

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Leon Žagar

Ljubljana, 2020

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM 1. STOPNJE
KEMIJA

**Depolimerizacija poliamida 1010 s hidrolizo v kislem in
vplivom mikrovalov**

DIPLOMSKO DELO

Leon Žagar

MENTOR: izr. prof. dr. Irena Kralj Cigić

Ljubljana, 2020

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega dela

Spodaj podpisani Leon Žagar sem avtor diplomskega dela z naslovom:
»Depolimerizacija poliamida 1010 s hidrolizo v kislem in vplivom mikrovalov«.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko delo rezultat mojega raziskovalnega dela pod mentorstvom izr. prof. dr. Irene Kralj Cigić in skrbnika dr. Davida Pahovnika
- sem poskrbel, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorskih in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP-UPB3) (Ur. List RS, št 16/2007);
- sem poskrbel za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega dela.

V Ljubljani, 3.9.2020

Podpis avtorja:

Zahvaljujem se mentorici izr. prof. dr. Ireni Kralj Cigić, vodji Odseka za polimerno kemijo in tehnologijo dr. Emi Žagar ter dr. Davidu Pahovniku za priložnost opravljanja diplomske naloge, vodstvo ter usmerjanje pri izdelavi diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem družini za podporo in vsem, ki so mi pomagali pri svetovanju in usmerjanju v času pisanja tega dela.

Depolimerizacija poliamida 1010 s hidrolizo v kislem in vplivom mikrovalov

Povzetek: Namen dela je bila popolna kislinsko katalizirana depolimerizacija poliamida (PA) 1010, s katero dobimo sestavna monomera PA1010, ki ju lahko ponovno polimeriziramo v visoko kvalitetne produkte. Za gretje reakcijskih zmesi sem uporabili mikrovalove, saj sem s tem zmanjšal porabo energije in skrajšal čas reakcije. Pri depolimerizaciji sem preučeval reakcijske pogoje, pri katerih je PA 1010 popolnoma depolimeriziral; to je temperaturo, koncentracijo HCl in reakcijski čas. Uspešnost depolimerizacije sem zasledoval s prisotnostjo oligomerov v reakcijskih zmesih z ^1H NMR in HPLC. Ko oligomeri niso bili več prisotni v reakcijski zmesi, je bila reakcija depolimerizacije popolna. Nastala produkta sebacinsko kislino in 1,10-diaminodekan sem izoliral in očistil s prekrystalizacijo oziroma destilacijo. Čistost produktov sem določil z ^1H NMR, HPLC in DSC.

Ključne besede: poliamid 1010, depolimerizacija, hidroliza, mikrovalovi, kemijska reciklaža

Depolymerization of polyamide 1010 by acid hydrolysis and assisted by microwaves

Abstract: The goal of this work was complete acid catalyzed depolymerization of polyamide (PA) 1010 to obtain the constituent PA 1010 monomers as final products, which can be polymerized again into high quality products. Microwaves were used to heat the reaction mixtures, which allow for reduced energy consumption and shortening the reaction time. In depolymerization experiments I studied the reaction conditions under which PA 1010 completely depolymerized; these were the temperature, HCl concentration, and reaction time. The degree of depolymerization was monitored by the presence of oligomers in reaction mixtures by ^1H NMR and HPLC. When the oligomers were no longer present in the reaction mixtures, the depolymerization reaction was considered as complete. The resulting products sebacic acid and 1,10-diaminodecane were isolated and purified by recrystallization and distillation, respectively. The purity of the monomer products was evaluated by ^1H NMR, HPLC and DSC.

Keywords: polyamide 1010, depolymerization, hydrolysis, microwaves, chemical recycling

Kazalo

1	Uvod.....	1
1.1	Poliamidi.....	1
1.2	PA 6 in PA 66	3
1.3	PA 1010	4
1.4	Uporaba mikrovalov.....	5
1.5	Depolimerizacija poliamidov.....	6
2	Namen dela.....	9
3	Materiali in metode	11
3.1	Materiali	11
3.2	Postopek depolimerizacije PA1010.....	12
3.3	Metode karakterizacije	13
3.3.1	¹ H NMR spektroskopija	13
3.3.2	Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC)	13
3.3.3	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR).....	14
3.3.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	14
4	Rezultati in razprava	15
4.1	Razgradnja poliamida 1010.....	15
4.2	Izolacija monomerov in določitev njihove čistosti	25
5	Zaključek.....	29
6	Literatura.....	31

Seznam uporabljenih kratic in simbolov

PA 1010	poliamid 1010
iPrOH	izopropanol
BHETA	bis-hidroksietil maščobni amin
DBHMD	dibenzoilni derivat heksametilendiamina
TFA	trifluoroocetna kislina
HFIP	heksafluoroizopropanol
1,10-DDA	1,10-diaminodekan
SK	sebacinska kislina
RI	detektor na lomni količnik
ELSD	detektor na sipanje svetlobe z uparevanjem

1 Uvod

1.1 Poliamidi

Poliamidi (PA) spadajo med inženirske oziroma tehnične polimere, ki se uporabljajo na številnih področjih. Enostavna sinteza in oblikovanje teh materialov, ki imajo dobre mehanske lastnosti, lahko konkurirajo drugim vrstam materialov [1]. V splošnem imajo PA dokaj visoko tališče, ki je odvisno od vrste poliamida, nizko topnost in dobro kemijsko in termično odpornost, kar poliamidom omogoča široko uporabnost [2,3]. Poliamidi visoke molske mase so poznani pod trgovskim imenom – najlon. Običajno so poliamidi sintetizirani s polikondenzacijo diaminov in diprotičnih kislin (PA 66, PA 1010) oziroma s polikondenzacijo aminokislin (PA 11, PA 12) ali pa s polimerizacijo z odpiranjem obroča cikličnega amida, na primer kaprolaktama (PA 6). Poliamidi imajo v verigi amidne vezi, ki se med sabo intermolekularno povezujejo z vodikovimi vezmi, zaradi česar so PA visoko kristalinični polimeri [4].

Poliamide poimenujemo s številkami kot na primer poliamid 6, poliamid 66 ali na kratko PA 6, PA 66. Števila določajo dolžino verige ogljikovih atomov, ki so prisotni v monomeru diprotične kisline ali diamina, ali pa število ogljikovih atomov v monomeru, ki ima na končnih ogljikovih atomih vezano eno aminske in eno karboksilno skupino. Različne kombinacije monomerov omogočajo sintezo PA različnih kemijskih in fizikalnih lastnosti, ki jih izkoriščamo za različne namene uporabe na raznovrstnih področjih [4,5].

Nafta je trenutno glavni vir za proizvodnjo kemikalij za sintezo PA. Ker so zaloge nafte omejene in neobnovljive, in ker je njena cena niha, kot tudi zaradi naraščajoče skrbi glede odlaganja plastičnih odpadkov, je danes razvoj znanosti in tehnologije usmerjen v alternativne pristope k razvoju obnovljivih virov surovin oziroma v razvoj učinkovitih metod recikliranja odpadne plastike. Razvoj postopkov za recikliranje polimernih materialov je usmerjen v fizikalno in kemijsko recikliranje. Pri fizikalnem recikliranju odpadne polimerne materiale mehansko predelamo v druge materiale, običajno manj kvalitetne, pri kemijskem recikliranju pa polimerni material razgradimo na osnovne gradnike (monomere ali druge produkte), ki jih lahko ponovno uporabimo in polimeriziramo [6]. Recikliranje polimernih materialov obsega zbiranje odpadkov, sortiranje in reciklažo. Recikliranje odpadne plastike se pogosto srečuje z visokimi stroški procesov reciklaže, onesnaženjem med samim procesom recikliranja in slabo kvaliteto produktov. Recikliranje poliamidov je pomembno, saj so široko uporabni materiali, ki niso biorazgradljivi in po končni uporabi predstavljajo odpadek, ki ga trenutno recikliramo do nizke stopnje [3,7].

Odvisnost od nafte lahko zmanjšamo tudi z uporabo bio-osnovanih surovin za izdelavo polimernih materialov ali z uporabo biopolimerov na področjih, kjer je to mogoče. Biopolimeri in biološko razgradljivi polimeri sta pomembni vrsti polimerov, saj sta manj obremenjujoči za okolje in zato pomembni za našo prihodnost. Tudi poliamidi so lahko bioosnovani polimeri, če jih sintetiziramo iz naravnih surovin (na primer PA 11). Uporaba biopolimerov narašča, saj so njihove lastnosti za določena področja uporabe primerljive lastnostim konvencionalnih polimerov, narejenih iz nafte [8,9]. Eden izmed predstavnikov biopolimerov je PA 1010, ki je narejen iz olja kloščevca [4]. Rastlinska olja, kot na primer olje kloščevca so surovine, ki jih lahko izkoristimo za pripravo monomerov za sintezo bioplastike. Iz ploda rastline kruščevca lahko dobimo 40-50% olja, ki ima približno 90% vsebnost ricinolejske kisline. Z alkalno hidrolizo iz kisline dobimo C₈ in C₁₀ molekulo. C₁₀ lahko uporabimo za sintezo sebacinske kisline, ki je eden izmed monomerov za sintezo PA 1010 [10].

Sinteza monomerov za pripravo PA 1010 poteka iz olja kloščevca. Sebacinsko kislino sintetiziramo s tem, da olju kloščevca dodamo NaOH, pri čemer poteče saponifikacija in nastane ricinolejska kislina. Z reakcijo pirolize pri 250-270 °C in prebitkom natrijevega hidroksida nastaneta oktan-2-ol in dinatrijev sebacat. Zmes nevtraliziramo z žvepleno kislino, da dobimo sebacinsko kislino. 1,10-diaminodekan pridobimo neposredno iz sebacinske kisline, ki jo reagiramo s plinastim amonijakom. Pri reakciji poteče dehidracija kisline, produkt oktametilendicianid nastane preko dekametilendiamida, ki nastane v prvi stopnji dehidracije kisline. Po končani reakciji se oktametilendicianid hidrogenira pri temperaturi 80-100 °C in tlaku 2,5 MPa v prisotnosti kalijevega hidroksida in nikljevega katalizatorja. Produkt 1,10-diaminodekan, ki ima vrelišče pri 150-155 °C, izoliramo z vakuumsko destilacijo pri tlaku 10-15 mmHg. Temperatura tališča 1,10-diaminodekana pa je 60 °C [4].

1.2 PA 6 in PA 66

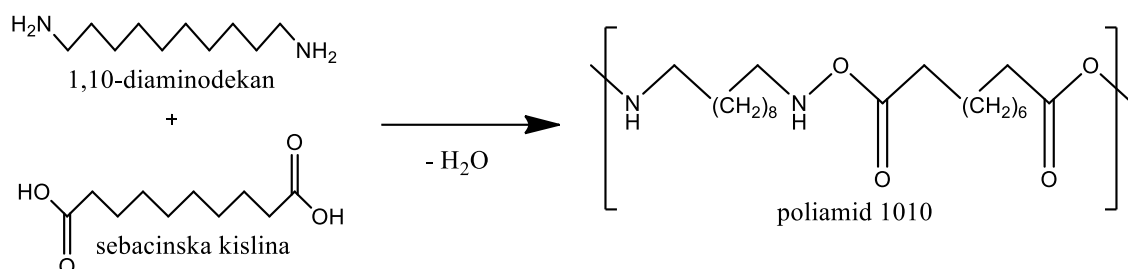
PA 6 in PA 66 sta glavna predstavnika poliamidov, saj skupaj predstavljata 85-90% vseh poliamidov na tržišču. Uporabljata se predvsem v tekstilni industriji in industriji vlaken. Čeprav imata nekoliko drugačne lastnosti, se uporabljata v podobne namene. PA 6 lažje predelujemo, ker ima nižje tališče in je bolj odporen na obrabo, medtem ko ima PA 66 višje tališče in nekoliko boljše mehanske lastnosti [6].

Odpadne materiale iz PA6 in PA66 fizikalno ali kemijsko recikliramo, ali pa sežigamo v sežigalnicah, da povrnemo energijo v obliki toplote. S fizikalnim recikliranjem PA66 v procesu taljenja PA 66 material po nekaj ciklih reciklaže izgubi večino mehanskih lastnosti, zato je boljši izbor kemijska reciklaža, pri kateri pridobimo osnovne gradnike – t.i. monomere, ki jih lahko ponovno polimeriziramo v PA 66 z enakimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi kot jih ima PA 66, pridobljen iz naftnih surovin [7].

PA 6 sintetiziramo iz cikličnega monomera - kaprolaktama. Zmes prepihavajo z dušikom in segrejejo na 140 °C. Staljenemu kaprolaktamu dodajo natrijev hidrid kot iniciator, ki reagira s kaprolaktamom. Po nekaj minutah se zmes strdi, kar pomeni, da je reakcija končana. Za tvorjenje vlaken je potrebno PA 6 segreti 10 °C nad njegovim tališčem, ki je med 200-220 °C [11]. Pri proizvodnji PA 6 je pogosto veliko odpada pri sami obdelavi materiala. Veliko čistega, novo sintetiziranega materiala pri obdelavi odrežejo pri oblikovanju izdelkov iz PA 6, ki predstavlja 5-12% odpada. Pri sintezi pa je pogosto 8-10% odpada v obliki kaprolaktama in različnih oligomerov, ki jih v zadnji stopnji izperejo iz sintetiziranega PA 6. Pri čistem odpadu proizvodnje bi lahko PA 6 stalili in ga ponovno pretalili v uporabne filamente, vendar je pogosta težava ujet zrak v vlaknih. Zaradi ujetega zraka pri visokih temperaturah PA 6 oksidira. Zato PA 6 kemijsko recikliramo in sicer PA 6 depolimeriziramo v monomer, ki ga potem lahko ponovno uporabimo za sintezo PA 6 [12].

1.3 PA 1010

Poliamid 1010 (PA 1010) je bioosnovan polimer iz skupine poliamidov, ki se lahko v celoti pridobi iz naravnih surovin. Glavna surovina, iz katere pridobivajo monomera za polimerizacijo PA 1010 je olje kloščevca, ki ga kemijsko imenujemo gliceril ricinoleat [4]. To je rastlinsko olje, ki ga dobimo iz semen rastline kloščevca (*Ricinus Communis L.*) [13]. PA 1010 sintetiziramo iz 1,10 – dekandiamina in sebacinske kisline. Reakcija poli-kondenzacije je sledeča (Shema 1):



Shema 1: Stopenjska polimerizacija sebacinske kisline in 1,10-diaminodekana v poliamid 1010.

Fizikalne in kemijske lastnosti PA 1010 so med lastnostmi poliamidov s krajšimi verigami (PA 6) in lastnostmi poliamidov z daljšimi verigami (PA 12). PA 1010 je semikristaliničen polimer, zato je zanj značilna visoka temperaturna odpornost in tudi visoka kemijska stabilnost. Fizikalne in mehanske lastnosti poliamidov so odvisne od stopnje kristaliničnosti. Visoka stopnja kristaliničnosti pomeni tudi visoko odpornost na abrazijo [4]. Intermolekularne interakcije med verigami poliamidov imajo velik vpliv na kristaliničnost in posledično na lastnosti poliamidov. Število intermolekularnih interakcij se pri daljših verigah zmanjšuje, zato ima PA 1010 v primerjavi s PA 66 nižje tališče, vendar boljšo odpornost proti vlagi, ker ima daljše alkilne segmente med amidnimi skupinami in je zato bolj hidrofoben in slabše absorbira vodo. PA 1010 ima tudi manjšo gostoto in trdnost in je manj tog. Mehanske lastnosti poliamidov lahko še izboljšamo s pripravo kompozitnih materialov. V ta namen v PA 1010 dodajajo različna ojačevalna polnila, ki so lahko naravna (steklena vlakna, SiO₂) ali sintetična (karbonska vlakna) [5,14,15].

Polimerizacija PA 1010 poteka iz soli monomerov 1,10-diaminodekana in sebacinske kisline. Sol monomerov z 10% vsebnostjo alkohola reagira v avtoklavu z nekaj kisline kot katalizatorjem. Reaktor preprihavamo z dušikom ali ogljikovim dioksidom, da preprečimo prisotnost kisika in tako oksidacijo aaminskih skupin. Nato temperaturo v reaktorju počasi dvignemo na 210-220 °C ob tlaku 1,2 MPa, pri čemer poteče reakcija polikondenzacije obeh monomerov. Po reakciji poliamid ekstrudirajo in preoblikujejo v pelete za nadaljnjo uporabo [4].

1.4 Uporaba mikrovalov

Segrevanje z uporabo mikrovalov je učinkovita alternativa konvencionalnemu segrevanju reakcijskih zmesi pri izvajanju kemijskih reakcij. Raziskave so pokazale, da so mikrovalovi učinkovita metoda segrevanja za izvajanje kontroliranih kemijskih reakcij, ki dajejo boljše izkoristke produkta, potrebujejo krajše reakcijske čase, delež stranskih reakcij pa je manjši [10,16]. V organski kemiji se mikrovalovi pogosto uporabljajo kot grelni vir za kemijske reakcije majhnih molekul, vedno bolj pa se mikrovalovi uporabljajo tudi pri polimerizacijah, predvsem pri radikalskih polimerizacijah ter pri polimerizacijah z odpiranjem obroča [17,18].

Prednosti uporabe mikrovalov so tudi hitro in specifično gretje reakcijskih zmesi brez potrebnega kontakta z drugimi materiali. Zaradi teh lastnosti mikrovalove s pridom uporabljajo v raziskavah in so povzročili velik napredek v organski sintezi [17]. Mikrovalovi so uporabni, če pri reakcijah uporabljamo snovi, ki absorbirajo mikrovalove. Voda je odličen reakcijski medij, ker ima visok dipolni moment, ki zelo dobro absorbira mikrovalove. Mikrovalove absorbirajo tudi druge polarne molekule z visokim dipolnim momentom. Večji dipolni moment kot ga ima molekula, bolje absorbira mikrovalove in tako pretvori elektromagnetno valovanje v toplotno energijo. Molekula HCl, ki sem jo uporabil pri kislinsko katalizirani hidrolizi PA 1010 tudi delno absorbira mikrovalove zaradi svoje dipolne narave, vendar je dipolni moment HCl veliko nižji od dipolnega momenta vode [19].

V članku S.R. Shukla, N.D. Pingale so preučevali depolimerizacijo polietilentereftalata z aminolizo ob uporabi mikrovalov. V optimalnem reakcijskem času 4-5 minut so dosegli intenzivno pretvorbo (~90%) polietilentereftalata v bis(2-hidroksietil)tereftalatni monomer [17].

1.5 Depolimerizacija poliamidov

Depolimerizacija polimerov je učinkovita kemijska metoda reciklaže polimerov, s katero lahko pridobimo osnovne surovine za ponovno sintezo polimerov, ali pa druge produkte, ki so nadalje uporabni za pripravo drugih materialov. Depolimerizacijo PA lahko dosežemo z različnimi postopki, pri katerih lahko uporabimo kislinsko ali bazno hidrolizo [7, 20]. Pri depolimerizaciji PA s hidrolizo cepimo amidne vezi v glavni verigi. Če hidroliza PA poteče do konca, dobimo iz PA osnovne monomerne gradnike (adipinsko kislino in diamin oziroma aminokislino). Ob nepopolni depolimerizaciji reakcijska zmes poleg monomerov vsebuje tudi PA oligomere nizke molske mase (dimer, trimer, tetramer, pentamer), ki so nepopolno razgrajeni produkti poliamidnih makromolekul [3].

V različnih raziskovalnih delih so poliamide depolimerizirali ne le z reakcijo hidrolize, ampak tudi z aminolizo, metanolizo in glikolizo. PA 6 so poizkušali depolimerizirati tudi z uporabo superkritičnih alkoholov in ionskih tekočin. Metoda se je izkazala za ekonomsko smotrno, saj so lahko izopropanol (iPrOH) destilirali in ponovno vračali v proces, ionsko tekočino pa so lahko uporabili za depolimerizacijo PA večkrat [21].

Znanstvena dela, ki poročajo o depolimerizaciji PA 66 se osredotočajo predvsem na hidrolizo, aminolizo in pirolizo [3].

D. B. Patil in S. V. Madhamshettiwar opisujeta depolimerizacijo PA 66, kjer so s tremi različnimi metodami določali obseg reakcije depolimerizacije s hidrolizo. Za določanje obsega reakcije so uporabili gravimetrično metodo, pri kateri so tehtali neraztopljeni del PA. Reakcije so izvajali pri različnih reakcijskih pogojih z namenom, da so določili najbolj optimalne pogoje reakcije. ~3 g vzorca PA 66 so depolimerizirali s 50 mL 5 M HCl, določeni optimalni pogoji pa so bili pri temperaturi 80 °C in časom reakcije 120 minut. Določili so tudi red reakcije hidrolize, ki je opisan z enačbo:

$$-\frac{d [\text{PA 66}]}{dt} = k [\text{PA 66}] [\text{HCl}]^m [\text{H}_2\text{O}]^n$$

Enačba 1.1: Kinetična enačba depolimerizacije PA 66 s kislinsko katalizirano hidrolizo, ki je reakcija psevdo prvega reda.

Kinetika reakcije depolimerizacije PA 66 opiše reakcija psevdo prvega reda, ker pa sta bili voda in HCl v presežku, enačbo lahko poenostavimo:

$$-\frac{d [\text{PA 66}]}{dt} = k [\text{PA 66}]$$

Enačba 1.2: Poenostavljena kinetična enačba depolimerizacije PA 66 s kislinsko katalizirano hidrolizo, ki je psevdo prvega reda.

Po reakciji so adipinsko kislino odločili s filtracijo in očistili s prekrystalizacijo, topen diamin pa so pretvorili v dibenzoilni derivat heksametilendiamina (DBHMD) z dodatkom benzoil klorida, in ga očistili s prekrystalizacijo v etanolu in kristalom izmerili tališče [3].

Na temo depolimerizacije poliamidov je napisano veliko raziskovalnih del. Večino raziskav je bilo narejenih na PA 6 in PA 66, saj sta tudi najbolj uporabljena materiala med poliamidi. W. F. Berkowitz je leta 1970 preučeval depolimerizacijo PA 66. PA 66 (0,15 mol) je depolimeriziral v HCl. Zmes je segreval pod refluxom 4 ure. Nato je zmes stala teden dni, da so nastali kristali adipinske kisline. Izkoristka za diamin in adipinsko kislino sta bila ~14% oziroma ~41,0% [22].

V patentu CN1611477A opisujejo postopek depolimerizacije PA 66 s kislinsko hidrolizo, kjer so uporabili H₂SO₄. Čas hidrolize je bil 10 ur pri tlaku 0,1 – 0,6 MPa. Po končani hidrolizi so zmes ohladili, da je kristalizirala, sledil pa je še proces prekrystalizacije in separacija produktov. Za adipinsko kislino so po obdelavi dosegli 99,7% čistost, pri destilaciji heksametilen diamina pa so dosegli čistost višjo od 99,7% [7].

PA 6 so v članku U. Klun in A. Kržana razgradili s pomočjo mikrovalov in z uporabo fosforne kisline. Potreben čas reakcije je bil 15 minut, da se je vzorec raztopil. Končna reakcijska zmes je bila zmes ϵ -aminokaprojske kisline in PA 6 oligomerov. S podaljševanjem časa reakcije in višanjem koncentracije kisline, se je delež ϵ -aminokaprojske kisline v zmesi povečeval [19].

Patent US2840606 opisuje alkalno hidrolizo poliamidov, ki so sintetizirani iz diamina in diprotične kisline. Hidrolizo PA so izvedli v prisotnosti alifatskega alkohola z dolžino verige vsaj treh ogljikovih atomov. Temperatura reakcije v avtoklavu je bila vsaj 160 °C pri uporabi krajših alkoholov, dodana baza pa mora presegati 20% ekvivalenta produkta kisline. 100 ekvivalentov PA 66 so razgradili z 209 ekvivalenti izopropanola, 267 ekvivalenti vode in 54 ekvivalenti 97% natrijevega hidroksida. Skupna masa je znašala 1060 gramov, reakcija pa je potekala v inertni atmosferi pri 180 °C, tlaku 21 barov in z reakcijskim časom 90 minut. V alkoholni fazi je ostal heksametilen diamin, ki so ga ločili z vakuumsko destilacijo ob izkoristku ~93%, kislino pa so izolirali z dodatkom 50% žveplene kisline do vrednosti pH 1. Izkoristek adipinske kisline je bil 92% [23].

2 Namen dela

Namen diplomskega dela je bila popolna depolimerizacija poliamida 1010 v diamin (1,10 – diaminodekan) in sebacinsko kislino kot osnovna gradnika PA 1010, brez prisotnosti oligomerov v končni reakcijski zmesi, kar omogoča lažje čiščenje produktov in boljše izkoristke reakcije. Po depolimerizaciji sem sebacinsko kislino in diamin ločil, očistil ter pripravil za ponovno polimerizacijo. V diplomskem delu sem raziskal reakcijske pogoje, pri katerih sem dosegel popolno depolimerizacijo PA 1010, dobljene produkte pa sem strukturno celostno opredelil. Dobljeni rezultati so spodbudni iz stališča reciklaže odpadne plastike na osnovi PA. Na ta način bi lahko zmanjšali uporabo naftnih surovin za proizvodnjo poliamida in bi lahko prispevali k razvoju krožnega gospodarstva.

Razgradnja poliamida je odvisna od temperature in časa reakcije, vrste in koncentracije kisline. Za optimizacijo reakcije sem upošteval našete parametre, da bi dosegel popolno razgradnjo PA 1010 v doglednem času ob čim milejših eksperimentalnih pogojih.

Z metodo DSC sem določil tališče PA 1010, da sem določil temperaturo, pri kateri sem izvajal reakcije depolimerizacije. Pri optimizaciji reakcije sem naredil več serij razgradnje poliamida. Spreminjal sem temperaturo reakcije, čas reakcije in razmerje med kislino in amidnimi skupinami PA. Reakcijo sem optimiziral tudi glede najvišje koncentracije poliamida, ki sem jo lahko uporabil, da se je reakcijska zmes še lahko mešala v celotnem reakcijskem času.

Razgradnjo PA 1010 sem študiral na vzorcih proizvajalca PA Arkema[®], Francija. Uspešnost oziroma obseg reakcije sem določil s tehnikama ¹H NMR in HPLC. Vzorec PA 1010 sem analiziral s FTIR in ¹H NMR tehnikama. Za čistost produktov (reciklirana monomera) sem uporabil tehnike FTIR, ¹H NMR, HPLC in DSC. Rezultate teh tehnik sem primerjal z rezultati, ki sem jih dobil za komercialna produkta 1,10-diaminodekan in sebacinsko kislino, ki sta mi služila kot standardna monomera.

3 Materiali in metode

Vzorec PA 1010 je bil proizveden v podjetju Arkema® iz Francije. Vzorec je bil transparentne barve v obliki granul v velikosti 1- 2 mm. Standarda 1,10 - diaminodekan in 1,10-dekandiojska kislina sta bila v obliki belega prahu (Arkema®, Francija). Za depolimerizacijo sem uporabil mikrovalovni reaktor Monowave 300, proizvajalca Anton Paar GmbH, Avstrija. Potek reakcije sem spremljal tudi s kamero v mikrovalovnem reaktorju, s katero sem lahko opazoval, kdaj so se granule PA 1010 v reakcijski zmesi raztopile. Reakcijo sem izvajal v mikrovalovnih reaktorjih tipa G30, proizvajalca Anton Paar GmbH, Avstrija. Pri reakciji sem za segrevanje reakcijske zmesi uporabil mikrovalove, saj reakcija poteče veliko hitreje kot pri konvencionalnem segrevanju reakcijske zmesi. Za destilacijo amina sem uporabil napravo Glass Oven B-585 proizvajalca Büchi Labortechnik AG, Švica.

3.1 Materiali

V Tabeli 3.1: so prikazani materiali, ki sem jih uporabili pri raziskavi.

Tabela 3.1: Uporabljeni materiali.

Reagent	Molska masa [g/mol]	Kemijska formula	Čistoča	Proizvajalec
PA 10,10	338,54		> 99%	Arkema®, Francija
1,10 - diaminodekan	172,31	C ₁₀ H ₂₄ N ₂	> 99%	Arkema®, Francija
1,10-dekandiojska kislina	202,25	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	standard	Arkema®, Francija
Klorovodikova kislina	36,46	HCl	≥ 37%	EMSURE® Merck Kga, Nemčija
Natrijev hidroksid	39,997	NaOH	≥ 98%	Honeywell, ZDA

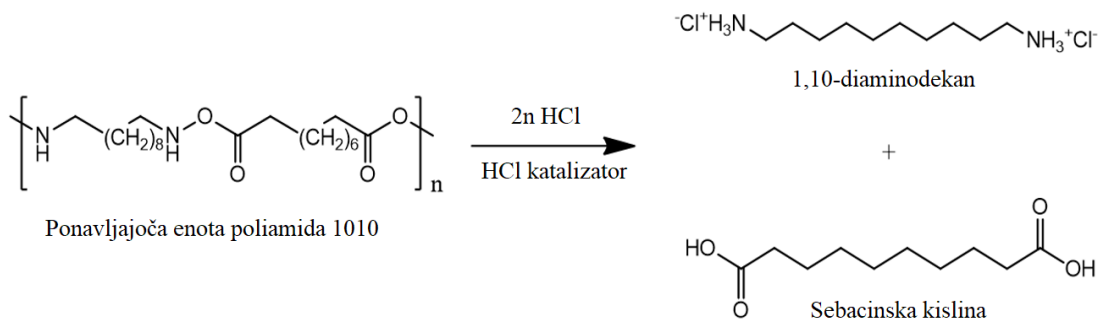
Vsi uporabljeni reagenti so bili analitsko čisti.

Razmerje med kislino in amidnimi skupinami PA 1010, ki sem ga pri reakcijah uporabil je bila:

$$\left(\frac{n(HCl)}{n(amidna\ vez)} = 1:2,5 \right)$$

Enačba 3.1: Enačba za izračun razmerja molov kisline HCl in amidnih skupin

3.2 Postopek depolimerizacije PA1010



Shema 2: Reakcijska shema depolimerizacije PA 1010 s kislinsko hidrolizo.

V 30 mL mikrovalovni reaktor sem natehtal ~3 g granul PA 1010. Pripravil sem 8 mL 5,54 M HCl. Pripravljen raztopino HCl sem dodal PA 1010 granulam v reaktorju in reakcijski zmesi dodal še magnetno mešalo. Reaktor sem pokril s plastičnim pokrovom iz teflona, ki je opremljen s silikonsko septo za dobro tesnjenje reaktorja, in ga postavil v mikrovalovno pečico. Na mikrovalovni napravi sem nastavil temperaturo gretja na 200 °C, ki jo je naprava dosegla v 5 minutah. Čas reakcije sem nastavil na 15 minut. Nato je sledilo ohlajanje reaktorja na 55 °C z zrakom. Mešanje z magnetnim mešalom sem nastavil na 600 rpm. Po končani reakciji sem reaktor z vsebino vzel iz mikrovalovne naprave in reakcijsko zmes premešal s spatulo. Ko se je zmes utekočinila, sem jo razredčil z 10 mL destilirane vode in odstranil magnetno mešalo. Zmes sem nučiral, da sem odločil oborino sebacinske kisline v reakcijski zmesi od vodo-topne soli diamina. Magnetno mešalo in reaktor sem spral še z nekaj destilirane vode. Filtrat, v katerem je raztopljen 1,10-diaminodekan sem shranil v čaši za nadaljnje delo, oborino (sebacinsko kislino) na nuči pa sem spral z 10 mL destilirane vode in jo nato prenesel v 100 mL čašo, kateri sem dodal 80 mL destilirane vode, da sem sebacinsko kislino prekristaliziral in tako očistil. Prekristalizacijo sem ponovil še dvakrat, da sem izoliral sebacinsko kislino primerne čistoče. Po prekristalizaciji sem sebacinsko kislino posušil in jo hranil v zaprtem posodi v hladilniku. Raztopljen diamin sem nevtraliziral s 15 mL 3M NaOH, da je bil pH raztopine večji od 12. Zmes se je pri tem zgostila, 1,10-diaminodekan pa je izpadel iz raztopine. Belo gosto zmes sem nato prenesel v bučko za vakuumsko destilacijo. Zmes sem na destilatorju najprej segrel do 130 °C, in nato postopoma zniževal tlak do 8 mbar, temperaturo pa poviševal na 140 °C. Ko se je v destilacijski posodi nabrala vsa voda, sem posodo odstranil in osušil. Ko je vsa voda destilirala, sem temperaturo zvišal na 170 °C, da je pričel destilirati diamin.

^1H NMR (300MHz, DMSO): 7,9 (s, 6H) 2,75 (m, 4H), 2,19 (t, 4H), 1,51 (dq, 8H), 1,26 (d, 20H)

^1H NMR (300MHz, HFIP): 6,5 (m, 6H) 3,2 (m, 4H) 2,5 (t, 4H) 1,8 (m, 8H) 1,45 (m, 20H)

3.3 Metode karakterizacije

Stopnjo razgradnje PA 1010 ter čistost reakcijskih produktov sem spremljal z analiznimi tehnikami ^1H NMR, HPLC in FTIR. Tališče PA 1010 ter čistost monomerov sem določil z metodo DSC, ^1H NMR, HPLC in FTIR.

3.3.1 ^1H NMR spektroskopija

S ^1H NMR spektroskopsko tehniko sem določil stopnjo razgradnje PA in čistost depolimeriziranih in izoliranih produktov. Vzorci so bili analizirani na 300 MHz spektrometru, proizvajalca Agilent Technologies DD2, ZDA.

Vzorci za ^1H NMR analizo so bili po razgradnji posušeni najprej na vakuumskem uparjalniku, potem pa sem jih sušil še v vakuumskem sušilniku čez noč. Posušeni vzorci so bili strti na terilnici in tako homogenizirani. Za snemanje ^1H NMR spektrov sem ~5 mg vzorca raztopil v 1 mL DMSO- d_6 in dodal TFA. Kot interni standard sem uporabil tetrametilsilan (TMS, $\delta = 0$). Vzorci, ki niso bili topni, so bili ponovno natehtani in posneti v topilu HFIP s C_6D_6 insertom.

Pri krajših reakcijskih časih se granule vzorca v reakcijski zmesi niso v celoti raztopile. Pri 180 °C so se granule raztopile šele po 25 minutni razgradnji, pri 200 °C pa so bile granule raztopljene že po 10 minutah reakcije. Vzorci, ki so vsebovali granule so bili zmleti na mlinčku z železno kroglo in nadalje analizirani v HFIP za ^1H NMR meritve.

3.3.2 Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC)

Za kvalitativno analizo reakcijskih zmesi sem uporabil dve metodi HPLC. Pri prvi metodi sem uporabil HPLC sistem, ki sestoji iz črpalke Agilent Technologies 1260 Infinity in diferenčnega refraktometra Wyatt Optilab rEX. Uporabili sem kolono SIELC Primesep 200, dimenzij 150 mm x 4,6 mm in z velikostjo por 100 Å. Temperatura sistema in kolone je bila konstantna 25 °C, RI detektor pa je bil ogret na temperaturo 30 °C. Pretok mobilne faze čez kolono je bil konstanten pri 0,5 mL/min, injicirani volumen vzorca pa je bil 50 μL . Mobilna faza je bila mešanica 73 vol. % H_2O in 27 vol. % acetonitrila (MeCN) z 0,05 vol.% TFA. Podatki so bili obdelani v programu Astra.

Drugo HPLC metodo sem izvajal na napravi Agilent Technologies 1260 Infinity na koloni Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 mm x 4.6 mm I.D., Agilent Technologies) z detektorjem na sipanje svetlobe z evaporacijo mobilne faze (ELSD; N 50°C E 50°C G 1,6 SLM). Injicirani volumen je bil 20 μL . Temperatura kolone je bila 30 °C. Uporabil sem gradient mobilne faze. Mobilna faza A je bil MeCN, mobilna faza B pa 99 vol.% ultra čiste vode, 1 vol.% MeCN in 0,1% metanojske kisline. Postopek je potekal po linearnem gradientu mobilnih faz. Pri 0 min je mobilna faza vsebovala 99% mobilne faze B, po 10 min se je spremenila sestava mobilne faze na 60% B in imela nadaljnjih 10 min enako sestavo. Po 25 minutah je mobilna faza ponovno vzpostavljena na sestavo 99% topila B. Podatki so bili obdelani v programu PSS WinGPC UniChrom.

3.3.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Za določanje čistosti in strukture vzorca sem uporabil FTIR spektroskopijo. Meril sem na napravi Spectrum One, proizvajalca Perkin Elmer, ZDA. Vzorci so bili preučevani z ATR tehniko.

3.3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

S tehniko DSC sem določil tališče PA 1010. Z poznavanjem tališča PA 1010 sem določil temperaturno območje, pri katerem sem izvajal reakcije depolimerizacije.

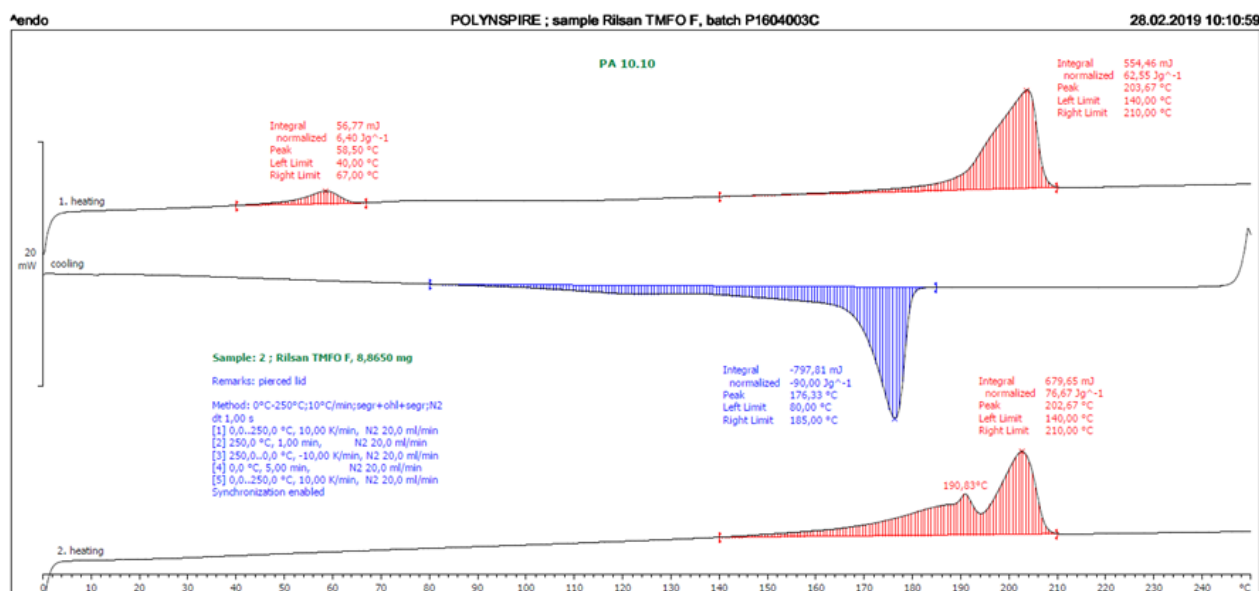
S to tehniko sem določil tudi čistost monomerov kot končnih produktov razgradnje PA 1010. Za primerjavo sem izmeril tališči standardov diamina in sebacinske kisline, ter njihuni tališči primerjal s tališči recikliranih monomerov.

Vzorci so bili analizirani na napravi DSC 1, proizvajalca Mettler Toledo, ZDA. Vzorci so bili snemani v atmosferi plina dušika.

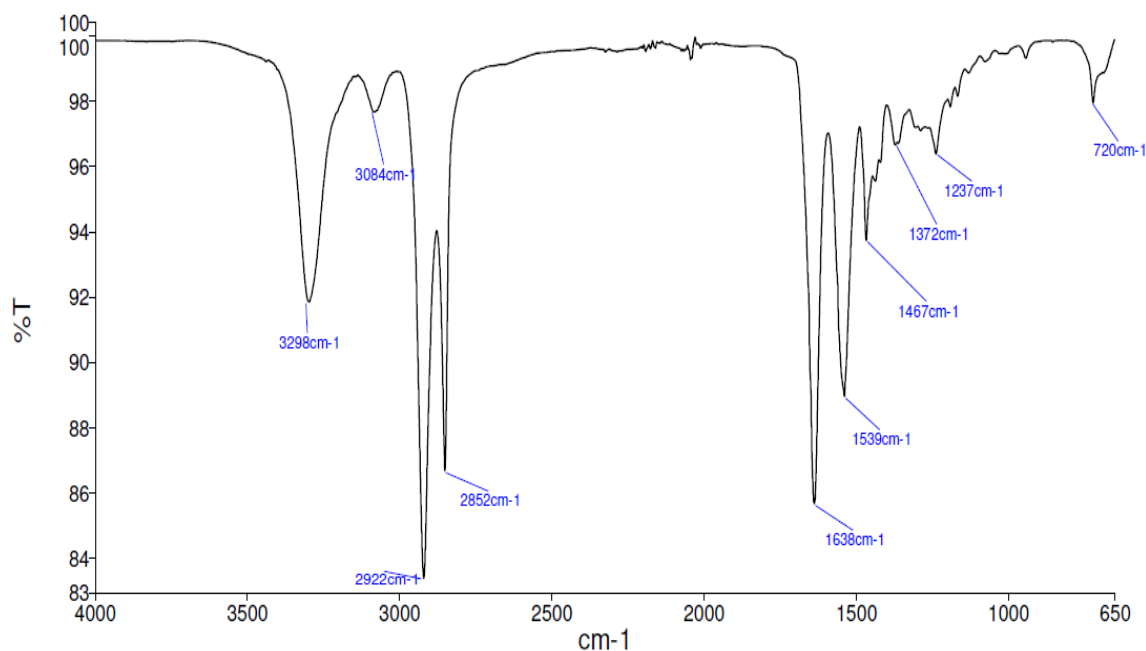
4 Rezultati in razprava

4.1 Razgradnja poliamida 1010

Za depolimerizacijo PA 1010 sem vzorcu najprej določil tališče ter njegovo strukturo. Za določitev tališča sem uporabil metodo DSC (Slika 4.1). Prvo segrevanje kaže tališče 203,7 °C, drugo segrevanje pa 202,7 °C. Z določanjem tališča sem določil temperaturno območje, kjer sem izvajal reakcije depolimerizacije. Reakcije depolimerizacije s hidrolizo sem vodil v bližini tališča (200 °C) in nad tališčem (210 °C). Cilj je bil vodenje reakcije pri najmilejših pogojih, pri katerih dosežemo popolno razgradnjo amidnih skupin. Temperatura reakcije je namreč omejena tudi z maksimalnim tlakom (~15 bar) v samem mikrovalovnem reaktorju, ki še zagotavlja varno delo.



Slika 4.1: DSC termogram PA 1010, ki kaže prvo segrevanje, ohlajanje in drugo segrevanje vzorca.



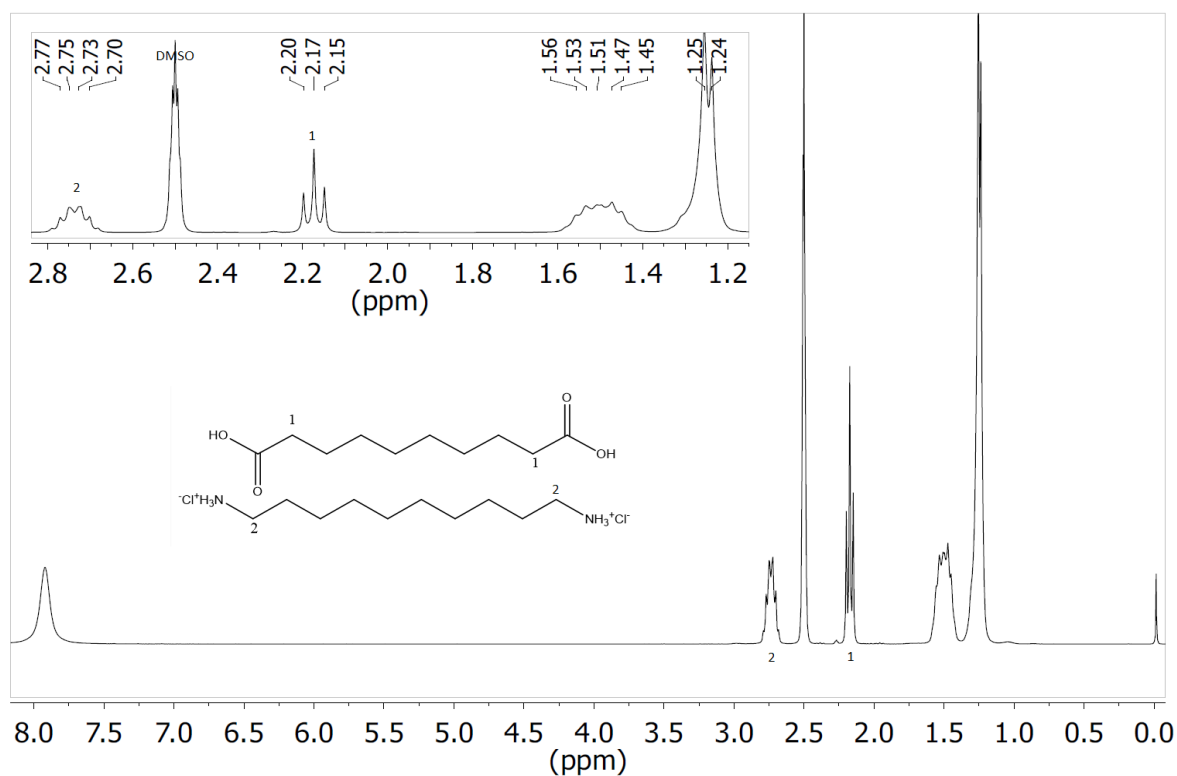
Slika 4.2: FTIR spekter vzorca PA 1010, na katerem sem izvajal eksperimente razgradnje.

FTIR spekter PA 1010 (Slika 4.2) kaže karakteristične vibracijske trakove za poliamid. Trak z valovnim številom 3298 cm^{-1} je značilen za vzdolžno nihanje vezi NH. Trakova pri 2922 in 2852 cm^{-1} kažeta asimetrično in simetrično vzdolžno nihanje metilenskih (CH_2) skupin. Značilna trakova za amidne skupine (NHCO) v glavni verigi sta pri 1638 cm^{-1} (amid I vibracija: vzdolžno nihanje CO in CN) in 1539 cm^{-1} (amid II vibracija: prečno nihanje CN in NH).

Za določitev stopnje razgradnje PA 1010 pri izbranih eksperimentalnih pogojih (molsko razmerje med amidnimi skupinami in HCl, reakcijska temperatura in čas) sem posnel ^1H NMR spektre zmletih in posušenih reakcijskih zmesi v $\text{DMSO-}d_6$ z dodano TFA ali v HFIP s C_6D_6 vstavkom in primerjal intenziteto signalov metilenskih protonov oligomerov pri amidni vezi in intenziteto signalov metilenskih protonov monomerov sebacinske kisline in 1,10-diaminodekana ob karboksilni oziroma amski skupini. Pri pripravi vzorca za ^1H NMR spektroskopijo sem bil pozoren, da se je vzorec v celoti raztopil. Vzorci, ki so bili razgrajeni do dovolj visoke stopnje, so bili topni in posneti v topilu $\text{DMSO-}d_6$. Če vzorec ni bil popolnoma topen v $\text{DMSO-}d_6$, sem ga raztopil v HFIP, ki je dobro topilo za poliamide in spekter reakcijskih zmesi posnel s C_6D_6 vstavkom. Za ustrezno asignacijo signalov sem posnel tudi spektre originalnega PA 1010 vzorca in spektre standardov (sebacinske kisline in diamina). Zaradi prekrivanja signala vode pri kemijskem premiku $3,3\text{ ppm}$ v $\text{DMSO-}d_6$ s signalom metilenske skupine ob amski skupini diamina pri $3,0\text{ ppm}$, sem v $\text{DMSO-}d_6$ dodal TFA, ki signal za vodo pomakne k višjim ppm.

^1H NMR spektri reakcijskih zmesi, posneti v $\text{DMSO-}d_6$, kjer je PA 1010 popolno razgrajen kažejo signal za metilenske protone ($-\text{CH}_2-$) ob karboksilni skupini sebacinske kisline pri kemijskem premiku 2,17 ppm in signal za metilenske protone ($-\text{CH}_2-$) ob amski skupini 1,10-diaminodekana pri 2,74 ppm (Slika 4.3). Pri visokih stopnjah razgradnje sem pri odčitavanju intenzitet teh dveh signalov naletel na težavo, ker se signala delno prekrivata s signaloma satelitov $\text{DMSO-}d_6$ pri 2,0 ppm in 3,0 ppm.

V ^1H NMR spektrih (Slika 4.4) nepopolno razgrajenega PA 1010, posnetih v $\text{DMSO-}d_6$, sta vidna dva značilna signala metilenskih skupin ob amidni vezi, značilna za prisotnost oligomerov poliamida v reakcijski zmesi. Pri kemijskem premiku 2,05 ppm je signal za metilensko skupino ob karbonilni skupini amidne vezi $-\text{NHCO}-\text{CH}_2-$, pri kemijskem premiku 3,0 ppm pa je signal za metilensko skupino na drugi strani amidne vezi $-\text{CH}_2\text{NH}-$. Iz prisotnosti teh signalov v spektrih sem sklepal na prisotnost oligomerov v reakcijskih zmesih nepopolno razgrajenega PA 1010.

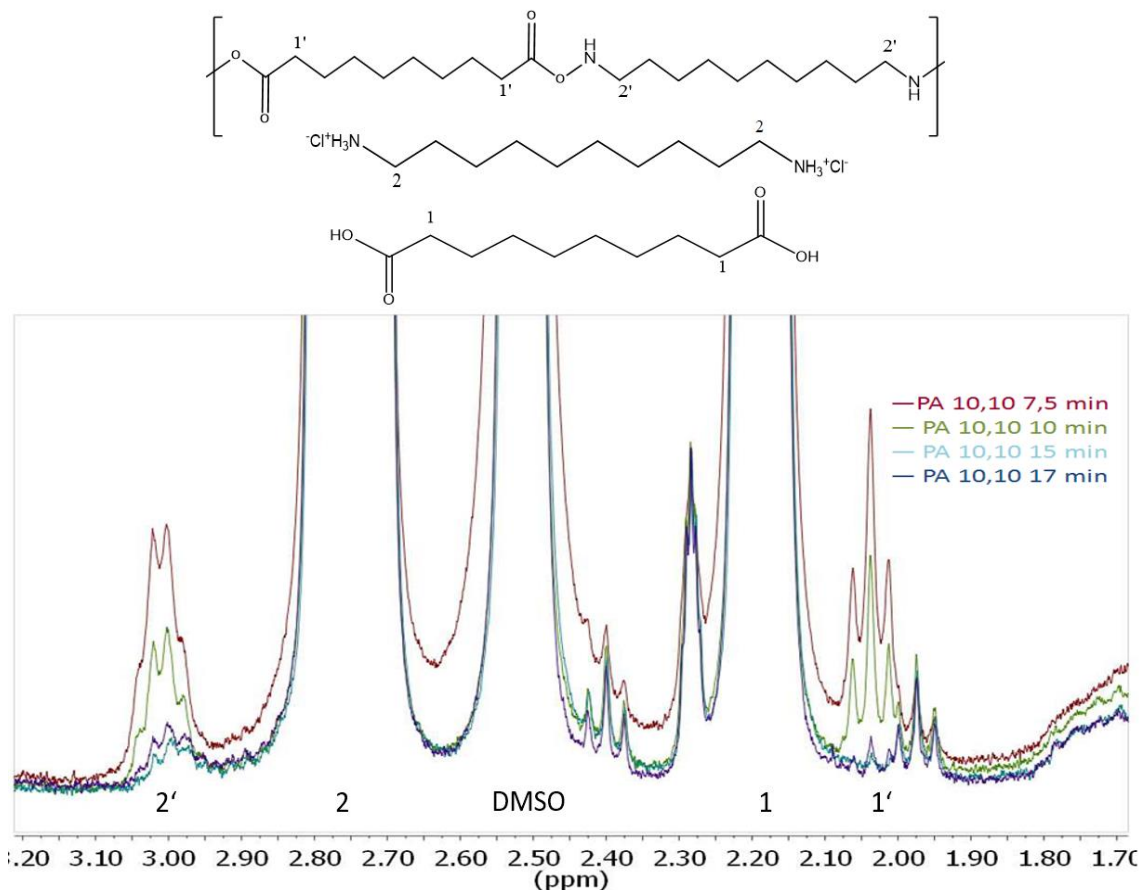


Slika 4.3: ^1H NMR spekter reakcijske zmesi popolno razgrajenega PA 1010.

Razgradnja PA 1010 je potekala pri temperaturi 200 °C in reakcijskem času 17 minut. Spekter je bil posnet v $\text{DMSO-}d_6$ z dodano TFA (7,9 ppm).

Na Sliki 4.4 so prikazani prekri ^1H NMR spektri vzorcev PA 1010, ki so bili razgrajeni pri 200 °C pri različnih reakcijskih časih. Prekriti spektri kažejo, da intenziteta

značilnega metilenskega signala oligomera pri kemijskih premikih 2,05 ppm in 3,00 ppm pada s podaljševanjem časa reakcije. Pri reakcijskih časih 15 minut in 17 minut ta dva signala nista več vidna, iz česar sem sklepal, da je bila reakcija končana, saj se je PA 1010 popolnoma razgradil v izhodna monomera.



Slika 4.4: Prekriti ¹H NMR posušenih in homogeniziranih reakcijskih zmesi PA 1010, po razgradnji na 200 °C in časih reakcije 7,5, 10, 15 in 20 minut. Molsko razmerje med amidnimi skupinami PA 1010 in HCl je bilo 1:2,5. Spektri so bili posneti v DMSO-*d*₆ z dodano TFA.

V Tabeli 4.1 so podane stopnje razgradnje PA 1010, pri različnih eksperimentalnih pogojih. Stopnjo razgradnje PA 1010 sem izračunal iz ¹H NMR spektrov reakcijskih zmesi, posnetih v DMSO-*d*₆, iz razmerja površin signalov monomera sebacinske kisline pri kemijskem premiku 2,2 ppm in oligomera pri 2,05 ppm. Za vzorce snemane v topilu HFIP pa sem primerjal signal monomera sebacinske kisline pri 2,5 ppm in signal oligomera pri 2,35 ppm (Enačba 4.1). Vzorce, ki so na podlagi ¹H NMR rezultatov kazali na uspešno razgradnjo, sem kvalitativno analiziral na prisotnost oligomerov še z metodo HPLC.

$$\text{delež [\%]} = \frac{CH_2(\text{ob } COOH)}{CH_2(\text{ob } COOH) + CH_2(\text{ob } NHCO)} \times 100 = \frac{CH_2(1)}{CH_2(1) + CH_2(1')} \times 100$$

Enačba 4.1: Enačba za izračun stopnje razgradnje PA 1010 iz ¹H NMR spektrov.

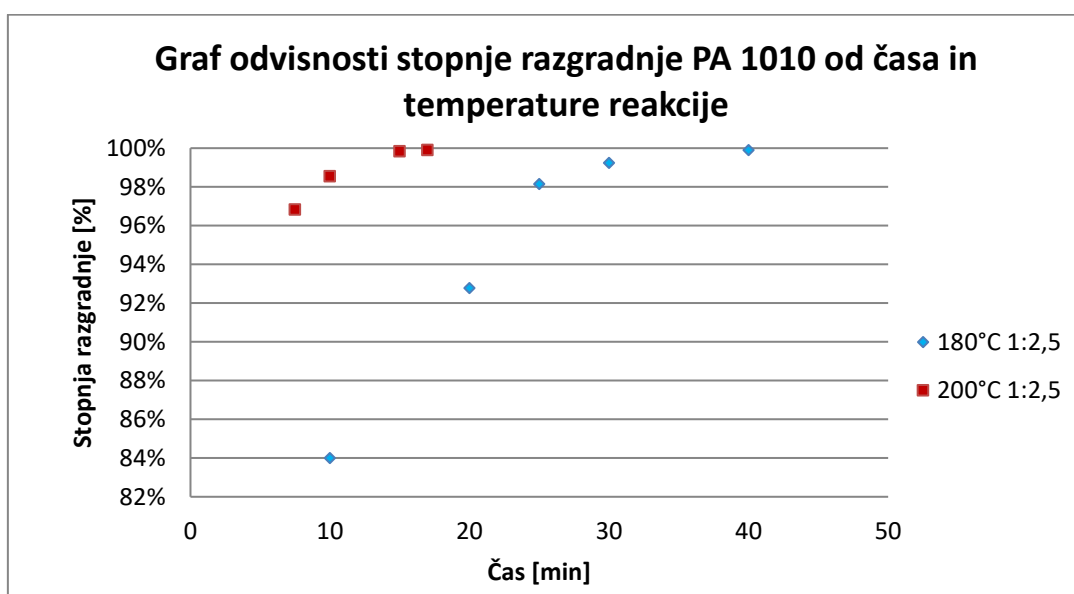
Tabela 4.1: Stopnja razgradnje PA 10,10, izračunana iz ¹H NMR spektrov po Enačbi 4.1 pri različnih molskih razmerjih amidna vez / HCl, temperaturi in času reakcije.

Molsko razmerje (amidna vez / HCl)	Temperatura [°C]	Čas [min]	Stopnja razgradnje v %	Topilo
1:1	180	40	90,6	DMSO
1:1,25	180	40	95,9	DMSO
1:1,5	180	40	98,4	DMSO
1:2	180	40	98,9	DMSO
1:1,25	180	80	99,4	DMSO
1:2,5	180	10	84,0	HFIP
1:2,5	180	20	92,2	HFIP
1:2,5	180	25	98,2	DMSO
1:2,5	180	30	99,2	DMSO
1:2,5	180	40	>99,9	DMSO
1:1	190	40	93,4	DMSO
1:1,25	190	40	98,7	DMSO
1:1,5	190	40	99,2	DMSO
1:2,5	200	7,5	96,8	HFIP
1:2,5	200	10	98,6	DMSO
1:2,5	200	15	> 99,9	DMSO
1:2,5	200	17	> 99,9	DMSO

PA 1010 sem uspešno razgradil do izhodnih monomerov pri različnih eksperimentalnih pogojih. Reakcija je najhitreje potekla pri visoki temperaturi 200 °C, kar sem tudi pričakoval, in sicer je bila reakcija končana v času 15 minut. Popolna depolimerizacija je potekla tudi pri nižji temperaturi 180 °C, vendar je bil pri tej temperaturi potreben daljši reakcijski čas 40 minut, da se je vzorec z enako koncentracijo kisline in polimera uspešno depolimeriziral do izhodnih monomerov. Reakcijo sem izvedel tudi pri nižji koncentraciji kisline (pri molskem razmerju amidnih vezi in HCl kisline 1:1,25), vendar so bili v tem primeru v reakcijski zmesi po 80 minutah depolimerizacije še vedno prisotni oligomeri, kot sem ugotovil iz ¹H NMR spektra. Omejitve pri izboru višjih temperatur reakcije je tlak v mikrovalovnem reaktorju, saj zaradi varnosti pri delu ni priporočljivo izvajati reakcij pri tlaku večjemu od 15 barov. Tlak v mikrovalovnem reaktorju je bil pri 180 °C med reakcijo ~6,5 barov, pri 190 °C je bil ~10 barov in pri

200 °C je bil tlak ~12 barov. Specifikacije mikrovalovne naprave z uporabo mikrovalovnega reaktorja vrste G30 so omogočale minimalen volumen, to je 8 mL. Pri vsakem eksperimentu sem razgrajeval maksimalno količino PA 1010, ki je še omogočala primerno mešanje reakcijske zmesi med reakcijo depolimerizacije. Masna koncentracija PA 1010 je bila ~375 mg/mL, saj sem za vsak eksperiment natehtal ~3 g vzorca.

Vpliv temperature in časa reakcije na stopnjo razgradnje PA 1010 je prikazan na Sliki 4.5. Vse razgradnje so bile izvedene z enako koncentracijo HCl. Rezultati kažejo, da je stopnja razgradnje višja pri višji temperaturi ob enakih ostalih eksperimentalnih pogojih. Pri temperaturi 200 °C je učinkovitost razgradnje večja tudi iz razloga, da je PA 1010 pri tej temperaturi v reakcijski zmesi v obliki taline.



Slika 4.5: Graf stopnje razgradnje v odvisnosti od časa reakcije pri temperaturi 180 in 200 °C in molskem razmerju $n(\text{amidna vez}) / n(\text{HCl}) = 1 / 1,25$.

Določitev stopnje razgradnje PA 1010 iz $^1\text{H NMR}$, kot je opisano zgoraj, je nezanesljivo pri pretvorbi amidnih skupin nad ~99%, ker se metilenski signali ob amidni skupini oligomerov delno prekrivajo s satelitskimi signali metilenskih skupin ob karboksilni in amini skupini. Iz tega razloga nisem mogel sklepati o prisotnosti oligomerov v sledovih v reakcijskih zmesih. Da bi lahko spremljal prisotnost oligomerov v sledovih, sem izvedel HPLC meritve reakcijskih zmesi. S to metodo sem lahko kvalitativno določili prisotnost oligomerov v vzorcih tudi v sledovih. Razgrajeni vzorci so bili pred merjenjem posušeni na vakuumskem uparjalniku in čez noč nadalje sušeni v vakuumskem sušilniku na 50 °C in tlaku 6 mbar. Nato sem vzorce

homogeniziral in jih raztopil v primernem topilu (v 100 mL začetne sestave HPLC mobilne faze) in jih analiziral s HPLC na koloni, ki je vsebovala kombinirano stacionarno fazo, ki je kemijsko iz alkalnih verig (nepolarna faza) z vključenimi kislinskimi skupinami, ki poleg nepolarnih interakcij omogoča zadrževanje topljenca tudi na osnovi ionsko izmenjevalnega mehanizma.

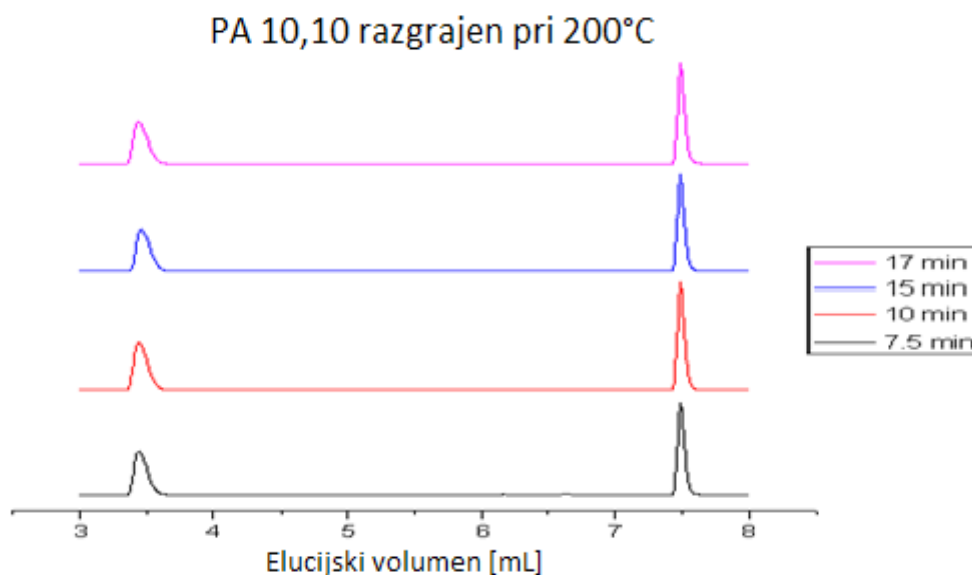
Vzorci sem raztapljal 3-4 ure. Po mešanju sem vzorce ustrezno redčil na končno koncentracijo ~1,2 mg/mL. Težave pri pripravljanju vzorca je bila slaba topnost 1,10 dekaniojske kisline, ki je v mobilni fazi slabo topna. Zato sem vzorce pred HPLC analizami filtriral. Za detekcijo sem uporabil UV detektor pri valovni dolžini $\lambda = 200$ nm. Čas zadrževanja oligomerov pri izbranih eksperimentalnih pogojih je 80 minut. Kvantitativna analiza oligomera (verjetno dimer, saj višji oligomeri verjetno niso topni) ni bila možna zaradi slabe topnosti sebacinske kisline, ki se ni v celoti raztopila, UV detektor pa ni odziven na 1,10 diaminodekan, saj v strukturi ta monomer ne vsebuje kromofornih skupin. Iz kromatograma sem zato določil le kvalitativno prisotnost oligomerov. S to metodo sem lahko razločil med popolno in nepopolno razgradnjo PA 1010 do monomerov.

V Tabeli 3 so podani rezultati, dobljeni s HPLC na kombinirani stacionarni fazi. Analiziral sem vzorce, razgrajene pri različnih koncentracijah HCl, da bi ugotovil, pri kateri najnižji koncentraciji ter najnižji temperaturi reakcija razgradnje PA 1010 poteče do konca. Uspešna razgradnja je potekla pri treh različnih pogojih. Pri reakcijski temperaturi 190 °C je razgradnja popolnoma potekla pri molskem razmerju 1:1,25 in času 40 minut. Popolno razgradnjo sem določil tudi reakcija pri nižji koncentraciji kisline HCl, pri molskem razmerju 1:1,5 in daljšem reakcijskem času 60 minut in 80 minut. Pri višji temperaturi 200 °C je reakcija hidrolize popolnoma potekla pri molskem razmerju 1:2,5 in reakcijskem času 15 minut. Popolna razgradnja je bila določena tudi pri vsakem daljšem reakcijskem času.

Tabela 4.2: Rezultati meritev HPLC na kombinirani stacionarni fazi.

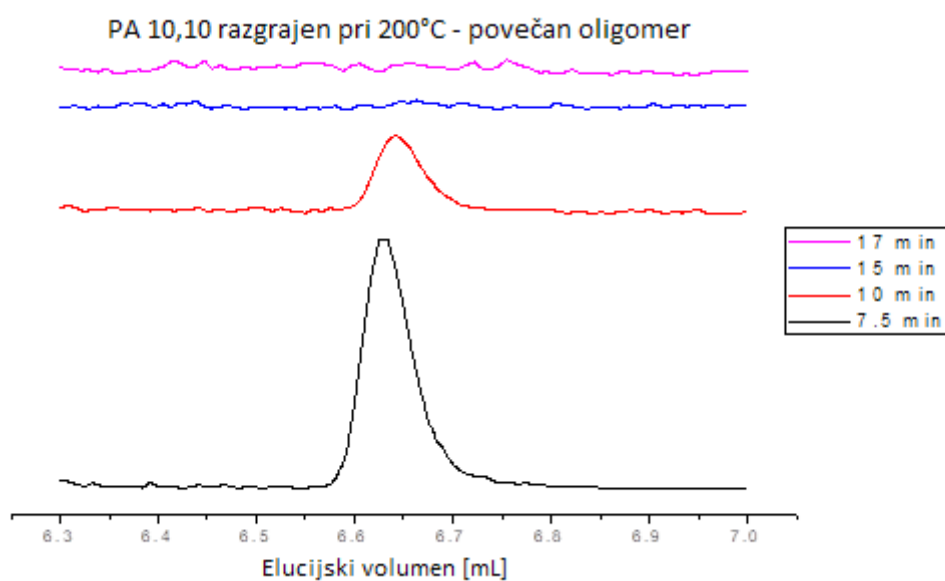
Temperatura [°C]	Čas [min]	Molsko razmerje n(amidna vez):n(HCl)	Oligomer detektiran s HPLC
180	40	1:1	DA
180	40	1:1,25	DA
180	40	1:1,5	DA
180	80	1:1,25	DA
190	40	1:1	DA
190	40	1:1,25	DA
190	40	1:1,5	DA
190	40	1:2	NE
190	60	1:1,25	DA
190	60	1:1,5	NE
190	80	1:1,5	NE

Ker so bili zadrževalni časi oligomerov v koloni s kombinirano stacionarno fazo predolgi, sem razvil drugo HPLC metodo in sicer na Zorbax Eclipse XDB-C18 koloni z reverzno C18 stacionarno fazo, kjer sem uporabil linearni gradient mobilne faze. 1,10-dekandiamin in sebacinska kislina sta se eluirala pri 3,45 mL in 7,45 mL (Slika 4.6), elucijski volumen oligomerov pa je bil na tej koloni 6,63 mL (povečana Slika 4.7). Celoten čas HPLC analize sem tako skrajšal iz 100 minut na 15 minut. S to metodo sem dobil primerljive rezultate kot pri prejšnji HPLC metodi, vendar v krajšem času.



Slika 4.6: HPLC kromatogrami reakcijskih zmesi pri različnih časih reakcije na RP-HPLC C18 koloni in ELSD detektorjem.

Na Sliki 4.6 so prikazani kromatogrami vzorcev, razgrajenih pri 200 °C. Najkrajši čas, pri katerem se je PA 1010 razgradil do monomerov pri tej temperaturi, tako da oligomerov pri 6,63 mL ni bilo več zaznati v reakcijski zmesi je 15 minut. Pri krajših reakcijskih časih razgradnje PA 1010 sem s HPLC potrdil prisotnost oligomerov, kar je razvidno iz Slike 4.7, ki prikazuje povečano del kromatogramov, kjer se eluira oligomer, verjetno dimer. Višjih oligomerov v reakcijskih zmesih nismo opazili, zaradi slabše topnosti z naraščajočo stopnjo oligomerizacije.



Slika 4.7: Povečano območje kromatogramov s signalom za oligomer pri 6,63 mL.

Tabela 4.3: Rezultati meritev HPLC na C18 reverzno-fazni koloni.

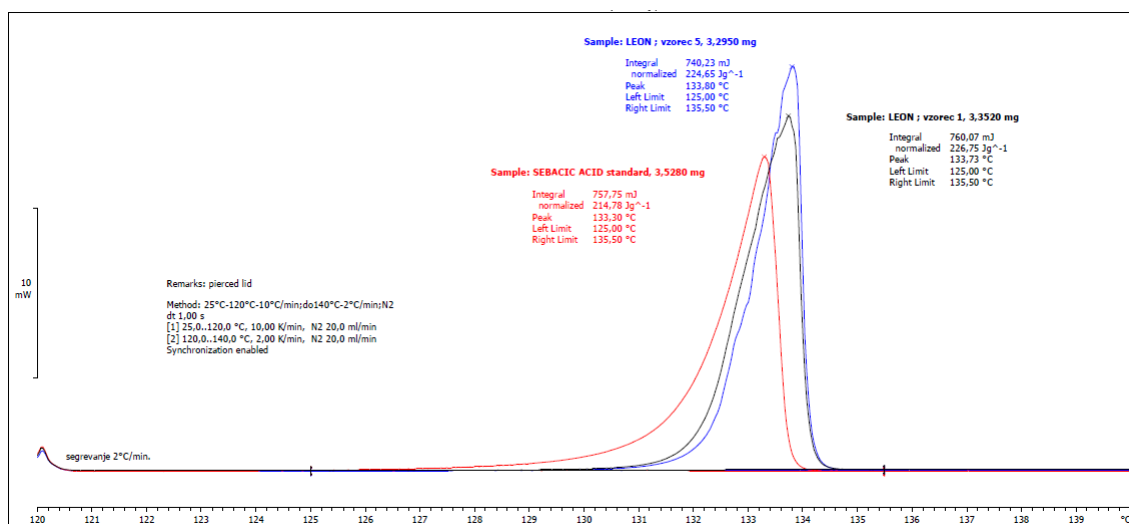
Temperatura [°C]	Čas razgradnje [min]	Ploščina signala za oligomer pri 6,63 mL
180	10	3.86
180	20	2.36
180	25	0.33
180	30	0.13
180	40	-
200	7,5	0.80
200	10	0.23
200	15	-
200	17	-

Rezultati HPLC metode potrjujejo rezultate ^1H NMR meritev. Z naraščajočim časom razgradnje PA 1010 intenziteta signala, ki je značilen za oligomer upada (Tabela 4.3). Iz tabele 4.3 lahko vidimo, da se PA 1010 razgradi do monomerov v 40 minutah pri temperaturi 180 °C in v 15 minutah pri temperaturi 200 °C. Pri krajših reakcijskih časih velik del vzorca ni bil topen, ker višji oligomeri niso topni, poleg tega se med reakcijo granule vzorca sploh niso v celoti raztopile.

4.2 Izolacija monomerov in določitev njihove čistosti

Čistost monomerov je bila določena z ^1H NMR, DSC tehniko in HPLC metodo z uporabo kolone s kombinirano stacionarno fazo. Po razgradnji je bila sebacinska kislina bela oborina, slabo topna v vodi, sol diamina pa je bila v kisli vodi raztopljen. Zmes obeh monomerov sem ločil z nučiranjem.

Oborino sebacinske kisline na nuči sem s trikratno prekrizalizacijo v vodi očistil, da bi odstranil sledove soli diamina. Monomer sebacinske kisline sem do suhega posušil in s tehniko DSC določili tališče. Dobljene rezultate sem primerjal s standardom sebacinske kisline.

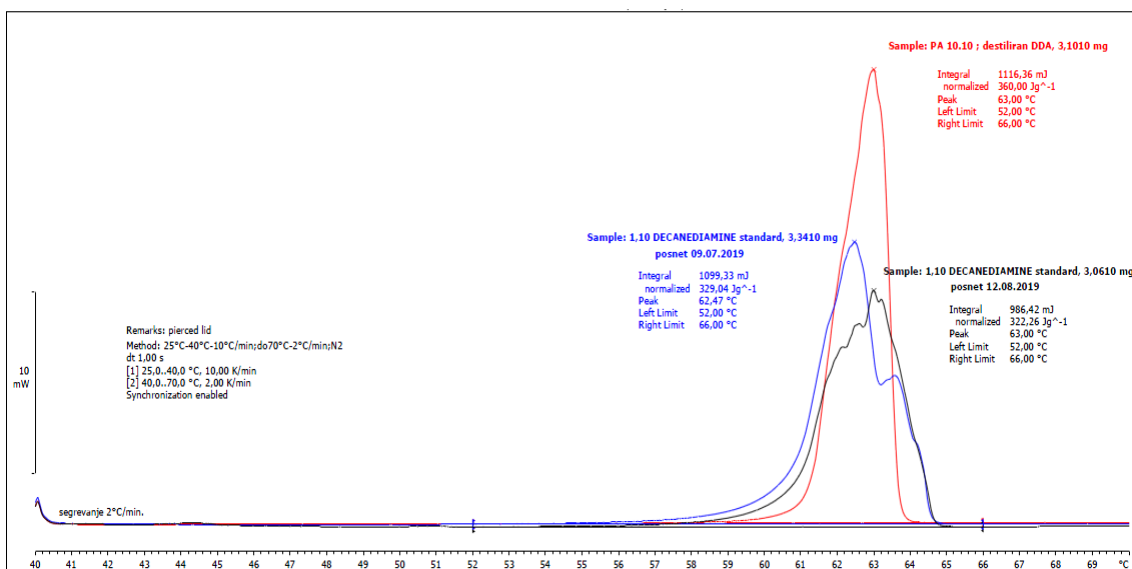


Slika 4.8: DSC krivulje prvega segrevanja za vzorce reciklirane sebacinske kisline in komercialne sebacinske kisline, s katerimi sem določil čistost recikliranih monomerov.

Rezultati DSC meritev (Slika 4.8) kažejo, da so tališča recikliranih vzorcev sebacinske kisline primerljiva s tališčem komercialne sebacinske kisline, ki mi je služila kot standard. Nekoliko višji tališči vzorcev reciklirane sebacinske kisline pripisujemo manjši vsebnosti vlage v produktu kot v standardu. Rezultati kažejo visoko čistost monomera, saj so tališča v skladu s specificiranim tališčem sebacinske kisline, to je od 131 °C do 134,5 °C. Visoko čistost vzorcev reciklirane sebacinske kisline kažejo tudi njihovi ^1H NMR spektri in HPLC kromatogrami, kjer v spektrih in kromatogramih nisem opazil nobenih signalov oziroma vrhov, ki bi pripadali diaminu ali drugim nečistočam v recikliranih vzorcih sebacinske kisline.

1,10–diaminodekan v obliki soli dihidroklorida je v kisli vodi topen. Da sem izoliral čisti monomer 1,10–diaminodekan sem raztopino najprej nevtraliziral do pH nad 11 z močno bazo, NaOH. V bazičnem mediju se je iz raztopine začel izločati diamin. Največ se ga je izločilo v zelo bazičnih pogojih, ko je bila ocenjena vrednost pH z lističi 14.

Zmes je po dodani bazi postala zelo viskozna. Ker je v vodni raztopini, zaradi nevtralizacije HCl, raztopljena dobro topna NaCl sol in presežek NaOH ter delno tudi 1,10-diaminodekan sem diamin iz raztopine izoliral z vakuumsko destilacijo. Destilacijo sem pričel pri temperaturi 130 °C in tlaku 35 mbar ter postopoma poviševal temperaturo do 170 °C. Po končani destilaciji sem 1,10-diaminodekanu izmeril tališče, ter ga primerjal s tališčem standarda. Dobljeni rezultati tališč so primerljivi, saj so vsa izmerjena tališča pri vrhu ~63 °C. Tudi ¹H NMR spektri in HPLC kromatogrami recikliranih diaminov ne kažejo prisotnosti sebacinske kisline ali drugih primesi oziroma nečistoč. Destilacija kot postopek izolacije deamina je bila izbrana zaradi veliko nižjega vrelišča diamina (140 °C pri 12 mm Hg) od sebacinske kisline (294,4 °C pri 100 mm Hg) in NaCl, ki pri izbranih pogojih ne destilira.



Slika 4.9: DSC krivulje prvega segrevanja za 1,10–diaminodekan standard (moder) in dva reciklirana monomera (rdeč in črn). Z DSC sem določil tališča vzorcev in iz tališč sklepal na čistost recikliranih monomerov.

Izkoristki reakcij so bili izračunani glede na teoretično vsebnost monomerov v natehti PA 1010 za razgradnjo. Pri sebacinski kislini so izkoristki zelo visoki (~95,2), glavne izgube so predstavljali ostanki pri rokovanju s steklovino in izgube zaradi delne topnosti sebacinske kisline v vodi. Izkoristek pri 1,10-diaminodekanu je nižji od teoretičnega zaradi samega procesa vakuumске destilacije, kjer sem veliko diamina izgubil, ker se je oboril na stenah aparature takoj, ko je bila temperatura nižja od temperature destilacije.

Tabela 4.4: Izkoristki po izolaciji in čiščenju recikliranih monomerov iz PA 1010.

	Izkoristek [%]
Sebacinska kislina	95
1,10-diaminodekan	58

5 Zaključek

Poliamidi predstavljajo pomemben del komercialnih polimerov in imajo širok spekter uporabe na različnih področjih. Poznamo več vrst poliamidov, eden izmed njih je bioosnovan PA 1010, ki ga pridelujemo iz naravnih surovin. V tem delu sem optimiziral pogoje za hidrolizo PA 1010 pod vplivom mikrovalov, saj je recikliranje z uporabo kemijskega procesa učinkovit način za razgradnjo PA 1010 v osnovna gradnika monomera. Uporaba mikrovalov kot grelni vir se je tudi izkazala za učinkovito, saj mikrovalovi omogočajo hitro segrevanje, krajše reakcijske čase, ob odsotnosti stranskih reakcij.

Namen diplomskega dela je bila optimizacija reakcije hidrolize PA 1010 z uporabo mikrovalov. S tako reakcijo lahko popolnoma razgradimo PA 1010 v monomere, iz katerih je bil PA 1010 sintetiziran. Vzorec poliamida 1010 sem depolimeriziral pri različnih reakcijskih pogojih s kislinsko (HCl) hidrolizo. Primerjal sem rezultate reakcij pri različnih molskih razmerjih med amidnimi skupinami poliamida in HCl ter pri različnih temperaturah reakcije in reakcijskih časih. Uspešnost reakcij oziroma stopnjo razgradnje PA 1010 sem spremljal z ^1H NMR spektroskopijo in HPLC kromatografijo. Po končani reakciji sem zmes monomerov ločil in izolirane monomere očistil. Sebacinsko kislino sem čistil s prekristalizacijo, 1,10 – diaminodekan pa sem destiliral. Čistost recikliranih monomerov sem določil z ^1H NMR, HPLC in DSC.

Iz dobljenih rezultatov sem ocenil pogoje, pri katerih PA 1010 lahko popolnoma razgradimo v sestavne monomere. Pri tem sem z ^1H NMR in HPLC spremljal prisotnost oligomerov v reakcijskih zmesih. Najhitreje je reakcija hidrolize PA 1010 potekla pri temperaturah blizu njegovega tališča, ki sem ga določil s tehniko DSC. Popolno razgradnjo PA 1010 sem dosegel pri 200 °C v 15 minutah, za reakcijo pa sem porabil 8 mL 5,54 M HCl in 3 g PA 1010. Pri enakih eksperimentalnih pogojih, vendar pri temperaturi 180 °C, je bil potreben reakcijski čas za popolno razgradnjo PA 1010 40 minut. Če sem uporabil manj HCl (8 mL 3,32 M HCl) je bil čas reakcije potreben za popolno pretvorbo amidnih skupin pri 190 °C, 60 minut.

Iz rezultatov hidrolize PA 1010 sem izvedel, da je pri nižji reakcijski temperaturi in pri uporabi nižje koncentracije HCl (manj HCl na amidno vez) potrebno znatno podaljšati čas, da PA 1010 popolnoma razgradimo v sestavne monomere.

Izkoristek reakcije po razgradnji je bil visok za sebacinsko kislino in nekoliko nižji za 1,10-diaminodekan. Za boljši izkoristek slednjega bi moral za destilacijo uporabiti primernejšo destilacijsko aparaturo.

6 Literatura

- [1] R. Singh, R. Kumar, N. Ranjan, R. Penna, F. Fraternali: On the recyclability of polyamide for sustainable composite structures in civil engineering. *Compos. Struct.*, **2018**, 184, 704-713.
- [2] Y. Chen, Q. Wang: Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen-phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91(9), 2003-2013.
- [3] D. B. Patil, S. V. Madhamshettiwar: Kinetics and Thermodynamic Studies of Depolymerization of Nylon Waste by Hydrolysis Reaction. *Journal of Applied Chemistry*. **2014**, 8 strani.
- [4] M. S. Wang, J. C. Huang: Nylon 1010 Properties and Applications. *Journal of polymer Engineering*, **1994**, 13, 155-174.
- [5] L.W. McKeen: Polyamides (Nylons). V: Film Properties of Plastics and Elastomers. 3. izdaja., Elsevier, 2012, 157-188.
- [6] R. Beerthuis, G. Rothenberg, N. Raveendran Shiju: Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and ϵ -caprolactam starting from biorenewables. *Green Chemistry*. **2015**, 17, 1341-1361
- [7] Zhang Zhenmin: *Process for producing adipic acid and hexanediamine by depolymerization of nylon-66*, CN patent 1611477A, 2003.
- [8] A. K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal: Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, **2002**, 10, 19-26.
- [9] R. Beerthuis, G. Rothenberg, N. Raveendran Shiju: Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and ϵ -caprolactam starting from biorenewables. *Green Chemistry*, **2015**, 17, 1341-1361.
- [10] M. Feldman, J. Fuchs: Injection Molding of Bio-Based Plastics, Polymers and Composites. V: Specialized Injection Molding Techniques. Kassel: Universität 2016, 211-237.
- [11] C. E. Carraher Jr.: Synthesis of Caprolactam and Nylon 6. *Journal of Chemical Education*, **1978**, 55, 51-52.
- [12] K.V. Datye: Recycling processes and products in nylon 6 fibre industry. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. **1991**, 46-51.

- [13] R. Owolabi, M. A. Usman, E. N. Onoh: Ricinoleic acid methyl ester (rame): Synthesis, characterization and determination of optimum process parameters. *Anadolu University Journal of Science and Technology*, **2016**, 18, 262-274.
- [14] A. Kausar: Polyamide 1010/Polythioamide blend reinforced with graphene nanoplatelet for automotive part application. *Advances in materials science*, **2017**, 17, 24-36.
- [15] M. Kyulavska, N. Toncheva-Moncheva, J. Rydz: Biobased Polyamide Ecomaterials and Their Susceptibility to Biodegradation. Handbook of Ecomaterials., Švica, Springer, Cham 2017, 2901-2934.
- [16] S. Sinnwell, H. Ritter: Recent Advances in Microwave-Assisted Polymer Synthesis. *Australian Journal of Chemistry*, **2007**, 60(10), 729-743.
- [17] N. D. Pingale, S.R. Shukla: Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste. *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 2695-2700.
- [18] R. Hoogenboom, U. S. Schubert: Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2007, 368-386.
- [19] U. Klun, A. Kržan: Rapid microwave induced depolymerization of polyamide-6. *Polymer*, **2000**, 4361-4365.
- [20] U. Seeliger, W. F. Mueller, F. Heimann, G. Huber, Wolfgang Habeermann, H. Voss, H. Siegel: *Simultaneous production of dicarboxylic acids and diamines by splitting poyamides into their mmonomeric constituents*, US patent, 6140428A.
- [21] A. Kamimura, K. Kaiso, S. Yamamoto: Efficient depolymerization methods of polyamides in supercritical alcohols and ionic liquids: *Organic Letters*, **2007**, 9, 233-237.
- [22] W. F. Berkowitz: Acid Hydrolysis of Nylon 66: *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47 (7), 536.
- [23] Bruce M. Miller: *Nylon Hydrolysis*, US patent 2840606, 1958.