



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής Ε. Μ. Π.

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# *Μελέτη του Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)*



**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΔΑΜΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ**  
(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε. Μ. Π.)

**ΑΘΗΝΑ 2014**

*Στον Αδερφό μου*

# *ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ*

Η παρούσα μελέτη αποτελεί τη διπλωματική εργασία μου, η οποία καθίσταται αναγκαία προς την ολοκλήρωση του κύκλου σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εργαστηριακή έρευνα έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνο της διπλωματικής εργασίας μου, τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την αμέριστη βοήθεια και την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας μου και των πειραμάτων που ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωσή της.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Λέκτορα κα. Σταματίνα Βουγιούκα για την καθοδήγησή και τις προτάσεις της κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας, όπως επίσης και την Υποψήφια Διδάκτορα κα. Ιωάννα Νεκταρία Γεωργουσοπούλου, με την οποία είχα την τύχη να συνεργαστώ, προσφέροντάς μου την τεχνική υποστήριξη κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας μου.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την αποδοχή, τη φιλικότητα, το ομαδικό τους πνεύμα, καθώς και τη βοήθεια που μου προσέφεραν για να βγάλω εις πέρας την παρούσα εργασία.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>I Περίληψη</i> .....	V
<i>II Abstract</i> .....	VII
<i>III Κίνητρα για την διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας</i> .....	IX
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	
<i>1.1 Πολυμερή</i> .....	1
<i>1.2 Αποικοδόμησης πολυμερών</i> .....	2
<i>1.3 Συμπεράσματα</i> .....	4
Βιβλιογραφικές αναφορές .....	5
ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ)	
<i>2.1 Πολυ(Ηλεκτρικός Βουτυλεστέρας)</i> .....	7
<i>2.2 Ιδιότητες του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	7
<i>2.2.1 Θερμικές ιδιότητες</i> .....	8
<i>2.2.2 Μηχανικές ιδιότητες</i> .....	11
<i>2.3 Κρυσταλλικότητα του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	12
<i>2.4 Αποικοδομησιμότητα του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	14
<i>2.5 Bionolle</i> .....	16
<i>2.6 Συμπολυμερή του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	18
<i>2.7 Μέθοδοι σύνθεσης του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	21
<i>2.7.1 Πολυμερισμός τήγματος με μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση</i> .....	21
<i>2.7.2 Πολυμερισμός τήγματος του Ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-Βουτανοδιόλης</i> .....	22
<i>2.7.3 Πολυμερισμός διαλύματος του Ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-Βουτανοδιόλης</i> .....	23
<i>2.7.4 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας</i> .....	23
<i>2.7.5 Σύνθεση διακλαδωμένου Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	25
<i>2.7.6 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	26
<i>2.7.7 Ενζυμικός πολυμερισμός του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)</i> .....	29
<i>2.8 Εφαρμογές</i> .....	31
<i>2.9 Συμπεράσματα</i> .....	32
Βιβλιογραφικές αναφορές .....	33

*ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)*

3.1	Πρώτες ύλες πειραματικής διαδικασίας .....	37
3.1.1	Παρασκευή των πρώτων υλών .....	38
3.1.1.1	Τρόπος σύνθεσης των δειγμάτων με πρόσθετο Irgafos 168 και Irganox B1171.....	41
3.1.1.2	Τρόπος σύνθεσης των δειγμάτων με πρόσθετο Joncryl.....	41
3.1.2	Προετοιμασία πρώτων υλών .....	41
3.1.2.1	Προετοιμασία δειγμάτων με μορφή κόκκων .....	42
3.1.2.2	Προετοιμασία δειγμάτων με μορφή λεπτών φύλλων .....	43
3.1.3	Αποθήκευση δειγμάτων.....	43
3.2	Πειραματικές διατάξεις .....	44
3.2.1	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου .....	44
3.2.2	Διάταξη εφαρμογής κενού.....	48
3.2.3	Προκρυστάλλωση, θερμική επεξεργασία σε DSC .....	48
3.3	Μέθοδοι ανάλυσης .....	50
3.3.1	Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων μέσω της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος .....	50
3.3.1.1	Περιγραφή μεθόδου .....	50
3.3.1.2	Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους .....	51
3.3.1.3	Διαλύματα δειγμάτων .....	53
3.3.2	Προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων μέσω της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης .....	53
3.3.2.1	Περιγραφή μεθόδου .....	54
3.3.2.2	Διαλύματα δειγμάτων και προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων ....	55
3.3.3	Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC) .....	57
3.3.4	Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).....	58
3.3.5	Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) .....	60
	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	63

*ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΦΥΛΛΩΝ ΠΟΛΥ  
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ*

4.1	Μελέτη ομοιόμορφης διεξαγωγής του ΠΣΚ σε διάταξη εφαρμογής κενού..	66
4.2	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	68
4.3	Τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος.....	70
4.4	Επίδραση του χρόνου αντίδρασης .....	72
4.5	Θερμικές ιδιότητες.....	74
4.5.1	Πρώτη θέρμανση .....	74
4.5.2	Μελέτη της μεταβολής του σημείου τήξεως των φύλλων PBS σε αντιδραστήρα μικρο-κλίμακα.....	77
4.5.3	Κύκλος ψύξης, δεύτερη θέρμανση και θερμοκρασία αποικοδόμησης.....	80
	Βιβλιογραφικές αναφορές .....	84

*ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΗΜΙΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)- ΠΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)*

5.1	Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης και προκρυστάλλωση ημιβιολογικού Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα).....	85
5.2	Εφαρμογή της μεθόδου προκρυστάλλωσης στο Πολυ(Ηλεκτρικό Βουτυλεστέρα) .....	90
5.2.1	Προκρυστάλλωση φύλλων Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα) .....	91
5.2.2	Προκρυστάλλωση Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα) πετροχημικής προέλευσης με πρόσθετο .....	92
5.2.2.1	Δείγμα PBS 13009 .....	93
5.2.2.2	Δείγμα PBS 13100 .....	95
5.2.2.3	Δείγμα PBS 13112 .....	96
5.2.2.4	Δείγμα PBS 13122 .....	97
5.2.3	Προκρυστάλλωση Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα) με βιολογικό ηλεκτρικό οξύ και πρόσθετο .....	99
5.2.3.1	Δείγμα PBS B-2E.....	99
5.2.3.2	Δείγμα PBS B-1J-2E.....	100
	Βιβλιογραφικές αναφορές .....	103

*ΕΠΙΛΟΓΟΣ*

6.1	Συμπέρασμα πειραματικών αναλύσεων .....	104
6.2	Μελλοντικές προτάσεις για την έρευνα του Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης του Πολυ(Ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) .....	106

## *I Περίληψη*

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBS, αποτελεί ένα φιλικό προς το περιβάλλον πλαστικό, ενώ παράλληλα είναι ένας βασικός αντιπρόσωπος της οικογενείας των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Το υλικό αυτό έχει χρησιμοποιηθεί πρόσφατα σε διάφορες εφαρμογές, κυρίως στη συσκευασία, λόγω των πολλών επιθυμητών ιδιοτήτων που παρουσιάζει, όπως η εξαιρετική βιοαποικοδομησιμότητα, οι μέτριες μηχανικές ιδιότητες και η επιδεκτικότητά του σε επεξεργασία.

Η συνήθης πορεία σύνθεσής του είναι μέσω μιας τυπικής αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης των πετροχημικής προέλευσης ηλεκτρικού οξέος και 1,4-βουτανодиόλης, υπό την παρουσία καταλυτών τιτανίου. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται μία νέα μέθοδος αύξησης του μοριακού βάρους του PBS, η οποία ονομάζεται μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ). Η μέθοδος αυτή, είναι μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, η οποία εφαρμόζεται για πρώτη φορά στο συγκεκριμένο πολυεστέρα και χρησιμοποιείται, ήδη, ως μέθοδος αύξησης του μοριακού βάρους συμβατικών πολυμερών, μέσω μηχανισμού πολυσυμπύκνωσης, όπως είναι το PET και το nylon 6,6.

Σύμφωνα με την τεχνολογία αυτή, η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασίες κατώτερες του σημείου τήξης, αλλά μεγαλύτερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Έτσι, οι πολυμερικές αλυσίδες των άμορφων περιοχών της στερεάς πρώτης ύλης αποκτούν την απαραίτητη κινητικότητα, ώστε να συνεχιστούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού και η περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Τα βασικά πλεονεκτήματα της είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και κατ' επέκταση η ελάττωση της θερμικής καταπόνησης του πολυεστέρα, η χρήση απλού εξοπλισμού και η αποφυγή προβλημάτων, όπως η πραγματοποίηση ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων.

Η παρούσα μελέτη αποτελεί συνέχεια προηγούμενης προκαταρκτικής μελέτης του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS, η οποία είχε εκπονηθεί στο εργαστήριο τεχνολογίας πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Βέβαια στη παρούσα φάση, επιδιώκεται να διερευνηθούν τεχνικές, ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Αναλυτικότερα, η μελέτη αποτελείται από τρία μέρη, εκ των οποίων, στο πρώτο σκέλος μελετήθηκε η διεξαγωγή του ΠΣΚ (πολυμερισμός στερεάς κατάστασης) σε φύλλα PBS και έχει ως στόχο τον έλεγχο της επίδρασης της αύξησης της επιφάνειας απομάκρυνσης των παραπροϊόντων. Κατόπιν, μελετήθηκε, για πρώτη φορά, ο ΠΣΚ ημιβιολογικού PBS και τέλος, διερευνήθηκε το στάδιο της προκρυστάλλωσης. Ο στόχος της μεθόδου αυτής, είναι να αυξήσει το σημείο τήξης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία, τα οποία ήταν φύλλα PBS, ημιβιολογικό PBS και καταλυτικά δείγματα PBS, πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης.

Από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ότι, η μείωση της μίας εκ των τριών διαστάσεων των φύλλων PBS δεν επηρέασε σημαντικά την απόδοση της μεθόδου. Ομοίως, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης καθώς επίσης και η τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος δεν συνέβαλαν στην αύξηση του μοριακού βάρους του πολυεστέρα. Όσον αφορά, στην περίπτωση του ημιβιολογικού PBS, για πρώτη φορά παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του ΠΣΚ μερική επίτηξη των κόκκων του, η οποία αποδόθηκε στην ανομοιογένεια του υλικού, ως προς το σημείο τήξης - με αποτέλεσμα την υποβάθμιση του μοριακού του βάρους.

Μολαταύτα, η διεξαγωγή του ΠΣΚ και στις δύο περιπτώσεις αναβάθμισε τις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα πολλαπλά σημεία τήξεως των φύλλων PBS μειώθηκαν, καθώς ο χρόνος αντίδρασης αυξανόταν και δεν παρατηρήθηκε η ανομοιομορφία στο σημείο τήξης, την οποία εμφάνισε το ημιβιολογικό PBS. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως, ο ΠΣΚ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέθοδος θερμικής αναβάθμισης του πλαστικού, διευρύνοντας το εύρος εφαρμογών του.

Τέλος, όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και κατά την εφαρμογή της προκρυστάλλωσης, συμβάλλοντας στη βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων του PBS. Εκτιμάται ότι, η ενσωμάτωση του σταδίου της προκρυστάλλωσης πριν το ΠΣΚ, θα μπορούσε να αυξήσει την θερμοκρασία διεξαγωγής της μεθόδου και κατ' επέκταση την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.



## *II Abstract*

Poly(butylene succinate), PBS is an environmental friendly plastic and also one of the best representatives of the biodegradable plastics family. Most recently it has been used as a material in various applications, mainly in packaging, due to the fact that it exhibits many desirable properties such as excellent biodegradability, moderate mechanical properties and good thermoplastic processability.

The usual route of synthesis of the PBS polymer is a typical polycondensation reaction of petrochemical succinic acid and 1,4-butanediol in the presence of titanium based catalysts. This experimental work deals with a fairly new method of increasing PBS molecular weight, called solid state post-polymerization. This is an environment friendly method that is already being used for the increase of PET and polyamide molecular weight and it is used for the first time to increase PBS molecular weight.

Solid state post-polymerization is a method in which the material is heated in temperatures lower than the material melting temperature but higher than its glass transition temperature. This causes the polymeric chains of the amorphous regions to move so that the polymerization reaction can proceed and the polymers molecular weight can increase. The main advantages of this method is the simplicity of the low operational temperatures and thus avoid problems such as high melt viscosity.

This paper is a continuation of a previous research on solid state post-polymerization that was conducted at the National Technical University, school of Chemical Engineering, polymer technology lab. The primary goal of this research is to investigate various ways of how to increase the solid state post-polymerization conversion when different qualities of the polyester are being used.

This research consists of three parts. In the first part the PBS foils were subjected to SSP (solid state polymerization) so that the effect of the byproduct removal area can be investigated. In the second part the SSP of semibiological PBS was investigated and in the third part the use of a precrystallization stage prior the SSP reaction was studied. The purpose of the precrystallization stage is to increase the melting temperature of the polymer samples so that the SSP can be conducted at higher temperatures. The polymer samples consist of PBS foils, semibiological PBS and catalyzed samples of petrochemical and biological sourced PBS.

From the analysis of the experiment results it was concluded that the decrease in one of the PBS samples three dimensions didn't affect the SSP conversion nor did the reaction temperature, time or technic of byproducts removal. Also the post-polymerization of the semibiological PBS resulted in sintering of the polymer granules which was attributed to its melting heterogeneity of the material and this caused the degradation of the material.

In both experiments, SSP method improved the polymer samples thermal properties. In addition it was observed that the multiple melting points of PBS were reduced as the reaction time was increased and the melt heterogeneity of the semibiological PBS was minimized. With these results SSP can be used to improve the polymer thermal properties so it can be included in various applications where specific properties are necessary.

Finally, the results of the experiment in which the precrystallization was applied also showed that the thermal properties of all the samples were improved. By examining the results, the precrystallization stage can be applied before SSP and allow the reaction to be held at higher temperatures and thus higher rates.

### *III Κίνητρα για την διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας*

Τα κοινά πολυμερή, εξαιτίας της ικανότητας τους να είναι πολύ ανθεκτικά σε κάθε είδος διάβρωσης, η οποία προκαλείται από το περιβάλλον, προκάλεσαν σημαντικά προβλήματα, όπως η περιβαλλοντική επιβάρυνση, οι κλιματικές αλλαγές και το πρόβλημα διαχείρισης των αποβλήτων.

Η κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή των πλαστικών, η επιβάρυνση της ατμόσφαιρα, με την εκπομπή CO<sub>2</sub> και άλλων βλαβερών ουσιών, τα οποία εκπέμπονται κατά την απόρριψή τους, τα προβλήματα διαχείρισης των αποβλήτων τους, η εξάρτηση των πρώτων υλών τους από το πετρέλαιο και οι μη οικονομικά συμφέρουσες μέθοδοι, οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί για την εξοικονόμηση χώρου αποθήκευσης των αποβλήτων τους είναι ορισμένοι λόγοι που οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα και την βιομηχανία πλαστικών, στην μελέτη και την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής των αποικοδομήσιμων πολυμερών.

Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή είναι πολυμερή με χαρακτηριστική ιδιότητα την αποικοδόμηση τους από το περιβάλλον και την άντληση των πρώτων υλών τους από αυτήν. Η συγκεκριμένη κατηγορία, μπορεί να βοηθήσει στην επίλυση του προβλήματος που δημιουργήσε η συνεχής χρήση των κοινών πλαστικών, δεδομένου ότι συνεχώς μελετάται η σύνθεση πολυμερών με την ιδιότητα αυτή.

Ένα πολυμερές που χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα αυτή, αλλά παρουσιάζει και ικανοποιητικές ιδιότητες, θερμικές και μηχανικές, είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας).

# Κεφάλαιο 1

## ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 1.1 Πολυμερή

Ο όρος πολυμερές στο επιστημονικό λεξιλόγιο εισάγεται για πρώτη φορά από τον Jons Jacob Berzelius το 1833, ο οποίος παρατήρησε ότι δύο ενώσεις θα μπορούσαν να έχουν την ίδια σύνθεση, αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη. Βέβαια ο ίδιος, ποτέ, δεν εργάστηκε πάνω σε ουσίες υψηλού μοριακού βάρους [1].

Ύστερα από 30 χρόνια, ο John Wesley Hyatt δημιούργησε ένα χρήσιμο υποκατάστατο του ελεφαντόδοντου, ώστε να παράγονται μπάλες του μπιλιάρδου, μια και η ζήτηση του τραπέζιου μπιλιάρδου ήταν υψηλή και η πηγή του ελεφαντόδοντου μειωμένη. Το πλαστικό που παράχθηκε, το οποίο ήταν από τα πρώτα πλαστικά που παράχθηκαν από την ανθρωπότητα, ήταν η ζελατίνη. Ωστόσο, το πλαστικό αυτό, όχι μόνο έμοιαζε με ελεφαντόδοντο αλλά είχε και εκπληκτικές ιδιότητες [2]. Έκτοτε η ιστορία των πολυμερών άλλαξε και ακολούθησε μεγάλη ανάπτυξη στον τομέα αυτό. Το 1907 ο Leo Baekeland εισήγαγε το βακελίτη, το πρώτο συνθετικό πολυμερές, το οποίο παράγεται σε μεγάλη εμπορική κλίμακα [1].

Στα επόμενα χρόνια, λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων των πολυμερών σε σύγκριση με παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ.), η παραγωγή τους αυξάνεται ραγδαία, ενώ παράλληλα παρασκευάζονται νέα πολυμερή με πολύ ικανοποιητικές και ποικίλες ιδιότητες, οι οποίες μπορούν σκόπιμα μπορούν να μεταβληθούν, η δυνατότητα επεξεργασίας τους και μεγάλη ευελιξία στις εφαρμογές τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα πολυμερή να χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς, όπως για παράδειγμα στη συσκευασία, στην οικοδομή, στην ηλεκτροτεχνία, στα μεταφορικά μέσα, στις συσκευές κ.λπ. [3].



Εικόνα 1.1: Εφαρμογές πολυμερών [4].

Ωστόσο, οι καλές ιδιότητες των πολυμερών, όπως η ανθεκτικότητα τους στην διάβρωση αλλά και η συνεχή χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές, κυρίως αυτών με μικρή διάρκεια χρήσης, δημιούργησε πρόσφορο έδαφος στην ανάπτυξη του οικολογικού προβλήματος, το οποίο έχει ραγδαία ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Τέτοια προβλήματα είναι η κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή τους, η επιβάρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου από την εκπομπή του CO<sub>2</sub> και άλλων βλαβερών ουσιών, αποτελούν εστίες μόλυνσης και πηγή κινδύνων για την χλωρίδα και την πανίδα αλλά και των θαλασσών και των ωκεανών και τέλος η έλλειψη διαχείρισης των αποβλήτων και ειδικότερα των αποβλήτων που απαιτούν τον περισσότερο χρόνο για να διασπαστούν, η οποία οδήγησε στην δημιουργία χωματερών.



**Εικόνα 1.2:** ΧΑΔΑ στη περιοχή της Σταυροπέδας στην Άνδρο[5].

Έτσι, η απόρριψη τους προς το περιβάλλον αλλά και η εξάρτηση τους από το πετρέλαιο, μιας και τα περισσότερα κοινά πολυμερή αποτελούν υλικά πετροχημικής προέλευσης, οδήγησε την επιστημονική κοινότητα να στρέψει τα βλέμματα της στην ανάπτυξη της τεχνολογίας της ανακύκλωσης τους, στην εξεύρεση μονομερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και εν τέλει σε μια νέα κατηγορία πολυμερών, αυτή των διασπώμενων ή αποικοδομήσιμων πολυμερών.

## **1.2 Αποικοδόμησης πολυμερών**

Τα κοινά πολυμερή έχουν ευρεία χρήση στην καθημερινότητα, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως η ανθεκτικότητα και η αντίστασή τους στα διάφορα είδη διάβρωσης, αλλά και της χαμηλής τιμής τους. Η χρήση τους σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες τροφίμων και προϊόντων, δημιούργησε ένα μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα [6]. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν το 2011 η παγκόσμια παραγωγή των πλαστικών ανέρχεται στους

280 εκατομμύρια τόνους, συνεχίζοντας το πρότυπο ανάπτυξης που η βιομηχανία πλαστικών έχει επιβάλει, δηλαδή την ετήσια αύξηση 9%, περίπου, από το 1950 [7].

Τα κοινά πλαστικά, παρ' όλο που έχουν οργανική προέλευση, παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια, διότι αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες του άνθρακα που δεν απαντώνται στη φύση και έτσι η αποικοδόμησή τους από τους μικροοργανισμούς καθίσταται αδύνατη. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα που έχει δημιουργηθεί καλούνται να σταματήσουν τα αποικοδομήσιμα ή διασπώμενα πλαστικά (biodegradable polymers). Βέβαια, αυτού του είδους καινοτόμα υλικά δεν μπορούν, ακόμα, να αντικαταστήσουν εντελώς τα συμβατικά πλαστικά, αλλά η ενδεχόμενη χρήση τους σε είδη περιορισμένης χρήσης θα μπορούσε να ελαττώσει σημαντικά τον όγκο των πλαστικών απορριμμάτων.

Για να μπορέσουν τα διασπώμενα πολυμερή να αποικοδομηθούν από τη φύση, πρέπει οι πρώτες ύλες τους να σχηματίσουν ένα προϊόν, με τέτοιο τρόπο, ώστε να μην είναι δυνατόν να αναγνωριστεί από αυτήν η προέλευση του και να το διασπάσει. Σχεδιάζοντας καινοτόμα πολυμερή είναι δυνατόν η διάσπαση τους από βιολογικές διεργασίες, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς, ένζυμα βακτηρίων, μυκήτων και αλγείες, αλλάζοντας την χημική σύσταση και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού [8]. Τα τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας, είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό, διάφορα ανόργανα συστατικά, μεθάνιο και βιομάζα, κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Όταν τα πολυμερή έχουν στην κύρια αλυσίδα τους μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης), δεν βιοαποικοδομούνται. Τα μόνα πολυμερή που μπορούν να βιοδιασπώνται, είναι τα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης. Ο ρυθμός δε, με τον οποίο βιοδιασπώνται εξαρτάται από την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους, τη μορφολογία, το μοριακό βάρος και την υδροφιλικότητά τους [9].



Εικόνα 1.3: Κύκλος αποικοδόμησης και σύνθεσης βιοδιασπόμενων πολυμερών [10].

Επομένως, η βιοδιάσπαση των πλαστικών δεν εξαρτάται μόνο από την πρώτη ύλη παραγωγής τους, αλλά και από τη χημική δομή τους και τη σύνθεσή τους. Για αυτό

το λόγο, τα αποικοδομήσιμα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή από συνθετικά πολυμερή.

Βέβαια, και αυτή η κατηγορία των πολυμερών εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η μη ικανοποιητική επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος. Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή χρειάζονται χρόνο για να απορροφηθούν από το περιβάλλον, με αποτέλεσμα το φαινόμενο των ρύπων στο περιβάλλον είναι δύσκολο να εξαλειφθεί. Επιπλέον, φέρουν στο σώμα τους χρωστικές ουσίες, καταλύτες, πλαστικοποιητές κ.α., τα οποία αποτελούν παραπροϊόντα της διάσπασης τους και πηγή κινδύνων κατά την μεταφορά τους στο περιβάλλον, μολύνοντας διάφορους οργανισμούς. Ακόμα, συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, διότι τα αποικοδομήσιμα πολυμερή, μη ανανεώσιμων πηγών, μετατρέπουν τον άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλικών σε CO<sub>2</sub> [8].

Τέλος, άλλα μειονεκτήματα των αποικοδομήσιμων πολυμερών είναι τα ανεπαρκή συστήματα κομποστοποίησης απορριμμάτων, η υψηλή τιμή ορισμένων αποικοδομήσιμων πολυμερών και η έλλειψη πρωτοκόλλων και πιστοποιήσεων παγκόσμιας αποδοχής.

### **1.3 Συμπεράσματα**

Κλείνοντας το πρώτο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε μία μικρή εισαγωγή στα πολυμερή και στα αποικοδομήσιμα πολυμερή. Τα πολυμερή αποτελούν μία μεγάλη κατηγορία υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από ασυνήθιστες ιδιότητες, γι' αυτό και κατέχουν ένα ευρύ φάσμα χρήσης τους. Ωστόσο, η συνεχής χρήση, κυρίως σε εφαρμογές μικρής διάρκειας και ικανοποιητικές ιδιότητες του προσέδωσαν εύπορο έδαφος στην αύξηση του οικολογικού προβλήματος.

Από την άλλη πλευρά, η επιστημονική κοινότητα, προσπάθησε να παράξει ένα υλικό με παρόμοιες ιδιότητες ώστε να βελτιώσει το πρόβλημα αυτό, το οποίο προκάλεσαν τα μη ανανεώσιμα πλαστικά. Η νέα κατηγορία πλαστικών, η οποία αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα λύση του περιβαλλοντικού προβλήματος, είναι τα αποικοδομήσιμα πολυμερή. Αυτή η κατηγορία αποτελείται από “έξυπνα” πολυμερή, τα οποία έχουν την ικανότητα να αποικοδομούνται από την φύση, ενώ οι πρώτες ύλες του μπορεί να είναι πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης. Ωστόσο, οι ιδιότητες αυτής της κατηγορίας είναι πολύ χαμηλότερες, σε σχέση με αυτών των κοινών πλαστικών.

Μολαταύτα, μπορεί τα αποικοδομήσιμα πολυμερή να καλούνται να λύσουν το περιβαλλοντικό πρόβλημα, παρ' όλα αυτά επιφυλάσσουν και εκείνα κινδύνους. Ένας από τους κινδύνους είναι η μη ικανοποιητική επίλυση του οικολογικού προβλήματος, η οποία οφείλεται στη χρήση μη ανανεώσιμων πρώτων υλών, ότι χρειάζονται χρόνο για να αποικοδομηθούν κ.α.

## **Βιβλιογραφικές αναφορές**

- [1] American Chemical Society. A National Historic Chemical Landmark. Polymer Research Institute. New York City. 2003.
- [2] American Chemical Society. A National Historic Chemical Landmark: Bakelite First Synthetic Plastic. Washington. 1993.
- [3] Σιμιτζής Χρ., Τσαγκάρης Γ., Υλικά ΙΙ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, σελ.1-39, 81.
- [4] <http://www.lubrizol.com/engineeredpolymers/>.
- [5] <http://www.tempo.gr/ston-kosmo-mas/ellada/20202-andros-skoupidia#>.
- [6] Kim D. J., Kim W. S., Lee D. H., Min K. E., Park L. S., Kang I. K., Jeon I. R., Seo K. H. Modification of Poly(butylene succinate) with Peroxide: Crosslinking, Physical and Thermal Properties and Biodegradation. 2000.
- [7] Plastics. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. the Facts 2012.
- [8] Nolan-ITU Pty Ltd. Biodegradable Plastics-Developments and Environmental Impacts. 2002.
- [9] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/polymers.htm>.
- [10] <http://www.sunpack.com/blog/2013/01/biodegradable-plastics-natural-resources/>.



# Κεφάλαιο 2

## *ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ)*

Όπως αναφέρεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι ένας τρόπος επίλυσης του προβλήματος της διαχείρισης των αποβλήτων αλλά και άλλων περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως για παράδειγμα η υπερθέρμανση του πλανήτη. Αν και έχουν εντοπιστεί πολλά είδη διασπώμενων πολυμερών, η οικογένεια των πολυεστέρων είναι εκείνη που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον και φαίνεται να είναι η πιο ελπιδοφόρα λύση.

Επί του παρόντος, η χρήση των αλειφατικών πολυεστέρων που παράγονται με τη βοήθεια τεχνικών ενζυμικού πολυμερισμού, διάνοιξης δακτυλίου των λακτόνων και πολυπροσθήκης των κυκλικών διμερών που διατίθενται στο εμπόριο είναι περιορισμένη, καθώς τα εν λόγω προϊόντα αφενός έχουν υψηλό κόστος παραγωγής, αφ' εταίρου οι ιδιότητές τους είναι ανεπαρκείς. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα μειονεκτήματά τους είναι τα χαμηλά σημεία τήξης, ευαισθησία στην υγρασία, μειωμένη μηχανική και θερμική αντοχή, περιορίζοντας σημαντικά το πεδίο εφαρμογών τους [1].

Έτσι, η επιστημονική κοινότητα επικέντρωσε τις προσπάθειές της στην παραγωγή πολυεστέρων με υψηλό μοριακό βάρος και κατ' επέκταση με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τα συμπολυμερή, τα οποία φέρουν στο μόριό τους αρωματικές μονάδες κινούνται προς ίδια την κατεύθυνση, λόγω ενισχυμένες θερμικές ιδιότητες και την ελεγχόμενη βιοαποικοδόμηση τους [2].

Ένα πολυμερές της κατηγορίας των αλειφατικών πολυεστέρων είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBS. Το βιοπολυμερές αυτό, παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και ελεγχόμενη βιοαποικοδόμηση (λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας τήξης του), σε σχέση με τους υπόλοιπους βιοδιασπώμενους αλειφατικούς πολυεστέρες [3].

Ο συγκεκριμένος πολυεστέρας έκανε την πρώτη του εμφάνιση το 1931, όταν το σύνθεσε για πρώτη φορά ο Carothers, όμως λόγω των μη ικανοποιητικών συνθηκών πολυσυμπύκνωσης, παράχθηκε ένα πολυμερές με χαμηλό μοριακό βάρος, μικρότερο του 5000gr/mol και με ανεπαρκείς μηχανικές ιδιότητες. Εν συνεχεία η εταιρεία *Showa High Polymers*, το 1993 μπόρεσε για πρώτη φορά να παρασκευάσει PBS υψηλού μοριακού βάρους, κάνοντας χρήση επιμηκυντών αλυσίδας, το οποίο σήμερα είναι γνωστό με την εμπορική ονομασία Bionolle<sup>TM</sup> [4].

## 2.1 Πολυ(Ηλεκτρικός Βουτυλεστέρας)

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBS (εικόνα 2.1), παράγεται από την συμπύκνωση της 1,4 βουτανοδιόλης, BDO, και του ηλεκτρικού οξέος, SA. Το πολυμερές έχει κρυσταλλωθεί σε σφαιρίδια και έχει ένα λευκό χρώμα ή ανοικτό κίτρινο.



Εικόνα 2.1: Σφαιρικοί κόκκοι PBS [3].

Είναι ένα οικολογικό βιοδιασπώμενο πολυμερές, του οποίου το οργανικό υπόλειμμα είναι μη τοξικό και αποικοδομείται ή αποσυντίθενται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άλλα υποπροϊόντα. Η βιοαποικοδόμησή του γίνεται με αβιοτική υδρόλυση, όπως όλων των αλειφατικών πολυεστέρων και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Οι πιο προφανείς είναι η χημική δομή, το μοριακό βάρος, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η μορφολογία του, καθώς επίσης και η παρουσία τυχόν προσμίξεων ή καταλοίπων μονομερών.

Γενικά ο PBS είναι ένας εμπορικά διαθέσιμος, αλειφατικός, θερμοπλαστικός πολυεστέρας με πολύ ελκυστικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης και της βιοαποικοδομησιμότητάς του [3].

## 2.2 Ιδιότητες του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Όπως φέρθηκε και προηγουμένως, το PBS είναι ένα πολυμερές με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Ειδικότερα, χαρακτηρίζεται με μέτρια μηχανική απόδοση, καλή θερμική και χημική αντοχή, καλή θερμική σταθερότητα, ευρύ φάσμα θερμικής επεξεργασίας, υψηλή αντοχή σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασίες ανάλογες με αυτές άλλων πολυμερών), μη ικανοποιητικές ιδιότητες φραγμού του φυσικού αερίου και ιξώδες τήγματος για περαιτέρω επεξεργασία κ.α.

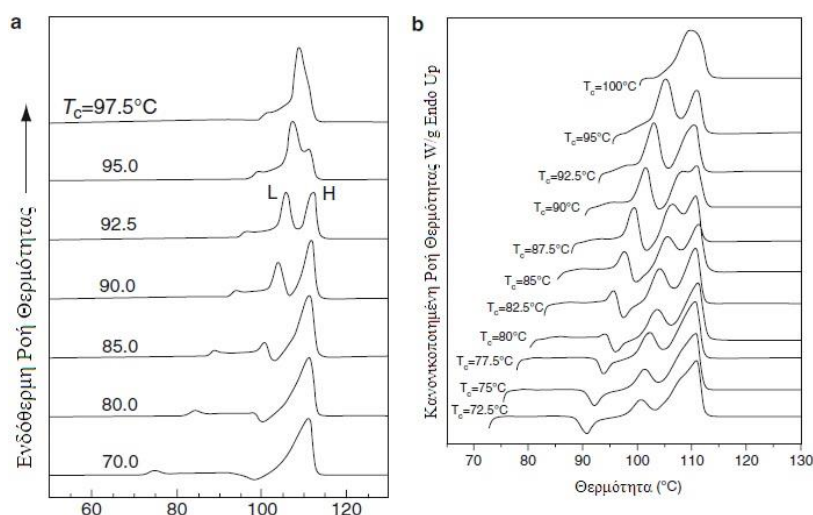
Επομένως, μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία με διάφορους τρόπους διαμόρφωσης κανονικού εξοπλισμού. Βέβαια, για να μπορεί να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις των διαφόρων προϊόντων, αναμειγνύεται με άλλα βιοδιασπώμενα ή φυσικά υλικά όπως πολυγαλακτικό οξύ, PLA, πολυ(ανθρακικός προπυλεστέρας), PPC, πολυαλκανοϊκά οξέα, PHAs, πολυκαπρολακτόνη, PCL, άμυλο και σκόνη ξύλου, εφόσον οι ιδιότητες του δεν επαρκούν για διάφορες εφαρμογές τελικής χρήσης.

### 2.2.1 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς είναι σημαντικοί παράγοντες, οι οποίοι μαζί με την κρυστάλλωση και τις μηχανικές ιδιότητές του επηρεάζουν το εύρος εφαρμογής του και τον τρόπο επεξεργασίας του. Έτσι, είναι επιθυμητό να είναι γνωστές η θερμοκρασία τήξης, υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης.

Η οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων χαρακτηρίζεται από σημείο τήξης,  $T_m$ , άνω των  $100^{\circ}\text{C}$ , το οποίο είναι πολύ σημαντικό, μιας και πρακτικά καθορίζει το πεδίο εφαρμογών τους [4].

Το PBS είναι ένας μεγάλου βαθμού κρυσταλλικότητας πολυεστέρας με σημείο τήξεως περίπου στους  $112\text{-}116^{\circ}\text{C}$ , το οποίο εξαρτάται από το μοριακό βάρος και το θερμικό ιστορικό του πολυμερούς και με θερμοκρασία θερμικής παραμορφώσεως στους  $97^{\circ}\text{C}$  [4], [5]. Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζεται η διαφορική καμπύλη σάρωσης θερμιδομετρίας τήξης του PBS a) υψηλού μοριακού βάρους και b) χαμηλού μοριακού βάρους.



**Διάγραμμα 2.1:** Καμπύλες θέρμανσης σάρωσης θερμιδομετρίας του PBS, με κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες: a) PBS με μοριακό βάρος περίπου  $2,5 \times 10^5\text{gr/mol}$ , b) PBS με μοριακό βάρος περίπου  $6800\text{gr/mol}$  [4].

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 2.1, a, σε χαμηλές θερμοκρασίες σάρωσης,  $60\text{-}90^{\circ}\text{C}$ , παρουσιάζεται ένα ενδόθερμο φαινόμενο, το οποίο οφείλεται στη κρύο-κρυστάλλωση του πολυμερούς.

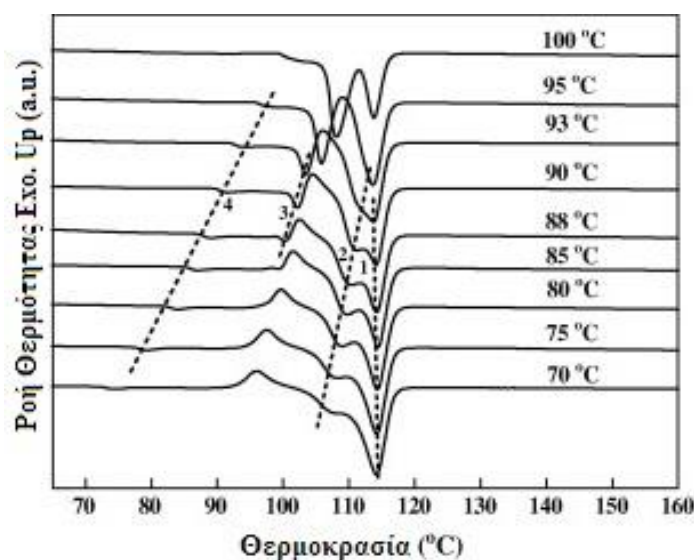
Ορισμένα δείγματα κατά την τήξης τους εμφανίζουν πολλαπλές ενδόθερμες καμπύλες, εκ των οποίων η καμπύλη με την χαμηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στα φυλλίδια που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της προηγούμενης ισόθερμης

κρυστάλλωσης. Η δεύτερη καμπύλη, αντιστοιχεί στο φαινόμενο τήξης-ανακρυστάλλωσης.

Η αναδιοργάνωση των προπλασμένων και μετασταθών φυλλιδίων οδηγεί σε πεταλλοειδή πάχυνση. Το φαινόμενο αυτό, εμφανίζεται πιο εύκολα όταν το δείγμα του PBS έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος. Τα δείγματα αυτά (διάγραμμα 2.1, b), παρουσιάζουν πολλαπλές κορυφές τήξης πάνω σε ένα ευρύτερο φάσμα θερμοκρασιών, από ότι τα δείγματα με υψηλότερο μοριακό βάρος.

Το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η δημιουργία φυλλιδίων κατά την κρυστάλλωση και ο σχηματισμός των πολλαπλών κορυφών κατά το φαινόμενο της τήξης μελετήθηκε εκτενέστερα από τους Wang et al. [6].

Αρχικά, αφού απέρριψαν το ενδεχόμενο σχηματισμού διαφορετικών κρυσταλλικών διαμορφώσεων, μιας και η β-μορφή εμφανίζεται μόνο κατά την διάρκεια μηχανικής καταπόνησης, κατέληξε ότι οι τρεις κορυφές τήξης  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  και  $T_{m3}$  (Διάγραμμα 2.2), οι οποίες εμφανίστηκαν κατά την διάρκεια του φαινομένου της τήξης, αποδίδονται στην ύπαρξη δυο διαφορετικών ειδών φυλλιδίων με διαφορετική θερμική σταθερότητα ( $T_{m1}$  και  $T_{m2}$ ) και στην ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση ( $T_{m3}$ ).

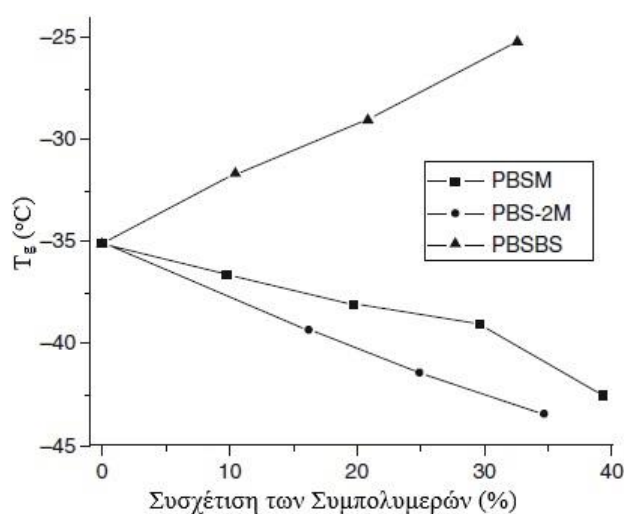


**Διάγραμμα 2.2:** Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10°C/min. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [6].

Χρησιμοποιώντας το «τριφασικό μοντέλο», οι Wang et al. ερμήνευσαν την κορυφή ανόπτωσης  $T_{m4}$ . Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το πολυμερές αποτελείται από μια ολοκρυσταλλική περιοχή και δύο άμορφες περιοχές, εκ των οποίων, στη πρώτη οι αλυσίδες έχουν μεγάλη κινητικότητα, ενώ στη δεύτερη είναι «παγωμένες». Κατά την

ανόπτηση σε θερμοκρασία ίση ή και μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αλλά μικρότερη από το σημείο τήξης, ολοένα και περισσότερες άμορφες περιοχές με κινητικότητα «παγώνουν». Έτσι, εμφανίζεται στο διάγραμμα η καμπύλη ανόπτησης, όπου το μέγεθός της εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Επιπλέον, ο PBS παρουσιάζει ένα σημείο υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , πολύ χαμηλότερο των  $0^\circ\text{C}$ , στους  $-35^\circ\text{C}$ , όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 2.3. Αισθητή μεταβολή του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον μηχανισμό του συμπολυμερισμού.



**Διάγραμμα 2.3:** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών PBS σε σχέση με τη χημική δομή τους [4].

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ποικίλλει ανάλογα με τη χημική δομή της μονάδας του συμμονομερούς. Αντιδράσεις συμπολυμερισμού με μεθυλ-ηλεκτρικό οξύ, διμεθυλ-ηλεκτρικό οξύ, αδιπικό οξύ και προπανοδιόλη, έδειξαν μειωμένο  $T_g$ , ενώ η χρήση του βενζυλο-ηλεκτρικού οξέος και τερεφθαλικού οξέος επέφεραν την αύξησή του, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.3 [4].

Τέλος, όσον αφορά την θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης,  $T_d$ , ύστερα από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν μέσω της μεθόδου θερμοσταθμική ανάλυση, ο PBS παρουσιάζει απώλειες βάρους ίσες με 5, 50 και 90% στους 325, 400 και  $424^\circ\text{C}$ , αντιστοίχως, παρουσία αέρα.

Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, οι αλυσίδες του πολυμερούς δεν είναι θερμικός σταθερές μέχρι τους  $325^\circ\text{C}$ . Αντιθέτως, η θερμική αποικοδόμηση του PBS πραγματοποιείται στους  $200^\circ\text{C}$ , όπως υποδηλώνεται από τη μείωση του διαμηθικού ιξώδους σε παρατεταμένο χρόνο. Οι θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης του PBS είναι σχεδόν η ίδια σε άζωτο και αέρα [4].

## 2.2.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες επιλογής εφαρμογών των πολυμερών. Όπως έχει προαναφερθεί, ο PBS χαρακτηρίζεται από σχετικά καλές μηχανικές ιδιότητες.

Δείγματα έδειξαν ότι, η αντοχή του σε εφελκυσμό χωρίς των προσανατολισμό των αλύσεων μπορεί να φτάσει έως και 30-35MPa, η οποία είναι παρόμοια με αυτή του πολυπροπυλενίου, PP. Ακόμα είναι ένα εύκαμπτο πολυμερές με μέτρο ελαστικότητας κατά Young ίσο με 300-350MPa, ανάλογα με το βαθμό κρυσταλλικότητάς του [5].

Συνολικά ο PBS έχει μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των πολυολεφινών και διαθέτει καλή αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε κρούση, μέτρια ακαμψία και σκληρότητα. Γενικά, είναι πιο σκληρό από ότι το πολυγαλακτικό οξύ, αλλά έχει μικρότερο μέτρο ακαμψίας και μέτρο Young [4].

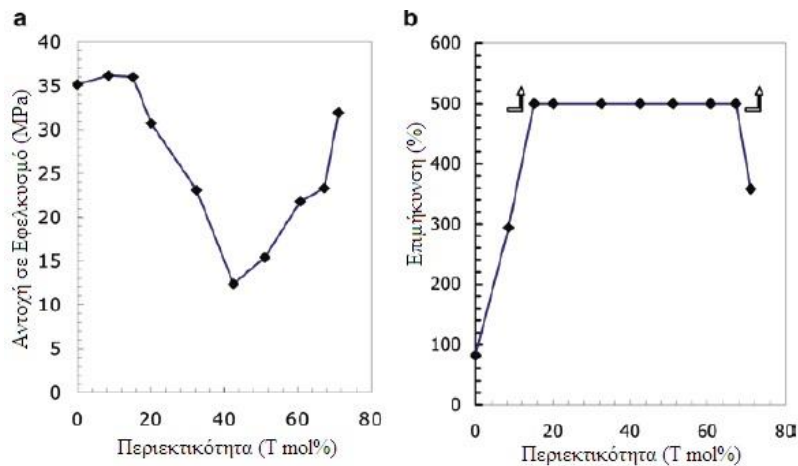
Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται η εξάρτηση της αντοχής σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση του PBS συναρτήσει του μέσου αριθμού μοριακού βάρους,  $\overline{M}_n$ . Όπως παρατηρείται με την αύξηση του  $\overline{M}_n$ , το πολυμερές παρουσιάζει μικρή βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ μεγάλη στην επιμήκυνση.

**Πίνακας 2.1:** Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [4].

$\overline{M}_n$	Απόδοση αντοχής (MPa)	Μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)
79000	18,8	37,6	355
57000	18,1	35,7	221
40600	18,6	35,0	167
32500	18,2	34,0	25,2

Για την περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως αναφέρεται εκτενέστερα στην ενότητα 32.6, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέθοδος του συμπολυμερισμού ή η προσθήκη ινών ή ακόμα η παρασκευή μιγμάτων πολυμερών.

Ένα παράδειγμα συμπολυμερισμού, είναι η προσθήκη μονάδων τερεφθαλικού οξέος, ως ένα συμμοномерές εκ των δύο ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης. Η προσθήκη ενός δύσκαμπτου και ογκώδους δακτυλίου, επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς και όπως είναι εμφανέστατο από τα παρακάτω διαγράμματα, η επιμήκυνση κατά την θραύση του αυξάνεται λόγω αύξησης της δυσκαμπτότητας της αλύσου, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται λόγω της διαταραχής της συμμετρίας των αλύσεων.



**Διάγραμμα 2.4:** Μηχανικές ιδιότητες του PBST: a) αντοχή σε εφελκυσμό και b) επιμήκυνση κατά τη θραύση [4].

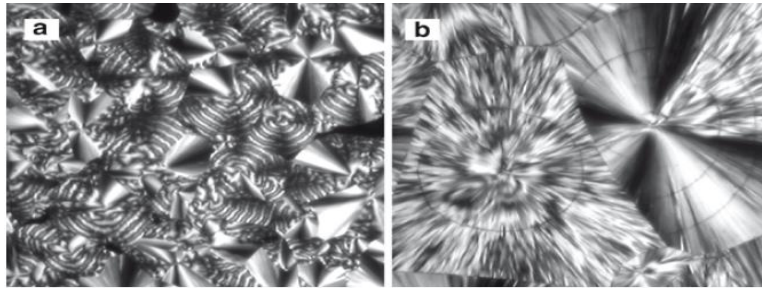
### 2.3 Κρυσταλλικότητα του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς είναι μια πολύ σημαντική, διότι είναι άμεσα συνδεδεμένη με πολλές ιδιότητες του, όπως οι μηχανικές και οπτικές ιδιότητες του, αλλά και η βιοαποικοδομησιμότητα του, αν αναφερόμαστε σε βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές [4].

Οι Bikiaris et al. [7], διαπίστωσαν ότι η κρυσταλλικότητα ενός βιοπολυεστέρα παίζει σημαντικό ρόλο στην βιοδιασπασιμότητα του και ότι ο PBS εμφάνισε ένα χαμηλό βαθμό βιοαποικοδόμησης, σε σύγκριση με τους άλλους δύο πολυεστέρες (PES και PPS), λόγω της υψηλότερης κρυσταλλικότητάς του. Είναι, επομένως, πολύ απαραίτητο να γίνουν γνωστοί ο μηχανισμός κρυστάλλωσης και οι παράμετροι που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του πολυεστέρα, για την βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας του και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ο PBS είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, με μηχανισμό κρυσταλλοποίησης παρόμοιο με αυτό του πολυαιθυλενίου, δηλαδή το πάχος των ελασμάτων εξαρτάται από θερμοκρασία κρυστάλλωσης και από την πάχυνση των φυλλιδίων που εμφανίζονται κατά την ανόπτηση [4]. Όταν ο πολυεστέρας κρυσταλλωθεί από τήγμα, τότε σχηματίζει σφαιρουλίτες με ακτινωτή ανάπτυξη από το κέντρο προς τα έξω. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το σημείο κρυστάλλωσης εμφανίζονται με φωτεινές, γκρι και διπλοθλαστικές ζώνες.

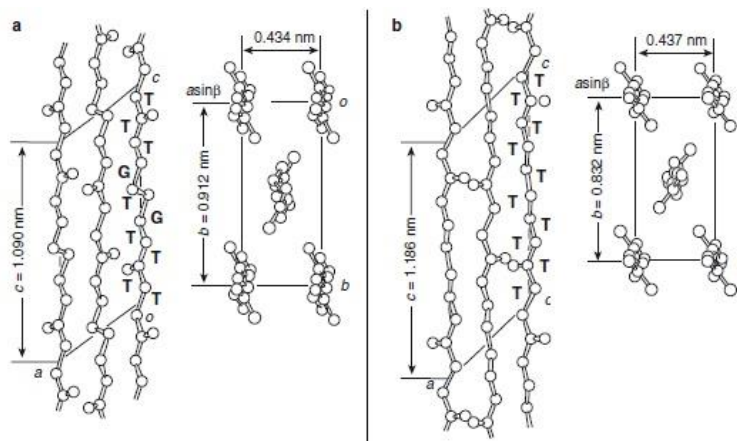
Επιπλέον, όταν η θερμοκρασία τήξεως, αυξάνεται τότε παρατηρείται ένα φαινόμενο, το οποίο ακόμα είναι σε ερευνητικό στάδιο. Το φαινόμενο αυτό, αφορά την μορφολογία των σφαιρουλιτών, οι οποίοι πέραν από την φυσιολογική μορφολογία τους, ορισμένοι αποκτούν και πτερυγοειδείς μορφές. Στην εικόνα 2.2, απεικονίζεται από πολωμένο οπτικό μικροσκόπιο (POM), η κρυστάλλωση του PBS σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Εικόνα 2.2:** Κρυστάλλωση του PBS στους a) 70°C και b) 90°C [4].

Σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει το μέγεθος των σφαιρουλιτών, δηλαδή το πάχος, είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_c$ . Με την αύξηση της θερμοκρασίας  $T_c$ , μειώνεται το πάχος των άμορφων περιοχών, ενώ παράλληλα με σταθερό ρυθμό αυξάνεται το πάχος των κρυσταλλικών περιοχών. Ένα μέγεθος, το οποίο δεν επηρεάζεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασία  $T_c$ , είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας.

Για την εξέταση του κρυσταλλικού πλέγματος, με το οποίο διατάσσονται οι αλυσίδες του PBS στο χώρο, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση ακτίνων X, η οποία αποκάλυψε δύο κρυσταλλικές δομές, την α και την β. Η κρυσταλλική δομή α, παρατηρείται όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από τήγμα, ενώ η β μορφή όταν ο πολυεστέρας υφίστανται μηχανική καταπόνηση. Και οι δύο μορφές, αποτελούνται από τακτικά μήκη αλύσεων, ενώ όσον αφορά την ισομερία τους, η μορφή α αποτελείται από δύο τμηματικές στροφομερείς διαμορφώσεις τις trans-trans και trans-gauche, ενώ η β μορφή από μία την trans-trans.



**Εικόνα 2.3:** Κρυσταλλικές δομές του PBS a) α μορφή και b) β μορφή [4].

Όπως αναφέρεται και στην αρχή της ενότητας, η κρυστάλλωση ενός βιοπολυμερούς είναι συνδεδεμένη και με άλλες ιδιότητές του. Ακόμα βιοπολυμερή, όπως ο PBS, χαρακτηρίζονται από πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό σημείο τήξεως και η πολύ υψηλή θερμική σταθερότητα (θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης



υψηλότερη από 300°C), τα οποία είναι παρόμοια με αυτά των αρωματικών πολυεστέρων.

Δεδομένου των πλεονεκτημάτων του και της σύνδεσης της κρυστάλλωσης με την αποικοδόμηση του, οι Parageorgiou et al. [8], ασχολήθηκαν με την κινητική κρυστάλλωσης του PBS στις δύο συνθήκες που μπορούν να πραγματοποιηθούν, ισόθερμη και μη ισόθερμες.

Για την ισόθερμη διαδικασία κρυστάλλωσης έχουν προταθεί πολλά μαθηματικά μοντέλα. Βέβαια, η εξίσωση του Avrami προσαρμόζεται ικανοποιητικά στην ανάλυση του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης για θερμοκρασίες 75-90°C, εφόσον η διεργασία της κρυστάλλωσης του πολυμερούς είναι δυναμική. Για το ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρουλίων, προτάθηκε ο τύπος της δευτεροβάθμιας θεωρίας πυρήνωσης των Lauritzen-Hoffman, δεδομένου ότι η περιγραφή των πειραματικών δεδομένων του, ήταν αποτελεσματική.

#### **2.4 Αποικοδομησιμότητα του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)**

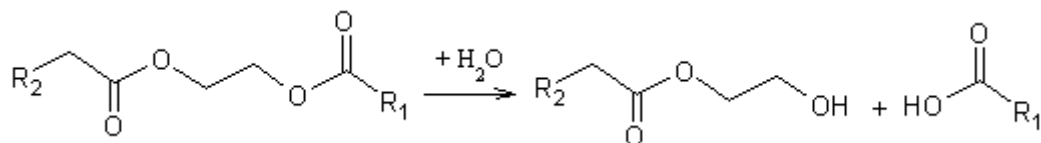
Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η αποικοδομησιμότητα του PBS. Οι κύριοι τρόποι αποικοδόμησης των πολυεστέρων είναι τρεις, η υδρολυτική, η θερμική και θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση.

Για την υδρολυτική υποβάθμιση του γραμμικού και διακλαδισμένου PBS, αλλά και του πολυ(αδипικού βουτυλεστέρα), PBA, ασχολήθηκαν, εκτεταμένα, οι A. Lindstrom et al. [9]. Σκοπός της μελέτης είναι να ταυτοποιηθούν οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις, η οποίες απελευθερώνονται από την διαδικασία της αποικοδόμησης τους, έτσι ώστε να καθοριστούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και η ικανότητα προσαρμογής του πολυεστέρα στο περιβάλλον. Η σημασία της ταυτοποίησης των ενδιάμεσων της αποικοδόμησης είναι για να εξασφαλιστεί ότι δεν είναι τοξικές, οι απελευθερωμένες ενώσεις της αποικοδόμησης και ότι δεν συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

Για την διεξαγωγή της μελέτης της υδρολυτικής ικανότητας του PBS, παράχθηκε πολυεστέρας με  $\overline{M}_n$ , 9200gr/mol και  $\overline{M}_w$ , 13200gr/mol, ενώ για την υδρόλυση του χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα, ένα με εμβάπτιση νερού και ένα με ρυθμιστικού διαλύματος, όξινο φωσφορικό νατρίου με δισόξινο φωσφορικό κάλιο και επεξεργάστηκαν σε δύο θερμοκρασίες στους 37°C και στους 70°C για 85 ημέρες.

Ύστερα από τις αναλύσεις που πραγματοποίησαν, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απώλεια βάρους προήλθε από την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών oligομερών, τα οποία στη συνέχεια υδρόλύθηκαν στα αντίστοιχα μονομερή του πολυμερούς. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η διαδικασία υποβάθμισης είναι ευκολότερη παρουσία νερού και υψηλής θερμοκρασίας, με τον τελευταίο παράγοντα να οδηγεί σε ραγδαία

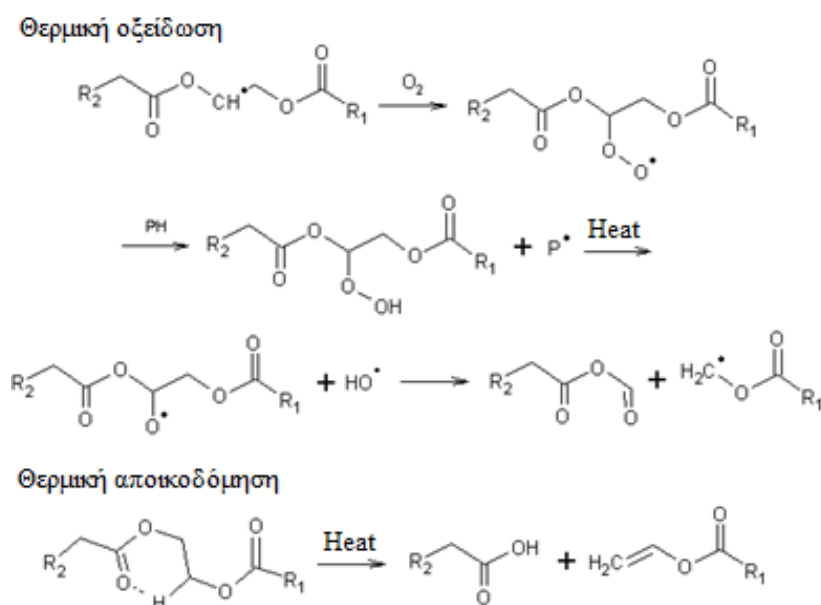
αύξηση του ρυθμού της. Παρακάτω παρουσιάζεται και σχηματικά η υδρολυτική υποβάθμιση των πολυεστέρων.



**Εικόνα 2.4:** Μηχανισμός υδρολυτικής αποικοδόμησης [1].

Με την θερμική αποικοδόμηση του PBS παρουσία οξυγόνου, ασχολήθηκαν οι D. J. Kim et al., παρατηρώντας την μεταβολή του ιξώδους του PBS, με και χωρίς αντιοξειδωτικό προσθέτου (πρωτεύων οξειδωτικό Irganox 1010 και δευτερεύον Irgafos 168) σε συσκευή RDS [1].

Για να αγνοηθεί ο μηχανισμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης τα δείγματα ξηράθηκαν, ώστε η αποικοδόμηση να προέρχεται μόνο από τους μηχανισμούς της θερμικής και θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης. Είναι αποδεκτό, ότι οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται μέσω των μηχανισμών θερμικής καταπόνησης ή μέσω της θερμικής αλλά και της μηχανικής καταπόνησης. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι δύο μηχανισμοί:



**Εικόνα 2.5:** Μηχανισμοί θερμοοξειδωτικής και θερμικής αποικοδόμησης [1].

Στην παραπάνω εικόνα, παρουσιάζεται και η δράση του πρωτεύοντος αντιοξειδωτικού. Η αντικατάσταση ενός μορίου οξυγόνου σε άτομα άνθρακα είναι γρήγορη και εύκολη αντίδραση, αν η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι επαρκής. Έτσι, οι αλκυλικές ρίζες στη συνέχεια μετατρέπονται σε ρίζες υπεροξειδίου.

Η δράση των αντιοξειδωτικών είναι ως εξής: αρχικά το πρωτεύων αντιοξειδωτικό δεσμεύει και σταθεροποιεί τις αλκυλικές και υπεροξειδικές ρίζες, αναστέλλοντας τον πολλαπλασιασμό τους. Σε επόμενη φάση, το δευτερεύων αντιοξειδωτικό αποσυνθέτει τα υπεροξείδια δίχως το περαιτέρω σχηματισμό ελεύθερων ριζών.

Από την ανάλυση των δειγμάτων παρατηρήθηκε, ότι η μεταβολή του ιξώδους είναι αμελητέα για θερμοκρασίες μικρότερες των 170°C, ενώ η προσθήκη αντιοξειδωτικών δεν ήταν αποτελεσματική, λόγω της εκτεταμένης αποσύνθεσης του PBS στους 210°C. Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται αναλυτικότερα η αποσύνθεση μετά την μέτρηση σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

**Πίνακας 2.2:** Μεταβολή των μοριακών βαρών του PBS σε συναρτήσει των συνθηκών υποβάθμισης [1].

<i>Δείγμα</i>	<i>Γήρανση</i>	$\eta_{red}$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	<i>PDI</i> <sup>(a)</sup>
<i>PBS</i>	-	1,159	18750	119750	6,39
	190°C, 20 min	1,110	17470	112960	6,47
	210°C, 30 min	1,008	14290	86850	6,08
	230°C, 10 min	0,886	12590	64600	5,13
	230°C, 40 min	0,688	11680	54810	4,69
<i>PBS+AO 0,4</i> <sup>(b)</sup>	190°C, 20 min	0,943	15980	79120	4,95

<sup>(a)</sup> δείκτης πολυδιασποράς.

<sup>(b)</sup> PBS + κύριο αντιοξειδωτικό: 0.2 phr 1 δευτερεύων αντιοξειδωτικό: 0.2 phr.

## 2.5 Bionolle

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), ως πολυμερές δεν καλύπτει τις επιθυμητές ιδιότητες. Η ανάμειξή του, όμως, με άλλα πολυμερή, δημιουργεί ένα υλικό με ιδιότητες που επαρκούν για διάφορες εφαρμογές τελικής χρήσης. Το νέο υλικό, με την εμπορική ονομασία Bionolle<sup>TM</sup> [10], αποτελείται από τα εξής πολυμερή:

- ✚ Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), PBS,
- ✚ Πολυ(ηλεκτρικός και αδιπικός βουτυλεστέρας), PBSA,
- ✚ Πολυπροπυλένιο, PP,
- ✚ Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, HDPE και
- ✚ Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, LDPE.

Το Bionolle έκανε για πρώτη φορά την εμφάνιση του στο εμπόριο από την εταιρία Showa High Polymer και είναι πλέον γνωστός ως ο πρωτοπόρος των πράσινων πλαστικών υλικών, μια και είναι ένα τυπικό βιοδιασπώμενο πλαστικό, με πρώτη ύλη που παράγεται από βιολογικές μεθόδους. Όταν το πλαστικό απορριφθεί στο έδαφος, θα αποικοδομηθεί σε oligομερή από εξωκυττάρια ένζυμα των μικροβίων που υπάρχουν στο έδαφος, ενώ στη συνέχεια απορροφώνται από τα κύτταρα των μικροβίων και αποσυντίθενται εντελώς σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Τα μικρόβια στη συνέχεια απορροφώνται και αυτά, από τα φυτά ως πηγές άνθρακα.



**Εικόνα 2.6:** Βιοαποικοδόμηση μπουκαλιού Bionolle [11].

Οι τρόποι παραγωγής του Bionolle είναι δύο, οι οποίοι αφορούν την προέλευση των πρώτων υλών των πολυμερών. Ο πρώτος τρόπος, αφορά υλικά της πετροχημείας και ο δεύτερος, την παραγωγή των πρώτων υλών από την βιομάζα. Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται ορισμένες από τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες διαφόρων ποιότητας Bionolle.

**Πίνακας 2.3:** Ιδιότητες των 5 ποιτήτων Bionolle [12].

Κωδικός		1001 MD	1020 MD	1903M D	3001 MD	3020 MD	3000	3000	1000
MFR (190 °C)	$\frac{gr}{10min}$	1,5	25	4,5	1,4	25	4 (230 °C)	2	2
Θερμοκρασία κρυστάλλωσης, $T_c$	°C	75	76	88	50	53	120	104	80
Μέτρο ακαμψίας	MPa	656	580	690	323	340	1370	1070	176
Αντοχή σε εφελκυσμό	MPa	32	34	39	19	19	31	27	12
Απόδοση Αντοχή σε εφελκυσμό διάλειμμα	MPa	57	21	35	47	34	44	39	35
Επιμήκυνσης κατά την θραύση	%	700	320	50	900	400	800	650	400
Δομή	-	Γραμμικός		LCB *	Γραμμικός		Γραμμικός		LCB

\* LCB σημαίνει μια μακρά αλυσίδα από διακλαδισμένα μόρια. Το 1903MD έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης και θερμοκρασία κρυστάλλωσης από εκείνα του γραμμικού τύπου.

Το Bionolle έχει δυνατότητα επεξεργασίας παρόμοια με τα συμβατικά πολυμερή, όπως ρητίνες πολυαιθυλενίου. Το υλικό αυτό, είναι ένα από τα πιο κατάλληλα υλικά για τη παραγωγή ταινιών, που θα χρησιμοποιηθούν για γεωργικούς σκοπούς, τσάντες για ψώνια, τσάντες λίπασμα, ενώ παράλληλα βρίσκει εφαρμογές στην αλιεία, σε έργα πολιτικών μηχανικών και κατασκευών, καθώς και σε κοινά είδη οικιακής χρήσης.



**Εικόνα 2.7:** Διεξαγωγή εξέτασης μεμβρανών, Bionolle σε ένα αγρόκτημα [11].



**Εικόνα 2.8:** Παράγωγα από Bionolle™ [12].

## 2.6 Συμπολυμερή του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Βιοδιασπώμενα πολυμερή, ήδη, έχουν βρει εφαρμογές, όμως αυτό που τα χαρακτηρίζει είναι οι φτωχές μηχανικές ιδιότητες τους και το χαμηλό σημείο τήξης. Οπότε, υπάρχει ανάγκη να γίνει χημική σύνθεση ενός αλειφατικού πολυεστέρα με υψηλό μοριακό βάρος, προκειμένου να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες και να μπορεί να παράγεται με μία συμβατική μέθοδο από βιομηχανικές διεργασίες.

Μια νέα οικογένεια υλικών που καλείται να αναβαθμίσει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των πολυμερών, είναι τα συμπολυμερή, πολυμερή με διαφορετική δομική μονάδα από τα ομοπολυμερή τους, έχοντας μια ή περισσότερες διαφορετικές διόλες και δύο ή περισσότερα διοξέα ή το αντίστροφο (απαραίτητη προϋπόθεση είναι να υπάρχουν τουλάχιστον δύο διόλες ή δύο διοξέα μέσα στην πολυμερική αλυσίδα).

Ο συμπολυμερισμός είναι ένα εργαλείο για την δημιουργία νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Όσον αφορά το τυχαίο συμπολυμερισμό, μοιάζει με πολλά βιοπολυμερή, όπως οι πρωτεΐνες και συνήθως οδηγεί σε “κράματα” πολυμερών σε μοριακή κλίμακα. Ωστόσο, η ενσωμάτωση τριών ή περισσότερων διαφορετικών μονομερικών μονάδων σε μία αλυσίδα είναι αρκετά περίπλοκη, κυρίως σε επίπεδο πρόρρησης των τελικών ιδιοτήτων του συμπολυμερούς. Ακόμα, προβλήματα ενδέχεται να δημιουργηθούν από το διαχωρισμό μικροφασικών ζευγαριών, τον ανταγωνισμό μεταξύ των διαφορετικών μονομερών, με ίδια ή παρόμοια δραστική ομάδα και τη κρυστάλλωση. Οι προαναφερθέν παράγοντες, είναι αυτοί που θα καθορίσουν και τη τελική δομή και τις επακόλουθες μηχανικές, θερμικές και άλλες ιδιότητες του νέου πολυμερούς. Οι τρόποι σύνθεσης των συμπολυμερών είναι τρεις, οι οποίοι στη συνέχεια, παρουσιάζονται συνοπτικά [13]:

- ✚ Συμμονομερή αναμειγνύονται και παραμένουν σε άμορφη κατάσταση,
- ✚ Συμμονομερή αναμειγνύονται και είναι μικροφασικά διαχωρισμένα (το κάθε είδος κρυσταλλώνεται χωριστά ή εμφάνιση σε άμορφη κατάστασή τους) και
- ✚ Συμμονομερή κρυσταλλώνονται σε ισομερισμό ή σε φάση ισοδιμερισμού.

Τέλος, η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών επηρεάζεται έντονα όχι μόνο από τη χημική δομή των επαναλαμβανόμενων μονάδων και την υδροφιλικότητα-υδροφοβικότητα, αλλά επίσης και από τη κρυσταλλικότητα, το προσανατολισμό και άλλες μορφολογικές ιδιότητες [14].

Η μέθοδος παραγωγής συμπολυμερισμού είναι ευρέως γνωστή και έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολλών συμπολυμερών του PBS. Ενδεικτικά, ορισμένα συμπολυμερή είναι το συμπολυμερές του PBS με του πολυ(αδιπικού βουτυλεστέρα), PBSA, με του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα), PBST και με του πολυ(DL-γαλακτικού βουτυλεστέρα), PBSLA.

Με την περίπτωση του PBSA, ασχολήθηκαν οι M. S. Nikolic και J. Djonlagic [14], διεξάγοντας μια σειρά από πειράματα παραγωγής δειγμάτων του. Ύστερα από μία σειρά θερμικών αναλύσεων, αλλά και ενζυμικής υδρόλυσης παρουσία του ενζύμου *Candida Cyllindracea*, εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι, το PBSA-75 (75% SA κατά τον πολυμερισμό) παρουσίασε τις πιο επιθυμητές ιδιότητες. Το συγκεκριμένο δείγμα, λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας του και της μικρής ευελιξίας των πολυμερικών αλυσίδων του, παρουσίασε μία σταθερότητα στην ικανότητα του προς αποικοδόμηση. Ακόμα σε σχέση με το PBS, το PBSA παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξεως και βαθμό κρυσταλλικότητας, χαρακτηριστικά τα οποία το καθιστούν ένα αποτελεσματικό υλικό.

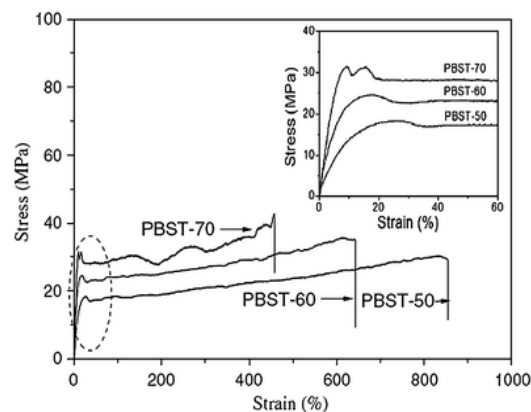
Το PBST φέρει αρωματικούς δακτύλιους, λόγω του τερεφθαλικού οξέος. Η επιλογή ενός τέτοιου μονομερούς έγινε γιατί προσδίδει στο πολυμερές εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες και ιδιαίτερη αντοχή στην υδρόλυση και στην επίθεση βακτηρίων και μυκήτων. Κατά την μελέτη δειγμάτων PBST, παρατηρήθηκε πως, η προσθήκη του τερεφθαλικού οξέος, άνω του 50mol% στην γραμμική αλυσίδα προσδίδει στο συμπολυμερές ικανοποιητικές ιδιότητες, αυξάνοντας τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του. Οι βελτιωμένες ιδιότητες του υλικού αυτού, οφείλονται στο δύσκαμπτο και ογκώδες δακτύλιο. Στον πίνακα 2.4 και στο διάγραμμα 2.5, απεικονίζονται οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του PBST-50, 60 και 70, αντίστοιχα [2].

**Πίνακας 2.4:** Θερμοκρασιακές ιδιότητες και βαθμός κρυσταλλικότητας των δειγμάτων [2].

Δείγμα	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_f$ ( $\text{J/g}$ )	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{dm}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$ (%)
PBS	112,7	67,4	363,0	399,0	60,9
PBST-50	139,6	20,1	374,2	396,3	13,9
PBST-60	156,5	23,3	378,0	408,1	16,1
PBST-70	179,4	32,5	380,0	410,0	22,5
PBT	224,0	50,1	384,0	407,0	24,7

\* m, f: τήξη, d: θερμική αποσύνθεση και dm: μέγιστο ποσοστό αποικοδόμησης.

\*  $\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$ : πρότυπη ενθαλπία τήξης των δειγμάτων.



**Διάγραμμα 2.5:** Καμπύλη τάσης-ελαστικότητας [2].

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την διεξαγωγή των πειραμάτων, είναι ότι οι θερμικές, μηχανικές και ιξωδοελαστικές ιδιότητες των συμπολυμερών PBST εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε ΒΤ. Συγκεκριμένα, η αύξηση σε περιεκτικότητα του ΒΤ στο συμπολυμερές προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας τήξης,  $T_m$ , του βαθμού κρυσταλλικότητας,  $\chi_c$ , και της θερμοκρασίας αποικοδόμησης,  $T_d$ .

Όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό, το δείγμα PBST-50 παρουσίασε την χαμηλότερη αντοχή, ενώ το δείγμα PBST-60 πλησίασε αυτήν του PBST-70. Η επιμήκυνση κατά την θραύση μειώθηκε με την αύξηση του ποσοστού σε ΒΤ, λόγω της μείωσης της ευελιξίας των αλυσίδων, την οποία προκάλεσαν τα άκαμπτα τμήματα του ΒΤ.

Επιπροσθέτως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , το μέτρο αποθήκευσης,  $E'$ , το μέτρο απωλειών,  $E''$ , και ο συντελεστής απωλειών,  $\tan\delta$ , ακολούθησαν τον ίδιο κανόνα με τα περισσότερα μεγέθη, δηλαδή αυξήθηκαν και μετατοπίστηκαν προς τα δεξιά με την αύξηση του ποσοστού σε ΒΤ (ο τελευταίος χαρακτηρισμός αφορά μόνο τα τρία τελευταία μεγέθη) [2].

Τέλος, το PBSLA, το οποίο καλείται να αντικαταστήσει το PLLA στην βιοϊατρική, λόγω μεγάλης ευθραυστότητας και χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, έδειξε ότι οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες καθώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του επηρεάζεται κατά πολύ από την περιεκτικότητα σε DL-ολίγο γαλακτικού οξέος, OLA, στην αλυσίδα των συμπολυμερών [15].

Αναλυτικά, οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών PBSLA μειώθηκαν, κάτι που συμβαίνει και στις μηχανικές ιδιότητες του, εκτός από την επιμήκυνση κατά την θραύση, η οποία αρχικά αυξήθηκε και στη συνέχεια μειώθηκε. Επίσης, η περιεκτικότητα σε OLA μείωσε και το βαθμό κρυσταλλικότητας του συμπολυμερούς, ενώ η μείωση γίνεται μεγαλύτερη με την αύξηση του. Αύξηση παρατηρήθηκε στον ρυθμό ενζυμικής αποικοδόμησης, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του σε OLA, λόγω της περεταίρω μείωσης της κρυσταλλικότητας. Έτσι, η μελέτη του συμπολυμερούς PBSLA δεν απέδωσε επιθυμητά αποτελέσματα, αλλά έδωσε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις τελικές ιδιότητες του υλικού, ανάλογα με την σύσταση που θα του προσδοθεί.

Επιπλέον, υπάρχουν περισσότερα παραδείγματα συμπολυμερών του PBS προσθέτοντας ένα ή και περισσότερα μονομερή εκ των δύο του PBS, διόλη ή διοξύ. Τέτοια μονομερή είναι η αιθανοδιόλη, διαιθυλενογλυκόλη, κυκλικό ανθρακικό οξύ, μυλικό οξύ κ.α. [16], [17], [19]. Ακόμα για την βελτίωση των ιδιοτήτων του PBS χρησιμοποιούνται ίνες όπως οι ίνες jute [20] ή νανοσύνθετα, όπως τα πολυεπίπεδα πυριτικών νανοσυνθέτων [18] ή και μίγματα πολυμερών, όπως το Bionolle ή το Bionolle με άμυλο, με το τελευταίο να εξετάζεται και ίσως τα επόμενα χρόνια θα διατίθεται στην αγορά [9].

## 2.7 Μέθοδοι σύνθεσης του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Η ανάγκη για την παραγωγή ενός βιοδιασπώμενου πολυμερούς με επιθυμητές ιδιότητες, οδήγησε την ερευνητική κοινότητα, να αναπτύξει διάφορες βελτιωμένες μεθόδους ώστε να παραχθεί ο PBS. Μπορεί ο Carothers (1931) να παρασκεύασε PBS χαμηλού μοριακού βάρους, μικρότερου των 5000gr/mol, λόγω των κακών συνθηκών συμπύκνωσης ήταν εύθραυστο και με πολύ χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, αυτό, όμως, έχει αλλάξει.

Η *Showa High Polymer* παράγει υψηλού μοριακού βάρους PBS, υπό το εμπορικό σήμα *Bionolle™*, το οποίο συντέθηκε μέσω συμπυκνώσεως τήγματος. Ο πολυμερισμός ακολουθείται από μια μέθοδο επέκτασης αλύσου, χρησιμοποιώντας το δισοκυανικό ως παράγοντα για σύζευξη αλύσων, ώστε να αυξηθεί το μοριακό του βάρους. Το τελικό προϊόν έχει ένα μέσο αριθμού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_n$ ) που κυμαίνονται από 20000 έως 200000 gr/mol και ένα μέσο βάρους μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w$ ) που κυμαίνονται από 40000 έως 1000000 gr/mol.

Ύστερα από αυτό το επίτευγμα, οι ερευνητές και οι εταιρείες προσπάθησαν να αναπτύξουν μία μέθοδο παραγωγής υψηλού μοριακού βάρους PBS απευθείας από τη πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Έτσι γραμμές παραγωγής του PBS κατασκεύασαν και οι βιομηχανίες η *Mitsubishi Chemicals*, εισάγοντας PBS στην αγορά, το οποίο ονομάζεται GS Pla, η *Hexing Chemical* και η *Xinfu Pharmactical* [4].

Όπως παρατηρείται, η βιομηχανία παραγωγής πλαστικών έχει στέψει τα βλέμματα της στην παραγωγή του PBS, κυρίως με την μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Στη συνέχεια θα αναφερθούν και άλλοι τρόποι σύνθεσης του και θα αναλυθούν.

### 2.7.1 Πολυμερισμός τήγματος με μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση

Ο πολυμερισμός μετεστεροποίησης είναι μία συνηθισμένη μέθοδος για την σύνθεση των πιο κοινών πολυεστέρων, γι' αυτό και για τον PBS θεωρείται η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης του.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο PBS συντίθεται με μορφή τήγματος, έχοντας στοιχειομετρική αναλογία ηλεκτρικού διμεθύλιου και 1,4-βουτανοδιόλη ή σε περίσσεια την 1,4-βουτανοδιόλη, η οποία δεν είναι μεγαλύτερη από 15%. Επιπλέον, η αντίδραση πραγματοποιείται υπό την παρουσία ενός καταλύτη, όπως  $\text{SnCl}_2$ , δικασσιτερονοξάνιο, τριφλικά άλατα λανθανιδών, p-τολουολοσουλφονικό οξύ, τέτρα-κ-βούτυλο του τιτανίου ή τέτρα-ίσοπροπύλ του τιτανίου [5].

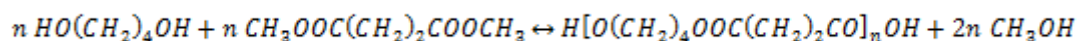
Οι Park et. al. [5], ασχολήθηκαν με την κινητική εστεροποίησης του ηλεκτρικού οξέος και της βουτανοδιόλης με εύρος θερμοκρασίας αντίδρασης από 170 έως 190°C με και χωρίς τον καταλύτη μόνο-βούτυλο οξείδιο του κασσίτερου. Παρατήρησαν ότι, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η



αντίδραση που καταλύεται είναι πιο αποδοτική από ότι χωρίς καταλύτη. Εν απουσία καταλύτη, το ηλεκτρικό οξύ έχει το ρόλο του καταλύτη.

Η συνθετική διαδικασία μπορεί να διαχωριστεί σε δύο στάδια: της μετεστεροποίησης και της πολυσυμπύκνωσης. Πριν από την αντίδραση, ο αντιδραστήρας γεμίζεται με άζωτο σε θερμοκρασία δωματίου για να απομακρυνθεί ο αέρας και να αποφευχθεί η οξείδωση του πολυεστέρα κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης [4].

Στη συνέχεια, το σύστημα θερμαίνεται, σε θερμοκρασία μεταξύ 150 και 190°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ώστε να πραγματοποιηθεί η τήξη του ηλεκτρικού διμεθυλίου και να ξεκινήσει η εστεροποίηση. Κατά την αντίδραση των μονομερών παράγεται μεθανόλη και νερό, εκ των οποίων το μεγαλύτερο μέρος αποστάζεται, [5].



**Εικόνα 2.4:** Σύνθεση του PBS από ηλεκτρικό διμεθύλιο και 1,4 βουτανοδιόλη, μέσω του πολυμερισμού τήγματος με μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση [4].

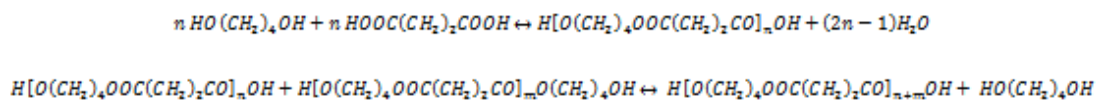
Το επόμενο στάδιο του πολυμερισμού είναι η πολυσυμπύκνωση. Στο στάδιο αυτό, οι συνθήκες είναι υπό κενό, ενώ η θερμοκρασία είναι υψηλότερη, άνω των 200°C, 220-240°C, ώστε να απομακρυνθεί η βουτανοδιόλη που σχηματίστηκε και να πολυμεριστούν τα oligομερή προς παραγωγή πολυμερούς. Η απομάκρυνση της βουτανοδιόλης αποτυπώνεται αναλυτικά στην εικόνα 2.4 και οφείλεται στην περίσσεια βουτανοδιόλης κατά την σύνθεση του PBS.

Με τον πολυμερισμό μετεστεροποίησης, ο PBS αποκτά ένα μέσου αριθμού μοριακό βάρος,  $\overline{M}_n$ , ίσο με 59500gr/mol και μέσου βάρους μοριακό βάρος,  $\overline{M}_w$ , 104100gr/mol [4].

### 2.7.2 Πολυμερισμός τήγματος του Ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-Βουτανοδιόλης

Ο άμεσος πολυμερισμός τήγματος είναι απλή μέθοδος και μπορεί να παράγει υψηλού μοριακού βάρους PBS, γι' αυτό και θεωρείται η πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή PBS.

Με την μέθοδο αυτή, ο PBS παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας μια διαδικασία δύο σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο, λαμβάνει χώρα η εστεροποίηση σε μία θερμοκρασία μεταξύ 150 έως 200°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση ή σε χαμηλό κενό. Στο δεύτερο βήμα, ακολουθεί η πολυσυμπύκνωση υπό υψηλό κενό και υψηλότερη θερμοκρασία, για παράδειγμα στους 220-240°C. Ακόμα, είναι αναγκαία η χρήση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου (IV) ως καταλύτη ώστε να παραχθεί PBS με  $\overline{M}_n$  ίσο με 77000gr/mol και  $\overline{M}_w$  ίσο με 141000gr/mol [4].



**Εικόνα 2.9:** Σύνθεση του PBS από ηλεκτρικό οξύ και 1,4 βουτανοδιόλη, μέσω του πολυμερισμού τήγματος [4].

### 2.7.3 Πολυμερισμός διαλύματος του Ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-Βουτανοδιόλης

Ο πολυμερισμός διαλύματος του ηλεκτρικού οξέος και της βουτανοδιόλης είναι μία τροποποιημένη μέθοδος του άμεσου πολυμερισμού τήγματος, κατά την οποία οι πρώτες ύλες διαλύονται σε ένα διαλύτη, όπως το ξυλόλιο ή το δεκαϋδροναφθαλένιο.

Η εστεροποίηση και η πολυσυμπύκνωση στον διαλύτη διευκολύνεται, μιας και βελτιώνεται η απομάκρυνση του παραπροϊόντος που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία της αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η αντίδραση να μπορεί να διεξάγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σε σχέση με τον πολυμερισμό τήγματος. Έτσι, αποφεύγεται η οξειδωση του PBS, αλλά ο χρόνος αντίδρασης είναι μεγαλύτερος.

Χρησιμοποιώντας παγίδα νερού, η οποία περιέχει μοριακά κόσκινα της τάξεως των 4Å, οι Zhu et al. [4], παρήγαγαν PBS της τάξεως των 24.800, μετά από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης που διήρκησε 70 ώρες και υπό την παρουσία καταλύτη SnCl<sub>2</sub> και με διμέθυλο βενζόλιο ως διαλύτη και ως αφυδατικό μέσο. Η χρήση του SnCl<sub>2</sub> παρουσίασε τα πιο υποσχόμενα αποτελέσματα, δίνοντας PBS της τάξεως των 79000gr/mol μετά από 12-ωρο χρόνο αντίδρασης.

Οι Ishii et al. [4], κατόρθωσαν να συνθέσουν PBS με πολυμερισμό ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης, παρουσία καταλύτη δικασσιτερονοξανίου σε ένα μόνο στάδιο. Ο PBS που σχηματίστηκε είχε  $\overline{M}_n$  της τάξεως των 117000gr/mol και της τάξεως των 277000gr/mol,  $\overline{M}_w$ , όμως, η χρήση διαλύτη δεκαλίνης και ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης δεν καθιστούν τη μέθοδο ελκυστική.

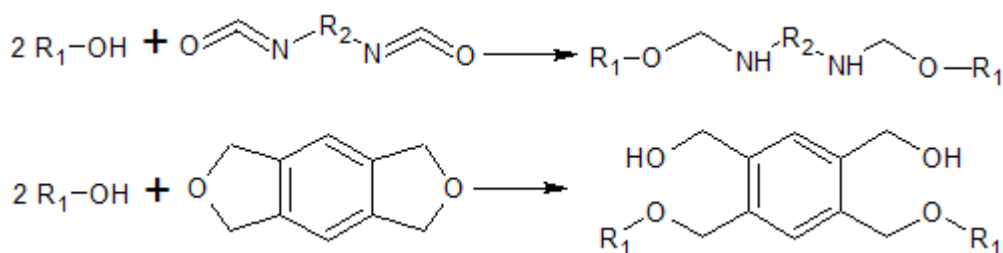
### 2.7.4 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας

Η επέκταση αλύσου είναι και αυτή, μια άλλη μέθοδος για την παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους PBS. Σε σύγκριση με τον άμεσο πολυμερισμό συμπύκνωσης τήγματος, εδώ προστίθεται ένας επιμηκυντής αλυσίδας με δύο δραστικές ομάδες, ώστε να μπορεί να αντιδράσει με τις ακραίες ομάδες του πολυεστέρα, -OH ή -COOH. Στην ιδανική περίπτωση, ένα μόριο επέκτασης της αλυσίδας ενώνει δύο αλυσίδες PBS.

Στη διαδικασία αυτή, οι συνθήκες πολυσυμπύκνωσης δεν είναι τόσο ακραίες, όπως εκείνες της άμεσης πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Από την άλλη πλευρά, το

μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η ενσωμάτωση του επιμηκυντή αλυσίδας θα επηρεάσει τη βιοαποικοδόμηση του PBS. Επομένως, αυτού του είδους PBS δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συσκευασία τροφίμων.

Ορισμένοι επιμηκυντές αλυσίδας, που έχουν μελετηθεί και έχουν χρησιμοποιηθεί, ώστε να βελτιωθεί το μοριακό βάρος του PBS, είναι το ισοκυανικό, η οξαζολίνη, οι ανυδρίτες, το δι-καπρολακτονικό και οι εποξικές ενώσεις. Το δισοκυανικό και οι ανυδρίτες, είναι κατάλληλοι για επέκταση της αλυσίδας με ακραίες ομάδες υδροξύλια, ενώ η οξαζολίνη και οι εποξιδικές ενώσεις με καρβοξύλια.

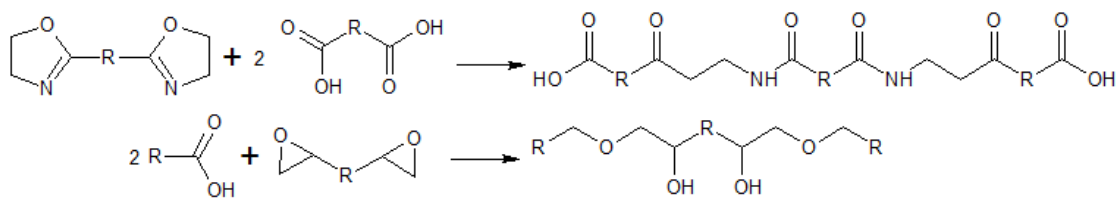


**Εικόνα 2.10:** Σύνθεση PBS με δι-ισοκυανικό, πάνω αντίδραση και με δι-καπρολακτονικός ανυδρίτης, κάτω αντίδραση [4].

Η *Showa Denko* (Japan), η οποία παράγει υψηλού μοριακού βάρους PBS (*Bionolle*<sup>TM</sup>) μέσω της μεθόδου πολυσυμπύκνωσης βουτανοδιόλης με ηλεκτρικό οξύ, χρησιμοποιεί επιμηκυντή αλυσού το δι-ισοκυανικό εξαμεθυλένιο. Η επέκταση της αλυσίδας HO-PBS-OH με δι-ισοκυανικό, μπορεί να παράξει PBS με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος. Έχει αναφερθεί ότι το  $\overline{M}_w$  του PBS ανέρχεται περίπου στις 300000gr/mol.

Οι Zhao et al. [21], συνέθεσαν PBS χρησιμοποιώντας δις-καπρολακτονικό, πραγματοποιώντας την επέκταση της αλυσίδας με την χρήση των καταλυτών p-τολουολοσουλφονικό οξύ, SnCl<sub>4</sub> και Zn. Η θερμοκρασία προσθήκης του επιμηκυντή, ήταν άνω των 200°C και επιτεύχθηκε αύξηση του εγγενούς ιξώδους από 0,37dL/gr (μοριακό βάρος 3770gr/mol) έως και 1,25dL/gr.

Η δις-οξαζολίνη είναι ένας νέος επιμηκυντής αλυσού και μπορεί να επιμηκύνει αλυσίδες χαμηλού μοριακού βάρους κατά την πολυσυμπύκνωση. Η επέκταση αλυσίδας με δις-οξαζολίνη δεν οδηγεί στο σχηματισμό μικρών μορίων πολυμερούς, δεν παρατηρείται ζελάρισμα και θεωρείται μία πολλά υποσχόμενη διαδικασία για τη βιομηχανική παραγωγή του PBS. Οι Xu et al., χρησιμοποίησαν τη δις-οξαζολίνη και συνέθεσαν PBS, με  $\overline{M}_w$  από 111700 έως 189500gr/mol [4].



**Εικόνα 2.11:** Σύνθεση PBS με δι-οξαζολίνη, πάνω αντίδραση και με δι-εποξιδική ένωση, κάτω αντίδραση [4].

### 2.7.5 Σύνθεση διακλαδωμένου Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Παρά την πρακτική τους σημασία, οι αλειφατικοί πολυεστέρες, λόγω της χαμηλής τους αντοχή σε μορφή τήγματος και του ιξώδους τήγματος, δημιουργούν δυσκολίες στην μορφοποίηση τους σε ταινίες. Για να λυθεί το πρόβλημα που σχετίζεται με την επεξεργασία τήγματος, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες ώστε να αυξηθεί το μοριακό βάρος του πολυμερούς με την ενσωμάτωση ενός κατάλληλου επιμηκυντή αλυσίδας στο στάδιο του πολυμερισμού.

Οι ρεολογικές ιδιότητες ενός λειωμένου πολυμερούς επηρεάζεται όχι μόνον από το μοριακό βάρος του και τη κατανομή μοριακού βάρους, αλλά επίσης και από το αν υπάρχουν διακλαδώσεις στις αλυσίδες του πολυμερούς. Ειδικότερα, οι ρεολογικές ιδιότητες που σχετίζονται με την επιμήκυνση επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις μακρές διακλαδώσεις των αλυσίδων.

Η διακλάδωση έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην ενίσχυση του πολυμερούς κατά την επεξεργασία του σε διαδικασίες, όπου το τελικό μορφοποιημένο προϊόν είναι νηματοειδές ή φιλμ κ.α. Αυτή η μέθοδος επηρεάζει τη ρεολογία τήγματος, τη μηχανική συμπεριφορά του, και τις ιδιότητες διαλυτοποίησής του, ενώ οι μεγάλες βαθμούς διακλάδωσης επηρεάζουν άμεσα τη κρυσταλλικότητα του, προσδίδοντας στο πολυμερές αυξημένη αντοχή τήγματος και σκληρότητα, τα οποία βοηθούν στην επεξεργασία του [4],[22].

Η σύνθεση διακλαδωμένου PBS διεξάγεται σε δυο στάδια: αρχικά με εστεροποίηση και στη συνέχεια με μετεστεροποίηση. Για την παρασκευή του διακλαδωμένου PBS, προστίθενται πολυδραστικά μέσα διακλάδωσης, όπως είναι το τριμεθυλοπροπάνιο (TMP), ή η γλυκερόλη, μόρια με πολλές λειτουργικές ομάδες. Η προσθήκη γίνεται με το πέρας της εστεροποίησης σε ποσότητα που κυμαίνεται από 0,1-0,5% [22].

Τέλος, οι Wang et al. [23] πρόσθεσαν στο αντιδρών μείγμα της εστεροποίησης την 1,2,4-βουταντριόλη (1,2,4-BT) σε ποσοστό 0,5-1,0 mol% προς παραγωγή του διακλαδωμένου πολυεστέρα PBSBT. Συγκρίνοντας το γραμμικό με το διακλαδωμένο PBS γίνεται αντιληπτό ότι, όσο η περιεκτικότητα σε μονάδες 1,2,4-BT αυξάνεται, τόσο αυξάνονται οι θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα, όπως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενώ παράλληλα μειώνεται

ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, οι ρεολογικές ιδιότητες του PBS επηρεάστηκαν σε πολύ μεγάλο βαθμό με την προσθήκη του 1,2,4-BT, ενώ παρόμοια αύξηση παρατηρείται και κατά την αντοχή του σε εφελκυσμό.

### 2.7.6 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, ΠΣΚ, είναι μία εναλλακτική μέθοδος πολυμερισμού, η οποία στηρίζεται στη θέρμανση της στερεάς πρώτης ύλης, σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασίες κατώτερες του σημείου τήξης, αλλά μεγαλύτερες του σημείου υαλώδους μετάπτωσης.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής, αυτής, είναι η διεξαγωγή του πολυμερισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες, η χρήση απλού εξοπλισμού και η αποφυγή προβλημάτων, όπως το υψηλό ιξώδες τήγματος. Βέβαια, ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και η πιθανή συσσωμάτωση της αντιδρώσας μάζας συνιστούν συνήθη προβλήματα του ΠΣΚ [24].

Όσον αφορά τον πολυμερισμό του PBS με την μέθοδο του ΠΣΚ, δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφική αναφορά. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της ανωτέρω τεχνικής πολυμερισμού, στηριζόμενοι στην υπάρχουσα γνώση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα), PET.

Κατά τον μεταπολυμερισμό του PET πραγματοποιείται πολυσυμπύκνωση των ακραίων ομάδων της αλύσου, η οποία γίνεται με δύο τύπων αντίδρασης, την εστεροποίηση και τη μετεστεροποίηση. Και οι δύο περιπτώσεις αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, γι' αυτό και ο ρυθμός της συμπύκνωσης εξαρτάται από την απομάκρυνση των παραπροϊόντων, νερού και αιθυλενογλυκόλης, αντίστοιχα.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των παραπροϊόντων είναι με διάχυση. Έτσι, η αντίδραση της συμπύκνωσης του πολυεστέρα με την μέθοδο του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, ΠΣΚ, εξαρτάται από αυτήν. Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της συμπύκνωσης του PET κατά του ΠΣΚ, αναφέρονται τα τέσσερα στάδια που πιστεύονται ότι συμβαίνουν:

1. Διάχυση και σύγκρουση των ακραίων ομάδων,
2. Αντίδραση των ακραίων ομάδων,
3. Διάχυση των παραπροϊόντων της αντίδρασης από το εσωτερικό στην επιφάνεια των σωματιδίων του πολυμερούς, και
4. Διάχυσης των παραπροϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια των σωματιδίων του πολυμερούς προς την αέρια φάση.

Επομένως, σημαντικό σημείο κατά την αντίδραση συμπύκνωσης του πολυεστέρα, είναι να μελετηθούν αναλυτικά τα τέσσερα στάδια. Το πρώτο και το δεύτερο στάδιο,

αποτελούν το στάδιο της αντίδρασης, ενώ το τρίτο και το τέταρτο στάδιο, το στάδιο της διάχυσης του παραπροϊόντος.

Το τέταρτο στάδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι, δεν επιδρά σημαντικά στο ρυθμό της αντίδρασης, αν στο σύστημα υπάρχει ένα φέρον αέριο με υψηλό ρυθμό ροής, με αποτέλεσμα, η αντίσταση της διεπιφανειακής διάχυσης του παραπροϊόντος να θεωρείται αμελητέα. Το τρίτο στάδιο και αυτό με την σειρά του, θα μπορούσε να θεωρηθεί στιγμιαίο, αν το μέγεθος των σωματιδίων του πολυμερούς ήταν μικρό, ώστε η αντίσταση της διάχυσης του παραπροϊόντος από το εσωτερικό του πολυμερούς προς την επιφάνεια να είναι πρακτικά αμελητέα.

Βέβαια κάτι τέτοιο, στο τρίτο στάδιο, δεν μπορεί να ισχύει μιας και παραλείπεται ένας άλλος παράγοντας, η κρυσταλλικότητα. Έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές η επίδραση της κρυσταλλικότητας στην διάχυση των παραπροϊόντων και επικρατεί η υπόθεση ότι ο ρυθμός του ΠΣΚ μειώνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας.

Την επίδραση της κρυσταλλικότητας στην μείωση του ρυθμού του ΠΣΚ απέδειξαν οι Heighton και Most. Ύστερα από την προθέρμανση σκόνης PET στους 235°C για 1 ώρα, παρατήρησαν ότι το εγγενές ιξώδες του πολυμερούς είχε μειωθεί κατά 30dL/gr, σε σχέση με αυτήν του προπολυμερούς, ενώ η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων είχε αυξηθεί κατά 51mol/gr πολυμερούς.

Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων, μείωσε σοβαρά τον ρυθμό της ΠΣΚ και αποδόθηκε στην υδρολυτική αποικοδόμηση του PET, αυξάνοντας την ανενεργότητα των ακραίων ομάδων. Αυτό συμβαίνει, λόγω του αργού ρυθμού της απομάκρυνσης της υγρασίας, εγκλωβίζοντας την στο εσωτερικό του κρυστάλλου, το οποίο οδήγησε στην υποβάθμιση του πολυμερούς. Έτσι, δημιουργήθηκαν ακραίες ομάδες στο εσωτερικό του κρυστάλλου χωρίς την καταστροφή του [25].

Οπότε, είναι σημαντικό να γίνουν γνωστοί οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό του ΠΣΚ, τόσο κατά το στάδιο της αντίδρασης, όσο και της διάχυσης των παραπροϊόντων της. Η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων, ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η επιλογή του καταλύτη είναι ορισμένοι από αυτούς [26].

→ *Θερμοκρασία αντίδρασης*

Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι, ίσως, ο πιο σημαντικός παράγοντας στη μέθοδο ΠΣΚ, λόγω της αλληλεπίδρασής της με σχεδόν όλες τις φυσικές και χημικές δράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται κατά την μέθοδο αυτή. Σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας παρατηρείται κατά την αντίδραση των ακραίων ομάδων. Ακόμα, επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας δεν έχει καθοριστεί επακριβώς, αλλά πιστεύεται

ότι δεν θα πρέπει να είναι πάρα πολύ κοντά στο  $T_m$ , ώστε να αποφευχθούν τυχόν συσσωματώματα [27], [28].

→ *Αρχική συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων*

Αν και με βάση του μοντέλου των δύο φάσεων αναμενόταν υψηλότερη εξάρτηση συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, αυτό δε συμβαίνει λόγω της εμφάνισης φαινομένων διάχυσης κατά την μεταξύ τους αντίδραση.

Αυτό, όμως, που έχει παρατηρηθεί είναι ότι, όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το μέσου αριθμού μοριακό βάρος,  $\overline{M}_n$  του τελικού προϊόντος του ΠΣΚ. Επιπλέον, στην περίπτωση των πολυεστέρων, η σχετική αναλογία μεταξύ των δραστικών ομάδων  $[\text{COOH}]/[\text{OH}]$ , αναδεικνύεται πολύ σημαντική, διότι οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης έχουν ανταγωνιστικό ρόλο, σχηματίζοντας, παράλληλα, τα παραπροϊόντα τους (νερό ή βουτανοδιόλη) [27].

→ *Γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων*

Όταν η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος είναι υψηλή, τότε η επίδραση της διάχυσης του παραπροϊόντος είναι γενικά πιο έντονη στο ρυθμό του ΠΣΚ. Αυτό συμβαίνει γιατί η χημική αντίδραση δεν είναι πλέον το έλεγχο στάδιο. Για να επιτευχθεί ένα υψηλό μοριακό βάρος στο πολυμερές, πρέπει να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα, όπως προαναφέρθηκε και πρωτύτερα. Σημαντικός παράγοντας του ρυθμού απομάκρυνσης των παραπροϊόντων, είναι η διάμετρος των κόκκων του πολυμερούς.

Έτσι, στην περίπτωση των προπολυμερών, όπου το έλεγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση, τότε είναι, γενικά, αποδεκτό ότι, ένα μικρότερο μέγεθος των κόκκων του προπολυμερούς μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο ρυθμό του ΠΣΚ. Η αύξηση του ρυθμού αντίδρασης προέρχεται από την μείωση του χρόνου παραμονής των παραπροϊόντων, λόγω της μικρότερης απόστασης τους από το εσωτερικό των σωματιδίων προς την επιφάνεια τους και του μεγαλύτερου εμβαδού επιφανείας των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου (αναλογία S/V) [27].

→ *Ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου*

Η διάχυση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια των κόκκων επηρεάζεται σημαντικά από το ρυθμό ροής του φέροντος αερίου. Έχει αναφερθεί ότι, σε δεδομένη θερμοκρασία αντίδρασης, η αύξηση της ταχύτητας ροής του αερίου στο ΠΣΚ λεπτής κοκκομετρίας PET, οδήγησε σε μεταβολή του ελέγχων μηχανισμού από τη διάχυση στη χημική αντίδραση [27].

Επιπλέον, έρευνες έχουν δείξει ότι, η σύσταση του φέροντος αερίου επηρεάζει κατά πολύ την απομάκρυνση του παραπροϊόντος. Κατά το ΠΣΚ του PET παρατήρησαν ότι, ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται ταχύτερα όταν χρησιμοποιείται He ή CO<sub>2</sub>, από όταν χρησιμοποιείται N<sub>2</sub>, (τελικό  $\overline{M}_n$  81000, 90000 και 58000gr/mol, αντίστοιχα). Η επίδραση αυτή, αποδόθηκε στην ικανότητα του He και του CO<sub>2</sub> να διαχέονται στην μάζα του πολυμερούς και της επίδρασης της μεταβολής του ελεύθερου όγκου στη διάχυση. Βέβαια, ορισμένοι υποστηρίζουν ότι, ο πολυμερισμός υπό κενό αποδίδει σε μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης [28].

→ *Βαθμός κρυσταλλικότητας*

Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι, κατά τη διάρκεια του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης παρατηρείται αύξηση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Όταν ο πολυεστέρας PET οδηγήθηκε σε ΠΣΚ στους 170-240°C, εμφάνισε μέγιστη κρυσταλλικότητα σε περίπου 10 λεπτά [29].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η κρυσταλλικότητα συμβάλλει στην αυξημένη συγκέντρωση δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές, λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές. Βέβαια, η αύξηση της κρυσταλλικότητας εμποδίζει τη διάχυση των παραπροϊόντων από το αντιδρών σύστημα, οδηγώντας στην αντίστροφη αντίδραση της εστεροποίησης. Επομένως, ένας βαθμός κρυσταλλικότητας περίπου στο 40% για τα προπολυμερή, θεωρείται πως θα οδηγήσει σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα [27].

→ *Επιλογή καταλύτη*

Η χρήση των καταλυτών στοχεύει να αυξήσει τον ρυθμό της αντίδρασης, αλλά και να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των αντιδρώντων σωματιδίων. Βέβαια, η κατανομή του καταλύτη στην πρώτη ύλη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής, ώστε να πραγματοποιηθεί μια ομοιόμορφη καταλυτική συμπεριφορά [27].

Όσον αφορά τον καταλυτικό ΠΣΚ του PET, είχε διαπιστωθεί από το παρελθόν ότι οι καταλύτες που επηρεάζει τον πολυμερισμό του σε μορφή τήγματος, θα είναι αποτελεσματικοί και κατά τον ΠΣΚ [26].

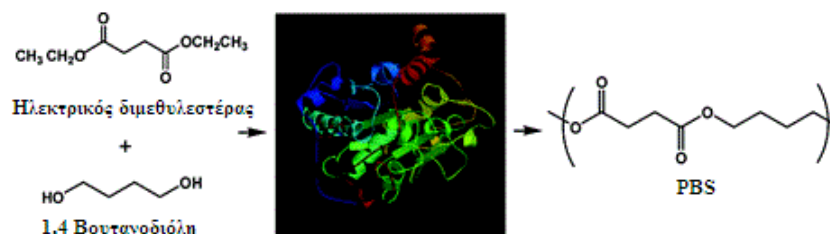
### **2.7.7 Ενζυμικός πολυμερισμός του Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)**

Η καταλυόμενη σύνθεση του PBS από ένζυμα, όπως η λιπάση, είναι μια μέθοδος που αναπτύχθηκε πρόσφατα, η οποία πραγματοποιείται σε ηπιότερες συνθήκες, χωρίς τη χρήση μεταλλικού αλατιού.

Το 2006, οι Azim et al. [30] ανέφεραν ότι η λιπάση *Candida antarctica* B καταλύει τη σύνθεση του PBS σε μονοφασικό μίγμα αντίδρασης ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα και 1,4-βουτανодиόλη. Η θερμοκρασία της αντιδράσεως, ήταν σημαντικός παράγοντας

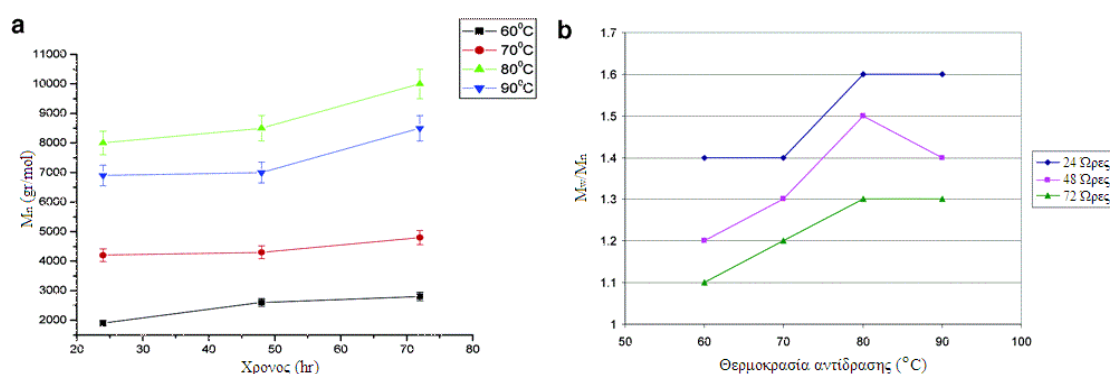


για την έκταση του μοριακού βάρους. Μετά τον πολυμερισμό για 24 ώρες σε διφαινυλαιθέρα, ο PBS που λήφθηκε είχε  $\overline{M}_n$  2000, 4000, 8000, και 7000gr/mol σε θερμοκρασίες 60, 70, 80, και 90°C, αντίστοιχα.



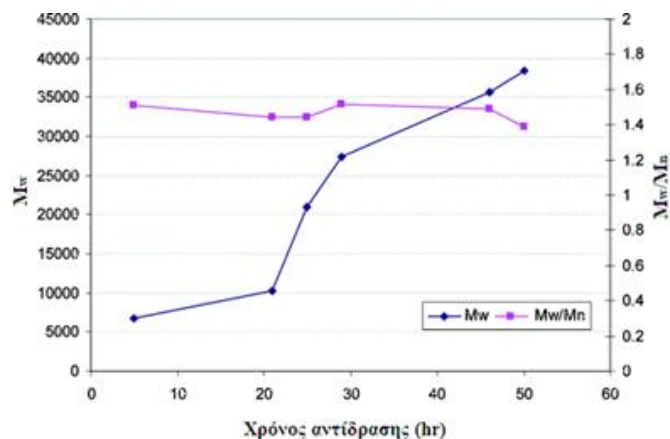
**Εικόνα 2.12:** Καταλυτική σύνθεση του PBS [30].

Το χαμηλό μοριακό βάρος οφείλεται στην καθίζηση του PBS, η οποία πραγματοποιείται μετά από 5-10 ώρες, περιορίζοντας την αύξηση του μήκους της αλυσίδας του πολυεστέρα. Για να διατηρηθεί το μονοφασικό μίγμα και να συνεχιστεί η αντίδραση, η θερμοκρασία πολυμερισμού αυξήθηκε από τους 80 στους 95°C μετά από 21 ώρες. Το αποτέλεσμα ήταν μια αύξηση στο μέσο βάρος μοριακό βάρος του PBS, η οποία αντιστοιχεί σε 38000gr/mol, ενώ ο δείκτης διασποράς του ήταν 1,39.



**Διάγραμμα 2.5:** a) Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και του χρόνου στο  $\overline{M}_n$  του PBS καταλύμενο από τη λιπάση *Candida antarctica* B, b) Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και χρόνου στο δείκτη διασποράς του PBS [30].

Ο PBS, που συντίθεται καταλύμενος από λιπάση έχει στενότερο δείκτη διασποράς, από τους αντίστοιχους που συντίθενται από τις παραπάνω μεθόδους και δεν έχει υπόλειμμα μεταλλικού καταλύτη. Ωστόσο, μειονεκτεί ως προς το μοριακό βάρος, μιας και η μέθοδος αυτή σύνθεσε PBS με πολύ μικρό μοριακό βάρος, σε σχέση με τις προηγούμενες. Επιπλέον, το υπόλειμμα λιπάσης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, όπως η θερμική μεταποίηση [4].



**Διάγραμμα 2.6:** Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στο  $\overline{M}_n$  και  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  του PBS κατά την κατάλυση του από τη λιπάση *Candida antarctica* B με δύο σταδίων πολυμερισμό [30].

Οι μελλοντικές έρευνες, θα επικεντρωθούν στην περαιτέρω βελτίωση του μοριακού βάρους με την μέθοδο της ενζυμικής κατάλυσης και στη χρήση ακινητοποιημένης λιπάσης ως καταλύτη.

Κλείνοντας την ενότητα, στην οποία παρουσιάστηκαν οι μέθοδοι σύνθεσης του PBS, αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος πολυεστέρας μπορεί να είναι και πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης. Αυτό γίνεται εφικτό επειδή το ένα εκ των δύο μονομερών, το ηλεκτρικό οξύ, απαντάται στη φύση, αλλά και γιατί η επιστημονική κοινότητα ανέπτυξε μεθόδους σύνθεσης του από βιολογικές πρώτες ύλες. Επιπλέον, όπως παρατηρείται και από την εικόνα 2.13, η 1,4 βουτανοδιόλη μπορεί να παραχθεί και από το ηλεκτρικό οξύ [4], [31].

## 2.8 Εφαρμογές

Το PBS, λόγω των καλών ιδιοτήτων του, κατέχει εξαιρετικές δυνατότητες στον τομέα της επεξεργασίας πολυμερών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κλωστοϋφαντουργεία, κατασκευάζοντας πολύκλωνα, μονόινα, επίπεδα υφάσματα, ακόμα και split νήματα, αλλά και στον τομέα των πλαστικών προϊόντων, μορφοποιώντας το με έγχυση, με αποτέλεσμα να είναι ένα πολλά υποσχόμενο πολυμερές για διάφορες εφαρμογές.

Άλλες εφαρμογές που βρίσκουν τα συμπολυμερή του PBS ή και το καθαρό πολυμερές, είναι γενικά στις συσκευασίες (όπως ταινίες, σάκους, κουτιά, καλλυντικά, μπουκάλια, συσκευασίες για ηλεκτρονικά εξαρτήματα), στα επιτραπέζια σκεύη (όπως φαγητού και ιατρικής), στην ιατρική (βιοϊατρικά πολυμερή υλικά σταθερότητας και αποθήκευσης), στη γεωργία (όπως γεωργικές ταινίες καθυστέρησης απελευθέρωσης υλικών, φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων), υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες και οικολογικά υλικά [3].



**Εικόνα 2.13:** Εφαρμογές συμπολυμερών PBS, προϊόντα έγχυσης, ταινία επικάλυψης, σακούλα τροφίμων, νήμα, ταινία επίστρωσης [32].



**Εικόνα 2.14:** Χρήση των συμπολυμερών PBS για επένδυση του εσωτερικού χώρου αυτοκινήτου [33].

Επιπλέον, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως και το PBS, σχεδιάζονται για τη μαζική παραγωγή των ελαφρών υλικών για χρήση στην επένδυση των εσωτερικών χώρων των αυτοκινήτων. Η Faurecia έχει διεξάγει έρευνα σε βιοπλαστικά που προέρχονται από 100% φυσικά υλικά από το 2006 και έχει υπογράψει μια αποκλειστική συμφωνία βιομηχανικής συνεργασίας με την Mitsubishi Chemical Corporation. Σκοπός της είναι, να αναπτύξει ένα πλήρες φάσμα των βιοπλαστικά, τα οποία πρόκειται να δούμε μια έκρηξη κατά την περίοδο 2015-2020 [33].

## 2.9 Συμπεράσματα

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος, αλειφατικός πολυεστέρας με πολύ ικανοποιητικές ιδιότητες, σε σχέση με τους υπόλοιπους πολυεστέρες της κατηγορίας του. Λόγω των ιδιοτήτων του, έχει προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα, διεξάγοντας και αυτή με την σειρά της πολλές ερευνητικές μελέτες, τόσο στη διαδικασία παραγωγής του, όπως η ανάπτυξη πολλών τεχνικών σύνθεσης του μέσω των οποίων επιδιώκεται η παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους PBS, όσο και στη βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως η σύνθεση συμπολυμερών του.

Στο εμπόριο διατίθεται ήδη ένα παράγωγο του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα), με την εμπορική ονομασία Bionolle<sup>TM</sup> και έχει ήδη βρει εφαρμογές, για γεωργικούς σκοπούς, στην αλιεία, σε κοινά είδη οικιακής χρήσης κ.α. Επιπλέον, λόγω των καλών ιδιοτήτων που παρουσιάζει ο πολυεστέρας και ορισμένα συμπολυμερή του, οι κύριες εφαρμογές, στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι αυτές του Bionolle και κυρίως σε εφαρμογές με μικρό χρόνο χρήσης.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Kim D. J., Kim W. S., Lee D. H., Min K. E., Park L. S., Kank I. K., Jeon I. R., Seo K. H. Modification of Poly(butylene succinate) with Peroxide: Crosslinking, Physical and Thermal Properties, and Biodegradation. 2000.
- [2] Luo S., Lil F., Yu J. The thermal, mechanical and viscoelastic properties of poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) copolyesters with high content of BT units. Journal of Polymer research. 2011; 18: 393-400.
- [3] <http://hengsiman.en.made-in-china.com/productimage/xqrJumgbRoGh2f1j00BvcEeLyMZkfY/China-Polybutylene-Succinate.html>.
- [4] Xu J., Guo B. H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. Plastics from Bacteria. 2010; 14: 347-388.
- [5] Xu J., Guo B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. Biotechnology Journal. 2010; 5: 1149–1163.
- [6] Wang X., Zhou J., Li L. Multiple melting behavior of poly(butylenes succinate). European Polymer Journal. 2007; 43: 3163-3170.
- [7] Bikiaris D. N., Papageorgiou G. Z., Achilias D. S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly (alkylene succinate)s. Polymer Degradation and Stability. 2006; 91: 31–43.
- [8] Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Bikiaris D. N. Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions. Macromolecular Chemistry and Physics. 2007; 208: 1250-1264.
- [9] Lindström A., Albertsson A. C., Hakkarainen M. 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.
- [10] Ichikawa Y., Mizukoshi T. Bionolle (Polybutylenesuccinate). Advances in Polymer Science. 2012; 245: 285-313.
- [11] [http://www.showa-denko.com/index.php?id=6&L=1&tx\\_ttnews%5Bttnews%5D=126&cHash=7f1b840168](http://www.showa-denko.com/index.php?id=6&L=1&tx_ttnews%5Bttnews%5D=126&cHash=7f1b840168).
- [12] [http://www.sdk.co.jp/english/products/119/125/bionolle/bionolle\\_data1.html](http://www.sdk.co.jp/english/products/119/125/bionolle/bionolle_data1.html).

- [13] Li X., Hong Z., Sun J., Geng Y., Huang Y., An H., Ma Z., Zhao B., Shao C., Fang Y., Yang C., Li L. Identifying the Phase Behavior of Biodegradable Poly (hexamethylene succinate-co-hexamethylene adipate) Copolymers with FTIR. *J. Phys. Chem. B.* 2009; 113: 2695–2704.
- [14] Nikolic M. S., Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polymer Degradation and Stability.* 2001; 74: 263–270.
- [15] Tan L., Chen Y., Zhou W., Nie H., Li F., He X. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation. *Polymer Degradation and Stability.* 2010; 95: 1920–1927.
- [16] Cao A., Okamura T., Nakayama K., Inoue Y., Masuda T. Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly (butylene succinate-co-ethylene succinate)s and poly (butylene succinate-co-diethylene glycol succinate)s. *Polymer Degradation and Stability.* 2002; 78: 107–117.
- [17] Yang J., Tian W., Li Q., Li Y., Cao A. Novel Biodegradable Aliphatic Poly(butylene Succinate-co-cyclic carbonate)s Bearing Functionalizable Carbonate Building Blocks: II. Enzymatic Biodegradation and in Vitro Biocompatibility Assay. *Biomacromolecules.* 2004; 5: 2258–2268.
- [18] Ray S. S., Okamoto K., Okamoto M. Structure–Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules.* 2003; 36: 2355–2367.
- [19] Zhang S., Yang J., Liu X., Chang J., Cao A. Synthesis and Characterization of Poly(butylene succinate-co-butylene malate): A New Biodegradable Copolyester Bearing Hydroxyl Pendant Groups. *Biomacromolecules.* 2003; 4: 437–445.
- [20] Liu L., Yu J., Cheng L., Qu W. Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2009; 40: 669–674.
- [21] Zhao J. B., Li K. Y., Yang W. T. Chain Extension of Polybutylene Adipate and Polybutylene Succinate with Adipoyl- and Terephthaloyl-Biscaprolactamate. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007; 106: 590–598.
- [22] McKee M., Unal S., Wilkes G., Long T. Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance. *Progress in Polymer Science.* 2005; 30: 507-539.

- [23] Wang G., Guo B., Li R. Synthesis, Characterization, and Properties of Long-Chain Branched Poly(butylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 124: 1271–1280.
- [24] Παπασπυρίδης Κ. Δ., Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος: Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, 24-28.
- [25] Duh B. Effects of Crystallinity on Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. 2006; 102: 623–632.
- [26] Kokkalas D., Bikiaris D., Karayannidis G. Effect of the  $Sb_2O_3$ , Catalyst on the Solid-state Postpolycondensation of Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*. 1995; 55: 787–791.
- [27] Vouyiouka S., Karakatsani E., Papaspyrides C. Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2005; 30: 10–37.
- [28] Ma Y., Agarwal U. S., Sikkema D. J., Lemstra P. J. Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum. *Polymer*. 2003; 44: 4085–4096.
- [29] Chen S. A., Chen F. L. Kinetics of Polyesterification III: Solid-state Polymerization of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1987; 25: 533–549.
- [30] 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.
- [31] Song H., Lee S. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006; 39: 352–361.
- [32] <http://www.ecvery.com/other-plastic-raw-materials-products/p1273302/poly-butylene-succinate.html>.
- [33] <http://altairenligheten.com/2012/11/faurecia-research-bioplastics-for-lightweight-car-interiors/>

# Κεφάλαιο 3

## *ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)*

Στην παρούσα ερευνητική μελέτη, διερευνάται η δυνατότητα του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, ΠΣΚ, να αναβαθμίσει διάφορες ποιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα), PBS, αποσκοπώντας στη μελλοντική του χρήση στην πλαστική συσκευασία, αντικαθιστώντας άλλα πλαστικά, συμβατικά και μη βιοαποικοδομήσιμα.

Ο λόγος για τον οποίο το εν λόγω πολυμερές διεκδικεί ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο του ενδιαφέροντος της ερευνητικής κοινότητας, είναι η κατά το ήμισυ και η μελλοντικά πλήρης απεξάρτησή του από την πετροχημική βιομηχανία, μέσα από τη βελτιστοποίηση των τεχνικών ζύμωσης. Έτσι, δημιουργείται επιτακτική ανάγκη για την ανάπτυξη μίας οικονομικής διεργασίας, η οποία θα αυξήσει το μοριακό βάρος του και τις υπόλοιπες ιδιότητες του, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας.

Στη παρούσα ενότητα της διπλωματικής εργασίας, περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της έρευνας, καθώς και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της ποιότητας του παραλαμβανόμενου PBS.

Ως πρώτη ύλη για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών του ΠΣΚ χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες του PBS, οι οποίες συντέθηκαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD (Pomacle, Γαλλία) με πολυμερισμό τήγματος. Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων, είναι η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, η χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής, προσδιορίζοντας το μέσου αριθμού μοριακό βάρος και οι θερμικές μεθόδους ανάλυσης DSC και TGA, προσδιορίζοντας τη θερμοκρασία και την ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης, το βαθμό κρυσταλλικότητας και τη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης.

Με την εφαρμογή των μεθόδων αυτών, γίνεται αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του PBS και προσδιορίζεται το πεδίο εφαρμογών του υλικού.

### 3.1 Πρώτες ύλες πειραματικής διαδικασίας

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ΠΣΚ χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες του PBS, τα οποία προμηθεύτηκε το εργαστήριο από την εταιρεία ARD. Οι διάφορες ποιότητες των δειγμάτων PBS, αρχικά κατηγοριοποιούνται από την προέλευση του ηλεκτρικού οξέος του πολυμερούς, δηλαδή από το αν προέρχεται από πετροχημικές ή ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Έτσι, το καθαρά πετροχημικό PBS αναγράφεται ως PBS με πενταψήφιο κωδικό, ενώ το PBS με βιο-ηλεκτρικό οξύ *PBS Bio50%*.

Μια άλλη κατηγορία δειγμάτων που υποβλήθηκε σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ήταν το PBS σε μορφή φύλλων, το οποίο είχε ήδη υποστεί μορφοποίηση και κωδικοποιείται με την λέξη *Foils*. Για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών, το φύλλο PBS κόπηκε σε δοκίμια διαστάσεων 7.5x2.5x(d), καθώς και σε μικρά κομμάτια κοκκομετρίας  $\leq 1,7\text{mm}$ .



**Εικόνα 3.1:** *PBS 13100* a) σε μορφή μεγάλων ορθογώνιων πλακών, b) σε κοκκώδεις μορφή και c) *PBS Foils*, σε μορφή λεπτών φύλλων.

Τέλος, τα δείγματα πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης κατηγοριοποιήθηκαν εκ νέου και ως κριτήριο κατηγοριοποίησης χρησιμοποιήθηκε η ενσωμάτωση καταλύτη. Για τον διαχωρισμό της προέλευσης της πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιήθηκε η πενταψήφια κωδικοποίηση για την πετροχημική και το σύμβολο B- για την βιολογική. Στον πίνακα 3.1 αναγράφονται τα δείγματα, τα οποία φέρουν καταλύτη, καθώς και τα αντίστοιχα δείγματα που δεν πραγματοποιήθηκε η ενσωμάτωση του. Επίσης, αναγράφεται το είδος του προσθέτου, το οποίο έχει ενσωματωθεί στη μάζα τους.

**Πίνακας 3.1:** Καταλυτικά δείγματα PBS και ο καταλύτης που φέρουν.

<i>Δείγμα</i>	<i>Καταλύτης</i>
<i>PBS 13009</i>	-
<i>PBS 13100</i>	Irgafos 168
<i>PBS 13112</i>	Irganox B1171
<i>PBS 13122</i>	Joncryl
<i>PBS B-2E</i>	-
<i>PBS B-1J-2E</i>	Joncryl



Έτσι, τα δείγμα *PBS 13122* και *PBS B-1J-2E*, φέρουν τον ίδιο καταλύτη, όμως αναγράφονται με διαφορετική κωδικοποίηση, λόγω της διαφορετικής πολυμερικής μήτρας (το *PBS B-2E* και το *PBS B-1J-2E*, αποτελούνται από ημι-βιολογικό PBS, ενώ τα δείγματα με πενταψήφιο κωδικό προέρχονται από πετροχημική προέλευση). Επιπλέον, τα δείγματα *PBS 13009* και *PBS B-2E*, είναι δείγματα χωρίς καταλύτη και αποτελούν τις αναφορές των καταλυτικών δειγμάτων με την αντίστοιχη κωδικοποίηση.

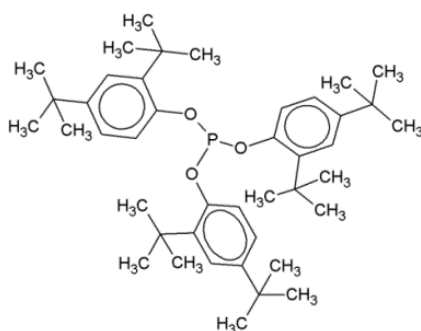
### 3.1.1 Παρασκευή των πρώτων υλών

Η σύνθεση των δειγμάτων *PBS Foils* και *PBS Bio50%* πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά μέσω της τεχνικής της πολυσυμπύκνωσης από την εταιρεία ARD. Επιπλέον, η εταιρία ARD, με την ίδια τεχνική, σύνθεσε τα καταλυτικά δείγματα πετροχημικής προέλευσης, ενώ τα δείγματα βιολογικής προέλευσης συντέθηκαν μέσω της χρήσης ενός εκβολέα, ώστε να εισαχθεί το πρόσθετο στη βιολογική πολυμερική μήτρα, από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Τέλος, το χρώμα των δειγμάτων που παραλήφθηκαν κυμαινόταν από ανοικτό έως σκούρο καφέ.

Για την σύνθεση των καταλυτικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες Irgafos 168, Irganox B1171 και Joncryl. Τα πρόσθετα είναι οργανικής προέλευσης και δεδομένου ότι, η περιεκτικότητά τους είναι μικρή (~0,2%), ο σκοπός της προσθήκης τους, στο PBS, είναι να αυξήσουν την απόδοση της μεθόδου ΠΣΚ και όχι να το σταθεροποιήσουν. Στη συνέχεια ακολουθεί, περιγραφή των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν και η διαδικασία προσθήκης τους.

→ *Irgafos 168*

Το Irgafos 168 είναι ένα οργανικής προέλευσης μόριο του φωσφόρου, το οποίο προσφέρει μία σταθερότητα στις πολυμερικές ρητίνες, ενώ αποτελεί ένα ιδιαίτερα αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό πρόσθετο, με χαμηλή πτητικότητα. Έτσι, προσφέρει προστασία στην πολυμερική ρητίνη κατά την σύνθεσή της, την προσθήκη χρώματος, τη μεταποίηση της (θερμική σκλήρυνση και έψηση), καθώς και σε όλο το σχεδιασμένο χρόνο ζωής της. Σκοπός της προσθήκης του είναι να αποφευχθούν οι αποχρωματισμοί της ρητίνης, λόγω οξειδωτικής αποικοδόμησης και οι αλλαγές των φυσικών ιδιοτήτων της, κατά την υπερβολική έκθεση του σε θερμότητα [1].



Εικόνα 3.2: Δομή του προσθέτου Irgafos 168 [1].

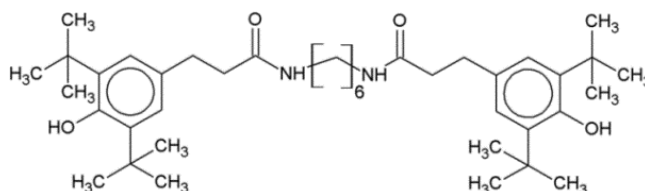
Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για σταθεροποίηση αλκυδικών και πολυεστερικών ρητινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε συστήματα επίστρωσης, όπως οι βιομηχανικές βαφές σε σκόνη (με θέρμανση σε ηλεκτρικό ή φυσικού αερίου φούρνο), για επιχρίσματα πηνίου και άλλες βιομηχανικές επιστρώσεις υψηλής έψησης. Η φωσφορώδης φύση του Irgafos 168, είναι ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του προσθέτου, το οποίο προσφέρει σταθεροποίηση της ρητίνης από το αέριο NO<sub>x</sub>. Το αέριο αυτό, προκαλεί αποχρωματισμό, ενώ η προσθήκη του σταθεροποιητή δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί η ρητίνη σε ακραίες συνθήκες σκλήρυνσης σε φούρνο φυσικού αερίου [1]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η μορφολογία του τελικού προϊόντος Irgafos 168, καθώς και οι διαλυτότητά του σε διάφορους διαλύτες.

**Πίνακας 3.2:** Φυσικές ιδιότητες (τυπικές τιμές) του Irgafos 168 [1].

<i>Irgafos 168 σε δύο διαφορετικές μορφές προϊόντων</i>		
<i>Εμφάνιση</i>	Λευκή σκόνη	Irgafos 168
	Λευκή λεπτόρρευστη σκόνη	Irgafos 168 FF
<i>Σημείο τήξης (°C)</i>	185	
<i>Διαλυτότητα (gr/100gr διαλύτη) στους 20°C</i>		
<i>Ακετόνη</i>		1
<i>Κυκλοεξάνιο</i>		10
<i>Εξάνιο</i>		11
<i>Αιθανόλη</i>		0,1
<i>Μεθανόλη</i>		< 0,01
<i>Οξικός αιθυλεστέρας</i>		4
<i>Τολουόλιο</i>		30
<i>Νερό</i>		< 0,01 (Υποβάθμιση)

→ *Irganox B1171*

Το πρόσθετο Irganox B1171, είναι ένα μίγμα παρεμποδισμένου φαινολικού αντιοξειδωτικού και φωσφίτη. Το μείγμα αυτό, αποτελείται από την ανάμειξη δύο άλλων προσθέτων, των Irgafos 168 και το Irgafos 1098, με αναλογία 1:1 [2].

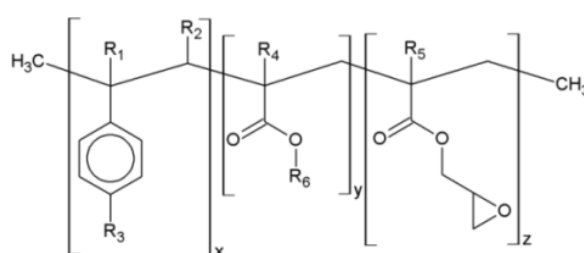


**Εικόνα 3.3:** Δομή του προσθέτου Irgafos 1098 [3].

Επιπλέον, το μείγμα αυτό, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την σταθεροποίηση των μορφοποιημένων αντικειμένων, σε μορφή ινών και φιλμ, από πολυαμίδια, PA. Τέλος, βοηθά αποτελεσματικά στη διατήρηση του χρώματος της πολυμερικής μήτρας και έχει σημείο τήξης μεγαλύτερο των 156°C [2].

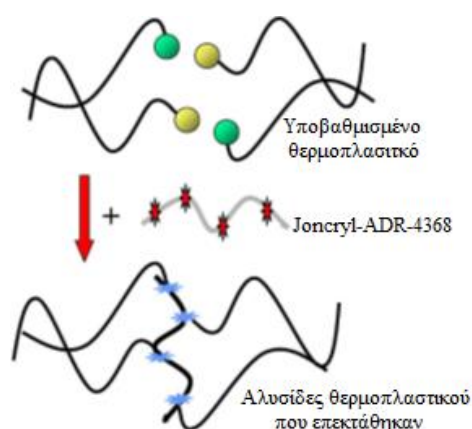
→ *Joncryl*

Το πρόσθετο Joncryl, είναι μία χημική ένωση, η οποία χρησιμοποιείται για τη επιμήκυνση των πολυμερικών αλυσίδων. Ο επιμηκυντής, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην ενσωμάτωση των δειγμάτων, παρασκευάστηκε από την εταιρία Natureplast (Γαλλία, Caen) και έχει χρησιμοποιηθεί ήδη για τη βελτίωση της επεξεργασίας του πολυμερούς PLA κατά τη διαδικασία μορφοποίησης με έγχυση και εκβολή (φιλμ, φύλλα κ.α.) [4].



**Εικόνα 3.4:** Δομή του προσθέτου Joncryl [5].

Επιπλέον, το πρόσθετο αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συμβατοποιητής μεταξύ διαφόρων υλικών, ενώ για την ενσωμάτωση του στο σώμα της μήτρας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τεχνικές, η ανάμειξη του με τη τεχνική masterbatch ή η απευθείας ανάμειξή του, με μορφή σκόνης [4].



**Εικόνα 3.5:** Σχηματικός μηχανισμός επέκτασης της αλυσίδας με επιμηκυντή πολλαπλών ενεργών κέντρων που οδηγεί σε διακλαδωμένες μακρές αλυσίδες [5].

Στην εικόνα 3.5, απεικονίζεται η δράση του Joncryl-ADR-4368. Οι δραστικές ομάδες του προσθέτου, αντιδρούν με αυτές του υποβαθμισμένου θερμοπλαστικού, παρασκευάζοντας, με αυτόν τον τρόπο, ένα προϊόν αυξημένου μοριακού βάρους. Στο πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του επιμηκυντή αλύσου Joncryl.

**Πίνακας 3.3:** Φυσικές ιδιότητες του επιμηκυντή αλύσου Joncryl [4].

<i>Τυπικά φυσικά χαρακτηριστικά</i>	
<i>Εμφάνιση</i>	<i>Στερεά μορφή νιφάδων και σκόνη</i>
<i>Ειδικό βάρος</i>	1,08
<i>Μοριακό βάρος</i>	6.800
<i>Tg (°C)</i>	54
<i>Μη πτητικό από GC (%)</i>	>99
<i>Ισοδύναμο βάρος εποξειδίου</i>	285

### **3.1.1.1 Τρόπος σύνθεσης των δειγμάτων με πρόσθετο Irgafos 168 και Irganox B1171**

Η συγκέντρωση των προσθέτων Irgafos 168 και Irganox B1171, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων με πρόσθετο, είναι 0,2%<sup>w/w</sup> (προτεινόμενη συγκέντρωση για το Irgafos 168, 0,2-0,8%<sup>w/w</sup>, με και χωρίς την παρουσία άλλου προσθέτου). Τα πρόσθετα ενσωματώνονται, 1 ώρα μετά την έναρξη της πολυσυμπύκνωσης, ενώ η σύνθεση του πολυεστέρα, παρουσία του προσθέτου, συνεχίζεται για 3 ώρες. Η σύνθεση του δείγματος διεξάγεται με την τεχνική τήγματος με συνολικό χρόνο σύνθεσης 4 ώρες.

### **3.1.1.2 Τρόπος σύνθεσης των δειγμάτων με πρόσθετο Joncryl**

Για την επίδραση του επιμηκυντή αλύσου Joncryl, συντέθηκαν 2 δείγματα, το *PBS 13122* και *PBS B-1J-2E*. Η διαφορετική κωδικοποίηση των δειγμάτων, όπως αναφέρθηκε και προτύτερα, αποδίδεται στην διαφορετική πολυμερική μήτρα, από την οποία αποτελούνται τα δείγματα. Έτσι, για το δείγμα *PBS 13122*, η πολυμερική μήτρα προέρχεται από πετροχημικής προέλευσης, ενώ για το δείγμα *PBS B-1J-2E*, χρησιμοποιήθηκε βιολογικό ηλεκτρικό οξύ.

Για την σύνθεση του δείγματος *PBS 13122*, το πρόσθετο ενσωματώνεται μισή ώρα πριν το τέλος της πολυσυμπύκνωσης, με συνολικό χρόνο σύνθεσης 8,5 ώρες. Η σύνθεση του δείγματος *PBS B-1J-2E*, πραγματοποιήθηκε με μία απλή ενσωμάτωση του προσθέτου, σε κατάσταση τήγματος. Επιπλέον, εκτελέστηκαν 2 εκβολές για την αύξηση του χρόνου αντίδρασης και την καλύτερη ενσωμάτωση του προσθέτου, ενώ το τελικό προϊόν είναι σε μορφή κόκκων.

### **3.1.2 Προετοιμασία πρώτων υλών**

Η προετοιμασία δειγμάτων είναι μία διαδικασία, στην οποία τα δείγματα αποκτούν μία επιθυμητή μορφή, ώστε να τοποθετηθούν στους αντίστοιχους αντιδραστήρες. Οι μορφές, οι οποίες αποκτούν τα δείγματα είναι η μορφή κόκκων ή λεπτών φύλλων.

### 3.1.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων με μορφή κόκκων

Για την προετοιμασία των δειγμάτων με μορφή μεγάλων ορθογώνιων πλακών, αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα πριόνι, μέσω του οποίου κόβεται σε μικρότερα μεγέθη το υλικό και στη συνέχεια με την χρήση μιας συσκευής άλεσης (grinder), της εταιρίας Kayeness, αποκτά την τελική μορφή του, δηλαδή κοκκώδες. Η κοκκοποίηση του δείγματος διεξάγεται παρουσία υγρού αζώτου, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα θερμικής καταπόνησης του δείγματος και πραγματοποίησης, τυχόν, αντιδράσεων μετεστεροποίησης.

Με βάση την κοκκοποίηση των δειγμάτων παρουσία υγρού αζώτου, βασίστηκε ένας νέος τρόπος κοπής των δειγμάτων από ορθογώνια πλακίδια σε μικρότερα μεγέθη. Η διαδικασία αυτή, αποτελείται από την τοποθέτηση των δειγμάτων σε υγρό άζωτο, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να προσεγγίσει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος. Έτσι, ασκώντας φορτίο στο δείγμα, αυτό θρυμματίζεται, εξασφαλίζοντας την σταθερότητα του δείγματος, μιας και στη διαδικασία της κοπής με πριόνι, η θερμοκρασία στο σημείο κοπής αυξάνεται ανεπιθύμητα.



**Εικόνα 3.6:** Grinder Kayeness Inc., a dynisco company model: MINI\_GRAN.



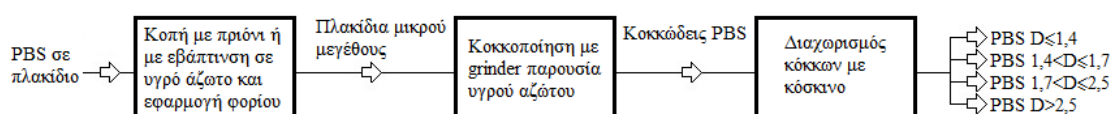
**Εικόνα 3.7:** Κομμένο δείγμα PBS ορθογώνιου πλακιδίου σε μικρότερο μέγεθος, με τη χρήση πριονιού.



**Εικόνα 3.8:** Άσκηση φορτίου σε εμβαπτισμένο δείγμα PBS σε υγρό άζωτο, αριστερά και δείγματα μικρού μεγέθους δειγμάτων PBS ύστερα από την άσκηση φορτίου, δεξιά.

Στη συνέχεια, με την βοήθεια κοσκίνων 1,4, 1,7 και 2,5mm διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους σε τέσσερις κατηγορίες, κόκκοι PBS μικρότεροι του 1,4mm, κόκκοι με διάμετρο 1,4-1,7mm, 1,7-2,5mm και κόκκοι με διάμετρο μεγαλύτερη του 2,5mm. Τα δείγματα αποθηκεύονται σε αεροστεγείς συσκευασία δειγμάτων και τοποθετούνται σε ξηραντήρα.

Τέλος, μετά την προετοιμασία της διαδικασίας μεταπολυμερισμού, ακολουθεί η ξήρανση των δειγμάτων για 5 ώρες στους 80°C και στη συνέχεια η τοποθέτηση στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται σε διάγραμμα η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων.



**Διάγραμμα 3.1:** Διάγραμμα ροής προετοιμασίας πρώτων υλών.

### 3.1.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων με μορφή λεπτών φύλλων

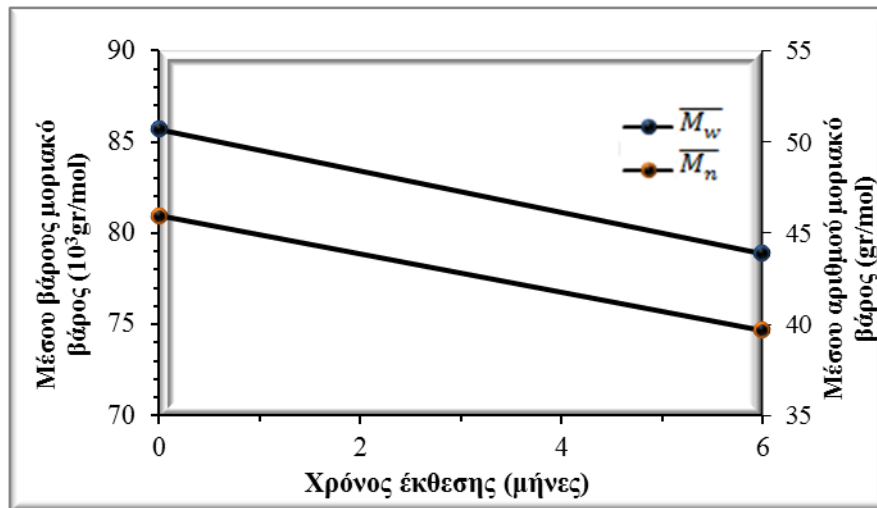
Το δείγμα των φύλλων PBS κόβεται σε μικρότερα δείγματα με μέγεθος 2,5 x 7,5cm x 375mm. Ύστερα από αυτήν την προετοιμασία μεγέθους των δειγμάτων, ξηραίνονται για 5 ώρες στους 80°C και τοποθετούνται σε κατάλληλη διάταξη, ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία μεταπολυμερισμού.

### 3.1.3 Αποθήκευση δειγμάτων

Για την αποθήκευση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ξήρανσης το πεντοξείδιο του φωσφόρου με δείκτη. Ο λόγος που αποθηκεύεται σε ξηρό περιβάλλον είναι, γιατί το PBS είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στην υγρασία της ατμόσφαιρας, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.4, αλλά και από σχετικό πείραμα που διεξήχθη ώστε να επαληθευτεί.

Για την επίτευξη του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα PBS 12051 ( $\overline{M}_w=85682\text{gr/mol}$  και  $\overline{M}_n=49972\text{gr/mol}$ ), το οποίο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα χωρίς μέσο ξήρανσης για 6 μήνες. Στη συνέχεια, το δείγμα οδηγήθηκε σε αναλυτική συσκευή, χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής, GPC.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα που ακολουθεί, το δείγμα έχει υποστεί μεγάλη μείωση των μοριακών του βαρών, η οποία ανέρχεται περίπου σε 46% και 50% για το  $\overline{M}_w$  και  $\overline{M}_n$ , αντίστοιχα και οφείλεται στην υδρολυτική ικανότητα του PBS. Με βάση την πειραματική ανάλυση του δείγματος, θεωρείται αναγκαία η άμεση προφύλαξη του δείγματος από την υγρασία, καθώς και η έμμεση προφύλαξη του από τον ατμοσφαιρικό αέρα.



**Διάγραμμα 3.2:** Διάγραμμα μεταβολής των μοριακών μεγεθών του δείγματος PBS 12051, ύστερα από 6 μήνες έκθεση σε ξηραντήρα χωρίς μέσο ξήρανσης.

### 3.2 Πειραματικές διατάξεις

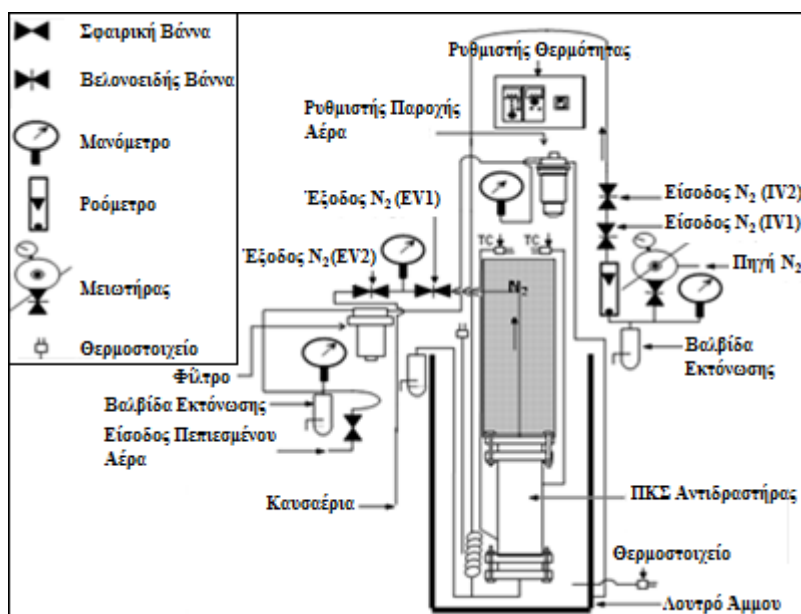
Για την διεξαγωγή του πειράματος, χρησιμοποιείται αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, σταθερής κλίνης, όταν τα προπολυμερή είναι σε μορφή κόκκων, pellets, ενώ για την μορφή των λεπτών φύλλων, foils, το πείραμα διεξάγεται σε μια διάταξη εφαρμογής κενού. Στο εσωτερικό των αντιδραστήρων διέρχεται φέρον αέριο ή δημιουργούνται συνθήκες κενού, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αποφυγή δημιουργίας οξειδωτικής ατμόσφαιρας στο χώρο της αντίδρασης.

#### 3.2.1 Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

→ *Αντιδραστήρας*

Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας μήκους 10cm και διαμέτρου 4cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50gr πολυμερούς, ο οποίος στεγανοποιείται σε κάθε άκρο με τη βοήθεια φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα. Τα εξαρτήματα αυτά, τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εξωτερικό του αντιδραστήρα.

Τα εξαρτήματα είναι τοποθετημένα το ένα στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και το άλλο κοντά στον πυθμένα. Έτσι, καταγράφονται οι θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα,  $T_{upper}$ , και στη μάζα του πολυμερούς,  $T_{lower}$ , κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα θερμοστοιχεία αυτά, συνδέονται με κατάλληλη συσκευή, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρών σύστημα κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης.



**Διάγραμμα 3.3:** Διάγραμμα συνολικής διάταξης ΠΣΚ.

Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για το αέριο, ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα με τη βοήθεια πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπροσθέτως, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon<sup>®</sup> για τη στεγανοποίηση του αντιδραστήρα.



**Εικόνα 3.9:** Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης, πορώδες μεταλλικό φίλτρο και κοκκοποιημένο δείγμα στο εσωτερικό του.

Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ασάλινη πλάκα πλάτους 8cm και μήκους 76cm. Η πλάκα αυτή, χρησιμοποιείται για τη στήριξη του αντιδραστήρα μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας που μπορεί να επιτευχθεί είναι οι 600°C.



→ *Λουτρό*

Η ρύθμιση θερμοκρασίας του αντιδραστήρα γίνεται μέσω ενός λουτρού και με την βοήθεια δυο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα ελέγχει τη θερμοκρασία και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης του αντιδραστήρα. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Στις εικόνες που ακολουθούν παριστάνονται η πλήρης διάταξη του αντιδραστήρα και ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.



**Εικόνα 3.10:** Φωτογραφία διάταξης αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π.).



**Εικόνα 3.11:** Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.

→ *Ροή φέροντος αερίου*

Η ροή του φέροντος αζώτου είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την ορθή διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού. Το φέρον αέριο είναι αυτό, που απομακρύνει τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, δεν επιτρέπει τη δημιουργία οξειδωτικής ατμόσφαιρας στον αντιδραστήρα και βοηθά στην ομαλή και ομοιόμορφη θέρμανση της αντιδρώσας μάζας. Η ροή του φέροντος αερίου μπορεί να ρυθμίζεται με ένα ροόμετρο αερίων (ball rheometer), ενώ παράλληλα διατηρείται σταθερή και ελεγχόμενη. Για την ακριβή βαθμονόμηση του ροομέτρου χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό ροόμετρο.

→ *Προετοιμασία πειράματος*

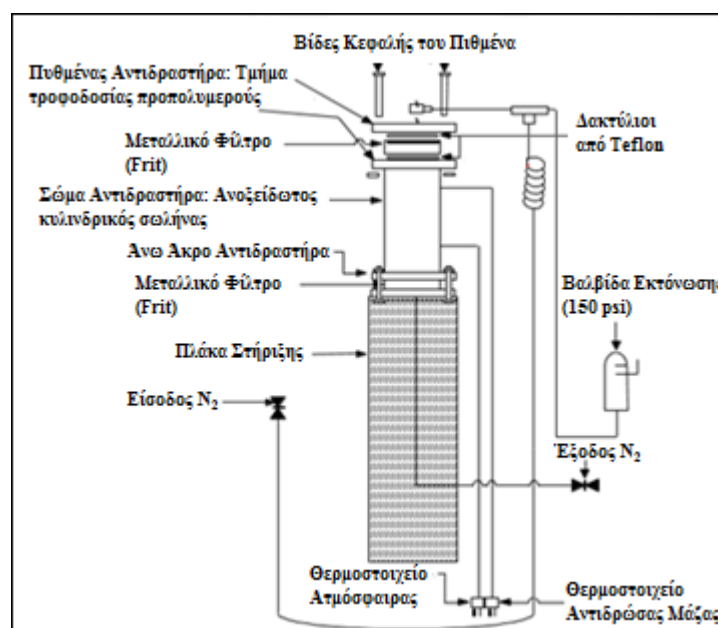
Πριν από τη διεξαγωγή του εκάστοτε μεταπολυμερισμού, πραγματοποιείται ενδεδειγμένος καθαρισμός του αντιδραστήρα από σωματίδια άμμου και τυχόν ακαθαρσίες. Αρχικά, αποσυναρμολογείται καθαρίζεται το εσωτερικό του με χρήση πεπιεσμένου αέρα και εν συνέχεια καθαρίζονται οι σωληνώσεις εισόδου και εξόδου του φέροντος αερίου. Μετέπειτα, τοποθετούνται νέοι δακτύλιοι Teflon<sup>®</sup> για την

βέβαιη και αποτελεσματική στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Τοποθετείται εκ νέου το πορώδες φίλτρο και σφραγίζεται ο αντιδραστήρας.

Το λουτρό θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία πάντα «ρυθμίζεται» σε θερμοκρασία 2°C χαμηλότερα από τη θερμοκρασία, στην οποία πρέπει να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, ενώ η παροχή του φέροντος αερίου είναι 1L/min. Η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση είναι 3°C μικρότερη από το  $T_m$  του κάθε δείγματος. Μόλις η θερμοκρασία του λουτρού αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία, τοποθετείται ο αντιδραστήρας μέσα στο λουτρό.

Για να είναι βέβαιο ότι δεν θα προκύψει μη ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ελέγχεται η σταθερότητα της θερμοκρασίας για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 20min. Η εξασφάλιση της σταθερότητας της θερμοκρασίας στο χώρο του αντιδραστήρα είναι κρίσιμη, διότι ο PBS είναι ένας ιδιαίτερα θερμοευαίσθητος πολυεστέρας και μπορεί να επέλθει μερική ή πλήρης επίτηξη των κόκκων του, αν προκύψει μη ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας.

Σε περίπτωση που παρατηρηθεί κάτι τέτοιο αυξάνεται η παροχή του φέροντος αερίου ή «ρυθμίζεται» το λουτρό εκ νέου σε χαμηλότερη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.4: Κύριο σώμα αντιδραστήρα ΠΣΚ.

Μετά τη λήξη του πειράματος, απομακρύνεται ο αντιδραστήρας από το λουτρό και αφήνεται να ψυχθεί, μέχρι η θερμοκρασία  $T_{lower}$  να είναι μικρότερη των 60°C, παρουσία αζώτου. Στη συνέχεια, καθαρίζεται η επιφάνεια του αντιδραστήρα από την άμμο με χρήση πεπιεσμένου αέρα, παραλαμβάνεται το προϊόν του μεταπολυμερισμού και φυλάσσεται σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου.

### 3.2.2 Διάταξη εφαρμογής κενού

Για την διεξαγωγή του ΠΣΚ των φύλλων PBS, χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος mrc oven 1425/1445/1465, στον οποίο τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε μια διάταξη, η οποία εξασφαλίζει ότι δεν θα έρθουν σε επαφή μεταξύ τους και ότι θα είναι σε κάθετη μορφή.



**Πίνακας 3.12:** Φούρνος mrc oven 1425/1445/1465, αριστερά και εσωτερικό του φούρνου με κατάλληλη διάταξη στήριξης δειγμάτων και θερμομέτρα ελέγχου θερμοκρασίας αντίδρασης, δεξιά.

Για την διεξαγωγή του πειράματος, γίνεται προθέρμανση του φούρνου στην θερμοκρασία αντίδρασης, η οποία είναι 3°C μικρότερη από τη  $T_m$  του δείγματος, παρουσία αζώτου 1L/min ή κενού. Όταν το πείραμα τερματιστεί, τα δείγματα ψύχονται παρουσία του φέροντος αερίου ή του κενού και στη συνέχεια τοποθετούνται στον ξηραντήρα.



**Εικόνα 3.13:** Δείγμα PBS Foils ύστερα από την διαδικασία ΠΣΚ.

Πρέπει να αναφερθεί, ότι τα δείγματα που εξάγονται από τον αντιδραστήρα, έχουν αποκτήσει ένα ελαφρύ ερυθρό χρωματισμό κατά την περιφέρειά τους, η οποία αποδίδεται, πιθανόν, σε θερμοοξειδωτικά φαινόμενα, σχετική απεικόνιση δείγματος ΠΣΚ στην εικόνα 3.13.

### 3.2.3 Προκρυστάλλωση, θερμική επεξεργασία σε DSC

Είναι γνωστό από τη θεωρία ότι, η απόδοση του ΠΣΚ βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Έτσι, πρέπει να εισαχθεί ένα στάδιο, μέσω του οποίου

θα διεξάγεται η αναβάθμιση του προπολυμερούς, προς μεταπολυμερισμό, ώστε να αυξηθούν οι θερμικές του ιδιότητες.

Προς αυτή την κατεύθυνση, ξεκίνησε ένας νέος κύκλος πειραμάτων που αποσκοπεί στη θεμελίωση μιας διαδικασίας ΠΣΚ δύο σταδίων, διαδικασία ιδιαίτερα συνηθισμένη στην περίπτωση άλλων πολυμερών όπως π.χ. το PET και το PLA. Η εισαγωγή του σταδίου της προκρυστάλλωσης, μέσω της θερμικής επεξεργασίας, έχει ως στόχο την μετατόπιση του σημείου τήξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παράλληλα την εξάλειψη των μικρότερων ενδόθερμων κορυφών, οι οποίες οφείλονται στην τήξη των κρυστάλλων με μικρότερη θερμική σταθερότητα. Με άλλα λόγια, το στάδιο της προκρυστάλλωσης προετοιμάζει το πολυμερές για το κυρίως στάδιο του ΠΣΚ που ακολουθεί.

Η εξάλειψη των υποβαθμισμένων κρυσταλλικών περιοχών, οι οποίες σχηματίζονται κατά την ψύξη του τηγμένου πολυμερούς, είναι σημαντική, διότι αποφεύγεται το δυσμενές αναπτυσσόμενο φαινόμενο της μερικής επιτήξης, κατά τον μεταπολυμερισμό του πολυεστέρα. Η μερική τήξη των κρυσταλλικών περιοχών, συνίστανται να δημιουργεί ένα σύνθετο πρόβλημα κατά την διεξαγωγή της μεθόδου ΠΣΚ, όπως η φραγή της διόδου παροχής αζώτου ή η ανέφικτη ανάπτυξη συνηθικών κενού.

Η μη ικανοποιητική παροχή του αζώτου και ανάπτυξη κενού στο εσωτερικό περιβάλλον του αντιδραστήρα, προκαλεί μη επιθυμητές δυσλειτουργίες. Η βασικότερη δυσλειτουργία είναι η μη ικανοποιητική απομάκρυνση του παραπροϊόντος, συμβάλλοντας στην δημιουργία πρόσφορου εδάφους για την ανάπτυξη φαινομένων υποβάθμισης των αλύσων του πολυμερούς.

Πριν όμως από τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών σε μακροσκοπική κλίμακα, κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή των πειραμάτων σε μικρο-κλίμακα, δηλαδή σε αντιδραστήρα τύπου DSC Mettler DSC 1STAR System. Η χρήση του DSC γίνεται, γιατί είναι ένας αντιδραστήρας που μας επιτρέπει να αντιληφθούμε καλύτερα τα φαινόμενα που εμπλέκονται. Επιπλέον, είναι ένας μεγεθυντικός φακός, ο οποίος επιτρέπει την κατανόηση των φαινομένων διάχυσης, μάζας και θερμότητας. Επιπροσθέτως είναι σημαντικό να αναφερθεί πως, κατά την διεξαγωγή της διαδικασίας της προκρυστάλλωσης δεν παρατηρείται αντίδραση, παρά μόνο φαινόμενα αναδιοργάνωσης.

Σκοπός της διεξαγωγής αυτών των πειραμάτων, είναι να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες, θερμοκρασία αντίδρασης, ροή αζώτου, και χρόνος αντίδρασης, μέσω τις οποίες θα διεξαχθεί το πείραμα σε μακροσκοπική κλίμακα. Η επιτυχής εφαρμογή της διαδικασίας δύο σταδίων, θα οδηγήσει, ενδεχομένως, σε αυξημένη απόδοση της μεθόδου ΠΣΚ και σε ελαχιστοποίηση του φαινομένου της μερικής επίτηξης, φαινόμενο ιδιαίτερα έκδηλο στην περίπτωση του *PBS Bio50%*, όπως αναφέρεται αναλυτικά και στη συνέχεια της διπλωματικής εργασίας. Με άλλα λόγια, η διεξαγωγή

των πειραμάτων προκρυστάλλωσης, μοντελοποιεί την διαδικασία, η οποία στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί σε μακρο-κλίμακα, ως πρώτο στάδιο της διαδικασίας ΠΣΚ.

Επιπλέον, η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος είναι μικρότερη του σημείου τήξης του πολυμερούς, εκμεταλλευόμενοι κατ' αυτόν τον τρόπο, την αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων, ώστε να αναδιοργανωθούν και να σχηματίσουν πιο τέλεια κρυσταλλικά πλέγματα.

Τέλος, η διαδικασία της προκρυστάλλωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως τελικό στάδιο, κατά το οποίο το πολυμερές θα αναβαθμίζεται σε συνθήκες τέτοιες, ώστε να αποκτά επιθυμητές ιδιότητες, όπως μηχανικές, οπτικές και θερμικές, μέσω των οποίων θα εξασφαλιστεί η εύρεση ενός ευρέως φάσματος εφαρμογών.

### 3.3 Μέθοδοι ανάλυσης

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων, ώστε να ποσοτικοποιηθεί η μεταβολή που επιφέρει η μέθοδος ΠΣΚ στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα και να αποτιμηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας.

#### 3.3.1 Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων μέσω της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών, οφείλονται κυρίως στο μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για το λόγο ότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στη διεξαγωγή. Επιπλέον, είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, δεν αντιδρούν με το διαλύτη, δε συμμετέχουν σε αντιδράσεις αποπολυμερισμού και σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C [6].

##### 3.3.1.1 Περιγραφή μεθόδου

Το ιξώδες ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς σχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Το απόλυτο ιξώδες,  $[\eta]$ , συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου και περιγράφεται με την εξίσωση Poiseuille, ο οποίος απλοποιείται όταν η πίεση στα άκρα του σωλήνα ισούται με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού,  $\Delta p = \rho gh$ . Παρακάτω παρουσιάζεται η εξίσωση του Poiseuille και η απλοποιημένη της μορφή.

$$\eta = \frac{\Delta p \pi r^4}{8Vl} = K_{\text{ιξωδομέτρου}} * t * \rho$$

όπου  $\eta$  το απόλυτο ιξώδες (cP),  $\Delta p$  η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς,  $r$  η ακτίνα του τριχοειδούς,  $V$  ο όγκος του εκρέοντος υγρού,  $l$  το μήκος

του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου,  $\rho$  η πυκνότητα του διαλύματος (gr/ml),  $\eta$  σταθερά του ιξωδομέτρου ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ) και  $t$  ο χρόνος εκροής του διαλύματος πολυμερούς (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, χρησιμοποιείται η απλοποιημένη μορφή του Poiseuille για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους, πίνακα 3.4, τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής [7].

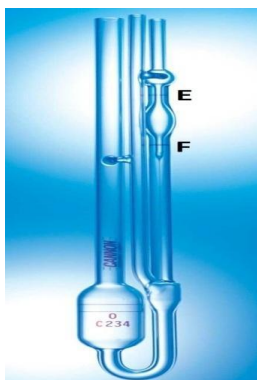
**Πίνακας 3.4:** Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [7].

<i>Εξίσωση</i>	<i>Όρος</i>	<i>ISO (IUPAC)</i>	<i>BS 5168</i>	<i>Μονάδες μέτρησης</i>
(5.1)	$\nu = \frac{\eta}{\rho}$	Λόγος ιξώδους-πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες	$\nu$ [cSt] $\eta$ [cP] $\rho$ [gr/ml]
(5.2)	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$	Λόγος ιξώδους	Σχετικό ιξώδες	-
(5.3)	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες	-
(5.4)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες	$\eta_{rel}$ [dL/gr]
(5.6)	$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες	$\eta_{rel}$ [dL/gr]
(5.7)	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red}$	Οριακός αριθμός ιξώδους	Εσωτερικό ιξώδες	$[\eta]$ [dL/gr]

\* όπου  $\eta$ , το απόλυτο ιξώδες και  $\eta_0$ , το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη.

### 3.3.1.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ . Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται οι μεταβολές του προαναφερθέν μεγέθους, ενώ για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelohde με σταθερά  $K=28,07 \cdot 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}^2$ . Επιπλέον, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους  $25^\circ\text{C}$ .



**Εικόνα 3.14:** Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde.

Μια καλή μέθοδος εκτίμησης του οριακού αριθμού ιξώδους, είναι η μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μιας μοναδικής συγκέντρωσης, κάνοντας χρήση των εξισώσεων του πίνακα 3.5. Οι εξισώσεις αυτές, προκύπτουν από τη σειρά Huggins, θεωρώντας τη σταθερά Huggins,  $k_H$  ίση με 1/3 ή 3/8 και επομένως, τους όρους στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το  $[\eta]$  ίσους με μηδέν. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι εξισώσεις του Huggins [7].

**Πίνακας 3.5:** Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους [7].

<i>Εξίσωση</i>	<i>Όρος</i>
(5.8)	$\frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.9)	$\frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.10)	$\frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.11)	$\frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.12)	$\frac{(1 + 1,5\eta_{sp})^{0,5} - 1}{0,75C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.13)	$\frac{(1 + \frac{4}{3}\eta_{sp})^{0,5} - 1}{0,67C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.14)	$\frac{4}{C} (\eta_{rel}^{\frac{1}{4}} - 1) = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$
(5.15)	$\frac{3}{C} (\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1) = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 3.8. Το σχετικό ( $\eta_{rel}$ ) και το ειδικό ιξώδες ( $\eta_{sp}$ ) 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.

Επίσης, ο οριακός αριθμός ιξώδους μπορεί να συνδεθεί με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος, μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

$$[\eta] = KM_v^\alpha$$

όπου στην παρούσα εργασία, επειδή από τη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αντίστοιχες σταθερές για το PBS, χρησιμοποιούνται οι σταθερές του PET για θερμοκρασία 25°C σε διαλύτη φαινόλης/τετραχλωροαιθάνιο (phenol/tetrachloroethane),  $K=4$  και  $\alpha=1,54$ .

### 3.3.1.3 Διαλύματα δειγμάτων

Τα διαλύματα των δειγμάτων PBS που παρασκευάστηκαν ήταν αραιά (0,2 % w/v) σε χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ). Για τα δείγματα της μεθόδου ΠΣΚ, προηγήθηκε η διαδικασία της τήξης τους ( $112\text{-}114^\circ\text{C}$ ) και της απότομης ψύξης του τήγματος (quenching), ώστε να μειωθεί η κρυσταλλικότητα και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS [8].



**Εικόνα 3.15:** Θέρμανση και απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching).

Τα δείγματα παρέμεναν στον διαλύτη υπό μαγνητική ανάδευση και θερμαίνονται ελαφρώς σε θερμοκρασία περίπου ίση με  $50^\circ\text{C}$ , ώστε να διευκολυνθεί η διαλυτοποίηση του διαλύματος, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο. Ιδιαίτερη προσοχή, δίνεται στη στεγανοποίηση της κωνικής φιάλης με Teflon<sup>®</sup>, καθόσον το χλωροφόρμιο είναι ένας ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης.

Το προς μέτρηση διάλυμα PBS φιλτράρεται αρχικά, με χρήση διηθητικού χαρτιού για να απομακρυνθούν, τυχόν, αιωρούμενα σωματίδια ή ινίδια. Η ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων ή ινιδίων οφείλεται, πιθανόν, στην παρουσία υπολειμμάτων καταλυτών ή προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους.

Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, από κάθε δείγμα PBS παρασκευάζονται δύο διαλύματα, ενώ από κάθε διάλυμα λαμβάνονται 3 μετρήσεις και η μέση τιμή τους αποτελεί τον τελικό χρόνο εκροής του.

### 3.3.2 Προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων μέσω της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης

Η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μια συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ομάδων  $-\text{COOH}$  και  $-\text{OH}$  στους πολυεστέρες. Χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, για τον έμμεσο προσδιορισμό του μοριακού βάρους, καθώς θεωρείται αξιόπιστη για μέσου αριθμού μοριακό βάρος μέχρι  $25000\text{gr/mol}$ . Η μέθοδος αυτή, θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών πολυμερών συμπύκνωσης [9], [10], [11].



### 3.3.2.1 Περιγραφή μεθόδου

Η ανάλυση ακραίων ομάδων ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Η συσκευή αποτελείται από έναν αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkman Instruments, INC.), ο οποίος χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων του PBS,  $-\text{COOH}$ , και προσδιορίζονται με την χρήση της βάσης TBAH/BeOH (υδροξείδιο του τετραβούτυλο-αμμωνίου /βενζυλική αλκοόλη) ως τιτλοδότη.

Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο και το μέσο τιτλοδότησης, ο οποίος τροφοδοτεί ένα κύλινδρο των 10ml και ένα δοσομετρικό, το οποίο συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θεικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



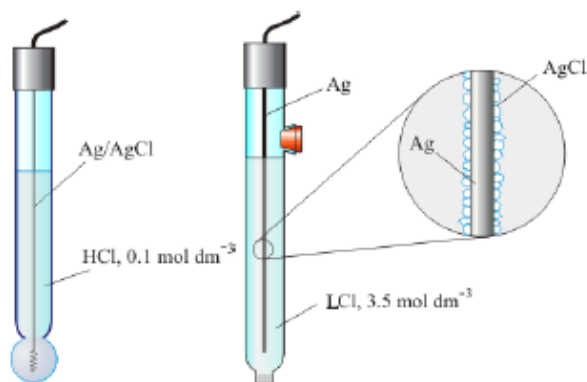
**Εικόνα 3.16:** Ο αυτόματος τιτλοδότης, 716 DMS Titrino της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ομάδων,  $-\text{COOH}$ .

Κατά την ανάλυση ο τιτλοδότης προστίθεται σταδιακά και καταγράφεται το ισοδύναμο σημείο. Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά.

Για την περίπτωση των πολυεστέρων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης, είναι όταν η ποσότητα των καρβοξυλομάδων έχει αντιδράσει πλήρως και η συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια βάσης στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης, ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο, θα πρέπει να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα, ώστε η τιτλοδότηση να είναι ακριβής.

Το δυναμικό, στο προς μέτρηση διάλυμα, προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς

χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υδραργύρου Ag/AgCl Li<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (EtOH). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης, χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από ένα σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Μέσα στη γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, στο οποίο πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι, δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag/AgCl/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/γυαλί.



**Εικόνα 3.17:** Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και Αργύρου (αναφοράς).

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με τη χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [11].

### 3.3.2.2 Διαλύματα δειγμάτων και προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων

Για την παρασκευή των διαλυμάτων προς τιτλοδότηση χρησιμοποιούνται 1gr δείγματος PBS και 40ml CHCl<sub>3</sub>, έτσι ώστε η συγκέντρωση του δείγματος να είναι, περίπου, στο 5%<sup>w/v</sup>. Για τα δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης προηγήθηκε τήξη (112-114°C) και απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching), όπως πραγματοποιήθηκε και στα αντίστοιχα διαλύματα της ιξωδομετρία αραιού διαλύματος [8]. Στη συνέχεια, παρασκευάζεται το διάλυμα και αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έως ότου διαλυτοποιηθεί το δείγμα.

Τα δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεής κατάστασης διαλύονται δύσκολα και στο σώμα του διαλύματος γενικώς παρατηρούνται πολλά αδιάλυτα και αιωρούμενα σωματίδια, προσδίδοντας θολερότητα στο διάλυμα. Αν υπάρξουν αδιάλυτα σωματίδια, τότε η διαλυτοποίηση υποβοηθείται με θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία (~50°C) ή σε υψηλότερη θερμοκρασία με αντιρροή του διαλύτη (reflux).

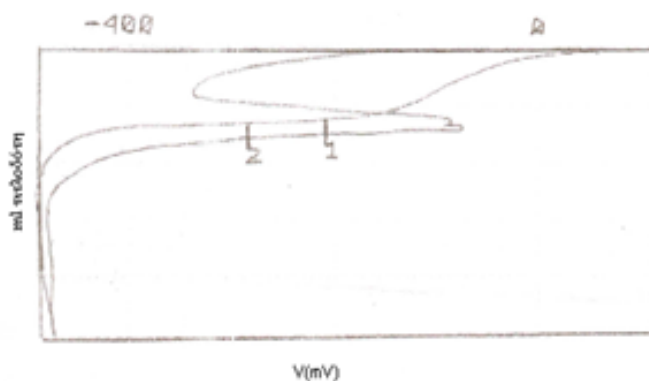
Ακολουθώς, γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζεται ένα ισοδύναμο σημείο, το οποίο αντιστοιχεί στην αντίδραση εξουδετέρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του πολυμερούς με τον τιτλοδότη. Για κάθε δείγμα πολυεστέρα, παρασκευάζονται δυο διαλύματα και έτσι, η μέτρηση των ακραίων καρβοξυλομάδων πραγματοποιείται δύο φορές, για λόγους επαναληψιμότητας.

Η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (σε meq/kg) υπολογίζεται ως εξής :

$$[COOH] = \frac{1000 * (EP_1 - EP_{\text{τυφλό}}) * N}{m_{\text{δείγματος}}}$$

όπου  $EP_{\text{τυφλό}}$  το ισοδύναμο σημείο του διαλύτη,  $N$  η κανονικότητα του τιτλοδότη και  $m_{\text{δείγματος}}$  η μάζα του δείγματος.

Για λόγους που δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PBS, καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία. Όμως παρακολουθώντας την καμπύλη της πρώτης παραγωγού, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο, που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος.



**Διάγραμμα 3.5:** Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH).

Επίσης, συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Η απόκλιση μεγαλώνει όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος (ή το ιξώδες) του εκάστοτε δείγματος. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθόσον όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μέθοδος αυτή χάνει την αξιοπιστία της για μοριακά βάρη μεγαλύτερα των 25000gr/mol.

Τέλος, κατά το πέρας της τιτλοδότησης των καρβοξυλομάδων του PBS, παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από αδιαφανές διάλυμα σε ελαφρός κιτρινισμένο. Το φαινόμενο αυτό, θεωρείται πως προκαλείται από την θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση του πολυεστέρα, προς σχηματισμό, πιθανώς, βινυλικών ομάδων.

### 3.3.3 Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού (Size Exclusion Chromatography, SEC), γνωστή και ως GPC, είναι μια αναλυτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυεστέρων (MWD).

Η MWD ενός πολυμερούς παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή, ακόμα και τον σχηματισμό διακλαδώσεων (branching) [11], [12]. 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, όπως στην περίπτωση του HDPE.

Η SEC στηρίζεται στην η ταχύτητα κίνησης των ουσιών στη στήλη και εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και συνεπώς από το μοριακό τους βάρος. Ως εκ τούτου, κρίνεται κατάλληλη για διαχωρισμούς συνθετικών πολυμερών.



**Εικόνα 3.18:** Τυπικό σύστημα GPC/SEC.

Η διάταξη της SEC δε διαφέρει από ένα κοινό 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 4-500nm του πληρωτικού υλικού. 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 τετραϋδροφουράνιο, THF, ή χλωροφόρμιο, CHCl<sub>3</sub> [12].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι αναλύσεις GPC διεξήχθησαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD, χρησιμοποιώντας διαλύτη χλωροφόρμιο, ο οποίος είναι καλός διαλύτης του PBS. Τα δείγματα που στάλθηκαν υποβλήθηκαν στην διεργασία τήξης-απότομης ψύξης για να περιοριστεί η δυνατότητα ανάπτυξης κρυσταλλικότητας και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS [8]. Κάθε δείγμα ήταν της τάξεως των 600mgr.

### **3.3.4 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)**

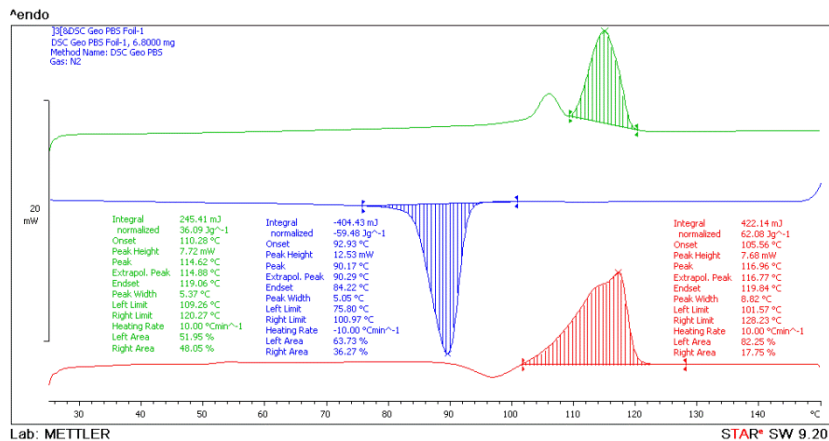
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια από τις πιο συνηθισμένες πειραματικές τεχνικές, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών, καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό του ποσοστού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος πολυμερούς.

Η αρχή της DSC, βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας, καθώς τα δύο δείγματα θερμαίνονται ή ψύχονται με τον ίδιο ρυθμό [11].

Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς (5-10mgr) και το άλλο είναι η αναφορά, δηλαδή είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.

Στη συνέχεια, η διάταξη DSC, ξεκινά τη μέτρηση και «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τη συμπεριφορά του δείγματος πολυμερούς, καθώς αυτό θερμαίνεται. 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 ανιχνεύει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου, την οποία αποδίδει με μια κορυφή στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας, ως προς τη θερμοκρασία.



**Διάγραμμα 3.6:** Γράφημα DSC του ομοπολυμερούς *PBS Foils*.

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας,  $\Delta H$ , που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλειου κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή, το ποσοστό κρυσταλλικότητας,  $\chi_c$ , δίνεται από τη σχέση [11]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100\%$$

όπου  $\Delta H_f^0$ , η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς. Η τιμή αυτή, είναι μία θεωρητική τιμή ενθαλπίας τήξης του πολυεστέρα και για τον PBS έχουν χρησιμοποιηθεί δύο μέχρι στιγμής. Οι Bikiaris et. al. και Chrissafis et. al. [13], [14] επέλεξαν την τιμή  $\Delta H_f^0=210\text{J/gr}$ , ενώ άλλοι ερευνητές, όπως οι Xu et al., Tan et al. και Ye et al. [15], [16], [17] θεωρούν πως η ενθαλπία τήξης είναι  $\Delta H_f^0=110,5\text{J/gr}$ . 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  $\Delta H_f^0=110,5\text{J/gr}$ , γιατί απαντάται με μεγαλύτερη συχνότητα στη βιβλιογραφία.



**Εικόνα 3.19:** Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις.

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1STARe System. Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-6mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 25 έως 150°C με φέρον άζωτο (20mL/min). Ειδικότερα, εφαρμόστηκε ο 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<sup>η</sup> θέρμανση)
- 150°C για 2min
- 150°C – 25°C, 10°C/min (ψύξη)
- 25°C για 2min
- 25-150°C, 10°C/min (2<sup>η</sup> θέρμανση)

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.

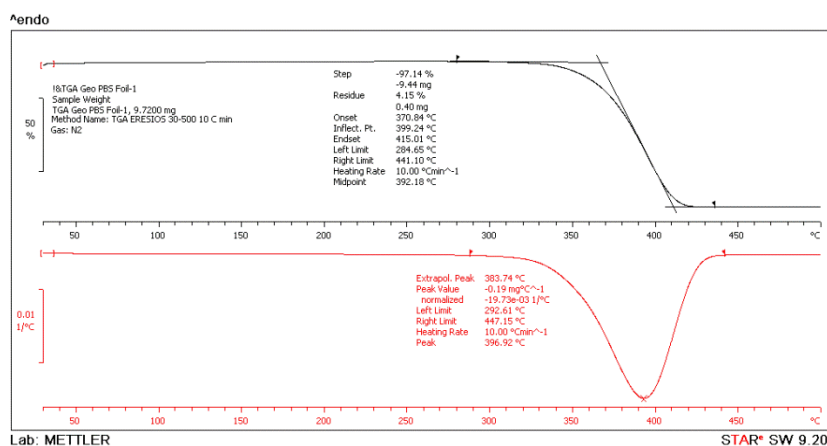
### 3.3.5 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis TGA) είναι η μέτρηση της μεταβολής του βάρους των δειγμάτων συναρτήσει της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας του υλικού και του ποσοστού των πτητικών συστατικών της. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό, το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance).

Κατά την TGA ανάλυση του υπό εξέτασης δείγματος πραγματοποιείται θέρμανση σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία, κλπ.) και καταγράφεται, συνεχώς, το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν.

Οι πιο σημαντικοί παράμετροι στη θερμοσταθμική 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.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου, δηλαδή η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του, απεικονίζονται σε TG γραφήματα.



**Διάγραμμα 3.7:** Γράφημα TGA του ομοπολυμερούς *PBS Foils*.

Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή, βοηθά 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, όπως η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους.

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

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

Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών των βημάτων 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών των βημάτων 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης. Για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους



χρησιμοποιούνται οι προδιαγραφές που περιγράφονται στα αντίστοιχα ASTM και ISO. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν τα σημεία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω [11].

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.

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν περίπου 10mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 500°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min σε φέρον άζωτο 50mL/min.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Ciba Specialty Chemicals Inc. Ciba<sup>®</sup> IRGAFOS<sup>®</sup> 168 Processing Stabiliser. 2005.
- [2] Ciba Specialty Chemicals Inc. TDS του προσθέτου Irganox B1171.
- [3] BASF. TDS του προσθέτου Irgafos 1098. 2010.
- [4] NaturePlast. Fiche Technique: Natureplast MEL 002.
- [5] Villalobos M., Awojulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy*. 2006; 31: 3227–3234.
- [6] ASTM D2857-70. Dilute Solution viscosity of Polymers.
- [7] Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος, Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, 24-28.
- [8] Βουγιούκα Σ., Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, σελ. 26-28, 116-133, 169-170.
- [9] Jenkins D. *Polymer Science*. North-Holland Publishing Company. 1972; 149-153.
- [10] Painter P. C., Coleman M. M. *Fundamentals of Polymer Science: An introduction Test*. Lancaster Parel Technomic. 343-352.
- [11] Παππά Α., Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004, 74-78, 142-154, 158-159, 213-215.
- [12] Ferrito S. J. *Encyclopedia of Chromatography*. Second Edition. CRC Press. 2005; 1312-1314.
- [13] Bikiaris D., Papageorgiou G., Achilias D. Synthesis and comparative studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91: 31-43.
- [14] Chrissafis K., Paraskevopoulos K., Bikiaris D. Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylenes succinate): Comparative Study. *Thermochimica Acta*. 2005; 435: 142-150.
- [15] Xu J., Guo B. H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. 2002; 14: 347-384.

- [16] Tan L., Chen Y., Zhou W., Nie H., Li F., He X. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2010; 95: 1920-1927.
- [17] Ye S., Tan L., Chen Y., Wei J., Zhou W. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene Succinate)-co-Oligo(L-Valine) copolyesters via direct melt transesterification. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 125: 3092–3099.

# Κεφάλαιο 4

## ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΦΥΛΛΩΝ ΠΟΛΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ

Ένας παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την αποδοτικότητα του ΠΣΚ είναι η γεωμετρία του δείγματος. Μεταβάλλοντας την γεωμετρία του, είναι δυνατόν να επηρεαστεί η ανάπτυξη φαινομένων διάχυσης στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας. Δεδομένου αυτού, έχει αποδειχθεί πως, η μείωση του μεγέθους των προπολυμερών μπορεί να μεταβάλει το ελέγχων στάδιο, όπου στα πολυμερή είναι η διάχυση του παραπροϊόντος. Έτσι, το νέο ελέγχων στάδιο θα είναι η αντίδραση των ελεύθερων ακραίων ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων, έτσι ώστε να αυξηθεί η απόδοση της μεθόδου.

Με βάση τα προαναφερθέντα, διεξήχθη μία σειρά πειραμάτων, αυτών των δειγμάτων PBS με μορφή φύλλων. Η μείωση της μία διάστασης του δείγματος, έχει ως σκοπό την ελαχιστοποίηση της ανάπτυξης φαινομένων διάχυσης, τα οποία επιβραδύνουν τη μεταφορά του παραπροϊόντος από το εσωτερικό του πολυμερούς προς την επιφάνεια του. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης, χωρίς την επίδραση των φαινομένων διάχυσης.

Η διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού των φύλλων PBS, μέσω της μεθόδου ΠΣΚ αποτελεί ένα νέο είδος πειραμάτων, η οποία μπορεί αυξάνει το εύρος χρήσης της μεθόδου. Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, είναι να μελετηθεί κατά πόσο η γεωμετρία των δειγμάτων βοήθησε στην επιδεκτικότητα του υλικού σε μεταπολυμερισμό, δηλαδή στην αύξηση των μοριακών βαρών του,  $\overline{M}_w$  και  $\overline{M}_n$ .

Επιπλέον, κρίσιμα σημεία της μελέτης, πλην της γεωμετρίας του δείγματος, είναι η επίδραση τριών παραγόντων εξάρτησης της αποδοτικότητας της μεθόδου, η θερμοκρασία αντίδρασης, η τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος και ο χρόνος αντίδρασης. Τέλος πραγματοποιείται έλεγχος των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων πριν και μετά την διεξαγωγή του ΠΣΚ.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα *PBS Foils*, με μοριακά βάρη  $\overline{M}_w = 112294 \text{ gr/mol}$  και  $\overline{M}_n = 52072 \text{ gr/mol}$  ( $[\eta]=0,94 \text{ dL/gr}$  και  $[\text{COOH}]=46 \text{ meq/kg}$ ). Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες του δείγματος παρουσιάζει ένα  $T_{m,1}$  στους  $117^\circ\text{C}$  και  $\chi_{c,1}$  64%. Κατά τον κύκλο ψύξης και δεύτερη θέρμανση, όπου το δείγμα αποκτά τις εγγενείς θερμικές ιδιότητες του, παρουσίασε μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης στους  $89^\circ\text{C}$  και ένα σημείο τήξης στους  $114^\circ\text{C}$  με βαθμό κρυστάλλωσης 36%, αντίστοιχα.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι αντιδραστήρα, η διάταξη εφαρμογής κενού, όταν ο μεταπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες κενού και ο

αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, όταν διεξήχθη σε ατμόσφαιρα αζώτου. Στην συνέχεια ακολουθεί πίνακας με τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

**Πίνακας 4.1:** Πίνακας πειραματικών συνθηκών του δείγματος *PBS Foils*.

<i>Δείγμα</i>	<i>Μέγεθος δείγματος</i>	<i>Δειγματοληψία</i>	<i>Πλήρωση αντιδραστήρα (gr)</i>	$T_{SSP}$ ( $^{\circ}C$ ) <sup>(a)</sup>	$T_m - T_{SSP}$ ( $^{\circ}C$ ) <sup>(b)</sup>
<i>PBS Foil</i>	-	Τυχαία φυλλίδια	-	-	-
<i>PBS Foils 108<sup>o</sup>C, 6h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	6,00	108	9,35
<b><i>Χωρίς καθαρισμό του αντιδραστήρα</i></b>					
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 6h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	7,50	114	3,35
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 8h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	5,00	114	3,35
<b><i>Με καθαρισμό του αντιδραστήρα</i></b>					
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 6h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	6,00	114	3,35
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 8h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	8,00	114	3,35
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C 10h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	5,00	114	3,35
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 24h, vacuum</i>	Φύλλο 7.5x2.5cm	Τυχαία φυλλίδια	5,00	114	3,35
<i>PBS Foils 114<sup>o</sup>C, 6h, N<sub>2</sub> flow</i>	Φύλλο 1.4-1.7 mm	Τυχαία φυλλίδια	5,00	114	3,35

(a) Θερμοκρασία αντίδρασης.

(b) Διαφορά σημείου τήξης και θερμοκρασίας αντίδρασης.

Στο πίνακα 4.1 παρουσιάζονται όλα τα δείγματα που παραλήφθηκαν από το μεταπολυμερισμό των φύλλων PBS. Τα δείγματα είναι κωδικοποιημένα με βάση τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος, δηλαδή αρχικά αναφέρεται το δείγμα, η θερμοκρασία διεξαγωγής, ο χρόνος αντίδρασης και το περιβάλλον διεξαγωγής.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως, η χρήση της διάταξη εφαρμογής κενού για τη διεξαγωγή μεταπολυμερισμού σε φύλλα PBS, πραγματοποιείται για πρώτη φορά. Έτσι, κρίθηκε αναγκαίο, αρχικά, να μελετηθεί η ομοιόμορφη διεξαγωγή του ΠΣΚ και στη συνέχεια να ακολουθήσει η περαιτέρω μελέτη των δειγμάτων.

#### **4.1 Μελέτη ομοιόμορφης διεξαγωγής του ΠΣΚ σε διάταξη εφαρμογής κενού**

Για την εξέταση της ομοιόμορφης διεξαγωγής του ΠΣΚ, διεξήχθη πείραμα στους 108<sup>o</sup>C, για 6 ώρες, υπό κενό, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε τυχαία δειγματοληψία σε τρία σημεία του δείγματος, κατά το μήκος, το πλάτος και το κέντρο, τα οποία αναλύθηκαν μέσω της αναλυτικής μεθόδου της ξεωδομετρίας αραιού διαλύματος. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στο πίνακα 4.2, μέσω του οποίου παρατηρείται ότι τα δείγματα εμφανίζουν μικρή απόκλιση

μεταξύ τους, κατά 3dL/gr, ενώ το τελικό εγγενές ιξώδες του δείγματος είναι 1,05dL/gr, με απόκλιση 0,02dL/gr. Το συμπέρασμα που συνάγεται, είναι ότι ο μεταπολυμερισμός διεξήχθη ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα των δειγμάτων.

**Πίνακας 4.2:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 108°C, 6 ωρών, παρουσία κενού, με βάση το σημείο δειγματοληψίας.

<i>Δείγμα</i>	$[\eta]_i$ (dL/gr)	$[\eta]_{mean}$ (dL/gr)
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum-center</i>	1,05 ± 0,01	
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum -side</i>	1,06 ± 0,00	1,05 ± 0,02
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum -bottom</i>	1,03 ± 0,00	

Μολαταύτα, κατά την παραλαβή των προϊόντων μεταπολυμερισμού παρατηρήθηκε ερυθρός χρωματισμός. Ο χρωματισμός των δειγμάτων αποδόθηκε σε αντιδράσεις θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης, οι οποίες, πιθανόν, να προήλθαν από την διακοπή του κενού, κατά το πέρας της αντίδρασης, επειδή δεν αναπτύχθηκαν αδρανές συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Για την επίλυση του χρωματισμού των δειγμάτων, διεξήχθησαν πειράματα, στα οποία η διακοπή του κενού κατά το τέλος της αντίδρασης πραγματοποιείται με παροχή αζώτου. Για την περεταίρω μελέτη της επίδρασης του καθαρισμού του αντιδραστήρα από το άζωτο, πραγματοποιείται όμοια ανάλυση με αυτήν του προηγούμενου πειράματος. Τα πειράματα που διεξήχθησαν για την συγκεκριμένη μελέτη ήταν σε συνθήκες αντίδρασης 114°C, υπό κενό, σε χρόνους αντίδρασης 6, 8 και 10 ώρες.

**Πίνακας 4.3:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 114°C, παρουσία κενού και χρόνους αντίδρασης 6, 8 και 10 ώρες, με και χωρίς διακοπή του κενού μέσω της χρήσης αζώτου.

<i>Δείγμα</i>	$[\eta]$ (dL/gr)	
	<i>Χωρίς τη χρήση αζώτου</i>	<i>Με τη χρήση αζώτου</i>
<i>PBS Foil</i>	0,94 ± 0,00	
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	0,97 ± 0,04	0,99 ± 0,03
<i>PBS Foils 114°C, 8h, vacuum</i>	1,01 ± 0,05	1,00 ± 0,01
<i>PBS Foils 114°C, 10h, vacuum</i>	1,01 ± 0,06	1,03 ± 0,05

Η χρήση του αζώτου στην διάταξη είχε ως αποτέλεσμα να μην αναπτυχθούν τα φαινόμενα που προκάλεσαν τον αποχρωματισμό του δείγμα, διατηρώντας το χρώμα τους. Από τον πίνακα 4.3, παρατηρείται, επίσης ότι η παροχή του αζώτου δεν επηρέασε τα πειραματικά αποτελέσματα της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος.

Αναλυτικά, εμφανίστηκαν μικρές μεταβολές του εγγενούς ιξώδους, της τάξης 0,02dL/gr, περίπου, σε όλες τις θερμοκρασίες διεξαγωγής, η οποία είναι εντός του πειραματικού σφάλματος. Έτσι, η διακοπή του κενού μπορεί να πραγματοποιηθεί παρέχοντας άζωτο στο σύστημα, ώστε να αποφευχθεί ο χρωματισμός των δειγμάτων και η ανάπτυξη των φαινομένων που τον εμφάνισαν.

## 4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ είναι, ίσως, η πιο κρίσιμη παράμετρος, όπως αναφέρουν οι Vougiouka et al. [1], καθώς καθορίζει το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο μπορούν να γίνουν οι πειραματικές δοκιμές και μπορεί να συντελέσει στην αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης ή του ελέγχοντος μηχανισμού της αντίδρασης στο ΠΣΚ. Έτσι, για να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας διεξήχθησαν 2 πειράματα με  $t_{SSP}$ , 6 ώρες, παρουσία κενού και  $T_{SSP}$  στους 108 και 114°C, αντίστοιχα. Στο πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης και της GPC.

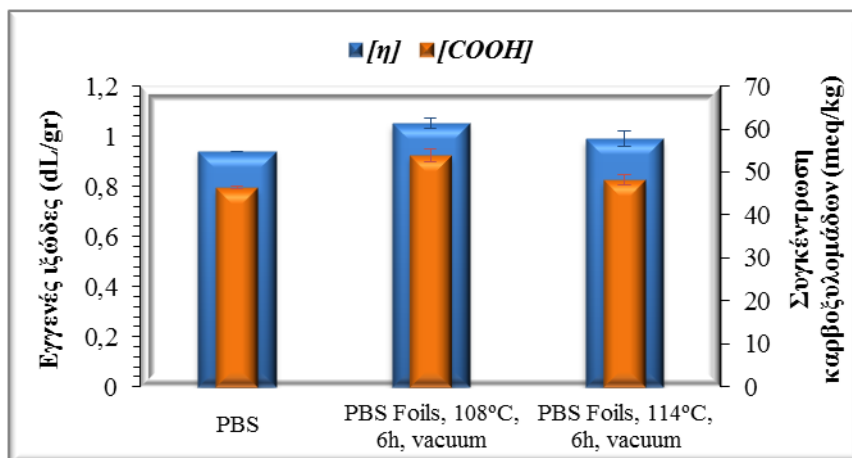
**Πίνακα 4.3:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης και της GPC των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 108 και 114°C, για 6h, παρουσία κενού.

<i>Δείγμα</i>	$[\eta]$ (dL/gr)	[COOH] (meq/kg)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS Foil</i>	0,94 ± 0,00	46,33 ± 0,31	112294	52072	2,16
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum</i>	1,05 ± 0,02	53,75 ± 1,48	115023	58047	1,98
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	0,97 ± 0,04	48,24 ± 1,16	114118	57526	1,98

Στα πλαίσια ενός επιτυχημένου ΠΣΚ, η αύξηση του μοριακού βάρους γίνεται, αρχικά, αντιληπτή μέσα από την αύξηση του εγγενούς ιξώδους και την ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων. Στην προκειμένη περίπτωση, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων, η οποία, πιθανόν, οφείλεται στην υδρόλυση ορισμένων εστερικών δεσμών ή σε κάποια αντίδραση θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης.

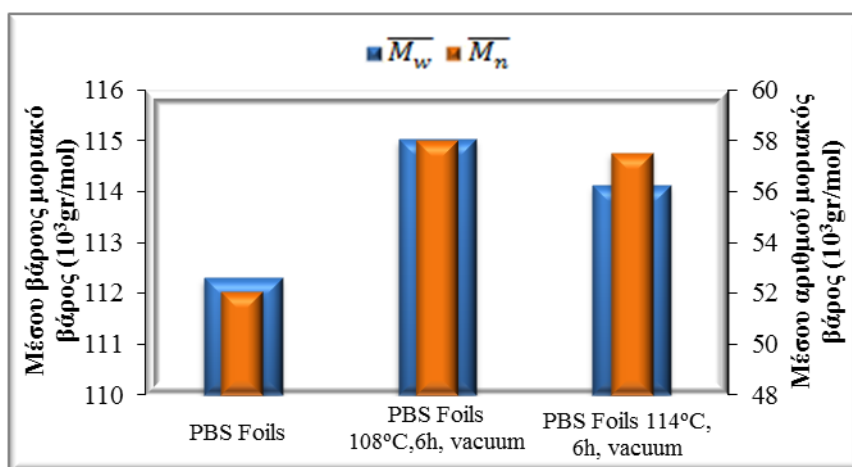
Αναλυτικότερα, τα δείγματα του ΠΣΚ παρουσίασαν αύξηση του  $[\eta]$  κατά 12% και 3%, όταν η θερμοκρασία διεξαγωγής είναι 108 και 114°C, αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη αύξηση της [COOH] ήταν 16% και 4%. Ωστόσο, παρατηρώντας τις αποκλίσεις των [COOH] των δειγμάτων του ΠΣΚ, διαπιστώνεται ότι είναι κατά πολύ μεγαλύτερες του 2% και δεν γίνεται εφικτή η ακριβής συγκέντρωση τους. Όμως, παρ' όλο αυτά, μπορεί να ειπωθεί πως, το πείραμα στους 108°C εμφανίζει μεγαλύτερη αύξηση των συγκεντρώσεων των καρβοξυλομάδων σε σχέση με αυτήν στους 114°C, περίπου 4 φορές. Η αύξηση αυτή, αντιστοιχεί σε μια ελαφριά υδρολυτική αποικοδόμηση του πολυεστέρα, δηλαδή σε ψαλιδισμό των αλυσίδων, η οποία προκλήθηκε από την υδρόλυση των εστερικών δεσμών του. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η γραφική μεταβολή των δύο προαναφερθέν μεγεθών που

χρησιμοποιήθηκαν για την πρώτη εκτίμηση της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης.



**Διάγραμμα 4.1:** Διάγραμμα μεταβολής του εγγενούς ιξώδους και της συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων του προπολυμερούς και των δειγμάτων *PBS Foils* μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Τέλος, από τους παραπάνω σχολιασμούς μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι, το δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη επίδραση στο  $[\eta]$  και στη  $[COOH]$  όσο η διαφορά των θερμοκρασιών  $T_m - T_{SSP}$  γίνεται μεγαλύτερη, το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο.



**Διάγραμμα 4.2:** Διάγραμμα μεταβολής των μοριακών βαρών του προπολυμερούς και των δειγμάτων *PBS Foils* μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Τη μη επιτυχής διεξαγωγή του πειράματος και την μη αναμενόμενη συμπεριφορά του δείγματος *PBS Foils*, όταν η διαφορά των θερμοκρασιών  $T_m - T_{SSP}$  αυξάνεται, επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της GPC. Με βάση των αποτελεσμάτων του πίνακα 4.3 και του διαγράμματος 4.2, παρατηρείται μικρή αύξηση των μοριακών βαρών, αύξηση έως και 2,5% για το  $\overline{M}_w$  και 11,5% για το  $\overline{M}_n$ , όταν το πείραμα διεξήχθη τους 108°C, ενώ στους 114°C οι αντίστοιχες αυξήσεις ήταν λίγο μικρότερες, 1,5% και 10,5%.



Θεωρητικά αυτό που θα ήταν αναμενόμενο είναι ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη αύξηση των μοριακών βαρών, λόγω της αυξημένης κινητικότητας των αλύσων κοντά στο σημείο τήξης. Αντ' αυτού, για αδιευκρίνιστους λόγους, μέχρι στιγμής, δεν επιτεύχθηκε το προβλεπόμενο αποτέλεσμα. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως, η μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης αυξάνει την επιδεκτικότητα σε μεταπολυμερισμό του υλικού.

### 4.3 Τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος

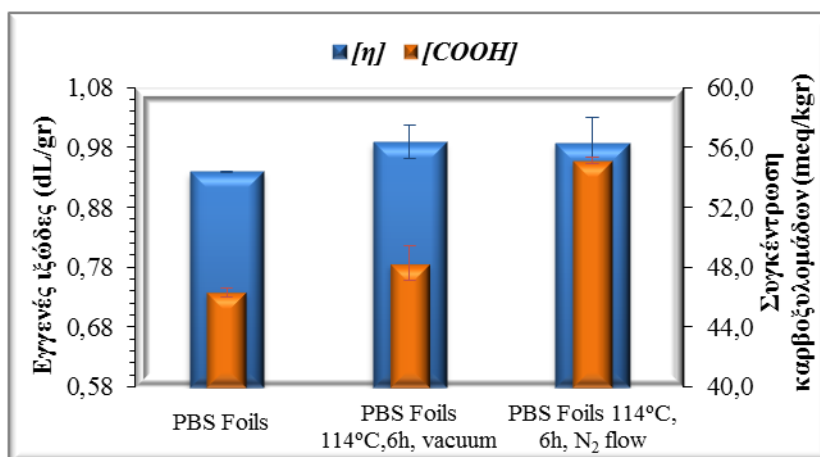
Η τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος είναι ένας ακόμα παράγοντας, οποίος επηρεάζει την αποδοτικότητα της μεθόδου ΠΣΚ. Στην ενότητα αυτή, μελετάται η επίδραση εφαρμογής κενού, 20mbar και η παροχή αζώτου, 1l/min, κατά την διεξαγωγή του ΠΣΚ των φύλλων PBS. Τα πειράματα που πραγματοποιούνται είναι σε συνθήκες αντίδρασης 114°C, 6 ώρες, με μεταβαλλόμενες συνθήκες τις δύο προαναφερθέν τεχνικές απομάκρυνσης του παραπροϊόντος.

**Πίνακας 4.4:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξοδομετρίας αραιού διαλύματος, της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης και της GPC των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 114°C, για 6h και παρουσία κενού ή αζώτου.

<i>Δείγμα</i>	$[\eta]$ (dL/gr)	[COOH] (meq/kg)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS Foil</i>	0,94 ± 0,00	46,33 ± 0,31	112294	52072	2,16
<i>PBS Foils 114°C, 6h, N<sub>2</sub> flow</i>	0,99 ± 0,04	55,15 ± 0,24	112162	41823	2,68
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	0,99 ± 0,03	48,24 ± 1,16	114118	57526	1,98

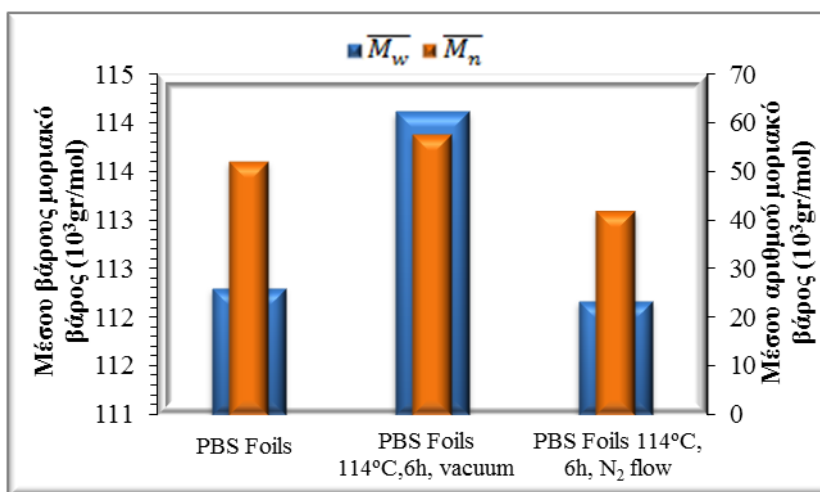
Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, γίνεται αντιληπτή η εξάρτηση του φέροντος αερίου στη μέθοδο ΠΣΚ. Παρ' όλο που τα αποτελέσματα της ιξοδομετρίας είναι ίδια και για τις δύο περιπτώσεις, 0,99dL/gr, παρατηρείται μεγάλη μεταβολή στη συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων, η οποία οδηγεί στη μείωση των μοριακών βαρών του δείγματος.

Πιο συγκεκριμένα, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία αζώτου, η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων αυξάνεται κατά 19%, ενώ παρουσία κενού, η αύξηση αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη, 4%. Με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων, συμπεραίνεται πως η τεχνική απομάκρυνσης των παραπροϊόντων δεν επηρέασε θετικά την αποδοτικότητα της διεργασίας. Μάλιστα, η επιλογή της χρήσης του αζώτου ως φέρον αέριο, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, αύξησε κατά πολύ την συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων, καταλήγοντας τελικά πως η συγκεκριμένη τεχνική δεν απομάκρυνε ικανοποιητικά το παραπροϊόν της αντίδρασης.



**Διάγραμμα 4.3:** Διάγραμμα μεταβολής του εγγενούς ιξώδους και της συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης τη τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος.

Όσον αφορά την ανάλυση των αποτελεσμάτων της αναλυτικής μεθόδου GPC, παρουσία αζώτου, δεν παρατηρήθηκε, σχεδόν, καμία μεταβολή του  $\overline{M}_w$ , -0,12%, και μεγάλη μείωση του  $\overline{M}_n$ , -20%, ενώ οι αντίστοιχες μεταβολές παρουσία κενού είναι 2% και 10%.



**Διάγραμμα 4.4:** Διάγραμμα μεταβολής των μοριακών βαρών του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης τη τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος.

Τα αρνητικά πρόσημα των μεταβολών των μοριακών βαρών του δείγματος *PBS Foils 114°C, 6h, N<sub>2</sub> flow*, επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του αζώτου στη διάταξη μείωσε την επιδεκτικότητα των φύλλων PBS σε μεταπολυμερισμό, ενώ παράλληλα εμφάνισε φαινόμενα υδρολυτικής αποικοδόμησης, οποία, όπως αναφέρθηκε και πριν, προήλθε από την μη ικανοποιητική απομάκρυνση των παραπροϊόντων από το άζωτο.

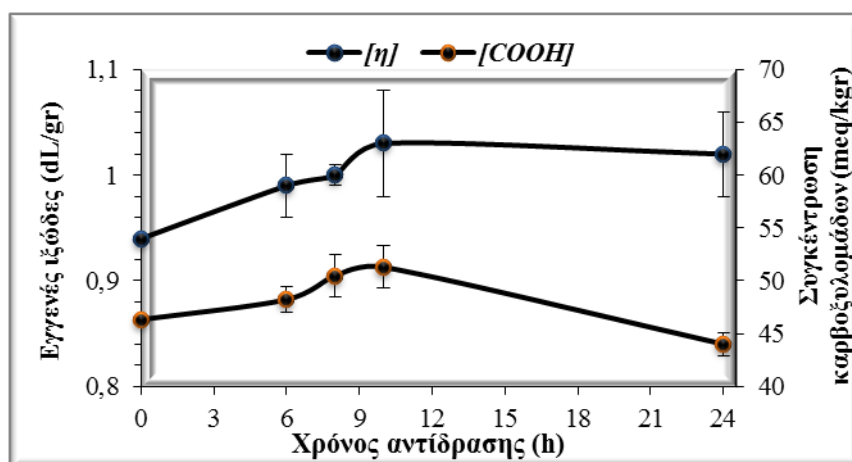
#### 4.4 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Για την μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης στην απόδοση του ΠΣΚ, πραγματοποιήθηκαν 4 πειράματα στους 114°C, παρουσία κενού και χρόνους αντίδρασης 6, 8, 10 και 24 ώρες. Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης αραιού διαλύματος και της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων των προϊόντων του ΠΣΚ παρουσιάζονται στο πίνακα 4.5, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται γραφικά η μεταβολή των μελετώμενων μεγεθών.

**Πίνακας 4.5:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος και της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 114°C, παρουσία κενό, με μεταβαλλόμενο χρόνο αντίδρασης.

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/gr)	[COOH] (meq/kg)
<i>PBS Foil</i>	0,94 ± 0,00	46,33 ± 0,31
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	0,99 ± 0,03	48,24 ± 1,16
<i>PBS Foils 114°C, 8h, vacuum</i>	1,00 ± 0,01	50,48 ± 1,96
<i>PBS Foils 114°C, 10h, vacuum</i>	1,03 ± 0,05	51,30 ± 1,99
<i>PBS Foils 114°C, 24h, vacuum</i>	1,02 ± 0,04	44,02 ± 1,09

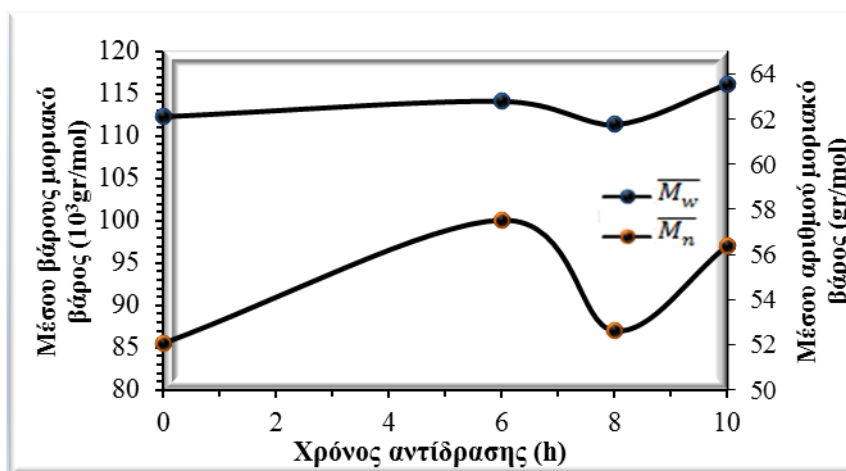
Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται πως, για χρόνους 0 έως και 10 ώρες χρόνου αντίδρασης το  $[\eta]$  και η [COOH] παρουσιάζουν αύξηση, ενώ το δείγμα με  $t_{SSP}$  24 ώρες παρουσίασε επιτυχής διεξαγωγή του ΠΣΚ, καθώς αύξησε το  $[\eta]$  κατά 0,06dL/gr και μείωσε τη [COOH] κατά 2,31meq/kg. Ωστόσο, η μεταβολές των μεγεθών αυτών είναι μικρές και με βάση τα πειραματικά σφάλματά τους, 0,04dl/gr και 1,09meq/kg, μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες και τελικά πιθανόν να μην παρουσιάστηκε ικανοποιητικά αύξηση των μοριακών βαρών του.



**Διάγραμμα 4.5:** Διάγραμμα μεταβολής του εγγενούς ιξώδους και της συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης το χρόνο αντίδρασης.

Όσον αφορά τη μεταβολή του  $[\eta]$  και της  $[COOH]$  συναρτήσεϊ του χρόνου, με βάση τα σφάλματα των πειραματικών σφαλμάτων, μπορεί να ειπωθεί ότι για τους χρόνους 0 έως και 10 ώρες παρατηρείται γραμμική αύξηση και στη συνέχεια μείωση. Το  $[\eta]$  από το 0,94dL/gr αυξάνεται στο 1,03dL/gr και στη συνέχεια μειώνεται στο 1,02dL/gr, ενώ το  $[COOH]$  αυξάνεται από το 46,33meq/kg στο 51,30meq/kg και μετά καταλήγει στο 44,02meq/kg.

Διαφορετικές μεταβολές πραγματοποιήθηκαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων *PBS Foils* από την αναλυτική μέθοδο GPC. Όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα 4.6 τα μοριακά βάρη των δειγμάτων,  $\overline{M}_w$  και  $\overline{M}_n$  δεν υπακούουν στη γραμμική αύξηση που παρουσίασαν το  $[\eta]$  και η  $[COOH]$ .



**Διάγραμμα 4.6:** Διάγραμμα μεταβολής των μοριακών βαρών του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ, με παράγοντα μελέτης το χρόνο αντίδρασης.

Αναλυτικά, αρχικά για  $t_{SSP}$  6 ώρες παρατηρείται αύξηση των μοριακών βαρών, στη συνέχεια μείωση,  $t_{SSP}$  8 ώρες και τέλος για  $t_{SSP}$  10 ώρες αυξάνονται πάλι. Οι αντίστοιχες μεταβολές των μοριακών βαρών σχέση με το δείγμα αναφοράς 1,6%, -1% και 3,5% για το  $\overline{M}_w$  και 10%, 1% και 8% για το  $\overline{M}_n$ .

**Πίνακας 4.6:** Πίνακας αποτελεσμάτων της GPC των δειγμάτων *PBS Foils*, σε συνθήκες ΠΣΚ 114°C, παρουσία κενό, με μεταβαλλόμενο χρόνο αντίδρασης.

Δείγμα	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS Foil</i>	112294	52072	2,16
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	114118	57526	1,98
<i>PBS Foils 114°C, 8h, vacuum</i>	111346	52620	2,12
<i>PBS Foils 114°C, 10h, vacuum</i>	116128	56391	2,06

Τέλος, κλείνοντας την ενότητα της επίδρασης χρόνου αντίδρασης, πρέπει να σημειωθεί πως, στο δείγμα *PBS Foils 114°C, 8h, vacuum* παρατηρήθηκαν οι

μικρότερες μεταβολές των μοριακών βαρών, ενώ η μία εκ των δύο μεγεθών ήταν αρνητική, υποδηλώνοντας ότι για 8 ώρες αντίδραση το δείγμα υποβαθμίζεται.

#### 4.5 Θερμικές ιδιότητες

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, μέσω των αναλυτικών μεθόδων DSC και TGA, αποτελεί το τέλος του κύκλου ανάλυσης των δειγμάτων *PBS Foils*. Οι θερμικές ιδιότητες, οι οποίες εξετάζονται είναι το σημείο τήξης και ο βαθμός κρυστάλλωσης της πρώτης και δεύτερης θέρμανσης, καθώς και η θερμοκρασία και η ενθαλπία κρυστάλλωσης από τον κύκλο ψύξης, μέσω της αναλυτικής μεθόδου DSC. Τέλος, με τη χρήση της αναλυτικής μεθόδου TGA συλλέγονται τα δεδομένα για την θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των προϊόντων του ΠΣΚ και του δείγματος αναφοράς.

##### 4.5.1 Πρώτη θέρμανση

Κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης συλλέγονται δεδομένα για την επίδραση των συνθηκών μεταπολυμερισμού του μορφοποιημένου PBS στις θερμικές ιδιότητες του, κατασκευάζονται αντίστοιχα θερμογραφήματα. Από τα διαγράμματα αυτά, εξάγονται σημαντικές πληροφορίες, για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κορυφής τήξης των δειγμάτων, μέσω των οποίων παρατηρούνται τυχόν ανομοιομορφίες των κρυστάλλων τους και η μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων τους.

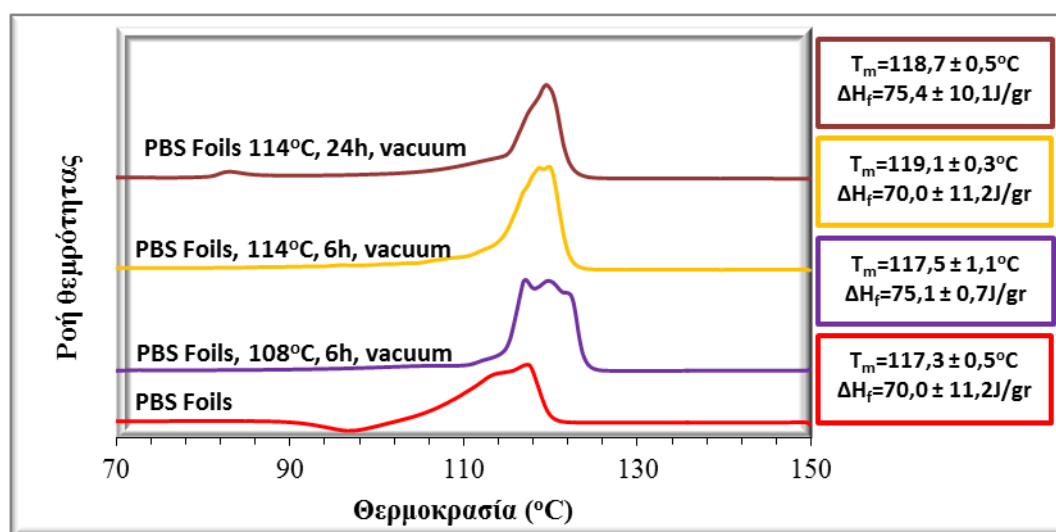
Τα δείγματα που αναλύονται στην παρούσα φάση είναι τα δείγματα *PBS Foils 108°C, 6h, vacuum*, *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum* και *PBS Foils 114°C, 24h, vacuum*. Τα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 4.7:** Πίνακας αποτελεσμάτων της πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

<i>Δείγμα</i>	$T_{m,1}$ (°C)	$\Delta H_{f,1}$ (J/gr)	$\chi_{c,1}$ %
<i>PBS Foil</i>	117,3 ± 0,5	70,0 ± 11,2	63,6 ± 10,2
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum</i>	117,5 ± 1,1	78,0 ± 0,5	70,9 ± 0,5
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	119,1 ± 0,3	75,1 ± 0,7	68,2 ± 0,7
<i>PBS Foils 114°C, 24h, vacuum</i>	118,7 ± 0,5	75,4 ± 10,1	68,5 ± 9,2

Η πρώτη ύλη εμφανίζει μία  $T_{m,1}$  στους 117°C, ενώ ο  $\chi_{c,1}$  του είναι στο 64%. Μετά την διεξαγωγή του ΠΣΚ, τα δείγματα που παραλήφθηκαν παρουσιάζουν αυξήσεις στη  $T_{m,1}$  έως και 2°C, περίπου, ενώ στο  $\chi_{c,1}$  ήταν έως και 7%. Αναλυτικότερα, το δείγμα *PBS Foils 108°C, 6h, vacuum* δεν παρουσιάζει αισθητή μεταβολή του σημείου τήξης, ενώ αυξάνει το  $\chi_{c,1}$  κατά 7%. Το δείγμα *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum* αύξησε κατά 2°C τη  $T_{m,1}$  και κατά 5% το  $\chi_{c,1}$ . Τέλος, το αντίστοιχο δείγμα με  $t_{SSP}$  24 ώρες παρουσίασε αύξηση κατά 1,5°C και 5%, αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 4.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες του DSC του δείγματος αναφοράς και των δειγμάτων που σχολιάστηκαν πρωτύτερα. Η κόκκινη καμπύλη αποτελεί την γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ροής θερμότητας του δείγματος αναφοράς.



**Διάγραμμα 4.7:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Ένα πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από τα θερμογραφήματα είναι ότι, τα δείγματα παρουσιάζουν πολλαπλά σημεία τήξης, απεικονιζόμενα σε δύο ή περισσότερες κορυφές, ενώ μόνο τα δείγματα των 6 και 24 ωρών με  $T_{SSP}$  στους 114°C παρουσιάζουν περισσότερο διακριτή κορυφή. Μάλιστα, το δείγμα με θερμοκρασία αντίδρασης στους 108°C, παρουσίασε 3 κορυφές τήξης, με μέγιστη θερμοκρασία απεικόνισης στους 117,5°C. Τέλος, ένα πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από τους σχολιασμούς είναι ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντιδράσεις μειώνει την εμφάνιση των πολλαπλών σημείων τήξεως.

Για την εμφάνιση των πολλαπλών σημείων τήξης του PBS, έχουν αναφερθεί πολύ ερευνητές, όπως οι Wang et. al. [2], οι Qiu et. al. [3], οι Papageorgiou et. al. [4], [5] και οι Yasuniwa et. al. [6], [7], αναλύοντας το φαινόμενο μέσω των συσκευών DSC, TMDSC και WAXD.

Σύμφωνα με τους Qiu et. al., η εμφάνιση των πολλαπλών σημείων τήξης μπορεί να προέρχεται από 5 διαφορετικές αιτίες, οι οποίες είναι οι εξής:

- 1) Ο μηχανισμός τήξης, ανακρυστάλλωσης και ανάτηξης των κρυστάλλων του πολυμερούς,
- 2) Ο πολυμορφισμός των κρυστάλλων,
- 3) Η εμφάνιση τυχόν ανομοιομορφιών των κρυστάλλων, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από ανομοιομορφίες στο φυλλώδες πάχος, την κατανομή, την τελειότητα και την θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων,
- 4) Η φυσική γήρανση ή/και η χαλάρωση των άκαμπτων περιοχών,
- 5) Η εμφάνιση διαφοράς στο μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Βέβαια, ύστερα από τις αναλύσεις των δειγμάτων PBS, η εμφάνιση του φαινομένου αποδόθηκε στο μηχανισμό της τήξης, ανακρυστάλλωσης και ανάτηξης των κρυστάλλων και στην εμφάνιση ανομοιομορφιών των κρυστάλλων [3].

Οι Parageorgiou et. al. [4] αναφέρουν χαρακτηριστικά, πως οι πιο κοινές αιτίες εμφάνισης του φαινομένου των πολλαπλών σημείων τήξης, είναι οι μηχανισμοί της τήξης των κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα (διπλός μηχανισμός λόγω της μορφολογίας τους), τήξη, ανακρυστάλλωση και η διαδικασία της ανάτηξης (μηχανισμός αναδιοργάνωσης)

Ο διπλός μηχανισμός, λόγω της μορφολογίας βασίζεται στις δύο ή περισσότερες διαφορετικές κρυσταλλικές δομές που υφίστανται το πολυμερές κατά τον κύκλο κρυστάλλωσής του. Οι λόγοι εμφάνισης των διαφορετικών κρυσταλλικών δομών είναι οι εξής:

- 1) Ο σχηματισμός δύο ή περισσότερων ειδών κρυστάλλων λόγω πολυμορφισμού,
- 2) Από την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ειδών φυλλιδίων διαφορετική σταθερότητας,
- 3) Και από διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες.

Βέβαια, από τις αναφερόμενες αιτίες, η εμφάνιση πολυμορφισμού απορρίπτεται, μιας και οι Qiu et. al. [3] και Yoo et. al. [8] μέσω πειραμάτων σε αναλυτικές συσκευές DSC και WAXD, αναφέρουν πως δεν διαπίστωσαν πολυμορφισμό στο PBS και ότι η κύρια αιτία του φαινομένου προερχόταν από ανομοιομορφίες των κρυστάλλων.

Προφανώς, στη συγκεκριμένη μελέτη, η αιτία εμφάνισης των διπλών σημείων τήξης αποδίδονται στις περιπτώσεις 1 και 3. Η εμφάνιση του πολυμορφισμού απορρίπτεται, μιας και, όπως είχε αναφερθεί και στην ενότητα 2.3, υπάρχουν δύο μορφές κρυστάλλων η α και β, με τη β μορφή να παρατηρείται ύστερα από μηχανική καταπόνηση.

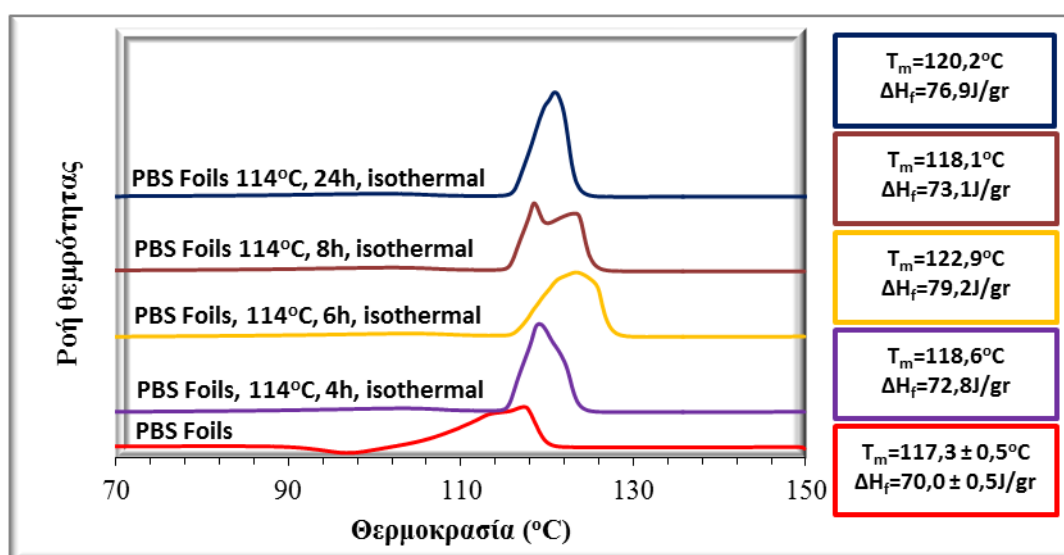
Έτσι, με βάση τον προαναφερθέν σχολιασμό, συνάγεται το συμπέρασμα, ότι η εμφάνιση των διπλών σημείων τήξης αποδίδεται στην ανομοιομορφία των κρυστάλλων, δηλαδή στην διαφορετική θερμική τους σταθερότητα, η οποία μπορεί να προέρχεται από ανομοιομορφίες στο φυλλώδες πάχος, στην κατανομή και στην τελειότητα τους.

Επιπροσθέτως, το δείγμα αναφοράς εμφανίζει αισθητά το φαινόμενο της τήξης-ανακρυστάλλωσης-ανάτηξης. Έτσι, αρχικά παρατηρείται μία αναδιοργάνωση των κρυστάλλων με χαμηλή θερμική σταθερότητα, μέσω του μηχανισμού της ανακρυστάλλωσης, ενώ στη συνέχεια εμφανίζονται δύο  $T_{m,1}$ , με σχετική διαφορά 3,3°C, οι οποίες αποδίδονται στην τήξη των κρυστάλλων με υψηλή σταθερότητα και των αναδιοργανωμένων κρυστάλλων, αντίστοιχα. Τέλος, το δείγμα στις με 24 ώρες χρόνο αντίδρασης παρουσίασε μία κορυφή ανόπτησης στους 76°C, περίπου, στην οποία οι “παγωμένες” αλυσίδες του αποκτούν κινητικότητα.

#### 4.5.2 Μελέτη της μεταβολής του σημείου τήξεως των φύλλων PBS σε αντιδραστήρα μικρο-κλίμακας

Λόγο της σημαντικότητας του  $\chi_{c,1}$  και της  $T_{m,1}$  στην εύρεση εφαρμογών του πλαστικού, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης της κινητικής της κρυστάλλωσης των φύλλων PBS, σε συσκευή DSC στους  $114^{\circ}\text{C}$ , παρουσία αζώτου,  $120\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{h}$  και σε χρόνους μελέτης 4, 6, 8 και 24 ώρες. Ο στόχος της διεξαγωγής των πειραμάτων αυτών, είναι να ελεγχθεί κατά πόσο τα αποτελέσματα του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (μάκρο-κλίμακα) επαληθεύονται σε μικρο-κλίμακα (DSC).

Παρατηρώντας το διάγραμμα που ακολουθεί, συμπεραίνεται πως, η αύξηση του χρόνου διεξαγωγής του πειράματος βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων των δειγμάτων, καθώς μειώνει τα πολλαπλά σημεία τήξεως και αποδίδει όλο και περισσότερες οξείες κορυφές. Εξάιρεση του κανόνα αποτελεί το δείγμα *PBS Foils  $114^{\circ}\text{C}$ , 8h, isothermal*, το οποίο εμφανίζει αισθητά την ανομοιομορφία των κρυστάλλων του, μέσω της απεικόνισης δύο σημείων τήξεως, ενώ σχεδόν πλήρης εξάλειψη της εξεταζόμενης ανομοιομορφίας εμφανίζει το δείγμα *PBS Foils  $114^{\circ}\text{C}$ , 24h, isothermal*.



**Διάγραμμα 4.8:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά το πείραμα σε μικρο-κλίμακα (DSC).

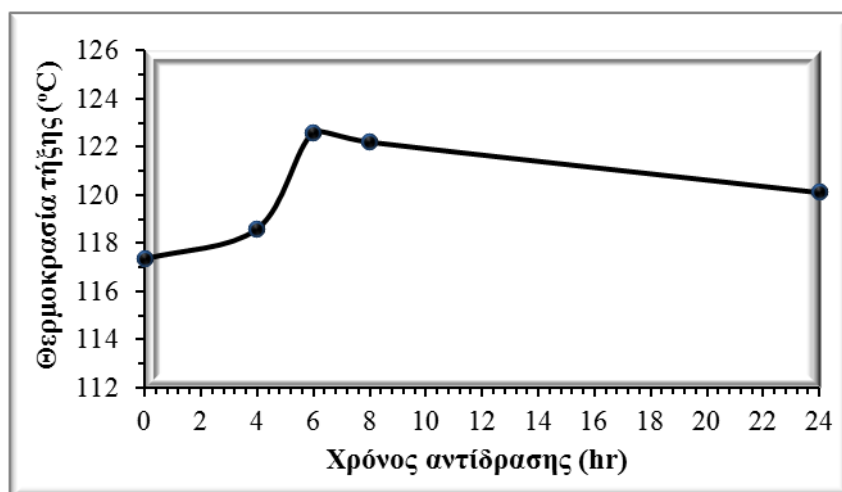
Επιπλέον, τα σημεία τήξης των δειγμάτων, όπως και τα αντίστοιχα δείγματα της του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, παρατηρούνται μετατοπισμένα προς τα δεξιά, δηλαδή το σημείο τήξεως τους αυξήθηκε. Η αύξηση αυτή, είναι έως και  $3^{\circ}\text{C}$ , λίγο μεγαλύτερη από των δειγμάτων του κενού, ενώ παράλληλα αύξηση παρατηρείται και στο  $\chi_{c,1}$  από 2,5% έως και 8%. Στη συνέχεια ακολουθεί πίνακας, όπου αναγράφονται τα πειραματικά αποτελέσματα των δειγμάτων του πειράματος σε μικρο-κλίμακα.



**Πίνακας 4.8:** Πίνακας αποτελεσμάτων της πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά το πείραμα σε μικρο-κλίμακα (DSC).

<i>Δείγμα</i>	$T_{m,1}$ (°C)	$\Delta H_{f,1}$ (J/gr)	$\chi_{c,1}$ %
<i>PBS Foils</i>	117,3 ± 0,5	70,0 ± 11,2	63,6 ± 10,2
<i>PBS Foils 114°C, 4h, isothermal</i>	118.6	72.8	66.2%
<i>PBS Foils 114°C, 6h, isothermal</i>	122.9	79.2	72.0%
<i>PBS Foils 114°C, 8h, isothermal</i>	122.8	73.1	66.5%
<i>PBS Foils 114°C, 24h, isothermal</i>	120.2	76.9	69.9%

Στο διάγραμμα 4.9, παρατηρείται η μεταβολή της  $T_{m,1}$  των δειγμάτων του πειράματος σε μικρο-κλίμακα συναρτήσει του χρόνου κατεργασίας τους. Από το διάγραμμα αυτό, παρατηρείται ότι, η  $T_{m,1}$  αυξάνεται έως ότου ο χρόνος επεξεργασίας του δείγματος είναι 6 ώρες, 122,9°C, ενώ μεγαλύτερη χρόνοι αποδίδουν σε μικρότερες  $T_{m,1}$ , τείνοντας στους 120°C για χρόνο 24 ώρες. Έτσι, συνεπάγεται πως για χρόνους κοντά στις 6 ώρες το δείγμα αποκτά κρυστάλλους με αυξημένη θερμική σταθερότητα.

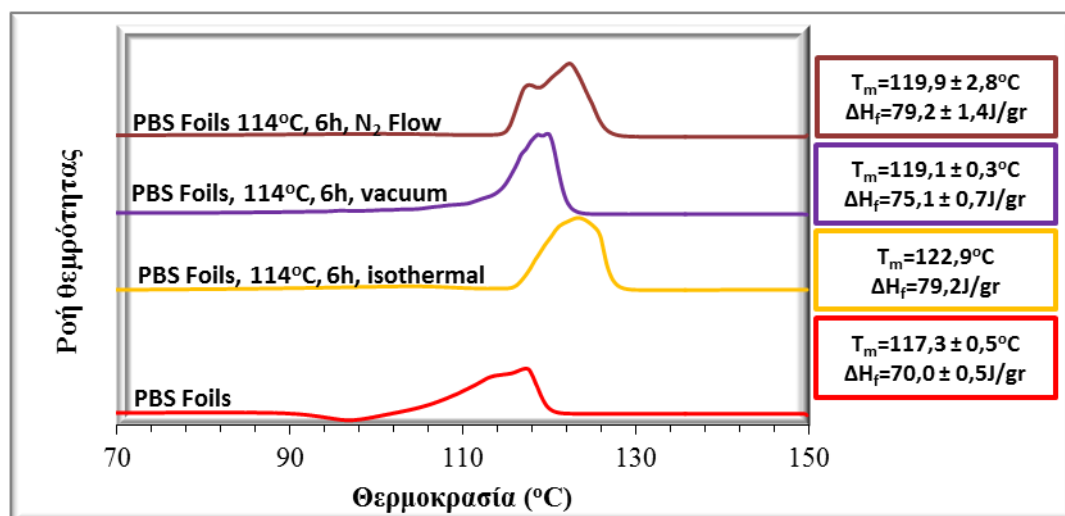


**Διάγραμμα 4.9:** Διάγραμμα μεταβολής του σημείου τήξης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά την θερμική επεξεργασία σε DSC, με παράγοντα μελέτης τον χρόνο επεξεργασίας τους.

Τέλος, για την ακριβή επίδραση στις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων όπου διεξήχθη ο ΠΣΚ σε μικρο- και μακρο-κλίμακα, κατασκευάζονται διάγραμμα με χρόνους διεξαγωγής 6 και 24 ώρες. Επιπλέον, στη παρούσα φάση θα παρουσιαστεί και το θερμογράφημα του δείγματος του αντιδραστήρα σταθερής κλίνη, *PBS Foils 114°C, 6h, N<sub>2</sub> flow*.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα θερμογράφημα των δειγμάτων με 6 ώρες χρόνο αντίδρασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι, αποτελούν τα

δείγμα, στα οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη μετατόπιση του σημείου τήξεως κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σε μικρο- και μακρο-κλίμακα.



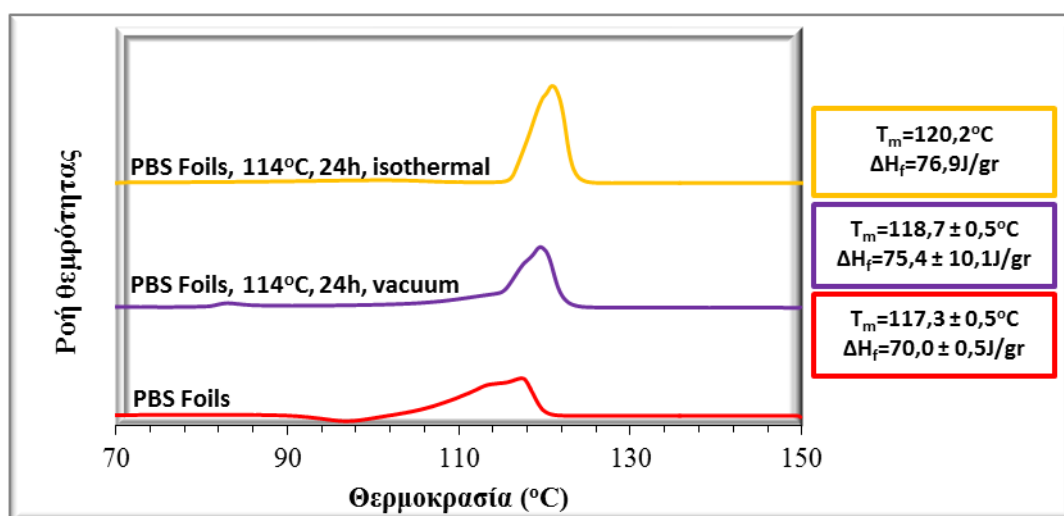
**Διάγραμμα 4.10:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ και την θερμική επεξεργασία τους σε DSC, με χρόνο αντίδρασης 6 ώρες.

Τα πρώτα συμπεράσματα που εξάγονται από το διάγραμμα 4.10 είναι πως, όταν το πείραμα διεξάγεται σε μικρο-κλίμακα παρουσιάζει μεγαλύτερη αύξηση της  $T_{m,1}$ , 5,6°C, σε αντίθεση με την μακρο-κλίμακα, η οποία την αύξησε κατά 1,8°C και 2,6°C, όταν το περιβάλλον του πειράματος ήταν υπό κενό και παρουσία αζώτου, αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη αύξηση της  $T_{m,1}$  κατά την διεξαγωγή του πειράματος σε μικρο-κλίμακα, πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη παροχή του αζώτου, 120m<sup>3</sup>/kgf.h, η οποία μείωσε την αντίσταση διάχυσης των αλυσίδων, βοηθώντας παράλληλα το σχηματισμό κρυστάλλων υψηλής θερμικής σταθερότητας. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, η μακρο-κλίμακα έχει παρόμοια επίδραση στην αύξηση της  $T_{m,1}$  και με τις δύο τεχνικές απομάκρυνσης του παραπροϊόντος.

Εν συνέχεια, μία ακόμα συμπεριφορά που παρατηρείται στα δείγματα είναι πως, η χρήση του αζώτου στη διάταξη αύξησε το  $\chi_{c,1}$  κατά 8%, σε αντίθεση με το κενό, του οποίου η αύξηση ήταν 4,6%. Η αιτία της συμπεριφοράς αυτής, είναι η παροχή αζώτου, η οποία, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση μείωσε την διάχυση του αλυσίδων και ευνόησε την διάταξη τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ωστόσο, η μικρή παροχή του αζώτου της μακρο-κλίμακας, όπως παρατηρείται και στο αντίστοιχο θερμογράφημα, σχημάτισε κρυστάλλους με διαφορετική θερμική σταθερότητα, ενώ κατά την διεξαγωγή του πειράματος με αυξημένη ροή αζώτου το φαινόμενο των πολλαπλών σημείων τήξεως περιορίστηκε. Τέλος, το δείγμα υπό κενό, εμφάνισε την πιο διακριτή κορυφή, ωστόσο δεν εξάλειψε πλήρως το φαινόμενο των πολλαπλών σημείων τήξεως, καθώς εμφανίζονται δύο κορυφές με μικρή θερμοκρασιακή διαφορά.

Τέλος, στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των δειγμάτων με 24 ώρες χρόνου αντίδρασης. Στην περίπτωση των δειγμάτων αυτών παρατηρείται όμοια συμπεριφορά ως προς το σημείο τήξεως και στο  $\chi_c$ , δηλαδή

μεγαλύτερη αύξηση κατά τη διεξαγωγή του πειράματος σε μικρο-κλίμακα, κατά 2,9°C και 6%, αντίστοιχα, σε σχέση με το δείγμα της μακρο-κλίμακας, η οποία ήταν 0,4°C και 4,8%.



**Διάγραμμα 4.11:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ και την θερμική επεξεργασία τους σε DSC, με χρόνο αντίδρασης 24 ώρες.

Τέλος, το δείγμα *PBS Foils, 114°C, 24h, isothermal* παρουσίασε μεγαλύτερη και περισσότερο οξεία κορυφή σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα της μακρο-κλίμακας, ενώ δεν παρατηρείται κορυφή ανόπτωσης.

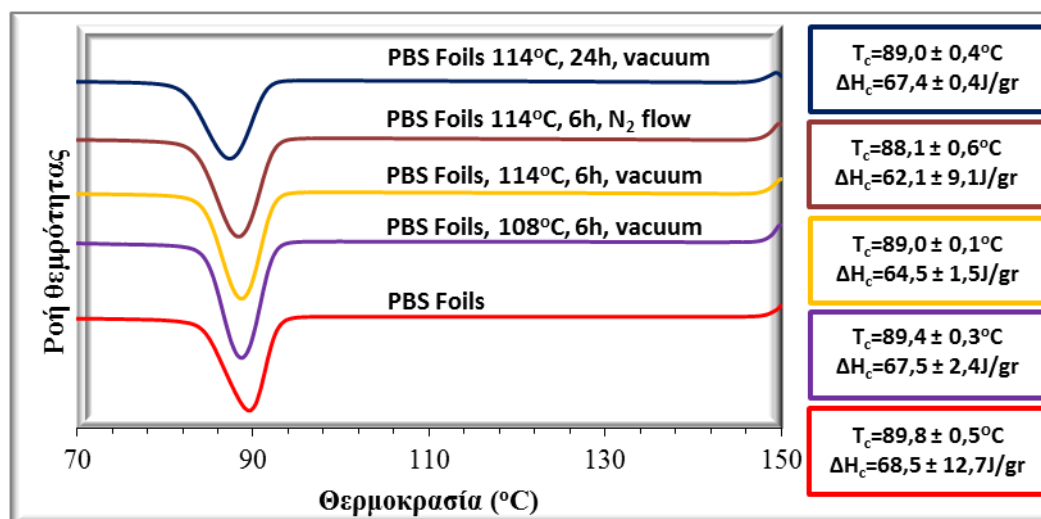
#### 4.5.3 Κύκλος ψύξης, δεύτερη θέρμανση και θερμοκρασία αποικοδόμησης

Στην ενότητα αυτή, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του κύκλου ψύξης, της δεύτερης θέρμανσης καθώς και τα αποτελέσματα από την αναλυτική μέθοδο TGA. Σκοπός της ανάλυσης αυτής, πέραν του να συλλεχθούν οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων, είναι να ερευνηθεί κατά πόσο η μέθοδος ΠΣΚ είναι αντιστρεπτή, το οποίο διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα του κύκλου ψύξης και της δεύτερης θέρμανσης. Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δύο προαναφερθέν κύκλων.

**Πίνακας 4.8:** Πίνακας αποτελεσμάτων του κύκλου ψύξης και της δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Δείγμα	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/gr)	$T_{m,2}$ (°C)	$\Delta H_{f,2}$ (J/gr)	$\chi_{c,2}$ %
<i>PBS Foil</i>	89,8 ± 0,5	68,5 ± 12,7	114,4 ± 0,4	39,5 ± 4,8	35,9 ± 4,4
<i>PBS Foils 108°C, 6h, vacuum</i>	89,4 ± 0,3	67,5 ± 2,4	114,1 ± 0,1	45,4 ± 0,3	41,2 ± 0,3
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	89,0 ± 0,1	64,5 ± 1,5	114,7 ± 0,2	41,3 ± 1,7	37,5 ± 1,5
<i>PBS Foils 114°C, 24h, vacuum</i>	88,1 ± 0,6	62,1 ± 9,1	114,7 ± 0,8	50,3 ± 2,8	45,7 ± 2,5
<i>PBS Foils 114°C, 6h, N2 flow</i>	89,0 ± 0,4	67,4 ± 0,4	114,6 ± 0,1	63,4 ± 0,3	57,6 ± 0,3

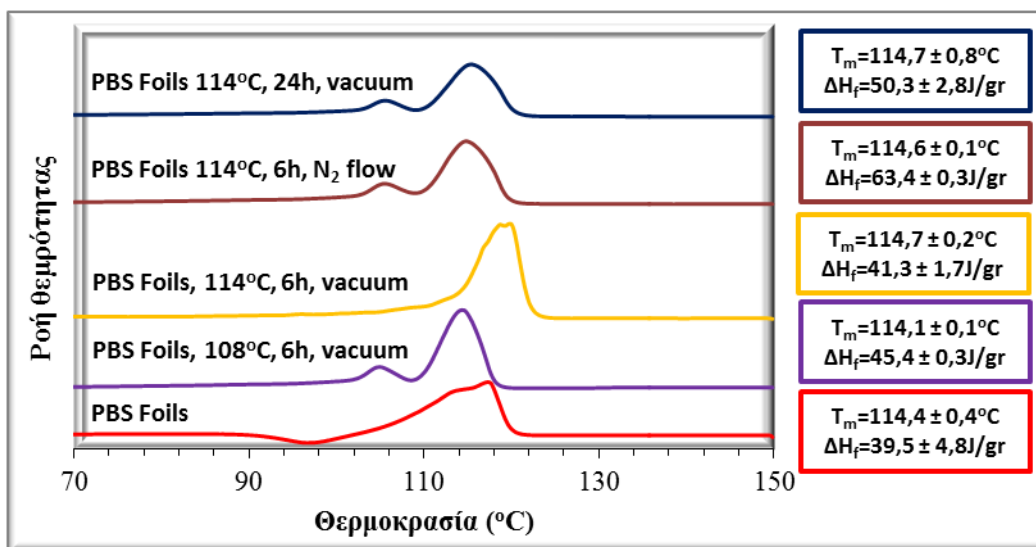
Από τον πίνακα 4.8 παρατηρείται πως, κατά τον κύκλο ψύξης τα δείγματα επανέρχονται στην εγγενή  $T_c$ , 88-90°C, ενώ λίγο μεγαλύτερο εύρος παρουσιάζουν οι  $\Delta H_c$  τους, 62-69J/gr, ωστόσο αυτή η απόκλιση είναι εντός του πειραματικού σφάλματος. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο δεύτερο κύκλο θέρμανσης, δηλαδή οι  $T_{m,2}$  των δειγμάτων επανέρχονται στην εγγενή θερμοκρασία τήξης τους, 114,1-114,7°C, ενώ μεγάλες αποκλίσεις παρουσιάζονται στο  $\chi_{c,2}$  τους, 35,9% έως και 57,6%. Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα με τα θερμογραφήματα του κύκλου ψύξης των δειγμάτων.



**Διάγραμμα 4.12:** Θερμογραφήματα του κύκλου ψύξης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Όσον αφορά τις καμπύλες των θερμογραφημάτων του κύκλου ψύξης τα δείγματα παρουσιάζουν ομοιότητες με μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Μεταβολές, μολαταύτα, παρατηρούνται στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των θερμογραφήματα των δειγμάτων στη δεύτερη θέρμανση των δειγμάτων, διάγραμμα 4.13. Αναλυτικά, τα δείγματα *PBS Foils* και *PBS Foils, 114°C, 6h, vacuum* διατήρησαν τις καμπύλες της πρώτης θέρμανσης τους, ενώ τα δείγματα *PBS Foils, 114°C, 6h, vacuum*, *PBS Foils, 114°C, 6h, vacuum* και *PBS Foils, 114°C, 6h, vacuum* παρουσίασαν ομοιότητες ως προς τις καμπύλες τους, εμφανίζοντας δύο κορυφές στο διάγραμμα, μία μεγάλη σε θερμοκρασιακό εύρος 110 έως 115°C, περίπου και μία μικρότερη στους 96 έως και 110°C, περίπου.

Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως, ο ΠΣΚ των φύλλων PBS είναι μία αντιστρέψιμη μέθοδος ως προς τις θερμικές ιδιότητες του κύκλου ψύξης, ωστόσο στη δεύτερη θέρμανση είναι αντιστρέψιμη ως προς το σημείο τήξης, αλλά όχι ως τις καμπύλες των αντίστοιχων θερμογραφημάτων.



**Διάγραμμα 4.13:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Τέλος, όσον αφορά τα αποτελέσματα της αναλυτικής μεθόδου TGA, παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές στην θερμοκρασία αποικοδόμησης των δειγμάτων, της τάξεως των 2°C, ενώ εξαίρεση αποτελεί το δείγμα *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum*, το οποίο παρουσίασε  $\Delta T_d = 5,5^\circ\text{C}$ , περίπου. Η αύξηση του δείγματος, μπορεί να ειπωθεί πως ήταν αναμενόμενη, καθώς το δείγμα παρουσίασε τις μεγαλύτερες βελτιώσεις των θερμικών ιδιοτήτων, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν. Αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9.

**Πίνακας 4.9:** Πίνακας αποτελεσμάτων της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος *PBS Foils*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Δείγμα	$T_d$ (°C)
<i>PBS Foil</i>	$397,3 \pm 0,5$
<i>PBS Foils 114°C, 6h, vacuum</i>	$412,8 \pm 0,2$
<i>PBS Foils 114°C, 24h, vacuum</i>	$398,2 \pm 1,9$
<i>PBS Foils 114°C, 6h, N<sub>2</sub> flow</i>	$399,7 \pm 0,2$

Κλείνοντας, την ενότητα του μεταπολυμερισμού των φύλλων PBS, συμπεραίνεται πως η μείωση της μιας εκ των τριών διαστάσεων του δείγματος δεν επηρέασε σημαντικά την απόδοση της μεθόδου ΠΣΚ, αυξάνοντας ελάχιστα τα μοριακά βάρη των φύλλων PBS, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε και η μείωσή τους. Ωστόσο, οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων, μετά το πέρας της διεξαγωγής του ΠΣΚ, παρουσίασαν αύξηση του σημείου τήξεως, με μέγιστη τιμή αυτή του δείγματος *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum*. Ακόμα, τα δείγματα εμφάνισαν πολλαπλά σημείων τήξης, τα οποία περιορίστηκαν με την αύξηση της  $T_{SSP}$  και του  $t_{SSP}$ . Η εμφάνισή τους αποδόθηκε στην ανάπτυξη του φαινομένου τήξης-ανακρυστάλλωσης-τήξης κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα.

Επιπροσθέτως, μεγαλύτερες αυξήσεις των θερμικών ιδιοτήτων, με ακόμα μεγαλύτερους περιορισμούς του φαινομένου των πολλαπλών σημείων τήξης εμφάνισαν τα δείγματα, στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία σε DSC. Ακόμα, τα θερμογραφήματα των δειγμάτων του DSC, παρουσίασαν βελτιώσεις και στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καμπυλών τήξης, κατασκευάζοντας ομαλότερες καμπύλες. Έτσι, εξήχθη το συμπέρασμα πως, η αυξημένη παροχή αζώτου ευνοεί την ανάπτυξη ομοιόμορφων κρυστάλλων με αυξημένη θερμική σταθερότητα.

Τέλος, η μέθοδος ΠΣΚ μπορεί να θεωρηθεί ως μία αναστρέψιμη μέθοδος, λόγω της επαναφοράς των δειγμάτων στις εγγενείς τους θερμικές ιδιότητες κατά τον κύκλο ψύξης και τη δεύτερη θέρμανση, ενώ όσο αφορά την θερμοκρασία αποικοδόμησης το δείγμα *PBS Foils 114°C*, δη, *vacuum* παρουσίασε την μεγαλύτερη αύξηση, από 397 στους 413°C, περίπου.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Vouyiouka S., Karakatsani E., Papaspyrides C. Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2005; 30: 10–37.
- [2] Wang X., Zhou J., Li L. Multiple melting behavior of poly (butylenes succinate). *European Polymer Journal*. 2007; 43: 3163-3170.
- [3] Qiu Z., Komurab M., Ikehara T., Nishi T. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer*. 2003; 44: 7781–7785.
- [4] Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer*. 2005; 46: 12081–12092.
- [5] Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Bikiaris D. N. Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007; 208: 1250–1264.
- [6] Yasuniwa M., Satou T. Multiple Melting Behavior of Poly(butylene succinate). I. Thermal Analysis of Melt-Crystallized Samples. *Polymer Physics*. 2002; 40: 2411–2420.
- [7] Yasuniwa M., Tsubakihara S., Satou T., Iura K. Multiple Melting Behavior of Poly(butylene succinate). II. Thermal Analysis of Isothermal Crystallization and Melting Process. *Polymer Physics*. 2005; 43,: 2039–2047.
- [8] Yoo E. S., Im S. S. Melting Behavior of Poly(butylene succinate) during Heating Scan by DSC. *Polymer Physics*. 1999; 37: 1357–1366.

# Κεφάλαιο 5

## ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΗΜΙΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΟΛΥ( ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)-ΠΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥ( ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

Μέχρι στιγμής έχει μελετηθεί ο ΠΣΚ σε δείγματα PBS πετροχημικής προέλευσης. Στην ενότητα αυτή, θα μελετηθεί, για πρώτη φορά, ο ΠΣΚ του PBS, το οποίο παράγεται από ηλεκτρικό οξύ βιολογικής προέλευσης, ενισχύοντας, κατά αυτόν τον τρόπο, τον πράσινο χαρακτήρα της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να εξεταστεί η επίδραση της αντικατάστασης του πετροχημικού ηλεκτρικού οξέος από το αντίστοιχο βιολογικό στην αύξηση των μοριακών βαρών του και των θερμικών ιδιοτήτων του κατά την διεξαγωγή του ΠΣΚ.

Εν συνέχεια ακολουθεί η προκρυστάλλωση διαφόρων δειγμάτων PBS, ώστε να βελτιωθούν οι θερμικές ιδιότητές τους. Αρχικά, μελετάται η προκρυστάλλωση του ημιβιολογικού PBS, στη συνέχεια ακολουθεί η προκρυστάλλωση φύλλων PBS, κατά την οποία μοντελοποιείται η διεργασία και τέλος ακολουθεί η προκρυστάλλωση καταλυτικών δειγμάτων PBS πετροχημικής και ημιβιολογικής προέλευσης.

### 5.1 Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης και προκρυστάλλωση ημιβιολογικού Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα *PBS Bio50%*, με μοριακά βάρη  $\overline{M}_w = 70000\text{gr/mol}$  και  $\overline{M}_n = 37260\text{gr/mol}$  ( $[\eta]=0,77\text{dL/gr}$  και  $[\text{COOH}]=46\text{meq/kg}$ ). Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες του δείγματος παρουσιάζει ένα σημείο τήξεως στους  $115,7^\circ\text{C}$  και βαθμό κρυσταλλικότητας 65%. Κατά τον κύκλο ψύξης και δεύτερη θέρμανση, όπου το δείγμα αποκτά τις εγγενείς θερμικές ιδιότητες του, παρουσίασε μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης στους  $68^\circ\text{C}$  και ένα σημείο τήξης στους  $112^\circ\text{C}$  με βαθμό κρυστάλλωσης 64%, αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.1:** Πίνακας πειραματικών συνθηκών του δείγματος *PBS Bio50%*.

Δείγμα	Δειγματοληψία	$T_{SSP}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m-T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Βαθμός πλήρωσης αντιδραστήρα $w(\text{g})$
<i>PBS Bio50%</i>	Κόκκοι 2.8-3.0 mm	-	-	-
<i>PBS Bio50%, 114°C, 24h, N<sub>2</sub> flow</i>	Κόκκοι 3.0 mm	114	1,7	5,00

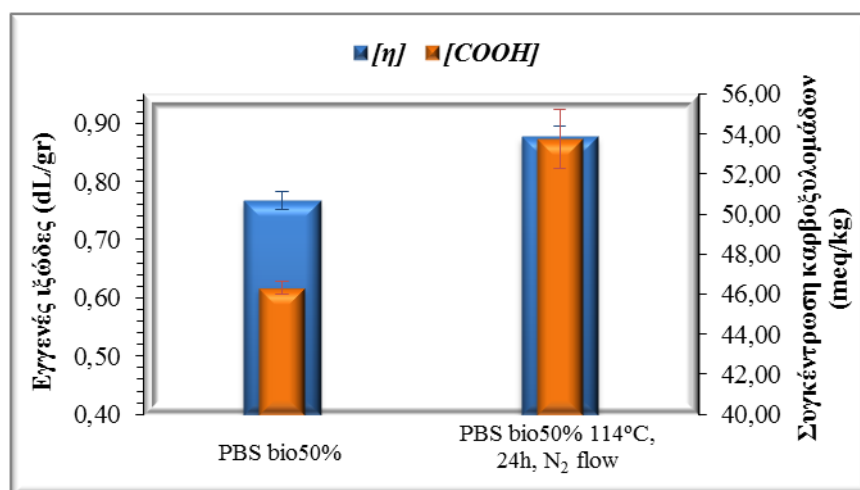


Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, διεξήχθη πείραμα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με συνθήκες διεξαγωγής 114°C, για 24 ώρες παρουσία αζώτου. Αναλυτικότερα, όλες οι συνθήκες του διεξαγωγής του πειράματος και δείγματα που αναλύθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1. Τέλος, η ονομασία των δειγμάτων ακολουθεί τον ίδιο τρόπο κωδικοποίησης με τα δείγματα των φύλλων PBS. Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων τιτλοδότηση αραιού διαλύματος, ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και GPC.

**Πίνακας 5.2:** Πίνακας αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, της τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων και της GPC του δείγματος *PBS Bio50%*, σε συνθήκες ΠΣΚ 114°C, για 24h και παρουσία αζώτου.

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/gr)	$[COOH]$ (meq/kg)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS Bio50%</i>	0,77 ± 0,02	46,33 ± 0,31	70000	37260	1,88
<i>PBS Bio50%</i> , 114°C, 24h, N <sub>2</sub> flow	0,88 ± 0,02	53,75 ± 1,48	60851	27401	2,22

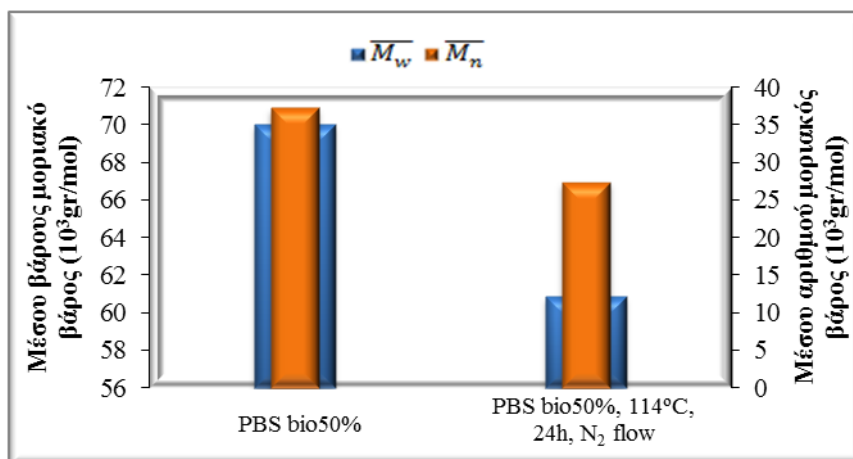
Το ημιβιολογικής προέλευσης PBS κατά το πέρας της διεξαγωγής της μεθόδου ΠΣΚ, παρουσίασε σημαντικά προβλήματα. Το δείγμα είχε υποστεί μερική επίτηξη ορισμένων κόκκων, το οποίο αποδόθηκε κατά κύριο λόγο στην ανομοιογένεια του υλικού, όπως καθίσταται φανερό και από τα θερμογραφήματα DSC, τα οποία θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν στη συνέχεια. Επιπροσθέτως, το *PBS Bio50%* μετά από τη σύνθεσή του δεν καθαρίστηκε από τις ακαθαρσίες που έφερε στο σώμα του. Οι ακαθαρσίες αυτές, είναι ολιγομερή, τα οποία προσδίδουν περίσσεια καρβοξυλομάδων στο δείγμα, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση της επιδεκτικότητας του υλικού σε μεταπολυμερισμό.



**Διάγραμμα 5.1:** Διάγραμμα μεταβολής του εγγενούς ιξώδους και της συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων του δείγματος *PBS Bio50%*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

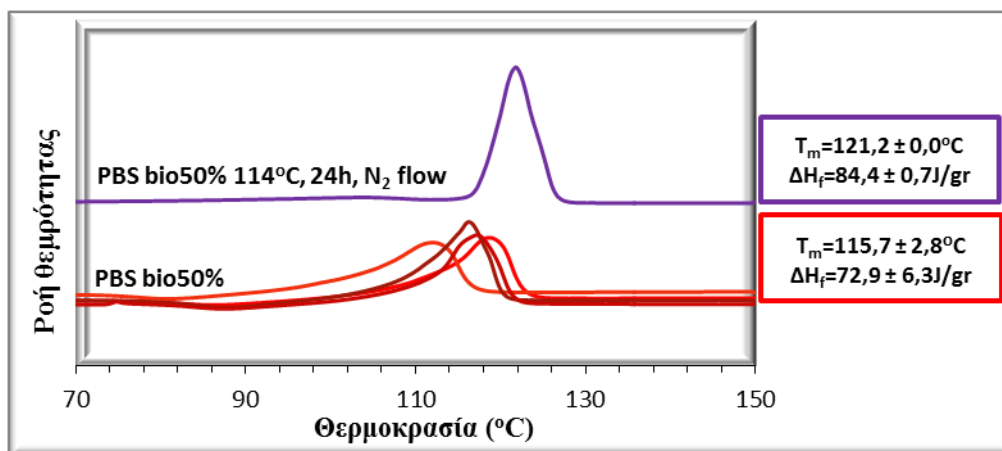
Την μη αποτελεσματική διεξαγωγή του πειράματος επιβεβαιώνουν και οι μεταβολές του  $[\eta]$  και  $[COOH]$ . Μπορεί το  $[\eta]$  να αυξήθηκε στο 0,88dL/gr, 14%, παρ' όλα αυτά παρατηρείται αύξηση και της  $[COOH]$  στο 54meq/kg, κατά 5,6%. Η

αύξηση της  $[COOH]$  υποδηλώνει την αποικοδόμηση του δείγματος, δηλαδή τον ψαλιδισμό των πολυμερικών αλυσίδων του, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της GPC. Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, τα μοριακά βάρη του δείγματος μειώθηκαν αισθητά, κατά 13% για το  $\overline{M}_w$  και 26,5% για το  $\overline{M}_n$ .



**Διάγραμμα 5.2:** Διάγραμμα μεταβολής των μοριακών βαρών του δείγματος *PBS Bio50%*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Η μείωση των μοριακών βαρών, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποδίδεται στη μη ομαλή διεξαγωγή του πειράματος, λόγω της ανομοιομορφίας του υλικού. Στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρώτης θέρμανσης των δειγμάτων προς ανάλυση, όπου γίνεται αντιληπτή η ανομοιομορφία του υλικού ως προς το σημείο τήξεώς του. Όπως είναι διακριτό, το δείγμα *PBS Bio50%*, εμφανίζει διαφορετικές καμπύλες ροής θερμότητας και στις τέσσερις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, ενώ το σημείο τήξης του παρουσιάζει απόκλιση έως και 2,8°C. Το δε θερμοκρασιακό εύρος εμφάνισης της  $T_{m,1}$  του δείγματος κυμαίνεται από 111,5 έως και 118,5°C, περίπου, ενώ το εύρος του  $\chi_{c,1}$  είναι από 60 έως 73%, περίπου.

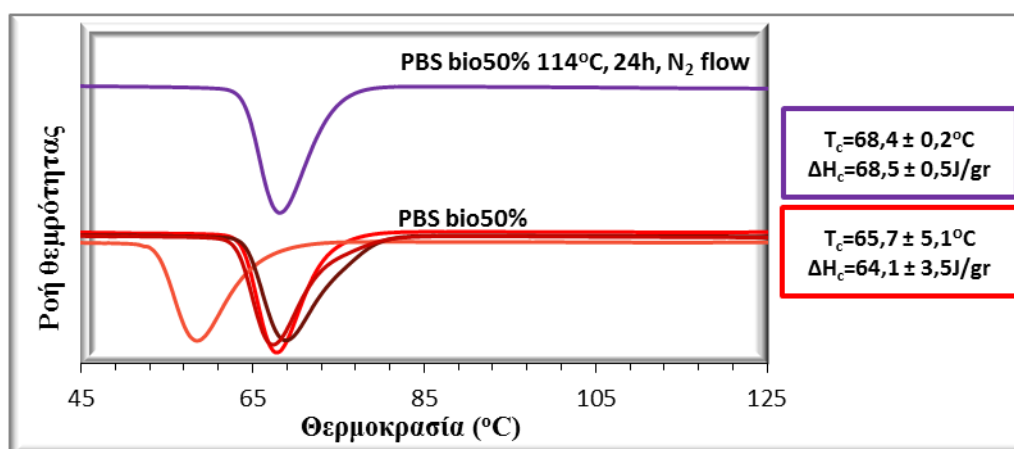


**Διάγραμμα 5.3:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Bio50%*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Η εμφάνιση των διαφορετικών σημείων τήξεως, οδήγησε, πιθανόν, στην επιλογή ενός μη αντιπροσωπευτικού σημείου τήξεως, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την διεξαγωγή του πειράματος σε λανθασμένες συνθήκες. Ως εκ τούτου, με βάση την ανομοιομορφία που παρουσίασε το δείγμα ως προς το σημείο τήξεως του και δεδομένου ότι ο μεταπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε 2-3°C κάτω από το επιλεγμένο σημείο τήξεως του δείγματος, είχε ως αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι με χαμηλή θερμική σταθερότητα να τηχθούν. Αυτό στη συνέχεια οδήγησε στην παρεμπόδιση της κυκλοφορία του αζώτου, με συνέπεια να μην υπάρχει επαρκής απομάκρυνση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Έτσι, αναπτύχθηκαν φαινόμενα αποικοδόμησης των αλύσεων του πολυεστέρα μειώνοντας τα μοριακά βάρη του.

Μολαταύτα, η ανομοιομορφία του υλικού λύνεται με την εφαρμογή της μεθόδου ΠΣΚ, εξαλείφοντας τους κρυστάλλους χαμηλότερης θερμικής σταθερότητας. Το σημείο τήξης του πολυμερούς αυξήθηκε από τους 115,7 στους 121°C, ενώ  $\chi_{c,1}$  από 66% σε 74%. Έτσι, μπορεί το δείγμα να παρουσίασε αποικοδόμηση κατά το μεταπολυμερισμό του, παρ' όλα αυτά παρατηρήθηκε αύξηση των θερμικών ιδιοτήτων του.

Από τα διάγραμμα 5.4 και 5.5 εξάγεται το συμπέρασμα ότι, πιθανόν, η ανομοιομορφία των κρυστάλλων του δείγματος είναι χαρακτηριστικό του δείγματος, αφού κατά το κύκλο ψύξης και το δεύτερο κύκλο θέρμανσης του εμφάνισε μεγάλες αποκλίσεις στις θερμοκρασίες  $T_c$  και  $T_{m,2}$ .

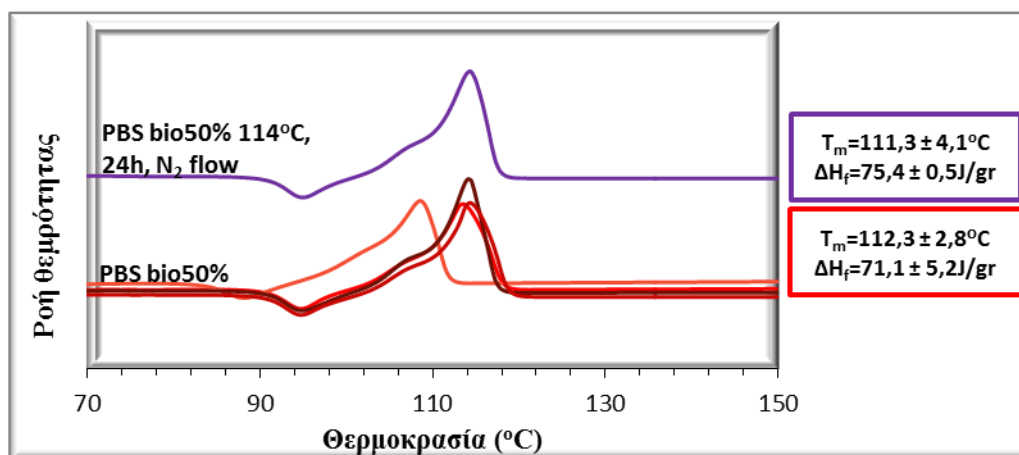


**Διάγραμμα 5.5:** Θερμογραφήματα του κύκλου ψύξης του δείγματος PBS Bio50%, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

Αναλυτικά, η  $T_c$  του προπολυμερές κυμαίνεται ανάμεσα στους 62 έως και 69°C, περίπου, ενώ η  $\Delta H_c$  είναι ανάμεσα στα 61 έως και 69 J/gr, περίπου. Για το δείγματα, στο οποίο διεξήχθη μεταπολυμερισμός, τα θερμικά του μεγέθη επέστρεψαν στα εγγενή του χαρακτηριστικά και μάλιστα εμφάνισαν μικρότερες αποκλίσεις, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

Όσον αφορά τον δεύτερο κύκλο τήξης, το προπολυμερές, αρχικά, εμφανίζει ένα εξώθερμο φαινόμενο, το οποίο σύμφωνα με τους Wang et. al. [2], αποτελεί μία

κορυφή ανακρυστάλλωσης, ενώ όμοια γεωμετρία παρατηρείται σε όλες τις κορυφές τήξης του δείγματος αναφοράς. Η  $T_{m,2}$  κυμαίνεται περίπου στους  $113,5^{\circ}\text{C}$ , ωστόσο παρατηρήθηκαν και χαμηλότερες τιμές, όπως αυτή των  $108^{\circ}\text{C}$ . Μεγάλο εύρος τιμών εμφάνισε και ο  $\chi_{c,2}$ , ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 59% έως και 70%.



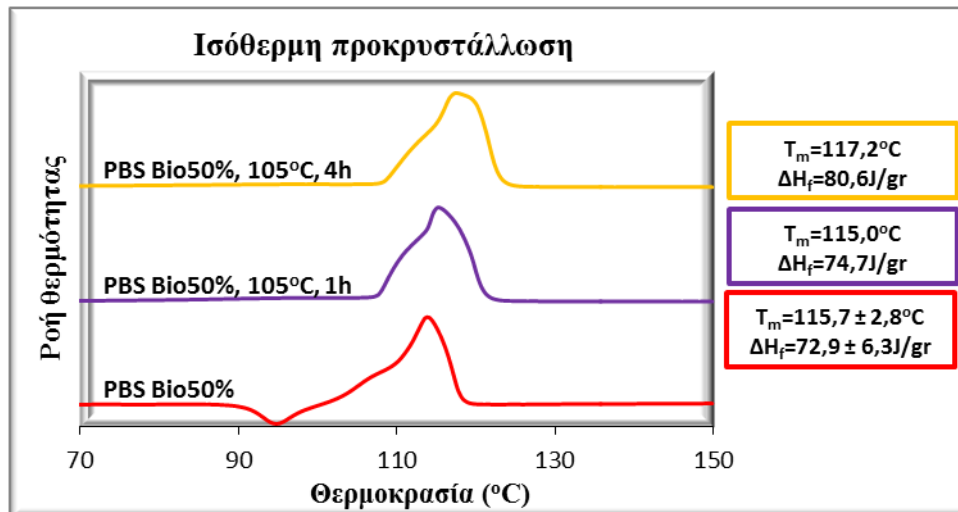
**Διάγραμμα 5.5:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS Bio50%*, πριν και μετά τον ΠΣΚ.

→ Προκρυστάλλωσης του ημιβιολογικού Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Η αναβάθμιση των θερμικών ιδιοτήτων που παρουσίασε το δείγμα *PBS bio50% 114°C, 24h, N<sub>2</sub> flow*, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός δεύτερου σταδίου, το οποίο θα προηγείται του μεταπολυμερισμού, της προκρυστάλλωσης. Το στάδιο αυτό, θα παρεμβάλλεται πριν από το κυρίως στάδιο του ΠΣΚ, έχοντας ως στόχο την μετατόπιση την αναβάθμιση των θερμικών ιδιοτήτων του προπολυμερούς, εξαλείφοντας τυχόν ανομοιομορφίες στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έπειτα, θα ακολουθεί ο ΠΣΚ του αναβαθμισμένου πολυμερούς, χωρίς την εμφάνιση της μερικής επίτηξης κόκκων.

Το πείραμα που ακολουθεί διεξήχθη στους  $105^{\circ}\text{C}$ , με παροχή αζώτου  $120\text{m}^3/\text{kgr.h}$  για 1 και 4 ώρες θερμική επεξεργασία. Τα πρώτα συμπεράσματα, τα οποία εξάγονται από τα θερμογραφήματα των δειγμάτων προκρυστάλλωσης, διάγραμμα 5.6, είναι πως τα δείγματα δεν εμφανίζουν φαινόμενα αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων, παρουσιάζοντας ομαλότερες καμπύλες και αυξήσεις στη θερμοκρασία και την ενθαλπία τήξεως.

Αναλυτικά, τα δείγματα αύξησαν τη θερμοκρασία τήξεως κατά 3 και  $5^{\circ}\text{C}$ , όταν αυτά υποβλήθηκαν στη μέθοδο της προκρυστάλλωσης για 1 και 4 ώρες, αντίστοιχα. Επιπλέον, για τους ίδιους χρόνους επεξεργασίας ο αντίστοιχος  $\chi_c$  αυξήθηκε κατά 3% και 8,6%, περίπου. Τέλος, μείωση παρατηρήθηκε και στο θερμοκρασιακό εύρος της καμπύλης τήξης των κρυσταλλικών.



Διάγραμμα 5.6: Θερμογράφημα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS Bio50%*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Ακόμα, τα δείγματα παρουσίασαν μικρότερη θερμική αναβάθμιση σε σχέση με την αντίστοιχη που επετεύχθη από τον ΠΣΚ. Η μειωμένη αναβάθμιση, μπορεί να αποδοθεί στην διεξαγωγή της προκρυστάλλωσης σε μη βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας. Όπως θα παρατηρηθεί και στην ενότητα 5.2, οι συνθήκες διεξαγωγής της προκρυστάλλωσης έχουν καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη της αναβάθμισης των κρυστάλλων του πολυμερούς, καθώς και στην γεωμετρία της καμπύλης.

Κλείνοντας, την ενότητα 5.1, το δείγμα *PBS Bio50%* παρουσιάζει ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών με διαφορετική θερμική σταθερότητα, η οποία παρεμπόδισε την ομαλή διεξαγωγή του ΠΣΚ. Η ανομοιομορφία του δείγματος εξαλείφεται μέσω του ΠΣΚ και της προκρυστάλλωσης, αναβαθμίζοντας ικανοποιητικά τις θερμικές ιδιότητες και τις κρυσταλλικές περιοχές του. Με βάση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν, συμπεραίνεται ότι, η διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού μπορεί να υλοποιηθεί σε δύο στάδια. Στο πρώτο θα αναβαθμίζεται το δείγμα και στο δεύτερο θα διεξάγεται ο μεταπολυμερισμός του σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, χωρίς την εμφάνιση των προβλημάτων της μερικής επίτηξης.

## 5.2 Εφαρμογή της μεθόδου προκρυστάλλωσης στο Πολυ(Ηλεκτρικό Βουτυλεστέρα)

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η μέθοδος της προκρυστάλλωσης θα έχει καθοριστικό ρόλο για το μέλλον των πειραμάτων. Σκοπός της προκρυστάλλωσης είναι να αναβαθμιστεί η ποιότητα των κρυστάλλων του προπολυμερούς, ώστε να μπορεί να διεξαχθεί η μέθοδος ΠΣΚ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, χωρίς όμως την εμφάνιση των προβλημάτων της μερικής επίτηξης των κόκκων του. Η επίτευξη της αύξησης της θερμοκρασίας κατά την διεξαγωγή του ΠΣΚ, έχει ως αποτέλεσμα, από θερμοδυναμικής άποψης, την αύξηση της κινητικότητας των ελεύθερων άκρων ομάδων του πολυεστέρα, αυξάνοντας την αποδοτικότητα της εστεροποίησης. Εκτός αυτού, η μέθοδος της προκρυστάλλωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξεχωριστά ως μία μέθοδος αναβάθμισης της πολυμερικής

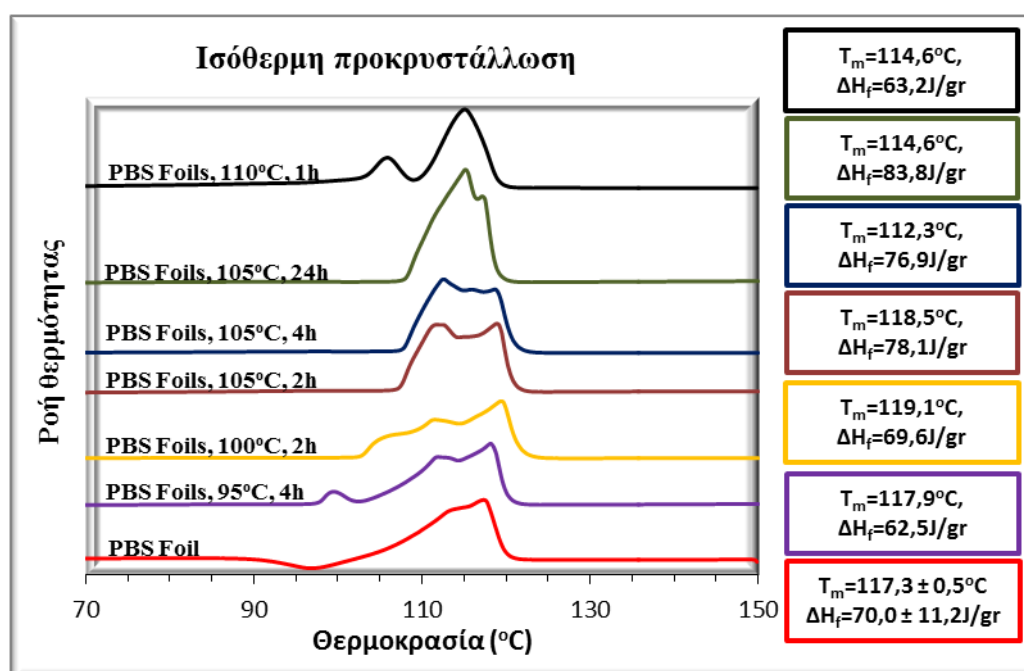
μήτρας, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, στην οποία θα χρησιμοποιηθεί.

Για την μοντελοποίηση της μεθόδου της προκρυστάλλωσης χρησιμοποιήθηκαν φύλλα PBS, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν και πειράματα σε δείγματα, τα οποία φέρουν αντιοξειδωτικά πρόσθετα ή επιμηκυντή αλύσου.

### 5.2.1 Προκρυστάλλωση φύλλων Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

Το δείγμα *PBS Foils*, χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της προκρυστάλλωσης. Για την διεξαγωγή του πειράματος επιλέχθηκαν θερμοκρασίες από 95 έως 110°C, με βήμα αύξησης 5°C. Ο χρόνος επεξεργασίας των δειγμάτων μεταβλήθηκε ανάλογα με τις θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Από το διάγραμμα των θερμογραφημάτων των δειγμάτων *PBS Foils*, παρατηρείται η αισθητή εξάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου επεξεργασίας των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία επεξεργασίας επηρεάζει σημαντικά τη βελτίωση της ποιότητας των ενδόθερων καμπυλών των δειγμάτων και προσδίδει στο πολυμερές την εγγενή θερμοκρασία τήξης του, ενώ ο χρόνος κατεργασίας μειώνει κυρίως τα πολλαπλά σημεία τήξεως του δείγματος και αυξάνει το βαθμό κρυσταλλικότητας.



Διάγραμμα 5.7: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος PBS Foils, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Αρχικά, παρατηρείται πως σε απομακρυσμένες θερμοκρασίες επεξεργασίας από το σημείο τήξεως, δηλαδή στους 95 και 100°C, εμφανίζει μικρή βελτίωση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Το θερμοκρασιακό εύρος εμφάνισης του ενδόθερου φαινομένου παραμένει μεγάλο, 94-114°C, ενώ παράλληλα παρουσίασε πολλαπλά σημεία τήξεως σε όλο το εύρος εμφάνισής του, τα οποία

αποδίδονται στη τήξη των μικρότερων σχηματισμένων κρυστάλλων του δείγματος. Τέλος, η  $T_{m,1}$  μετατοπίζεται το πολύ έως  $2^{\circ}\text{C}$ , όταν η θερμοκρασία επεξεργασίας γίνει  $100^{\circ}\text{C}$ , ενώ ο  $\chi_{c,1}$  μειώνεται ελάχιστα.

Αυξάνοντας ακόμα την θερμοκρασία επεξεργασίας παρατηρείται μεγαλύτερη βελτίωση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της ενδόθερμης καμπύλης, μειώνοντας το εύρος εμφάνισης του φαινομένου, το νέο σημείο τήξεως είναι από  $98-114^{\circ}\text{C}$ , περίπου και τα πολλαπλά σημεία τήξεως του δείγματος. Από το σχόλιο αυτό συμπεραίνεται ότι, οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες κατεργασίας ευνόησε την ανάπτυξη κρυστάλλων με υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Αναλυτικότερα, το δείγμα το οποίο επεξεργάστηκε στους  $105^{\circ}\text{C}$ , σε μικρούς χρόνους επεξεργασίας ευνόησε την δημιουργία πολλαπλών σημείων τήξης, αυξάνοντας αρχικά τη  $T_{m,1}$  στους  $118,5^{\circ}\text{C}$  για 2 ώρες επεξεργασίας και στους  $112,3^{\circ}\text{C}$  για 4 ώρες επεξεργασίας. Η μείωση της  $T_{m,1}$  προήλθε διότι, όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια το δείγμα κατά την εκτενέστερη κατεργασία του αποκτά το εγγενές σημείο τήξης του. Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάστηκε στο  $\chi_{c,1}$ , ο οποίος αρχικά αυξήθηκε στο 70% και εν τέλει μειώνεται ελάχιστα, κατά 0,1%. Ωστόσο, όταν το δείγμα επεξεργάζεται θερμικά για 24 ώρες, το δείγμα παρουσιάζει αισθητή μείωση των πολλαπλών σημείων, των οποίων η διαφορά είναι πολύ μικρή. Το νέο  $T_{m,1}$  είναι όμοιο με το εγγενές σημείο τήξης του,  $114,6^{\circ}\text{C}$ , βλέπε πίνακα 4.8, ενώ ο  $\chi_{c,1}$  είναι 75%. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στον αυξημένο χρόνο κατεργασίας του δείγματος, δίνοντας τον απαραίτητο χρόνο ώστε να διαταχθούν και να σχηματίσουν κρυστάλλους όμοια θερμικής σταθερότητας.

Τέλος, όταν η θερμοκρασία επεξεργασίας του δείγματος είναι  $110^{\circ}\text{C}$ , το δείγμα παρουσίασε και σε αυτήν την περίπτωση το εγγενές σημείο τήξεως του,  $114,6^{\circ}\text{C}$  και έναν  $\chi_{c,1}$  στο 57%. Ωστόσο, το δείγμα παρουσίασε μία δεύτερη καμπύλη ενδόθερμου φαινομένου, στους  $100-105^{\circ}\text{C}$ , η οποία προέρχεται από τον σχηματισμό κρυστάλλων με χαμηλότερη θερμική σταθερότητα. Ο σχηματισμός των κρυστάλλων αυτών, πιθανόν να προέρχεται από τον περιορισμένο χρόνο επεξεργασίας του δείγματος, 1 ώρα.

Κλείνοντας την ενότητα, 5.2.1, πρέπει να αναφερθεί πως, οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας των δειγμάτων επιλέχθηκαν οι  $110^{\circ}\text{C}$  και μία ώρα θερμικής κατεργασίας, για λόγους οικονομικούς και επειδή το δείγμα παρουσίασε ικανοποιητική βελτίωση της ποιότητας των κρυστάλλων του.

### **5.2.2 Προκρυστάλλωση Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα) πετροχημικής προέλευσης με πρόσθετο**

Στην ενότητα αυτή, μελετάται η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων PBS πετροχημικής προέλευσης, με πρόσθετα. Η επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιείται στους  $110^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα παρουσία αζώτου. Επιπλέον, για τη ταυτοποίηση της αντιστρεπτότητας της μεθόδου, πραγματοποιείται και δεύτερη

θέρμανση του προϊόντος της προκρυστάλλωσης και του παρθένου, μέσω του οποίου τα δείγματα συγκρίνονται και παρατηρούνται τυχόν μεταβολές. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα δείγματα που θα μελετηθούν, τα πρόσθετα, τα οποία εισήχθησαν στην πολυμερική μήτρα τους καθώς και τα μοριακά βάρη τους.

**Πίνακας 5.3:** Πίνακας καταλυτικών δειγμάτων πετροχημικής προέλευσης, το είδος των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν και τα μοριακά βάρη τους.

<i>Δείγμα</i>	<i>Πρόσθετο</i>	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS 13009</i>	-	11287	58937	2,05
<i>PBS 13100</i>	Irgafos 168	74126	44636	1,66
<i>PBS 13112</i>	Irganox B1171	86572	48311	1,79
<i>PBS 13122</i>	Joncryl	120798	77457	1,56

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στα καταλυτικά δείγματα πετροχημικής προέλευσης είναι τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα Irgafos 168 και Irganox B1171 και ο επιμηκυντής αλύσου Joncryl. Το δείγμα, το οποίο δεν έχει πρόσθετο, *PBS 13009*, αποτελεί το δείγμα αναφοράς των καταλυτικών δειγμάτων.

Τα δείγματα όπως αναφέρθηκε και στις ενότητες 3.1.1.1 και 3.1.1.2, συντέθηκαν μέσω της μεθόδου της πολυσυμπύκνωσης και από τον πίνακα 5.3 παρατηρείται, ήδη, η επίδραση των προσθέτων. Το δείγμα αναφοράς παρουσιάζει ένα  $\overline{M}_w$  11287gr/mol και το  $\overline{M}_n$  58937gr/mol, ενώ των καταλυτικών δειγμάτων κυμαίνεται από 74126 έως 120798gr/mol και 44636 έως 77457gr/mol, αντίστοιχα.

### 5.2.2.1 Δείγμα PBS 13009

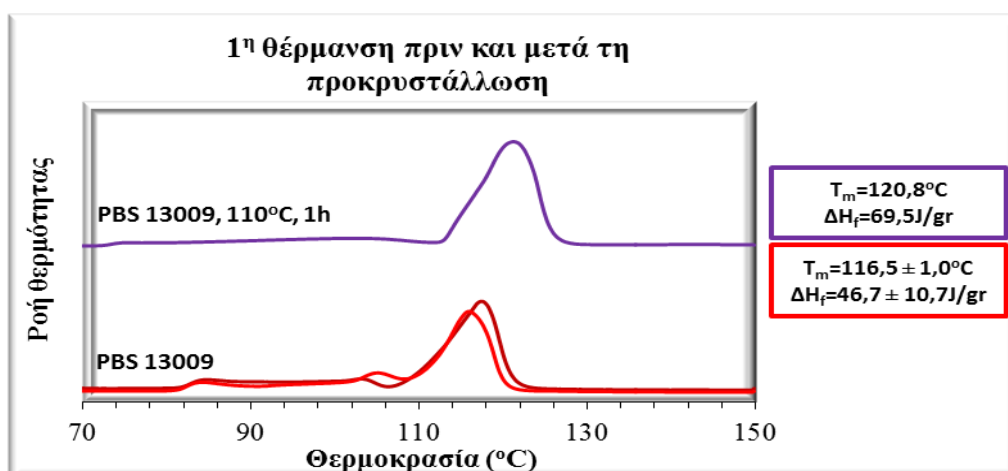
Το δείγμα *PBS 13009*, αποτελεί το δείγμα αναφοράς των δειγμάτων πετροχημικής προέλευσης με πρόσθετο. Με βάση το δείγμα αυτό, είναι δυνατόν να μελετηθούν τυχόν μεταβολές ροής θέρμανσης των καταλυτικών δειγμάτων, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από την ενσωμάτωση των αντίστοιχων προσθέτων.

Κατά την πρώτη θέρμανση του δείγματος από τη συσκευή DSC, παρατηρείται η επίδραση της προκρυστάλλωσης στο δείγμα. Το δείγμα μετά την προκρυστάλλωση, καμπύλη με μωβ απόχρωση, παρουσιάζει εντυπωσιακή αύξηση του σημείου τήξης από τους 116 στους 120,8°C. Επίσης, ο  $\chi_{c,1}$  αυξάνεται κατά 21%, δηλαδή αύξηση από το 42% στο 63% και εξαλείφονται οι μικρότερες κορυφές τήξης, λόγω του σχηματισμού κρυστάλλων μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας.

Επιπλέον, πριν την εφαρμογή της μεθόδου, καμπύλη με την κόκκινη απόχρωση, το δείγμα παρουσίασε μία μικρή ανομοιομορφία ως προς τη  $T_{m,1}$  και τον  $\chi_{c,1}$ , καθώς επίσης μικρές ανομοιομορφίες παρατηρούνται και στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καμπύλης του ενδόθερμου φαινομένου της τήξης. Οι ανομοιομορφίες, όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα της δεύτερης θέρμανσης προέρχονται από τις

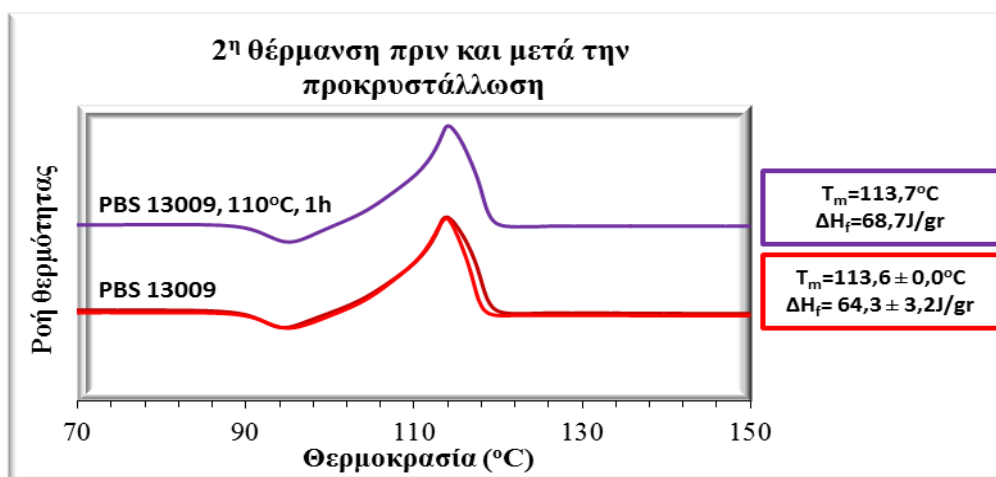


συνθήκες σύνθεσης του δείγματος, μιας και το δείγμα επανέρχεται στα εγγενή του χαρακτηριστικά με μικρές αποκλίσεις. Τέλος το δείγμα εμφανίζει μία κορυφή ανόπτησης σε θερμοκρασιακό εύρος 76 έως 78°C, αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων του και το φαινόμενο της τήξης-ανακρυστάλλωσης-επίτηξης, σε θερμοκρασιακό εύρος 96 έως 98°C.



**Διάγραμμα 5.8:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13009*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Όσον αφορά τη δεύτερη θέρμανση του δείγματος πριν και μετά την θερμική επεξεργασία του, η  $T_{m,2}$  επανέρχεται στους 113,6°C, ο  $\chi_{c,2}$  στο 58%, περίπου, ενώ οι τυχόν αποκλίσεις είναι εντός του πειραματικού σφάλματος. Ακόμα, η καμπύλη της ροής θερμότητας και των δύο δειγμάτων εμφανίζουν ομοιότητες, εξάγοντας το συμπέρασμα ότι η μέθοδος της προκρυστάλλωσης είναι μία αντιστρεπτή μέθοδος για το δείγμα *PBS 13009*.



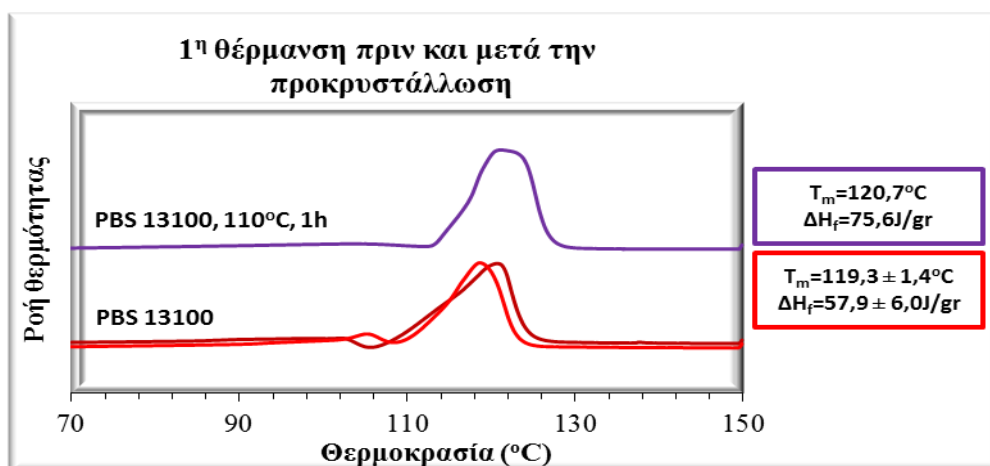
**Διάγραμμα 5.9:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13009*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Τέλος, η εμφάνιση των κρυστάλλων με χαμηλή θερμική σταθερότητα, οι οποίοι αναδιοργανώνονται κατά τη θερμική σάρωση του DSC, είναι χαρακτηριστικό του

δείγματος, ενώ παρατηρείται αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της εμφάνισης του ενδόθερμου φαινομένου της τήξης, περίπου 94-118°C.

### 5.2.2.2 Δείγμα PBS 13100

Το δείγμα *PBS 13100* αποτελείται από την πολυμερική μήτρα PBS, με μοριακά βάρη  $\overline{M}_w$  74126gr/mol και  $\overline{M}_n$  44636gr/mol και το πρόσθετο Irgafos 168. Το δείγμα αυτό, πριν τη προκρυστάλλωση του, εμφανίζει αύξηση της  $T_{m,1}$ , κατά 1°C, περίπου, σε σχέση με το καταλυτικό δείγμα αναφοράς του, ενώ μεγαλύτερη επίδραση εμφάνισε στο  $\chi_{c,1}$ , κατά 16%.

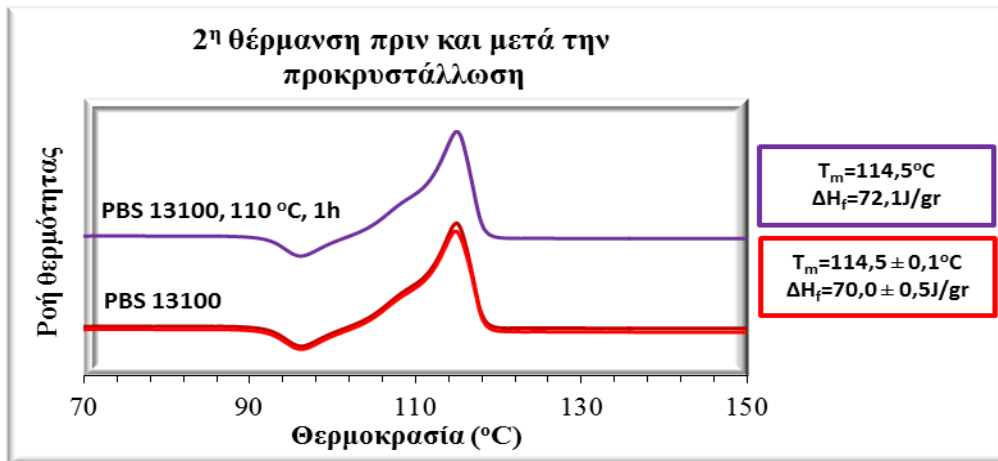


Διάγραμμα 5.10: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13100*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Επιπλέον, το δείγμα *PBS 13100, 110°C, 1h*, σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς του *PBS 13009*, παρουσιάζει όμοιο σημείο τήξης, 120,7°C, ενώ λίγο μεγαλύτερη αύξηση ήταν του  $\chi_{c,1}$  του καταλυτικού δείγματος. Τέλος, διαφορά εμφανίζεται στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καμπύλης των θερμογραφημάτων τους, με το καταλυτικό δείγμα να παρουσιάζει λιγότερο οξεία κορυφή σε σχέση με το αντίστοιχο μη καταλυτικό δείγμα, η οποία, πιθανόν, να οφείλεται στην εισαγωγή του προσθέτου.

Όσον αφορά το δείγμα, το οποίο δεν επεξεργάστηκε εμφάνισε υψηλότερη  $T_{m,1}$  και μεγαλύτερο  $\chi_{c,1}$ , σε σχέση με το αντίστοιχο μη καταλυτικό δείγμα *PBS 13009*. Η αυξήσεις αυτές είναι της τάξης των 3°C και 10%. Επιπροσθέτως, το καταλυτικό δείγμα παρουσιάζει εξάλειψη της κορυφής απόπτωσης, ενώ τα φαινόμενα της αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων και της τήξης-ανακρυστάλλωσης-επίτηξης δεν επηρεάστηκαν από την εισαγωγή του προσθέτου.

Ωστόσο, από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την πρώτη θέρμανση των καταλυτικών δειγμάτων, το πρόσθετο Irgafos 168 δεν επηρέασε το κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς αύξησε το  $\chi_{c,1}$ , ευνοώντας την ανάπτυξη μεγαλύτερων κρυστάλλων.



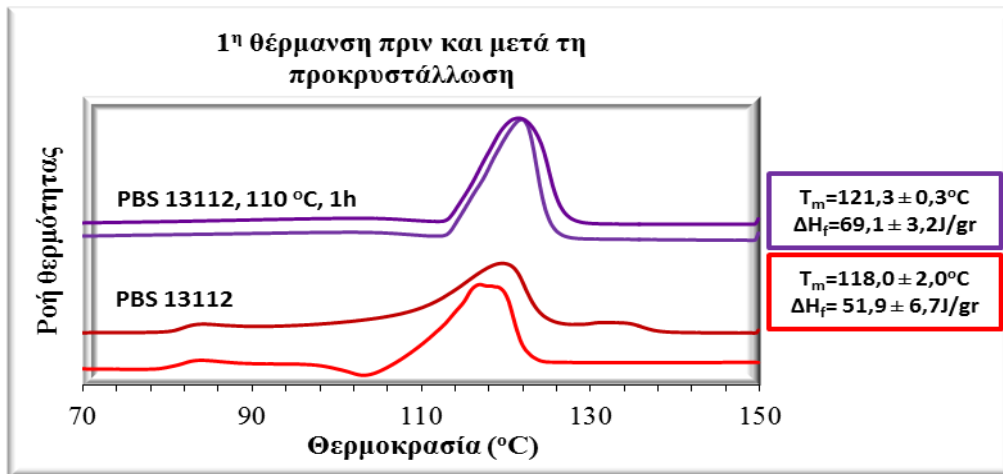
**Διάγραμμα 5.11:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13100*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Κλείνοντας, τα καταλυτικά δείγματα επανέρχονται στα εγγενή γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καμπυλών εμφάνισης των ενδόθερων φαινομένων τους, τα οποία παρουσίασαν και τα μη καταλυτικά. Βέβαια, μικρή ανομοιομορφία παρουσιάζεται ως προς τη  $T_{m,2}$  και το  $\chi_{c,2}$ , τα οποία είναι ελαφρός αυξημένα κατά  $1^\circ\text{C}$  και 5% περίπου, σε σχέση με τα αντίστοιχα των μη καταλυτικών. Η διαφορά των εγγενών χαρακτηριστικών των δειγμάτων πιθανών να προέρχεται από την εισαγωγή του προσθέτου καθώς και από την αύξηση των μοριακών βαρών που επιτεύχθηκαν κατά την εισαγωγή του.

### 5.2.2.3 Δείγμα PBS 13112

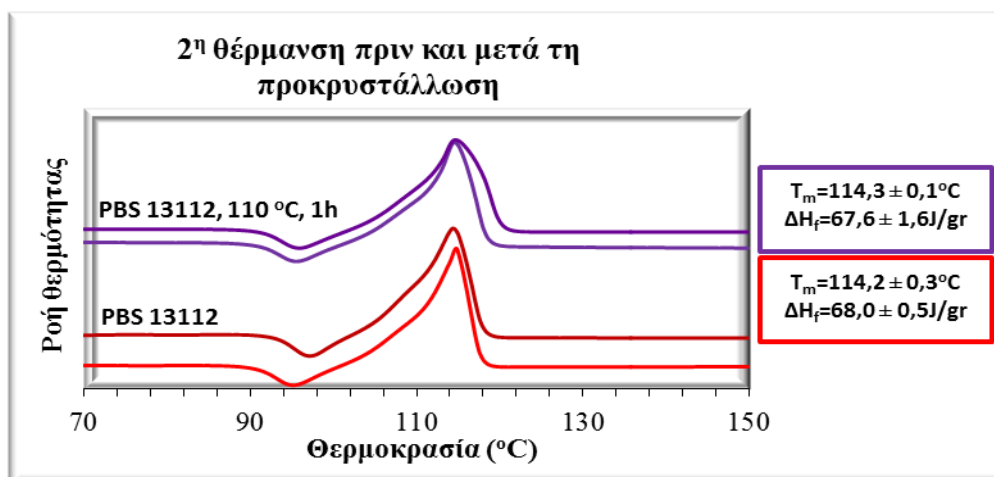
Το δείγμα *PBS 13112* ( $\overline{M}_w$  86572gr/mol και  $\overline{M}_n$  48311gr/mol), στο οποίο εισήχθη το πρόσθετο Irganox B1171, παρουσίασε όμοια συμπεριφορά με το αντίστοιχο δείγμα *PBS 13100*. Έτσι, το καταλυτικό δείγμα, το οποίο δεν επεξεργάστηκε εμφάνισε μία  $T_{m,1}$  στους  $118^\circ\text{C}$  και έναν  $\chi_{c,1}$  46%. Μεγαλύτερες τιμές στα αντίστοιχα μεγέθη παρουσίασε το δείγμα μετά την θερμική κατεργασία του, οι οποίες είναι οι εξής,  $121,3^\circ\text{C}$  και 62%.

Ωστόσο, μορφολογικά παρατηρείται ότι, η προσθήκη του Irganox B1171 μετά τη επεξεργασία του δείγματος απέδωσε περισσότερο οξεία κορυφή τήξης σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα, στο οποίο εισήχθη το Irgafos 168. Τέλος, το δείγμα πριν την θερμική επεξεργασία εμφανίζει αισθητές ανομοιομορφίες ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καμπυλών του θερμογραφήματος, αυξάνοντας και το θερμοκρασιακό εύρος της εμφάνισης του ενδόθερου φαινομένου. Η μη αναμενόμενη συμπεριφορά του δείγματος μπορεί να προέρχεται από την εισαγωγή του προσθέτου ή από της συνθήκες παρασκευής του.



**Διάγραμμα 5.12:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13112*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Τέλος, το δείγμα κατά την δεύτερη θέρμανση συμπεριφέρθηκε όπως και το προηγούμενο καταλυτικό δείγμα. Έτσι, απέκτησε μία νέα  $T_{m,2}$  στους  $114,3^\circ\text{C}$  και ένα  $\chi_{c,2}$  στο  $61,5\%$ . Ως εκ τούτου και σε αυτήν την περίπτωση, η προσθήκη του αντιοξειδωτικού Irganox B1171, αύξησε τα εγγενή χαρακτηριστικά του δείγματος.

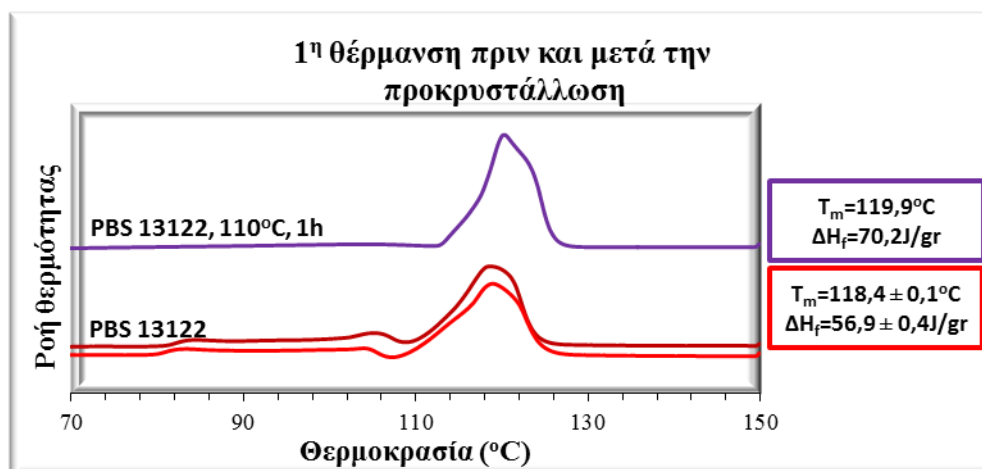


**Διάγραμμα 5.13:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13112*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

#### 5.2.2.4 Δείγμα PBS 13122

Το δείγμα *PBS 13122* ( $\overline{M}_w$  120798gr/mol και  $\overline{M}_n$  77457gr/mol), είναι το δείγμα στο οποίο ενσωματώθηκε ο επιμηκυντή αλύσου Joncryl. Το πρόσθετο αυτό, χαρακτηρίζεται από διαφορετική δράση σε σχέση με τα προηγούμενα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν. Ωστόσο, η επίδραση στην  $T_{m,1}$  και στον  $\chi_{c,1}$  ήταν όμοια με αυτή των αντιοξειδωτικών προσθέτων. Τα δείγματα πριν και μετά την κατεργασία τους παρουσίασαν  $T_{m,1}$  στους  $118,4$  και  $119,9^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα και  $\chi_{c,1}$   $51,5\%$  και  $63,5\%$ . Τέλος, παρατηρούνται μεταβολές στη γεωμετρία της καμπύλης του ενδόθερμου

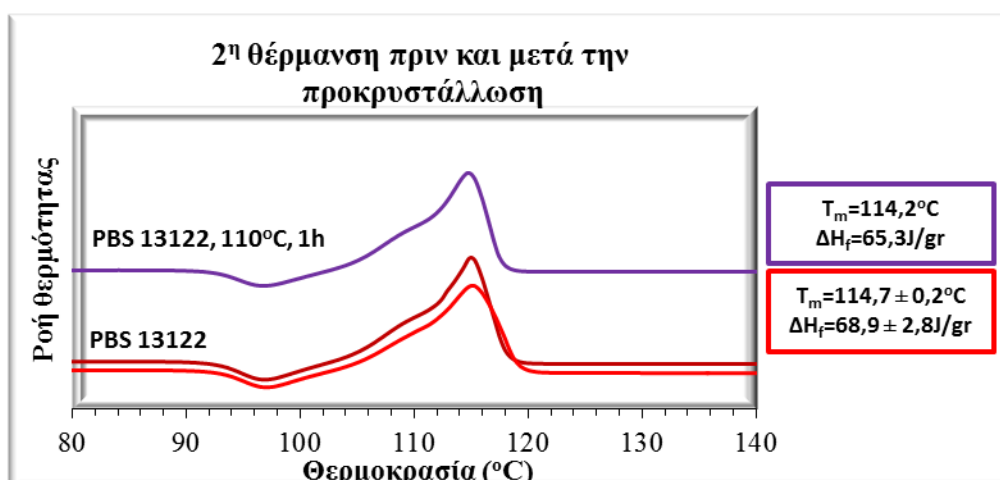
φαινομένου, σε σχέση με αυτήν του δείγματος *PBS 13009*, οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην προσθήκη του ογκώδους επιμηκυντή, 6800gr/mol.



**Διάγραμμα 5.15:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13122*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Βέβαια, κατά την διεξαγωγή της δεύτερης θέρμανσης και της διαγραφής της θερμικής προΐστορίας του δείγματος, η πολυμερική μήτρα επανέρχεται στην αρχική γεωμετρία της καμπύλης τήξης, δηλαδή την γεωμετρία της καμπύλης του δείγματος *PBS 13009*, συμπεραίνοντας πως η προσθήκη του επιμηκυντή δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομή των κρυστάλλων του πολυμερούς.

Τέλος, η προσθήκη του επιμηκυντή δεν παρουσίασε φαινόμενα αναντιστρεπτότητας, όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα στη συνέχεια, ενώ απέδωσε σε όλα τα δείγματα ίδια  $T_{m,2}$ , 114,5°C, περίπου, σε σχέση με τα προηγούμενα καταλυτικά δείγματα και ένα  $\chi_{c,2}$  στο 60%, περίπου.



**Διάγραμμα 5.16:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS 13122*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

### 5.2.3 Προκρυστάλλωση Πολυ(Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα) με βιολογικό ηλεκτρικό οξύ και πρόσθετο

Στην ενότητα αυτή, θα μελετηθούν τα δείγματα, των οποίων η πολυμερική μήτρα περιέχει βιολογικό ηλεκτρικό οξύ. Τα δείγματα είναι το *PBS B-2E*, το οποίο δεν περιέχει πρόσθετο και αποτελεί την αναφορά του καταλυτικού δείγματος και το *PBS B-1J-2E*, το οποίο περιέχει επιμηκυντή Joncryl. Για την μελέτη τους ακολουθείται ο ίδιος τρόπος μελέτης, δηλαδή η ανάλυση των δειγμάτων πριν και μετά την προκρυστάλλωση μέσω της πρώτης και δεύτερης θέρμανσης των αντίστοιχων δειγμάτων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα προαναφερθέν δείγματα καθώς και τα μοριακά βάρη τους.

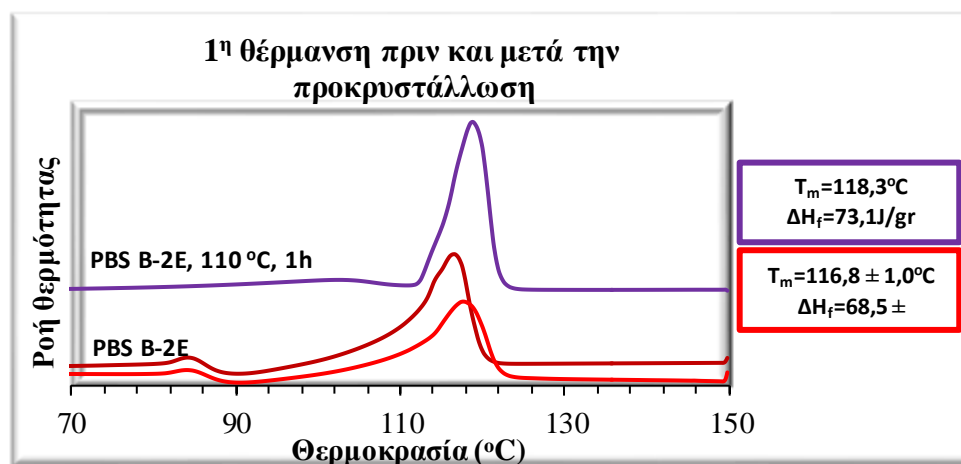
**Πίνακας 5.4:** Πίνακας καταλυτικών δειγμάτων πετροχημικής προέλευσης, το είδος των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν και τα μοριακά βάρη τους.

Δείγμα	Πρόσθετο	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$I_p$
<i>PBS B-2E</i>	-	66105	31127	2,12
<i>PBS B-1J-2E</i>	Joncryl	73602	29251	2,52

Τέλος, παρατηρώντας τον πίνακα, διαπιστώνεται πως, το δείγμα με πρόσθετο παρουσιάζει μεγαλύτερο  $\overline{M}_w$  κατά 7497gr/mol και μικρότερο  $\overline{M}_n$  κατά 1876gr/mol, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

#### 5.2.3.1 Δείγμα *PBS B-2E*

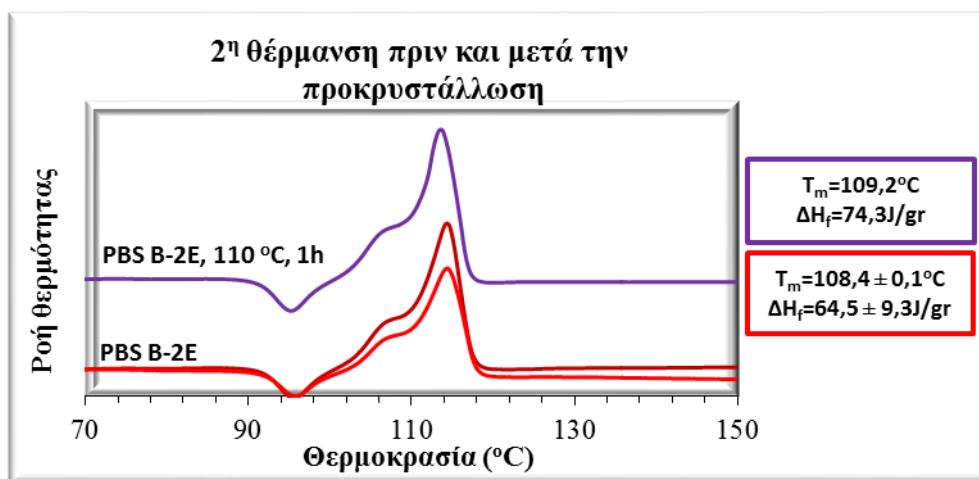
Το δείγμα *PBS B-2E*, αποτελεί την αναφορά του καταλυτικού δείγματος *PBS B-1J-2E*. Η θερμική ανάλυση του πραγματοποιείται, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης για τις αντίστοιχες μεταβολές του δείγματος με Joncryl. Με δεδομένο αυτό, στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα θερμογραφήματα DSC.



**Διάγραμμα 5.17:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS B-2E*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Το δείγμα *PBS B-2E* παρουσιάζει μία  $T_{m,1}$  στους  $116,8^{\circ}\text{C}$  και  $\chi_{c,1}$  62%. Όταν το δείγμα επεξεργάστηκε θερμικά αύξησε το  $T_{m,1}$  κατά  $1,5^{\circ}\text{C}$ , ενώ ο νέος  $\chi_{c,1}$  ανέρχεται στο 66%. Το δείγμα πριν την προκρυστάλλωση παρουσιάζει αισθητή ανομοιομορφία ως προς την γεωμετρία τη καμπύλης εμφάνισης του ενδόθερμου φαινομένου. Ωστόσο, η θερμική επεξεργασία του δείγματος αναβάθμισε την ποιότητα των κρυστάλλων απεικονίζοντας την τήξης τους στο θερμογράφημα με μία οξεία και διακριτή κορυφή.

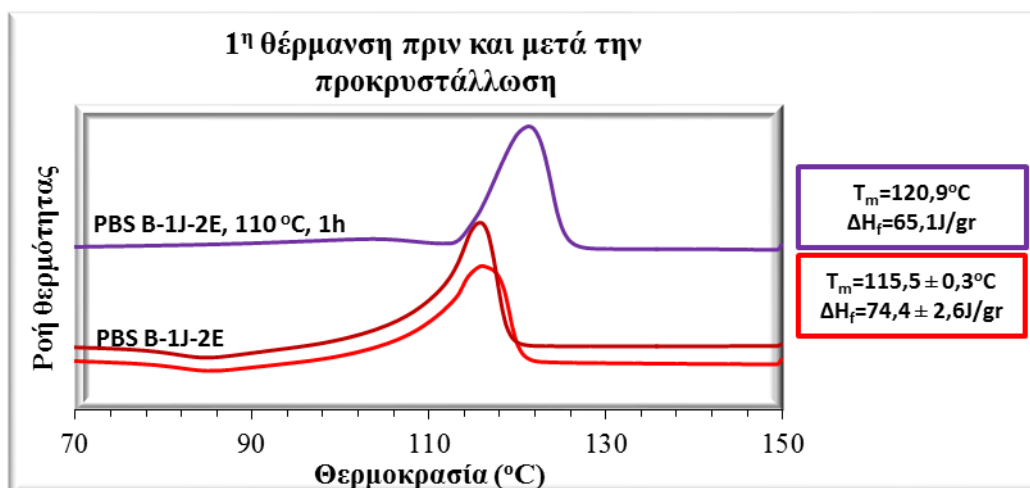
Κατά την διεξαγωγή της δεύτερης θέρμανσης του δείγματος, παρατηρείται πως το δείγμα πριν την προκρυστάλλωση διατηρείται τις μικρές ανομοιομορφίες της οποίες παρουσίασε στην πρώτη θέρμανση του. Όσον αφορά τα θερμικά χαρακτηριστικά τους, τα δείγματα επανήλθαν στο εγγενές σημείο τήξης τους με μικρή απόκλιση της τάξης του  $1^{\circ}\text{C}$ , ενώ μεγαλύτερη διαφορά διαπιστώνεται κατά την ενθαλπία τήξεως τους,  $10\text{J/gr}$  ( $\chi_{c,2}$  9%), η οποία είναι εντός του πειραματικού σφάλματος.



**Διάγραμμα 5.18:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS B-2E*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

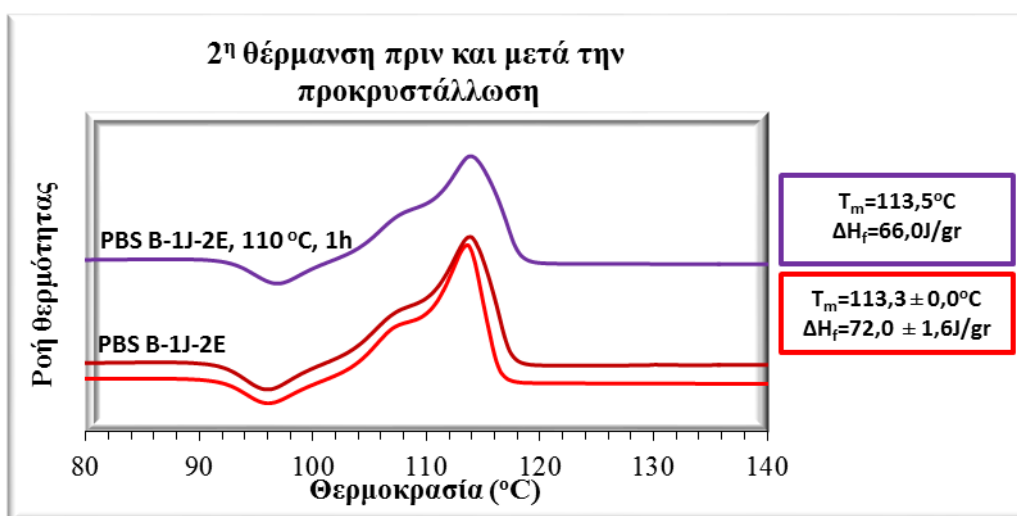
### 5.2.3.2 Δείγμα *PBS B-1J-2E*

Το δείγμα *PBS B-1J-2E* ( $\overline{M}_w$  120798gr/mol και  $\overline{M}_n$  77457gr/mol), με πρόσθετο Joncryl, είναι ένα ξεχωριστό δείγμα, καθώς ο τρόπος παραγωγής του, ανάμειξη σε εκβολέα, διαφέρει σε σχέση με τα υπόλοιπα καταλυτικά δείγματα. Από το διάγραμμα της πρώτης θέρμανσης διαπιστώνεται μία μη αναμενόμενη συμπεριφορά του δείγματος *PBS B-1J-2E*, σε σχέση με το μη καταλυτικό δείγμα αναφοράς του. Το δείγμα, το οποίο δεν κατεργάστηκε εμφάνισε μείωση του σημείου τήξεως του κατά  $1,3^{\circ}\text{C}$  και αύξηση του  $\chi_{c,1}$  κατά 5%. Η μείωση της  $T_{m,1}$ , πιθανόν, να προέρχεται από την εισαγωγή του προσθέτου στη πολυμερική μήτρα, διαταράσσοντας το κρυσταλλικό πλέγμα, ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κρυστάλλων με χαμηλότερη θερμική σταθερότητα. Τέλος, η θερμική σάρωση του καταλυτικού δείγματος παρουσίασε ανομοιομορφίες στην καμπύλη της ροής θερμότητας, τις οποίες είχε παρουσιάσει και το αντίστοιχο μη καταλυτικό δείγμα.



**Διάγραμμα 5.19:** Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος *PBS B-1J-2E*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Όσον αφορά το δείγμα, το οποίο επεξεργάστηκε θερμικά, παρουσίασε αύξηση το σημείο τήξης του, στους  $120,9^{\circ}\text{C}$ , κατά  $5,4^{\circ}\text{C}$  σε σχέση με το μη καταλυμένο δείγμα και  $2,6^{\circ}\text{C}$  σε σχέση με το αντίστοιχο μη καταλυτικό δείγμα αναφοράς του. Διαφορετική συμπεριφορά είχε κατά το  $\chi_{c,1}$ , το οποίο μειώθηκε σε σχέση με τα δύο δείγματα αναφοράς του κατά 8-9%, περίπου. Από το σχόλιο αυτό, συμπεραίνεται πως η εισαγωγή του προκάλεσε διαταραχή του κρυσταλλικού πλέγματος του δείγματος.



**Διάγραμμα 5.20:** Θερμογραφήματα δεύτερης θέρμανσης του δείγματος *PBS B-1J-2E*, πριν και μετά την προκρυστάλλωση.

Τέλος, κατά την δεύτερη θέρμανση των δειγμάτων διαπιστώνεται αύξηση της  $T_{m,2}$  στους  $113,5^{\circ}\text{C}$ , κατά  $4-5^{\circ}\text{C}$ , σε σχέση με το μη καταλυτικό δείγμα αναφοράς. Ωστόσο, ο  $\chi_{c,2}$  του καταλυμένου δείγματος δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου, σε σχέση με το  $\chi_{c,1}$ , ενώ παράλληλα είναι μικρότερος από τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς του, μη καταλυτικό και μη επεξεργασμένο θερμικά. Το αποτέλεσμα αυτό πιστοποιεί ότι, η επεξεργασία του καταλυτικού δείγματος επηρέασε την κρυσταλλική δομή της πολυμερικής μήτρας, προκαλώντας διαταραχές στο κρυσταλλικό πλέγμα



του πολυμερούς. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ροής θερμότητας των δειγμάτων, παρουσίασαν ομοιότητες με τις αντίστοιχες των μη καταλυτικών και εξάλειψη τυχόν ανομοιομορφιών τους.

Κλείνοντας, την ενότητα της προκρυστάλλωσης συμπεραίνεται πως η μέθοδος αυτή επηρεάζεται αισθητά από την θερμοκρασία και τον χρόνο κατεργασίας των δειγμάτων. Μέσω του δείγματος *PBS Foils*, ως ιδανικές συνθήκες επεξεργασίας επιλέχθηκαν οι 110°C και 1 ώρα επεξεργασία, κατά τις οποίες παρουσίασε σημαντικές θερμικές βελτιώσεις. Επιπλέον, η προκρυστάλλωση βελτίωσε αισθητά και τις θερμικές ιδιότητες των καταλυτικών δειγμάτων, αυξάνοντας τη  $T_{m,1}$  στους 120°C, περίπου, ενώ αυξήσεις παρατηρήθηκαν και στο  $\chi_{c,1}$ , με εξαίρεση το δείγμα *PBS B-1J-2E, 110°C, 1h*, το οποίο παρουσίασε μείωση και στην πρώτη και στην δεύτερη θέρμανση του. Ακόμα, η μέθοδος αυτή, είναι μία αντιστρεπτή μέθοδος, διότι τα δείγματα επανήλθαν στα εγγενή θερμικά χαρακτηριστικά τους. Τέλος, η προσθήκη των καταλυτικών δειγμάτων δεν προκάλεσε κάποια αισθητή μεταβολή στα θερμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μετά την προκρυστάλλωση τους, ωστόσο επηρέασε τις εγγενείς θερμικές ιδιότητές τους.

## **Βιβλιογραφικές αναφορές**

- [1] Wang X., Zhou J., Li L. Multiple melting behavior of poly (butylenes succinate).  
European Polymer Journal. 2007; 43: 3163-3170.

# Κεφάλαιο 6

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

### 6.1 Συμπέρασμα πειραματικών αναλύσεων

Ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης του PBS εστίασε, κυρίως, στην επίδραση που είχε η γεωμετρία και η προέλευση των δειγμάτων στην τελική απόδοση της μεθόδου. Τέλος, για την βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων των διαφόρων ποιοτήτων PBS, πετροχημικής και ημιβιολογικής προέλευσης καταλυτικά δείγματα και μη, πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη του σταδίου της προκρυστάλλωσης.

Όσον αφορά την μελέτη ως προς την γεωμετρία του δείγματος, το πετροχημικής προέλευσης *PBS Foils*, δεν παρουσίασε αισθητή μεταβολή στα μοριακά βάρη του και στα αποτελέσματα των δύο συμπληρωματικών αναλυτικών μεθόδων, ιξωδομετρία αραιού διαλύματος και ποτενσιομετρική τιτλοδότηση. Ωστόσο, παρουσίασε βελτίωση ως προς τις θερμικές ιδιότητες του.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά μελετήθηκε η ομοιόμορφη διεξαγωγή του ΠΣΚ σε διάταξη εφαρμογής κενού, μέσω της οποίας διαπιστώθηκε πως όταν η διακοπή του κενού πραγματοποιείται παρέχοντας άζωτο, δεν πραγματοποιείται αποχρωματισμός των δειγμάτων. Εν συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση τριών παραγόντων, η θερμοκρασία αντίδρασης, 108 και 114°C, η τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος, παροχή αζώτου ή εφαρμογή κενού και ο χρόνος αντίδρασης, 6, 8, 10 και 24 ώρες, μέσω των οποίων δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές των μοριακών βαρών των δειγμάτων. Ως εκ τούτου, σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως όταν επιλέχθηκε ως τεχνική απομάκρυνσης παραπροϊόντος η παροχή αζώτου, παρατηρήθηκε μείωση των μοριακών βαρών του έως και 20% στο  $\overline{M}_n$ . Εξαίρεση των προηγούμενων σχολιασμών, αποτελεί το δείγμα *PBS Foils 114°C, 24h, vacuum*, το οποίο αύξησε το εγγενές ιξώδες και μείωσε την συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων του. Μολαταύτα και σε αυτήν την περίπτωση, οι μεταβολές που παρουσιάστηκαν δεν ήταν μεγάλες, ώστε να υποδηλώσουν αύξηση των μοριακών βαρών του.

Μπορεί ο ΠΣΚ να μην προκάλεσε αισθητή αύξηση των μοριακών βαρών του δείγματος *PBS Foils*, παρ' όλα αυτά βελτίωσε τις θερμικές ιδιότητες του δείγματος. Τις μεγαλύτερες βελτιώσεις παρουσίασε το δείγμα *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum*, το οποίο αύξησε το σημείο τήξης του, μειώνοντας παράλληλα το φαινόμενο το πολλαπλών σημείων τήξεως, από τους 117,3°C στους 119,1°C, ενώ η αντίστοιχη μεταβολή σε μικρο-κλίμακα ήταν κατά 5,6°C μεγαλύτερη. Από το αποτέλεσμα αυτό,

εξήχθη το συμπέρασμα πως η αυξημένη παροχή αζώτου ευνόησε περισσότερο το σχηματισμό κρυστάλλων με υψηλή θερμική σταθερότητα.

Επιπλέον, το *PBS Foils 114°C, 6h, vacuum* παρουσίασε την μεγαλύτερη μεταβολή και στην θερμοκρασία αποικοδόμησης από τους 400°C, θερμοκρασία του δείγματος αναφοράς, στους 412,8°C. Τέλος, όσον αφορά την αντιστρεπτότητα της μεθόδου, κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης τα δείγματα επανήλθαν στην εγγενή θερμοκρασία τήξης τους, 114,7°C, περίπου, ενώ παράλληλα εμφάνισαν ανομοιομορφίες στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καμπυλών ροής θερμότητας των θερμογραφημάτων τους.

Σχετικά με το δεύτερο πλαίσιο μελέτης, ο ΠΣΚ του κοκκώδες μορφής ημιβιολογικού PBS, παρουσίασε προβλήματα κατά την διεξαγωγή του, καθώς το πολυμερές εμφάνισε μερική επίτηξη των κόκκων του. Το φαινόμενο αυτό, αποδόθηκε στην αυξημένη ανομοιομορφία του δείγματος, ως προς το σημείο τήξεως του, μιας και κατά την θερμική του ανάλυση, έδωσε περισσότερα από ένα σημεία τήξεως. Ως αποτέλεσμα είχε το προϊόν του ΠΣΚ κατά την ανάλυση του, να εμφανίσει αισθητή μείωση των μοριακών βαρών του, μείωση έως και 15% του  $\overline{M}_w$ .

Ωστόσο, το προϊόν του ΠΣΚ κατά την θερμική του ανάλυση εμφάνισε και σε αυτήν την περίπτωση, βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων του, δηλαδή αύξηση της  $T_m$  από τους 115,7°C, θερμοκρασία του δείγματος αναφοράς, στους 121,2°C και τη μείωση της ανομοιομορφίας του ως προς το σημείο τήξεως. Η βελτίωση αυτή, οδήγησε στην διεξαγωγή της μεθόδου της προκρυστάλλωσης. Έτσι, το δείγμα κατεργάστηκε θερμικά στους 105°C για 1 και 4 ώρες. Τα αποτελέσματα της μεθόδου ήταν η βελτίωση της ποιότητας της καμπύλης εμφάνισης του ενδόθερμου φαινομένου και η αύξηση της  $T_m$  κατά 2°C, όταν ο χρόνος επεξεργασίας ήταν 4 ώρες, η οποία ήταν πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτήν του προϊόντος του ΠΣΚ.

Η μελέτη της προκρυστάλλωσης συνεχίστηκε περαιτέρω, με τη θερμική επεξεργασία του δείγματος *PBS Foils*, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της μεθόδου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ήταν πως η αύξηση της θερμοκρασία και χρόνος κατεργασίας μειώνουν την εμφάνιση των πολλαπλών σημείων τήξης, βελτιώνοντας τις καμπύλες των θερμογραφημάτων και τέλος το δείγμα αποκτά το εγγενές σημείο τήξης του, 114,6°C. Επιπλέον, ως βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας επιλέχθηκαν η 1 ώρα στους 110°C.

Στη συνέχεια ακολούθησε η προκρυστάλλωση των καταλυτικών δειγμάτων πετροχημικής και ημιβιολογικής προέλευσης. Κατά την μελέτη των καταλυτικών δειγμάτων πετροχημικής προέλευσης, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη επίδραση στη αύξηση του σημείου τήξης, καθώς τόσο τα καταλυτικά δείγματα, με πρόσθετα Irgafos 168, Irganox B1171 και Joncryl, όσο και το δείγμα αναφοράς έδωσαν μία  $T_{m,1}$  στους 120-121°C, βελτιώνοντας παράλληλα την ποιότητα των κρυστάλλων τους. Ωστόσο,

επίδραση προκάλεσαν στα εγγενή θερμικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών δειγμάτων PBS, αυξάνοντας το σημείο τήξης κατά 1°C και το  $\chi_{c,2}$  τους.

Τέλος, όσον αφορά το ημιβιολογικό δείγμα, η προσθήκη του Joncryl, προσέδωσε μεγαλύτερη αύξηση του σημείου τήξης στο κατεργασμένο δείγμα, 120,9°C, σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα χωρίς πρόσθετο, 118,3°C, μειώνοντας παράλληλα το  $\chi_{c,1}$  του, 59% και 66%, αντίστοιχα. Όμοια συμπεριφορά του  $\chi_{c,2}$  παρατηρήθηκε και κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανση, ενώ παράλληλα παρουσιάστηκε αύξηση και της  $T_{m,2}$ , 109°C, περίπου, για το δείγμα χωρίς πρόσθετο και 113,5°C, περίπου για το καταλυτικό δείγμα. Η μείωση αυτή στο  $\chi_c$  αποδόθηκε στην εισαγωγή του ογκώδους προσθέτου στην πολυμερική μήτρα, διαταράσσοντας την κρυσταλλική δομή της.

## **6.2 Μελλοντικές προτάσεις για την έρευνα του Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης του Πολυ(Ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)**

Από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρατηρήθηκε πως, η μέθοδος της προκρυστάλλωσης βελτιώνει κατά πολύ τα θερμικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων PBS, οδηγώντας κατά αυτόν τον τρόπο στην αύξηση της θερμοκρασίας διεξαγωγής του ΠΣΚ. Δεδομένου αυτού, θα ήταν επιθυμητό στη συνέχεια της μελέτης του μεταπολυμερισμού του PBS, να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες διεξαγωγής της προκρυστάλλωσης, σε μικρο-κλίμακα, του δείγματος PBS Bio50%, το οποίο εμφάνισε αυξημένη ανομοιομορφία ως προ το σημείο τήξεως του.

Επιπλέον, ύστερα από μία σειρά νέων πειραμάτων, μέσω των οποίων θα προσαρμοστούν τα αποτελέσματα της προκρυστάλλωσης από μικρο-κλίμακα σε μακρο-κλίμακα, θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί, ο μεταπολυμερισμός του PBS Bio50% σε δύο στάδια. Έτσι, αρχικά, το δείγμα θα αναβαθμίζεται, εξαλείφοντας το φαινόμενο της μερικής επίτηξης των κόκκων και στη συνέχεια θα ακολουθεί ο μεταπολυμερισμός του, οδηγώντας, πιθανόν, στην αύξηση της τελικής απόδοσης του ΠΣΚ.

Επιπροσθέτως, βελτιώσεις στις θερμικές ιδιότητες του δείγματος PBS Foils παρατηρήθηκαν και κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σε μικρο-κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων που συλλέχθηκαν, εξήχθη το συμπέρασμα ότι, η διεξαγωγή του πειράματος σε μακρο-κλίμακα με αυξημένη παροχή αζώτου, πιθανόν, να αυξήσει ακόμα περισσότερο τις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων. Με βάση του συμπεράσματος αυτού, θα ήταν επίσης επιθυμητό να πραγματοποιηθεί ο ΠΣΚ σε αυξημένη παροχή αζώτου, ελέγχοντας έτσι την επίδραση της, τόσο στις θερμικές ιδιότητες του δείγματος, όσο και στην τελική απόδοση του ΠΣΚ.

Τέλος, ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος θα έχει σημαντικό ρόλο στη μετέπειτα έρευνα του μεταπολυμερισμού του πολυεστέρα, είναι η χρήση διαφόρων προσθέτων.

Με βάση αυτό θα ήταν πρέπον, να διερευνηθεί η ακριβής επίδραση στο τελικό προϊόν του ΠΣΚ, που θα έχουν τα πρόσθετα και η συγκέντρωσή τους, καθώς επίσης και η επίδραση του τρόπου ενσωμάτωσής τους στην τελική απόδοση του ΠΣΚ.