

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΟΥ 66: ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΗΜΙΤΗΓΜΑΤΟΣ

Α. Μυταρά, Α. Πορφύρης, Δ. Κορρές, Σ. Βουγιούκα, Κ.Δ. Παπασπυρίδης*

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 15780, Αθήνα, Ελλάδα (*kp@cs.ntua.gr)

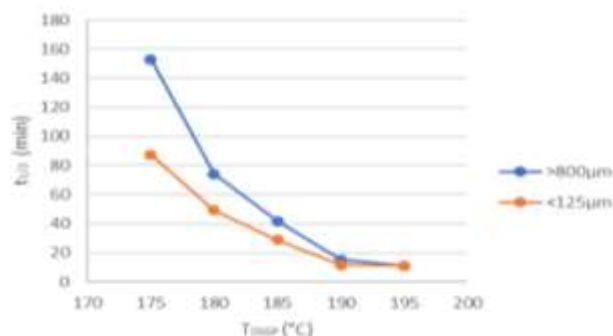
Περίληψη

Ο Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΑΠΣΚ) εφαρμόζεται σε μονομερή πολυμερών και περιλαμβάνει την θέρμανση των μονομερών σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξεως των, έτσι ώστε να επιτρέπονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού ενώ ταυτόχρονα να διατηρείται η στερεά κατάσταση. Ο ΑΠΣΚ των αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον ως προς την πρακτική του εφαρμογή, καθώς ουσιαστικά παρακάμπτει όλα τα προβλήματα που εμφανίζονται λόγω της χρήσης υψηλών θερμοκρασιών της συμβατικής διεργασίας διαλύματος-τήγματος. Στην παρούσα εργασία μελετάται ο ΑΠΣΚ του πολυαμιδικού άλατος 66 σε μικροκλίμακα και η επιρροή παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και η κοκκομετρία της αντιδρώσας μάζας, τόσο ως προς τον ρυθμό της αντίδρασης όσο και ως προς την διατήρηση της στερεάς κατάστασης.

Ο ΑΠΣΚ έλαβε χώρα στο θάλαμο ζυγού θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), προσομοιώνοντας έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού^[1]. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό, ότι στο σύστημα του θερμοζυγού επικρατούν βέλτιστες συνθήκες μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Δείγματα ξηρού πολυαμιδικού άλατος 66 με διαφορετικό μέγεθος κόκκων, αφέθηκαν να αντιδράσουν σε θερμοκρασιακό εύρος από 175°C έως 195°C (δηλαδή από 10°C έως 30°C κάτω από το σημείο τήξης του μονομερούς) σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας.

Ως προς την διατήρηση της στερεάς κατάστασης, η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι η πιο κρίσιμη παράμετρος. Παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα, των οποίων ο πολυμερισμός έλαβε χώρα σε θερμοκρασία άνω των 180°C εμφάνισαν συσσωμάτωση των κόκκων ενώ για τα δείγματα που πολυμερίστηκαν σε θερμοκρασίες πάνω από τους 190°C, φαίνεται ότι η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε φάση τήγματος, ακόμα και αν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν κάτω από το σημείο τήξεως της αντιδρώσας μάζας. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την συσχέτιση ανάμεσα στην θερμοκρασία αντίδρασης και το φαινόμενο της μετάπτωσης όπως αυτή έχει τεκμηριωθεί από τους Papaspyrides et. al. για την περίπτωση του ΑΠΣΚ αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων^[3-4].

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε ότι για την περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων (>800μm), το μεγάλο μέγεθος κόκκων και ο βραδύτερος ρυθμός αντίδρασης συμβάλλουν στην διατήρηση μακροσκοπικά της στερεάς κατάστασης της αντιδρώσας μάζας. Αντιθέτως στην περίπτωση των σωματιδίων μικρότερου μεγέθους όλα τα δείγματα εμφάνιζαν συσσωμάτωση των κόκκων.



Γράφημα: Χρόνος ημιζωής (50% μετατροπή) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης και του μεγέθους κόκκων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Papaspyrides, A. Porfyrus, S. Vouyiouka, R. Rulkens, E. Grolman, G. Vanden Poel, Solid state polymerization in a micro-reactor: The case of poly(tetramethylene terephthalamide). (2015). *Journal of Applied of Polymer Science*, 133 (14): Article number 43271.
- [2] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. Bletsos. New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of PA 6,6 salt, (2006), *Polymer*, 47:1020-1027.
- [3] C. Papaspyrides, Solid-state polyamidation of nylon salts. (1988), *Polymer*, 29 (1): 114-117.
- [4] E. Kampouris, C. Papaspyrides, Solid state polyamidation of nylon salts: possible mechanism for the transition solid – melt. (1985). *Polymer*. 26 (3), 413-417