

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
(*kr@cs.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΑΠΣΚ) εφαρμόζεται σε μονομερή πολυμερών και περιλαμβάνει την θέρμανση των μονομερών σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξεως, έτσι ώστε να επιτρέπονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού ενώ ταυτόχρονα να διατηρείται η στερεά κατάσταση. 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. Δείγματα ξηρού πολυαμιδικού άλατος 66 με διαφορετικό μέγεθος κόκκων, αφέθηκαν να αντιδράσουν σε θερμοκρασιακό εύρος από 175°C έως 195° 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 Paraspyrides et. al. για την περίπτωση του ΑΠΣΚ αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε ότι για την περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων (>800 μm), 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.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) αποτελεί παγιωμένη βιομηχανική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με την τεχνική διαλύματος τήγματος, για την παραγωγή πολυμερών συμπύκνωσης υψηλού μοριακού βάρους. Στην παρούσα μελέτη μελετάται ο Απευθείας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης, ΑΠΣΚ (Direct Solid State Polymerization, DSSP) για την παραγωγή πολυαμιδίου 66 σε μικροκλίμακα. Κατά τον ΑΠΣΚ η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξεως της (T_m), έτσι ώστε να διατηρείται η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος και να πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις πολυμερισμού. Η αδρανής ατμόσφαιρα προσφέρεται με ροή φέροντος αερίου ή με εφαρμογή κενού και αποτρέπει οποιαδήποτε οξείδωση, αποικοδόμηση ή/και εξέλιξη παράπλευρης αντίδρασης, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην απομάκρυνση του πτητικού παραπροϊόντος της αντίδρασης πολυμερισμού (π.χ. H_2O).^[1] 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 χρησιμοποιήθηκε εμπορικό άλας πολυαμιδίου 66 . Οι αντιδράσεις ΑΠΣΚ πραγματοποιήθηκαν σε θάλαμο ζυγού θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) στον οποίο το καψίδιο προσομοιώνει έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι στο συγκεκριμένο μικροσύστημα αντίδρασης παρουσιάζονται βέλτιστες συνθήκες μεταφοράς θερμότητας και μάζας.

Η εξέλιξη των αντιδράσεων πολυμερισμού εκτιμάται μέσω της καταγραφής της απώλειας μάζας η οποία αποδίδεται στην εξάτμιση νερού πολυσυμπύκνωσης κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η απώλεια αυτή συνδέεται με την μετατροπή του πολυμερισμού μέσω της εξίσωσης (1), θεωρώντας στοιχειομετρική ισορροπία των ακραίων ομάδων του μονομερούς ($[NH_2]_0 = [COOH]_0$).^[2]

$$p_t = \frac{[NH_2]_0 - [NH_2]_t}{[NH_2]_0} = \frac{[H_2O]_0}{[NH_2]_0} \quad (1)$$

Όπου $[H_2O]$ ορίζεται η συγκέντρωση του παραγόμενου νερού πολυσυμπύκνωσης, και ως $[NH_2]_0$ Η αρχική συγκέντρωση ακραίων αμινομάδων του άλατος και $[NH_2]_t$, η συγκέντρωση ακραίων αμινομάδων της αντιδρώσας μάζας σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t της αντίδρασης.

Η απώλεια μάζας (ΔW , g) που καταγράφεται από τον θερμοζυγό κατά την διάρκεια του ΑΠΣΚ αποδίδεται στην απώλεια νερού πολυσύμπύκνωσης από το σύστημα, και μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της μετροπής (p_t), της αρχικής συγκέντρωσης ακραίων αμινομάδων ($[NH_2]_0 = 7620$ meq/kg) και της αντιδρώσας μάζας (m_t):

$$\Delta W = 18m_t [H_2O] = 18p_t m_t [NH_2]_0 \quad (2)$$

Η θεωρητική απώλεια μάζας κατά το πέρας του ΑΠΣΚ μπορεί να υπολογιστεί από την παραπάνω εξίσωση για μετατροπή (p_t) ίση με την μονάδα (πλήρης πολυμερισμός). Είναι δυνατόν λοιπόν ο ρυθμός της αντίδρασης να εκφραστεί ως ρυθμός απώλειας μάζας από το δείγμα. Εάν η απώλεια βάρους εκφραστεί ως ποσοστό επί της αρχικής μάζας του δείγματος, η πρώτη παράγωγος αυτής ως προς το χρόνο θα δίνει τον ρυθμό απώλειας μάζας και κατά συνέπεια τον ρυθμό της αντίδρασης, με την παραδοχή ότι δεν υπάρχει διαφυγή διαμίνης κατά τον πολυμερισμό. Στην πλειοψηφία των πολυμερισμών στερεάς κατάστασης, η προηγούμενη παραδοχή δεν είναι αντιπροσωπευτική της διαδικασίας, έτσι ο ρυθμός που αναφέρθηκε ουσιαστικά προσφέρει το ρυθμό αποικοδόμησης του μονομερούς όχι τον πραγματικό ρυθμό αντίδρασης.^[2]

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας της αντιδρώσας μάζας αλλά και της θερμοκρασίας αντίδρασης τόσο ως προς τον ρυθμό της αντίδρασης αλλά και ως προς την διατήρηση της στερεάς κατάστασης της αντιδρώσας μάζας. Η μελέτη αυτή θα αποτελέσει βάση για τον σχεδιασμό κατάλληλου συστήματος αντίδρασης εργαστηριακής κλίμακας στο οποίο θα μπορεί να πραγματοποιείται ο ΑΠΣΚ του πολυαμιδικού άλατος 66 εξολοκλήρου σε στερά κατάσταση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην συγκεκριμένη πειραματική εργασία επιλέχθηκαν να μελετηθούν δύο παράμετροι της διεργασίας του ΑΠΣΚ, η θερμοκρασία αντίδρασης και η κοκκομετρία. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκαν να μελετηθούν δύο ποιότητες πολυαμιδικού άλατος 66 με μέγεθος κόκκων άνω των 800 μm και κάτω των 125 μm .

Πιο συγκεκριμένα μικρές ποσότητες μονομερούς (30-40 mg) τοποθετήθηκαν σε καψίδιο αλουμινίου 100 μL και αφέθηκαν να αντιδράσουν σε θερμοκρασιακό εύρος 175°C -195°C (από 15-35°C κάτω από το σημείο τήξεως του πολυαμιδικού άλατος). Το σύστημα αντιδρά υπό ροή αδρανούς αερίου 20 mL/min. Τα δείγματα τοποθετούνται στον θάλαμο του θερμοζυγού στους 30°C και προθερμαίνονται έως τους 160°C με ρυθμό 20°C min⁻¹ και στην συνέχεια θερμαίνονται

έως την θερμοκρασία πολυμερισμού με ρυθμό $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Στην συνέχεια τα δείγματα αφήνονται να αντιδράσουν ισοθερμοκρασιακά για χρονικό διάστημα από 3 έως 10 ώρες.

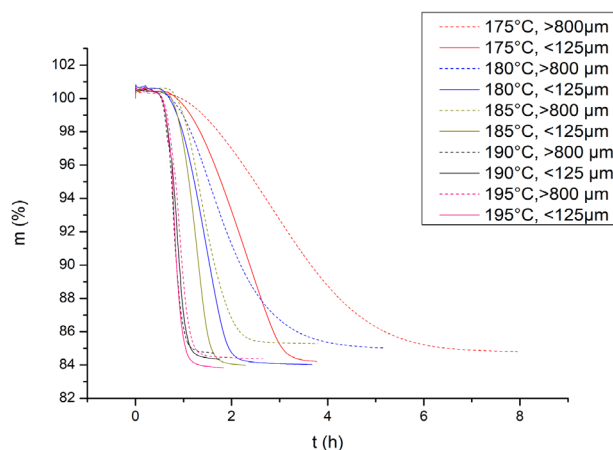
Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων του ΑΠΣΚ γίνεται ως προς την δομή τους μέσω Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετατροπή Fourier (FT-IR), ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα δείγματα επίσης παρατηρούνται μακροσκοπικά ως προς την διατήρηση της στερεάς κατάστασης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο ΑΠΣΚ έλαβε χώρα στον θάλαμο του θερμοζυγού σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 1. Το βάρος της αντιδρώσας μάζας καταγράφεται για κάθε χρονική στιγμή και προκύπτουν οι καμπύλες πολυμερισμού του Σχήματος 1.

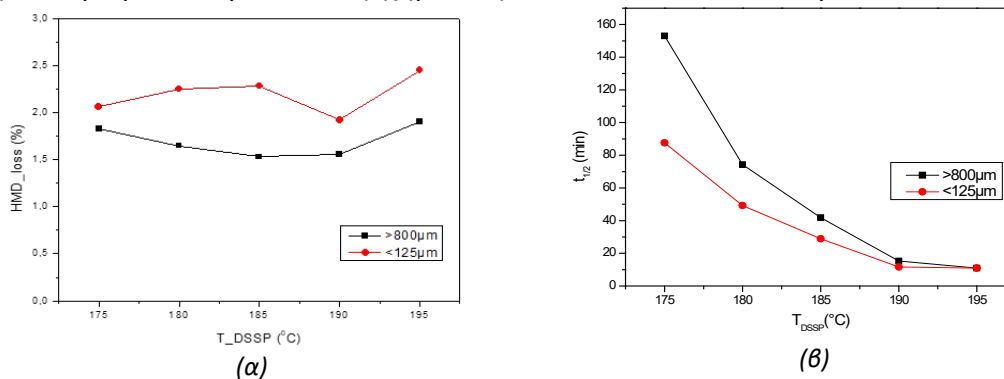
Πίνακας 1. Πειραματικές συνθήκες του ΑΠΣΚ του πολυαμιδικού άλατος 66 στον θάλαμο του θερμοζυγού.

$T_{\text{DSSP}} (^{\circ}\text{C})$	Κοκκομετρία (μm)	Απώλεια Μάζας (%)
175	>800	15.55
	<125	15.78
180	>800	15.37
	<125	15.97
185	>800	15.25
	<125	16.00
190	>800	15.23
	<125	15.28
195	>800	15.64
	<125	15.62



Σχήμα 1. Καμπύλες πολυμερισμού του άλατος πολυαμιδικού 66

Παρατηρείται ότι σε κάθε περίπτωση η πραγματική απώλεια μάζας είναι μεγαλύτερη από την θεωρητική (13,72%). Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί κατά τον ΑΠΣΚ των πολυαμιδικών αλάτων και έχει συσχετιστεί με την απώλεια πτητικής διαμίνης κατά τα πρώτα στάδια του πολυμερισμού. Για κάθε θερμοκρασία πολυμερισμού η συνολική απώλεια μάζας για τον ΑΠΣΚ των μεγάλων σωματιδίων (>800 μm) είναι μεγαλύτερη από αυτή των μικρών σωματιδίων (<125 μm). Εάν υποθεθεί ότι η διαφορά της πραγματικής με την θεωρητική απώλεια μάζας αποδίδεται πλήρως σε απώλεια πτητικής εξαμεθυλενοδιαμίνης, τότε το παραπάνω συνεπάγεται ότι για τον ΑΠΣΚ των μεγάλων κόκκων η απώλεια διαμίνης είναι κατ' αντιστοιχία μικρότερη από αυτήν για την περίπτωση των μικρών σωματιδίων (Σχήμα 2α). Επιπλέον, από τα παραπάνω δεδομένα είναι



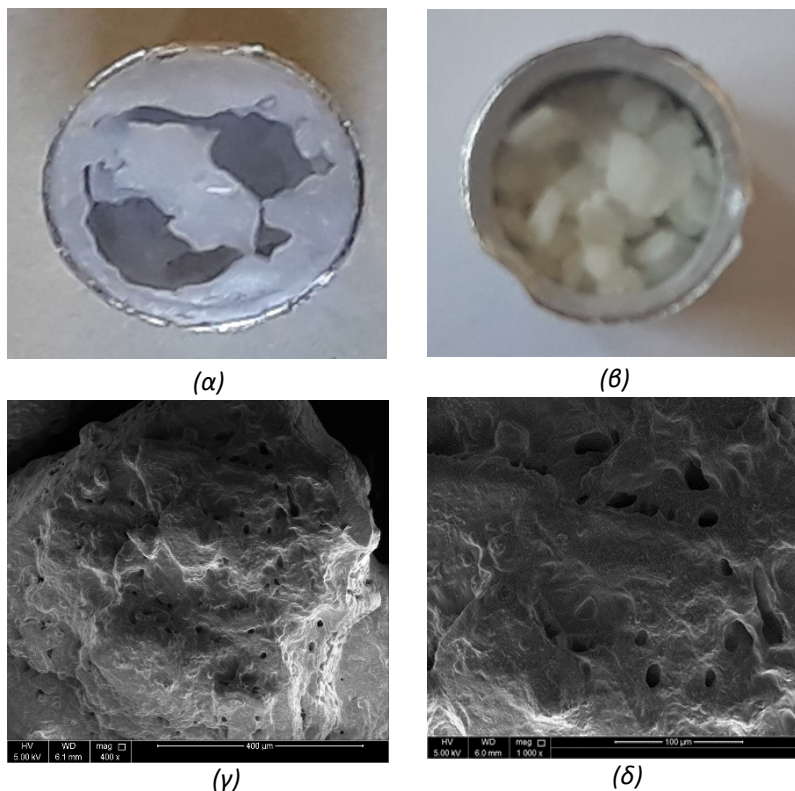
Σχήμα 2. (α) Χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ αντιδράσεων ΑΠΣΚ και (β) θεωρητική απώλεια διαμίνης αντιδράσεων ΑΠΣΚ

εύκολο να υπολογιστεί ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ (min), ο οποίος ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η αντίδραση σε μετατροπή 50%. Όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση της

θερμοκρασίας αντίδρασης επιφέρει σημαντική αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μικρότεροι χρόνοι ημιζωής.

Ενδεικτικά, για την περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων παρατηρείται μια αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά 51% με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 175°C στους 180°C ενώ αντίστοιχα για την περίπτωση των μικρών σωματιδίων παρατηρείται αύξηση κατά 44%. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει σημαντική διαφορά ως προς την ταχύτητα της αντίδρασης ανάμεσα στις δύο σειρές σωματιδίων, η οποία μειώνεται όμως σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ΑΠΣΚ (Σχήμα 2β).

Τα προϊόντα των διεργασιών πολυμερισμού παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά ως προς την μορφολογία τους. Παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα που πολυμερίστηκαν άνω των 190°C έχουν μεταπέσει πλήρως σε κατάσταση τήγματος (Σχήμα 3α). Για το θερμοκρασιακό εύρος 175°C-185°C όλα τα δείγματα μεγέθους κάτω των 125°C παρουσιάζουν έντονη συσσωμάτωση μεταξύ των κόκκων. Αντίθετα τα δείγματα μεγέθους άνω των 800μm στις θερμοκρασίες κάτω των 180°C μακροσκοπικά διατηρούν την στερεά κατάσταση (Σχήμα 3β) ενώ στους 185°C παρουσιάζουν ελαφριά συσσωμάτωση των κόκκων. Για την καλύτερη διερεύνηση, δείγματα της σειράς μεγάλων σωματιδίων αναλύθηκαν μέσω SEM. Παρατηρείται ότι παρά την διατήρηση της μορφολογίας μακροσκοπικά, οι κόκκοι εξωτερικά έχουν τακεί ενώ παρατηρούνται και οπές από τις οποίες αποδεσμεύεται το νερό πολυσυμπύκνωσης (Σχήμα 3γ, 3δ).



Σχήμα 3: α) Δείγμα πολυαμιδίου με μέγεθος κόκκων άνω των 800μm (διατήρηση στερεάς κατάστασης), β) δείγμα πολυαμιδίου με εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης γ,δ) φωτογραφίες SEM από δείγμα πολυαμιδίου με μέγεθος κόκκων άνω των 800μm

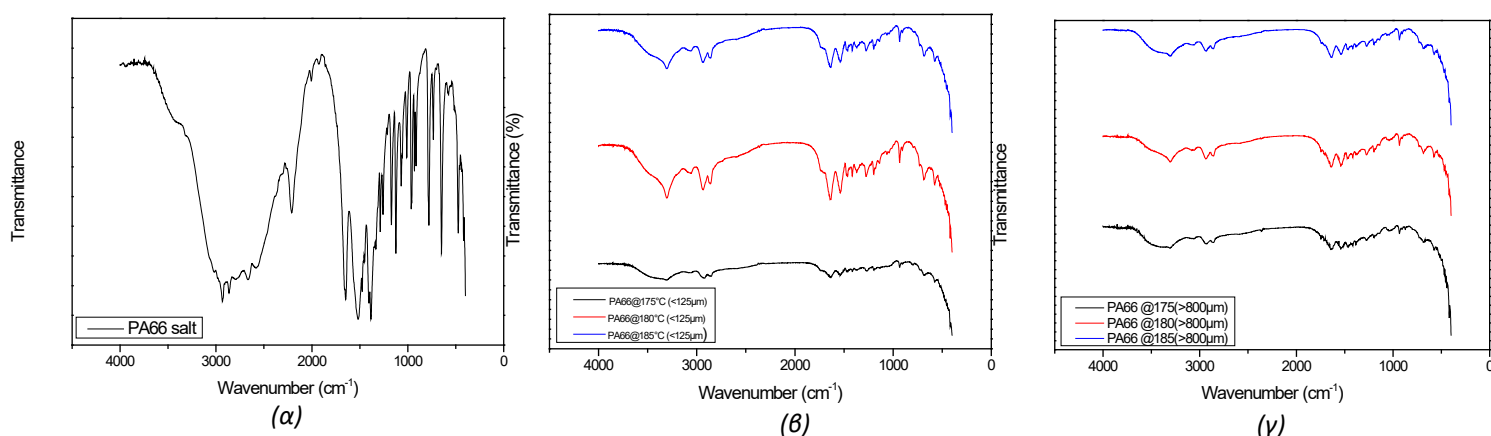
Αντίστοιχη εικόνα είναι αναμενόμενη και για τα δείγματα των μικρών σωματιδίων όπου η εξωτερική επίτηξη είναι εμφανής και μακροσκοπικά. Η μετάπτωση στην φάση του τήγματος κατά τον ΑΠΣΚ των αλειφατικών πολυαμιδικών αλάτων έχει περιγραφεί αναλυτικά στην βιβλιογραφία από τους Paraspyrides et. al.^[3-5] και έχει συσχετιστεί με την συσσώρευση νερού πολυσυμπύκνωσης και τον εγκλωβισμό του στην αντιδρώσα μάζα. Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση του πολυμερισμού, στα ενεργά κέντρα της αντιδρώσας μάζας παράγεται νερό λόγω των αντιδράσεων

πολυσυμπύκνωσης. Στην περίπτωση που τα ενεργά κέντρα είναι κοντά ή πάνω στην επιφάνεια των κόκκων η απομάκρυνση του νερού πολυσυμπύκνωσης γίνεται μέσω φυσικής εξάτμισης χωρίς να επηρεάσει το σύστημα. Αντίθετα το νερό που δημιουργείται στο εσωτερικό της μάζας δεν απομακρύνεται εύκολα και κατά συνέπεια ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες του άλατος. Συνέπεια αυτών είναι η δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών με χαμηλότερο σημείο τήξης, οι οποίες σύντομα μεταπίπτουν στην κατάσταση του τήγματος. Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής νερού πολυσυμπύκνωσης λόγω της μετάπτωσης στην φάση του ψευδο-τήγματος οδηγεί σε εξάπλωση των ενυδατωμένων περιοχών και τέλος στην μετάπτωση όλης της αντίδρασης από στερεά σε κατάσταση τήγματος. Με την πάροδο της αντίδρασης, η ταυτόχρονη αύξηση του μοριακού βάρους με την μείωση της υγροσκοπικότητας του συστήματος οδηγούν στην αποκατάσταση της στερεάς κατάστασης.

Προκύπτει, λοιπόν, ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος σε ότι αφορά την διατήρηση της στερεάς κατάστασης είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, καθώς η μετάπτωση στην φάση του τήγματος λαμβάνει χώρα στους 190°C ανεξαρτήτως του μεγέθους των κόκκων της αντιδρώσας μάζας. Η μετάπτωση αυτή ευθύνεται και για το γεγονός ότι άνω των 190°C οι ρυθμοί αντίδρασης για τα μικρά και τα μεγάλα σωματίδια τείνουν να εξισωθούν. Παρόλα αυτά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, παρατηρήθηκε ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια μακροσκοπικά τουλάχιστον, τείνουν να διατηρήσουν την στερεά κατάσταση σε αντίθεση με τα μικρότερα στα οποία παρατηρείται έντονη συσσωμάτωση. Οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι διασπώνται δυσκολότερα από τους πιο μικρούς με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρότερη απώλεια πτητικής διαμίνης και ταυτόχρονα λόγω αυτού καθυστερεί η δημιουργία των ενεργών κέντρων που είναι απαραίτητα για την αντίδραση του ΑΠΣΚ με αποτέλεσμα η αντίδραση πολυμερισμού να γίνεται βραδύτερα.

Στην περίπτωση των μικρών σωματιδίων, η μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια ιδανικά ευνοεί την απομάκρυνση νερού πολυσυμπύκνωσης από την αντιδρώσα μάζα, παρόλα αυτά λόγω του αυξημένου ρυθμού αντίδρασης και άρα της συνεχούς παραγωγής νερού πολυσυμπύκνωσης καθώς και λόγω του μειωμένου χώρου μεταξύ των κόκκων, το νερό πολυσυμπύκνωσης δεν απομακρύνεται με αποτέλεσμα την έντονη επιφανειακή επίτηξη και συσσωμάτωση των κόκκων.

Ο σχηματισμός πολυμερούς κατά τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα ΑΠΣΚ επιβεβαιώθηκε τόσο μέσω φασματοσκοπίας FT-IR όσο και θερμικών αναλύσεων TGA και DSC. Για το πολυαμιδικό άλας 66 εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2213 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί σε ασύμμετρη δόνηση τάσης της πρωτονιομένης αμινομάδας, στα 1396 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί σε συμμετρική δόνηση της ιονισμένης ομάδας καρβοξυλίου όπως και στα 1658 cm^{-1} και στα 1518 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις παραμόρφωσης της πρωτονιομένης αμινομάδας.

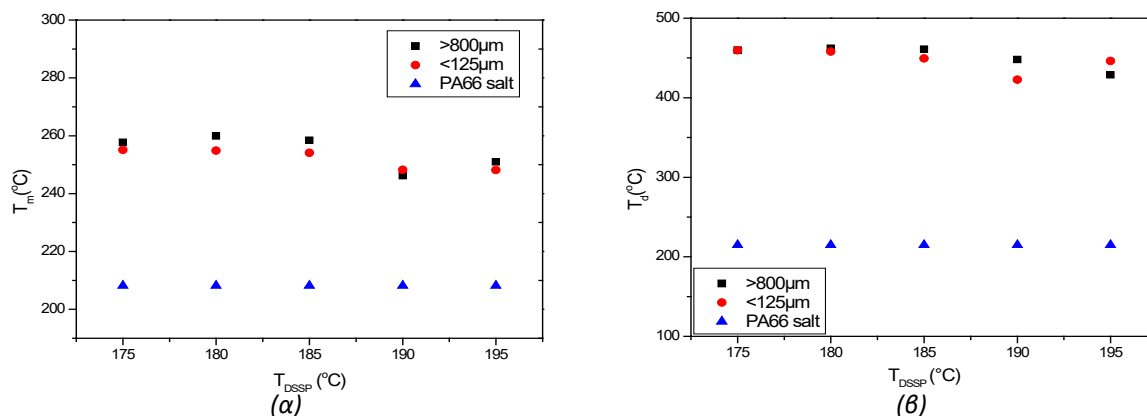


Σχήμα 4: α) Γράφημα FT-IR του πολυαμιδικού άλατος 66, β) Γράφημα FT-IR των προϊόντων ΑΠΣΚ με μέγεθος κόκκων άνω των 800 μm , γ) Γράφημα FT-IR προϊόντων ΑΠΣΚ με μέγεθος κόκκων κάτω των 125 μm

Αντίστοιχα για τα παραχθέντα πολυμερή εμφανίζονται απορροφήσεις στην ζώνη 1700-1600 cm^{-1} οι

οποίες συσχετίζονται με την δόνηση τάσης του καρβονυλίου (70-80%) η οποία δε καταδεικνύει άμεση συσχέτιση με τον σχηματισμό αλυσίδας. Επίσης διακρίνονται κορυφές στα 3310 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε δόνηση τάσης του δεσμού C-N για δευτεροταγή πολυαμίδια. Ακόμα παρουσιάζονται κορυφές στα 1512 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης της αμινομάδας.

Αντίστοιχα κατά τις θερμικές αναλύσεις TGA και DSC παρατηρήθηκε αύξηση των θερμικών ιδιοτήτων της αντιδρώσας μάζας. Επιπλέον παρατηρείται ότι τα δείγματα με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων έχουν ελαφρώς αυξημένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με αυτά με μικρότερο μέγεθος, όπως και ότι τα δείγματα που έχουν πέσει πλήρως στην κατάσταση του τήγματος έχουν χαμηλότερες θερμικές ιδιότητες από τα υπόλοιπα, ακόμα και από αυτά που έχουν εμφανίσει επιφανειακή επίτηξη (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. α) Σημείο τήξεως των προϊόντων ΑΠΣΚ β) Θερμοκρασία αποδόμησης των προϊόντων ΑΠΣΚ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του ΑΠΣΚ του πολυαμιδικού άλατος 66 σε μικροκλίμακα και συγκεκριμένα σε θάλαμο θερμοζυγού. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης όσο και της κοκκομετρίας τόσο στον ρυθμό αντίδρασης αλλά κυρίως στην μορφολογία της αντιδρώσας μάζας.

Η θερμοκρασία της αντίδρασης αποτελεί την κρισιμότερη παράμετρο για την διατήρηση της στερεάς κατάστασης καθώς το φαινόμενο επίτηξης παρατηρείται άνω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες ανεξαρτήτως της κοκκομετρίας της αντιδρώσας μάζας. Η εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης επιβεβαιώνει τις υποθέσεις ότι η κινητική της αντίδρασης ελέγχεται από τους μηχανισμούς διάχυσης του παραπροϊόντος. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων αντιδρούν με χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με αυτά με μικρότερο μέγεθος κόκκων, και τείνουν να διατηρούν μακροσκοπικά την στερεά κατάσταση.

Η προσέγγιση του ΑΠΣΚ σε μικροκλίμακα μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες ως προς την κινητική των αντιδράσεων ΑΠΣΚ και να αποτελέσει εργαλείο σχεδιασμού πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka. Solid State Polymerization. N. Jersey: J. Wiley and sons, Inc., 2009.J
- [2] Papaspyrides C, Vouyiouka S, Bletsos I. J. Appl. Polym. Sci. 32 (2004) 301-306
- [3] C.Papaspyrides, E.Kampouris. Polymer 25 (1984). 791-796.
- [4] C. Papaspyrides. Polymer 29 (1988) 114-117
- [5] Papaspyrides C. in: Salamone JC, ed. The Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press, Inc., (1996).7819-7831.
- [6] C. Papaspyrides, A. Porfyris, S. Vouyiouka, R. Rulkens, E. Grolman, G. Vanden Poel,. J. App. Pol. Sci. 14 (2015).