



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗΣ
ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φιλippώνη Σοφία

Αθήνα 2013

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ ΒΟΥΓΓΙΟΥΚΑ (ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΕΜΠ)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε από τη φοιτήτρια Φιλιπώνη Σοφία της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014. Το εργαστηριακό σκέλος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, υπό την επίβλεψη της Δρ. Σταματίνας Βουγιούκα, Λέκτορα Ε.Μ.Π, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την συνεργασία, το αμείωτο ενδιαφέρον, την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου προσέφερε, οι οποίες αποδείχτηκαν ανεκτίμητες καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας μου. Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στον καθηγητή κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη τόσο για την εμπιστοσύνη όσο και για την υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τόπακα, Λέκτορα Ε.Μ.Π, ως μέλος της επιτροπής, για το χρόνο που διέθεσε για την ανάγνωση της διπλωματικής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στην κα Γεωργουσοπούλου Ιωάννα - Νεκταρία, υποψήφια διδάκτορα με την οποία ανέπτυξα μια πολύτιμη συνεργασία χάρη στο ενδιαφέρον και την συμπαράσταση που μου παρείχε τόσο κατά τη διεκπεραίωση της πειραματικής μου μελέτης όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας μου. Ευχαριστώ επίσης τους υποψήφιους διδάκτορες Αλίκη Δούκα, Στέλλα Παλκοπούλου, Μαριάννα Τριάντου, Θάνο Πορφύρη, καθώς επίσης και τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, Ι.Δ.Α.Χ, για τη στήριξη και την προθυμία τους για βοήθεια και συμβουλές όσον αφορά στον εργαστηριακό χώρο.

Ευχαριστίες θα ήθελα ακόμη να αποδώσω στους συμφοιτητές μου οι οποίοι πραγματοποίησαν παράλληλα τις διπλωματικές τους εργασίες στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Αδάμη Γεώργιο, Διαμάντη Παναγιώτα – Χριστίνα, Θεοδώρου Παναγιώτη, Κοντολέττα Ευγενία και Παππά Ζωή για τη συνεργασία και το φιλικό κλίμα που επικράτησε καθ' όλη την προσπάθειά μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την κατανόηση και την συμπαράσταση που μου προσέφεραν μέχρι και την ολοκλήρωση της μελέτης μου.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... i

ABSTRACT iii

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)2

1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πολυμερή	2
1.1.1 Ταξινόμηση αποικοδομήσιμων-βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	2
1.2 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS).....	3
1.2.1 Μέθοδοι σύνθεσης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα).....	4
1.2.1.1 Πολυμερισμός τήγματος δύο σταδίων, εστεροποίηση – πολυσυμπύκνωση.....	4
1.2.1.2 Άμεσος πολυμερισμός ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης.....	4
1.2.1.3 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας	5
1.2.1.4 Καταλυτική - ενζυμική σύνθεση του PBS	6
1.3 Ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα).....	6
1.3.1 Κρυσταλλική δομή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και συμπολυμερών	6
1.3.2 Θερμικές ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	7
1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα).....	11
1.4 Συμπολυμερή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) - Θερμικές και Μηχανικές ιδιότητες	13
1.5 Εφαρμογές, Τρόποι μεταβολής ιδιοτήτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και Προοπτικές για το μέλλον.....	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)19

2.1 Γήρανση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα).....	19
2.2 Υδρολυτική Αποικοδόμηση	19
2.3 Αποικοδόμηση σε συνθήκες περιβάλλοντος.....	27
2.4 Ενζυμική αποικοδόμηση	33
2.5 Θερμική αποικοδόμηση	37
2.6 Θερμομηχανική αποικοδόμηση	42
2.7 Θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση.....	47

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)50

3.2 Σκοπός.....	50
3.3 Πρώτες ύλες	50
3.4 Πειραματικές συνθήκες και πειραματική διαδικασία	51
3.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	53
3.5.1 Προσδιορισμός του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους και του οριακού αριθμού ιξώδους	53
3.5.1.1 Πειραματικός εξοπλισμός και αντιδραστήρια	56
3.5.1.2 Πειραματική διαδικασία ιξωδομετρίας.....	56
3.5.2 Προσδιορισμός των ακραίων καρβοξυλομάδων	57
3.5.2.1 Πειραματική διάταξη	57
3.5.2.2 Πειραματικός εξοπλισμός και αντιδραστήρια	58
3.5.2.3 Πειραματική διαδικασία	58
3.5.3 Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω Χρωματογραφίας Διαπερατότητας Πηκτής (GPC)	60
3.5.4 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).....	61
3.5.5 Χαρακτηρισμός της θερμικής σταθερότητας μέσω της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)67

4.1 Σκοπός.....	67
4.2 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) στο μοριακό βάρος.....	67
4.3 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) στις θερμικές ιδιότητες	78

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΕΚΤΑΣΕΙΣ95

5.1 Συμπεράσματα πειράματος γήρανσης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	95
5.2 Μελλοντικές προεκτάσεις	96

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....99

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται μια τάση αντικατάστασης των συμβατικών συνθετικών πολυμερών, με βιοδιασπώμενα πολυμερή, προκειμένου να περιοριστεί το πρόβλημα συσσώρευσης απορριμμάτων στο περιβάλλον. Ένα καινοτόμο βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές, το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες και πλεονεκτήματα ανταγωνιστικά των συμβατικών, όπως είναι οι πολυολεφίνες, είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), ο οποίος παράγεται μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης του ηλεκτρικού οξέος και της 1,4 βουτανодиόλης. Ο λόγος για τον οποίο το εν λόγω πολυμερές διεκδικεί ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο του ενδιαφέροντος της βιομηχανίας και της ερευνητικής κοινότητας είναι γιατί και τα δύο μονομερή από τα οποία προέρχεται μπορούν να παραχθούν από βιολογικές πρώτες ύλες.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της γήρανσης του PBS, δηλαδή της αποικοδόμησης του υλικού σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας, ενώ εξετάζεται και η επίδραση της σύστασής του στην εξέλιξη του φαινομένου. Η ανάγκη αυτή προκύπτει από την ευαισθησία ως προς την βιοαποικοδόμηση που έχει παρατηρηθεί για το συγκεκριμένο πολυμερές, τόσο κατά την αποθήκευση όσο και χρήση του. Πιο αναλυτικά, εξετάστηκαν τρεις ποιότητες PBS: η πρώτη ήταν PBS πετροχημικής προέλευσης και είναι εμπορικό δείγμα, το οποίο στην παρούσα εργασία αναφέρεται ως PBI001, ενώ η δεύτερη ήταν PBS προερχόμενο από ηλεκτρικό οξύ βιολογικής προελεύσεως (PBSb). Τέλος η τρίτη ποιότητα ήταν πετροχημικής προέλευσης PBS το οποίο περιείχε πρόσθετο Irganox® 1010 σε περιεκτικότητα 0,15 wt% (PBS 13-014). Το συγκεκριμένο πρόσθετο αποτελεί ένα τυπικό σταθεροποιητή επεξεργασίας και ο στόχος ήταν να διερευνηθεί η επίδραση του στην υδρολυτική σταθερότητα του PBS.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι στις έντονες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 80 °C και 100% υγρασίας, το εμπορικό δείγμα PBI001 παρουσίασε μείωση του μοριακού βάρους κατά 92% μετά από 5 εβδομάδες, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, η οποία επιτάχυνε την υδρολυτική αποικοδόμηση του πολυμερούς. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και μέσω της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) όπου από τη δεύτερη εβδομάδα και μετά σημειώθηκε απότομη πτώση της ενθαλπίας τήξης (ΔH_f) και του σημείου τήξης (T_m) του δείγματος που φτάνουν το 34% και το 16% αντίστοιχα, στο τέλος της 6^{ης} εβδομάδας. Παράλληλα, σημειώθηκε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης (T_d), αλλά και μια υπολογίσιμη μείωση του βάρους του που άρχισε από τους 120 °C, μετά τη διεξαγωγή της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA). Σε ηπιότερες συνθήκες υδρόλυσης, των 37 °C και 100% υγρασίας μετά από 5 εβδομάδες, δεν σημειώθηκε τόσο έντονη αποικοδόμηση, ούτε στην περίπτωση του PBI001 αλλά ούτε και σε εκείνη του PBSb, ενώ η μετατόπιση της T_d σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με εκείνες των παρθένων ήταν της τάξης του 0,6% και 0,05% αντίστοιχα. Επίσης, υπό συνθήκες 60 °C

και 70% υγρασίας παρατηρήθηκε εντονότερη αποικοδόμηση του PBSb σε σχέση με το PBI001 γεγονός που μπορεί να αποδοθεί και στην ανομοιομορφία του πρώτου λόγω ακαθαρσιών. Τέλος, η ενσωμάτωση του σταθεροποιητή επεξεργασίας Irganox® 1010 στο PBS13014 στις προαναφερθείσες συνθήκες οδήγησε επίσης σε εντονότερη αποικοδόμηση σε σχέση με το PBI001, γεγονός που έκανε εμφανή την καταλυτική δράση του προσθέτου στη διαδικασία της υδρόλυσης.

Σαν επίλογος, προτείνεται η περαιτέρω μελέτη της γήρανσης του PBS, με τη χρήση αντι-υδρολυτικών παραγόντων, η ανακύκλωση των αποικοδομημένων δειγμάτων με την τεχνολογία του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP), ο καθαρισμός του PBSb και η εκ νέου μελέτη του καθώς επίσης και η διεξαγωγή της μεθόδου Ανάλυσης Ευαισθησίας.

ABSTRACT

In recent years, there is a growing tendency of replacing the conventional synthetic polymers with biodegradable polymers in order to alleviate the problem of accumulation of waste in the environment. A novel biodegradable polymer, which presents properties and advantages competitive to other conventional polymers, such as polyolefins, is poly(butylene succinate) (PBS), which is produced via a condensation reaction between the succinic acid and 1,4 butanediol in the presence of titanium catalysts mainly. The increasing share of interest of the industry and the research community is attributed to the fact that both of its monomers can be produced by renewable raw materials.

The purpose of the present thesis is the study of PBS ageing i.e. the degradation of the material in an environment of controlled temperature and humidity, along with the examination of its composition effect upon the hydrolysis progress. This need arises from the observed susceptibility of the biopolymer to hydrolysis both in ambient and in desiccated environment. More specifically, three PBS grades were tested: the first one was fossil-based PBS and is a commercial sample which in this thesis is named as PBI001, while the second one is PBS derived from bio-based succinic acid (PBSb). Finally, the third grade was fossil-based PBS containing 0,15 wt% Irganox 1010 additive (PBS 13014).

From the analysis performed it was observed that, under severe conditions of hydrolytic degradation i.e. at 80 °C and 100% humidity, the commercial sample PBI001 presented a decrease in molecular weight by 92%, after 5 weeks, due to the applied high temperature which accelerated the degradation of the polymer. This result was confirmed additionally by the results of the Differential Scanning Calorimetry method (DSC), which showed a sharp drop from the 2nd week onwards, in enthalpy of fusion (ΔH_f) and melting point (T_m) of the sample reaching 34% and 16% respectively, at the end of the 6th week. At the same time, a significant reduction in the thermal degradation temperature (T_d) along with a considerable weight decrease starting from 120 °C were observed, after performing the Thermogravimetric Analysis method (TGA). In the milder hydrolysis conditions of 37 °C and 100% humidity after 5 weeks neither in the case of PBI001 nor in that of PBSb, any intense degradation was observed, while the reduction of T_d was not higher than 0,6% and 0,05% the virgin's T_d , respectively. Furthermore, under conditions of 60 °C and 70% humidity, the intensified degradation of PBSb compared to the one of PBI001 was evidenced, which can be attributed to the non-uniformity of the first material due to impurities. Finally, the incorporation of the processing stabilizer Irganox® 1010 in PBS in the aforementioned conditions led to a pronounced degradation compared to PBI001, fact which showed the catalytic action of the additive in the process of hydrolysis.

In conclusion, further investigation of PBS ageing in the presence of anti-hydrolytic agents, is regarded as necessary. The establishment of a purification process in the case of PBSb, so as to have a uniform starting material, as well as the conduction of Sensitivity Analysis could be useful. Finally, an interesting approach would be also to examine the recycling of the physically aged PBS grades via Solid State Polymerization technology.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα πολυμερή και τα πλαστικά βρίσκουν ένα ευρύ πλήθος εφαρμογών στις μέρες μας όπως στη συσκευασία, σε έπιπλα, σε σκεύη καθημερινής χρήσης και στη βιομηχανία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι εμφανίζουν πλεονεκτήματα όπως είναι το χαμηλό κόστος, το μικρό βάρος, η δυνατότητα επιλογής χρώματος ή ακόμα και διαφάνειας, η αντοχή, η μη διαπερατότητα από το νερό ή από αέρια, η στεγανοποίηση και η δυνατότητα εκτύπωσης της επιφάνειάς τους.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα όμως των πλαστικών έχουν οδηγήσει στην εντατικοποίηση της χρήσης τους, με αποτέλεσμα τη δυσκολία διαχείρισης των απορριμμάτων και κατ' επέκταση τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό, αναπτύσσεται μία τάση αντικατάστασης των συμβατικών συνθετικών πολυμερών, με βιοδιασπώμενα πολυμερή. Η ανάπτυξη των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών για εφαρμογές όπως είναι η συσκευασία, τα είδη υγιεινής, οι γεωργικές χρήσεις, κ.λ.π., είναι ένας τρόπος περιορισμού του προβλήματος της συσσώρευσης πλαστικών απορριμμάτων.

Η βιοδιάσπαση ή βιοαποικοδόμηση (biodegradation) είναι μια φυσική διεργασία κατά την οποία οι οργανικές χημικές ουσίες μετατρέπονται σε απλούστερα συστατικά, ανοργανοποιούνται και αναδιανέμονται μέσα από τους στοιχειακούς κύκλους, όπως τον κύκλο του άνθρακα, του αζώτου και του θείου. Η βιοδιάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί εντός της βιόσφαιρας καθώς οι μικροοργανισμοί κατέχουν τον κυρίαρχο ρόλο στην διαδικασία.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (biodegradable polymers) παρασκευάζονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή πετροχημικές πρώτες ύλες, έχουν ικανοποιητικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, παραπλήσιες με αυτές των συμβατικών πλαστικών και το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω ενζυμικής ή χημικής υδρόλυσης κατά την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Κατά την βιοαποικοδόμηση λοιπόν, αρχικά αλλοιώνονται οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, δηλαδή πραγματοποιείται αποχρωματισμός και θρυμματισμός του υλικού. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η τελική μετατροπή των πλαστικών θραυσμάτων, αφού έχουν διασπαστεί σε μοριακό μέγεθος, σε CO₂, νερό και βιομάζα υπό αερόβιες συνθήκες ή CH₄, CO₂ και βιομάζα υπό αναερόβιες συνθήκες [1, 2].

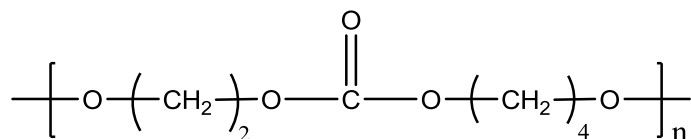
1.1.1 Ταξινόμηση αποικοδομήσιμων-βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να διακριθούν σε φυσικής προέλευσης (naturally occurring) και σε συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers). Η ταξινόμηση γίνεται με βάση τις πρώτες ύλες από τις οποίες δημιουργούνται, οι οποίες μπορούν να είναι είτε ανανεώσιμες είτε πετροχημικής προελεύσεως. Όσον αφορά στα πολυμερή φυσικής προέλευσης, μπορούν

να κατηγοριοποιηθούν σε πολυσακχαρίτες όπως είναι π.χ. το άμυλο, η χιτίνη, η κυτταρίνη, η πηκτίνη κ.λ.π. σε πρωτεΐνες όπως είναι τα πολυϊσοπρένια, τα πολυνουκλεοτίδια, η λιγνίνη και πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς μέσω ζυμώσεων, τα πολυυδροξυαλκανικά (PHAs). Από την άλλη, τα συνθετικά ή «τεχνητά» πολυμερή διακρίνονται στα θερμοπλαστικά, στα θερμοσκληρυνόμενα και στα ελαστομερή, και μπορούν να παρασκευαστούν από φυσικά αλλά και από πετροχημικής προελεύσεως μονομερή. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες αποτελούν ένα παράδειγμα και παράγονται μέσω της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης ενός αλειφατικού διοξέος και μιας αλειφατικής διόλης ή μέσω του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization) των λακτόνων και των λακτιδίων. Παράδειγμα συνθετικού πολυμερούς φυσικής προέλευσης είναι το πολύ(γαλακτικό) οξύ (PLA), ενώ τυπικά συνθετικά πολυμερή πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυ(καπρολακτόνη) (PCL), ο πολυ(ηλεκτρικός) βουτυλεστέρας (PBS) και τα συμπολυμερή αυτών [2, 3, 4].

1.2 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS)

Ο πολυ(ηλεκτρικός) βουτυλεστέρας (PBS), είναι ένας γραμμικός αλειφατικός πολυεστέρας με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και βιοαποικοδομησιμότητα, η μοριακή δομή του οποίου παριστάνεται στην Εικόνα 1.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 1.1: Μοριακή δομή του πολυ(ηλεκτρικού) βουτυλεστέρα [5]

Οι πρώτοι που εργάστηκαν πάνω στη σύνθεση του PBS και άλλων αλειφατικών πολυεστέρων ήταν οι Carothers et al. [5] (1931). Όμως λόγω των ανεπαρκών συνθηκών συμπύκνωσης, το παραγόμενο PBS ήταν χαμηλού μοριακού βάρους, μικρότερου από 5000, με μη ικανοποιητική μηχανική αντοχή και με μεγάλη ψαθυρότητα. Ακολούθως, οι Takiyama et al. [6] ασχολήθηκαν για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, από το 1980, με την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης κορεσμένων και ακόρεστων αρωματικών και αλειφατικών πολυεστέρων για την παραγωγή θερμοσκληρυνόμενων ή ευαίσθητων σε πίεση, κολλών. Αρχικά, παρήγαγαν βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες σε πιλοτική κλίμακα και το 1990 κατάφεραν με τη βοήθεια καταλυτών και αντίδρασης επέκτασης πολυμερικής αλυσίδας να αυξήσουν το μοριακό τους βάρος σε πάνω από 5000. Το 1993, πρώτη η εταιρεία Showa Denko K.K παρήγαγε PBS με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, υπό την εμπορική ονομασία Bionolle. Το τελικό αυτό προϊόν είχε μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) μεταξύ 20000 και 200000 και μέσου-βάρους μοριακό βάρος (\overline{M}_w) μεταξύ 40000 και 1000000.

Η σύνθεση του Bionolle γίνεται με τεχνική τήγματος, ακολουθούμενου από επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας με τη βοήθεια του δισοκυανικού εστέρα, προκειμένου να αυξηθεί το

μοριακό βάρος. Το Bionolle είναι ιδιαίτερα επιδεκτικό στην επεξεργασία και ενδείκνυται για εφαρμογές στον τομέα της ένδυσης αλλά και των πλαστικών όπως είναι η παραγωγή φιλμ ή σύνθετων φιλμ, φύλλων, αφρώδων πολυμερικών μορφών και λαμιναρισμένων χαρτιών καθώς και για προϊόντα που παράγονται με την τεχνική της έγχυσης. Άλλες εφαρμογές του Bionolle είναι στο χώρο της γεωπονικής, της δασοκομίας, του κατασκευαστικού τομέα καθώς και σε άλλα πεδία στα οποία η ανάκτηση και η ανακύκλωση των υλικών μετά από τη χρήση τους είναι δυσχερής. Παρ' όλα αυτά, το PBS που έχει υποστεί επιμήκυνση αλυσίδας, αντενδείκνυται για εφαρμογές στο χώρο της ιατρικής, της προσωπικής φροντίδας, των καλλυντικών, της συσκευασίας τροφίμων, κλπ., δηλαδή σε πεδία στα οποία η βιοσυμβατότητα παίζει καίριο ρόλο [5, 6].

Από τα παραπάνω, αναδύεται το συμπέρασμα ότι καθίσταται επιτακτική ανάγκη, η σύνθεση PBS υψηλού μοριακού βάρους, με τις ίδιες ακριβώς φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, αλλά με ενισχυμένη βιοαποικοδομησιμότητα και βιο-ασφάλεια, σε σχέση με το PBS το οποίο υφίσταται επιμήκυνση αλυσίδας. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού λοιπόν, χρησιμοποιείται η μέθοδος του «άμεσου πολυμερισμού τήγματος» [5].

1.2.1 Μέθοδοι σύνθεσης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

1.2.1.1 Πολυμερισμός τήγματος δύο σταδίων, εστεροποίηση – πολυσυμπύκνωση

Κατά τη μέθοδο αυτή, η σύνθεση του PBS ακολουθεί δύο στάδια: την αντίδραση εστεροποίησης και την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης (ή μετεστεροποίηση). Διεξάγεται πολυμερισμός τήγματος με πρώτες ύλες το ηλεκτρικό οξύ και την 1,4 βουτανοδιόλη, αντίδραση που μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, είτε με περίσσεια της 1,4 βουτανοδιόλης, που δεν πρέπει να ξεπερνά το 10%, παρουσία καταλυτών τιτανίων όπως το τετραβουτυλοτιτανικό ($Ti(OC_4H_9)_4$) ή το τετραϊσοπροπυλοτιτανικό ($C_{12}H_{28}O_4Ti$). Πριν την έναρξη της αντίδρασης, φέρεται στον αντιδραστήρα άζωτο, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας και να αποφευχθούν φαινόμενα οξειδωσης κατά την εστεροποίηση, ενώ στη συνέχεια το σύστημα θερμαίνεται σε θερμοκρασία της τάξεως των 150 με 190 °C, υπό ανάδευση. Μετά την απομάκρυνση της παραγόμενης μεθανόλης και του νερού, μέσω κλασματικής απόσταξης, ακολουθεί η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία (~200 °C) και υπό την επίδραση κενού. Σημειώνεται ότι η εφαρμογή κενού παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού από την αντίδραση αλλά και στον πολυμερισμό τυχόν ολιγομερών. Το PBS που προκύπτει τελικά από τον πολυμερισμό δύο σταδίων έχει μέσου αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n ύψους 59500 και μέσου βάρους μοριακό βάρος \overline{M}_w ύψους 104100 [5].

1.2.1.2 Άμεσος πολυμερισμός ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης

Ο άμεσος πολυμερισμός ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης προκειμένου να γίνει σύνθεση του PBS, μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους: τον άμεσο πολυμερισμό τήγματος (direct melt polymerization) και τον άμεσο πολυμερισμό διαλύματος (direct solution

polymerization). Κατά τη μέθοδο του άμεσου πολυμερισμού τήγματος η σύνθεση του PBS πραγματοποιείται χωρίς να ακολουθεί στάδιο επέκτασης της πολυμερικής αλυσίδας καθώς μπορεί να παραχθεί PBS υψηλού μοριακού βάρους, και είναι πιο απλός και οικονομικός από τον άμεσο πολυμερισμό διαλύματος.

Όσον αφορά στη μέθοδο τον άμεσου πολυμερισμού τήγματος ακολουθούνται δύο βήματα: αρχικά, λαμβάνει χώρα αντίδραση εστεροποίησης στη θερμοκρασιακή περιοχή των 150 – 200 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση ή επιβολή χαμηλού κενού, ενώ στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, η θερμοκρασία αυξάνεται στην περιοχή των 220 - 240 °C και το κενό γίνεται υψηλότερο. Σημειώνεται ότι για την αποφυγή φαινομένων οξειδωσης και στις δύο αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, είναι απαραίτητη η αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας με άζωτο. Προκειμένου να ληφθεί PBS υψηλού μοριακού βάρους πρέπει να απομακρύνεται το νερό που παράγεται κατά το στάδιο της εστεροποίησης, ώστε να μην επηρεάζεται η ακόλουθη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης. Επιπλέον, η διεξαγωγή της αντίδρασης εστεροποίησης πρέπει να πραγματοποιείται στο σωστό εύρος θερμοκρασιών, ώστε αφενός ο ρυθμός της να είναι ικανοποιητικός, και αφετέρου να μην παράγεται μεγάλος αριθμός παραπροϊόντων. Μία ακόμη σημαντική παράμετρος που πρέπει να τηρείται για την εξασφάλιση υψηλού μοριακού βάρους του προϊόντος είναι η ύπαρξη αρκετά υψηλού κενού στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, προκειμένου να απομακρύνονται η σχηματιζόμενη βουτανοδιόλη και η προκύπτουσα μικρή ποσότητα νερού. Τέλος, σημειώνεται η δυνατότητα χρήσης κατάλληλων καταλυτών, ανθεκτικών στην υδρόλυση, προκειμένου να βελτιωθεί το μοριακό βάρος του πολυμερούς και να μειωθεί ο χρόνος αντίδρασης, ενώ ένας τρόπος περιορισμού της αποικοδόμησης κατά την πολυσυμπύκνωση και την επακόλουθη θερμική επεξεργασία, είναι η χρήση θερμικών σταθεροποιητών όπως είναι το πολυφωσφορικό οξύ.

Στη μέθοδο του άμεσου πολυμερισμού διαλύματος, τα αντιδρώντα ηλεκτρικό οξύ και βουτανοδιόλη, διαλύονται σε κάποιο διαλύτη, όπως είναι π.χ. το ξυλένιο ή το δεκαϋδροναφθαλένιο. Ο διαλύτης διευκολύνει την απομάκρυνση των προϊόντων μικρού μοριακού βάρους που σχηματίζονται κατά την αντίδραση εστεροποίησης και συμπύκνωσης με αποτέλεσμα την δυνατότητα διεξαγωγής της τελευταίας σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας αποφεύγεται μεν η πιθανότητα οξειδωσης, αυξάνεται δε ο χρόνος αντίδρασης. Και σε αυτή τη μέθοδο, προκειμένου να παραχθεί PBS υψηλού μοριακού βάρους, είναι δυνατή η χρήση κατάλληλων καταλυτών, όπως για παράδειγμα το SnCl_2 [5].

1.2.1.3 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας

Η επέκταση πολυμερικής αλυσίδας είναι ένας ακόμη τρόπος παραγωγής PBS υψηλού μοριακού βάρους και αποτελεί ένα επιπλέον βήμα μετά τον άμεσο πολυμερισμό τήγματος. Οι παράγοντες που συντελούν στην επέκταση της αλυσίδας ονομάζονται «επιμηκυντές» και έχουν λειτουργικά άκρα (functional groups) κατάλληλα για την περίπτωση του πολυεστέρα που επιλέγονται. Πιο συγκεκριμένα, οι οξαζολίνες και τα εποξείδια χρησιμοποιούνται για την επέκταση αλυσίδας πολυεστέρων με καρβοξυλικά άκρα (-COOH), ενώ οι ανυδρίτες για πολυεστέρες με υδροξυλικά άκρα (-OH). Ωστόσο, η ενσωμάτωση ενός επιμηκυντή αλυσίδας

στο πολυμερές μειώνει την βιοασφάλεια και επηρεάζει την βιοαποικοδομησιμότητα του παραλαμβανόμενου προϊόντος. Για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη μέθοδος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπως η συσκευασία στην περίπτωση που είναι σε άμεση επαφή με τρόφιμα [5].

1.2.1.4 Καταλυτική - ενζυμική σύνθεση του PBS

Όπως προαναφέρθηκε στον άμεσο πολυμερισμό, η σύνθεση του PBS μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση καταλυτών προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός διεξαγωγής της αντίδρασης αλλά και για την αποφυγή φαινομένων αποικοδόμησης κατά την όλη διαδικασία. Τυπικά παραδείγματα καταλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πολυσυμπύκνωση του PBS είναι τα $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO})_3$, $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$, ενώσεις τιτανίου και κασσίτερου καθώς και τετραβουτοξείδιο του τιτανίου ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) και ισοπροπόξυ-φωσφορικό οξύ του τιτανίου IV ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$). Εκτιμάται ότι ενώσεις τιτανίου, αντιμονίου και κασσίτερου, είναι οι πιο κατάλληλες ενώ μεταξύ αυτών το τετραβουτυλοτιτανικό και το ισοπροπόξυ-φωσφορικό οξύ του τιτανίου IV, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα. [5, 35, 36, 37, 38].

Όσον αφορά στη σύνθεση του PBS παρουσία λιπάσης, ως καταλύτη, είναι μια μέθοδος που μπορεί να διεξαχθεί υπό ήπιες συνθήκες χωρίς υπολειπόμενα μεταλλικά άλατα. Οι Azim et al. [34] μελέτησαν τη σύνθεση του PBS σε μονοφασικό σύστημα αποτελούμενο από τα αντιδρώντα ηλεκτρικό οξύ και 1,4 βουτανοδιόλη, ενώ χρησιμοποίησαν την B-λιπάση *Candida Antarctica* ως καταλύτη. Το παραγόμενο PBS μετά από πολυμερισμό 24 ωρών σε διφαινυλαιθέρα, σε θερμοκρασία 60, 70, 80, 90 °C είχε μέσου αριθμού μοριακού βάρους \overline{M}_n της τάξης των 2000, 4000, 8000 και 7000 αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει την εξάρτηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Το προκύπτον χαμηλό μοριακό βάρος, το οποίο αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου, οφείλεται στη διεξαγωγή της διαδικασίας καταβύθισης μετά την αντίδραση πολυμερισμού, η οποία διαρκεί 5-10 ώρες και εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη της αλυσίδας. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 80 °C στους 95 °C μπορεί να οδηγήσει στην διατήρηση του μονοφασικού συστήματος για 21 ώρες μετά και κατ' επέκταση στην παραγωγή PBS με μέσου αριθμού μοριακού βάρους (\overline{M}_n) ύψους 38000 [5].

1.3 Ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

1.3.1 Κρυσταλλική δομή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και συμπολυμερών

Το PBS είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας με μηχανισμό κρυστάλλωσης παρόμοιο με αυτόν του πολυαιθυλενίου. Το πάχος των φυλλιδίων των κρυστάλλων εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και η πάχυνσή τους προκύπτει κατά την ανόπτηση (annealing). Όταν η κρυστάλλωση πραγματοποιείται από τήγμα, το PBS σχηματίζει σφαιρουλίτες, το μέγεθος και η μορφολογία των οποίων επηρεάζονται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, οι σφαιρουλίτες

αποτελούνται από κυκλικές φωτεινές, γκρι και διπλοθλαστικές ζώνες, οι οποίες εξαφανίζονται με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και εμφανίζουν πτερυγοειδείς μορφές. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, το πάχος των κρυσταλλικών περιοχών αυξάνεται σταθερά ενώ το πάχος των άμορφων μειώνεται. Παρ' όλα αυτά ο βαθμός κρυσταλλικότητας μεταβάλλεται ελάχιστα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης [5].

Μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X, προσδιορίστηκαν δύο μορφές κρυστάλλων για το PBS, η μορφή α και η μορφή β. Η κρυσταλλική μορφή α εμφανίζεται όταν το PBS κρυσταλλώνεται από τήγμα, ενώ η κρυσταλλική μορφή β προκύπτει όταν το PBS βρίσκεται υπό μηχανική καταπόνηση. Η μορφή α μελετήθηκε από τους Ihn et al. [40] και ο κρύσταλλος είναι μονοκλινής με διαστάσεις $a=0.523\text{nm}$, $b=0.908\text{nm}$, $c=1.079\text{nm}$ και $\beta=124^\circ$. Οι Ichikawa et al. [41,42] πρότειναν πως ο κρύσταλλος β μορφής έχει διαστάσεις $a=0.584\text{nm}$, $b=0.832\text{nm}$, $c=1.186\text{nm}$ και $\beta=132^\circ$. Η μετάπτωση από τη μια μορφή στην άλλη πραγματοποιείται αμφίδρομα με την άσκηση και αφαίρεση μηχανικής καταπόνησης [5,8].

Η κρυσταλλική δομή των συμπολυμερών του PBS εξαρτάται από τη σύστασή τους. Πιο συγκεκριμένα, το συμπολυμερές του PBS με το τερεφθαλικό οξύ (PBST), επιδεικνύει παρόμοια κρυσταλλική δομή με αυτή του PBS, όταν το περιεχόμενο σε μονάδες τερεφθαλικού βουτυλεστέρα είναι χαμηλότερο από 30 % mol. Παράλληλα, παρουσιάζει παρεμφερή κρυσταλλική δομή με αυτή του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα) (PBT) όταν το περιεχόμενο σε μονάδες τερεφθαλικού βουτυλεστέρα είναι υψηλότερο του 40% mol. Με αντίστοιχο τρόπο μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή και άλλων συμπολυμερών του PBS όπως το συμπολυμερές του PBS με το αδιπικό οξύ, (PBSA) [5].

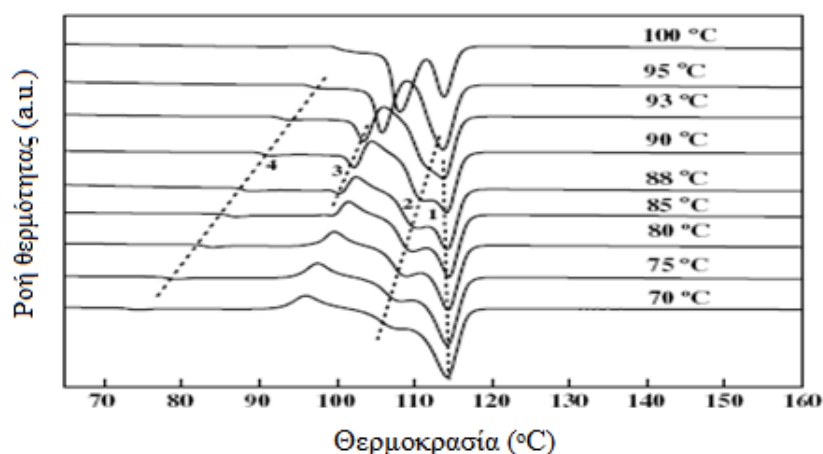
1.3.2 Θερμικές ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν το πεδίο εφαρμογών και την επιλογή του κατάλληλου τρόπου επεξεργασίας των ημικρυσταλλικών πολυμερών είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξης, το σημείο θερμικής αποικοδόμησης, η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης κλπ. Οι θερμικές παράμετροι μπορούν να καθοριστούν με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), κλπ. Το ομοπολυμερές του ημικρυσταλλικού PBS παρουσιάζει κορυφή τήξης (T_m) στην περιοχή των 112-116 °C, το οποίο εξαρτάται από το μοριακό βάρος και το «θερμικό ιστορικό» του δείγματος.

Το PBS, όπως και άλλα ημικρυσταλλικά πολυμερή, παρουσιάζει πολλαπλές κορυφές τήξης είτε η κρυστάλλωση πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά είτε μη ισοθερμοκρασιακά. Στην προσπάθειά τους να ερμηνεύσουν το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης, οι επιστήμονες ανέπτυξαν διάφορα μοντέλα. Ενδεικτικά αναφέρονται το μοντέλο της «τήξης-ανακρυστάλλωσης» κατά την θέρμανση του δείγματος, και η ύπαρξη «πληθυσμών» διαφορετικής θερμικής σταθερότητας.

Δεδομένου ότι το PBS έχει δυο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες, την μορφή α και τη μορφή β, η μετάπτωση από τη μια μορφή στην άλλη πραγματοποιείται αμφίδρομα με την άσκηση και αφαίρεση μηχανικής καταπόνησης. Για την μελέτη λοιπόν του φαινομένου εμφάνισης πολλαπλών κορυφών τήξης του PBS οι Wang et al [8] λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των Ichikawa et al. [41, 42] θεώρησαν την ύπαρξη ενός μόνο είδους κρυστάλλων στο PBS, αποκλείοντας την ταυτόχρονη ύπαρξη δυο μορφών ταυτοχρόνως. Συνεπώς απορρίφθηκε το ενδεχόμενο οι πολλαπλές κορυφές τήξης να οφείλονται σε διαφορετικές κρυσταλλικές διαμορφώσεις [8].

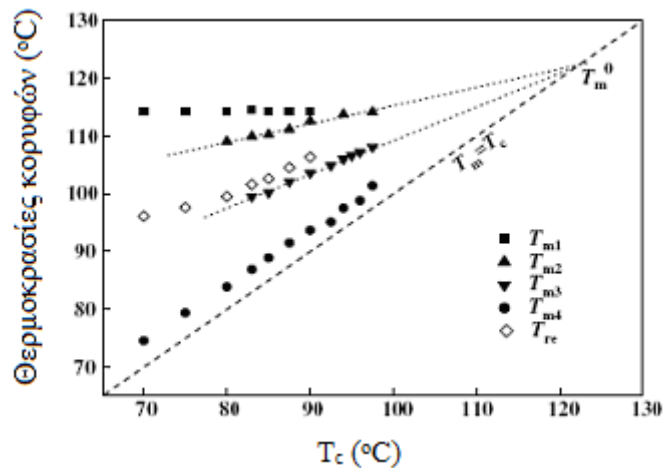
Προκειμένου λοιπόν να μελετηθούν διεξοδικά οι θερμικές ιδιότητες του PBS κατασκευάζονται καμπύλες DSC που προκύπτουν από την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση δειγμάτων του πολυμερούς σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα παρίστανται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10 °C/min. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [8]

Όπως φαίνεται από το γράφημα της Εικόνας 1.2, για ορισμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) μπορεί να προκύψουν τρεις (όταν η T_c είναι μεγαλύτερη από τους 95 °C ή μικρότερη από τους 75 °C) ή τέσσερις (όταν η T_c είναι ανάμεσα στους 80 και 93 °C) ενδόθερμες κορυφές και μια εξώθερμη κορυφή (όταν η T_c είναι μικρότερη από τους 93 °C). Στην παρούσα ανάλυση οι T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} αντιπροσωπεύουν τις κορυφές τήξης από τις υψηλές στις χαμηλές θερμοκρασίες και η T_{re} αντιπροσωπεύει την κορυφή κρυστάλλωσης μεταξύ των κορυφών T_{m2} και T_{m3} . Η μικρότερη κορυφή T_{m4} παρατηρείται σε όλες τις καμπύλες DSC και βρίσκεται 4-5 °C πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης [7]. Η κορυφή αυτή ονομάζεται «κορυφή ανόπτησης» (annealing peak) και αναφέρεται σε πολλά ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως το iPS, το PET, το PPS και το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο. Η T_{m3} εμφανίζεται μόνο για θερμοκρασία κρυστάλλωσης μεγαλύτερη των 80 °C και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται καθώς και το μέγεθος της κορυφής αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η T_{m2} εμφανίζεται σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης 70 °C και παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης όπως η T_{m3} . Η θέση της T_{m1} , η οποία

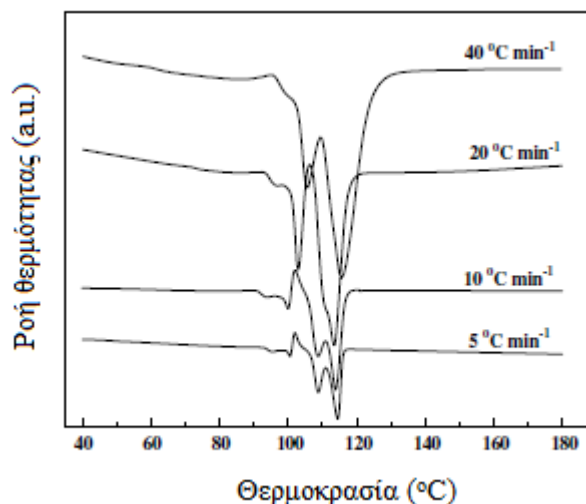
εμφανίζεται στην υψηλότερη θερμοκρασία μένει σχεδόν αμετάβλητη. Όταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι πάνω από 90 °C, τότε σταδιακά οι T_{m1} και T_{m2} συγχωνεύονται. Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παρουσιάζεται στο γράφημα της εικόνας 3 [8].



Εικόνα 1.3: Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c [8]

Σύμφωνα με την Εικόνα 1.3, οι T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} , T_{re} , εμφανίζονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όσο αυξάνει η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ η T_{m1} μένει πρακτικά σταθερή στους 114,6 °C [8].

Η πιθανότητα ισχύος του μηχανισμού «τήξης-ανακρυστάλλωσης» εξετάστηκε από τους Wang et al. [8] με θέρμανση δειγμάτων PBS που κρυσταλλώθηκαν από τήγμα στους 90 °C, για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης $T_c = 90$ °C επιλέχθηκε από τους ερευνητές καθώς σε αυτήν οι ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές είναι περισσότερο ευδιάκριτες. Οι καμπύλες DSC που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή παριστάνονται στην Εικόνα 1.4.

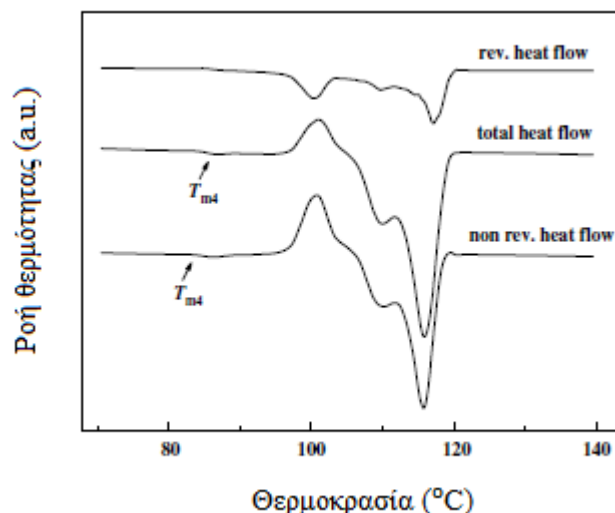


Εικόνα 1.4: Καμπύλες DSC δειγμάτων PBS που κρυσταλλώθηκαν από τήγμα στους 90 °C, για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. [8]

Από το παραπάνω γράφημα προκύπτει ότι αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης το μέγεθος της κορυφής T_{m3} αυξάνεται. Παράλληλα η T_{m2} προσεγγίζει συνεχώς την T_{m1} , μέχρι που οι δύο κορυφές συνδυάζονται, όταν ο ρυθμός θέρμανσης γίνει ίσος με 40 °C/min. Η αύξηση της ενθαλπίας τήξης που προκύπτει από το εμβαδόν της κορυφής T_{m3} και η συγχώνευση των κορυφών T_{m2} και T_{m1} , αυξανόμενου του ρυθμού θέρμανσης, επιβεβαιώνουν την ισχύ του μοντέλου «τήξης-ανακρυστάλλωσης» (melting and recrystallization model). Οι κρύσταλλοι που αντιστοιχούν στην κορυφή T_{m3} έλιωσαν και κρυσταλλώθηκαν εκ νέου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος, σχηματίζοντας πιο σταθερούς κρυστάλλους. Έτσι οι τρεις κορυφές τήξης T_{m1} , T_{m2} και T_{m3} αποδίδονται στην ύπαρξη δυο διαφορετικών ειδών φυλλιδίων (lamellae) με διαφορετική θερμική σταθερότητα (T_{m1} και T_{m2}) και στην ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση (T_{m3}) [8].

Το παραπάνω συμπέρασμα μπορεί να επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα της MDSC ανάλυσης. Κατά την ανάλυση εφαρμόζεται μια «θερμική ταλάντωση» (sinusoidal thermal oscillation) στη διάρκεια ενός κύκλου ψύξης-θέρμανσης DSC. Έτσι η συνολική ροή θερμότητας, όπως απαιτείται από τη συμβατική μέθοδο DSC, διαιρείται σε δύο τμήματα. Το πρώτο είναι το αντιστρεπτό, που σχετίζεται με τη θερμοχωρητικότητα και το δεύτερο είναι το μη αντιστρεπτό, που σχετίζεται με τη μελέτη της κινητικής. Έτσι, τα σήματα που αντιστοιχούν σε εξώθερμο φαινόμενο μπορούν να ανιχνευτούν μόνο στη καμπύλη που αντιπροσωπεύει το μη αντιστρεπτό τμήμα, ενώ τα σήματα των ενδόθερμων ανιχνεύονται στις καμπύλες και των δύο τμημάτων. Η MDSC είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο που βοηθά στο διαχωρισμό των εξώθερμων φαινομένων (συμπεριλαμβανομένων της κρυστάλλωσης και της ανακρυστάλλωσης) από την υαλώδη μετάπτωση, την αντιστρεπτή τήξη ή άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμοχωρητικότητα [8].

Η Εικόνα 1.5 παρουσιάζει τα αντιστρεπτά (reversible) και μη αντιστρεπτά (nonreversible), τμήματα δείγματος PBS που κρυσταλλώθηκε στους 85 °C.



Εικόνα 1.5: Γράφημα ανάλυσης MDSC για PBS που κρυσταλλώθηκε στους 85 °C [8]

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι στη μη αντιστρεπτή καμπύλη ροής θερμότητας, υπάρχει μια εξώθερμη κορυφή ακολουθούμενη από μια ενδόθερμη. Καθώς το μη αντιστρεπτό τμήμα σχετίζεται με την κινητική μελέτη και μπορεί να αποδοθεί σαν μη αντιστρεπτή τήξη και κρυστάλλωση στη θέρμανση, επιβεβαιώνεται το φαινόμενο της διαδικασίας τήξης και ανακρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση. Επίσης, μπορούν ξεκάθαρα να παρατηρηθούν στην αντιστρεπτή καμπύλη ροής θερμότητας οι τρεις κορυφές τήξης. Η ενδόθερμη κορυφή στη μη αντιστρεπτή καμπύλη ροής θερμότητας αντιστοιχεί στην υψηλότερη ενδόθερμη κορυφή στην αντιστρεπτή καμπύλη. Αντιπροσωπεύουν για παράδειγμα το μη αντιστρεπτό και το αντιστρεπτό τμήμα της τήξης του ανακρυσταλλωμένου υλικού αντίστοιχα. Έτσι, οι εναπομένουσες δύο κορυφές τήξης στην αντιστρεπτή καμπύλη υποδεικνύουν την ύπαρξη δυαδικής θερμικής σταθερότητας [8].

1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Οι μηχανικές ιδιότητες του PBS είναι παρεμφερείς με αυτές των πολυολεφινών, όπως είναι π.χ. το πολυαιθυλένιο (PE). Το PBS έχει ικανοποιητική αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε κρούση, και μέτρια σκληρότητα και ακαμψία. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένες ιδιότητες του PBS σε σύγκριση με το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), το συμπολυμερές του PBSA και κάποιες κοινές πολυολεφίνες.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του PBS σε σύγκριση με το PLA, το συμπολυμερές του PBSA και κάποιες κοινές πολυολεφίνες [5]

Ιδιότητες	PBS (Bionolle) 1000	PLA (LACEA)	PBSA 3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C)	-32	55	-45	-5	-120	-120
Σημείο τήξης T_m (°C)	114	170-180	96	163	129	110
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (°C)	97	55	69	110	82	49
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	34	66	19	33	28	10
Επιμήκυνση (%)	560	4	807	415	700	300
Αντοχή στην κρούση (J/m)	300	29	>400	20	40	>400
Βαθμός κρυσταλλικότητας (%)	35-45	-	20-30	56	69	49

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον Πίνακα 1.1, το PBS είναι ανθεκτικότερο σε επιμήκυνση μέχρι τη θραύση και έχει μεγαλύτερη αντοχή σε κρούση, αλλά είναι λιγότερο άκαμπτο και έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας κατά Young (Young modulus), από το PLA. Από την άλλη πλευρά, οι μηχανικές ιδιότητες του PBS έχουν άμεση εξάρτηση από το μοριακό του βάρος. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 1.2, που ακολουθεί, παρατίθενται οι μηχανικές ιδιότητες του PBS διαφορετικού μοριακού βάρους και όπως προκύπτει, καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος, αυξάνεται τόσο η αντοχή σε εφελκυσμό όσο και η ικανότητα επιμήκυνσης μέχρι τη θραύση [5].

Πίνακας 1.2: Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [5]

M_n	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)
79.000	37,6	35,5
57.000	35,7	22,1
40.600	35,0	16,7
32.500	34,0	25,2

1.4 Συμπολυμερή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) - Θερμικές και Μηχανικές ιδιότητες

Προκειμένου το PBS να αξιοποιηθεί για την δημιουργία βιοδιασπώμενων κατασκευών, που όμως παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές, φυσικές και άλλες ιδιότητες, έχουν χρησιμοποιηθεί πολυάριθμες προσεγγίσεις, όπως η φυσική ανάμιξη, ο σχηματισμός σύνθετων υλικών και η χρήση συμπολυμερών. Όσον αφορά στη διαδικασία του συμπολυμερισμού σημειώνεται ότι μέσω αυτής μπορούν να προκύψουν υλικά με ένα εύρος φυσικών ιδιοτήτων που ποικίλει ανάλογα με το είδος του μονομερούς που χρησιμοποιείται αλλά και το ποσοστό του σε σύσταση στο τελικό προϊόν. Μέχρι στιγμής υπάρχουν εκτενείς βιβλιογραφικές αναφορές σε συμπολυμερή του PBS με διαφορετικές μονάδες μονομερών, όπως είναι το αδιπικό οξύ (PBSA), το τερεφθαλικό οξύ (PBST), η καπρολακτόνη (PBSCs) και η προπυλενογλυκόλη (PPG) [5, 9, 10, 13].

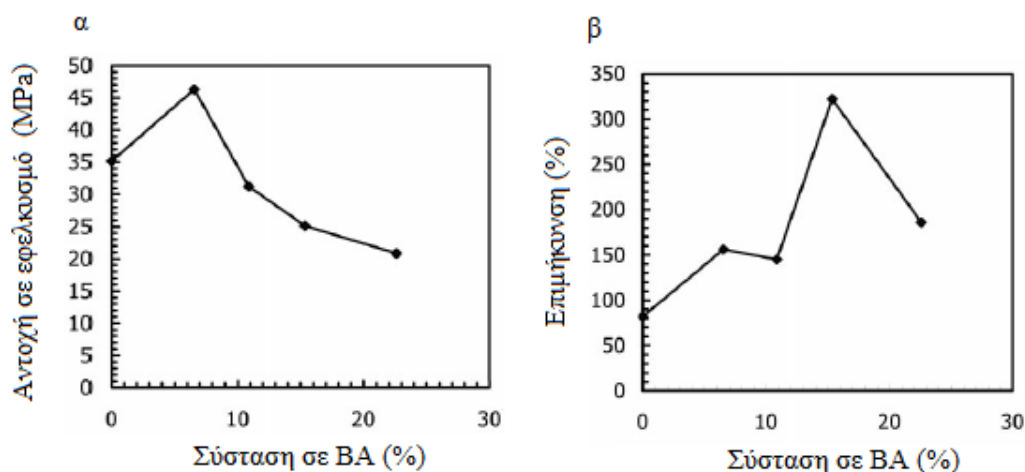
Συμπολυμερές του PBS με αδιπικό οξύ [PBSA]

Το PBSA είναι συμπολυμερές του PBS και του πολυ(αδιπικού βουτυλεστέρα) (PBA), ενώ παράγεται μέσα από την κλασική πορεία εστεροποίησης-μετεστεροποίησης. Το PBSA, ως συμπολυμερές, παρουσιάζει μία ενδιάμεση συμπεριφορά, όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες, μεταξύ του PBS και του PBA. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο του σε αδιπικό βουτυλεστέρα (BA), τόσο μειώνεται η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διαφορετικά τμήματα αδιπικού (BA) και ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (BS) που εμφανίζονται στην μακροαλυσίδα του συμπολυμερούς, συμπεριφέρονται σαν ακαθαρσίες, μειώνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών των ομοπολυμερών. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται στον Πίνακα 1.3 [11, 12].

Πίνακας 1.3: Συμπεριφορά θερμικών ιδιοτήτων και βαθμού κρυσταλλικότητας συμπολυμερών PBSA ανάλογα με την σύστασή τους [11]

Πολυμερές	T_g (° C)	T_m (° C)	ΔH_f (J/g)	Βαθμός κρυσταλλικότητας (%) (από DSC)	Βαθμός κρυσταλλικότητας (%) (από XRD)
PBS _u	-31,3	114,1	68,4	61,9	57,7
PBSA (80/20)	-42,4	97,2	48,2	41,6	50,1
PBSA (60/40)	-48,9	70,7	32,3	26,7	36,7
PBSA (50/50)	-50,8	50,7	24,5	19,8	29,4
PBSA (40/60)	-53,4	29,9	23,7	18,8	31,8
PBSA (20/80)	-55,9	45,4	43,5	33,4	37,1
PBA _d	-60,7	60,5	52,8	39,1	49,5

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή σε εφελκυσμό είναι πιο υψηλή για το PBS, ενώ για το PBSA μειώνεται όσο αυξάνεται το περιεχόμενο σε BA. Αντίθετα το PBSA παρουσιάζει βελτιωμένη αντοχή σε επιμήκυνση και ιδιαίτερα όταν η αναλογία BS:BA διατηρείται σε υψηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα, όταν το περιεχόμενο του συμπολυμερούς PBSA σε BA είναι περίπου 5-15 mol% έχει υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και επιδεικνύει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό από το PBS. Το φαινόμενο αυτό οι Jun Xu et al. [13] το οφείλουν στη δυνατότητα συν-κρυσταλλοποίησης (co-crystallization) του PBA και του PBS, καθώς έχουν παρόμοια χημική δομή και τάση για κρυστάλλωση. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της διαδικασίας της συν-κρυσταλλοποίησης το τελικό συμπολυμερές αποκτά πλέγμα με κρυστάλλους μεγαλύτερου μεγέθους από αυτούς του κρυσταλλικού πλέγματος του ομοπολυμερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του [45, 46]. Η Εικόνα 1.6 που ακολουθεί παριστάνει μηχανικές ιδιότητες του συμπολυμερούς συναρτήσει της περιεκτικότητάς του σε μονάδες BA.



Εικόνα 1.6: Μηχανικές ιδιότητες του PBSA: α. Αντοχή σε εφελκυσμό, β. Επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση [13]

Από το γράφημα γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η 80:20 είναι μια πολύ καλή αναλογία BS:BA καθόσον το παραγόμενο συμπολυμερές παρουσιάζει πέρα από ικανοποιητικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και ικανοποιητική βιοαποικοδόμηση, κάτι που το καθιστά κατάλληλο για πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών [11, 12, 13].

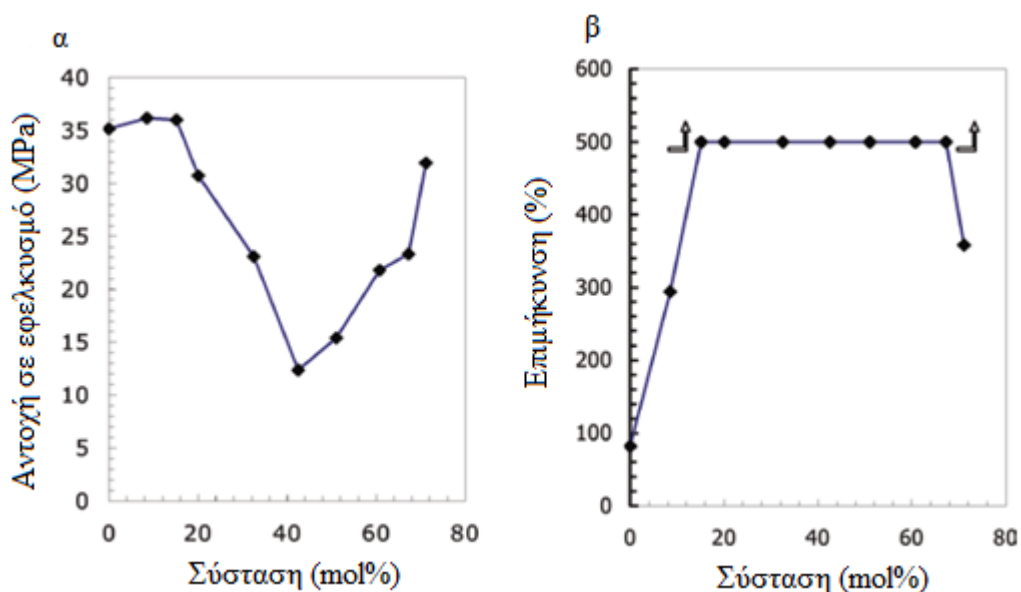
Συμπολυμερές του PBS με τερεφθαλικό οξύ [PBST]

Το PBST είναι συμπολυμερές του PBS και του τερεφθαλικού βουτυλεστέρα (BT), και παράγεται με μηχανισμό πολυσυμπύκνωσης. Η αναλογία BS:BT στο συμπολυμερές επηρεάζει τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, την κρυσταλλικότητα και το ρυθμό της βιοαποικοδομησιμότητάς του. Χαμηλή περιεκτικότητα σε BT (<50% mol) επιφέρει πτώση της θερμοκρασίας τήξης, T_m , και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g , σε σχέση με το ομοπολυμερές PBS. Το PBST εμφανίζει το χαμηλότερο σημείο τήξης και βαθμό κρυσταλλικότητας όταν η περιεκτικότητά του σε μονάδες BT είναι 30 - 40% mol. Όσο αυξάνεται όμως το περιεχόμενο σε BT τόσο αυξάνονται οι T_m και T_g . Οι τιμές τους ξεπερνούν τις αντίστοιχες για το PBS, αλλά είναι χαμηλότερες από αυτές του ομοπολυμερούς PBT ($T_m \sim 220$ °C και $T_g \sim 40$ °C). Αντίστοιχα, σε αυτή την περίπτωση οι θερμοκρασίες επηρεάζονται από την κρυσταλλική δομή του PBT [13, 14]. Ο Πίνακας 1.4 συνοψίζει τις θερμικές ιδιότητες του PBST για κάποιες ενδεικτικές αναλογίες σύστασης.

Πίνακας 1.4: Θερμικές ιδιότητες PBST σε διάφορες αναλογίες σύστασης [15]

Συμπολυμερές	T_m (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)
PBST (67:33)	68	-21	15
PBST (50:50)	134	-16	117
PBST (38:62)	163	3	138

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες του PBST, η Εικόνα 1.7 υποδηλώνει πως η αντοχή σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση μέχρι τη θραύση εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας x_c . Ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας προσδίδει στο PBST μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και μικρότερη επιδεκτικότητα επιμήκυνσης μέχρι να επέλθει θραύση, σε σχέση με το ομοπολυμερές του. Με άλλα λόγια, υψηλή περιεκτικότητα του συμπολυμερούς σε μονάδες ΒΤ αυξάνει την αντοχή σε θραύση και το μέτρο ελαστικότητάς του, με αποτέλεσμα να μειώνεται η δυνατότητα επιμήκυνσης σε σχέση με το PBS. Μια γενικότερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι αντοχή σε εφελκυσμό, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος είναι μικρότερη από 40 % mol, είναι μειωμένη, ενώ μετά το σημείο αυτό σημειώνει απότομη αύξηση [13, 14].



Εικόνα 1.7: Μηχανικές ιδιότητες του PBST: α Αντοχή σε εφελκυσμό, β Επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση [13]

1.5 Εφαρμογές, Τρόποι μεταβολής ιδιοτήτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και Προοπτικές για το μέλλον

Τα πλαστικά προϊόντα είναι μέρος της καθημερινότητας στην εποχή μας καθώς έχουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών και χρησιμότητας. Παρ' όλα αυτά, η συνεχής χρήση τους έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του όγκου των αποβλήτων. Για το λόγο αυτό υπάρχει πλέον η τάση αντικατάστασης των συμβατικών πλαστικών από βιοαποικοδομήσιμα, όπως είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας).

Ένα από τα πλεονεκτήματα του PBS σε επίπεδο αποικοδομησιμότητας, είναι ότι είναι διαλυτό στο νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Μέχρι στιγμής το PBS βρίσκει εφαρμογές στην γεωργία, την αλιεία, την δασοκομία, καθώς και σε άλλους τομείς όπου η ανάκτηση και η ανακύκλωση των υλικών μετά τη χρήση τους είναι δύσκολη. Για παράδειγμα, το PBS χρησιμοποιείται για συσκευασία, δίκτυα βλάστησης, φιλμ για προστασία καλλιεργειών, κομποστοποιήσιμες τσάντες, μπουκάλια, προϊόντα υγιεινής κλπ.

Ένα μειονέκτημα του PBS, που το περιορίζει στις εφαρμογές του είναι η ευκαμψία που παρουσιάζει σαν υλικό. Μπορεί όμως να μειωθεί η ευκαμψία του αν αναμιχθεί με άμυλο ή γαλακτικό οξύ. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι μέσω του συμπολυμερισμού και της προσθήκης μονομερών μπορεί να μεταβληθεί η θερμική συμπεριφορά, οι μηχανικές ιδιότητες και η βιοαποικοδομησιμότητα του PBS, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε κάποιο ποσοστό μικρότερο του 100%. Πιο συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί, μέσω του συμπολυμερισμού επιτυγχάνεται μείωση του σημείου τήξης, του βαθμού κρυσταλλικότητας, της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας. Την ίδια στιγμή σημειώνεται βελτίωση της αντοχής σε επιμήκυνση και κρούση, όταν το περιεχόμενο του μονομερούς είναι μικρότερο από 30 mol%. Όσον αφορά στη βιοαποικοδομησιμότητα, το αποτέλεσμα εξαρτάται από τον τύπο και το ποσοστό του μονομερούς που προστίθεται.

Παράλληλα, ενσωματώνοντας κάποιο παράγοντα επιμήκυνσης αλυσίδας στο στάδιο του πολυμερισμού, αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς, γεγονός που παίζει σημαντικό ρόλο στις ρεολογικές του ιδιότητες. Επιπλέον, οι ρεολογικές ιδιότητες του τήγματος ενός πολυμερούς μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με το περιεχόμενο των διακλαδώσεων. Η ύπαρξη διακλαδώσεων αυξάνει την αντοχή τήγματος και βελτιώνει σημαντικά τη συμπεριφορά του πολυμερούς κατά τη μορφοποίησή του σε εφαρμογές όπως είναι π.χ. η νηματοποίηση ινών, η παραγωγή φουσητού φιλμ και η μόρφωση υπό κενό [5, 13, 24].

Στο μέλλον εκτιμάται ότι οι προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας θα στραφούν προς τη βελτίωση της αντοχής σε σχάση, της αντοχής σε κρούση και της διαφάνειας των φιλμ του PBS και των συμπολυμερών του. Επιπλέον εκτιμάται ότι η ενσωμάτωση διάφορων προσθέτων-πληρωτικών υλικών, τα οποία επιστρατεύονται ώστε να ενισχύσουν την αντοχή του βιοπολυμερούς σε κρούση χωρίς να καταστρέφουν την βιοαποικοδομησιμότητά του, θα διευρύνουν σημαντικά την οικογένεια υλικών του PBS. Προς αυτή την κατεύθυνση θα εντατικοποιηθούν οι προσπάθειες για παραγωγή του PBS εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες

πρώτες ύλες, καθόσον μέχρι στιγμής οι ακαθαρσίες του ηλεκτρικού οξέος αλλά και το συνολικό κόστος παραγωγής αποτρέπουν την παραγωγή του σε βιομηχανική κλίμακα. Κάτι τέτοιο θα μείωνε σημαντικά των όγκο αποβλήτων που προέρχονται από πλαστικά είδη περιορισμένης χρήσης, όπως είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα και στην πλαστική συσκευασία τροφίμων.

Τέλος, να τονιστεί ότι γενικά τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι πολύ υποσχόμενα, ως προς την εφαρμογή τους στην βιοϊατρική. Η ικανότητα διάσπασής τους μέσα στον οργανισμό μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, τα καθιστά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ πλήθος εφαρμογών της βιοϊατρικής, χωρίς να είναι απαραίτητα πλήρως βιοσυμβατά. Παρ' όλα αυτά, μέχρι στιγμής δεν εφαρμόζονται ευρέως στον ιατρικό κλάδο, καθώς υπάρχει ανησυχία για την τοξικότητα των παραπροϊόντων τους. Αν όμως μελλοντικά, ερευνηθούν οι πιθανές παρενέργειες των προϊόντων που προκύπτουν από την βιοαποικοδόμηση αυτών των υλικών και κριθούν μη βλαβερές για τον οργανισμό, τα συγκεκριμένα πολυμερή μπορούν να καλύψουν ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών στο τομέα της ιατρικής [5, 11, 13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

2.1 Γήρανση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Είναι κοινώς αποδεκτό πως τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια αύξουσα τάση χρήσης πλαστικών για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η εξεύρεση υλικών τα οποία να έχουν χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης και μεγάλο χρόνο ζωής, με άλλα λόγια να μην είναι επιδεκτικά στη γήρανση [51].

Πιο αναλυτικά, όσον αφορά γενικά στα πολυμερή, με τον όρο «γήρανση» περιγράφεται η μη αντιστρεπτή μεταβολή των ιδιοτήτων τους υπό την επίδραση παραγόντων όπως είναι η θερμοκρασία, η υγρασία η ακτινοβολία, το οξυγόνο και η μηχανική καταπόνηση. Στις περιπτώσεις αυτές, οι μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού συνοδεύονται από μη αντιστρέψιμες αλλαγές στη δομή, που συνεπάγεται για παράδειγμα, μόνιμη χημική τροποποίηση και ρήξη των ατομικών δεσμών. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να προκύψει τόσο στα αμιγή πολυμερή όσο και στα προϊόντα που τα συμπεριλαμβάνουν ως συστατικά υλικά μαζί με άλλα πρόσθετα ή και ακαθαρσίες, κατά την αποθήκευση, τη χρήση ή και τη μορφοποίησή τους [25, 39, 51].

Βιβλιογραφικά το είδος της γήρανσης που είναι αποτέλεσμα των προαναφερθέντων παραγόντων χαρακτηρίζεται συχνά ως χημική γήρανση και διαχωρίζεται από τον όρο φυσική γήρανση. Με τον όρο αυτό περιγράφεται η αλλαγή που παρατηρείται στις ιδιότητες ενός πολυμερούς, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσής του, όταν βρίσκεται υπό σταθερή θερμοκρασία, μηδενική πίεση και είναι ανεξάρτητο του εξωτερικού περιβάλλοντος. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση φυσικής γήρανσης παρατηρείται όταν ένα άμορφο πολυμερές ψύχεται από μια θερμοκρασία πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης σε μια θερμοκρασία κάτω από αυτό. Το πλήθος των ιδιοτήτων του πολυμερούς που μεταβάλλονται περιλαμβάνει ιδιότητες μακροδομής, όπως ο ειδικός όγκος, η ενθαλπία, η μηχανική και η διηλεκτρική απόκριση αλλά και ιδιότητες μικροδομής, οι οποίες μπορούν να μελετηθούν με ποικίλες μεθόδους όπως είναι για παράδειγμα οι φασματομετρικές μέθοδοι. Σημειώνεται ότι η φυσική γήρανση περιλαμβάνει μόνο αναστρέψιμες μεταβολές στις ιδιότητες των πολυμερών, χωρίς δηλαδή να επιφέρει μόνιμη, φυσική ή χημική, τροποποίηση δομής [25, 39, 51].

2.2 Υδρολυτική Αποικοδόμηση

Τα πολυμερικά υλικά υψηλού μοριακού βάρους τα οποία περιέχουν εστερικούς δεσμούς στο μόριό τους, αξίζει να σημειωθεί ότι είναι πολύ επιρρεπή στην υδρόλυση. Η σταθερότητα των εστερικών ομάδων είναι άμεση συνάρτηση της θέσης τους στην πολυμερική αλυσίδα. Συγκεκριμένα για την περίπτωση των πολυεστέρων οι εστερικοί δεσμοί είναι διαταγμένοι κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Από μελέτες που έχουν γίνει αποδεικνύεται ότι τα υλικά που περιέχουν στο μόριό τους εστερικές ομάδες συχνά αντέχουν κατά την υδρόλυση

για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα και μετά από το πέρας αυτού η αποικοδόμηση σημειώνεται ακαριαία. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι τα προϊόντα που ελευθερώνονται κατά την υδρόλυση προκαλούν μια αυτοκαταλυτική επιτάχυνση της αποσύνθεσης που ήδη πραγματοποιείται. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν εξηγείται και η ευαισθησία, που παρουσιάζουν υλικά σε κλειστά συστήματα που περιέχουν εστερικές ομάδες στο μόριό τους, στην υδρόλυση καθώς σε τέτοιου είδους συστήματα η απομάκρυνση ή ο περιορισμός των προϊόντων της υδρόλυσης είναι σχεδόν αδύνατος [50].

Το PBS λοιπόν όντας πολυεστέρας, είναι ένα πολυμερές πολύ επιδεκτικό στην υδρόλυση όταν εκτίθεται σε περιβάλλον υγρασίας. Η βιοαποικοδόμηση ξεκινά από την υδρόλυση των εστερικών δεσμών που φέρει κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, οδηγώντας σε μείωση του μοριακού του βάρους. Η διαδικασία αυτή επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το ποσοστό της υγρασίας, η θερμοκρασία και η ατμοσφαιρική πίεση. Ο ρυθμός υδρολυτικής αποικοδόμησης επιταχύνεται σημαντικά σε περιβάλλον με υψηλά ποσοστά υγρασίας και υψηλές θερμοκρασίες, ενώ ο συνδυασμός των δύο αυτών παραγόντων επηρεάζει τις μηχανικές, χημικές, φυσικές και ιδιότητες αποικοδόμησης των πολυμερών.

Στον Πίνακα 2.1 αναγράφονται ενδεικτικά ορισμένες μηχανικές ιδιότητες του PBS μετά από 60 ημέρες απορρόφησης υγρασίας για διαφορετικά ποσοστά υγρασίας RH, μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε από τους Phua et al. [16].

Πίνακας 2.1: Μηχανικές ιδιότητες του PBS μετά από 60 ημέρες απορρόφησης υγρασίας για διαφορετικά ποσοστά υγρασίας RH [16]

Μηχανικές ιδιότητες	Παρθένο PBS	Ποσοστό υγρασίας (RH %)					
		60		90		100	
		Υγρό	Ξηρό	Υγρό	Ξηρό	Υγρό	Ξηρό
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	32,62	36,2(+11,0)	35,53[108,9]	36,31(+11,3)	35,2[107,9]	36,68(+13,7)	34,53[105,9]
Επιμήκυνση μέχρι θραύση (%)	10,9	16,1(+47,7)	13,3[122,0]	16,2(+48,6)	12,8[117,4]	16,87(+54,8)	9,9[90,8]
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	589,1	532,4(-9,6)	520,2[88,3]	521,6(-11,5)	507,9[86,2]	517,6(-12,1)	554,1[94,1]

() Ποσοστό αλλαγής της μηχανικής ιδιότητας μετά την απορρόφηση υγρασίας

[] Ποσοστό επαναφοράς μηχανικής ιδιότητας μετά την ξήρανση

Όπως είναι φανερό από τον παραπάνω πίνακα, η αντοχή σε εφελκυσμό του παρθένου PBS, δηλαδή πριν απορροφήσει υγρασία, αυξάνεται με την απορρόφηση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην χαλάρωση της υπολειπόμενης πίεσης (residual stress relaxation), στα δείγματα κατά τη διαδικασία της απορρόφησης. Η πίεση αυτή, γνωστή και ως εσωτερική πίεση (internal stress), είναι πίεση «παγωμένη» εσωτερικά και προκύπτει από τους

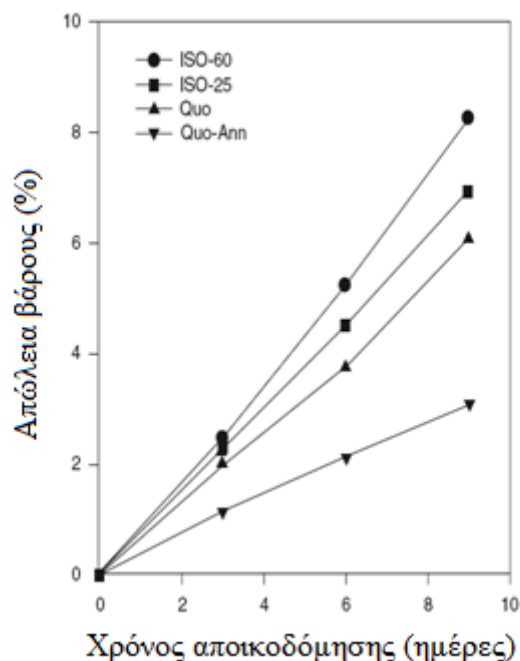
ανομοιομορφους ρυθμούς ψύξης κατά τη μορφοποίηση πάνω από τη διατομή. Η υγρασία διαχέεται μέσα από τις άμορφες περιοχές, με αποτέλεσμα τη χαλάρωση των μοριακών αλυσίδων και κατ' επέκταση της υπολειπόμενης πίεσης. Για το λόγο αυτό παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό.

Παράλληλα, η παρουσία της υγρασίας επέφερε μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην «πλαστικοποίηση» που προκάλεσε η ύπαρξη της υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα, μετά την έκθεση του υλικού στην υγρασία, οι μικροκοιλότητες, που προκαλούνται από τη μερική διάσπαση των δεσμών της μήτρας του πολυμερούς από την υγρασία, γεμίζουν με νερό με αποτέλεσμα να μειώνεται η ακαμψία. Μια άλλη ερμηνεία για την «πλαστικοποίηση» είναι η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων νερού και των καρβοξυλομάδων του PBS. Τέλος παρατηρείται ότι η επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση αυξάνεται με την απορρόφηση της υγρασίας, καθώς όπως προαναφέρθηκε το νερό δρα ως «πλαστικοποιητής» [16].

Το pH επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της αποικοδόμησης του PBS μέσω υδρόλυσης. Όσο μεγαλύτερο το pH τόσο μεγαλύτερος και ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Για pH 13, το PBS μπορεί να χάσει 3-8% του αρχικού του βάρους, έπειτα από 9 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 10,6, η απώλεια βάρους του PBS μπορεί να φτάσει μέχρι και το 23%, έπειτα από 27 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 7,2, η απώλεια βάρους είναι μικρότερη από 10%, έπειτα από 9 βδομάδες αποικοδόμησης. Αλλά στην περίοδο που ακολουθεί η αποικοδόμηση επιταχύνεται πολύ γρήγορα: το PBS χάνει το 75% του αρχικού του βάρους μετά από τις 15 βδομάδες. Σημειώνεται ότι στην υδρολυτική αποικοδόμηση, το μοριακό βάρος μειώνεται σταθερά με το χρόνο, γεγονός που υποδεικνύει ότι προχωρά μέσω τυχαίων σχάσεων αλυσίδας [5].

Η υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS επηρεάζεται ακόμη από το θερμικό ιστορικό, το οποίο μπορεί να διαφοροποιήσει τη μορφολογία του πολυμερούς, η οποία ελέγχει τη διάχυση του νερού στην πολυμερική μήτρα: το νερό εισχωρεί με μεγαλύτερο ρυθμό στις άμορφες περιοχές από στις κρυσταλλικές περιοχές, οδηγώντας σε μεγαλύτερο ρυθμό υδρόλυσης στις άμορφες περιοχές [5].

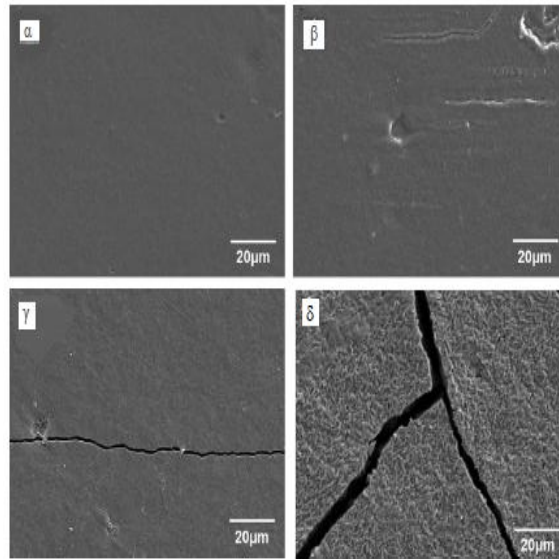
Η Εικόνα 2.1 παρουσιάζει το προφίλ αποικοδόμησης του PBS, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί σε διάφορες θερμοκρασίες. Από όλες τις ποιότητες του PBS, αυτό που κρυσταλλώθηκε στους 60 °C υδρολύθηκε πιο γρήγορα, ενώ το PBS το οποίο πρώτα ψύχθηκε και μετά υπέστη ανόπτηση στους 70 °C παρουσίασε το χαμηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης [5].



Εικόνα 2.1: Η απώλεια βάρους του PBS το οποίο κρυσταλλώνεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης, σε διάλυμα NaOH κανονικότητας 1N [5]

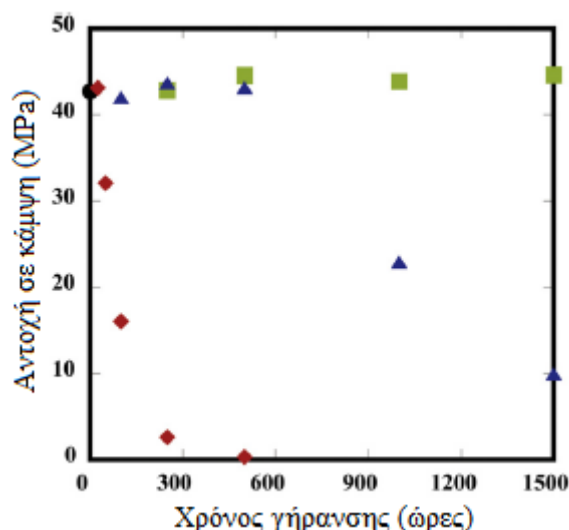
Το κεντρικό κομμάτι των σφαιρουλιτών και τα σύνορα αυτών είναι οι περιοχές από τις οποίες αρχίζει η αποικοδόμηση και στη συνέχεια ακολουθούν και τα υπόλοιπα σημεία. Βρέθηκε ότι τα δείγματα που PBS που κρυσταλλώθηκαν ισοθερμοκρασιακά στους 60 °C και στα οποία τα ινίδια των σφαιρουλιτών δεν είναι τόσο πυκνά διατεταγμένα, εμφανίζουν υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης σε σχέση με αυτά που το τήγμα τους ψύχθηκε απότομα (melt quenched). Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν πως η εσωτερική δομή των σφαιρουλιτών παίζει και αυτή με τη σειρά της σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική αποικοδόμηση [5].

Οι Phua et al. [16] εστίασαν πέρα από την συμπεριφορά δειγμάτων PBS σε διάφορες συνθήκες υγρασίας, και στην υδροθερμική αποικοδόμησή τους υπό συνθήκες 30, 60 και 80 °C. Η Εικόνα 2.2 παριστάνει τις επιφανειακές μορφολογίες του PBS πριν και μετά από υδροθερμική γήρανση (hygrothermal ageing) στις διάφορες θερμοκρασίες.



Εικόνα 2.2: Επιφάνεια PBS (α) πριν και μετά την έκθεση σε νερό θερμοκρασίας (β) 30 °C, (γ) 60 °C και (δ) 80 °C [16].

Το παρθένο PBS επιδεικνύει μια λεία και καθαρή επιφάνεια πριν την έκθεσή του σε καθορισμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Καμία αλλαγή δεν παρατηρείται στην μορφολογία της επιφάνειας του υλικού μετά από έκθεση 60 ημερών στην υγρασία σε θερμοκρασία 30 °C. Όμως, για υψηλή θερμοκρασία, η αποικοδόμηση του PBS προκαλεί μόνιμες ζημιές στην επιφάνεια του υλικού. Μικρορωγμές παρατηρούνται για θερμοκρασίες 60 °C και 80 °C. Συγκεκριμένα, στους 80 °C σημειώνεται σημαντική διάβρωση του υλικού λόγω της εκτενούς αποικοδόμησης του PBS σε τόσο υψηλή θερμοκρασία, φαινόμενο που εξηγεί και τη μείωση της αντοχής σε κάμψη του δείγματος [16, 22]. Το διάγραμμα της Εικόνας 2.3 είναι αποτέλεσμα της μελέτης των Kanemura et al. [22] οι οποίοι εξέτασαν τη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων δειγμάτων PBS συναρτήσει του χρόνου βύθισής τους σε νερό θερμοκρασίας 25 °C, 50 °C και 75 °C.



Εικόνα 2.3: Αντοχή σε κάμψη δείγματος παρθένου PBS (μαύρο) και δειγμάτων PBS συναρτήσει του χρόνου βύθισης για θερμοκρασίες 25 °C (πράσινο), 50 °C (μπλε) και 75 °C (κόκκινο) [22].

Η αντοχή σε κάμψη των δειγμάτων που βυθίστηκαν σε νερό θερμοκρασίας 25 °C μένει σχεδόν σταθερή συναρτήσει του χρόνου, ενώ αντιθέτως στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε συνθήκες 50 °C και 75 °C, μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και πολύ πιο απότομα στην τελευταία περίπτωση, καθώς αυξανόμενης της θερμοκρασίας η αποικοδόμηση του υλικού είναι πιο έντονη. Επίσης να σημειωθεί ότι κατά την υγροθερμική γήρανση τα μόρια του νερού «επιτίθενται» στις εστερομάδες του PBS με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ρωγμών με ταυτόχρονη απώλεια υλικού. Οι ρωγμές αυτές επεκτείνονται στην πολυμερική μήτρα όταν η απώλεια υλικού γίνεται εντονότερη [16, 22]. Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει τα μέσου-αριθμού (\overline{M}_n) και μέσου-βάρους (\overline{M}_w) μοριακά βάρη του PBS πριν και μετά τη γήρανση.

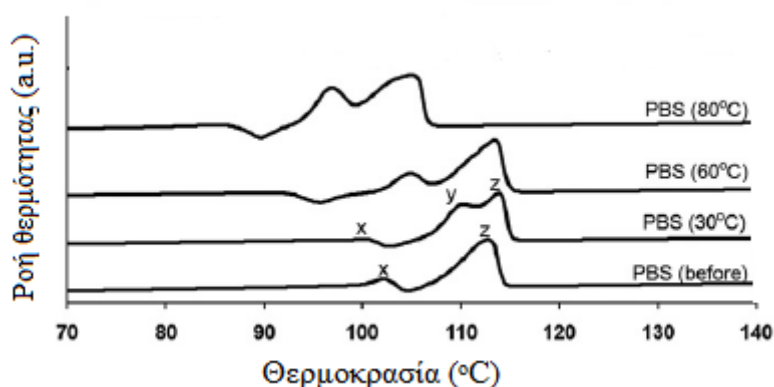
Πίνακας 2.2: Μέσου αριθμού (\overline{M}_n) και μέσου βάρους (\overline{M}_w) μοριακά βάρη του PBS πριν και μετά τη γήρανση [16]

Θερμοκρασία γήρανσης	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)
Πριν	21170	42130
30 °C	18250	29640
60 °C	5119	7756
80 °C	1283	1884

Όπως είναι φανερό από τον παραπάνω πίνακα, τόσο το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n), όσο και το μέσου-βάρους μοριακό βάρος (\overline{M}_w) του PBS, μειώνονται μετά την υγροθερμική γήρανση και συγκεκριμένα αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία που

επιλέγεται. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται η αποικοδόμηση που πραγματοποιείται από την υδρόλυση των εστερικών δεσμών του PBS.

Όσον αφορά στη θερμική συμπεριφορά του PBS μετά τη γήρανση, παρουσιάζεται μία ακόμη ενδόθερμη κορυφή τήξης 'y' στο παρθένο PBS, όταν εκτίθεται σε υγρασία και θερμοκρασία 30 °C. Η κορυφή 'x' αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία τήξης των αυθεντικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν κατά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση, ενώ η ενδόθερμη κορυφή 'z' αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων που σχηματίστηκαν με την ανακρυστάλλωση κατά την DSC ανάλυση. Η επιπρόσθετη κορυφή οφείλεται στη δημιουργία κρυσταλλικού φυλλιδίου άλλου πάχους. Όπως φαίνεται και στο γράφημα της Εικόνας 2.4, οι κορυφές 'x', 'y', 'z' μετακινούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης, γεγονός που οφείλεται στην υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS. Επίσης, η διεύρυνση της κορυφής 'x' υποδηλώνει την καταστροφή του αυθεντικού κρυστάλλου του PBS μετά τη γήρανση [16].



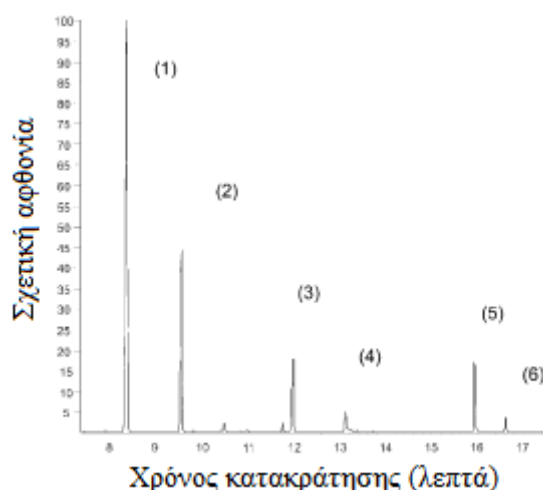
Εικόνα 2.4: Καμπύλες DSC για δείγματα PBS μετά από διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης [16]

Στον Πίνακα 2.3 παρατηρείται πως ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης. Αυτό οφείλεται στη μείωση του μοριακού βάρους που προκαλείται λόγω της σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας, όπου και ελευθερώνονται τα προηγουμένως «μπλεγμένα» τμήματα της άμορφης φάσης. Οι μικρότερες πολυμερικές αλυσίδες έχουν καλύτερη ευκινησία και μπορούν να ανασυνταχθούν με μεγαλύτερη ευκολία σε κάποιο κρυσταλλικό πλέγμα. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται από τους Pegoretti και Penati [43] σαν χημειο-κρυσταλλοποίηση (chemicrystallization) και παρατηρείται ευρέως σε βιοαποικοδομήσιμους ημικρυσταλλικούς αλειφατικούς πολυεστέρες όπως το PBS. Στους 80 °C, όπου η σχάση αλυσίδας γίνεται εντονότερη, παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση στο βαθμό κρυσταλλικότητας x_c . Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c μειώνεται μετά τη γήρανση, αφού η σχάση της αλυσίδας επιτρέπει σε περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες να ανασυνταχθούν σε πιο τέλειες κρυσταλλικές δομές, κάτι που συνεπάγεται χαμηλότερο ρυθμό κρυστάλλωσης [16].

Πίνακας 2.3: Θερμικές ιδιότητες PBS μετά από διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης [16]

Πολυμερές	$T_{m,x}$ (°C)	$T_{m,y}$ (°C)	$T_{m,z}$ (°C)	T_c (°C)	x_c (%)
PBS (πριν)	102,2	-	112,4	85,8	57,6
PBS (30°C)	100,1	109,8	114	83,1	60,1
PBS (60°C)	90,4	104,8	113,5	77,8	68,5
PBS (80°C)	85,2	96,7	105,2	75	79,1

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση του γραμμικού PBS ελευθερώνονται ορισμένα προϊόντα, μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε από τους Lindstroem et al. [49] για δείγματα PBS που βυθίστηκαν σε νερό θερμοκρασίας 70 °C για 12 εβδομάδες. Τα αποτελέσματα προκύπτουν με τη χρήση της μεθόδου της αέριας χρωματογραφίας όπως φαίνεται από την Εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Φάσμα αέρια χρωματογραφίας γραμμικού PBS για βύθιση σε νερό θερμοκρασίας 70 °C για 12 εβδομάδες. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε: (1) ηλεκτρικό οξύ, διμεθυλεστέρας, (2) γλουταρικό οξύ, διμεθυλεστέρας (εσωτερικό πρότυπο), (3) 1,4-βουτανοδιόλη, (4) 1,5-πεντανοδιόλη (εσωτερικό πρότυπο), (5) ηλεκτρικό οξύ, μονομεθυλεστέρας, (6) γλουταρικό οξύ, μονομεθυλεστέρας (εσωτερικό πρότυπο).

Από το φάσμα λοιπόν γίνεται αντιληπτό ότι τα βασικά προϊόντα της υδρόλυσης του PBS (δηλαδή αυτά με τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία) είναι τα αυθεντικά μονομερή δηλαδή η 1,4-βουτανοδιόλη και το ηλεκτρικό οξύ. Επίσης κατά την όλη διαδικασία της γήρανσης ανιχνεύονται διμερή και τριμερή όπως το υδροξυβουτυλικό ηλεκτρικό (hydroxybutyl succinate) (BS), το δι(υδροξυβουτυλικό) ηλεκτρικό (di(hydroxybutyl)succinate) (BSB) και το υδροξυβουτυλικό-δι-ηλεκτρικό (hydroxybutyl disuccinate) (SBS) [49].

2.3 Αποικοδόμηση σε συνθήκες περιβάλλοντος

Το PBS και τα συμπολυμερή αυτού μπορούν να αποικοδομηθούν ανεξαρτήτως περιβάλλοντος χώρου και συνθηκών, όπως είναι π.χ. το υδάτινο περιβάλλον, η ενεργή ιλύς, τα κομπόστ, οι χωματερές κλπ. Ο ρυθμός της αποικοδόμησης σε συνθήκες περιβάλλοντος επηρεάζεται τόσο από τα χαρακτηριστικά του πολυεστέρα όσο και από το είδος του περιβάλλοντος, όπως είναι π.χ. η ύπαρξη μικροοργανισμών, το είδος των θρεπτικών στοιχείων του εδάφους, η θερμοκρασία και η υγρασία. Για παράδειγμα, το Bionolle παρουσιάζει διαφορετικούς ρυθμούς αποικοδόμησης ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος που βρίσκεται (Πίνακας 2.4) [5].

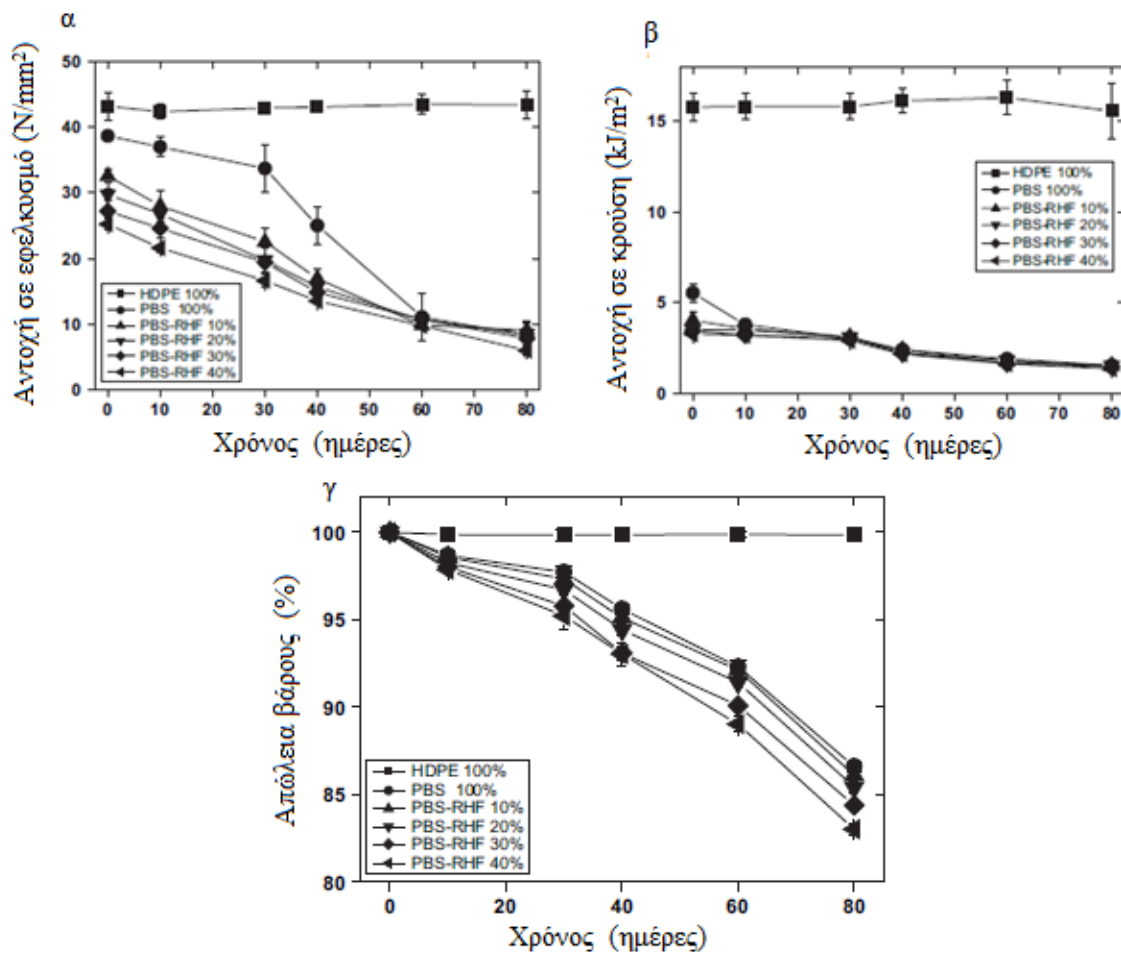
Πίνακας 2.4: Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle [5]

Τρόποι Βιοαποικοδόμησης	PBS	PBSA	PES
Σε ζεστό κομπόστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Σε υγρό κομπόστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Στη θάλασσα	Χαμηλός	Γρήγορος	Χαμηλός
Σε νερό με ενεργή ιλύ	Χαμηλός	Χαμηλός	Γρήγορος

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, το PES αποικοδομείται πιο γρήγορα σε φυσικό νερό παρά σε θαλασσινό νερό, ενώ αντιθέτως το PBS αποικοδομείται αργά τόσο σε φυσικό νερό όσο και στο θαλασσινό νερό [5].

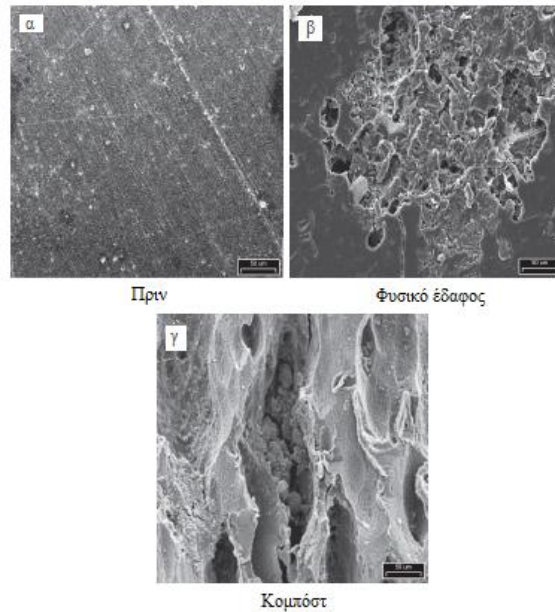
➤ Αποικοδόμηση σε κομπόστ και φυσικό έδαφος

Οι Kim et al. [17], μελέτησαν την αποικοδόμηση του PBS αλλά και ενός βιοσυνθέτου του, ενισχυμένο με υπολείμματα καλλιέργειας ρυζιού (rice-husk flour) (RHF). Τα υλικά παρέμειναν για 80 ημέρες, σε φυσικό έδαφος και κομπόστ.



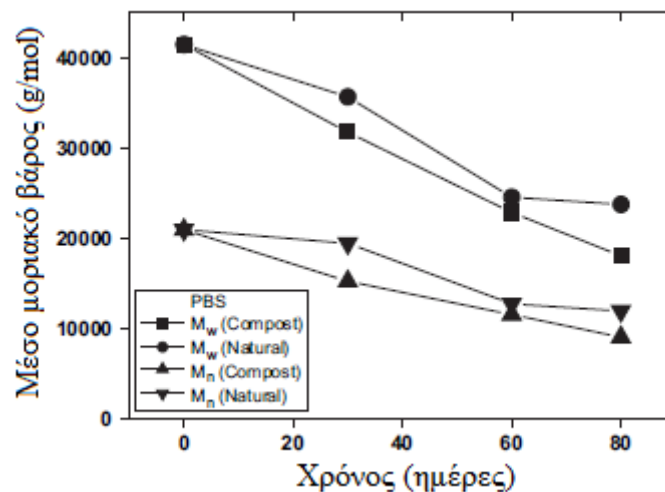
Εικόνα 2.6: Επίδραση του κομπόστ μετά από 80 ημέρες στην α) αντοχή σε εφελκυσμό β) αντοχή σε κρούση γ) απώλεια βάρους του PBS, HDPE και βιοσυνθέτων του PBS με RHF [17].

Από την Εικόνα 2.6 παρατηρείται ότι η αντοχή σε εφελκυσμό και σε κρούση παραμένουν ίδιες μετά την ταφή για 80 ημέρες, ενώ δεν σημειώνεται απώλεια βάρους, για το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE), καθώς είναι μη βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές. Αντιθέτως, οι μηχανικές ιδιότητες και η επί τοις εκατό απώλεια βάρους του καθαρού PBS μειώνονται κατά την ταφή μετά από 80 ημέρες. Επίσης, η χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), καταγράφει μείωση όλων των παραπάνω για το PBS και τα βιοσύνθετα αυτού, η οποία είναι μεγαλύτερη κατά την ταφή σε φυσικό έδαφος απ' ότι σε κομπόστ. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη θερμοκρασία και υγρασία που επικρατούσαν στο πείραμα. Από την Εικόνα 2.7 γίνονται εμφανείς οι ρωγμές και οι τρύπες που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του υλικού εξαιτίας της αποικοδόμησης.



Εικόνα 2.7: Επιφάνεια PBS α) πριν την αποικοδόμηση β) σε φυσικό έδαφος γ) σε κομπόστ, μετά από 80 ημέρες [17].

Όσον αφορά στα μέσου-αριθμού (\overline{M}_n) και μέσου-βάρους (\overline{M}_w) μοριακά βάρη μειώνονται λόγω της υδρόλυσης των αλειφατικών εστερικών δεσμών και των υλικών μικρού μοριακού βάρους, όπως ολιγομερή και μονομερή. Σημειώνεται ότι ο ρυθμός μείωσης των μοριακών βαρών του PBS σε συνθήκες κομπόστ είναι μεγαλύτερος απ' ό,τι σε συνθήκες φυσικού εδάφους λόγω της ύπαρξης ενεργοποιημένων μικροοργανισμών στο περιβάλλον διεξαγωγής του πειράματος (Εικόνα 2.8).



Εικόνα 2.8: Μέσου αριθμού (\overline{M}_n) και μέσου βάρους (\overline{M}_w) μοριακά βάρη του PBS σε φυσικό έδαφος και κομπόστ [17]

Όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες του PBS, καθώς αυξάνεται ο χρόνος βιοαποικοδόμησης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g μετατοπίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ η

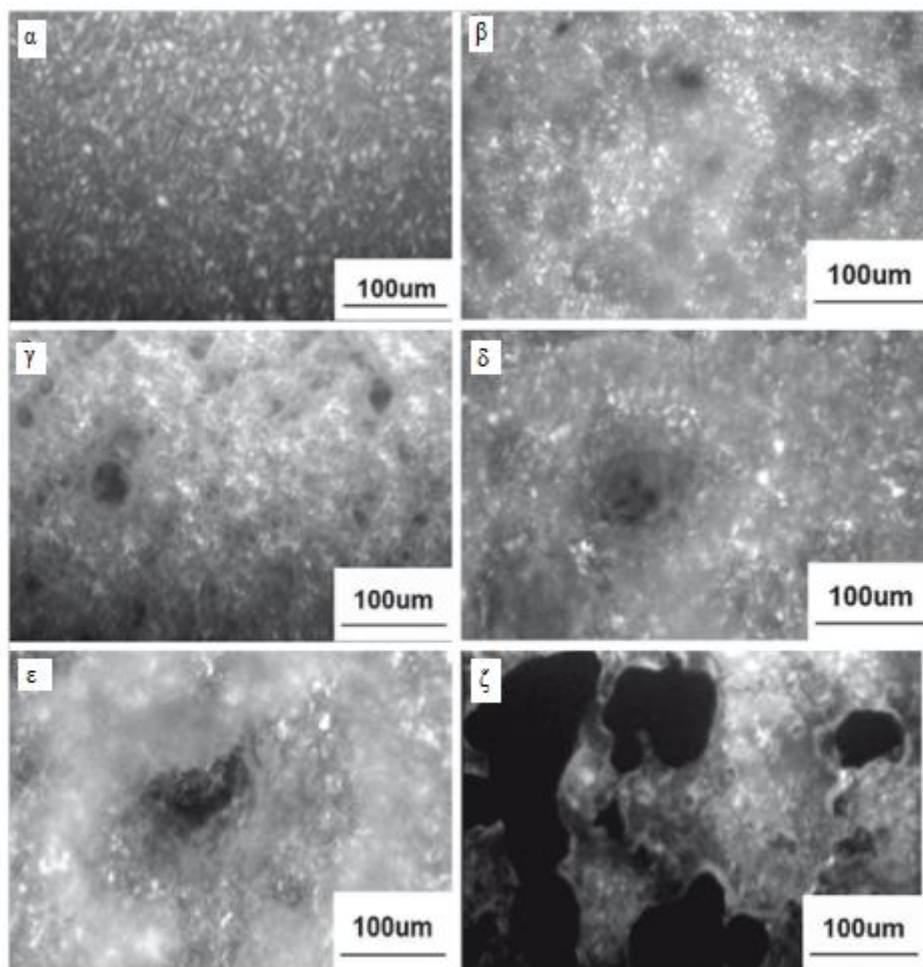
θερμοκρασία τήξης T_m δεν μεταβάλλεται αισθητά. Καθώς προχωράει η διαδικασία της βιοαποικοδόμησης, περιορίζονται οι άμορφες περιοχές του PBS και αυξάνεται η κρυσταλλικότητά του, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα αφενός την αύξηση της T_g αλλά και των τιμών ΔH_c , ΔH_f και T_c . Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί σαν συμπέρασμα ότι η βιοαποικοδόμηση του PBS ξεκινά από τις άμορφες περιοχές του και μετά συνεχίζει με τις κρυσταλλικές. Σημειώνεται ότι οι ρυθμοί αύξησης των ΔH_c , ΔH_f και T_c είναι μεγαλύτεροι στο κομπόστ απ' ό τι στο φυσικό έδαφος, εξαιτίας των ενεργοποιημένων μικροοργανισμών στο κομπόστ, οι οποίοι προκαλούν έντονη βιοαποικοδόμηση. Ο Πίνακας 2.5 συνοψίζει τις θερμικές μεταπτώσεις του PBS όταν αυτό υποβάλλεται σε αποικοδόμηση σε κομπόστ και σε φυσικό έδαφος.

Πίνακας 2.5: Αποτελέσματα DSC για PBS πριν και μετά την αποικοδόμηση σε κομπόστ και φυσικό έδαφος, μετά από 80 ημέρες [17]

Ημέρες	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
<i>Αποικοδόμηση σε κομπόστ</i>					
0	-33,8	112,2	99,2	50,7	78,4
30	-29,1	112,0	110,2	57,6	89,6
60	-28,8	112,1	114,6	58,4	96,2
80	-27,2	111,2	116,7	59,5	99,0
<i>Αποικοδόμηση σε φυσικό έδαφος</i>					
30	-32,8	112,3	106,5	60,9	84,6
60	-31,1	112,4	109,6	62,3	87,3
80	-29,7	112,3	110,4	63,3	95,0

➤ Αποικοδόμηση σε ενεργό ιλύ

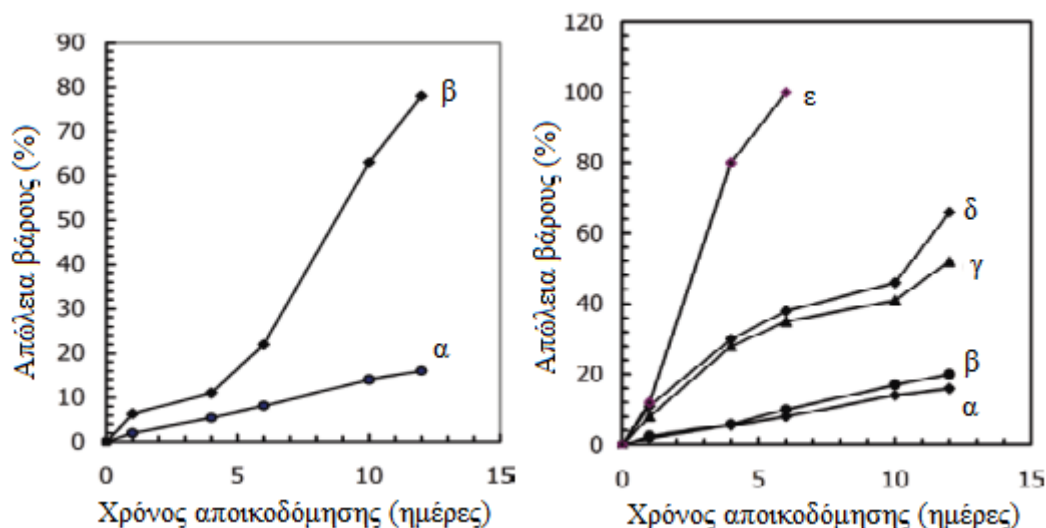
Η βιοαποικοδόμηση του PBS και των συμπολυμερών του είναι ταχύτερη στην περίπτωση της ενεργού ιλύος απ' ό τι στο έδαφος. Συγκεκριμένα για τα φιλμ από PBS, παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στη μορφολογία τους, μετά από τη βύθισή τους στην ενεργό ιλύ για 2 εβδομάδες. Μετά από 10 εβδομάδες αποικοδόμησης, στα φιλμ του PBS δημιουργήθηκαν μεγάλες τρύπες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.9: PBS το οποίο αποικοδομείται σε περιβάλλον ενεργού υλός: πριν την αποικοδόμηση (α), μετά από 1 βδομάδα (β), 2 εβδομάδες (γ) 4 εβδομάδες (δ), 6 εβδομάδες (ε), 10 εβδομάδες (ζ) [5]

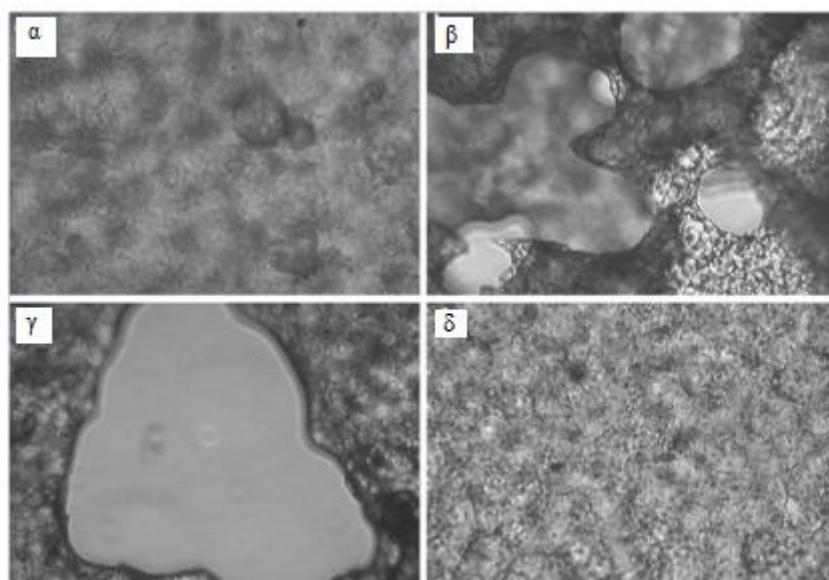
Το μοριακό βάρος στην περίπτωση της αποικοδόμησης του PBS σε ενεργή ιλύ έχει σημαντική επίδραση, όπως γίνεται αντιληπτό από τα γραφήματα της Εικόνας 2.10. Μετά από αποικοδόμηση 12 βδομάδων, η απώλεια βάρους του PBS με εγγενές ιξώδες $1,05 \text{ dl g}^{-1}$ ανέρχεται στο 80%, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την απώλεια βάρους του PBS με εγγενές ιξώδες $1,79 \text{ dl g}^{-1}$, που είναι γύρω στο 16%.

Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τη χημική δομή των πολυεστέρων. Για τα συμπολυμερή του PBSA, ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε περιβάλλον ενεργού υλός βελτιώνεται όταν η περιεκτικότητα σε αδιπικό βουτυλένιο κυμαίνεται μεταξύ του 0-20 mol %. Το PBSA με περιεκτικότητα 20% mol σε αδιπικό βουτυλένιο σπάει σε μικρά κομμάτια μετά από χρόνο αποικοδόμησης 6 εβδομάδων. Για το συμπολυμερές του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο (PBSM), η βιοαποικοδομησιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από 0 σε 40 mol %. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Για τα συμπολυμερή του PBS, όπου ως μονομερές χρησιμοποιείται το ηλεκτρικό οξύ, για την ίδια περιεκτικότητα σε μονομερές 10 και 20 mol % ο ρυθμός αποικοδόμησης ακολουθεί την εξής σειρά: PBSM > PBS2M > PBSA > PBSBS > PBS.



Εικόνα 2.10: Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: α) PBS με εγγενές ιξώδες 1.793 dl g^{-1} β) PBS με εγγενές ιξώδες 1.049 dl g^{-1} . Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: α) PBS, β) συμπολυμερές του PBS με 5% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-5), γ) συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-10), δ) PBSA-15, ε) PBSA-20 (Ding 2002) [5]

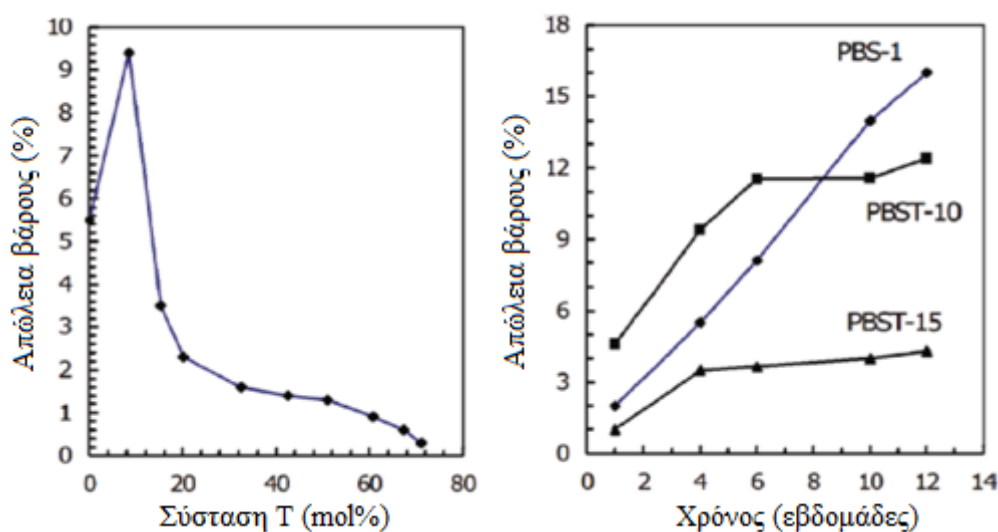
Η Εικόνα 2.11 απεικονίζει τη μορφολογία των φιλμ διαφορετικών συμπολυμερών PBS με 20 mol % περιεκτικότητα σε μονομερή έπειτα από αποικοδόμησή τους σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για 3 βδομάδες. Τα φιλμ των PBSM και PBS2M εμφανίζουν τρύπες μετά από την αποικοδόμησή τους, ενώ το PBSBS δεν παρουσιάζει εμφανή σημάδια αποικοδόμησης [5].



Εικόνα 2.11: Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBS σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για 3 εβδομάδες: α) συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-20), β) συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, γ) συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή διμεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, δ)

συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή φαίνυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου (Sun 2005) [5]

Όσον αφορά στα συμπολυμερή του PBST, όταν η περιεκτικότητα σε μονομερή τερεφθαλικού βουτυλενίου αυξάνεται, τότε η αποικοδομησιμότητα αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Το PBST-10 αποικοδομείται πιο γρήγορα από τα ομοπολυμερή του PBS. Το προφίλ της βιοαποικοδόμησης συναρτήσεως του χρόνου απεικονίζεται στην Εικόνα 2.12. Η απώλεια βάρους του PBS αυξάνει με σταθερό ρυθμό, όσο προχωρά η αποικοδόμηση, ενώ αυτές των συμπολυμερών του PBS, με 10 και 15 mol % περιεκτικότητα σε μονομερή τερεφθαλικού βουτυλενίου, εξισώνονται μετά από την πάροδο των 4-6 εβδομάδων. Αυτό υποδεικνύει ότι οι αρωματικές μονάδες δεν είναι τόσο επιδεκτικές της βιοαποικοδόμησης [5].



Εικόνα 2.12: Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBST μετά από βιοαποικοδόμηση σε ενεργό υλύ:α) η εξάρτηση της απώλεια βάρους από τη σύσταση των συμπολυμερών μετά από 4 εβδομάδες αποικοδόμησης β) τα προφίλ της βιοαποικοδόμησης του PBS και των συμπολυμερών του PBST συναρτήσεως του χρόνου (Ding 2002) [5]

2.4 Ενζυμική αποικοδόμηση

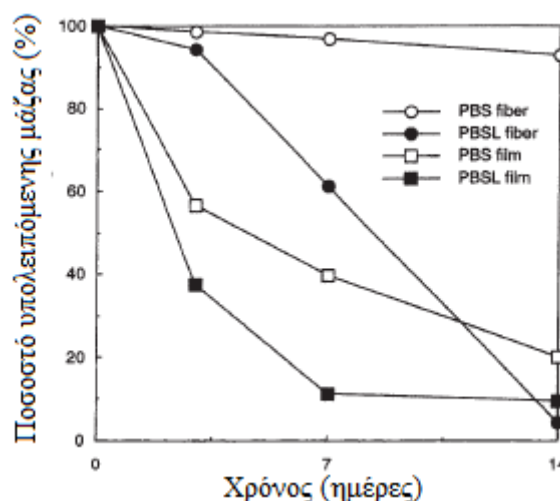
Το PBS, και το συμπολυμερές του με το γαλακτικό οξύ (PBSL) μπορούν να αποικοδομηθούν με την παρουσία ενζύμων που απομονώνονται από μικροοργανισμούς. Παραδείγματα μικροοργανισμών είναι τα εξής: *Rhizopus delemar*, *Rhizopus arrhizus*, *Phycomyces nitens*, *Aspergillus niger*, *Pseudomonas fluorescens*, *Humicola lanuginosa* [19].

Η ενζυμική αποικοδόμηση εξελίσσεται μόνο στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος και συνοδεύεται από επιφανειακή διάβρωση και απώλεια βάρους, καθώς τα ένζυμα δεν μπορούν να διεισδύσουν στο πολυμερικό σύστημα. Τα ένζυμα αποικοδομούν αρχικά τις άμορφες ή τις λιγότερο τακτικές περιοχές με τον επονομαζόμενο ένδο-μηχανισμό (endo-type) και μετά προχωρούν στις κρυσταλλικές, με έξω-μηχανισμό (exo-type). Κατά την πρώτη διαδικασία γίνεται σχάση των εστερικών δεσμών της πολυμερικής αλυσίδας και σημειώνεται απότομη απώλεια βάρους, ενώ με τον έξω-μηχανισμό, η τακτική κρυσταλλική δομή παρεμποδίζει τη

διάχυση των μορίων του νερού και τα ένζυμα προσβάλλουν μόνο τις άκρες των κρυστάλλων. Μέσω αυτής της διαδικασίας όμως, το μοριακό βάρος και η κατανομή του δεν αλλάζει πλέον γιατί τα προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους που προκύπτουν από την προσβολή των ενζύμων μόνο στα άκρα των κρυστάλλων, μετακινούνται μέσω διάλυσης στο περιβάλλον υδατικό μέσο [5, 20].

Η ενζυμική αποικοδόμηση των αλειφατικών πολυεστέρων δεν εξαρτάται μόνο από την χημική σύσταση, όσον αφορά στην υδρόφιλη και υδρόφοβη ισορροπία στην κύρια αλυσίδα τους, και το βαθμό κρυσταλλικότητας αλλά και από το μοριακό τους προσανατολισμό.

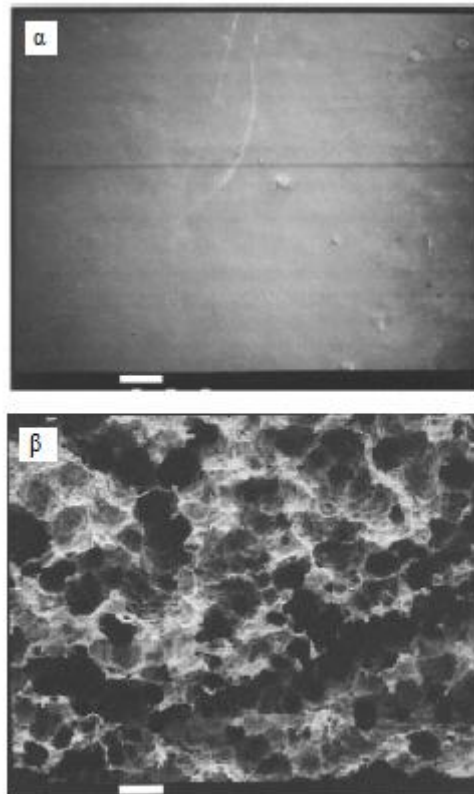
Οι Taniguchi et al. [18] μελέτησαν την αποικοδόμηση ινών και φιλμ PBS μέσω του ενζύμου Lipase PS® που απομονώθηκε από τον μικροοργανισμό *Pseudomonas ceracia*, σε θερμοκρασία 50 °C και pH 6,0 για 2 εβδομάδες. Κύριο προϊόν της ενζυμικής αποικοδόμησης του PBS είναι ο 4-υδροξυ-ηλεκτρικός βουτυλεστερας (4-hydroxybutyl succinate) (4HBS). Κατά τη μελέτη αυτή, διαπιστώθηκε ότι οι ίνες PBS έχουν πολύ χαμηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης από το φιλμ PBS. Συγκεκριμένα, η απώλεια βάρους των ινών ήταν μόλις 6 %, σε σύγκριση με την απώλεια βάρους του φιλμ, η οποία άγγιξε το 76 %. Η αντίθεση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με βάση το γεγονός ότι οι ίνες PBS έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας και οι κρύσταλλοι είναι καλύτερα προσανατολισμένοι απ' ό,τι στο φιλμ PBS, με αποτέλεσμα να μειώνεται αφενός το ποσοστό των άμορφων περιοχών τις οποίες προσβάλλουν αρχικά τα ένζυμα και αφετέρου να παρεμποδίζεται η διάχυση των μορίων του νερού στις κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν η διαδικασία της αποικοδόμησης στις ίνες αποδεικνύεται λιγότερο έντονη απ' ό,τι στα φιλμ [5].



Εικόνα 2.13: Υπολειπόμενη μάζα δειγμάτων διαφορετικής μορφοποίησης PBS και PBSL συναρτήσει του χρόνου, κατά την αποικοδόμηση παρουσία λιπάσης Lipase PS® [18].

Από το παραπάνω γράφημα της Εικόνας 2.13 γίνεται αντιληπτό ότι τόσο οι ίνες όσο και τα φιλμ του PBSL υδρολύονται πολύ πιο γρήγορα από τα φιλμ του PBS, ενώ οι ίνες του PBS δεν αποικοδομούνται σε μεγάλο βαθμό, παρουσία λιπάσης. Τα φιλμ λοιπόν του PBSL είναι

πιο επιδεκτικά στην ενζυμική αποικοδόμηση, όπως επιβεβαιώνεται και από την επιφανειακή τους μορφολογία (Εικόνα 2.14).

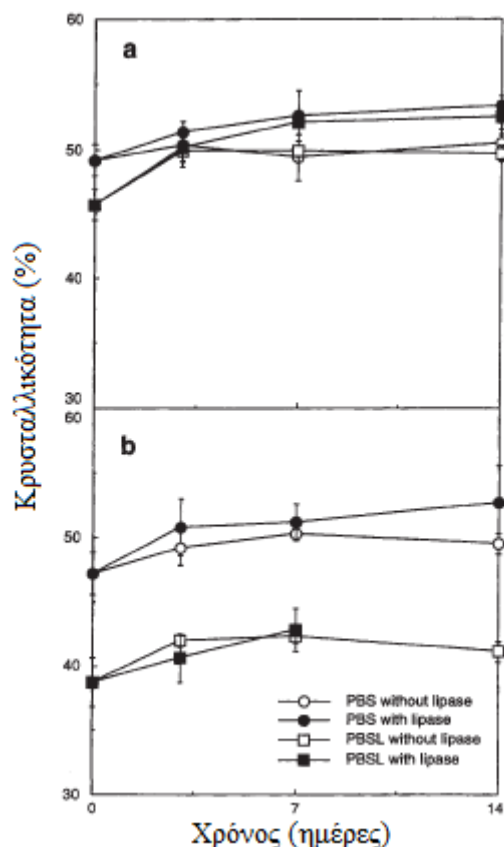


Εικόνα 2.14: Επιφάνεια PBSL φιλμ μετά την αποικοδόμηση παρουσία λιπάσης Lipase PS® στους 50 °C και pH=6.0 για α) 1 ημέρες β) 3 ημέρες [18]

Ο ενισχυμένος ρυθμός αποικοδόμησης του PBSL σε σχέση με το ομοπολυμερές αποδίδεται στο μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητάς του, ο οποίος το καθιστά πιο ευάλωτο στην υδρόλυση, είτε παρουσία, είτε απουσία ενζύμου. Όσον αφορά στα φιλμ, ο βαθμός κρυσταλλικότητας για το PBS και το PBSL είναι 49 και 46 % αντίστοιχα., απόκλιση που δεν μπορεί να εξηγήσει την τόσο μεγάλη διαφορά στην αποικοδόμησή τους. Οι Taniguchi et al. [18] αποδίδουν αυτή τη διαφοροποίηση στην αποικοδόμηση των δύο φιλμ στην υψηλή υδρολυτικότητα των μονάδων L-γαλακτικού που τοποθετούνται στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς κατά τον συμπολυμερισμό, με αποτέλεσμα το PBSL να είναι πιο επιδεκτικό στην υδρόλυση από το ομοπολυμερές. Η έντονη υδρολυτική τάση των μονάδων του L-γαλακτικού αποδεικνύεται και από τον Tsuji [47] ο οποίος μελέτησε την αυτοκαταλυτική υδρόλυση του πολυ(L-γαλακτικού οξέος) (PLLA), του πολυ(DL-γαλακτικού οξέος) (PDLLA) και του πολυ(D-γαλακτικού οξέος) (PDLA) και κατέληξε στο γεγονός ότι το PLLA είναι δεύτερο μετά το PDLLA σε σειρά υδρολυτικής ικανότητας.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας των φιλμ PBS και PBSL αυξάνεται με το χρόνο επώασης. Η αύξηση είναι μεγαλύτερη παρουσία της λιπάσης απ' ότι απουσία της, καθώς η ενζυμική υδρόλυση ξεκινά από τις άμορφες περιοχές με αποτέλεσμα την ποσοστιαία αύξηση της κρυσταλλικότητας (Εικόνα 2.15). Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στις ίνες αλλά με

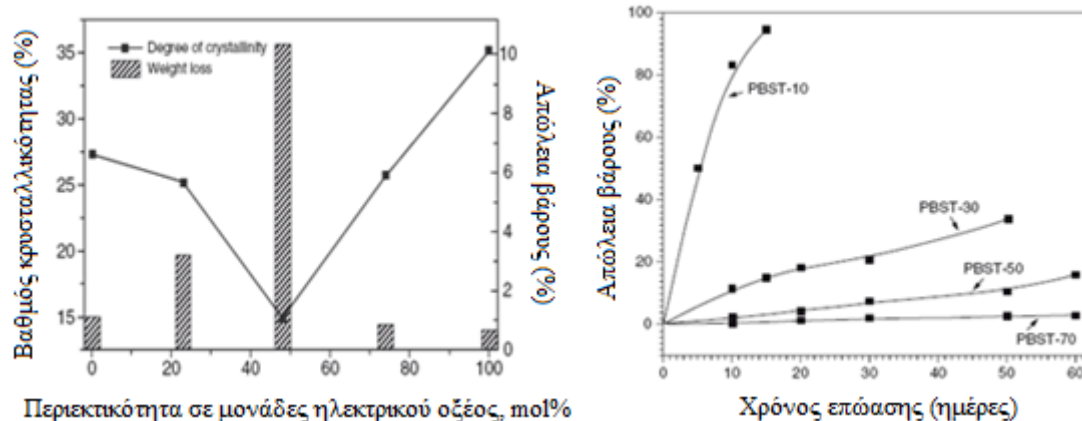
μικρότερο ρυθμό καθώς όπως έχει προαναφερθεί αυτές έχουν ανεπτυγμένο βαθμό κρυσταλλικότητας και συνεπώς μικρό ποσοστό άμορφων περιοχών να προσβάλλουν τα ένζυμα. Από το γεγονός αυτό αναδύεται σαν συμπέρασμα πως η διαφορά μεταξύ ενζυμικής και μη ενζυμικής υδρόλυσης στις ίνες είναι αμελητέα [18].



Εικόνα 2.15: Βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για a φιλμ b ίνες, PBS και PBSL, παρουσία και απουσία λιπάσης Lipase PS® στους 50 °C και pH=6.0[18]

Το PBS έχει περισσότερους εστερικούς δεσμούς στο μόριό του, οι οποίοι ενισχύουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα του. Όμως η επίδραση των εστερικών δεσμών αντισταθμίζεται από το μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας του PBS, γεγονός που το κάνει πιο δύσκολα αποικοδομήσιμο. Στην περίπτωση των συμπολυμερών του PBS, αναμένεται μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης, όσο η περιεκτικότητα σε μονάδες BS αυξάνεται, αφού το PBS αποικοδομείται με μικρή ευκολία. Από το πρώτο διάγραμμα όμως της Εικόνας 2.16 που ακολουθεί, γίνεται αντιληπτό ότι τα συμπολυμερή με περιεκτικότητα 50% σε μονάδες BS δίνουν το μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης, καθώς πραγματοποιείται μέγιστη απώλεια βάρους και ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι ο ελάχιστος.

Όσον αφορά στα αλειφατικά-αρωματικά συμπολυμερή του PBS, όπως είναι το PBST, ο βαθμός ενζυματικής αποικοδόμησης μειώνεται όταν αυξάνεται το περιεχόμενο σε αρωματικά μονομερή, BT, καθώς τα τελευταία αυξάνουν την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας (Honda et al. 2003; Li et al. 2007) [5].



Εικόνα 2.16: Αριστερά: Η απώλεια βάρους του PBSA, το οποίο αποικοδομείται για 24 h σε διάλυμα λιπάσης *Candida cylindracea*, συναρτήσει του βαθμού κρυσταλλικότητας και της σύστασης του πολυεστέρα. Δεξιά: Η απώλεια βάρους των διαφορετικών ποιοτήτων του συμπολυμερούς PBST, όταν φιλμ του πολυμερούς αυτού αποικοδομούνται υπό την παρουσία της λιπάσης Lipase PS[®], συναρτήσει του χρόνου επώασης [5]

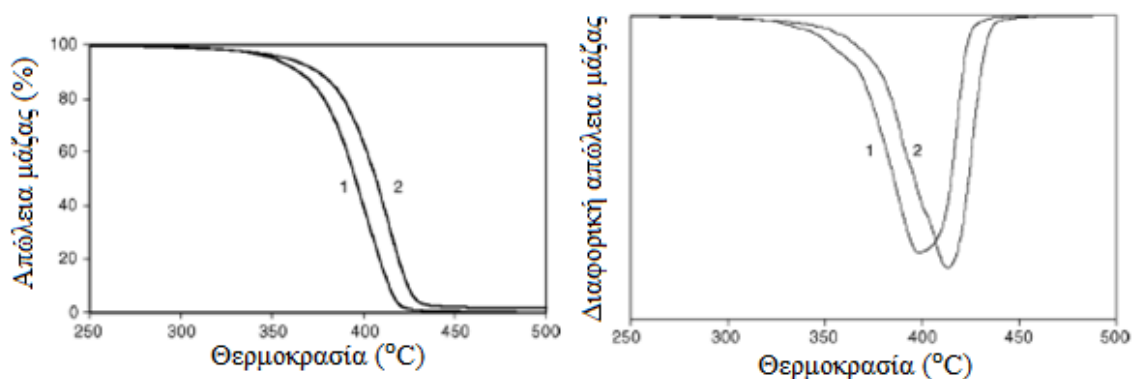
Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 2.16, αριστερά, τα συμπολυμερή PBSA-25 και PBSA-75 με παρεμφερή βαθμό κρυσταλλικότητας παρουσιάζουν διαφορετικό ρυθμό αποικοδόμησης. Όπως ερμηνεύτηκε από τους Nikolic et al.[12] ο πολυεστέρας PBSA-25, έχοντας μικρότερο σημείο τήξης και υψηλότερη εντροπία ενθαλπίας, διαθέτει πολυμερική αλυσίδα με μεγαλύτερη ευκαμψία, η οποία είναι περισσότερο επιδεκτική της αποικοδόμησης, αφού τα ένζυμα έχουν εύκολη πρόσβαση και πρόσδεση σε αυτή. Το αντίθετο ισχύει στην περίπτωση του PBSA-75, και το μόριό του είναι πιο άκαμπτο. Με άλλα λόγια, ο ρυθμός αποικοδόμησης δε συνδέεται μόνο με το βαθμό κρυσταλλικότητας αλλά και με την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας [12].

Σημειώνεται ότι η ενζυμική αποικοδόμηση δεν επηρεάζεται από το αρχικό μοριακό βάρος των αλειφατικών πολυεστέρων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι λιπάσες δρουν ως ενδοένζυμα, τα οποία σπάνε τους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας σε τυχαία σημεία. Ως εκ τούτου, οι διαφορετικοί ρυθμοί ενζυμικής αποικοδόμησης δεν μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικά μοριακά βάρη [5].

2.5 Θερμική αποικοδόμηση

Όσον αφορά στα βιοδιασπώμενα πολυμερή όπως είναι το PBS, σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία τους, στο πεδίο εφαρμογών τους και στη δυνατότητα θερμικής τους ανακύκλωσης, παίζει η θερμική τους σταθερότητα και αποικοδομησιμότητα. Για το λόγο αυτό υπάρχουν στη βιβλιογραφία αρκετές μελέτες για την θερμική αποικοδόμηση του PBS, όπως είναι των Crissafis et al. [21], που εκτός από το PBS εστίασαν και στον πολυ(ηλεκτρικό) αιθυλεστέρα (PES), και των Lu et al [48] οι οποίοι πραγματεύτηκαν τη συμπεριφορά και των συμπολυμερών του PBS με τον πολυ(ηλεκτρικό προπυλεστέρα) (PPS), PBPS κατά τη θερμική τους αποικοδόμηση.

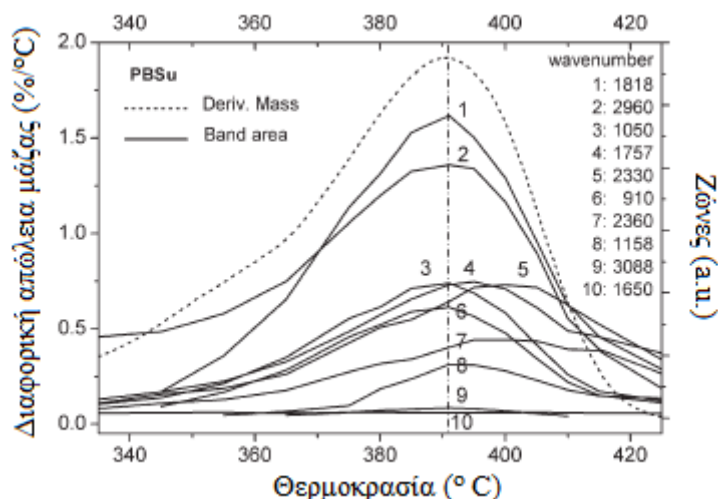
Οι καμπύλες της απώλειας βάρους (TG%) και της διαφορικής απώλειας βάρους (DTG%) για ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min που προέκυψαν από τη μελέτη των Crissafis et al. [21] για τη θερμική αποικοδόμηση του PBS και του PES παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.17.



Εικόνα 2.17: Αριστερά: απώλεια μάζας (TG%) συναρτήσει της θερμοκρασίας, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min για 1) PBS 2) PES. Δεξιά: Διαφορική απώλεια μάζας (DTG%) συναρτήσει της θερμοκρασίας, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min για 1) PBS 2) PES [21].

Από τις θερμοσταθμικές καμπύλες είναι φανερό ότι το PBS, όπως και το PES, παρουσιάζουν σχετικά καλή θερμική σταθερότητα καθώς μέχρι τους 300 °C δεν σημειώνουν σημαντική απώλεια βάρους (0,8% για το PBS). Η θερμοκρασία T_d στην οποία το PBS χάνει το 2% του αρχικού του βάρους λαμβάνεται σαν δείκτης θερμικής σταθερότητας και είναι οι 329 °C για το PBS. Όπως έχει μελετηθεί με μεθόδους TGA και FTIR στην περίπτωση της πολυ(καπρολακτόνης) (PCL), η απώλεια βάρους στις χαμηλές θερμοκρασίες, οφείλεται στα πτητικά προϊόντα της αποσύνθεσης όπως είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και το εξανοϊκό οξύ. Μετά από αυτό το στάδιο, οι πολυεστέρες αποικοδομούνται ταχέως και συγκεκριμένα το PBS, χάνει το 99,5% του αρχικού του βάρους μέχρι τους 460 °C. Συνεπώς, η θερμική αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Από το διάγραμμα στα δεξιά γίνεται αντιληπτό ότι το PBS αποκτά το μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης σε θερμοκρασία 399 °C, για ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Η αντίστοιχη θερμοκρασία για το PES είναι οι 413 °C [21].

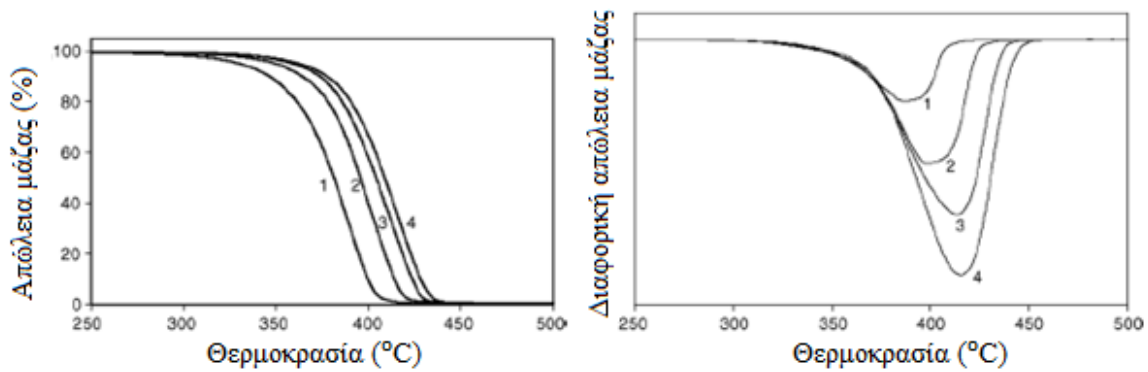
Παράλληλα, προκειμένου να εξεταστεί η φύση των αερίων που προκύπτουν κατά τη θερμική αποικοδόμηση του ομοπολυμερούς, οι Lu et al. [48] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για το θερμοκρασιακό εύρος αποσύνθεσης από 350 °C έως 420 °C, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.



Εικόνα 2.18: Φάσμα FTIR και καμπύλη DTG (διακεκομμένη) για το PBS κατά τη θερμική του αποικοδόμηση με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min [48].

Από το γράφημα λοιπόν της Εικόνας 2.18 αναδύεται σαν συμπέρασμα ότι τα αέρια που προκύπτουν κατά τη θερμική αποικοδόμηση του PBS είναι ένας ανυδρίτης, μια ολεφίνη, εστέρες και διοξείδιο του άνθρακα, με κύριο προϊόν τον ανυδρίτη. Επιπλέον, όσον αφορά στον μηχανισμό αποικοδόμησης του PBS, το β-υδρογόνο που βρίσκεται κοντά στον εστερικό δεσμό μεταφέρεται στο καρβονυλικό οξυγόνο του ηλεκτρικού με αποτέλεσμα την επιλεκτική σχάση των $-O-CH_2-$ δεσμών και τον σχηματισμό δύο αλυσίδων. Η μία έχει άκρο μια ομάδα καρβοξυλικού οξέος ενώ η άλλη μια αλκενυλομάδα [48].

Προκειμένου να μελετηθεί εκτενέστερα ο μηχανισμός αποικοδόμησης του PBS είναι σημαντικό να εκτιμηθούν κινητικές παράμετροι, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης E_a και ο προεκθετικός παράγοντας A , καθώς και η συνάρτηση μετατροπής $f(\alpha)$. Η σχέση μεταξύ των κινητικών παραμέτρων και της μετατροπής α μπορεί να εξαχθεί χρησιμοποιώντας τις καμπύλες απώλειας βάρους από τα διαγράμματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Οι καμπύλες για το PBS παρίστανται στην Εικόνα 2.19, όπου το υλικό θερμαίνεται παρουσία αζώτου για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης μέχρι τους 500 °C.



Εικόνα 2.19: Αριστερά: απόλεια μάζας (TG%) PBS συναρτήσει της θερμοκρασίας, με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: (1) 5 °C/min (2) 10 °C/min (3) 16 °C/min (4) 22 °C/min Δεξιά: Διαφορική απόλεια μάζας (DTG%) PBS συναρτήσει της θερμοκρασίας, με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης: (1) 5 °C/min (2) 10 °C/min (3) 16 °C/min (4) 22 °C/min [21].

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα DTG, η κορυφή T_p μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης του πολυεστέρα εκτιμάται με τις μεθόδους Ozawa, Flynn και Wall (OFW) και Friedman. Η μέθοδος (OFW) υποθέτει πως η συνάρτηση μετατροπής $f(\alpha)$ δεν αλλάζει με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, για όλες τις τιμές του α . Η μέθοδος περιλαμβάνει την μέτρηση θερμοκρασιών που αντιστοιχούν σε καθορισμένες τιμές α από πειράματα για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης β . Η ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει από τη σχέση (2.1), ως η κλίση της ευθείας: $\ln(\beta) = g\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\ln(\beta) = \ln\left[\frac{A \cdot f(\alpha)}{da/dT}\right] - \frac{E}{RT} \quad (2.1)$$

Η μέθοδος Friedman προτείνει τη σχέση (2.2):

$$\ln\left(\frac{da}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + \ln(f(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (2.2)$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει από τη σχέση (2.2), ως η κλίση της ευθείας $\ln\left(\frac{da}{dT}\right) = g\left(\frac{1}{T}\right)$, για συγκεκριμένη τιμή α .

Αρχικά, χρησιμοποιείται η μέθοδος Ozawa για τον υπολογισμό των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης για διαφορετικές τιμές μετατροπής α , κατασκευάζοντας το κατάλληλο διάγραμμα $\ln(\beta)$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$. Έπειτα, χρησιμοποιείται η μέθοδος Friedman για τον

υπολογισμό των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης για σταθερή τιμή α , από το κατάλληλο διάγραμμα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Ενέργειες ενεργοποίησης του PBS μέσω των μεθόδων Ozawa και Friedman [21]

Μετατροπή α	Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol). Μέθοδος Ozawa	Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol). Μέθοδος Friedman
0,02	126 ± 17	146 ± 15
0,05	135 ± 15	136 ± 15
0,10	146 ± 13	177 ± 10
0,20	165 ± 13	200 ± 11
0,30	177 ± 12	191 ± 5
0,40	182 ± 10	186 ± 11
0,50	186 ± 8	181 ± 16
0,60	186 ± 8	178 ± 12
0,70	186 ± 8	183 ± 8
0,80	186 ± 8	184 ± 7
0,90	186 ± 8	185 ± 4
0,95	190 ± 7	206 ± 12
0,98	203 ± 4	320 ± 38

Η διαφορά των τιμών μεταξύ των δύο μεθόδων αποδίδεται σε συστηματικό σφάλμα λόγω της ολοκλήρωσης. Από τις τιμές της E που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Ozawa γίνεται αντιληπτό ότι η εξάρτηση της E από την τιμή του α μπορεί να χωριστεί σε δύο τμήματα: το πρώτο για τιμές του α μεγαλύτερες του 0,2, όπου η τιμή της E αυξάνεται μονότονα και το δεύτερο για $0,2 < \alpha < 0,95$, όπου η τιμή της E μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση σταθερή. Η ύπαρξη λοιπόν δύο τμημάτων στην εξάρτηση της E από την τιμή του α , επιβεβαιώνει τα δύο στάδια του μηχανισμού αποικοδόμησης, από τα οποία το ένα έχει μικρή επίδραση στην απώλεια μάζας. Προφανώς καθένα από τους δύο μηχανισμούς (στάδια) παρουσιάζει διαφορετική τιμή ενέργειας ενεργοποίησης [21].

Προκειμένου να καθοριστεί η φύση των δύο μηχανισμών με σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων, αρχικά θεωρείται ότι υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός που αντιστοιχεί στην κύρια απώλεια μάζας. Μετά ξέροντας τον μηχανισμό $f(\alpha)$ προσδιορίζονται τα δεδομένα για τον άλλο μηχανισμό ώστε να επιτευχθεί συμφωνία θεωρίας και πειράματος. Για

τον προσδιορισμό της $f(\alpha)$ χρησιμοποιείται η «μέθοδος προσαρμογής μοντέλου» (model fitting method) η οποία εφαρμόζεται ταυτόχρονα στα πειραματικά δεδομένα για ρυθμούς θέρμανσης 5 °C/min, 10 °C/min, 16 °C/min και 22 °C/min. Έχει αποδειχθεί ότι το μοντέλο αυτό δίνει τιμές ενέργειας ενεργοποίησης παρόμοιες με αυτές που προκύπτουν από τις μεθόδους Ozawa και Friedman. Τελικά ο πρώτος μηχανισμός που πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες περιγράφεται από την εξίσωση (2.3):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \quad (2.3)$$

ενώ ο δεύτερος μηχανισμός με την κύρια απώλεια μάζας περιγράφεται από την εξίσωση (2.4):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

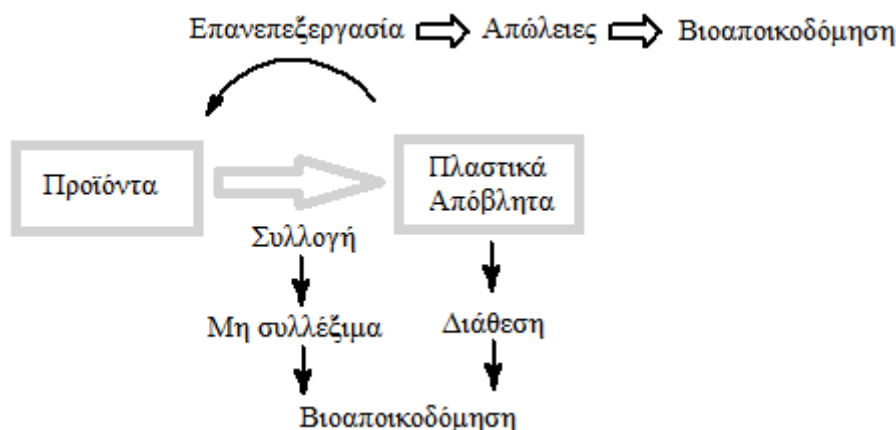
Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, του προεκθετικού παράγοντα και των εκθετικών παραγόντων για τους δύο μηχανισμούς θερμικής αποικοδόμησης του PBS παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.7:

Πίνακας 2.7: Παράμετροι μηχανισμών θερμικής αποικοδόμησης του PBS [21]

Παράμετροι	Πρώτο στάδιο αποικοδόμησης	Δεύτερο στάδιο αποικοδόμησης
Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)	128	189
Προεκθετικός παράγοντας A (s ⁻¹)	8,3	12,6
n	0,75	0,68
m	1,84	-

2.6 Θερμομηχανική αποικοδόμηση

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον για την εύρεση ανακυκλώσιμων πλαστικών προκειμένου να επιλυθεί όσο το δυνατόν περισσότερο το πρόβλημα των αποβλήτων. Μια μέθοδος ανακύκλωσης που προτείνεται από πολλές βιβλιογραφικές πηγές είναι η άμεση επανεπεξεργασία του υλικού (material reprocessing). Είναι προφανές ότι τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως είναι το PBS, είναι επιδεκτικά υλικά για ανακύκλωση σε αντίθεση με άλλα πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο (PE) που δεν είναι υλικό άμεσα ανακτήσιμο κατά την ανακύκλωσή του. Παράλληλα, το PBS όντας ικανοποιητικά βιοαποικοδομήσιμο μπορεί να ανακυκλωθεί με σχετικά χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) και η πολυ(καπρολακτόνη) (PCL). Στην Εικόνα 2.20 που ακολουθεί αναπαρίσταται η διαδικασία της ανακύκλωσης βιοαποικοδομήσιμου υλικού:

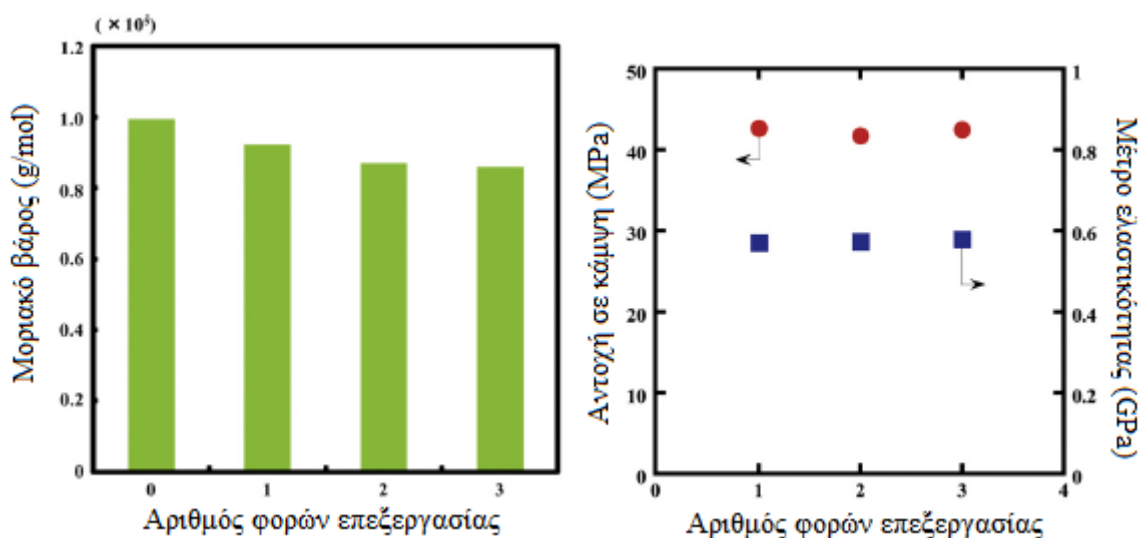


Εικόνα 2.20: Σχηματικό διάγραμμα ανακύκλωσης βιοαποικοδομήσιμου υλικού [22].

Οι Kanemura et al. [22] μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες του PBS σε συνθήκες υγρασίας με βύθιση των δειγμάτων σε νερό 25 °C, 50 °C και 75 °C αλλά και μετά από χύτευση των κυλινδρικών κόκκων του (pellets) σε φύλλο θερμοκρασίας 140 °C για 30 λεπτά, υπό πίεση 0,34 MPa με χρήση υδραυλικής πρέσας (hydraulic compression molding machine). Ορισμένα από τα δείγματα PBS υποβλήθηκαν τόσο στην υγροθερμική όσο και στην μηχανική καταπόνηση και εξετάστηκαν οι τελικές τους ιδιότητες.

Όπως επιβεβαιώθηκε και παραπάνω στην παράγραφο της υδρολυτικής αποικοδόμησης από τους Phua et al. [16], ο συνδυασμός υψηλού ποσοστού υγρασίας και θερμοκρασίας στα δείγματα PBS έχει σαν αποτέλεσμα τη σχάση των εστερικών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και κατ' επέκταση σημαντική μείωση του μοριακού βάρους. Όπως είναι λοιπόν αναμενόμενο η υγροθερμική αποικοδόμηση μπορεί να επιφέρει σοβαρές μεταβολές και στη μορφολογία του πολυμερούς γεγονός που επιφέρει και μείωση της αντοχής σε κάμψη του υλικού, καθώς προκαλούνται έντονες ρωγμές στην επιφάνειά του, όπως γίνεται εμφανές από την Εικόνα 2.2 [16, 22].

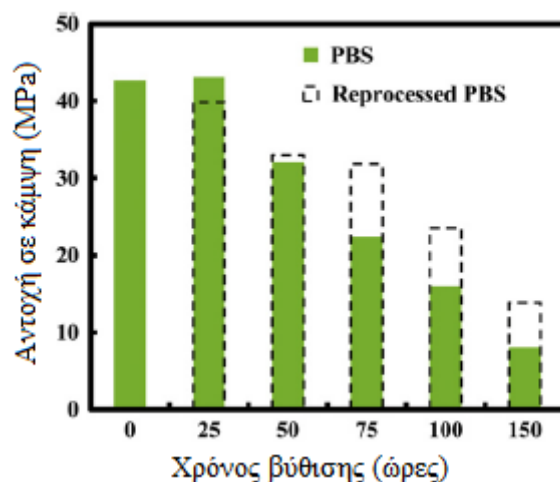
Στη συνέχεια, προκειμένου οι Kanemura et al. [22] να αποφανθούν για το κατά πόσο η επανειλημμένη επεξεργασία των δειγμάτων PBS σε θερμοκρασία 140 °C και υπό πίεση 0,34 MPa, επηρεάζει το μοριακό βάρος και τις μηχανικές τους ιδιότητες, χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GPC) και πραγματοποίησαν έλεγχο της αντοχής του υλικού σε κάμψη και του μέτρου ελαστικότητας, συναρτήσκει επαναλαμβανόμενων φορών επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα παρίστανται στην Εικόνα 2.21:



Εικόνα 2.21: Αποτελέσματα GPC (αριστερά) και ελέγχου αντοχής σε κάμψη και μέτρου ελαστικότητας (δεξιά) για δείγματα PBS μετά από καθορισμένο αριθμό επεξεργασίας στους 140 °C [22].

Από το διάγραμμα στα δεξιά διαφαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στην αντοχή σε κάμψη και στο μέτρο ελαστικότητας ανάμεσα στα επεξεργασμένα δείγματα και το παρθένο, το οποίο αναφέρεται σε μηδενικό αριθμό ανακύκλωσης. Συνεπώς από το συγκεκριμένο διάγραμμα δεν μπορούμε να αντιληφθούμε κάποιο βαθμό αποικοδόμησης λόγω της θερμομηχανικής καταπόνησης. Από την άλλη πλευρά, μέσω του διαγράμματος στα αριστερά της εικόνας γίνεται εμφανής μια μικρή μείωση του μοριακού βάρους των δειγμάτων κατά τη θερμομηχανική επεξεργασία, η οποία όμως διατηρείται σχεδόν σταθερή για αριθμό επαναλήψεων μεγαλύτερο του 3. Το συμπέρασμα αυτό αποδεικνύει πως δεν σημειώνεται έντονη αποικοδόμηση και σημαντική διαφορά στις μηχανικές ιδιότητες του PBS αν αυτό υποστεί θερμομηχανική καταπόνηση υπό τις δεδομένες συνθήκες για λιγότερες από 3 επαναλήψεις, γεγονός που το καθιστά υλικό κατάλληλο για ανακύκλωση.

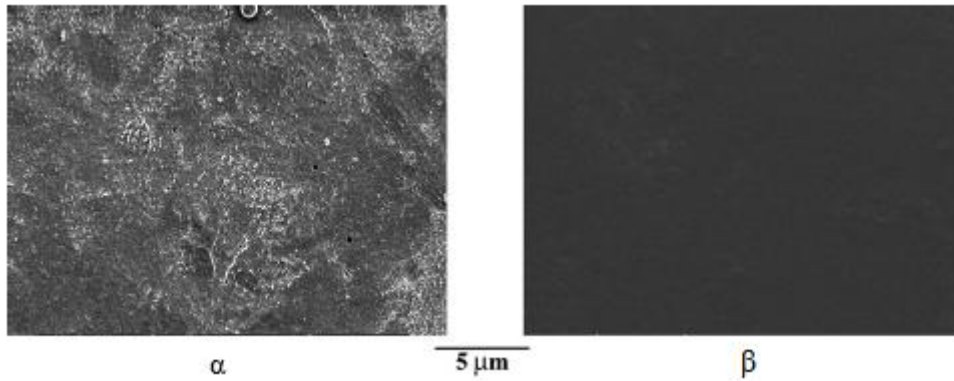
Στη συνέχεια οι Kanemura et al. [22] θέλησαν να εξετάσουν την επίδραση της θερμομηχανικής καταπόνησης στα δείγματα PBS αφού αυτά είχαν πρώτα βυθιστεί σε νερό θερμοκρασίας 75 °C. Στην Εικόνα 2.22 παριστάνεται η μεταβολή της αντοχής σε κάμψη συναρτήσει του χρόνου βύθισης σε νερό σε θερμοκρασία 75 °C για επανεπεξεργασμένα και μη δείγματα PBS.



Εικόνα 2.22: Αντοχή σε κάμψη συναρτήσει του χρόνου βύθισης σε νερό σε θερμοκρασία 75 °C για επανεπεξεργασμένα (σχήματα με παύλες) και μη επανεπεξεργασμένα (χρωματιστά σχήματα) δείγματα PBS [22].

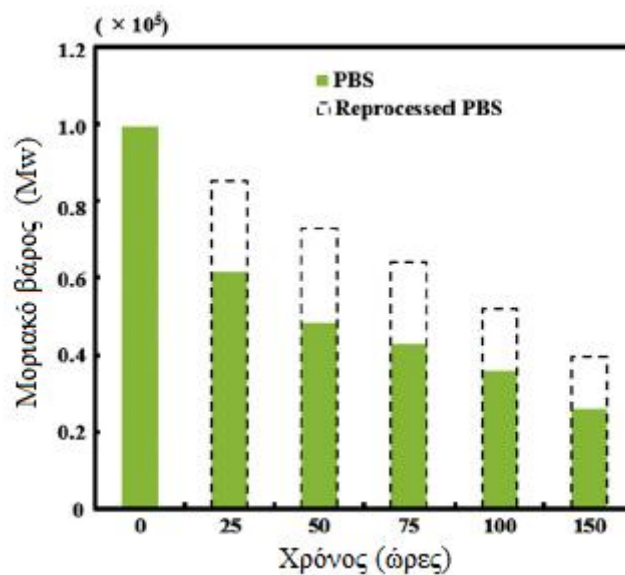
Σημειώνεται ότι σύμφωνα με τους ερευνητές, τα δείγματα τα οποία υφίστανται υγροθερμική καταπόνηση για πάνω από 150 ώρες, είναι αδύνατο να ανακυκλωθούν λόγω της πολύ έντονης αποικοδόμησης που λαμβάνει χώρα. Από τις μπάρες στο παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι το επεξεργασμένο PBS (σχήματα με παύλες) παρουσιάζει σημαντική βελτίωση, η οποία γίνεται περισσότερο εμφανής για χρόνο βύθισης πάνω από 75 ώρες, στην αντοχή σε κάμψη σε σχέση με το παρθένο που έχει υποστεί μόνο υγροθερμική αποικοδόμηση (χρωματιστά σχήματα). Παρ' όλα αυτά η τιμή της αντοχής σε κάμψη των επανεπεξεργασμένων δειγμάτων δεν επαναφέρεται πλήρως σε αυτήν των παρθένων για μηδενικό χρόνο βύθισης και επεξεργασίας, καθώς έχει επέλθει σωρευτική ζημιά στο υλικό λόγω της χημικής και φυσικής αποικοδόμησης που πραγματοποιείται σε συνθήκες υγρασίας. Συμπερασματικά, όπως είναι προφανές η βελτίωση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων του PBS μετά την επεξεργασία στις δεδομένες συνθήκες το καθιστούν κατάλληλο υλικό για ανακύκλωση [22].

Παράλληλα, η επίδραση της θερμομηχανικής καταπόνησης των δειγμάτων μετά από βύθισή τους σε νερό αυξημένης θερμοκρασίας εξετάζεται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιφάνειας (SEM). Στην Εικόνα 2.23 που ακολουθεί παριστάνεται η επιφανειακή μορφολογία δειγμάτων PBS που βυθίζονται σε νερό θερμοκρασίας 75 °C για 150 ώρες και δειγμάτων PBS που ανακυκλώθηκαν μετά τη βύθιση στις ίδιες συνθήκες.



Εικόνα 2.23: Μικρογραφίες SEM επιφανειών δειγμάτων PBS α) μετά τη βύθιση για 150 ώρες και β) μετά την επανεπεξεργασία [22].

Από τη σύγκριση των α και β της εικόνας 30 γίνεται εμφανής η αποικοδόμηση του υλικού λόγω της υδρόλυσης με την εμφάνιση ρωγμών στην επιφάνειά του, αλλά και η εξαφάνισή τους μετά την ανακύκλωση του αποικοδομημένου υλικού, αντίστοιχα. Γίνεται αποδεκτό λοιπόν ότι κατά την επανεπεξεργασία η επιφάνεια του υλικού βελτιώνεται γεγονός που οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής του σε κάμψη. Η βελτίωση αυτή των ιδιοτήτων του αποικοδομημένου PBS μετά την ανακύκλωση επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της μεταβολής του μοριακού του βάρους πριν και μετά την ανακύκλωση για χρόνο βύθισης 150 ώρες σε νερό θερμοκρασίας 75 °C.



Εικόνα 2.24: Μεταβολή του μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου βύθισης σε νερό σε θερμοκρασία 75°C για επανεπεξεργασμένα (σχήματα με παύλες) και μη επανεπεξεργασμένα (χρωματιστά σχήματα) δείγματα PBS [22].

Προφανώς καθώς αυξάνεται ο χρόνος βύθισης, μειώνεται το μοριακό βάρος του υλικού τόσο στην περίπτωση του ανακυκλωμένου όσο και του μη ανακυκλωμένου PBS (Εικόνα 2.24). Παρ' όλα αυτά το μοριακό βάρος του επανεπεξεργασμένου δείγματος είναι μεγαλύτερο από

το μη, καθώς η αποικοδόμηση του δεύτερου δείγματος αποκαταστάθηκε εν μέρει λόγω της ανακύκλωσης, όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα του SEM αλλά και του ελέγχου της αντοχής σε κάμψη. Η αύξηση αυτή του μοριακού βάρους οφείλεται στην αυτοκαταλυτική δράση των μορίων του PBS κατά την επανεπεξεργασία μέσω εστεροποίησης. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη χημική αποικοδόμηση του δείγματος παράγονται δικαρβοξυλικά οξέα από μικρά μόρια PBS, τα οποία οδηγούνται σε επανασύνθεση (re-synthesis) PBS μεγαλύτερου μοριακού βάρους, μέσω αφυδάτωσης, με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος του υλικού να ανακτάται [22].

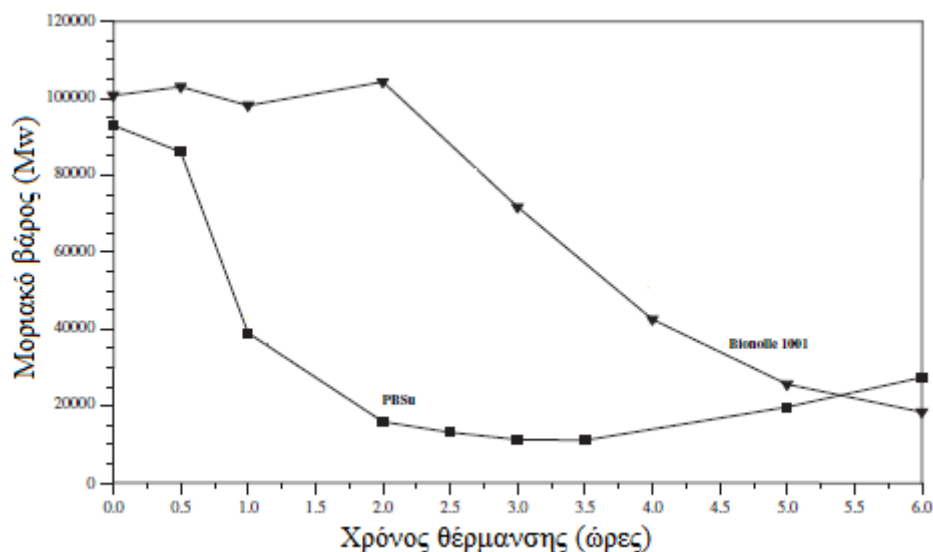
2.7 Θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση

Οι Rizzarelli et al. μελέτησαν τη θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση του συνθετικού PBS (PBS_u) και του εμπορικού Bionolle 1001 για 0.5, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 5, 6 ώρες στους 170 °C, σε ατμοσφαιρικό αέρα. Οι μοριακές δομές των δύο δειγμάτων φαίνονται στην Εικόνα 2.25.



Εικόνα 2.25: Μοριακή δομή (A) PBS_u (B) Bionolle 1001 [23]

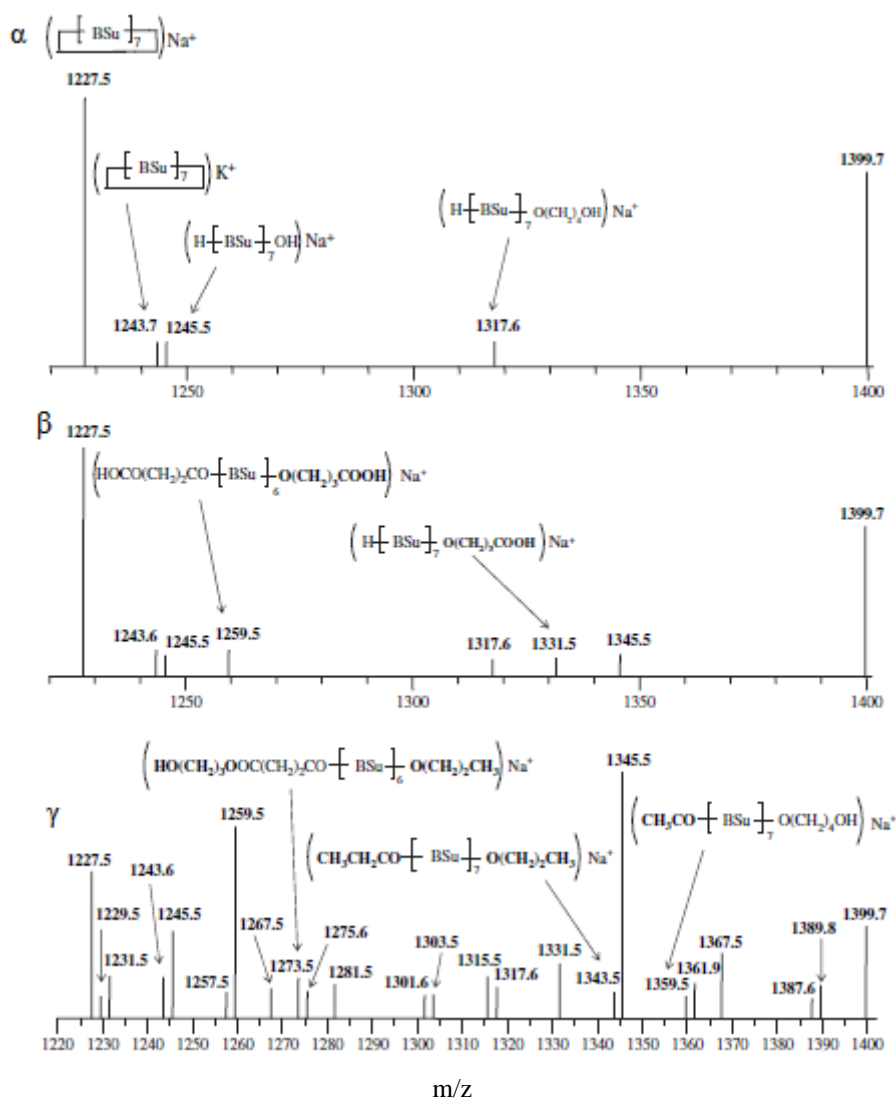
Στην Εικόνα 2.26 παριστάνεται η μεταβολή του μοριακού βάρους των δύο τύπων δειγμάτων κατά την αποικοδόμηση συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης.



Εικόνα 2.26: Μεταβολή του μοριακού βάρους των δειγμάτων κατά την θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση στους 170 °C, συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης [23].

Γίνεται λοιπόν φανερό ότι η θερμική οξείδωση λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα προκαλώντας αξιοσημείωτη μείωση στο μοριακό βάρος μετά από θέρμανση μίας ώρας για το PBS_u. Όσον αφορά στο εμπορικό δείγμα (Bionolle 1001), η αποικοδόμηση ξεκινά μετά από 2 ώρες γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία θερμικού σταθεροποιητή. Στην περίπτωση

του PBS_n, κατά τη θερμική οξείδωση όπου επέρχεται μείωση του μοριακού βάρους, σχηματίζονται ολιγομερή PBS_n με διαφορετικές ακραίες ομάδες (end groups). Για την μελέτη λοιπόν των προϊόντων που παράγονται κατά την αποικοδόμηση χρησιμοποιείται η μέθοδος MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry).



Εικόνα 2.27: Φάσμα μάζας MALDI σε εύρος m/z 1220-1400 για (α)παρθένο PBS και θερμο-οξειδωμένο στους 170 °C για (β) 1 ώρα (γ) 2 ώρες [23].

Οι τέσσερις κορυφές που εμφανίζονται στην Εικόνα 2.27α οφείλονται σε (i) ιόντα νατρίου (είδη A Na⁺, m/z 1227.5) και ιόντα καλίου (είδη A K⁺, m/z 1243.5) των κυκλικών αλυσίδων PBS. Έπειτα, τα (ii) ιόντα νατρίου των γραμμικών ολιγομερών με ένα καρβοξυλικό και ένα υδροξυλικό άκρο (είδη E Na⁺, m/z 1245.5) και (iii) ιόντα νατρίου γραμμικών ολιγομερών με δύο υδροξυλικά άκρα (είδη R Na⁺, m/z 1317.6). Στα φάσματα της Εικόνας 2.27β και γ εμφανίζονται ορισμένες νέες κορυφές. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την παραγωγή νέων συστατικών με διαφορετικά άκρα κατά την θερμική οξείδωση του πολυμερούς, όπως προαναφέρθηκε [23].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

3.2 Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της γήρανσης του PBS, δηλαδή της αποικοδόμησης του υλικού σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας, ενώ εξετάζεται και η επίδραση της σύστασής του στην εξέλιξη αυτού του φαινομένου. Η ανάγκη αυτή προκύπτει από την ευαισθησία ως προς την βιοαποικοδόμηση που έχει παρατηρηθεί για το συγκεκριμένο πολυμερές, τόσο κατά την αποθήκευση όσο και χρήση του. Το εκάστοτε δείγμα παραμένει σε φούρνο ρυθμισμένο στις επιθυμητές συνθήκες, για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα περίπου 2 μηνών, και γίνεται χαρακτηρισμός του ανά εβδομάδα.

Στο πρώτο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της γήρανσης, και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, της κρυσταλλικότητας και των θερμικών μεταπτώσεων που υφίσταται το υλικό. Η εφαρμογή των μεθόδων αυτών θα βοηθήσει στην αξιολόγηση της ποιότητας του παραλαμβανόμενου PBS και στην αποτίμηση της θερμικής σταθερότητάς του.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της φυσικής γήρανσης χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες PBS, η προμήθεια των οποίων έγινε από την ARD (Pomacle, France), ενώ ο χαρακτηρισμός τους επετεύχθη μέσω πέντε τεχνικών ανάλυσης. Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκε Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος (intrinsic viscosity, IV), ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH) με Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση και Χρωματογραφία Διαπερατότητας Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας χρησιμοποιήθηκε η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ενώ η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης προέκυψε από τη Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA).

3.3 Πρώτες ύλες

Για τη διεξαγωγή της μελέτης της υδρολυτικής διάσπασης του PBS το Εργαστήριο προμηθεύτηκε τρεις ποιότητες του, σε μορφή κυλινδρικών κόκκων (pellets), υπόλευκου χρώματος. Η πρώτη ήταν PBS πετροχημικής προέλευσης και είναι εμπορικό δείγμα, το οποίο στην παρούσα εργασία αναφέρεται ως PBI001, ενώ η δεύτερη ήταν PBS προερχόμενο από ηλεκτρικό οξύ βιολογικής προελεύσεως (PBSb). Τέλος, η τρίτη ποιότητα ήταν πετροχημικής προέλευσης PBS το οποίο περιείχε πρόσθετο Irganox® 1010 σε περιεκτικότητα 0,15 wt% (PBS13014). Η ενσωμάτωση του προσθέτου στην τελευταία ποιότητα υλικού

πραγματοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστεί αν το Irganox® 1010 μπορεί να λειτουργήσει σταθεροποιητικά, σε έντονες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας, περιορίζοντας την σχάση αλυσίδας. Ο Πίνακας 3.1 συνοψίζει όλα τα παραπάνω.

Πίνακας 3.1: Σύσταση των υπό μελέτη ποιοτήτων

Ποιότητα	Σύσταση
PBI001	Πετροχημικού διοξέος
PBSb	Βιολογικού διοξέος
PBS 13014	Πετροχημικού διοξέος + Irganox® 1010

Το Irganox® 1010 είναι ένα στερικά παρεμποδισμένο φαινολικό αντιοξειδωτικό το οποίο δρα σαν ένας πολύ αποτελεσματικός σταθεροποιητής χωρίς να προκαλεί αποχρωματισμό στο οργανικό υπόστρωμα στο οποίο προστίθεται. Τα υποστρώματα μπορούν να είναι πλαστικά, συνθετικές ίνες, ελαστομερή, πρόσθετα, κεριά, έλαια και λίπη, και το Irganox® 1010, ως σταθεροποιητής τα προστατεύει από θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στις πολυολεφίνες, και στα συμπολυμερή αυτών, καθώς και σε πολυακετάλες, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες, πολυεστέρες, στο ομοπολυμερές του πολύ(βινυλοχλωριδίου) (PVC) και στα συμπολυμερή του. Σημειώνεται ότι το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό και με άλλα πρόσθετα, όπως είναι οι τριαιθέρες, οι φωσφίτες, οι φωσφονίτες, αλλά και με σταθεροποιητές άλλων λειτουργιών, όπως είναι οι σταθεροποιητές φωτός. Σαν πρόσθετο διακρίνεται από πολύ ικανοποιητική συμβατότητα με υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή, έχει χαμηλή πτητικότητα και είναι άοσμο και άγευστο [56].

3.4 Πειραματικές συνθήκες και πειραματική διαδικασία

Στο πειραματικό κομμάτι της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

- Ξηραντήρες, για αποθήκευση των δειγμάτων
- Θερμόμετρο
- Αναλογικό υγρόμετρο
- Σήτα στήριξης υλικών
- Υδατικό διάλυμα άλατος εξαένδρου νιτρικού μαγνησίου ($MgNO_3(x6H_2O)$)

Πιο αναλυτικά, για την επίτευξη περιβάλλοντος επιθυμητής θερμοκρασίας και υγρασίας για την μελέτη της γήρανσης του PBS, χρησιμοποιήθηκε φούρνος με θερμοστάτη προκειμένου να ρυθμιστεί η εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία, ο έλεγχος της οποίας γινόταν με χρήση θερμομέτρου. Το προς μελέτη δείγμα, σε μορφή κυλινδρικών κόκκων, υποβλήθηκε πρώτα σε ξήρανση σε φούρνο στους 80 °C για πέντε ώρες, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα υγρασίας και στη συνέχεια αποτέθηκε σε ειδικά διαμορφωμένη σήτα στήριξης, προκειμένου να εκτίθεται ομοιόμορφα στις συνθήκες γήρανσης. Έπειτα, η σήτα εσωκλείστηκε σε ξηραντήρα μαζί με ένα αναλογικό υγρόμετρο για τη μέτρηση της υγρασίας

και τελικά το σύστημα εισάχθηκε στον κατάλληλα θερμοστατημένο φούρνο. Σημειώνεται ότι η υγρασία στο εσωτερικό του ξηραντήρα ρυθμίστηκε με τη βοήθεια υδατικού διαλύματος άλατος εξαένυδρου νιτρικού μαγνησίου ($MgNO_3(x6H_2O)$), το οποίο εκχύθηκε στη βάση του. Η κατάλληλη συγκέντρωση άλατος στο υδατικό διάλυμα προσδιορίστηκε με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος, με βάση την παρατήρηση ότι όσο μειώνεται η συγκέντρωση του άλατος στο υδατικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται το ποσοστό υγρασίας στον ξηραντήρα.

Το κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα υποβλήθηκε στις αντίστοιχες συνθήκες γήρανσης για δύο μήνες περίπου, ενώ πριν τη διεξαγωγή οποιασδήποτε ανάλυσης χαρακτηρισμού γινόταν ξήρανση στους $80\text{ }^{\circ}C$ για πέντε ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υπολειπόμενη υγρασία.

Οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας στις οποίες υποβλήθηκαν οι τρεις ποιότητες PBS για τη μελέτη της υδρολυτικής του αποικοδόμησης, καθώς και η χρονική στιγμή δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και των θερμικών μεταπτώσεων, συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας για κάθε ποιότητα PBS

Ποιότητα	Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Ποσοστό υγρασίας (RH%)	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας για προσδιορισμό μοριακού βάρους (εβδομάδες)	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας για ανάλυση DSC (εβδομάδες)	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας για ανάλυση TGA (εβδομάδες)
PBI001	37	100	1 - 6, 8	1, 2, 8	5, 8
	60	70	1 - 5	5	-
	80	100	1 - 6	1 - 4, 6	5, 6
PBSb	37	100	1 - 5	5	5
	60	70	1-5	5	-
PBS13014	60	70	1-5	5	5

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της μελέτης της γήρανσης.



Εικόνα 3.1: Αριστερά: κόκκοι PBS τοποθετημένοι στη σήτα Κέντρο: πειραματική διάταξη Δεξιά: αναλογικό υγρόμετρο

3.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

3.5.1 Προσδιορισμός του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους και του οριακού αριθμού ιξώδους

Η ιξωδομετρία είναι μια φυσική μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς, η οποία συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στη διεξαγωγή. Άλλες φυσικές και χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό μοριακών βαρών είναι ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυοσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός και η ισορροπία καταβύθισης. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως για την επιλογή της ιξωδομετρίας ως μέθοδο προσδιορισμού μοριακού βάρους, είναι η εύρεση του κατάλληλου διαλύτη για το εκάστοτε πολυμερές [26].

Το ιξώδες ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς αποτελεί το μέτρο του μεγέθους ή της έκτασης των διαλυμένων μορίων του στο χώρο, σχετίζεται δηλαδή με το μοριακό του βάρος. Το απόλυτο ιξώδες (n) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση Poiseuille:

$$n = \frac{P \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (3.1)$$

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

Στην περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα ισούται με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η εξίσωση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$n = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (3.2)$$

Θεωρώντας το κλάσμα $\frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$, η παραπάνω

εξίσωση μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$n = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (3.3)$$

όπου n το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του διαλύματος (g/ml), $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/s^2) και t ο χρόνος εκροής του διαλύματος πολυμερούς (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η εξίσωση (3.3) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διάφορων εκφράσεων ιξώδους του διαλύματος του πολυμερούς, όπως το κινηματικό, το σχετικό, το συμφύες, το ανηγμένο και το ειδικό, αντικαθιστώντας τους αντίστοιχους χρόνους εκροής. Οι εξισώσεις (3.4), (3.5) εκφράζουν το σχετικό και το ειδικό ιξώδες αντίστοιχα:

$$n_{\text{rel}} = RV = \frac{n}{n_o} = \frac{K \cdot \rho \cdot t}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (3.4)$$

$$n_{\text{sp}} = \frac{K \cdot \rho \cdot t - K_o \cdot \rho_o \cdot t_o}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (3.5)$$

όπου K και K_o οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη, ρ , ρ_o οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη, t , t_o οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα.

Η τιμή του αριθμού ιξώδους n_{red} όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[n]$. Στην περίπτωση αυτή θεωρείται άπειρη η αραιώση του διαλύματος. Η εξίσωση (3.6) εκφράζει τη σχέση του οριακού αριθμού ιξώδους $[n]$:

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} n_{\text{red}} \quad (3.6)$$

Ο οριακός αριθμός ιξώδους μπορεί να εκτιμηθεί με χρήση της σχέσης Huggins, από τη οποία προκύπτουν μαθηματικές σχέσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους

$$\frac{1}{C} \sqrt{2(n_{sp} - \ln n_r)} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{4} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{3} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (3.9)$$

$$\frac{n_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{n_{sp}}{3}\right) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (3.10)$$

$$\frac{(1 + 1.5n_{sp})^{0.5} - 1}{0.75C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (3.11)$$

$$\frac{(1 + 4/3n_{sp})^{0.5} - 1}{0.67C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (3.12)$$

$$\frac{4}{C} (n_r^{1/4} - 1) = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (3.13)$$

$$\frac{3}{C} (n_r^{1/3} - 1) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (3.14)$$

Σημειώνεται ότι στις παραπάνω σχέσεις η σταθερά Huggins (k_H) λαμβάνεται ίση με 1/3 ή 3/8 και οι όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το $[n]$, μηδενίζονται. Από τις παραπάνω εξισώσεις, η (3.7) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους. Το σχετικό (n_r) και το ειδικό ιξώδες (n_{sp}) υπολογίζεται από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς διαιρεμένο με το χρόνο εκροής του χλωροφορμίου, αφού η σταθερά του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρείται ίση με αυτή του διαλύτη, εφόσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

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

$$\overline{M}_n = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54} \quad (3.15)$$

Μέχρι στιγμής, η βιβλιογραφία δεν αναφέρει τις σταθερές για το PBS, ώστε να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (3.15), συνεπώς στην μελέτη που ακολουθεί, επιλέγονται οι σταθερές του PET για θερμοκρασία 25 °C σε διαλύτη φαινόλης/τετραχλωροαιθάνιο (phenol/tetrachloroethane), $K=4$ και $\alpha=1,54$ [26].

3.5.1.1 Πειραματικός εξοπλισμός και αντιδραστήρια

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων της ιξωδομετρίας χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς $K=0,002807 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$, ενώ επιλέχθηκε το χλωροφόρμιο (CHCl_3) σαν διαλύτης του πολυμερούς. Παράλληλα ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει:

- Ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου
- Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 50 ml
- Φίλτρα διήθησης
- Ποτήρι ζέσεως των 250ml
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας στο οποίο εμβαπτίζεται το ιξωδόμετρο
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-2} sec
- Χωνί διήθησης

3.5.1.2 Πειραματική διαδικασία ιξωδομετρίας

Για την παρασκευή των διαλυμάτων που υπόκεινται σε ανάλυση, λαμβάνεται αρχικά ποσότητα 0,05 g ξηρού PBS, από δείγματα που φυλάσσονται σε ξηραντήρα, και τοποθετείται σε κωνική φιάλη. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι δεδομένου του υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας του PBS, η διάλυσή του σε διαλύτη χλωροφόρμιο καθίσταται πολύ δύσκολη, καθώς τα μόρια του διαλύτη δεν μπορούν να εισχωρήσουν εύκολα στη κύρια μάζα του πολυμερούς. Μετά την τοποθέτηση λοιπόν της απαραίτητης ποσότητας PBS στην κωνική, το σύστημα υφίσταται θέρμανση, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης του υλικού, μέχρι αυτό να γίνει τήγμα, ενώ ακολουθεί απότομη ψύξη σε παγόλουτρο (melting-quenching). Με την διαδικασία της θέρμανσης, καταστρέφονται οι κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς, ενώ με την απότομη ψύξη κρυσταλλώνει, με αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας και κατ' επέκταση την πιο εύκολη διάλυση του πολυμερούς στο χλωροφόρμιο. Η διάλυση πραγματοποιείται με προσθήκη 25ml διαλύτη στην κωνική φιάλη η οποία στεγανοποιείται με Teflon καθόσον το χλωροφόρμιο είναι ένας ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης. Τελικά παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 0,2% w/v διαλύτη. Στη συνέχεια η κωνική φιάλη τίθεται υπό έντονη ανάδευση και για την περεταίρω διευκόλυνση της διαλυτοποίησης το διάλυμα θερμαίνεται ελαφρώς σε θερμοκρασία περίπου ίση με 50 °C.

Η μέτρηση του χρόνου εκροής πραγματοποιείται στους 25 °C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelonde σταθεράς $K=0,002807 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$, σε αραιά διαλύματα PBS συγκέντρωσης 0,2% w/v σε χλωροφόρμιο. Για την διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών θερμοκρασίας, το ιξωδόμετρο είναι τοποθετημένο σε υδατόλουτρο. Το ιξωδόμετρο πρώτα καθαρίζεται επιμελώς με ακετόνη, ώστε να απομακρυνθούν πιθανά υπολείμματα πολυμερών στο εσωτερικό του αλλά και ακαθαρσίες όπως σκόνη, και στεγνώνεται με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Πριν την έναρξη της ανάλυσης, κρίνεται απαραίτητο το φιλτράρισμα του διαλύματος με χρήση διηθητικού χαρτιού, καθώς ενώ είναι διαυγές, στον κύριο όγκο του

παρατηρούνται αιωρούμενα ινίδια ή και σωματίδια. Η προέλευση τους μπορεί να είναι από καταλύτες ή και πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την σύνθεση του πολυμερούς.

Το διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο ώστε να βρίσκεται 1-2 cm πάνω από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου. Στο σημείο αυτό μπορεί να ξεκινήσει η διεξαγωγή των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, μετριέται ο χρόνος εκροής του διαλύματος από την άνω στην κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα PBS λαμβάνονται οι 3 μετρήσεις που μεταξύ τους έχουν απόκλιση που δεν ξεπερνά το 2% και σαν τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων από κάθε δείγμα PBS παρασκευάζονται δύο διαλύματα.

Ο οριακός αριθμός ιξώδους των διαλυμάτων του PBS γίνεται με αντικατάσταση στην εξίσωση (3.7), όπως προαναφέρθηκε.

3.5.2 Προσδιορισμός των ακραίων καρβοξυλομάδων

Ο προσδιορισμός των ακραίων ομάδων στα πολυμερή μπορεί να πραγματοποιηθεί με ποικίλες μεθόδους, όπως είναι οι χημικές (Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση), οι φασματομετρικές ή και με ακτινοβολία. Μετρώντας τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς, μπορεί να προσδιοριστεί ο αριθμός των ομάδων αυτών και κατ' επέκταση ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων. Στη συνέχεια με διαίρεση του συνολικού μοριακού βάρους του πολυμερούς με τον αριθμό των αλυσίδων που το απαρτίζουν υπολογίζεται το μέσου αριθμού μοριακό του βάρους \overline{M}_n . Συνεπώς, η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μια μέθοδος συμπληρωματική της ιξωδομετρίας για τον έμμεσο προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς, ενώ θεωρείται ασφαλής όταν το μέσου αριθμού μοριακό βάρος του εκάστοτε πολυμερούς δεν ξεπερνά το 25000 [27].

3.5.2.1 Πειραματική διάταξη

Η ανάλυση ακραίων ομάδων, στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται με τη μέθοδο της Ποτενσιομετρικής Τιτλοδότησης. Επιλέχθηκε η χρήση του αυτόματου τιτλοδότη 716 DMS Titrino, Brinkman Instruments, INC που αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, ένα κύλινδρο των 10ml και από ένα δοσομετρικό. Ο τιτλοδότης εισέρχεται στον κύλινδρο και το δοσομετρικό, το οποίο συνδέεται άμεσα με τον κύλινδρο, τροφοδοτεί το διάλυμα, που στη συνέχεια τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειϊκό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).

Κατά διαδικασία της Ποτενσιομετρικής Τιτλοδότησης παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος. Το δυναμικό στο προς ανάλυση διάλυμα προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου Ag/AgCl Li^+ Cl^- (Metrohm 6.0729.100) και ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100). Όταν ο αυτόματος τιτλοδότης δεν βρίσκεται σε λειτουργία, το ηλεκτρόδιο αναφοράς φυλάσσεται

σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (EtOH) ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας, σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από ένα σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην κάτω άκρη του τελειώνει σε σύρμα αργύρου, ενώ επάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Εντός της γυάλινης σφαίρας περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag/AgCl/H₃O⁺Cl⁻/γυαλί. Η Εικόνα 3.2 παριστά τη συσκευή του αυτόματου τιτλοδότη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.



Εικόνα 3.2: Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrimatic της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ομάδων -COOH

3.5.2.2 Πειραματικός εξοπλισμός και αντιδραστήρια

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση χρησιμοποιούνται τα εξής:

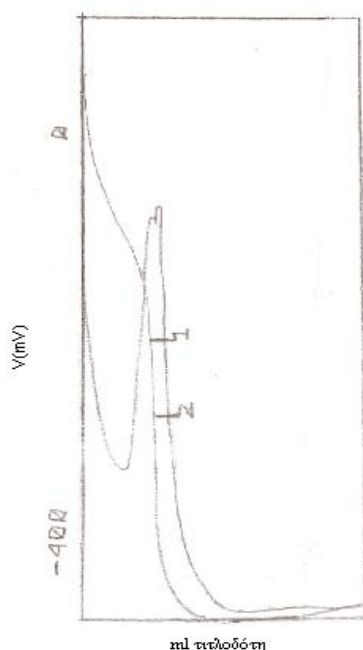
- Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλο-αμμωνίου (C₁₆H₃₇NO) σε βενζυλική αλκοόλη (BeOH) κανονικότητας ~0,05meq ml⁻¹, ως τιτλοδότης
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C₇H₈O) πυκνότητας ρ=1,05kg /L, ως διαλύτης
- Χλωροφόρμιο (CHCl₃), για την παρασκευή των προς μέτρηση διαλυμάτων
- Εσμυρισμένες κωνικές φιάλες των 50 ml
- Ποτήρια ζέσεως των 100 ml

3.5.2.3 Πειραματική διαδικασία

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων που είναι προς ανάλυση, γίνεται διάλυση 1 g PBS σε 40 ml χλωροφόρμιου, και το διάλυμα τίθεται σε ανάδευση, με την βοήθεια θέρμανσης. Σημειώνεται ότι, και εδώ υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα, τα οποία μπορεί να οφείλονται σε υπολείμματα πολυμερούς κατά τη σύνθεση ή και σε ακαθαρσίες. Παρ' όλα

αυτά, το διάλυμα δεν διηθείται πριν την ανάλυση, καθώς τα σωματίδια αυτά δεν συνιστούν πρόβλημα στην ομαλή διεξαγωγή της Ποτενσιομετρικής Τιτλοδότησης.

Προκειμένου να αρχίσει η τιτλοδότηση, το μίγμα αναδεύεται, μέχρι να επέλθει πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την ανάλυση ακραίων ομάδων επιλέγεται από τη μνήμη μεθόδων του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη, η μέθοδος ACIDPOLY. Παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού και μόλις η τιμή του σταθεροποιηθεί σε κάποιο βαθμό, αρχίζει η τιτλοδότηση. Με τη βοήθεια εκτυπωτή λαμβάνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ώστε να προσδιοριστεί το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)

Για λόγους που είναι υπό έρευνα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PBS, καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία, ενώ συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Μελετώντας όμως από το γράφημα που προκύπτει από την ανάλυση, την καμπύλη της πρώτης παραγώγου, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος. Όσον αφορά στην απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων, κυρίως διαλυμάτων πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους, οφείλεται στην μικρή αξιοπιστία της συγκεκριμένης μεθόδου, σε τέτοιες περιπτώσεις. Από το ισοδύναμο σημείο που καταγράφεται προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ακραίων $[-COOH]$ των δειγμάτων του PBS από την ακόλουθη εξίσωση:

$$[COOH] = \frac{1000 \cdot (EP1 - EP_{\text{τυφλό}}) \cdot N_{\text{τιτλοδότη}}}{m_{\text{δείγματος}}} \quad (3.16)$$

Όσον αφορά στη γήρανση, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έμμεσο προσδιορισμό των μοριακών βαρών, όπως προαναφέρθηκε.

3.5.3 Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω Χρωματογραφίας Διαπερατότητας Πηκτής (GPC)

Η Χρωματογραφία Διαπερατότητας Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC), είναι γνωστή και ως Χρωματογραφία Αποκλεισμού (Size Exclusion Chromatography, SEC). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυεστέρων (MWD). Η μέθοδος αυτή επιλέγεται πολύ συχνά για τον προσδιορισμό των μεταβολών στο μοριακό βάρος, οι οποίες συνδέονται με τη θερμική αποικοδόμηση του υλικού. Είναι πολύ ακριβής στην περίπτωση των πολυμερών των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από φαινόμενα σχάσης της αλυσίδας (π.χ. PP) ενώ χάνει την αξιοπιστία της για πολυμερή των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από αύξηση του μοριακού βάρους λόγω της δημιουργίας διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών (branching), όπως στην περίπτωση του HDPE [31,32].

Η SEC στηρίζεται σε έναν ειδικό μηχανισμό διαχωρισμού. Πιο συγκεκριμένα, η ταχύτητα κίνησης των ουσιών στη στήλη εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και συνεπώς από το μοριακό τους βάρος. Συνεπώς, κρίνεται κατάλληλη για διαχωρισμούς συνθετικών πολυμερών. Η SEC διεξάγεται σε συμβατικό σύστημα HPLC. Όταν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ως κινητή φάση τότε ορίζεται ως Χρωματογραφία Διαπερατότητας Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Η GPC βασίζεται στη διαφορετική διείσδυση των προς διαχωρισμό ουσιών στους πόρους διαστάσεων 4-500 nm του πληρωτικού υλικού. Με άλλα λόγια το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι παρόμοιο με το μέγεθος των ουσιών προς χρωματογραφικό διαχωρισμό. Για τους διαχωρισμούς των συνθετικών πολυμερών χρησιμοποιούνται λιπόφιλες στατικές φάσεις, όπως είναι για παράδειγμα συμπολυμερή του στυρενίου με διβυνολοβενζόλιο που συνδυάζονται με οργανικούς διαλύτες, όπως THF (τετραϋδροφουράνιο) ή χλωροφόρμιο [29]. Ένα τυπικό σύστημα GPC απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: Τυπικό σύστημα GPC/SEC

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι αναλύσεις GPC διεξήχθησαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD χρησιμοποιώντας διαλύτη χλωροφόρμιο. Κάθε δείγμα PBS ήταν της τάξεως των 600 mg. Για τα δείγματα που προέκυψαν από τα πειράματα φυσικής γήρανσης αλλά και από τις εκβολές, προηγήθηκε απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) για να μειωθεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS, μέθοδος που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5: Αριστερά: πρόβλημα διαλυτότητας του PBS. Κέντρο: θέρμανση του PBS σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου τήξης (melting). Δεξιά: η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching)

3.5.4 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι μια αποτελεσματική μέθοδος ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς. Προσδιορίζονται οι θερμικές μεταπτώσεις των πολυμερών, καθώς επίσης και το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. [28]

Προκειμένου να ξεκινήσει η μέτρηση, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: στο ένα τοποθετείται το δείγμα του πολυμερούς ενώ το άλλο καψίδιο είναι κενό. Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να δίνεται προσοχή ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Λόγω του μικρού μεγέθους τους, οι υποδοχείς μπορούν να ψυχθούν, να θερμανθούν και να φτάσουν σε θερμική ισορροπία ταχύτατα. Στο περιβάλλον των υποδοχέων ρέει άζωτο ώστε να επικρατούν αδρανείς συνθήκες ενώ ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Οι υποδοχείς είναι εφοδιασμένοι με θερμοστοιχεία από πλατίνα, για τη συνεχή μέτρηση της θερμοκρασίας.

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από τον αισθητήρα, ο οποίος ξεκινά μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [29].



Εικόνα 3.6: Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις

Στο γράφημα DSC, το εμβαδόν των κορυφών εκφράζει τα Joule της φυσικοχημικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Όταν λαμβάνει χώρα τήξη, δημιουργείται ενδόθερμη κορυφή στο γράφημα, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (3.17)$$

όπου,

ΔH_0 : η ενθαλπία τήξης ενός τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς

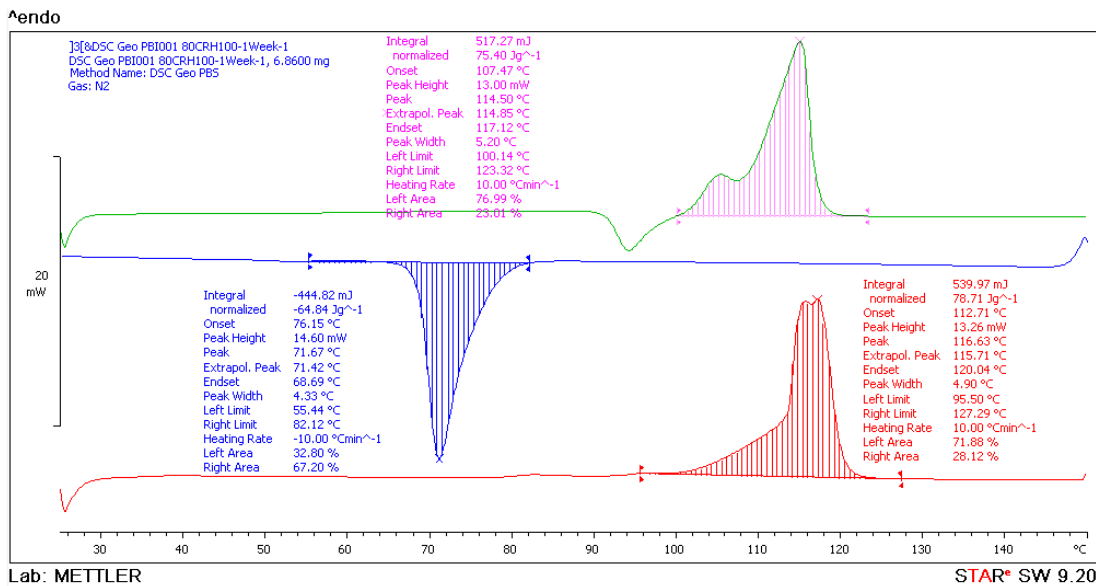
ΔH_m : η ενθαλπία τήξης του πολυμερούς που μελετάται.

Για την χρήση της παραπάνω σχέσης, η τιμή ΔH_0 λαμβάνεται βιβλιογραφικά. Δυστυχώς, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις τιμές της ενθαλπίας τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS μέχρι στιγμής στην βιβλιογραφία. Καμιά ερευνητική ομάδα όμως δεν αιτιολογεί την επιλογή της ενθαλπίας τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέγεται σαν βάση των υπολογισμών του βαθμού κρυσταλλικότητας η τιμή $\Delta H_{m0} = 110,5$ J/g, όπως αναφέρουν και οι Xu et al. [5] καθώς απαντάται με μεγαλύτερη συχνότητα στη βιβλιογραφία.

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1STARe System (Εικόνα 3.6). Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-6 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 25 °C έως 150 °C με φέρον άζωτο (20 mL min⁻¹). Ειδικότερα, εφαρμόστηκε κύκλος θέρμανσης-ψύξης-θέρμανσης, ως ακολούθως για να προσδιοριστεί επιπλέον και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) των πολυεστερικών δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- 25 °C - 150 °C, 10 °C/min (1^η θέρμανση)
- 150 °C, για 2min
- 150 °C - 25 °C, 10 °C /min (ψύξη)
- 25 °C, για 2min
- 25 °C - 150 °C, 10 °C /min (2^η θέρμανση)

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g για το PBS, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι δεν είναι πάντα εμφανές και ότι μπορεί να καταγραφεί σαν κορυφή στην περιοχή των -30 °C - 40 °C. Η πρώτη θέρμανση από τους 25 °C μέχρι τους 150 °C γίνεται για να εξαλειφτεί το θερμικό ιστορικό του πολυμερούς. Ακολουθεί ψύξη του δείγματος, όπου και καταγράφεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, στη δεύτερη θέρμανση καταγράφεται δεύτερο σημείο τήξης, το οποίο πλέον αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό για το πολυμερές και είναι αυτό που λαμβάνεται υπόψη. Στην Εικόνα 3.7 παρίσταται γράφημα DSC που λήφθηκε από ανάλυση δείγματος PBI001 μετά από πείραμα γήρανσης στους 80 °C με 100% υγρασία για μια εβδομάδα.



Εικόνα 3.7: Γράφημα DSC από δείγμα PBI001 μετά από πείραμα γήρανσης στους 80 °C με 100% υγρασία για μια εβδομάδα.

Όπως γίνεται φανερό από το παραπάνω γράφημα, η πράσινη κορυφή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης των 114,5 °C που προκύπτει κατά την δεύτερη θέρμανση, η μπλε κορυφή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς (71,67 °C), ενώ η κόκκινη κορυφή αντιστοιχεί στο σημείο τήξης (116,63 °C) που προκύπτει κατά την πρώτη θέρμανση. Όπως προαναφέρθηκε, λαμβάνεται υπόψη το σημείο τήξης που προκύπτει από τη δεύτερη θέρμανση, ίσο με 114,5 °C, τιμή που συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

3.5.5 Χαρακτηρισμός της θερμικής σταθερότητας μέσω της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Με τη μέθοδο της Θερμοβαρυσμιακής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA) μετράται η μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η Θερμοβαρυσμιακή Ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. Όσον αφορά στα πολυμερή, παρατηρείται κατά την ανάλυση απώλεια μάζας, η οποία μπορεί να οφείλεται σε πτητικά συστατικά, όπως απορροφούμενη υγρασία, υπολείμματα διαλυτών, προσθέτων ή και ολιγομερών. Τα συστατικά αυτά εξατμίζονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 300 °C [29, 30].

Τα κύρια μέρη ενός TGA αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων. Το βασικότερο μέρος του οργάνου είναι ο αναλυτικός ζυγός μέσα στο φούρνο και για το λόγο αυτό το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance). Σημαντικές παράμετροι στη θερμοβαρυσμιακή ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο

χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Κατά την TGA ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία, κλπ.) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πληροφορίες όπως η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), ο χρόνος που αυτή πραγματοποιήθηκε (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), η κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και οι ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δυο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Τα συμπεράσματα από τις TGA αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG γραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG, η οποία υποδηλώνει το ρυθμό μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά στην ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι οι εξής:

A) Η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους.

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

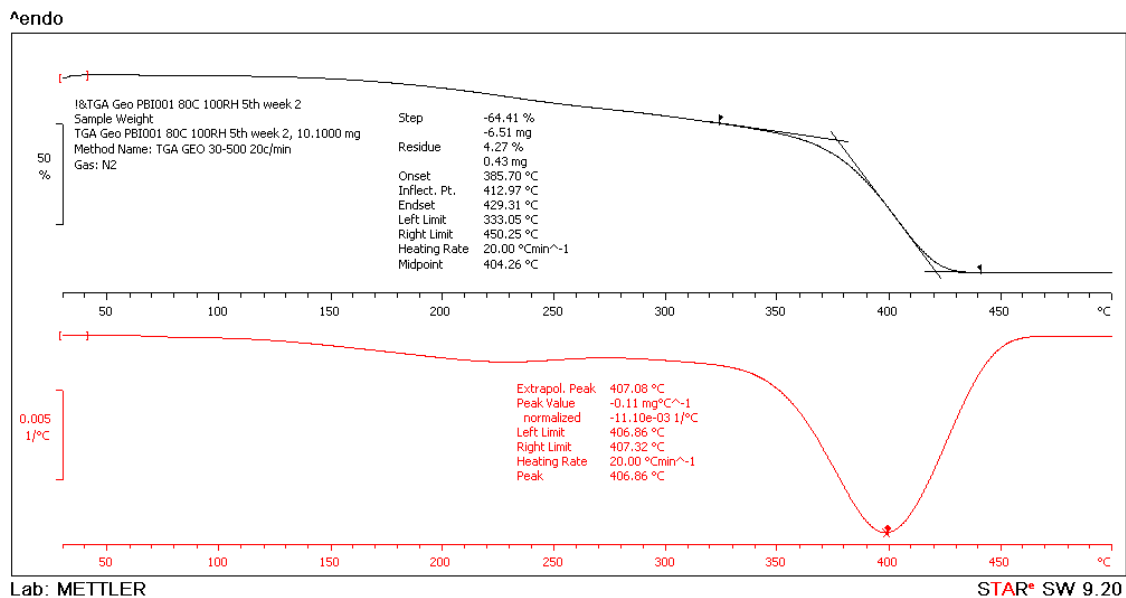
- Προσδιορίζεται το σημείο του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
- Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
- Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
- Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.

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

B) Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους.

Για τον υπολογισμό χρησιμοποιούνται οι προδιαγραφές που περιγράφονται στα αντίστοιχα ASTM και ISO. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με την αφαίρεση του βάρους που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. Το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν ~10 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 500 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ σε φέρον άζωτο 50 mL min⁻¹[29]. Η Εικόνα 3.8 υποδεικνύει ένα τυπικό γράφημα TGA που λήφθηκε από ανάλυση δείγματος PBI001 μετά από πείραμα γήρανσης στους 80 °C με 100% υγρασία για πέντε εβδομάδες. Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης αντιστοιχεί στην κορυφή της κόκκινης καμπύλης και είναι για το συγκεκριμένο δείγμα ίση με $T_d = 406,06$ °C.



Εικόνα 3.8: Γράφημα TGA από δείγμα PBI001 μετά από πείραμα γήρανσης στους 80 °C με 100% υγρασία για 5 εβδομάδες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

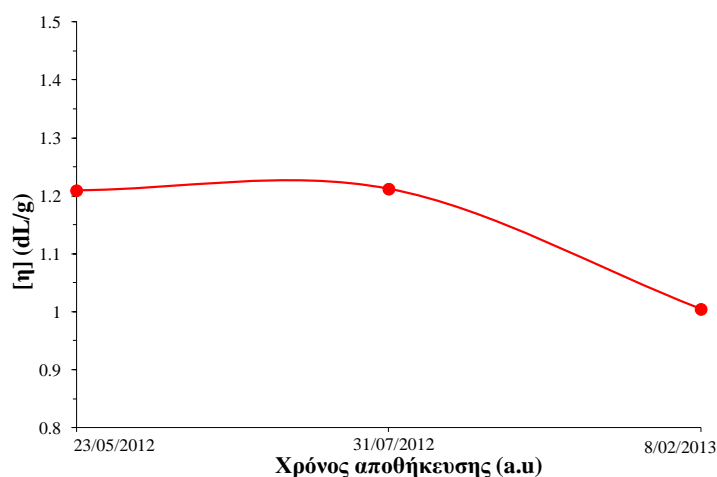
4.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ιξωδομετρίας, της Ανάλυσης Ακραίων ομάδων (-COOH) και της Χρωματογραφίας Διαπερατότητας Πηκτής (GPC), με βάση τα οποία γίνεται ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους των προϊόντων της γήρανσης. Επίσης, μελετώνται οι θερμικές μεταπτώσεις των δειγμάτων του PBS, μέσω των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τις αναλύσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA). Με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αξιολογείται η ποιότητα των τελικών προϊόντων.

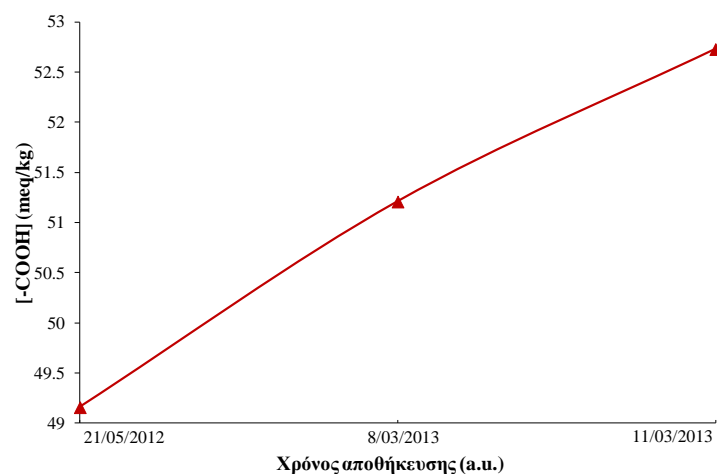
4.2 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) στο μοριακό βάρος

Το PBS, όπως έχει αναφερθεί, είναι ένας πολυεστέρας επιδεκτικός στην υδρόλυση, όταν εκτεθεί σε συνθήκες υγρασίας. Η αποικοδόμηση ξεκινά μέσω της υδρόλυσης των εστερικών δεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μοριακό του βάρος. Αυτή η διαδικασία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό, όχι μόνο από το περιεχόμενο του περιβάλλοντος σε υγρασία αλλά και από τη θερμοκρασία που επικρατεί σε αυτό. Η σχάση των αλυσίδων του πολυμερούς που προκαλείται από την υδρόλυση έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων του, οι οποίες δρουν καταλυτικά στην υδρόλυση, ενώ η τελική μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση στο ιξώδες διαλύματός του [16, 22].

Σημειώνεται ότι η επιδεκτικότητα του PBS σε υδρόλυση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες παρατηρήθηκε αρχικά κατά την αποθήκευσή του, καθώς μελετώντας τη συμπεριφορά της ποιότητας του ξηρού PBI001 από τη χρονική στιγμή παραλαβής του τον Μάιο του 2012 μέχρι και ένα χρόνο μετά, έγινε αντιληπτή μείωση του ιξώδους και αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.1 και 4.2 που ακολουθούν.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, για την ποιότητα PBI001



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, για την ποιότητα PBI001

Η γενικότερη εικόνα που προέκυψε από το σύνολο των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS, έδειξε μείωση του ιξώδους διαλύματος και παράλληλα αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει μείωση του μοριακού βάρους, η οποία και αιτιολογείται πλήρως από το μηχανισμό σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας, λόγω των έντονων συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αναλύσεων ιξωδομετρίας και ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης για τις ποιότητες PBS, μετά το πέρας της 5^{ης} εβδομάδας της γήρανσης, ενώ ο Πίνακας 4.2 συνοψίζει τα αποτελέσματα από την ανάλυση GPC ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα των αναλύσεων ιξωδομετρίας και Ποτενσιομετρικής Τιτλοδότησης για τις ποιότητες PBS, μετά την 5^η εβδομάδα της γήρανσης.

Ποιότητα	[n] (dL/g)	Δ[n] (%)	[COOH] (meq/kg)	Δ[COOH] (meq/kg)
PBI001	1.0 ± 0.01	-	53.89 ± 2.85	-
PBI001 37 °C 100% RH	0.85 ± 0.02	-16%	67.88 ± 0.07	25.97
PBI001 60 °C 70% RH	0.31 ± 0.03	-69%	207.17 ± 3.33	201.61
PBI001 80 °C 100% RH	0.08 ± 0.00	-92%	2864.19±843.78	5215.06
PBSb	0.77 ± 0.00	-	126.92 ± 0.85	-
PBSb 37 °C 70% RH	0.52 ± 0.01	-23%	146.83 ± 0.90	15.69
PBSb 60 °C 70% RH	0.25 ± 0.01	-63%	392.94 ± 3.33	209.6
PBS13014	0.85 ± 0.00	-	110.33 ± 0.53	-
PBS13014 60 °C 70% RH	0.21 ± 0.00	-76%	469.95 ± 5.65	325.95

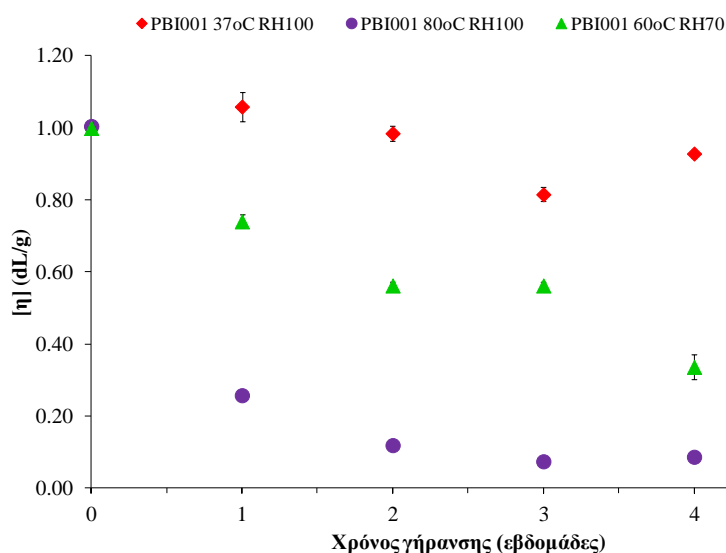
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα ανάλυσης GPC για τον προσδιορισμό μοριακού βάρους κάθε ποιότητας πριν και μετά τη γήρανση στις διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας

Ποιότητα	Εβδομάδες	\overline{M}_n
PBI001	0	24270
	3	23780
	PBI001 37°C 100% RH	35950
	8	22850
PBI001 60°C 70% RH	-	-
PBI001 80°C 100% RH	1	6481
	3	1421
	6	1855
	PBSb	0
PBSb 37°C 100% RH	1	16900
	3	19460
	5	21770
	PBSb 60°C 70% RH	-
PBS13014	-	-
PBS13014 60°C 70% RH	1	41622
	3	8785
	5	38820

Ποιότητα PBI001

Η Εικόνα 4.3 δίνει το συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής ιξώδους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης δειγμάτων PBI001, που υποβλήθηκαν σε υδρολυτική αποικοδόμηση υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Παρατηρώντας το γράφημα γίνεται αντιληπτό ότι αυξανόμενου του χρόνου γήρανσης, το ιξώδες όλων των δειγμάτων μειώνεται προοδευτικά, γεγονός που επιβεβαιώνει την κινητική φύση του φαινομένου τουλάχιστον στο εύρος του χρόνου που εξετάστηκε. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση αυτή είναι μια ένδειξη της υδρολυτικής αποικοδόμησης που πραγματοποιείται, όπως επιβεβαιώνεται και από τους Phua et. al [16] και Kanemura et al. [22], καθώς η σχάση των εστερικών δεσμών που προκαλείται εξαιτίας της υδρόλυσης επιφέρει τελικά μείωση του μοριακού βάρους και του ιξώδους διαλύματος [49]. Όπως είναι αναμενόμενο, πιο απότομη πτώση έχει το ιξώδες για συνθήκες 80 °C και 100% υγρασία, που είναι οι πιο ακραίες. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και

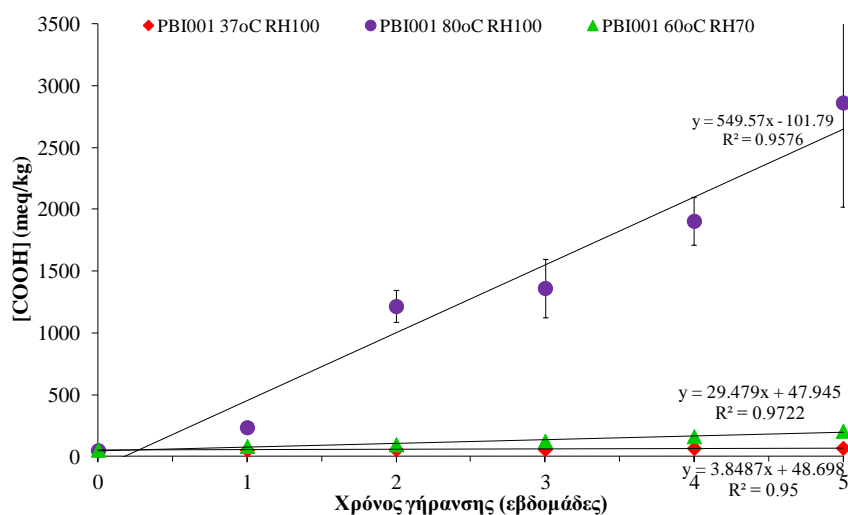
από τον Πίνακα 4.1 όπου η ποσοστιαία μεταβολή του ιξώδους του διαλύματος του συγκεκριμένου δείγματος την 5^η εβδομάδα, ανέρχεται στο -92%. Επίσης, και στις τρεις διαφορετικές συνθήκες αποικοδόμησης παρατηρείται εντονότερη πτώση ιξώδους και κατ' επέκταση του μοριακού βάρους μέχρι την 3^η εβδομάδα, ενώ στην περίπτωση των 80 °C και 100% υγρασίας ακολουθεί επιπλέον μια σχετική σταθεροποίηση η οποία οφείλεται στην εκτεταμένη πλέον σχάση των αλυσίδων του πολυμερούς.



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα μεταβολής ιξώδους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBI001 σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

Από το γράφημα της Εικόνας 4.4 γίνεται αντιληπτή αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων όλων των δειγμάτων PBI001 μετά την διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης στα διαλύματά τους, συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, φαινόμενο ενδεικτικό της αποικοδόμησης του υλικού. Πιο αναλυτικά, η αύξηση των ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς σηματοδοτεί την αύξηση του πλήθους των πολυμερικών αλυσίδων, γεγονός που επιβεβαιώνει τη διάσπαση των εστερικών δεσμών από τα μόρια του νερού και κατ' επέκταση την αποικοδόμηση του υλικού [22, 49]. Παρ' όλα αυτά, από την κλίση της γραμμής τάσης του διαγράμματος γίνεται αντιληπτό ότι στις συνθήκες των 37 °C και 100% υγρασίας, η αύξηση των ακραίων ομάδων δεν είναι τόσο μεγάλη, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες γήρανσης είναι σχετικά ήπιες ή ο χρόνος περιορισμένος. Στον ίδιο λόγο μπορεί να αποδοθεί και η πολύ μικρή πτώση της τάξης του 6% του μοριακού βάρους του δείγματος υπό αυτές τις συνθήκες την 8^η πλέον εβδομάδα γήρανσης [16, 22]. Όσον αφορά στις ακραίες συνθήκες των 80 °C και σε 100% υγρασία γίνεται εμφανής η ραγδαία αύξηση των ακραίων ομάδων του πολυμερούς, καθώς η τιμή της κλίσης της γραμμής τάσης είναι πολύ υψηλή, ενώ το μοριακό του βάρους μειώθηκε περίπου κατά 92%, την 6^η εβδομάδα της γήρανσης, όπου πραγματοποιήθηκε η ανάλυση GPC, γεγονός που φανερώνει τον εκφυλισμό πλέον του υλικού (Πίνακας 4.2) [16]. Συγκρίνοντας στο σημείο αυτό τη συμπεριφορά του δείγματος στις συνθήκες των 37 °C και 100% υγρασία με εκείνη στους 80 °C και σε 100% υγρασία γίνεται αντιληπτό ότι ο ελέγχων παράγοντας στη διαδικασία γήρανσης είναι η θερμοκρασία, καθώςσον, ενώ και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται

για ακραίες συνθήκες υγρασίας (~100%), η πτώση του μοριακού βάρους γίνεται εντονότερα αισθητή σε συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας, γεγονός που επιβεβαιώνει τη παραπάνω θεώρηση ότι πρώτες συνθήκες είναι σχετικά ήπιες προκειμένου να ανιχνευτεί ισχυρή αποικοδόμηση. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση των καρβοξυλομάδων, όπως γίνεται εμφανές από το γράφημα της Εικόνας 4.4 αλλά και από τα αντίστοιχα γραφήματα των υπόλοιπων ποιοτήτων, βρέθηκε ανάλογη με το χρόνο έκθεσης με πολύ καλή προσαρμογή καθώς η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) προσεγγίζει τη μονάδα.

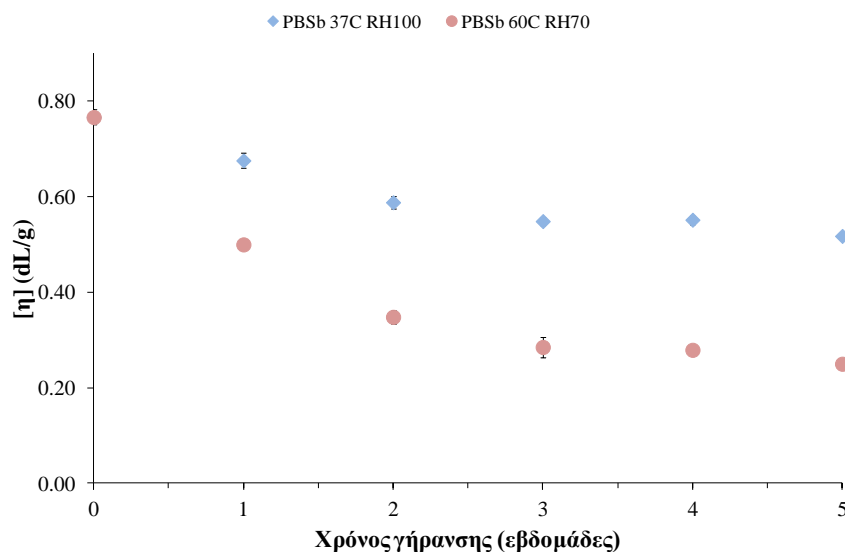


Εικόνα 4.4: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBI001 σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

Ποιότητα PBSb

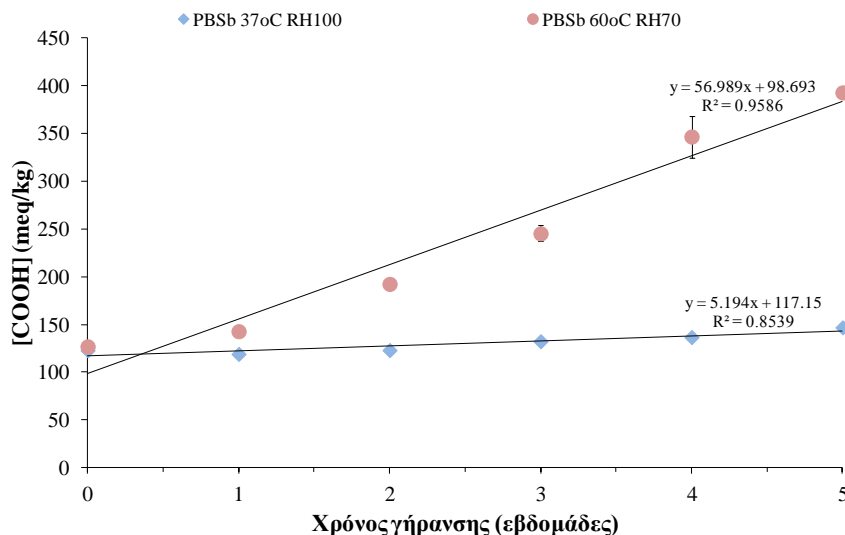
Όσον αφορά στην περίπτωση του PBSb, από τα γραφήματα της μεταβολής του ιξώδους διαλύματος και της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων στις Εικόνες 4.5 και 4.6 αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, γίνεται αντιληπτό ότι όπως και στην περίπτωση του PBI001, το ιξώδες των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε γήρανση μειώνεται, καθώς επέρχεται υδρόλυση και κατ' επέκταση μείωση του μοριακού βάρους [16, 22, 49]. Συγκεκριμένα, όπως γίνεται εμφανές από το διάγραμμα της Εικόνας 4.5, το διάλυμα του δείγματος PBSb που υποβάλλεται σε γήρανση στους 60 °C και σε 70% υγρασία, παρουσιάζει πιο απότομη μείωση στο ιξώδες του σε σχέση με την αντίστοιχη μείωση που έχει στους 37 °C και σε 100% υγρασία. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1, καθώς η μεταβολή του ιξώδους του πρώτου δείγματος την 5^η εβδομάδα, είναι πάνω από τη διπλάσια από αυτή του δεύτερου. Συνεπώς, σε αυτήν την περίπτωση όπως βεβαιώνεται και από τους Phua et al. [16] και Kanemura et al. [22], η υψηλή θερμοκρασία συντέλεσε σε σημαντικό βαθμό στην αποικοδόμηση του πολυμερούς. Σημειώνεται ότι, όπως και στην περίπτωση του PBI001, η εντονότερη πτώση στο ιξώδες και κατ' επέκταση στο μοριακό βάρος πραγματοποιείται μέχρι

την 3^η εβδομάδα της αποικοδόμησης, ενώ ακολουθεί μια σχετική σταθεροποίηση λόγω εκτεταμένης σχάσης.



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBSb σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

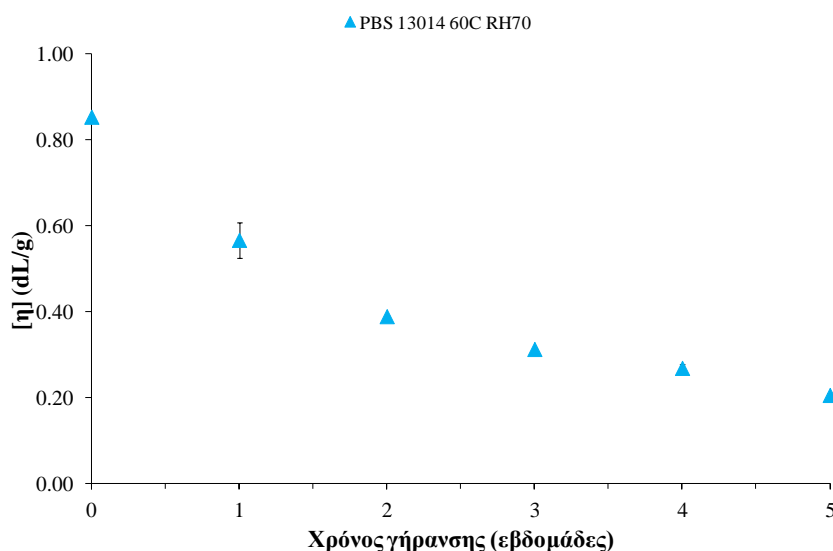
Από το γράφημα της Εικόνας 4.5 γίνεται διακριτή η αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων των δειγμάτων PBSb, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε και στην περίπτωση του PBI001 σηματοδοτεί την αποικοδόμηση του υλικού [22, 49]. Όσον αφορά όμως στις συνθήκες γήρανσης των 37 °C και 100% υγρασίας, η αύξηση δεν είναι τόσο έντονη πιθανότατα λόγω ήπιων συνθηκών, παρ' όλα αυτά η κλίση της γραμμής τάσης είναι θετική. Από την ανάλυση GPC που πραγματοποιήθηκε για τις ίδιες συνθήκες λαμβάνεται πτώση του μέσου αριθμού μοριακού βάρους την 1^η εβδομάδα αποικοδόμησης της τάξης του 55% ενώ μετά αύξηση. Η αύξηση αυτή, η οποία προφανώς έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Phua et al. [16] και Kanemura et al. [22], μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιομορφία του συγκεκριμένου υλικού λόγω ακαθαρσιών. Με τον όρο ακαθαρσίες στην περίπτωση αυτή εννοούνται ολιγομερή τα οποία καταλήγουν σε καρβοξυλικά άκρα τα οποία με τη σειρά τους δρουν καταλυτικά στην διεργασία της υδρόλυσης. Εξαιτίας αυτού λοιπόν, η εκάστοτε δειγματοληψία δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική του υλικού και κατ' επέκταση τα αποτελέσματα αξιόπιστα. Όσον αφορά στο PBSb που υφίσταται γήρανση υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασίας, παρουσιάζει υπολογίσιμη αύξηση των ακραίων ομάδων του, λόγω έντονων συνθηκών, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.1, όπου η διαφορά της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων του συγκεκριμένου δείγματος την 5^η εβδομάδα, είναι 209,6 meq/kg σε σχέση με αυτή του παρθένου.



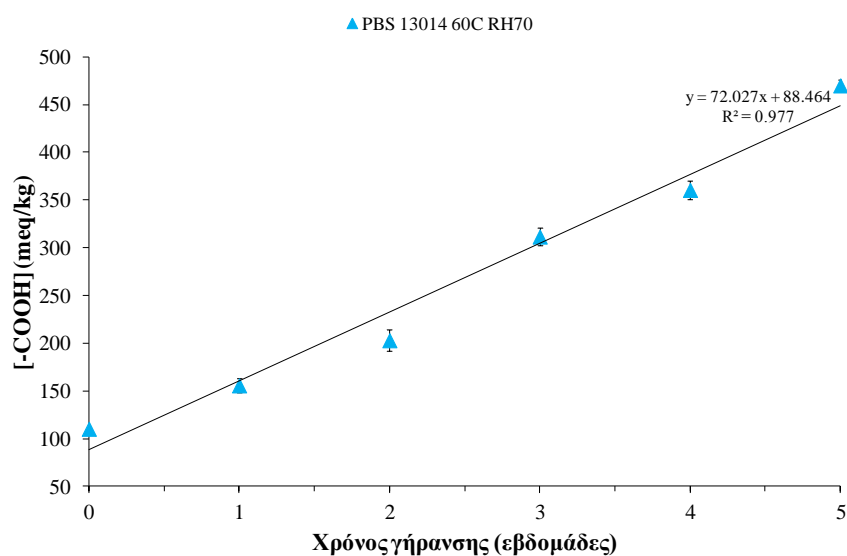
Εικόνα 4.6: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBSb σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

Ποιότητα PBS 13014

Από το γράφημα της Εικόνας 4.7 γίνεται διακριτή η πτώση του ιξώδους διαλύματος ενώ από εκείνο της Εικόνας 4.8, η αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του αποικοδομημένου υλικού, συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε και στις υπόλοιπες ποιότητες επιβεβαιώνει την μείωση του μοριακού βάρους και την αύξηση του πλήθους των αλυσίδων και συνεπώς την αποικοδόμησή του [16, 22, 49]. Επίσης, από τα αποτελέσματα GPC λαμβάνεται ποσοστιαία μεταβολή του μέσου αριθμού μοριακού βάρους την 3^η εβδομάδα αποικοδόμησης, της τάξης του -79%, τιμή που κρίνεται υψηλή.



Εικόνα 4.7: Διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για PBS 13014 στους 60°C και 70% υγρασία.

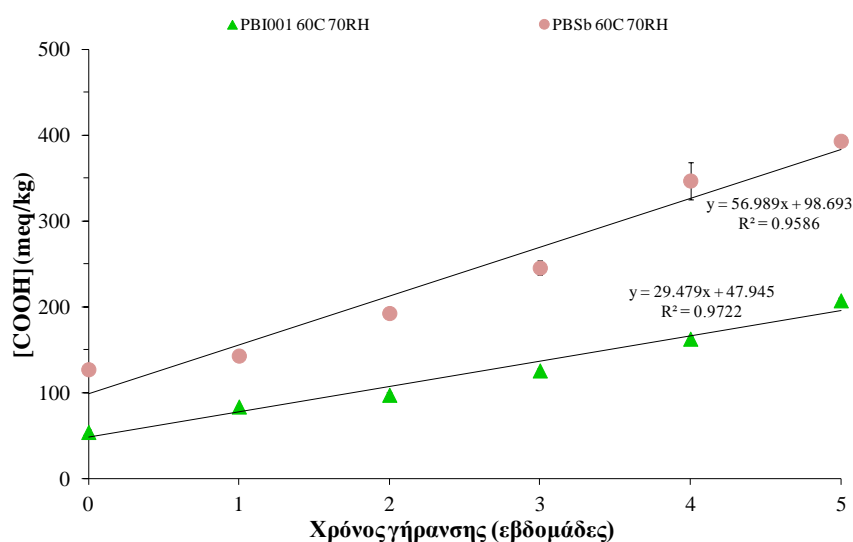


Εικόνα 4.8: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για PBS 13014 στους 60°C και 70% υγρασία.

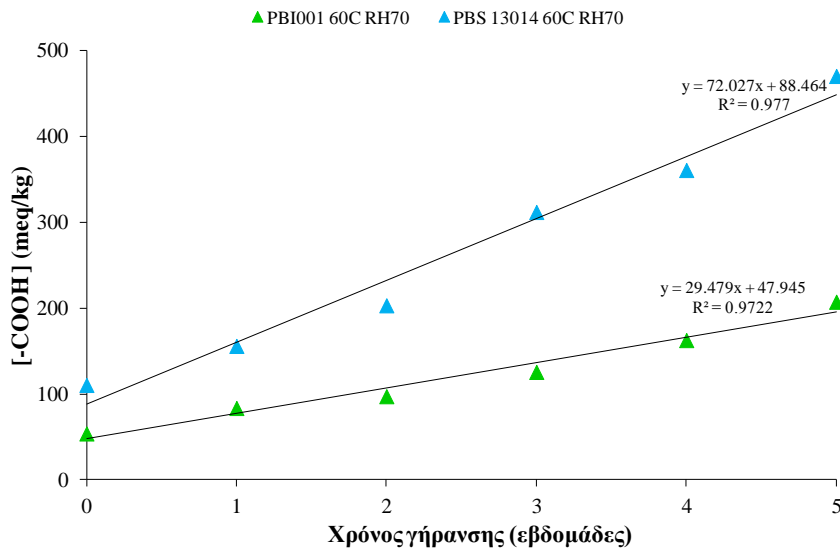
Σύγκριση των PBSb και PBS 13014 με το PBI001 σε συνθήκες 60 °C και 70% υγρασίας

Τα γραφήματα στις Εικόνες 4.9 και 4.10 παριστούν τις μεταβολές της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης του PBSb σε σύγκριση με το PBI001 υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασίας και του PBS 13014 σε σύγκριση με το PBI001 στις προαναφερθείσες συνθήκες αντίστοιχα, προκειμένου να διασαφηνιστεί η επίδραση της σύστασης του PBS στην υδρολυτική του αποικοδόμηση. Γίνεται λοιπόν εμφανής η

εντονότερη αύξηση της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων τόσο του PBSb όσο και του PBS 13014 σε σχέση με την αντίστοιχη του PBI001, φαινόμενο που σηματοδοτεί την εντονότερη αποικοδόμησή τους. Η αυξημένη υδρολυσιμότητα του PBS 13014 σε σχέση με την αντίστοιχη του PBI001, αποδεικνύει την καταλυτική επίδραση του προσθέτου στην υδρόλυση του PBS. Όσον αφορά όμως στο PBSb, η έντονη υδρολυσιμότητά του μπορεί να αποδοθεί και στη ανομοιομορφία που το χαρακτηρίζει σαν υλικό [22, 49]. Σημειώνεται ότι τα παραπάνω επιβεβαιώνονται στην περίπτωση του PBS 13014 και από τα ποσοστά μεταβολής του ιξώδους καθώς εκείνο του PBI001 στους 60 °C και 70% υγρασία ανέρχεται στο -69% ενώ το αντίστοιχο του PBS 13014 στο -76%. Όσον αφορά στο PBSb όμως, το ιξώδες του ελαττώνεται κατά 63%, δηλαδή υποδηλώνεται πιο ήπια αποικοδόμηση από εκείνη του PBI001. Το αποτέλεσμα αυτό όμως, που πιθανότατα αποδίδεται στην ανομοιομορφία του υλικού, δεν μπορεί να θεωρηθεί πιο αξιόπιστο, καθώς η διαφορά της μεταβολής του ιξώδους κατά 6% είναι αμελητέα σε σύγκριση με τη διαφορά που προκύπτει από τις κλίσεις των γραμμών τάσης, η οποία είναι της τάξης του 60%. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα της ανάλυσης ακραίων ομάδων και εκτιμάται ότι και οι δύο ποιότητες υδρολύονται σε μεγαλύτερο βαθμό από το PBI001, στις ίδιες συνθήκες.

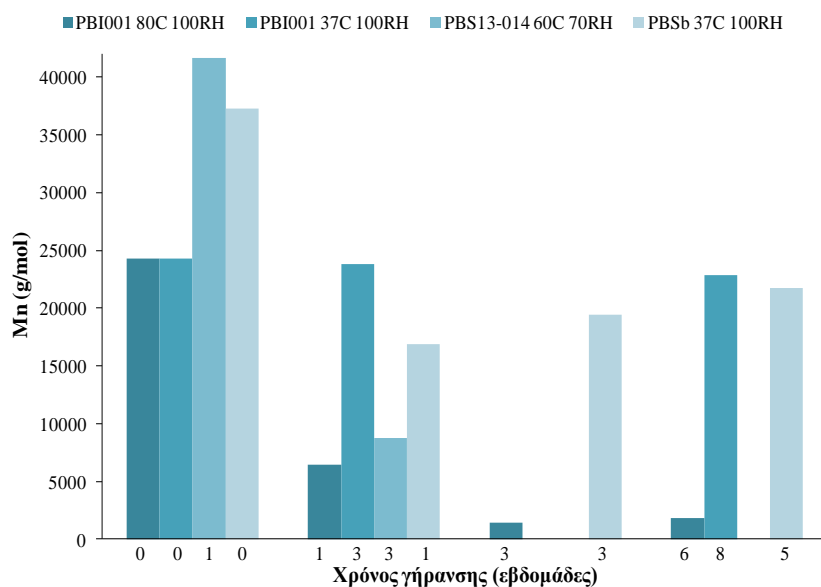


Εικόνα 4.9: Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBSb και PBI001 για 60°C και 70% υγρασία



Εικόνα 4.10: Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για δείγματα PBS 13014 και PBI001 για 60°C και 70% υγρασία

Η Εικόνα 4.11 συνοψίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC και παριστά τη μεταβολή του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους τριών ποιοτήτων PBS συναρτήσει του χρόνου γήρανσης. Σχετικά με την ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση υπό 80°C και 100% υγρασία γίνεται αντιληπτή από το γράφημα η πτωτική τάση του μοριακού βάρους μέχρι και την 6^η εβδομάδα γήρανσης, ενώ η ποσοστιαία μεταβολή του μοριακού βάρους την 3^η εβδομάδα ανέρχεται στο -92%. Σημειώνεται ότι η πολύ μικρή αύξηση που παρατηρείται από την 3^η στην 6^η εβδομάδα αποδίδεται σε σφάλμα δειγματοληψίας, καθώς αφενός είναι αμελητέα, αφετέρου λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των υπόλοιπων αναλύσεων προσδιορισμού μοριακού βάρους αναμένεται αισθητή μείωσή του κυρίως για τις δεδομένες ακραίες σχετικές συνθήκες [16, 22, 49]. Όσον αφορά στην ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε υγροθερμική γήρανση στους 37°C και σε 100% υγρασία, γίνεται διακριτή από το γράφημα πτώση του μοριακού βάρους της τάξης μόνο του 6% την 8^η πλέον εβδομάδα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιομορφία που χαρακτηρίζει το υλικό ή και στη χαμηλή θερμοκρασία αποικοδόμησης. Έπειτα, παρατηρώντας τις στήλες που αναφέρονται στο PBS13014 το οποίο υποβάλλεται σε γήρανση υπό 60 °C και σε 70% υγρασία γίνεται διακριτή πτώση του μοριακού βάρους από την 1^η στη 3^η εβδομάδα της τάξης του 79%, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε σηματοδοτεί την έντονη αποικοδόμηση του υλικού και κατά συνέπεια την καταλυτική δράση του προσθέτου [16, 22, 49]. Τέλος, τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC που αφορούν στην ποιότητα του PBSb που υπέστη γήρανση στους 37°C και σε 100% υγρασία, υποδεικνύουν μεν μείωση του μοριακού βάρους την 1^η εβδομάδα της γήρανσης της τάξης του 55%, αύξηση δε από την 1^η μέχρι και την 5^η εβδομάδα, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των αναλύσεων ιξωδομετρίας και ακραίων καρβοξυλομάδων οι οποίες με τη σειρά τους συμφωνούν με τους Phua et al. [16] και Kanemura et al. [22], γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην ανομοιογένεια του υλικού λόγω ακαθαρσιών.



Εικόνα 4.11: Μεταβολή του μέσου αριθμού μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, από αποτελέσματα GPC.

4.3 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) στις θερμικές ιδιότητες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, η τήξη των κρυστάλλων προκύπτει σε ένα εύρος θερμοκρασιών και εξαρτάται από το θερμικό ιστορικό του δείγματος. Το PBS παρουσιάζει το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης, έχοντας παρόμοια θερμική συμπεριφορά με άλλα ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως για παράδειγμα τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) (PET) και το ισοτακτικό πολυστυρένιο (iPS) [8].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία λοιπόν, ο χαρακτηρισμός των θερμικών μεταπτώσεων των διάφορων ποιοτήτων PBS γίνεται με τις μεθόδους DSC και TGA. Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που επιλέχθηκε για τη διεξαγωγή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης είναι το εξής:

- 25 °C - 150 °C, 10 °C/min (1^η θέρμανση)
- 150 °C, για 2min
- 150 °C - 25 °C, 10 °C /min (ψύξη)
- 25 °C, για 2min
- 25 °C - 150 °C, 10 °C /min (2^η θέρμανση)

Τα δείγματα υποβλήθηκαν αρχικά σε μία 1^η θέρμανση προκειμένου να εξαλειφθεί το θερμικό τους ιστορικό. Στη συνέχεια παραμένουν για 2 λεπτά στους 150 °C, ώστε να καταστραφούν πιθανά σχήματα πυρήνων κρυστάλλωσης, ενώ ακολουθεί ψύξη ώστε να καταγραφεί η

θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, με την 2^η θέρμανση καταγράφεται η θερμοκρασία τήξης των πραγματικών πλέον κρυστάλλων των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι βαθμοί κρυσταλλικότητας x_c (%) κάθε δείγματος, στην 1^η και 2^η θέρμανση.

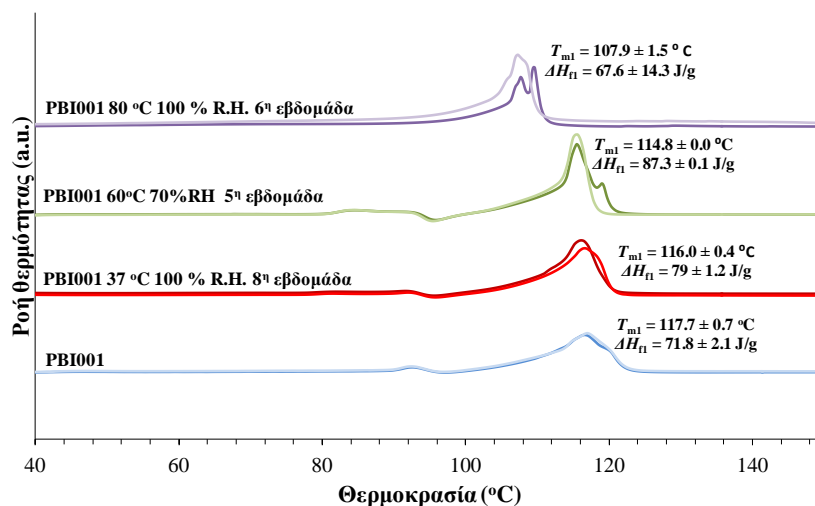
Πίνακας 4.3: Βαθμοί κρυσταλλικότητας x_c (%) κάθε δείγματος, στην 1^η και 2^η θέρμανση.

Ποιότητα	x_c (%) (1 ^η θέρμανση)	x_c (%) (2 ^η θέρμανση)
PBI001	65 ± 0.02	61 ± 0.02
PBI001 37 °C 100% RH 8 ^η εβδομάδα	71 ± 0.01	67 ± 0.01
PBI001 60 °C 70% RH 5 ^η εβδομάδα	79 ± 0.00	75 ± 0.00
PBI001 80 °C 100% RH 6 ^η εβδομάδα	61 ± 0.13	40 ± 0.05
PBSb	66 ± 0.06	64 ± 0.05
PBSb 37 °C 100% RH 5 ^η εβδομάδα	74 ± 0.00	68 ± 0.00
PBSb 60 °C 70% RH 5 ^η εβδομάδα	84 ± 0.00	78 ± 0.00
PBS13014	51 ± 0.06	63 ± 0.00
PBS13014 60°C 70% RH 5 ^η εβδομάδα	69 ± 0.00	76 ± 0.00

Ποιότητα PBI001

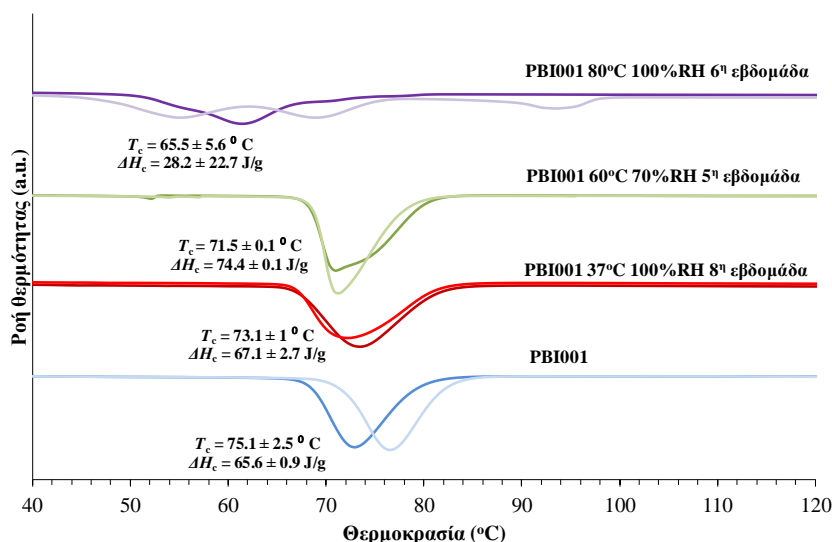
Στις Εικόνες 4.12 - 4.14 παριστάνεται ένας πλήρης κύκλος θέρμανσης-ψύξης για δείγματα PBI001 τα οποία έχουν υποστεί γήρανση σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Σημειώνεται ότι πραγματοποιήθηκαν δύο αναλύσεις για κάθε δείγμα για λόγους επαναληψιμότητας (καμπύλες με ίδιο χρώμα, διαφορετικής έντασης). Από την 1^η θέρμανση γίνεται εμφανές ότι το σημείο τήξης του παρθένου PBI001 είναι διαφορετικό από αυτό που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ($T_m = 114$ °C), καθώς το δείγμα έχει θερμικό ιστορικό. Η αναφερόμενη στη βιβλιογραφία θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς επιβεβαιώνεται για το παρθένο PBI001, κατά τη 2^η θέρμανση όπου έχει ήδη εξαλειφθεί το θερμικό του ιστορικό. Επίσης, κατά την 1^η θέρμανση (Εικόνα 4.12) γίνεται αντιληπτή η εμφάνιση μιας μικρότερης

ενδόθερμης κορυφής, πριν την κύρια κορυφή τήξης, γνωστή στην περίπτωση και άλλων ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως το PET, ως κορυφή ανόπτησης. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται 4-5 °C πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και πιθανότατα οφείλεται στην τήξη κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους και χαμηλότερης θερμικής σταθερότητας από τους αυθεντικούς [7, 33]. Από τα γραφήματα τόσο της 1^{ης} όσο και της 2^{ης} θέρμανσης (Εικόνα 4.14), γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι όσο πιο ακραίες γίνονται οι συνθήκες γήρανσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταπείνωση της ενδόθερμης κορυφής τήξης T_m λόγω της μείωσης του μοριακού βάρους που σημειώνεται κατά την αποικοδόμηση. Επίσης, από τα ίδια γραφήματα της γίνεται διακριτή η αύξηση της ενθαλπίας τήξης ΔH_{f2} των υπό μελέτη δειγμάτων σε σχέση με του παρθένου, φαινόμενο που επιβεβαιώνει την αποικοδόμησή τους. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της υδρολυτικής διάσπασης το μοριακό βάρος ελαττώνεται, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να γίνονται πιο ευκίνητες και να μπορούν πιο εύκολα να αναδιαταχθούν και να σχηματίσουν πιο τέλειες κρυσταλλικές περιοχές. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η απαίτηση του υλικού σε θερμότητα με συνέπεια την αύξηση της ενθαλπίας τήξης, η οποία προφανώς επιβεβαιώνεται και από την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας χ_c (Πίνακας 4.3). Όσον αφορά στις εντονότερες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 80 °C και 100% υγρασίας παρατηρείται από τη 2^η θέρμανση ταπείνωση του σημείου τήξης κατά 16% σε σχέση με του παρθένου καθώς και διεύρυνση της αντίστοιχης κορυφής, γεγονός που υποδηλώνει την καταστροφή του αυθεντικού κρυστάλλου την 6^η πλέον εβδομάδα της γήρανσης. Επιπλέον, γίνεται διακριτή η μείωση της ενθαλπίας τήξης του σε ποσοστό 34%, φαινόμενο που αποδίδεται στο γεγονός ότι το υλικό έχει εκφυλιστεί λόγω των ακραίων συνθηκών. Συγκεκριμένα, λόγω της μεγάλης μείωσης του μοριακού βάρους που υφίσταται το υλικό οι αλυσίδες αδυνατούν πλέον να σχηματίσουν κρυσταλλικές δομές με αποτέλεσμα να μειώνεται η απαίτησή του για θερμότητα και κατ' επέκταση η ενθαλπία τήξης. Προφανές αποτέλεσμα αυτού είναι και η μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά 34% περίπου (Πίνακας 4.3). Σημειώνεται ότι η μικρή εξώθερμη κορυφή που εμφανίζεται πριν από την κύρια ενδόθερμη κορυφή τήξης κατά τη 2^η θέρμανση, μπορεί να οφείλεται στον ανασχηματισμό κρυστάλλων διαφορετικού όμως μεγέθους από αυτούς που προέκυψαν από την διαδικασία της ψύξης [16].

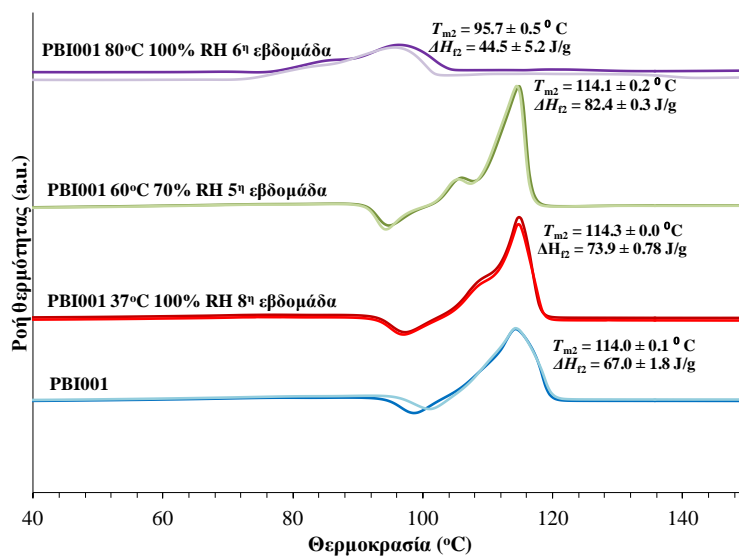


Εικόνα 4.12: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 1^η θέρμανση δειγμάτων PBI001 σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά τη γήρανση.

Από το παρακάτω γράφημα ψύξης δειγμάτων PBI001 σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας (Εικόνα 4.13), γίνεται αντιληπτή η αύξηση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_c των υπό μελέτη δειγμάτων σε σχέση με του παρθένου, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποικοδόμησή τους. Πιο συγκεκριμένα, δεδομένης υδρολυτικής διάσπασης το μοριακό βάρος ελαττώνεται με αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινήσις των αλυσίδων και την κατ' επέκταση αυξημένη τάση τους για κρυστάλλωση. Όσον αφορά στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρατηρείται από το γράφημα πτώση της, αποτέλεσμα μη αναμενόμενο δεδομένης αύξησης της ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Παρ' όλα αυτά μπορεί να παραβλεφθεί ανληφθεί υπόψη το μεγάλο σχετικά τυπικό σφάλμα των $\pm 2,5$ °C της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του παρθένου. Τέλος, όπως ήταν αναμενόμενο για τις πιο ακραίες συνθήκες γήρανσης, το γράφημα υποδηλώνει ταπείνωση τόσο της θερμοκρασίας όσο και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης για το PBI001 που υποβλήθηκε σε υδρολυτική αποικοδόμηση υπό συνθήκες 80 °C και 100% υγρασίας, γεγονός που προφανώς οφείλεται στον εκφυλισμό του υλικού και στη μειωμένη πλέον τάση του για γρήγορη κρυστάλλωση [16].



Εικόνα 4.13: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την ψύξη δειγμάτων PBI001 σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά τη γήρανση.



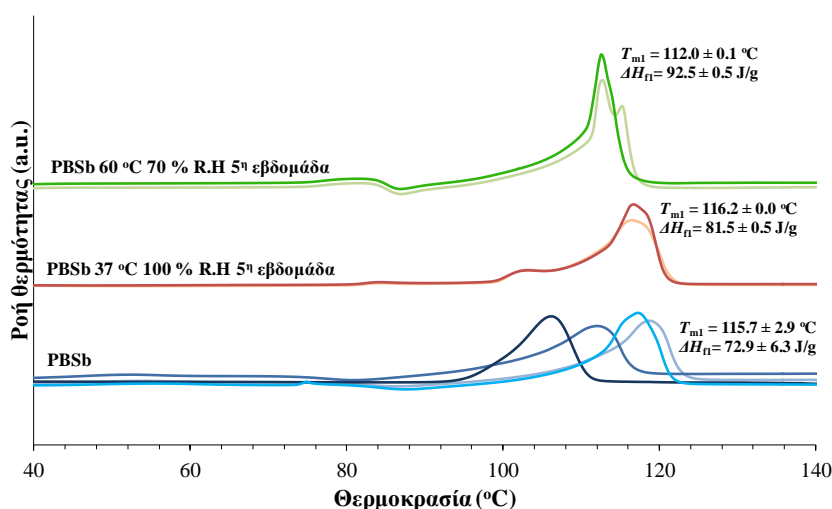
Εικόνα 4.14: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 2^η θέρμανση δειγμάτων PBI001 σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά τη γήρανση.

Ποιότητα PBSb

Οι Εικόνες 4.15 - 4.17 παριστούν έναν πλήρη κύκλο θέρμανσης-ψύξης της 5^{ης} εβδομάδας δειγμάτων PBSb που υπόκεινται σε γήρανση σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Σημειώνεται ότι και σε αυτά τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν δύο αναλύσεις για το καθένα για λόγους επαναληψιμότητας (καμπύλες με ίδιο χρώμα, διαφορετικής έντασης).

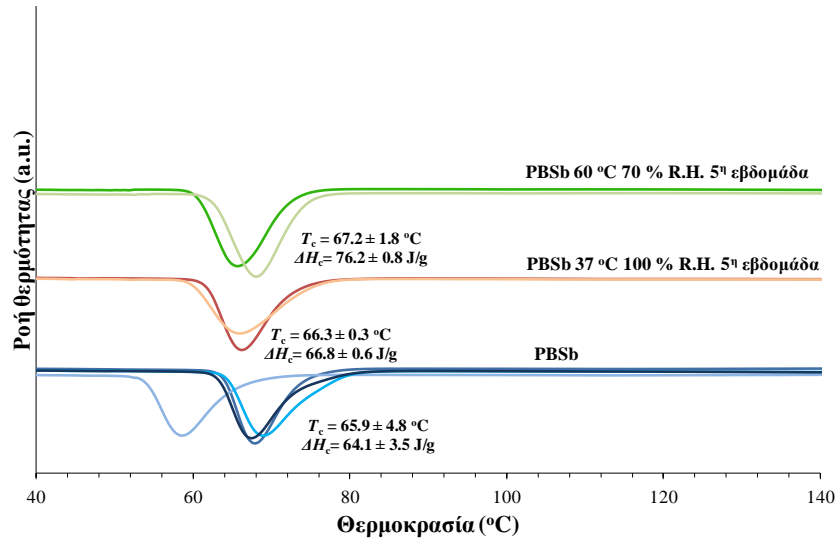
Για το παρθένο PBSb όμως, όπως γίνεται αντιληπτό και από τα τρία γραφήματα, αναλύθηκαν 4 δείγματα καθώς παρατηρήθηκε ανομοιογένεια, λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών που όπως προαναφέρθηκε είναι ολιγομερή με καρβοξυλικά άκρα.

Όπως και στην περίπτωση του PBI001, κατά την 1^η θέρμανση (Εικόνα 4.15) που πραγματοποιείται προκειμένου να εξαλειφθεί το θερμικό ιστορικό των δειγμάτων, γίνεται εμφανής η ενδόθερμη κορυφή ανόπτησης, που πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη κρυστάλλων χαμηλής θερμικής σταθερότητας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ανομοιομορφία του υλικού. Από το γράφημα της 2^{ης} θέρμανσης (Εικόνα 4.17) παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας και αύξηση της ενθαλπίας τήξης του δείγματος που υποβλήθηκε σε γήρανση 5 εβδομάδων στους 60 °C και 70% υγρασία, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω αποικοδόμησης, και αύξηση της θερμοκρασίας και της ενθαλπίας τήξης του δείγματος που υδrolύθηκε στους 37° C και 100% υγρασία. Δεδομένου ότι το σημείο τήξης είναι ανάλογο του μοριακού βάρους, η αύξησή του στην προκειμένη περίπτωση έρχεται σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της επίδρασης της υδrolυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του συγκεκριμένου δείγματος καθώς σημείωσε πτώση της τάξης του 55% από την 1^η εβδομάδα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τη σειρά τους με εκείνα των Phua et al [16] κατά τα οποία η υδροθερμική γήρανση προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης. Παρ' όλα αυτά η μικρή αυτή αύξηση μπορεί να παραβλεφθεί αν ληφθεί υπόψη το σχετικά μεγάλο τυπικό σφάλμα της θερμοκρασίας τήξης του παρθένου ($\pm 2,8$ °C) το οποίο είναι απόρροια της ανομοιομορφίας του υλικού. Να σημειωθεί ακόμη ότι, εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα πριν από την ενδόθερμη κορυφή τήξης, μία μικρή εξώθερμη κορυφή, που ίσως να οφείλεται στην αναδιοργάνωση κρυστάλλων διαφορετικού μεγέθους από αυτούς που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη [16].

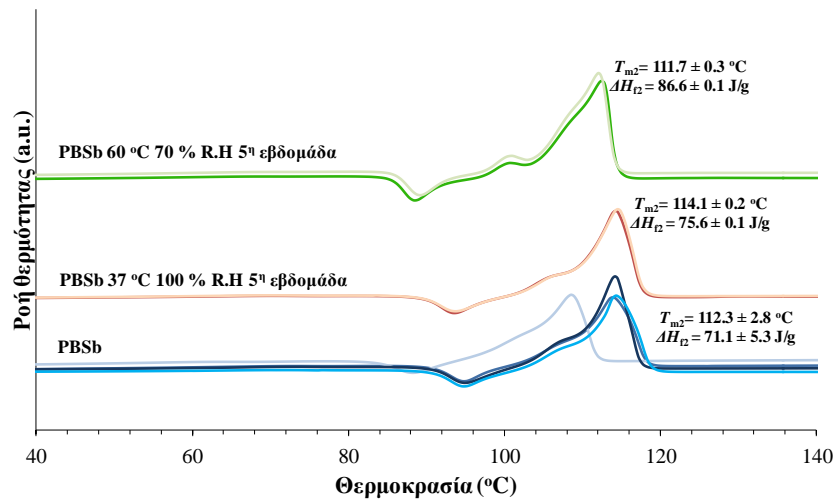


Εικόνα 4.15: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 1^η θέρμανση δειγμάτων PBSb σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά από 5 εβδομάδες.

Στο παρακάτω γράφημα ψύξης για τα δείγματα PBSb (Εικόνα 4.16), γίνεται εμφανής μία αύξηση στην ενθαλπία κρυστάλλωσης που συμφωνεί με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης σε σχέση με αυτές του παρθένου, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε και στην περίπτωση του PBI001 επιβεβαιώνει την υδρολυτική τους διάσπαση, καθώς με τη μείωση του μοριακού βάρους αυξάνεται η τάση του υλικού για γρηγορότερη κρυστάλλωση [16].



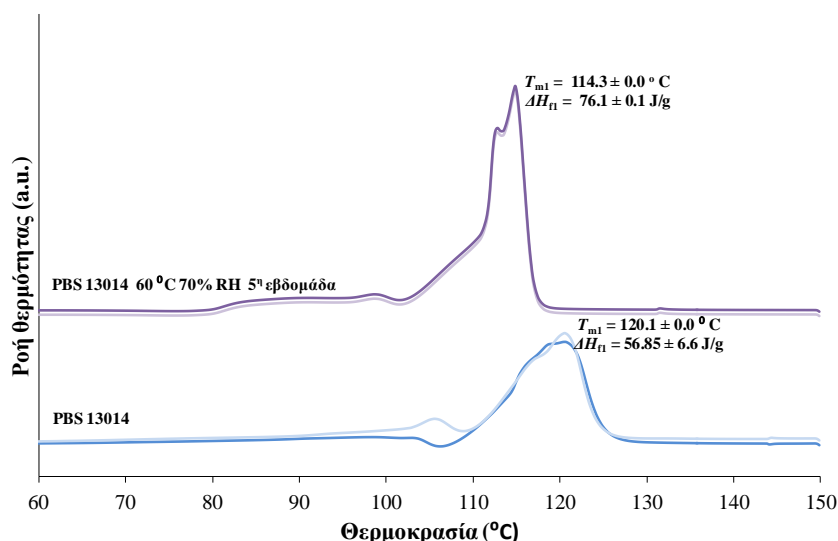
Εικόνα 4.16: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την ψύξη δειγμάτων PBSb σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά από 5 εβδομάδες.



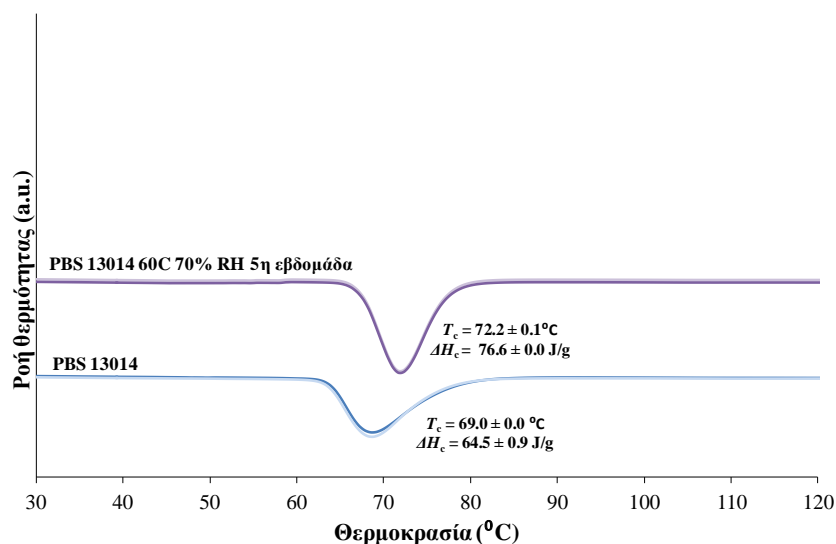
Εικόνα 4.17: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 2^η θέρμανση δειγμάτων PBSb σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, μετά από 5 εβδομάδες.

Ποιότητα PBS13014

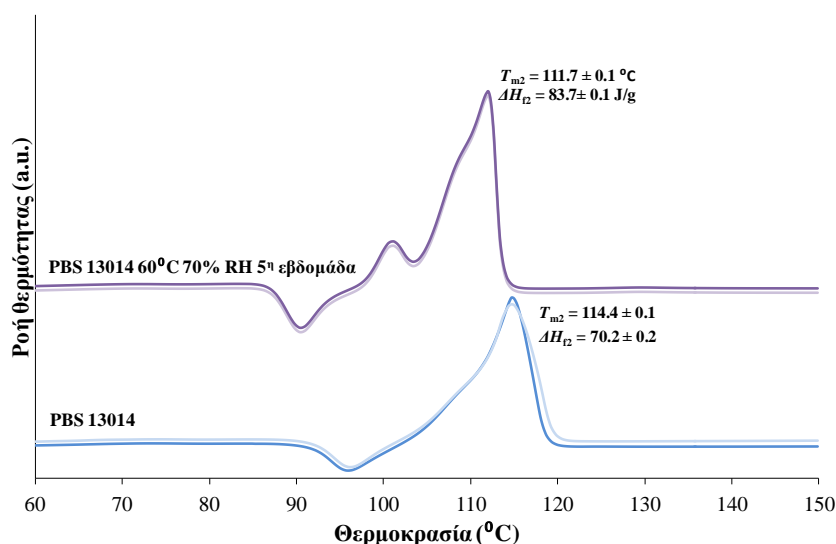
Όπως στα προηγούμενα δείγματα έτσι και στο PBS13014, η 1^η θέρμανση πραγματοποιείται για την εξάλειψη του θερμικού του ιστορικού (Εικόνα 4.18). Τόσο από την 1^η όσο και από τη 2^η θέρμανση (Εικόνα 4.20) γίνεται εμφανής η μείωση του σημείου τήξης του δείγματος που έχει υποστεί γήρανση σε σχέση με το παρθένο, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε και στα προηγούμενα δείγματα, επιβεβαιώνει την αποικοδόμησή του. Η αύξηση της ενθαλπίας τήξης οφείλεται, όπως και στις προαναφερθείσες περιπτώσεις, στην διευκόλυνση των αλυσίδων να σχηματίσουν τέλειες κρυσταλλικές δομές λόγω αύξησης της ευκινησίας τους που είναι με τη σειρά της συνέπεια της πτώσης του μοριακού βάρους. Επίσης, να σημειωθεί ότι, εμφανίζεται πριν από την ενδόθερμη κορυφή τήξης, μία εξώθερμη κορυφή, που οφείλεται στην αναδιοργάνωση κρυστάλλων διαφορετικού μεγέθους από αυτούς που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη. Όσον αφορά στη διαδικασία της ψύξης (Εικόνα 4.19), γίνεται εμφανής μία αύξηση στην θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης στο δείγμα που υπέστη γήρανση, σε σχέση με αυτή του παρθένου, γεγονός που όπως και στις υπόλοιπες ποιότητες PBS υποδηλώνει την υδρολυτική διάσπαση [16].



Εικόνα 4.18: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 1^η θέρμανση παρθένου δείγματος PBS13-014 και σε θερμοκρασία 60°C με 70% υγρασία, μετά από 5 εβδομάδες.



Εικόνα 4.19: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την ψύξη παρθένου δείγματος PBS13-014 και σε θερμοκρασία 60°C με 70% υγρασία, μετά από 5 εβδομάδες.



Εικόνα 4.20: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την 2^η θέρμανση παρθένου δείγματος PBS13-014 και σε θερμοκρασία 60°C με 70% υγρασία, μετά από 5 εβδομάδες.

Σύγκριση των PBSb και PBS 13014 με το PBI001 σε συνθήκες 60 °C και 70% υγρασίας

Στο σημείο αυτό πραγματοποιείται σύγκριση της επίδρασης της υδρολυτικής διάσπασης στο σημείο και την ενθαλπία τήξης των PBSb και PBS 13014 με τις αντίστοιχες του PBI001 υπό τις κοινές συνθήκες των 60 °C και 70% υγρασίας, όπως έγινε και στο υποκεφάλαιο 4.2, προκειμένου να διευκρινιστεί και μέσω αυτών των ιδιοτήτων η επίδραση της σύστασης του

πολυμερούς στην υγρασιακή γήρανση. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους Πίνακες 4.4 και 4.5.

Πίνακας 4.4: Σύγκριση θερμικών ιδιοτήτων PBSb και PBI001 μετά από υδρολυτική διάσπαση 5 εβδομάδων υπό 60 °C και 70% υγρασία

Ποιότητα	T_{m2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
PBI001 60 °C, 70% RH 5 ^η εβδομάδα	114,1 ± 0,2	82,4 ± 0,3
PBSb 60 °C, 70% RH 5^η εβδομάδα	111,7 ± 0,3	86,6 ± 0,1

Πίνακας 4.5: Σύγκριση θερμικών ιδιοτήτων PBS 13014 και PBI001 μετά από υδρολυτική διάσπαση 5 εβδομάδων υπό 60 °C και 70% υγρασία

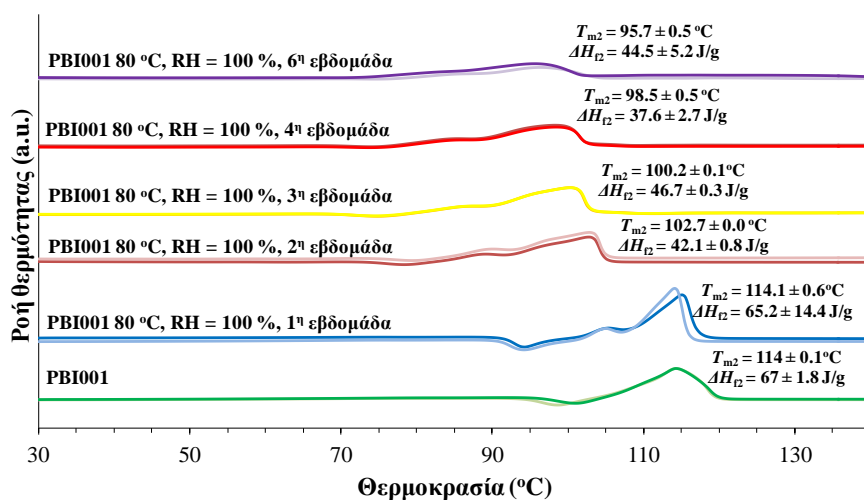
Ποιότητα	T_{m2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
PBI001 60 °C, 70% RH 5 ^η εβδομάδα	114,1 ± 0,2	82,4 ± 0,3
PBS 13014 60 °C, 70% RH 5^η εβδομάδα	111,7 ± 0,1	83,7 ± 0,1

Από τον Πίνακα 4.4 γίνεται διακριτή η μειωμένη θερμοκρασία και η αυξημένη ενθαλπία τήξης του PBSb την 5^η εβδομάδα της υδρολυτικής αποικοδόμησης υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασία, σε σχέση με εκείνες του PBI001 στις ίδιες συνθήκες, γεγονός που σύμφωνα με τους Phua et al. [16] και τα προαναφερθέντα αποτελέσματα σηματοδοτεί την έντονη αποικοδόμηση του υλικού. Η εντονότερη λοιπόν υδρολυσιμότητα του PBSb αποτυπώνεται και σε μεγαλύτερη μείωση του σημείου τήξης αλλά και σε εντονότερη αύξηση της κρυσταλλικότητας λόγω της πλαστικοποίησης κατά την υδρόλυση. Ακόμη, από τον Πίνακα 4.5 γίνεται αντιληπτό ότι το PBS 13014 εμφανίζει επίσης μειωμένη θερμοκρασία και αυξημένη ενθαλπία τήξης την 5^η εβδομάδα της υδρολυτικής αποικοδόμησης υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασία, σε σχέση με το PBI001 στις ίδιες συνθήκες, γεγονός που επιβεβαιώνει τα προαναφερθέντα αποτελέσματα περί καταλυτικής δράσης του προσθέτου στην υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS.

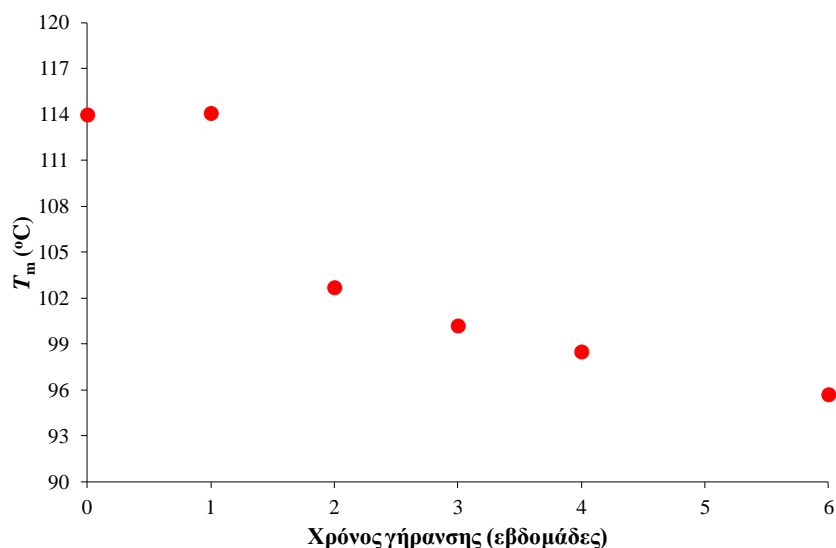
Τέλος, το γράφημα της Εικόνας 4.21 παριστά τη ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη 2^η θέρμανση, ανά εβδομάδα, για την ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση υπό συνθήκες 80 °C και 100% υγρασίας. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο δείγμα PBS για την κατασκευή του συγκριτικού διαγράμματος, καθώς λόγω πιο ακραίων συνθηκών στις οποίες αυτό υποβλήθηκε, αναμένεται να γίνει πιο εύκολα διακριτή η πορεία αποικοδόμησής του, ανά εβδομάδα. Πιο συγκεκριμένα, από τη μορφή των καμπυλών συμπεραίνουμε ότι η μεταβολή του σημείου τήξης των αυθεντικών κρυστάλλων του PBS γίνεται πιο έντονα αντιληπτή από τη δεύτερη εβδομάδα γήρανσης και μετά, καθώς η ποσοστιαία μεταβολή του κατά την πρώτη εβδομάδα κυμαίνεται μόλις στο -0,08%. Επίσης αμελητέα θεωρείται και η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης στο χρονικό αυτό διάστημα. Στη δεύτερη όμως εβδομάδα γήρανσης γίνεται εμφανής η μετατόπιση του σημείου τήξης του δείγματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία είναι και η πιο απότομη σε σύγκριση με

αυτή που σημειώνεται τις υπόλοιπες εβδομάδες. Από τη μετάβαση λοιπόν από τη πρώτη στη δεύτερη εβδομάδα αποικοδόμησης παρατηρείται ποσοστιαία πτώση της θερμοκρασίας τήξης του δείγματος της τάξης του 10% ενώ της ενθαλπίας τήξης της τάξης του 35%. Τα αντίστοιχα ποσοστά από το πέρας στη τρίτη, τέταρτη ακόμη και έκτη εβδομάδα δεν ξεπερνούν το 2% και το 20%, γεγονός που καθιστά τη δεύτερη εβδομάδα καθοριστική για τη θερμική μετάπτωση του PBS. Ακόμη, παρατηρείται και εδώ, η εξαιρετικά υπολογίσιμη τελικά ταπείνωση του σημείου τήξης και της ενθαλπίας τήξης του δείγματος την έκτη πλέον εβδομάδα της αποικοδόμησης, φαινόμενο που όπως επισημάνθηκε και στις παραπάνω παραγράφους, δικαιολογεί την έντονη υγροθερμική αποικοδόμηση του PBS κάτω από αυτές τις συνθήκες περιβάλλοντος.

Το γράφημα της Εικόνας 4.22 είναι παραλλαγή του προαναφερθέντος και απεικονίζει τη μεταβολή του σημείου τήξης συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για την ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση υπό 80°C και 100% υγρασία. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι το σημείο τήξης είναι ανάλογο του μοριακού βάρους, το οποίο μειώνεται με το πέρας του χρόνου γήρανσης [16, 22, 49]. Δεδομένου αυτού λοιπόν, αναμένεται πτώση του σημείου τήξης συναρτήσει του χρόνου, αποτέλεσμα το οποίο γίνεται όντως ευκρινές στο δεύτερο γράφημα. Η έντονη αποικοδόμηση του δείγματος από τη 2^η εβδομάδα επιβεβαιώνεται και σε αυτή την περίπτωση, ενώ επιπλέον γίνεται εμφανής και η γραμμικότητα που αποκτά το σημείο τήξης συναρτήσει του χρόνου, από τη 2^η εβδομάδα γήρανσης και μετά.



Εικόνα 4.21: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη 2^η θέρμανση, ανά εβδομάδα, για την ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση υπό 80°C και 100% υγρασία.



Εικόνα 4.22: Μεταβολή του σημείου τήξης συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για την ποιότητα PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση υπό 80°C και 100% υγρασία.

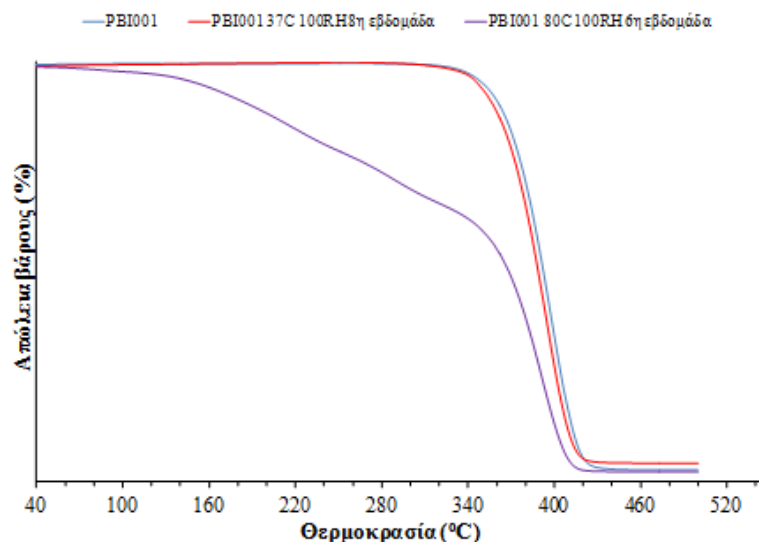
Όσον αφορά στη Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως έχει προαναφερθεί, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις των τριών ποιοτήτων PBS ήταν από 30 έως 500 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ σε φέρον άζωτο 50 mL min⁻¹. Στη συνέχεια ακολουθούν τα γραφήματα της απώλειας βάρους κάθε ποιότητας ξεχωριστά συναρτήσει της θερμοκρασίας ενώ στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας αποικοδόμησης (T_d) κάθε δείγματος.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα της θερμοκρασίας αποικοδόμησης κάθε δείγματος, μετά την ανάλυση TGA

Ποιότητα	T_d (° C)
PBI001	399,9 ± 1,3
PBI001 37 °C 100% RH 8 ⁿ εβδομάδα	397,4 ± 0,5
PBI001 80 °C 100% RH 6 ⁿ εβδομάδα	393,5 ± 4.0
PBSb	398,5 ± 0,1
PBSb 37 °C 100% RH 5 ⁿ εβδομάδα	398,7 ± 0,4
PBS 13014	400,3 ± 1,3
PBS 13014 60 °C 70% RH 5 ⁿ εβδομάδα	411,7 ± 0,4

Ποιότητα PBI001

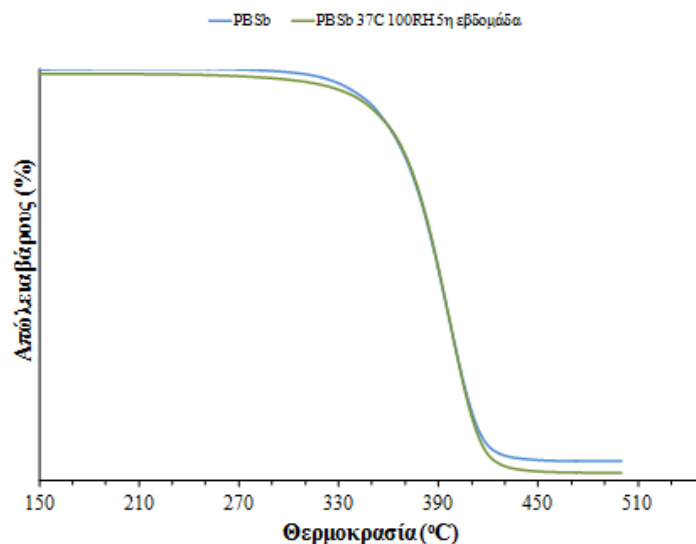
Το γράφημα της Εικόνας 4.23 αναπαριστά την ποσοστιαία απώλεια βάρους δειγμάτων ποιότητας PBI001 συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συνθήκες γήρανσης. Όσον αφορά στο παρθένο δείγμα, σύμφωνα με τις καταγραφές των Crissafis et al. [21] γίνεται αντιληπτή μια μικρή απώλεια μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή από 200 – 300 °C η οποία οφείλεται στην αποικοδόμηση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι η 1,4 – βουτανодиόλη και το ηλεκτρικό οξύ, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα απότομη μεταβολή βάρους το ποσοστό της οποίας ανέρχεται περίπου στο -99,5 wt% μέχρι τους 460 °C. Οι ερευνητές αναφέρουν επίσης ότι η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης (T_d) είναι οι 399,9 °C, τιμή που ταυτίζεται με εκείνη του Πίνακα 4.6 που προέκυψε από την ανάλυση του PBI001 στην παρούσα εργασία. Από το γράφημα γίνεται λοιπόν αντιληπτή η πτώση της T_d του PBI001 τόσο στη θερμοκρασία των 37° C όσο και σε αυτή των 80° C, σε σχέση με του παρθένου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα καθώς και τα δύο δείγματα έχουν ήδη υποστεί αποικοδόμηση με συνέπεια τη σχετικά μειωμένη απαίτησή τους σε θερμότητα προκειμένου να αποικοδομηθούν περαιτέρω. Παρ' όλα αυτά, όσον αφορά στο δείγμα PBI001 που υποβάλλεται σε γήρανση στους 37 °C και 100% υγρασία παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της T_d σε χαμηλότερη θερμοκρασία της τάξης του 0,6% σε σχέση με εκείνη του παρθένου, που πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι οι συνθήκες γήρανσης ήταν ήπιες και ο βαθμός αποικοδόμησης σχετικά μικρός. Αντίθετα, στην περίπτωση του PBI001 που υποβλήθηκε σε γήρανση στους 80 °C και σε 100% υγρασία, από το ίδιο γράφημα παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση από το προαναφερθέν δείγμα, λόγω ακραίων συνθηκών. Πιο αναλυτικά, γίνεται εμφανές ότι το δείγμα υφίσταται σημαντική απώλεια βάρους από την T_d και μετά, όπως και τα υπόλοιπα δείγματα με τη διαφορά όμως ότι η καμπύλη εμφανίζει ήδη πτωτική τάση, όχι εξίσου έντονη, στο θερμοκρασιακό διάστημα από τους 140 °C έως και πριν την T_d . Η συμπεριφορά αυτή κρίνεται ως αναμενόμενη καθώς το συγκεκριμένο δείγμα είχε ήδη υποστεί αποικοδόμηση λόγω των ακραίων συνθηκών γήρανσης με αποτέλεσμα να έχει εκφυλιστεί σε τέτοιο βαθμό ώστε η θέρμανσή του από τους 140 °C και μετά, να προκαλεί μια αξιοσημείωτη απώλεια βάρους, η οποία γίνεται μέγιστη όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με την T_d .



Εικόνα 4.23: Συγκριτικό γράφημα του ποσοστού απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για δείγματα PBI001 για διαφορετικές συνθήκες γήρανσης.

Ποιότητα PBSb

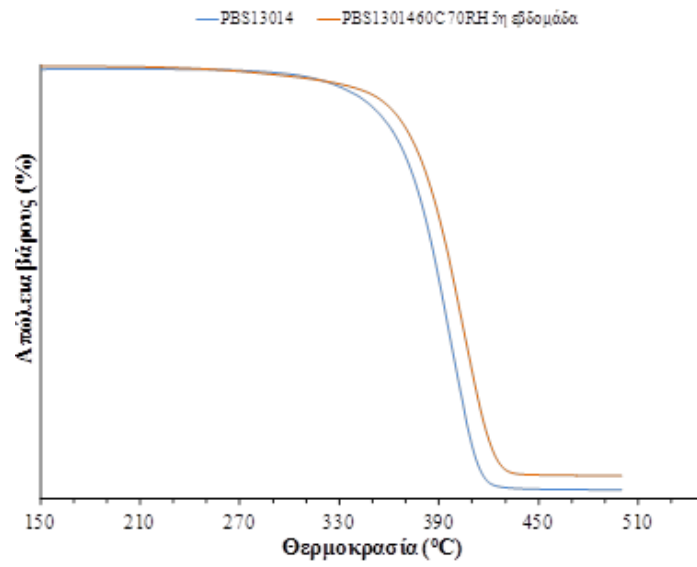
Όσον αφορά στο δείγμα PBSb από το γράφημα της Εικόνας 4.24 γίνεται εμφανές ότι το δείγμα που υποβλήθηκε σε γήρανση στους 37 °C και σε 100% υγρασία δεν παρουσιάζει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά ως προς τη συμπεριφορά του σε σχέση με το παρθένο, μετά την ανάλυση TGA. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τον πίνακα όπου οι τιμές των θερμοκρασιών θερμικής αποικοδόμησης των δύο δειγμάτων πρακτικά ταυτίζονται, καθώς η διαφορά τους είναι της τάξης του 0,05%. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιομορφία που είχε εξ' αρχής η συγκεκριμένη ποιότητα, λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών, αλλά και στο ότι οι συνθήκες ήταν σχετικά ήπιες ώστε να σημειωθεί αποικοδόμηση που να μπορεί να ανιχνευτεί από την ανάλυση TGA.



Εικόνα 4.24: Συγκριτικό γράφημα του ποσοστού απόλειψης βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας παρθένου δείγματος PBSb και σε θερμοκρασία 37 °C με 100% υγρασία, μετά από 5 εβδομάδες.

Ποιότητα PBS 13014

Όσον αφορά στο δείγμα PBS 13014 που υποβλήθηκε σε γήρανση στους 60 °C και σε 70% υγρασία γίνεται αντιληπτή, τόσο από το διάγραμμα της Εικόνας 4.25 όσο και από τον Πίνακα 4.26, μια διακριτή αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης περίπου κατά 10 °C σε σχέση με το παρθένο PBS 13014. Το αποτέλεσμα αυτό είναι μη αναμενόμενο καθώς, όπως και στις υπόλοιπες ποιότητες PBS, δεδομένης αποικοδόμησης και κατά συνέπεια μειωμένης απαίτησης επιπλέον θερμότητας προκειμένου να επεκταθεί η αποικοδόμηση, θα έπρεπε να σημειώνεται ταπείνωση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης. Καθώς λοιπόν δεν μπορεί συγκεκριμένη συμπεριφορά να εξηγηθεί βιβλιογραφικά, προτείνεται η περαιτέρω διεξοδική μελέτη του.



Εικόνα 4.25: Συγκριτικό γράφημα του ποσοστού απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας παρθένου δείγματος PBS 13014 και σε θερμοκρασία 60 °C με 70% υγρασία, μετά από 5 εβδομάδες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΕΚΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα πειράματος γήρανσης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) εστιάζει στην επίδραση που έχουν οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας γήρανσης τόσο στο μοριακό βάρος του υλικού όσο και στις θερμικές του ιδιότητες. Κατά τη διεξαγωγή αυτής της μελέτης λοιπόν, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τον κατάλληλα ρυθμισμένο στις επιθυμητές συνθήκες φούρνο, σε εβδομαδιαία βάση, και ξήρανση του εκάστοτε δείγματος σε φούρνο στους 80 °C για 5 ώρες, πριν ακολουθήσει ο χαρακτηρισμός τους, ώστε να απομακρυνθεί η επίδραση της υγρασίας.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS, προέκυψε όπως ήταν αναμενόμενο, μείωση του ιξώδους διαλύματος και αύξηση των ακραίων ομάδων όλων των δειγμάτων, αποτελέσματα που υποδεικνύουν την εξέλιξη του φαινομένου της σχάσης αλυσίδας και κατ' επέκταση την αποικοδόμησή τους. Συμπληρωματικές αυτών των αναλύσεων ήταν και εκείνες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων και του βαθμού κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, από τις οποίες προέκυψε μείωση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης (T_d), αύξηση της θερμοκρασίας (T_c) και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης (ΔH_c), μείωση του σημείου τήξης (T_m) και αύξηση της ενθαλπίας τήξης (ΔH_f) η οποία με τη σειρά της υποδηλώνει την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας (χ_c) των αποικοδομημένων δειγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα παρθένα. Διαφοροποίηση σε αυτή τη συμπεριφορά παρουσιάστηκε μόνο κατά την αποικοδόμηση του PBS σε ακραίες συνθήκες.

Στις έντονες λοιπόν συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 80 °C και 100% υγρασίας το εμπορικό δείγμα PBI001 παρουσίασε την ισχυρότερη αποικοδόμηση καθώς η ποσοστιαία μεταβολή του μοριακού του βάρους έφτασε το -92% στο τέλος της 5^{ης} εβδομάδας. Επιπλέον αποτελέσματα που σηματοδότησαν τον εκφυλισμό του υλικού, ήταν η πτώση του ιξώδους διαλύματός του κατά 92% και η ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του κατά 5215,06 meq/kg, την 5^η εβδομάδα της υδρολυτικής διάσπασης. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της γήρανσης στις θερμικές ιδιότητες του ίδιου δείγματος επιβεβαίωσαν τις παραπάνω τιμές. Συγκεκριμένα, μέσω της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ανιχνεύτηκε, από τη δεύτερη εβδομάδα και μετά, απότομη πτώση του T_m και της ΔH_f που φτάνουν το 34% και το 16% αντίστοιχα, στο τέλος της 6^{ης} εβδομάδας. Παράλληλα, σημειώθηκε σημαντική μείωση της T_d , αλλά και μια υπολογίσιμη μείωση του βάρους του που άρχισε από τους 120 °C και μεγιστοποιήθηκε στην T_d , μετά τη διεξαγωγή της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA).

Στις συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 37 °C και 100% υγρασίας, μετά από 5 εβδομάδες ούτε το PBI001 ούτε και το PBSb σημείωσαν έντονη αποικοδόμηση. Όσον αφορά στο PBI001, δεδομένου του υψηλού βαθμού αποικοδόμησης του στους 80 °C και 100% υγρασία, γίνεται αντιληπτό ότι ο ελέγχων παράγοντας στη διαδικασία γήρανσης είναι η θερμοκρασία, καθόσον, ενώ και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για ακραίες συνθήκες υγρασίας (~100%), η πτώση του μοριακού βάρους γίνεται εντονότερα αισθητή σε συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας. Με τον τρόπο αυτό οι συνθήκες των 37 °C και 100% υγρασίας, καθίστανται σχετικά ήπιες ώστε να ανιχνευθούν ισχυρά σημάδια αποικοδόμησης. Στην περίπτωση του PBSb μια επιπλέον αιτία ήπιας αποικοδόμησης, εκτός της χαμηλής θερμοκρασίας, είναι η ανομοιομορφία που το χαρακτηρίζει σαν υλικό εξαιτίας των ακαθαρσιών που τυχόν περιέχει λόγω της χρήσης βιολογικού διοξέος. Η περιορισμένης έκτασης αποικοδόμηση επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διεξαγωγή της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης, όπου η T_d του PBI001 μειώθηκε κατά περίπου 0,6%, ενώ του PBSb κατά 0,05% σε σχέση με τα αντίστοιχα παρθένα δείγματα.

Υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασίας, τόσο το PBSb όσο και το PBS 13014 υδρολύονται ευκολότερα από το PBI001 στις ίδιες συνθήκες, γεγονός το οποίο προκύπτει αρχικά από τις αναλύσεις για προσδιορισμό του μοριακού βάρους και επιβεβαιώνεται από εκείνες για προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διεξαγωγή της ανάλυσης της συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων στις προαναφερθείσες συνθήκες, έγινε έντονα διακριτή η μεγαλύτερη θετική τιμή της κλίσης της γραμμής τάσης του γραφήματος της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου γήρανσης τόσο στην περίπτωση του PBSb όσο και σε εκείνη του PBS 13014 σε σχέση με την αντίστοιχη του PBI001, γεγονός που σηματοδοτεί την κατά μεγαλύτερο βαθμό εξέλιξη του φαινομένου σχάσης αλυσίδας και κατ' επέκταση, την ισχυρότερη αποικοδόμησή τους. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την ανάλυση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, όπου σημειώθηκε μείωση του T_m και αύξηση της ΔH_f των δύο ποιοτήτων σε σχέση με τις αντίστοιχες του PBI001, για τις ίδιες συνθήκες. Η ισχυρότερη αποικοδόμηση του PBSb σε σύγκριση με την αντίστοιχη του PBI001, μπορεί να αποδοθεί στην ανομοιομορφία που διακρίνει το PBSb και η οποία καθιστά την εκάστοτε δειγματοληψία μη αντιπροσωπευτική του υλικού. Έπειτα, όσον αφορά στην συμπεριφορά του PBS 13014, η μεγαλύτερης έκτασης αποικοδόμησή του σε σύγκριση με το PBI001, σηματοδοτεί την καταλυτική τελικά επίδραση του προσθέτου Irganox® 1010 στην υδρολυτική διάσπαση του PBS.

5.2 Μελλοντικές προεκτάσεις

Καθώς ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) είναι ιδιαίτερα επιδεκτικός στην υδρόλυση, μια περεταίρω μελέτη του ως προς τη γήρανση θα ήταν προσοδοφόρα με ενσωμάτωση αντι-υδρολυτικών παραγόντων (anti-hydrolysis agents) στη μάζα του πολυμερούς, ώστε να εξεταστεί η επίδρασή τους σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Αντίστοιχη μελέτη διεξάχθηκε από τους Kim et al. [52] το 2008, όπου σε δείγμα PBS προστέθηκε bis-(2,6(διίσοπροπυλφαινυλ) καρβοδιιμίδιο [Bis-(2,6-diisopropylphenyl) carbodiimide] ως αντι-υδρολυτικός παράγοντας σε ποσοστό 5%, και εξετάστηκε η

υδρολυτική του συμπεριφορά για συνθήκες γήρανσης 50 °C και 90% υγρασίας. Τελικά, παρατηρήθηκε παρεμπόδιση της αποικοδόμησης, γεγονός που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των καρβοδιμιδικών ομάδων που έχει στο μόριό του ο συγκεκριμένος σταθεροποιητής, με τα υδροξύλια του νερού, με αποτέλεσμα να περιορίζεται το φαινόμενο της σχάσης αλυσίδας στο πολυμερές. Θα μπορούσε λοιπόν να ελεγχθεί η υδρολυτική συμπεριφορά του PBS και κατ' επέκταση ο σταθεροποιητικός χαρακτήρας του συγκεκριμένου αντι-υδρολυτικού παράγοντα με τη δοκιμή ποικίλων συνδυασμών συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας, διαφορετικές από αυτές των Kim et al. [52], προκειμένου να ερευνησουμε σε ποιες περιπτώσεις μπορεί να περιοριστεί η αποικοδόμηση που υφίσταται το υλικό. Επίσης, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν και άλλοι αντι-υδρολυτικοί παράγοντες οι οποίοι θα είναι ικανοί να δεσμεύσουν τις ακραίες καρβοξυλομάδες του PBS που προκύπτουν από τη σχάση αλυσίδας και δρουν καταλυτικά στην υδρολυτική διάσπαση.

Επίσης σημαντική μελλοντική ενέργεια θα ήταν ο καθαρισμός της ποιότητας PBSb, από τα ολιγομερή με καρβοξυλικά άκρα που περιέχει σαν ακαθαρσίες, προκειμένου η δειγματοληψία να είναι αντιπροσωπευτική και οι αναλύσεις αξιόπιστες. Με τον τρόπο αυτό θα διευκρινιστεί και κατά πόσο οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπου το PBSb εμφάνισε σοβαρή ανομοιομορφία, είναι έγκυρες.

Έπειτα, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τους Kim D.J. et al. [54] η συνηθέστερη μέθοδος σταθεροποίησης στην περίπτωση θερμικής αποικοδόμησης παρουσία οξυγόνου και υπό θερμοκρασία κάτω των 170 °C, είναι η χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων (antioxidants). Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, χρησιμοποιείται στην πράξη ένας συνδυασμός πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών τα οποία δρουν συνεργιστικά προκειμένου να αποφευχθεί η έντονη αποικοδόμηση. Πιο συγκεκριμένα, κατά την θερμική αποικοδόμηση παρουσία οξυγόνου, η θέρμανση προκαλεί αποκοπή ενός ατόμου υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα το οποίο αντικαθίσταται από το μόριο του οξυγόνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία υπεροξειδικών ριζών. Στη συνέχεια απομακρύνεται ακόμη ένα άτομο υδρογόνου από την αλυσίδα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων και άλλων ακόμη ελεύθερων ριζών. Τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά λοιπόν αντιδρούν με τις υπεροξειδικές ελεύθερες ρίζες ενώ τα δευτερογενή αντιδρούν με υπεροξειδικά μέσα και οδηγούν σε προϊόντα απαλλαγμένα από ελεύθερες ρίζες. Καθώς λοιπόν η γήρανση, στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται και παρουσία οξυγόνου εκτός των άλλων παραγόντων, προκειμένου να προσομοιαστούν οι πραγματικές συνθήκες στις οποίες μπορεί το υλικό να υποστεί αποικοδόμηση, εξετάστηκε το αντιοξειδωτικό Irganox® 1010 ως προς το αν λειτουργεί ικανοποιητικά ως σταθεροποιητής στην ποιότητα PBS13-014 σε συγκέντρωση 0,15 % κατά βάρος. Μολονότι τα αποτελέσματα που λάβαμε δεν ήταν ικανοποιητικά, συνιστάται η δοκιμή σε δείγμα PBS του ίδιου αντιοξειδωτικού, είτε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά βάρος, είτε σε διαφορετικές συνθήκες γήρανσης. Εκτός όμως από το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό, η μελέτη μπορεί να επεκταθεί με την εξέταση και άλλων αντιοξειδωτικών όπως για παράδειγμα τη N,N – διφαινυλ – p – φαινυλενοδιαμίνη (N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, DPPD) ή το Hostanox O10 (pentaerythryl-tetrakis 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)).

Τέλος, να σημειωθεί ότι έχουν ήδη γίνει μελέτες υδρολυτικής αποικοδόμησης σε συμπολυμερή του PBS με πολυαιθέρες όπως το πολυ(αιθυλενοξείδιο) (poly(ethylene oxide), PEO), το πολυ(τετραμεθυλενοξείδιο) (poly(tetramethylene oxide), PTMO) ή το πολυ(προπυλενοξείδιο) (poly(propylene oxide), PPO) με παράλληλη χρήση αντιοξειδωτικών. Πιο συγκεκριμένα, οι Perić et al. [55] σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η οξειδωτική αποικοδόμηση δείγματος συμπολυμερούς του PBS με πολυ(προπυλενοξείδιο), σε αναλογία 70 – 30%, και παρουσία N,N – διφαινυλ – p – φαινυλενοδιαμίνης (*N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine, DPPD), αποδείχθηκε πιο ήπια σε σχέση με την αντίστοιχη που υφίσταται το παρθένο PBS παρουσία μόνο του αντιοξειδωτικού. Συνεπώς προτείνεται η μελέτη γήρανσης συμπολυμερών PBS σε ποικίλες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, σαν συμπληρωματική εκείνης που έχει πραγματοποιηθεί για το παρθένο δείγμα.

Ένα ακόμη μελλοντικό βήμα ως προς τη μελέτη της γήρανσης του PBS θα μπορούσε να είναι η ποσοτικοποίηση της επίδρασης των παραγόντων θερμοκρασίας και υγρασίας στην υδρολυτική διάσπαση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μέσω της Ανάλυση Ευαισθησίας.

Τέλος, προτείνεται η διερεύνηση της δυνατότητας ανακύκλωσης των δειγμάτων που έχουν υποστεί αποικοδόμηση μέσω της τεχνολογίας του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP), όπως εφαρμόζεται στον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) (polyethylene terephthalate, PET). Το οξύγνο, η υγρασία, η ακτινοβολία και η υψηλή θερμοκρασία, προκαλούν αποικοδόμηση του PET μέσω σχάσης αλυσίδας, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση γήρανσης του PBS. Σύμφωνα με τους Cruz et al. [57] είναι δυνατή η αναβάθμιση του μοριακού βάρους του αποικοδομημένου PET μέσω του SSP, κατά τον οποίο το πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης ενώ το υλικό παραμένει σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται επιβράδυνση της διαδικασίας της θερμικής αποικοδόμησης, οι αλυσίδες του μορίου ενώνονται εκ νέου καθώς λαμβάνει χώρα συμπύκνωση και το μοριακό βάρος αυξάνεται. Σημειώνεται ότι με την εφαρμογή κενού επιτυγχάνεται και η απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Συνεπώς, προτείνεται η εξέταση της αποτελεσματικότητας της συγκεκριμένης μεθόδου και στην περίπτωση του PBS δεδομένου ότι ο μηχανισμός της διαδικασίας γήρανσης ταυτίζεται με αυτόν του PET.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Chandra, Renu Rustgi. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1998**; 23: 1273–1335
- [2] Γεωργουσοπούλου Ι. Ανάπτυξη Διεργασιών Μεταπολυμερισμού και Ανακύκλωσης του Πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα). *Διπλωματική εργασία ΕΜΠ*, Αθήνα **2012**.
- [3] A. Ravve. Naturally Occurring Polymers. *Principles of Polymer Chemistry*. **2012**; 537-565.
- [4]http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/List_of_synthetic_polymers.html
- [5] Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. **2002**; 14: 347-384.
- [6] Takashi Fujimaki. Processability and properties of aliphatic polyesters, ‘BIONOLLE’, synthesized by polycondensation reaction. *Polymer Degradation and Stability*. **1998**; 59: 209-214
- [7] E. S. Yoo, S. S. IM. Melting Behavior of Poly(butylene succinate) during Heating Scan by DSC. *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **1999**; 37: 1357-1366
- [8] Wang X, Zhou J, Li L. Multiple melting behavior of poly(butylenes succinate). *European Polymer Journal*. **2007**; 43: 3163-3170
- [9] Amin Cao, Takashi Okamura, Chieko Ishiguro, Kazuo Nakayama, Yoshio Inoue, Takashi Masuda. Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ε-caprolactone)s. *Polymer*. **2002**; 43: 671-679
- [10] C.H. Chen, C.S. Yang, M. Chen, Y.C. Shih, H.S. Hsu, S.F. Lu. Synthesis and characterization of novel poly(butylene succinate-co-2-methyl-1,3-propylene succinate)s. *eXPRESS Polymer Letters*. **2011**; 5: 284-294
- [11] V. Tserki , P. Matzinos , E. Pavlidou , D. Vachliotis , C. Panayiotou. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer Degradation and Stability*. **2006**; 91: 367-376
- [12] Marija S. Nikolic, Jasna Djonlagic. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polymer Degradation and Stability*. **2001**; 74: 263–270
- [13] Jun Xu and Bao-Hua Guo. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **2010**; 5: 1149–1163

- [14] Faxue Li & Shengli Luo & Jianyong Yu. Mechanical, thermal properties and isothermal crystallization kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) fibers. *J. Polym Res.* **2010**; 17: 279–287
- [15] Nozomi Honda, Ikuo Taniguchi, Matsatoshi Miyamoto, Yoshiharu Kimura. Reaction Mechanism of Enzymatic Degradation of Poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) with a Lipase Originated from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2003**; 3: 189–197
- [16] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability.* **2011**; 96 :1194-1203.
- [17] Hee-Soo Kim, Hyun-Joong Kim, Jae-Won Lee, In-Gyu Choi. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability.* **2006**;91: 1117-1127.
- [18] Ikuo Taniguchi, Shigeyuki Nakano, Tetsuro Nakamura, Ahmed El-Salmawy, Masatoshi Miyamoto, Yoshiharu Kimura. Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylenes succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2002**; 2:447–455.
- [19] Masatsugu Mochizuki, Katsuyuki Mukai, Kenji Yamada, Naoji Ichise, Shigemitsu Murase, Yoshiaki Iwaya. Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylenes succinate-co-ethylene succinate)s. *Macromolecules.* **1997**;30: 7403-7407
- [20] Bikiaris D, Papageorgiou G, Achilias D. Synthesis and comparative studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym Degrad Stab.* **2006**; 91: 31-43.
- [21] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris. Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study. *Thermochimica Acta.* **2005**; 435:142–150
- [22] Chiharu Kanemura, Shigeyuki Nakashima, Atsushi Hotta. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylenesuccinate) for material reprocessing. *Polymer Degradation and Stability.* **2012**;97: 972-980.
- [23] Paola Rizzarelli, Sabrina Carroccio. Thermo-oxidative processes in biodegradable poly(butylene succinate). *Polymer Degradation and Stability.* **2009**;94:1825–1838.
- [24] Shih-Fu Lu, Ming Chen, Chi He Chen. Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. *Journal of Applied Polymer Science.* **2012**; 123: 3610–3619
- [25] John M. Hutchinson. Physical Aging of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* 1995; 20: 703-760
- [26] Παπασπυρίδης Κ. Δ. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα **2012**

- [27] John A. Nairn. Polymer Characterization. *Materials Science and Engineering*. **2003**: 104-106.
- [28] C. Schick. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Anal Bioanal Chem*. **2009**; 395: 1589–1611.
- [29] Παππά Α. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, *Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα* **2004**:74-78, 142-154, 158-159, 213-215
- [30] Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime. Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. *Polymer* **2009**; 241-242
- [31] Y. V. Kissin. Molecular Weight Distributions of linear Polymers: Detailed Analysis from GPC Data. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**;33: 227-247
- [32] Ferrito S J. Encyclopedia of Chromatography, Second Edition, *CRC Press*. **2005**: 1312-1314
- [33] Munehisa Yasuniwa, Tadashi Satou. Multiple Melting Behavior of Poly(butylene succinate).I. Thermal Analysis of Melt-Crystallized Samples. *J Appl Polym Sci*. **2002**; 40: 2411-2420
- [34] Azim H, Dekhterman A, Jiang Z, Gross R A. Candida antarctica lipase b-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work. *Biomacromolecules*. **2006**; 7:3093–3097.
- [35] Takiyama E, Fujimaki E, Niikura I, Hatano Y. Method for producing saturated polyester. *US Patent 5,306,787*. **1994**
- [36] Takiyama E, Fujimaki T, Seki S, Hokari T, Hatano Y. Method for manufacturing biodegradable high molecular aliphatic polyester. 1994US Patent 5,310,782
- [37] Mochizuki M, Hirami M Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. *Polym Adv Technol*. **1997**; 8:203–209
- [38] Yang J, Zhang SP, Liu XY, Cao AM A study on biodegradable aliphatic poly(tetramethylene succinate): the catalyst dependences of polyester syntheses and their thermal stabilities. *Polym.Degrad Stab*. **2003**;81:1–7
- [39] David L. Allara. Aging of Polymers. *Environmental Health Perspectives*. **1975**;11:29-45.
- [40] Ihn KJ, Yoo ES, Im SS. Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals. *Macromolecules*. **1995**;28:2460-2464
- [41] Ichikawa Y, Suzuki J, Washiyama J, Moteki Y, Noguchi K, Okuyama K. Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate). *Polymer*. **1994**;35:3338.

- [42] Ichikawa Y, Kondo H, Igarashi Y, Noguchi K, Okuyama K, Washiyama J. Crystal structures of a and b forms of poly(tetramethylene succinate). *Polymer*. **2000**;41:4719-4727
- [43] Pegoretti A, Penati A. Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour. *Polymer*. **2004**;45:7995-8004
- [44] N.S. Allen, M. Edge. Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization. *Elsevier Appl. Science*. **1992**: 22-24.
- [45] Faxue Li, Xinjian Xu, Qinghui Hao, Qiaobo Li, Jianyong Yu, Amin Cao. Effects of Comonomer Sequential Structure on Thermal and Crystallization Behaviors of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2006**;44:1635-1644.
- [46] X.Q. Shi, K. Aimi, H. Ito, S. Ando, T. Kikutani. Characterization on mixed-crystal structure of poly(butylenes terephthalate/succinate/adipate) biodegradable copolymer fibers. *Elsevier Polymer*. **2005**;46:751-760.
- [47] Hideto Tsuji. Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of L-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending. *Elsevier Polymer*. **2002**;43:1789-1796.
- [48] Shih-Fu Lu, Ming Chen, Chi He Chen. Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**;123:3610-3619.
- [49] Annika Lindstroem, Ann-Christine Albertsson, Minna Hakkarainen. Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate). *Polymer Degradation and Stability*. **2004**;83:487-493.
- [50] W. Neumann, J. Peter, H. Holtschmidt and W. Kallert. Improvements in the Ageing and Hydrolysis Behaviour of Elastomers containing Ester Groups. *Engineering Properties of Urethane Elastomers*. **1960**;738-748.
- [51] A.S Maxwell, W.R Broughton, G. Dean and G.D Sims. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. *NPL Report*, **2005**.
- [52] Hee-Soo Kim, Hyun-Joong Kim. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polymer Degradation and Stability*. **2008**;93:1544-1553.
- [53] Kornel Nagy, Edina Epacher, Peter Staniek, Bela Pukanszky. Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene *Polymer Degradation and Stability*. **2003**;82:211-219

[54] D. J. Kim, W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, L. S. Park, I. K. Kang, I. R. Jeon, K. H. Seo. Modification of Poly(butylene succinate) with Peroxide: Crosslinking, Physical and Thermal Properties, and Biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*. **2001**;81:1115–1124.

[55] Dragana Pepic, Marija Radoicic, Marija S. Nikolic, Jasna Djonlagic. The influence of antioxidant and post-synthetic treatment on the properties of biodegradable poly(butylene succinate)s modified with poly(propylene oxide). *J. Serb. Chem. Soc.* **2007**;72(12):1515–1531.

[56] Ciba Specialty Chemicals Datasheet. Irganox® 1010 Phenolic Primary Antioxidant for Processing and Long-Term Thermal Stabilization.

[57] S. A. Cruz, M. Zanin. PET Recycling: Evaluation of the Solid State Polymerization Process. *Wiley*. **2005**: 2117-2123