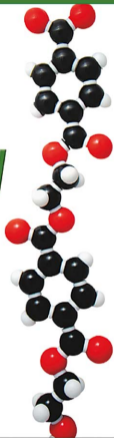


Γιώργος Π. Καραγιαννίδης - Ειρήνη Δ. Σιδερίδου
Δημήτρης Σ. Αχιλιάς - Δημήτρης Ν. Μπικιάρης

Τεχνολογία Πολυμερών

- Πλαστικά
- Ελαστομερή
- Ίνες
- Επιχρίσματα
- Κόλλες



Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων

ISBN 978-960-456-145-2

© Copyright, 2009, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ειρ. Δ. Σιδερίδου,
Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.



**Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση**

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας
Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229
e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310.203.720, Fax 2310.211.305
e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

Πρόλογος

Αφορμή για την έκδοση του βιβλίου αυτού, υπήρξε η δεκαπενταετής και πλέον λειτουργία του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών με τίτλο “Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών” στο Τμήμα Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στο οποίο συμμετέχουν οι συγγραφείς. Οι ίδιοι συγγραφείς, ακόμη συμμετείχαν εθελοντικά και στο Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Α.Π.Θ. με τίτλο “Διεργασίες και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών” από το 1998 μέχρι σήμερα. Ύστερα από τόσα χρόνια προπτυχιακής και μεταπτυχιακής διδασκαλίας, αλλά και ταυτόχρονης έρευνας πάνω στο επιστημονικό πεδίο αυτό, οι συγγραφείς έχουν πλέον ξεκαθαρίσει τα θέματα που αφορούν στην ύλη που θα έπρεπε να συμπεριληφθεί, σε ένα τέτοιο εγχειρίδιο. Έτσι, Θέλω να πιστεύω, ότι το βιβλίο αυτό θα αποτελέσει ένα πολύτιμο βοήθημα για τους φοιτητές μας και τους συναδέλφους Χημικούς, Χημικούς Μηχανικούς, Φυσικούς, Μηχανολόγους Μηχανικούς, Μηχανικούς Υλικών, Τεχνολόγους και γενικότερα για όλους όσους έχουν κάποια ιδιαίτερη σχέση με το κόσμο των πολυμερικών υλικών.

Το βιβλίο αποτελείται από πέντε κύριες ενότητες (κεφάλαια):

- ◆ Διεργασίες παραγωγής πολυμερών
- ◆ Τάξεις πολυμερών με βάση την εφαρμογή
- ◆ Πρόσθετα πολυμερών
- ◆ Μορφοποίηση πολυμερών
- ◆ Πεδία τεχνολογικών εφαρμογών των πολυμερών

Στο πρώτο κεφάλαιο ο αναγνώστης μπορεί να βρει αρκετές λεπτομέρειες γύρω από τις διεργασίες της βιομηχανικής παραγωγής των πολυμερών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα σημαντικότερα πολυμερή, στο βαθμό που επιτρέπει η έκταση ενός διδακτικού βιβλίου, διακρινόμενα αρχικά ως πλαστικά και ελαστομερή, αλλά και στη συνέχεια με βάση την τεχνολογική εφαρμογή τους, ως ίνες, επιχρίσματα και κόλλες.

Στο τρίτο κεφάλαιο έγινε μία λεπτομερής παρουσίαση των διαφόρων προσθέτων που ενδημούν σχεδόν πάντοτε στην πολυμερική μάζα και καταβλήθηκε προσπάθεια να εξηγηθεί με αυστηρά επιστημονικό τρόπο η βελτιωτική τους δράση στο τελικό προϊόν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο επιχειρείται η παρουσίαση όλων των τεχνικών μορφοποίησης των πολυμερικών υλικών κατά τρόπο απλό και κατανοητό.

Τέλος στο πέμπτο κεφάλαιο συμπεριλήφθηκαν ορισμένα θέματα τεχνολογικών εφαρμογών των πολυμερών όπως:

- ◆ Μίγματα πολυμερών
- ◆ Σύνθετα και νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά
- ◆ Πολυμερικά σκυροδέματα
- ◆ Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή
- ◆ Ανακύκλωση πολυμερών

Είναι γεγονός, ότι πολλοί ερευνητές αντί να προσπαθούν να δημιουργήσουν νέα πολυμερή στο εργαστήριο, ασχολούνται με τη δημιουργία νέων πολυμερικών υλικών από την ανάμιξη των ήδη γνωστών. Η προσπάθεια δεν είναι εύκολη, αφού τα πολυμερή δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, αλλά ορισμένες φορές το πετυχαίνουν, οπότε λαμβάνονται τα πολυμερικά κράματα ή μίγματα.

Τα σύνθετα υλικά με τις εντυπωσιακές τους ιδιότητες αποτελούσαν πάντα μία πρόκληση στον σχεδιαστή Μηχανικό, πόσο μάλλον σήμερα που εισέβαλαν στην αρένα και τα νανοσύνθετα υλικά με τα πολλαπλά πλεονεκτήματά τους.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή αποτελούν πλέον μία αδήριτη ανάγκη για διάφορα αντικείμενα όχι μεγάλου όγκου παραγωγής, μικροσκοπικά εξαρτήματα καθώς επίσης και συσκευασίες μιας χρήσης, που είναι ασύμφορη η ανακύκλωσή τους.

Τα πολυμερικά σκυροδέματα, μία τεχνολογία που ολοένα και περισσότερο μπαίνει στη ζωή μας, αφού το παραδοσιακό τσιμέντο τύπου-Portland αδυνατεί πολλές φορές να ικανοποιήσει τις ανάγκες της σύγχρονης τεχνολογίας.

Τέλος ένα τέτοιο βιβλίο που ο αναγνώστης κρατάει στα χέρια του, πώς θα μπορούσε να ολοκληρώσει τον προορισμό του; Φυσικά με ένα κεφάλαιο αφιερωμένο στην ανακύκλωση όλων αυτών των πολυμερικών υλικών, αφού μετά την παραγωγή τους, την μορφοποίησή τους σε διάφορα χρήσιμα προϊόντα και την χρησιμοποίησή τους δεν θα πρέπει με κανένα τρόπο να απορρίπτονται στο περιβάλλον, αλλά να επιστρέφουν από εκεί που ξεκίνησαν με κάθε τιμήμα.

Στην προσπάθειά μας να κρατήσουμε την ύλη στα πλαίσια ενός πανεπιστημιακού διδακτικού συγγράμματος, παραλήφθηκαν εσκεμμένα ορισμένες λεπτομέρειες που για ορισμένους αναγνώστες θα ήταν πιθανόν αναμενόμενες. Έτσι, στο

τέλος του βιβλίου ακολουθεί ένας εκτεταμένος κατάλογος βιβλιογραφικών πηγών, στις οποίες βασίστηκαν οι συγγραφείς και που ο αναγνώστης θα μπορούσε να ανατρέξει συμπληρωματικά.

Σε μία ραγδαία εξελισσόμενη τεχνολογία, όπως είναι και η τεχνολογία των πολυμερών, οι νέοι όροι που συνεχώς δημιουργούνται προβληματίσαν σοβαρά τους συγγραφείς, γι' αυτό προτάσεις για μία καλύτερη απόδοση ορισμένων νέων όρων, καθώς επίσης υποδείξεις σχετικές με λάθη και τυπογραφικές αβλεψίες θα είναι πάντα ευπρόσδεκτες.

Τέλος, θα ήθελα και από το σημείο αυτό να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους συνσυγγραφείς συνεργάτες μου για την φιλότιμη προσπάθεια που κατέβαλαν, καθώς επίσης και τις Εκδόσεις Π. Ζήτη & Σία Ο.Ε., για την εκπληκτική δουλειά που πραγματοποιήθηκε, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση του έργου αυτού.

Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2009

Γιώργος Π. Καραγιαννίδης

Περιεχόμενα

Μέρος 1

Διεργασίες Παραγωγής Πολυμερών

1.1	Προβλήματα στο σχεδιασμό αντιδραστήρων πολυμερισμού	23
1.2	Τύποι αντιδραστήρων πολυμερισμού	33
1.2.1	Αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας	34
1.2.2	Αντιδραστήρας ημι-συνεχούς λειτουργίας	35
1.2.3	Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας αναδεδυμένου δοχείου	36
1.2.4	Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με εμβολική ροή	36
1.3	Τεχνικές διεξαγωγής αντιδράσεων πολυμερισμού	39
1.3.1	Διεργασίες σταδιακού πολυμερισμού	39
1.3.1.1	Παραγωγή πολυαμιδίων	41
1.3.1.2	Παραγωγή πολυεστέρων	43
1.3.1.3	Παραγωγή ρητινών με βάση τη φορμαλδεΰδη	47
1.3.2	Διεργασίες Αλυσιδωτού πολυμερισμού	48
1.3.2.1	Ομογενείς αντιδράσεις πολυμερισμού	48
1.3.2.1.1	Πολυμερισμός μάζας	48
1.3.2.1.2	Πολυμερισμός διαλύματος	51
1.3.2.2	Ετερογενείς αντιδράσεις πολυμερισμού	53
1.3.2.2.1	Πολυμερισμός καταβύθισης	53
1.3.2.2.2	Πολυμερισμός ιλύος (slurry)	54
1.3.2.2.3	Πολυμερισμός αέριας φάσης	58
1.3.2.2.4	Πολυμερισμός αιωρήματος	59
1.3.2.2.5	Πολυμερισμός γαλακτώματος	76

Μέρος 2

Τάξεις πολυμερών με βάση την εφαρμογή

2.1 Πλαστικά	97
2.1.1 Θερμοπλαστικά	104
2.1.1.1 Πολυολεφίνες	104
2.1.1.1.1 Πολυαιθυλένια (polyethylenes, PE)	104
2.1.1.1.2 Συμπολυμερή αιθυλενίου	112
2.1.1.1.3 Πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP)	116
2.1.1.1.4 Πολυβουτυλένιο (polybutene, PB)	120
2.1.1.1.5 Πολυμεθυλοπεντένιο (polymethylpentene, PMP)	120
2.1.1.1.6 Πολυακετυλένιο (polyacetylene)	121
2.1.1.2 Αλογονούχα βινυλοπολυμερή	122
2.1.1.2.1 Πολυβινυλοχλωρίδιο (polyvinyl chloride, PVC)	122
2.1.1.2.2 Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (polyvinylidenechloride, PVDC) ..	123
2.1.1.2.3 Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (polytetrafluorethylene, PTFE) ..	124
2.1.1.2.4 Πολυ(χλωροτριφθοροαιθυλένιο) (polychlorotrifluoroethylene, PCTFE)	128
2.1.1.2.5 Πολυβινυλοφθορίδιο (polyvinylfluoride, PVF)	129
2.1.1.2.6 Πολυβινυλιδενοφθορίδιο (polyvinylidene fluoride, PVDF) ..	129
2.1.1.3 Πολυμερή στυρενίου	130
2.1.1.3.1 Πολυστυρένιο (polystyrene, PS)	130
2.1.1.3.2 Συμπολυμερή στυρενίου/ακρυλονιτριλίου [copoly(styrene/ acrylonitrile), SAN]	131
2.1.1.3.3 Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρενίου [copoly(acrylonitrile/butadiene/styrene), ABS]	132
2.1.1.3.4 Συμπολυμερή ακρυλικών εστέρων/στυρενίου/ακρυλο- νιτριλίου [copoly(acrylate/styrene/acrylonitrile), ASA]	133
2.1.1.3.5 Συμπολυμερή στυρενίου/μηλεϊνικού ανυδρίτη [copoly (styrene/maleic anhydride), SMA]	134
2.1.1.3.6 Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/χλωριωμένου πολυαιθυ- λενίου/στυρενίου [copoly(acrylonitrile/chlorinated polyethylene/styrene), ACS]	134
2.1.1.4 Βινυλοπολυμερή με πολικές πλευρικές ομάδες	134
2.1.1.4.1 Πολυ(ακρυλικό οξύ) [poly(acrylic acid), PAAc]	136
2.1.1.4.2 Πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας) [poly(methyl acrylate), PMA]	137
2.1.1.4.3 Πολυ(μεθακρυλικό οξύ) [poly(methacrylic acid), PMAAc]	137

2.1.1.4.4 Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [poly(methyl methacrylate), PMMA]	137
2.1.1.4.5 Πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας) [poly(hydroxyethyl methacrylate), PHEMA]	139
2.1.1.4.6 Πολυακρυλονιτρίλιο (polyacrylonitrile, PAN)	139
2.1.1.4.7 Πολυακρυλαμίδιο (polyacrylamide)	140
2.1.1.4.8 Πολυ(οξικός βινυλεστέρας) [poly(vinyl acetate), PVAc]	141
2.1.1.4.9 Πολυ(βινυλική αλκοόλη) [poly(vinyl alcohol), PVAI]	142
2.1.1.4.10 Πολυβινυλοκαρβαζόλιο (polyvinylcarbazole, PVCz)	143
2.1.1.5 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες (thermoplastic polyesters)	143
2.1.1.5.1 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) [poly(ethylene terephthalate), PET]	144
2.1.1.5.2 Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) [poly(butylene terephthalate), PBT]	146
2.1.1.5.3 Πολυαρυλεστέρες (polyarylates)	150
2.1.1.5.4 Υγροκρυσταλλικοί πολυεστέρες (liquid-crystalline polyesters, LCP)	151
2.1.1.5.5 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) (polycarbonates, PC)	152
2.1.1.6 Πολυαμίδια (polyamides, PA)	154
2.1.1.6.1 Αλειφατικά πολυαμίδια ή Νάilon	155
2.1.1.6.2 Πολυφθαλαμίδια (polyphthalamides)	158
2.1.1.6.3 Αρωματικά πολυαμίδια ή αραμίδια (aramids)	159
2.1.1.7 Πολυαιθέρες (polyethers)	162
2.1.1.8 Πολυσουλφόνες (polysulphones)	167
2.1.1.9 Θερμοπλαστικά πολυιμίδια (thermoplastic polyimides)	169
2.1.1.10 Εστέρες κυτταρίνης (Cellulose esters)	171
2.1.2 Θερμοσκληραινόμενα πολυμερή (thermosetting polymers)	173
2.1.2.1 Δικτυωμένοι πολυεστέρες (crosslinked polyesters, UP)	174
2.1.2.2 Πολουρεθάνες (polyurethanes PUR)	178
2.1.2.3 Εποξειδικές ρητίνες (epoxy resins)	181
2.1.2.4 Ρητίνες φορμαλδεΐδης (Formaldehyde resins)	185
2.1.2.4.1 Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF)	185
2.1.2.4.2 Ρητίνες μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (MF)	187
2.1.2.4.3 Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης (PF)	188
2.1.2.5 Αλλυλικές ρητίνες (allyl resins)	191
2.1.2.6 Δις-μηλεϊνιμίδια (Bis-maleimides, BMI)	193
2.1.2.7 Θερμοσκληραινόμενες πολυμεθακρυλικές ρητίνες (thermosetting polymethacrylates)	195

2.2	Ελαστομερή	197
2.2.1	Εισαγωγή	197
2.2.2	Φυσικό ελαστικό	199
2.2.3	Συνθετικό ελαστικό	203
2.2.4	Ελαστικά στυρενίου/βουταδιενίου	204
2.2.5	Ελαστικά βουταδιενίου	205
2.2.6	Βουτυλικό ελαστικό ή ελαστικό ισοβουτενίου/ισοπρενίου	205
2.2.7	Ελαστικά αιθυλενίου/προπυλενίου	206
2.2.8	Ελαστικά χλωροπρενίου	207
2.2.9	Φθοροελαστομερή	207
2.2.10	Ελαστικά ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου	209
2.2.11	Πολυσουλφιδικά ελαστικά	209
2.2.12	Σιλικονούχα ελαστικά	210
2.2.13	Πολυφωσφαζένια	211
2.2.14	Ακρυλικά ελαστομερή	212
2.2.15	Θερμοπλαστικά ελαστομερή	213
2.2.16	Βιοελαστομερή	214
2.2.17	Ελαστικοί τροχοί αυτοκινήτων	215
2.3	Υφάνσιμες και βιομηχανικές ίνες	219
2.3.1	Εισαγωγή	219
2.3.2	Γενικές ιδιότητες των ινών	220
2.3.3	Φυσικές ίνες	222
2.3.3.1	Μαλλί	222
2.3.3.2	Βαμβάκι	223
2.3.3.3	Μετάξι	224
2.3.4	Τεχνητές ίνες	224
2.3.4.1	Παραγωγή τεχνητών ινών	224
2.3.4.2	Ινοποίηση από τήγμα	225
2.3.4.3	Ινοποίηση από διάλυμα	226
2.3.5	Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή	230
2.3.5.1	Ραιγιόν βισκόζης	230
2.3.5.2	Οξικοί εστέρες της κυτταρίνης	231
2.3.6	Συνθετικές ίνες	232
2.3.6.1	Πολυαμιδικές ίνες (Νάιλον)	232
2.3.6.2	Πολυεστερικές ίνες	233
2.3.6.3	Πολυακρυλικές ίνες	234

2.3.7	Διάφορες άλλες ίνες	234
2.3.7.1	Πολυολεφινικές ίνες	234
2.3.7.2	Πολυουρεθανικές ίνες (Spandex)	235
2.3.7.3	Οπτικές ίνες	236
2.3.7.4	Ίνες άνθρακα	237
2.3.7.5	Ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας	237
2.4	Επιχρίσματα	241
2.4.1	Εισαγωγή	241
2.4.2	Σύσταση του επιχρίσματος	242
2.4.3	Δημιουργία του φιλμ	246
2.4.4	Κατάταξη των επιχρισμάτων με βάση το χρησιμοποιούμενο διαλύτη	248
2.4.4.1	Επιχρίσματα με οργανικό διαλύτη	248
2.4.4.2	Επιχρίσματα με βάση το νερό (χωρίς οργανικό διαλύτη)	248
2.4.5	Κατάταξη των επιχρισμάτων με βάση τη χημική δομή του συνδετικού μέσου	251
2.4.5.1	Επιχρίσματα με βάση το λινέλαιο (ελαιοχρώματα-λαδομπογιές)	251
2.4.5.2	Αλκυδικά επιχρίσματα (βερνικοχρώματα)	254
2.4.5.3	Επιχρίσματα δύο συστατικών	261
2.4.6	Κατάταξη των επιχρισμάτων με βάση το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζονται	263
2.4.6.1	Επιχρίσματα μετάλλων	263
2.4.6.2	Επιχρίσματα ξύλου και των προϊόντων του	265
2.4.6.3	Επιχρίσματα κτηρίων	267
2.4.7	Επιχρίσματα του μέλλοντος	268
2.5	Κόλλες	275
2.5.1	Εισαγωγή	275
2.5.2	Θεωρία της κόλλησης	276
2.5.3	Υδατοδιαλυτές κόλλες	279
2.5.3.1	Παράγωγα της κυτταρίνης	280
2.5.3.2	Άμυλο και παράγωγά του	280
2.5.3.3	Άλλοι πολυζαχαρίτες	281
2.5.3.4	Ζωϊκές κόλλες	281
2.5.3.5	Συνθετικές ρητίνες UF, PF, RF, MF και PVA	281
2.5.4	Οργανοδιαλυτές κόλλες	282
2.5.4.1	Κόλλες επαφής	283
2.5.4.2	Πιεζοευαίσθητες κόλλες	283
2.5.4.3	Θερμοσταθερές κόλλες	284

2.5.5	Κόλλες χωρίς διαλύτη	285
2.5.5.1	Θερμοπλαστικές κόλλες	285
2.5.5.2	Κυανοακρυλικές κόλλες	285
2.5.5.3	Αναεροβικές κόλλες	287
2.5.5.4	Σιλικονούχες κόλλες	288
2.5.5.5	Πολυσουλφιδικές κόλλες	290
2.5.5.6	Κόλλες δύο συστατικών	290
2.5.6	Ειδικές κόλλες	293
2.5.6.1	Οδοντιατρικές κόλλες	293
2.5.6.2	Σύνθετες κόλλες	294
2.5.6.3	Κόλλες χυτηρίων	295
2.5.6.4	Κόλλες μετάλλων	295
2.5.6.5	Υποβρύχιες κόλλες	296

Μέρος 3

Πρόσθετα Πολυμερών

3.1	Αντιστατικά πρόσθετα	301
3.2	Διογκωτικά μέσα	305
3.2.1	Χημικά διογκωτικά μέσα	305
3.2.1.1	Εξώθερμα χημικά διογκωτικά μέσα	306
3.2.1.2	Ενδόθερμα χημικά διογκωτικά μέσα	307
3.2.2	Φυσικά διογκωτικά μέσα	308
3.2.2.1	Ατμοσφαιρικά αέρια διόγκωσης	308
3.2.2.2	Πτητικά υγρά	309
3.2.3	Βοηθητικά των διογκωτικών μέσων	310
3.2.4	Διαδικασία παραγωγής αφρωδών πολυμερών	311
3.2.5	Χαρακτηριστικά κυψελίδας	313
3.2.5.1	Αφροί υψηλής πυκνότητας	313
3.2.5.2	Αφροί χαμηλής πυκνότητας	313
3.2.6	Μηχανικές ιδιότητες	314
3.2.7	Θερμική αγωγιμότητα	315
3.3	Ενισχυτικά μέσα	317
3.3.1	Εισαγωγή	317
3.3.2	Επιλογή ινών ως ενισχυτικών προσθέτων	319

3.3.3	Ανόργανες ίνες	320
3.3.3.1	Υαλοΐνες	320
3.3.3.2	Ίνες άνθρακα	322
3.3.3.3	Αμίαντος	323
3.3.3.4	Μεταλλικές ίνες	324
3.3.3.5	Κεραμικές και άλλες πυρίμαχες ίνες	324
3.3.3.6	Ηλεκτροαγώγιμες ίνες	325
3.3.4	Οργανικές ίνες	325
3.3.4.1	Πολυπροπυλενικές ίνες	325
3.3.4.2	Πολυαιθυλενικές ίνες	325
3.3.4.3	Ίνες πολυ(βινυλικής αλκοόλης)	326
3.3.4.4	Αραμιδικές ίνες	326
3.4	Επιβραδυντές καύσης	327
3.4.1	Εισαγωγή	327
3.4.2	Αλογονούχες οργανικές ενώσεις	331
3.4.3	Ενώσεις φωσφόρου	332
3.4.4	Ένυδρα άλατα και οξείδια	332
3.4.5	Αλογονούχες ενώσεις αντιμονίου	332
3.4.6	Μειωτές καπνού	333
3.5	Πλαστικοποιητές	335
3.5.1	Εισαγωγή	335
3.5.2	Κυριότεροι σύγχρονοι πλαστικοποιητές	336
3.5.2.1	Φθαλικοί εστέρες	337
3.5.2.2	Φωσφορικοί εστέρες	339
3.5.2.3	Εστέρες του αδιπικού, αζελαϊκού και σεβακικού οξέος	340
3.5.2.4	Τριμελιτικοί εστέρες	340
3.5.2.5	Βενζοϊκοί εστέρες	341
3.5.2.6	Σουλφονικοί εστέρες και σουλφοναμίδια	341
3.5.2.7	Πολυεστέρες (πολυμερικοί πλαστικοποιητές)	341
3.5.2.8	Κιτρικοί εστέρες	342
3.5.3	Μηχανισμός δράσης πλαστικοποιητών	342
3.5.4	Συμβατότητα πλαστικοποιητών	344
3.5.5	Τοξικότητα πλαστικοποιητών	346
3.5.6	Μελλοντικές προοπτικές της βιομηχανίας πλαστικοποιητών	347

3.6 Πληρωτικά μέσα	349
3.6.1 Φυσικά πληρωτικά υλικά	350
3.6.1.1 Ανθρακικό ασβέστιο και δολομίτης	350
3.6.1.2 Καολίνης	352
3.6.1.3 Τάλκης	353
3.6.1.4 Μίκα	354
3.6.1.5 Βολλαστονίτης	354
3.6.2 Συνθετικά πληρωτικά μέσα	355
3.6.2.1 Συνθετικό ανθρακικό ασβέστιο	356
3.6.2.2 Αιθάλη	357
3.6.2.3 Οξειδία του πυριτίου	358
3.6.2.4 Σφαιρίδια γυαλιού	359
3.7 Σκληρυντικά μέσα	361
3.7.1 Εισαγωγή	361
3.7.2 Σκληρυντές	363
3.7.3 Δικτύωση ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών	363
3.7.4 Δικτύωση εποξειδικών ρητινών	367
3.7.5 Δικτύωση σιλικονών	368
3.8 Σταθεροποιητές	371
3.8.1 Αντιοξειδωτικά	372
3.8.1.1 Μηχανισμός αυτοξειδωσης πολυμερούς	372
3.8.1.2 Κατηγορίες αντιοξειδωτικών και μηχανισμός δράσης	374
3.8.1.3 Επιλογή αντιοξειδωτικών	382
3.8.2 Απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας	383
3.8.2.1 Μηχανισμός της φωτοξειδωσης	383
3.8.2.2 Μηχανισμός φωτοσταθεροποίησης	388
3.8.2.3 Φωτοσταθεροποιητές	389
3.8.3 Θερμοοξειδωτική σταθεροποίηση	398
3.8.3.1 Μηχανισμός διάσπασης αλογονούχων βινυλοπολυμερών	398
3.8.3.2 Θερμική σταθεροποίηση του PVC	402
3.9 Συνδετικά μέσα	407
3.9.1 Εισαγωγή	407
3.9.2 Οργανοσιλάνια	408

3.10 Βελτιωτικά αντοχής στην κρούση	413
3.10.1 Εισαγωγή	413
3.10.2 Ιδιότητες των βελτιωτικών αντοχής στην κρούση	414
3.10.3 Είδη βελτιωτικών αντοχής στην κρούση	415
3.10.3.1 Γραμμικά ή διασταυρωμένα ελαστομερή	415
3.10.3.2 Βελτιωτικά αντοχής στην κρούση πυρήνα-κελύφους (core-shell impact)	417
3.10.4 Μηχανισμοί ενίσχυσης της αντοχής στην κρούση	418
3.10.4.1 Μηχανισμός δημιουργίας μικρορωγμών (Crazing)	418
3.10.4.2 Μηχανισμός ανάπτυξης διαμηθικών ζωνών (Shear bands)	420
3.10.5 Εφαρμογές	421
3.11 Χρωστικές	423

Μέρος 4

Μορφοποίηση Πολυμερών

4.1 Ξεωδοελαστική συμπεριφορά	431
4.1.1 Εισαγωγή	431
4.1.2 Μηχανικά πρότυπα της ξεωδοελαστικής συμπεριφοράς	435
4.1.3 Ξεωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών	442
4.1.4 Τυπικά διαγράμματα ερπυσμού και τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης πολυμερών	443
4.2 Εξώθηση	451
4.2.1 Εισαγωγή	451
4.2.2 Μηχανές εξώθησης	451
4.2.2.1 Μονοκόχλιοι εκβολείς	452
4.2.2.2 Διπλοκόχλιοι εκβολείς	457
4.2.2.3 Εκβολείς τύπου εμβόλου (ram extruders)	459
4.2.3 Παραγωγή προϊόντων με εξώθηση	460
4.2.3.1 Παραγωγή πλαστικών σωλήνων	460
4.2.3.2 Παραγωγή αφρωδών πλαστικών με την τεχνική της εξώθησης τήγματος	462
4.2.3.3 Παραγωγή φιλμ με την τεχνική της εξώθησης	464
4.2.3.4 Συνεξώθηση τήγματος	467

4.3 Έγχυση	469
4.3.1 Εισαγωγή	469
4.3.2 Μηχανές έγχυσης	469
4.3.3 Χαρακτηριστικά μορφοποίησης με μηχανές παλινδρομούντος κοιλία	473
4.3.3.1 Κύρια τμήματα μηχανών έγχυσης	473
4.3.3.2 Τυπικός κύκλος μορφοποίησης	477
4.4 Μορφοποίηση με εμφύσηση	479
4.4.1 Εισαγωγή	479
4.4.2 Μορφοποίηση με εξώθηση και εμφύσηση	480
4.4.3 Μορφοποίηση με έγχυση και εμφύσηση	482
4.4.4 Μορφοποίηση με έγχυση, τέντωμα και εμφύσηση	483
4.4.4.1 Παραγωγή φιαλών σε ένα στάδιο	484
4.4.4.2 Παραγωγή φιαλών σε δύο στάδια	484
4.4.4.3 Παραγωγή φιαλών από πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET)	485
4.5 Θερμομορφοποίηση	487
4.5.1 Εισαγωγή	487
4.5.2 Αρχή θερμομορφοποίησης	488
4.5.3 Η διαδικασία θερμομορφοποίησης	489
4.5.3.1 Μορφοποίηση με εφαρμογή κενού	489
4.5.3.2 Μορφοποίηση με εφαρμογή πίεσης	490
4.5.3.3 Μορφοποίηση με χρήση εμβόλου	491
4.5.3.4 Μορφοποίηση με αντιστοίχιση	491
4.5.3.5 Μορφοποίηση με μηχανικό τράβηγμα	492
4.5.3.6 Μορφοποίηση διπλών ή δίδυμων φύλλων	492
4.5.4 Ψύξη και απελευθέρωση	494
4.6 Μορφοποίηση με εξώθηση και συνεχή έλξη	495
4.6.1 Εισαγωγή	495
4.6.2 Προϊόντα	496
4.6.3 Διαδικασία	497
4.6.4 Διαθέσιμες ρητίνες	498
4.7 Περιτροφική μορφοποίηση	501
4.7.1 Εισαγωγή	501
4.7.2 Διαδικασία	503

4.7.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	504
4.7.4	Αρχή λειτουργίας	505
4.7.5	Βιομηχανικός εξοπλισμός περιστροφικής μορφοποίησης	506
4.7.5.1	Μηχανές περιστρεφόμενων βραχιόνων τύπου Carousel	507
4.7.5.2	Μηχανές λικνιζόμενου και περιστρεφόμενου τυμπάνου (Rock-and-Roll Machines)	508
4.7.5.3	Μηχανές τύπου καμπίνας	509
4.7.6	Φόρμες	510
4.7.7	Θέρμανση	510
4.7.8	Σύστημα εξαερισμού	511
4.7.9	Ψύξη και απομάκρυνση του τελικού προϊόντος	511

Μέρος 5

Πεδία Τεχνολογικών Εφαρμογών

5.1	Μίγματα Πολυμερών	515
5.1.1	Εισαγωγή	515
5.1.2	Μέθοδοι παρασκευής μιγμάτων	516
5.1.2.1	Ανάμιξη τήγματος	516
5.1.2.2	Συνδιάλυση σε κοινό διαλύτη	517
5.1.3	Είδη πολυμερικών μιγμάτων	519
5.1.3.1	Πλήρως αναμίξιμα πολυμερή	519
5.1.3.2	Μερικώς αναμίξιμα πολυμερή	524
5.1.3.3	Μη αναμίξιμα μίγματα	525
5.1.3.3.1	Συμβατά πολυμερή	526
5.1.3.3.2	Μη συμβατά πολυμερή	528
5.1.3.3.3	Συμβατοποίηση μιγμάτων	529
5.1.4	Θερμοδυναμική θεώρηση της αναμιξιμότητας	531
5.1.5	Ανώτατη και κατώτατη θερμοκρασία ανάμιξης δύο πολυμερών	533
5.2	Σύνθετα και νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά	535
5.2.1	Εισαγωγή	535
5.2.2	Παραγωγή των σύνθετων πολυμερικών υλικών	536
5.2.2.1	Ενίσχυση με ινώδη ενισχυτικά μέσα	537
5.2.2.2	Ενίσχυση με φυλλώδη ενισχυτικά μέσα	537
5.2.2.3	Ενίσχυση με κοκκώδη ενισχυτικά μέσα	538
5.2.3	Ιδιότητες των σύνθετων πολυμερικών υλικών	538

5.2.4	Εφαρμογές	538
5.2.5	Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά	539
5.2.6	Προοπτικές της Νανοτεχνολογίας	544
5.3	Εφαρμογές των πολυμερών στην τεχνολογία του σκυροδέματος	545
5.3.1	Εισαγωγή	545
5.3.2	Σκυρόδεμα με πολυμερή και τσιμέντο Portland (PPCC)	547
5.3.2.1	Τεχνολογία σκυροδέματος PPCC	547
5.3.2.2	Ιδιότητες και εφαρμογές σκυροδέματος PPCC και ασβεστοκονιάματος με πολυμερές	548
5.3.3	Σκυρόδεμα εμποτισμένο με πολυμερές (PIC)	550
5.3.3.1	Τεχνολογία σκυροδέματος PIC	550
5.3.3.2	Ιδιότητες και εφαρμογές του σκυροδέματος PIC	551
5.3.4	Σκυρόδεμα με πολυμερές (PC)	552
5.3.4.1	Τεχνολογία σκυροδέματος PC	552
5.3.4.2	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και αδρανών συστατικών	553
5.3.4.3	Ιδιότητες και εφαρμογές του σκυροδέματος PC	555
5.4	Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή	557
5.4.1	Εισαγωγή	557
5.4.2	Μηχανισμοί αποικοδόμησης των πολυμερών	558
5.4.2.1	Μη-βιολογική αποικοδόμηση πολυμερών	558
5.4.2.2	Βιολογική αποικοδόμηση πολυμερών	559
5.4.2.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση	559
5.4.3	Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή	560
5.4.3.1	Φυσικά πολυμερή	561
5.4.3.2	Συνθετικά παραγόμενα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή	563
5.4.4	Χρήσεις των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών	567
5.5	Ανακύκλωση Πολυμερών	569
5.5.1	Εισαγωγή	569
5.5.1.1	Η κατάσταση σήμερα στην Ελλάδα και τον κόσμο	569
5.5.1.2	Αναγκαιότητα της ανακύκλωσης των πλαστικών	572
5.5.1.3	Προβλήματα στην ανακύκλωση των πολυμερών	572
5.5.1.4	Ιεραρχική ταξινόμηση στη διαχείριση των απορριμμάτων και κωδικοποίηση ανακυκλώσιμων πλαστικών	573
5.5.2	Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πολυμερών	574
5.5.2.1	Πρωτογενής ανακύκλωση	578

5.5.3	Μηχανική ή δευτερογενής ανακύκλωση	578
5.5.3.1	Συλλογή πλαστικών απορριμμάτων	578
5.5.3.2	Μείωση μεγέθους - Τεμαχισμός	580
5.5.3.3	Κοσκίνισμα	581
5.5.3.4	Διαλογή (Sorting)	582
5.5.3.4.1	Χειρονακτική διαλογή	582
5.5.3.4.2	Μέθοδοι με βάση τη διαφορά πυκνότητας	583
5.5.3.4.3	Οπτική διαλογή	585
5.5.3.4.4	Φασματοσκοπικές μέθοδοι διαλογής	585
5.5.3.4.5	Διαχωρισμός με χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων-Χ	586
5.5.3.4.6	Ηλεκτροστατικές μέθοδοι διαλογής	587
5.5.3.5	Συμπύεση	588
5.5.3.6	Μέθοδος διαλυτοποίησης - επανακαταβύθισης	588
5.5.3.7	Τήξη και επαναμορφοποίηση	589
5.5.3.8	Διαχωρισμός με βάση το σημείο ρευστοποίησης	589
5.5.3.9	Παράδειγμα Μηχανικής ανακύκλωσης - Ανακύκλωση PVC	590
5.5.4	Χημική ανακύκλωση ή ανάκτηση πρώτων υλών (Τριτογενής ανακύκλωση)	590
5.5.4.1	Χημική ανακύκλωση του PET	592
5.5.4.1.1	Μεθανόλυση	595
5.5.4.1.2	Γλυκόλυση	595
5.5.4.1.3	Υδρόλυση	599
5.5.4.1.4	Άλλες μέθοδοι χημικής ανακύκλωσης του PET	603
5.5.4.2	Θερμοχημική ανακύκλωση των πολυμερών	604
5.5.4.2.1	Εξαερίωση ή Αεριοποίηση	606
5.5.4.2.2	Πυρόλυση πολυμερών	607
5.5.4.3	Ανακύκλωση πολυολεφινών με πυρόλυση	611
5.5.5	Καύση – Ανάκτηση ενέργειας	615

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα I.	Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τήξης	621
Παράρτημα II.	Ακρονύμια στη Χημεία και Τεχνολογία των Πολυμερών	625
Παράρτημα III.	Εμπορικές ονομασίες των κυριότερων πολυμερικών προϊόντων ..	631
Παράρτημα IV.	Πίνακας αναμιξιμότητας διαλυτών	639
Παράρτημα V.	Διαλύτες και μη διαλύτες των κυριότερων πολυμερών συμπύκνωσης	640

Παράρτημα VI. Διαλύτες και μη διαλύτες των κυριότερων πολυμερών προσθήκης	642
Παράρτημα VII. Υλικά και οι αντίστοιχες κόλλες τους	644
Παράρτημα VIII. Κόλλες και πεδία εφαρμογής τους	646
Παράρτημα IX. Δισφαινόλες	648
Παράρτημα X. Κώδικες ανακύκλωσης πλαστικών	649
Βιβλιογραφία	651
Ευρετήριο όρων	657
Ευρετήριο ξενόγλωσσων όρων	665

A decorative graphic on the left side of the page shows a vertical chain of water molecules. Each molecule is represented by a small white sphere (oxygen) bonded to two smaller grey spheres (hydrogen) in a bent configuration. The molecules are arranged in a zig-zag pattern, with some appearing slightly faded or overlapping.

Μέρος 1

Διεργασίες Παραγωγής Πολυμερών

1.1

Προβλήματα στο σχεδιασμό αντιδραστήρων πολυμερισμού

Δ. Αχιλιά

Εισαγωγή

Οι διεργασίες παραγωγής πολυμερών αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο της επιστήμης των πολυμερών και αν συνυπολογισθεί ότι σήμερα η παγκόσμια παραγωγή τους ανέρχεται σε πάνω από 120 εκατομμύρια τόννους ετησίως, αναγνωρίζεται γιατί από μόνο του το κεφάλαιο αυτό θα μπορούσε να καλύψει το περιεχόμενο ενός ολόκληρου βιβλίου.

Δύο είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής πολυμερών. Το πρώτο έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο τρόπος με τον οποίο παράγονται τα πολυμερή στη βιομηχανία, έχει αλλάξει σημαντικά. Έτσι, κατά τα πρώτα χρόνια της βιομηχανικής παραγωγής πολυμερών, συνήθως οι χρησιμοποιούμενες διεργασίες ήταν απλές και βασιζόνταν μόνο στη μεταφορά αντιστοίχων εργαστηριακών τεχνικών σε μεγάλη κλίμακα. Σήμερα όμως, οι αυξημένες απαιτήσεις της αγοράς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αρκετά πολύπλοκων και εξειδικευμένων διεργασιών για την παραγωγή των διαφόρων τύπων πολυμερών. Το δεύτερο χαρακτηριστικό αφορά την επίδραση της διεργασίας παραγωγής ενός πολυμερούς στις τελικές του ιδιότητες. Είναι γνωστό ότι οι τελικές ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται από τη χημική του σύσταση, καθώς επίσης και από άλλες ιδιότητες όπως η κατανομή μοριακών βαρών (molecular weight distribution, MWD), η κατανομή αριθμού διακλαδώσεων (στη περίπτωση μη-γραμμικών πολυμερών), η κατανομή σύστασης (στη περίπτωση συμπολυμερών), κ.α. Το σημαντικό λοιπόν εδώ είναι ότι το ίδιο μονομερές μπορεί να δώσει πολυμερές με τελείως διαφορετικές ιδιότητες όχι μόνο ακολουθώντας διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης, (μικρο-σκοπικός τρόπος), αλλά και μακρο-σκοπικά χρησιμοποιώντας διαφορετικό τύπο αντιδραστήρα. Εδώ έγκειται και η διαφορά μεταξύ της Χημείας Πολυμερών που εξε-

τάζει τον μικρό-κοσμο της παραγωγής πολυμερών (μηχανισμοί αντίδρασης, κ.α.) με την Τεχνολογία Πολυμερών που αντικείμενό της είναι ο μακρό-κοσμος στην παραγωγή πολυμερών, προσπαθώντας να επιλύσει ερωτήματα, όπως τι τύπο αντιδραστήρα θα πρέπει να χρησιμοποιήσω; καθαρό μονομερές ή διασπορά του; χρειάζεται απαγωγή της θερμότητας ή όχι; κ.ά .

Στο κεφάλαιο αυτό, αφού αναφερθούν τα διάφορα προβλήματα που εντοπίζονται στις διεργασίες παραγωγής πολυμερών, στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική παραγωγή των πολυμερών, καθώς και οι διάφορες τεχνικές διεξαγωγής των αντιδράσεων πολυμερισμού ταξινομημένες ανάλογα με το μηχανισμό διεξαγωγής της αντίδρασης. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχει μία συγκεκριμένη τεχνική ή ένας τύπος αντιδραστήρα, ο οποίος να θεωρείται ο καλύτερος για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού ενός μονομερούς, αλλά το κύριο κριτήριο επιλογής τεχνικής και αντιδραστήρα είναι οι επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

* * *

Πριν την διεξοδική αναφορά στις τεχνικές πολυμερισμού θα τονισθούν διάφορα προβλήματα και χαρακτηριστικά των διεργασιών πολυμερισμού, τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό τόσο των αντιδραστήρων όσο και γενικότερα ολόκληρων των μονάδων όπου διεξάγονται αντιδράσεις πολυμερισμού.

Σαν πρώτο αναφέρεται η επικινδυνότητα των περισσότερων μονομερών, όπως για παράδειγμα του βινυλοχλωριδίου που είναι καρκινογόνο, του ακρυλονιτριλίου που είναι τοξικό, πολλών καταλυτών τύπου Ziegler-Natta που είναι εύφλεκτοι, αλλά και γενικότερα η δυσοσμία που αναδύεται από τα περισσότερα μονομερή.

Το επόμενο σημαντικό στοιχείο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό αντιδραστήρων πολυμερισμού είναι το υψηλό ποσό θερμότητας που παράγεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης, εφόσον οι περισσότερες **αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού είναι εξώθερμες** (αντιδράσεις προσθήκης). Ορισμένα ενδεικτικά παραδείγματα θερμότητας (ενθαλπίας) της αντίδρασης και αδιαβατικής αύξησης της θερμοκρασίας για διάφορες αντιδράσεις πολυμερισμού παρατίθενται στον Πίνακα 1.1.1. Όπως φαίνεται, για τα περισσότερα πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού η ενθαλπία αντίδρασης είναι τέτοια που οδηγεί σε αδιαβατική αύξηση θερμοκρασίας αρκετών εκατοντάδων βαθμών κελσίου. Αυτό δεν συμβαίνει στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, όπου η ενθαλπία αντίδρασης είναι ελάχιστη ή μηδενική. Πρέπει επομένως να λαμβάνεται ειδική μνεία για την απομάκρυνση της παραγόμενης θερμότητας κατά την διάρκεια της αντίδρα-

σης προς αποφυγήν πιθανής ‘έκρηξης’ του αντιδραστήρα. Επίσης η ανεξέλεγκτη αύξηση της θερμοκρασίας πολυμερισμού οδηγεί σε κατώτερης ποιότητας προϊόν (π.χ. διεύρυνση της κατανομής μοριακών βαρών)

Πίνακας 1.1.1. *Ενθαλπία αντίδρασης και αδιαβατική αύξηση θερμοκρασίας διάφορων αντιδράσεων παραγωγής πολυμερών*

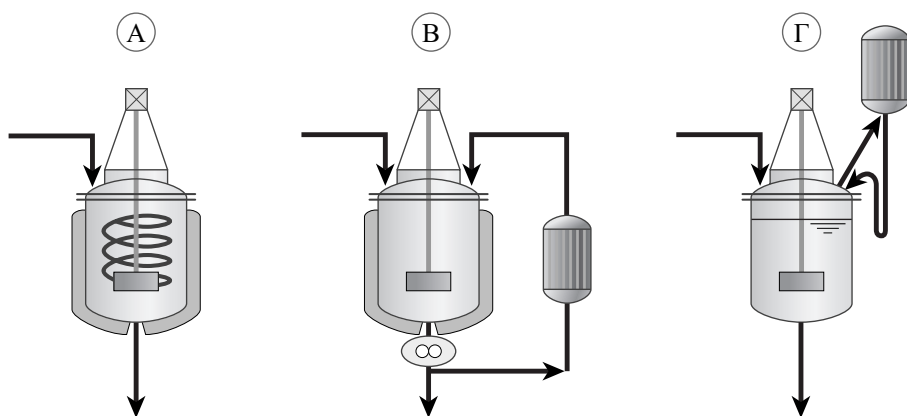
Πολυμερές	Μηχανισμός πολυμερισμού	Τεχνική πολυμερισμού	Ενθαλπία αντίδρασης, kJ/mol	Αδιαβατική αύξηση θερμοκρασίας, °C*
PE	Αλυσιδωτός	Μάζας	95,0	1610
PVC	Αλυσιδωτός	Μάζας	95,8	730
PS	Αλυσιδωτός	Μάζας	69,9	320
PMMA	Αλυσιδωτός	Μάζας	56,5	270
Nylon-6	Διάνοιξης δακτυλίου	Μάζας	15,9	68
Πολυ(ανθρακικός εστέρας)	Πολυσυμπύκνωσης	Διαφασικός	0	0
Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	Πολυσυμπύκνωσης	Τήγματος	0	0

* Η αδιαβατική αύξηση θερμοκρασίας (ΔT) προκύπτει από τη σχέση:

$$m \cdot C_p \cdot \Delta T = n \Delta H \Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta H}{MB \cdot C_p}, \text{ με } C_p = 2,1 \text{ J/}^\circ\text{C g.}$$

Οι διάφοροι τρόποι που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την απομάκρυνση του ποσού της παραγόμενης θερμότητας φαίνονται στο Σχήμα 1.1.1. Από τους πλέον διαδεδομένους τρόπους είναι η χρήση μανδύα όπου κυκλοφορεί κρύο νερό ή ζεστός ατμός (κατά το ξεκίνημα του πολυμερισμού). Όταν το ποσό της παραγόμενης θερμότητας είναι πολύ υψηλό τότε για την διατήρηση ισοθερμοκρασιακών συνθηκών χρησιμοποιείται και εσωτερική ψυκτική σπείρα (Α), όμως, αυτή συχνά εμφανίζει προβλήματα επικαθίσεων. Οι εξωτερικοί ψυκτήρες, τύπου αυλού-κελύφους, όπως αυτοί του σχήματος Β, προσδίδουν ικανοποιητική ψύξη, αλλά απαιτείται μεγάλη αντλητική ικανότητα ειδικά στις περιπτώσεις μιγμάτων υψηλού ιξώδους. Από τους πύο απλούς τρόπους ψύξης είναι αυτός του σχήματος

(Γ) με τη χρήση συμπτυκνωτή οροφής, όπου η θερμότητα απομακρύνεται έμμεσα με την εξάτμιση του μονομερούς ή άλλου συστατικού και την επαναροή του στον αντιδραστήρα. Εδώ να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης η ενθαλπία αντίδρασης είναι μηδαμινή με αποτέλεσμα να απαιτείται η πρόσληψη θερμότητας από τον αντιδραστήρα ώστε να είναι εφικτή η εξάτμιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Σε μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες αυτό γίνεται με εξωτερικούς εναλλάκτες θερμότητας. Άλλες τεχνικές εξασφάλισης χαμηλής θερμοκρασίας κατά τον πολυμερισμό, αποτελούν η διεξαγωγή της αντίδρασης σε μικρούς βαθμούς μετατροπής, ή η διαλυτοποίηση του αρχικού μονομερούς με προπολυμερές.

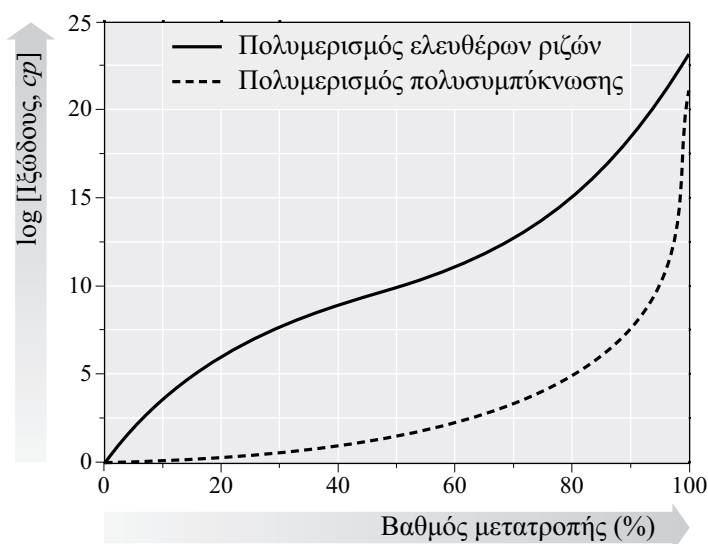


Σχήμα 1.1.1 Τρόποι απαγωγής της θερμότητας από αντιδραστήρες πολυμερισμού (Α) με μανδύα και εσωτερική ψυκτική σπείρα, (Β) με μανδύα και εξωτερική ψύξη και (Γ) με συμπτυκνωτή επαναροής.

Άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της διεξαγωγής των αντιδράσεων πολυμερισμού είναι ότι αυτές συνοδεύονται και από σημαντική **αύξηση του ιξώδους** του μίγματος καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αύξηση αυτή όμως με το χρόνο διαφέρει ανάλογα με τον μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1.2, σε αντιδράσεις πολυμερισμού όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες έχουν μικρή διάρκεια ζωής, όπως οι ελεύθερες ρίζες, μεγάλου μήκους μακρομόρια παράγονται από την αρχή της αντίδρασης κι επομένως το ιξώδες αυξάνει σημαντικά από τα αρχικά στάδια της αντίδρασης και συνεχίζει μέχρι το τέλος. Αντίθετα, στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, μεγάλου μήκους αλυσίδες παράγονται μόνο προς το τέλος της αντίδρασης (βαθμός μετατροπής >90%), και επομένως σημαντική αύξηση του ιξώδους παρατηρείται μόνο σε πολύ υψηλούς βαθμούς μετατροπής. Τυπικές τιμές ιξώδους των μονομερών είναι της τάξης του

0.5 cp (1 cp = 10^{-2} poise), του νερού 1 cp (20 °C), λιπαντικών λαδιών 1 poise, ενώ για τήγμα καθαρού πολυμερούς το ιξώδες ξεκινά από 10^4 - 10^5 p για πολυστυρένιο (160 °C) και φθάνει μέχρι 10^6 p για πολυαιθυλένιο (150 °C) και 10^7 p για πολυακρυλαμίδιο (30% σε νερό και 25 °C).

Η αύξηση του ιξώδους του αντιδρώντος μίγματος έχει σαν αποτέλεσμα η μεταφορά μάζας να γίνεται με δυσκολία κι επομένως να παρουσιάζονται προβλήματα στην ανάδευση (ανάμειξη) και στην άντληση του μίγματος. Επίσης το υψηλό ιξώδες δυσκολεύει την απαγωγή θερμότητας από το μίγμα της αντίδρασης.



Σχήμα 1.1.2 Σύγκριση της μεταβολής του ιξώδους του αντιδρώντος μίγματος συναρτήσει του βαθμού μετατροπής μεταξύ αντιδράσεων πολυμερισμού ελευθέρων ριζών και πολυσυμπύκνωσης.

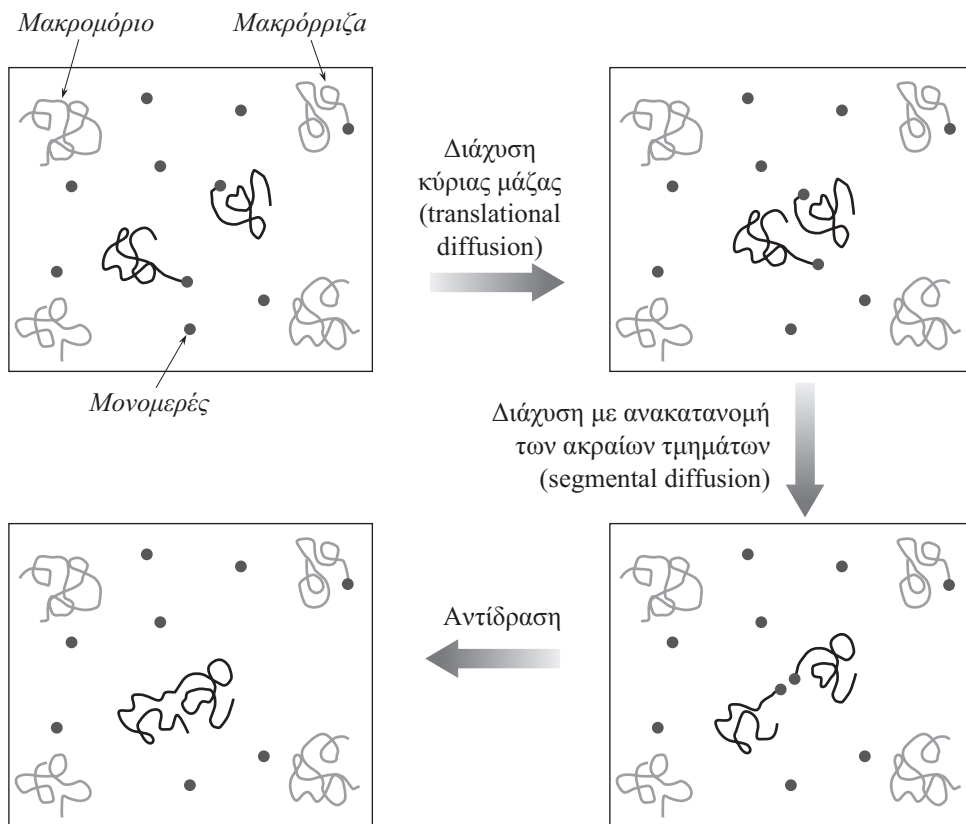
Κατά την διάρκεια των αντιδράσεων αλυσιδωτού κυρίως πολυμερισμού παρατηρείται επίσης **συστολή όγκου** (συρρίκνωση) του αντιδρώντος μίγματος. Αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η πυκνότητα του πολυμερούς είναι πάντα μεγαλύτερη από την πυκνότητα του μονομερούς από το οποίο παράγεται (μετατροπή δεσμών Van der Waals σε μικρότερους ομοιοπολικούς). Προφανώς αυτή η μείωση του όγκου του αντιδρώντος μίγματος αυξάνει όσο προχωράει η αντίδραση πολυμερισμού με μέγιστη τιμή σε 100% μετατροπή. Ορισμένες τιμές πυκνότητας μονομερούς και πολυμερούς και μέγιστης τιμής συρρίκνωσης του αντιδρώντος μίγματος φαίνονται στον Πίνακα 1.1.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.1.2. Πυκνότητες μονομερών και των αντίστοιχων πολυμερών καθώς και ποσοστό συρρίκνωσης κατά τον πολυμερισμό.

Μονομερές	Πυκνότητα Μο- νομερούς (g/cm ³)	Πυκνότητα Πο- λυμερούς (g/cm ³)	Συρρίκνωση (%)
Βινυλοχλωρίδιο	0,919	1,38	34,4
Ακρυλονιτρίλιο	0,792	1,17	31,0
Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας	0,857	1,11	22,8
Στυρένιο	0,907	1,06	14,7

Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης πολύ σημαντική είναι η επίτευξη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της απαραίτητης στοιχειομετρίας μεταξύ των δύο αντιδρώντων μονομερών, αλλά κυρίως επειδή οι αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, για να μπορέσει να μετατοπιστεί η αντίδραση προς την κατεύθυνση παραγωγής μεγάλου μοριακού βάρους μακρομορίων πολύ σημαντική είναι η **απομάκρυνση των παραπροϊόντων της αντίδρασης**, ιδιαίτερα προς το τέλος αυτής. Συνήθως η απομάκρυνση αυτή επιτυγχάνεται είτε με συμπυκνωτές στο πάνω μέρος του δοχείου, είτε με εφαρμογή υψηλού κενού.

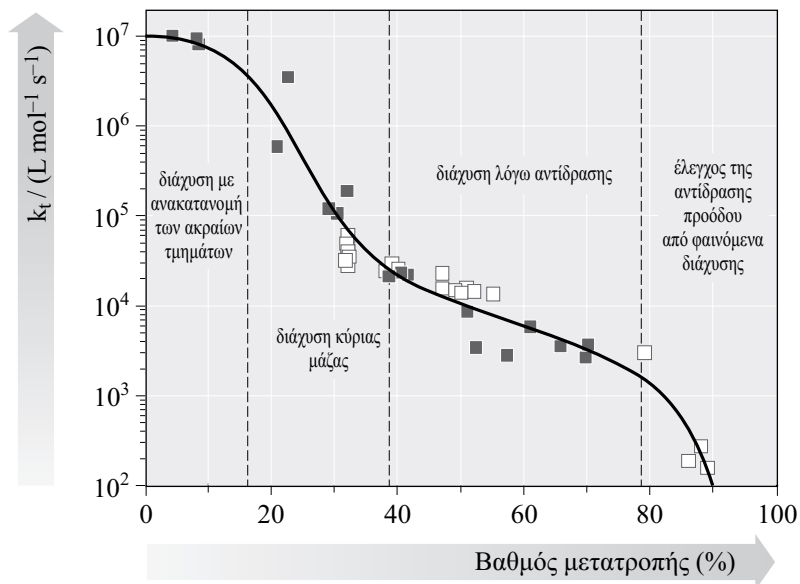
Ένα τελευταίο χαρακτηριστικό των αντιδράσεων πολυμερισμού είναι το λεγόμενο **φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης** ή Tromsdorff-Norrish effect ή gel-effect. Σύμφωνα με αυτό κατά την διάρκεια της αντίδρασης και όταν έχει παραχθεί ικανοποιητική ποσότητα πολυμερούς (μείωση του διαθέσιμου ελεύθερου όγκου), παρεμποδίζεται η κινητικότητα (διάχυση) των ελευθέρων ριζών από την ύπαρξη των ίδιων των μορίων του πολυμερούς. Οι μακρόρριζες αυτές θα πρέπει αρχικά να κινηθούν στο χώρο για να βρεθούν η μία κοντά στην άλλη (translational diffusion), στη συνέχεια να γίνει ανακατάταξη του μακρομορίου ώστε τα σημεία όπου βρίσκονται οι ελεύθερες ρίζες να πλησιάσουν το ένα στο άλλο (segmental diffusion) και τέλος να γίνει η αντίδραση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.3. Επομένως, οι μακρόρριζες αυτές δεν μπορούν εύκολα να συναντήσουν η μία την άλλη με σκοπό τον τερματισμό της αντίδρασης. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη μείωση της κινητικής σταθεράς τερματισμού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (σύμφωνα με τα στάδια του Σχήματος 1.1.3), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1.4α. Η μείωση της κινητικής σταθεράς τερματισμού έχει σαν επακόλουθο αύξηση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών κι επομένως αύξηση της



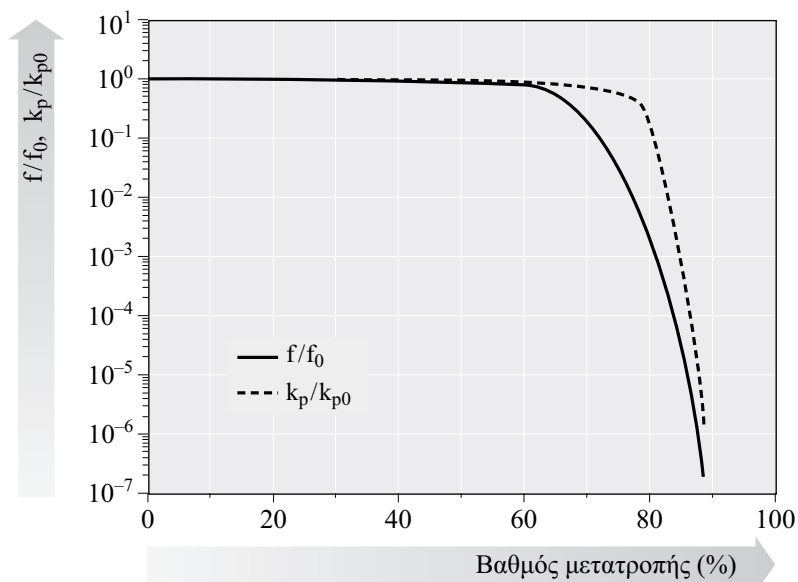
Σχήμα 1.1.3 Στάδια κατά τη διάχυση και αντίδραση δύο μακρορριζών σε αντιδράσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (D.S. Achilias, *Macromol. Theory & Simul.*, 16, 319-347, 2007).

ταχύτητας πολυμερισμού με το χρόνο*. Αυτό οδηγεί σε απότομη αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης και ταυτόχρονη αύξηση του μοριακού βάρους των αλυσίδων. Σε πολύ υψηλούς βαθμούς μετατροπής (πάνω από 80%) ακόμη και η διάχυση των μικρότερων μορίων του μονομερούς και των αρχικών ριζών που προέκυψαν από τη διάσπαση του εκκινητή παρεμποδίζεται, με αποτέλεσμα την μείωση της κινητικής σταθεράς προόδου της αντίδρασης και του παράγοντα αποτελεσματικότητας, αντίστοιχα (Σχήμα 1.1.4β) και η αντίδραση σταματάει “παγώνει” σε αποδόσεις μικρότερες του 100%.

* Λεπτομέρειες για το μηχανισμό ελευθέρων ριζών και απαραίτητες εξισώσεις στο “Χημεία Πολυμερών”, Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Εκδόσεις Ζήτη, 2006.



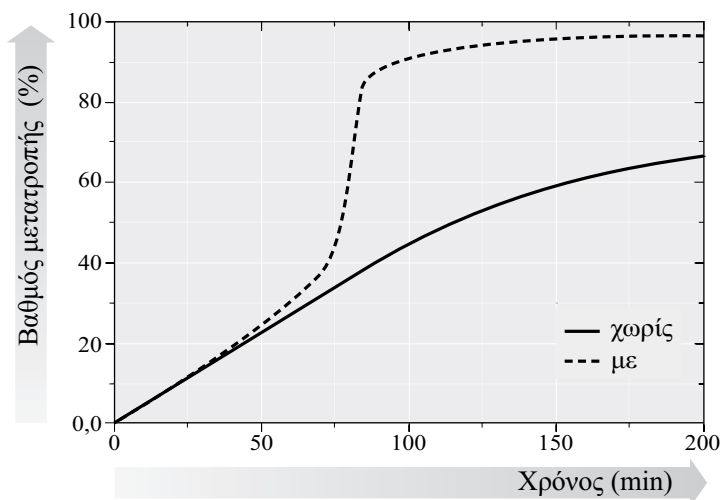
(α)



(β)

Σχήμα 1.14 Επίδραση του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης στη μεταβολή της κινητικής σταθεράς τερματισμού (α) και προόδου, καθώς και του παράγοντα αποτελεσματικότητας εκκινητή (β), με το βαθμό μετατροπής.

Ένα πολυμερές με πολύ χαρακτηριστική την εμφάνιση των φαινομένων αυτών κατά την διάρκεια της αντίδρασης είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας). Αν και αρχικά το φαινόμενο αυτό θεωρούνταν ως εξαίρεση, τώρα θεωρείται μάλλον ο κανόνας που συμβαίνει σχεδόν σε όλα τα πολυμερή με μηχανισμό ελευθέρων ριζών αλλά και σε σταδιακούς πολυμερισμούς. Η επίδραση του φαινομένου αυτού στη μεταβολή του βαθμού μετατροπής με τον χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 1.1.5, που ακολουθεί.



Σχήμα 1.1.5 Επίδραση του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης στη μεταβολή του βαθμού μετατροπής με τον χρόνο.

1.2

Τύποι αντιδραστήρων
πολυμερισμού

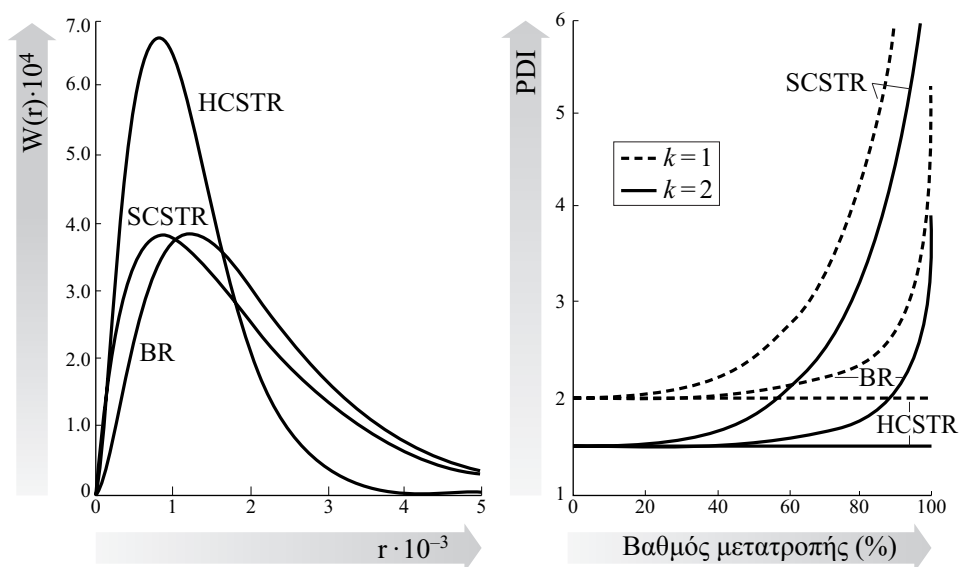
Δ. Αχιλιά

Στον σχεδιασμό των χημικών αντιδραστήρων διακρίνονται γενικά τέσσερις τύποι ιδανικών αντιδραστήρων. Ο ασυνεχούς λειτουργίας (Batch Reactor, BR), ο ημι-συνεχούς λειτουργίας (Semi-Batch Reactor), ο συνεχούς λειτουργίας αναδεδυμένου δοχείου (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), ο οποίος μπορεί να λειτουργεί σε ομογενείς (HCSTR), ή ετερογενείς (SCSTR) συνθήκες και ο συνεχούς λειτουργίας χωρίς ανάδευση, ο οποίος λειτουργεί με εμβολική ροή (Plug Flow Reactor, PFR).

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η επιλογή και μόνο του τύπου του αντιδραστήρα για την ίδια αντίδραση πολυμερισμού και με τις ίδιες συνθήκες μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ιδανικοί αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας αναδεδυμένου δοχείου (HCSTR) δίνουν προϊόν με σχετικά στενή κατανομή μοριακών βαρών. Στους αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας παρατηρείται αύξηση της διασποράς προς το τέλος της αντίδρασης, ενώ στους συνεχείς και μη-ομογενούς ανάμειξης (SCSTR) η αύξηση της διασποράς εμφανίζεται από τα μέσα της αντίδρασης (Σχήμα 1.2.1). Ειδικά οι αντιδραστήρες HCSTR δίνουν προϊόντα με τη στενότερη MWD σε πολυμερισμούς με ταχεία ανάπτυξη αλυσίδων και μικρή διάρκεια ζωής, όπως οι αντιδράσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Ο μέσος χρόνος παραμονής των μορίων στον HCSTR είναι της τάξης των λεπτών ενώ ο μέσος χρόνος ζωής μιας μακρομοριακής αλυσίδας είναι της τάξης των δευτερολέπτων. Επομένως, κάθε μακρόρριζα η οποία δημιουργείται στον HCSTR τερματίζει και την ανάπτυξη της εκεί. Έτσι, όλα τα μακρομόρια δημιουργούνται κάτω από ταυτόσημες (identical) συνθήκες πλήρους ανάμειξης κι επομένως θα έχουν σημαντικά στενή MWD (για την ακρίβεια όση επιβάλεται από τον συγκεκριμένο κινητικό μηχανισμό αντίδρασης, συνήθως τιμή του συντελεστή διασποράς της MWD είναι το 2). Σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης που λαμβάνουν χώρα σε αντιδραστήρα HCSTR η πολυδιασπορά της

MWD είναι επίσης ίση με 2 όπως και στους αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στο ότι όλες οι αλυσίδες στον αντιδραστήρα μεγαλώνουν σε μέγεθος στο ίδιο ακριβώς περιβάλλον με τον ίδιο ρυθμό και όλη τη διάρκεια παραμονής τους μέσα στο δοχείο. Έτσι το μήκος των αλυσίδων στην έξοδό τους από τον αντιδραστήρα θα είναι ανάλογο του χρόνου που ήταν μέσα στο δοχείο από τη δημιουργία τους.

Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διαφόρων τύπων αντιδραστήρων περιγράφονται στη συνέχεια.



Σχήμα 1.2.1 Επίδραση του τύπου του αντιδραστήρα στην MWD και το συντελεστή πολυδιασποράς (PDI) της MWD. Αντιδραστήρες: BR ασυνεχούς λειτουργίας, HCSTR ομογενής αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας αναδεδυμένου δοχείου, SCSTR μη-ομογενής αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας αναδεδυμένου δοχείου.

1.2.1 Αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας

Ο τύπος αυτός αντιδραστήρα, αποτελείται από ένα δοχείο στο οποίο γίνεται αρχικά η φόρτωση των αντιδρώντων (μονομερών), στη συνέχεια κλείνει ο αντιδραστήρας, ακολουθεί η διεξαγωγή της αντίδρασης και τέλος μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ανοίγει και παίρνουμε το προϊόν (πολυμερές).

Στους αντιδραστήρες αυτού του τύπου συνήθως υπάρχει ανάδευση καθώς και σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας έτσι ώστε αφενός μεν να επιτυγχάνεται η απαιτούμενη αρχική θέρμανση, αφετέρου δε να απαύεται το ποσό θερμότητας που παράγεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Οι αντιδραστήρες αυτοί είναι σχετικά πιο απλοί, αλλά δεν παρέχουν κανένα έλεγχο της αντίδρασης πολυμερισμού. Έτσι η μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οδηγεί στην παραγωγή προϊόντος με πολύ ευρεία MWD. Επίσης, σε αντιδράσεις συμπολυμερισμού με αντιδρώντα μονομερή διαφορετικής δραστηκότητας, το τελικό προϊόν εμφανίζει αρκετά διαφορετική σύσταση σε σχέση με το αρχικό μίγμα. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα αυτών των αντιδραστήρων όταν χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική παραγωγή, είναι ο νεκρός χρόνος που μεσολαβεί αφενός για το καθάρισμα του δοχείου ανάμεσα σε δύο αντιδράσεις κι αφετέρου για τη διαδικασία έναρξης (τροφοδοσία μονομερών και άλλων συστατικών, επίτευξη απαραίτητης θερμοκρασίας πολυμερισμού, κ.α.) Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετά συστήματα αυτοματισμού για την ελαχιστοποίηση αυτού του νεκρού χρόνου.

1.2.2 Αντιδραστήρας ημι-συνεχούς λειτουργίας

Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου είναι αναδεδόμενα δοχεία στα οποία κάποιο αντιδρών προστίθεται, ή προϊόν απομακρύνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Η συνήθης πρακτική είναι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ένα μονομερές ή μέρος αυτού, η έναρξη της αντίδρασης και στη συνέχεια η σταδιακή προσθήκη καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης, ενός δευτέρου αντιδρώντος ή του υπολοίπου μονομερούς. Στόχοι, αυτού του τύπου λειτουργίας είναι η επίτευξη ομογενούς σύστασης συμπολυμερούς, ή σχετικά στενής MWD, ή ομαλής ταχύτητας αντίδρασης. Έτσι, στην περίπτωση συμπολυμερισμού δύο μονομερών με μεγάλη διαφορά στους λόγους δραστηκότητας, αρχικά τροφοδοτείται το λιγότερο δραστικό στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια γίνεται συνεχής εισροή του πλέον δραστικού, έτσι η σύσταση του τελικού προϊόντος είναι ομοιόμορφη. Επίσης, για την αποφυγή της ανεξέλεκτης αύξησης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, μία τεχνική είναι η διατήρηση συνεχώς χαμηλής συγκέντρωσης μονομερούς μέσα στον αντιδραστήρα. Αυτό επιτυγχάνεται σε αυτού του τύπου τους αντιδραστήρες τροφοδοτώντας συνεχώς μίγμα μονομερούς και εκκινητή σε συγκεκριμένη αναλογία μέσα στο δοχείο. Έτσι ελέγχεται και το μοριακό βάρος του προϊόντος.

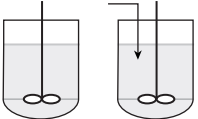
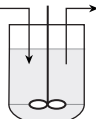
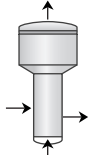

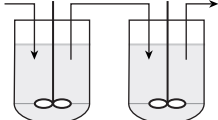
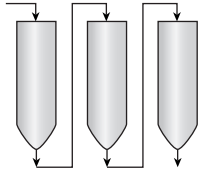
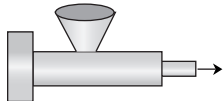
1.2.3 Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας αναδευόμενου δοχείου

Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου είναι μεγάλα κυλινδρικά συνήθως δοχεία, στα οποία υπάρχει συνεχής εισροή αντιδρώντος και εκροή προϊόντος. Το δοχείο αναδευεται για να επιτευχθεί ομοιογένεια. Στους ιδανικούς αντιδραστήρες αυτού του τύπου η ανάμιξη θεωρείται τέλεια. Έτσι πετυχαίνεται συνεχής παραγωγή προϊόντος, αλλά με μικρούς βαθμούς μετατροπής. Ένας τρόπος για την αύξηση της συνολικής απόδοσης είναι η λειτουργία συστοιχίας τριών ή τεσσάρων τέτοιων αντιδραστήρων σε σειρά. Με την επίτευξη τέλει ανάμιξης το τελικό προϊόν έχει στενή MWD και δεν εμφανίζει μεταβολή στη σύσταση. Γενικά στη βιομηχανία οι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας σε σχέση με τους αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας έχουν το πλεονέκτημα του μικρότερου λειτουργικού κόστους, μεγάλων και συνεχών ρυθμών παραγωγής προϊόντος, παραγωγή ομοιόμορφου προϊόντος και σχετικά απλή λειτουργία.

1.2.4 Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με εμβολική ροή

Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου συνήθως λειτουργούν με εμβολική ροή, γι' αυτό και λέγονται αντιδραστήρες συνεχούς ροής με εμβολική ροή (Plug Flow Reactors, PFR). Σχηματικά δίνονται από έναν αυλό, ενώ στην πράξη είναι ένας σωλήνας με μικρή δηλαδή διάμετρο και μεγάλο μήκος. Υπάρχει συνεχής εισροή των μονομερών και εκροή του πολυμερούς. Η αντίδραση διεξάγεται κατά μήκος του αντιδραστήρα και η θερμότητα μπορεί να παρέχεται ή να απάγεται εξωτερικά από τον αυλό. Χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις που διεξάγονται στην αέρια φάση, είτε το αντιδρών να είναι αέριο. Γι' αυτό και στην περίπτωση των πολυμερών βρίσκουν εφαρμογή κύρια στην παραγωγή πολυαιθυλενίου από αέριο αιθυλένιο, απουσία διαλύτη.

Πίνακας 1.2.1. Τύποι αντιδραστήρων πολυμερισμού

Λειτουργία	Τύπος αντιδραστήρα	Βιομηχανικά πολυμερή
Ασυνεχής και ημισυνεχής 	Πλήρους ανάμιξης (Batch Reactor και Semi-Batch Reactor)	PVC, PS, PMMA, ABS, PTFE, PVA, SAN, πολυεστέρες
Συνεχής (με ευρεία κατανομή χρόνων παραμονής) 	Αναδυόμενου δοχείου (Continuous Stirred Tank Reactor)	LDPE, HDPE, PP, PVC, PS, PAN
	Ρευστοστερεάς κλίνης	HDPE, LLDPE, PP
Συνεχής (με πολύ στενή κατανομή χρόνων παραμονής) 	Αυλωτός αντιδραστήρας (Plug Flow Reactor) Τύπου Πύργου	LDPE πολυαμίδια
	Συστοιχία CSTR	ABS, SBR, SAN, HIPS, πολυισοπρένιο, πολυεστέρες
	Συστοιχία Πύργων	PS, πολυαμίδια
	Αντιδραστήρας εξώθησης (Extruder)	Πολυαμίδια και Πολυουρεθάνες

1.3

Τεχνικές διεξαγωγής αντιδράσεων πολυμερισμού

Δ. Αχιλιά

Γενικά διακρίνονται δύο κατηγορίες τεχνικών διεξαγωγής αντιδράσεων πολυμερισμού, αναφορικά με το αν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι στην ίδια ή σε διαφορετική φάση, δηλαδή οι ομογενείς και οι ετερογενείς, αντίστοιχα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν η τεχνική του πολυμερισμού μάζας και διαλύματος, ενώ στη δεύτερη κύρια οι τεχνικές πολυμερισμού αιωρήματος και γαλακτώματος. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν επίσης και οι υβριδικές περιπτώσεις του πολυμερισμού καταβύθισης, ιλύος και αέριας φάσης, εφόσον το παραγόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο στο αρχικό μίγμα από το οποίο προέρχεται. Στις ετερογενείς αντιδράσεις μάζας ή διαλύματος συγκαταλλέγονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, εφόσον αρχικά ξεκινούν από ένα υγρό μονομερές και πιθανό ένα δεύτερο στερεό, ενώ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παράγονται αέρια παραπροϊόντα.

Οι τεχνικές αυτές περιγράφονται διεξοδικά στη συνέχεια και έχουν ταξινομηθεί ανάλογα με τους δύο βασικούς μηχανισμούς της αντίδρασης πολυμερισμού, δηλαδή σε σταδιακό και αλυσιδωτό πολυμερισμό.

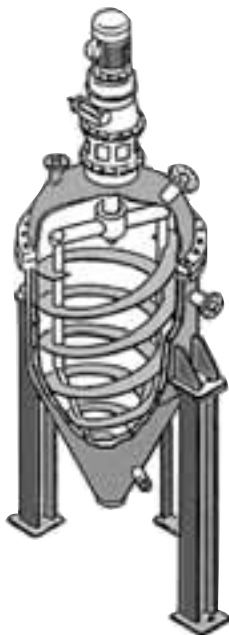
1.3.1 Διεργασίες σταδιακού πολυμερισμού

Στο σταδιακό πολυμερισμό, συνήθως δεν παράγονται υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή πριν από το τέλος της αντίδρασης. Επομένως, ο έλεγχος της θερμοότητας και προβλήματα ανάμιξης δεν υφίστανται κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Εφόσον όμως το τελικό προϊόν θα πρέπει να έχει υψηλό μέσο μοριακό βάρος κατά το τέλος της αντίδρασης αναπτύσσονται πολύ υψηλά ιξώδη και θερμοκρασίες, οπότε απαιτείται μεγάλη διεπιφάνεια για την απομάκρυνση των μικρών μορίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, γι' αυτό και έχουν αναπτυχθεί διάφορες διεργασίες και τύποι αντιδραστήρων όπως αυτός του Σχήματος 1.3.1.

Πίνακας 1.3.1 Ταξινόμηση τεχνικών πολυμερισμού

Τεχνική Πολυμερισμού	Συνεχής φάση	Φάση διασποράς	Παραδείγματα πολυμερών
Ομογενείς			
Μάζας	Πολυμερές διαλυμένο στο μονομερές του	Δεν υπάρχει	PMMA
Διαλύματος	Πολυμερές διαλυμένο σε διαλύτη	Δεν υπάρχει	HDPE σε εξάνιο
Ετερογενείς			
Πολυσυμπύκνωση τήγματος ή Στερεάς Κατάστασης)	Πολυμερές σε διάλυμα	Κάποιο προϊόν συμπύκνωσης	PET
Αιωρήματος	Συνήθως νερό	Πολυμερές	PS, PVC
Γαλακτώματος	Συνήθως νερό	Πολυμερές	PVAc
Καταβύθισης ή ιλύος (slurry)	Υγρό μονομερές	Πολυμερές διογκωμένο με το μονομερές του	PP
Αέριας φάσης (ρευστοαιωρούμενη κλίνη)	Αέριο μονομερές	Πολυμερές	HDPE

Ο χρησιμοποιούμενος συνήθως τύπος αντιδραστήρα είναι ο ασυνεχούς λειτουργίας με παραδείγματα πολυμερών που παρασκευάζονται σε τέτοιου τύπου αντιδραστήρες το νάιλον-6, οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης, ουρίας-φορμαλδεΰδης και μελαμίνης-φορμαλδεΰδης. Εντούτοις, στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με στόχο την επίτευξη υψηλών αποδόσεων είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των παραπροϊόντων πολυσυμπύκνωσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος μειώνεται με το χρόνο και ο συνήθης τύπος αντιδραστήρα είναι πλέον ο ημι-συνεχούς λειτουργίας. Τυπικό παράδειγμα σε αυτή την περίπτωση, είναι η παραγωγή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), όπου είναι απαραίτητη η απομάκρυνση της μεθανόλης, αιθυλενογλυκόλης και του νερού.



Σχήμα 1.3.1 Κατακόρυφος κωνικός αντιδραστήρας με λεπίδες για πολυμερισμούς υψηλού ιξώδους.

Να σημειωθεί, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οι απαιτήσεις της αντίδρασης οδηγούν στη χρήση εξειδικευμένων τύπων αντιδραστήρων, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση παραγωγής πολυουρεθανών όπου η ταχύτητα αντίδρασης είναι τόσο υψηλή, ώστε η αντίδραση να συμβαίνει απλά με την ανάμιξη των μονομερών και την εισαγωγή τους σε ειδικά καλούπια (molds). Έτσι αναπτύχθηκε και η τεχνική RIM (reaction injection molding), όπου ο πολυμερισμός γίνεται αυτόματα με την εισαγωγή των μονομερών στα καλούπια.

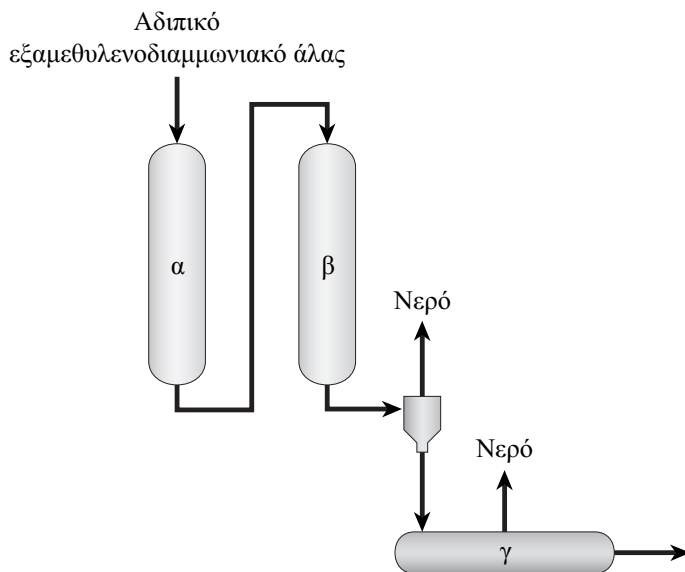
Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι διεργασίες παραγωγής τριών μεγάλων κατηγοριών πολυμερών που συνθέτονται με την τεχνική του σταδιακού πολυμερισμού, των πολυαμιδίων, των πολυεστέρων και των ρητινών με βασικό μονομερές τη φορμαλδεΰδη.

1.3.1.1 Παραγωγή πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια παράγονται συνήθως με δύο διαφορετικούς τρόπους, είτε από κυκλικά μονομερή όπως οι λακτάμες με διάνοιξη του δακτυλίου, είτε από διαμίνες και διοξέα με συμπύκνωση. Τα πιο αντιπροσωπευτικά πολυμερή αυτής της κατη-

γορίας είναι το νάιλον-6 και το νάιλον-6,6. Στη συνέχεια περιγράφεται η διεργασία παραγωγής του νάιλον-6,6 από εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικό οξύ. Αρχικά χρησιμοποιούνται στοιχειομετρικές ποσότητες των δυο μονομερών για τη σύνθεση του αδιπικού εξαμεθυλενο-διαμμωνιακού άλατος. Το άλας αυτό μπορεί εύκολα να διαχωρισθεί με καθίζηση με προσθήκη μεθανόλης. Η χρήση αυτού του άλατος εξασφαλίζει την παρουσία ισομοριακών ποσοτήτων των αμινομαδών ($-NH_2$) και καρβοξυλομαδών ($-COOH$). Ο αυστηρός έλεγχος της ισορροπίας μεταξύ διαμίνης-διοξέος είναι πολύ σημαντικός για τον έλεγχο του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς καθώς και των δραστικών ακραίων ομάδων.

Ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, πολύ σημαντική είναι η παρουσία του οξυγόνου, εφόσον οδηγεί είτε σε αντιδράσεις διάσπασης, είτε σε σταυροδεσμούς. Για το λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας. Εντούτοις, αν αφαιρεθεί το οξυγόνο προσεκτικά από το αντιδρών μίγμα θα μπορούσε η αντίδραση να διεξαχθεί και σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας. Ένα τέτοιο παράδειγμα διεργασίας συνεχούς λειτουργίας τήγματος φαίνεται στο Σχήμα 1.3.2.



Σχήμα 1.3.2 Διεργασία παραγωγής νάιλον-6,6 σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας σε κατάσταση τήγματος.

Αρχικά το διάλυμα του άλατος θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($200\text{-}235\text{ }^{\circ}\text{C}$) και πίεση μεγαλύτερη από 17 bar ($17\text{-}24\text{ bar}$) για $15\text{ }\mu\text{ε}$ 30 min απουσία οξυγόνου (α). Στη συνέχεια στο δεύτερο δοχείο (β) η θερμοκρασία αυ-

ξάνει ακόμη περισσότερο στους 270-290 °C με την ίδια πίεση για το ίδιο χρονικό διάστημα. Τέλος μειώνεται η πίεση στην ατμοσφαιρική, οπότε το νερό απομακρύνεται ως ατμός για να προάγει και τον πολυμερισμό προς σχηματισμό μορίων μεγάλου μοριακού βάρους (γ). Η θερμοκρασία παραμένει ίδια όπως και στο στάδιο β , ενώ ο χρόνος παραμονής στο τρίτο δοχείο είναι περίπου 1 ώρα. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και διεργασίες παραγωγής του νάιλον-6,6 από απευθείας αντίδραση των δύο μονομερών σε μορφή τήγματος. Τέλος η αντίδραση θα μπορούσε να διεξαχθεί και σε στερά κατάσταση.

1.3.1.2 Παραγωγή πολυεστέρων

Η διεργασία παραγωγής των πολυεστέρων είναι κάπως διαφορετική σε σχέση με αυτή των πολυαμιδίων. Η βασική διαφορά είναι ότι η επίτευξη χημικής ισορροπίας υποβοηθάει τον πολυμερισμό στην περίπτωση των πολυαμιδίων, ενώ στην περίπτωση των πολυεστέρων αυτή δεν είναι επιθυμητή. Για να μπορέσουμε να μετατοπίσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο την αντίδραση προς τα δεξιά για την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους, απαραίτητη είναι η συνεχής απομάκρυνση των παραπροϊόντων συμπύκνωσης. Ο συνηθισμένος τρόπος για να γίνει αυτό είναι με την εφαρμογή υψηλού κενού.

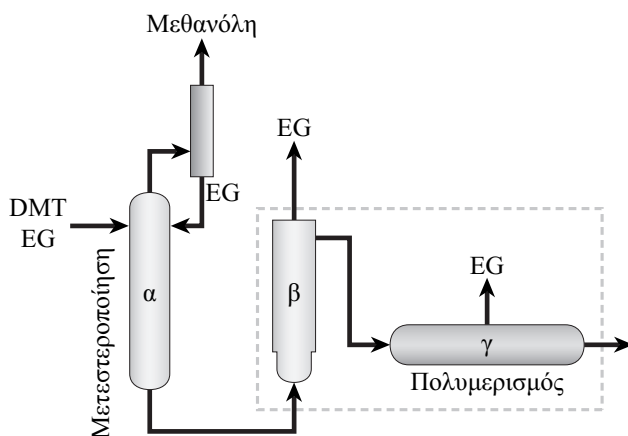
Ένας από τους πιο γνωστούς και ευρύτατα χρησιμοποιούμενους πολυεστέρες είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) και η διεργασία παραγωγής αυτού εξετάζεται στη συνέχεια.

Γενικά, στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικοί τρόποι παραγωγής του PET αναφορικά με τα χρησιμοποιούμενα μονομερή. Στην πρώτη περίπτωση που είναι και η παραδοσιακή μέθοδος, ως μονομερή χρησιμοποιούνται η αιθυλενογλυκόλη (EG) και ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) με παραπροϊόν τη μεθανόλη. Ενώ πρόσφατα έχει αντικατασταθεί ο εστέρας με το τερεφθαλικό οξύ (TPA), οπότε παράγεται νερό ως παραπροϊόν.

Στην πρώτη περίπτωση όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3.3, αρχικά η αντίδραση μετεστεροποίησης γίνεται σε αντιδραστήρα ατμοσφαιρικής πίεσης, παρουσία καταλύτη, για 4 έως 6 h και σε θερμοκρασία 150-210 °C. Μεθανόλη και EG που παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απομακρύνονται από το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα, όπου και υπάρχει σύστημα συμπύκνωσης και διαχωρισμού της αιθυλενογλυκόλης, η οποία έτσι ξαναεπιστρέφει στον αντιδραστήρα. Η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι πολύ δύσκολο να ολοκληρωθεί γι' αυτό κι έπειτα από ένα συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής περίπου 90-95% το αντιδρών μίγμα τροφοδοτείται στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Το αντιδρών μίγμα αποτελείται από ολιγομερή διαφόρων τύπων με βαθμό πολυμερισμού έως 3.

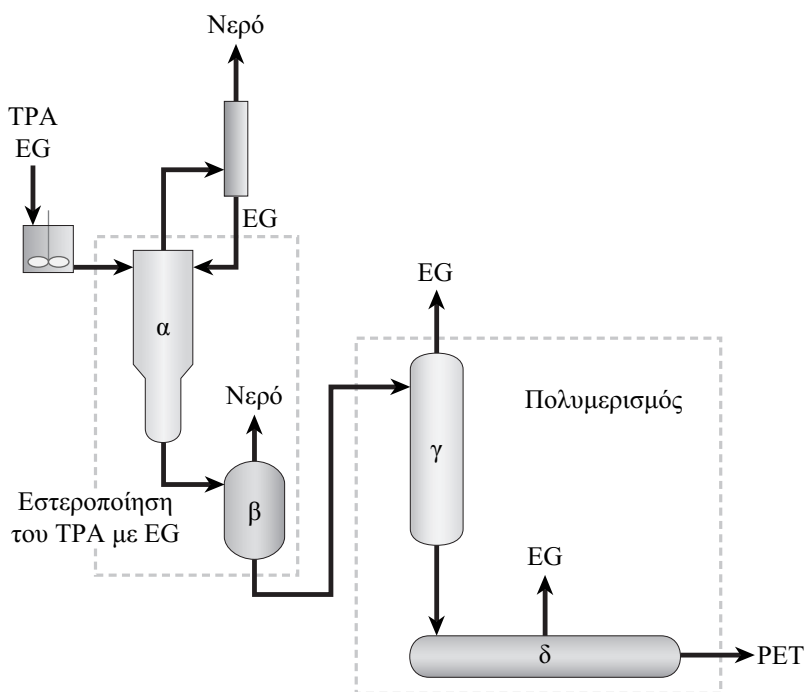
Στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 265 με 285 °C με σκοπό τη διατήρηση του αντιδρώντος μίγματος σε κατάσταση τήγματος και την επιτάχυνση της αντίδρασης. Για τη παραγωγή πολυεστέρα υψηλού μοριακού βάρους απαιτείται η ολοκληρωτική απομάκρυνση της περίσσειας της αιθυλενογλυκόλης για να μη συμβαίνει η αντίστροφη αντίδραση. Για το σκοπό αυτό εφαρμόζεται κενό 0,1-0,01 bar για 2 έως 3 ώρες. Τέλος, στο τελευταίο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης (γ) επειδή το αντιδρών μίγμα έχει μεγάλο ιξώδες, απαιτείται η εφαρμογή πολύ υψηλού κενού (πίεση <0,005 bar), καθώς και η χρήση ειδικού τύπου αντιδραστήρων και πάλι σε υψηλές θερμοκρασίες (265-285 °C). Η πολυσυμπύκνωση τήγματος συνήθως δεν προχωρά σε υψηλούς βαθμούς πολυμερισμού, γιατί η υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα οδηγεί σε αντιδράσεις διάσπασης και παραγωγή μιας σειράς ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Για το λόγο αυτό αποτελεί βιομηχανική πρακτική να σταματάει η πολυσυμπύκνωση τήγματος μέχρι κάποιο βαθμό πολυμερισμού και στη συνέχεια το προϊόν να υποβάλλεται σε **πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης** (solid state polycodensation). Στη περίπτωση αυτή ο πολυμερισμός γίνεται με θέρμανση σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης του πολυμερούς με τη βοήθεια θερμού αδρανούς αερίου (N₂) συνήθως σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης και σε μειωμένη πίεση. Οπότε, το μονομερές, τα προϊόντα συμπύκνωσης και όποια παραπροϊόντα είχαν δημιουργηθεί διαχέονται έξω από το στερεό πολυμερές, ενώ η αντίδραση συνεχίζεται μέσα στη μάζα των κόκκων του πολυεστέρα.

Η δεύτερη διεργασία παραγωγής του PET με απευθείας εστεροποίηση του TPA με την EG δεν χρησιμοποιήθηκε κατά το παρελθόν, λόγω προβλημάτων καθαρότητας του TPA, του υψηλού σημείου τήξης του, καθώς και της μικρής του διαλυ-



Σχήμα 1.3.3. Συνεχής διεργασία παραγωγής PET με μετεστεροποίηση.

τότητας. Εντούτοις, σήμερα τα προβλήματα αυτά έχουν λυθεί και η δεύτερη αυτή μέθοδος κερδίζει συνεχώς έδαφος, εφόσον έτσι παράγονται πολυεστέρες καλύτερης ποιότητας με μικρότερη περιεκτικότητα σε καρβοξυλικές ακραίες ομάδες. Μια συνεχής διεργασία παραγωγής PET με απευθείας εστεροποίηση φαίνεται στο Σχήμα 1.3.4. Αρχικά διαλύεται το TPA στην EG και τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα εστεροποίησης (α). Η αντίδραση διαρκεί 3-5 h στους 240-260 °C και πίεση ατμοσφαιρική ή λίγο πάνω απ' αυτήν (1-3 bar). Και πάλι τα παραγόμενα προϊόντα (νερό και αιθυλενογλυκόλη) απομακρύνονται από το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα, όπου διαχωρίζονται και η μεν EG συμπυκνώνεται και επιστρέφει στο δοχείο, ενώ το νερό απομακρύνεται. Στη συνέχεια το αντιδρών μίγμα οδηγείται στο δοχείο (β) όπου σε ατμοσφαιρική πίεση και ίδια θερμοκρασία γίνεται πλήρης απομάκρυνση του νερού. Τα ολιγομερή οδηγούνται στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 265-285 °C με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού (0,1-0,01 bar) για απομάκρυνση της EG. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση πλήρης απομάκρυνση της αιθυλενογλυκόλης επιτυγχάνεται με εφαρμογή υψηλού κενού (πίεση μικρότερη από 0,005 bar) στο δοχείο (δ) για 2 με 3 ώρες.



Σχήμα 1.3.4 Συνεχής διεργασία παραγωγής PET με απευθείας εστεροποίηση TPA και EG.

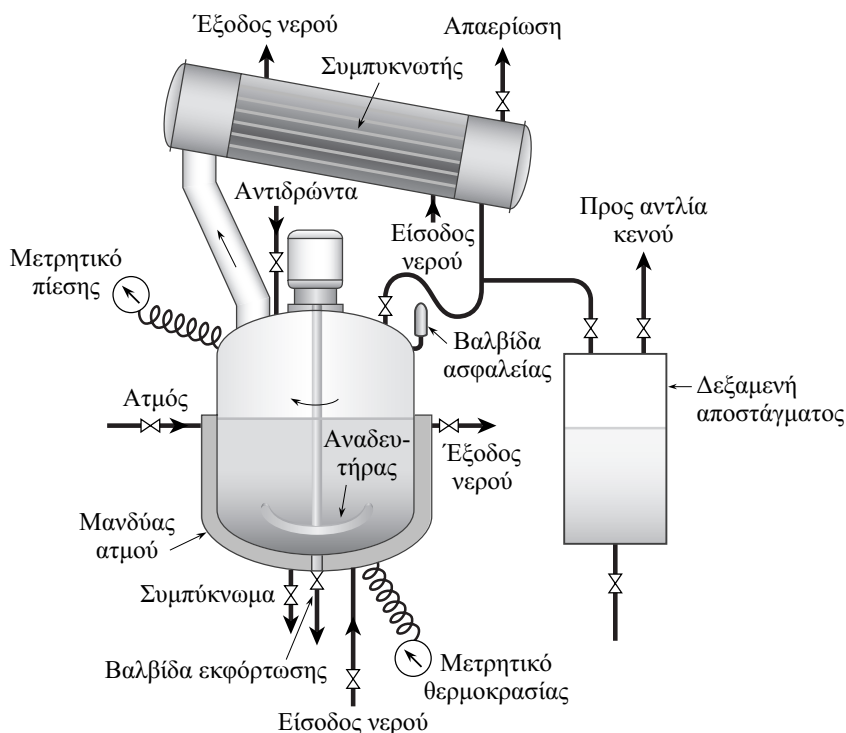
Στην Ελλάδα το μοναδικό εργοστάσιο που παράγει PET είναι αυτό της Artenius Hellas στη ΒΙΠΕ Βόλου, σχεδιασμένο για παραγωγή 230 τόνων PET ημερησίως. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή του PET χρησιμοποιούνται η αιθυλενογλυκόλη και το τερεφθαλικό οξύ υψηλού βαθμού καθαρότητας. Το PET που τελικά παράγεται είναι κατάλληλο για τη βιομηχανική παραγωγή πλαστικών φιαλών νερού και αναψυκτικών. Η παραγωγή γίνεται σε δύο στάδια: αρχικά συνεχής πολυμερισμός υγρής φάσης (τήγματος) και στη συνέχεια πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης. Στην πρώτη φάση παράγεται άμορφος πολυεστέρας, ενώ στη δεύτερη με περαιτέρω συμπύκνωση ο πολυεστέρας αναβαθμίζεται σε ποιότητα, κατάλληλη για την παραγωγή φιαλών (bottle-grade). Ο πολυεστέρας και στις δύο φάσεις παράγεται σε μορφή κόκκων. Οι κόκκοι που παράγονται από το πρώτο στάδιο παραγωγής μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή συνθετικών ινών κατάλληλων για την κλωστοϋφαντουργία. Μόνο οι κόκκοι που παράγονται από τη δεύτερη φάση είναι κατάλληλοι για την παραγωγή πλαστικών φιαλών. Φωτογραφία της διεργασίας και του αντιδραστήρα πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης για την παραγωγή του PET, φαίνεται στη συνέχεια.



Εικόνα 1.3.1. Αντιδραστήρας παραγωγής PET στην Artenius Hellas (ΒΙΠΕ Βόλου) με πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης.

1.3.1.3 Παραγωγή ρητινών με βάση τη φορμαλδεΐδη

Η παραγωγή ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΐδης αποτελεί ένα παράδειγμα πολυμερισμού διαλύματος σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Παρόμοια παράγονται και ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης ή μελαμίνης-φορμαλδεΐδης. Ο αντιδραστήρας παραγωγής είναι ασυνεχούς λειτουργίας, αναδευόμενος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.5.



Σχήμα 1.3.5 Αντιδραστήρας παραγωγής ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΐδης.

Η φορμαλδεΐδη εισάγεται σε περίσσεια στο σύστημα ως υδατικό διάλυμα 40% σε φορμαλδεΐδη. Στη συνέχεια εισάγεται και η φαινόλη και ο καταλύτης (αμμωνία ή Na_2CO_3). Συνήθεις αναλογίες φορμαλδεΐδης προς φαινόλη είναι 1.5 κατά mol. Η αντίδραση διαρκεί για 1 περίπου ώρα με επαναρροή. Αρχικά παράγεται ένα υδατοδιαλυτό διακλαδωμένο πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους. Στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό και το προϊόν οδηγείται σε περαιτέρω θέρμανση και αφυδάτωση με σκοπό τη δημιουργία σταυροδεσμών. Έτσι παίρνουμε το τελικό σκληρό και αδιάλυτο δικτυωμένο πολυμερές PF.

1.3.2 Διεργασίες Αλυσιδωτού πολυμερισμού

1.3.2.1 Ομογενείς αντιδράσεις πολυμερισμού

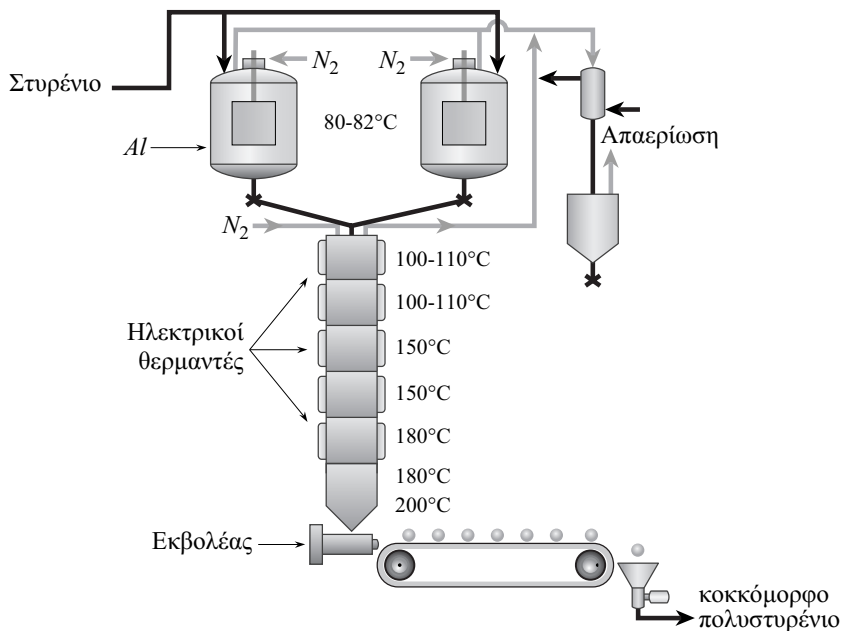
1.3.2.1.1 Πολυμερισμός μάζας

Ο πολυμερισμός μάζας αποτελεί την απλούστερη τεχνική διεξαγωγής της αντίδρασης πολυμερισμού. Στον πολυμερισμό μάζας τα μόνα συστατικά που βρίσκονται μέσα στον αντιδραστήρα είναι το μονομερές ή και ο εκκινητής (εάν απαιτείται η χρήση του). Όσο προχωράει η αντίδραση παράγεται το πολυμερές, το οποίο ως τελικό προϊόν είναι απαλλαγμένο από ακαθαρσίες και προσμίξεις.

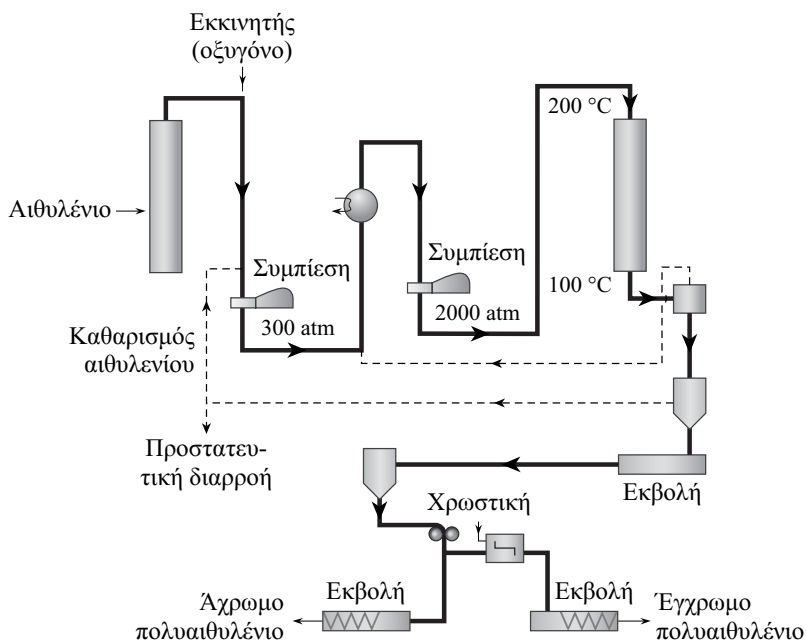
Ο πολυμερισμός αυτού του τύπου μπορεί να διεξάγεται είτε σε δοχεία με ανάδευση, ή χωρίς ανάδευση. Και στις δύο περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης και της μικρής θερμικής αγωγιμότητας του πολυμερούς, οδηγεί σε ανεξέλεγκτες καταστάσεις ταχύτητας αντίδρασης και μοριακών ιδιοτήτων πολυμερούς. Λόγω επίσης της σημαντικής αύξησης του ιξώδους και του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης δημιουργούνται πολύ υψηλού μοριακού βάρους μακρομόρια με μεγάλη διασπορά στην κατανομή των μοριακών βαρών. Στη συνέχεια περιγράφονται διάφορες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής πολυμερών με την τεχνική του πολυμερισμού μάζας.

Ένα κλασικό παράδειγμα, είναι ο πολυμερισμός μάζας του στυρενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.6. Στη περίπτωση αυτή, το πρόβλημα της απαγωγής θερμότητας αντιμετωπίζεται με την διεξαγωγή της αντίδρασης σε δύο στάδια. Το στυρένιο πολυμερίζεται αρχικά στα πρώτα δύο αναδεδυόμενα δοχεία σε ποσοστό 30-35% στους 80 °C. Στη συνέχεια κατέρχεται σε ένα κυλινδρικό πύργο συναντώντας διαρκώς αυξανόμενη θερμοκρασία από 100 μέχρι 200 °C και μέχρι πλήρους σχεδόν μετατροπής. Στην έξοδο του αντιδραστήρα-πύργου υπάρχει ένας εκβολέας για την απομάκρυνση του αναλλοίωτου μονομερούς και την επιθυμητή μορφοποίηση του προϊόντος.

Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), επίσης μπορεί να παραχθεί με την τεχνική αυτή και μηχανισμό ελευθέρων ριζών, σε αυλωτούς αντιδραστήρες. Σε βιομηχανική κλίμακα το μήκος των αντιδραστήρων αυτών μπορεί να ξεπερνά το 1 χιλιόμετρο με εσωτερική διάμετρο 5 cm και εξωτερική 15 cm. Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε υψηλές πιέσεις (1000-3000 atm) και θερμοκρασίες 100-200 °C πάνω από το σημείο τήξης του πολυαιθυλενίου (110 °C). Σε αυτές τις συνθήκες το αιθυλένιο είναι πάνω από τη κρίσιμη θερμοκρασία και πίεσή του και το πολυμερές είναι διαλυτό ή σημαντικά διογκωμένο από το μονομερές του. Μια τέτοια μονάδα φαίνεται στο Σχήμα 1.3.7 και μπορεί να έχει δυναμικότητα μέχρι 10⁸ kg/yr.



Σχήμα 1.3.6 Συνεχής αντιδραστήρας πολυμερισμού μάζας του στυρενίου.

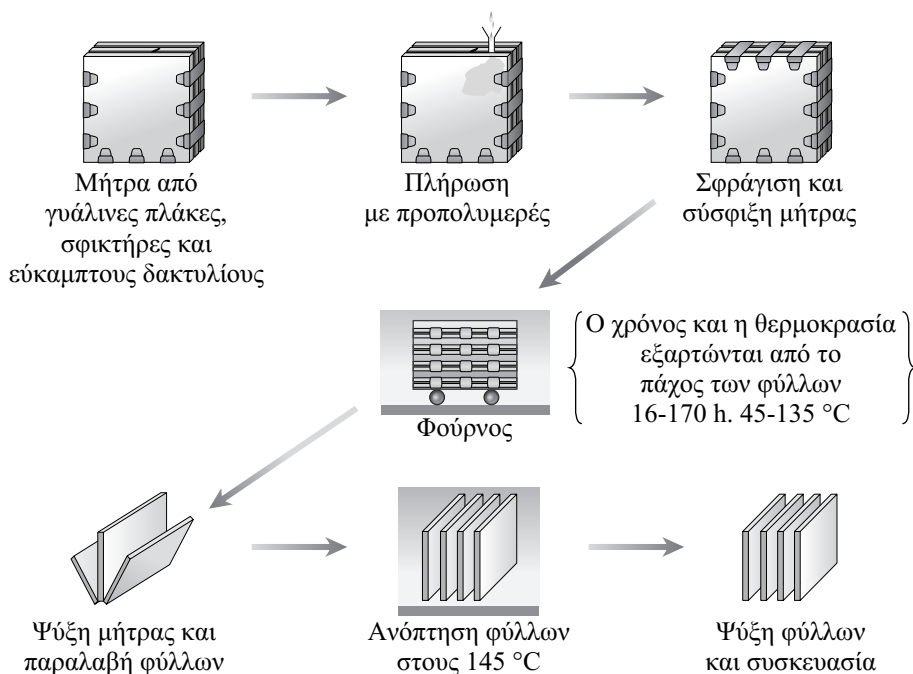


Σχήμα 1.3.7 Παραγωγή LDPE με τεχνική πολυμερισμού μάζας σε αυλωτό αντιδραστήρα.

Σε μία παρόμοια διεργασία, αιθυλένιο με ίχνη οξυγόνου (ως εκκινητή) συμπίεζεται στις 2000 atm και τροφοδοτείται σε αυλωτό αντιδραστήρα μήκους 20 m και εσωτερικής διαμέτρου 5 mm. Η θερμοκρασία της αντίδρασης παραμένει στους 175 °C. Ο μέσος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι 45 sec και επιτυγχάνεται ένα ποσοστό μετατροπής 22% του αιθυλενίου προς πολυαιθυλένιο (παραγωγή πολυμερούς 3 kg/h). Τα προϊόντα εξόδου από τον αντιδραστήρα οδηγούνται σε δοχείο εκτόνωσης όπου το πολυμερές διαχωρίζεται από το μονομερές που δεν αντέδρασε, το οποίο και ανακυκλώνεται. Η κατανομή μοριακών βαρών διατηρείται σχετικά στενή με προσεκτικό έλεγχο της θερμοκρασίας και τον περιορισμό του ποσοστού μετατροπής ανά κύκλο λειτουργίας.

Πολυμερισμός μάζας μπορεί να διεξαχθεί, όπως προαναφέρθηκε, και χωρίς ανάδευση. Παράδειγμα τέτοιας διαδικασίας είναι η παραγωγή φύλλων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) γνωστά συνήθως με την εμπορική ονομασία Plexiglas ή Perspex, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.8.

Η περίπτωση αυτή αποτελεί και παράδειγμα τεχνικής πολυμερισμού, όπου εκμεταλλευόμαστε το φαινόμενο της αυτοεπιτάχυνσης για να πάρουμε μόρια πολύ υψηλού μοριακού βάρους και επομένως ένα πολύ ανθεκτικό υλικό. Λόγω του πο-



Σχήμα 1.3.8 Παραγωγή φύλλων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με τεχνική πολυμερισμού μάζας.

λύ μεγάλου ιξώδους του τήγματος, θα ήταν πολύ δυσχερής η λήψη των φύλλων αυτών με άλλες τεχνικές μορφοποίησης. Τα κύρια προβλήματα της απαγωγής θερμότητας και της συρρίκνωσης του μίγματος επιλύονται μερικά με την πλήρωση της μήτρας του αντιδραστήρα με ένα απαερωμένο μίγμα μονομερούς-πολυμερούς χαμηλού μοριακού βάρους (10-30% πολυμερές) και εκκινητή και όχι σκέτου μονομερούς. Μετά τη πλήρωση του καλουπιού με το μίγμα αυτό τοποθετείται σε φούρνο θέρμανσης. Σε θερμοκρασία 55 °C, ο πολυμερισμός διαρκεί περίπου 18 h. Στη συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται για άλλες 10 h στους 85 °C με σκοπό την πλήρη μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές.

1.3.2.1.2 Πολυμερισμός διαλύματος

Αρκετά από τα προβλήματα που εμφανίζονται στην τεχνική του πολυμερισμού μάζας (αύξηση ιξώδους, απαγωγή θερμότητας) μπορούν να επιλυθούν με την διεξαγωγή της αντίδρασης πολυμερισμού σε διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή, εκτός από το μονομερές, τον εκκινητή και το πολυμερές μέσα στον αντιδραστήρα υπάρχει και κάποιος διαλύτης ο οποίος διαλύει το μονομερές. Το πολυμερές που παράγεται μπορεί να είναι είτε διαλυτό είτε αδιάλυτο στο μονομερές ή στον διαλύτη. Με τον τρόπο αυτό διακρίνονται δύο κατηγορίες πολυμερισμού διαλύματος:

- ◆ Τυπικός πολυμερισμός διαλύματος (ομογενές διάλυμα) και
- ◆ Πολυμερισμός με καταβύθιση (ετερογενές μίγμα, εξετάζεται στην επόμενη ενότητα).

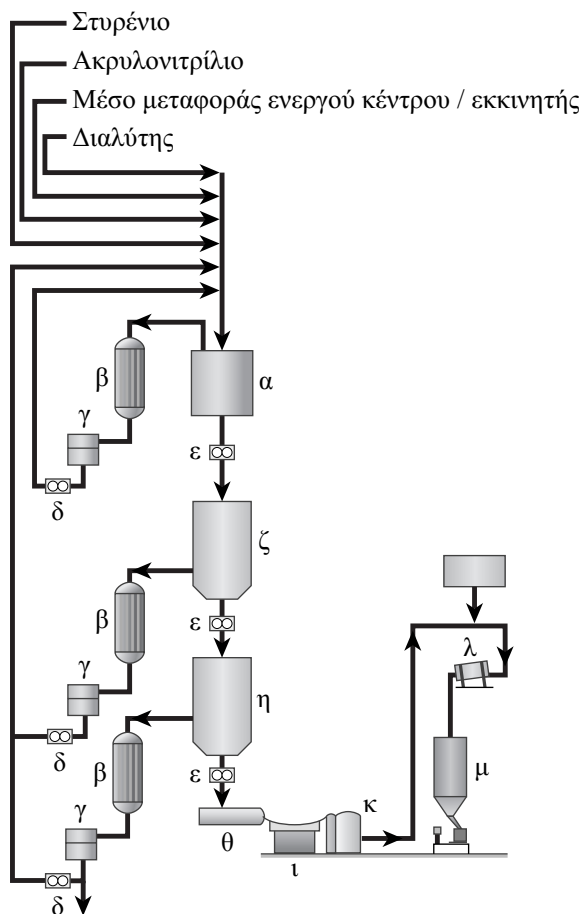
Κινητική της αντίδρασης

Η κινητική της αντίδρασης πολυμερισμού διαφέρει από αυτήν του πολυμερισμού μάζας στα παρακάτω σημεία. Επειδή η παρουσία του διαλύτη μειώνει σημαντικά την επίδραση του φαινομένου της αυτοεπιτάχυνσης (καλύτερη κινητικότητα των μακρομορίων) γι' αυτό και η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται επίσης σημαντικά. Έτσι ακόμη και με πλήρως αδρανή διαλύτη, ο χρόνος που χρειάζεται για να τελειώσει η αντίδραση αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του διαλύτη. Ανάλογα με τον τύπο δε του διαλύτη μπορεί να συμβούν παράπλευρες αντιδράσεις μεταφοράς του ενεργού κέντρου των αλυσίδων σε αυτόν, με αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυμερούς.

Παράδειγμα της πρώτης κατηγορίας είναι ο πολυμερισμός του στυρενίου σε διαλύτη αιθυλοβενζόλιο και του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα σε διαλύτη βενζόλιο.

Στο Σχήμα 1.3.9 φαίνεται ένα παράδειγμα συνεχούς πολυμερισμού διαλύματος για την παραγωγή του συμπολυμερούς στυρενίου/ακρυλονιτριλίου. Αρχικά στον αντιδραστήρα (α) γίνεται συνεχής τροφοδοσία των μονομερών, του διαλύτη και του εκκινητή. Στη συνέχεια γίνεται απομάκρυνση των πτητικών συστατικών

(διαλύτη και μονομερών που δεν αντέδρασαν) στα δοχεία ζ, η και μέσω αντλίας (ε) το πολυμερές τροφοδοτείται σε υδατόλουτρο (ι) και κόβεται σε κόκκους (κ). Τέλος αποθηκεύεται σε σιλό (μ). Σε καθένα από τα δοχεία υπάρχει συμπυκνωτής (β) και αντλία ανακύκλωσης (δ). Η θερμοκρασία πολυμερισμού κυμαίνεται από 80 έως 170 °C (σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να γίνει και θερμικός πολυμερισμός, απουσία δηλαδή εκκινητή) και ο βαθμός μετατροπής κυμαίνεται από 30 έως 70%. Η απομάκρυνση όλων των πτητικών συστατικών είναι πολύ σημαντική, ειδικά στην περίπτωση που το προϊόν θα χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα.



Σχήμα 1.3.9 Διεργασία παραγωγής του συμπολυμερούς στυρενίου/ακρυλονιτρίλιου με τεχνική διαλύματος σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας.

Το βασικό μειονέκτημα της τεχνικής διαλύματος είναι ο τρόπος απομάκρυνσης του διαλύτη από το τελικό προϊόν. Για το σκοπό αυτό οι νέες τάσεις είναι η διεξαγωγή του πολυμερισμού διαλύματος σε διαλύτες φιλικούς προς το περιβάλλον. Έτσι έχει προταθεί πρόσφατα η χρήση υπερκρίσιμων ρευστών. Υπερκρίσιμα ρευστά (super critical fluids, SCF) είναι αυτά που βρίσκονται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας πάνω από τις θερμοδυναμικά κρίσιμες τιμές τους. Τα SCF συνδυάζουν ιδιότητες αερίων και υγρών ταυτόχρονα, όπως χαμηλό ιξώδες, μεγάλο συντελεστή διάχυσης και πυκνότητες υγρών. Λόγω της διαλυτικής ικανότητας που παρουσιάζουν τα SCF έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια σειρά εφαρμογών, όπως για παράδειγμα απομάκρυνση καφεΐνης από τον καφέ (με CO_2), αποθείωση του άνθρακα, ανακύκλωση πλαστικών, κ.ά. Ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα SCF είναι το διοξείδιο του άνθρακα, λόγω των σχετικά χαμηλών τιμών κρίσιμης θερμοκρασίας (31°C) και πίεσης (73 atm) που έχει, αλλά επίσης και του μικρού κόστους, χαμηλής τοξικότητας κι ευκολίας διαχείρισης που εμφανίζει. Οι αντίστοιχες τιμές κρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης για το νερό είναι 374°C και 218 atm . Οπότε η αντίδραση διεξάγεται σε διάλυμα σε ειδικούς βέβαια αντιδραστήρες, ενώ στη συνέχεια απομακρύνεται το CO_2 και παράγεται το πολυμερές χωρίς τη χρήση τοξικών διαλυτών. Παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι το πολυστυρένιο, ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), ο πολυ(οξικός βινυλεστέρας), κ.α. Επειδή η κινητική σταθερά της αντίδρασης προόδου αυξάνει με την πίεση, με τον τρόπο αυτό μπορούν να παραχθούν πολυμερή με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος.

1.3.2.2 Ετερογενείς αντιδράσεις πολυμερισμού

1.3.2.2.1 Πολυμερισμός καταβύθισης

Αυτή η τεχνική αποτελεί ουσιαστικά υβριδική περίπτωση μεταξύ των ομογενών και ετερογενών πολυμερισμών. Το αντιδρών μίγμα ξεκινάει ομογενές αλλά με την πρόοδο της αντίδρασης το πολυμερές που παράγεται είναι αδιάλυτο στο μονομερές του με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται ως διαφορετική φάση. Πολύ σημαντικό σε αυτή την περίπτωση είναι να ελέγχονται σωστά οι συνθήκες της αντίδρασης και τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα για να αποφεύγονται φαινόμενα συσσωμάτωσης.

Τυπικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας πολυμερισμού είναι η παραγωγή πολυακρυλονιτριλίου από ακρυλονιτρίλιο σε υδατικό διάλυμα με οξειδοαναγωγικό εκκινητή. Στη περίπτωση αυτή το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές και μόλις παράγεται καταβυθίζεται σαν λευκή σκόνη.

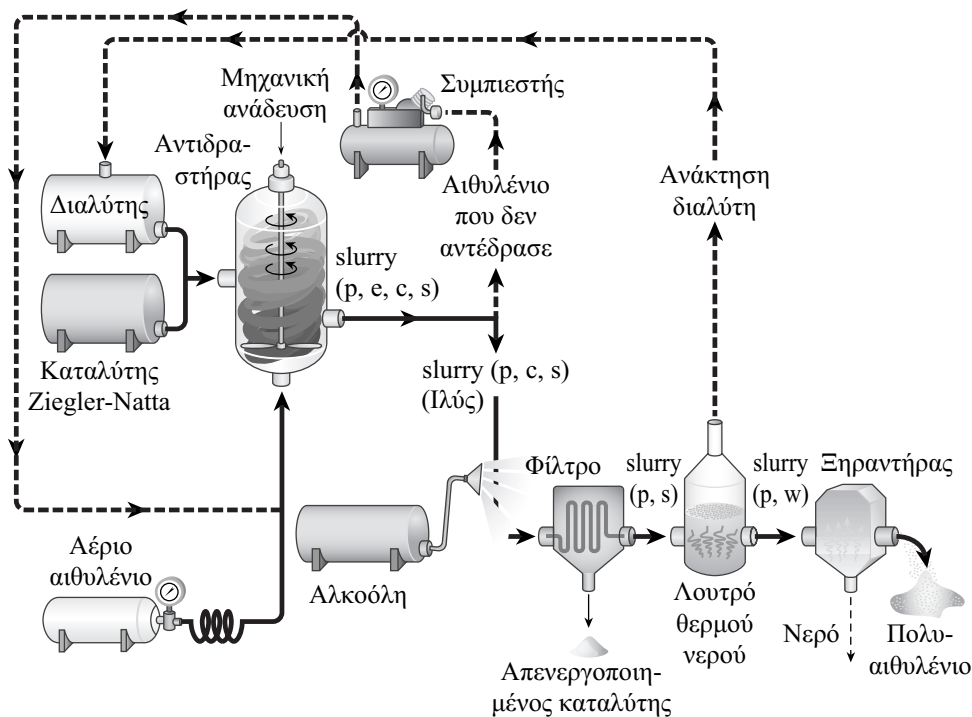
Στην ίδια κατηγορία ανήκει και ο διαφασικός πολυμερισμός συμπίκνωσης, με τον οποίο παράγονται διάφοροι τύποι νάιλον. Όπως για παράδειγμα η παραγωγή

του νάιλον-6,10 από την αντίδραση υδατικού διαλύματος εξαμεθυλενοδιαμίνης με διάλυμα σεβακοϋλοδιχλωριδίου σε τετραχλωροαιθυλένιο (Βιβλίο εργαστηριακών ασκήσεων). Στην διεπιφάνεια των δύο υγρών φάσεων σχηματίζεται σχεδόν αμέσως ένα στρώμα πολυαμιδίου. Αν αφαιρεθεί προσεκτικά το στρώμα της διεπιφάνειας τα δύο αντιδρώντα μονομερή έρχονται σε επαφή και συνεχίζουν τον πολυμερισμό. Έτσι δημιουργείται μία συνεχής ίνα πολυμερούς μέχρι να εξαντληθούν τα αντιδρώντα.

1.3.2.2 Πολυμερισμός ιλύος (*slurry*)

Στους ετερογενείς πολυμερισμούς διαλύματος κατατάσσονται συνήθως και οι τεχνικές παραγωγής γραμμικού πολυαιθυλενίου με καταλύτες τύπου Ziegler-Natta. Μέσα στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι ένα αναδευόμενο δοχείο, τροφοδοτούνται ο στερεός καταλύτης, ο διαλύτης και το αέριο μονομερές, αιθυλένιο. Η πίεση στο δοχείο κυμαίνεται από 0,5-1 MPa (περίπου 5-10 bar), γεγονός που επιτρέπει τη χρήση μεγάλων δοχείων (100 m³), ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται από 80-90 °C. Ο διαλύτης είναι ένας υδρογονάνθρακας χαμηλού σημείου ζέσεως (π.χ. εξάνιο). Αν απαιτείται προϊόν υψηλού μοριακού βάρους, τότε χρησιμοποιούνται δύο ή και περισσότεροι αντιδραστήρες σε συστοιχία. Το προϊόν του αντιδραστήρα είναι μια *ιλύς (slurry)* που αποτελείται από διαλύτη, μονομερές, πολυμερές και καταλύτη. Στη συνέχεια διαχωρίζεται το μονομερές, το οποίο συμπίεζεται και επανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Στο μίγμα πολυμερούς, καταλύτη και διαλύτη προστίθεται μια αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη) και με κατάλληλο φίλτρο διαχωρίζεται ο απενεργοποιημένος καταλύτης. Το μίγμα πολυμερούς-διαλύτη τροφοδοτείται σε λουτρό θερμού νερού, όπου γίνεται ανάκτηση και ανακύκλωση του διαλύτη σε απευθείας επαφή με το ζεστό νερό. Τέλος, το μίγμα πολυμερούς-νερού οδηγείται σε ξηραντήρα για την απομάκρυνση της υγρασίας και την παραλαβή στερεού καθαρού πολυαιθυλενίου. Το διάγραμμα ροής της συγκεκριμένης διεργασίας φαίνεται στο Σχήμα 1.3.10.

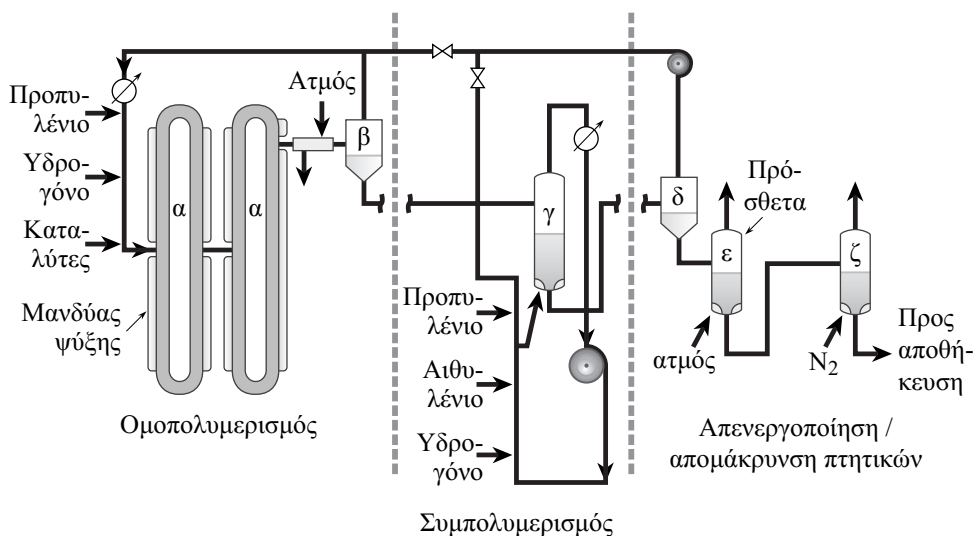
Με την τεχνική ιλύος, εκτός από την παραπάνω διεργασία, για την παραγωγή πολυολεφινών, έχουν προταθεί και αντιδραστήρες βρόγχου (loop reactors) σύμφωνα με τη μέθοδο που αρχικά αναπτύχθηκε από τη Phillips. Στην περίπτωση αυτή η θερμοκρασία αντίδρασης είναι στους 100 °C, η πίεση 3-4 MPa και ως διαλύτης χρησιμοποιείται ισοβουτάνιο. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διεργασία **παραγωγής πολυπροπυλενίου** με την ονομασία **Spheripol**, εφόσον είναι και αυτή με την οποία παράγεται το PP σήμερα στην Ελλάδα. Στο Σχήμα 1.3.11 φαίνεται σχηματικά η διεργασία αυτή παραγωγής ομο- και συμπολυμερών πολυπροπυλενίου σε αντιδραστήρες βρόγχου με τη χρήση καταλύτη σε υπόστρωμα. Ως τέτοιος χρησιμοποιείται το τριαιθυλοαργίλιο με συν-καταλύτη μια βάση κατά



Σχήμα 1.3.10 Πολυμερισμός ιλύος για την παραγωγή πολυαιθυλενίου με καταλύτες τύπου Ziegler-Natta.
(p, e, c, s: πολυαιθυλένιο, αιθυλένιο, καταλύτης, διαλύτης)

Lewis όπως ένα διακλυδοδιμεθοξυσιλάνιο. Έτσι επιτυγχάνεται αρκετή στερεοεκλεκτικότητα για την παραγωγή στερεοκανονικού πολυμερούς με ελάχιστη ποσότητα ατακτικού. Στον αντιδραστήρα τροφοδοτείται το μονομερές προπυλένιο μαζί με H_2 και τους καταλύτες. Ο ομοπολυμερισμός διεξάγεται στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 4 MPa με υγρό προπυλένιο που κυκλοφορεί στο βρόγχο του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας φέρει εξωτερικά μανδύα όπου κυκλοφορεί νερό ψύξης. Επιθυμητή είναι η διατήρηση υψηλής ταχύτητας ροής μέσα στον αντιδραστήρα ώστε να επιτυγχάνεται καλή μεταφορά θερμότητας στο μανδύα και να μην γίνεται κατακρήμνιση των παραγόμενων πολυμερικών σωματιδίων. Η συγκέντρωση του PP είναι περίπου $40\text{ wt } \%$ και ο μέσος χρόνος παραμονής 1-2 ώρες. Συνήθως τοποθετούνται δύο αντιδραστήρες βρόγχου σε σειρά με σκοπό να στενέψει η κατανομή χρόνων παραμονής, να γίνει τροποποίηση του πολυμερούς ή να αυξηθεί η παραγωγή. Το προϊόν μετά τους αντιδραστήρες σε μορφή ιλύος διέρχεται αρχικά από έναν συμπυκνωτή για να ψυχθεί και στη συνέχεια από ένα δοχείο

εκτόνωσης (κυκλώνας) όπου μειώνεται η πίεση και διαχωρίζεται το αέριο προπυλένιο που δεν αντέδρασε, επανασυμπυκνώνεται και ανακυκλώνεται. Στην περίπτωση παραγωγής ομοπολυμερών το προϊόν οδηγείται κατευθείαν στο δεύτερο κυκλώνα (δ). Όταν όμως απαιτείται η παραγωγή συμπολυμερών το προϊόν από το πρώτο στάδιο τροφοδοτείται σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (γ) μαζί με αιθυλένιο ως συμμονομερές. Το τελικό συμπολυμερές περνάει από τον κυκλώνα (δ) όπου διαχωρίζεται και πάλι το αναλοιώτο μονομερές επανασυμπιέζεται και ανακυκλώνεται. Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα στάδιο απενεργοποίησης με ατμό (ε) και προσθήκη των απαραίτητων προσθέτων. Τέλος, πιθανή ύπαρξη υγρασίας ή άλλων πτητικών απομακρύνεται στο δοχείο (ζ) με απογύμνωση με θερμό άζωτο. Το τελικό προϊόν οδηγείται σε σιλό αποθήκευσης ως σκόνη ή σε μορφή κόκκων (pellets).



Σχήμα 1.3.11 Διεργασία Spheripol παραγωγής πολυπροπυλενίου σε συνεχείς αντιδραστήρες βρόγχου (loop reactors). (α) αντιδραστήρες βρόγχου, (β) κυκλώνας, (γ) αντιδραστήρας συμπολυμερισμού ρευστοστερεάς κλίνης, (δ) δευτερογενής κυκλώνας, (ε) δοχείο απενεργοποίησης και προσθήκης προσθέτων και (ζ) δοχείο απομάκρυνσης πτητικών.

Η δυναμικότητα της μονάδας παραγωγής ομοπολυμερούς PP στο βιομηχανικό συγκρότημα Θεσσαλονίκης των Ελληνικών Πετρελαίων (Εικόνες 1.3.2 και 1.3.3) είναι σήμερα 200 χιλιάδες τόνοι το χρόνο. Χρησιμοποιούνται δύο αντιδραστήρες βρόγχου σε σειρά, όγκου 44 m^3 ο καθένας.



Εικόνα 1.3.2. Αντιδραστήρας παραγωγής πολυπροπυλενίου στο βιομηχανικό συγκρότημα Θεσσαλονίκης “Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.”.



Εικόνα 1.3.3. Μονάδα παραγωγής πολυπροπυλενίου στο βιομηχανικό συγκρότημα Θεσσαλονίκης “Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.”. Διακρίνεται, αριστερά ο αντιδραστήρας, στο κέντρο οι extruders κοκκοποίησης του προϊόντος και δεξιά τα σιλό αποθήκευσης.