



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

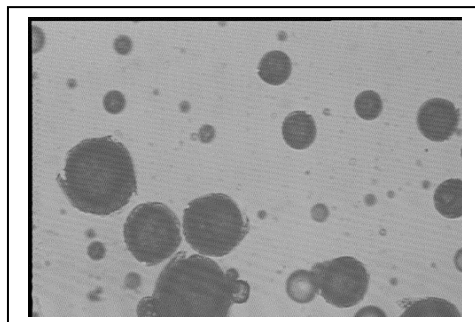
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών μέσω
διεπιφανειακού πολυμερισμού***

Γεράσιμος Καπάτος



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας και Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού και η παραμετροποίηση της διαδικασίας αυτής. Η εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε κατά το διάστημα 2021-2022 κατά τη διάρκεια της πανδημίας του κορωνοϊού (Covid-19). Παρόλες τις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν η εργασία ολοκληρώθηκε με επιτυχία και αποτελεί το επιστέγασμα των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους των οποίων η βοήθεια ήταν απαραίτητη στην πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Σταματίνα Βουγιούκα αφενός για όλη την άριστη καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας και αφετέρου για το φιλικό κλίμα που αναπτύχθηκε σε όλη τη διάρκειά αυτής.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Μυταρά για τη συνεχή υποστήριξη και καθοδήγηση της τόσο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, τους υποψήφιους διδάκτορες Κωνσταντίνα Χρονάκη, Χριστίνα Γκουντέλα, Χρήστο Ζωτιάδη, Χρήστο Παναγιωτόπουλο, Βασίλη Νικητάκο και Παναγιώτη Κετίκη για όλη τη βοήθεια που μου προσέφεραν και τις γνώσεις που μου μετέδωσαν αλλά και για την ευχάριστη ατμόσφαιρα και την άριστη συνεργασία μας μέσα στον εργαστηριακό χώρο. Επίσης, ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στους συμφοιτητές μου, Μπάμπη Μπότσα, Αναστάση Βασιλειάδη, Διονυσία Κουράνου και Άννα Λαμπρινάκου, οι οποίοι πραγματοποιούσαν ταυτόχρονα με εμένα τη διπλωματική τους εργασία και συνέβαλαν στην δημιουργία ενός όμορφου κλίματος μέσα στο εργαστήριο.

Τελευταίο, αλλά εξίσου σημαντικό κομμάτι ήταν η συμβολή της οικογένειάς μου, της κοπέλας μου και των φίλων μου των οποίων η υποστήριξη, η συμπαράσταση και οι συμβουλές ήταν πολύ σημαντικές προκειμένου να ολοκληρώσω αυτό το όμορφο ταξίδι στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Γεράσιμος Καπάτος

Αθήνα 2022

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες	i
Περιεχόμενα	iii
Κατάλογος Πινάκων	vii
Κατάλογος Σχημάτων	ix
Κατάλογος Εικόνων	xii
Περίληψη	xiv
Abstract	xv
Κεφάλαιο 1: Δομή, Ιδιότητες και Εφαρμογές Πολυαμιδίων	1
1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια	1
1.2. Δομή πολυαμιδίων	3
1.3. Ιδιότητες πολυαμιδίων	4
1.4. Εφαρμογές πολυαμιδίων	9
Κεφάλαιο 2: Πολυαμιδικές μικροκάψουλες	14
2.1. Μικροεγκλεισμός	14
2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός και παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών	16
2.3. Παράμετροι διεργασίας εγκλεισμού μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού 21	
2.3.1. Επιλογή μονομερών προς αντίδραση	22
2.3.2. Επιλογή διαλύτη οργανικής φάσης	23
2.3.3. Επιλογή γαλακτωματοποιητή	25
2.3.4. Στροφές ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό	29
2.3.5. Εξισσορόπηση pH	29
2.4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών	30

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος.....	33
3.1. Σκοπός	33
3.2. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια	33
3.3. Πειραματική διαδικασία	34
3.3.1. Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού σταθεράς K (partition coefficient)	34
3.3.2. Πειραματική διαδικασία παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών	36
3.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων	38
3.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο.....	38
3.4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer – FTIR)	41
3.4.3. Ιξωδομετρία διαλύματος	43
3.4.4. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση Titrimo.....	45
3.4.5. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA	46
3.4.6. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC	48
Κεφάλαιο 4: Μελέτη επίδρασης τύπου και συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και στροφών ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό	50
4.1. Προσδιορισμός συντελεστή κατανομής K της διαμίνης σε διαλύτες γαλακτωματοποίησης	50
4.2. Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και ανάδευσης για γαλακτωματοποιητή PVA χαμηλού μοριακού βάρους (PVA).....	51
4.2.1. Μελέτη της μορφολογίας του κελύφους (Οπτική μικροσκοπία).....	52
4.2.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας.....	54
4.2.3. Μελέτη δομής του κελύφους (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier -FT-IR).....	55
4.2.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)	57
4.2.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC).....	57

4.3. Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και ανάδευσης για γαλακτωματοποιητή PVA υψηλού μοριακού βάρους (Mowiol 18-88)	60
4.3.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (Οπτική μικροσκοπία)	61
4.3.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας.....	63
4.3.3. Μελέτη δομής του κελύφους (φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR)	63
4.3.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)	65
4.3.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC).....	66
Κεφάλαιο 5: Συγκριτική μελέτη βέλτιστων πειραμάτων ανά τύπο γαλακτωματοποιητή – μελέτη εγκλεισμού δραστικής ουσίας.....	69
5.1. Συγκριτική μελέτη βέλτιστων συνθηκών ανά τύπο γαλακτωματοποιητή	69
5.1.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (οπτική μικροσκοπία).....	69
5.1.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας.....	70
5.1.3. Μελέτη δομής πολυαμιδικού κελύφους (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR).....	70
5.1.4. Μελέτη μοριακού βάρους κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)	71
5.1.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων κελύφους (TGA- DSC).....	71
5.2. Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση των βέλτιστων συνθηκών.....	73
5.2.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (Οπτική μικροσκοπία)	74
5.2.2. Σταθμική μαζικής απόδοσης	75
5.2.3. Μελέτη δομής του κελύφους (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier-FT-IR).....	75
5.2.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)	76
5.2.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC).....	77

5.3. Μελέτη εγκλεισμού 6 κουμαρίνης σε πολυαμιδικές μικροκάψουλες PA 210	79
5.3.1. Μελέτη μορφολογίας Μικροκαψουλών (Οπτική μικροσκοπία)	80
5.3.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας	80
5.3.3. Μελέτη δομής του πολυαμιδικού κελύφους (φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier-FT-IR)	81
5.3.4. Μελέτη μοριακού βάρους κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)	82
5.3.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC)	82
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	85
Κεφάλαιο 7: Μελλοντική Έρευνα	87
Βιβλιογραφία	88

Πίνακας 1.1: Κυριότερα εμπορικά γραμμικά, ημιαρωματικά και αρωματικά πολυαμίδια	2
Πίνακας 1.2: Θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης πολυαμιδίου PA210.....	12
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των γαλακτωματοποιητών PVA και Mowiol	28
Πίνακας 3.1: Κατάλογος πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν	33
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα υπολογισμών σταθεράς K	51
Πίνακας 4.2: Συνοπτική επεξήγηση των πειραμάτων που διεξήχθησαν με γαλακτωματοποιητή PVA.....	52
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα μέσης διαμέτρου και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	54
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	55
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	57
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	58
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	60
Πίνακας 4.8: Συνοπτική επεξήγηση πειραμάτων με γαλακτωματοποιητή Mowiol	61
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη διασποράς για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	62
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης πειραμάτων με γαλακτωματοποιητή Mowiol.....	63
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	65
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	66

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	67
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100	70
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100	70
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100	71
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή	72
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή	73
Πίνακας 5.6: Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στη μικρή και στη μεγάλη κλίμακα	74
Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	74
Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	75
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	76
Πίνακας 5.10: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	77
Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	78
Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	80
Πίνακας 5.13: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα MC_c και MC_M05_100	80
Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	82
Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	83

Πίνακας 5.16: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	83
--	----

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: (α) Διακεκομμένες γραμμές δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου και (β) μοναδιαίο κελί πολυαμιδίου	4
Σχήμα 1.2: Ιδιότητες πολυαμιδίων συναρτήσει του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας.....	5
Σχήμα 1.3: Συντελεστές διαπερατότητας οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υγρασίας για τυπικά πολυμερή	6
Σχήμα 1.4: Μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. 1: πολυαμίδια από εξαμεθυλενοδιαμίνη και διάφορα διβασικά οξέα, 2: πολυαμίδια από ω-αμινοξέα, 3: πολυουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες ισοκυανικές ενώσεις	7
Σχήμα 1.5: Προτεινόμενο μοντέλο απορρόφησης ύδατος για το PA 6. (1) "στενά συνδεδεμένο ύδωρ" (2) "χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ", (3) "θέσεις τριχαιδούς συμπύκνωσης ύδατος"	8
Σχήμα 1.6: Πωλήσεις πολυαμιδικών ινών ανά προϊόν, 2012 – 2020.....	10
Σχήμα 2.1: Παράδειγμα αντίδρασης μεταξύ εξαμεθυλενοδιαμίνης και διχλωριδίου σεβακικού οξέος (αντίδραση πολυσυμπύκνωσης)	16
Σχήμα 2.2: Οι δύο φάσεις που έρχονται σε επαφή σχηματίζοντας τη διεπιφάνεια	17
Σχήμα 2.3: Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ διχλωριδίου σεβακικού οξέος και αιθυλενοδιαμίνης προς παραγωγή πολυαμιδίου PA210.....	17

Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση των δυο διαφορετικών τύπων γαλακτώματος (water-in-oil) και (oil-in-water).....	19
Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση του σχηματισμού του πολυαμιδικού τοιχώματος για την τεχνική νερού σε έλαιο.....	19
Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση του σχηματισμού του πολυαμιδικού τοιχώματος για την τεχνική ελαίου σε νερό.....	20
Σχήμα 2.7: Η διαδικασία του διεπιφανειακού πολυμερισμού : α) Σχηματική αναπαράσταση διεπιφανειακού πολυμερισμού β) Η σχέση μεταξύ πάχους μεμβράνης με τον χρόνο πολυμερισμού και τη συγκέντρωση μονομερούς	24
Σχήμα 2.8: Λειτουργία γαλακτωματοποιητή στον διεπιφανειακό πολυμερισμό	25
Σχήμα 2.9: Επίδραση της συγκέντρωσης του PVA στο μέγεθος των σταγονιδίων	27
Σχήμα 2.10: Επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή στο μέγεθος των μικροκαψουλών.....	28
Σχήμα 3.1: Πειραματική διαδικασία παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών	36
Σχήμα 3.2: Τυπικό φασματογράφημα πολυεστέρα και πολυαμιδίου	42
Σχήμα 3.3: Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και Αργύρου (αναφοράς)	46
Σχήμα 3.4: Τυπικό διάγραμμα TGA πολυαμιδίου συναρτήσει του χρόνου.....	47
Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)...	49
Σχήμα 4.1: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.	56
Σχήμα 4.2: Γράφημα FTIR-ATR για τα μονομερή PVA, σεβακικό οξύ και τολουόλιο	56
Σχήμα 4.3: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	58
Σχήμα 4.4: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	60
Σχήμα 4.5: Γράφημα FTIR για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol....	64
Σχήμα 4.6: Γράφημα FTIR για τα μονομερή Mowiol, Σεβακικό οξύ και τολουόλιο	65
Σχήμα 4.7: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	66

Σχήμα 4.8: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	67
Σχήμα 5.1: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100	71
Σχήμα 5.2: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή.....	72
Σχήμα 5.3: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή.....	73
Σχήμα 5.4: Γράφημα FTIR-ATR: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100.....	76
Σχήμα 5.5: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	77
Σχήμα 5.6: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100.....	78
Σχήμα 5.7: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	81
Σχήμα 5.8: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100	83
Σχήμα 5.9: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100.....	83

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Εφαρμογές των πολυαμιδίων	9
Εικόνα 1.2: Μέρη από τα οποία αποτελείται ένα αυτοκίνητο	11
Εικόνα 1.3: Εφαρμογές πολυαμιδίων στην καθημερινότητα	12
Εικόνα 2.1: Δομή μικροκάψουλας (κέλυφος και πηρυνας).....	14
Εικόνα 3.1: Διάταξη φυγοκέντρου	35
Εικόνα 3.2: Πειραματική διάταξη Titriño	35
Εικόνα 3.3: (α) Πειραματική διάταξη παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών και (β)Τελικό προϊόν πειραματικής διαδικασίας πριν τη διήθηση	37
Εικόνα 3.4: Τελικό προϊόν πειραματικής διαδικασίας μετά από διήθηση και ξήρανση	37
Εικόνα 3.5: Απεικόνιση πειράματος εγκλεισμού κουμαρίνης	38
Εικόνα 3.6: Απεικόνιση βασικών μερών οπτικού μικροσκοπίου και διαδρομή οπτικού κύματος	39
Εικόνα 3.7: Απεικόνιση διάταξης οπτικού μικροσκοπίου	40
Εικόνα 3.8: Τρόπος μέτρησης μέσου μεγέθους μικροκαψουλών στο σύστημα jrz	41
Εικόνα 3.9: Τρόπος υπολογισμού δείκτη πολυδιασποράς στο πρόγραμμα Origin	41
Εικόνα 3.10: Φασματοόμετρο ολικής ανάκλασης υπεριώδους ATR	43
Εικόνα 3.11: Τυπική διάταξη ιξωδομετρίας	44
Εικόνα 3.12: Πειραματική διάταξη TGA/DSC.....	48
Εικόνα 4.1: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA.....	53
Εικόνα 4.2: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας από την επαναδιασπορά του πειράματος MC_P05_100	54
Εικόνα 4.3: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol	62
Εικόνα 4.4: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας από την επαναδιασπορά του πειράματος MC_M05_100	63

Εικόνα 5.1: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100.....	70
Εικόνα 5.2: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100	74
Εικόνα 5.3: (α) Φωτογραφία 6 κουμαρίνης και (β) χημικός τύπος 6 κουμαρίνης	79
Εικόνα 5.4: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για το πείραμα MC_co	80

Οι πολυαμιδικές μικροκάψουλες έχουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω των καλών ιδιοτήτων φράγματος, ωστόσο η δυνατότητα εφαρμογής τους είναι περιορισμένη λόγω της ευθραυστότητας που παρουσιάζουν. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή μικροκαψουλών πολυαμιδίου από την αντίδραση της αιθυλενοδιαμίνης και του σεβακικού χλωριδίου μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού σε γαλάκτωμα ελαίου σε νερό. Εξετάστηκαν η επίδραση του τύπου και της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή καθώς και του ρυθμού ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού. Χρησιμοποιήθηκαν σαν γαλακτωματοποιητές πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA) με μοριακό βάρος 30.000-70.000 g/mol και βαθμό υδρόλυσης μεταξύ 87-89 %, και πολυ(βινυλική αλκοόλη) Mowiol 18-88 με μοριακό βάρος 130.000 g/mol και βαθμό υδρόλυσης 88 % σε συγκεντρώσεις 0.5 και 1 %. Καθώς το στάδιο ελέγχου της διαδικασίας είναι η διάχυση της διαμίνης στην οργανική φάση, υπολογίστηκε ο συντελεστής κατανομής της σε τρεις οργανικούς διαλύτες (δωδεκάνιο, εξάνιο και τολουόλιο). Βρέθηκε ότι το τολουόλιο ($K=1,7$) είναι ο καλύτερος διαλύτης για τη σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών. Αρχικά, στην περίπτωση του PVA η αύξηση της συγκέντρωσης δεν επηρέασε το μέσο μέγεθος των καψουλών (38 μm), αλλά οδήγησε σε μείωση του δείκτη πολυδιασποράς. Η ίδια συμπεριφορά εντοπίστηκε και για την περίπτωση του Mowiol 18-88 αλλά το μέγεθος των μικροκαψουλών ήταν μεγαλύτερο (43-53 μm). Επιπλέον, όσον αφορά την επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 400 στροφές, οδήγησε σε αυξημένη μαζική απόδοση με παράλληλη αύξηση του μοριακού βάρους των μικροκαψουλών πιθανόν λόγω της καλύτερης διάχυσης της διαμίνης. Όσον αφορά, τις θερμικές ιδιότητες στο PVA παρατηρήθηκαν σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες αποικοδόμησης $T_{d5\%}$ από ότι στην περίπτωση του Mowiol 18-88. Παρόλα αυτά, η χρήση του Mowiol 18-88 έδωσε μια πιο συμπαγής δομή, με υψηλότερο μοριακό βάρος και με υψηλότερη απόδοση πολυμερισμού. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μεγαλύτερο μοριακό βάρος του Mowiol 18-88 που οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση των διεπιφανειακών τάσεων και άρα πιο σταθερό γαλάκτωμα.

Abstract

Polyamide microcapsules have been of particular research interest in recent years mainly due to their good barrier properties, however their applicability is limited due to the fragility of the polyamide membrane. The main objective of the current diploma thesis was to prepare polyamide microcapsules by the reaction of ethylene diamine (EDA) and sebacoyl chloride (SC) *via* interfacial polymerization in an oil-in-water emulsion. The effect of emulsifier type and concentration and stirring rate during the polymerization step were investigated. PVA with a molecular weight of 30000-70000 g/mol and a degree of hydrolysis between 87-89% and Mowiol 18-88 in concentrations of 0.5 and 1% were tested. As the controlling step of the process is the diffusion of the amine component through the membrane in the organic phase, the partition coefficient of EDA in three organic solvents was calculated (dodecane, hexane and toluene). Toluene ($K=1.7$) was selected as the most prominent solvent for MCs synthesis. Initially, for the case of PVA increasing the emulsifier concentration from 0.5 to 1 % did not affect the average MC size (38 μm) but led to a decrease in the polydispersity index (PDI). The same was observed for the case of Mowiol 18-88 but in this case the average MC size was larger. Furthermore, as to the effect of stirring speed during the polymerization step, the increase of the stirring speed from 100 to 400 rpm during the polymerization step, led to an increase in shell molecular weight, as the diffusion of amine was facilitated. In terms of thermal properties in PVA significantly higher degradation temperatures $T_{d5\%}$ were observed. However, the use of Mowiol 18-88 gave a more compact structure, with higher molecular weight and higher polymerization efficiency. This could be attributed to its higher molecular weight which led to higher decrease in surface tensions between the organic and the aqueous phase, therefore provided a more stable emulsion.

1.1. Εισαγωγή στα πολυαμίδια

Τα πολυαμίδια είναι πολυμερή με επαναλαμβανόμενες μονάδες ενωμένες με αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα. Πιο συγκεκριμένα, και με βάση τη χημική κατάταξη των μακρομοριακών ενώσεων διακρίνονται δύο βασικοί τύποι πολυαμιδίων, τα γραμμικά πολυαμίδια τα οποία φέρουν τους αμιδικούς δεσμούς στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα (νάυλον), και εκείνα στα οποία οι αμιδικοί δεσμοί βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσίδες. Τα γραμμικά πολυαμίδια τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάυλον (Nylon®), είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων (τύπου -(AB)_n-) ή διαμινών και διβασικών οξέων (τύπου -(AABB)_n-), τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στη γραμμική τους αλυσίδα [1][2][3]. Το πρώτο νάυλον που αναπτύχθηκε εμπορικά ήταν προϊόν συμπύκνωσης της εξαμεθυλενοδιαμίνης και του αδιπικού οξέος και ονομάστηκε Nylon 6.6 [4]. Τα πολυαμίδια πρωτοεμφανίστηκαν σε έρευνα του Wallace H. Carothers, στις αρχές της δεκαετίας του 1930, για ανάπτυξη και παραγωγή συνθετικών ινών [5]. Είναι αξιοσημείωτο ότι ο Carothers παρασκεύασε συνθετικές ίνες από πολυεστέρα, προϊόντα συμπύκνωσης διοξέων με γλυκόλες, πριν την παρασκευή πολυαμιδικών ινών. Οι τελευταίες παρασκευάστηκαν σε μια προσπάθεια ανάπτυξης υλικών με καλύτερες ιδιότητες και λιγότερα προβλήματα κατά την παραγωγική τους διαδικασία [2],[6]. Μέχρι το 1960 τα αλειφατικά – αρωματικά πολυαμίδια έχουν μελετηθεί με μεγάλη λεπτομέρεια. Το 1970 ο Yamazaki και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια άμεση πολυσυμπύκνωση για τη σύνθεση πολυαμιδίων. Σε αυτή τη μέθοδο, τα πολυαμίδια συντέθηκαν με άμεση πολυσυμπύκνωση ενός δικαρβοξυλικού οξέος και μιας αρωματικής διαμίνης [7]. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πιο σημαντικός τομέας εφαρμογής τους είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, για την παραγωγή συνθετικών ινών αλλά 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, η βιομηχανία παιχνιδιών καθώς και σε ηλεκτρικές εφαρμογές, σε είδη οικιακής χρήσης κλπ. Αξίζει να αναφερθεί επίσης πως πολλά μεταλλικά αντικείμενα συχνά αντικαθίστανται από πολυαμιδικά προϊόντα μορφοποίησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν σε όλες σχεδόν

τις ιδιότητες αλλά και στο κόστος. 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 (μονομερή) που συμμετέχουν στη δομή του πολυμερούς. Έτσι ο όρος πολυαμίδιο 6,6 (PA 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 του διοξέος, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο [2],[6]. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα εμπορικά πολυαμίδια από κάθε κατηγορία.

Πίνακας 1.1: Κυριότερα εμπορικά γραμμικά, ημιαρωματικά και αρωματικά πολυαμίδια

Πολυαμίδια	Χημικός Τύπος	Εμπορική Ονομασία
Γραμμικά Πολυαμίδια		
πολυεξαμεθυλοενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_x$	Zytel® (Du Pont) Ultramid® (BASF) Durethan® (Bayer)
πολυκαπροαμίδιο ή πολυαμίδιο 6 (PA 6)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$	Akulon®, Nylatron® (DSM) Capron® (Honeywell) Novamid® (Mitsubishi engineering plastics) Technyl® (Rhone Poulenc) Amilan® (Toray)
πολυεξαμεθυλοενοσεβακαμίδιο ή πολυαμίδιο 6.10 (PA 6.10)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$	
Ημιαρωματικά Πολυαμίδια		
πολυ(m-ξυλοενοαδιπαμίδιο) ή πολυαμίδιο M6D6 (PA MXD6)	$[-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$	Reny® (Mitsubishi gas) Glamide® (Toyobo) Ixef® (Solvay)
πολυ(εξαμεθυλοενοτερεφθαλαμίδιο) ή πολυαμίδιο 6.T (PA 6.T)	$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-]_x$	Ultramid® T (BASF) Glamide® (Toyobo) Arlen® (Mitsui)
Αρωματικά Πολυαμίδια		
πολυ(p-φενυλοτερεφθαλαμίδιο) (PPTA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-]_x$	Twaron® (Akzo) Technora® (Teijin) Kevlar® (Du Pont) Amodel® (Solvay)
πολυ(m-φενυλοισοφθαλαμίδιο) (PMIA)	$[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{CO}-]_x$	Tejiconex (Teijin) Apial® (Unitika) Nomex® (Du Pont)

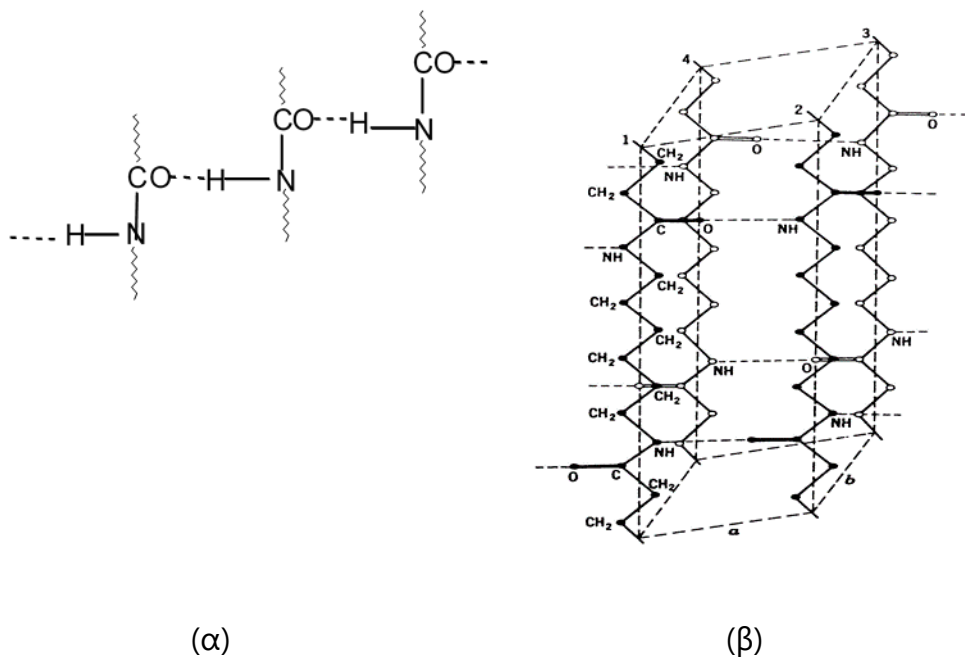
Επιλέχθηκαν ως αντικείμενο μελέτης για εμπορικούς σκοπούς, λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και των ενδιάμεσών τους και των ικανοποιητικών ιδιοτήτων τους [8].

1.2. Δομή πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια ανήκουν στην κατηγορία των μηχανολογικών πλαστικών. Ανάλογα με τη δομή τους κατατάσσονται στις εξής τρεις κατηγορίες :

- Αλειφατικά (γραμμικά) πολυαμίδια (Nylon), που προκύπτουν με αντιδράσεις αμιδοποίησης μιας αλειφατικής διαμίνης και ενός αλειφατικού δικαρβοξυλικού οξέος ή με αμιδοποίηση ενός αμινοξέος
- Αλειφαρωματικά πολυαμίδια, που προκύπτουν με αμιδοποίηση μιας αρωματικής ή αλειφατικής διαμίνης και ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος αντίστοιχα.
- Πλήρως αρωματικά πολυαμίδια (αραμίδια), που προκύπτουν με αμιδοποίηση μιας αρωματικής διαμίνης και ενός αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος [9].

Ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση των ιδιοτήτων των πολυαμιδίων είναι η πολική φύση του αμιδικού δεσμού ($-CONH$), η οποία οδηγεί σε ισχυρή έλξη μεταξύ των μακρομορίων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου του καρβονυλίου και του αμιδικού υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη. Ο αμιδικός δεσμός που απαντάται στα πολυαμίδια είναι ιδιαίτερα πολικός λόγω φαινομένων συντονισμού. Η πολική φύση του αμιδικού δεσμού οδηγεί σε ισχυρή έλξη μεταξύ των μακρομορίων και στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο άτομο οξυγόνου του καρβονυλίου και του αμιδικού υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη με αποτέλεσμα την αυξημένη κρυσταλλικότητα, την υψηλή θερμική αντοχή, την ακαμψία, την σκληρότητα, τη χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια στην ημηδιαφάνεια. Ως προς τις χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού οδηγεί στην ευαισθητοποίηση του σε δράση οξέων, αλκαλίων, ύδατος, αμινών κλπ. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων αποτελεί ο αποπολυμερισμός του πολυαμιδικού μακρομορίου [8].



Σχήμα 1.1: (α) Διακεκομμένες γραμμές δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακροαλυσίδων του πολυαμιδίου και (β) μοναδιαίο κελί πολυαμιδίου

1.3. Ιδιότητες πολυαμιδίων

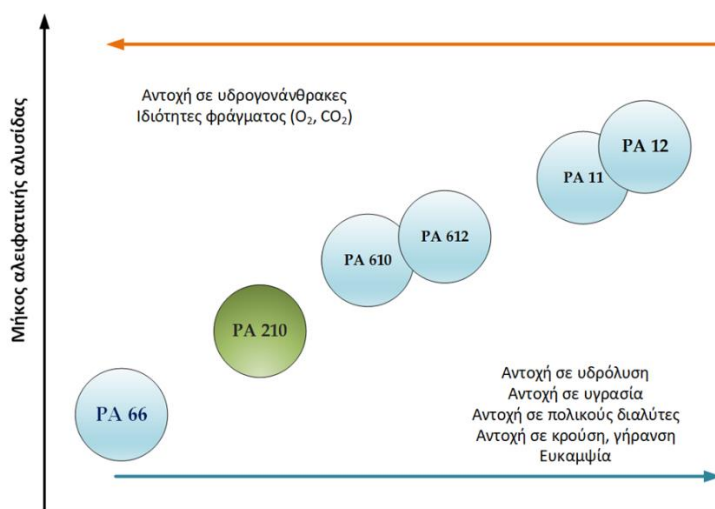
- **Ιδιότητες Φράγματος** (barrier properties)

Τα πολυαμίδια έχουν συγκεντρώσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των καλών ιδιοτήτων φράγματος τους [10]. Είναι ο κυριότερος λόγος που χρησιμοποιούνται σε συστήματα εγκλεισμού. Ιδιότητες φράγματος στην επιστήμη των πολυμερών, ονομάζονται οι ιδιότητες εκείνες που σχετίζονται με την μεταφορά μάζας διαμέσου των πολυμερών. Περιλαμβάνουν τα στάδια της διάχυσης, της διάλυσης και της διαπερατότητας και χαρακτηρίζουν την αντίσταση που προβάλλει το πολυμερές στην κίνηση ενός μορίου που προσπαθεί να μεταφερθεί διαμέσου των μακροαλυσίδων του πολυμερούς. Τα αίτια μεταφοράς της μάζας ενός μορίου μέσω ενός πολυμερούς είναι διάφορα, καθώς κινητήρια δύναμη μπορεί να είναι μια βαθμίδα συγκέντρωσης, η πίεση, η θερμοκρασία ή ακόμη και ένα ηλεκτρικό πεδίο ικανό να μετακινήσει ένα συστατικό σε σχέση με ένα άλλο συστατικό στο ίδιο σύστημα μορίων – πολυμερούς.

Τα πολυαμίδια εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος που ευνοούν την προστασία της εγκλεισμένης ουσίας συγκριτικά και με άλλα πολυμερή, για αυτό έχουν ξεχωριστό ενδιαφέρον ως πολυμερικά κελύφη μικροκαψουλών έναντι

άλλων πολυμερών όπως είναι οι πολυεστέρες. Τα πολυαμίδια λόγω των καλών ιδιοτήτων φράγματος που παρουσιάζουν φαίνονται ως πολλά υποσχόμενα υλικά για τα πολυμερικά συστήματα εγκλεισμού. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) ή το πολυ(3-υδροξυβουτυρικό) (PHB) μπορεί να παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι είναι βιοδιασπώμενα και προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αλλά παρουσιάζουν σημαντικό μειονέκτημα πως μπορούν ενζυματικά ή υδρολυτικά να αποδομηθούν. Επιπλέον το PLA παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα και το PHB χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, ενώ δεν μπορούν να ανακυκλωθούν χημικά. Επιπλέον οι πολυεστέρες συχνά παρουσιάζουν περιπτώσεις υδρόλυση [11]. Συνεπώς, τα πολυαμίδια εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος που ευνοούν την προστασία της εγκλεισμένης ουσίας συγκριτικά και με άλλα πολυμερή, για αυτό επιλέγονται και ως υλικό μικροκάψουλας.

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται κάποιες ιδιότητες των πολυαμιδίων συναρτήσει του μήκους της αλυσίδας τους, ενώ στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται διάφοροι συντελεστές διαπερατότητας για οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και υγρασία για τυπικά πολυμερή [12]. Φαίνεται πως όσο πιο πυκνοί είναι οι αμιδικοί δεσμοί τόσο αυξάνεται η αντίσταση στους υδρογονάνθρακες και στο διοξείδιο του άνθρακα, ενώ όσο πιο αραιοί είναι οι αμιδικοί δεσμοί τόσο αυξάνεται η αντοχή σε πολικούς διαλύτες και στην υγρασία. Οι ιδιότητες του PA 210 που θα παρασκευαστεί στην παρούσα εργασία αναμένεται να είναι παραπλήσιες του PA 610. Αναμένεται δηλαδή να έχει καλύτερη αντοχή σε υγρασία και πολικά υγρά σε σχέση με το PA 66 και λόγω του μικρότερου αλειφατικού μήκους σε σχέση με το PA 610 αναμένεται να έχει καλύτερη αντίσταση σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 1.2: Ιδιότητες πολυαμιδίων συναρτήσει του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας

Polymer	$P \times 10^{11}$ [mL(STP) cm cm ⁻² sec ⁻¹ (cm Hg ⁻¹)]		
	O ₂ (30°C)	CO ₂ (30°C)	H ₂ O (90% RH, 25°C)
Low density polyethylene	55	352	800
High density polyethylene	11	35	130
Polypropylene	23	92	680
Polystyrene	11	88	12,000
Nylon 6	0.38	1.6	7,000
Poly(ethylene terephthalate)	0.22	1.5	1,300
Poly(vinylidene chloride)	0.053	0.29	14

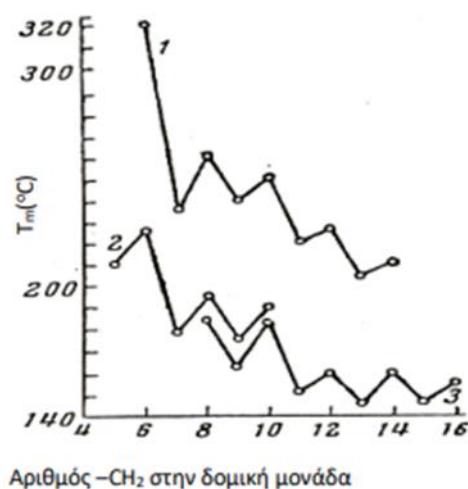
Σχήμα 1.3: Συντελεστές διαπερατότητας οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υγρασίας για τυπικά πολυμερή

• Θερμικές Ιδιότητες

Οι κύριες θερμικές ιδιότητες των πολυμερών είναι το σημείο τήξης (T_m) και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Ο υψηλός βαθμός διαμοριακών έλξεων στις κρυσταλλικές περιοχές των πολυαμιδίων, έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλά σημεία τήξης. Το σημείο τήξης αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, κάτι που σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Επίσης, οι ιδιότητες των πολυαμιδίων μεταβάλλονται εύκολα με τη μεταβολή του μήκους της υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Για παράδειγμα, όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα υδρογονάνθρακα τόσο χαμηλότερες θα είναι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, κάτι που θα συνεπάγεται μειωμένο αριθμό αμιδικών ομάδων που συνδέονται με υδρογόνο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξης. Έτσι το σημείο τήξεως του PA 210 αναμένεται να είναι σχετικά χαμηλότερο από του PA 66 το οποίο είναι στους 265-268 °C.

Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή δακτυλίου στην πολυαμιδική αλυσίδα, οδηγεί σε μείωση της ευκαμψίας του μακρομορίου, σε μείωση της διαλυτότητας και της απορρόφησης υγρασίας, καθώς και σε αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς. Επιπλέον, γενικά έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το ότι πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα προσφέρουν αυξημένη πυκνότητα αμιδικών δεσμών λόγω καλύτερης συμμετρίας και με αυτό τον

τρόπο εμφανίζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα άρα και μεγαλύτερο σημείο τήξεως [13].

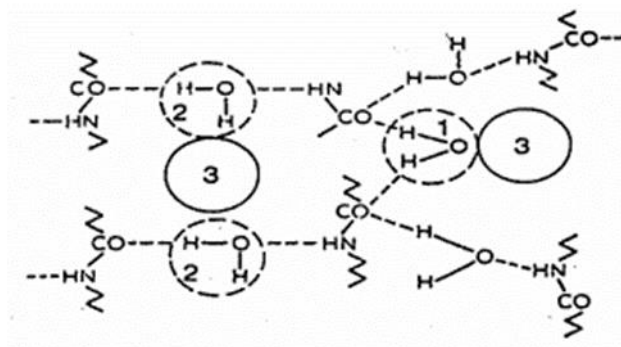


Σχήμα 1.4: Μεταβολή του σημείου τήξης των πολυαμιδίων συναρτήσει του αριθμού των μεθυλομάδων στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. 1: πολυαμίδια από εξαμεθυλενοδιαμίνη και διάφορα διβασικά οξέα, 2: πολυαμίδια από ω-αμινοξέα, 3: πολυουρεθάνες από τετραμεθυλενογλυκόλη και διάφορες ισοκυανικές ενώσεις

Υγροσκοπικότητα

Τα πολυαμίδια λόγω της πολικότητας του αμιδικού δεσμού εμφανίζουν έντονη υγροσκοπικότητα η οποία αυξάνεται ευθέως ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών. Ένας μηχανισμός για την προσρόφηση του ύδατος PA 6 έχει προταθεί από τους Lebedeva et al. και παριστάνεται γραφικά στο παρακάτω σχήμα [14]. Ο μηχανισμός αυτός διακρίνει τρία βασικά είδη ρόφησης :

- Το «στενά συνδεδεμένο ύδωρ» που είναι τα μόρια νερού που συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων.
- Το «χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ» που είναι τα μόρια του νερού που παρεμβάλλονται στην δομή μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου (θραύση των υπάρχοντων και δημιουργία νέων) μεταξύ του οξυγόνου των καρβονυλίων και του αμιδικού υδρογόνου.
- Το «ύδωρ τριχοειδούς συμπύκνωσης» το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο προηγούμενων και συνδέεται μαζί τους έσω δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 1.5: Προτεινόμενο μοντέλο απορρόφησης ύδατος για το PA 6. (1) "στενά συνδεδεμένο ύδωρ" (2) "χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ", (3) "θέσεις τριχαιδούς συμπύκνωσης ύδατος"

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υποβαθμίζονται ελαφρώς με την απορρόφηση ύδατος, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με ξήρανση. Οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Καθώς το νερό αποτελεί καλό αγωγό του ηλεκτρισμού, η παρουσία ύδατος στην πολυαμιδική δομή οδηγεί σε υποβάθμιση των μονωτικών ιδιοτήτων του πολυαμιδίου [15].

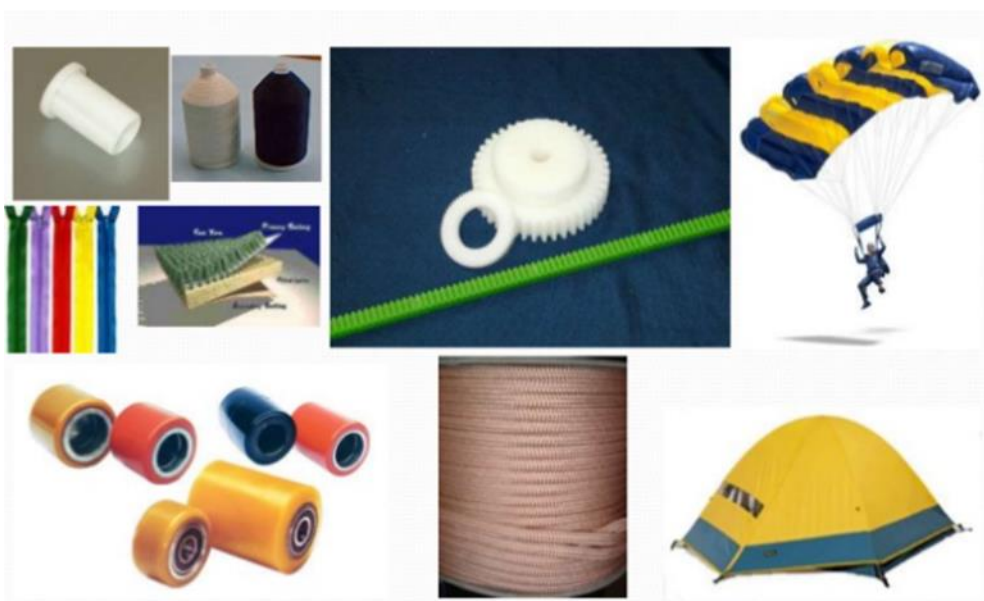
Κρυσταλλικότητα

Η ύπαρξη πολικών δεσμών στα πολυαμιδικά μόρια ευνοεί την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ καρβοξυλομάδων και αμινομάδων διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Για συνήθη πολυαμίδια όπως το PA 66, η διάταξη των αμιδικών δεσμών στον χώρο επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου όταν οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους. Η ανάπτυξη αυτή των δεσμών υδρογόνου, αυξάνει την κρυσταλλική δομή του μορίου ανά περιοχές. Τα πολυαμίδια που εμφανίζουν την συγκεκριμένη δομή, αποτελούνται τόσο από κρυσταλλικές περιοχές με υψηλή συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου, όσο και από άμορφες περιοχές με χαμηλή συγκέντρωση δεσμών υδρογόνου, γι' αυτό θεωρούνται ημικρυσταλλικά. Η ύπαρξη υποκαταστατών στις πολυαμιδικές αλυσίδες, διαταράσσει την τάξη του συστήματος και οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας. Η ημικρυσταλλική αυτή δομή αυτή προσδίδει ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες στα πολυαμίδια. Η ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών, προσδίδει στα υλικά ακαμψία, μηχανική αντοχή, αντοχή σε ερπυσμό θερμική σταθερότητα, καλή χημική συμπεριφορά και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, η ύπαρξη άμορφων περιοχών προσδίδει στα υλικά αντοχή σε κρούση και υψηλή τάση εφελκυσμού. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας των πολυαμιδίων, οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας, της

τάσης θραύσης και του μέτρου ακαμψίας, ενώ παράλληλα οδηγεί σε ελαφριά μείωση της υγροσκοπικότητας και ελαφριά αύξηση της ψαθυρότητας [15].

1.4. Εφαρμογές πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας παίρνοντας τη θέση των μεταλλικών προϊόντων λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως : αντίσταση στη διάβρωση, μειωμένο ειδικό βάρος, καλή χημική αντίσταση, αντίσταση στα πολικά υγρά, δυνατότητα ανακύκλωσης, δυνατότητα παρασκευής πολύπλοκων εξαρτημάτων [8],[13].



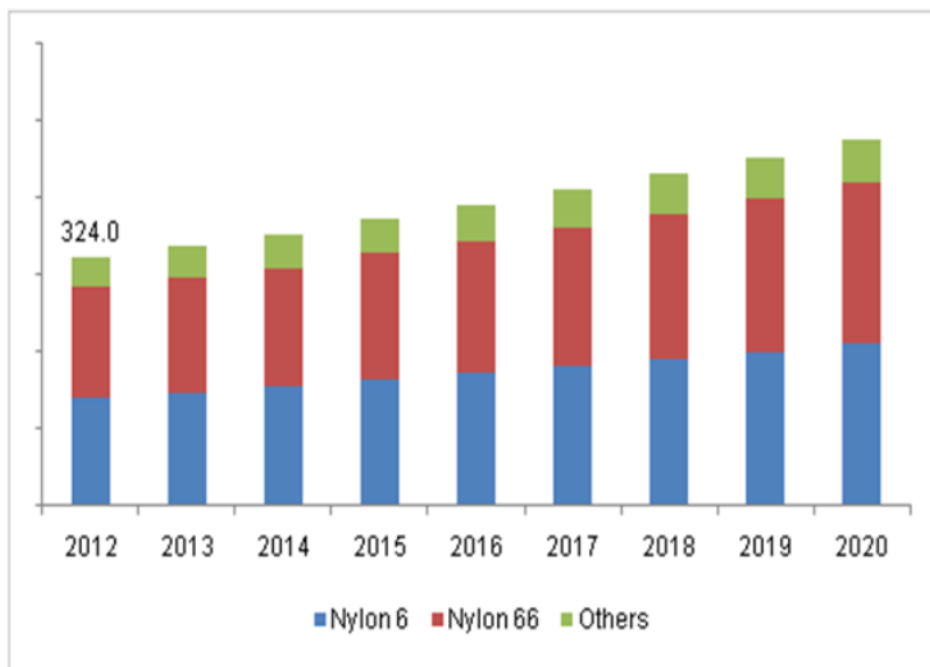
Εικόνα 1.1: Εφαρμογές των πολυαμιδίων

Οι κυριότερες εφαρμογές τους παρουσιάζονται παρακάτω :

Παραγωγή ινών: Οι πολυαμιδικές ίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όσον αφορά την υψηλή αντοχή τους στον εφελκυσμό, την αντοχή τους στην τριβή, στην αποσύνθεση και τη δράση των βακτηρίων. Οι άριστες αντοχές των ινών σε εφελκυσμό επιτυγχάνονται μετά από επεξεργασία που στοχεύει στον προσανατολισμό τους. Από τις πρώτες εμπορικές εφαρμογές των πολυαμιδίων με μορφή ινών ήταν στις οδοντόβουρτσες και 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.

Global nylon monofilament market volume by product, 2012-2020 (Kilo Tons)



Σχήμα 1.6: Πωλήσεις πολυαμιδικών ινών ανά προϊόν, 2012 – 2020

Αυτοκινητοβιομηχανία: Η βιομηχανία αυτοκινήτων αποτελεί στις μέρες μας το μεγαλύτερο τομέα εφαρμογής των πολυαμιδίων ως θερμοπλαστική ρητίνη. Η ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, η ανθεκτικότητα του στη βενζίνη και στα ορυκτέλαια καθώς και οι καλές του μηχανικές ιδιότητες ικανοποιούν τις υψηλές απαιτήσεις της αυτοκινητοβιομηχανίας και τα πολυαμίδια χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων όπως είναι για παράδειγμα τα καπάκια μηχανής, τα τμήματα υαλοκαθαριστήρων, τα κιβώτια ταχυτήτων, οι φλάντζες κλπ [16].



Εικόνα 1.2: Μέρη από τα οποία αποτελείται ένα αυτοκίνητο

Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά προϊόντα: Η ανθεκτικότητα, η δυσκαμψία, η χημική αντίσταση, η μικρή ευφλεκτότητα και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες είναι λόγοι για τη χρήση των πολυαμιδίων σε μία μεγάλη ποικιλία ηλεκτρικών εφαρμογών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα σπειρώματα και 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. Διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές όπως το ραδιόφωνο και η τηλεόραση, περιλαμβάνουν τμήματα από πολυαμίδιο σε διάφορα σημεία όπως διακόπτες. Τα πολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και σε μικρά τμήματα συσκευών, όπως μηχανικά τμήματα για ηλεκτρικά μαχαιρία 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 [13].

Καταναλωτικά αγαθά: Η χρήση του πολυαμιδίου επεκτείνεται και σε πολλές εφαρμογές σχετικές με τρόφιμα. Εξαιτίας της θερμικής του σταθερότητας χρησιμοποιείται σε σκεύη κουζίνας όπως σπάτουλες, κουτάλια και μαχαιρία σερβιρίσματος. Χρησιμοποιείται και σε προσωπικά είδη όπως φερμουάρ, εσώρουχα και σε αθλητικά είδη [17].





Εικόνα 1.3: Εφαρμογές πολυαμιδίων στην καθημερινότητα

Μικροκάψουλες: Οι πολυαμιδικές μικροκάψουλες λαμβάνουν αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια και εφαρμόζονται σε διάφορες εφαρμογές όπως στα τρόφιμα, φάρμακα, αγροχημικά και στην κοσμετολογία. Οι περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές εστιάζουν στην δυνατότητα ελεγχόμενης αποδέσμευσης ενεργών συστατικών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες [18].

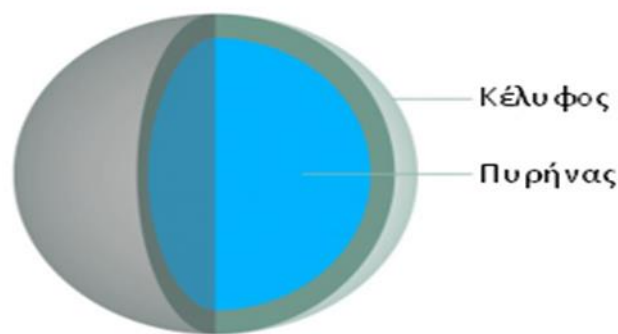
Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάζονται και μελετώνται οι μικροκάψουλες του PA 210. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται τα πολυαμίδια PA 210. Το PA 210 αποτελεί ένα πολυαμίδιο υψηλού αλειφατικού περιεχομένου και έχει διάφορες βελτιωμένες ιδιότητες. Ο όρος πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου ή πολυαμίδια μεγάλης αλειφατικής αλυσίδας (long chain polyamides) αναφέρεται στα πολυαμίδια των οποίων το μονομερές αποτελείται από τουλάχιστον δέκα άτομα άνθρακα. Χαρακτηριστικά πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου είναι το PA 612, το PA 1010, το PA 12 και άλλα [17]. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της αγοράς έχει στραφεί σε αυτά λόγω της ανάγκης της βιομηχανίας να ανταπεξέλθει σε εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων. Γενικά, τα πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά το πιο σημαντικό είναι ότι πρόκειται για υλικά ανθεκτικά στην υγρασία και την υδρόλυση, σε αντίθεση με τα συμβατικά πολυαμίδια. Συνεπώς, όλα αυτά δημιουργούν ένα επιπλέον ενδιαφέρον για τη μελέτη του συγκεκριμένου πολυμερούς. Επίσης, το ενδιαφέρον της βιομηχανίας στρέφεται και στη δυνατότητα 'πράσινης' παραγωγής πολυαμιδίων, κάτι το οποίο είναι πιο συχνά εφικτό για πολυαμίδια υψηλού αλειφατικού περιεχομένου όπως του PA 210. Στόχος είναι η παραγωγή ανανεώσιμων μονομερών με ιδιότητες κατάλληλες για πολυμερισμό και φυσικά οι τελικές ιδιότητες των παραχθέντων πολυμερών να είναι συγκρίσιμες με τα πολυμερή πετροχημικής προέλευσης. Άρα, είναι φανερό πως η μελέτη ενός τέτοιου πολυμερούς μπορεί να αποφέρει πολλά οφέλη. Μερικές από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του PA210 που μπορούν να αναφερθούν απεικονίζονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: Θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης πολυαμιδίου PA210

	T_m (°C)	T_d (°C)
PA 210	~275	400

2.1. Μικροεγκλεισμός

Ο μικροεγκλεισμός είναι μία διαδικασία με την οποία μικροσκοπικά σωματίδια ή σταγονίδια στερεού ή υγρού υλικού περιβάλλονται με ένα συνεχές φιλμ πολυμερικού υλικού. Το υλικό μέσα στην μικροκάψουλα αναφέρεται ως πυρήνας, ενώ το τοίχωμα ονομάζεται κέλυφος.



Εικόνα 2.1: Δομή μικροκάψουλας (κέλυφος και πυρήνας)

Η αποτελεσματικότητα των συστημάτων μικροεγκλεισμού εξαρτάται από τρεις παράγοντες: την επιλεκτική μεταφορά του συστήματος, την προσαρμοσμένη κινητική απελευθέρωσης και την προσαρμοσμένη διάχυση της δραστικής ουσίας στον στόχο. Η επιλογή πολυμερών ως υλικό κελύφους επηρεάζει κυρίως τον δεύτερο παράγοντα, ενώ η δραστική ένωση μέσω του κελύφους διέπεται από διαφορετικούς μηχανισμούς διάλυσης-διάχυσης, διάβρωσης-αποικοδόμησης, διόγκωσης αλλά και από τον συνδυασμό τους. Για κάθε μηχανισμό, η κινητική απελευθέρωσης επηρεάζεται κυρίως από τις ιδιότητες φράγματος του πολυμερικού κελύφους [19].

Οι τεχνολογίες μικροεγκλεισμού εφαρμόζονται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Εφαρμογές μπορούν να βρεθούν σε:

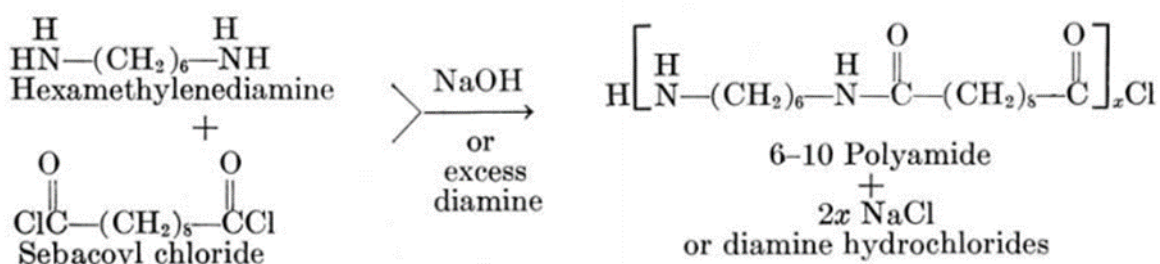
- **Ακίνητοποίηση κυττάρων:** αυξάνει την κυτταρική πυκνότητα, την παραγωγικότητα ενώ εφαρμόζεται σε παραγωγή αιθανόλης και διαλύτη, μετατροπή ζάχαρης ή επεξεργασία λυμάτων, καθώς και στην παραγωγή ποτών για αύξηση της απόδοσης και της ποιότητας.

- **Μεταφορά και αποδέσμευση φαρμάκου (Drug Delivery)** : Ο μικροεγκλεισμός έχει επιτρέψει την ελεγχόμενη απελευθέρωση ουσιών ρυθμίζοντας την ταχύτητα, τη διάρκεια και τη κατανομή της δραστικής ουσίας ή φαρμάκου.
- **Εμβολιασμός εδάφους:** Με διαδικασίες εγκλεισμού κυττάρων, είναι δυνατόν να διατηρηθεί ο συνεχής εμβολιασμός και η υψηλότερη συγκέντρωση κυττάρων. Εγκλείοντας διατροφοδραστικά συστατικά (π.χ. προβιοτικά, βιταμίνες) βελτιώνεται η αποτελεσματικότητά τους και προστατεύονται έτσι οι καλλιέργειες από ζιζάνια [20].
- **Καλλυντικά:** Η σύνθεση μικροκαψουλών μπορεί να αφορά τη φροντίδα του ανθρώπινου σώματος. Δεδομένου ότι τα αιθέρια έλαια είναι διαλυτά στο λάδι είναι δυνατόν με την κατάλληλη τεχνική πολυμερισμού να εγκλειστούν σε μικροκάψουλες και να προστατευτούν από την υποβάθμιση που προκαλείται από περιβαλλοντικούς παράγοντες , ταυτόχρονα παρέχοντας στοχευμένη απελευθέρωση του εσωτερικού τους [21],[22].
- **Αυτο-ίαση (self-healing):** Η τεράστια ζήτηση για πολυμερικά υλικά με βελτιωμένη αξιοπιστία, αυξημένη διάρκεια ζωής που εξαλείφει την ανάγκη συντήρησης και το σχετικό κόστος επισκευής, έχει δημιουργήσει μια νέα κατηγορία έξυπνων υλικών, τα αυτοθεραπευόμενα υλικά. Τέτοια υλικά μπορούν να επιδιορθώσουν αυτόνομα ζημιές από εξωτερικές συνθήκες και να αποκαταστήσουν την αρχική τους λειτουργικότητα μικροκάψουλες τέτοιου είδους διαθέτουν μεγάλες δυνατότητες για την επίλυση ορισμένων από τα πιο περιοριστικά προβλήματα των πολυμερών δομικών υλικών όπως οι μικρο-ρωγμές και οι κρυφές ζημιές [23]. Η επούλωση επιτυγχάνεται ενσωματώνοντας έναν μικροεγκλεισμένο θεραπευτικό παράγοντα (πχ βαφές) και έναν καταλυτικό ερέθισμα απελευθέρωσης (trigger) εντός μιας εποξειδικής μήτρας. Οι μικροκάψουλες απελευθερώνουν το υλικό του πυρήνα όταν διαλύονται για να σχηματίσουν ένα φιλμ πολυμερούς, επουλώνοντας την αστοχία του υλικού [24].

Τα πολυαμίδια έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σαν φορείς μικροεγκλεισμού λόγω των καλών ιδιοτήτων φράγματος και των μηχανικών ιδιοτήτων (υψηλά σημεία τήξεως, θερμική και μηχανική σταθερότητα) που διαθέτουν σε σχέση με τους πολυεστέρες, ειδικά το PLA το οποίο συναντάται συχνότερα στα συστήματα μικροεγκλεισμού. Όπως προαναφέρθηκε, τα πολυαμίδια, και ειδικά το PA 210,

έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στην υδρόλυση και την υγρασία καθώς και στα πολικά υγρά και χαμηλότερη διαπερατότητα στο οξυγόνο. Επιπλέον, οι μικροκάψουλες που βασίζονται σε κέλυφος ουρίας-φορμαλδεΰδης ή μελαμίνης-φορμαλδεΰδης τείνουν να περιοριστούν λόγω προβληματισμών γύρω από την τοξικότητα των μονομερών τους [20]. Σε αντίθεση τα πολυαμίδια είναι πλήρως βιοσυμβατά.

Η πρώτη αναφορά σε πολυαμιδικά συστήματα μικροεγκλεισμού ήταν το 1966 από τους Chang et al, οι οποίοι παρασκεύασαν μικροκάψουλες πολυαμιδίου PA 610 (Σχήμα 2.1). Η πρώτη πρακτική χρήση του μικροεγκλεισμού πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής με σκοπό τον μικροεγκλεισμό βαφών κατά την παρασκευή του χαρτιού αντιγραφής. Η παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών γίνεται μέσω της τεχνικής του διεπιφανειακού πολυμερισμού. Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός (interfacial polymerization) περιλαμβάνει τη συμπύκνωση δύο μονομερών στη διεπιφάνεια μεταξύ της οργανικής και της υδατικής φάσης. Η βάση αυτής της μεθόδου είναι η κλασική αντίδραση Schotten-Baumann μεταξύ ενός χλωριδίου οξέος και μιας ένωσης που περιέχει ένα ενεργό άτομο υδρογόνου, όπως μία αμίνη ή αλκοόλη, πολυεστέρες, πολυουρία, πολυουρεθάνη κλπ και χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική για το σχηματισμό πολυαμιδίου 210 [25]. Η συγκεκριμένη τεχνική θα συζητηθεί εκτενέστερα παρακάτω καθώς αποτελεί και την τεχνική που εφαρμόστηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.



Σχήμα 2.1: Παράδειγμα αντίδρασης μεταξύ εξαμεθυλενοδιαμίνης και διχλωριδίου σεβακικού οξέος (αντίδραση πολυσυμπύκνωσης)

2.2. Διεπιφανειακός πολυμερισμός και παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών

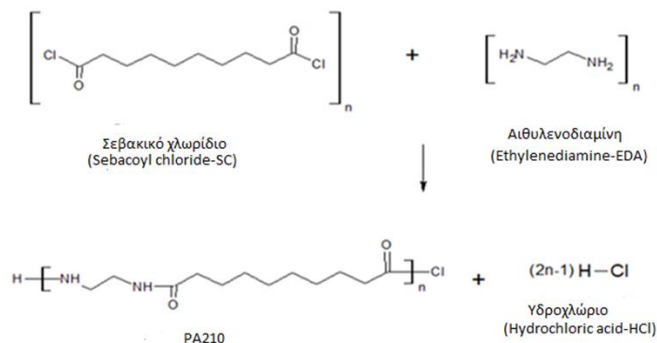
Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τον σχηματισμό πολυαμιδικών μικροκαψουλών στη βιβλιογραφία είναι η αντίδραση μιας πολυδραστικής αμίνης με διχλωρίδιο

μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού και προτάθηκε αρχικά από τους Morgan et al [26]. Τα μονομερή είναι διαλυμένα σε δύο μη αναμειξιμους διαλύτες και η αντίδραση περιλαμβάνει τη συμπύκνωση των δύο μονομερών στη διεπιφάνεια μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης. Τα πειράματα δείχνουν πως όταν ένα διχλωρίδιο σε οργανική φάση έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα διαμίνης σχηματίζεται πολυαμίδιο σε δευτερόλεπτα κοντά στη διεπιφάνεια (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Οι δύο φάσεις που έρχονται σε επαφή σχηματίζοντας τη διεπιφάνεια

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ της αιθυλενοδιαμίνης και του σεβακικού χλωριδίου η οποία φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ διχλωριδίου σεβακικού οξέος και αιθυλενοδιαμίνης προς παραγωγή πολυαμιδίου PA210

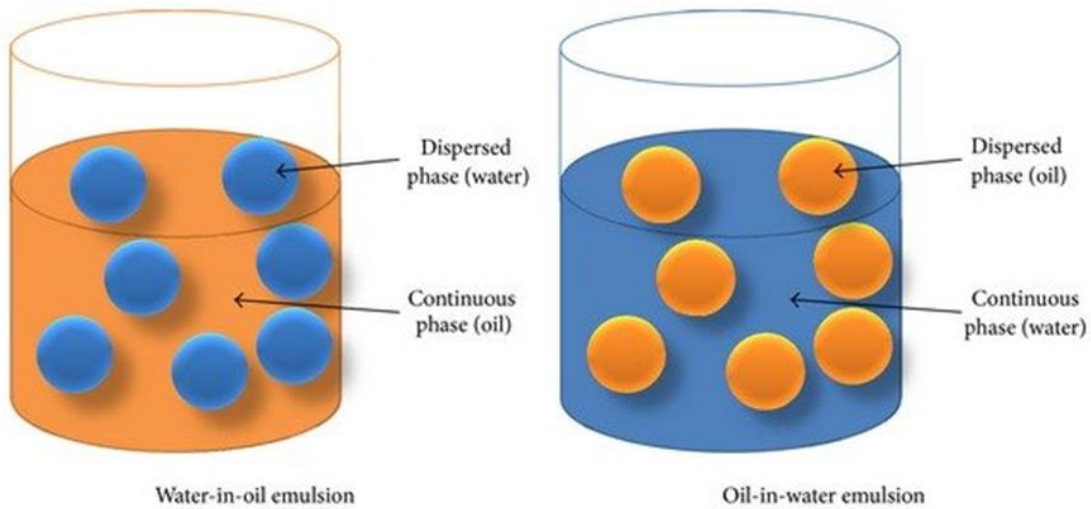
Η αντίδραση διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου και ο ρυθμός της περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση δεύτερης τάξης :

$$r = k [\text{Διαμίνη}] [\text{Διχλωριδίου}] \quad (1)$$

Η σταθερά του ρυθμού είναι πολύ υψηλή (10^4 - $10^5 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ο γρήγορος σχηματισμός της μεμβράνης συμβαίνει σε υψηλό pH (12-14) και χρησιμοποιούνται πολικοί διαλύτες (τολουόλιο). Το σύστημα των δύο φάσεων αναμειγνύεται για να σχηματιστούν μικρά σταγονίδια μιας φάσης (δισπαρμένη φάση) στην άλλη. Το προς εγκλεισμό υλικό πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να υπάρχει (διαλυμένο ή διασκορπισμένο) στα σταγονίδια της δισπαρμένης φάσης. Η αντίδραση γίνεται στη διεπιφάνεια των σταγονιδίων με τη συνεχή φάση και έτσι σχηματίζεται το στερεό περίβλημα της μικροκάψουλας.

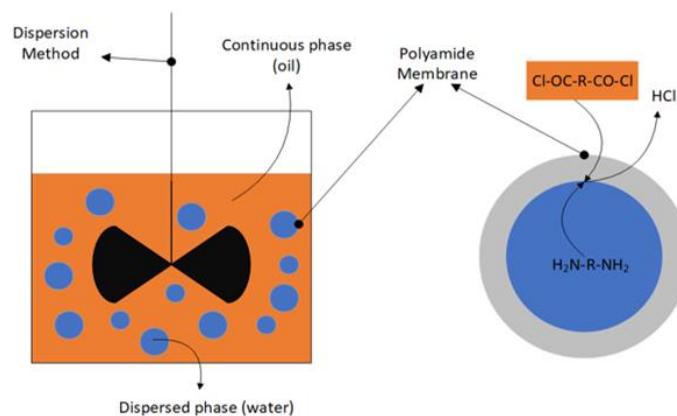
Ο διεπιφανειακός πολυμερισμός αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η δημιουργία του γαλακτώματος. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται η διασπορά των σωματιδίων του ενός μονομερούς εντός μιας συνεχής φάσης με αποτέλεσμα την δημιουργία γαλακτώματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτό το στάδιο επηρεάζει το μέγεθος και την διασπορά των μικροκαψουλών. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τον πολυμερισμό αφού εδώ προστίθεται στάγδην το άλλο μονομερές και τελικώς υπό συνεχή ανάδευση σχηματίζεται το πολυαμιδικό κέλυφος στη διεπιφάνεια. Το στάδιο αυτό επηρεάζει την σταθμική απόδοση και το μοριακό βάρος του σχηματιζόμενου πολυμερούς. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης γίνεται στην οργανική πλευρά της διεπιφάνειας, λόγω της αμελητέας διαλυτότητας των χλωριδίων στο νερό και της σχετικά καλής διαλυτότητας των διαμινών σε οργανικούς διαλύτες. Για τον λόγω αυτό, το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η διασπορά της διαμίνης στην οργανική φάση.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι υπάρχουν δύο τύποι γαλακτώματος ανάλογα με τη φύση της συνεχούς ή δισπαρμένης τους φάσης : γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (water-in-oil ή w/o) και ελαίου σε νερό (oil-in-water ή o/w). Στον πρώτο τύπο , γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (water-in-oil emulsion) , υπάρχουν διασπαρμένα υδατικά μικροσταγονίδια (water) εντός μιας συνεχούς ελαιώδους φάσης (oil). Αντίθετα στο γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (oil-in-water emulsion) , υπάρχουν διασπαρμένα ελαιώδη μικροσωματίδια εντός μιας συνεχούς υδατικής φάσης (water). Συνηθέστερα η ελαιώδης φάση για τις πολυαμιδικές μικροκάψουλες αποτελείται από οργανικούς διαλύτες όπως το τολουόλιο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο τύποι γαλακτώματος (Σχήμα 2.4):



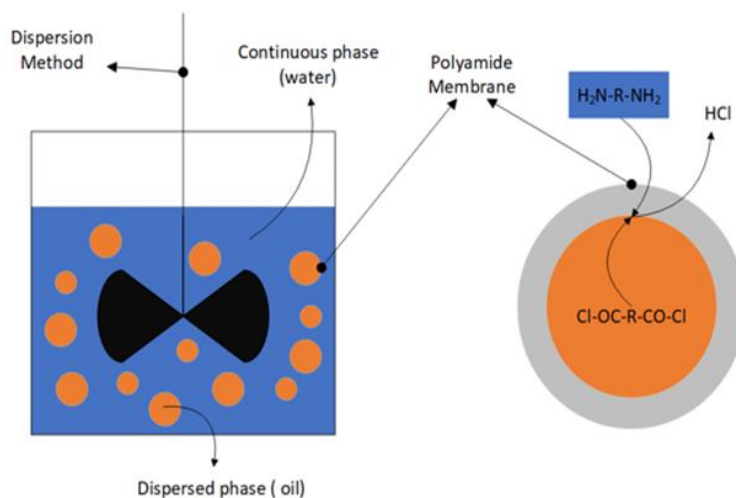
Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση των δυο διαφορετικών τύπων γαλακτώματος (water-in-oil) και (oil-in-water)

Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι γνωστό πως ο μηχανισμός του διεπιφανειακού πολυμερισμού ελέγχεται από την διάχυση της διαμίνης στην οργανική φάση, επομένως ανάλογα με τον τύπο του γαλακτώματος ο σχηματισμός της μεμβράνης γίνεται είτε από μέσα προς τα έξω είτε από έξω προς τα μέσα. Στην περίπτωση του γαλακτώματος νερού - ελαίου η αντίδραση ξεκινά από την υδατική επιφάνεια των μικροσωματιδίων όπου περιέχεται η διαμίνη και η μεμβράνη αρχίζει να σχηματίζεται προς την ελαιώδη φάση όπου βρίσκεται το διχλωρίδιο.



Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση του σχηματισμού του πολυαμιδικού τοιχώματος για την τεχνική νερού σε έλαιο

Αντίθετα, για την περίπτωση του ελαίου σε νερό η διαμίνη διαχέεται εντός της πρωτοσχηματιζόμενης μεμβράνης αντιδρώντας με το διχλωρίδιο με αποτέλεσμα ο σχηματισμός της μεμβράνης να γίνεται εξωτερικά προς το εσωτερικό της μεμβράνης [13].



Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση του σχηματισμού του πολυαμιδικού τοιχώματος για την τεχνική ελαίου σε νερό

Η κατάλληλη τεχνική επιλέγεται ανάλογα με τις ιδιότητες της προς εγκλεισμό ουσίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η τεχνική ελαίου σε νερό (oil-in-water emulsion) εφόσον είναι πιο οικονομική και ασφαλής, γιατί αφενός χρησιμοποιείται περίσσεια υδατικού διαλύματος αντί κάποιου πιθανότατα πιο ακριβού οργανικού διαλύτη, αφετέρου απαιτείται μικρότερη ποσότητα χλωριδίου, το οποίο είναι διαλυτό μόνο στον οργανικό διαλύτη και είναι δύσκολο να παραχθεί, ανεβάζοντας το κόστος της διεργασίας

Τα πλεονεκτήματα του διεπιφανειακού πολυμερισμού ως τεχνική μικροεγκλεισμού είναι πολλά. Αρχικά, είναι δυνατή η μετατροπή μια υγρής ουσίας σε στερεή κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τον καλύτερο χειρισμό και την αποθήκευση δραστικών και τοξικών ουσιών [4]. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι ρυθμοί αντίδρασης είναι πολύ υψηλοί, ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένα ακόμη πλεονέκτημα είναι πως δεν απαιτείται στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των μονομερών. Όπως προκύπτει και από τη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις διαφορετικές αναλογίες πρώτων υλών κάτι που κάνει πιο εύχρηστη τη διαδικασία. Επιπρόσθετα, η διαδικασία αυτή δίνει τη δυνατότητα του ελέγχου του μεγέθους των μικροκαψουλών ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες δημιουργίας του γαλακτώματος. Ένα ακόμα πλεονέκτημα, σχετίζεται

με την δυνατότητα μεταφορά μεγάλης ποσότητας προϊόντος στον πυρήνα λόγω της δημιουργίας λεπτού κελύφους. Πιο συγκεκριμένα, εφόσον το κέλυφος είναι λεπτό, ο χώρος που θα καταλαμβάνει ο πυρήνας θα είναι μεγαλύτερος και έτσι θα χωράει μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος. Επίσης, με τον μικροεγκλεισμό είναι δυνατός ο έλεγχος της διάχυσης των εγκλεισμένων ουσιών και η στοχευμένη δράση (π.χ. drug delivery), λόγω του σχεδιασμού της μεμβράνης με τις ιδιότητες που είναι επιθυμητές. Τέλος, εφόσον δημιουργηθεί το τοίχωμα, μειώνεται η πητικότητα των εγκλεισμένων ουσιών και εμποδίζονται τοξικές ουσίες ή αποκρύπτονται οι δυσάρεστες οσμές όπως το καστορέλαιο, έλαιο συκωτιού, μεθειονίνη και κυστεΐνη. Έτσι, μειώνεται ο κίνδυνος για τους χειριστές σε περιπτώσεις τοξικών χημικών ουσιών όπως εντομοκτόνα και παρασιτοκτόνα και παράλληλα αυξάνεται η δυνατότητα ανθρώπινης πρόσληψης ορισμένων ουσιών όπως θειικό σίδηρο, χλωριούχο κάλιο, παρακεταμόλη, φαινυλοβουταζόνη, ινδομεθακίνη, νιτροφουραντοΐνη [13],[22].

Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που αξίζει να αναφερθούν. Πρώτα απ'όλα, είναι μια αρκετά δαπανηρή τεχνική λόγω της παρουσίας των διχλωριδίων τα οποία είναι πολύ ακριβά. Παράλληλα, υπάρχει η πιθανότητα ασυνεχούς και ατελούς επικάλυψης με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος να βγει προς τα έξω η εγκλεισμένη ουσία. Ακόμη, υπάρχει και η πιθανότητα καταστροφής της επικάλυψης λόγω μηχανικής καταπόνησης όπως συμπίεση, συμπύκνωση, συσκευασία, μεταφορά, χειρισμό κλπ. Τέλος, σημειώνονται δυσκολίες στην κατασκευή μεγάλης κλίμακας (scale up) παραγωγική διαδικασία, κάτι που εμποδίζει ακόμα την εμπορική εφαρμογή του. Όλα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα πως απαιτείται ατομική σχεδιαστική προσέγγιση για οποιαδήποτε διαφορετική εφαρμογή.

2.3. Παράμετροι διεργασίας εγκλεισμού μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού

Σημαντικό παράγοντα στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας εγκλεισμού κατά τον διεπιφανειακό πολυμερισμό και τις ιδιότητες των μικροκαψουλών, διαδραματίζουν διάφοροι παράμετροι όπως η επιλογή μονομερών προς αντίδραση, η επιλογή οργανικού διαλύτη, η επιλογή γαλακτωματοποιητή, οι στροφές ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού αλλά και το pH. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν αυτές οι τρεις παράμετροι για τον επιτυχή σχεδιασμό και σύνθεση των πολυαμιδικών μικροκαψουλών. Άλλες σημαντικές παράμετροι είναι η επιλογή διαλύτη οργανικής φάσης, η εξισσορόπηση του pH, η επιλογή μονομερών προς αντίδραση, και η αναλογία

συγκέντρωσης μονομερών τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς σε προηγούμενη διπλωματική εργασία [13]. Παρακάτω αναλύονται όλες οι παράμετροι της διεργασίας.

2.3.1. Επιλογή μονομερών προς αντίδραση

Κριτήριο προς την επιλογή μονομερών για το σχηματισμό μικροκαψουλών είναι η υψηλή δραστηριότητα τους που επιτρέπει τον γρήγορο σχηματισμό μεμβράνης υπό ήπιες συνθήκες. Απαιτείται γρήγορη αντίδραση για να σχηματίζεται γρήγορα μια μεμβράνη ικανή να αντισταθεί στην διάτμηση στον αντιδραστήρα. Οι μονόδρομες αντιδράσεις οδηγούν σε πιο σταθερές μικροκάψουλες, αλλά γενικά συνδέονται και με την απελευθέρωση υδροχλωρικού οξέος και μείωση του pH. Η αντιδραστικότητα του μονομερούς παίζει επίσης ρόλο στην κινητική του πολυμερισμού. Η δραστηριότητα των μονομερών μπορεί να ταξινομηθεί με αύξουσα σειρά ως εξής:

- Υδατοδιαλυτά μονομερή

Γραμμική αμίνη >> Αρωματική διαμίνη >> Γραμμική αλκοόλη (πρωτοταγής >> δευτεροταγής) >> Αρωματική αλκοόλη (Φαινόλη)

- Μονομερή οργανικής φάσης

Αρωματικό διχλωρίδιο = Αρωματικό δισοκυάνιο >> Γραμμικό διχλωρίδιο = Γραμμικό δισοκυάνιο >> Δικαρβοξυλικό οξύ

Συνήθως, η δραστηριότητα των γραμμικών χλωριδίων είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος της αλυσίδας του μονομερούς. Για παράδειγμα το διχλωρίδιο του σεβακικού οξέος είναι λιγότερο δραστικό από το διχλωρίδιο του ηλεκτρικού οξέος. Παρόλα αυτά σημαντικό ρόλο στην αντίδραση πολυσύμπνωση παίζει και η υδρόλυση των διχλωριδίων, καθώς τα πιο δραστικά υδρολύονται πιο εύκολα αφήνοντας μικρότερο περιθώριο προς σχηματισμό στερεού. Η υδρόλυση του διχλωριδίου είναι μια ανεπιθύμητη παράπλευρη αντίδραση η οποία μπορεί να συμβεί κατά τα πρώτα στάδια της γαλακτωματοποίησης. Ενώ η υψηλή δραστηριότητα είναι επιθυμητή στη διαμόρφωση μικροκάψουλας, άλλα κριτήρια μπορεί επίσης να είναι σημαντικά όπως η αντοχή της μεμβράνης, το πάχος και η δομή, η αποικοδομησιμότητα και η διαπερατότητα [13]. Σε έναν κλασσικό πολυμερισμό, ο λόγος συγκέντρωσης των μονομερών σε όγκο πρέπει να είναι ίσος με 1 (συγκέντρωση υδατικού μονομερούς προς συγκέντρωση ελαιοδιαλυτού μονομερούς) προκειμένου να επιτευχθεί μια αυστηρή ισοδυναμία των λειτουργικών ομάδων και να επιτευχθεί

υψηλό μοριακό βάρος πολυμερούς. Στην περίπτωση του διεπιφανειακού πολυμερισμού, η κατάσταση είναι περισσότερο σαν ένας ημιδιαλείπων αντιδραστήρας με το μονομερές υδατικής φάσης που τροφοδοτείται συνεχώς με διάχυση στη ζώνη αντίδρασης. Για να επιτευχθεί μοριακή ισοδυναμία των δύο μονομερών στη ζώνη αντίδρασης, ο λόγος συγκέντρωσης μονομερούς όγκου πρέπει να είναι ανώτερος από 1. Στη συνέχεια, μια περίσσεια υδατικού μονομερούς (διαμίνη) προωθεί το σχηματισμό ενός πολυμερούς με κατανομή μεγάλου μοριακού βάρους [27].

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν σαν μονομερή το σεβακικό χλωρίδιο καθώς είναι από τα λιγότερο επιρρεπή στην υδρόλυση μαζί με το τερεφθαλικό και η αιθυλενοδιαμίνη λόγω της καλής διαλυτότητας της στο νερό και της υψηλής της δραστηριότητας.

2.3.2. Επιλογή διαλύτη οργανικής φάσης

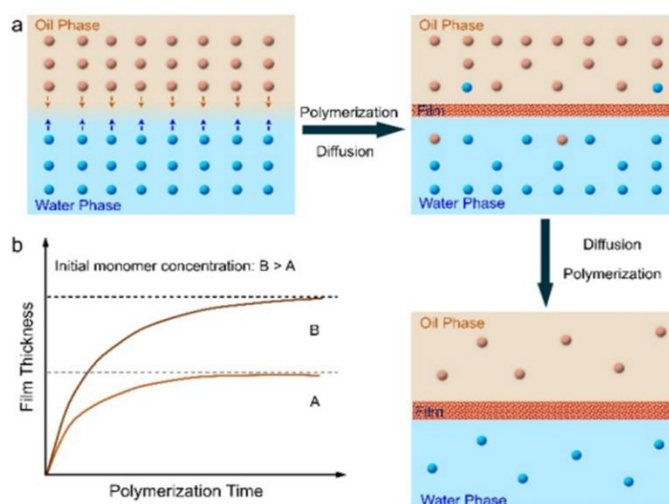
Ο ρόλος του διαλύτη της οργανικής φάσης είναι πολύ σημαντικός, αφού η παρασκευή μικροκαψουλών με διεπιφανειακή πολυσυμπύκνωση απαιτεί την καταβύθιση των αρχικώς σχηματισμένων ολιγομερών μορίων και στη συνέχεια την ανάπτυξη της πρωτογενούς μεμβράνης με διάχυση ενός από τα μονομερή μέσω της μεμβράνης. Η διαδικασία καταβύθισης και ο σχηματισμός της πρωτογενούς μεμβράνης γύρω από τα σταγονίδια ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα του μέσου. Είναι γνωστό ότι ο διαλύτης θα πρέπει να ευνοεί την καταβύθιση του πολυμερούς, αλλά θα πρέπει επίσης να επιτρέπει τη διάχυση της διαμίνης μέσω της μεμβράνης πολυαμιδίου παρέχοντας ταυτόχρονα την ανάπτυξη της. Οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη θα επηρεάσουν όχι μόνο τη μορφολογία και το πάχος του πολυμερικού τοιχώματος, αλλά και το μοριακό βάρος του πολυμερούς, συγκεκριμένα το βαθμό πολυμερισμού. Στην πραγματικότητα, ο βαθμός πολυμερισμού ελέγχεται από τη δυνατότητα μεταφοράς μάζας της διαμίνης, καθώς η ανάπτυξη της μεμβράνης εμφανίζεται προς την κατεύθυνση της οργανικής φάσης στην περίπτωση ελαίου σε νερό. Σε συγκεκριμένη έρευνα παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών των N. Zydowicz et al παρατηρήθηκε ότι το πολυαμίδιο που παράχθηκε με διχλωρίδιο σεβακικού οξέος, τζεφαμίνη και γαλακτωματοποιητή span 85, αυξανόταν σε μέγεθος (διόγκωση) με χλωροφόρμιο, ενώ παράλληλα το κυκλοεξάνιο ευνόησε την καταβύθιση του, οπότε χρησιμοποιήθηκε μίγμα αυτών των δυο διαλυτών σε αναλογία 3:1. Τα πειράματα αυτά ήταν σύμφωνα με τους παραμέτρους διαλυτότητας Hildebrand, οι οποίοι παρέχουν μια αριθμητική εκτίμηση του βαθμού αλληλεπίδρασης μεταξύ υλικών και δίνουν μια καλή ένδειξη

διαλυτότητας. Οι παράμετροι αυτοί χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για μη πολικά υλικά όπως πολλά πολυμερή [28]. Η επίδραση του οργανικού διαλύτη είναι κρίσιμη και πολύπλοκη. Ορίζει τα εξής:

- Διαλυτότητα μονομερούς στην οργανική φάση,
- Διαλυτότητα των πολυμερών, συνθήκες καταβύθισης και ανάπτυξης πολυμερούς,
- Συντελεστές διάχυσης των υδατοδιαλυτών μονομερών (διαμίνης)

Για να αποφευχθεί η τοξικότητα προτιμώνται χαμηλής πολικότητας διαλύτες αλλά αυτό μειώνει τη διαλυτότητα των οργανικών διαλυτών μονομερών. Όσο πιο πολικός είναι ο διαλύτης, τόσο υψηλότερος θα είναι ο συντελεστής κατανομής (partition coefficient [27]. Αυτό μπορεί να περιορίσει τη διεργασία στην πράξη, ειδικά όταν χρειάζεται διαλυτοποίηση του δραστικού συστατικού στην οργανική φάση. Δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα για να εκτιμηθεί η επίδραση του διαλύτη στη μετανάστευση του υδατικού διαλυτού μονομερούς στον οργανικό διαλύτη και ιδιαίτερα στην πολυμερική μεμβράνη. Ο γρήγορος σχηματισμός μεμβράνης συμβαίνει σε υψηλά pH (12-14), καθώς ευνοείται η διάχυση της διαμίνης.

Ο διαλύτης μπορεί επίσης να επηρεάσει την ανάπτυξη και το μοριακό βάρος του πολυμερικού κελύφους. Πολυμερή τα οποία είναι περισσότερο διαλυτά στον διαλύτη θα αναπτύσσουν παχύτερη και πιο πορώδη μεμβράνη. Η ταχύτερη καταβύθιση του πολυμερούς σε διαλύτες που τα πολυμερή δεν είναι τόσο διαλυτά έχει ως αποτέλεσμα βραδύτερη διάχυση του μονομερούς της διαμίνης μέσω της μεμβράνης και ελλιπή σχηματισμό κελύφους.

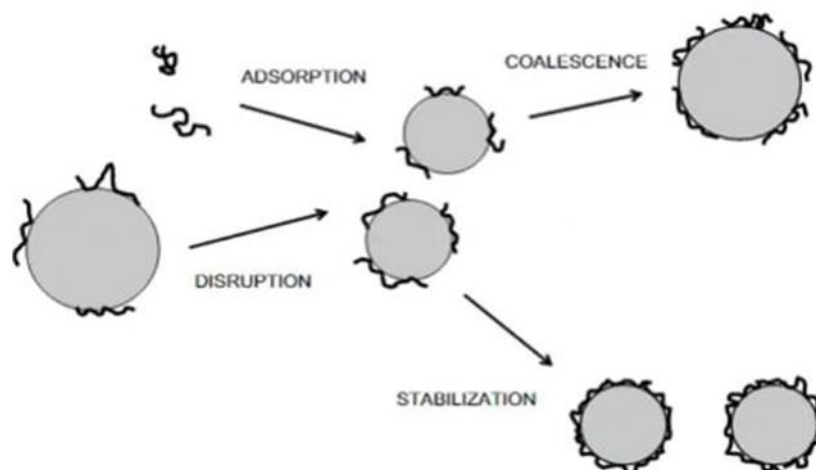


Σχήμα 2.7: Η διαδικασία του διεπιφανειακού πολυμερισμού : α) Σχηματική αναπαράσταση διεπιφανειακού πολυμερισμού β) Η σχέση μεταξύ πάχους μεμβράνης με τον χρόνο πολυμερισμού και τη συγκέντρωση μονομερούς

Η διαλυτότητα του πολυμερούς έχει επίσης επίπτωση στην τελική κατανομή μοριακού βάρους. Υψηλό μοριακό βάρος με κατανομή μακρών αλυσίδων θα επιτευχθεί όταν τα πρώτα ολιγομερή είναι διαλυτά στο διαλύτη, επειδή θα παραμείνουν και θα αναπτυχθούν εκεί για μεγάλες χρονικές περιόδους. Αντίθετα, η ταχεία καταβύθιση ολιγομερών λόγω χαμηλής διαλυτότητας θα δώσει χαμηλό μοριακό βάρος του πολυμερούς με κατανομή βραχέων αλυσίδων [27].

2.3.3. Επιλογή γαλακτωματοποιητή

Ο ρόλος του γαλακτωματοποιητή είναι πολύ σημαντικός στον διεπιφανειακό πολυμερισμό και συνεπώς και στη παραγωγή πολυαμιδικών μικροκαψουλών. Ο γαλακτωματοποιητής είναι ιοντική ή μη ιοντική αμφιφιλική ένωση, η οποία αποτελείται από μια ιοντική ή πολική ομάδα (υδρόφιλη ομάδα) και μια υδρογονανθρακική αλυσίδα (υδρόφοβη ομάδα). Όταν βρεθεί στο σύστημα πολυμερισμού, προσανατολίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε η υδρόφιλη ομάδα να βρίσκεται στην υδατική φάση του μίγματος και η υδρόφοβη ομάδα να βρίσκεται στη μη υδατική φάση. Η κύρια λειτουργία του είναι να σταθεροποιεί το γαλάκτωμα και να διευκολύνει τον σχηματισμό των μικροκαψουλών. Αυτό το πετυχαίνει περικλύοντας τα σταγονίδια-μικκύλια της διεσπαρμένης φάσης διευκολύνοντας τη διεπιφανειακή αντίδραση και αποτρέπει τη συνένωση των μικκυλίων κατά τη πολυσυμπύκνωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Λειτουργία γαλακτωματοποιητή στον διεπιφανειακό πολυμερισμό

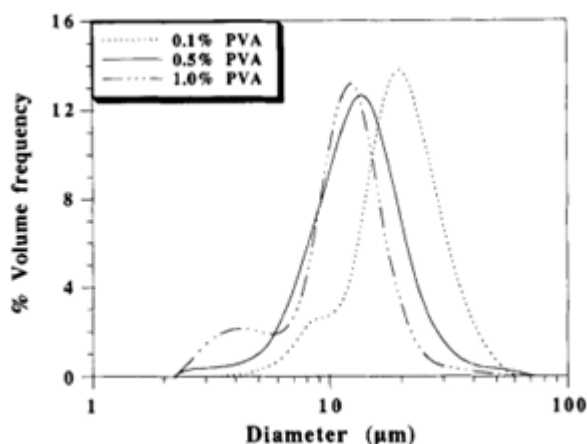
Για να γίνει η επιλογή του κατάλληλου γαλακτωματοποιητή για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η φύση της ελαιώδους φάσης και ο τύπος του γαλακτώματος που επιδιώκεται προς σχηματισμό.

Σύμφωνα με τη μέθοδο του Griffin, ο HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) αποτελεί ένα δείκτη προς διευκόλυνση της επιλογή της επιφανειοδραστικής ουσίας και ορίζεται ως το ποσοστό υδροφιλικότητας ή λιποφιλικότητας ενός γαλακτωματοποιητή. Ένας γαλακτωματοποιητής με χαμηλό HLB είναι λιπόφιλος, ενώ με υψηλό HLB είναι υδρόφιλος και ανάλογα επιλέγεται σε γαλακτώματα w/o ή o/w [29]. Για παράδειγμα, το PVA παρουσιάζει HLB περίπου 18.

Επίσης, σύμφωνα με τους M.Koishi et al. σε έρευνα τους πάνω στις πολυφθαλαμιδικές μικροκάψουλες με γαλακτωματοποιητή span 85 διαπίστωσαν η προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας οδηγεί σε μείωση της επιφανειακής τάσης και του μεγέθους των μικροκαψουλών που προκύπτουν, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει τη μεταφορά της διαμίνης και ιδιαίτερα τον συντελεστή κατανομής (partition coefficient) [30]. Ωστόσο, ορισμένοι συγγραφείς δεν παρατήρησαν σημαντική αλλαγή στη διάμετρο της μικροκάψουλας όταν προστέθηκε ένα επιφανειοδραστικό, αλλά η κατανομή μεγέθους έγινε στενότερη και εντονότερη. Οι Chang et al. εξήγησαν ότι τα επιφανειοδραστικά μόρια που προσροφούνται στις επιφάνειες των σταγονιδίων εμποδίζουν το σταγονίδιο να συσσωματωθεί, επομένως μπορούν να ληφθούν πιο ομοιόμορφες μικροκάψουλες [31].

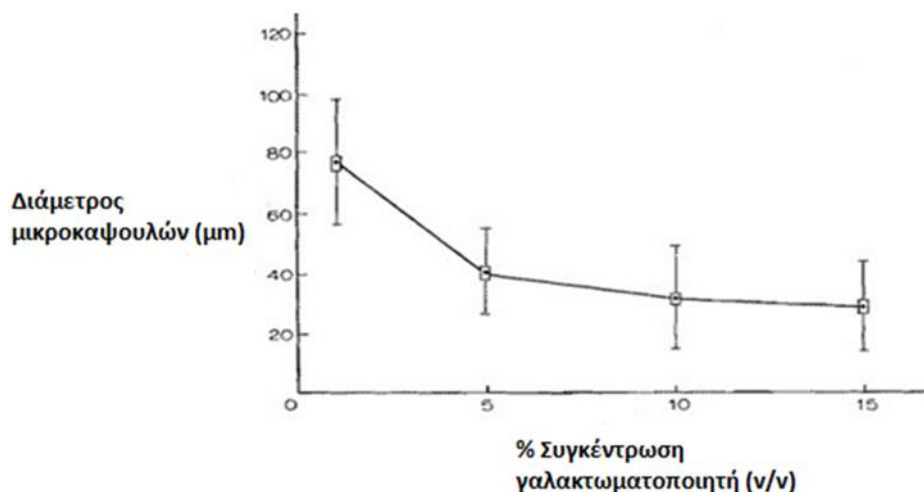
Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την γαλακτωματοποίηση μπορούν να δρουν με διάφορους μηχανισμούς. Σύμφωνα με την έρευνα των N.Rosa et al. για τη σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών PA 210 με οργανικό διαλύτη το δωδεκάνιο, το PVA (polyvinyl alcohol) που χρησιμοποίησαν δεν έδρασε στην πραγματικότητα ως επιφανειοδραστική ουσία, αλλά ως προστατευτικό κολλοειδές που βοηθούσε στη διατήρηση της δομής [32]. Ορισμένα τμήματα του μορίου προσροφούνται στην υδατική/οργανική διεπιφάνεια και η αλυσίδα αναλαμβάνει μια διαμόρφωση που παρέχει στερεοχημική σταθεροποίηση ενάντια στη συσσωμάτωση. Επιπλέον, το PVA είναι ικανό να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου με το αναπτυσσόμενο πολυαμίδιο και μπορεί να εμφανιστεί αλληλοδιείσδυση. Το Tween 20, από την άλλη πλευρά, έχει μια αμφίφιλη δομή που προάγει τον προσανατολισμό κεφαλής/ουράς στην υδατική/οργανική διεπιφάνεια. Οι διαφορετικές διαμορφώσεις που υποθέτουν οι δύο σταθεροποιητές στη διεπιφάνεια μπορούν επομένως να δώσουν ξεχωριστές μορφολογίες εξωτερικών καψουλών. Σε αυτή τη μελέτη είχε χρησιμοποιηθεί ακόμα και συνδυασμός αυτών των δυο γαλακτωματοποιητών αλλά αποδείχθηκε ότι το Tween 20 και το PVA δρούσαν ανταγωνιστικά σε κοινό περιβάλλον [33].

Ο γαλακτωματοποιητής προσφέρει κολλοειδή σταθερότητα στα σωματίδια για να μην υπάρξει συνένωση. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η διεπιφανειακή τάση θα πρέπει να είναι τόσο έτση ώστε να σχηματιστούν τα σωματίδια πυρήνα κελύφους [34]. Γι' αυτόν τον λόγο απαιτείται περίσσεια γαλακτωματοποιητή για τη πρόληψη και την αποφυγή συνένωσης των σταγονιδίων. Έχει παρατηρηθεί ότι σε υψηλή συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή πραγματοποιούνται φαινόμενα θραύσης των μικροκαψουλών κυρίως λόγω της πολύ υψηλής διεπιφανειακής τάσης που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των σταγονιδίων εξαιτίας της υψηλής τυρβώδους ταχύτητας και των διακυμάνσεων της πίεσης. Επιπλέον, οι διακυμάνσεις της τυρβώδους ταχύτητας προκαλούν τη σύγκρουση των σταγονιδίων, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό συνένωσης. Έχει παρατηρηθεί ότι η μείωση της διεπιφανειακής τάσης έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους λόγω της μείωσης της αντίστασης στη θραύση όσο και λόγω της αύξησης της αντίστασης στη συνένωση. Στην έρευνα των Alexandridou και Cyprissides τα πειράματα έδειξαν ότι σε υψηλότερους ρυθμούς ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού με γαλακτωματοποιητή PVA παράχθηκαν μικροκλαψουλες με μικρότερο μέγεθος κυρίως λόγω της άυξησης των στρωφών ανάδευσης και της άυξησης της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή [35]. Το Σχήμα 2.9 περιγράφει την επίδραση της συγκέντρωσης του PVA σε συνάρτηση με το μέγεθος των μικροκαψουλών. Φαίνεται ότι η μικρότερη συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή έχει ως αποτέλεσμα την άυξηση του μεγέθους των μικροκαψουλών.



Σχήμα 2.9: Επίδραση της συγκέντρωσης του PVA στο μέγεθος των σταγονιδίων

Επιπρόσθετα, με βάση τη βιβλιογραφία και όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.10 το μέγεθος των μικροκαψουλών δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή από μια κρίσιμη τιμή και μετά.



Σχήμα 2.10: Επίδραση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή στο μέγεθος των μικροκαψουλών

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δύο γαλακτωματοποιητές, PVA μοριακού βάρους 30.000 – 70.000 και βαθμού πολυμερισμού 87-90% και Mowiol 18-88 με βάση την έρευνα των P.Persico et al που είχε ως στόχο την λήψη μικροκαψουλών πολυαμιδίου που περιέχουν λάδι jojoba για καλλυντικά και υφάσματα. Το αποτέλεσμα αυτής της έρευνας ήταν η παρασκευή μικροκαψουλών με μέση διάμετρο τα 5 μm [33]. Το Mowiol 18-88 είναι ουσιαστικά ένας τύπος PVA υψηλού μοριακού βάρους. Οι δύο αριθμοί στην ονομασία του περιγράφουν το απόλυτο ιξώδες σε centipoise (18 cPs) και τον βαθμό υδρόλυσης του αντίστοιχα (88%). Παρατηρείται ότι ο βαθμός υδρόλυσης των δύο γαλακτωματοποιητών είναι σχεδόν ίδιος, ενώ υπάρχει διαφορά στο μοριακό βάρος και κατ' επέκταση και στο απόλυτο ιξώδες όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1:

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των γαλακτωματοποιητών PVA και Mowiol

	PVA	Mowiol 18-88
Μοριακό βάρος (g/mol)	30.000 – 70.000	130.000
Απόλυτο ιξώδες (cPs)	4-6	18
Βαθμός υδρόλυσης (%)	87-90	88

Έτσι, και για όλους τους παραπάνω λόγους στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.5 και 1%) στους δύο διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές.

2.3.4. Στροφές ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό

Σε αυτή την ενότητα εξετάζονται οι στροφές ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού από 400 σε 100 στροφές, ενώ το υπόλοιπο σύστημα παραμένει το ίδιο. Αυτό γίνεται με σκοπό να βρεθεί η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στη δομή και την μορφολογία της μικροκάψουλας κατά το στάδιο του πολυμερισμού, που πραγματοποιείται ο σχηματισμός του στερεού. Αφορμή για την τροποποίηση αυτής της παραμέτρου αποτέλεσε το γεγονός πως η μέση διάμετρος του μεγέθους των σχηματιζόμενων μικροκαψουλών διέφερε αρκετά με αυτό που παρουσιαζόταν βιβλιογραφικά (50 μm έναντι 150 μm της βιβλιογραφία) σύμφωνα με τους Rosa et al [32]. Αυτό επηρέαζε κυρίως το στάδιο προσθήκης της διαμίνης διαταράσσοντας τη διάχυση της εντός της μικροκάψουλας με αποτέλεσμα τον ελλιπή σχηματισμό στερεού [13]. Με βάση τη βιβλιογραφία, με τη μείωση των στροφών ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού συνεπάγεται αύξηση του μεγέθους των μικροκαψουλών καθώς πραγματοποιείται καλύτερη διασπορά της διαμίνης στο γαλάκτωμα αλλά και ηπιότερος σχηματισμός του κελύφους των μικροκαψουλών με αποτέλεσμα να μη σπάνε ή να μη θρυμματίζονται.

2.3.5. Εξισσορόπηση pH

Ο ρόλος του pH σπάνια μελετάται και αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Ο Morgan αναφέρεται στο pH όταν περιγράφει την παραλλαγή και τις επιδράσεις των οξέων στο σχηματισμό πολυαμιδίων [27]. Όμως το pH είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος στη διαμόρφωση του συστήματος εγκλεισμού, επειδή υπάρχει σε διάφορα στάδια στο σχηματισμό μικροκαψουλών μέσω διεπιφανειακής πολυσυμπύκνωσης. Η αντίδραση μεταξύ της διαμίνης και του διχλωριδίου του οξέος, απελευθερώνει υδροχλωρικό οξύ. Στην αρχή της αντίδρασης, το pH είναι σχετικά υψηλό λόγω της παρουσίας διαμίνης στη συνέχεια καθώς η αντίδραση συνεχίζεται, καταναλώνεται διαμίνη, οδηγώντας σε μείωση του pH, η οποία ευνοείται επίσης από την απελευθέρωση υδροχλωρικού οξέος (HCl) που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και μεταφέρεται στην υδατική φάση με τη βοήθεια του νερού ή της διαμίνης. Το υδροχλωρικό οξύ γενικά εξουδετερώνεται στην υδατική φάση με τη προσθήκη μιας ανόργανης βάσης όπως καυστικό νάτριο (NaOH), κάτι το οποίο χρησιμοποιείται ως τεχνική αρκετές φορές στη βιβλιογραφία [26]. Η φύση και η ποσότητα των ισχυρών βάσεων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση τόσο στην απόδοση όσο και στο μοριακό βάρος των πολυαμιδίων. Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση ασθενέστερων βάσεων, όπως ανθρακικού νατρίου ή καλίου,

εάν χρησιμοποιούνται ως μονοβάσεις. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης είναι αμφίδρομη αντίδραση και η χρήση περίσσειας βάσης είναι απαραίτητη για την ώθηση της αντίδρασης σε υψηλότερες μετατροπές. Υπάρχει ένας βέλτιστος λόγος που εξαρτάται από το διαλύτη, τον λόγο συγκέντρωσης, το επίπεδο συγκέντρωσης και τη φύση του πολυμερούς. Πιο σπάνια, ένα ρυθμιστικό διάλυμα χρησιμοποιείται ως μέτρο ελέγχου pH, αν και η ρυθμιστική δράση του όξινου ανθρακικού νατρίου έχει ήδη περιγραφεί ως παράγοντας μείωσης της απόδοσης και του ιξώδους παρακρατατώντας τη διαμίνη στην υδατική φάση.

Απουσία ενός προστιθέμενου αποδέκτη, η διαμίνη γίνεται ο δέκτης και πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε περίσσεια, διαφορετικά η απόδοση του πολυμερούς μειώνεται, επειδή μόνο η μισή διαμίνη είναι διαθέσιμη για τον σχηματισμό πολυμερούς όπως εξάγεται και από την εξίσωση της αντίδρασης. Η περίσσεια της διαμίνης αναγνωρίζεται ότι πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με 2. Πολύ υψηλή περίσσεια αμίνης, Molar Ratio=[Amine:Chloride]=30, χρησιμοποιήθηκε από τους Mathiowitz et al., ενώ συνήθως για μια τυπική αντίδραση επιλέγεται αναλογία αμίνης/χλωριδίου 10/1 [36]. Στις κλασσικές αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, η χρήση περίσσειας διαμίνης επηρεάζει το μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά επειδή η διεπιφανειακή πολυσυμπύκνωση είναι ετερογενής αντίδραση και τα αντιδραστικά ενδιάμεσα πρέπει να διαχέονται στη διεπιφάνεια, μεγάλη περίσσεια ενός από τα ενδιάμεσα μπορούν να γίνουν ανεκτές χωρίς περιορισμό. Ωστόσο, ο ρόλος του pH δεν περιορίζεται στην εξάλειψη του υδροχλωρικού οξέος. Μπορεί επίσης να επηρεάσει την ταχύτητα πολυσυμπύκνωσης. Στην πραγματικότητα, η κατάσταση διάλυσης της διαμίνης θα επηρεάσει τη μεταφορά της στην οργανική φάση, που είναι το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης. Αναγνωρίζεται σε μεγάλο βαθμό ότι η αύξηση του pH επιτρέπει την αύξηση της δραστηριότητας της διαμίνης, επειδή εμποδίζει τη διάσπαση των αμινοτελικών λειτουργιών της και στη συνέχεια ευνοεί τη διαίρεσή της στην οργανική φάση [37].

2.4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες συγκεκριμένες τεχνικές παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών όπως μελετήθηκαν και παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία :

Χρήση pH-ευαίσθητων μικροκαψουλών για εγκλεισμό φυτοφαρμάκων

Η πατέντα US6022501 παρέχει πολυαμιδικές μικροκάψουλες από μονομερή τριμεσοϋλοχλωρίδιο και 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη παρασκευάζονται με τη μέθοδο έλαιο σε νερό (oil in water). Αυτές είναι ευαίσθητες στο pH και περιλαμβάνουν ένα μη αναμίξιμο με το νερό δραστικό συστατικό (φυτοφάρμακο) εντός του πολυαμιδικού κελύφους το οποίο έχει ελεύθερες ομάδες καρβοξυλικού οξέος. Οι μικροκάψουλες της παρούσας εφεύρεσης ορίζονται ως "ευαίσθητες στο pH" καθώς απελευθερώνουν εύκολα τα περιεχόμενά τους όταν εκτίθενται σε περιβάλλον που έχει pH μεγαλύτερο από περίπου 5,5 για παράδειγμα σε έδαφος που έχει παράσιτα και έτσι προστατεύουν τη σοδειά [38].

Παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών και χρήση ακτινοβολίας για την απελευθέρωση του εσωτερικού αυτών.

Μικροκάψουλες με βάση ένα νέο υγρό κρυσταλλικό ελαφρά διασταυρωμένο (cross-linked) πολυαμίδιο από μονομερή 1,3,5-βενζολο-καρβονυλο τριχλωρίδιο και 1,8-οκταμεθυλοδιαμίνη, στο οποίο η αποδέσμευση μπορεί να ενεργοποιηθεί μέσω εξωτερικών ερεθισμάτων, όπως η θερμοκρασία και φως, παρασκευάστηκαν με διεπιφανειακό πολυμερισμό. Οι μικροκάψουλες περιείχαν ως πυρήνα είτε τολουόλιο είτε συμπυκνωμένα διαλύματα ναφθαλενίου ή β-καροτενίου. Η απελευθέρωση β-καροτενίου στο νερό στους 20 °C επηρεάστηκε έντονα από την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Στην απουσία ακτινοβολίας ήταν πρακτικά αμελητέα ενώ όταν οι μικροκάψουλες υποβλήθηκαν σε συνεχή ακτινοβολία με υπεριώδες φως, το β-καροτένιο απελευθερώθηκε γρήγορα και έφτασε 100% σε απελευθέρωση μετά από 5 λεπτά [39].

Παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών με εγκλεισμένο λάδι jojoba στο εσωτερικό τους για χρήση σε βαμβακερά υφάσματα

Στόχος της συγκεκριμένης έρευνας ήταν η σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών με σκοπό την εφαρμογή τους σε «έξυπνα» υφάσματα. Στις πολυαμιδικές μικροκάψουλες PA 44 που παράχθηκαν είχε εγκλειστεί λάδι jojoba, γνωστό για τις ευεργετικές του ιδιότητες στην ανθρώπινη υγεία. Τα μονομερή του που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διχλωρίδιο ηλεκτρικού οξέος και 1,4-διαμινοβουτάνιο (PA 44), ενώ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ελαίου σε νερό (oil in water). Αυτές οι μικροκάψουλες εφαρμόστηκαν με επιτυχία σε βαμβακερά και

πολυαμιδικά υφάσματα ,τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμές πλύσης και τριβής, με σκοπό την απελευθέρωση του ευεργετικού τους περιεχομένου στο σώμα [20].

Παρασκευή πολυαμιδικών νανοκαψουλών φωτοευαίσθητων στην υπεριώδη ακτινοβολία και εγκλεισμός 6 κουμαρίνης με σκοπό τον σχεδιασμό φωτοελεγχόμενων συστημάτων απελευθέρωσης

Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι διεπιφανειακός πολυμερισμός ελαίου σε νερό. Η υδατική φάση αποτελείται από 1-8 διαμίνη και όξινο ανθρακικό νάτριο, το οποίο προστίθεται για να αντιδράσει με το υδροχλώριο που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση του διεπιφανειακού πολυμερισμού και να το εξουδετερώσει. Η οργανική φάση αποτελείται από δύο χλωρίδια, χλωροκαρβονυλικό αζοβενζένιο και τρικαρβονυλικό τριχλωρίδιο και 6 κουμαρίνη. Σαν γαλακτωματοποιητής χρησιμοποιείται εμπορική πολυβινυλική αλκοόλη 18-88 (Μowiol 18-88). Το γαλάκτωμα αναδεύεται στις 800 στροφές σε υπερήχους ενώ μετά την προσθήκη της διαμίνης αφήνεται να αναδευτεί για ένα ολόκληρο βράδυ μειώνοντας τις στροφές στις 400. Τελικά, βρέθηκε ότι οι οι κάψουλες με μικρότερο μέγεθος επιτυγχάνουν γρηγορότερα προφίλ απελευθέρωσης [40].

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

3.1. Σκοπός

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού. Αρχικά, υπολογίζεται ο συντελεστής κατανομής K με σκοπό την εύρεση του κατάλληλου οργανικού διαλύτη για την παρασκευή των πολυαμιδικών μικροκαψουλών. Έπειτα, μελετώνται διάφορες παράμετροι όπως είναι ο τύπος και η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή και οι στροφές ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού, με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών. Γίνεται επίσης προσπάθεια εγκλεισμού της δραστικής ουσίας 6 κουμαρίνης στις μικροκάψουλες αυτές. Τέλος, γίνεται χαρακτηρισμός τους με διάφορες τεχνικές ώστε να αξιολογηθούν οι ιδιότητες του πολυμερούς.

3.2. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια

Για τον υπολογισμό του συντελεστή K αλλά και για την παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια που φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Κατάλογος πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν

Πρώτες Ύλες	Προμηθευτής	Χημική Δομή
Σεβακικό χλωρίδιο (SC)	Alfa Aesar	$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$
Αιθυλενοδιαμίνη (EDA)	Sigma Aldrich	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
Τολουόλιο	Fischer	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Εξάνιο	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Δωδεκάνιο	Sigma Aldrich	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA)	Sigma Aldrich	$[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$
Πολυβινυλική αλκοόλη (Mowiol 18-88)	Sigma Aldrich	$[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$
6 κουμαρίνη	TCI Chemicals	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

3.3. Πειραματική διαδικασία

3.3.1. Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού σταθεράς K (*partition coefficient*)

Ο συντελεστής K εκφράζει την τάση της υδρόφιλης αιθυλενοδιαμίνης να μεταφέρεται στην οργανική φάση. Όσο η τιμή του K πλησιάζει την μονάδα τόσο πιο εύκολα γίνεται αυτή η μεταφορά. Η παρακάτω διαδικασία είναι ένας τρόπος να διαπιστωθεί ποιος διαλύτης ευνοεί καλύτερα τη διάχυση της διαμίνης.

Αρχικά, λαμβάνονται με σιφώνιο 2 mL οργανικού διαλύτη (τολουόλιο, εξάνιο δωδεκάνιο) και τοποθετούνται μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 150 mL. Στο ίδιο ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 50 mL νερού τα οποία έχουν ληφθεί με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος με μηχανική διασπορά στις 1200 στροφές για 3 λεπτά. Το επόμενο βήμα είναι η παρασκευή του υδατικού διαλύματος της αιθυλενοδιαμίνης. Συγκεκριμένα σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 1.022 g αιθυλενοδιαμίνης τα οποία διαλύονται σε 50 mL απιονισμένο νερό. Έτσι, μετά από 3 λεπτά στο παραπάνω υδατικό διάλυμα προστίθεται στάγδην η διαμίνη με τη βοήθεια προχοϊδας με τέτοιο ρυθμό ώστε η προσθήκη να διαρκέσει 30 λεπτά, ενώ παράλληλα οι στροφές ανάδευσης μείωνονται σε 400. Μετά την προσθήκη της διαμίνης το σύστημα αναδεύεται για επιπλέον 30 λεπτά. Στη συνέχεια, με πιπέτα ακριβείας γεμίζονται 2 σωλήνες (tubes) με ίση ποσότητα προϊόντος έτσι ώστε να ακολουθήσει η φυγοκέντρωση. Στο μηχάνημα της φυγοκέντρου οι 2 σωλήνες τοποθετούνται αντιδιαμετρικά και η φυγοκέντρωση πραγματοποιείται στις 7000 στροφές για 10 λεπτά. Μετά το πέρας των 10 λεπτών παρατηρείται ο διαχωρισμός των 2 φάσεων. Η πάνω φάση είναι η οργανική, ενώ η κάτω φάση είναι η υδατική. Από τον σωλήνα στον οποίο παρατηρείται καλύτερα ο διαχωρισμός με σιφώνιο λαμβάνονται 5 mL της υδατικής φάσης τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως και αραιώνονται με 45 mL απιονισμένο νερό. Το παραπάνω αραιωμένο διάλυμα τιτλοδοτείται με τον όξινο τιτλοδότη υπερχλωρικό οξύ σε 1-προπανόλη (HClO₄ / 1-propanol) στη συσκευή ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης Titrimo, η οποία μετράει τον όγκο του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο και βάσει αυτού υπολογίζεται ο συντελεστής K .



(α)



(β)

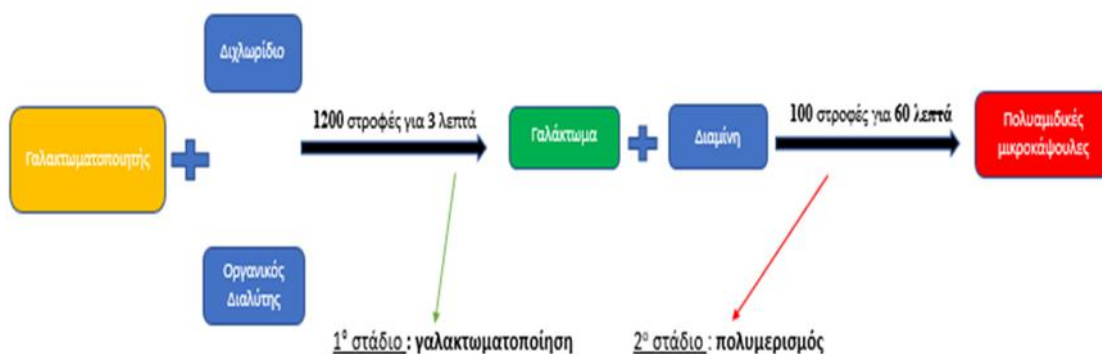
Εικόνα 3.1: Διάταξη φυγοκέντρου



Εικόνα 3.2: Πειραματική διάταξη Titrimo

3.3.2. Πειραματική διαδικασία παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών

Η αντίδραση παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών είναι μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ενός διχλωριδίου και μιας διαμίνης, όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 2. Το πρώτο στάδιο για την παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών είναι η δημιουργία της οργανικής φάσης. Με σιφώνιο λαμβάνονται 2 mL οργανικού διαλύτη τολουολίου τα οποία τοποθετούνται σε μικρό ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, με πιπέτα λαμβάνονται 448 mg (2 mmol) σεβακικού χλωριδίου τα οποία μετρούνται σε ζυγό ακριβείας. Το σεβακικό χλωρίδιο ρίχνεται μαζί με το τολουόλιο τα οποία αποτελούν την οργανική φάση του πειράματος. Το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία της υδατικής φάσης. Σε μικρή κωνική φιάλη ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας 1.022 g (20 mmol) αιθυλενοδιαμίνης τα οποία διαλύονται σε 50 mL H₂O. Επιπλέον, σε ογκομετρικό κύλινδρο λαμβάνονται 50 mL υδατικού διαλύματος γαλακτωματοποιητή (PVA ή Mowiol 18-88 σε συγκεντρώσεις 1% και 2%). Το πείραμα πραγματοποιείται σε ποτήρι ζέσεως των 150 mL στο οποίο αρχικά ρίχνεται η οργανική φάση και ο γαλακτωματοποιητής. Ακολουθεί διασπορά της οργανικής φάσης στην υδατική με μηχανική ανάδευση με προπέλα στις 1200 στροφές για 3 λεπτά. Μετά το πέρας των 3 λεπτών, ρίχνεται στάγδην το υδατικό διάλυμα της διαμίνης με τέτοιο ρυθμό ώστε η προσθήκη να ολοκληρωθεί μέσα σε 30 λεπτά, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται οι στροφές ανάδευσης (100 ή 400 rpm). Μετά την προσθήκη της διαμίνης, το σύστημα αφήνεται να αναδευτεί για επιπλέον 30 λεπτά με σκοπό να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του πολυμερούς. Η πειραματική διαδικασία καθώς και τα στάδιά της παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διαδικασία παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών



(α)



(β)

Εικόνα 3.3: (α) Πειραματική διάταξη παρασκευής πολυαμιδικών μικροκαψουλών και (β) Τελικό προϊόν πειραματικής διαδικασίας πριν τη διήθηση

Αφού περάσουν και τα 30 λεπτά, το γαλάκτωμα εναπόκειται σε διήθηκη υπό κενό για την παραλαβή των στερεών μικροκαψουλών. Κατά τη διάρκεια της διήθησης γίνεται έκπλυση των μικροκαψουλών με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο γαλακτωματοποιητής. Τέλος, μετά τη διήθηση το στερεό προϊόν τοποθετείται σε ξηραντήρα για ξήρανση και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: Τελικό προϊόν πειραματικής διαδικασίας μετά από διήθηση και ξήρανση

Για το πείραμα εγκλεισμού κουμαρίνης ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με το παραπάνω πείραμα με τη μόνη διαφορά ότι στην οργανική φάση προστέθηκαν 10 mg η δραστική ουσία 6 κουμαρίνη μετά την προσθήκη του τολουολίου και τελευταίο προστέθηκε το σεβακικό χλωρίδιο. Φαίνεται και από την Εικόνα 3.5 ότι η κουμαρίνη δίνει αυτό το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα στις μικροκάψουλες.

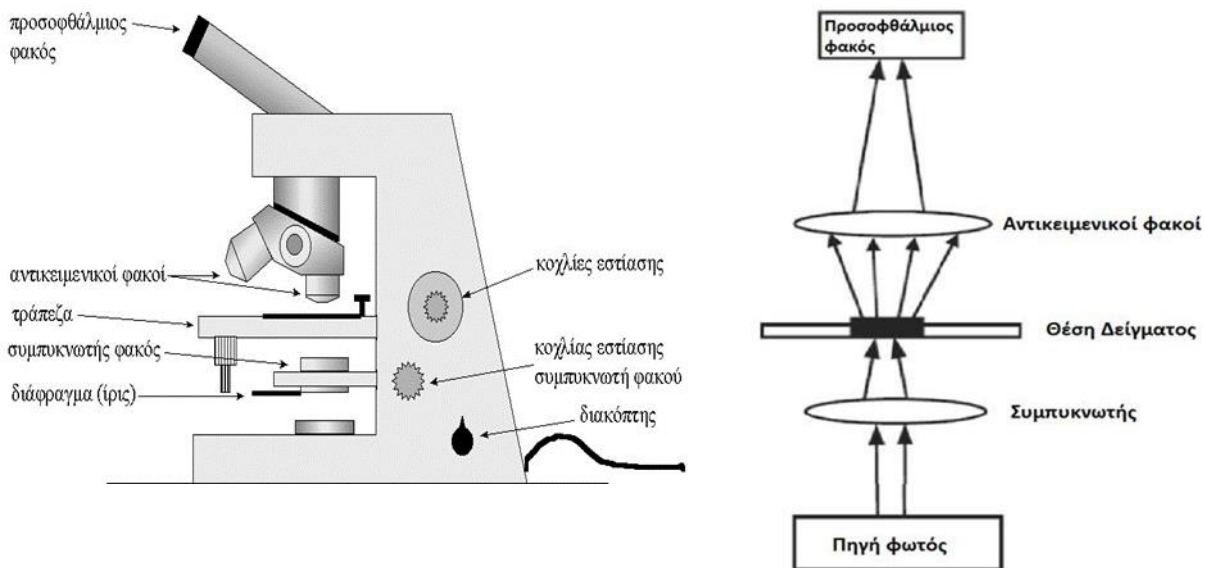


Εικόνα 3.5: Απεικόνιση πειράματος εγκλεισμού κουμαρίνης

3.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων

3.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο

Για την παρατήρηση της μορφολογίας και του μέσου μεγέθους των μικροκαψουλών έγινε χρήση του οπτικού μικροσκοπίου. Τα βασικά μέρη του οπτικού μικροσκοπίου καθώς και η απλοποιημένη διαδρομή οπτικού κύματος ενός συμβατικού οπτικού μικροσκοπίου απεικονίζεται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Απεικόνιση βασικών μερών οπτικού μικροσκοπίου και διαδρομή οπτικού κύματος

Το αντικείμενο προς μελέτη τοποθετείται ανάμεσα σε δυο υάλινες πλάκες και πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό η αντοφθάλμιο φακό), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (τον προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου έχει συνήθως σταθερό μήκος (τυπικά 160 mm). Έτσι, η εστίαση γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση [28].

Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα από κάθε πείραμα αναλύθηκαν αμέσως μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας πριν τη διήθηση. Πιο συγκεκριμένα, με πιπέτα συλλέχθηκε μικρή ποσότητα από την οργανική φάση (πάνω φάση) και τοποθετήθηκε ανάμεσα σε 2 υάλινες πλάκες έτσι ώστε το δείγμα να διασπαρεί σε όλη την επιφάνεια των πλακών. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάλυση μέσω του οργάνου Examet Union 82160 ενώ απομονώθηκαν εικόνες με την κάμερα Sony CCD-IRIS (SSC-C370P) (Εικόνα 3.7). Για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των μικροκαψουλών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Image J. Σε αυτό το πρόγραμμα περνιούνται οι εικόνες του οπτικού

μικροσκοπίου και μετά από μέτρηση αντιπροσωπευτικού αριθμού μικροκαψουλών (συνήθως 100) λαμβάνεται το μέσο μέγεθος των μικροκαψουλών (Εικόνα 3.8). Τέλος, με στατιστική ανάλυση στο πρόγραμμα origin (Εικόνα 3.9) λαμβάνεται και ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) από την παρακάτω σχέση :

$$PDI = \frac{D(0.9) - D(0.1)}{D(0.5)} \quad (1)$$

όπου :

D(0.1): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 10% του δείγματος είναι μικρότερο.

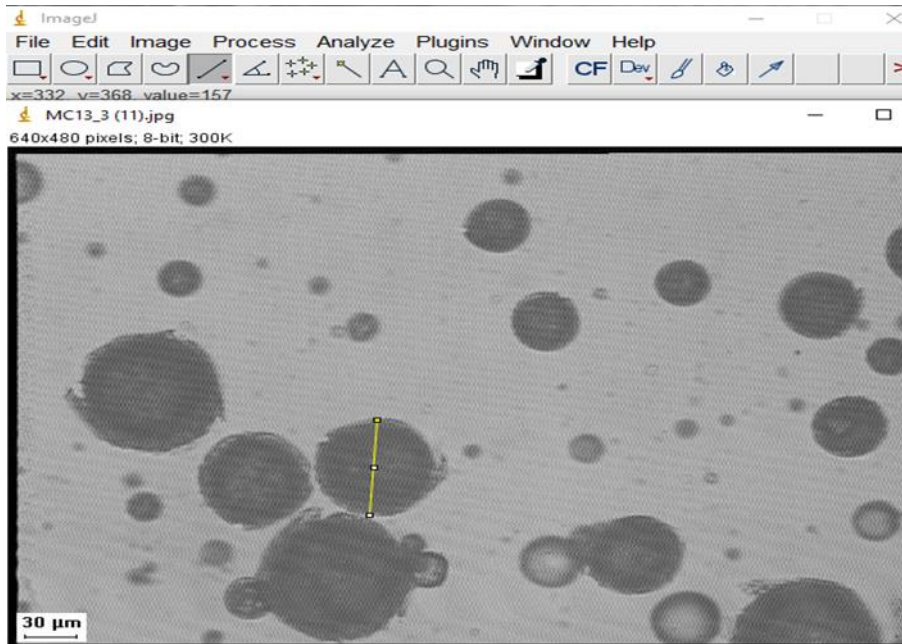
D(0.5): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 50% του δείγματος είναι μικρότερο και το υπολειπόμενο 50% μεγαλύτερο.

D(0.9): αντιστοιχεί στο μέγεθος σωματιδίων από το οποίο το 90% του δείγματος είναι μικρότερο.

Όπως φαίνεται και παρακάτω το μέγεθος D δεν έχει μόνο μία τιμή, όμως επιλέγεται η τιμή εκείνη (70.6) όπου αντιστοιχεί στην πρώτη μικροκάψουλα (1). Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται τα D (0.1) και D (0.5).



Εικόνα 3.7: Απεικόνιση διάταξης οπτικού μικροσκοπίου



Εικόνα 3.8: Τρόπος μέτρησης μέσου μεγέθους μικροκαψουλών στο σύστημα jrpj

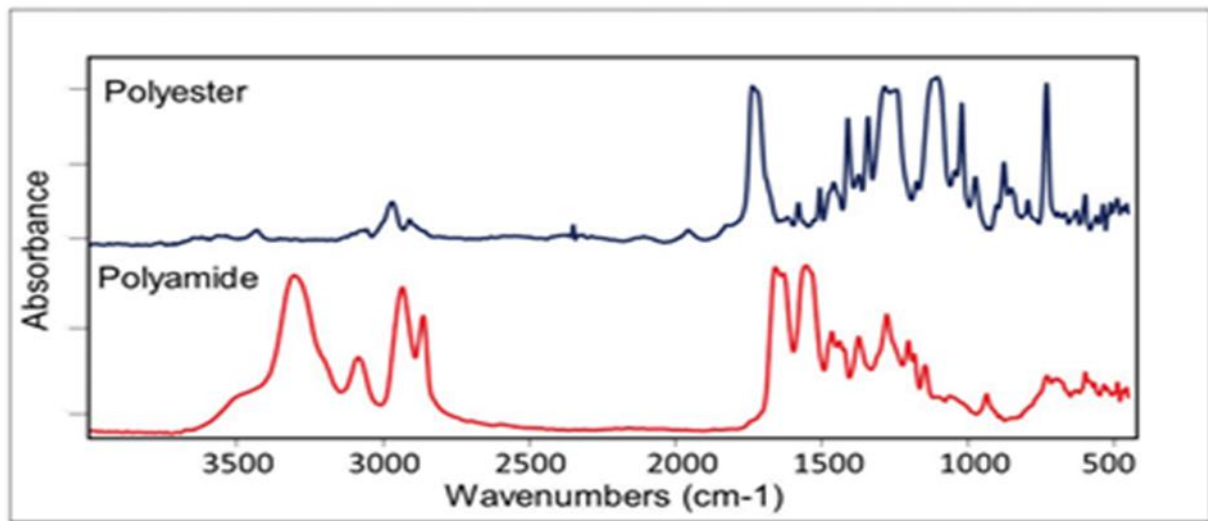
	BinCenter(X)	BinEnd(Y)	Counts(Y)	CumulCounts(Y)	Freqs(Y)	CumulFreq(Y)
Comments	Frequency Counts of A	Frequency Counts of A	Frequency Counts of A	Frequency Counts of A	Frequency Counts of A	Frequency Counts of A
Long Name	Bin Center	Bin End	Count	Cumulative Count	Relative Frequency	Cumulative Frequency
806	70.55	70.6	1	72	1.25	90
807	70.65	70.7	0	72	0	90
808	70.75	70.8	0	72	0	90
809	70.85	70.9	0	72	0	90
810	70.95	71	0	72	0	90
811	71.05	71.1	0	72	0	90
812	71.15	71.2	0	72	0	90
813	71.25	71.3	0	72	0	90
814	71.35	71.4	0	72	0	90
815	71.45	71.5	0	72	0	90
816	71.55	71.6	0	72	0	90
817	71.65	71.7	0	72	0	90
818	71.75	71.8	0	72	0	90
819	71.85	71.9	0	72	0	90
820	71.95	72	0	72	0	90
821	72.05	72.1	0	72	0	90
822	72.15	72.2	0	72	0	90
823	72.25	72.3	0	72	0	90
824	72.35	72.4	0	72	0	90
825	72.45	72.5	0	72	0	90
826	72.55	72.6	0	72	0	90
827	72.65	72.7	0	72	0	90

Εικόνα 3.9: Τρόπος υπολογισμού δείκτη πολυδιασποράς στο πρόγραμμα Origin

3.4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectrometer – FTIR)

Για την εξέταση της χημικής δομής των μικροκαψουλών αλλά και την ταυτοποίηση άλλων ενώσεων που μπορεί να σχηματίστηκαν χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Η Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier ανήκει στις Φασματομετρικές τεχνικές και συγκεκριμένα κατατάσσεται στην μοριακή φασματομετρία, όπου η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γίνεται μόνο με μόρια της ύλης. Επομένως, οι

πληροφορίες που μετά το τέλος κάθε μέτρησης αφορούν μόρια του δείγματος. Με την υπέρυθη φασματοσκοπία στην ουσία μετρείται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Προϋπόθεση για να μπορεί ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία είναι η ύπαρξη διπολικής ροπής στο μόριο. Τα θετικά ενός φασματομέτρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι η υψηλή διακριτική ισχύς του και η επαναληψιμότητα του, τα οποία καθιστούν δυνατή την ανάλυση πολλαπλών φασμάτων. Επίσης, είναι πολύ γρήγορα αφού μπορούν να μετρήσουν ταυτόχρονα όλες τις συχνότητες.



Σχήμα 3.2: Τυπικό φασματογράφημα πολυεστέρα και πολυαμιδίου

Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα από κάθε πείραμα αναλύθηκαν σε Platinum-ATR ALFA II Bruker μετά από ξήρανση. Συλλέχθηκε μια μικρή ποσότητα (3 mg) η οποία τοποθετείται στο όργανο και πιέζεται με πρέσσα, έτσι ώστε το δείγμα να καλύπτει πλήρως τον κρύσταλλο και γίνεται σάρωση του 16 φορές σε εύρος 400-4000 cm⁻¹ με ευκρίνεια (resolution) 4 cm⁻¹. Τέλος, αναλύθηκαν και όλα τα μονομερή που ήταν: PVA, Mowiol 18-88, σεβακικό οξύ σε στερεή μορφή, αλλά και τολουόλιο σε υγρή μορφή έτσι ώστε να συγκριθούν με τα υπόλοιπα δείγματα.



Εικόνα 3.10: Φασματόμετρο ολικής ανάκλασης υπερίωδους ATR

3.4.3. Ιξωδομετρία διαλύματος

Η ιξωδομετρία διαλύματος είναι μία έμμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Δύναται να εφαρμοστεί σε πολυμερή τα οποία διαλύονται πλήρως σε κάποιον διαλύτη χωρίς να λαμβάνουν χώρα άλλες χημικές αντιδράσεις ή αντιδράσεις αποπολυμερισμού. Τα διαλύματα πρέπει να είναι σταθερά σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται ο όρος του εσωτερικού ιξώδους (intrinsic viscosity).

Οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity IV) $[\eta]$, ονομάζεται η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα τείνει προς το μηδέν. Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark Houwing-Sakurada:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (2)$$

Όπου \overline{M}_v το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη [41].

Πειραματική διαδικασία

Για την μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε διαλύτης εξαφθοροϊσοπροπανόλη HFIP, ο οποίος διαλύει το PA 210, σε λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασία T=25 °C με ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Cannon Ubbelohde Semi Micro viscometer με σταθερές K = 0.00814.



Εικόνα 3.11: Τυπική διάταξη ιξωδομετρίας

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τη διάλυση 4-5 mg ξηρού δείγματος PA 210 σε 4-5 mL HFIP έτσι ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση 0.1% και στη συνέχεια αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί πλήρως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εν συνεχεία, το διάλυμα εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδόμετρο, το οποίο κατακόρυφα τοποθετημένο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας 25°C. Το ιξωδόμετρο αφήνεται για λίγο στη θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Καταγράφεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται η μέτρηση επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τρεις φορές. Μετρήσεις με απόκλιση άνω του 1% απορρίπτονται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ληφθούν τουλάχιστον τρεις μετρήσεις με απόκλιση κάτω από 1%. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται τόσο για τον καθαρό διαλύτη όσο και για το διάλυμα που παρασκευάστηκε.

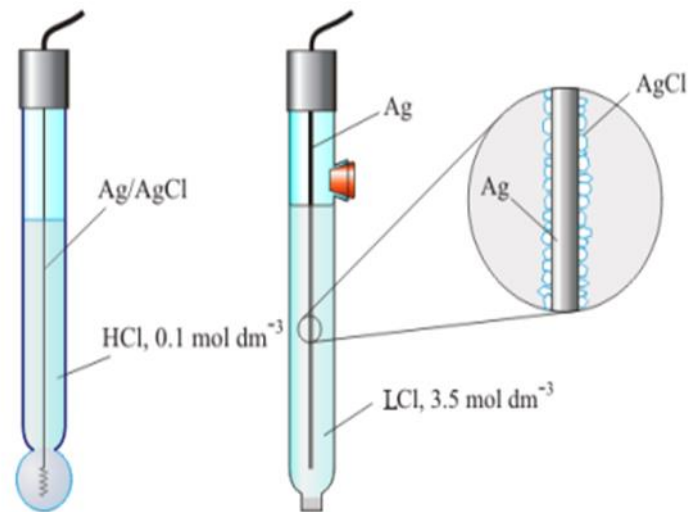
Για την μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους των διαλυμάτων των γαλακτωματοποιητών χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο τύπου Cannon Ubbelohde viscometer με σταθερά ιξωδομέτρου $K = 0.03224$. Προετοιμάστηκαν τα διαλύματα των γαλακτωματοποιητών σε συγκεντρώσεις 1%, 2% και 4% για τους 2 γαλακτωματοποιητές, εισάχθηκαν στο ιξωδόμετρο και τέλος καταγράφηκαν οι χρόνοι εκροής ανάμεσα στις δύο χαραγές όπως παραπάνω.

3.4.4. Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση Titrimo

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μια μη θερμοδυναμική άμεση μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (M_n) των πολυμερών, η οποία στηρίζεται στον προσδιορισμό του αριθμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων σε δεδομένη μάζα πολυμερούς (πχ. meq/kg). Ο αριθμός των ακραίων ομάδων συνδέεται με τον αριθμό των μορίων του πολυμερούς και υπολογίζεται έτσι ο συνολικός αριθμός μακρομορίων, που περιέχονται σε συγκεκριμένη μάζα δείγματος. Το σύστημα τιτλοδότησης αποτελείται από την συσκευή του τιτλοδότη και από έναν δοσομετρητή στον οποίο εισρέει τιτλοδότης από τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα προς τιτλοδότηση. Ο προσδιορισμός του δυναμικού στο διάλυμα γίνεται με χρήση δύο ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι ηλεκτρόδιο αργύρου $Ag/AgCl Li^+ Cl^-$ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου ($LiCl$) σε αιθανόλη. Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.3.α. Μέσα στην γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: $Ag / AgCl / H_3O^+ Cl^- /$ γυαλί. Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται αντίστοιχα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν την μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του τιλοδοτούμενου όγκου, μέσω των οποίων προσδιορίζεται το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με την χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων [15].

Πειραματική διαδικασία

Μετά το τέλος του πειράματος για τον προσδιορισμό του K από το προϊόν φυγοκέντρησης λαμβάνονται 5 mL τα οποία αραιώνονται σε 45 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, το παραπάνω διάλυμα τοποθετείται στην υποδοχή του οργάνου όπου και ξεκινάει η ήπια ανάδυσή του.



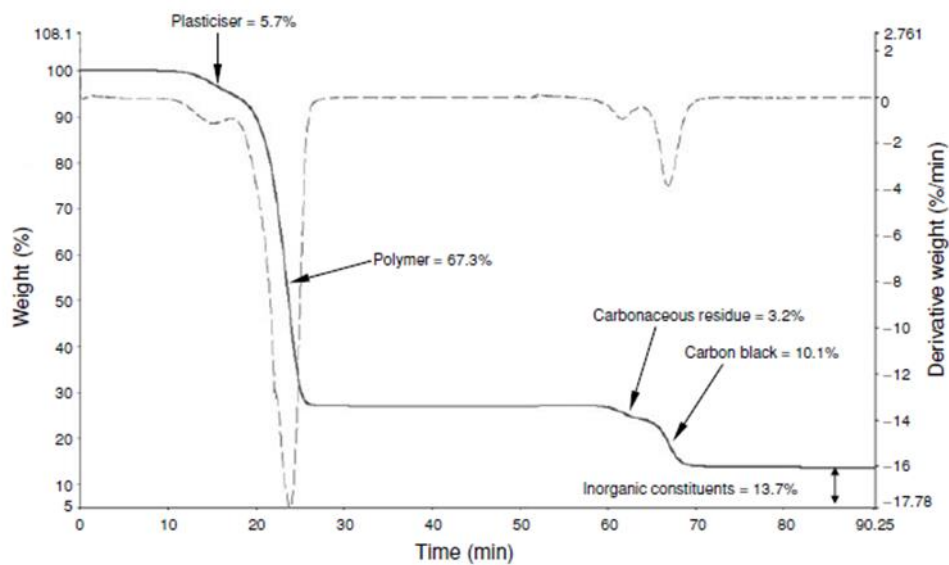
Σχήμα 3.3: Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και Αργύρου (αναφοράς)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αυτή η μέθοδος χαρακτηρισμού χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του K με υπολογισμό ακραίων αμινομάδων αφού χρησιμοποιείται ο όξινος τιτλοδότης υπεροχλωρικό οξύ σε 1 προπανόλη (HClO₄ / 1-propanol) και με σχέσεις που θα παρουσιαστούν παρακάτω.

3.4.5. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι μία τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το κύριο μέρος του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός υψηλής ακριβείας μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance). Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης 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. Τα συμπεράσματα από τις θερμογραφικές 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 θερμογραφημάτων 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 [41].



Σχήμα 3.4: Τυπικό διάγραμμα TGA πολυαμιδίου συναρτήσεως του χρόνου

Πειραματική διαδικασία

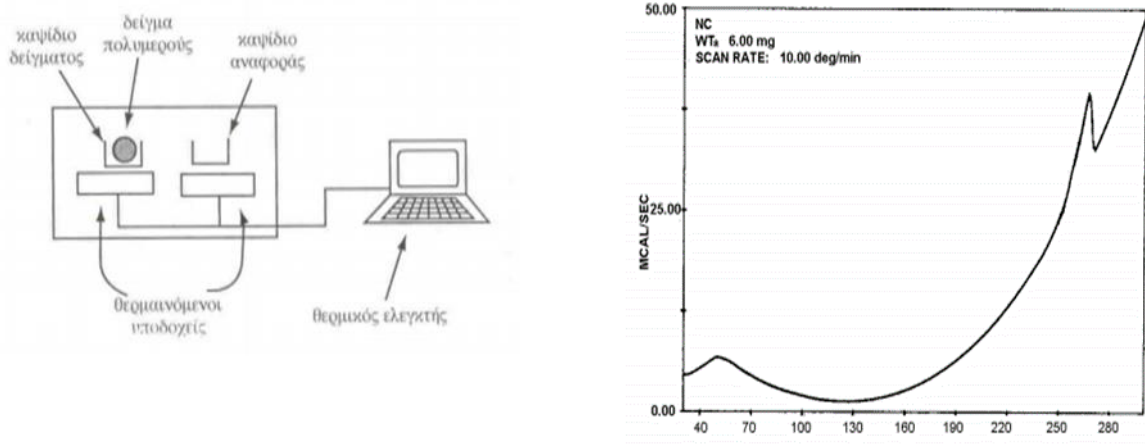
Αρχικά, μέσα σε καψίδια αλούμινας τοποθετείται 5-7 mg δείγματος. Στη συνέχεια, τα καψίδια τοποθετούνται στον θερμοζυγό TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo και θερμαίνονται μέχρι τους 600 °C. Από την καμπύλη απώλεια μάζας υπολογίζεται το $T_{d5\%}$ (θερμοκρασία στην οποία έχει αποδομηθεί κατά 5% το υλικό), και από την πρώτη παράγωγο της καμπύλης υπολογίζεται το T_d (θερμοκρασία αποδόμησης-σημείο όπου εμφανίζεται κορυφή), το ποσοστό υπολείμματος κατά το τέλος του πειράματος Residue %.



Εικόνα 3.12: Πειραματική διάταξη TGA/DSC

3.4.6. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπροσθέτως, επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου. Το ένα αποτελεί το καψίδιο αναφοράς και είναι κενό, ενώ στο άλλο περιέχεται δείγμα του πολυμερούς. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται με 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 υλικού. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς μετρείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και συνεπώς το καψίδιο 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 το καψίδιο με το δείγμα του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ό,τι ο το καψίδιο 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 κορυφής όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε τόσο για την εξέταση των πολυαμιδίων όσο και των πολυαμιδικών αλάτων. Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το μοντέλο DSC 1 της Mettler Toledo [41].

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά τα δείγματα προθερμαίνονται μέχρι τους 100 °C με ρυθμό 10 °C/min για την διαγραφή του θερμικού ιστορικού τους. Στη συνέχεια ψύχονται ως τους 30 °C και ακολουθεί ένας κύκλος θέρμανσης – ψύξης – θέρμανσης από τους 30 °C έως τους 300 °C με ρυθμό 10 °C/min σε φέρον άζωτο. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 3-4 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του υλικού. Από τα διαγράμματα που προκύπτουν, λαμβάνονται πληροφορίες για τις θερμοκρασίες και ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης των πολυαμιδίων

Κεφάλαιο 4: Μελέτη επίδρασης τύπου και συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και στρωφών ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό

4.1. Προσδιορισμός συντελεστή κατανομής K της διαμίνης σε διαλύτες γαλακτωματοποίησης

Με βάση το γεγονός ότι το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η μεταφορά της διαμίνης στην οργανική φάση η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι κρίσιμης σημασίας για την παρασκευή των πολυαμιδικών μικροκαψουλών. Είναι γεγονός ότι οι υψηλής πολικότητας οργανικοί διαλύτες επιλέγονται εξαιτίας των καλύτερων τιμών K και επειδή προωθούν την δημιουργία της πολυαμιδικής μεμβράνης. Θα πρέπει επίσης να είναι διαλυτά σε αυτούς τα πρώτα ολιγομερή για την επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους και απόδοσης. Οι παράμετροι διαλυτότητας για τους διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν είναι: Εξάνιο ($14.9 \text{ MPa}^{1/2}$), δωδεκάνιο ($16 \text{ MPa}^{1/2}$), τολουόλιο ($18.3 \text{ MPa}^{1/2}$), ενώ είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι για ένα τυπικό πολυαμίδιο PA 66 η παράμετρος διαλυτότητας είναι περίπου $28 \text{ MPa}^{1/2}$.

Ο προσδιορισμός της σταθεράς K πραγματοποιήθηκε μέσω της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Ο υπολογισμός της σταθεράς K γίνεται ως εξής:

Αρχικά, υπολογίζεται η συγκέντρωση των αμινομάδων στην υδατική φάση από το ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης:

$$[\text{NH}_2]_{\text{aq}} = \frac{N \times V_{EP}}{V_{\delta}} \quad (3)$$

Η συγκέντρωση της διαμίνης στην υδατική φάση υπολογίζεται στοιχειομετρικά από την συγκέντρωση των αμινομάδων :

$$[\text{EDA}]_{\text{aq}} = 0.5 \times [\text{NH}_2]_{\text{aq}} \quad (4)$$

Έπειτα, υπολογίζεται η συγκέντρωση της διαμίνης στην οργανική φάση ως η διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης διαμίνης στην υδατική φάση με την τελική ανηγμένες στους αντίστοιχους όγκους :

$$[\text{EDA}]_{\text{org}} = \frac{([\text{EDA}]_0 - [\text{EDA}]_{\text{aq}}) \times V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (5)$$

Όπου $N = 0.1282 \text{ meq/mL}$ είναι η κανονικότητα του τιτλοδότη, V_{ep} (mL) ο όγκος της τιτλοδότησης στο ισοδύναμο σημείο, V_{δ} ο όγκος ως προς την τιτλοδότηση

διαλύματος, $[EDA]_o$ (meq/mL) είναι η αρχική συγκέντρωση της διαμίνης, V_{aq} (mL) ο όγκος της υδατικής φάσης και V_{org} (mL) ο όγκος της οργανικής φάσης.

Τέλος, υπολογίζεται η σταθερά K από την παρακάτω σχέση ως ο λόγος συγκέντρωσης της διαμίνης στην υδατική φάση προς την συγκέντρωση της διαμίνης στην οργανική φάση :

$$k = \frac{[EDA]_{aq}}{[EDA]_{org}} \quad (6)$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Το τολουόλιο φαίνεται να ευνοεί περισσότερο τη μεταφορά της διαμίνης στην οργανική φάση, αφού έχει τη τιμή του K που βρίσκεται πιο κοντά στη μονάδα. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με παρατηρήσεις προηγούμενης εργασίας του Εργαστηρίου στην οποία είχε παρατηρηθεί ότι οι κάψουλες που παρασκευάζονταν με τολουόλιο είχαν καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά, υψηλότερο μοριακό βάρος και υψηλότερη μαζική απόδοση σε σχέση με τις μικροκάψουλες που παρασκευάζονταν με τους άλλους δύο διαλύτες. Επίσης, έχει μελετηθεί η έρευνα των Zydowicz et al με αιθυλενοδιαμίνη και διαλύτη κυκλοεξάνιο/χλωροφόρμιο σε αναλογία 3:1 όπου η σταθερά K υπολογίστηκε με τιμή 31.2 [28], και η έρευνα των Soares Latour et al για το σύστημα τετραμεθυλενοδιαμίνης και διαλύτη jojoba oil όπου η σταθερά K είχε τιμή 1.2 [20]. Από όλα τα παραπάνω είναι σαφές ότι η τιμή της σταθεράς K εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα υπολογισμών σταθεράς K

Πείραμα	N (meq/mL)	V_{EP} (meq/mL)	$[NH_2]_{aq}$ (meq/mL)	$[EDA]_{aq}$ (meq/mL)	$[EDA]_{org}$ (meq/mL)	K
K_toluene	0.1282	6.995	0.179	0.088	0.053	1.7
K_dodecane	0.1282	7.009	0.180	0.089	0.045	2
K_hexane	0.1282	7.059	0.181	0.090	0.031	2.9

4.2. Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και ανάδευσης για γαλακτωματοποιητή PVA χαμηλού μοριακού βάρους (PVA)

Σε αυτή τη παράγραφο συντέθηκαν οι πολυαμιδικές μικροκάψουλες PA210 μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού και ακολούθησε η εύρεση της σταθμικής απόδοσης της διεργασίας, ο πλήρης χαρακτηρισμός τους ως προς τη

μορφολογίας τους μέσω του οπτικού μικροσκοπίου, το εσωτερικό ιξώδες και τις θερμικές ιδιότητες τους. Επιπλέον η διεργασία του διεπιφανειακού πολυμερισμού μελετήθηκε ως προς διάφορους παραμέτρους (επίδραση στροφών ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό, επίδραση διαφορετικού γαλακτωματοποιητή, επίδραση συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή). Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια εγκλεισμού 6 κουμαρίνης στις πολυαμιδικές μικροκάψουλες.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε οργανικός διαλύτης το τολουόλιο, αναλογία αμίνης/χλωριδίου 10/1 και στροφές γαλακτωματοποίησης 1200 rpm, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Πίνακας 4.2: Συνοπτική επεξήγηση των πειραμάτων που διεξήχθησαν με γαλακτωματοποιητή PVA

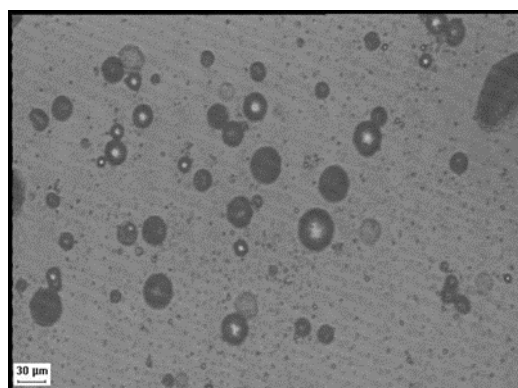
Πείραμα	Γαλακτωματοποιητής	Αναλογία Μονομερών [NH ₂]/[COCl]	Ταχύτητα ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό (rpm)
MC_P05_100	PVA 0.5%	10	100
MC_P05_400	PVA 0.5%	10	400
MC_P1_100	PVA 1%	10	100
MC_P1_400	PVA 1%	10	400

4.2.1. Μελέτη της μορφολογίας του κελύφους (Οπτική μικροσκοπία)

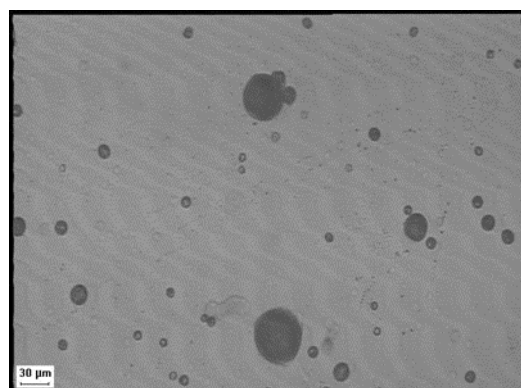
Αρχικά, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σφαιριδίων μέσου μεγέθους 30-40 μm με πιο σκούρο και έντονο περίβλημα που παραπέμπει σε μικροκάψουλες. Επιπλέον, είναι διακριτά τα σταγονίδια του διαλύτη, ενώ παρουσιάζονται και διάφορες σχισμές στην επιφάνεια των σφαιριδίων. Στην Εικόνα 4.1 φαίνονται τα τέσσερα πειράματα οι συνθήκες των οποίων αναφέρονται παραπάνω (Πίνακας 4.2). Παρατηρείται ότι η χαμηλή συγκέντρωση PVA έχει σαν αποτέλεσμα οι μικροκάψουλες που σχηματίζονται να είναι πιο συμπαγείς και σφαιρικές, ενώ υπάρχουν λιγότερα συσσωματώματα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το μέγεθος αλλά επιφέρει στενότερη κατανομή μεγεθών των μικροκαψουλών, αφού η τιμή του PDI

μειώνεται και βρίσκεται πιο κοντά στη μονάδα (Πίνακας 4.3.). Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με παρατηρήσεις που έχουν γίνει σε προηγούμενη βιβλιογραφία και αναφέρονται και στο κεφάλαιο 2.2 [30],[31]. Σε προηγούμενη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή συνεπάγεται μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων και άρα και των μικροκαψουλών μέχρι μία οριακή τιμή. Είναι πιθανόν οι πειραματικές μας συνθήκες να είναι κοντά σε αυτή την οριακή τιμή συγκέντρωσης.

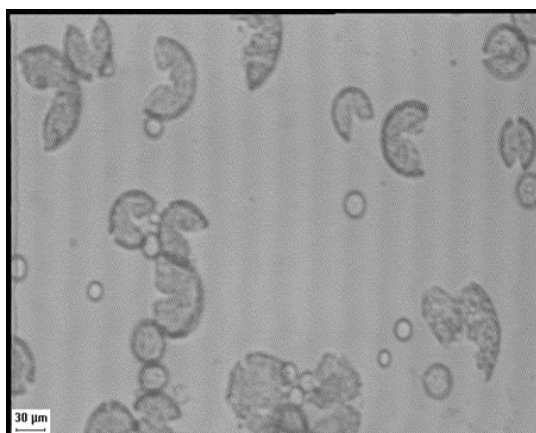
Παράλληλα για συγκέντρωση PVA 0.5% υπάρχει μείωση του μεγέθους με αύξηση των στροφών ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.3, Γενικότερα το μέγεθος των καψουλών όπως προαναφέρθηκε καθορίζεται από τις συνθήκες ανάδευσης κατά το στάδιο της γαλακτωματοποίησης. Παρόλα αυτά η εντονότερη ανάδευση κατά το 2^ο στάδιο επιδρά στη διατήρηση της μορφολογίας τους, οπότε είναι πιθανό οι μεγαλύτερες κάψουλες λόγω του λεπτού κελύφους να σπάνε. Για συγκέντρωση PVA 1% η εικόνα δεν ήταν τόσο ξεκάθαρη, πιθανόν γιατί ένα μεγάλο μέρος των καψουλών ήταν ήδη κατεστραμμένες.



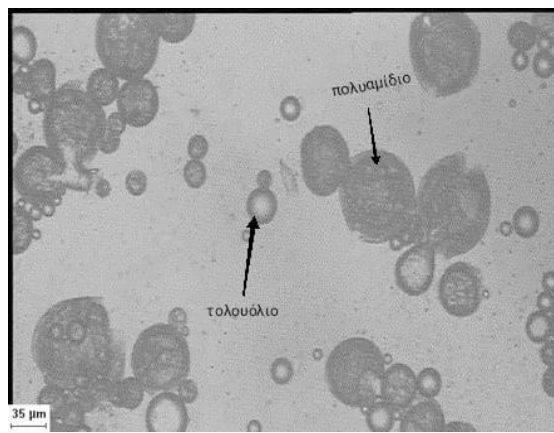
MC_P05_100



MC_P05_400



MC_P1_100



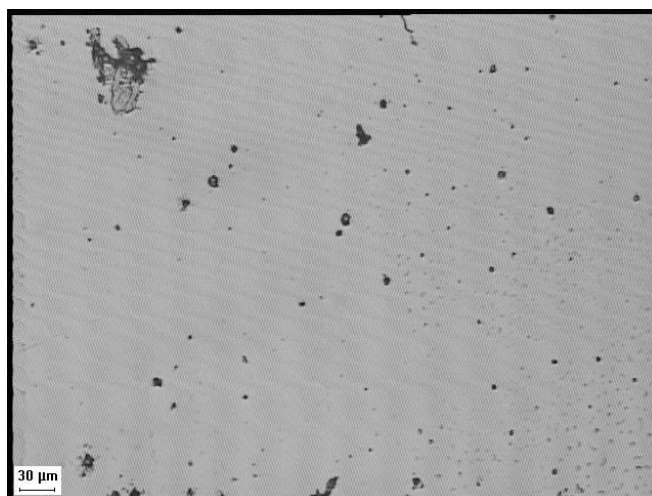
MC_P1_400

Εικόνα 4.1: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα μέσης διαμέτρου και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

Πείραμα	Μέσο μέγεθος (μm)	Δείκτης πολυδιασποράς
MC_P05_100	37	1.74
MC_P05_400	28	2.23
MC_P1_100	39	1.57
MC_P1_400	38	0.97

Στη συνέχεια μετά από κάποιες μέρες, έγινε επαναδιασπορά του πειράματος MC_P05_100. Πιο συγκεκριμένα, 2 mg στερεού αναδεύτηκαν σε απιονισμένο νερό μέχρι τη διάλυσή του. Στη συνέχεια αυτή η διασπορά μελετήθηκε στο οπτικό μικροσκόπιο. Είναι ξεκάθαρο και από την Εικόνα 4.2 ότι με την επαναδιασπορά τα κελύφη των μικροκαψουλών σπάνε και χάνουν το σχήμα τους και έτσι δεν είναι δυνατή η παρατήρησή τους στο οπτικό μικροσκόπιο, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα. Αντίστοιχες εικόνες παρατηρήθηκαν και για τα υπόλοιπα πειράματα.

**Εικόνα 4.2: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας από την επαναδιασπορά του πειράματος MC_P05_100**

4.2.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας

Η σταθμική απόδοση των πειραμάτων λαμβάνει τιμές από 40-80% όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4. Παράγοντες που την επηρεάζουν είναι ότι η διαμίνη εξαντλείται πολύ γρήγορα λόγω της πτητικότητάς της με αποτέλεσμα να μη μπορεί να συνεχιστεί η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης και να σχηματίζεται λιγότερη ποσότητα στερεού, αλλά και η πιθανή υδρόλυση του σεβακικού

χλωριδίου, η οποία έχει μελετηθεί σε προηγούμενη εργασία [13]. Επιπλέον, ένας ακόμα λόγος που θα μπορούσε να δοθεί ως εξήγηση της σχετικά χαμηλής απόδοσης είναι η μη επιτυχής απομάκρυνση του τελικού προϊόντος. Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης είναι μια αμφίδρομη αντίδραση, επομένως εάν δεν απομακρύνεται το προϊόν, αυτή τείνει να ισορροπήσει. Το αποτέλεσμα αυτού είναι η γενικότερη χαμηλή απόδοση του συστήματος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σταθμική απόδοση πολυμερισμού των παραπάνω πειραμάτων. Παρατηρείται ότι οι υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται στις υψηλότερες στροφές ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού καθώς πιθανόν οι εντονότερη ανάδευση να διευκόλυνε την διάχυση της διαμίνης. Τέλος, δεν είναι ξεκάθαρο αν η αύξηση της συγκέντρωσης του PVA επέφερε θετικά αποτελέσματα ως προς την σταθμική απόδοση.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

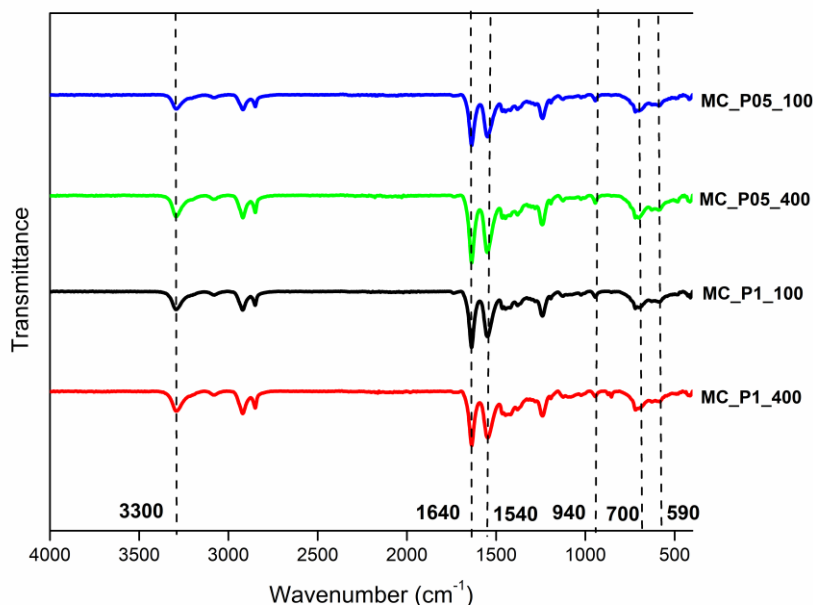
Πείραμα	Σταθμική απόδοση (%)
MC_P05_100	34.7
MC_P05_400	78.4
MC_P1_100	41.4
MC_P1_400	63.8

4.2.3. Μελέτη δομής του κελύφους (Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier -FT-IR)

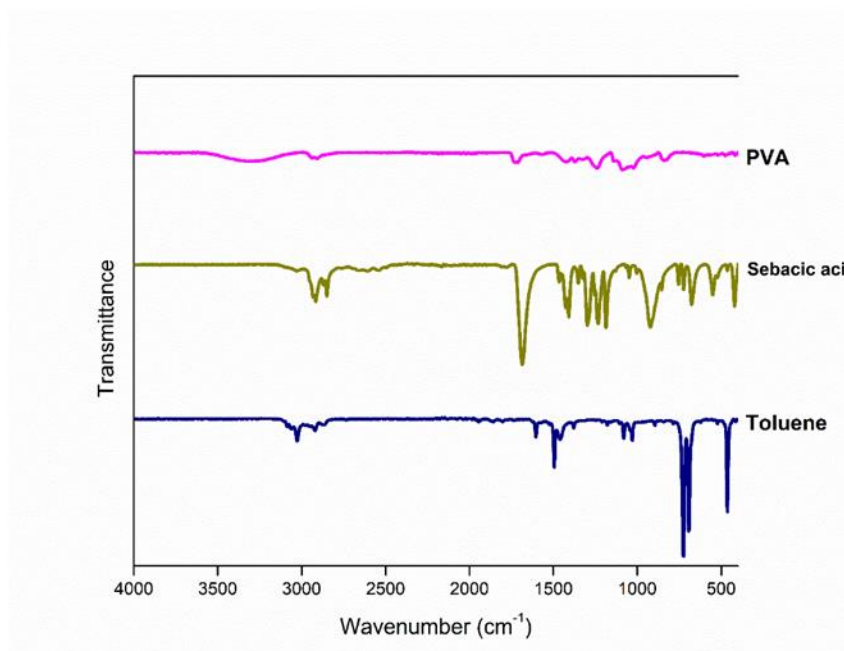
Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η FT-IR ανάλυση για τα δείγματα και στο Σχήμα 4.2 για τα μονομερή από τα οποία αποτελούνται. Όλα τα δείγματα έχουν ξηρανθεί μέχρι σταθερής μάζας. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα τα δείγματα επιβεβαιώνουν την πολυαμιδική δομή τους. Πιο συγκεκριμένα, είναι ορατές οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων στα 3300 cm^{-1} (δεσμός υδρογόνου, -NH δόνηση, Amide Band I) και στα 1640 cm^{-1} (-C-CO δόνηση -Amide Band I) καθώς και οι δευτερεύουσες κορυφές των πολυαμιδίων στα 3080 cm^{-1} (Amide B overtone of Amide II), στα 1540 cm^{-1} (-CN δόνηση και -CONH bend-Amide Band II) στα 940 cm^{-1} (-C=O δόνηση -Amide Band IV), στα 700 cm^{-1} (-NH out of plane bend) και στα 590 cm^{-1} (-CO out of plane bend).

Η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής των υδροξυλίων στα 3570 cm^{-1} προδίδει την απουσία γαλακτωματοποιητή PVA, γεγονός που σημαίνει ότι η

έκπλυση του γαλακτωματοποιητή ήταν επιτυχής. Επίσης απουσιάζουν οι πολύ έντονες χαρακτηριστικές κορυφές του τολουολίου 738 cm^{-1} και 723 cm^{-1} . Τέλος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το χλωρίδιο εμφανίζει κορυφή στα 1800 cm^{-1} , κάτι το οποίο δεν υπάρχει στα στερεά δείγματα που αναλύθηκαν, επομένως θεωρείται πως έχει απομακρυνθεί πλήρως από το σύστημα.



Σχήμα 4.1: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA



Σχήμα 4.2: Γράφημα FTIR-ATR για τα μονομερή PVA, σεβακικό οξύ και τολουόλιο

4.2.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι για συγκέντρωση PVA 0.5%, η αύξηση των στροφών του σταδίου του πολυμερισμού οδηγούν σε μεγαλύτερο μοριακό βάρος (από 0.099 dL/g σε 0.244 dL/g) κάτι που επιβεβαιώνει ότι η εντονότερη ανάδευση ευνοεί την διάχυση της διαμίνης που είναι και το ελέγχον στάδιο. Αντίθετα για συγκέντρωση 1%, δεν υπάρχει αυτή η εικόνα.

Επιπλέον, φαίνεται ότι η αύξηση συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή οδήγησε σε αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και συνεπώς σε αύξηση του μοριακού βάρους και για τις δύο συνθήκες ανάδευσης (πάνω από 300% για τις χαμηλές στροφές και 61% για τις υψηλές στροφές). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της ποσότητας του γαλακτωματοποιητή οδηγεί σε περαιτέρω μείωση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής και της υδατικής φάσης και άρα επιτυχέστερη γαλακτωματοποίηση και ευκολότερη διάχυση της διαμίνης.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

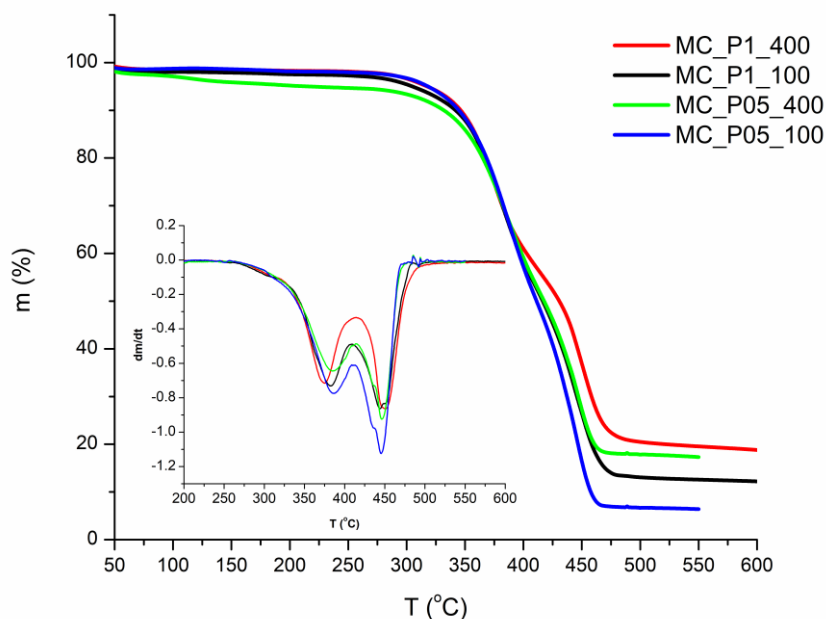
Πείραμα	[η] (dL /g)
MC_P05_100	0.099
MC_P05_400	0.244
MC_P1_100	0.482
MC_P1_400	0.392

4.2.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TGA με γαλακτωματοποιητή PVA (Σχήμα 4.3). Αρχικά, στο παρακάτω γράφημα δεν παρατηρείται απώλεια μάζας στο σημείο βρασμού του τολουολίου ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$), κάτι που σημαίνει ότι το τολουόλιο έχει απομακρυνθεί. Παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο στάδια απώλειας μάζας κάτι που δεν είναι σύνηθες για τα πολυαμίδια τα οποία συνήθως εμφανίζουν ένα στάδιο απώλειας μάζας. Όμως, μελέτες για πολυαμίδια με διαμίνες μικρού μήκους αλυσίδας έχουν

Δείξει ότι η αποικοδόμηση τους ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (350 °C) εξαιτίας του χαμηλού μοριακού τους βάρους. Στην περίπτωση του πολυαμιδίου PA 320 έχουν παρατηρηθεί δύο θερμοκρασίες αποικοδόμησης στους 360 °C και 433 °C. Στον Πίνακα 4.6 παρατηρείται σημαντική διαφορά στην τιμή του $T_{d5\%}$ έχοντας πολύ μικρότερη τιμή στο πείραμα MC_P05_400 κάτι που μπορεί να οφείλεται στις αυξημένες στροφές αναάδευσης.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή και για τις δύο συνθήκες ανάδευσης οδηγεί σε μείωση του T_{d1} (από 386°C σε 375°C για τις υψηλές στροφές και από 387 °C σε 382 °C για τις χαμηλές στροφές). Η μείωση αυτή μπορεί να σχετίζεται και με την αύξηση του μοριακού βάρους που παρατηρήθηκε. Αντίστοιχα δεν υπάρχει ξεκάθαρη εικόνα για το δεύτερο στάδιο της αποδόμησης. Τέλος, παρατηρούνται γενικά υψηλά υπολείμματα, κάτι που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία για τα πολυαμίδια υψηλού μοριακού βάρους και μπορεί να οφείλεται στο ότι γίνεται και κάποια παράπλευρη αντίδραση κατά τη θέρμανση, η οποία ενδεχομένως δίνει διασταυρωμένο πολυμερές.



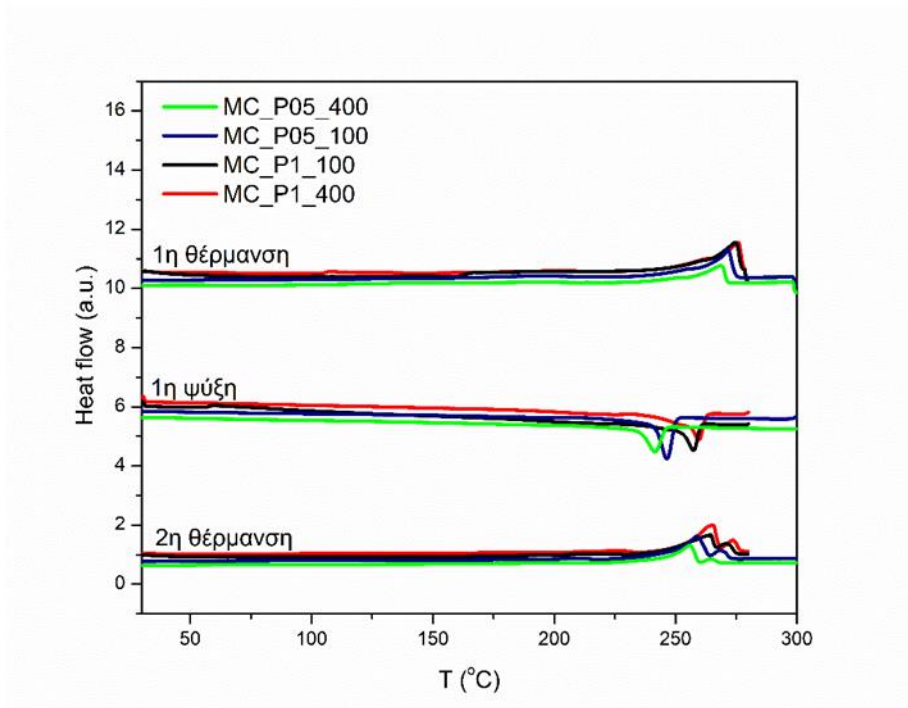
Σχήμα 4.3: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

MC's	Td_{5%} (°C)	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Υπόλειμμα (%)
MC_P05_100	319	387	446	6.9
MC_P05_400	216	386	447	18.1
MC_P1_100	304	382	444	13.1
MC_P1_400	323	375	450	19.5

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα (Σχήμα 4.4) και αποτελέσματα (Πίνακας 4.7) διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Φαίνεται πως τα δείγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν καμπύλη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τυπικού πολυαμιδίου, καθώς εμφανίζουν μια ενδόθερμη κορυφή που παραπέμπει σε τήξη κατά το 1^ο στάδιο θέρμανσης, ένα εξώθερμο στάδιο κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, και μια δεύτερη ενδόθερμη κορυφή κατά τη 2^η θέρμανση. Κατά την δεύτερη θέρμανση των δειγμάτων παρατηρούνται δύο κορυφές τήξης, οι οποίες πιθανόν να αποδίδονται στην τήξη α' και β' κρυσταλλικών περιοχών του πολυαμιδίου.

Παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες θερμοκρασίες και ενθαλπίες πρώτης και δεύτερης τήξης, ενώ υπάρχει διαφορά στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης.



Σχήμα 4.4: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA

MC's	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
MC_P05_100	272	75	247	62	259	69
MC_P05_400	269	49	242	44	256	45
MC_P1_100	275	73	257	46	264	63
MC_P1_400	276	82	260	66	265	73

4.3. Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης γαλακτωματοποιητή και ανάδευσης για γαλακτωματοποιητή PVA υψηλού μοριακού βάρους (Mowiol 18-88)

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν στα συγκεκριμένα πειράματα.

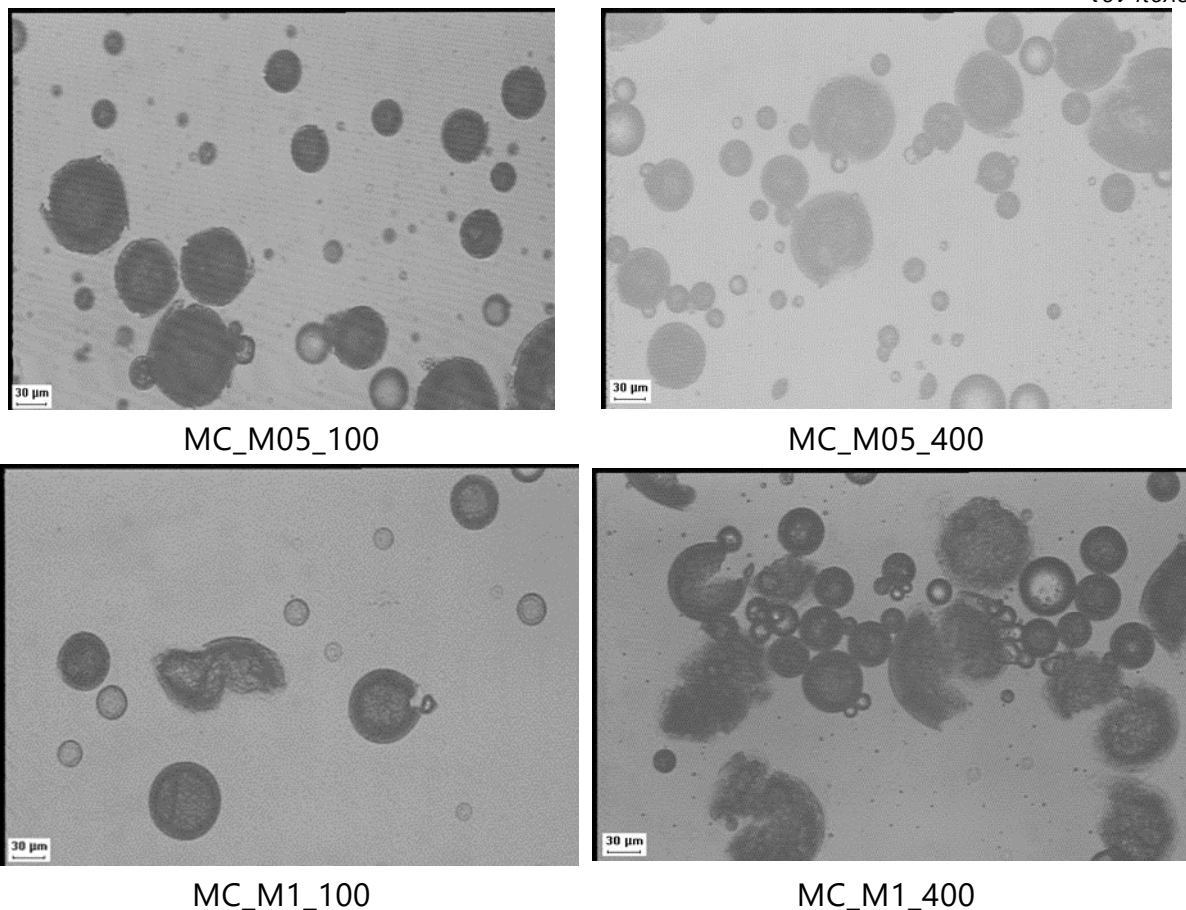
Πίνακας 4.8: Συνοπτική επεξήγηση πειραμάτων με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πείραμα	Γαλακτωματοποιητής	Αναλογία Μονομερών [NH ₂]/[COCl]	Ταχύτητα ανάδευσης κατά τον πολυμερισμό (rpm)
MC_M05_100	Mowiol 0.5%	10	100
MC_M05_400	Mowiol 0.5%	10	400
MC_M1_100	Mowiol 1%	10	100
MC_M1_400	Mowiol 1%	10	400

4.3.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (Οπτική μικροσκοπία)

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα τέσσερα πειράματα οι συνθήκες των οποίων αναφέρονται παραπάνω. Παρατηρείται ότι η χαμηλή συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή έχει σαν αποτέλεσμα οι μικροκάψουλες να είναι πιο συμπαγείς και να υπάρχουν λιγότερα συσσωματώματα. Στην περίπτωση αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή δεν οφείλει την μορφολογία των μικροκαψουλών καθώς όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3 το κέλυφος σπάει. Σημειώνεται επίσης ότι το μέσο μέγεθος των καψουλών αυτών (43-53 μm) είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό που παρατηρήθηκε για τις μικροκάψουλες για PVA. Επιπλέον, όπως και για την περίπτωση του PVA χαμηλού μοριακού βάρους, η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή και για τις δύο συνθήκες ανάδευσης οδηγεί σε μικρή μείωση του δείκτη πολυδιασποράς αλλά όχι του μεγέθους των μικροκαψουλών.

Στην προκειμένη περίπτωση και για τις δύο συγκεντρώσεις του γαλακτωματοποιητή παρατηρείται ότι με αύξηση των στροφών ανάδευσης, υπάρχει μείωση του μεγέθους και του δείκτη πολυδιασποράς (Πίνακας 4.9). Αυτό συμφωνεί με τις παρατηρήσεις των προηγούμενων πειραμάτων σχετικά με την διατήρηση της μορφολογίας του κελύφους στις υψηλές στροφές ανάδευσης. Οι χαμηλές τιμές του δείκτη πολυδιασποράς ($PDI < 1.7$) είναι ενδεικτικές του ότι η κατανομή του μεγέθους των μικροκαψουλών είναι σχετικά ομοιόμορφη.

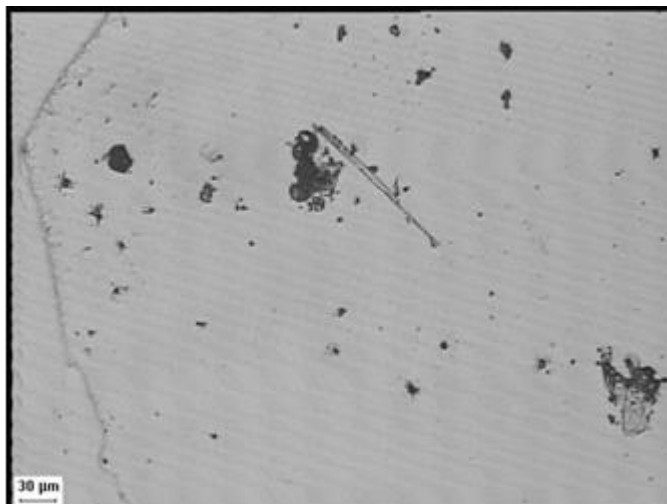


Εικόνα 4.3: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη διασποράς για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πείραμα	Μέσο μέγεθος (μm)	Δείκτης πολυδιασποράς
MC_M05_100	53	1.40
MC_M05_400	45	1.27
MC_M1_100	53	1.45
MC_M1_400	43	1.20

Όπως και στην προηγούμενη παράγραφο έγινε προσπάθεια επαναδιασποράς ενός πειράματος με σκοπό την παρατήρησή του στο οπτικό μικροσκόπιο. Από την Εικόνα 4.4 φαίνεται ξανά ότι ούτε τώρα είναι εφικτή η παρατήρηση μικροκαψουλών, καθώς τα κελύφη τους σπάνε, χάνοντας έτσι το σφαιρικό τους σχήμα.



Εικόνα 4.4: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας από την επαναδιασπορά του πειράματος MC_M05_100

4.3.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας

Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζεται η σταθμική απόδοση πολυμερισμού των παραπάνω πειραμάτων. Παρατηρείται ότι σε όλα τα πειράματα επιτεύχθηκαν υψηλές αποδόσεις της τάξεως του 68-75%. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στο υψηλότερο μοριακό βάρος του συγκεκριμένου γαλακτωματοποιητή. Το υψηλότερο μοριακό βάρος για την περίπτωση του PVA έχει συσχετιστεί με μεγαλύτερη μείωση των επιφανειακών τάσεων ανάμεσα στην οργανική και την υδατική φάση και μπορεί να σχετιστεί με καλύτερο σχηματισμό γαλακτώματος [42].

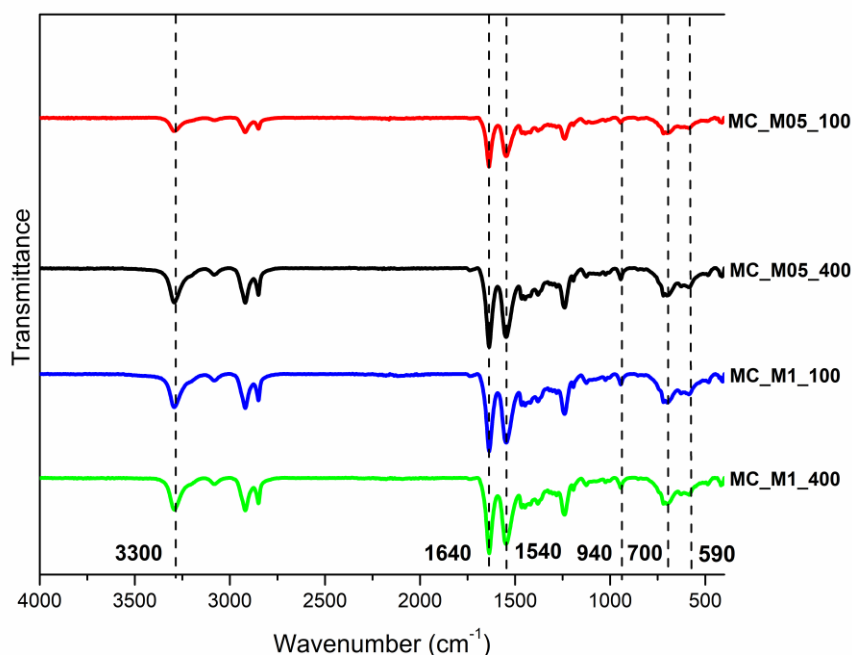
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης πειραμάτων με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πείραμα	Σταθμική απόδοση (%)
MC_M05_100	74.8
MC_M05_400	68.1
MC_M1_100	70.5
MC_M1_400	74.3

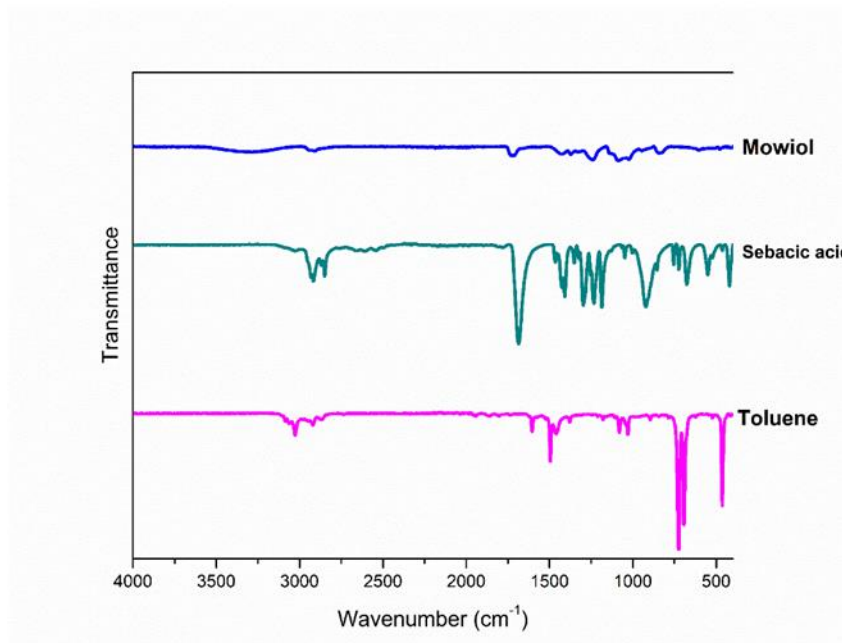
4.3.3. Μελέτη δομής του κελύφους (φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR)

Παρακάτω παρουσιάζεται η FT-IR ανάλυση για τα δείγματα (Σχήμα 4.5) αλλά και για τα μονομερή από τα οποία αποτελούνται (Σχήμα 4.6). Επίσης,

παρουσιάζονται και οι χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα τα δείγματα και εδώ επιβεβαιώνουν την πολυαμιδική δομή τους, ενώ δε φαίνεται να υπάρχει γαλακτωματοποιητής. Πιο συγκεκριμένα, είναι ορατές οι κορυφές οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων στα 3300 cm^{-1} (δεσμός υδρογόνου, -NH δόνηση, Amide Band I) και στα 1640 cm^{-1} (-C-CO δόνηση -Amide Band I). Παρατηρείται ακόμα, ότι το πείραμα MC_05_100 έχει λιγότερο έντονες κορυφές από τα υπόλοιπα πειράματα, κάτι που μπορεί να οφείλεται σε μικρότερο μοριακό βάρος του πολυμερούς. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, απουσιάζουν οι πολύ έντονες χαρακτηριστικές κορυφές του τολουολίου 738 cm^{-1} και 723 cm^{-1} αλλά και του χλωριδίου που εμφανίζει κορυφή στα 1800 cm^{-1} , επομένως θεωρείται πως έχει απομακρυνθεί πλήρως από το σύστημα.



Σχήμα 4.5: Γράφημα FTIR για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol



Σχήμα 4.6: Γράφημα FTIR για τα μονομερή Mowiol, Σεβακικό οξύ και τολουόλιο

4.3.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους των πειραμάτων.

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

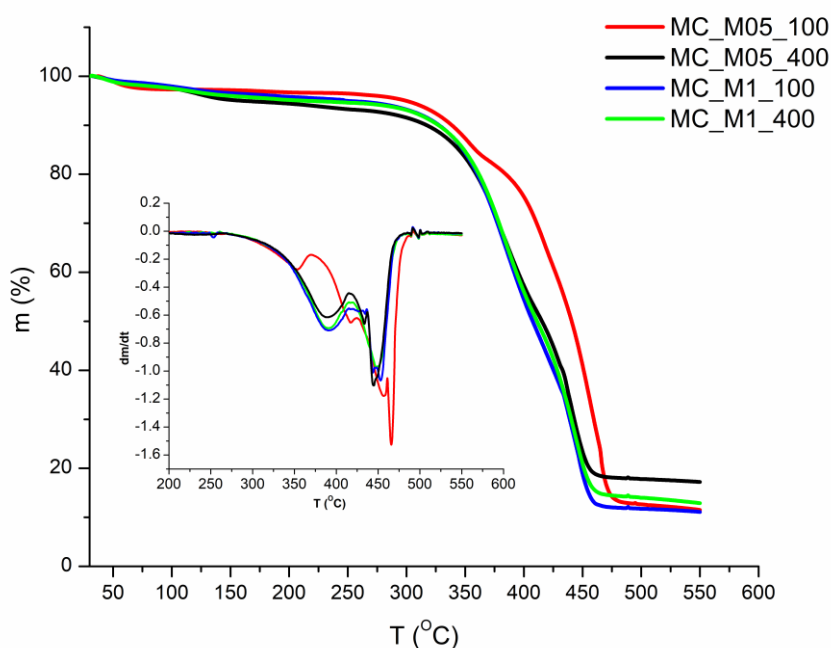
Πείραμα	$[\eta]$ (dL /g)
MC_M05_100	0.324
MC_M05_400	0.617
MC_M1_100	0.227
MC_M1_400	0.610

Παρατηρείται ότι όταν αυξάνονται οι στροφές ανάδευσης αυξάνεται και το εσωτερικό ιξώδες των διαλυμάτων (90% για συγκέντρωση 0.5% και σχεδόν 170% για συγκέντρωση 1%), ενώ στην περίπτωση αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή δεν επέφερε κάποια αξιολογίσιμη μεταβολή του ιξώδους. Συγκριτικά όμως με το PVA, παρατηρείται αύξηση του

μοριακού βάρους για όλα κάτι που μπορεί να οφείλεται ίσως προαναφέρθηκε στο μεγαλύτερο οριακό βάρος του Mowiol 18-88.

4.3.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 4.7) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.12) της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης TGA με γαλακτωματοποιητή Mowiol. Αρχικά, στο παρακάτω γράφημα δεν παρατηρείται απώλεια μάζας στο σημείο βρασμού του τολουολίου ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$), κάτι που σημαίνει ότι το τολουόλιο έχει απομακρυνθεί. Επίσης, παρατηρούνται πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες αποικοδόμησης σε σχέση με τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή PVA. Φαίνεται επίσης ότι συνολικά το πείραμα MC_M05_100 έχει καλύτερες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα άλλα τρία. Επιπλέον, η μείωση των στροφών ανάδευσης φαίνεται να δίνει μεγαλύτερη θερμοκρασία Td_1 , ενώ παρατηρούνται ξανά υψηλά υπολείμματα, κάτι που μπορεί να οφείλεται στο ότι γίνεται και κάποια παράπλευρη αντίδραση κατά τη θέρμανση, η οποία ενδεχομένως δίνει διακλαδωμένο πολυμερές.

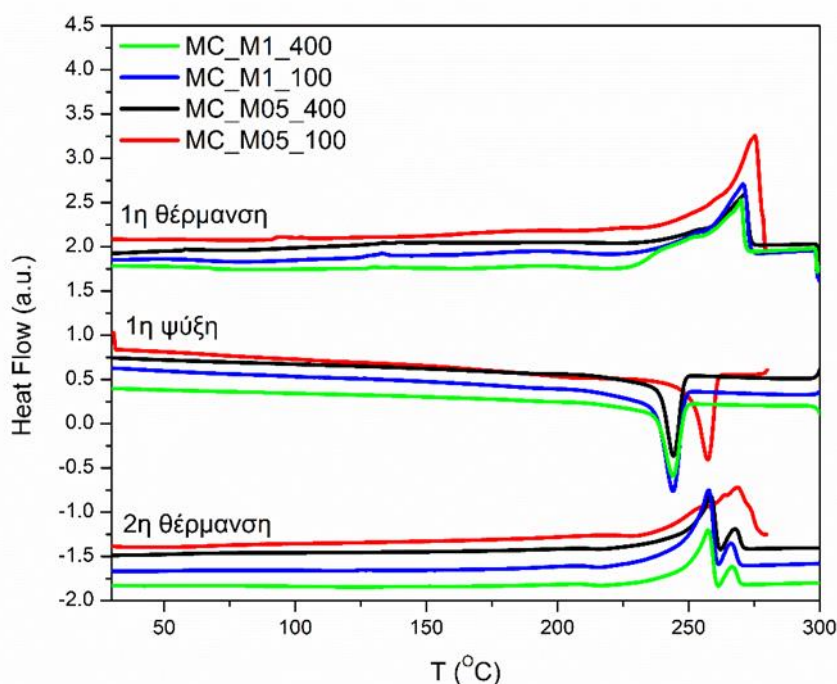


Σχήμα 4.7: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

MC's	Td _{5%} (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Υπόλειμμα (%)
MC_M05_100	293	413	459	11.44
MC_M05_400	160	383	440	17.82
MC_M1_100	248	386	446	11.18
MC_M1_400	213	385	443	13.20

Παρουσιάζονται επίσης το γράφημα (Σχήμα 4.8) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.13) διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα παραπάνω πειράματα. Παρατηρείται ότι το πείραμα MC_M05_100 παρουσιάζει υψηλότερη θερμοκρασία 2^{ης} τήξης και συνολικά αυξημένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα, κάτι που θα μπορούσε να εξηγηθεί από το μεγαλύτερο μοριακό βάρος του που όμως δεν επιβεβαιώνεται από την ανάλυση της ιξωδομετρίας παραπάνω.



Σχήμα 4.8: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα με γαλακτωματοποιητή Mowiol

MC's	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
MC_M05_100	275	79	258	63	269	67
MC_M05_400	271	48	244	41	259	46
MC_M1_100	271	68	244	63	258	65
MC_M1_400	270	43	245	42	258	37

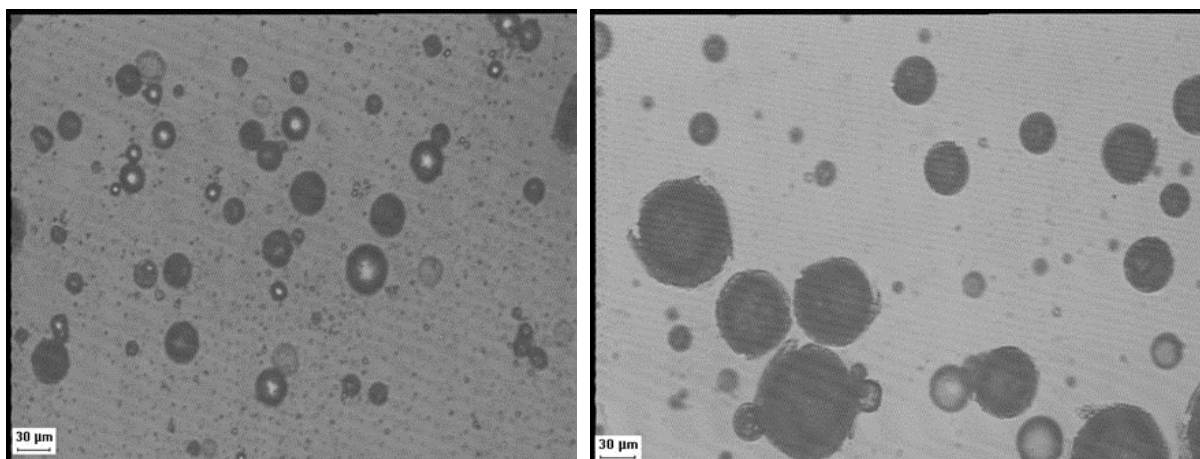
Κεφάλαιο 5: Συγκριτική μελέτη βέλτιστων πειραμάτων ανά τύπο γαλακτωματοποιητή – μελέτη εγκλεισμού δραστικής ουσίας

5.1. Συγκριτική μελέτη βέλτιστων συνθηκών ανά τύπο γαλακτωματοποιητή

Για να συγκρίνουμε τους δύο γαλακτωματοποιητές επιλέγουμε το καλύτερο πείραμα για κάθε έναν και τα συγκρίνουμε μεταξύ τους. Παρατηρείται ότι το καλύτερο πείραμα για τον γαλακτωματοποιητή PVA είναι το πείραμα MC_P05_100, ενώ για τον γαλακτωματοποιητή Mowiol είναι το πείραμα MC_M05_100. Η επιλογή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό με βάση την εικόνα των πειραμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο (αν είναι συμπαγείς οι κάψουλες, αν έχουν συσσωματώματα, μέγεθος μικροκαψουλών).

5.1.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (οπτική μικροσκοπία)

Από την Εικόνα 5.1 και τον Πίνακα 5.1 φαίνεται ότι το Mowiol δίνει μικροκάψουλες πιο συμπαγείς με καλύτερη δομή κελύφους και αισθητά μεγαλύτερου μεγέθους, ενώ και η κατανομή των μικροκαψουλών είναι καλύτερη. Αυτό, ίσως να οφείλεται στο μεγαλύτερο μοριακό βάρος του συγκεκριμένου γαλακτωματοποιητή. Η αύξηση του μοριακού βάρους συνεπάγεται μείωση των διεπιφανειακών τάσεων, κάτι που σημαίνει και καλύτερη γαλακτωματοποίηση.



MC_P05_100

MC_M05_100

Εικόνα 5.1: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100**Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100**

Πείραμα	Μέσο μέγεθος (μm)	Δείκτης πολυδιασποράς
MC_P05_100	37	1.74
MC_M05_100	53	1.40

5.1.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας

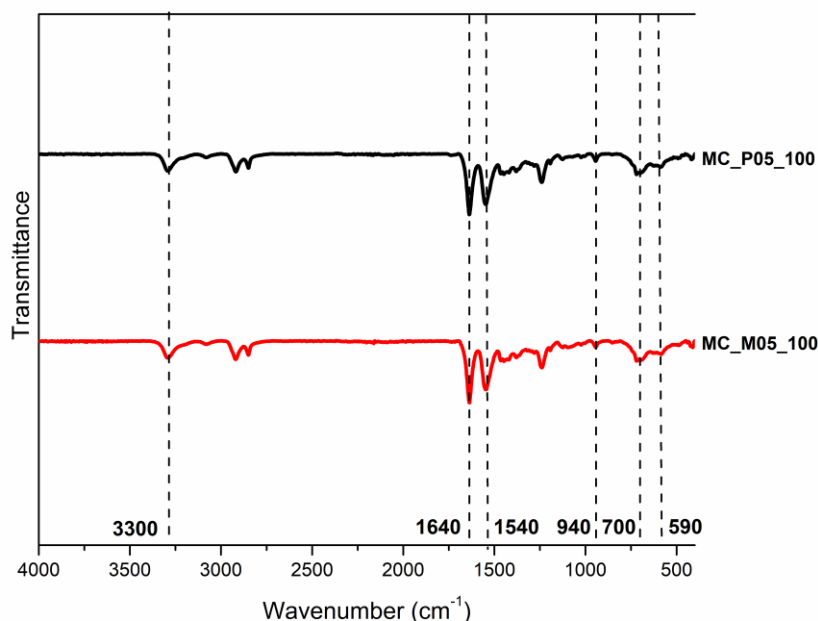
Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι σταθμικές αποδόσεις των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι το Mowiol συνολικά επιφέρει μεγαλύτερες αποδόσεις σε σύγκριση με το PVA.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100

Πείραμα	Σταθμική απόδοση (%)
MC_P05_100	34.7
MC_M05_100	74.8

5.1.3. Μελέτη δομής πολυαμιδικού κελύφους (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR)

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η FT-IR ανάλυση για τα δύο δείγματα. Και εδώ τα δείγματα παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές με τις δύο προηγούμενες αναλύσεις IR. Όπως φαίνεται τα δείγματα επιβεβαιώνουν την πολυαμιδική δομή τους. Πιο συγκεκριμένα, οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές κορυφές των πολυαμιδίων στα 3300 cm^{-1} (δεσμός υδρογόνου, -NH δόνηση, Amide Band I) και στα 1640 cm^{-1} (-C=O δόνηση -Amide Band I) καθώς και οι δευτερεύουσες κορυφές των πολυαμιδίων στα 3080 cm^{-1} (Amide B overtone of Amide II), στα 1540 cm^{-1} (-CN δόνηση και -CONH bend-Amide Band II) στα 940 cm^{-1} (-C=O δόνηση -Amide Band IV), στα 700 cm^{-1} (-NH out of plane bend) και στα 590 cm^{-1} (-CO out of plane bend).



Σχήμα 5.1: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100

5.1.4. Μελέτη μοριακού βάρους κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους των πειραμάτων. Φαίνεται ότι ο το Mowiol δίνει μικροκάψουλες με αρκετά μεγαλύτερο εσωτερικό ιξώδες, άρα και κατά συνέπεια μεγαλύτερο μοριακό βάρος, κάτι που συμφωνεί με τις υψηλές αποδόσεις που έχουν υπολογιστεί.

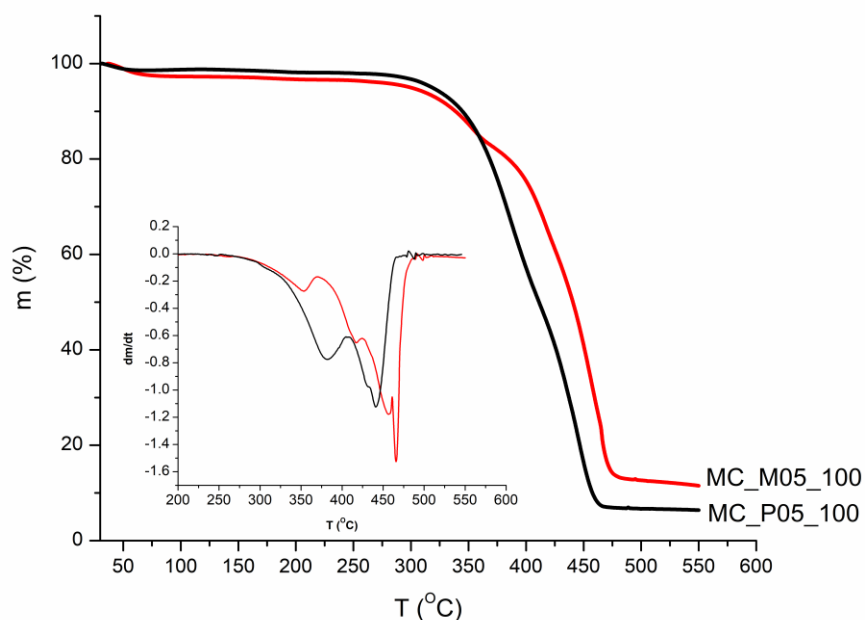
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για τα πειράματα MC_P05_100 και MC_M05_100

Πείραμα	$[\eta]$ (dL /g)
MC_P05_100	0.099
MC_M05_100	0.324

5.1.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων κελύφους (TGA- DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 5.2) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.4) της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης TGA με γαλακτωματοποιητή PVA και Mowiol αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι υπάρχουν αρκετές διαφορές στις θερμικές ιδιότητες των δύο πειραμάτων. Η μετατόπιση του 1^{ου} σταδίου της αποδόμησης ελαφρώς προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες καθώς και η σημαντική

αύξηση του T_{d2} στο πείραμα MC_M05_100 δείχνει ότι οι μικροκάψουλες είναι πιο θερμικά σταθερές από τις MC_P05_100. Τέλος, παρατηρούνται ξανά υψηλά ποσοστά υπολείμματος και για τους δύο γαλακτωματοποιητές.

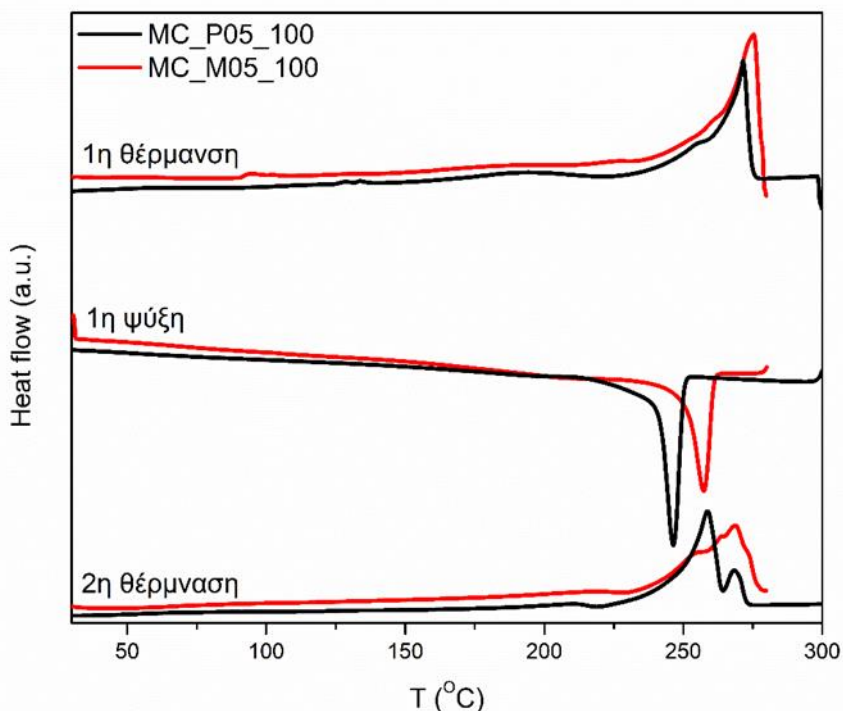


Σχήμα 5.2: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή

MC's	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	Υπόλειμμα (%)
MC_P05_100	319	387	446	6.9
MC_M05_100	293	413	459	11.4

Επίσης, παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 5.3) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.5) της Διαφορικής Θερμοδομετρίας Σάρωσης DSC. Παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και 2^{ης} θέρμανσης με το πείραμα MC_05_100 να έχει υψηλότερες τιμές, κάτι που συμφωνεί και με την υψηλότερη τιμή του εσωτερικού ιξώδους και συνεπώς και του μοριακού βάρους.



Σχήμα 5.3: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης: Επίδραση γαλακτωματοποιητή

MC's	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
MC_P05_100	272	75	247	63	259	69
MC_M05_100	275	79	258	62	269	67

5.2. Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση των βέλτιστων συνθηκών

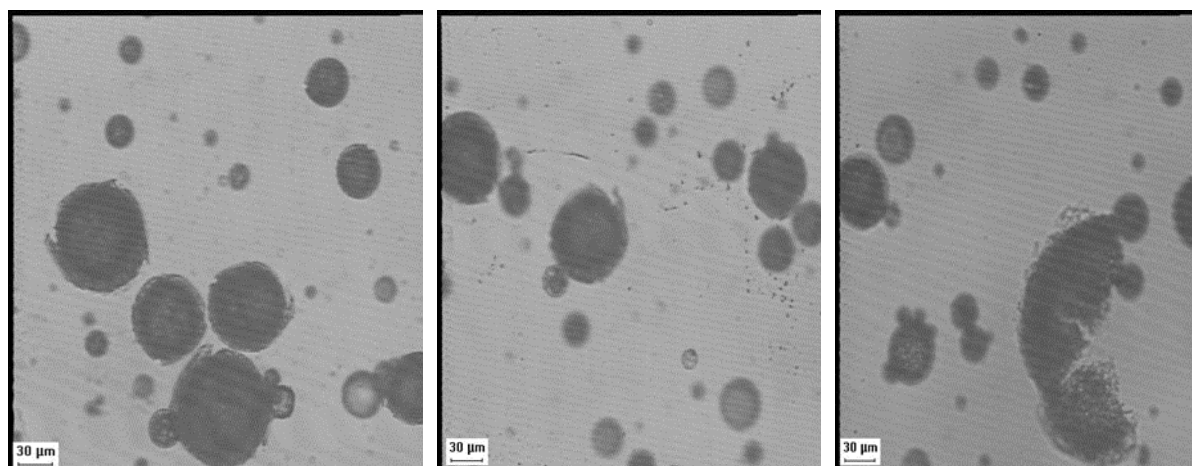
Σε αυτή τη παράγραφο θα εξεταστεί η επαναληψιμότητα του πειράματος MC_M05_100 ως το καλύτερο από όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε και ένα τρίτο πείραμα στη διπλάσια κλίμακα (MC_M05_100_x2). Υπενθυμίζονται οι ποσότητες για τη μικρή και τη μεγάλη κλίμακα στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στη μικρή και στη μεγάλη κλίμακα

Μικρή κλίμακα	1.022 g EDA σε 50 mL H ₂ O	448 mg SC	2 mL Toluene	50 mL Mowiol 18-88
Μεγάλη κλίμακα (x2)	2.024 g EDA σε 100 mL H ₂ O	896 mg SC	4 mL Toluene	100 mL Mowiol 18-88

5.2.1. Μελέτη μορφολογίας κελύφους (Οπτική μικροσκοπία)

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα του οπτικού μικροσκοπίου. Είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη κλίμακα δεν ευνοεί την δημιουργία μικροκαψουλών, καθώς οι περισσότερες είναι σπασμένες ή συσσωματώνονται (Εικόνα 5.2). Η μείωση του μεγέθους που παρατηρείται οφείλεται περισσότερο σε θραύση των μεγάλων καψουλών. Αντίθετα, στα δύο πειράματα ίδιας κλίμακας φαίνεται ότι οι μικροκάψουλες είναι συμπαγείς χωρίς να υπάρχουν συσσωματώματα, ενώ και τα μεγέθη δεν έχουν σημαντική διαφορά μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.7.



MC_05_100

MC_M05_100_2

MC_M05_100_x2

Εικόνα 5.2: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πείραμα	Μέσο μέγεθος (μm)	Δείκτης πολυδιασποράς
---------	-------------------	-----------------------

MC_M05_100	53	1.40
MC_M05_100_2	45	1.74
MC_M05_100_x2	39	1.14

5.2.2. Σταθμική μαζικής απόδοσης

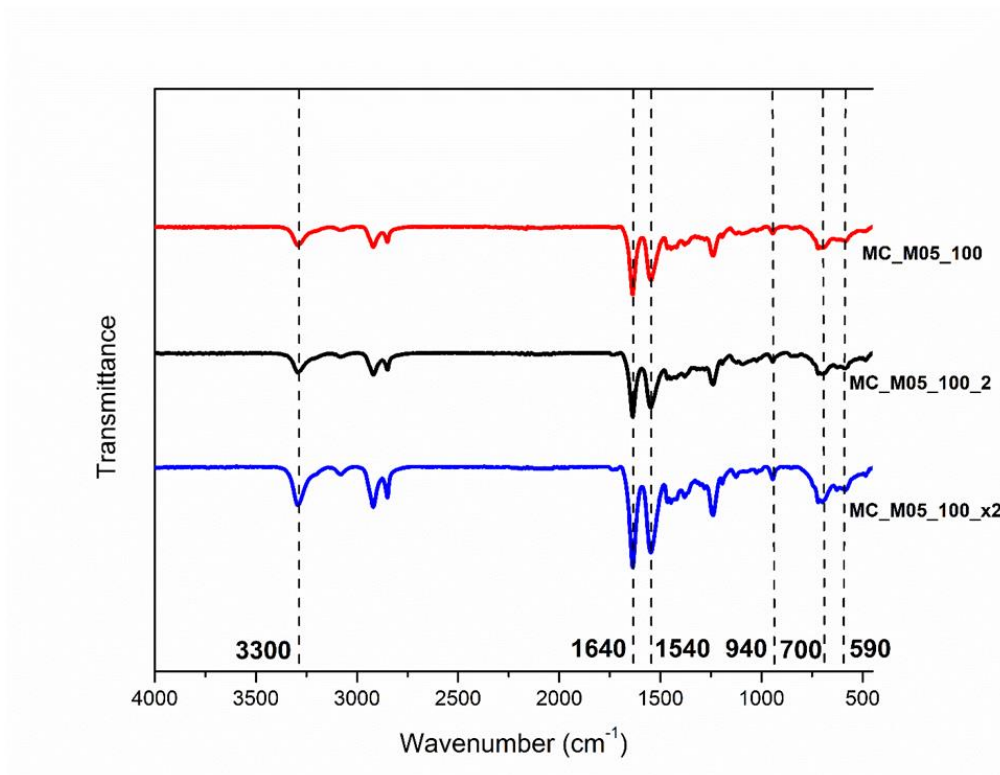
Στον Πίνακα 5.8 φαίνεται η απόδοση των τριών πειραμάτων. Παρατηρείται ότι στη διπλάσια κλίμακα η απόδοση είναι μειωμένη αισθητά, ενώ τα πειράματα ίδιας κλίμακας παρουσιάζουν μικρή διαφορά στην απόδοση, η οποία παραμένει υψηλή.

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πείραμα	Σταθμική απόδοση (%)
MC_M05_100	74.8
MC_M05_100_2	72.1
MC_M05_100_x2	50.39

5.2.3. Μελέτη δομής του κελύφους (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier-FT-IR)

Στο παρακάτω γράφημα (Σχήμα 5.4) παρουσιάζεται η FT-IR ανάλυση για τα παραπάνω δείγματα. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα και εδώ τα δείγματα επιβεβαιώνουν την πολυαμιδική δομή τους. Πιο συγκεκριμένα, είναι ορατές οι χαρακτηριστικές κορυφές των πολυαμιδίων στα 3300 cm^{-1} (δεσμός υδρογόνου, -NH δόνηση, Amide Band I) και στα 1640 cm^{-1} (-C-CO δόνηση -Amide Band I).



Σχήμα 5.4: Γράφημα FTIR-ATR: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

5.2.4. Μελέτη μοριακού βάρους του κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)

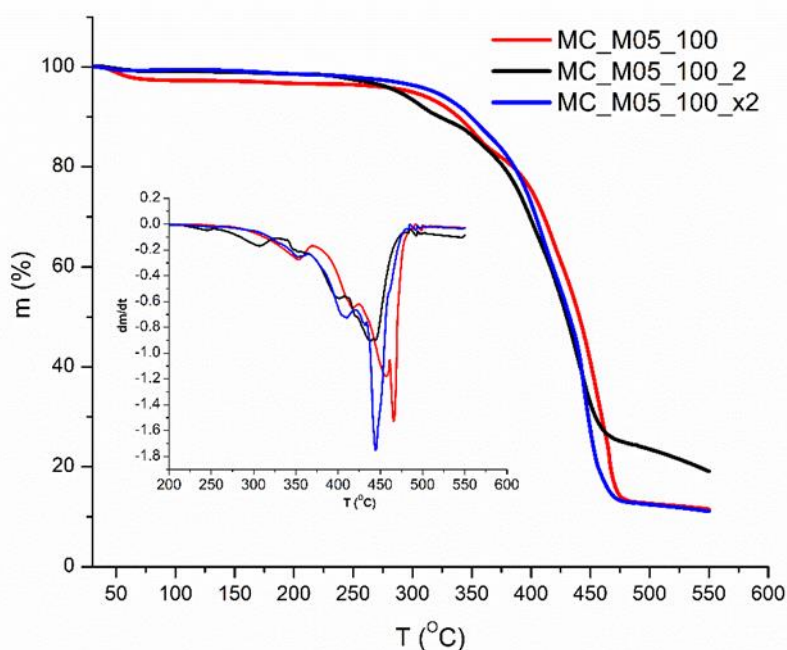
Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι όλα τα πειράματα της έχουν παραπλήσια εσωτερικά ιξώδη, επιβεβαιώνοντας την επαναληψιμότητα της διεργασίας.

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πείραμα	Εσωτερικό ιξώδες IV (dL/g)
MC_M05_100	0.324
MC_M05_100_2	0.398
MC_M05_100_x2	0.400

5.2.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 5.5) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.10) της Θερμοβαρουμετρικής Ανάλυσης TGA για τα τρία παραπάνω δείγματα. Φαίνεται ότι συνολικά το πείραμα MC_M05_100 έχει αυξημένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με το πείραμα MC_M05_100_2, ενώ και στο πείραμα MC_M05_100_x2 παρατηρείται σημαντικά χαμηλότερο υπόλειμμα και σημαντικά υψηλότερο $Td_{5\%}$.



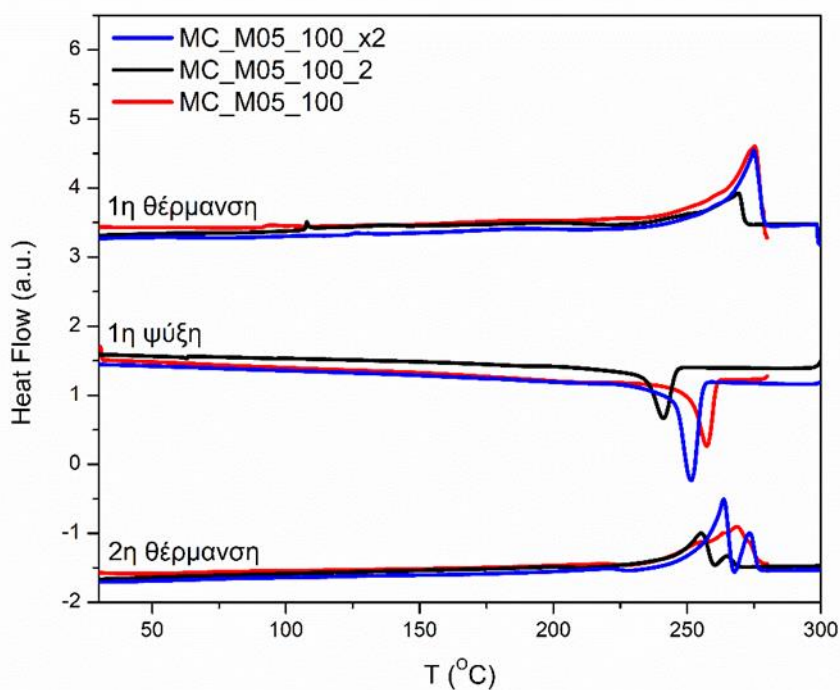
Σχήμα 5.5: Γράφημα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πίνακας 5.10: Αποτελέσματα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

MC's	$Td_{5\%}$ (°C)	Td_1 (°C)	Td_2 (°C)	Υπόλειμμα (%)
MC_M05_100	293	413	459	11.4
MC_M05_100_2	279	401	439	19.11

MC_M05_100_x2	315	410	445	11.8
---------------	-----	-----	-----	------

Αντίστοιχα, παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 5.6) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.11) της Διαφορικής Θερμοδομετρίας Σάρωσης DSC των παραπάνω δειγμάτων. Φαίνεται ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις θερμοκρασίες και ενθαλπίες κρυστάλλωσης και 2^{ης} τήξης στα πειράματα MC_M05_100 και MC_M05_100_2. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι όπως φαίνεται και από την προηγούμενη ανάλυση το MC_M05_100 έχει αυξημένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με το MC_M05_100_2. Συνολικά, παρατηρείται ότι η διπλάσια κλίμακα ευνοεί τις θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς.



Σχήμα 5.6: Γράφημα διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης: Επαναληψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης: Επαναλήψιμότητα και ανακλιμάκωση του πειράματος MC_05_100

MC's	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
MC_M05_100	275	79	258	63	269	67

MC_M05_100_2	270	54	244	50	258	53
MC_M05_100_x2	275	79	252	69	264	76

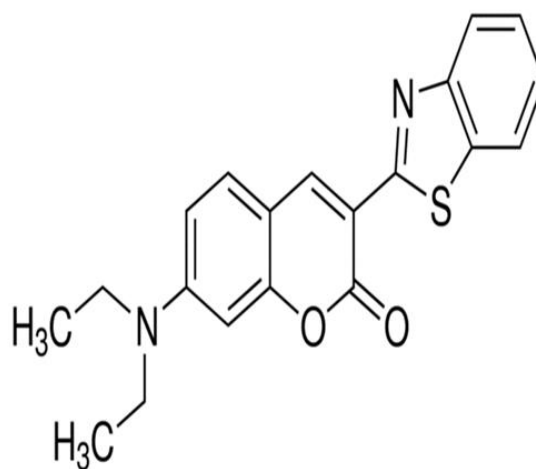
5.3. Μελέτη εγκλεισμού 6 κουμαρίνης σε πολυαμιδικές μικροκάψουλες PA 210

Σε αυτή τη παράγραφο μελετάται ο εγκλεισμός της κουμαρίνης στις πολυαμιδικές μικροκάψουλες με βάση τις πειραματικές συνθήκες του πειράματος MC_M05_100.

Η κουμαρίνη είναι μια αρωματική, υδρόφοβη, φθορίζουσα ουσία. Ο πιο συνήθης τρόπος παρασκευής της είναι η αντίδραση μεταξύ σαλικυλικής αλκοόλης και ακετονικής αλδεΐδης. Χρησιμοποιείται ως πρότυπο φάρμακο (model drug) για την παρατήρηση προφίλ αποδέσμευσης ουσιών από κάψουλες. Επιλέχθηκε ως ουσία εγκλεισμού καθώς έχει αυτό το χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα και μετά την προσθήκη της δίνει ένα έντονο κίτρινο χρώμα στο γαλάκτωμα.



(α)

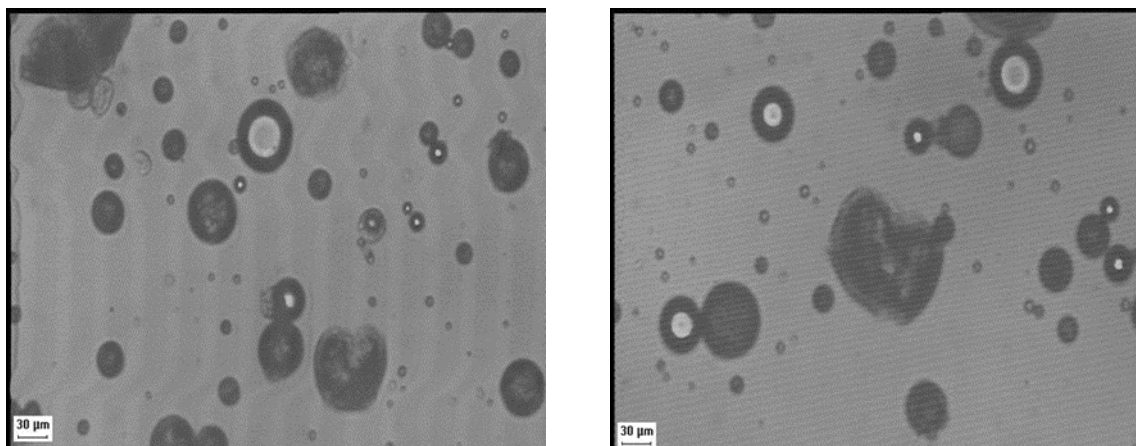


(β)

Εικόνα 5.3: (α) Φωτογραφία 6 κουμαρίνης και (β) χημικός τύπος 6 κουμαρίνης

5.3.1. Μελέτη μορφολογίας Μικροκάψουλών (Οπτική μικροσκοπία)

Με βάση την Εικόνα 5.4 φαίνεται ότι δημιουργήθηκαν μικροκάψουλες παρόλο που σε αρκετά σημεία τα κελύφη σπάνε ή έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα.



Εικόνα 5.4: Φωτογραφία οπτικής μικροσκοπίας για το πείραμα MC_co

Επίσης, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5.12 οι μικροκάψουλες από το πείραμα της κουμαρίνης έχει σημαντικά μικρότερο μέγεθος από τις αντίστοιχες κενές, ενώ δεν υπάρχει κάποια σημαντική διαφορά όσον αφορά τον δείκτη πολυδιασποράς.

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα μέσου μεγέθους και δείκτη πολυδιασποράς για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

Πείραμα	Μέσο μέγεθος (µm)	Δείκτης πολυδιασποράς
MC_co	34	1.43
MC_M05_100	53	1.40

5.3.2. Σταθμική απόδοση διεργασίας

Στον Πίνακα 5.13 φαίνεται η απόδοση των παραπάνω πειραμάτων. Παρατηρείται ότι με την προσθήκη της κουμαρίνης η μαζική απόδοση μειώνεται σημαντικά.

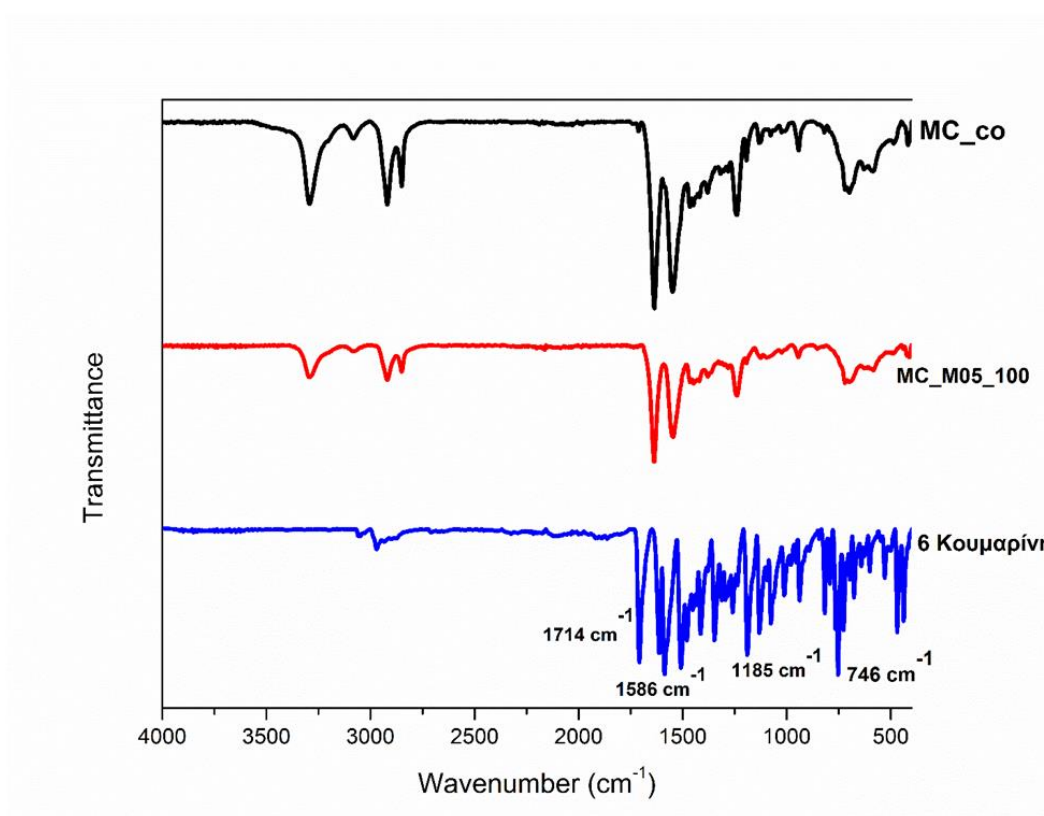
Πίνακας 5.13: Αποτελέσματα σταθμικής απόδοσης για τα πειράματα MC_c και MC_M05_100

Πείραμα	Σταθμική απόδοση (%)
---------	----------------------

MC_co	60.5
MC_M05_100	74.8

5.3.3. Μελέτη δομής του πολυαμιδικού κελύφους (φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier-FT-IR)

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η FT-IR ανάλυση για τα δείγματα αλλά και για την κουμαρίνη ξεχωριστά. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα δε φαίνεται καθόλου η ύπαρξη κουμαρίνης μέσα στις μικροκάψουλες, πιθανόν λόγω της πολύ μικρής ποσότητας προς εγκλεισμό, η οποία δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτεί από το όργανο. Οι χαρακτηριστικές κορυφές της 6 κουμαρίνης διακρίνονται στα 1714 , 1586 , 1185 και 746 cm^{-1} . Οι κορυφές αυτές δε φαίνεται να υπάρχουν στο πείραμα που υπάρχει κουμαρίνη.



Σχήμα 5.7: Γράφημα FTIR-ATR για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

5.3.4. Μελέτη μοριακού βάρους κελύφους (ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων)

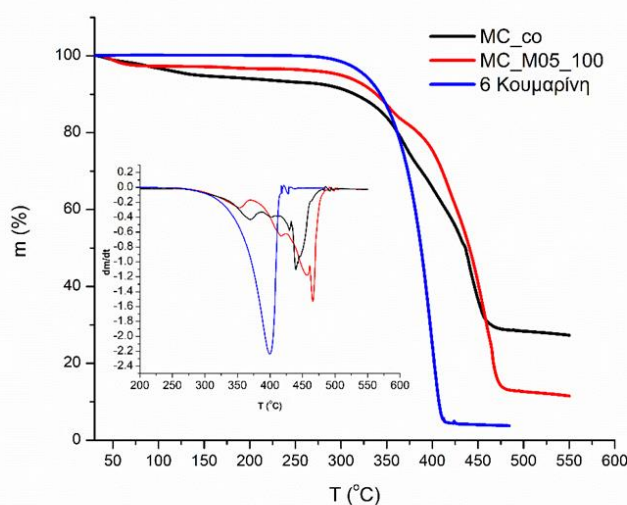
Στον Πίνακα 5.14 παρουσιάζονται οι τιμές του εσωτερικού ιξώδους των πειραμάτων. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα εσωτερικά ιξώδη των πειραμάτων, συνεπώς έχουν και παραπλήσια μοριακά βάρη.

Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

Πείραμα	Εσωτερικό ιξώδες (dL/g)
MC_co	0.347
MC_M05_100	0.324

5.3.5. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του κελύφους (TGA-DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται το γράφημα (Σχήμα 5.8) και τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.15) της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης TGA για τα παραπάνω δείγματα αλλά και για την κουμαρίνη. Δυστυχώς καθώς η θερμοκρασία αποικοδόμησης της κουμαρίνης είναι στο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο παρατηρείται το πρώτο στάδιο αποδόμησης των πολυαμιδίων δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο εγκλεισμός ή/μη αυτής στις κάψουλες. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η προσθήκη της κουμαρίνης μείωσε σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες του πολυαμιδίου.

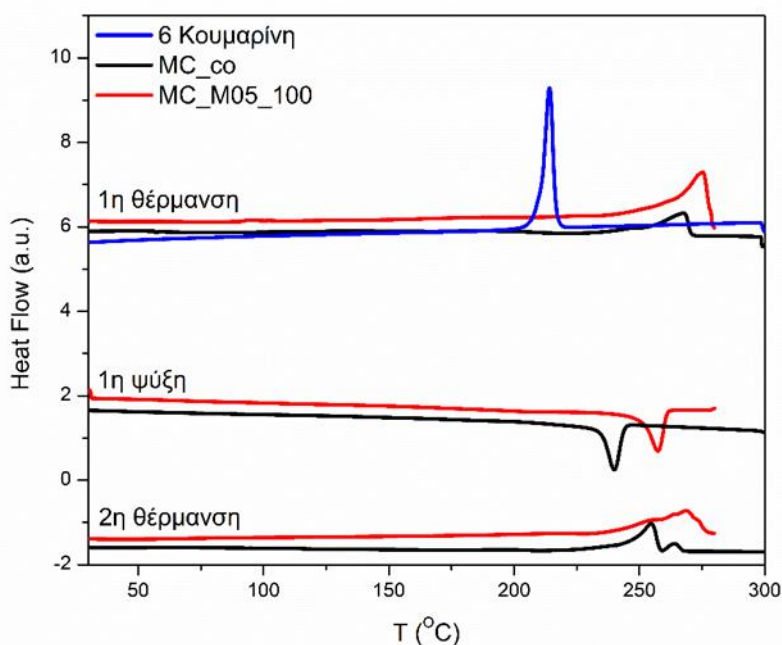


Σχήμα 5.8: Γράφημα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

MC's	Td _{5%} (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Υπόλειμμα (%)
MC_co	141	370	441	27.6
MC_M05_100	293	413	459	11.4
Coumarin 6	326	399		3.7

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμοδομετρίας Σάρωσης DSC. Φαίνεται ξανά, ότι η προσθήκη της κουμαρίνης μείωσε σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες του πολυαμιδίου.



Σχήμα 5.9: Γράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

Πίνακας 5.16: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα πειράματα MC_co και MC_M05_100

MC's	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
MC_M05_100	275	79	258	63	269	67
MC_co	268	48	240	47	255	48
Coumarin 6	214	94	-	-	-	-

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή πολυαμιδικών μικροκαψουλών PA210 μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού. Στα πλαίσια αυτά και σε συνέχεια προηγούμενης διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, μελετήθηκε η επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή καθώς και των στροφών ανάδευσης κατά το στάδιο του πολυμερισμού. Επιπλέον έγινε μελέτη της επαναληψιμότητας και της κλιμάκωσης της διεργασίας και αποπειράθηκε ο εγκλεισμός δραστικής ουσίας 6 κουμαρίνης σε αυτές.

Η διεργασία του διεπιφανειακού πολυμερισμού σε συστήματα ελαίου σε νερό (oil in water) ελέγχεται από την διάχυση της διαμίνης από την υδατική φάση στην οργανική, άρα η επιλογή του διαλύτη που θα αποτελεί την οργανική φάση είναι κρίσιμη. Στα πλαίσια αυτά, καταρχάς, υπολογίστηκε ο συντελεστής κατανομής της αιθυλενοδιαμίνης σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, και επιλέχθηκε το τολουόλιο ως ο καλύτερος καθώς είχε τον συντελεστή κατανομής πλησιέστερα στην μονάδα (1.7). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί και με παρατηρήσεις της προηγούμενης διπλωματικής. Η σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών έγινε με επιτυχία καθώς και στις δύο περιπτώσεις γαλακτωματοποιητών παρατηρήθηκε η δημιουργία σφαιρικών μικροκαψουλών με μέσο μεγέθους 28-54 μm. Ωστόσο, η μορφολογία αυτή δεν διατηρείται μετά την διήθηση και την ξήρανση και παραλαμβάνονται μικροκάψουλες σε υψηλό ποσοστό θραυσμένες. Η ευθραυστότητα αυτή έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και για τον λόγο αυτό σε ορισμένα συστήματα η μελέτη της συμπεριφοράς αυτών γίνεται εξολοκλήρου στο αρχικό γαλάκτωμα χωρίς να απομονώνονται στερεές.

Προς αποφυγή της θραύσης των πολυαμιδικών καψουλών, επιχειρήθηκε η παραλαβή αυτών με φυγοκέντρωση και εν συνεχεία λυοφιλίωση ή/και με έκπλυση σε διαχωριστική χοάνη και λυοφιλίωση αλλά η μορφολογία του προϊόντος δεν άλλαξε. Δοκιμάστηκαν δυο γαλακτωματοποιητές πολυ(βινυλικής αλκοόλης διαφορετικού μοριακού βάρους (PVA, Mowiol 18-88) και παρατηρήθηκε γενικά ότι η χρήση του Mowiol 18-88 έδωσε υψηλότερη σταθμική απόδοση διεργασίας (>70%). Είναι πιθανόν το αυξημένο μοριακό βάρος του Mowiol 18-88 να οδήγησε σε μεγαλύτερη ελάττωση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων και άρα καλύτερη γαλακτωματοποίηση.

Επιπλέον, η χρήση του Mowiol 18-88 σε σχέση με το PVA οδήγησε σε κάψουλες με αυξημένο μοριακό βάρος και μεγαλύτερο μέγεθος (53 μm). Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή δεν φαίνεται να επηρέασε σημαντικά την απόδοση της διεργασίας για κανέναν από τους δύο γαλακτωματοποιητές. Για την περίπτωση του PVA, η αύξηση της συγκέντρωσης από 0.5 σε 1% δεν επηρέασε σημαντικά το μέγεθος των μικροκαψουλών, οδήγησε όμως σε στενότερη κατανομή και χαμηλότερο δείκτη πολυδιασποράς (από 1.74 σε 1.57 για τα 100 rpm και από 2.33 σε 0.97 για τα 400 rpm). Αντίστοιχη εικόνα παρατηρήθηκε και για το Mowiol 18-88, με μικρή μείωση του PDI από το 1.4 στο 1.2. Τέλος, για τις θερμικές η πιο σημαντική παρατήρηση ήταν οι χαμηλές θερμοκρασίες αποικοδόμησης $Td_{5\%}$ για το Mowiol 18-88 σε σχέση με το PVA. Σαν γενικό συμπέρασμα παρατηρήθηκε ότι η χρήση του Mowiol βελτίωσε τη μορφολογία των μικροκαψουλών, αύξησε το μοριακό βάρος και οδήγησε σε μεγαλύτερη απόδοση της διεργασίας.

Κεφάλαιο 7: Μελλοντική Έρευνα

Η άμεση μελλοντική έρευνα απαρτίζεται από τις εξής προτάσεις:

1. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί τριδραστική αμίνη ή χλωρίδιο σε κάποια συγκεκριμένη αναλογία για την ισχυροποίηση του πολυμερικού κελύφους.
2. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί μίγμα αμίνης/τριαμίνης ή χλωριδίου/τριχλωριδίου για την ισχυροποίηση του πολυμερικού κελύφους.
3. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί μίγμα οργανικών διαλυτών σε κατάλληλη αναλογία.
4. Πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί κάποια βάση (NaOH ή KOH), έτσι ώστε να εξουδετερώνει το υδροχλώριο που παράγεται κατά την αντίδραση του διεπιφανειακού πολυμερισμού.
5. Μελέτη και μεταβολή του pH καθ'όλη τη διάρκεια της διεργασίας του διεπιφανειακού πολυμερισμού.
6. Μελέτη απόδοσης εγκλεισμού της 6 κουμαρίνης κατά τη διάρκεια του διεπιφανειακού πολυμερισμού με την χρήση του UV-Vis.

Βιβλιογραφία

- [1] Σ.Μπούσια, Μελέτη διεργασιών πολυμερισμού με στόχο την ανάπτυξη ημιαρωματικών πολυαμιδικών δομών, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ. 2015 Αθήνα.
- [2] Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία – Πείραμα – Κατ' οίκον Εργασία), Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
- [3] R.P. Brown, Handbook of plastics Test Methods, 2nd edition, George Godwin, Chapter six, p. 85 99.
- [4] M.Beal, M. Polyamide Microcapsules as a basis for the treatment of glaucoma. Ph.D. Thesis, University of Bath, Bath, UK, 7 November 1983.
- [5] V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashev, and G. V. Kotrelev. Heterochain polyamidesXXXIV. Synthesis of polyamides with active functional groups. Polym. Sci. U.S.S.R. 1964.
- [6] V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
- [7] Park, S., Lee, J. and Suh, D., 1999. Synthesis and the properties of novel cycloaliphatic-aromatic polyamides having pendent N,N'-diphenyl imido groups. Polymer Bulletin, 43(4-5), pp.311-318.
- [8] Μ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 2004 Αθήνα.
- [9] Σ.Βουγιούκα. Γενικά Χαρακτηριστικά Σταδιακού Πολυμερισμού. Σημειώσεις του μαθήματος ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ. 2019.
- [10] A.Mytara, K.Chronaki, V.Nikitakos, C.Papaspyrides, K.Beltsios and M.Vouyiouka, Synthesis of polyamide-based microcapsules via interfacial polymerization: Effect of key process parameters. Materials, 14(19), 2021.
- [11] A. Sangroniz, J. B. Zhu, X. Tang, A. Etxeberria, E. Y. X. Chen, H. Sardon. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. Nat. Commun. 2019; 10:1-7
- [12] Ν. ΧΑΤΖΗΓΡΗΓΟΡΙΟΥ, "Μελετη ιδιοτητων φραγματοσ πολυαμιδικων ρητινων," 2010.
- [13] Β.Νικητάκος, Σύνθεση πολυαμιδικών μικροκαψουλών μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ. 2020, Αθήνα.
- [14] V. N. Lebedeva, G. N. Andrianova, and A. E. Chalykh, Sorption of water vapour by polyamides of different hydrophilicity. INT. POLYM. SCI. TECHNOL. 1981

- [15] A.Μυταρά, Μελέτη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης μονομερών αλειφατικών πολυαμιδίων, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ. 2017, Αθήνα.
- [16] R. J. Palmer. Polyamides, Plastics. Encyclopedia Polym. Sci. Technol. 2001.
- [17] A. X. Μπούσια. Συνέργεια νανοτεχνολογίας και πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την αναβάθμιση πολυαμιδικών ρητινών. 2011.
- [18] A. Walter, H. Rehage, H. Leonhard. Shear-induced deformations of polyamide microcapsules. Colloid Polym. Sci. 2000; 2:169-175.
- [19] K. Chronaki, D.M Korres, C.D. Papaspyrides, S. Vouyiouka. Poly(Lactic Acid) Microcapsules: Tailoring Properties via Solid State Polymerization. Polym. Degrad. Stab. 2020, 179, 109283.
- [20] E. M. Soares-Latour, J. Bernard, S. Chambert, E. Fleury, N. Sintes-Zydowicz, Environmentally benign 100% bio-based oligoamide microcapsules. Colloids Surfaces A Physicochem. 2017; 524:193-203.
- [21] T. Garg, O. Singh, S. Arora, R. Murthy. Patented Microencapsulation Techniques and Its Application. ChemInform. 2012; 4:2097-2102.
- [22] Y. Zhang, D. Rochefort. Characterisation and applications of microcapsules obtained by interfacial polycondensation. J. Microencapsul. 2012; 29:636-649.
- [23] C. Zotiadis, I. Patrikalos, V.Loukaidou, D.M Korres, A. Karantonis, S.Vouyiouka. Self-Healing Coatings Based on Poly(Urea-Formaldehyde) Microcapsules: In Situ Polymerization, Capsule Properties and Application. Prog. Org. Coat. 2021, 161, 106475.
- [24] Ι. Πατρίκαλος, Μελέτη επί τόπου πολυμερισμού ουρίας φορμαλδεΰδης με στόχο ανάπτυξη συστημάτων αυτοϊασης, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ. 2020 Αθήνα.
- [25] A. M. Bakry, S. Abbas, B.Ali, H. Majeed, M. Y. Abouelwafa, L. Liang. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2016; 15:143-182.
- [26] P. W. Morgan, S. L. Kwolek. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces. J. Polym. Sci. 1959; 40:299-327.
- [27] C. Perignon, G. Ongmayeb, R. Neufeld, Y. Frere, D. Poncelet. Microencapsulation by interfacial polymerisation: Membrane formation and structure. J. Microencapsul. 2015; 32:1-15.
- [28] N. Zydowicz, P. Chaumont, M. L. Soto-Portas. Formation of aqueous core polyamide microcapsules obtained via interfacial polycondensation: Optimization of the membrane formation through pH control. J. Memb. Sci. 2001; 189:41-58.
- [29] A. Gadhave. Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value. International Journal of Science and Research. 2014; 3:573-575.

- [30] Masumi Koishi. Studies on Microcapsules II Preparation of Polyphthalamide Microcapsules. *Chem. Pharm. Bull.* 1968; 43:463-470.
- [31] F. C. MacIntosh, S. G. Mason. Semipermeable aqueous microcapsules I. Preparation and properties. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology.* 1966; 44:115-128.
- [32] N. Rosa, G.V. Martins, M.M.S.M. Bastos, J.R. Gois, J.F.J. Coelho, J. Marques, C.J. Tavares, F.D. Magalhaes. Preparation of robust polyamide microcapsules by interfacial polycondensation of p-phenylenediamine and sebacoyl chloride and plasticization with oleic acid. *Journal of Microencapsulation.* 2011; 2048:1-9.
- [33] P. Persico, C. Carfagna, L. Danicher, Y. Frere. Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by inter-facial polymerization. *Journal of Microencapsulation,* 2005, 22(5), pp.471-486.
- [34] M.A. Trojer, L. Nordstierna, J. Bergek, H. Blanck, K. Holmberg, M. Nydén, 2015. Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in Colloid and Interface Science,* 222, pp.18-43.
- [35] S. Alexandridou, C. Kiparissides. Production of Oil-Containing Polyterephthalamide Microcapsules by Interfacial Polymerization. An experimental Investigation of the effect of process variables on the microcapsules size distribution. *J. Microencapsul.* 1994, 11, 603-614.
- [36] E. Mathiowitz, M. D. Cohen. Polyamide microcapsules for controlled release. I. Characterization of the membranes. *J. Memb. Sci.* 1989; 40:1-26.
- [37] R. Dubey, T. C. Shami, K. U. Bhasker Rao, H. Yoon, and V. K. Varadan. Synthesis of polyamide microcapsules and effect of critical point drying on physical aspect. *Smart Mater. Struct.* 2009; 18:025021.
- [38] N. J. Robin William Dexter, Yardley, Pa.; Brian Eric Benoff, Hawthorne, "PH-SENSITIVE MICROCAPSULES", 2000.
- [39] B. Tylkowski, M. Pregowska, E. Jamowska, R. Garcia-Valls, M. Giamberini. Preparation of a new lightly cross-linked liquid crystalline polyamide by interfacial polymerization. Application to the obtainment of microcapsules with photo-triggered release. *Eur. Polym. J.* 2009; 45:1420-1432.
- [40] V. Marturano, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Giamberini, B. Tylkowski, V. Amborgi, V. Photo-Responsive Polymer Nanocapsules. *Polymer* 2015, 70, 222-230.
- [41] X. Chen, B. Zheng, H. Liu. Optical and digital microscopic imaging techniques and applications in pathology. *Analytical Cellular Pathology.* 2011.
- [42] Bhattacharya, A. (2004). *J. App. Pol. Sci.* 93, 122-130.

