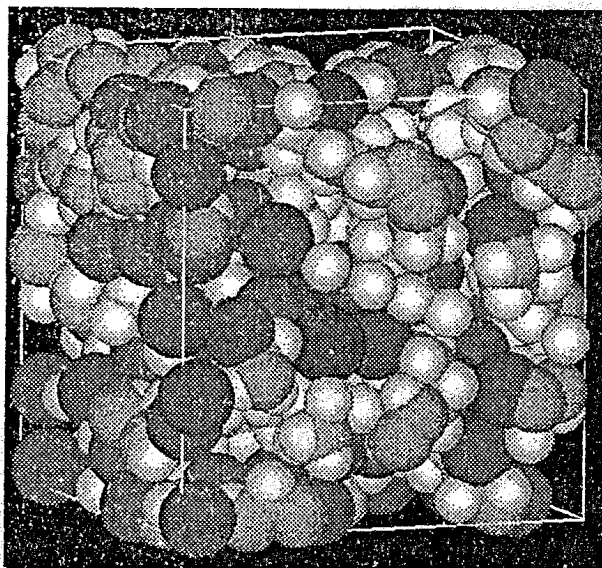


4^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

*ΠΑΤΡΑ, 20-22 ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1997
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ*



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΥΠΟ ΤΗΝ ΑΙΓΙΔΑ

- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ
- Γ.Γ.Ε.Τ.

ΔΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Γ. Δ. Χρυσικός¹, Ε. Ι. Καμίτσος¹, Ι. Α. Καπουτσή¹, Χ. Βαρελάς², Β. Κοτσώνης² και Χ. Τοπρακτσίογλου³

¹ Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Β. Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 11635,

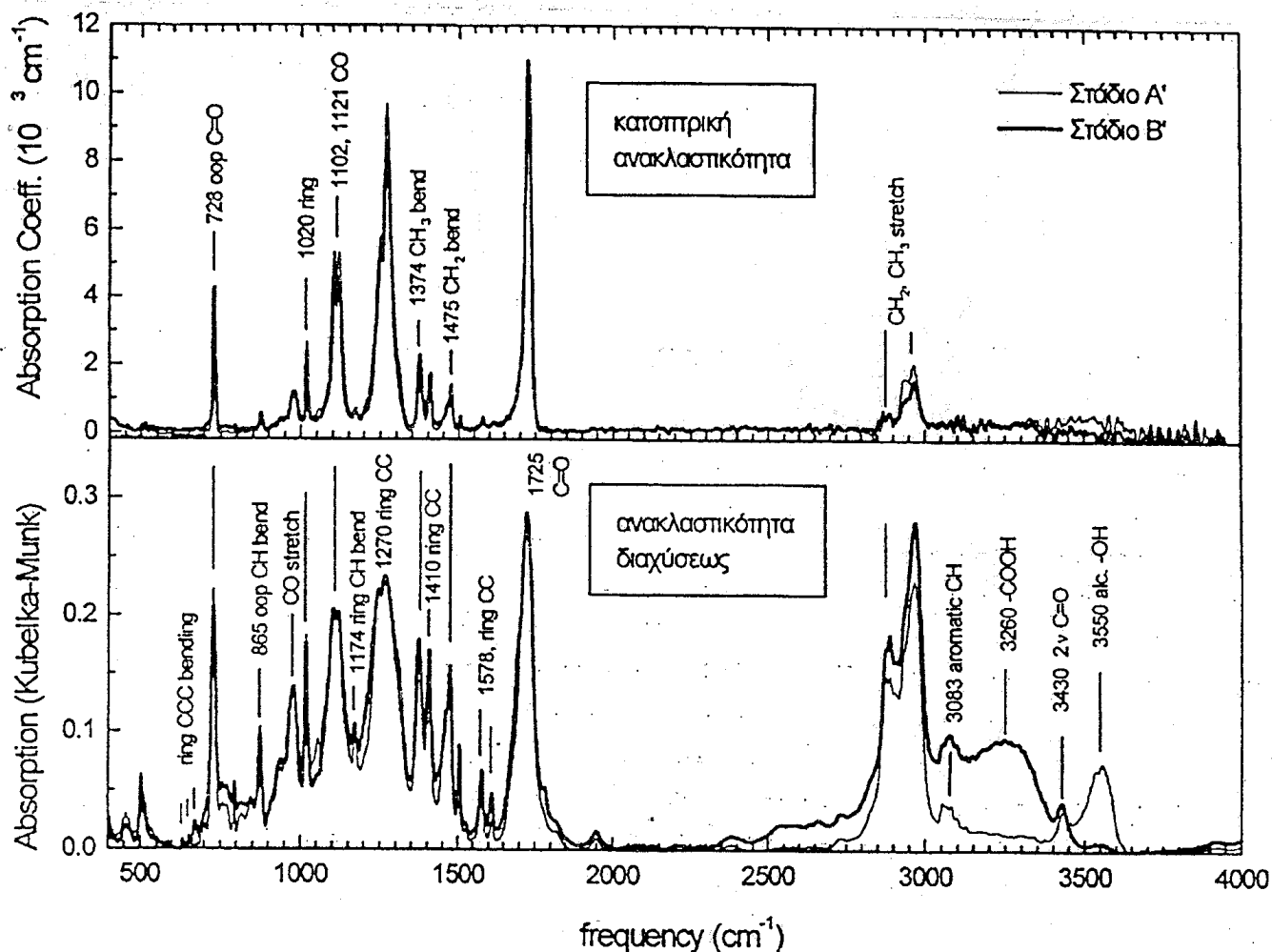
² ΙΝΤΕΡΚΕΜ ΕΛΛΑΣ Α.Β.Ε.Ε., Τμήμα Έρευνας & Ανάπτυξης, Βαθύ Αυλίδος, Εύβοια 34100,

³ Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26500

Η παρούσα εργασία αφορά τον χαρακτηρισμό πολυεστερικών ρητινών με τεχνικές ανακλαστικότητας (κατοπτρικής και διαχύσεως) στο υπέρυθρο. Οι ρητίνες παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα και αποτελούν την κύρια πρώτη ύλη για την παρασκευή επιστρωμάτων τύπου πούδρας. Η σύνθεση των ρητινών στηρίζεται στην εστεροποίηση ισοφθαλικού ή/και τερεφθαλικού οξέος με νεοπεντυλική γλυκόλη, παρουσία καταλύτη. Η διακλάδωση των μακρομορίων εξασφαλίζεται με την προσθήκη τριμελιτικού ανυδρίτη, ενώ η ρύθμιση των απαιτούμενων χαρακτηριστικών μηχανικής αντοχής και θερμικής σταθερότητας επιβάλλει την μερική υποκατάσταση του διβασικού οξέος ή/και της διόλης με τα αντίστοιχα 1,ω-αλειφατικά ανάλογα. Η αντίδραση εστεροποίησης επιτυγχάνεται σε δύο στάδια: Το πρώτο, με περίσσεια γλυκόλης, καταλήγει σε μακρομόριο με αλκοολικές τερματικές ομάδες. Κατά το δεύτερο στάδιο, στοιχειομετρική περίσσεια ισοφθαλικού οξέος αντιδρά με τις ομάδες αυτές, και το μακρομόριο τερματίζεται με καρβοξύλια. Η συνολική αντίδραση ως χημική διεργασία θεωρείται απαιτητική επειδή η φύση των τερματικών μονάδων καθώς και η πιθανή ύπαρξη αντιδρώντων στο τελικό προϊόν υποβαθμίζει σημαντικά τις επιθυμητές ιδιότητες. Ο συμβατικός έλεγχος της προόδου της αντίδρασης, ο οποίος είναι απαραίτητος για τον προσδιορισμό της περίσσειας οξέος κατά το δεύτερο στάδιο, γίνεται με ογκομετρικές μεθόδους (π.χ. δείκτης οξύτητας εκφραζόμενος σε mg KOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση 1 g δείγματος).

Στην Εικόνα 1 συγκρίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο τερεφθαλικής - νεοπεντυλικής ρητίνης στο Β' στάδιο της παρασκευής της οποίας χρησιμοποιήθηκε ισοφθαλικό οξύ. Τα φάσματα έχουν προκύψει από: (άνω) μετασχηματισμό Kramers-Kronig του φάσματος κατοπτρικής ανακλαστικότητας (specular reflectance) και, (κάτω) ανάλυση κατά Kubelka-Munk του φάσματος ανακλαστικότητας διαχύσεως (diffuse reflectance). Τα φάσματα χαρακτηρίζονται από απορρόφηση σε κοινές περιοχές συχνοτήτων, αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην σχετική ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών. Η μέθοδος της κατοπτρικής ανακλαστικότητας επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης, ο οποίος αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του υλικού, αλλά χαρακτηρίζεται από χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο στις υψηλές συχνότητες. Αντίθετα, το φάσμα απορρόφησης που προέρχεται από την ανακλαστικότητα διαχύσεως, αν και εμφανίζει παραμορφώσεις στις περιοχές συχνοτήτων που χαρακτηρίζονται από υψηλούς συντελεστές απορρόφησης, έχει εξαιρετική ευαισθησία στην ποσοτική καταγραφή των ασθενών κορυφών.

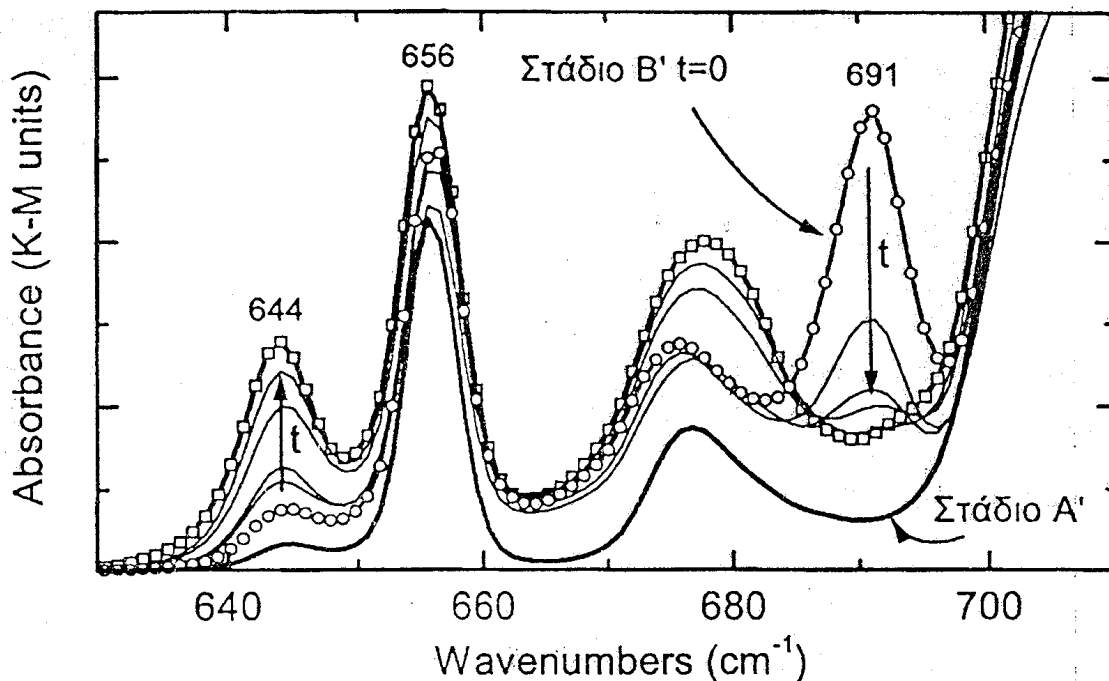
Οι αποδόσεις των κυριότερων κορυφών στηρίζονται στην βιβλιογραφία ^{1,2}, συνοψίζονται στην Εικόνα 1 και επιτρέπουν τον σχεδιασμό φασματοσκοπικών εργαλείων χαρακτηρισμού των πολυεστερικών ρητινών. Από τα φάσματα της Εικόνας 1 προκύπτει ότι η εμφανέστερη φασματοσκοπική μεταβολή που διαφοροποιεί τα φάσματα των ρητινών στο τέλος



Εικόνα 1. Φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο τερεφθαλικής-νεοπεντυλικής ρητίνης (στάδια Α' και Β') υπολογισμένα από τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας (άνω) και ανακλαστικότητας διαχύσεως (κάτω).

των σταδίων Α' και Β', είναι η σχετική ένταση των κορυφών στις περιοχές των 3260- και 3550 cm^{-1} . Οι δύο κορυφές αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης δεσμών Ο-Η τερματικών καρβοξυλίων και υδροξυλίων αντίστοιχα, και παρουσιάζονται διευρυμένες λόγω της ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου³. Είναι προφανές ότι η περίσσεια γλυκόλης κατά το Α' στάδιο οδηγεί σε προϊόν με πλειοψηφία αλκοολικών τερματικών μονάδων, ενώ η προσθήκη ισοφθαλικού οξέος κατά το Β' στάδιο επιφέρει την αύξηση των τερματικών καρβοξυλίων.

Εκτός από τις τερματικές ομάδες, τα φάσματα υπέρυθρου επιτρέπουν τον χαρακτηρισμό της πολυεστερικής αλυσίδας. Η σαφέστερη ένδειξη που υποδηλώνει την παρουσία της γλυκόλης και συσχετίζεται με το είδος της είναι οι ισχυρές κορυφές έκτασης C-H των ομάδων CH_2 - (2930- και 2853 cm^{-1}) και CH_3 - (2870- και 2960 cm^{-1}). Η παρουσία εστερικών ομάδων πιστοποιείται από την ισχυρότερη κορυφή του φάσματος περί τους 1725 cm^{-1} . Η ακριβής συχνότητα μεγίστου της κορυφής αυτής καθώς και η ασυμμετρία που ενδεχομένως παρατηρείται προς την πλευρά χαμηλών συχνοτήτων σχετίζεται με την παρουσία μη-εστεροποιημένων καρβοξυλίων, αλλά η διάκριση μεταξύ τερματικών μονάδων και περίσσειας οξέος που δεν έχει αντιδράσει είναι δύσκολη. Το είδος του αρωματικού οξέος επηρεάζει τις συχνότητες και εντάσεις αρκετών κορυφών. Οι χρησιμότερες από αυτές εντοπίζονται στις περιοχές 1570-1650 cm^{-1} (δονήσεις έκτασης CC δακτυλίων) και 600-700 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης CCC) και παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην συμμετρία του αρωματικού δακτυλίου.



Εικόνα 2. Παρακολούθηση της αντίδρασης του Β' σταδίου ισοφθαλκικής-νεοπεντυλικής ρητίνης με βάση τα φάσματα ανακλαστικότητας διαχύσεως (περιοχή δονήσεων κάμψης CCC). Τα κατακόρυφα βέλη δείχνουν την πορεία της αντίδρασης.

Στην Εικόνα 2, καταδεικνύεται η φασματοσκοπική παρακολούθηση ($600-700 \text{ cm}^{-1}$) της αντίδρασης εστεροποίησης ισοφθαλκικής-νεοπεντυλικής ρητίνης κατά το Β' στάδιο. Το κατώτερο φάσμα αντιστοιχεί στο προϊόν του Α' σταδίου, και εμφανίζει την ισχυρότερη δόνηση κάμψης CCC στους 656 cm^{-1} . Η προσθήκη ισοφθαλκικού οξέος κατά την έναρξη του Β' σταδίου πιστοποιείται από την εμφάνιση της κορυφής περί τους 691 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε ελεύθερο οξύ. Όσο προχωρεί η αντίδραση, η ένταση της κορυφής των 691 cm^{-1} μειώνεται, ενώ παρατηρείται η ενίσχυση της κορυφής στους 644 cm^{-1} , η οποία οφείλεται σε μερικώς εστεροποιημένο, τερματικό ισοφθαλκικό οξύ. Η σχετική ένταση των τριών κορυφών και η χρονική εξέλιξη των εντάσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ως δείκτης προόδου της αντίδρασης.

Τέλος, η ποσοτική ανάλυση των τερματικών μονάδων (καρβοξυλίων και υδροξυλίων) με βάση τα φάσματα υπέρυθρου (δες πό πάνω) επιτρέπει την ανάπτυξη αλγορίθμου για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους του πολυεστέρα, κατά το ακόλουθο σχήμα: Εστω πολυεστερική αλυσίδα με μέσο αριθμό μονομερών οξέων N εκ των οποίων ποσοστό t είναι τριβασικά. Ο αριθμός τερματικών μονάδων ανά αλυσίδα είναι $T=2+tN$, εκ των οποίων α είναι όξινες (καρβοξυλικές) και β αλκοολικές (υδροξυλικές). Στο Β' στάδιο η ρητίνη αντιδρά με περίσσεια ισοφθαλκικού οξέος N' , χωρίς προσθήκη γλυκόλης ή δικτυωτικού μέσου. Οι όξινες και αλκοολικές τερματικές ομάδες του νέου προϊόντος θα είναι α' και β' , αυξημένες και ελαττωμένες αντίστοιχα σε σχέση με το στάδιο Α' κατά N' . Συνοπτικά:

$$\begin{aligned} \alpha + \beta &= \alpha' + \beta' = 2 + tN \\ \alpha' &= \alpha + N' \\ \beta' &= \beta - N' \end{aligned}$$

Στην συνέχεια ορίζονται βοηθητικές παράμετροι συσχετισμού του ενδιάμεσου με το τελικό προϊόν:

$$\begin{aligned} X &= \alpha'/\alpha = (\alpha + N')/\alpha \\ Y &= \beta'/\beta = (\beta - N')/\beta, \text{ και} \end{aligned}$$

Οι παράμετροι X, Y, Z προσδιορίζονται πειραματικά με βάση τα φάσματα υπερύθρου από τις σχετικές μεταβολές χαρακτηριστικών κορυφών μεταξύ των σταδίων A' και B'. Ο προσδιορισμός τους επιτρέπει τον υπολογισμό όλων των αρχικών παραμέτρων:

$$N = 2(X-1)(1-Y)/[(X-Y)(Z-1)-t(X-1)(1-Y)], \quad N' = N(Z-1)$$

$$\alpha = N/(X-1) \quad \alpha' = \alpha X$$

$$\beta = N/(1-Y) \quad \beta' = \beta Y$$

Ως παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου θα εξετασθούν τα φάσματα απορρόφησης Kubelka-Munk της Εικόνας 1, τα οποία αντιστοιχούν σε τερεφθαλική-νεοπεντυλική ρητίνη (A' στάδιο) με χρήση ισοφθαλικού οξέος κατά το B' στάδιο. Οι λόγοι X=6.13 και Y=0.10 προκύπτουν άμεσα από τις μεταβολές εντάσεων των κορυφών στους 3260- και 3550 cm⁻¹ αντίστοιχα. Ο λόγος Z=1.17 μπορεί να προκύψει από τις αναλογίες εντάσεων των κορυφών έκτασης CC (1550-1650 cm⁻¹), αλλά είναι πρακτικά ταυτόσημος με αυτόν που προκύπτει από την χρησιμοποιηθείσα αναλογία αντιδρώντων. Το ποσοστό t=0.06 των σημείων δικτύωσης στην αλυσίδα προσδιορίζεται επίσης από την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Με βάση τα παραπάνω υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της ρητίνης τόσο στο ενδιάμεσο όσο και στο τελικό στάδιο:

$$\alpha = 0.41 \quad \alpha' = 2.51$$

$$\beta = 2.33 \quad \beta' = 0.23$$

$$N = 12.4 \quad N' = 2.10$$

Ο μέσος αριθμός κλάδων ανά μακρομόριο είναι $\alpha+\beta=\alpha'+\beta'=2.74$. Το τελικό προϊόν διατηρεί κατά 8 % αλκοολικές τερματικές ομάδες, ενώ το υπόλοιπο 92 % είναι καρβοξυλικές. Από τις τελευταίες, το 15 % σχηματίστηκαν κατά το A' στάδιο και συνεπώς είναι τερεφθαλικές, ενώ το υπόλοιπο 77 % κατά το B' στάδιο (ισοφθαλικές). Το τελικό προϊόν έχει κατά μέσο όρο 14.5 επαναλαμβανόμενες μονάδες, δηλαδή μοριακό βάρος της τάξης του 3350. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα συγκεκριμένα μακρομόρια η μέθοδος της οσμωμετρίας τάσης ατμών δίνει συστηματικά υψηλότερες τιμές μοριακού βάρους κατά περίπου 20%, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μακρομορίων στο διάλυμα.

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ(Πρόγραμμα ΕΠΕΤ 2 / ΕΚΒΑΝ Έργο 431)

Abstract: The paper deals with the spectroscopic investigation of industrial polyester resins designed for powder coating applications. A combination of specular and diffuse reflectance techniques is employed to decipher the nature of the aromatic acids employed (isophthalic, terephthalic etc.), as well as their position in the polymeric chain. The spectra allow for the end-group analysis of the polymeric chain as well as the determination of the average molecular weight.

¹ S. K. Bahl, D. D. Cornell, F. J. Boerio and G. E. McGraw, J. Polym. Phys., Pol. Let. Ed., 12 (1974) 13

² F. J. Boerio, S. K. Bahl, J. Polym. Phys., Pol. Phys. Ed., 14 (1976) 1029

³ J. L. Koenig, in *Spectroscopy of Polymers*, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1992, Chapter 4