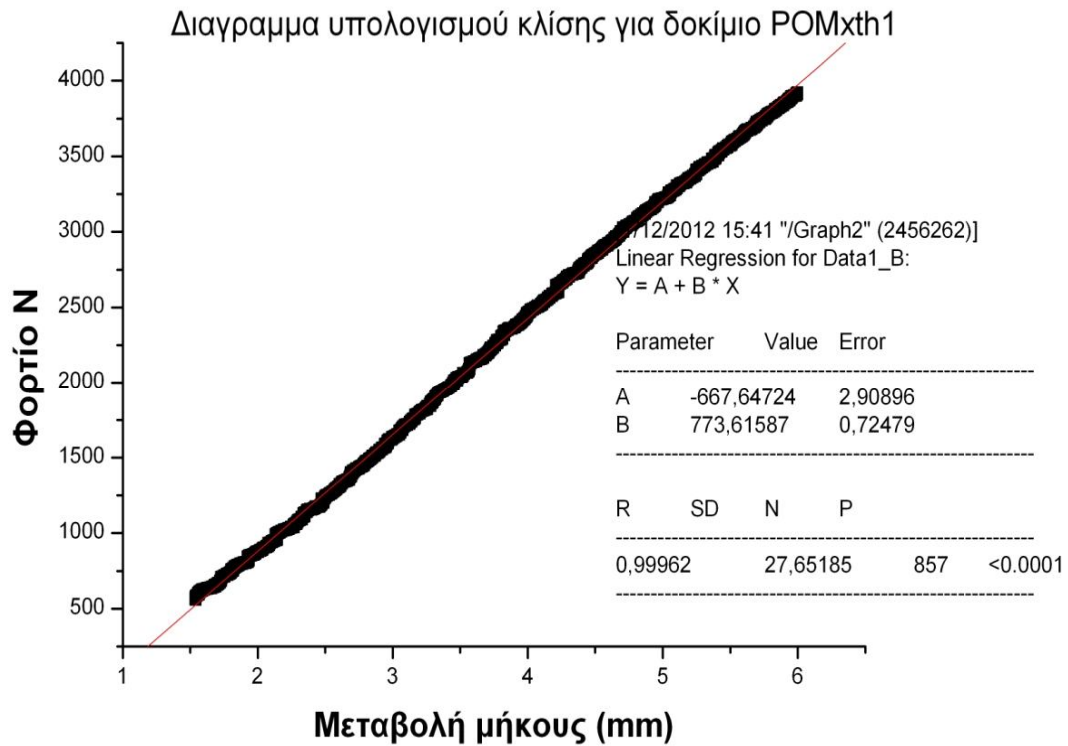
POMN-1-3	10,49	8,638E-05	4980	5,765E+01	515	2,41E-01	-194°C Για 1 ώρα
POMN-1-4	10,49	8,638E-05	4985	5,771E+01	497	2,33E-01	
POMN-1-5	10,49	8,638E-05	4930	5,707E+01	510	2,39E-01	
				5,762E+01		2,355E-01	
POMN-3-1	10,49	8,638E-05	4990	5,777E+01	525	2,46E-01	Ψύξη σε Υγρό N2 -194°C Για 3 ώρες
POMN-3-2	10,49	8,638E-05	4912	5,686E+01	464	2,18E-01	
POMN-3-3	10,49	8,638E-05	4988	5,774E+01	515	2,41E-01	
POMN-3-4	10,49	8,638E-05	4985	5,771E+01	497	2,33E-01	
POMN-3-5	10,49	8,638E-05	4930	5,707E+01	510	2,39E-01	
				5,743E+01		2,355E-01	

Πίνακας Αποτελεσμάτων							
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ERTALON(PA6)							
αριθμός δοκιμίου	Δια-μετρος (mm)	Διατομή (m2)	Αντοχή (N)	Αντοχή (MPa)	Κλίση (N/m m	Μέτρο Ελαστικότητας Gra	Διάρκεια θερμικής γήρανσης
ERTxth-1	10,49	8,638E-05	4706	5,448E+01	575	3,33E-01	Χωρίς Θερμική κατεργασία
ERTxth-2	10,49	8,638E-05	4578	5,300E+01	543	3,15E-01	
ERTxth-3	10,49	8,638E-05	4656	5,390E+01	552	3,20E-01	
ERTxth-4	10,49	8,638E-05	4676	5,413E+01	557	3,23E-01	
ERTxth-5	10,49	8,638E-05	4678	5,416E+01	571	3,31E-01	
				5,393E+01		3,242E-01	
ERT40-1	10,49	8,638E-05	4886	5,656E+01	575	2,70E-01	Θέρμανση 10 ημέρες στους 40oC
ERT40-2	10,49	8,638E-05	5071	5,870E+01	606	2,84E-01	
ERT40-3	10,49	8,638E-05	4610	5,337E+01	521	2,44E-01	
ERT40-4	10,49	8,638E-05	4600	5,325E+01	515	2,41E-01	
ERT40-5	10,49	8,638E-05	4886	5,656E+01	603	2,83E-01	
				5,569E+01		2,644E-01	
ERT-5-1	10,49	8,638E-05	4460	5,163E+01	507	2,38E-01	Ψύξη σε Υγρό N2 -194oC Για 0,5 ώρα
ERT0-5-2	10,49	8,638E-05	4423	5,120E+01	543	2,55E-01	
ERT0-5-3	10,49	8,638E-05	4476	5,182E+01	458	2,15E-01	
ERT0-5-4	10,49	8,638E-05	4440	5,140E+01	488	2,29E-01	
ERT0-5-5	10,49	8,638E-05	4417	5,113E+01	471	2,21E-01	
				5,144E+01		2,313E-01	
ERTN-1-1	10,49	8,638E-05	4540	5,256E+01	501	2,35E-01	Ψύξη σε Υγρό N2 -194oC
ERTN-1-2	10,49	8,638E-05	4390	5,082E+01	464	2,18E-01	
ERTN-1-3	10,49	8,638E-05	3861	4,470E+01	390	1,83E-01	

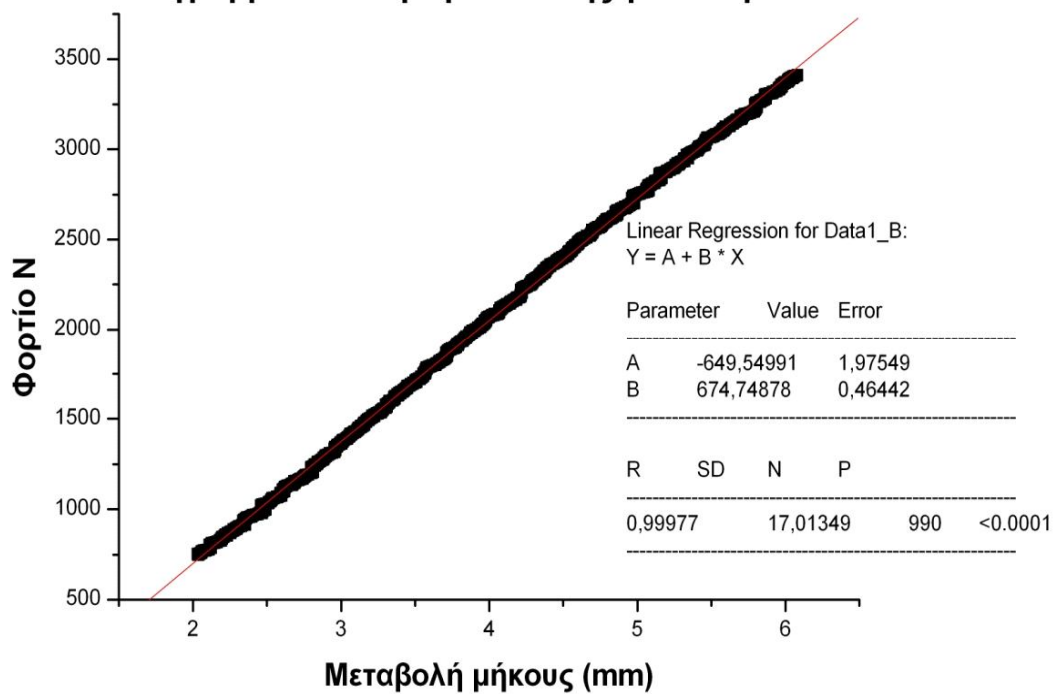
ERTN-1-4	10,49	8,638E-05	4289	4,965E+01	470	2,20E-01	Για 1 ώρα
ERTN-1-5	10,49	8,638E-05	4530	5,244E+01	460	2,16E-01	
				5,003E+01		2,143E-01	
ERTN-3-1	10,49	8,638E-05	4368	5,057E+01	495	2,32E-01	Ψύξη σε Υγρό N2 -194oC Για 3 ώρες
ERTN-3-2	10,49	8,638E-05	4352	5,038E+01	466	2,18E-01	
ERTN-3-3	10,49	8,638E-05	4500	5,209E+01	421	1,97E-01	
ERTN-3-4	10,49	8,638E-05	4463	5,167E+01	439	2,06E-01	
ERTN-3-5	10,49	8,638E-05	4930	5,707E+01	419	1,96E-01	
				5,236E+01		2,100E-01	

Στα παρακάτω σχήματα δίνονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα Φορτίου-μεταβολής του μήκους από τα πειράματα εφελκυσμού που έγιναν.

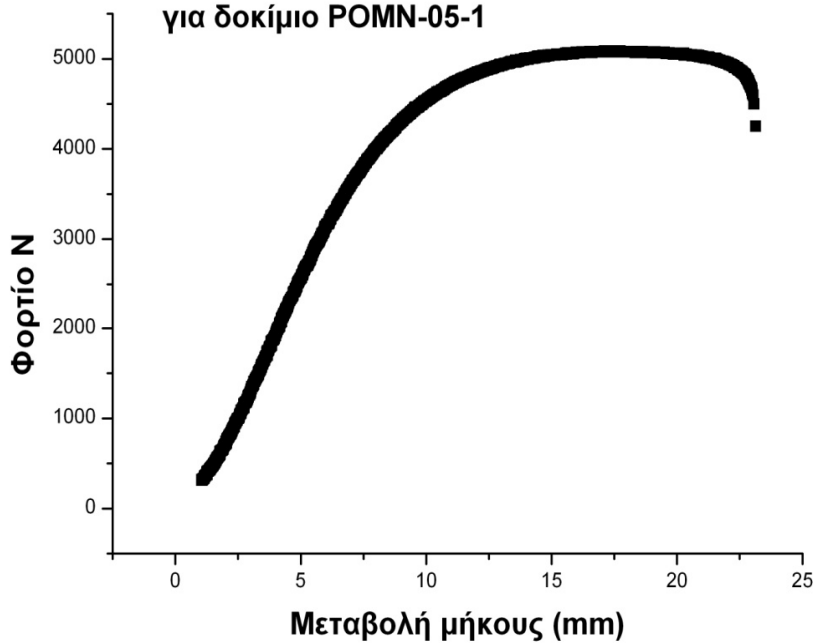


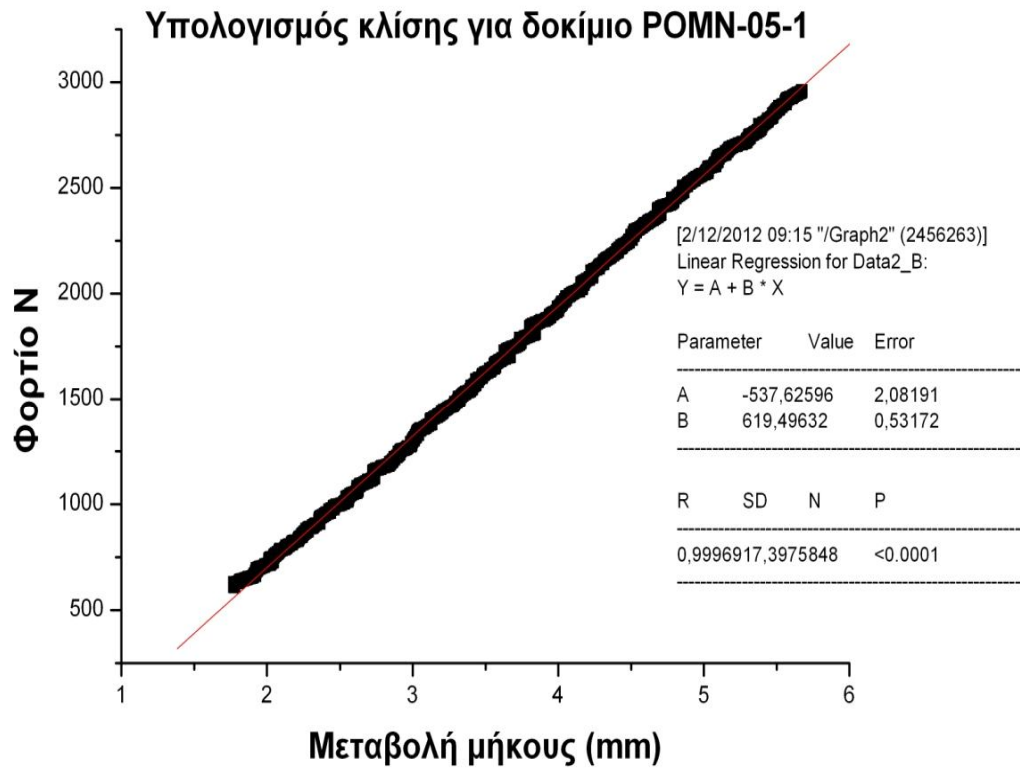


Διάγραμμα υπολογισμού κλίσης για δοκίμιο POM40-1

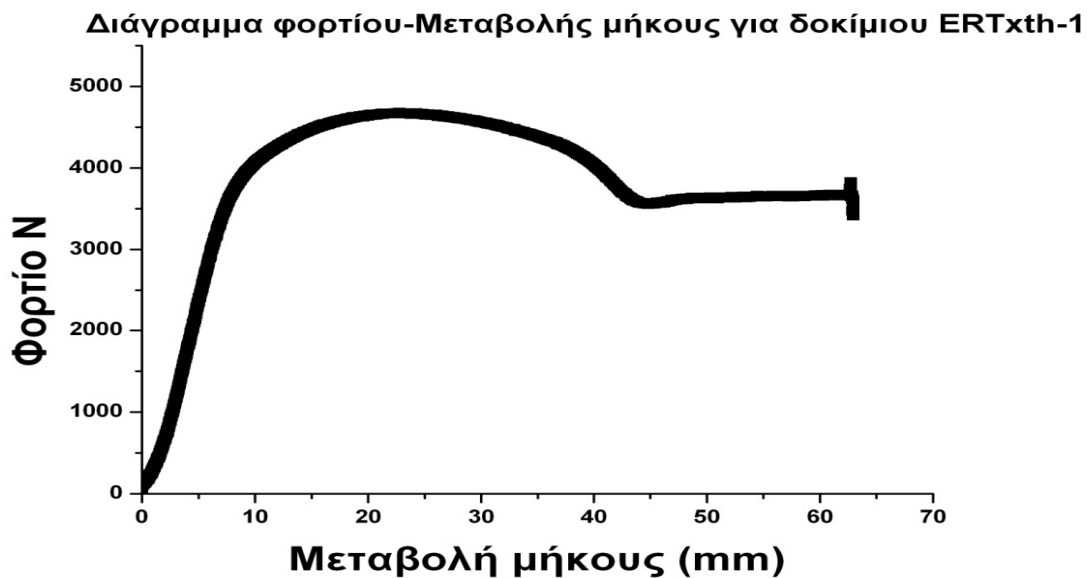


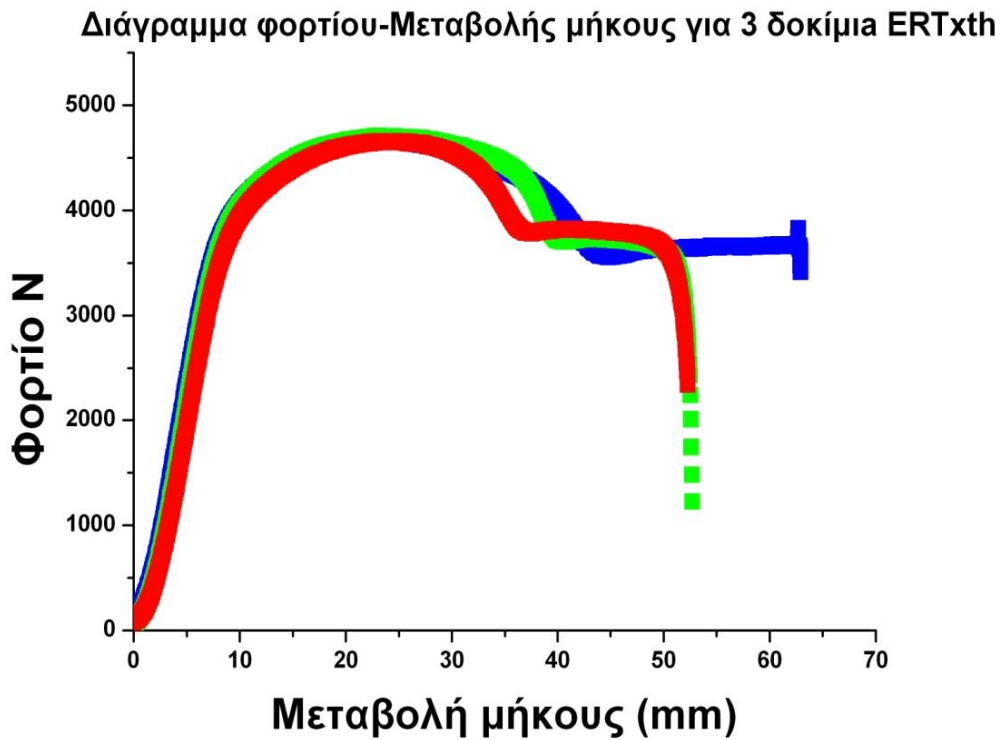
Διάγραμμα Φορτίου -Μεταβολής μήκους για δοκίμιο POMN-05-1





Σχήμα 6.4. Διαγράμματα εφελκυσμού φορτίου-μεταβολής μήκους δοκιμίων και υπολογισμός κλίσης για το υλικό ERTACETAL.





Σχήμα 6.5. Α) Διάγραμμα εφελκυσμού φορτίου-μεταβολής μήκους δοκιμίων.

Β) Υπολογισμός κλίσης από το γραμμικό μήκος της καμπύλης.

Γ) Απεικόνιση διαγραμμάτων τριών δοκιμασιών για ίδιας κατηγορίας δοκίμια που δείχνει την ακρίβεια αποτελεσμάτων καταγραφής καμπύλης φορτίο-μεταβολής του μήκους.

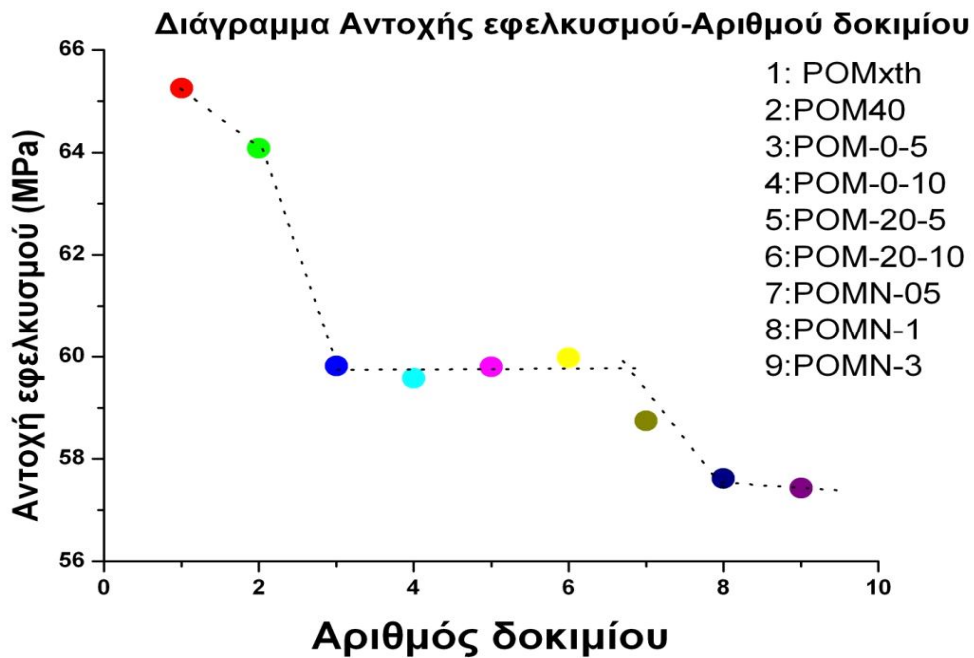
Κεφάλαιο 7:

Συζήτηση των Αποτελεσμάτων

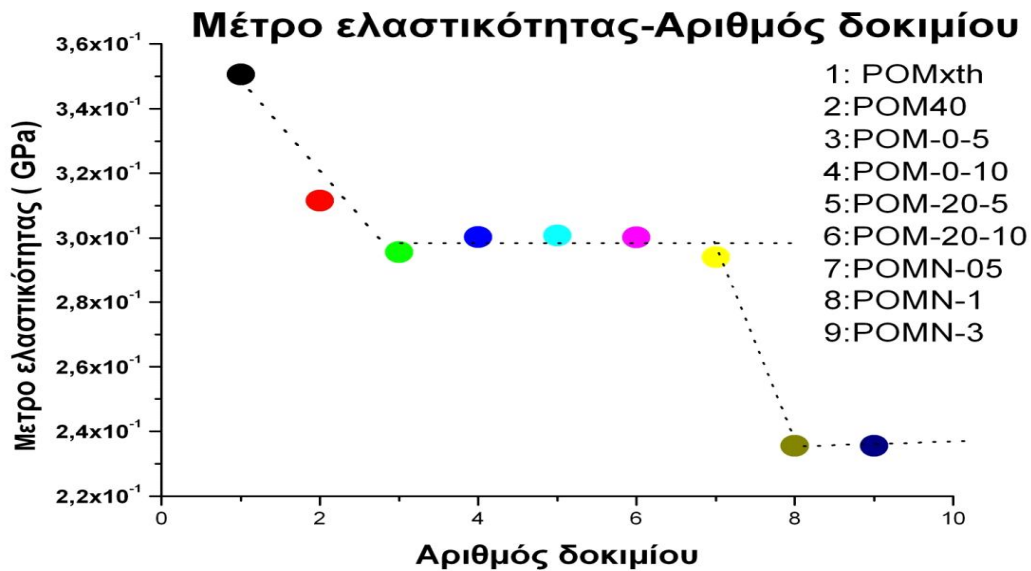
7.1 Υλικό ERTACETAL

Σκοπός της εργασίας μας ήταν να εξετάσουμε την επίδραση της θερμικής γήρανσης στο υλικό ERTACETAL.

Οι τιμές του πίνακα αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 6 όταν τοποθετηθούν σε διάγραμμα δίνουν τη μορφή κατάταξης που δείχνετε στα σχήματα 7.1 και 7.2.



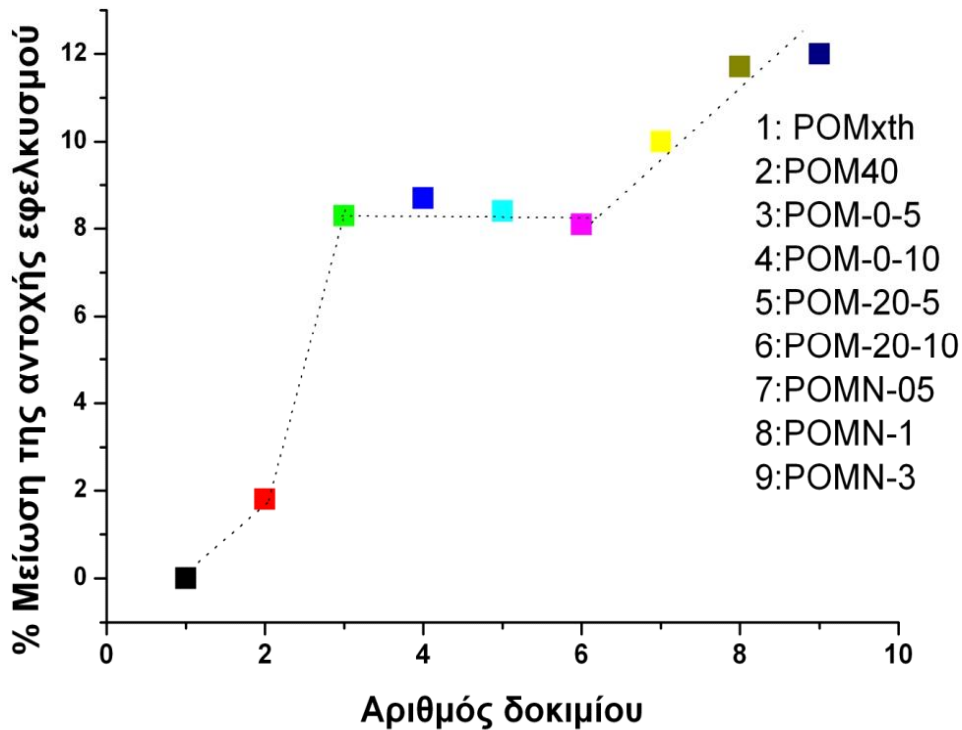
Σχήμα 7.1 Μεταβολή εφελκυσμού συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)



Σχήμα 7.2 Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων).

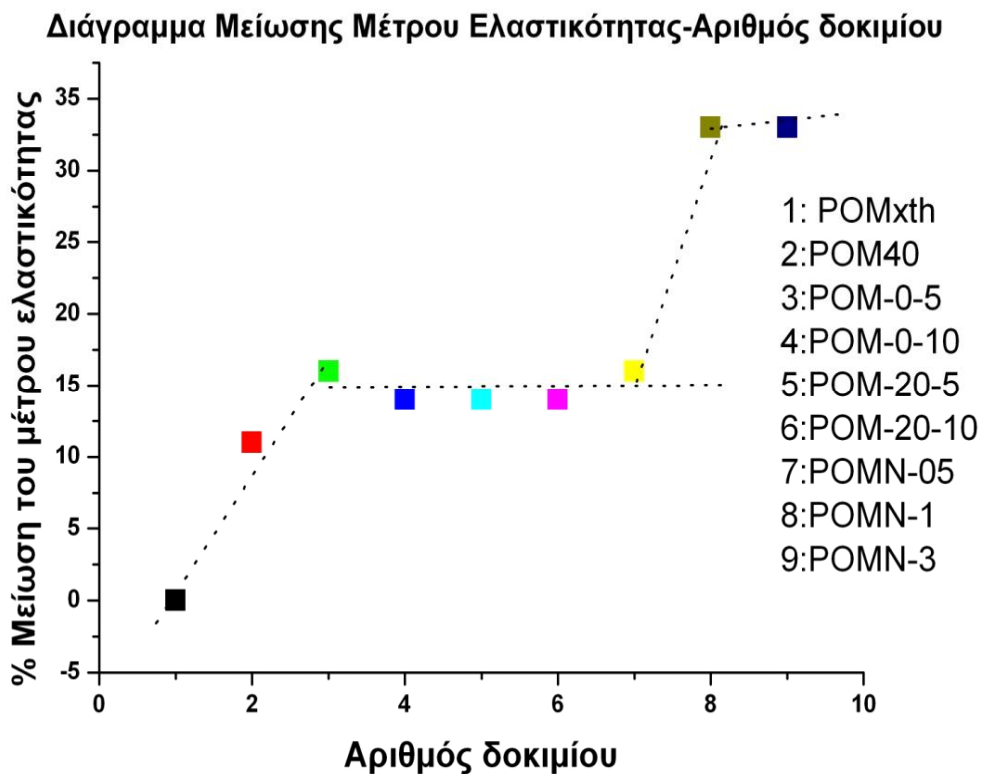
Το διάγραμμα 7.1 δείχνει μια μικρή μείωση -2% στην αντοχή μείωσης του υλικού μετά από θερμική γήρανση 10 ημερών στους 40°C. Επίσης δείχνει μια μείωση της τάξεως του 8% όσον αφορά την έκθεση του υλικού για 10 συνεχόμενες ημέρες στους 0 °C και στους -20 °C η οποία φαίνεται να είναι σταθερή και να μην επηρεάζεται σε μικρούς χρόνους. Λιγότερο σημαντική είναι η μείωση της αντοχής κατά την έκθεση του υλικού σε θερμοκρασιακό σοκ στους -194 °C που είναι και μια μη πραγματική αναμενόμενη συνθήκη λειτουργίας του υλικού. Η μείωση της αντοχής για 1-3 ώρες έκθεσης κυμαίνεται γύρω στο 11%. Στο σχήμα 7.3 συνοψίζεται η μεταβολή της αντοχής συναρτήσει της θερμικής κατεργασίας.

Διάγραμμα μείωσης αντοχής εφελκυσμού-Αριθμός δοκιμίου



Σχήμα 7.3 Διάγραμμα μεταβολής της αντοχής εφελκυσμού του υλικού ERTACETAL με την θερμική γήρανση (αριθμός δοκιμίων)

Το σχήμα 7.2 δείχνει την επίδραση της θερμικής γήρανσης στο μέτρο ελαστικότητας του υλικού ERTACETA. Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας παρουσιάζει ανάλογη εικόνα με αυτή της αντοχής και δείχνει να έχει μεγαλύτερη ευαισθησία στη θερμική γήρανση των υλικών κυρίως στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες όπως φαίνεται στους $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ να μειώνεται μέχρι και 35%. Στο σχήμα 7.4 φαίνεται η μεταβολή αυτή.



Σχήμα 7.4 Διάγραμμα μείωσης του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων).

Η παρατηρούμενη μικρή μείωση της αντοχής μετά από θέρμανση στους 40 °C πιθανόν να οφείλεται σε παροδική διαταραχή της δομής. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αποτελέσματα γήρανσης ERTACETAL(POM) στους 40 °C για μεγάλους χρόνους μέχρι και 6 έτη. Από το διάγραμμα του σχήματος 7.5 που πήρα απ' την βιβλιογραφία φαίνεται ότι η θέρμανση στους 40 °C για τα πρώτα 2-3 χρόνια δίνει, μια μικρή αύξηση και στη συνέχεια η αντοχή αυτή παραμένει αμετάβλητη. Τα δικά μας αποτελέσματα δείχνουν μια μικρή διαταραχή όπως μείωση της αντοχής για τις 0 πρώτες ώρες. Αντίστοιχα για την γήρανση στους 0 °C και -20 °C φαίνεται μια μικρή μείωση για τις πρώτες ώρες και στη συνέχεια για μεγάλους χρόνους και στη συνέχεια σταθεροποιείτε η αντοχή όπως

δείχνουν και τα αποτελέσματά μου .Η σημαντική μείωση με γήρανση στους $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ οφείλεται στα φαινόμενα που θα αναλυθούν και στο υλικό ERTALON.

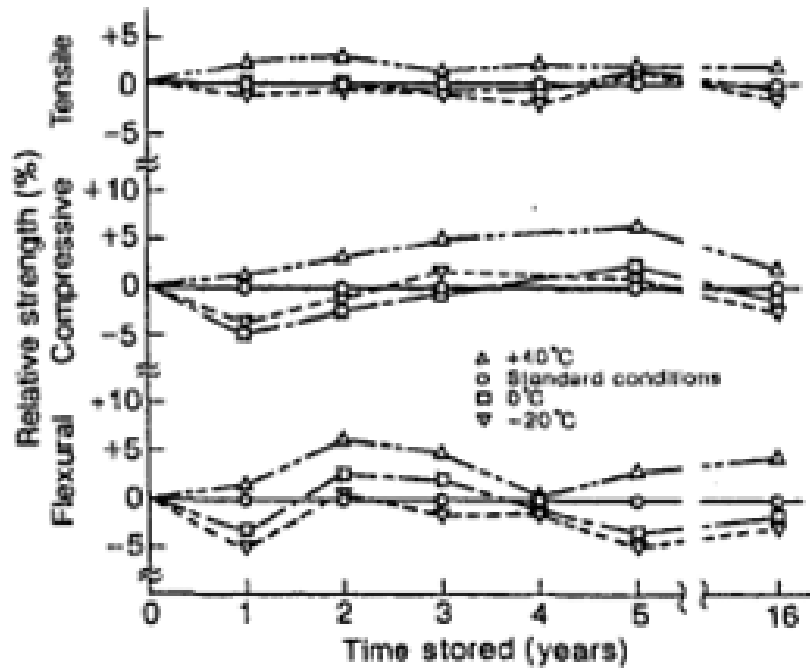
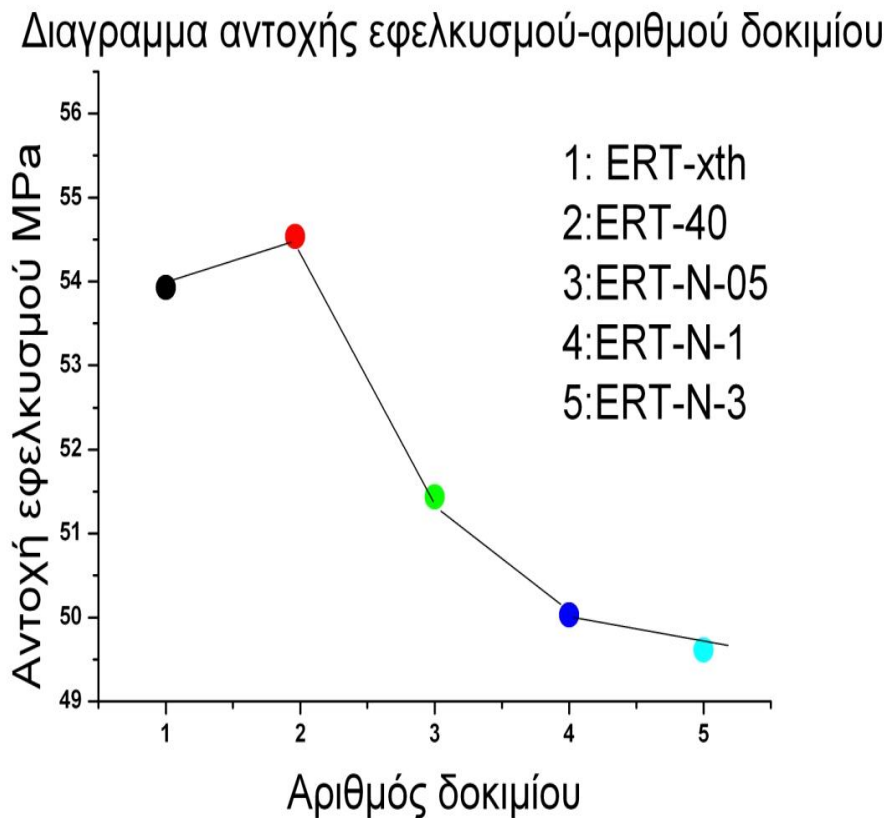


Fig. 12. Relative strengths based on values of standard conditions vs. time stored for POM.

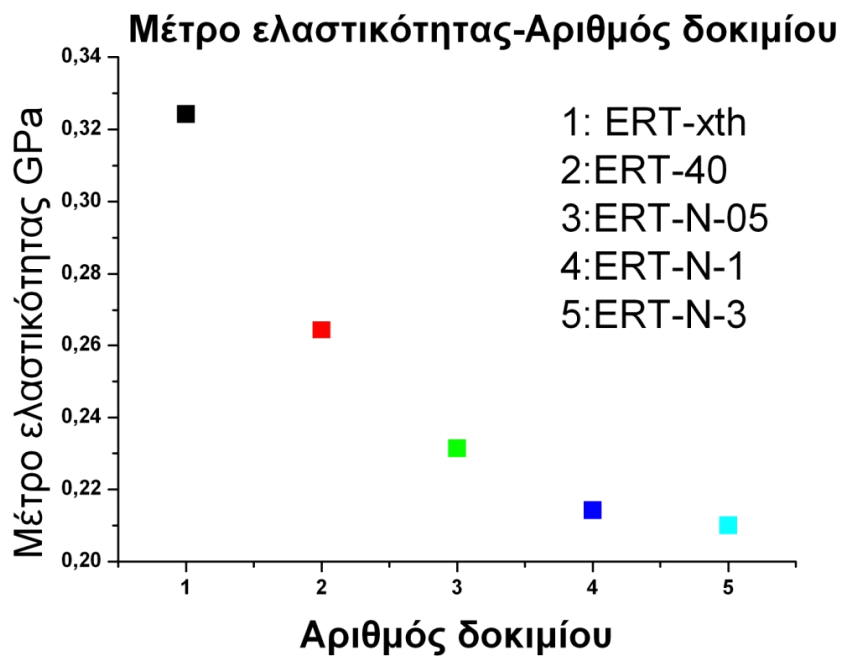
Σχήμα 7.5 Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων για γήρανση του POM(ERTACETAL)για μεγάλους χρόνους.

7.2 Υλικό ERTALON

Σκοπός της εργασίας ήταν να εξετάσουμε την επίδραση της θερμικής γήρανσης στο υλικό ERTALON. Οι τιμές το πίνακα αποτελεσμάτων που παρουσιάζετε στο κεφάλαιο 6 και αφορούν το υλικό ERTALON όταν τοποθετηθούν σε διάγραμμα δίνουν την μορφή κατάταξης που δείχνετε στα σχήματα 7.6 και 7.7



Σχήμα 7.6 Μεταβολή αντοχής εφελκυσμού συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)για το υλικό ERTALON.



Σχήμα 7.7 Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της δοκιμασίας θερμικής γήρανσης (αριθμός δοκιμίων)για το υλικό ERTALON.

Η μείωση αντοχής ύστερα από θερμικό σοκ στους -194°C οφείλεται στην κρυστάλλωση της προσροφημένης υγρασίας στη δομή του υλικού. Είναι γνωστό ότι το νερό κατά την στερεοποίηση του παρουσιάζει αύξηση του όγκου του περίπου 1%. Λόγο των μηχανικών τάσεων που αναπτύσσονται στη δομή του υλικού δημιουργούνται πραγματώσεις σε μικροσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο και προκαλούν πιθανόν την παρατηρούμενη μείωση της αντοχής.

Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας σημαίνει ότι το υλικό γίνεται πιο σκληρό και πιο ψαθυρό δηλαδή χάνει την ελαστικότητά του. Σύμφωνα με την παραπάνω εξήγηση για την μείωση της αντοχής με γήρανση στους -194°C , τα αποτελέσματα της μείωσης του μέτρου ελαστικότητας είναι συμβατά και αναμενόμενα.

Στο υλικό ERTALON δεν είχαμε όλη την σειρά των δοκιμίων όπως το ERTACETAL γιατί ενώ ετοίμασα τα δοκίμια για τις δοκιμασίες στους 0°C και -20°C διαπίστωσα ότι παρά το γεγονός ότι είχαν την ίδια εμφάνιση ήταν διαφορετικά υλικά ,δηλαδή ο προμηθευτής μου έδωσε διαφορετικό υλικό κι έτσι τα πειράματα αυτά αν και έγιναν δεν λήφθηκαν υπόψη.

8 Βιβλιογραφία

- Βουγιούκα, Σ. Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2004.
- Marchildon, K. Polyamides- Still Strong After Seventy Years. *Macromol. React. Eng.* 2011; 5:22-54.
- Μπουσιά, Α. Συνεργεία Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- Weber, J. Polyamides, General. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology.* John Wiley & Sons, Inc..2006.1-47.
- Anton, A., Baird, B. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.*
- Palmer, R. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.*
- Weber, Polyamides, In: *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* John Wiley & Sons,
- R. Palmer, Polyamides Plastics, In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,*
- V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Hetero–Chain Polyamides,
- S. Murthy, Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2006,
- C. Bunn, E. Garner, The crystal structures of two polyamides (“Nylons”), *Proc. Roy. Soc., London*

- Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα. 2011.
- Gaymans, R.J. The Synthesis and Some Properties of Nylon 4,T. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.
- Gaymans, R.J. Copolyamides of Nylon-4,6 and Nylon 4,T. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.
- Doshi, S.R., Martens, M.M., Mathew, A., Mestermacher, S.A. Salt resistant polyamide compositions.
- <http://en.wikipedia.org/>
- <http://www.engr.utk.edu>
- Kond.H et all << Aging effect in 16 years on Mechanical properties of Commercial Polymery>> Puze & Apple Chen Val. 64 No 12 pp. 1945-1958-1992 GB.
- Dsm Engineering Plastics Products Global Leader in Engineering plastic for machining
- Edmir Silva << Recycled Polyamides a Liter Duse Review and Research opportunities Academica edu.