



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

---

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής : Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΕΝΖΥΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

---

Παππά Ζωή

Επιβλέπουσα: Σταματίνα Βουγιούκα (Λέκτορας ΕΜΠ)

Αθήνα 2013

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία που καθίσταται αναγκαία προς ολοκλήρωση του κύκλου σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υπεύθυνο της διπλωματικής εργασίας, κα. Σταματίνα Βουγιούκα (Λέκτορα ΕΜΠ) για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ ερευνητικά μ' αυτή την ενδιαφέρουσα επιστημονική περιοχή, όσο και για την πολύτιμη βοήθειά της, την οργάνωση και την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και των πειραμάτων που ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωσή της.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή ΕΜΠ κο. Κ.Δ. Παπασπυρίδη για την καθοδήγησή του και τις προτάσεις του κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας, όπως επίσης και το Λέκτορα κο. Ευάγγελο Τόπακα για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την κα. Αλίκη Δούκα, υποψήφια διδάκτορα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για την αμέριστη βοήθειά της, την οργάνωση, την υποστήριξη που μου προσέφερε και την άποψη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και των πειραμάτων που ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωσή της.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Διδάκτορα Μηχανικό ΕΜΠ κο. Δημήτριο Κορρέ για την τεχνική υποστήριξη κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων μου και τον υποψήφιο διδάκτορα κο. Αθανάσιο Πορφύρη για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του, όπως επίσης και τα Εργαστήρια Βιοτεχνολογίας, Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς και Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη συνεργασία με το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών κατά την εκπόνηση της εργασίας μου.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια κα. Αναστασία Δέτση και την κα. Μαρίνα Ρουσσάκη, υποψήφια διδάκτορα, για την βοήθεια και συμβολή κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και φίλους, συνοδοιπόρους καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο ίδρυμα. Η συνεργασία και το ομαδικό πνεύμα μέσα από τις εργαστηριακές ασκήσεις πλαισιώθηκαν από αισθήματα φιλίας γεγονός που γέμισε τα φοιτητικά μου χρόνια με όμορφες αναμνήσεις.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την αποδοχή τους, τη φιλικότητα και το ομαδικό πνεύμα τους και τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς και τους γονείς μου, Θανάση και Ευαγγελία και τον αδερφό μου, Αχιλλέα, για την ψυχολογική υποστήριξη ώστε να βγάλω εις πέρας την παρούσα εργασία.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
---------------	---

ABSTRACT.....	iii
---------------	-----

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>Κεφάλαιο 1: Επισκόπηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών και πολυεστεραμιδικών υλικών .....</b>	<b>2</b>
---	----------

1.1 Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων.....	2
1.1.1 Μέθοδοι αποικοδόμησης πολυαμιδίων .....	8
1.1.2 Εφαρμογές πολυαμιδίων.....	9
1.2 Δομή και ιδιότητες αλειφατικών πολυεστέρων .....	11
1.3 Δομή και ιδιότητες πολυεστεραμιδίων .....	13
1.3.1 Βιοαποικοδομησιμότητα πολυεστεραμιδίων.....	16
1.3.2 Εφαρμογές πολυεστεραμιδίων .....	20
1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	20

<b>Κεφάλαιο 2: Συμβατικές τεχνολογίες παρασκευής πολυαμιδίων και πολυεστεραμιδίων .....</b>	<b>22</b>
---	-----------

2.1 Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού .....	22
2.2 Τεχνικές πολυμερισμού πολυαμιδίων .....	23
2.2.1 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης .....	24
2.3 Συμβατική σύνθεση πολυεστεραμιδίων .....	25
2.4 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	26

<b>Κεφάλαιο 3: Ενζυμικός πολυμερισμός.....</b>	<b>28</b>
--	-----------

3.1 Εισαγωγή στον ενζυμικό πολυμερισμό.....	28
3.2 Δομή βιοτακαταλυτών .....	29
3.3 Ιδιότητες βιοτακαταλυτών .....	30
3.4 Ενζυμική σύνθεση πολυαμιδίων .....	30
3.4.1 Πρωτεάσες.....	30
3.4.2 <i>Candida antarctica</i> λιπάση B (Novozym 435) .....	36
3.4.3 Κουτινάσες .....	42
3.5 Ενζυμική σύνθεση πολυεστεραμιδίων .....	46
1.5.1 Ενζυμική σύνθεση πολυεστεραμιδίων τριών σταδίων .....	47

3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	49
----------------------------------	----

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### **Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι ανάλυσης πολυαμιδίων.....53**

4.1 Σκοπός.....	53
4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) .....	53
4.2.1 Περιγραφή της μεθόδου .....	53
4.2.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους.....	56
4.3 Φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometers, FTIR) .....	58
4.3.1 Περιγραφή της μεθόδου .....	58
4.3.2 Ταυτοποίηση πολυαμιδίων .....	61
4.4 Ιξωδομετρία διαλύματος .....	61
4.4.1 Περιγραφή της μεθόδου .....	61
4.4.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους.....	64
4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	66
4.6 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	69
4.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	71

### **Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία ενζυμικού πολυμερισμού .....72**

5.1 Σκοπός.....	72
5.2 Αντιδραστήρια .....	72
5.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικών πολυμερισμών .....	73
5.3.1 Πολυαμίδια .....	73
5.3.1.1 Συλλογή προϊόντος.....	74
5.3.2 Πολυεστεραμίδια .....	75
5.3.2.1 Συλλογή προϊόντος.....	76
5.4 Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού.....	76
5.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	79

### **Κεφάλαιο 6: Ανάλυση αποτελεσμάτων δοκιμών ενζυμικού πολυμερισμού προς σύνθεση των πολυμερών: PA 8,6, PA 12,6 και PEA.....80**

6.1 Σκοπός.....	80
-----------------	----

6.2 Πολυαμίδια.....	80
6.2.1 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς παραγωγή του PA 8,6 .....	80
6.2.2 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,12-δωδεκανοδιαμίνης (C12) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς παραγωγή του PA 12,6 .....	86
6.3 Πολυεστεραμίδια.....	91
6.3.1 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς παραγωγή του PE 8,12 και της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) προς παραγωγή του PEA 8,12/8 .....	91
6.4 Συγκριτική μελέτη πολυαμιδίων που παρήχθησαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού.....	94
6.4.1 Φάσματα FT-IR των αλειφατικών πολυαμιδίων κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό .....	94
6.4.2 Απόδοση ενζυμικού πολυμερισμού και επιτυγχανόμενος οριακός αριθμός ιξώδους [ $\eta$ ].....	95
6.4.3 Επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες .....	96
6.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	101

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

<b>Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα-Προτάσεις .....</b>	<b>103</b>
7.1 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	105



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ενζυμική σύνθεση πολυμερών συμπύκνωσης και συγκεκριμένα αλειφατικών πολυαμιδίων και πολυεστεραμιδίων με βιοκαταλύτη τη λιπάση *Candida antarctica* (CALB). Ως αρχικά μονομερή για τη σύνθεση των πολυαμιδίων χρησιμοποιήθηκαν η 1,8-οκτανοδιαμίνη (C8), η 1,12-δωδεκανοδιαμίνη (C12) και ο αδιπικός διμεθυλεστέρας (C6), οδηγώντας στο σχηματισμό του πολυ(οκτανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 8,6 και του πολυ(δωδεκανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 12,6. Ως αρχικά μονομερή για τη σύνθεση του πολυεστεραμιδίου χρησιμοποιήθηκαν η 1,8-οκτανοδιόλη (C8), η 1,8-οκτανοδιαμίνη (C8) και ως δικαρβοξυλικό οξύ το δωδεκανοδιικό οξύ (C12) οδηγώντας στον πολυ(δωδεκανο-co-οκτανο οκτυλεστέρα) (co-PE 8,12/8). Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστον η ακινητοποιημένη λιπάση Novozyme 435 (N435) (*Candida antarctica* lipase B, CALB 1% w/w) σε ποσότητα 20% w/w ως προς τη μάζα των μονομερών, ενώ εξετάστηκε και υδατικό διάλυμα αλκαλάσης σε ποσότητα ενζύμου 2% w/v.

Ο ενζυμικός πολυμερισμός μελετήθηκε με εφαρμογή τεχνικής διαλύματος με διαλύτη διφαινυλαιθέρα καθώς και με τεχνική μάζας.

Αρχικά, μελετήθηκαν αντιδράσεις ενός σταδίου με τεχνική διαλύματος στους 100°C για 24 ώρες με εφαρμογή κενού, ώστε να επιτυγχανθεί η απομάκρυνση του παραγόμενου παραπροϊόντος. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν αντιδράσεις δύο σταδίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες με πρώτο στάδιο στους 60°C για 24 ώρες υπό κενό 500mmHg και δεύτερο στάδιο αύξηση της θερμοκρασίας στους 90°C για 20 ώρες υπό κενό 100mmHg. Έπειτα, εξετάστηκαν αντιδράσεις πολυμερισμού με τεχνική μάζας σε δύο στάδια. Η αντίδραση διήρκησε συνολικά τέσσερις ώρες και έλαβε χώρα στους 75°C υπό αδρανείς συνθήκες για τις δύο πρώτες ώρες και στους 95°C υπό υψηλό κενό για τις επόμενες δύο ώρες.

Η τεχνική διαλύματος οδήγησε είτε σε διακοπή της πειραματικής διαδικασίας όταν μετά το πέρας άνω των δύο ωρών η εικόνα του μίγματος υποδείκνυε συσσωματώματα αντιδραστηρίων που πιθανόν δεν αντιδρούσαν είτε σε σχηματισμό προϊόντων με πολύ μικρή απόδοση. Η μεγαλύτερη απόδοση που λήφθηκε ήταν της τάξης του 14% στους 100°C για 24 ώρες υπό κενό 20mbar προς σύνθεση του PA 8,6. Καθώς τα αποτελέσματα της τεχνικής διαλύματος δεν στάθηκαν ικανοποιητικά, ως προς την απόδοση και με βάση την παρατήρηση ότι ο αδιπικός διμεθυλεστέρας, σε σχέση με το σεβακικό οξύ λειτούργησε καλύτερα με την 1,8-οκτανοδιαμίνη (C8) το ενδιαφέρον στράφηκε στην ενζυμική σύνθεση του PA 8,6 με τεχνική μάζας δύο σταδίων. Η αντίδραση διήρκησε συνολικά τέσσερις ώρες και έλαβε χώρα στους 75°C υπό αδρανείς συνθήκες για τις δύο πρώτες ώρες και στους 95°C για τις επόμενες δύο ώρες υπό υψηλό κενό. Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα των αναλύσεων οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι συντέθηκε το PA 8,6, παρόλα αυτά λήφθηκε προϊόν με πολύ μικρή απόδοση της τάξης του 16%. Το γεγονός ότι παρατηρήθηκε έντονο θόλωμα της φιάλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οδήγησε στο συμπέρασμα ότι εξατμίστηκε μεγάλη ποσότητα της διαμίνης. Για να αποφευχθεί το πρόβλημα εξατμίστη της διαμίνης η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη σύνθεση πολυαμιδίων με μονομερές μεγαλύτερη διαμίνη, όπως ήταν η 1,12-δωδεκανοδιαμίνη, στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης προς σύνθεση του

πολυαμιδίου PA 12,6. Τα αποτελέσματα φάνηκαν ενθαρρυντικά δεδομένου ότι λήφθηκε προϊόν με απόδοση μέχρι και 45%.

Τέλος, εξετάστηκε η δυνατότητα παραγωγής συμπολυμερούς πολυεστεραμιδίου, πολυ(δωδεκανο-co-οκτανο οκτυλεστέρα) (co-PE 8,12/8) σε αντίδραση δύο σταδίων. Η αντίδραση διήρκησε συνολικά επτά ώρες. Αρχικά, η αντίδραση έλαβε χώρα στους 75°C για τρεις ώρες υπό κενό 20mbar με μονομερή την 1,8-οκτανοδιόλη και το δωδεκανοδιικό οξύ με στόχο την παραγωγή του πολυ(δωδεκανοδιικού οκτυλεστέρα) (PE 8,12). Μετά το πέρας των τριών ωρών αντίδρασης πραγματοποιήθηκε προσθήκη της 1,8-οκτανοδιαμίνης και συνέχισή της αντίδρασης στους 100°C υπό αδρανείς συνθήκες για ακόμα τέσσερις ώρες.

Για κάθε ποιότητα πολυαμιδίου που συντέθηκε έγινε προσπάθεια ταυτοποίησης της χημικής δομής μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Καθώς δεν μπόρεσαν να εξαχθούν συμπεράσματα δομής από τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR χρησιμοποιήθηκε η Φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα παραχθέντα πολυαμίδια. Ο υπολογισμός του οριακού αριθμού ιξώδους επετεύχθη μέσω ιξωδομετρίας, όπου διαπιστώθηκε ότι ο ενζυμικός πολυμερισμός απέδωσε μικρού μοριακού βάρους πολυμερή. Επιπρόσθετα, έγινε ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των παραχθέντων πολυαμιδίων μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης και των αντίστοιχων ενθαλπιών των παραχθέντων πολυαμιδίων. Τέλος, μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) μελετήθηκε η πορεία της θερμικής αποικοδόμησης των εν λόγω πολυαμιδίων.



## ABSTRACT

---

The aim of this diploma thesis is the enzymatic synthesis of condensation polymers and specifically the synthesis of aliphatic polyamides and polyesteramides using lipase *Candida antarctica* (CALB) as biocatalyst. As starting monomers for the synthesis of polyamides, 1,8-diaminooctane (C8), 1,12-diaminododecane (C12) and dimethyl adipate (C6) were used leading to the formation of poly(octamethylene adipamide) or PA 8,6 and poly(dodecamethylene adipamide) or PA 12,6. As starting monomers for the synthesis of polyesteramide, 1,8-octanediol (C8), 1,8-diaminooctane (C8) and the dodecanediic acid (C12) as dicarboxylic acid were used leading to poly(dodeca -co-octamethylene octylate) (co-PE 8,12/8). As biocatalyst the immobilized lipase Novozyme 435 (N435) (*Candida antartica* lipase B, CALB 1% w/w) was used mainly in an amount of 20% w/w relative to the mass of the monomers, while an alcalase's aqueous solution in an amount of enzyme 2% w/v was also examined.

The enzymatic polymerization was studied by applying solution polymerization using diphenylether as solvent and bulk technique.

Firstly, one-step reactions were studied by applying solution polymerization at 100°C for 24 hours under vacuum in order to remove the produced by-products. Then, two-stage reactions at different temperatures were examined with the first stage at 60°C for 24 hours under vacuum 500mmHg and the second stage at 90°C for 20 hours under vacuum 100mmHg. Then, two-stage polymerization reactions were examined in bulk. The reaction lasted for four hours at 75°C for the first two hours in inert atmosphere with nitrogen and at 95°C for the next two hours under high vacuum. The solution polymerization led either to discontinuation of the experimental procedure when after two hours of reaction the image of the mixture indicated unreacted components or to formation of products at a very low yield. The highest yield obtained was about 14% at 100°C for 24 hours under vacuum 20mbar according to the results of synthesis of PA 8,6. As the results of solution polymerization were not satisfactory and they led to low yields, interest turned to the enzymatic synthesis of PA 12,6 using two-stage polymerization in bulk. The reaction lasted for a total of four hours and was performed at 75°C under inert conditions for the first two hours and at 95°C under high vacuum for the next two hours. Satisfactory results of the analyzes led to the conclusion that the PA 8,6 was synthesized, however obtained product with a very low yield about 16%. The strong blurring of the flask during the reaction led to the conclusion that sublimed large amount of the diamine. To avoid the problem of sublimation of diamine effort focused on composition of polyamide with greater diamine as monomer as was the 1,12-diaminododecane at the same reaction conditions in order to synthesize the polyamide PA 12,6. The results appeared promising since obtained product with yield about 45%.

Finally the ability of polyesteramide copolymer production, poly(dodeca -co-octamethylene octylate) (co-PE 8,12/8) in two-stage reaction was examined. The reaction lasted for seven hours. Initially, the reaction was performed at 75°C for three hours under vacuum using 1,8-octanediol and dodecanodiic diacid as monomers leading to the synthesis of poly(dodecanodiic octyl) (PE 8,12). After three hours of reaction 1,8-octanodiamine was added and the reaction was continued at 100°C for additional four hours in inert atmosphere with nitrogen.

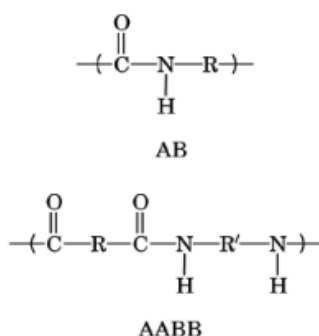
For each quality of synthesized polyamide identification of the chemical structure was attempted by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). As no conclusions could be drawn from the structure by <sup>1</sup>H-NMR analysis the transform infrared spectrometry Fourier (FT-IR) was used in order to identify the produced polyamides. Viscometry was used to determine the boundary viscosity number. The low values were obtained from viscometry revealed that the enzyme polymerization yielded low molecular weight polymers. Additionally, the thermal properties of the produced polyamides were measured by differential scanning calorimetry (DSC) to determine the melting point, the crystallization point and the respective enthalpies of the produced polyamides. Finally, the thermal stability of these polyamides was measured by thermal gravimetric analysis (TGA).

# **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# Κεφάλαιο 1: Επισκόπηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών και πολυεστεραμιδικών υλικών

## 1.1 Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων

Τα προϊόντα συμπύκνωσης αμινοξέων ή διαμινών με δικαρβοξυλικά οξέα τα οποία περιέχουν αμιδικούς δεσμούς στην γραμμική τους αλυσίδα, ονομάζονται πολυαμίδια [1]. Η εμπορική ανάπτυξη των πολυαμιδίων βασίζεται στην έρευνα του W.H. Carothers πάνω στον πολυμερισμό συμπύκνωσης. Σε αυτήν την διαδικασία τα μονομερή αντιδρούν με την απώλεια ενός μικρού μορίου, π.χ. στην περίπτωση των πολυαμιδίων αποβάλλεται ένα μόριο νερού από την αντίδραση του καρβοξυλικού οξέος με την αμίνη. Η έρευνα αυτή άρχισε το 1938 για την Du Pont και ως αποτέλεσμα είχε τη δημιουργία του πρώτου παγκοσμίως βιομηχανικά θερμοπλαστικού, του πολυ(εξαμεθυλενο αδιπαμίδιο). Η Du Pont ονόμασε αυτό το νέο πολυμέρες, nylon 6,6 και πρώτη φορά παρασκευάστηκε σε υψηλό μοριακό βάρος το 1945. Από το 1938 η εμπορευματοποίηση ξεκίνησε με την παραγωγή συνθετικών ινών για οδοντόβρουτσες. Κατά την ανάπτυξη τους ως υλικά μορφώσεως την δεκαετία του '40 τα πολυαμίδια, κοινώς ονομαζόμενα και ως νάυλον, ήρθαν στο προσκήνιο όταν τα θερμοπλαστικά θεωρήθηκαν ξεχωριστή κατηγορία των πλαστικών υλικών. Μπορούν να επεξεργαστούν όταν θερμανθούν και σαν βιομηχανικά θερμοπλαστικά προσφέρουν μοναδικό συνδυασμό υψηλής μηχανικής αντοχής, χαμηλής φθοράς και τριβής μαζί με καλή χημική αντοχή [2].

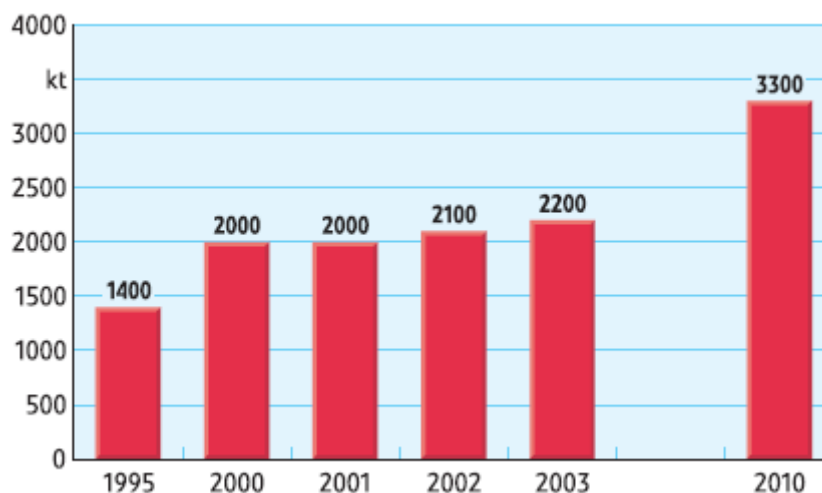


Σχήμα 1.1: Δομή γραμμικών πολυαμιδίων

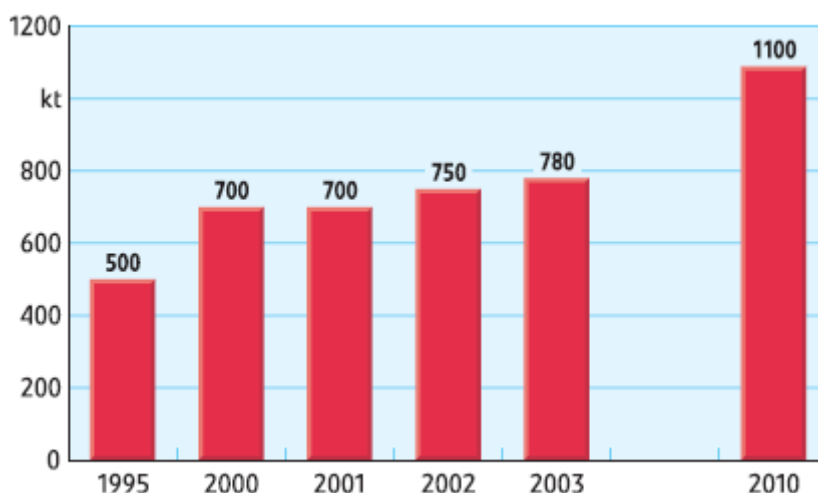
Τα γραμμικά πολυαμίδια, τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον (Nylon®), είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων (τύπου -(AB)<sub>n</sub>-) ή διαμινών και διβασικών οξέων (τύπου -(AABB)<sub>n</sub>-), τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στη γραμμική τους αλυσίδα και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες των οποίων τα δομικά συστατικά είναι προσανατολισμένα κατά την διεύθυνση του άξονα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Άλλα εμπορικά ονόματα των γραμμικών πολυαμιδίων με τις αντίστοιχες εταιρίες παραγωγής είναι τα εξής: Zytel™ (Du Pont), Ultramid™ (BASF), Torgyaka™ (Toray), Durethan™ (Bayer), Capron™ (Honeywell) και Akulon™ (DSM) [3,4].

Η παγκόσμια κατανάλωση πολυαμιδίων δίνεται στον Πίνακα 1.1 και η κατανάλωση στην δυτική Ευρώπη δίνεται στον Πίνακα 1.2 που ακολουθούν [29]:

**Πίνακας 1.1:** Παγκόσμια κατανάλωση πολυαμιδίων από το 1995 μέχρι το 2010 ( $10^3$  t)



**Πίνακας 1.2:** Κατανάλωση πολυαμιδίων στην δυτική Ευρώπη από το 1995 μέχρι το 2010 ( $10^3$  t)



Οι κατασκευαστές πλαστικών πολυαμιδίων δίνονται στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί [7]:

**Πίνακας 1.3:** Κατασκευαστές πλαστικών πολυαμιδίων

Κατασκευαστής	Είδος nylon	Εμπορική ονομασία
Ηνωμένες Πολιτείες E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.	6,6, 6,12 κ.α.	Zytel and Minlon
Ticona U.S.	6,6	Celanese
Solutia	6,6, 6,9	Vydyne
Honeywell	6	Capron
BASF corp.	6	Ultramid
EMS-American Grilon, Inc.	6	Grilon

Nylon corp. of America	6	Nycoa
Atofina chemicals, Inc.	11	Rilsan
BP Amoco	PPA	Amodel
Γαλλία		
Atofina	11, 12	Rilsan
	Polyamide blends	Orgalloy
Rhodia	6,6, 6,10	Technyl
Γερμανία		
BASF AG	6, 6,6, 6,10	Ultramid
Bayer AG	6	Durethan
DuPont de Nemours	6,6	Zytel and Minlona
Degussa-Hüls AG	12	Vestamid
	NDT/INDT	Trogamid
Ιταλία		
Rhodia	6, 6,6	Technyl
Radici Novacips SpA	6, 6,6	Radilon
Ολλανδία		
DSM	6, 6,6	Akulon
	4,6	Stanyl
Ιαπωνία		
Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	6,6	Leona
Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.	6, 6,6	Novamid
	MXD, 6	Reny
Mitsui Chemicals	66, 6T, 6T, 6I	Arlen
Toray Industries, Inc.	6, 6,6, 12	Amilan
Ube Industries, Ltd.	6, 6,6, 12	Ube Nylon
Unitika, Ltd.	6, 6,6	Unitika
Ελβετία		
EMS Chemie AG	6, 6,6, copolymers	Grilon
	12, transparent amorphous	Grilamid
	Amorphous copolymers	Grivory
Ηνωμένο Βασίλειο		
BIP Plastex Ltd.	6	Beetle
Ισραήλ		
Nilit	6,6	Polynil

Η ονοματολογία των πολυαμιδίων χαρακτηρίζει τα διάφορα προϊόντα με ένα ή δύο αριθμούς, οι οποίοι αναφέρονται στα άτομα του άνθρακα της δομικής μονάδας ή των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του πολυμερούς. Έτσι ο όρος πολυαμίδιο 6,6 (ή και nylon 6,6) χαρακτηρίζει ένα γραμμικό πολυαμίδιο που αποτελείται από δύο είδη δομικών ομάδων που κάθε μια από αυτές έχει 6 άτομα άνθρακα: ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στα 6 άτομα του άνθρακα της διαμίνης και ο δεύτερος στα 6 άτομα άνθρακα της δομικής μονάδας του διοξέος, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο [4,5].

Τα πολυαμίδια κατηγοροποιούνται στους εξής τύπους. Τα αλειφατικά πολυαμίδια τύπου -AB-, τα αλειφατικά πολυαμίδια τύπου -AABB- και τέλος τα αρωματικά πολυαμίδια γνωστά και ως αραμίδια (aramides) [6].

Οι ιδιότητες όλων των υλικών προκύπτουν άμεσα από την δομή τους. Όσον αφορά στα πολυαμίδια οι ιδιότητες που προκύπτουν, επηρεάζονται κυρίως από την παρουσία των

υψηλά πολικών αμιδικών δεσμών και το μήκος της υδρογοναθρακικής αλυσίδας, η οποία καθορίζει και την πυκνότητα των αναπτυσσόμενων δεσμών υδρογόνου. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία υλικών που έχουν καλή μηχανική αντοχή και υψηλή αντοχή στη θερμική καταπόνηση. Αυτοί είναι και οι λόγοι που τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ως βιομηχανικά θερμοπλαστικά [2].

Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή κρίσιμων φυσικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων:

### 1. Κρυσταλλικότητα

Η παρουσία των πολικών αμιδικών ομάδων επιτρέπει την δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των καρβονυλίων και των NH ομάδων σε παρακείμενα κομμάτια της πολυμερικής αλυσίδας. Για τα κοινά πολυαμίδια όπως το πολυαμίδιο PA 6,6 η χωρική ταξινόμηση των αμιδικών ομάδων επιτρέπει την ανάπτυξη πολλών δεσμών υδρογόνου, όταν οι αλυσίδες είναι ευθυγραμμισμένες, προσδίδοντας υψηλή κρυσταλλικότητα στη περιοχή αυτή. Τα πολυαμίδια αυτά είναι ημικρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από οργανωμένες κρυσταλλικές δομές και τυχαίες άμορφες περιοχές με μικρότερη συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου.

Η ημικρυσταλλική δομή συνεισφέρει στην ακαμψία, την αντοχή, την χημική αντίσταση, στη θερμική σταθερότητα, την αντίσταση στον ερπυσμό και στις ηλεκτρικές ιδιότητες, ενώ οι άμορφες περιοχές στην αντοχή στη κρούση και στην μεγάλη επιμήκυνση. Η κρυσταλλικότητα μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη υποκαταστατών που παρεμβαίνουν στην αλυσίδα [7].

### 2. Θερμικές ιδιότητες

Το υψηλό σημείο τήξης των πολυαμιδίων οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και στην κρυσταλλική δομή. Αυτό επιτρέπει στα υλικά να διατηρούν σημαντική ακαμψία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και σχεδόν μέχρι το σημείο τήξης. Το σημείο τήξης μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος των αλειφατικών ομάδων μεταξύ των αμιδικών δεσμών.

Για πολυμερή όπως το πολυαμίδιο PA 6,6 και PA 6,12 που τα μονομερή τους έχουν κέντρο συμμετρίας, οι αμιδικές ομάδες εύκολα διευθετούνται για να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου, όποια και αν είναι η κατεύθυνση των αλυσίδων όταν τοποθετούνται παράλληλα. Για πολυμερή όπως το πολυαμίδιο 6 που δεν έχουν κέντρο συμμετρίας, μόνο σε αντιπαράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων μπορούν να αναπτυχθούν δεσμοί υδρογόνου. Για το λόγο αυτό το πολυαμίδιο PA 6 έχει 40°C χαμηλότερο σημείο τήξης από το πολυαμίδιο PA 6,6, παρόλο που έχουν την ίδια πυκνότητα αμιδικών ομάδων [7].

### 3. Απορρόφηση υγρασίας

Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυαμιδίων είναι η ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων νερού. Αυτό οφείλεται επίσης στην πολικότητα των αμιδικών ομάδων σε σχέση με τα πολικά μόρια του νερού. Η απορρόφηση νερού συγκεντρώνεται στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, όπου έχει την ιδιότητα να πλαστικοποιεί το υλικό διακόπτοντας τους δεσμούς υδρογόνου στις αλυσίδες του πολυμερούς.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το υλικό να γίνεται πιο εύκαμπτο και να αυξάνεται η αντοχή στη κρούση. Η απορρόφηση νερού μειώνεται όσο αυξάνει το μήκος των αλειφατικών ομάδων στην αλυσίδα καθώς και με την προσθήκη αρωματικών μονομερών [7].

#### 4. Ηλεκτρικές ιδιότητες

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται συχνά σε ηλεκτρικές εφαρμογές για τον συνδυασμό των καλών θερμικών, μηχανικών, χημικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Σε χαμηλή θερμοκρασία και υγρασία είναι καλοί μονωτές και κατάλληλοι για εφαρμογές χαμηλών συχνοτήτων. Η διηλεκτρική σταθερά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας ενώ μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας καθώς τα μόρια του νερού δεν μπορούν να συντονιστούν σε αυτές τις συχνότητες. Παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε υψηλή τάση και η αντίσταση αυτή είναι ανεξάρτητη από την υγρασία και την θερμοκρασία μέχρι τους 100°C. Με την προσθήκη προσθέτων, όπως επιβραδυντικά καύσης, οι ηλεκτρικές ιδιότητες εξασθενούν, λόγω των ιόντων που υπεισέρχονται [7].

#### 5. Μηχανικές ιδιότητες

Η ημικρυσταλλική δομή των περισσότερων εμπορικών πολυαμιδίων τους προσδίδει υψηλή αντοχή εφελκυσμού, κάμψης, θλίψης και διάτμησης εξαιτίας της κρυσταλλικότητας, ενώ λόγω των άμορφων περιοχών καλή αντοχή στη κρούση. Οι ιδιότητες επηρεάζονται από το είδος του πολυαμιδίου, το μοριακό βάρος, την περιεκτικότητα σε υγρασία, την θερμοκρασία και την παρουσία προσθέτων. Η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας των αμιδικών ομάδων και της κρυσταλλικότητας στα αλειφατικά πολυαμίδια, ενώ μειώνεται η αντοχή στην κρούση και στην επιμήκυνση. Πολυαμίδια που περιέχουν αρωματικά μονομερή παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή και ακαμψία λόγω της σταθερότητας των αλυσίδων. Η αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνει την αντοχή στη κρούση χωρίς να επιδρά σημαντικά στην αντοχή στον εφελκυσμό.

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία μειώνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πάνω από την οποία το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή στον εφελκυσμό μειώνονται [7].

#### 6. Διαλυτότητα

Γενικά τα ομοπολυμερή αλειφατικά πολυαμίδια είναι αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλ' αυτά είναι διαλυτά στο μυρμηκικό οξύ, τις φαινόλες, την ένυδρη χλωράλη, τα ανόργανα οξέα και τις φθοριούχες αλκοόλες όπως την 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη (TFE). Μίγμα TFE και μεθυλενοχλωρίδιου σε αναλογία 3:1 συνιστάται ως αποτελεσματικός διαλύτης για το NMR. Μυρμηκικό οξύ σε συγκέντρωση 90%, 96% θειικό οξύ, m-κρεσόλη και εξαφθοροϊσοπροπανόλη (HFIP), συνήθως χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για μετρήσεις σχετικού ιξώδους.

Επίσης, το HFIP είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης για UV φασματοσκοπία, επειδή δεν έχει ουσιαστικά απορρόφηση στο φάσμα μήκους κύματος 200-900 nm. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μίγματα χλωριούχου ασβεστίου ή λιθίου με μεθανόλη είναι

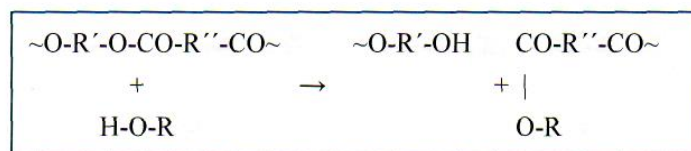


αποτελεσματικοί διαλύτες, όπως και η βενζυλική αλκοόλη, οι ακόρεστες αλκοόλες, οι αλκο- αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες και οι νιτροαλκοόλες [7].

Όσον αφορά στη χημική συμπεριφορά των πολυαμιδίων, κατά την διάρκεια των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης πολυαμιδίων και πολυεστέρων, λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις διάσπασης αυτών. Οι αντιδράσεις αυτές ευνοούνται από τις υψηλές θερμοκρασίες, την παρουσία καταλύτη καθώς και ενώσεων μικρού μοριακού βάρους (όπως νερό, οξέα, αμίνες, αλκοόλες κ. α.).

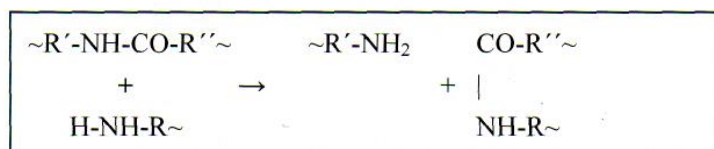
Η διάσπαση μπορεί να προκληθεί από ακραίες ομάδες (όπως -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH), από ακαθαρσίες μικρού μοριακού βάρους, ολιγομερή και μονομερή. Έτσι λοιπόν μπορούμε να διαχωρίσουμε τις παραπάνω αντιδράσεις διάσπασης σε οξείλυση, αμινόλυση, αλκοόλυση κ. α.

Σχηματικά μπορούν να παρασταθούν με τον ακόλουθο τρόπο:



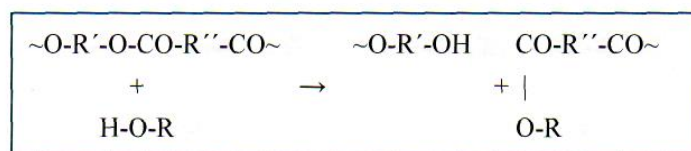
**Σχήμα 1.2:** Οξείλυση

Η αντίδραση διάσπασης, όπως δίνεται στο Σχήμα 1.2 παρατηρείται κατά την σύνθεση πολυεστέρων από δικαρβοξυλικά οξέα και διόλες, ή από ω-υδροξυοξέα. Η ίδια αντίδραση λαμβάνει χώρα και κατά την αντίδραση πολυαμιδίων από διαμίνες και δικαρβοξυλικά οξέα, ή από ω-αμινοξέα.



**Σχήμα 1.3:** Αμινόλυση

Η αντίδραση του Σχήματος 1.3 είναι χαρακτηριστική κατά την σύνθεση πολυαμιδίων.



**Σχήμα 1.4:** Αλκοόλυση

Τέτοιου είδους διάσπαση, όπως αυτή του Σχήματος 1.4 συμβαίνει κατά την διάρκεια σύνθεσης πολυεστέρων.

Μία αντίδραση διάσπασης η οποία συμβαίνει πολύ συχνά, χαρακτηριστική των προϊόντων πολυσυμπύκνωσης είναι η υδρόλυση, η οποία ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με την αλκοόλυση (H -O- H αντί για H -O- R) [8].

Οι περισσότερες πολυαμιδικές ίνες δεν επηρεάζονται από την παρουσία νερού σε θερμοκρασία δωματίου ή στο σημείο βρασμού του νερού, όμως σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ιδίως κατά τον πολυμερισμό τήγματος, λαμβάνει χώρα υδρόλυση. Τα πολυαμίδια είναι ανθεκτικά σε περιβάλλοντα αλκαλικών υδατικών διαλυμάτων, όμως παρουσία όξινων υδατικών διαλυμάτων αποικοδομούνται ταχύτατα. Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις θερμικής διάσπασης, οδηγούν σε χαμηλότερο και μικρότερου δείκτη διασποράς μοριακό βάρος [8,9].

### **1.1.1 Μέθοδοι αποικοδόμησης πολυαμιδίων**

Στις μεθόδους αποικοδόμησης των πολυαμιδίων, συγκαταλέγονται οι ακόλουθες:

#### **1.Υδρόλυση**

Κατά την χρήση των πολυαμιδίων μπορεί να επέλθει μείωση του μοριακού βάρους με υδρόλυση ιδιαίτερα σε ένα περιβάλλον υψηλής υγρασίας ή όταν τίθενται σε άμεση επαφή με το νερό. Η αντίδραση υδρόλυσης είναι γενικά αργή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά επιταχύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και όταν καταλύεται από οξέα ή βάσεις.

#### **2.Θερμική αποικοδόμηση**

Η υποβάθμιση που συμβαίνει απουσία οξυγόνου επηρεάζει όλα τα πολυαμίδια σε επαρκώς υψηλή θερμοκρασία και είναι συνήθως σημαντικά πάνω από τους 300°C. Η γενική θερμική αντίδραση αποσύνθεσης σε πολυαμίδια, η οποία είναι η διάσπαση του αμιδικού δεσμού για να διαμορφωθεί τελικά μια ολεφίνη και ένα νιτρίλιο, οδηγεί σε διάσπαση της αλυσίδας και κατά συνέπεια στην απώλεια μοριακού βάρους.

#### **3.Θερμοοξειδωση**

Πρόκειται για μια διαδικασία αυτοοξειδωσης που εμφανίζεται σε όλα τα πολυαμίδια. Επιταχύνεται σημαντικά σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσει σε απανθράκωση του πολυμερούς, αλλά εμφανίζεται επίσης και κατά τη διάρκεια αποθήκευσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι κύριες επιπτώσεις της θερμοοξειδωσης είναι η απώλεια μοριακού βάρους, αύξηση σε άκρα οξέων, μείωση στα άκρα αμινών, και η δημιουργία του κίτρινου χρώματος. Η θερμοοξειδωση είναι η κύρια πηγή δημιουργίας χρώματος σε αλειφατικά πολυαμίδια. Αυτό μερικές φορές αποδίδεται λανθασμένα σε θερμική αποδόμηση. Τα αλειφατικά πολυαμίδια πρέπει να προστατεύονται από τον αέρα κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, εφόσον οι αρνητικές επιπτώσεις της οξειδωσης πρέπει να αποφεύγονται. Προφυλάσσοντας το πολυμερές έχοντας ροή αδρανούς αερίου ή με την προσθήκη αντιοξειδωτικών, είναι δύο τεχνικές που παρέχουν καλή προστασία.

#### **4.Φωτοαποικοδόμηση**

Τα πολυαμίδια μπορούν να υποστούν δύο τύπους φωτοαποικοδόμησης, ο ένας παρουσία οξυγόνου, την φωτοοξειδωση και ο άλλος απουσία του οξυγόνου, η φωτοαποικοδόμηση. Ο μηχανισμός για τη φωτοαποικοδόμηση σε μικρά μήκη κύματος γενικά πιστεύεται ότι ξεκινάει από τη φωτολυτική διάσπαση του αμιδικού δεσμού, η οποία έχει την χαμηλότερη ενέργεια δεσμού στα αλειφατικά πολυαμίδια (220 kJ/mol (53 kcal/mol)). Τα αρχικά στάδια του μηχανισμού της φωτοοξειδωσης είναι γενικώς αποδεκτά ότι είναι τα ίδια με αυτά της θερμοοξειδωσης [9].

## 1.1.2 Εφαρμογές πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι για την παραγωγή συνθετικών ινών και λεπτών φύλλων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση χυτών πολυαμιδικών αντικειμένων εκτείνεται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως είναι η αεροναυπηγική, οι γεωργικές βιομηχανίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία συσκευασίας, οι βιομηχανίες παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης κλπ. Συχνά, μεταλλικά αντικείμενα αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως είναι [4]:

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

### *-Παραγωγή ινών*

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συνθετικών ινών. Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσο αφορά στην υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, στην αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και στη δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από πορεία προσανατολισμού. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες. Ακολούθησαν οι γυναικείες κάλτσες, καθώς και οι ζώνες ασφαλείας και τμήματα στις ρακέτες τένις. Οι ίνες που παράγονται προσφέρονται σε μία πολύ μεγάλη ποικιλία πάχους, από τις πολύ λεπτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλτσών μέχρι τις ίνες σε μορφή χορδής, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σχοινιών.

### *-Αυτοκινητοβιομηχανία*

Η βιομηχανία αυτοκινήτων είναι ο μεγαλύτερος τομέας εφαρμογών του νάϋλον ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στη βενζίνη και στα ορυκτέλαια, καθώς και οι καλές μηχανικές ιδιότητες του ικανοποιούν τις απαιτήσεις των εφαρμογών της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων, όπως είναι τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες. Πιο συγκεκριμένα, το PA 6,6 χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή στοιχείων

μηχανών, ιδίως στις περιπτώσεις όπου απαιτείται αθόρυβη λειτουργία και αποφυγή λιπάνσεως.

#### -Ηλεκτρικά είδη

Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για την χρήση του nylon σε μία μεγάλη ποικιλία ηλεκτρικών εφαρμογών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα σπειρώματα και οι μπομπίνες, τμήματα για βιομηχανικούς διακόπτες και ρελέ, σύνδεσμοι καλωδίων και τμήματα μικρών μοτέρ. Οι ιδιότητες, που σχετίζονται με τη χημική του αντίσταση, εφαρμόζονται και σε αλκαλικές μπαταρίες.

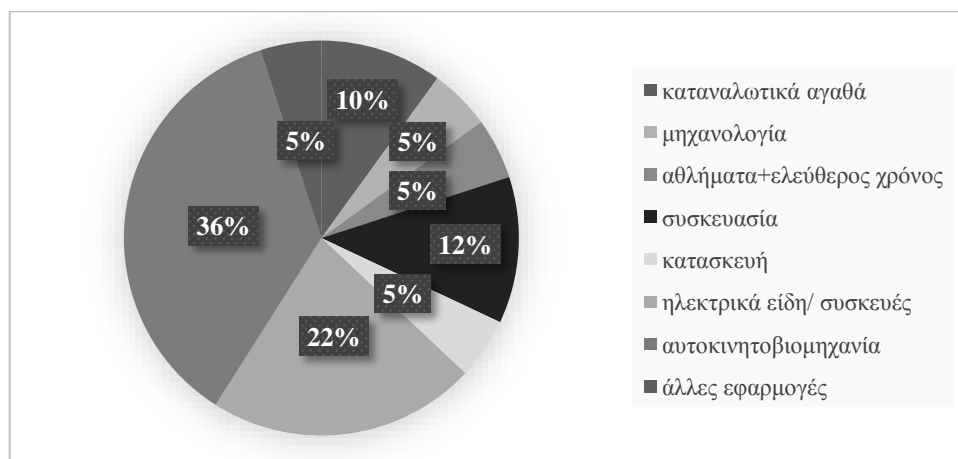
#### -Συσκευές

Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από νάυλον, όπως διακόπτες, πηνία κλπ. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και σε μικρά τμήματα συσκευών, όπως μηχανικά τμήματα για ηλεκτρικά μαχαίρια κουζίνας, ανοιχτήρια, σεσουάρ και οδοντόβουρτσες. Τα γραμμικά πολυαμίδια, που χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υδρόλυση και σε θερμότητα, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές, που απαιτούν μακροχρόνια έκθεση σε ζεστό νερό και μέσα απολύμανσης.

#### -Καταναλωτικά αγαθά

Τέλος, η χρήση του νάυλον επεκτείνεται και σε πολλές εφαρμογές σχετικές με τρόφιμα. Εξαιτίας της θερμικής σταθερότητας, χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας, όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχαίρια σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη, όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη. Μία ακόμη σημαντική νέα εφαρμογή λεπτών φύλλων από νάυλον είναι σε σακούλες μαγειρικής για φούρνους [23].

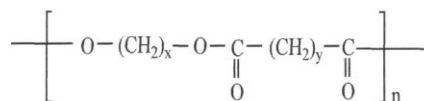
Σχηματικά, η κατανάλωση των πολυαμιδίων στην δυτική Ευρώπη αναφορικά με τις εφαρμογές τους για το έτος 2003 δίνεται στο Σχήμα 1.5 που ακολουθεί [28]:



**Σχήμα 1.5:** Κατανάλωση των πολυαμιδίων στην δυτική Ευρώπη αναφορικά με τις εφαρμογές τους για το έτος 2003

## 1.2 Δομή και ιδιότητες αλειφατικών πολυεστέρων

Ως πολυεστέρες χαρακτηρίζονται τα πολυμερή εκείνα στα οποία επαναλαμβάνεται στην κύρια αλυσίδα τους η εστερική ομάδα. Διακρίνονται σε γραμμικούς, διακλαδισμένους και διασταυρωμένους, όπως επίσης και σε ακόρεστους και κορεσμένους με βάση το αν περιέχουν ή όχι διπλούς δεσμούς στην μακρομοριακή τους αλυσίδα. Οι γραμμικοί πολυεστέρες έχουν την ακόλουθη δομή, του Σχήματος 1.6:



Σχήμα 1.6: Δομή αλειφατικών πολυεστέρων

### Κατηγορίες πολυεστέρων

Η τάξη των πολυεστέρων περιλαμβάνει τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση τη δομή τους [10]:

- Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- Δικτυωμένοι πολυεστέρες
- Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικοί πολυεστέρες που ανάλογα από τα μονομερή από τα οποία προέρχονται διακρίνονται σε

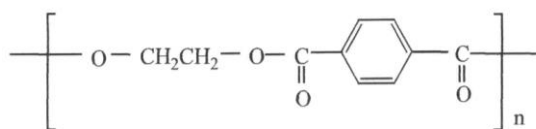
- i. αλειφατικούς,
- ii. αρωματικούς και
- iii. αλειφαρωματικούς,

ανάλογα με το αν τα μονομερή ήταν αλειφατικά ή/ και αρωματικά.

Οι δικτυωμένοι πολυεστέρες είναι γνωστοί με την εμπορική ονομασία πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και διακρίνονται σε α) κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες που παρασκευάζονται από μονομερή τα οποία έχουν περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες, οπότε η δικτύωση συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πολυεστεροποίησης, και σε β) ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες που παρασκευάζονται από μονομερή από τα οποία το ένα περιέχει διπλό δεσμό. Οι σταυροδεσμοί δημιουργούνται με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά το σχηματισμό του πολυεστέρα.

Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) είναι εστέρες του ανθρακικού οξέος και μπορεί να εμφανίζονται είτε ως θερμοπλαστικοί είτε ως δικτυωμένοι.

Το σημαντικότερο μέλος της οικογένειας των γραμμικών, μερικώς αρωματικών, θερμοπλαστικών πολυεστέρων είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) ή αλλιώς PET, η δομή του οποίου δίνεται στο Σχήμα 1.7.



**Σχήμα 1.7:** Δομή PET

Οι φυσικές ιδιότητες των αλειφατικών πολυεστέρων εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες όπως, τη χημική σύνθεση των δομικών μονάδων και κατ' επέκταση του πολυμερούς, την ευλυγισία της μακρομοριακής αλυσίδας, την ύπαρξη ή όχι πολικών ομάδων, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τον βαθμό δικτύωσης, την κρυσταλλικότητα, την στερεοχημεία του πολυμερούς κ.α. Βέβαια, οι ιδιότητες αυτές μπορούν να τροποποιηθούν σχηματίζοντας μίγματα πολυμερών, συμπολυμερών, αλλά τροποποιώντας και την αρχιτεκτονική των μακροαλύσεων (π.χ. υπερδικτυωμένα πολυμερή, δενδροειδή πολυμερή, κλπ).

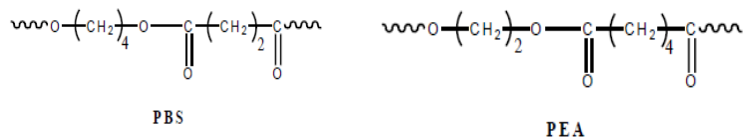
Οι αλειφατικοί εστέρες που παρασκευάστηκαν αρχικά ήταν χαμηλού μοριακού βάρους και δεν είχαν καλές μηχανικές ιδιότητες. Εμφάνιζαν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και χαμηλό σημείο τήξης, μικρή υδρολυτική και θερμική σταθερότητα, μεγάλη διαλυτότητα και ευαισθησία στους περισσότερους διαλύτες [11].

Εξαιτίας των ιδιοτήτων τους αυτών δεν παρουσίαζαν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα παράγωγα με ακραίες υδροξυλομάδες βρήκαν εφαρμογή στην παρασκευή πολυουρεθάνης και ως πλαστικοποιητές του PVC. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν δραστικότερα μονομερή, διαφορετικοί καταλύτες, επιμηκυντές αλυσίδας (chain-extenders) και διάφορες μέθοδοι αύξησης του μοριακού βάρους (π.χ. πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης) για να παραχθούν προϊόντα με μεγαλύτερο μοριακό βάρος και συνεπώς, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Για την επίτευξη καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων, επίσης, χρησιμοποιήθηκαν αρωματικά μονομερή ή παρασκευάστηκαν μίγματα πολυμερών και συμπολυμερή [12].

Οι πολυεστέρες με την εμπορική ονομασία Bionolle είναι λευκά, κρυσταλλικά, θερμοπλαστικά πολυμερή, με  $T_m$  από 90 έως 120°C,  $T_g$  από -45 έως -10°C και πυκνότητα περίπου 1,25 g cm<sup>-3</sup>. Παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες κατά την επεξεργασία τους και μπορούν να μορφοποιηθούν χρησιμοποιώντας συμβατικό εξοπλισμό, σε θερμοκρασία 160-200°C, με αρκετές τεχνικές (π.χ. εμφύσηση, εκβολή, έγχυση). Επίσης, ο αριθμός των μεθυλενομάδων της διόλης και του δικαρβοξυλικού οξέος επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των μελών της ομάδας αυτής. Για παράδειγμα, ο Πίνακας 1.4 παρουσιάζει τις τιμές των  $T_m$  και  $T_g$  για το PBS και το PEA, η δομή των οποίων δίνεται στο Σχήμα 1.8 [12, 13]:

**Πίνακας 1.4:** Επίδραση της δομής στις ιδιότητες των αλειφατικών πολυεστέρων

	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)
PBS πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας)	115,9	-36,6
PEA πολυ(αδιπικός αιθυλεστέρας)	47,2	46,4



**Σχήμα 1.8:** Δομή PBS και PEA

Οι φυσικές ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με ανάμιξη πολυμερών με άλλα πολυμερή ή πρόσθετα και με συμπολυμερισμό. Οι παραπάνω τεχνικές βρίσκουν εφαρμογή για παράδειγμα στην βιοϊατρική, όπου παρασκευάζονται συμπολυμερή του γλυκολικού και του λακτικού οξέος με DXO και χρησιμοποιούνται ως υλικά παρασκευής εμφυτευμάτων. Η χρήση του DXO κρίνεται απαραίτητη επειδή οι πολυεστέρες του γλυκολικού και του λακτικού οξέος παρουσιάζουν  $T_g$  υψηλότερη απ' τη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος [12].

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες, όπως είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), ο πολυ(ηλεκτρικός αιθυλεστέρας) και ο πολυ(γλουταρικός βουτυλεστέρας), αποτελούν πολύ σημαντικές ενώσεις εξαιτίας της βιοαποικοδομησιμότητας, της βιοσυμβατότητας και της καλής μηχανικής αντοχής τους. Για αυτούς τους λόγους προτιμώνται από τις βιομηχανίες αντί των συμβατικών πλαστικών (π.χ. πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο) στη βιοϊατρική (για συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών, σύνθεση ιστών κ.ά) και την κατασκευή υλικών κοινής χρήσης [24]. Ακόμα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι βιοαποικοδομήσιμοι, ωστόσο συχνά μειονεκτούν όσον αφορά τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Αντιστρόφως, οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες, όπως το PET, έχουν πολύ καλές ιδιότητες και είναι ανθεκτικοί σε πιθανή μικροβιακή επίθεση [25].

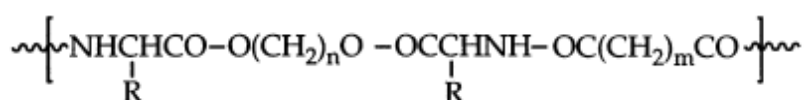
### 1.3 Δομή και ιδιότητες πολυεστεραμιδίων

Στις μέρες μας υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για πολυεστέρες που προέρχονται από αλειφατικές διόλες και δικαρβοξυλικά οξέα από την ανάπτυξη του Bionolle από την εταιρία Showa Highpolymer co το 1990. Αυτό το πολυμερές παράγεται μέσω της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης αιθυλενογλυκόλης και 1,4-βουτανودیόλης και δικαρβοξυλικών οξέων όπως το ηλεκτρικό οξύ και το αδιπικό οξύ [18]. Τα πολυεστεραμίδια (PEAs) έχουν αναπτυχθεί ως πολλά υποσχόμενα βιοαποικοδομήσιμα υλικά καθώς συνδυάζουν ένα διασπώμενο χαρακτήρα που προκαλείται από την ύπαρξη υδρολύσιμων εστερικών ομάδων (-COO-) στην πολυμερική αλυσίδα με σχετικά καλές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες που παρέχονται από τις ισχυρές δεσμών υδρογόνου διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αμιδικών ομάδων (-NHCO-) [20]. Οι πρώτες εργασίες πραγματοποιήθηκαν το 1979 και βασίζονταν στην αμιδίου-εστέρα αντίδραση ανταλλαγής που παράγεται όταν ένα μίγμα πολυαμιδίου / πολυεστέρα θερμαίνεται σε θερμοκρασίες κοντά στους 270°C. Έκτοτε, έχει γίνει εκτεταμένη εργασία για την ανάπτυξη πολυμερών με είτε τυχαία είτε διαδοχική διανομή αμιδικών και εστερικών ομάδων. Γι' αυτό τον λόγο, η Bayer έχει εμπορευματοποιήσει διαφορετικά πολυμερή από το 1996 με το εμπορικό σήμα BAK, τα οποία βασίζονται σε αδιπικό οξύ, καπρολακτάμη και εξαμεθυλενο-διαμίνης ως συστατικά αμιδίου και 1,4-βουτανοδιόλη και αιθυλενογλυκόλη ως συστατικά εστέρα.

Πρόσφατα, διαφορετικά πολυεστεραμίδια έχουν εμπορευματοποιηθεί (BAK<sub>m</sub>), με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω της επίδοσής τους και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Οι πρόσφατες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη των πολυεστεραμιδίων που προέρχεται από α-αμινοξέα, δεδομένου ότι αναμένεται μια ενισχυμένη επιδεκτικότητα σε ενζυμική αποικοδόμηση.

Αυτά τα πολυμερή ορίζονται από την επαναλαμβανόμενη μονάδα [-NHCHR<sub>1</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCOCHR<sub>2</sub>NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CO-], η δομή της οποίας δίνεται στο Σχήμα 1.9 και οι συνηθέστερες τιμές n,m και υποκαταστατών δίνονται στον Πίνακα 1.5. Τα εν λόγω πολυεστεραμίδια μπορούν να παρασκευασθούν με πολυμερισμό διαχωριστικής επιφανείας ενός διχλωριδίου οξέος και μιας διαμίνης που περιέχει δύο μονάδες αμινοξέος που συνδέονται με μια διόλη με εστερικούς δεσμούς.

Ορισμένες σειρές που προέρχονται από 1,6-εξανοδιόλη ή 1,12-δωδεκανοδιόλη (n = 6 ή 12) έχουν συνθεθεί και χαρακτηριστεί. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτά τα πολυμερή είναι ταχέως αποικοδομήσιμα με τη χρήση πρωτεολυτικών ενζύμων, όπως η παπαΐνη ή η πρωτεΐνάση K [18].



**Σχήμα 1.9:** Δομή αλειφατικών πολυεστεραμιδίων [19]

**Πίνακας 1.5:** Συνηθέστερες τιμές n,m και υποκαταστάτες

n	m	R
2	4	H, CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Ph
6	2-8	H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Ph
12	8	CH <sub>3</sub>

### Ειδικές κατηγορίες πολυεστεραμιδίων

1. Ενεργοποιημένα(Functionalized) πολυεστεραμίδια
2. Ακόρεστα(Unsaturated) πολυεστεραμίδια
3. Πολυεστεραμίδια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
  - Παράγωγα υδατανθράκων
  - Πολυεστεραμίδια από φυτικά έλαια και λιπαρά διοξέα
4. α,ω-Αμινοαλκοολούχα παράγωγα
5. Αρωματικά πολυεστεραμίδια
6. Άλλα πολυεστεραμίδια
  - Πολυεστεραμίδια με συστάδες (blocks) πολυ(αιθυλενοξειδίου)
  - Αλειφατικά πολυεστεραμίδια με blocks πολυδιμεθυλοσιλοξάνης [20]

Τυχαία πολυεστεραμίδια με διαφορετικές χημικές συστάσεις και συσταδικά (block) πολυεστεραμίδια έχουν παραχθεί από μια μέθοδο πολυσυμπύκνωσης δύο βημάτων από διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος, 1,10-δεκανοδιόλη, και 1,6-εξανοδιαμίνη. Ένα δείγμα εναλλασσόμενης μικροδομής έχει συνθεθεί από πολυσυμπύκνωση τμήματος 1,10-



δεκανοδιόλης και προσχηματισμένων διεστεραμιδίων. Η θερμική και η ιξωδοελαστική συμπεριφορά έχει ερευνηθεί και συσχετιστεί με τη χημική σύνθεση και την μικροδομή αλυσίδας. Τα τυχαία συμπολυμερή εμφανίζουν μία μετάπτωση στην κρυσταλλική φάση, ενώ τα συσταδικά συμπολυμερή δείχνουν δύο μεταπτώσεις. Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά υποδηλώνει ότι στο άμορφο συστατικό συμβαίνει ένας μερικός μικροδιαχωρισμός της φάσης, δημιουργώντας μια ενδιάμεση δομή μεταξύ ενός μονοφασικού και ενός διφασικού άμορφου συστήματος [21].

Τα πολυεστεραμίδια ήταν το αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών κατά τα τελευταία έτη. Τα τακτικά εναλλασσόμενα συμπολυμερή είναι ημικρυσταλλικά υλικά με πολλά υποσχόμενο τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω των ιδιοτήτων καλού σχηματισμού ινών.

Κάποια προσοχή έχει αφιερωθεί στα συσταδικά πολυεστεραμίδια και ιδιαίτερα σε εκείνα που αποσκοπούν στην τροποποίηση του πολυ (τερεφθαλικού αιθυλενίου) ή στην απόκτηση ινών υψηλής αντοχής. Ακόρεστα πολυεστεραμίδια, συσταδικά και τυχαία, έχουν επίσης συνθεθεί προκειμένου να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητες των ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών μετά την διασταύρωση με στυρένιο. Τέλος, έχουν συνθεθεί και πολυεστεραμίδια τα οποία δεν έχουν διατεταγμένες δομές.

Οι φυσικές ιδιότητες έχουν προσδιορισθεί για αλειφατικά πολυεστεραμίδια που έχουν τυχαία κατανομή ομάδων -CONH- και -COO- κατά μήκος της αλυσίδας και διαφορετική σύνθεση ή, εναλλακτικά, έχουν διαφορετική μικροδομή αλυσίδας αλλά εφάμιλλη χημική σύνθεση [21].

Στα τυχαία πολυεστεραμίδια οι θερμοκρασίες μετάπτωσης παρατηρούνται στα δείγματα με υψηλότερο περιεχόμενο αμιδίου, εμπίπτουν σε ένα εύρος θερμοκρασίας τυπικό του σημείου τήξης των γραμμικών αλειφατικών πολυαμιδίων, ενώ στα πολυεστεραμίδια υψηλής περιεκτικότητας εστέρα, ο πρώτος βαθμός μετάπτωσης εμφανίζεται στην περιοχή τήξεως των γραμμικών αλειφατικών πολυεστέρων.

Το συμπολυμερές της ενδιάμεσης σύνθεσης είναι ουσιαστικά άμορφο. Στα συσταδικά συμπολυμερή παρατηρούνται μεταπτώσεις τήξης I και II. Το εναλλασσόμενο πολυεστεραμίδιο, παρουσιάζει μετάπτωση τήξης σε μία θερμοκρασία ενδιάμεση εκείνων της μετάβασης I και II.

Όσον αφορά στα δυναμομηχανικά δεδομένα των τυχαίων πολυεστεραμιδίων, η διαδικασία μαλακοποίησεως λαμβάνει χώρα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Ως εκ τούτου, δεν θα μπορούσε να καθορισθεί μια καθορισμένη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως, αλλά ένα εύρος θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης.

#### *-Τυχαία πολυεστεραμίδια*

Στη βάση των γενικών γνώσεων που αφορούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών στα τυχαία συμπολυμερή η διαταραχή στην μικροδομή εμποδίζει την διαδικασία κρυστάλλωσης ιδιαίτερα για τις COO/CONH μοριακές αναλογίες κοντά στο 1, όπου η πιθανότητα εύρεσης τμημάτων ομοπολυμερούς αρκετά μακριά για να κρυσταλλωθούν είναι πολύ μικρή. Η διαδικασία μαλακοποίησεως είναι πιο σχετική και πιο έντονη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε εστέρα, γεγονός που οφείλεται στην μειωμένη συνολική κρυσταλλικότητα και στην τήξη της κρυσταλλικής φάσης του εστέρα. Οι

τιμές του  $T_g$  εξαρτώνται με ένα σχετικό τρόπο από την σύνθεση του συμπολυμερούς και παρουσιάζουν δραστική μείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε εστέρα. Αυτό οφείλεται στη μείωση της ομάδας αμιδίου και των συγκεντρώσεων δεσμού υδρογόνου στην άμορφη φάση, με μια επακόλουθη αύξηση της συνολικής ευελιξίας της αλυσίδας.

#### *-Συσταδικά πολυεστεραμίδια*

Στα συσταδικά συμπολυμερή εμφανίζονται δύο κρυσταλλικές φάσεις, που χαρακτηρίζονται από τις τυπικές θερμοκρασίες τήξης των γραμμικών πολυεστέρων και των πολυαμιδίων. Παρόλ' αυτά, η ανακρυστάλλωση του πολυεστέρα δεν φαίνεται να προχωρά μετά την πρώτη τήξη κάτι που μπορεί να προκύψει από τη μειωμένη κινητικότητα της αλυσίδας των αλληλουχιών του πολυεστέρα σε ένα περιβάλλον όπου είναι παρούσες οι άκαμπτες αλληλουχίες του πολυαμιδίου. Η επίδραση στις θερμοκρασίες τήξης είναι περισσότερο εμφανής στα συμπολυμερή που περιέχουν μακρύτερες αλληλουχίες πολυεστέρα.

#### *-Εναλλασσόμενα πολυεστεραμίδια*

Τα εναλλασσόμενα πολυεστεραμίδια εμφανίζουν θερμικές και μηχανικές συμπεριφορές που χαρακτηρίζουν ένα ομοπολυμερές, σε συμφωνία με την μικροδομή της εναλλασσόμενης αλυσίδας. Οι τιμές των  $T_m$  και  $T_g$  είναι ενδιάμεσες μεταξύ εκείνων των αλειφατικών πολυεστέρων και των πολυαμιδίων [21].

### **1.3.1 Βιοαποικοδομησιμότητα πολυεστεραμιδίων**

Η ανάπτυξη των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι στις μέρες μας ένα κρίσιμο σημείο για διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως η γεωργία, η αυτοκινητοβιομηχανία, η ιατρική, και η συσκευασία που απαιτεί τη χρήση φιλικών προς το περιβάλλον υλικών και, σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις, βιοσυμβατών πολυμερών. Επειδή το επίπεδο της βιοαποικοδόμησης μπορεί να είναι προσαρμοσμένο σε ειδικές ανάγκες, κάθε βιομηχανία είναι σε θέση να δημιουργήσει το δικό της ιδανικό υλικό.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή επιδεκτικά στο να χρησιμοποιούνται στη συσκευασία λαμβάνουν περισσότερα προσοχή από αυτά που ορίζονται για κάθε άλλη εφαρμογή καθώς εκτιμάται ότι πάνω από το 40% των πλαστικών χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτό. Πλαστικά με βάση πολυεστέρα και άμυλο έχουν εμπορευματοποιηθεί με επιτυχία με τις κατάλληλες ιδιότητες για εφαρμογή ως περιτύλιγμα και ακόμη και μερικά PEAs. Ο βιοϊατρικός τομέας είναι μια συνεχώς μεταβαλλόμενη και άκρως συγκεκριμένη περιοχή όπου είναι απαραίτητη η έρευνα για νέα βιοδιασπώμενα και βιοσυμβατά πολυμερή. Αυτά πρέπει να ικανοποιούν ορισμένες αυστηρές απαιτήσεις, πρέπει να είναι συμβατά με τον ιστό, όπου θα είναι σε επαφή, και θα πρέπει να είναι βιοδιασπασμένα σύμφωνα με την προσωρινή λειτουργία τους.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να προέρχονται από φυσικές πηγές (όπως άμυλο ή πολυμερή μικροβιακής καλλιέργειας), ή έχουν μια συνθετική φύση, όπως αλειφατικούς πολυεστέρες (π.χ. πολυ (ε-καπρολακτόνη), πολυγλυκολίδιο,

πολυλακτίδιο, πολυ (βουτυλενο-ηλεκτρικό)). Οι εξελίξεις στην επιστήμη του πολυμερούς και της τεχνολογίας επιτρέπουν να σχεδιασθεί και να συνθεθεί, σε μια κλίμακα παραγωγής, υλικό που να πληρεί ορισμένες ειδικές ιδιότητες.

Με αυτό τον τρόπο, η φύση των μονομερών, η σύνθεση και η μικροδομή είναι μερικοί παράγοντες που μπορούν να αλλάξουν για τη λήψη μιας μεγάλης ποικιλίας συνθετικών υλικών. Τα PEAs είναι μια νέα κατηγορία πολυμερών που συνδυάζουν την καλή αποικοδομησιμότητα των πολυεστέρων με την υψηλή θερμική σταθερότητα, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό των πολυαμιδίων. Έτσι, είναι δυνατό να πάρουμε καλό υλικό και ιδιότητες επεξεργασίας, διατηρώντας παράλληλα αποικοδομησιμότητα. Τα PEAs είναι επίσης ιδιαίτερα ελκυστικά δεδομένου ότι οι ιδιότητες μπορούν να συνδυαστούν λόγω της μεγάλης ποικιλίας των μονομερών που μπορεί να χρησιμοποιηθούν (π.χ. α-αμινοξέα, α,ω-αμινοαλκοόλες, υδατάνθρακες).

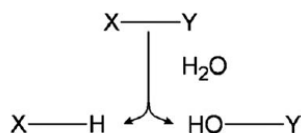
Επομένως, πολυμερή μπορεί να ληφθούν με μεταβλητή αναλογία εστέρα/αμιδίου, μεταβλητή αλειφατική/αρωματική αναλογία, μεταβλητή υδροφιλικότητα (π.χ. ενσωματώνοντας ομάδες πολυ(αιθυλενο οξειδίου) ή αλλάζοντας το μήκος αλληλουχιών πολυμεθυλενίου), μεταβλητή στερεοχημεία και μεταβλητή κατανομή μονομερούς. Θερμοπλαστικά ελαστομερή, άμορφα και ημικρυσταλλικά υλικά μπορούν να ληφθούν από κατά διαστήματα, τυχαία και διατεταγμένες μικροδομές, αντίστοιχα. Τα PEAs έχουν λάβει την προσοχή από την επιστημονική κοινότητα και διάφορα σχόλια για τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή περιλαμβάνουν ενδιαφέροντα στοιχεία σχετικά με τη σύνθεσή τους και τις ιδιότητες διάσπασης [20].

Η βιοαποικοδομησιμότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από τη χημική δομή του, καθώς θα πρέπει να υπάρχουν δεσμοί που μπορούν να υδρολυθούν ή/ και να οξειδωθούν [22]. Η αποικοδόμηση μπορεί να είναι επιφανειακή ή να λαμβάνει χώρα σε όλο τον όγκο του υλικού. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί πως ο ρυθμός αποικοδόμησης των άμορφων περιοχών είναι πιο γρήγορος από αυτόν των κρυσταλλικών περιοχών και πως η μοριακή διαμόρφωση και ευελιξία των πολυεστερικών αλυσίδων επηρεάζουν το ρυθμό της ενζυμικής αποικοδόμησης [26].

Η αποικοδόμηση μπορεί να ελεγχθεί με τη μέτρηση της αλλαγής του μοριακού βάρους. Η υδρολυτική αποικοδόμηση οδηγεί σε μορφολογικές αλλαγές (SEM), στο σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης (GC-MS) και σε αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων. Ακόμη έχει αναπτυχθεί μια ειδικευμένη χρωματογραφία (αέριας φάσης GC-MS, LC, κ.ά.) για την ανίχνευση των ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους σε αποικοδομήσιμα πολυμερή. Με τη μέθοδο αυτή έχουν ταυτοποιηθεί προϊόντα αποικοδόμησης στα πολυ(υδροξυαλκανικά) (PHAs), στο PLA και σε συμπολυμερή αυτού (π.χ. πολυ(γαλακτικό-co-γλυκολικό οξύ)) από τους Karlsson και Albertsson [22].

Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή διακρίνονται σε υδρολυτικά και ενζυμικά αποικοδομήσιμα πολυμερή [27].

Υδρολυτικά αποικοδομήσιμα πολυμερή είναι υλικά τα οποία διαθέτουν υδρολυτικώς ασταθείς χημικούς δεσμούς στην κύρια αλυσίδα τους και μπορούν να διαλυθούν χωρίς δευτερογενή επίδραση όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10.



**Σχήμα 1.10:** Υδρόλυση ασταθούς χημικού δεσμού [28]

Ο σπασμένος δεσμός οδηγεί σε δύο προϊόντα. Το ένα προϊόν κερδίζει ένα άτομο υδρογόνου και το άλλο μια υδροξυλομάδα. Ένας αριθμός αποικοδομήσιμων πολυμερών διαθέτουν δεσμούς που είναι ευαίσθητοι στην υδρόλυση συμπεριλαμβανομένων των εστέρων, των ανυδριτών, των ακεταλών, των ανθρακικών, των αμιδίων, των ουρεθανών και των φωσφορικών αλάτων. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά που φέρει σημαντικό αντίκτυπο στην ικανότητα αυτών των πολυμερικών οικογενειών να λειτουργήσουν ως βιοϋλικά είναι ο σχετικός τους ρυθμούς αποικοδόμησης και ο μηχανισμός διάβρωσης.

Μια εκτεταμένη έρευνα σε μια σειρά διαφορετικών διασπώμενων πολυμερικών οικογενειών έδειξε ότι οι ρυθμοί αποικοδόμησης μπορεί να διαφέρουν 12-φορές από τα πολύ υδρολυτικώς ασταθή πολυφωσφαζένια στα εξαιρετικά υδρολυτικώς σταθερά πολυαμίδια.

Οι ρυθμοί αποικοδόμησης ενσωματώνονται με άλλους παράγοντες, όπως η διάχυση του νερού, η διαλυτότητα του μονομερούς και της διάχυσης και η γεωμετρία και το μέγεθος της συσκευής για να καθορίσουν πώς ένα διασπώμενο πολυμερικό βιοϋλικό θα διαβρωθεί. Η διάβρωση συνήθως κατηγοριοποιείται ως επιφανειακή διάβρωση, διάβρωση μάζας, ή ένας συνδυασμός των δύο.

Αυτές οι κατηγοριοποιήσεις είναι εξαιρετικά σημαντικές για να προσδιοριστεί ποιο υλικό είναι καλύτερο για μία επιθυμητή εφαρμογή. Για παράδειγμα, σε παρατεταμένη απελευθέρωση φαρμάκου ένα υλικό που μπορεί να υποστεί επιφανειακή διάβρωση μπορεί να είναι επιθυμητό επειδή η σταθερή, απελευθέρωση σχεδόν μηδενικής τάξης μπορεί να διατηρηθεί και η κινητική απελευθέρωσης του ωφέλιμου φορτίου μπορεί να προσαρμοστεί πιο εύκολα, ενώ για εφαρμογές που απαιτούν μια διαπερατή μεμβράνη, όπως στη μηχανική ιστού, υλικά που διαβρώνονται με διάβρωση μάζας θα επέτρεπαν απαραίτητα υδρολυτική διάχυση [27].

Ενζυμικά διασπώμενα πολυμερή είναι υλικά τα οποία διαθέτουν δεσμούς που ενώ τεχνικά υδρολυτικώς είναι ευαίσθητοι, στην πραγματικότητα απαιτούν κατάλυση για να υποβληθούν σε ουσιαστική αποικοδόμηση υπό φυσιολογικές συνθήκες. Τα περισσότερα από αυτά τα πολυμερή περιέχουν αιθερικούς ή αμιδικούς δεσμούς οι οποίοι παρουσιάζουν ποσοστά υδρολυτικής αποικοδόμησης πολύ χαμηλότερα από ότι οι άλλες οικογένειες πολυμερών του Πίνακα 1.6 [27].

**Πίνακας 1.6:** Πολυμερή, εφαρμογές, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα, βαθμός αποικοδόμησης, δομή

Πολυμερές	Εφαρμογές	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	λ, Βαθμός αποικοδόμησης (s <sup>-1</sup> )	Δομή
Polyphosphazenes	Tissue Engineering; Vaccine Adjuvant	Synthetic Flexibility; Controllable Mechanical Properties	Complex Synthesis	$4.5 \times 10^{-2} - 1.4 \times 10^{-7}$ (refs. 13 and 776)	$\left( \begin{array}{c} R_1 \\   \\ P=N \\   \\ R_2 \end{array} \right)_n$
Polyanhydrides	Drug Delivery; Tissue Engineering	Significant Monomer Flexibility; Controllable Degradation Rates	Low-molecular Weights; Weak Mechanical Properties	$1.9 \times 10^{-3} - 9.4 \times 10^{-9}$ (refs. 17 and 777)	$\left( \begin{array}{c} O \\    \\ C-R-C-O \\    \\ O \end{array} \right)_n$
Polyacetals	Drug Delivery	Mild pH Degradation Products; pH Sensitive Degradation	Low Molecular Weights; Complex Synthesis	$6.4 \times 10^{-5}$ (ref. 17)	$\left( \begin{array}{c} R_2 \\   \\ R_1-O-C-O \\   \\ R_1 \end{array} \right)_n$
Poly(ortho esters)	Drug Delivery	Controllable Degradation Rates; pH Sensitive Degradation	Weak Mechanical Properties; Complex Synthesis	$4.8 \times 10^{-5}$ (ref. 17)	$\left( \begin{array}{c} R_2 \\   \\ R_1-O-C-O \\   \\ O \\   \\ R_1 \end{array} \right)_n$
Polyphosphoesters	Drug Delivery; Tissue Engineering	Biomolecule Compatibility; Highly Biocompatible Degradation Products	Complex Synthesis	$1.4 \times 10^{-6}$ (refs. 778 and 779)	$\left( \begin{array}{c} O \\    \\ R_1-O-C-O \\   \\ R_2 \end{array} \right)_n$
Polycaprolactone	Tissue Engineering	Highly Processable; Many Commercial Vendors Available	Limited Degradation	$3.5 \times 10^{-8}$ (ref. 27)	$\left( -C(CH_2)_5C(=O)- \right)_n$
Polyurethanes	Prostheses; Tissue Engineering	Mechanically Strong; Handle Physical Stresses Well	Limited Degradation; Require Copolymerization with Other Polymers	$8.3 \times 10^{-9}$ (ref. 780)	$\left( -R-NH-C(=O)-O- \right)_n$
Poly lactide	Tissue Engineering; Drug Delivery	Highly Processable; Many Commercial Vendors Available	Limited Degradation; Highly Acidic Degradation Products	$6.6 \times 10^{-9}$ (ref. 17)	$\left( -C(CH_3)(O)-C(=O)- \right)_n$
Polycarbonates	Drug Delivery; Tissue Engineering; Fixators	Chemistry-Dependent Mechanical Properties; Surface Eroding	Limited Degradation; Require Copolymerization with Other Polymers	$4.1 \times 10^{-10}$ (ref. 285)	$\left( -R-O-C(=O)-O- \right)_n$
Polyamides	Drug Delivery	Conjugatable Side Group; Highly Biocompatible Degradation Products	Very Limited Degradation; Charge Induced Toxicity	$2.6 \times 10^{-13}$ (ref. 17)	$\left( -R-NH-C(=O)- \right)_n$

Μια αυξανόμενη τάση στην έρευνα διασπώμενων πολυμερών είναι η ανάπτυξη συνδυασμού πολυμερών.

Τα πολυεστεραμίδια είναι κατιονικά, διασπώμενα πολυμερή, τα οποία αρχικά διερευνήθηκαν για τη δυνατότητα χρήσης τους στη βιοϊατρική τη δεκαετία του 1990 από τον Robert Langer. Η πιο ευρέως μελετημένη υποομάδα αυτών των πολυμερών είναι οι πολυ(β - αμινο-εστέρες) (PBAEs), οι οποίοι συντίθενται με μια αντίδραση προσθήκης Michael. Έχοντας τον έλεγχο της χημείας των δύο μονομερών μπορεί να συντεθεί ένα ευρύ φάσμα PBAEs.

Σε μια συγκεκριμένη μελέτη, πάνω από 2.000 πολυμερή συντέθηκαν και προβλήθηκαν συνδυαστικά. Οι PBAEs είναι πολλά υποσχόμενα πολυμερή στην διανομή του DNA λόγω των θετικά φορτισμένων αμιδικών δεσμών και στη μηχανική ιστών επειδή μπορούν να συντεθούν με υψηλό μοριακό βάρος και των υδρολυτικώς σταθερών δεσμών που επιτρέπουν την μακροπρόθεσμη συντήρηση της μηχανικής τους αντοχής [27].

### 1.3.2 Εφαρμογές πολυεστεραμιδίων

Ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών έχει προταθεί λόγω των επιδόσεων τους και της απλής επεξεργασίας. Περιλαμβάνουν τσάντες των βιολογικών αποβλήτων, γεωργικές ταινίες και πιάτα με μια επικαλυμμένη επιφάνεια (one-way disposable dishes) [17].

Οι κύριοι τομείς εφαρμογής είναι [20]:

1. Συστήματα μεταφοράς φαρμάκου (Drug Delivery Systems)
  - μικροσφαιρίδια για μεταφορά φαρμάκου
  - επιστρώσεις για μεταφορά φαρμάκου
2. Υδροπηκτές
3. Συνθετικά βασισμένα σε πολυεστεραμίδια
4. Νανοσύνθετα βασισμένα σε πολυεστεραμιδικές μήτρες
5. Άλλες εφαρμογές
  - έξυπνα υλικά (smart materials)
  - hot melt κόλλες
  - θερμοευαίσθητα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

### 1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Winding Ch. C, Hiatt G. D. Polymeric materials. *McGraw-Hill Book Company Inc.*, **1961**
2. Page I.B, Polyamides as thermoplastic engineering materials. *Rapra Technology LTD* **2000**; 11
3. Golding B. Polymers and Resins. *D. Van Nostrand Company. Inc* **1959**
4. Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2012**
5. Gaymans R.J, Sikkema D.J. Aliphatic polyamides.
6. Hillermeier K, Prospects of Aramid as a Substitute for Asbestos. *Textile Research Journal*. **1984**; 575:580
7. Anton A, Baird B. R. Polyamides, Plastics. *Polyamides. Fibers*, J. Wiley & Sons, New Jersey. **2005**; 3
8. Καμπούρη Ε.Μ, Τεχνολογία Πολυμερών, Τόμος ΙΙ, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **1980**
9. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, J. Wiley & Sons, New Jersey, **1968**; 10
10. Καραγιαννίδης Γ. Π, Σιδερίδου Ε. Δ, Χημεία Πολυμερών, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, **2006**
11. Wilforng R. J. *Polym. Sci.* **1961**; 54: 385-410
12. Albertsson A, Varma K. *Advances in Polymer Science*. **2002**; 157: 1-40
13. Fujimaki T. *Polymer Degradation and Stability*. **1998**; 59: 209-214
14. Odian G. *Principles of Polymerization*. *Wiley-Interscience*. **2004**; 6: 464
15. Jenkins A. D, Kratochvíl P, Stepto R. F. T. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Pure Appl. Chem.* **68**. **1996**; 12: 2287–2311

16. Painter P. C, Coleman M. M. Fundamentals of Polymer Science. *CRC Press*. **1997**;14
17. Montané J, Armelin E, Asín L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Comparative Degradation Data between Polyesters and Related Poly(ester amide)s Derived from 1,4-Butanediol, Sebacic Acid and  $\alpha$ -Amino Acids. *ETS d' Enginyeria Industrial*. **2002**
18. Armelin E, Franco L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Study on the Degradability of Poly(ester amide)s Related to Nylons and Polyesters 6,10 or 12,10. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2002**; 203: 48-58
19. Rodríguez-Galán A, Fuentes L, Puiggali J. Studies on the degradability of a poly(ester amide) derived from L-alanine, 1,12-dodecanediol and 1,12-dodecanedioic acid. *polymer*. **2000**; 41: 5967-5970
20. Rodriguez-Galán A, FranCo L, Puiggali J. Biodegradable Poly(ester amide)s: Synthesis and Applications. *Nova Science Publishers, Inc*. **2011**; 4: 207-272
21. Castaldo L, Candia F, Maglio G, Palumbo R, Strazza G. Synthesis and Physico-Mechanical Properties of Aliphatic Polyesteramides. *J. Wiley & Sons, Inc*. **1982**; 27: 1809-1822
22. Albertsson AC, Varma I. Degradable aliphatic polyesters. *Advances in Polymer Science*. **2002**; 157/2000: 1-40
23. Βουγιούκα Σ, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα **2004**
24. Tang T, Oshimura M, Yamada S, Takasu A, Yang X, Cai Q. Synthesis of Periodic Copolymers via Ring-Opening Copolymerizations of Cyclic Anhydrides with Tetrahydrofuran Using Nonafluorobutanesulfonimide as an Organic Catalyst and Subsequent Transformation to Aliphatic Polyesters. *Journal of polymer science part A: Polymer Chemistry*. **2012**; 50: 3171–3183
25. <http://www.designinsite.dk/htmsider/m0952.htm>
26. Iwata T, Doi Y. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **1999**; 200: 2429–2442
27. Ulery B.D, Nair L.S, Laurencin C.T. Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*. **2011**; 49: 832–864
28. Verlag C.H, Polyamides (PA). *Kunststoffe plast Europe*. **2004**; 10: 90-95

## Κεφάλαιο 2: Συμβατικές τεχνολογίες παρασκευής πολυαμιδίων και πολυεστεραμιδίων

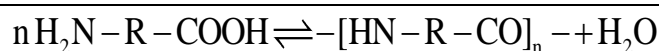
### 2.1 Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πολυαμιδίων είναι τυπικές αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού. Ως αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης ορίζονται οι αντιδράσεις πολυμερισμού που οδεύουν κατά βαθμίδες, με ένα είδος διαμοριακής συμπύκνωσης μεταξύ δραστικών ομάδων και κατά τις οποίες εκτός από την δημιουργία πολυμερούς λαμβάνει χώρα συγχρόνως δημιουργία μικρών μορίων [1,2].

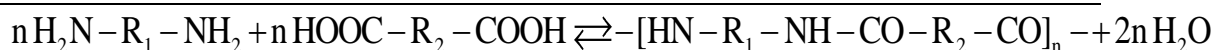
Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χωρίζονται σε άμεσες και έμμεσες. Άμεσες είναι οι αντιδράσεις που οδεύουν μεταξύ μονομερών τα οποία έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, οι οποίες δύναται να αντιδράσουν μεταξύ τους χωρίς να απαιτείται ειδική ενεργοποίηση τους ή παρουσία ειδικών μέσων. Έμμεσες αντιδράσεις είναι εκείνες που οδεύουν μεταξύ μονομερών τα οποία δεν έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες ή έχουν μεν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, αλλά αυτές δεν δύναται να αντιδράσουν παρά μόνον κατόπιν ειδικής ενεργοποίησης ή παρουσίας ειδικών μέσων [1]. Τα πολυαμίδια μπορούν να παραχθούν από συμπύκνωση αμινοξέων (αντίδραση 1), συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη (αντίδραση 2), αντιδράσεις ανταλλαγής (αντίδραση 3), αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη (αντίδραση 4), από λακτάμες με αντιδράσεις σχάσεως δακτυλίου (αντίδραση 5). Στον ακόλουθο Πίνακα 2.1 φαίνονται οι αντιδράσεις πολυαμιδοποίησης με επικρατέστερες τις αντιδράσεις 2 και 5 [3,4].

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων

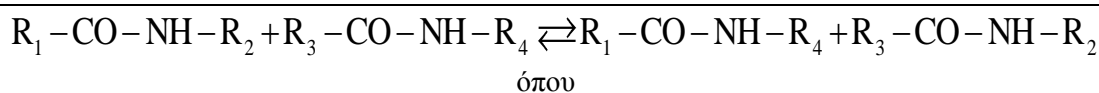
#### 1. Συμπύκνωση Αμινοξέος



#### 2. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη

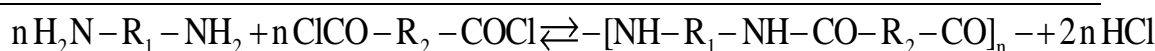


#### 3. Αντιδράσεις ανταλλαγής



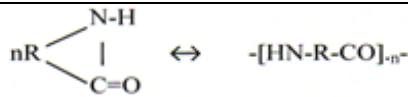
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  πολυαμιδικές αλυσίδες

#### 4. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη



#### 5. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης





## 2.2 Τεχνικές πολυμερισμού πολυαμιδίων

Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού όπως είναι οι αντιδράσεις παρασκευής των πολυαμιδίων χρησιμοποιούνται κυρίως οι ακόλουθες τεχνικές πολυμερισμού:

- Πολυμερισμός μάζας (π.χ. τήγματος και στερεάς κατάστασης)
- Πολυμερισμός διαλύματος

Ένα παράδειγμα συνδυασμού τεχνικών πολυμερισμού είναι η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του πολυ(εξαμεθυλενο αδιπαμιδίου) (PA 6,6), που περιλαμβάνει αρχικά πολυμερισμό συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλατος πολυαμιδίου), απομάκρυνση του ύδατος από τον αντιδραστήρα και τελικά πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασία, που κυμαίνεται από 250 έως 270°C. Κατόπιν για την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους ακολουθεί ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης [5].

### -Τεχνική πολυμερισμού μάζας

Αυτή η μέθοδος καλείται βασικός πολυμερισμός και γίνεται απουσία διαλύτη. Στην τεχνική αυτή το μονομερές μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο αλλά ο πολυμερισμός μάζας εφαρμόζεται ευρύτατα στην περίπτωση μονομερών στην υγρή κατάσταση. Η μέθοδος αυτή προσφέρεται ιδιαίτερα στις περιπτώσεις αντίδρασης που έχουν μικρό θερμοτονισμό και στις οποίες το μέγιστο της μετατροπής επιτυγχάνεται ενώ το μίγμα διατηρεί ακόμη ένα αρκετά χαμηλό ιξώδες.

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές πολυμερισμού, ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

1. οι εγκαταστάσεις που απαιτούνται είναι σχετικά απλές
2. οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
3. το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα
4. το πολυμερές λαμβάνεται σε μορφή τήγματος που είναι επεξεργάσιμο.

Η τεχνική μάζας εφαρμόζεται ευρύτατα στις περιπτώσεις αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι γενικά ελαφρά εξώθερμες και τα τήγματα των πολυμερών που λαμβάνονται δεν παρουσιάζουν υπερβολικές τιμές ιξώδους. Υπό τις συνθήκες αυτές είναι δυνατή η επίτευξη ικανοποιητικής ανάδευσης και ικανοποιητικού ρυθμού απαγωγής θερμότητας. Αποτέλεσμα είναι ο ευχερής έλεγχος της πορείας της αντίδρασης.

- Τεχνική πολυμερισμού τήγματος

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται στις αντιδράσεις συμπύκνωσης με μεγάλη απόδοση και με την τεχνική αυτή παράγονται κυρίως οι πολυεστέρες. Στην τεχνική αυτή το μονομερές ή τα μονομερή, μεγάλης καθαρότητας, θερμαίνονται μέσα στον αντιδραστήρα

πολυμερισμού στη θερμοκρασία τήξης τους ή και υψηλότερα με αυξημένη πίεση αρχικά και ελαττωμένη προς το τέλος για μεγάλους χρόνους αντίδρασης.

Η θερμοκρασία πολυμερισμού θα πρέπει να είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης του παραγόμενου πολυμερούς έτσι ώστε τα δραστικά άκρα των παραγόμενων μακρομορίων να μπορούν να συνεχίζουν την αντίδραση και όχι να αδρανοποιούνται στη στερεά μάζα του πολυμερούς. Το πολυμερές παράγεται ποσοτικά σε πολύ καθαρή κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όσον αφορά την ανάδευση του συστήματος, την απομάκρυνση του παραπροϊόντος και τον έλεγχο της θερμοκρασίας [5].

#### *- Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος*

Είναι η τεχνική που οδεύει την αντίδραση σε ένα ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη. Σαν τυπικοί πολυμερισμοί διαλύματος χαρακτηρίζονται οι πολυμερισμοί στους οποίους το πολυμερές είναι διαλυτό στο διαλύτη του μονομερούς. Έναντι του πολυμερισμού μάζας που οδηγείται σε πλήρη μετατροπή, ο πολυμερισμός διαλύματος παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευχερούς ανάδευσης μέχρι την πλήρη μετατροπή του μονομερούς.

Αυτό εξασφαλίζει την ευχερή απομάκρυνση της θερμότητας και τον ικανοποιητικό θερμικό έλεγχο της πορείας. Η αυξημένη όμως δραστηριότητα των μονομερών που απαιτείται έχει ως μειονέκτημα τη δημιουργία σε ορισμένες περιπτώσεις παράπλευρων αντιδράσεων των μονομερών με το διαλύτη. Στην περίπτωση που το πολυμερές είναι διαλυτό στον διαλύτη, το πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή διαλύματος όπως παρασκευάστηκε ή αλλιώς να απομονωθεί με απομάκρυνση του διαλύτη ή με προσθήκη του διαλύματος σε ένα μη διαλύτη του πολυμερούς (πολυμερισμός καταβύθισης) [5].

### **2.2.1 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης**

Υπάρχει ένα όριο για το μοριακό βάρος που μπορεί να επιτευχθεί σε μια διαδικασία πολυμερισμού τήγματος. Αυτό οφείλεται στα όρια των χρόνων παραμονής σε υψηλές θερμοκρασίες, για λόγους θερμικής αποικοδόμησης και στα όρια του ρυθμού διάχυσης του παραγόμενου ύδατος μέσω του υψηλού ιξώδους, που αφορά την υδρόλυση για την περίπτωση των πολυαμιδίων. Συνεπώς, για την παραγωγή πολυαμιδίων υψηλού μοριακού βάρους, είναι απαραίτητο αυτά να υποστούν περαιτέρω πολυμερισμό με θέρμανση, κάτω από το σημείο τήξης του πολυμερούς ώστε το πολυμερές να διατηρείται σε στερεά κατάσταση. Η απομάκρυνση των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων επιτυγχάνεται με εφαρμογή κενού ή με διαβίβαση αδρανούς αερίου. Το Nylon-6,6, για παράδειγμα, μπορεί να πολυμεριστεί σε στερεά κατάσταση στο θερμοκρασιακό εύρος των 150-240°C. Κάτω από το σημείο τήξης, το ποσοστό υδρόλυσης είναι αμελητέο σε σύγκριση με το χρόνο αντίδρασης και οι αντιδράσεις αποικοδόμησης επίσης μειώνονται. Η διεργασία μπορεί να είναι ασυνεχής ή συνεχής [6].

## 2.3 Συμβατική σύνθεση πολυεστεραμιδίων

Οι κύριοι μηχανισμοί σύνθεσης πολυεστεραμιδίων είναι οι εξής [7]:

1. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου
  - Πολυδεψιπεπτίδια(Polydepsipeptides)
  - Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίων μακροκύκλων
  - Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίων λακτονών και λακταμών
2. Μέθοδοι πολυσυμπύκνωσης
  - Πολυσυμπύκνωση τήξης
    - ✓ Αλειφατικά πολυεστεραμίδια (Regular Poly(Ester Amide)s) παράγωγα α-αμινοξέος
    - ✓ Τμηματικά πολυεστεραμίδια(Segmented Poly(Ester Amide)s)
    - ✓ Τυχαία αλειφατικά πολυεστεραμίδια βασισμένα σε διόλες, δικαρβοξυλικά οξέα και ω-αμινοξέα/ λακτάμες
  - Διεπιφανειακός πολυμερισμός
    - ✓ Παράγωγα α-αμινοξέος
    - ✓ Άλλα πολυεστεραμίδια
  - Πολυμερισμός διαλύματος
    - ✓ Δραστηριοποίηση καρβοξυλικών ομάδων παράγωγα α-αμινοξέος
    - ✓ Συντελεστές συμπύκνωσης(Condensing Agents)
  - Πολυμερισμός μέσω της εξάλειψης των μεταλλικών αλάτων αλογόνου
  - Πολυεστεραμίδια παρασκευασμένα από μεταπολυμερισμό από 2-οξαζολίνες(Chain Extender Reaction from 2-Oxazolines)
  - Πολυεστεραμίδια παρασκευασμένα από πολυμερισμό μέσω ακτινοβολίας μικροκυμάτων

### *-Εναλλασσόμενα Πολυεστεραμίδια*

1. Προσφάτως αποσταγμένο διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος διαλυμένο σε χλωροφόρμιο προστίθεται στάγδην, υπό ανάδευση, σε διάλυμα χλωροφορμίου που περιέχει αιθυλ 6-αμινοεξανοϊκό οξύ, και τριαιθυλαμίνη για 40 λεπτά. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 0-5°C. Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για μία επιπλέον ώρα και ακολουθεί απόσταξη με χλωροφόρμιο. Ν-εξάνιο προστίθεται και το ληφθέν ίζημα συλλέγεται και πλένεται επανειλημμένως με νερό. Το ακατέργαστο προϊόν κρυσταλλώθηκε δύο φορές από τολουόλιο και λαμβάνεται καθαρό Bis(N-carboethoxypropyl)adipamide, με  $T_m$  113-114°C και απόδοση 92%.
2. Μίγμα από Bis(N-carboethoxypropyl)adipamide, 1,10-δεκανοδιόλη και τετραϊσοπρόπυλο-τιτανίου σε ισοπροπυλική αλκοόλη θερμαίνεται στους 200-210°C για 3 ώρες υπό ρεύμα αζώτου μέχρις ότου η αιθυλαλκοόλη που σχηματίστηκε να αποσταχθεί και να συλλεχθεί για την παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης. Στη συνέχεια, η πίεση μειώθηκε βαθμιαία σε 0,05 torr μέσα σε 1 ώρα, ενώ η περίσσεια της διόλης, αποστάζεται, επίσης. Τέλος, το μίγμα θερμαίνεται για μια επιπλέον ώρα στους 250°C και λαμβάνεται πολυμερές με απόδοση 95%.

#### *-Συσταδικά Πολυεστεραμίδια*

1. 1, 10-δεκανοδιόλη προστίθεται υπό άζωτο σε διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται αργά μέχρι τους 80°C υπό ανάδευση και διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή για 1 ώρα μέχρι να σταματήσει η έκλυση υδροχλωρίου. Στη συνέχεια, προστίθεται χλωρίδιο αδιπικού οξέος και η αντίδραση διεξάγεται για μία επιπλέον 1 ώρα. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε χλωροφόρμιο, και το προκύπτον διάλυμα προστίθεται γρήγορα υπό έντονη ανάδευση σε ένα διάλυμα από 1,6-διαμινοεξάνιο και υδροξείδιο του νατρίου σε νερό. Το καταβυθισθέν πολυμερές συλλέγεται, πλένεται με αποσταγμένο νερό, ξηραίνεται σε ένα φούρνο κενού (0,1 torr) στους 50°C για 48 ώρες και λαμβάνεται πολυμερές με απόδοση 65%.
2. Σε ένα παρόμοιο πείραμα αντιδρούν διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος και 1,10 δεκανοδιόλη. Στο τέλος της αντίδρασης, προστίθεται διχλωρίδιο αδιπικού οξέος και η αντίδραση διεξάγεται για μια επιπλέον ώρα. Το περισσότερο από το μη αντιδρών χλωρίδιο αδιπικού οξέος αποστάζεται σε 0,01 torr και στους 80°C, και το υπόλειμμα υδρολύεται με νερό. Μετά από πολλές εκχυλίσεις με νερό, το προϊόν ξηραίνεται σε φούρνο κενού με απόδοση 88% με βάση τη διόλη.

#### *-Τυχαία Πολυεστεραμίδια*

Η 1,10 δεκανοδιόλη προστίθεται υπό άζωτο σε χλωρίδιο αδιπικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται αργά και υπό ανάδευση μέχρι τους 80°C και διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή επί μία ώρα μέχρι να σταματήσει η έκλυση υδροχλωρίου και τελικά διαλύεται σε χλωροφόρμιο. Το διάλυμα προστίθεται γρήγορα υπό έντονη ανάδευση σε ένα διάλυμα από 1,6-διαμινοεξάνιο και υδροξείδιο του νατρίου, σε νερό. Μετά από 10 λεπτά, η ανάδευση διακόπτεται, και το πολυμερές συλλέγεται, πλένεται με αποσταγμένο νερό, ξηραίνεται στους 50°C και 0.1 torr για 48 ώρες και λαμβάνεται πολυμερές με απόδοση 87% [10].

## **2.4 Βιβλιογραφικές αναφορές**

1. Καμπούρης Ε. Μ, Παπασπυρίδης Κ.Δ. Τεχνολογία Πολυμερών (Δομή-Ιδιότητες), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **1998**
2. Schultz J. M, Fakirov S. Solid state behavior of linear polyesters and polyamides, *Prentice Hall Inc.* **1990**
3. Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2012**
4. Gaymans R.J, Sikkena D.J. Aliphatic polyamides
5. Καμπούρης Ε. Μ. Τεχνολογία Πολυμερών, Διεργασίες πολυμερισμού, Τόμος Ι, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2003**
6. Anton A, Baird B. R. Polyamides. Fibers, *J. Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, **2005**; 3

7. Rodríguez-Galán A, Franco L, Puiggali J. Biodegradable Poly(ester amide)s: Synthesis and Applications. Nova Science Publishers, InC. **2011**; 4: 207-272
8. Botines E, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies. *polymer*, **2002**; 43: 6073-6084
9. Montané J, Armelin E, Asín L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Comparative Degradation Data between Polyesters and Related Poly(ester amide)s Derived from 1,4-Butanediol, Sebacic Acid and  $\alpha$ -Amino Acids. *ETS d' Enginyeria Industrial*. **2002**
10. Castaldo L, Candia F, Maglio G, Palumbo R, Strazza G. Synthesis and Physico-Mechanical Properties of Aliphatic Polyesteramides. *J. Wiley & Sons, Inc.* **1982**; 27: 1809-1822

## Κεφάλαιο 3: Ενζυμικός πολυμερισμός

---

### 3.1 Εισαγωγή στον ενζυμικό πολυμερισμό

Στη φύση όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί συνεχώς παράγουν διαφορετικά μακρομόρια για τις μεταβολικές τους ανάγκες. Αυτά τα μακρομόρια όπως οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες, τα πολυνουκλεοτίδια ή οι πολυεστέρες είναι απαραίτητα για την επιβίωση των οργανισμών. Η σύνθεση τους γενικά περιλαμβάνει *in vivo* αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού, ενεργοποιημένων μονομερών, καταλύομενες από μία πολύ σημαντική κατηγορία των πρωτεϊνών, τα ένζυμα. Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες με περίπλοκη τρισδιάστατη δομή και σχηματίζονται στο εσωτερικό των κυττάρων μέσα από πολύπλοκες μεταβολικές οδούς καθορίζοντας όλες τις χημικές μετατροπές που συμβαίνουν μέσα στα κύτταρα [1]. Προσδένουν ένα ή περισσότερα αντιδρώντα που ονομάζονται υποστρώματα και τους μετατρέπουν σε χημικώς τροποποιημένα προϊόντα. Η συγκεκριμένη αντίδραση επαναλαμβάνεται ξανά και ξανά με εντυπωσιακή ταχύτητα. Τα ένζυμα μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις κατά εκατομμύρια φορές χωρίς τα ίδια να μεταβάλλονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Επομένως δρουν ως καταλύτες που επιτρέπουν στα κύτταρα να σχηματίζουν ή να διασπούν ομοιοπολικούς δεσμούς κατά βούληση. Η κατάλυση οργανωμένων συνόλων χημικών αντιδράσεων από τα ένζυμα δημιουργεί και συντηρεί το κύτταρο ή με άλλα λόγια τη ζωή [2]. Ως καταλύτες τα ένζυμα έχουν τις εξής ιδιότητες:

- Δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες
- Στο τέλος της αντίδρασης διατηρούν τις ενζυμικές ιδιότητες τους
- Στο τέλος της αντίδρασης έχουν ακέραια τη φυσική και χημική δομή τους

Η ενεργότητα των ενζύμων εξαρτάται από τη δομική διαμόρφωση τους, βάση της οποίας δημιουργούνται συγκεκριμένες περιοχές στην επιφάνεια του ενζύμου που αποτελούν το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Η αντίδραση μεταξύ του ενζύμου και του υποστρώματος συμβαίνει στο ενεργό κέντρο του ενζύμου δίνοντας συγκεκριμένα προϊόντα. Τα ενεργά κέντρα μερικών ενζύμων παρουσιάζουν αποκλειστικότητα ως προς ένα ορισμένο υπόστρωμα ενώ άλλα ένζυμα αναγνωρίζουν περισσότερα του ενός υποστρώματα. Η μέγιστη απόδοση των ενζύμων επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη δράση κάποιων παραγόντων ανόργανης (π.χ μεταλλικά ιόντα) ή οργανικής προέλευσης (π.χ συνένζυμα, βιταμίνες, ATP).

Διαφορετικά ένζυμα μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικούς τρόπους κατάλυσης. Κάποια ένζυμα τροποποιούν το υπόστρωμα με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, ενώ άλλα ακολουθούν εναλλακτικές χημικές οδούς [3,4].

Τα ένζυμα θεωρούνται «πράσινοι», μη τοξικοί καταλύτες οι οποίοι, λόγω της βιοσυμβατότητας που έχουν μπορούν να ανταποκριθούν στην αυξημένη ζήτηση εμπορικών, οικολογικών και βιοϊατρικών εφαρμογών. Τέλος, όσον αφορά τον τομέα της οργανικής συνθετικής χημείας, τα ένζυμα είναι οι κατάλληλοι καταλύτες για στερεοχημικές και τοποελεκτικές αντιδράσεις για να παράγουν χρήσιμα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα, όπως φαρμακευτικά είδη και υγρούς κρυστάλλους.

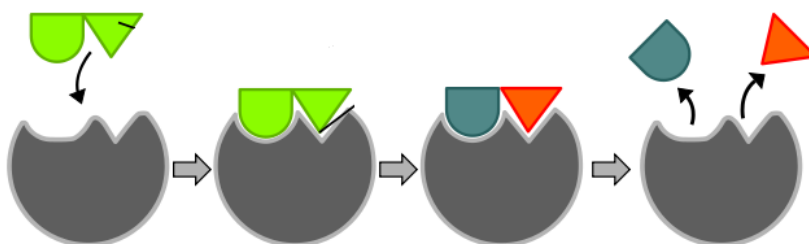
Τα ένζυμα καταλύουν όχι μόνο όλες τις *in vivo* βιοσυνθετικές αντιδράσεις στα ζωντανά κύτταρα για τη διατήρηση της ζωής, αλλά και πολλές *in vitro* αντιδράσεις υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Η ενζυμική κατάλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, οι ήπιες συνθήκες λειτουργίας και η υψηλή στερεο-, τοπο- και χημικό- εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε σύγκριση με μία χημικά καταλυόμενη αντίδραση.

Μια από τις σημαντικές εφαρμογές της βιοκατάλυσης είναι και οι διεργασίες πολυμερισμού. Σε πολλές περιπτώσεις ο ενζυμικός πολυμερισμός (enzymatic polymerization) διευκολύνει/επιτρέπει τη σύνθεση πολυμερών, τα οποία διαφορετικά είναι δύσκολο να παρασκευαστούν.

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται εντατική έρευνα σχετικά με τον ενζυμικό πολυμερισμό, που πλέον αναγνωρίζεται ως ένας νέος τομέας πολυμερικής σύνθεσης. Στόχος είναι η σύνθεση με ενζυμικό πολυμερισμό μακρομορίων, όπως οι πολυσακχαρίτες, τα πολυ(αμινο οξέα), οι πολυεστέρες, βινυλικά πολυμερή, οι πολυ(ανθρακικές ενώσεις) και οι πολυ(αρωματικές ενώσεις). Ο ενζυμικός πολυμερισμός ορίζεται ως η «*in vitro* χημική σύνθεση πολυμερών μέσω μη βιοσυνθετικών (μη μεταβολικών) μονοπατιών, η οποία καταλύεται από ένα απομονωμένο ένζυμο». Ο ενζυμικός πολυμερισμός ουσιαστικά αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα των βιοκαταλυτών, μπορεί να πραγματοποιηθεί με τεχνική μάζας, διαλύματος ή αιωρήματος και αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον συνθετική διαδικασία πολυμερών, παρέχοντας ένα καλό παράδειγμα που συμβάλλει στην «πράσινη χημεία πολυμερών». Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας στις βιοχημικές και βιομηχανικές διαδικασίες, γιατί μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα του χημικού συστήματος ίσως μέχρι εκατό φορές [5].

### 3.2 Δομή βιοτακαταλυτών

Ως προς τη σύστασή τους, τα ένζυμα είναι μεγαλομοριακές ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως (π.χ. πολυπεπίδια) με περίπλοκη τρισδιάστατη δομή και με μοριακά βάρη από μερικές χιλιάδες έως μερικά εκατομμύρια g/mol. Η ενεργότητα τους εξαρτάται από τη δομική διαμόρφωσή τους, βάσει της οποίας δημιουργούνται συγκεκριμένες περιοχές στην επιφάνεια του ενζύμου που αποτελούν το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Η αντίδραση μεταξύ του ενζύμου και ενός υποστρώματος (αντιδρών σύστημα) συμβαίνει στο ενεργό κέντρο του ενζύμου δίνοντας συγκεκριμένα προϊόντα και παρουσιάζοντας σε πολλές περιπτώσεις τη σχέση «κλειδιού-κλειδαριάς», όπως φανερώνεται στο Σχήμα 3.1 [6].



Το υπόστρωμα εισέρχεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου	Σύμπλοκο ενζύμου/υποστρώματος	Σύμπλοκο ενζύμου/προϊόντων	Τα προϊόντα εξέρχονται από το ενεργό κέντρο του ενζύμου
---	-------------------------------	----------------------------	---

**Σχήμα 3.1:** Λειτουργία ενζύμου

### 3.3 Ιδιότητες βιοτακαταλυτών

Τα ένζυμα καταλύουν όλες τις *in vivo* βιοσυνθετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα κύτταρα των έμβιων οργανισμών και που συμβάλλουν στη διατήρηση της ζωής. Συνιστούν δηλαδή τους βιοκαταλύτες της φύσης. Ωστόσο μπορούν να καταλύσουν και αντιδράσεις *in vitro* σε φυσικό ή τεχνητό υπόστρωμα υπό καθορισμένες συνθήκες.

Ως βιοκαταλύτες διακρίνονται για τις εξής ιδιότητες [6]:

- ✓ επιταχύνουν με πολύ μεγάλο ρυθμό ( $10^8$ - $10^{20}$ ) αντιδράσεις οι οποίες δεν πραγματοποιούνται ή πραγματοποιούνται με πολύ χαμηλό ρυθμό σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον,
- ✓ δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες,
- ✓ δρουν σε ήπιες συνθήκες,
- ✓ παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το είδος των αντιδράσεων που καταλύουν σε σύγκριση με τους χημικούς καταλύτες,
- ✓ μετά το πέρας της αντίδρασης διατηρούν τις ενζυμικές τους ιδιότητες, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου,
- ✓ στο τέλος της αντίδρασης έχουν ακέραια τη χημική και φυσική δομή τους.

### 3.4 Ενζυμική σύνθεση πολυαμιδίων

Η ενζυμική σύνθεση πολυαμιδίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια και μελετάται επισταμένως. Η βιοκατάλυση αποτελεί μια αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη εναλλακτική της χημικής κατάλυσης του πολυμερισμού. Σε ενζυμικούς πολυμερισμούς σύνθεσης πολυαμιδίων συνηθέστερα συναντώνται οι πρωτεάσες, η *Candida antarctica* λιπάση B (Novozym 435) και οι κουτινάσες, οι οποίες και αναλύονται στην παρούσα παράγραφο.

#### 3.4.1 Πρωτεάσες

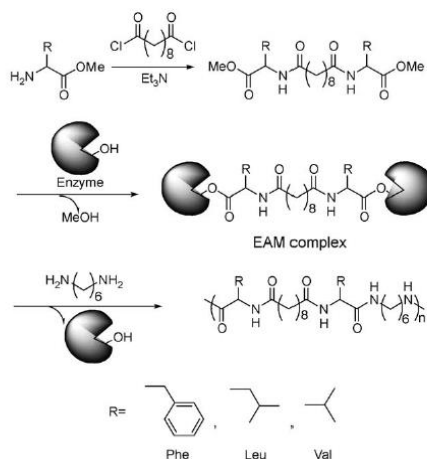
Μία κατηγορία φυσικών πολυμερών που υπάρχουν σε μεγάλο αριθμό, οι πρωτεΐνες, σχηματίζονται από αμιδικούς δεσμούς αμινοξέων, οι οποίοι αναφέρονται ως πεπτιδικοί δεσμοί. Είναι ευρέως γνωστό ότι είναι αποικοδομήσιμες από πολλά είδη μικροβίων και ενζύμων. Από την άλλη πλευρά, τα συνθετικά πολυαμίδια με τον ίδιο δεσμό αμιδίου έχουν τόσο χαμηλό ποσοστό βιοαποικοδόμησης που θεωρούνται μη βιοαποικοδομήσιμα.



Ωστόσο, τα συνθετικά πολυμερή που περιέχουν αμινοξέα έχουν τη δυνατότητα της βιοαποικοδομησιμότητας που οφείλεται στην ύπαρξη του αμινοξέος, το οποίο μπορεί να στοχευτεί για διάσπαση από ένζυμα, όπως οι πρωτεάσες. Πολλά βιοανάλογα πολυμερή που βασίζονται σε φυσικά αμινοξέα ή πεπτιδικούς δεσμούς, συμπεριλαμβανομένων των πολυεστεραμιδίων, των πολυεστερουρεθάνων και των πολυεστερουριών παρασκευάστηκαν και βρέθηκαν βιοαποικοδομήσιμα. Πολυαμίδια με αμινοξέα ή πεπτιδικούς δεσμούς έχουν συνθεθεί και βρεθεί βιοδιασπώμενα από τις πρωτεάσες [7].

Από την άλλη πλευρά, στην αναθεώρηση της υδρόλυσης των αμιδικών και των εστερικών δεσμών του αμινοξέος από πρωτεάσες, τα ίδια ένζυμα καταλύουν το σχηματισμό του εστέρα και τον σχηματισμό αμιδίου. Χρησιμοποιώντας υδρολυτικά ενζύμα σε οργανικά μέσα μπορεί να μετατοπισθεί η θερμοδυναμική ισορροπία για να ευνοήσει την σύνθεση έναντι της υδρόλυσης έτσι ώστε να συνθεθούν εστέρες, πεπτίδια, αμίδια, κλπ. Επιπλέον, τα ένζυμα αντιπροσωπεύουν μια οικογένεια φιλικών ως προς το περιβάλλον καταλυτών. Έτσι, η χρήση των ενζύμων για τις αντιδράσεις σχηματισμού πολυμερούς έχει αποκτήσει ιδιαίτερα αυξανόμενη προσοχή τον τελευταίο καιρό. Η εστεροποίηση καταλύομενη από λιπάση σε μη υδατικά μέσα είναι καλά μελετημένη. Πολυεστέρες λαμβάνονται με πολυμερισμό καταλύομενο από λιπάση σε οργανικούς διαλύτες από υδροξυεστέρες, υδροξυοξέα, διόλες-διεστέρες, διολών-διοξέα, διόλες-ανυδρίτες και λακτόνες. Οι πρωτεάσες χρησιμοποιούνται επίσης στον πολυμερισμό πολυεστέρων. Μερικές πρωτεάσες είναι πολύ ανεκτικές στις σειρές των αποδεκτών τους υποστρωμάτων. Μπορούν να καταλύουν την υδρόλυση εστερικού δεσμού. Επιπλέον, ο δέκτης της ακυλομάδας στις καταλύομενες αντιδράσεις τους δεν είναι απαραίτητο να είναι το νερό, αμινοξέα, αλκοόλες ή αμμωνία. Δηλαδή, ορισμένες πρωτεάσες μπορούν να καταλύσουν την αμινόλυση του αμινοξέος του εστερικού δεσμού. Αυτή η αντίδραση χρησιμοποιήθηκε σε πολυμερισμό αμινοξέος εστέρα υδροχλωρικού για να σχηματίσει πολυ-αμινο-οξύ. Υδροχλωρίδια εστέρα της μεθειονίνης, φαινυλαλανίνης, θρεονίνης, τυροσίνης, καθώς και του L-γλουταμινικού διαιθυλίου (diethyl L-glutamate) έχουν πολυμεριστεί με ένζυμα, συμπεριλαμβανομένων της α-χυμοθρυψίνης, της παπαΐνης, κλπ., τόσο σε υδατικά όσο και σε οργανικά μέσα, για να σχηματίσουν αντίστοιχα πολυ-αμινο-οξέα.

Η χημειοενζυμική σύνθεση πολυαμιδίου που περιέχουν αμινοξέα απεικονίζεται στο περίγραμμα των διαδικασιών στο Σχήμα 3.2 [7].



### **Σχήμα 3.2:** Σχηματική περιγραφή του ενζυμικού πολυμερισμού μέσω της ειδικής αμινόλυσης των εστερικών δεσμών αμινοξέος

Σύμφωνα με την ερευνητική προσπάθεια των Fan et al. [7], πρώτα παρασκευάστηκαν μονομερή που περιείχαν εστέρες αμινοξέων και έπειτα η αμινόλυση αυτών των μονομερών καταλύθηκαν από κάποιες πρωτεάσες οδηγώντας στα επιθυμητά πολυμερή που περιείχαν υπολείμματα αμινοξέος. Φάσματα χαρακτηρισμού επιβεβαίωσαν τη δομή των ληφθέντων πολυαμιδίων.

Οι παράγοντες που εξέτασαν και εντόπισαν ότι επηρεάζουν τον πολυμερισμό, ήταν ο τύπος των ενζύμων, το είδος των διαλυτών και η περιεκτικότητα του διαλύτη σε νερό. Προκειμένου να ελέγξουν τους παράγοντες αυτούς πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων, η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στη συνέχεια.

#### Ενζυμική σύνθεση μέσω της ειδικής αμινόλυσης των εστερικών δεσμών αμινοξέος σε οργανικούς διαλύτες

Νερό σε καθορισμένες ποσότητες προστέθηκε για να διαλύσει τα ένζυμα. Διαλύματα μονομερούς παρασκευάστηκαν ξεχωριστά σε διάφορους διαλύτες.

Σε κάθε διαλύμα μονομερούς προστέθηκαν υδατικά διαλύματα ενζύμου. Ο πολυμερισμός διήρκεσε 48 ώρες στους 37°C υπό ανάδευση. Στη συνέχεια ο διαλύτης και το νερό εξατμίστηκαν υπό κενό και το υπόλειμμα διαλύθηκε σε τριφθοροαιθανόλη (TFE). Ακολούθησε διήθηση για απομάκρυνση του ενζύμου και το διήθημα κατόπιν προστέθηκε σε μεθανόλη, όπου καταβυθίστηκαν ως ίζημα τα πολυαμίδια. Τα τελικά προϊόντα ξηράθηκαν επιμελώς υπό κενό.

#### Ειδικός πολυμερισμός μέσω της ειδικής αμινόλυσης των εστερικών δεσμών αμινοξέος από ένζυμα

Χρησιμοποιώντας υδρολυτικά ένζυμα σε οργανικά μέσα μπορεί να μετατοπιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία ώστε να ευνοείται η σύνθεση έναντι της υδρόλυσης, έτσι ώστε να συνθεθούν εστέρες, πεπτίδια, αμίδια, κλπ. Ένα από τα χαρακτηριστικά της ενζυμικά καταλύμενης αντίδρασης είναι ότι μόνον υλικά με τη συγκεκριμένη δομή μπορούν να εμπλέκονται στην αντίδραση. Με άλλα λόγια, οι ενζυμικές αντιδράσεις προτιμούν συγκεκριμένα υποστρώματα. Η εξειδίκευση ενός ενζύμου για το υπόστρωμά του προκύπτει από τα γεωμετρικά συμπληρωματικά σχήματα. Οι λιπάσες αναγνωρίζουν τον αλειφατικό εστερικό δεσμό και η εφαρμογή των λιπασών στην προετοιμασία αλειφατικών πολυεστέρων έχει μελετηθεί εντατικά. Οι πρωτεάσες είναι γνωστές ως καταλύτες για την υδρόλυση του πεπτιδικού δεσμού και του εστερικού δεσμού του αμινοξέος. Η θέση δέσμευσης της πρωτεάσης αναγνωρίζει την πλευρά της ομάδας του α-αμινοξέος, και το υπόλειμμα σερίνης στο κέντρο αντίδρασης που συνδέονται με την καρβοξυλομάδα για να σχηματίσουν το ενεργοποιημένο από το ένζυμο υπόστρωμα και στη συνέχεια καταλύουν την αντίδραση. Όταν οι πρωτεάσες χρησιμοποιούνται σε οργανικό διαλύτη, τα πολυμερή που περιέχουν α-αμινοξέα φέρουν τη δυνατότητα να συνθεθούν μέσω ενζυμικών οδών.

Οι διαδικασίες ενζυμικής σύνθεσης πολυαμιδίου περιέχουν δύο διεργασίες: (1) σύνθεση δι-αμινοξέος από εστερικά μονομερή (2) ενζυμική αμινόλυση του εστερικού

δεσμού με διαμίνη για να σχηματισθεί το πολυαμίδιο που περιέχει υπολείμματα αμινοξέος.

Τα μονομερή που περιέχουν αμινοξέα συντέθηκαν μέσω της αντίδρασης Scotten-Baumann που διεξάγεται σε οργανικό διαλύτη. Τα λαμβανόμενα ακατέργαστα προϊόντα καταβυθίζονται σε απεσταγμένο νερό για να απομακρυνθεί το υδροχλωρικό άλας τριαιθυλαμίνης.

Ο τελικός καθαρισμός διεξήχθη με ανακρυστάλλωση σε οξικό αιθυλεστέρα, για να ληφθούν καθαρά προϊόντα. Αυτά τα μονομερή περιείχαν εστερικούς δεσμούς αμινοξέος και στα δύο άκρα, που θα μπορούσαν να αναγνωριστούν από πρωτεάσες και να υδρολυθούν.

Τα αποτελέσματα του ενζυμικού πολυμερισμού που καταλύεται από ορισμένες πρωτεάσες απαριθμούνται στον Πίνακα 3.1 [7].

**Πίνακας 3.1:** Βιοσύνθεση πολυαμιδίων που περιλαμβάνουν L-phenylalanine

No.	Αμινο Οξύ	Ένζυμο	Περιεκτικότητα (%)	Απόδοση (%)	$\eta$ (cm <sup>3</sup> /g)
1	Phe	$\alpha$ -CT	4	32.3	32.65
2	Phe	STC	4	14.5	29.76
3	Phe	Thermolysin	4	3.9	15.47
4	Phe	Pepsin	4	12.4	26.73
5	Phe	Papain	4	31.3	30.55
6	Phe	$\alpha$ -CT	2	19.1	26.36
7	Phe	$\alpha$ -CT	6	31.4	33.73
8	Phe	$\alpha$ -CT	8	29.9	33.43
9	Leu	$\alpha$ -CT	4	17.8	22.39
10	Val	$\alpha$ -CT	4	13.6	19.24
11	Blank			<1	

Συνθήκες πολυμερισμού: 37°C, 48 ώρες, διαλύτης χλωροφόρμιο, περιεκτικότητα νερού 5% οργανικού διαλύτη

Η διαφορά των αποδόσεων μεταξύ των διαφορετικών μονομερών ήταν προφανής. Συμπεραίνεται πως ο πολυμερισμός του μονομερούς που προέρχεται από φαινυλαλανίνη έχει το καλύτερο αποτέλεσμα. Για τον πολυμερισμό των άλλων μονομερών, τόσο οι αποδόσεις όσο και το εγγενές ιξώδες ήταν σχετικά χαμηλότερα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την εξειδίκευση του ενζύμου στο υπόστρωμα. Η  $\alpha$ -CT ( $\alpha$ -Chymotrypsin) είναι γνωστό ότι έχει εξειδίκευση σε αμινοξέα με αρωματική πλευρική ομάδα. Δεσμεύει καλά ομόλογες πλευρές με βενζυλομάδες φαινυλαλανίνης, σχηματίζοντας το ενζυμικά-ενεργοποιημένο μονομερές, προωθώντας έτσι την επακόλουθη αμινόλυση του δεσμού ακυλίου-ενζύμου για να σχηματισθεί το πολυαμίδιο. Η λευκίνη και η βαλίνη δεν έχουν αρωματικές ομάδες, έτσι η σύνδεση αυτών με τα μονομερή δεν είναι τόσο σταθερή όσο εκείνη της φαινυλαλανίνης. Ακολούθως, η χαμηλή δραστηριότητα της  $\alpha$ -CT σε αυτά τα υποστρώματα οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις και χαμηλό ιξώδες, υποδεικνύοντας χαμηλό μοριακό βάρος.

Η περιορισμένη διαλυτότητα των λαμβανόμενων πολυαμιδίων περιόρισε την εφαρμογή των γενικών μεθόδων διάλυσης για τη μέτρηση μοριακού βάρους, για παράδειγμα με την GPC ή την πίεση ατμών. Έτσι, τα ιξώδη των πολυαμιδίων

υπολογίστηκαν σε μυρμηκικό οξύ. Δεν υπάρχει κατάλληλη εξίσωση για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους από το εγγενές ιξώδες για αυτού του είδους πολυαμίδια, έτσι για την εκτίμηση του μοριακού βάρους κατά προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε μια σχέση για το νάλον 6,6 χρησιμοποιείται η Εξίσωση (1) [7]:

$$[\eta] = 2.5 + 0.0123M^{0.873}$$

**Εξίσωση (1)**

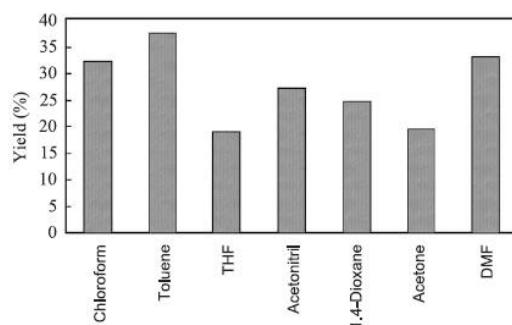
Κι άλλες πρωτεάσες δοκιμάστηκαν επίσης για τον πολυμερισμό πολυαμιδίων που περιλαμβάνουν L-phenylalanine. Η παπαΐνη είναι μία πρωτεάση με ανεκτική εξειδίκευση, μιας και μπορεί να καταλύσει την αντίδραση πολλών αμινοξέων. Το προϊόν του πολυμερισμού καταλυόμενου από παπαΐνη είχε παρόμοια απόδοση και τιμή ιξώδους με εκείνη ενός προϊόντος πολυμερισμού καταλυόμενο από α-CT. Από την άλλη πλευρά, η θερμολυσίνη έδειξε τη χαμηλότερη ενεργότητα στον πολυμερισμό.

Η πεψίνη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την θερμολυσίνη, αλλά, λαμβάνοντας υπόψη την εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα, το ένζυμο αυτό δεν θεωρήθηκε ως ο ειδικός καταλύτης για τον πολυμερισμό του μονομερούς που προέρχεται από φαινυλαλανίνη. Η περιεκτικότητα του ενζύμου επηρέασε την απόδοση της βιοσύνθεσης των πολυαμιδίων.

Η επίδραση του ενζύμου ήταν εμφανής, καθώς όταν δεν χρησιμοποιήθηκε ένζυμο, δεν λήφθηκε πολυμερές. Ακόμα, βρέθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του ενζύμου σε πάνω από 4% δεν οδηγεί σε γραμμική άνοδο της απόδοσης και του ιξώδους.

Όσον αφορά στην επίδραση των διαλυτών οι ενζυμικές αντιδράσεις σε μη υδατικά μέσα βρέθηκε ότι επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του διαλύτη. Η διαφορά κατά την διαδικασία της αντίδρασης κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες που είναι αναμίξιμοι με το νερό είναι προφανής, καθώς στην πρώτη περίπτωση αντιδρώντα και διαλύτης αντέδρασαν σε ένα μονοφασικό σύστημα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση αντέδρασαν ως σύστημα νερό-οργανικός διαλύτης (water-organic) πολλαπλών φάσεων.

Οι επιπτώσεις τους στην απόδοση φαίνονται στο Σχήμα 3.3. για τον πολυμερισμό καταλυόμενο από α-χυμοθρυψίνη μονομερούς που φέρει φαινυλαλανίνη [7].



**Σχήμα 3.3:** Επίδραση διαλυτών στην απόδοση του καταλυόμενου από α-χυμοθρυψίνη πολυμερισμού μονομερούς που φέρει φαινυλαλανίνη. Καταλύτης: α-χυμοθρυψίνη, συνθήκες πολυμερισμού: 37°C, 48 ώρες, περιεκτικότητα νερού:οργανικός διαλύτης 5%

Σε γενικές γραμμές, οι μη αναμιξιμοί στο νερό διαλύτες (χλωροφόρμιο και τολουόλιο) αυξάνουν την απόδοση, ενώ το πιο πολικό DMF δείχνει σχεδόν το ίδιο αποτέλεσμα με αυτούς. Επειδή ο αριθμός των ελεγχθέντων διαλυτών είναι ακόμα μικρός, οι παράγοντες που βρίσκονται πίσω από την παρατηρούμενη αναμιξιμότητα με το νερό δεν είναι ακόμη σαφής. Κατά μέσο όρο, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά μεταξύ των νερό-αναμιξιμων και νερό-μη αναμιξιμων διαλυτών [7].

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα ένζυμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ρόλο του νερού στην μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση (ηλεκτροστατική, δεσμός υδρογόνου, Van der Waals, και υδροφοβική) που βοηθάει στη διατήρηση της διαμόρφωσης του ενζύμου έτσι ώστε να διατηρήσει την καταλυτική του δράση.

Όσον αφορά στην επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό, σύμφωνα με τους Fan et al. [7], ο πολυμερισμός μονομερούς που φέρει φαινυλαλανίνη που καταλύεται από α-χυμοθρυψίνη σε οργανικό διαλύτη απαιτεί λίγο νερό για την κατάλυση.

Όμως, η ύπαρξη του νερού αυξάνει τον κίνδυνο υδρόλυσης του επιθυμητού πολυμερούς, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή απόδοση και χαμηλό αριθμό επαναλαμβανόμενης μονάδας. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό είναι κατά συνέπεια η περιεκτικότητα που διατηρεί την καταλυτική δραστηριότητα με τη χαμηλότερη υδρόλυση.

Η επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό στον πολυμερισμό καταλυόμενο από α-χυμοθρυψίνη μονομερούς που φέρει φαινυλαλανίνη δείχνεται στον Πίνακα 3.2 [7].

**Πίνακας 3.2:** Βιοσύνθεση πολυαμιδίου που περιλαμβάνει L-phenylalanine

No.	Αμινο Οξύ	Ένζυμο	Περιεκτικότητα (%)	Νερό (%)	Απόδοση (%)
1	Phe	$\alpha$ -CT	4	0	13.7
2	Phe	$\alpha$ -CT	4	3	21.1
3	Phe	$\alpha$ -CT	4	5	32.3
4	Phe	$\alpha$ -CT	4	10	28.0

Συνθήκες πολυμερισμού: 37°C, 48 ώρες, διαλύτης χλωροφόρμιο

Η αναστολή της  $\alpha$ -CT στο σύστημα χωρίς την προσθήκη νερού δείχνει επίσης κάποιο βαθμό δραστηριότητας και λαμβάνεται απόδοση περίπου 14%. Το ένζυμο μπορεί να προσροφήσει λίγο νερό (bonded water) κατά την αποθήκευση, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα της επιφάνειάς του. Αυτή η μικρή ποσότητα προσροφημένου νερού φαίνεται πως είχε την ικανότητα να κρατήσει το ένζυμο καταλυτικά ενεργό. Με διάλυση του ενζύμου σε νερό εκ των προτέρων αυξήθηκε η απόδοση. Όμως, η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό επιτάχυνε την υδρόλυση, οπότε ο πολυμερισμός με 10% περιεκτικότητα σε νερό οδήγησε σε απόδοση λίγο χαμηλότερη από εκείνη του πολυμερισμού με περιεκτικότητα 5% σε νερό [7].

### 3.4.2 *Candida antarctica* λιπάση B (Novozym 435)

Τα πολυαμίδια εμφανίζουν βελτιωμένες της φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις πολυολεφίνες και τους πολυεστέρες λόγω των ειδικά κατευθυνόμενων ενδο-αλύσου δεσμών υδρογόνου και των σημαντικά ενισχυμένων σημείων τήξης. Τα νάυλον μπορούν να συνθεθούν με διάφορους τρόπους, για παράδειγμα σε εργαστηριακή κλίμακα, η πολυσυμπύκνωση διεπιφάνειας μεταξύ εξαμεθυλενοδιαμίνης (HMD) και διγλωριδίου του αδιπικού οξέος (adipoyl chloride) σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί σε νάυλον-6,6. Βιομηχανικά, παράγεται συνήθως με αντίδραση αδιπικού οξέος με εξαμεθυλενοδιαμίνη σε υψηλότερες θερμοκρασίας (> 210°C).

Το δεύτερο πιο σημαντικό πολυαμίδιο, το νάυλον-6 συχνά σχηματίζεται με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP) της ε-καπρολακτάμης. Την τελευταία δεκαετία, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τον ενζυμικό πολυμερισμό ως μια νέα συνθετική διαδικασία για την παραγωγή πολυμερών. Η *in vitro* σύνθεση των πολυμερών μέσω ενζυμικής κατάλυσης παρέχει μια καινοτόμο συνθετική προσέγγιση για την παραγωγή χρήσιμων πολυμερών, τα περισσότερα από τα οποία είναι πολύ περίπλοκο να συντίθενται χρησιμοποιώντας συμβατικούς χημικούς καταλύτες.

Επιπλέον, οι ενζυμικοί πολυμερισμοί μπορούν να εκτελούνται υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης χωρίς τη χρήση τοξικών αντιδραστηρίων. Ως εκ τούτου, οι *in vitro* ενζυμικές συνθέσεις των πολυμερών μέσω μη βιοσυνθετικών οδών αναγνωρίζονται ως ένας νέος χώρος της ακριβούς σύνθεσης πολυμερούς παρέχοντας ταυτόχρονα μια νέα προσέγγιση για να επιτευχθεί πράσινη χημική τεχνολογία [8].

Τα ένζυμα, ιδιαίτερα οι λιπάσες, είναι γνωστά για το χαμηλό κόστος τους και την μεγάλη ανοχή προς ένα ευρύ φάσμα μη φυσικών υποστρωμάτων. Πολλά ένζυμα απαιτούν ένα πλήρες κέλυφος ενυδάτωσης για να είναι ενεργά, ωστόσο η ακινητοποιημένη *Candida antarctica* λιπάση B (Novozym 435) είναι γνωστή ως εξαίρεση διότι διατηρεί τη δραστηριότητά της κατά τη ξήρανση σε πεντοξειδίο του φωσφόρου.

Εκτελώντας μη υδρολυτικές αντιδράσεις στην σύνθεση πολυμερούς με λιπάσες παρουσία μικρών ποσοτήτων νερού, προκειμένου να διατηρείται ή να βελτιώνεται η ενεργότητα, οδηγείται σχεδόν πάντα σε υδρολυτικές πλευρικές αντιδράσεις. Έχει επίσης αναφερθεί η χρήση της λιπάσης κάτω από ακραίες συνθήκες αντίδρασης, όπως υψηλή πίεση (10 MPa) και θερμοκρασία (150°C) από τους Lozano et al. [11]. Επιπλέον, οι λιπάσες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια σειρά διαφορετικών μέσων αντίδρασης, όπως οργανικοί διαλύτες, ιοντικά υγρά, υπερ κρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (scCO<sub>2</sub>) καθώς και σε ετεροφασικά όπως τα μικρογαλακτώματα.

Ορισμένα πολυαμίδια (π.χ. νάυλον-8,10 και νάυλον-8,13) και μια νέα σειρά πολυμερών, τα πολυεστεραμίδια συντίθενται ως πρότυπες ενώσεις για τη διερεύνηση της ικανότητας των λιπασών να λειτουργούν σωστά σε θερμοκρασίες αντίδρασης μεταξύ 60 και 150°C σε έναν οργανικό διαλύτη (διφαινυλαιθέρα και τολουόλιο).

Οι βιομηχανικές μέθοδοι για την παραγωγή νάυλον είναι περίπλοκες δεδομένου ότι οι θερμικές αντιδράσεις αποδόμησης οδηγούν σε κυκλοποίηση, σε απόκλιση από την

στοιχειομετρία ακραίων ομάδων, στην εξέλιξη των αερίων προϊόντων της αποδόμησης, σε διακλαδώσεις και σε ενδεχόμενο ζελάρισμα (gelation).

Αυτές οι χημικές αλλαγές έχουν επιβλαβή επίδραση στην ποιότητα του τελικού προϊόντος από την άποψη της επεξεργασίας, των φυσικών ιδιοτήτων, και την παρουσία ανεπιθύμητων προϊόντων αποικοδόμησης στο πολυμερές. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα του να χρησιμοποιείται ένα ένζυμο ως καταλύτης είναι η μείωση της θερμοκρασίας της διαδικασίας παραγωγής των νάυλων και τελικά την αποφυγή της ανεπιθύμητης θερμικής αποικοδόμησης [8].

Μεγάλο μέρος των εργασιών που πραγματοποιούνται σχετικά με πολυμερισμό που καταλύεται από λιπάση χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυεστέρων από τρεις διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού, όπως α) πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτονών, β) πολυσυμπύκνωση δικαρβοξυλικών οξέων ή παραγώγων τους με διόλες, και γ) πολυσυμπύκνωση των υδροξυοξέων ή των εστέρων τους. Για παράδειγμα, η πολυσυμπύκνωση ηλεκτρικού διμεθυλεστέρα (dimethyl succinate) και 1,6-εξανοδιόλης σε τολουόλιο που καταλύεται από λιπάση δίδει  $M_n$  μεταξύ 300 και 3000  $g\ mol^{-1}$ . Εφαρμόζοντας κενό μετατοπίζεται η ισορροπία προς το πολυμερές για τον καταλυόμενο από λιπάση πολυμερισμό σεβακικού οξέος ή του αντίστοιχου αιθυλεστέρα με την 1,4-βουτανοδιόλη σε διφαινυλαιθέρα ή βερατρόλη αν και απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα αντίδρασης (> 1 εβδομάδα). Η λιπάση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την κατάλυση αμινόλυσης για την παρασκευή διαφόρων αμιδίων καθώς και ασύμμετρης διάσπασης εστέρων, αμινών και αμινοαλκοολών σε οργανικούς διαλύτες.

Πρόσφατα, αναφέρθηκε η καταλυόμενη από λιπάση αμιδίωση λακτονών μέσω του προϊόντος υδρόλυσης με μία σειρά αμινών σε υδατικό μινιγαλάκτωμα. Οι Gutman et al. [12] ανέφεραν την ενδομοριακή αμινόλυση αμινοεστέρων που καταλύεται από λιπάση σε οργανικούς διαλύτες για να σχηματίσουν λακτάμες. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν κάποια μη-κυκλοποιημένα oligομερή κατά την παραγωγή μακρο-μεγέθους δισλακτάμες από διαμίνη και διεστέρα [8].

Η καταλυόμενη από το Novozym 435 αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ αδιπικού διμεθυλεστέρα, διαμινοςιλοξάνης και 1,8-οκτανοδιόλης έχει αναφερθεί από τους Sharma et al. [13] για τη σύνθεση πολυεστεραμιδίων οργανοσιλικόνης. Οι Gutman et al. [14] ανέφεραν την καταλυόμενη από λιπάση σύνθεση του υδατοδιαλυτού πολυαμινοαμιδίου και των παραγώγων τους με πολυμερισμό μάζας στους 50-100°C χρησιμοποιώντας διμεθυλεστέρες του (φαινυλο)μαλονικού/ φουμαρικού/ αδιπικού οξέος και διαιθυλενοτριαμίνη/ τριαιθυλενογλυκόλη (triethylene glycol) διαμίνη ως μονομερή [8].

Ωστόσο, στόχος είναι η απόκτηση πολυαμιδίων με υψηλό σημείο τήξης (~130-200°C) και πολυεστεραμιδίων από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μεταξύ διεστέρων με αλκυλοδιαμίνες χρησιμοποιώντας ως καταλύτη ένζυμο. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στους ακόλουθους δύο λόγους: (1) ακόμα και τα μικρά oligομερή έχουν ένα σημείο τήξεως ( $T_m$ ) κοντά στο αντίστοιχο πολυμερές, π.χ. το  $T_m$  του 3-αμιδίου νάυλον-6,6 oligομερούς είναι 236°C έτσι, ενδιάμεσα της αντίδρασης στερεοποιείται πριν αυξηθεί σε μεγάλες αλυσίδες (2) τα πολυαμίδια μπορούν να διαλυθούν μόνο σε ισχυρά όξινο διαλύτες όπως το πυκνό  $H_2SO_4$ , το τριφθοροξικό οξύ, η

εξαφθοροϊσοπροπανόλη, η τετραφθοροεθανόλη και μείγματα διαλυτών μεταλλικών αλάτων (LiCl σε CH<sub>3</sub>OH).

Τα ένζυμα φυσιολογικά χάνουν την καταλυτική τους δράση σε υψηλές θερμοκρασίες και απενεργοποιούνται από όξινους διαλύτες.

Βιβλιογραφικές αναφορές αποκαλύπτουν ότι η δράση της λιπάσης εξαρτάται από το υπόστρωμα, καθώς και από τις συνθήκες της αντίδρασης. Παρόλ' αυτά, η εξάρτηση της καταλυτικής δραστηριότητας της λιπάσης από την θερμοκρασία θα πρέπει να προσδιορίζεται ανεξάρτητα για κάθε σύστημα [8].

Οι Ragurathy et al. [8] παρουσίασαν μεθόδους σύνθεσης δύο και τριών βημάτων για να παραχθούν διαφορετικά πολυαμίδια όπως το PA 8,10, το PA 8,13, το PA 6, 13, και το PA 12, 13 χρησιμοποιώντας την λιπάση Novozym 435 ως βιοκαταλύτη. Ακόμα, κινητικές μελέτες διεξήχθησαν για να αποδειχθούν οι μηχανισμοί των καταλυόμενων από λιπάση αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης μεταξύ 1,8-οκτανοδιαμίνης (DAO) και σεβακικού διαιθυλεστέρα (DES) και να προβλέψουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Τέλος, αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης ενός βήματος διεξήχθησαν μεταξύ των DES και DAO σε διαφορετικές θερμοκρασίες (60-150°C) για τη διερεύνηση της δραστηριότητας του N435 σε διαφορετικές θερμοκρασίες [8]. Οι πειραματικές διαδικασίες καθώς και τα αποτελέσματα της ερευνητικής τους προσπάθειας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

#### 1. Σύνθεση PA 8,10 ενός σταδίου με καταλύτη N435

Ξηρό τολουόλιο ή τολουόλιο με λίγες σταγόνες νερού προστίθεται σε ένα μίγμα από N435, DES, DAO και στην περίπτωση που οι αντιδράσεις εκτελούνται σε ξηρό τολουόλιο το μίγμα προστίθεται σε ξηρά μοριακά κόσκινα. Το μίγμα αναδεύεται στους 60°C για 48 ώρες. Μετά από 48 ώρες, το τολουόλιο απομακρύνεται υπό κενό [8].

#### 2. Ενζυμική σύνθεση PA 8,10 δύο σταδίων

Ξηρός διφαινυλαιθέρας προστίθεται σε ένα μίγμα από N435, DES, DAO και σε ξηρά μοριακά κόσκινα. Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης είναι: 1) 60°C για 20 ώρες σε πίεση 500mmHg πίεση, 2) διαδοχική αύξηση της θερμοκρασίας (στους 90, 100, 110, 120, ή 130°C, αντίστοιχα) σε πίεση 100mmHg για 24 ώρες [8].

#### 3. Ενζυμική σύνθεση PA 8,10 τριών σταδίων

Ξηρός διφαινυλαιθέρας προστίθεται σε ένα μίγμα από N435, DES, DAO και σε ξηρά μοριακά κόσκινα. Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης είναι: 1) 60°C για 20 ώρες σε πίεση 500mmHg, 2) 100°C για 24 ώρες σε πίεση 100mmHg, 3) 110, 120, 130°C (3 ώρες σε κάθε θερμοκρασία) και 150°C για 12 ώρες ακόμη σε πίεση 100mmHg [8].

#### 4. Ενζυμική σύνθεση PA 8,10 τριών σταδίων με ασυνεχές κενό

Εδώ, το κενό πίεσης 100mmHg εφαρμόζεται μόνο για 10 min συνολικά 10 φορές κατά τη διάρκεια του δεύτερου και τρίτου σταδίου του πολυμερισμού [8].

#### 5. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του κυκλικού διεστέρα ETD από το N435



Ένα μίγμα από ξηρό τολουόλιο, N435, ETD (Ethylene tridecanedioate) και ξηρά μοριακά κόσκινα αναδεύεται στους 90°C για 24 h σε ατμόσφαιρα αργού. Μετά από 24 ώρες, το τολουόλιο απομακρύνεται [8].

#### 6. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του PD από το N435

Ένα μίγμα από ξηρό διφαινυλαιθέρα, N435, 1-οξα-2-κυκλοεξανοδεκανόνη PD (15-Pentadecanolide) και ξηρά μοριακά κόσκινα αναδεύεται στους 90°C για 24 ώρες σε ατμόσφαιρα αργού [8].

#### 7. Ενζυμική σύνθεση δύο σταδίων του PA 8,13

Ξηρό τολουόλιο προστίθεται σε ένα μίγμα από N435, ETD, DAO και ξηρά μοριακά κόσκινα και αναδεύονται. Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης είναι: 1) 60°C για 5 ώρες, 2) 80°C για 20 ώρες. Μετά τις αντιδράσεις πολυμερισμού το τολουόλιο απομακρύνεται με εφαρμογή κενού [8].

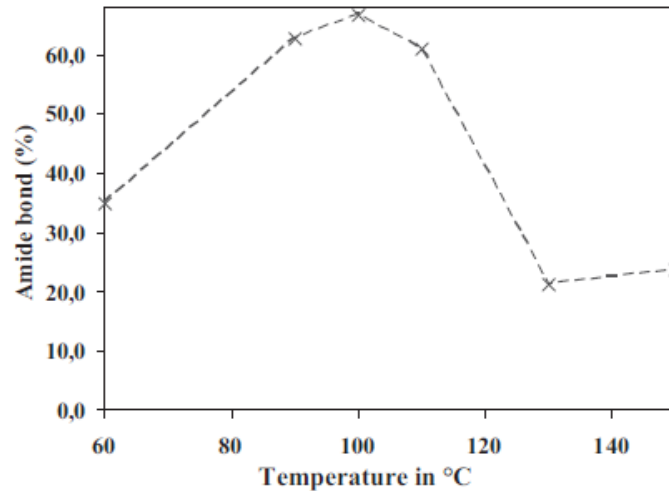
#### 8. Ενζυμική σύνθεση τριών σταδίων των PA 6,13, PA 8,13 και PA 12,13

Ξηρό τολουόλιο προστίθεται σε ένα μίγμα από N435, ETD, DAH/DAO/DADD και ξηρά μοριακά κόσκινα σε φιάλη με συμπυκνωτή αναρροής και το μίγμα αναδεύεται. Οι συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης είναι: 1) 60°C για 5 ώρες, 2) 100°C για 20 ώρες, 3) 110, 120, 130°C (3 ώρες σε κάθε θερμοκρασία) και 140°C για 12 ώρες [8].

#### Επίδραση της θερμοκρασίας στην κατάλυση

Στη βιβλιογραφία, οι αντιδράσεις σχηματισμού πολυμερούς που καταλύονται από N435 αναφέρεται ότι εκτελούνται κατά ανώτατο όριο στους 100°C περίπου. Ωστόσο, μια διαδικασία κινητικής ανάλυσης της rac-1-φαινυλαιθανόλης με προπιονικό βινυλεστέρα αναφέρεται στους 120 και 150°C σε ιοντικά υγρά και σε scCO<sub>2</sub>. Εδώ, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120 στους 150°C οδηγεί σε μία μικρή μόνο μείωση στην ενζυμική δραστηριότητα, αλλά το μέγιστο της εναντιομερικής περιόσεως για την καθαρότητα του προϊόντος παρατηρήθηκε στους 150°C.

Προκειμένου να αποκαλυφθεί το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών με σεβασμό στη μέγιστη ενζυμική δραστηριότητα και στο υψηλότερο μοριακό βάρος, αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης που καταλύονται από N435 σε μόνο ένα βήμα μεταξύ DES και DAO διεξήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 150°C για 24 ώρες με κενό πίεσης 100mmHg με διαλύτη ξηρό διφαινυλαιθέρα. Μεταξύ των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν, η μέγιστη μετατροπή λήφθηκε στους 90-110°C με περίπου 65% μετατροπή εστέρα σε αμιδικούς δεσμούς [8]. (Σχήμα 3.4)



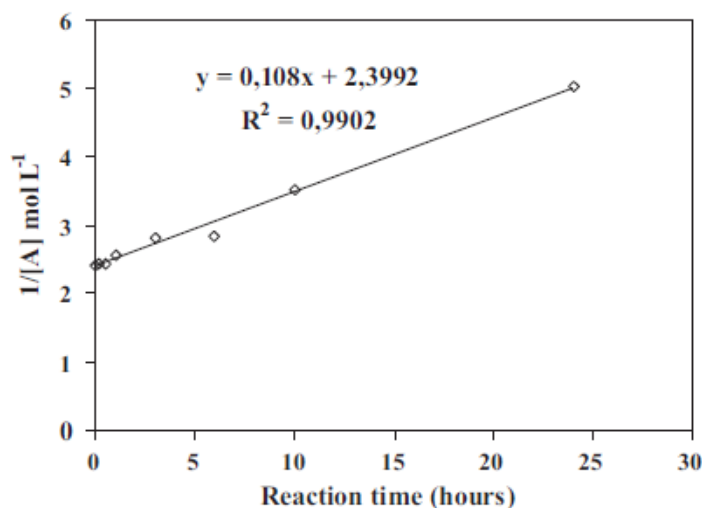
**Σχήμα 3.4:** Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης που καταλύονται από N435 σε μόνο ένα βήμα μεταξύ DES και DAO σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης, σχηματισμός αμιδικών δεσμών

Στους 60°C, το ένζυμο αποδίδει την μετατροπή του 35% εστέρα σε αμιδικούς δεσμούς. Με ενδιαφέρον παρατηρείται ότι ακόμη και στους 150°C, το ένζυμο εξακολουθεί να δείχνει δραστηριότητα με σχηματισμό αμιδικού δεσμού 24%. Ταυτόχρονα, η μη ενζυμική αντίδραση δείχνει σχηματισμό προϊόντος αμιδίου μόνο 4%.

Έτσι, ο σχηματισμός των δεσμών αμιδίου προωθείται σημαντικά από το ένζυμο και όχι από την υψηλή θερμοκρασία. Για να διασφαλιστεί περαιτέρω ότι η καταλυτική δραστηριότητα του N435 διατηρείται έως τους 150°C, διεξήχθησαν μία σειρά από πειράματα ελέγχου. Εδώ, το μίγμα της αντίδρασης με το ένζυμο και τα μονομερή πρώτα αναδεύεται στους 150°C για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα και μετά από ψύξη με υγρό άζωτο αναδεύτηκε στους 100°C για άλλες 24 ώρες. Όλα αυτά τα πειράματα διεξήχθησαν με κενό πίεσης 100mmHg για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων: αιθανόλη και νερό. Χρησιμοποιήθηκε ανάλυση  $^1\text{H}$  NMR για τον υπολογισμό της μετατροπής του εστέρα σε δεσμούς αμιδίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προ-θέρμανση του μίγματος της αντίδρασης στους 150°C πρέπει να οδηγήσει επίσης στο σχηματισμό δεσμών αμιδίου σε έναν ορισμένο βαθμό (μέγιστο: 24% μετά από 24 ώρες θέρμανσης).

Ακόμη, προκατεργάζοντας το ένζυμο έως 6 ώρες στους 150°C χωρίς παρουσία οποιουδήποτε υποστρώματος, το ένζυμο εμφανίζει μία σημαντική καταλυτική δραστηριότητα στους 100°C με σχηματισμό αμιδικού δεσμού περίπου 50%. Αυτό δείχνει ότι το ένζυμο παραμένει ενεργό ακόμη και μετά από επεξεργασία σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία. Η κινητική της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης που καταλύεται από το N435 μεταξύ DES και DAO ερευνήθηκε στους 100°C σε κενό πίεσης 100mmHg. Οι Gross et al.[15] ανέφεραν ότι η κινητική πολυμερισμού PD με τεχνική μάζας ποικίλλει από την πρώτη στη δεύτερη σειρά σε διαφορετικά στάδια της αντίδρασης, δηλαδή 3-13% και 13-40% της κατανάλωσης του μονομερούς, αντιστοίχως. Το γεγονός ότι η συγκέντρωση των πολυμερικών αλυσίδων αυξήθηκε [δηλ. η συγκέντρωση των OH και COOH αυξάνεται] με αυξανόμενη συγκέντρωση μονομερούς (PD) μπορεί να εξηγήσει την αυξημένη ευαισθησία του ρυθμού αντίδρασης για την συγκέντρωση μονομερούς καθώς η αντίδραση προχωρά.

Το διάγραμμα  $1/[A]$  (όπου  $[A]$  είναι ο μέσος όρος της συγκέντρωση των αντιδραστηρίων) συναρτήσει του χρόνου αντιδράσεως εμφανίζει γραμμική εξάρτηση με σταθερό ρυθμό  $k = 0,1077 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (Σχήμα 3.5), που δείχνει καθαρά μία αντίδραση δεύτερης τάξης, σύμφωνα με τα πειράματα των Gross et al.[15] σε υψηλή μετατροπή μονομερούς [8].



**Σχήμα 3.5:** Κινητική μελέτη της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης μεταξύ DES και DAO στους  $100^\circ\text{C}$

Πειράματα NMR κατά τη διάρκεια της κινητικής έρευνας δείχνουν καθαρά ότι κανένα όξινο προϊόν (απουσία σήματος στα 2,6 ppm) δε σχηματίζεται κατά την διάρκεια της πορείας της αντίδρασης, ως εκ τούτου, η αμίνη προσβάλλει άμεσα το μονομερές (EM) που ενεργοποιείται από το ένζυμο, και δεν υπάρχει καμία εισαγωγή από νερό η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό αντίδρασης για πολυμερισμό που καταλύεται από λιπάση, όπου πρώτα ένα ακυλο-ένζυμο ενδιάμεσο EM σχηματίζεται.

Η έρευνα των Ragurathy et al. [8] οδήγησε στα συμπεράσματα που ακολουθούν.

Ενζυμικές αντιδράσεις ενός σταδίου μεταξύ DES και DAO σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $60-150^\circ\text{C}$ ) με πίεση 100mmHg σε διαλύτη ξηρό διφαινυλαιθέρα οδήγησαν σε υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του ενζύμου στους  $90-110^\circ\text{C}$  (περίπου 65% αμιδικό δεσμό). Απροσδόκητα, ακόμα και στους  $150^\circ\text{C}$ , το ένζυμο δεν χάνει την καταλυτική δραστηριότητα του εντελώς και δείχνει σχηματισμό αμιδικών δεσμών περίπου 22%. Περαιτέρω πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι ακόμα και προκατεργασία του ενζύμου στους  $150^\circ\text{C}$  έως 6 ώρες, δεν ρίχνουν την καταλυτική δραστηριότητα του ενζύμου σημαντικά στους  $100^\circ\text{C}$  και έδειξαν σχηματισμό αμιδικού δεσμού της τάξης του 50%.

Μια κινητική έρευνα μεταξύ των ίδιων μονομερών στους  $100^\circ\text{C}$  έδειξε ότι η αντίδραση αυτή ακολουθεί μια κινητική δεύτερης τάξης και η έναρξη οφείλεται στην πυρηνόφιλη προσβολή από αμίνη. Για να αυξηθεί περαιτέρω το μοριακό βάρος του PA 8,10, μια σειρά από αντιδράσεις δύο σταδίων με χαμηλότερη πίεση και υψηλότερη θερμοκρασία

αντίδρασης αποκαλύπτουν με ανάλυση ακραίων ομάδων καθώς και με ανάλυση GPC ότι το μοριακό βάρος αυξάνεται. Παρόμοιες αντιδράσεις δύο σταδίων με άλλες λιπάσες και μία αντίδραση ελέγχου χωρίς ένζυμο έδειξαν ότι μόνο μικρές ποσότητες αμιδικών δεσμών (4-8% το πολύ) σχηματίζονται υποδεικνύοντας ότι το N435 είναι μακράν το καλύτερο ένζυμο που έχει διερευνηθεί.

Χρησιμοποιώντας αντιδράσεις τριών σταδίων με ελαττωμένη πίεση και 400 mg N435 (20% των αντιδραστηρίων), παρατηρήθηκε μετατροπή 97% του εστερικού σε αμιδικούς δεσμούς με μοριακό βάρος  $M_n$  από περίπου  $5000 \text{ g mol}^{-1}$  όπως ανιχνεύθηκε από  $^1\text{H NMR}$  και GPC ανάλυση. Μία αντίδραση πολυσυμπύκνωσης τριών σταδίων με διάνοιξη δακτυλίου μεταξύ ETD και DAH/DAO/DADD σε διαλύτη ξηρό τολουόλιο οδήγησε σε μετατροπή > 90% του εστερικού σε αμιδικούς δεσμούς. Μεταξύ των πολυαμιδίων που παράγονται, τα PA 12, PA 13 έχουν το υψηλότερο μοριακό βάρος  $M_n$  πάνω από  $8000 \text{ g mol}^{-1}$  και μία πολυδιασπορά της τάξης του 5,8 [8].

### 3.4.3 Κουτινάσες

Για πρώτη φορά, η σύνθεση των πολυαμιδίων που καταλύεται από την κουτινάση *Fusarium solani pisi* αποτέλεσαι ερευνητική προσπάθεια των E.Stavila et al. [9]. Οι κουτινάσες είναι υδρολυτικά ένζυμα που αποικοδομούν ενώσεις, που περιέχουν πολυεστέρα και εποξυ λιπαρών οξέων ( $C_{16}$  και  $C_{18}$ ). Αυτό το ένζυμο είναι γνωστό ως μια μικρή υδρολάση καρβοξυλικού εστέρα που γεφυρώνει λειτουργικές ιδιότητες μεταξύ λιπασών και εστερασών. Υπάρχουν αναφορές για ενζυμικό πολυμερισμό πολυεστέρων που καταλύεται από την κουτινάση *Humicola insolens* [31,32]. Δεν υπάρχουν προηγούμενες αναφορές για σύνθεση πολυμερών που καταλύεται από την *F. solani pisi*. Η πειραματική διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα της εργασίας των E.Stavila et al. [9] δίνονται στη συνέχεια.

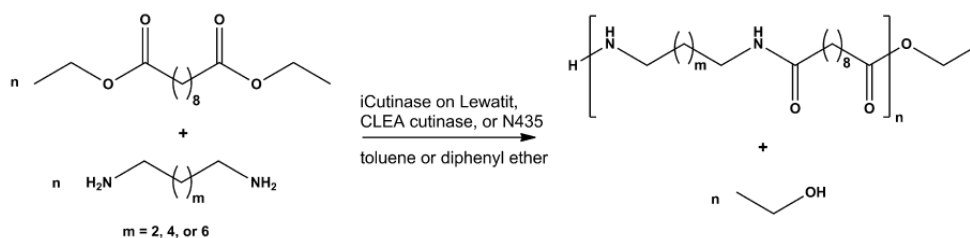
Όπως η CALB, η κουτινάση *F. solani pisi* ανήκει στην a/b οικογένεια υδρολασών.

Είναι γνωστό, ότι το ενεργό κέντρο αυτού του ενζύμου δεν καλύπτεται και συνεπώς οι κουτινάσες *F. solani pisi* δεν παρουσιάζουν διεπιφανειακή ενεργοποίηση, όπως ακριβώς η CALB.

Προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή στη θερμοκρασία και η ανοχή προς τους οργανικούς διαλύτες η κουτινάση *F. solani pisi* ακινητοποιείται σε σφαιρίδια Lewatit ή χρησιμοποιείται ως σταυροειδείς δεσμούς αδρανών ενζύμου (cross-linked enzyme aggregates) (CLEA). Χρησιμοποιώντας ένα ακινητοποιημένο ένζυμο του επιτρέπει να διαχωρίζεται από το προϊόν πιο εύκολα από ό,τι ένα ελεύθερο ένζυμο, ελαχιστοποιώντας έτσι την πρωτεϊνική μόλυνση του προϊόντος.

Οι ενζυμικοί πολυμερισμοί του σεβακικού διαιθυλεστέρα και των αλειφατικών διαμινών ( $C_4$ ,  $C_6$  και  $C_8$ ) καταλύονται από ακινητοποιημένη κουτινάση *F. solani pisi* σε σφαιρίδια Lewatit ή όπως παρουσιάζονται οι CLEA κουτινάσες.

Η γενική αντίδραση απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6. Η ίδια αντίδραση εκτελείται επίσης χρησιμοποιώντας N435 για να προσδιοριστεί αν η κουτινάση εμφανίζει καταλυτική δράση στην σύνθεση πολυαμιδίων, όπως αυτή του N435 [9].



**Σχήμα 3.6:** Πολυσυμπύκνωση σεβακικού διαιθυλεστέρα και διαμινών που καταλύεται από i-κουτινάση σε Lewatit, κουτινάση CLEA ή N435

Οι E.Stavila et al. [9] προσπάθησαν να συνθέσουν τα πολυαμίδια PA 4,10, PA 6,10, και PA 8,10 μέσω των ακόλουθων συνθηκών αντίδρασης:

1. Ενζυμική σύνθεση ενός σταδίου προς παραγωγή των PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10 με διαλύτη τολουόλιο

Ξηρό τολουόλιο προστίθεται σε ένα μίγμα από ακινητοποιημένα ένζυμα (i-κουτινάση σε Lewatit, CLEA κουτινάση ή N435), σεβακικού διαιθυλεστέρα, διαμίνες και ξηρά μοριακά κόσκινα. Το μίγμα αναδεύεται στους 70°C για 96 ώρες, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου [9].

2. Ενζυμική σύνθεση δύο σταδίων προς παραγωγή των PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10 με διαλύτη διφαινυλαιθέρα

Ξηρός διφαινυλαιθέρας προστίθεται σε ένα μίγμα από ακινητοποιημένα ένζυμα (i-κουτινάση σε Lewatit, CLEA κουτινάση ή N435), σεβακικού διαιθυλεστέρα, διαμίνες και ξηρά μοριακά κόσκινα. Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης διεξάγεται στους 70°C για 20 ώρες σε πίεση 500mmHg, και το επόμενο στάδιο διεξάγεται μειώνοντας την πίεση στα 100mmHg για 24 ώρες [9].

3. Αντιδράσεις ελέγχου για ενζυμική σύνθεση PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10

Ως αντιδράσεις ελέγχου, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις ενός σταδίου και δύο σταδίων των PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10 χωρίς την προσθήκη ενζύμων. Οι αντιδράσεις ελέγχου διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες σεβακικού διαιθυλεστέρα και διαμίνες όπως στις αντιδράσεις ενός σταδίου και δύο σταδίων [9].

Σύμφωνα με την αναφορά των E.Stavila et al. [9] η πολυσυμπύκνωση σεβακικού διαιθυλεστέρα και διαμινών (1,4-βουτανδιαμίνη, 1,6-εξανδιαμίνη, 1,8-οκτανδιαμίνη) καταλύεται από κουτινάση F. Solani pisi. Η πολυσυμπύκνωση σεβακικού διαιθυλεστέρα και 1,8-οκτανδιαμίνης καταλύομενη από N435 είχε επιτευχθεί στο παρελθόν. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια συγκρίνεται η καταλυτική δραστηριότητα της κουτινάσης (ακινητοποιημένη σε Lewatit σφαιρίδια ή CLEA κουτινάση) με αυτή του N435 στην πολυσυμπύκνωση σεβακικού διαιθυλεστέρα και διαμινών. Η πολυσυμπύκνωση διεξάγεται στους 70°C, διότι απεδείχθη ότι είναι η βέλτιστη θερμοκρασία για σύνθεση καταλύομενη από κουτινάση. Η αντίδραση εκτελείται για τέσσερις ημέρες επειδή οι αντιδράσεις που καταλύονται από κουτινάση-ακινητοποιημένη σε Lewatit σφαιρίδια δεν οδηγούν σε PA 4,10, PA 6,10, όταν η αντίδραση διεξάγεται για λιγότερο από 4 ημέρες. Επιπλέον, η i-κουτινάση σε Lewatit σφαιρίδια μετά από 4 ημέρες υπό ανάδευση σε τολουόλιο εξακολουθεί να διατηρεί την

καταλυτική της δράση. Επιπρόσθετα, η αντίδραση διεξάγεται με την προσθήκη μοριακών κόσκινων και φέρον άζωτο για να μειώσει την υδρόλυση, λόγω της παρουσίας του νερού στην αντίδραση.

Στην αντίδραση ελέγχου χωρίς ένζυμο, δεν σχηματίζεται πολυαμίδιο μετά από 4 ημέρες στους 70°C, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο σχηματισμός πολυαμιδίου οφείλεται στην καταλυτική δράση των ενζύμων (κουτινάση ή CALB).

Η μετατροπή του μονομερούς υπολογίστηκε από <sup>1</sup>H NMR (σχηματισμός αμιδικών δεσμών) του μίγματος της αντίδρασης μετά από 4 ημέρες αντίδρασης. Η υψηλότερη μετατροπή μονομερούς επιτεύχθηκε για πολυσυμπύκνωση καταλυόμενη από κουτινάση CLEA, έως και 56% και έως και 53% στην σύνθεση του PA 8, 10 και του PA 6,10, αντίστοιχα.

Η χαμηλότερη μετατροπή μονομερούς ελήφθη στην πολυσυμπύκνωση που καταλύεται από i-κουτινάση σε Lewatit. Η i-κουτινάση σε Lewatit, η κουτινάση CLEA, και το N435 που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την σύνθεση έδειξαν καλύτερη καταλυτική δράση στις διαμίνες μακράς αλυσίδας (C8> C6> C4). Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές οι οποίες έδειξαν ότι η κουτινάση και η CALB κατέχουν υψηλότερη καταλυτική δράση σε μακράς αλυσίδας διόλες.

Στα <sup>1</sup>H NMR φάσματα των μιγμάτων της αντίδρασης μετά από 4 ημέρες αντίδραση παρατηρείται μια κορυφή οξέος. Το προϊόν οξέος παρατηρήθηκε σε όλες τις αντιδράσεις ενός σταδίου μεταξύ διαιθυλ σεβακικού οξέος και διαφορετικών διαμινών και είναι πιθανόν να σχηματίζεται λόγω της παρουσίας του νερού, η οποία οδηγεί σε υδρόλυση κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων.

Κινητικές μελέτες της πολυσυμπύκνωσης μεταξύ DES και DAO, και πολυσυμπυκνώσεις του DES και HD δείχνουν σαφώς ότι το προϊόν οξέος σχηματίζεται κατά την αντίδραση και όχι από την διαδικασία επεξεργασίας (π.χ. επεξεργασία με διαλύτες, αέρα, κλπ.). Το τολουόλιο και τα μονομερή ξηραίνονται πριν χρησιμοποιηθούν, συνεπώς το νερό πιθανότατα προέρχεται από το ένζυμο που χρησιμοποιείται στην αντίδραση.

Η ανάλυση των φασμάτων <sup>1</sup>H NMR των προϊόντων μετά τον καθαρισμό δείχνει σαφώς ότι τα πολυαμίδια περιέχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικές ακραίες ομάδες αμίνης-εστέρα και ακραίες ομάδες αμίνης-οξέος.

Η ανάλυση των ακραίων ομάδων και ο μέγιστος βαθμός πολυμερισμού (DP<sub>max</sub>) των νάυλων διεξήχθη με MALDI-ToF μετρήσεις. Τρεις διαφορετικές ακραίες ομάδες ανιχνεύθηκαν από την MALDI-ToF: αμίνης-αμίνης, αμίνης-εστέρα και αμίνης-οξέος. Εστέρα-εστέρα και κυκλικές ακραίες ομάδες δεν παρατηρήθηκαν στα φάσματα MALDI-ToF των PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10 που καταλύονται από i-κουτινάση σε Lewatit, κουτινάση CLEA ή N435.

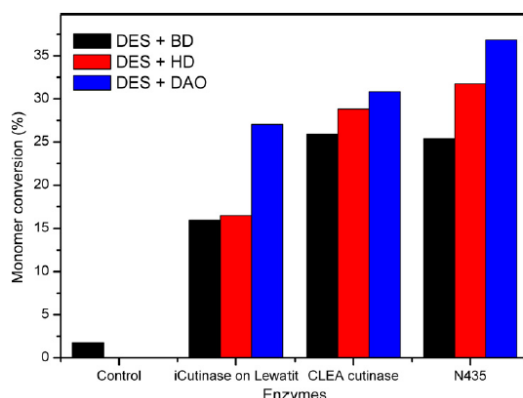
Στη σύνθεση του PA 8,10 που καταλύεται από N435 που πραγματοποιήθηκε στο παρελθόν αποδείχθηκαν πέντε διαφορετικές ακραίες ομάδες του PA 8,10, συμπεριλαμβανομένων των εστέρα-εστέρα και κυκλικών ακραίων ομάδων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, οι εστέρα-εστέρα και οι κυκλικές ακραίες ομάδες

των νάυλων πιθανόν είχαν χαθεί κατά τη διάρκεια καθαρισμού και γι' αυτό δεν ανιχνεύθηκαν.

Οι θερμοκρασίες τήξης των PA 8,10 και PA 6,10 που καταλύονται από κουτινάση CLEA μετρήθηκαν, και τα αποτελέσματα είναι 138,5 και 132,1°C, αντίστοιχα. Δεν παρατηρήθηκε θερμοκρασία τήξης για το PA 4,10 που καταλύεται από κουτινάση CLEA όπως προέκυψε σε περιπτώσεις πολύ μικρής αλυσίδας oligομερών [9].

Όσον αφορά στην αντίδραση δύο σταδίων πραγματοποιήθηκε στους 70°C για 2 ημέρες υπό μειωμένη πίεση. Στη συνέχεια, η πίεση μειώθηκε στα 500mmHg, και μετά από 24 ώρες μειώθηκε περαιτέρω στα 100mmHg, ενώ η θερμοκρασία παρέμεινε η ίδια. Μια αύξηση της θερμοκρασίας στους 100°C μετά τις πρώτες 24 ώρες δεν βελτίωσε την μετατροπή του μονομερούς στην καταλυόμενη από i-κουτινάση σε Lewatit ή από κουτινάση CLEA αντίδραση.

Με τη μείωση της πίεσης, ο σχηματισμός αμιδικού δεσμού παρατηρήθηκε στην αντίδραση ελέγχου μεταξύ DES και BD, με χαμηλή μετατροπή του μονομερούς (~2%). Όταν προστίθενται τα ένζυμα, οι μετατροπές μονομερούς είναι πολύ υψηλότερες από 15%. Έτσι, ο παρατηρούμενος πολυμερισμός οφείλεται μόνο στην δράση του ενζύμου. Επιπλέον, οι αντιδράσεις ελέγχου μεταξύ DES και HD, καθώς και μεταξύ DES και DAO δεν οδήγησαν σε νάυλον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Η υψηλότερη μετατροπή μονομερούς (~37%) ελήφθη στη σύνθεση καταλυόμενη από N435 [9].



**Σχήμα 3.7:** Μετατροπή του μονομερούς στην αντίδραση δύο σταδίων πολυσυμπυκνώσεως (DES) και 1,8-οκτανοδιαμίνης (DAO), DES και 1,6-εξανοδιαμίνης (HD), καθώς και DES και 1,4-βουτανοδιαμίνης (BD)

Όταν χρησιμοποιήθηκε κουτινάση CLEA, η μετατροπή του μονομερούς της αντιδράσεως μεταξύ DES και DAO ήταν 30%. Η αντίδραση υπό ελαττωμένη πίεση για δύο ημέρες οδήγησε σε χαμηλότερη μετατροπή μονομερούς σε σχέση με την αντίδραση υπό κανονική πίεση (αντίδραση ενός σταδίου). Αυτό συμβαίνει επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε τέσσερις ημέρες στην αντίδραση ενός σταδίου, ενώ στην αντίδραση δύο σταδίων πραγματοποιείται μόνο σε 2 ημέρες.

Από την άλλη πλευρά, η μετατροπή του μονομερούς αυξάνεται για τη σύνθεση των πολυαμιδίων που καταλύεται από iCutinase σε Lewatit. Προϊόντα οξέος παρατηρήθηκαν σε όλα τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR των μιγμάτων αντίδρασης της σύνθεσης πολυαμιδίων καταλυόμενη από i-κουτινάση σε Lewatit, κουτινάση CLEA ή N435. Αυτό είναι το ίδιο αποτέλεσμα όπως της σύνθεσης με αντίδραση ενός σταδίου. Θα μπορούσε να συναχθεί το συμπέρασμα, ότι η μείωση της πίεσης δεν μπορεί να

αφαιρέσει νερό από το ένζυμο εντελώς, έτσι, η υδρόλυση εξακολουθεί να συμβαίνει κατά την διάρκεια της αντίδρασης και καταλήγει σε προϊόν με ακραία ομάδα αμίνης-οξέος.

Οι μέγιστοι βαθμοί πολυμερισμού ( $DP_{max}$ ) των πολυαμιδίων που συντίθενται τόσο στις αντιδράσεις ενός όσο και στις αντιδράσεις δύο σταδίων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.3. Η μειωμένη πίεση στην αντίδραση δύο σταδίων οδηγεί σε αύξηση της  $DP_{max}$  των πολυαμιδίων σε σύγκριση με την  $DP_{max}$  των πολυαμιδίων που συντίθενται στην αντίδραση ενός σταδίου. Γίνεται φανερό, ότι τα υψηλότερα  $DP_{max}$  μπορούν να επιτευχθούν λόγω της απομάκρυνσης της αιθανόλης ως παραπροϊόντα με μείωση της πίεσης στην αντίδραση. Υπό μειωμένη πίεση, η κουτινάση CLEA παρουσίασε ελαφρώς καλύτερη καταλυτική δράση από το N435. Ειδικά στην σύνθεση του PA 8,10, επιτεύχθηκε το υψηλότερο  $DP_{max}$ , έως και 16, χρησιμοποιώντας κουτινάση CLEA ως καταλύτη [9].

**Πίνακας 3.3:** Μέγιστοι βαθμοί πολυμερισμού ( $DP_{max}$ ) των PA 4,10, PA 6,10 και PA 8,10 [9]

Πολυαμίδιο	Βιοκαταλύτης	$DP_{max}$ αντίδρασης ενός σταδίου (MALDI)	$DP_{max}$ αντίδρασης δύο σταδίων (MALDI)
PA 4,10	i-κουτινάση σε Lewatit	-	4
	κουτινάση CLEA	4	8
	N435	5	8
PA 6,10	i-κουτινάση σε Lewatit	-	5
	κουτινάση CLEA	8	11
	N435	7	10
PA 8,10	i-κουτινάση σε Lewatit	5	5
	κουτινάση CLEA	13	16
	N435	12	12

(-): δεν μετρήθηκε δείγμα

### 3.5 Ενζυμική σύνθεση πολυεστεραμιδίων

Συνεχής προσπάθεια γίνεται για να μειωθεί η εξάρτηση από το πετρέλαιο ως πρώτη ύλη μονομερών/πολυμερών, λόγω των εξαντλημένων αποθεμάτων του και περιβαλλοντικών παραμέτρων. Ως εναλλακτική λύση, τα πολυμερή συντίθενται ή ανακτώνται από ανανεώσιμες πηγές σύμφωνα με τον Nayak [16] και τους Ahmad et al. [17]. Τα σπορέλαια προσφέρουν τεράστιες δυνατότητες για τη σύνθεση νέων πολυμερών από αυτά. Πολυμερή που συντίθενται από σπορέλαια, περιλαμβάνουν αλκίδια, πολυεποξεία (polyepoxies) σύμφωνα με τους Ashraf et al. [18], πολυουρεθάνες σύμφωνα με τον Petrovic [19], πολυεστεραμίδια, πολυ (αμινο αμίδια) σύμφωνα με τους Alam et al. [20,21]. Έχουν βρει εφαρμογές ειδικά σε επιχρίσματα και χρώματα [10].

Μερικά από αυτά τα πολυμερή έχουν διερευνηθεί για να βελτιώσουν φυσικές και μηχανικές ιδιότητες εμπορικών πολυμερών όπως του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου, του πολυστυρενίου, της πολυβινυλικής αλκοόλης σύμφωνα με τους Ashraf et al. [22] και άλλων. Το ακόρεστο στις αλυσίδες αυτών των λαδιών έχει αξιοποιηθεί για την απόκτηση τροποποιημένων πολυεποξείων (polyepoxies) και τροποποιημένων



πολυεστεραμιδίων για εφαρμογές σε επιχρίσματα και χρώματα σύμφωνα με τους Sharmin et al. [23]. Τα σπορέλαια έχουν μετατραπεί σε λιπαρές αμίδιο διόλες και οι δύο ομάδες υδροξυλίου έχουν χρησιμοποιηθεί για να συνθέσουν πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεστεραμίδια σύμφωνα με τους Alam et al. [24], πολυαμίδια και άλλα πολυμερή σύμφωνα με τους Shende et al. [25,26] και τους Sharma και Kundu [27] [10].

Τα επιχρίσματα που βασίζονται στα παραπάνω πολυμερή έχει βρεθεί ότι είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στη διάβρωση. Η πυριδίνη και τα παράγωγά της έχουν χρησιμοποιηθεί ως αναστολείς διάβρωσης στο πεδίο των επιχρισμάτων προστατευτικών της διάβρωσης σύμφωνα με τους Ogretir et al. [28] και τους Alam et al. [29]. Η πυριδίνη χρησιμοποιείται εκτενώς στην παρασκευή ενώσεων συντονισμού και καταλύτη. Η παρουσία του αζώτου στον αρωματικό δακτύλιο εξουσιοδοτεί καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα το οποίο βελτιώνει τις φυσικομηχανικές και χημικές ιδιότητες αντοχής των μεμβρανών. Το 2,6-δικαρβοξυλικό οξύ πυριδίνης χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση πολυεστεραμιδίου σύμφωνα με τους Chevallier et al. [30]. Τα επιχρίσματα που κατασκευάζονται από δικαρβοξυλικό οξύ πυριδίνης αναμένεται να ενισχύσουν αντιδιαβρωτικά χαρακτηριστικά.

Με κριτήριο τα παραπάνω, έχει συντεθεί πρώτα λιπαρή αμίδιο διόλη από το λινέλαιο και περαιτέρω τροποποίησή της με δικαρβοξυλικό οξύ πυριδίνης, για να ακολουθήσει πυριδίνη-λινέλαιο πολυεστεραμίδιο (Py-PEA) [10].

### 1.5.1 Ενζυμική σύνθεση πολυεστεραμιδίων τριών σταδίων

Οι Ragupathy et al. [8] στην εργασία τους πρότειναν μια πειραματική διαδικασία τριών σταδίων προς σύνθεση πολυεστεραμιδίων με την χρήση της λιπάσης N435 ως βιοκαταλύτη. Στο πρώτο στάδιο, ένας από τους συνδυασμούς μονομερών που ακολουθούν: 1) 1-οξά-2-κυκλοεξαδεκανόνη (15-pentadecanolide (PD)) και 1,8-οκτανοδιαμίνη (DAO), 2) PD και 1,12-δωδεκανοδιαμίνη (DADD) και 3) PD, DAO και DADD, ξηρά μοριακά κόσκινα και N435 αναμιγνύονται και αναδεύονται με ξηρό διφαινυλαιθέρα στους 90°C για 20 ώρες. Σε ένα δεύτερο στάδιο το άλλο συν-μονομερές, DES και το N435 προστίθενται στο αντιδρών μίγμα. Η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται στους 110°C για ακόμα 24 ώρες. Σε ένα τρίτο στάδιο, η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται επιπλέον στους 120°C για 3 ώρες και στους 130°C για 12 ώρες σε πίεση 100mmHg για 12 ώρες [8].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8, τα πολυεστεραμίδια συντίθενται σε τρία στάδια χρησιμοποιώντας ένζυμο N435 ως καταλύτη. Σε πρώτο στάδιο, ίση μολαρική αναλογία PD και διαμίνης αναμιγνύονται με ένζυμο N435 και ξηρό διφαινυλαιθέρα και αναδεύονται στους 90°C για 20 ώρες. Οι αναλύσεις <sup>1</sup>H NMR σε d-TFA μετά το πρώτο βήμα δείχνουν ότι το επικρατέστερο προϊόν είναι το αμιδικό προϊόν (N-δωδεκυλαμινο-15-υδροξυπενταδε-κανούλαμίδιο). Επιπρόσθετα, το φάσμα <sup>1</sup>H NMR δείχνει την ύπαρξη μιας μικρής ποσότητας είτε μη αντιδρώντος PD είτε πολυεστέρα. Σε ένα δεύτερο στάδιο, προστίθεται το άλλο συν-μονομερές, το DES και επιπλέον N435 και η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται στους 110°C για ακόμα 24 ώρες. Η ανάλυση <sup>1</sup>H NMR μετά από αυτό το βήμα επιβεβαιώνει την ποσοτική μετατροπή της αμίνης σε αμίδιο και το προϊόν δείχνει ενεργές ακόμα –OH και –COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ακραίες ομάδες. Στο τρίτο βήμα, μια περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 120°C (3 ώρες) και

έπειτα στους 130°C (12 ώρες) με πίεση 100mmHg δίνει τη δυνατότητα στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης ανάμεσα στις δυο αυτές ακραίες ομάδες, να οδηγηθούν σε πολυεστεραμίδια [8].

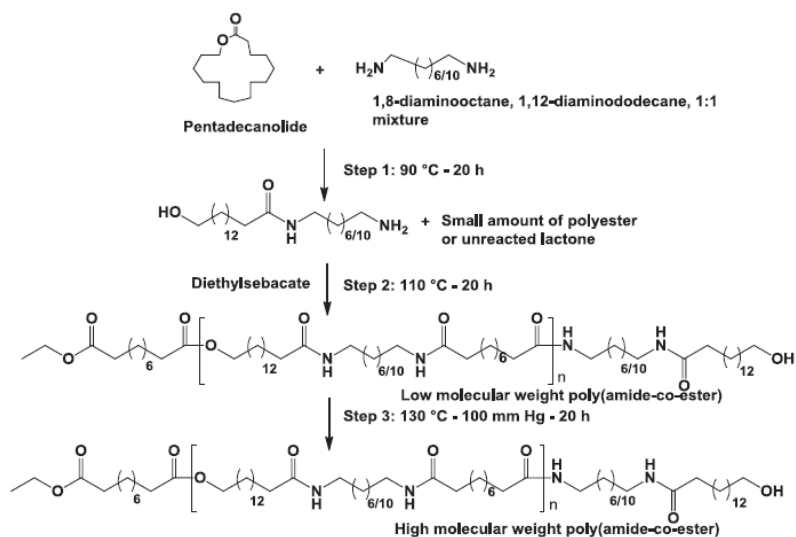
Τρία πολυεστεραμίδια συνθέτονται χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους συνδυασμούς μονομερών: 1) PD, DAO και DES, 2) PD, DADD και DES και 3) PD, DAO, DADD και DES [8].

Η ανάλυση ακραίων ομάδων από τις μετρήσεις του  $^1\text{H}$  NMR δείχνουν ότι το συμπολυμερές που συντίθεται χρησιμοποιώντας και τις δύο διαμίνες (DAO και DADD) ως συν-μονομερές, αποδίδει τα υψηλότερα μοριακά βάρη πολυεστεραμιδίου με  $M_n = 17,550 \text{ g mol}^{-1}$ . Η ανάλυση ακραίων ομάδων του NMR του συμπολυμερούς συντίθεται με DADD ως συν-μονομερές εμφανίζει μοριακό βάρος  $M_n = 12,930 \text{ g mol}^{-1}$ . Σε αντίθεση, το συμπολυμερές που συντίθεται χρησιμοποιώντας DAO ως συν-μονομερές αποδίδει χαμηλά μοριακά βάρη πολυμερούς με  $M_n = 2050 \text{ g mol}^{-1}$ . Τα πολυμερή δεν είναι διαλυτά σε κοινούς διαλύτες. Καθαρά πολυαμίδια και πολυεστέρες παρουσιάζουν σημεία τήξης ( $T_m$ ) στους 200 και 94°C αντίστοιχα. Τα πολυεστεραμίδια, τα οποία συντίθενται χρησιμοποιώντας DAO ως συν-μονομερές παρουσιάζουν  $T_m$  στους 164°C, ενώ τα συμπολυμερή που παράγονται από DADD παρουσιάζουν  $T_m$  στους 153°C. Το συμπολυμερές που λαμβάνεται από τις δύο διαμίνες παρουσιάζει μια κύρια ενδόθερμη κορυφή στους 134°C. Επιπρόσθετα, συμπολυμερή που συντίθενται χρησιμοποιώντας είτε DAO είτε DADD παρουσιάζουν μια επιπλέον χαμηλή κορυφή γύρω στους 120°C ενώ συμπολυμερή που παράγονται μέσω των δύο διαμινών παρουσιάζουν μια επιπλέον κορυφή τήξης γύρω στους 95°C.

Η συμπεριφορά στη θερμική αποικοδόμηση των πολυεστεραμιδίων συγκρίνεται με αυτή του PA 8,10 και της PD. Όλα αυτά τα πολυμερή παρουσιάζουν θερμοκρασία αποικοδόμησης ακριβώς γύρω στους 430-460°C [8].

Το πολυαμίδιο έχει μια σχετικά υψηλότερη θερμοκρασία αποικοδόμησης (460°C), ενώ ο πολυεστέρας έχει μία σχετικά χαμηλότερη θερμοκρασία αποικοδόμησης (430°C). Τα πολυεστεραμίδια κατέχουν μια ενδιάμεση θερμοκρασία αποικοδόμησης στους 450°C. Επιπλέον, ο πολυεστέρας και τα πολυεστεραμίδια έχουν ένα μικρό βήμα αποικοδόμησης (1-3% κ.β.) περίπου στους 160 και 230°C, αντίστοιχα.

Αυτό θα μπορούσε να είναι λόγω της μη καταλυτικής θερμικής εστεροποίησης μεταξύ των ακραίων ομάδων (-OH και -COOH) του πολυμερούς που οδηγεί στην απώλεια των παγιδευμένων διαλυτών, δηλαδή διφαινυλαιθέρα/μεθανόλης/τριφθοροξικού οξέος, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και του καθαρισμού [8].



**Σχήμα 3.8:** Σύνθεση πολυεστεραμιδίων με πολυμερισμό τριών βημάτων που καταλύεται από N435

### 3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Gross R. A, Kumar A, Kalra B. Polymer Synthesis by In Vitro Enzyme catalysis, *Chem. Rev.* **2001**; 101: 2097-2124
2. Alberts B, Bray D, Hopkin K, Johnson A, Lewis J, Martin, Raff, Keith, Roberts, Walter P, Βασικές Αρχές Κυτταρικής Βιολογίας, Τόμος I, Β' Έκδοση, Ιατρικές Εκδόσεις Πασχαλίδη, Αθήνα **2006**
3. Bastioli C. Handbook of biodegradable polymers, *Rapra Technology Limited.* **2005**
4. Encyclopedia of polymer science and technology, Engineering Thermoplastics Overview. J. Wiley & Sons, New Jersey, **1985**
5. Kobayashi S, Uyama H. Enzymatic polymerization. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. **2011**; 2: 328-364
6. Βουγιούκα Σ, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **2012**, σελ. 100-104
7. Fan Y, Chen G, Tanaka J, Tateishi T. Biosynthesis of polyamides containing amino acid residues through the specific aminolysis of amino acid ester derivatives. *Materials Science & Engineering C.* **2004**; 24: 791-796
8. Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic.* **2012**; 76: 94-105
9. Stavila E, Arsyi R.Z, Petrović D.M, Loos K. Fusarium solani pisi Cutinase-catalyzed synthesis of polyamides. *European Polymer Journal.* **2013**; 49: 834-842
10. Alam M, Al-Aandis Naser. Synthesis and Characterization of poly(styrene-co-maleic anhydride) modified pyridine polyesteramide coating from sustainable resource. *Pigment & Resin Technology,* **2012**; 41: 20-24
11. Lozano P, Diego T.D, Carrie D, Vaultier M, Iborra J.L. Biotechnol. Prog. **2003**; 19: 380-382

12. Gutman A.L, Meyer E, Yue X, Abell C, Tetrahedron Lett. **1992**; 33: 3943
13. Sharma B, Azim A, Azim H, Gross R.A, Zini E, Focarete M.L, Scandola M. *Macromolecules*. **2007**; 40: 7919
14. Gu Q.-M, Maslanka W.W, Cheng H.N. ACS Symp. Ser. **2008**; 999: 309
15. Gross R.A, Kumar A, Kalra B. *Chem. Rev.* **2001**; 101: 2097
16. Nayak P.L. Natural oil-based polymers: opportunities and Challenges. *J. Macromol. Sci. Chem. Phys.* **2000**; 40: 1-21
17. Ahmad S, Ashraf S.M, Sharmin E, Nazir M, Alam M. Studies on new polyester amidebutylated melamine formaldehyde based anticorrosive coatings from sustainable resource. *Prog. Org. Coat.* **2005**; 52: 85-91
18. Ashraf, S.M., Ahmad, S., Riaz U, Alam, M, Sharma H.O. Compatibility studies on dehydrated castor oil epoxy blend with poly (methacrylic acid). *J. Macromol. Sci. Part A.* **2005**; 42: 1409-21
19. PetroviC S.Z. Polyurethane from vegetable oils. *Polym. Rev.* **2008**; 48: 109-55
20. Alam M, Ray A.R, Ahmad S. Synthesis and characterization of poly (esteramide-urethane) from linseed oil as anticorrosive coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009a**; 114: 3268-73
21. Alam M, Ray A.R, Ashraf S.M, Ahmad S. Synthesis, Characterization and performance of amine modified linseed oil fatty amide coatings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009b**; 86: 573-80
22. Ashraf S.M, Ahmad S, Riaz U, Alam M, Sharma H.O. Investigation of miscibility of linseed oil epoxy with poly(vinyl alcohol). *J. Macromol. Sci. Part A.* **2007**; 44: 1115-20
23. Sharmin E, Alam M.S, Philip R.K, Ahmad S. Linseed amide diol/DGEBA epoxy blends for coating application: preparation, characterization, ageing studies and coating properties. *Prog. Org. Coat.* **2010**; 67: 170-9
24. Alam M, Sharmin E, Ashraf S.M, Ahmad S. Newly developed urethane modified polyetheramide-based anticorrosive coatings from sustainable resource. *Prog. Org. Coat.* **2004**; 50: 224-30
25. Shende P.G, Dahade S.B, Phalke Y.D. Preparation and characterization of linseed oil modified polyesteramide resins for surface coatings. *Pigment & Resin Technology.* **2004**; 33: 85-90
26. Shende P.G, Jadhav A.B, Dahade S.B. Polyesteramide resins from castor oil and various dibasic acids. *Pigment & Resin Technology.* **2002**; 31: 310-14
27. Sharma V, Kundu P.P. Addition polymers from natural oils – a review. *Prog. Polym. Sci.* **2006**; 31: 983-1008
28. Ogretir C, Mihci B, Bereket G. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *J. Mol. Struct. (Theochem).* **1999**; 488: 223-31
29. Alam M, Ashraf S.M, Ahmad S. Pyridinepoly (urethane ester amide) coatings from linseed oil. *J. Polym. Res.* **2008**; 15: 343-50
30. Chevallier P, Soutif J.C, Brosse C, Guerrero A.R. Poly(amide-ester)s from 2,6-pyridine dicarboxylic acid and ethanolamine derivatives for metal ion complexation. Synthesis via bis(2-oxazoline)-diacid reaction. *Eur. Polym. J.* **1998**; 34: 767-78
31. Hunsen M, Abul A, Xie W, Gross R. Humicola insolens cutinase catalyzed lactone ring-opening polymerizations: kinetic and mechanistic studies. *Biomacromolecules.* **2008**; 9(2): 518–22
32. Feder D, Gross RA. Exploring chain length selectivity in HIC catalyzed polycondensation reactions. *Biomacromolecules.* **2010**; 11(3): 690–697



# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι ανάλυσης πολυαμιδίων

---

### 4.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων που συνθέθηκαν με ενζυμικό πολυμερισμό.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), με την οποία λαμβάνεται το φάσμα κάθε υλικού και ταυτοποιείται βάσει των χαρακτηριστικών κορυφών του. Από τις απορροφήσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπολογίζεται και το μοριακό βάρος της ένωσης.
- Φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometers, FTIR), με την οποία λαμβάνεται το φάσμα κάθε υλικού και ταυτοποιούνται οι χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου καθώς και ολόκληρο το μόριο βάσει των χαρακτηριστικών κορυφών του.
- Ιξωδομετρία διαλύματος με την οποία υπολογίζεται ο οριακός αριθμός ιξώδους των πολυαμιδίων.
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) για τον καθορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης ( $T_m$  και  $T_c$ ) και των ενθαλπιών τήξης και κρυστάλλωσης ( $\Delta H_m$  και  $\Delta H_c$ ) των πολυεστέρων.
- Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποικοδόμησης ( $T_d$ ).

### 4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

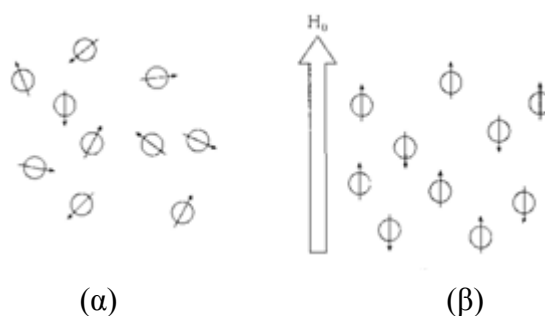
#### 4.2.1 Περιγραφή της μεθόδου

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος «συντονισμός».

Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλοεπίδραση της με τους πυρήνες του αναλυτή, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων, για τον ποσοτικό

προσδιορισμό τους και για το χημικό «περιβάλλον» των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων [1].

Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα. Δεδομένου ότι είναι θετικά φορτισμένοι, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Δεν συμπεριφέρονται όλοι οι πυρήνες κατ' αυτό τον τρόπο, αλλά τόσο το πρωτόνιο  $^1\text{H}$  όσο και ο πυρήνας του  $^{13}\text{C}$  διαθέτουν σπιν. Οι πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  δεν είναι οι μόνοι που εκδηλώνουν το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων όπως ο  $^{13}\text{C}$ , εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες. Μόνον οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα. Τα πυρηνικά σπιν των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κατά τυχαίο τρόπο. Όταν, όμως, ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η διάταξη πυρηνικών σπιν απουσία (α) και παρουσία (β) εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με παράλληλη και αντιπαράλληλη κατεύθυνση τους ως προς αυτό.



**Σχήμα 4.1:** Διάταξη πυρηνικών σπιν απουσία (α) και παρουσία (β) εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με παράλληλη και αντιπαράλληλη κατεύθυνση τους ως προς αυτό

Ένας περιστρεφόμενος πυρήνας  $^{13}\text{C}$  ή  $^1\text{H}$  μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό, ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο να διαταχθεί είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο. Οι δύο προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του σπιν έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή σπιν). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ ου και ο όρος «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός».

Από την μέχρι τώρα περιγραφή, μπορεί να περιμέναμε όλοι οι πυρήνες  $^1\text{H}$  ενός μορίου να απορροφούν ενέργεια στην ίδια συχνότητα και όλοι οι πυρήνες  $^{13}\text{C}$  να απορροφούν στην ίδια πάλι συχνότητα. Στην πραγματικότητα, η συχνότητα απορρόφησης δεν είναι ίδια για όλους τους πυρήνες  $^1\text{H}$  ή  $^{13}\text{C}$ . Όλοι οι πυρήνες στα μόρια περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα



ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό. Με αυτό το φαινόμενο, οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε συγκεκριμένος πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε διαφορετικό ηλεκτρονικό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα. Εάν το όργανο του NMR είναι αρκετά ευαίσθητο, λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα NMR για κάθε χημικά διακριτό πυρήνα άνθρακα ή υδρογόνου κάποιου μορίου.

Σε ένα φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ , ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το πραγματικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που υφίστανται οι πυρήνες, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε έναν χημικά διακριτό πυρήνα του μορίου [2]. Οι χημικές μετατοπίσεις εκφράζονται σε ppm (μέρη στο εκατομμύριο) και είναι ανεξάρτητες από το μαγνητικό πεδίο ή τη συχνότητα λειτουργίας του οργάνου που χρησιμοποιείται, πράγμα που είναι πολύ σημαντικό για τη σύγκριση φασμάτων που λαμβάνονται με διαφορετικά όργανα [1].

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα, που εμφανίζουν την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου να αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου και το δεξιό η πλευρά υψηλού πεδίου [2]. Το αριστερό τμήμα του φάσματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου, όπου θα εμφανίζονται κορυφές οι αποπροστατευμένοι πυρήνες, ενώ το δεξιό τμήμα αντιπροσωπεύει την πλευρά υψηλού πεδίου, όπου εμφανίζονται οι κορυφές των προστατευμένων πυρήνων. Γενικά ισχύει ότι υδρογόνα (πρωτόνια) δίπλα σε κορεσμένα κέντρα εμφανίζονται στη δεξιά πλευρά φάσματος (μικρές τιμές χημικής μετατόπισης), λόγω της μεγαλύτερης προστασίας τους από τα περιβάλλοντα ηλεκτρόνια και επομένως του απαιτούμενου ισχυρότερου μαγνητικού πεδίου για το συντονισμό τους, ενώ πρωτόνια συνδεδεμένα με άνθρακες που έχουν δίπλα τους ηλεκτραρνητικά άτομα (π.χ. N, O, αλογόνα) προστατεύονται λιγότερο αποτελεσματικά και επομένως χρειάζονται ασθενέστερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονισθούν, απορροφώντας σε μεγαλύτερες τιμές χημικής μετατόπισης στην αριστερή πλευρά του φάσματος [1].

Με όργανα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας παρατηρείται στο φάσμα NMR μια διάσπαση της κορυφής ενός πυρήνα με μία συγκεκριμένη χημική μετατόπιση σε πολλές στενές κορυφές, οι οποίες δίνουν επιπλέον πληροφορίες για τη δομή ενός μορίου. Το φαινόμενο αυτό της διάσπασης της απορρόφησης ενός πρωτονίου σε πολλαπλές κορυφές (πολλαπλότητα) ονομάζεται σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών spin γειτονικών χημικά ισοδύναμων μεταξύ τους ατόμων [1].

Μέσω της ολοκλήρωσης των απορροφήσεων είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση μιγμάτων στο NMR. Το εμβαδό που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων στα οποία οφείλεται η κορυφή. Ολοκληρώνοντας το εμβαδό κάθε κορυφής, είναι δυνατό να μετρηθεί ο σχετικός αριθμός των διαφόρων ειδών πρωτονίων σε ένα μόριο. Τα εμβαδά των ολοκληρωμένων κορυφών καταγράφονται

πάνω στο φάσμα σαν μια κλιμακωτή γραμμή, όπου το ύψος κάθε σκαλοπατιού αντιστοιχεί στο σχετικό αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν στην κορυφή [1].

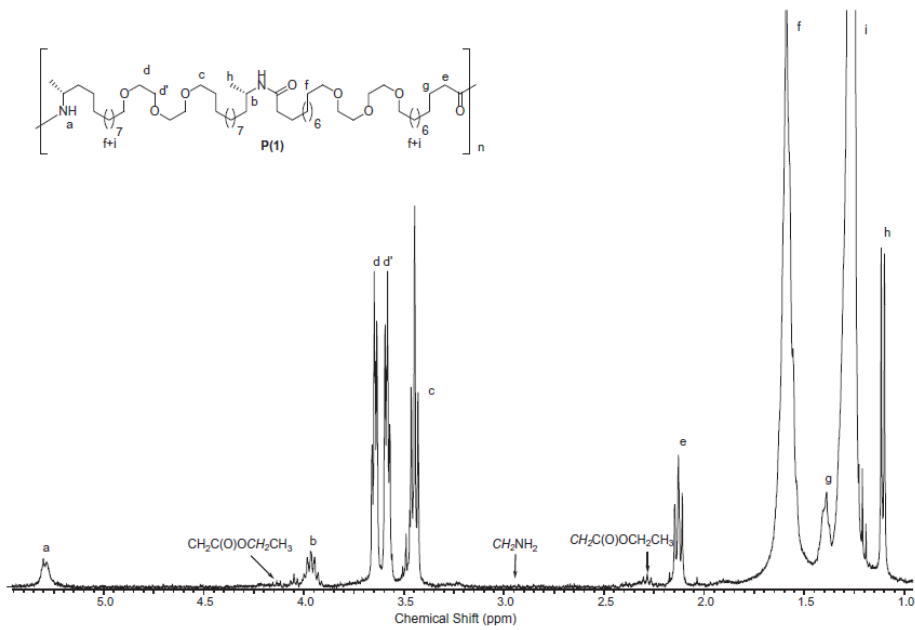
Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  των πολυμερών λήφθηκαν σε φασματόμετρο συχνότητας 300 MHz (Σχήμα 4.2). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το DMSO με σταγόνες TFA.



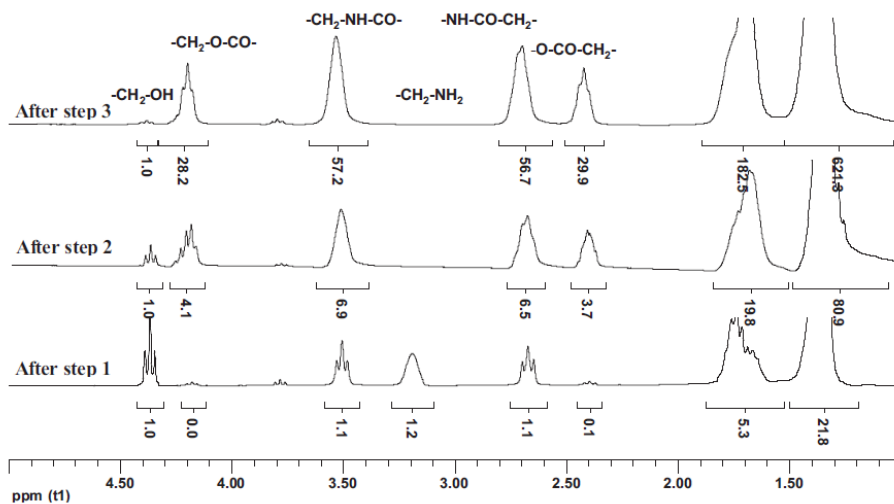
**Σχήμα 4.2:** Φασματόμετρο NMR 300 MHz για τη λήψη των φασμάτων

#### **4.2.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους**

Το πολυμερές P(1) απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως και το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  δίνεται στο Σχήμα 4.3. Σε αυτό το φάσμα υποδεικνύονται τα χαρακτηριστικά σήματα των απολήξεων του καρβοξυλικού αιθυλεστέρα ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Τα χαρακτηριστικά σήματα των αμινικών απολήξεων ( $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), που αναμένονται στα 2,95 ppm, είναι δύσκολα ορατά. Τα σήματα που αντιστοιχούν στις ομάδες  $\text{CH}_2\text{O}$  αντιστοιχούν στα γράμματα d, d', και C. Τα σήματα που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του μεθυλενίου στην α-θέση του ατόμου του αζώτου του αμιδίου αντιστοιχούν στο γράμματα b. Τα σήματα των πρωτονίων του μεθυλενίου στην α-θέση σε σχέση με την ομάδα καρβονυλίου του αμιδίου αντιστοιχούν στο γράμμα e. Τα άλλα σήματα ομάδων μεθυλενίου αντιστοιχούν στα γράμματα f, g, και h. Τα πρωτόνια της ομάδας του αμιδίου αυξάνουν τις ευρείες απλές κορυφές που αντιστοιχούν στο γράμμα a [8].



Σχήμα 4.3: Ενδεικτικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  P(1) [8]



Σχήμα 4.4: Ενδεικτικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  πολυεστεραμιδίου [3]

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους χρησιμοποιείται η Εξίσωση (2):

$$M_n = m_0 \times \left[ \frac{I_{-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-}}{\sum I_{\text{end groups}}} \right] [\text{g mol}^{-1}] + M_{\text{end group}} [\text{g mol}^{-1}]$$

**Εξίσωση (2)**

Όπου

✓  $m_0$  = μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας:

→ 310 για PA 8,10

- 254 για PA 8,6
- 310 για PA 12,6

- ✓  $I_{\text{CH}_2\text{-NH-CO=}}$  η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην τετραπλή κορυφή του υδρογόνου εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας
- ✓  $I_{\text{end groups}}$  η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην τριπλέτα του υδρογόνου στη θέση δίπλα από την ακραία
- ✓  $M_{\text{end group}}$  μοριακό βάρος των τμημάτων εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας

Τα πολυαμίδια περιλαμβάνουν το λιγότερο δύο διαφορετικά τμήματα εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας, όπως αμίνης-εστέρα και αμίνης-οξέος [9].

Ο τύπος προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους έχει χρησιμοποιηθεί από τους Ragupathy et al. [3], για τον υπολογισμό μέσου-αριθμού μοριακού βάρους πολυαμιδίων και πολυεστεραμιδίων. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την εργασία των Ragupathy et al. [3] το ενδεικτικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυεστεραμιδίου παρουσιάζει τις απορροφήσεις που φανερώνονται στο Σχήμα 4.4 [3].

### 4.3 Φασματομετρία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometers, FTIR)

#### 4.3.1 Περιγραφή της μεθόδου

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος εκτείνεται από το τέλος της ορατής περιοχής έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8 έως 300  $\mu\text{m}$  και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- a) το εγγύς IR (800 nm έως 2,5 $\mu\text{m}$ )
- b) το μέσο IR (2,5  $\mu\text{m}$  έως 50  $\mu\text{m}$ )
- c) το άπω IR (50  $\mu\text{m}$  έως 1000 $\mu\text{m}$ )

Στη Χημεία χρησιμοποιείται, με τα διαθέσιμα στο εμπόριο φασματόμετρα υπέρυθρου, το κύριο IR, δηλαδή η περιοχή μήκους κύματος από 2,5 μέχρι 50  $\mu\text{m}$ . Στην περιοχή του εγγύς και κυρίως IR παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στην δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους.

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR - active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα, π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό) των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του δίπολου.

Αν ένα διατομικό μόριο, όπως το  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  δεν έχει διπολική ροπή, δεν διαγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας, οπότε είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματομετρία (IR-inactive).

Γενικά, το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή του στο χώρο, δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) μιας ουσίας.

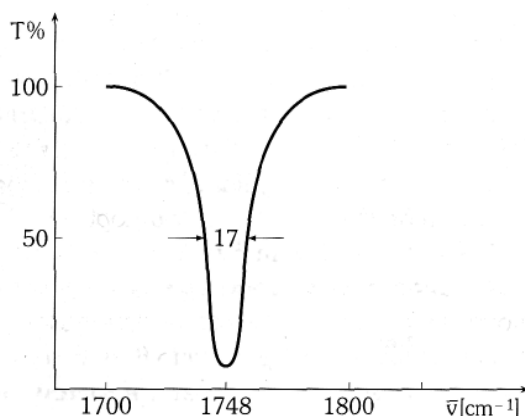
Από την άλλη πλευρά επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σ' ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, όπως οι δονήσεις τάσης, κάμψης, σείσης, αιώρησης, συστροφής, ψαλιδιού ή παραμόρφωσης. Έτσι αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστούν στο IR φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και θα προκύψουν πληροφορίες για τη φύση των ατόμων στο μόριο, τη διάταξή του στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου).

Στη φασματοσκοπία, το σήμα που εξέρχεται από το φασματόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier καταγράφεται ως συμβολόγραμμα. Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR (διαπερατότητα  $T\%$  ή ένταση εξερχόμενης από τον ανιχνευτή ακτινοβολίας  $I$ , έναντι κυματαριθμού  $\nu$ ) τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

Το φάσμα απορρόφησης το οποίο λαμβάνεται με τα όργανα FTIR, είναι ένα διάγραμμα με τεταγμένη τη διαπερατότητα του δείγματος επί τοις  $100\%$  και τετημένη τον κυματαριθμό σε  $cm^{-1}$ .

Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζεται μια ζώνη απορρόφησης (π.χ. του καρβονυλίου) και οι βασικότερες παράμετροι που χαρακτηρίζουν μια ζώνη και βοηθούν σε συγκριτικές μετρήσεις φασμάτων.



### Σχήμα 4.5: Μέτρηση παραμέτρων μιας ζώνης απορρόφησης καρβονυλίου

Βασικότεροι παράμετροι μιας ζώνης απορρόφησης στο IR:

1. Θέση της ζώνης

Αναφέρεται ως ο κυματάριθος της μέγιστης απορρόφησης (στο Σχήμα 4.5, 1748  $\text{cm}^{-1}$ ).

2. Πλάτος ημιζώνης

Το πλάτος ημιζώνης  $\Delta\nu_{1/2}$ , αναφέρεται ως το πλάτος σε  $\text{cm}^{-1}$  στο ήμισυ του ύψους ή T/2 (%) (17  $\text{cm}^{-1}$ ).

3. Ένταση

Η μοριακή απορροφητικότητα που μετρείται στο μέγιστο της κορυφής,  $\epsilon_a$ , και δίνεται από το νόμο του Lambert-Beer:

$$\epsilon_a = \frac{\text{απορρόφηση} \times \text{μοριακό βάρος}}{\text{mg / ml} \times \text{οπτική διαδρομή κυψελίδα}} \quad \text{Εξίσωση (3)}$$

4. Ολοκληρωμένη ένταση

Η μέτρηση του εμβαδού της κορυφής

$$B = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon \cdot d\bar{\nu} [\text{l / mol} \cdot \text{cm}^2] \quad \text{Εξίσωση (4)}$$

Οι ανωτέρω παράμετροι εκτός από την 1 εξαρτώνται από την ταχύτητα σάρωσης του φάσματος και από το πλάτος σχισμής του μονοχρωμάτορα.

Γενικά διακρίνονται στα υπέρυθρα φάσματα δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή ταυτοποίησης (περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων, 4000-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) και η περιοχή αποτύπωσης (1400-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

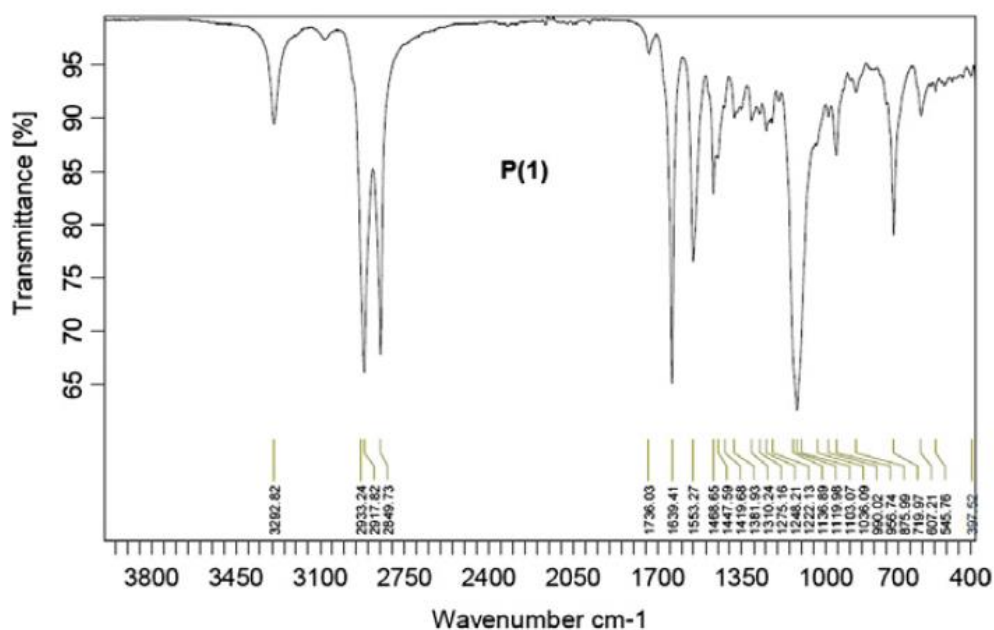
Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδους τάσης  $\nu(\text{X}-\text{Y})$  και είναι με πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητες από την επίδραση του υπόλοιπου μορίου (π.χ. όλες οι αλκοόλες έχουν  $\nu(\text{O}-\text{H})$  στα 3600  $\text{cm}^{-1}$  περίπου). Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων.

Στην περιοχή αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Κατά την ερμηνεία των IR φασμάτων γίνεται στην αρχή η αναγνώριση των διαφόρων δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο χρησιμοποιώντας κατάλληλους πίνακες ή λογισμικά.

Οι πίνακες δίνουν τις αναμενόμενες περιοχές συχνοτήτων και την ένταση κάθε δραστικής ομάδας. Κατόπιν συγκρίνοντας και τις άλλες ζώνες απορρόφησης που παρατηρούνται στο φάσμα στην περιοχή αποτύπωσης με τις συχνότητες αντίστοιχων πινάκων και έχοντας και άλλες βασικές πληροφορίες για το μόριο, όπως μοριακό βάρος ή μοριακό τύπο, χρησιμοποιείται η μέθοδος της διαφοροποίησης με αποκλεισμό και επιτυγχάνεται μ' αυτόν τον τρόπο η ταυτοποίηση της άγνωστης ένωσης [1].

### 4.3.2 Ταυτοποίηση πολυαμιδίων



Σχήμα 4.6: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις αμιδικού δεσμού [8]

Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικές του αμιδικού δεσμού είναι οι εξής: στα  $3300\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα  $1640\text{ m}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβονυλίου) και στα  $1540\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H) [4]. Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα FT-IR δίνεται στο Σχήμα 4.6 [8].

## 4.4 Ιξωδομετρία διαλύματος

### 4.4.1 Περιγραφή της μεθόδου

Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός πολυμερικού διαλύματος και εντάσσεται στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους.

Το ιξώδες αραιού διαλύματος πολυμερούς παρέχει σημαντικές πληροφορίες, όπως το μοριακό βάρος, τη διάσταση της αλυσίδας, τις αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με τον διαλύτη, τη συγκέντρωση και τις διακλαδώσεις. Ως εκ τούτου, το ιξώδες και ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους παίζουν σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό του

πολυμερούς. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τον χαρακτηρισμό ενός πολυμερούς είναι η ορθή επιλογή του διαλύτη [5].

Το απόλυτο ιξώδες ( $\eta$ ) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την Εξίσωση (5) του Poiseuille:

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8 V l} \quad \text{Εξίσωση (5)}$$

όπου,  $t$  ο χρόνος εκροής του υγρού,  $l$  το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου,  $r$  η ακτίνα του τριχοειδούς,  $V$  ο όγκος του εκρέοντος υγρού,  $P$  η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς.

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού ( $\rho$ ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας ( $g$ ) παίρνει την μορφή της Εξίσωσης (6):

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8 V l} \quad \text{Εξίσωση (6)}$$

Θέτοντας το κλάσμα  $\frac{g h \pi r^4}{8 V l}$  ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η Εξίσωση (6) γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot \rho \cdot t \quad \text{Εξίσωση (7)}$$

όπου,  $\eta$  το απόλυτο ιξώδες (cP),  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού ( $\text{g ml}^{-1}$ ),  $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$  η σταθερά του ιξωδομέτρου ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$ ) και  $t$  ο χρόνος εκροής (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η Εξίσωση (7) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 4.1) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής [7].



**Πίνακας 4.1:** Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [7]

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ (cSt), όπου $\eta$ το απόλυτο ιξώδες (cP), $\rho$ η πυκνότητα (g mL <sup>-1</sup> )	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ , όπου $\eta_0$ το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη (cP)	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$ (dL g <sup>-1</sup> ), όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dL <sup>-1</sup> )	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln \eta_r}{C}$ (dL g <sup>-1</sup> )	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ (dL g <sup>-1</sup> )	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Με αντικατάσταση της Εξίσωσης (8):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\rho t}{K_0\rho_0 t_0} \quad \text{Εξίσωση (8)}$$

όπου, K, K<sub>0</sub> οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη,  $\rho$ ,  $\rho_0$  οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη, t, t<sub>0</sub> οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα, προσδιορίζεται το ειδικό (Εξίσωση (9)) και το ανηγμένο ιξώδες (Εξίσωση (10)):

$$\eta_{sp} = \frac{K\rho t - K_0\rho_0 t_0}{K_0\rho_0 t_0} \quad \text{Εξίσωση (9)}$$

$$\eta_{red} = \frac{K\rho t - K_0\rho_0 t_0}{K_0\rho_0 t_0 C} \quad \text{Εξίσωση (10)}$$

Στην παρούσα εργασία, ο διαλύτης, που χρησιμοποιήθηκε για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων ήταν το μυρμηγκικό οξύ και κατά την επεξεργασία των

χρόνων εκροής των διαλυμάτων πολυαμιδίων, υπολογίστηκε ο οριακός αριθμός ιξώδους ( $[\eta]$ ).

#### 4.4.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$  [7].

Οι προτεινόμενοι διαλύτες για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυαμιδίων, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2857-70 είναι το μυρμηκικό οξύ (HCOOH 90 ± 0,2% σε νερό) και η m-κρεζόλη με σημείο βρασμού 11-12°C. Ένας επιπλέον προτεινόμενος διαλύτης είναι το θειικό οξύ [4].

Οι μετρήσεις στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν στους 25°C χρησιμοποιώντας καθαρό, ξηρό ιξωδόμετρο Ubbelohde (Σχήμα 4.7) σταθεράς  $K=0,002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$  για το πολυαμίδιο PA4 και σταθεράς  $K=0,006536 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$  για τα πολυαμίδια PA7, PA8 σε αραιά διαλύματα πολυαμιδίων (0,5 % w/v) σε μυρμηκικό οξύ (HCOOH 90%). Τα δείγματα παρέμεναν στον διαλύτη υπό μαγνητική ανάδευση έως να διαλυθούν πλήρως (30 min ανάδευσης).

Για κάθε ποιότητα πολυαμιδίου παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα, για λόγους επαναληψιμότητας. Σε κάθε διάλυμα πραγματοποιήθηκε δύο φορές διήθηση για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών. Έπειτα, γινόταν έκχυση κάθε διαλύματος στο ιξωδόμετρο το οποίο βυθιζόταν στο ρυθμισμένο υδατόλουτρο (25°C) και μετά από 10 λεπτά γινόταν η πρώτη αναρρόφηση. Κατά την αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φερόταν πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου και λαμβανόταν μέτρηση του χρόνου που έκανε το διάλυμα να διανύσει την απόσταση από την άνω ως την κάτω χαραγή.

Από κάθε διάλυμα ελήφθησαν τρεις μετρήσεις και η απόκλιση μεταξύ των τριών μετρήσεων δεν έπρεπε να ξεπερνά το 2%. Εντέλει ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος.



**Σχήμα 4.7:** Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde

Σε αραιά διαλύματα πολυμερών, ο προσδιορισμός του  $[\eta]$  μπορεί να γίνει μέσω της εξίσωσης Huggins (Εξίσωση (1) του Πίνακα 4.2), θεωρώντας την σταθερά Huggins ( $k_H$ ) ίση με  $1/3$  ή  $3/8$  και μηδέν τους όρους στο δεξιό μέρος της εξίσωσης μετά το  $[\eta]$ :

**Πίνακας 4.2:** Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους [7]

α/α	Σχέσεις
(1)	$\frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$
(2)	$\frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$
(3)	$\frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$
(4)	$\frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$
(5)	$\frac{(1 + 1,5\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,75C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$

$$(6) \quad \frac{(1 + 4/3\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,67C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$(7) \quad \frac{4}{C}(\eta_r^{1/4} - 1) = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$(8) \quad \frac{3}{C}(\eta_r^{1/3} - 1) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 2 του Πίνακα 4.2. Το σχετικό ( $\eta_r$ ) και ειδικό ιξώδες ( $\eta_{sp}$ ) υπολογίστηκε απευθείας από το χρόνο ροής του διαλύματος του πολυμερούς ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου και το χρόνο ροής του καθαρού διαλύτη (HCOOH 90%) αντίστοιχα, καθώς η σταθερά K του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με αυτή του διαλύτη, λόγω του ότι επρόκειτο για αραιά διαλύματα.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές, οι Εξισώσεις (8) και (9) απλοποιούνται στις Εξισώσεις (11) και (12) αντίστοιχα:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Εξίσωση (11)}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Εξίσωση (12)}$$

Ο οριακός αριθμός ιξώδους συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada (Εξίσωση (13)):

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad \text{Εξίσωση (13)}$$

όπου,  $\overline{M}_v$  το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος του πολυμερούς, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς- διαλύτη-θερμοκρασίας. Η σταθερά K κυμαίνεται συνήθως από  $0,5-5 \cdot 10^{-4} (\text{dL/g})(\text{g/mol})^{-a}$ . Η σταθερά a από 0,5 (φτωχός διαλύτης) σε 0,8 (πλούσιος διαλύτης) [7].

#### 4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

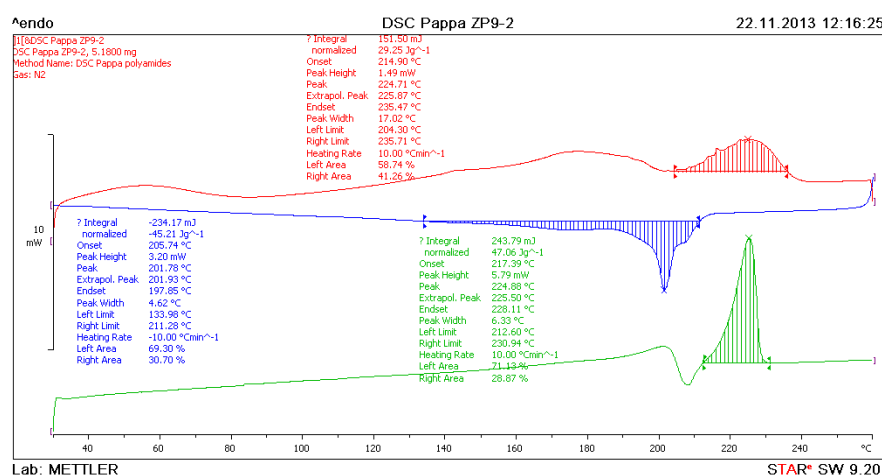
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μία σημαντική θερμική μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπλέον, μέσω αυτής της μεθόδου είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ποσοστού των άμορφων και των κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές.

Η αρχή της DSC βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας, καθώς τα δύο δείγματα θερμαίνονται ή ψύχονται με τον ίδιο ρυθμό [6].

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται.

Αρχικά προετοιμάζονται δύο δείγματα σε μικρά καψίδια αλουμινίου που σφραγίζονται με καπάκι (με τρύπα εξαερισμού): ένα δείγμα πολυμερούς και ένα δείγμα αναφοράς, το οποίο είναι κενό. Τα καψίδια τοποθετούνται σε ειδικούς θερμαινόμενους υποδοχείς της συσκευής DSC που περικλείονται από φούρνο κατασκευασμένο από μέταλλο υψηλής θερμικής αγωγιμότητας για να εξασφαλισθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη θέρμανση των δειγμάτων. Το λειτουργικό θερμοκρασιακό εύρος είναι μεταξύ 30°C και 260°C. Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνονται με τη χρήση συστήματος υγρού αζώτου.

Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται σε δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με σταθερό ρυθμό θέρμανσης (10°C /min). Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφών στο αντίστοιχο γράφημα (Σχήμα 4.8), όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.8: Θερμογράφημα DSC του πολυαμιδίου PA 12,6 (PA7)

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή σχετίζεται με τις μεταβολές της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές [4].

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1 STARe System (Σχήμα 4.9). Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-10 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν.



**Σχήμα 4.9:** Συσκευή Mettler DSC 1 STARe System

Για τη μελέτη των πολυαμιδίων που παρήχθησαν αρχικά εφαρμόστηκε ένας κύκλος θέρμανσης-ψύξης-θέρμανσης, με φέρον άζωτο 10 mL/min και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10°C/min, ως εξής:

- 30 → 150°C
- Παραμονή στους 150°C για 1 min
- 150 → 30°C
- Παραμονή στους 30°C για 1 min
- 30 → 150°C

Από τα διαγράμματα που λήφθηκαν (ευθείες γραμμές) βγήκε το συμπέρασμα ότι το σημείο τήξης των παραχθέντων πολυαμιδίων εμφανίζεται σε θερμοκρασία άνω των 150°C. Ως εκ τούτου, μελετήθηκε πιο επισταμένα το σημείο τήξης του προϊόντος του πειράματος PA4 σε συσκευή Gallenkamp, όπου το σημείο τήξης του παραχθέντος πολυαμιδίου προσδιορίστηκε 196-197°C. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε, έπειτα, ένας νέος κύκλος θέρμανσης – ψύξης – θέρμανσης, με φέρον άζωτο 10 mL/min και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10°C/min, ως εξής:

- 30 → 260°C
- Παραμονή στους 260°C για 1 min
- 260 → 30°C
- Παραμονή στους 30°C για 1 min
- 30 → 260°C

Με τον κύκλο αυτό προσδιορίστηκαν και παρουσιάστηκαν στο τελικό θερμογράμμα τα σημεία τήξης της πρώτης θέρμανσης, κρυστάλλωσης και τήξης της δεύτερης θέρμανσης και οι αντίστοιχες ενθαλπίες. Τα σημεία κρυστάλλωσης και τήξης της δεύτερης θέρμανσης αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά του πολυμερούς, καθώς έχει «σβηστεί» η θερμική ιστορία του υλικού.

#### **4.6 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA)**

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance).

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικές παράμετροι στην θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

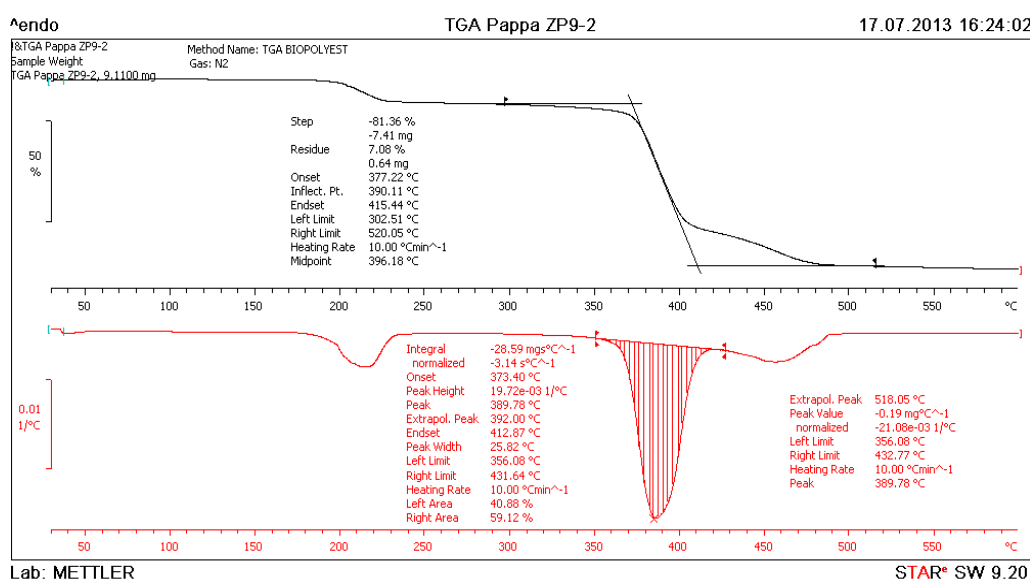
Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (data handling). Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου

ρυθμού μεταβολής βάρους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

- 1) Προσδιορίζεται το σημείο μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
- 2) Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
- 3) Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στη καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
- 4) Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.

Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης.

Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους. Η μέθοδος υπολογισμού της απώλειας βάρους περιγράφεται στις αντίστοιχες ASTM και ISO προδιαγραφές. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG [6].



Σχήμα 4.10: TGA θερμογράφημα του PA 12,6 (PA7)

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Σχήμα 4.9). Στην παρούσα εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν 10-11 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min σε φέρον άζωτο 10 mL/min και η μορφή των θερμογραφήματων είχε τη μορφή του θερμογραφήματος του Σχήματος 4.10.



## 4.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Όξεκιουν-Πετροπούλου Μ, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα **1987**, σελ 383-407, 321-343
2. Mc Murry J, Οργανική χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης **2005**, σελ. 560-587
3. Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
4. Βουγιούκα Σ, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα **2004**, σελ. 160-175
5. Samanta S.R. Intrinsic viscosity and molecular weight measurement of nylon 66 polymers. **1991**; 1635
6. Παππά Α, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2004**, σελ. 120-133
7. Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών Ι», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2012**, σελ. 46 – 50
8. Poulhès Fl, Mouysset D, Gil G, Bertrand M P, Gastaldi St. CAL-B catalyzed synthesis of chiral polyamides. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2012**; 23: 867-875
9. Stavila E, Arsyi R.Z, Petrovic D.M, Loos K. Fusarium solani pisi cutinase-catalyzed synthesis of polyamides. *European Polymer Journal*, **2013**; 49: 834-842

# Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία ενζυμικού πολυμερισμού

## 5.1 Σκοπός

Τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία είχαν ως στόχο την παραγωγή των πολυαμιδίων πολυ(οκτανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 8,6, του πολυ(δωδεκανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 12,6 και του πολυ(δωδεκανο-co-οκτανο οκτυλεστέρα) (co-PE 8,12/8).

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά τα μονομερή, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε. Ακόμη, παρατίθεται η διαδικασία συλλογής του προϊόντος που εφαρμόστηκε. Τέλος, γίνεται αναφορά στις διαφορετικές παραμέτρους που εξετάστηκαν.

## 5.2 Αντιδραστήρια

Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρατίθενται, συγκεντρωτικά, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στους κύκλους των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

**Πίνακας 5.1:** Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια προς σύνθεση πολυαμιδίων (PA) και πολυεστεραμιδίων (PEA)

<u>PA</u>	<u>MONOMERH</u>	<u>PEA</u>
1,8-οκτανοδιαμίνη Σεβακικό οξύ Αδιπικός διμεθυλεστέρας 1,12-δωδεκανοδιαμίνη Αδιπικό οξύ		1,8-οκτανοδιόλη Δωδεκανοδιικό οξύ 1,8-οκτανοδιαμίνη
	<u>ΔΙΑΛΥΤΕΣ</u>	
Διφαινυλαιθέρας TFA Μεθανόλη		Διφαινυλαιθέρας TFA Μεθανόλη
	<u>ENZYMATA</u>	
Novozym 435 Αλκαλάση		Novozym 435

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που διεξήχθησαν είναι η οκτανοδιόλη (98+% καθαρότητα) από την Alfa Aesar (Γερμανία), το δωδεκανοδιικό οξύ από την Cathay (Κίνα), η οκτανοδιαμίνη (98% καθαρότητα) από την Acros Organics(USA, Βέλγιο), το σεβακικό οξύ από την Carlo Erba (Μιλάνο), ο αδιπικός διμεθυλεστέρας (99% καθαρότητα) από την Alfa Aesar (Γερμανία), η δωδεκανοδιαμίνη από την Sigma-Aldrich (Ολλανδία) και το αδιπικό οξύ από την Merck (Γερμανία). Ακόμα, οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο διφαινυλαιθέρας από την Alfa Aesar (Γερμανία), το χλωροφόρμιο από τη Merck (Γερμανία), την Carlo Erba (Γαλλία) και την Fisher Chemical (M. Βρετανία), η μεθανόλη (MeOH)

από την Carlo Erba (Γαλλία) και το τριφθοροξικό οξύ (TFA) από την Merck (Γερμανία). Το ένζυμο Novozym 435 (ακινητοποιημένη λιπάση *Candida antarctica* B) και η αλκαλάση προέρχονται από τη Novozymes (Δανία).

Ανεξάρτητα από την τεχνική που ακολουθήθηκε τα μονομερή προστέθηκαν σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1 και οι διαλύτες, σύμφωνα με προηγούμενη διπλωματική εργασία του εργαστηρίου [2] προστέθηκαν με τις αναλογίες, όπως φαίνονται στον Πίνακα 5.2 που ακολουθεί.

**Πίνακας 5.2:** Αναλογίες διαλυτών

Διαλύτες	Αναλογίες
Μονομερή:διαλύτης (διφαινυλαιθέρας)	1:6
TFA:διαλύτης(διφαινυλαιθέρας)	7:8
Μεθανόλη(MeOH)	4*Όγκος(διαλύτη+TFA)

### 5.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικών πολυμερισμών

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα προκειμένου να συνθεθούν τόσο πολυαμίδια όσο πολυεστεραμίδια. Σε αυτό το κεφάλαιο δίδονται η βασική διάταξη ενζυμικής σύνθεσης πολυαμιδίου καθώς και η διάταξη ενζυμικής σύνθεσης πολυεστεραμιδίου.

#### 5.3.1 Πολυαμίδια

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυαμιδίων δίνεται στο Σχήμα 5.1 που ακολουθεί.



**Σχήμα 5.1:** Πειραματική διάταξη προς σύνθεση πολυαμιδίων

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από μια θερμαινόμενη πλάκα και μία διάταξη κενού. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δίλαιο σφαιρική φιάλη προκειμένου να εφαρμόζεται κενό και να εξασφαλίζονται αδρανείς συνθήκες με άζωτο. Πάνω στην πλάκα τοποθετήθηκε ένα ελαιόλουτρο, όπου βυθίστηκε η σφαιρική φιάλη. Στη φιάλη εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση που παρέμεινε σταθερή (400 rpm).

Για τον πολυμερισμό των πολυαμιδίων χρησιμοποιήθηκε τεχνική μάζας και τεχνική διαλύματος με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα. Ο διφαινυλαιθέρας επιλέχθηκε εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεως (258°C), καθώς με την εφαρμογή κενού ήταν καθοριστικής σημασίας να μην εξατμίζεται ο διαλύτης.

Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 20 % του συνολικού βάρους των μονομερών (*C. antarctica* Lipase B, CALB 1% wt), συγκέντρωση η οποία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πολυαμιδιοποιήσεις [1].

Επιπλέον, εξετάστηκε και το υδατικό διάλυμα αλκαλάσης ως βιοκαταλύτης σε ποσότητα 1ml με περιεκτικότητα σε ένζυμο 2% w/v.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε μια δίλαιο σφαιρική φιάλη, όπου προστέθηκαν ταυτόχρονα τα μονομερή, έπειτα προστέθηκε το ένζυμο και ο διαλύτης, στα πειράματα τεχνικής διαλύματος, υπό αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έτσι ώστε να μην διαφύγει η διαμίνη. Θεωρείται ότι η αντίδραση έχει ξεκινήσει, το μίγμα αναδεύτηκε για 5 λεπτά και στην συνέχεια βυθίστηκε στο λουτρό. Το λουτρό ήταν είτε θερμοστατημένο στη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος είτε σε θερμοκρασία δωματίου και η θέρμανσή του έγινε σταδιακά και σταματούσε όταν είχε επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή. Ο χρόνος θέρμανσης καταγραφόταν.

Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση είτε υπό κενό στις συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου του πειράματος είτε υπό αδρανείς συνθήκες σε πρώτο στάδιο και σε δεύτερο στάδιο υπό κενό επίσης σύμφωνα με τις συνθήκες του πειράματος όπως περιγράφονται παρακάτω στον Πίνακα 5.3.

Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε για περίπου 17 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου. Στη συνέχεια, προστέθηκε το TFA και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών το διάλυμα είχε διαχωρισθεί σε 2 φάσεις.

### 5.3.1.1 Συλλογή προϊόντος

Αφού το δείγμα απέκτησε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να απομακρυνθεί το ένζυμο πραγματοποιήθηκε διήθηση με TFA. Το ίζημα ήταν το ένζυμο και το διήθημα το προϊόν της αντίδρασης διαλυμένο στο TFA. Ακολούθησε στάγδην προσθήκη του διηθήματος σε MeOH. Το διάλυμα παρέμεινε για 24 ώρες στο ψυγείο, ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε διήθηση με MeOH. Η MeOH όντας μη διαλύτης του πολυαμιδίου και διαλύτης του TFA, συγκράτησε το TFA στο διήθημα και σαν ίζημα λήφθηκε το παραχθέν πολυαμίδιο. Έπειτα, στο ίζημα πραγματοποιήθηκε ξήρανση υψηλού κενού χαμηλότερη των 10 mbar σε ελαιόλουτρο στους 40°C.

### 5.3.2 Πολυεστεραμίδια

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυεστεραμιδίων δίνεται στο Σχήμα 5.2 που ακολουθεί.



**Σχήμα 5.2:** Πειραματική διάταξη προς σύνθεση πολυεστεραμιδίων

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από μια θερμαινόμενη πλάκα, μία διάταξη κενού και μια διάταξη φέροντος αζώτου. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη προκειμένου να εφαρμόζεται κενό και να εξασφαλίζονται αδρανείς συνθήκες με άζωτο.

Αρχικά τοποθετήθηκε το ελαιόλουτρο στην θερμαινόμενη πλάκα και πραγματοποιήθηκε η θερμοστάτησή του στους  $75^{\circ}\text{C}$ . Έπειτα, προστέθηκε σε σφαιρική φιάλη η οκτανοδιόλη και βυθίστηκε στο ελαιόλουτρο μέχρι να τηχθεί. Στη συνέχεια, προστέθηκε το δωδεκανοδικό οξύ, ο διφαινυλαιθέρας καθώς και το ένζυμο και εφαρμόστηκε κενό. Το σύστημα αφέθηκε για 2 ώρες στους  $75^{\circ}\text{C}$  υπό την εφαρμογή κενού (20mbar) και υπό σταθερή ανάδευση (400 rpm). Κενό εφαρμόστηκε κατά την διάρκεια της αντίδρασης προκειμένου να απομακρύνεται το παραγόμενο από την αντίδραση νερό και η ισορροπία της αντίδρασης να μετατοπίζεται προς τα δεξιά ώστε να πραγματοποιείται σύνθεση και όχι υδρόλυση.

Στο στάδιο αυτό παρατηρήθηκε παραγωγή φυσαλίδων, γεγονός που φανέρωσε την πραγματοποίηση πολυμερισμού. Η παραγωγή φυσαλίδων ολοκληρώθηκε σε μισή με μία ώρα από την έναρξη της αντίδρασης.

Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, διακόπηκε η εφαρμογή κενού με διέλευση αζώτου. Με ροή αζώτου προστέθηκε η 1,8-οκτανοδιαμίνη. Ακολούθησε εφαρμογή κενού (20mbar) για 24 ώρες σε θερμοκρασία  $100^{\circ}\text{C}$ .

Με την προσθήκη της διαμίνης παρατηρήθηκε άμεσος σχηματισμός λευκού και παχύρευστου υγρού.

Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε για περίπου 17 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου.

### 5.3.2.1 Συλλογή προϊόντος

Το μίγμα όντας στερεοποιημένο θερμάνθηκε σε θερμοκρασία μικρότερη των 75°C για περίπου μία ώρα ώστε να ρευστοποιηθεί και στη συνέχεια με απόχυση λήφθηκε μικρή ποσότητα μίγματος σε ποτήρι ζέσεως προς επεξεργασία.

Το ποτήρι ζέσεως με το δείγμα βυθίστηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε TFA. Το διάλυμα TFA-μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε στο παγόλουτρο για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός 2 φάσεων. Έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση με TFA για απομάκρυνση του ενζύμου. Το ίζημα ήταν το ένζυμο και το διήθημα το TFA με το προϊόν της αντίδρασης. Το διήθημα προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση σε MeOH. Το διάλυμα με τη MeOH παρέμεινε στο ψυγείο ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος. Το ίζημα, το οποίο ήταν το προϊόν της αντίδρασης ξηράνθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία 40-45°C υπό κενό 300mbar.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κενό εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, προκειμένου να απομακρύνεται το παραγόμενο παραπροϊόν, ώστε η ισορροπία της αντίδρασης να μετατοπίζεται προς τα δεξιά και να μην επέλθει κορεσμός.

## 5.4 Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού

Πειράματα πραγματοποιήθηκαν ώστε να εξεταστούν συγκεκριμένες παράμετροι της βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν διαφορετικές τεχνικές σύνθεσης πολυαμιδίων, όπως η τεχνική μάζας και η τεχνική διαλύματος. Επίσης, δοκιμάστηκε ο ενζυμικός πολυμερισμός διαφορετικών μονομερών και παρουσία δύο ειδών βιοκαταλύτη. Πειράματα υλοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικούς χρόνους ολοκλήρωσης, ενώ εξετάστηκε και η δυνατότητα διεξαγωγής ενζυμικής σύνθεσης δύο σταδίων, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά το δεύτερο στάδιο. Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η αναγκαιότητα εφαρμογής κενού κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Έτσι πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενός σταδίου με εφαρμογή κενού, δύο σταδίων με αρχικά αδρανή ατμόσφαιρα και στη συνέχεια με εφαρμογή κενού, καθώς και ενός σταδίου με αδρανή ατμόσφαιρα και καθόλου εφαρμογή κενού. Τέλος, μια ακόμα παράμετρος που μελετήθηκε είναι ο τρόπος θέρμανσης των αντιδραστήριων. Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο με απευθείας εμβάπτιση της φιάλης που φέρει τα αντιδραστήρια στο θερμοστατημένο ελαιόλουτρο όσο και με εμβάπτιση της φιάλης στο ελαιόλουτρο και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή.

Στον Πίνακα 5.3 που ακολουθεί παρατίθενται, συγκεντρωτικά, οι παράμετροι που εξετάστηκαν καθώς και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Όπως συμπεραίνεται και από τον πίνακα, τα πειράματα που κρίθηκαν επιτυχημένα ήταν το PA2, το PA4, το PA7 και το PA8 καθώς τα υπόλοιπα πειράματα είτε δεν οδήγησαν σε παραλαβή προϊόντος είτε οδήγησαν σε παραλαβή ποσότητας μη ικανής για πραγματοποίηση αναλύσεων.

Πιο αναλυτικά το κάθε επιτυχημένο πείραμα θα επεξηγηθεί στο Κεφάλαιο 6 με τον αντίστοιχο χαρακτηρισμό προϊόντος.

**Πίνακας 5.3:** Συγκεντρωτική παράθεση των παραμέτρων ενζυμικού πολυμερισμού που εξετάστηκαν και των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων

Ονομασία πειράματος	Προϊόν	Τεχνική	Παράμετροι	Συνθήκες
PA1	PA 8,10	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• 100°C, 2,5 ώρες</li> <li>• 1 στάδιο</li> <li>• Κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 στάδιο: 100°C, 2,5 ώρες, κενό 20mbar
PA2	PA 8,6	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• 100°C, 24 ώρες</li> <li>• 1 στάδιο</li> <li>• Κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 στάδιο: 100°C, 24 ώρες, κενό 20mbar
PA3	PA 8,6	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 60°C σε 90°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 60°C, 24 ώρες, κενό 500mmHg=670mbar 2 <sup>ο</sup> στάδιο: 90°C, 20 ώρες, κενό 100mmHg=135mbar
PA4	PA 12,6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 75°C σε 95°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες, κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες 2 <sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 3 ώρες, κενό 500mbar
PA5	PA 8,6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αλκαλάση</li> <li>• 45°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες, κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 45°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες 2 <sup>ο</sup> στάδιο: 45°C, 2 ώρες, κενό 500mbar
PA6	PA 8,6	Μάζας με σταγόνες διαλύτη (διφαινυλαιθέρα)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• 75°C, 2 ώρες</li> <li>• 1 στάδιο</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	1 στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες, κάθετος ψυκτήρας, μοριακά κόσκινα
PA7	PA 12,6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 75°C σε 95°C</li> <li>• 2 στάδια</li> </ul>	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 1 ώρα, αδρανείς συνθήκες 2 <sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 2 ώρες, κενό 20mbar

			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αδρανείς συνθήκες, κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	
PA8	PA 8,6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 75°C σε 95°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες, κενό</li> <li>• Σταδιακή αύξηση θερμοκρασίας ελαιολούτρου</li> </ul>	<p>1<sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες</p> <p>2<sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 2 ώρες, κενό 30mbar</p>
PA9	PA 8,6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• 75°C, 2 ώρες</li> <li>• 1 στάδιο</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες</li> <li>• Σταδιακή αύξηση θερμοκρασίας ελαιολούτρου</li> </ul>	<p>1 στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες</p>
PA10	PA 8,6	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 75°C σε 95°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Αδρανείς συνθήκες, κενό</li> <li>• Σταδιακή αύξηση θερμοκρασίας ελαιολούτρου</li> </ul>	<p>1<sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες</p> <p>2<sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 2 ώρες, κενό 30mbar</p>
PEA	co-PE 8,12/8	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozym 435</li> <li>• Αύξηση θερμοκρασίας από 75°C σε 100°C</li> <li>• 2 στάδια</li> <li>• Κενό</li> <li>• Θερμοστατημένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	<p>1<sup>ο</sup> στάδιο: σύνθεση PE 8,12, 75°C, 3 ώρες, κενό 20mbar</p> <p>2<sup>ο</sup> στάδιο: 100°C, 4 ώρες, κενό 20mbar</p>

Παρακάτω (Πίνακας 5.4) παρατίθενται οι διαλυτότητες των μονομερών, των παραχθέντων πολυμερών και του βιοκαταλύτη στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα πειράματα της παρούσας εργασίας καθώς και οι αναμιξιμότητες των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πίνακας 5.4:** Διαλυτότητες των μονομερών και του καταλύτη και αναμιξιμότητες διαλυτών

	Διφαινυλαιθέρας	TFA	Μεθανόλη
--	-----------------	-----	----------



PA 8,10	-	+	-
PA 12,6	-	+	-
PA 8,6	-	+	-
PEA			-
1,8-οκτανοδιαμίνη	-	άλας	+
αδιπικός διμεθυλεστέρας	+	+	+
1,12-δωδεκανοδιαμίνη	-		+
1,8-οκτανοδιόλη	-		+
δωδεκανοδικό οξύ	-		+
Novozym 435	-		
TFA	-		+
διφαινυλαιθέρας		-	-
διφαινυλαιθέρας+TFA			+

## 5.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
2. Κανελλή Μ. Ενζυμική σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων. Διπλωματική εργασία, *Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ*. Αθήνα **2012**

# Κεφάλαιο 6: Ανάλυση αποτελεσμάτων δοκιμών ενζυμικού πολυμερισμού προς σύνθεση των πολυμερών: PA 8,6, PA 12,6 και PEA

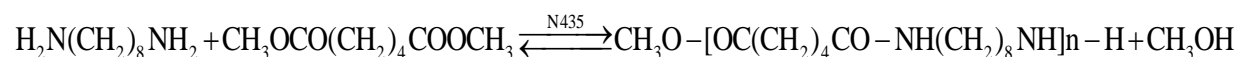
## 6.1 Σκοπός

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι διεργασίες του ενζυμικού πολυμερισμού που οδήγησαν σε παραγωγή των ζητούμενων πολυμερών. Για κάθε επιτυχημένο πείραμα δίνονται οι συνθήκες και η πειραματική διαδικασία που οδήγησε σε σχηματισμό προϊόντος και ακολουθεί ο αναλυτικός χαρακτηρισμός της δομής και των ιδιοτήτων του.

## 6.2 Πολυαμίδια

### 6.2.1 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς παραγωγή του PA 8,6

Παρακάτω φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυαμιδίου PA 8,6:



Για την επιτυχή σύνθεση του πολυαμιδίου PA 8,6 πραγματοποιήθηκαν επτά κύκλοι πειραμάτων, μεταξύ των οποίων οι δύο διαδικασίες οδήγησαν σε προϊόν και αναλύονται στη συνέχεια. Στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί παρατίθενται οι συνθήκες διεξαγωγής των επιτυχημένων αυτών πειραμάτων προς σύγκριση.

**Πίνακας 6.1:** Τεχνική και συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παραγωγής του PA 8,6

Ονομασία πειράματος	Τεχνική	Συνθήκες
PA2	Διαλύματος	1 στάδιο: 100°C, 24 ώρες, κενό 20mbar
PA8	Μάζας	1° στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες 2° στάδιο: 95°C, 2 ώρες, κενό 30mbar

Στους Πίνακες 6.2, 6.3 που ακολουθούν παρατίθενται οι ποσότητες και οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA 8,6.

**Πίνακας 6.2:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA2

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυαμιδίου (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,8- οκτανοδιαμίνη	0,007	1,0098	0,014	0,448	20	1,781	0,248	13,93%
αδιπικός διμεθυλεστέρας	0,007	1,2194						
μάζα αντιδρώντων		2,2292						
Novozym 435		0,4458						
διφαινυλαιθέρας		14 mL						

**Πίνακας 6.3:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA8

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυαμιδίου (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,8- οκτανοδιαμίνη	0,022	3,1896	0,044	1,415	20	5,607	0,907	16,17%
αδιπικός διμεθυλεστέρας	0,022	3,8324						
μάζα αντιδρώντων		7,0220						
Novozym 435		1,4044						

Όσον αφορά στον πειραματικό κύκλο προς σύνθεση του PA2 εφαρμόστηκε η τεχνική διαλύματος με διαλύτη διφαινυλαιθέρα. Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από μια θερμαινόμενη πλάκα και μία διάταξη κενού, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη προκειμένου να εφαρμόζεται κενό και να εξασφαλίζονται αδρανείς συνθήκες με άζωτο.

Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν ταυτόχρονα τα μονομερή και στη συνέχεια προστέθηκε το ένζυμο και ο διαλύτης υπό αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έτσι ώστε να μην διαφύγει η διαμίνη. Το μίγμα αναδεύτηκε για 5 λεπτά και στην συνέχεια βυθίστηκε σε λουτρό στους 100°C και εφαρμόστηκε κενό για 24 ώρες. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός φυσαλίδων από την έναρξη του πειράματος. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση και υπό κενό στους 100°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, το μίγμα έμοιαζε ελαιώδες, κιτρινοπράσινου χρώματος. Προκειμένου να παραμείνει υγρός ο διφαινυλαιθέρας και να απορροφηθεί το παραχθέν πολυαμίδιο προστέθηκαν 12 mL TFA και το μίγμα απέκτησε απαλό πορτοκαλί χρώμα. Μετά τη διήθηση υπό κενό με TFA προς παραλαβή του ενζύμου το διήθημα προστέθηκε στάγδην σε 104 mL μεθανόλης. Μετά την παραμονή του διαλύματος στη μεθανόλη στο ψυγείο για 24 ώρες ακολούθησε διήθηση υπό κενό με μεθανόλη. Σαν ίζημα λήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης και ακολούθησε η ξήρανση του πολυαμιδίου, όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη.

Όσον αφορά στον πειραματικό κύκλο προς σύνθεση του PA8 εφαρμόστηκε η τεχνική μάζας. Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από μια θερμαινόμενη πλάκα και μία διάταξη κενού, στην οποία παρεμβalλόταν πλυντρίδα για συλλογή τυχόν διαρροών διαμίνης και της παραγόμενης μεθανόλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1.



**Σχήμα 6.1:** Η πειραματική διάταξη παρασκευής PA 8,6 με τεχνική μάζας σε δύο στάδια

Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν ταυτόχρονα τα μονομερή και το ένζυμο υπό αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μίγμα βυθίστηκε σε λουτρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξεκίνησε η θέρμανση. Μετά από 1 ώρα η θερμοκρασία εντός της φιάλης ήταν 75°C. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και αδρανή ατμόσφαιρα για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, εφαρμόστηκε κενό πίεσης 30mbar και αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 95°C για 2 ώρες.

Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε για περίπου 17 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου. Το μίγμα ήταν ένα στερεό τριμματισμένο λευκού, ελαφρώς κίτρινου χρώματος και οι κόκκοι του ενζύμου δεν ήταν εμφανείς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 που ακολουθεί. Ακόμα, παρατηρήθηκε λευκό θόλωμα στα τοιχώματα της πλυντρίδας και συλλογή λευκού υγρού, το οποίο ήταν μίγμα οκτανοδιαμίνης που εξαχνώθηκε και μεθανόλης που παράγεται κατά την αντίδραση. Η εικόνα της πλυντρίδας όπως αυτή λήφθηκε μετά το πέρας της αντίδρασης φανερώνεται στο Σχήμα 6.3.



**Σχήμα 6.2:** Η εικόνα του προϊόντος της αντίδρασης μετά το πέρας του πειράματος



**Σχήμα 6.3:** Η εικόνα της πλυντρίδας μετά το πέρας του πειράματος

Στη συνέχεια, προστέθηκαν 28 mL TFA και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών το διάλυμα είχε διαχωρισθεί σε 2 φάσεις. Στην πάνω φάση παρατηρήθηκε το ένζυμο λευκού χρώματος εμφανώς διαχωρισμένο από την κάτω φάση, η οποία ήταν το μίγμα προϊόντος της αντίδρασης διαλυμένο σε TFA, το οποίο ήταν υγρό καστανογκρί χρώματος.

Προκειμένου να απομακρυνθεί το ένζυμο πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με TFA. Σαν ίζημα συγκρατείται το ένζυμο (Σχήμα 6.4) και σαν διήθημα το προϊόν της αντίδρασης διαλυμένο στο TFA. Αξίζει να σημειωθεί ότι το διήθημα ήταν καστανέρυθρου χρώματος.



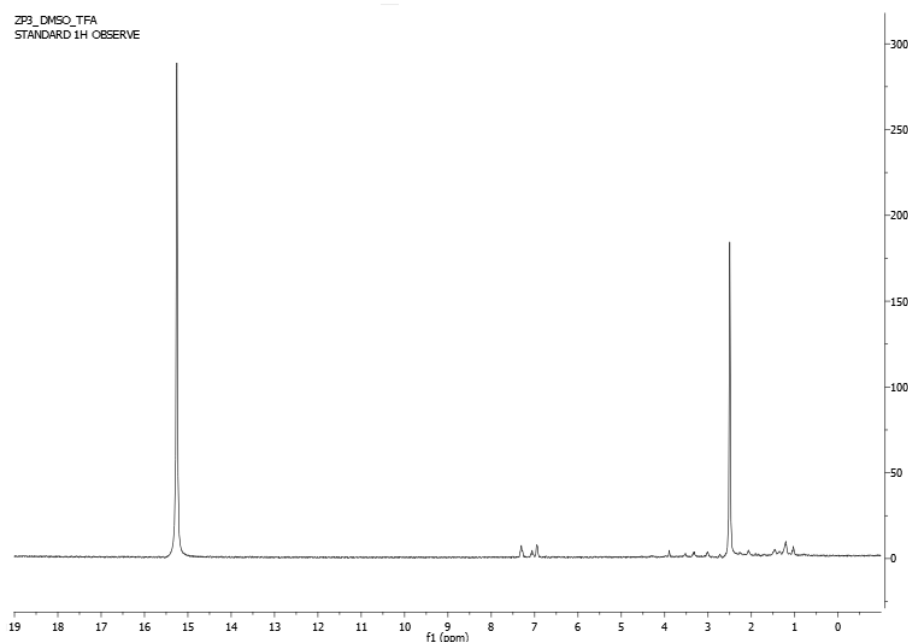
**Σχήμα 6.4:** Το ίζημα της διήθησης υπό κενό με TFA

Ακολούθησε στάγδην προσθήκη του διηθήματος σε 112 mL μεθανόλης υπό ανάδευση. Το μίγμα καθώς προστέθηκε στη μεθανόλη έγινε λευκό. Το διάλυμα παρέμεινε για 1 ώρα στο ψυγείο, ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση υπό κενό με μεθανόλη. Η μεθανόλη όντας μη διαλύτης του πολυαμιδίου και διαλύτης του TFA, παρέσειρε το TFA στο διήθημα και σαν ίζημα συγκρατήθηκε το παραχθέν πολυαμίδιο. Έπειτα, το ίζημα αφέθηκε στον απαγωγό για 24 ώρες. Το υλικό που παραλήφθηκε ήταν λευκού, ελαφρώς κίτρινου χρώματος και έλαβε μορφή νιφάδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση υψηλού κενού πίεσης 20mbar στους 40°C για 3 ώρες.



**Σχήμα 6.5:** Το ίζημα της διήθησης υπό κενό με μεθανόλη

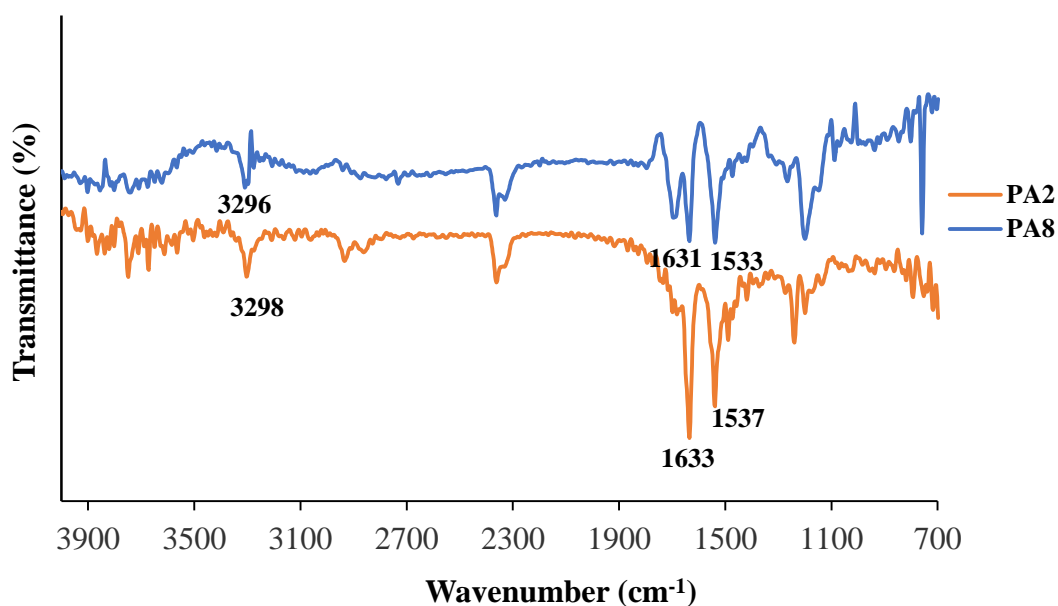
Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PA 8,6 (PA2) (Σχήμα 6.6). Η κορυφή στα 15 ppm αντιστοιχεί στο TFA, ο οποίος είναι ένας από τους δύο διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της μεθόδου. Η κορυφή στα 2,5 ppm αντιστοιχεί στο DMSO, ο οποίος είναι ο δεύτερος διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και την εργασία των Ragurathy et al. [1], ο αμιδικός δεσμός, ο οποίος και υποδεικνύει τον σχηματισμό του προϊόντος αναμένεται στα 3,6 και στα 2,8 ppm ( $-\text{CH}_2\text{-NH-CO-}$  και  $-\text{NH-CO-CH}_2$ ). Ακόμα, τα διαφορετικά τμήματα εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας αναμένονται στα 3,3 ppm ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2$ -) και στα 2,6 ppm ( $\text{HOOC-CH}_2$ -). Όπως παρατηρείται στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  που ακολουθεί είναι αδύνατη η ταυτοποίηση της χημικής δομής με την συγκεκριμένη μέθοδο. Το γεγονός αυτό οφείλεται, πιθανόν, στο μικρό μοριακό βάρος του παραχθέντος πολυαμιδίου και στην χαμηλή διαλυτότητά τους, σύμφωνα με την εργασία των Poulhès et al. [2].



**Σχήμα 6.6:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PA 8,6

Όπως προαναφέρθηκε, δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα δομής από τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχήμα 6.6). Για το λόγο αυτό, προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα παραχθέντα πολυαμίδια των πειραματικών κύκλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FT-IR, η οποία αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.

Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα FT-IR του PA 8,6 (Σχήμα 6.7). Αναφορικά με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις του αμιδικού δεσμού, όπως, επίσης, αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.



**Σχήμα 6.7:** Φάσμα FT-IR του PA 8,6

Στο φάσμα του Σχήματος παρατηρούνται οι εξής απορροφήσεις: στα 3296 και 3298  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα 1631 και 1633  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβονυλίου) και στα 1533 και 1537  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H).

Για τον χαρακτηρισμό του πολυαμιδίου 8,6 πραγματοποιήθηκε ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα πολυαμιδίων PA 8,6 (0,5 % w/v) σε μυρμηκικό οξύ ( $\text{HCOOH}$  90%).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατίθενται στον Πίνακα 6.4 που ακολουθεί.

**Πίνακας 6.4:** Χαρακτηρισμός PA 8,6 μέσω ιξωδομετρίας

PA 8,6	$[\eta]$ (dL/g)
PA8	0,114±0,010

Η χαμηλή τιμή που λήφθηκε από την ιξωδομετρία οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο ενζυμικός πολυμερισμός απέδωσε μικρού μοριακού βάρους πολυμερή. Η αδυναμία υπολογισμού του οριακού αριθμού ιξώδους  $[\eta]$  του PA2 οφείλεται στη μικρή ποσότητα που λήφθηκε κατά τη σύνθεση (0,248 g) με συνέπεια να μην υπήρχε διαθέσιμο υλικό προς ιξωδομετρία.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες του πολυαμιδίου PA 8,6. Με DSC προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  (°C) του πολυμερούς και η αντίστοιχη ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  (J/g) και με TGA προσδιορίστηκε η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος  $T_d$  (°C). Στον Πίνακα 6.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

**Πίνακας 6.5:** Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PA 8,6 μέσω DSC και TGA

PA 8,6	DSC					TGA	
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_d$ (°C)
PA2	233,8±0,1	82,9±8,9	210,3±0,3	36,6±1,7	233,9±0,1	36,1±1,5	448±0,0
PA8	221,0±1,1	33,2±2,4	212,4±0,1	35,3±2,6	233,3±0,0	53,1±2,9	426±2,8

Το σημείο τήξης  $T_m$  (°C) του πολυαμιδίου PA 8,6 βρέθηκε στους 233,6°C με ενθαλπία τήξης 36,1 J/g και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης βρέθηκε στους 448,2°C.

Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι συνθέθηκε το PA 8,6, παρόλα αυτά λήφθηκε προϊόν με πολύ μικρή απόδοση. Το γεγονός ότι παρατηρήθηκε έντονο θόλωμα της φιάλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οδήγησε στο συμπέρασμα ότι εξατμίστηκε μεγάλη ποσότητα της διαμίνης. Για να αποφευχθεί το πρόβλημα εξατμίστη της διαμίνης η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη σύνθεση πολυαμιδίων με μονομερές μεγαλύτερη διαμίνη, όπως ήταν η 1,12-δωδεκανοδιαμίνη, στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης προς σύνθεση του πολυαμιδίου PA 12,6, η οποία αναλύεται στη συνέχεια.

### 6.2.2 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,12-δωδεκανοδιαμίνης (C12) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς παραγωγή του PA 12,6

Παρακάτω φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,12-δωδεκανοδιαμίνης (C12) και του αδιπικού διμεθυλεστέρα (C6) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυαμιδίου PA 12,6:



Για την σύνθεση του PA 12,6 πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι πειραμάτων. Στον Πίνακα 6.6 που ακολουθεί παρατίθενται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων προς σύγκριση.

**Πίνακας 6.6:** Τεχνική και συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παραγωγής του PA12,6

Όνομασία πειράματος	Τεχνική	Συνθήκες
PA4	Μάζας	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 2 ώρες, αδρανείς συνθήκες 2 <sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 3 ώρες, κενό 500mbar
PA7	Μάζας	1 <sup>ο</sup> στάδιο: 75°C, 1 ώρα, αδρανείς συνθήκες



2<sup>ο</sup> στάδιο: 95°C, 2 ώρες,  
κενό 20mbar

Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα και στους δύο κύκλους εφαρμόστηκε τεχνική μάζας με αρχικά αδρανείς συνθήκες και στη συνέχεια εφαρμογή κενού.

Στους Πίνακες 6.7, 6.8 που ακολουθούν παρατίθενται οι ποσότητες και οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA 12,6.

**Πίνακας 6.7:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA4

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	μθεωρητική πολυαμιδίου (g)	μπειραματική πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,12- δωδεκανοδιαμίνη	0,023	4,6083	0,046	1,472	17	7,143	1,460	20,44%
αδιπικός διμεθυλεστέρας	0,023	4,0066						
μάζα αντιδρώντων		8,6149						
Novozym 435		1,7230						

**Πίνακας 6.8:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PA7

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	μθεωρητική πολυαμιδίου (g)	μπειραματική πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,12- δωδεκανοδιαμίνη	0,023	4,6083	0,046	1,472	17	7,143	3,223	45,12%
αδιπικός διμεθυλεστέρας	0,023	4,0066						
μάζα αντιδρώντων		8,6149						
Novozym 435		1,7230						

Όσον αφορά στον πειραματικό κύκλο προς σύνθεση του PA4, η πειραματική διάταξη αποτελούταν από μια θερμαινόμενη πλάκα και μία διάταξη κενού. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη προκειμένου να εφαρμόζεται κενό και να εξασφαλίζονται αδρανείς συνθήκες με άζωτο.

Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν ταυτόχρονα τα μονομερή και στη συνέχεια προστέθηκε το ένζυμο υπό αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έτσι ώστε να μην διαφύγει η διαμίνη. Το μίγμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο λουτρό στους 75°C υπό ανάδευση και αδρανείς συνθήκες για 2 ώρες. Στη συνέχεια, αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 95°C και εφαρμόστηκε κενό για 1 ώρα.

Μετά από μία ώρα σε κενό πίεσης 20mbar αυξήθηκε η πίεση στα 500mbar και η ανάδευση ξανάρχισε. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε κενό 500mbar για 2 ώρες.

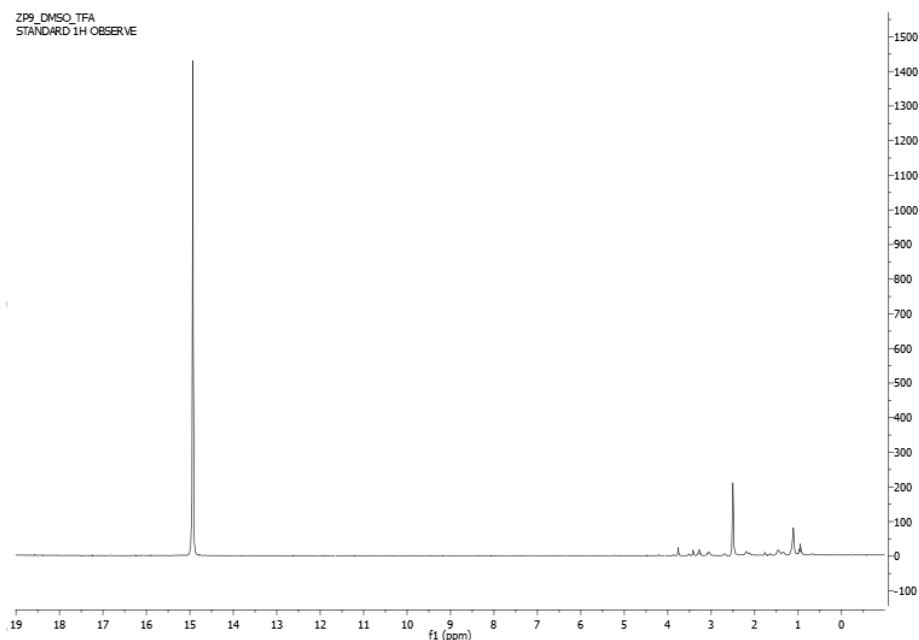
Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 35 mL TFA και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, παρατηρήθηκε σχηματισμός δύο φάσεων. Στην πάνω φάση παρατηρήθηκαν οι κόκκοι του ενζύμου εμφανώς διαχωρισμένοι από την κάτω φάση η οποία αποτελούταν από το μίγμα της αντίδρασης διαλυμένο στο προστιθέμενο TFA. Προκειμένου να απομακρυνθεί το ένζυμο πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με TFA. Σαν ίζημα συγκρατήθηκε το ένζυμο και σαν διήθημα, καστανέρυθρου χρώματος, λήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης διαλυμένο στο TFA. Ακολούθησε στάγδην προσθήκη του διηθήματος σε 140 mL μεθανόλης υπό ανάδευση. Το μίγμα καθώς προστέθηκε στη MeOH αποχρωματίστηκε, έγινε λευκό, και στη συνέχεια ελαφρώς κίτρινο. Το διάλυμα παρέμεινε για μία ώρα στο ψυγείο, ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση υπό κενό με MeOH. Σαν ίζημα συγκρατήθηκε το προϊόν της αντίδρασης, ελαφρώς κίτρινου χρώματος, το οποίο αφέθηκε στον απαγωγό για 24 ώρες. Ακολούθησε, ξήρανση υψηλού κενού σε ελαιόλουτρο στους 40°C για 4 ώρες.

Όσον αφορά στον πειραματικό κύκλο προς σύνθεση του PA7, η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από μια θερμαινόμενη πλάκα και μία διάταξη κενού, στην οποία παρεμβλήθηκε πλυντρίδα για συλλογή τυχόν διαρροών διαμίνης και της παραγόμενης μεθανόλης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη προκειμένου να εφαρμόζεται κενό και να εξασφαλίζονται αδρανείς συνθήκες με αζώτο.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση των μονομερών και του ενζύμου. Σε μια δίλιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν ταυτόχρονα τα μονομερή και το ένζυμο υπό αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το μίγμα βυθίστηκε σε λουτρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξεκίνησε η θέρμανση. Μετά από 1 ώρα η θερμοκρασία εντός της φιάλης ήταν 75°C. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και αδρανή ατμόσφαιρα για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, εφαρμόστηκε κενό 20mbar και αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 95°C για 2 ώρες.

Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 35 mL TFA και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών το διάλυμα είχε διαχωρισθεί σε 2 φάσεις. Στην πάνω φάση παρατηρήθηκε το ένζυμο λευκού, ελαφρώς κίτρινου χρώματος εμφανώς διαχωρισμένο από την κάτω φάση η οποία αποτελούταν από ένα διάλυμα καφέ, πρασινοκίτρινου χρώματος. Προκειμένου να απομακρυνθεί το ένζυμο πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με TFA. Σαν ίζημα συγκρατήθηκε το ένζυμο και σαν διήθημα λήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης διαλυμένο στο TFA. Ακολούθησε στάγδην προσθήκη του διηθήματος σε 140 mL μεθανόλης υπό ανάδευση. Το μίγμα καθώς προστέθηκε στη MeOH έγινε λευκό. Το διάλυμα παρέμεινε για 1 ώρα στο ψυγείο, ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση υπό κενό με MeOH. Σαν ίζημα λήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης, το οποίο αφέθηκε στον απαγωγό για 24 ώρες. Το υλικό που παραλήφθηκε ήταν λευκό, ελαφρώς κίτρινου χρώματος σε μορφή νιφάδων. Ακολούθησε, ξήρανση υψηλού κενού σε ελαιόλουτρο στους 40°C για 4 ώρες.

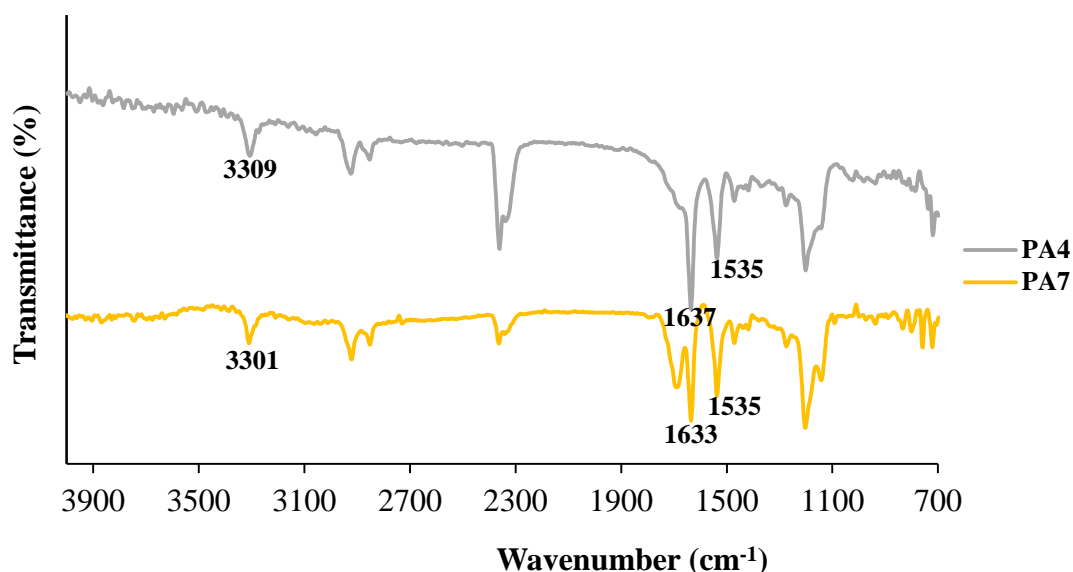
Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PA 12,6 (PA7), όπου προσομοιάζει με το φάσμα του PA 8,6, επιβεβαιώνοντας την αδυναμία της μεθόδου για την ταυτοποίηση της δομής.



**Σχήμα 6.8:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PA 12,6

Όπως προαναφέρθηκε, δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα δομής από τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχήμα 6.8). Για το λόγο αυτό, προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα παραχθέντα πολυαμίδια των πειραματικών κύκλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος FT-IR.

Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα FT-IR του PA 12,6 (Σχήμα 6.9). Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, οι απορροφήσεις χαρακτηριστικές του αμιδικού δεσμού είναι οι εξής: στα  $3300\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα  $1640\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβονυλίου) και στα  $1540\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H).



**Σχήμα 6.9:** Φάσμα FT-IR του PA 12,6

Στα φάσματα του Σχήματος 6.9 παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις, που είναι οι εξής: στα 3309 και 3301  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα 1633 και 1637  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβonyλίου) και στα 1535  $\text{cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H).

Όπως και στην περίπτωση του PA 8,6, για τον χαρακτηρισμό του πολυαμιδίου PA 12,6 πραγματοποιήθηκε ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα πολυαμιδίων PA 12,6 (0,5 % w/v) σε μυρμηκικό οξύ (HCOOH 90%).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατίθενται στον Πίνακα 6.9 που ακολουθεί:

**Πίνακας 6.9:** Χαρακτηρισμός PA 12,6 μέσω ιξωδομετρίας

PA 12,6	$[\eta]$ (dL/g)
PA4	0,092±0,006
PA7	0,075±0,000

Οι χαμηλές τιμές που λήφθηκαν από την ιξωδομετρία οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο ενζυμικός πολυμερισμός απέδωσε μικρού μοριακού βάρους πολυμερή.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες του πολυαμιδίου PA 12,6. Με DSC προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) του πολυμερούς και η αντίστοιχη ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  (J/g) και με TGA προσδιορίστηκε η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος  $T_d$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Στον Πίνακα 6.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

**Πίνακας 6.10:** Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PA 12,6 μέσω DSC και TGA

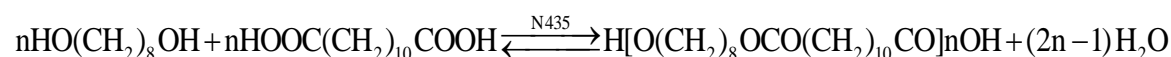
PA 12,6	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		$T_d$ (°C)
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	
PA4	224,7±0,1	62,6±39,5	201,9±0,1	53,5±4,9	224,7±0,1	46,3±0,4	429±2,2
PA7	225,3±0,8	33,9±6,6	201,6±0,2	41,5±5,3	224,5±0,5	47,1±0,0	388±0,0

Το σημείο τήξης  $T_m$  (°C) του πολυαμιδίου PA 12,6 βρέθηκε στους 224,6°C με ενθαλπία τήξης 46,7 J/g και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης βρέθηκε στους 408,5°C.

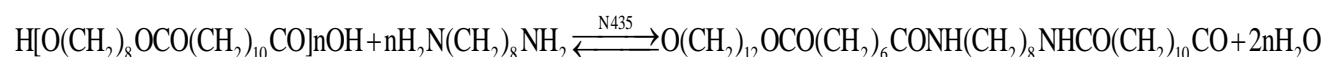
### 6.3 Πολυεστεραμίδια

#### 6.3.1 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς παραγωγή του PE 8,12 και της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) προς παραγωγή του PEA 8,12/8

Παρακάτω φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυεστέρα PE 8,12:



Καθώς και η χημική αντίδραση του πολυεστέρα PE 8,12 και της 1,8-οκτανοδιαμίνης (C8) προς παραγωγή του PEA 8,12/8:



Στο πείραμα εφαρμόστηκε τεχνική διαλύματος με διαλύτη διφαινυλαιθέρα.

Στον Πίνακα 6.11 που ακολουθεί παρατίθενται οι ποσότητες και οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PEA 8,12/8.

**Πίνακας 6.11:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PEA 8,12/8

	mol	g	H <sub>2</sub> O (mol)	H <sub>2</sub> O (g)	% H <sub>2</sub> O (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυεστέρα (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,014	2,0472	0,028	0,504	5,93	4,7674		13,93%
Δωδεκανοδιϊκό διοξύ	0,028	6,4484						
Μάζα αντιδρώντων για PE		8,4956				m <sub>θεωρητική</sub> PEA (g)	m <sub>πειραματική</sub> PEA (g)	
Οκτανοδιαμίνη	0,014	2,0194	0,028	0,504				

Μάζα αντιδρώντων για PEA	10,5150
Novozym 435	2,1030
Διφαινυλαιθέρας	51 mL

Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από μια θερμαινόμενη πλάκα, μία διάταξη κενού και μία διάταξη φέροντος αζώτου, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Αρχικά, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη η 1,8-οκτανοδιόλη και βυθίστηκε στο θερμοστατημένο στους 75°C ελαιόλουτρο μέχρι να τηχθεί. Στη συνέχεια, προστέθηκε το δωδεκανοδιϊκό οξύ, ο διφαινυλαιθέρας καθώς και το ένζυμο και εφαρμόστηκε κενό. Το σύστημα αφέθηκε για 2 ώρες στους 75°C υπό την εφαρμογή κενού και υπό σταθερή ανάδευση (400 rpm).

Στο στάδιο αυτό παρατηρήθηκε παραγωγή φυσαλίδων, γεγονός που φανέρωσε την πραγματοποίηση πολυμερισμού. Η παραγωγή φυσαλίδων ολοκληρώθηκε σε μισή με μία ώρα από την έναρξη της αντίδρασης.

Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, διακόπτεται η εφαρμογή κενού με διέλευση αζώτου. Με ροή αζώτου προστέθηκε η οκτανοδιαμίνη. Ακολούθησε εφαρμογή κενού για 24 ώρες σε θερμοκρασία 100°C.

Με την προσθήκη της διαμίνης παρατηρήθηκε άμεσος σχηματισμός λευκού και παχύρευστου υγρού. Πριν την επεξεργασία, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για εξασφάλιση ομαλότερης ψύξης εφαρμόστηκε ροή αζώτου. Το μίγμα όντας στερεοποιημένο θερμάνθηκε σε θερμοκρασία μικρότερη των 75°C για περίπου μία ώρα ώστε να ρευστοποιηθεί και στη συνέχεια με απόχυση λήφθηκε μικρή ποσότητα μίγματος σε ποτήρι ζέσεως προς επεξεργασία.

Το ποτήρι ζέσεως με το δείγμα βυθίστηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκαν 20 ml TFA. Η αντίδραση μη αντιδρώσας διαμίνης και TFA έδωσε άλας και εκλύθηκε θερμότητα γεγονός που φανερώθηκε από τον σχηματισμό ατμών. Στον πυθμένα σχηματίστηκε ένα καφέ στρώμα υλικού.

Το διάλυμα TFA-μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε στο παγόλουτρο για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός 2 φάσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.10 που ακολουθεί.



**Σχήμα 6.10:** Το διάλυμα TFA-μίγμα της αντίδρασης μετά το πέρας 24 ωρών

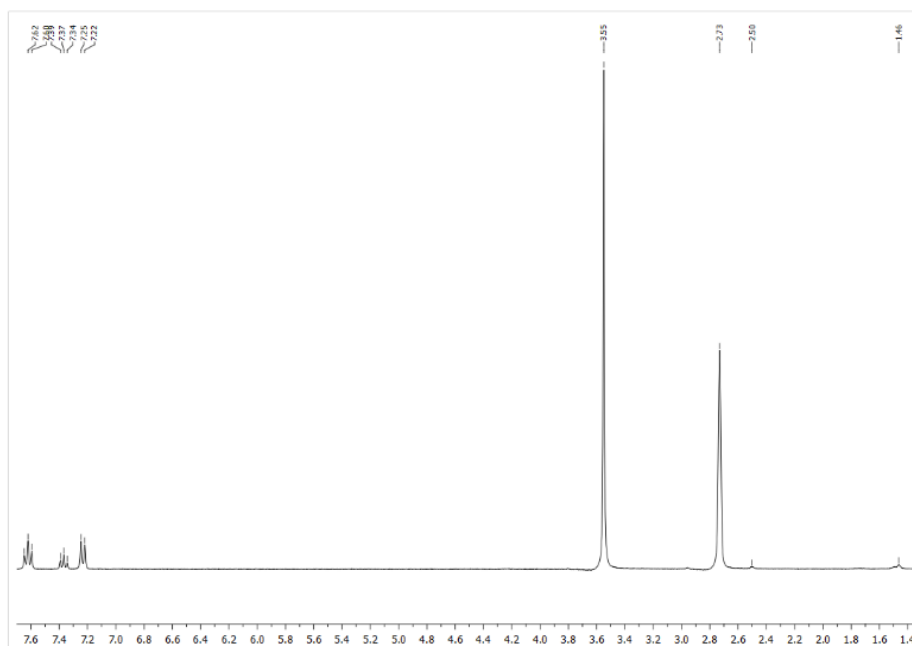
Η πάνω φάση ήταν διαυγής ενώ στην κάτω παρατηρήθηκαν αιωρούμενοι οι κόκκοι του ενζύμου καθώς και άσπρες ίνες-νιφάδες. Λόγω διαφοράς των πυκνοτήτων ( $d_{\text{TFA}}=1,48 \text{ g/ml}$ ,  $d_{\text{diphenylether}}=1,01 \text{ g/ml}$ ) η πάνω φάση ήταν ο διφαινυλαιθέρας και η κάτω το TFA. Έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση με TFA για απομάκρυνση του ενζύμου. Σαν ίζημα παραλήφθηκε το ένζυμο και σαν διήθημα το TFA με το προϊόν της αντίδρασης. Το διήθημα προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση σε μεθανόλη. Το μίγμα είχε σαμπανί χρώμα, παρέμεινε στο ψυγείο ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν. Ακολούθησε διήθηση με MeOH. Σαν ίζημα παραλήφθηκε το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια ξηράνθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία 40-45°C υπό κενό πίεσης 300mbar και η εικόνα του προϊόντος μετά την ξήρανση φανερώνεται στο Σχήμα 6.11 που ακολουθεί.



**Σχήμα 6.11:** Προϊόν της αντίδρασης μετά την ξήρανση

Το υλικό που σχηματίστηκε ήταν υδαρές σε σημείο που καθιστούσε αδύνατη οποιαδήποτε περαιτέρω διεργασία ή ανάλυση. Παρόλα αυτά, προκειμένου να ταυτοποιηθεί η δομή πραγματοποιήθηκε ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$ .

Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PEA 8,12/8 (Σχήμα 6.12). Η κορυφή στα 3,55 ppm αντιστοιχεί στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), ο οποίος είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου. Σύμφωνα με τους Ragurathy et al. [1], ο αμιδικός δεσμός αναμένεται στα 3,6 και στα 2,8 ppm ( $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$  και  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ), ενώ ο εστερικός δεσμός αναμένεται στα 4,18 ppm ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ ). Όπως παρατηρείται στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  που ακολουθεί είναι αδύνατη η ταυτοποίηση της δομής με την συγκεκριμένη μέθοδο. Το γεγονός αυτό οφείλεται, πιθανόν, στο μικρό μοριακό βάρος του λαμβανόμενου υλικού.



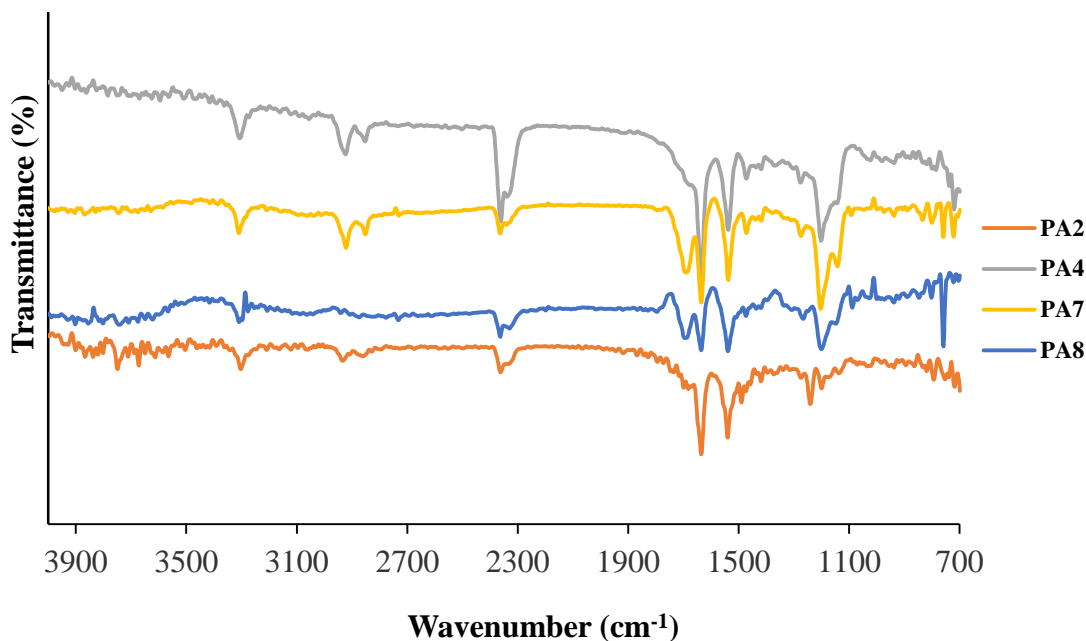
Σχήμα 6.12: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PEA 8,12/8

## 6.4 Συγκριτική μελέτη πολυαμιδίων που παρήχθησαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού

### 6.4.1 Φάσματα FT-IR των αλειφατικών πολυαμιδίων κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό

Όπως φαίνεται στα φάσμα FT-IR που παρατίθενται στο Σχήμα 6.13 που ακολουθεί τα παραχθέντα πολυαμίδια παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις του αμιδικού δεσμού που είναι οι εξής: στα  $3300\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα  $1640\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβονυλίου) και στα  $1540\text{ cm}^{-1}$  (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H). Επομένως, επιβεβαιώνεται η επιτυχής σύνθεση πολυαμιδίων.





Σχήμα 6.13: Φάσματα FT-IR PA 12,6, PA 8,6

#### 6.4.2 Απόδοση ενζυμικού πολυμερισμού και επιτυγχανόμενος οριακός αριθμός ιξώδους $[\eta]$

Στον Πίνακα 6.12 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας των πολυαμιδίων διαφορετικού μήκους διαμίνης που παράχθηκαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και να διεξαχθούν συμπεράσματα για τα εν λόγω πολυαμίδια.

Πίνακας 6.12: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυαμιδίων διαφορετικού μήκους διαμίνης

Προϊόν	Ονομασία πειράματος	Τεχνική	Σταθμική απόδοση (%)	Ιξωδομετρία $[\eta]$ (dL/g)
PA 12,6	PA4	Μάζας	20,44%	0,092±0,006
	PA7	Μάζας	45,12%	0,075±0,000
PA 8,6	PA2	Διαλύματος	13,93%	-
	PA8	Μάζας	16,17%	0,114±0,010

Ειδικότερα, βρέθηκε ότι τα πολυαμίδια με μονομερές την 1,12-δωδεκανοδιαμίνη έδωσαν υψηλότερες σταθμικές αποδόσεις (45,12%) από τα πολυαμίδια με μονομερές την 1,8-οκτανοδιαμίνη (16,17%).

Η χαμηλή σταθμική απόδοση του πολυαμιδίου με μονομερές την 1,8-οκτανοδιαμίνη πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι διαφεύγει η διαμίνη, εφόσον η 1,8-οκτανοδιαμίνη εξαχνώνεται πιο εύκολα από την δωδεκανοδιαμίνη. Καθώς το σημείο τήξης της οκτανοδιαμίνης είναι χαμηλότερο από αυτό της δωδεκανοδιαμίνης με την αύξηση της

θερμοκρασίας και το πέρας της αντίδρασης ποσότητα διαμίνης εξαχνώνεται και στη συνέχεια διαφεύγει με την εφαρμογή κενού. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, καθώς παρατηρήθηκε θόλωμα λευκού χρώματος στους λαιμούς της φιάλης κατά το πρώτο στάδιο των αδρανών συνθηκών και με την εφαρμογή κενού θόλωσε η πλυντρίδα.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Stavila et al. [4] η κουτινάση και το N435 εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα και καταλυτική δραστηριότητα σε διαμίνες με μακρύτερες αλυσίδες (C8 > C6 > C4). Συνεπώς, το γεγονός ότι λάβαμε υψηλότερες αποδόσεις στα πολυαμίδια με μονομερές την δωδεκανοδιαμίνη πιθανόν οφείλεται και στον βιοκαταλύτη των αντιδράσεων, το N435 [4].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας, τα παραγόμενα πολυαμίδια έλαβαν χαμηλές τιμές  $[\eta]$ , γεγονός που υποδηλώνει μικρό μοριακό βάρος και κατ'επέκταση επιβεβαιώνει την αδυναμία προσδιορισμού του  $M_n$  μέσω  $^1\text{H-NMR}$ . Όσον αφορά στις μεθόδους παρασκευής των εξεταζόμενων πολυαμιδίων, συμπεραίνεται πως η τεχνική μάζας λειτουργεί πιο αποδοτικά έναντι της τεχνικής διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αντίδραση με τεχνική μάζας, δύο σταδίων με αρχικά αδρανείς συνθήκες στους  $75^\circ\text{C}$  για δύο ώρες και στη συνέχεια με εφαρμογή κενού και παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας στους  $95^\circ\text{C}$  για ακόμα δύο ώρες με εμβάπτιση της φιάλης που φέρει τα αντιδραστήρια στο ελαιόλουτρο και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή (PA7) κρίνεται αποτελεσματικότερη. Επίσης, τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η σύνθεση πολυαμιδίων με ενζυμικό πολυμερισμό κρίνεται επιτυχής και ιδιαίτερα στην περίπτωση μικρότερης διαμίνης ως μονομερές. Το γεγονός αυτό ισχύει με την προϋπόθεση ότι κατά το πέρας της αντίδρασης δεν διαφεύγει η διαμίνη.

### 6.4.3 Επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες

Με βάση τα διαγράμματα DSC, σε κάθε ποιότητα πολυεστέρα, δεν παρατηρήθηκαν υπολείμματα μονομερών, γεγονός που υποδεικνύει την αποτελεσματική απομόνωση και καθαρισμό του τελικού πολυμερούς.

Στον Πίνακα 6.13 που ακολουθεί αποτυπώνονται οι θερμικές ιδιότητες των πιο επιτυχημένων πολυαμιδίων που παράχθηκαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού και εν συνεχεία παρουσιάζονται διαγράμματα που αποτυπώνουν διαφορές μεταξύ των πολυαμιδίων.

**Πίνακας 6.13:** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων των παραχθέντων πολυαμιδίων μέσω DSC και TGA

		DSC				TGA		
		Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		$T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )
		$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	
PA	PA4	224,7±0,1	62,6±39,5	201,9±0,1	53,5±4,9	224,7±0,1	46,3±0,4	429±2,2
12,6	PA7	225,3±0,8	33,9±6,6	201,6±0,2	41,5±5,3	224,5±0,5	47,1±0,0	388±0,0
PA	PA2	233,8±0,1	82,9±8,9	210,3±0,3	36,6±1,7	233,9±0,1	36,1±1,5	448±0,0
8,6	PA8	221,0±1,1	33,2±2,4	212,4±0,1	35,3±2,6	233,3±0,0	53,1±2,9	426±2,8

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και την εργασία των Ragupathy et al. [1], το πολυαμίδιο PA 8,10 παρουσιάζει σημείο τήξης ( $T_m$ ) στους 200°C και σύμφωνα με τους Walia et al. [6] το PA 6,12 παρουσιάζει σημείο τήξης στους 216°C.

Το υψηλό σημείο τήξης των πολυαμιδίων οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και στην κρυσταλλική δομή. Το σημείο τήξης μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος των αλειφατικών ομάδων μεταξύ των αμιδικών δεσμών [5].

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα του παραπάνω Πίνακα 6.13, σύμφωνα με τον οποίο το PA 12,6 παρουσιάζει χαμηλότερο σημείο τήξης από το PA 8,6 κατά την δεύτερη τήξη στην ανάλυση DSC.

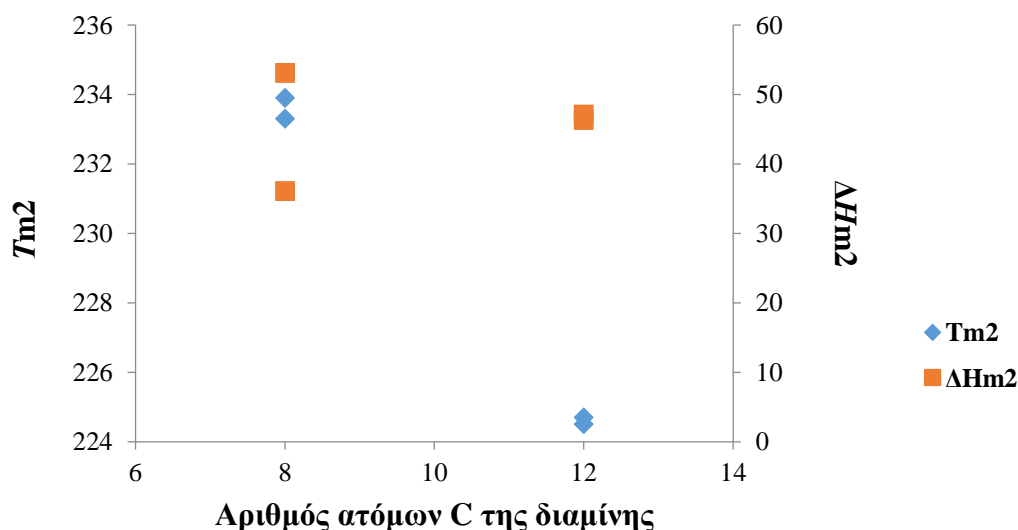
$$T_{m\ 12,6} = 224,6^\circ\text{C} < T_{m\ 8,6} = 233,6^\circ\text{C}$$

Ως προς την ενθαλπία τήξης παρατηρείται ότι η ενθαλπία τήξης των πολυαμιδίων αυξάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά:

$$\Delta H_{2PA2} < \Delta H_{2PA4} < \Delta H_{2PA7} < \Delta H_{2PA8}$$

Όσον αφορά στην ενθαλπία τήξης των PA4 και PA7 (PA 12,6) είναι περίπου ίδια και ίση με 46,7 J/g και είναι υψηλότερη αυτής του PA2 (PA 8,6) και χαμηλότερη του PA8 (PA 8,6). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως δεν μπορεί να προσδιοριστεί η μορφολογία των παραχθέντων πολυαμιδίων πιθανόν λόγω του μικρού μοριακού τους βάρους.

Η εξάρτηση τόσο του σημείου τήξης ( $T_{m2}$ ) όσο και της ενθαλπίας τήξης από το μήκος της διαμίνης, φαίνεται στο Σχήμα 6.14 που ακολουθεί.



**Σχήμα 6.14:** Σημείο τήξης  $T_m$  και ενθαλπία τήξης  $\Delta H_{m2}$  (J/g) συναρτήσει του μήκους της διαμίνης (αριθμός ατόμων άνθρακα)

Ως προς την θερμοκρασία κρυστάλλωσης, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.13 το PA 8,6 παρουσίασε υψηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που υποδηλώνει ταχύτερη

κρυστάλλωση από τήγμα και που μπορεί να αποδοθεί στην δυνατότητα ανάπτυξης γρηγορότερα δεσμών υδρογόνου λόγω της μικρότερης αλειφατικής αλυσίδας.

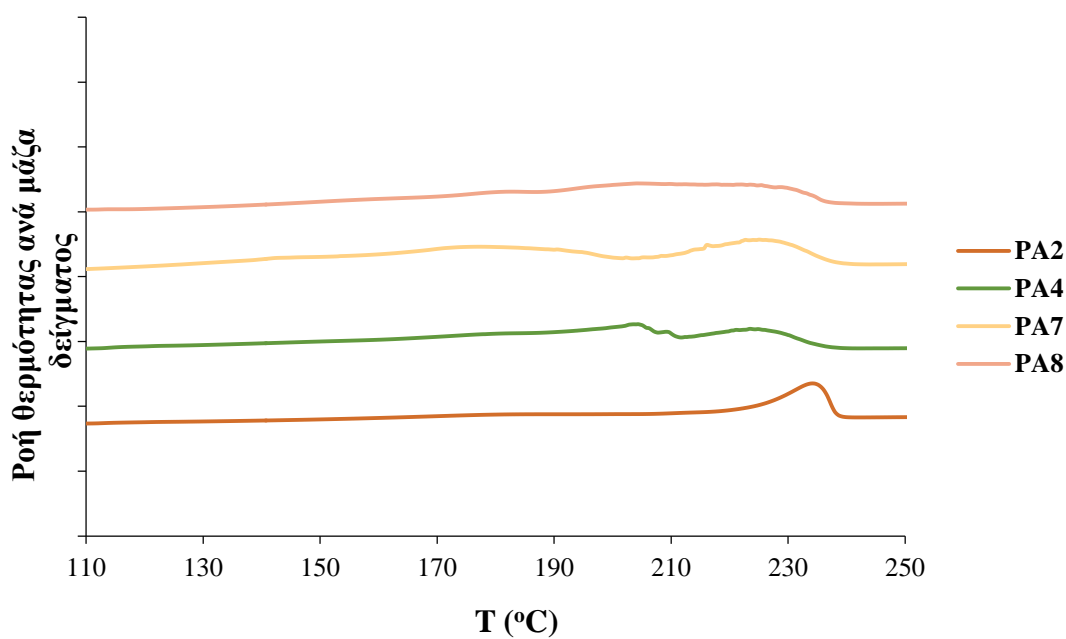
$$T_{C\ 12,6} = 201,8^{\circ}\text{C} < T_{C\ 8,6} = 211,4^{\circ}\text{C}$$

Ακριβώς λόγω και της ταχύτερης κρυστάλλωσης του PA 8,6, η ενθαλπία κρυστάλλωσης προκύπτει χαμηλότερη από αυτή του PA 12,6, όπως φαίνεται στην ακόλουθη σειρά:

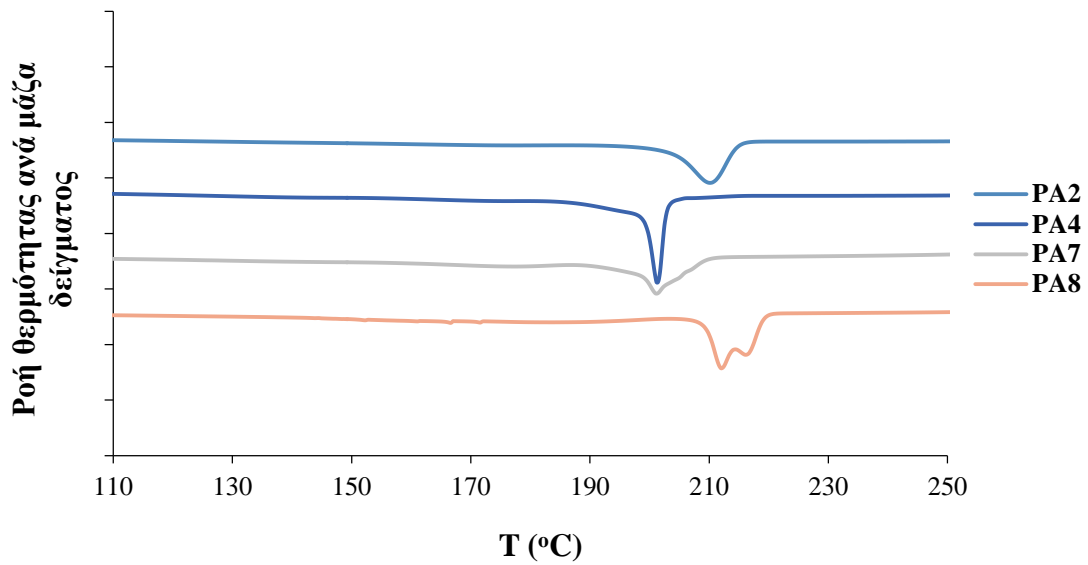
$$\Delta H_{C\text{PA}8} < \Delta H_{C\text{PA}2} < \Delta H_{C\text{PA}7} < \Delta H_{C\text{PA}4}, \text{ δηλαδή}$$

$$\Delta H_{C\text{PA}\ 8,6} < \Delta H_{C\text{PA}\ 12,6}$$

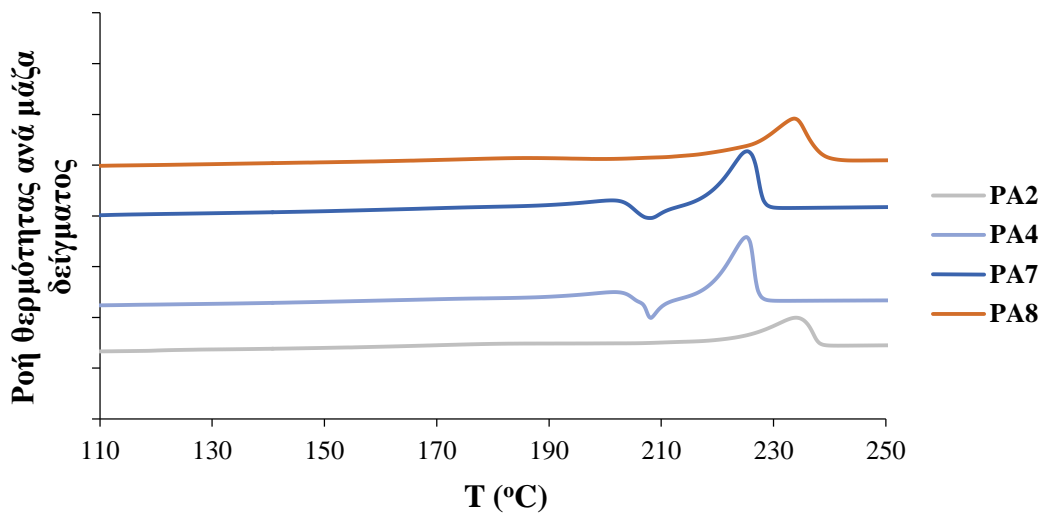
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (Σχήμα 6.15) που απεικονίζουν τη ροή θερμότητας ανά μάζα δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη τήξη, την κρυστάλλωση και τη δεύτερη τήξη των πολυαμιδίων.



(α)



(β)



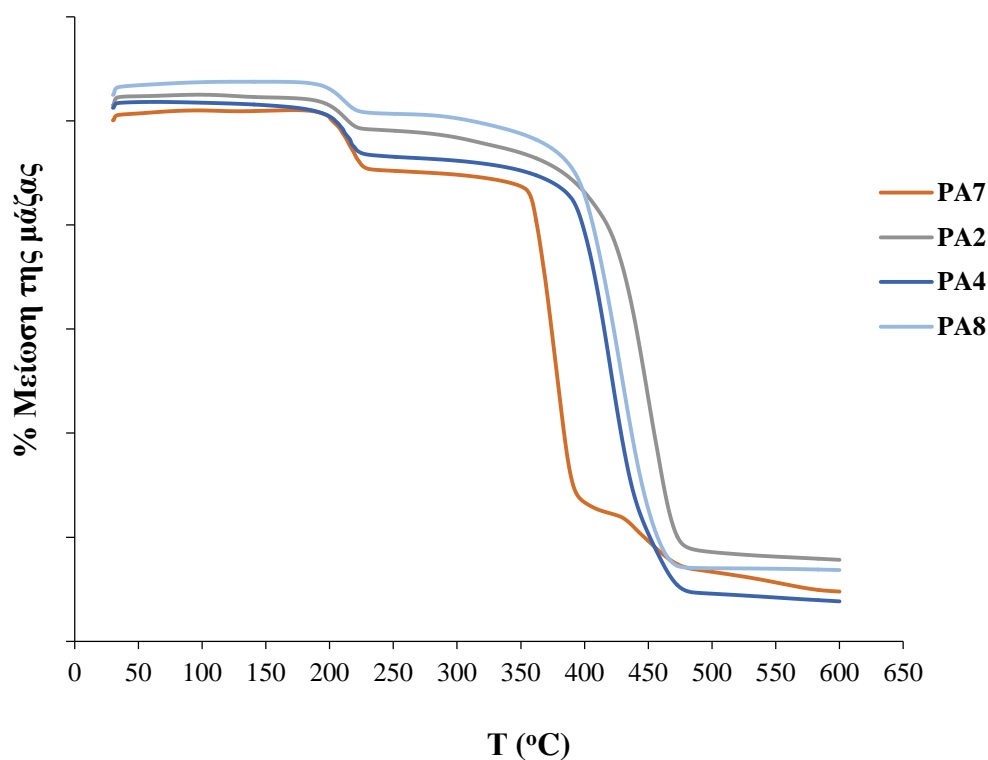
(γ)

**Σχήμα 6.15:** DSC καμπύλες των πολυαμιδίων που παράχθηκαν με ενζυμικό πολυμερισμό (α) 1<sup>η</sup> τήξη (β) κρυστάλλωση, (γ) 2<sup>η</sup> τήξη (10°C/min)

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα οι θερμοκρασίες πρώτης και δεύτερης τήξης είναι παραπλήσιες και αυξάνονται με την μείωση του μήκους της διαμίνης που χρησιμοποιείται ως μονομερές.

Επίσης, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την μείωση του μήκους της διαμίνης που χρησιμοποιείται ως μονομερές, γεγονός που υποδηλώνει ταχύτερη κρυστάλλωση από τήγμα, όπως προαναφέρθηκε.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 6.16 που ακολουθεί αποτυπώνεται η πορεία της διαδικασίας θερμικής αποικοδόμησης στο TGA των PA 12,6 και PA 8,6.



**Σχήμα 6.16:** %Μείωση της μάζας των PA 12,6 και PA 8,6 κατά τη διαδικασία θερμικής αποικοδόμησης (Ανάλυση TGA)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία και τους Ragurathy et al. [1], το πολυαμίδιο PA 8,10 παρουσιάζει σημείο θερμικής αποικοδόμησης στους 460°C.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 6.16, τα παραχθέντα πολυαμίδια παρουσίασαν αποικοδόμηση δύο σταδίων. Ο μηχανισμός αποικοδόμησης δύο σταδίων οφείλεται μάλλον στον αδιπικό διμεθυλεστέρα, όπως έχει ήδη παρατηρηθεί για το αδιπικό οξύ και τα παράγωγά του, πιθανόν λόγω μικρότερης σταθερότητας του έναντι των διοξέων με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας [9].

Η απώλεια μάζας εμφανίζεται σε θερμοκρασία 214,2°C για το PA 12,6 και στους 202,5°C για το PA 8,6 και διαρκεί έως τους 480°C. Η μέγιστη απώλεια μάζας παρουσιάστηκε στους 426,3°C για το PA 12,6 και στους 453,8°C για το PA 8,6.

Παρόλα αυτά, στο δεύτερο στάδιο η θερμική αποικοδόμηση συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία, καθώς μειώνεται το μήκος της διαμίνης. Συγκεκριμένα, το σημείο

θερμικής αποικοδόμησης,  $T_d$  (°C) για το PA 12,6 παρουσιάστηκε στους 426,3°C και για το PA 8,6 στους 453,8°C.

Εφόσον και στις δύο περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί ο αδιπικός διμεθυλεστέρας, η συμπεριφορά της αποικοδόμησης αποδίδεται στην διαμίνη. Το αναμενόμενο θα ήταν το παραχθέν πολυαμίδιο PA 8,6 να παρουσίαζε σημείο θερμικής αποικοδόμησης χαμηλότερο από αυτό του PA 12,6, λόγω του ότι η 1,8-οκτανδιαμίνη αποδομείται ευκολότερα, δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία ( $T_{dDAO}=201,6^{\circ}\text{C}$ ) από την 1,12-δωδεκανοδιαμίνη ( $T_{dDDDA}=220,5^{\circ}\text{C}$ ). Προφανώς όμως οι πυκνότεροι δεσμοί υδρογόνου στο PA 8,6 το σταθεροποιούν καλύτερα σε σχέση με το PA 12,6.

## 6.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
2. Poulhès Fl, Mouysset D, Gil G, Bertrand M P, Gastaldi St. CAL-B catalyzed synthesis of chiral polyamides. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2012**; 23: 867-875
3. Ταραντίλη Π. Α., Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **2011**, σελ.22, 23, 33
4. Stavila E, Arsyi R.Z, Petrovic D.M, Loos K. Fusarium solani pisi cutinase-catalyzed synthesis of polyamides. *European Polymer Journal*, **2013**; 49: 834-842
5. Anton A, Baird B. R. Polyamides. Fibers, J. Wiley & Sons, New Jersey, **2005**
6. Walia P.S, Gupta R.K, Kiang C.T. Influence of Interchange Reactions on the crystallization and Melting Behavior of Nylon 6,6 Blended With Other Nylons, *Polymer Engineering and Science*, **1999**; 39: 2431-2444
7. Billiet L, Hillewaere X.K.D, Prez F.E. Highly functionalized, aliphatic polyamides via CuAAC and thiol-yne chemistries. *European Polymer Journal*, **2012**; 48: 2085-2096
8. Καμπούρης Μ.Μ, Παπασπυρίδης Κ.Δ., Τεχνολογία Πολυμερών(δομή-ιδιότητες πολυμερών), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **1998**
9. Vougiouka S, Topakas E, Katsini A, Papaspyrides C, Christakopoulos P. A Green Route for the Preparation of Aliphatic Polyesters via Lipase-catalyzed Prepolymerization and Low-temperature Postpolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. **2013**; 298: 679-689

# **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα-Προτάσεις

---

Στο παρόν Κεφάλαιο παρατίθεται διατύπωση των συμπερασμάτων που προκύπτουν σε σχέση με την ποιότητα και τις ιδιότητες των παραγόμενων πολυαμιδίων που καθορίζουν τις πιθανές εφαρμογές τους στη βιομηχανία και την καθημερινή ζωή.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ενζυμική σύνθεση των αλειφατικών πολυαμιδίων, του πολυ(οκτανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 8,6 και του πολυ(δωδεκανομεθυλενο αδιπαμιδίου) ή PA 12,6 και του πολυεστεραμιδίου πολυ(δωδεκανο-co-οκτανο οκτυλεστέρα) (co-PE 8,12/8), χρησιμοποιώντας ως βιοκαταλύτη την ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 20 % της συνολικής μάζας των μονομερών (*Candida antarctica* Lipase B, CALB 1% w/v).

Για τον πολυμερισμό των πολυαμιδίων ακολουθήθηκε τεχνική διαλύματος με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα και τεχνική μάζας. Επιπλέον, ως βιοκαταλύτης εξετάστηκε και το υδατικό διάλυμα αλκαλάσης 2% w/v.

Καθώς με τεχνική διαλύματος λήφθηκαν πολύ χαμηλές αποδόσεις έγινε χρήση τεχνική μάζας με χρήση του ενζύμου Novozym 435 ως βιοκαταλύτη και αντίδραση δύο σταδίων. Σε πρώτο στάδιο η αντίδραση έλαβε χώρα στους 75°C υπό αδρανείς συνθήκες για δύο ώρες, σε ελαιόλουτρο στο οποίο δεν είχε προηγηθεί θερμοστάτηση και στη συνέχεια με αύξηση της θερμοκρασίας στους 95°C, για δύο ακόμα ώρες με εφαρμογή κενού ώστε να πραγματοποιείται απομάκρυνση των παραγόμενων παραπροϊόντων. Η προσπάθεια αυτή κρίθηκε επιτυχής, καθώς οι προαναφερόμενες συνθήκες διαπιστώθηκε πως οδήγησαν σε σύνθεση πολυαμιδίων. Ο ενζυμικός πολυμερισμός στην παρούσα εργασία οδήγησε στην παραγωγή πολυαμιδίων με οριακούς αριθμούς ιξώδους 0,075-0,114 dL/g και σταθμικές αποδόσεις 13,93-45,12%. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των παραχθέντων πολυαμιδίων λήφθηκαν φάσματα FT-IR, στα οποία έγιναν εμφανείς οι απορροφήσεις χαρακτηριστικές του αμιδικού δεσμού που είναι οι εξής: στα 3300 cm<sup>-1</sup> (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του δεσμού N-H), στα 1640 cm<sup>-1</sup> (εξαιτίας της δόνησης κάμψης του καρβονυλίου) και στα 1540 cm<sup>-1</sup> (εξαιτίας της δόνησης παραμόρφωσης του δεσμού N-H), επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση των αλειφατικών πολυαμιδίων.

Επίσης, τα πολυαμίδια με μονομερές την 1,12-δωδεκανοδιαμίνη έδωσαν υψηλότερες σταθμικές αποδόσεις απ' ό,τι τα πολυαμίδια με μονομερές την 1,8-οκτανοδιαμίνη. Η χαμηλή σταθμική απόδοση του πολυαμιδίου με μονομερές την 1,8-οκτανοδιαμίνη πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι διαφεύγει η διαμίνη σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την 1,12-δωδεκανοδιαμίνη. Καθώς το σημείο τήξης της 18-οκτανοδιαμίνης είναι χαμηλότερο από αυτό της 1,12-δωδεκανοδιαμίνης με την αύξηση της θερμοκρασίας και το πέρας της αντίδρασης ποσότητα διαμίνης εξατμίζεται και στη συνέχεια διαφεύγει με την εφαρμογή κενού. Αυτό έγινε αντιληπτό κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, καθώς παρατηρήθηκε θόλωμα λευκού χρώματος στους λαιμούς της φιάλης κατά το πρώτο στάδιο των αδρανών συνθηκών και με την εφαρμογή κενού θόλωσε η πλυντρίδα.

Ως προς τις παραμέτρους της ενζυμικής πολυαμιδοποίησης, η μελέτη επικεντρώθηκε στο PA 8,6 και στο PA 12,6 και περιελάμβανε την εξέταση συγκεκριμένων παραμέτρων της βιβλιογραφίας.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν διαφορετικές τεχνικές σύνθεσης πολυαμιδίων, όπως η τεχνική μάζας και η τεχνική διαλύματος. Ξεκινώντας την εξέταση της τεχνικής διαλύματος, η οποία χρησιμοποιείται βιβλιογραφικά καταλήξαμε στο ότι η τεχνική μάζας κρίθηκε πιο επιτυχής οδηγώντας σε υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με την τεχνική διαλύματος.

Έπειτα, δοκιμάστηκαν διαφορετικά μονομερή και βιοκαταλύτες. Αρχικά, ως διαμίνη δοκιμάστηκε η 1,8-οκτανοδιαμίνη. Καθώς παρατηρήθηκε ότι ο αδιπικός διμεθυλεστέρας λειτούργησε καλύτερα με την 1,8-οκτανοδιαμίνη (C8) με εφαρμογή τεχνικής διαλύματος το ενδιαφέρον στράφηκε στην ενζυμική σύνθεση του PA 8,6 με τεχνική μάζας δύο σταδίων. Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα των αναλύσεων οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι συνθέθηκε το PA 8,6, παρόλα αυτά λήφθηκε προϊόν με πολύ μικρή απόδοση της τάξης του 16%. Το γεγονός ότι παρατηρήθηκε έντονο θόλωμα της φιάλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οδήγησε στο συμπέρασμα ότι εξατμίστηκε μεγάλη ποσότητα της διαμίνης. Για να αποφευχθεί το πρόβλημα εξατμίστη της διαμίνης η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη σύνθεση πολυαμιδίων με μονομερές μεγαλύτερη διαμίνη, όπως ήταν η 1,12-δωδεκανοδιαμίνη, με τεχνική μάζας και στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης προς σύνθεση του πολυαμιδίου PA 12,6. Τα αποτελέσματα φάνηκαν ενθαρρυντικά δεδομένου ότι λήφθηκε προϊόν με απόδοση μέχρι και 45%.

Όσον αφορά στο είδος του βιοκαταλύτη, η αντίδραση με την αλκαλάση δεν οδήγησε σε σχηματισμό προϊόντος, σε αντίθεση με το N435, που αποδείχτηκε αποδοτικός βιοκαταλύτης ακόμα και σε πολυαμιδοποιήσεις.

Ακόμα, πειράματα υλοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικούς χρόνους ολοκλήρωσης και επίσης εξετάστηκε η διεξαγωγή πειράματος δύο σταδίων, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά το δεύτερο στάδιο.

Οι αποτελεσματικότερες συνθήκες παραγωγής πολυαμιδίου είναι η τεχνική μάζας δύο σταδίων με αρχικά αδρανείς συνθήκες στους 75°C και στη συνέχεια με εφαρμογή κενού και παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας στους 95°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τεχνική μάζας με βιοκαταλύτη N435 λήφθηκε προϊόν σε μόλις τέσσερις ώρες, σε αντίθεση με σχετική εργασία των Ragupathy et al. [1], όπου η ταχύτερη μέθοδος σύνθεσης πολυαμιδίου και συγκεκριμένα του PA 8,13 με βιοκαταλύτη N435 παρατηρήθηκε μετά από 25 ώρες αντίδρασης με τεχνική διαλύματος δύο σταδίων.

Επιπρόσθετα, εξετάστηκε η αναγκαιότητα εφαρμογής κενού κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Έτσι πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενός σταδίου με εφαρμογή κενού, δύο σταδίων με αρχικά αδρανή ατμόσφαιρα και στη συνέχεια με εφαρμογή κενού καθώς και ενός σταδίου με αδρανή ατμόσφαιρα και καθόλου εφαρμογή κενού. Καταλήγοντας, η συνδυασμένη εφαρμογή αδρανών συνθηκών για να εξασφαλίζεται η παραμονή της διαμίνης στο μίγμα και κατ' επέκταση ο πολυμερισμός, καθώς και η εφαρμογή κενού ακολούθως κρίνεται αποτελεσματικότερη για την εξέλιξη και επιτυχία της αντίδρασης. Παρόλα αυτά, η αποκλειστική εφαρμογή είτε αδρανών συνθηκών είτε κενού δεν ενδείκνυται καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Τέλος, μια ακόμα παράμετρος που μελετήθηκε είναι ο τρόπος θέρμανσης των αντιδραστηρίων. Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο με απευθείας εμπάπτιση της φιάλης που φέρει τα αντιδραστήρια στο θερμοστατημένο ελαιόλουτρο όσο και με εμπάπτιση της φιάλης στο ελαιόλουτρο και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή. Σε πειράματα ανάλογων συνθηκών εξάγεται το συμπέρασμα ότι σε ήδη θερμοστατημένο ελαιόλουτρο παρατηρήθηκε χαμηλότερη απόδοση από ότι στην περίπτωση ελαιόλουτρου που βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου και εφαρμόστηκε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής.

Εξετάζοντας τις θερμικές ιδιότητες, προκύπτει πως η δομή του παραγόμενου αλειφατικού πολυαμιδίου επιδρά σημαντικά. Το υψηλό σημείο τήξης των πολυαμιδίων οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και στην κρυσταλλική δομή [2]. Το σημείο τήξης μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος των αλειφατικών ομάδων μεταξύ των αμιδικών δεσμών, γεγονός που επιβεβαιώνεται εφόσον το PA 12,6 παρουσιάζει σημείο τήξης  $T_{m\ 12,6}$  στους 224,6°C χαμηλότερο από αυτό του PA 8,6, το οποίο παρουσιάζει  $T_{m\ 8,6}$  στους 233,6°C.

Τέλος, τα παραχθέντα πολυαμίδια παρουσίασαν αποικοδόμηση δύο σταδίων, η οποία οφείλεται στον αδιπικό διμεθυλεστέρα, όπως έχει ήδη παρατηρηθεί για το αδιπικό οξύ και τα παράγωγά του, πιθανόν λόγω μικρότερης σταθερότητας του έναντι των διοξέων με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας [3].

Ως συνέχεια στη μελέτη των πολυαμιδίων, προτείνεται να συνεχιστεί η εξέταση των συνθηκών ενζυμικής σύνθεσης πολυαμιδίων ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες δυνατές και κατ' επέκταση να δοκιμαστεί η παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Επίσης, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν άλλες διαμίνες μικρότερου μήκους με αξιόλογο τεχνολογικό ενδιαφέρον, όπως η εξαμεθυλενοδιαμίνη. Τέλος, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πειράματα με διαφορετικές ποσότητες ενζύμου, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας του βιοκαταλύτη στις ιδιότητες του τελικού πολυμερούς, όπως προσπάθησαν οι Billiet et al. [4], καθώς και να εξεταστεί η δυνατότητα ανακύκλωσης του βιοκαταλύτη για επαναχρησιμοποίηση σε άλλη αντίδραση πολυαμιδοποίησης.

## 7.1 Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
2. Anton A, Baird B. R. Polyamides. Fibers, J. Wiley & Sons, New Jersey, **2005**
3. Vouyiouka S, Topakas E, Katsini A, Papaspyrides C, Christakopoulos P. A Green Route for the Preparation of Aliphatic Polyesters via Lipase-catalyzed Prepolymerization and Low-temperature Postpolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. **2013**; 298: 679-689
4. Billiet L, Hillewaere X.K.D, Prez F.E. Highly functionalized, aliphatic polyamides via CuAAC and thiol-yne chemistries. *European Polymer Journal*, **2012**; 48: 2085-2096