



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

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

---

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

**Διευθυντής:** Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΝΖΥΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ  
ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)**

**Θεοδώρου Παναγιώτης**

**Επιβλέπουσα: Σταματίνα Βουγιούκα (Λέκτορας ΕΜΠ)**

**Αθήνα 2013**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας γίνεται μια αναφορά στον πολύ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) PBS όπου επισημαίνονται οι ιδιότητες, η επεξεργασία, οι εφαρμογές και η βιοαποικοδομησιμότητά του. Στην συνέχεια περιγράφονται οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής του και γίνεται αναφορά στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Επιπλέον γίνεται μια αναφορά στον ενζυμικό πολυμερισμό όπου, επισημαίνονται η δομή και οι ιδιότητες των βιοκαταλυτών, και συγκεκριμένα της *Candida antarctica* λιπάσης B (Novozym 435), και οι πειραματικές προσπάθειες σύνθεσης του PBS μέσω ενζυμικού πολυμερισμού όπως φαίνονται στη βιβλιογραφία.

Στο πειραματικό μέρος γίνεται περιγραφή των μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν, για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων των διεργασιών ενζυμικού πολυμερισμού, μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και υδρολυτικής αποικοδόμησης. Επίσης περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες για κάθε διεργασία που μελετήθηκε και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων όπου γίνεται συζήτηση και σχολιασμός τους.

Τέλος στα συμπεράσματα παρουσιάζονται οι διαπιστώσεις που έγιναν και δίνονται μερικές προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.

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

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

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

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την αποδοχή τους, τη φιλικότητα και το ομαδικό πνεύμα τους και τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής μου εργασίας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	i
ABSTRACT .....	iii

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ)</b> .....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Εισαγωγή στον Πολύ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) PBS.....	2
1.3 Ιδιότητες.....	3
1.3.1 Θερμικές ιδιότητες.....	3
1.3.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	6
1.4 Επεξεργασία.....	8
1.5 Εφαρμογές και βιομηχανική παραγωγή.....	9
1.6 Βιοαποικοδομησιμότητα.....	11
1.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	17
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ PBS</b> .....	19
2.1 Πολυμερισμός τήγματος με μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση (Two Step Polycondensation Method).....	19
2.2 Άμεσος πολυμερισμός ηλεκτρικού οξέος και 1,4 βουτανοδιολης για την παραγωγή PBS (Direct polymerization).....	20
2.3 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος απο επέκταση αλυσίδας (chain extension).....	21
2.4 Χημικοί καταλύτες.....	22
2.5 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης(SSP).....	23
2.6 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	25
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ENZYMΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ</b> .....	26
3.1 Εισαγωγή στον ενζυμικό πολυμερισμό.....	26

3.2	Δομή βιοκαταλυτών.....	27
3.3	Ιδιότητες βιοκαταλυτών.....	28
3.4	Candida antarctica λιπάση B (Novozym 435).....	29
3.5	Ενζυμική σύνθεση του Πολυ(ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα).....	30
3.6	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	35

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ (PBS)).....</b>	<b>38</b>
--	-----------

4.1	Σκοπός.....	38
4.2	Ταυτοποίηση μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	39
4.2.1	Περιγραφή μεθόδου.....	41
4.2.2	Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους.....	41
4.3	Προσδιορισμός του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους.....	43
4.3.1	Περιγραφή μεθόδου.....	43
4.3.2	Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους.....	46
4.4	Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).....	48
4.4.1	Περιγραφή μεθόδου.....	48
4.5	Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).....	51
4.6	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	54

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΝΖΥΜΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ, ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) PBS.....</b>	<b>55</b>
---	-----------

5.1	Σκοπός.....	55
5.2	Αντιδραστήρια.....	55
5.3	Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικού πολυμερισμού.....	55

5.4	Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού.....	58
5.5	Πειραματική διάταξη και διαδικασία αντίδρασης μεταπολυμερισμού.....	60
5.6	Πειραματική διάταξη και διαδικασία υδρολυτικής αποικοδόμησης.....	61
5.7	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	62

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....**

63

6.1	Σκοπός.....	63
6.2	Ενζυμικός πολυμερισμός.....	64
6.2.1	Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,4 βουτανοδιόλης (C4) και του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα (C4) προς παραγωγή του PBS με τεχνική διαλύματος.....	64
6.2.2	Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,4 βουτανοδιόλης (C4) και του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα (C4) προς παραγωγή του PBS με τεχνική μάζας.....	68
6.2.3	Επίδραση παραμέτρων στο επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος, στη σταθμική απόδοση και στις επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες.....	71
6.3	Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP).....	75
6.4	Υδρολυτική αποικοδόμηση.....	82
6.5	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	85

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....**

86

7.1	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	90
-----	------------------------------	----



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ενζυμική σύνθεση του αλειφατικού πολυεστέρα πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με βιοκαταλύτη τη λιπάση *Candida antarctica* (CALB). Ως αρχικά μονομερή χρησιμοποιήθηκαν η 1,4 βουτανοδιόλη (C4) και ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας (C8).

Για τον ενζυμικό πολυμερισμό ακολουθήθηκε η τεχνική αιωρήματος/διαλύματος, με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα και η τεχνική μάζας. Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 % w/w και 20% w/w ως προς τη μάζα των μονομερών (*Candida antarctica* lipase B, CALB 1 % w/w).

Αρχικά, για την τεχνική διαλύματος μελετήθηκε η αντίδραση πολυμερισμού, ενός και δύο σταδίων με βιοκαταλύτη N435 (20%). Επίσης εξετάστηκε η διεξαγωγή πειράματος δύο σταδίων υπό την παρουσία βιοκαταλύτη N435 (10%) όπου αυξήθηκαν οι χρόνοι αντίδρασης.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντίδραση πολυμερισμού δύο σταδίων με τεχνική μάζας υπό την παρουσία βιοκαταλύτη N435 (20%). Έπειτα εξετάστηκε, η διεξαγωγή της αντίδρασης πολυμερισμού σε περιστροφικό εξατμιστήρα αντί σε γυάλινο αντιδραστήρα (σφαιρική φιάλη) και εν τέλει η διεξαγωγή πειράματος με μεγαλύτερες ποσότητες μονομερών (scale up).

Για κάθε ποιότητα πολυεστέρα που συντέθηκε πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της χημικής δομής και υπολογισμός του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), καθώς και χαρακτηρισμός του υλικού με προσδιορισμό του οριακού αριθμού ιξώδους μέσω ιξωδομετρίας. Επιπρόσθετα έγινε ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυεστέρων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης και των αντίστοιχων ενθαλπιών των παραγόμενων πολυεστέρων. Τέλος μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης



(TGA) μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες θερμικής αποικοδόμησης των εν λόγω προϊόντων πολυμερισμού.

Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού και ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων PBS που παράχθηκαν και από τις δυο διεργασίες εξήχθη το συμπέρασμα ότι οι συνθήκες (χρονική διάρκεια πολυμερισμού, πίεση, θερμοκρασία) δεν επηρέασαν σημαντικά το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος. Παρόλα αυτά τα πολυμερή που παραχθήκαν με τεχνική μάζας είχαν καλύτερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα πολυμερή που παράχθηκαν με τεχνική διαλύματος.

Σε επόμενο στάδιο, έγινε δοκιμή αύξησης του μοριακού βάρους των προϊόντων του ενζυμικού πολυμερισμού, με μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP) σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buchi) σε θερμοκρασίες κοντά στα σημεία τήξης τους:  $T_m - T_{\text{μεταπολ}} = 2$  έως  $10$  °C για 16-36 ώρες. Τόσο βάσει της ιξωδομετρίας όσο και της ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$ , εξήχθη το συμπέρασμα πως η διεργασία μεταπολυμερισμού ήταν επιτυχής σε όλες τις προσπάθειες, εκτός από την περίπτωση του προϊόντος που παράχθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα (scale up) αφού υποβαθμίστηκαν τα χαρακτηριστικά του πιθανών λόγω θερμικής ή υδρολυτικής αποικοδόμησης. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των προπολυμερών, ο μεταπολυμερισμός ήταν επιτυχής σε όλες τις προσπάθειες αφού οι θερμοκρασίες πρώτης και δεύτερης τήξης αυξήθηκαν κατά  $8,5-22$  °C  $6-24$  °C αντίστοιχα. .

Τέλος εξετάστηκε η δυνατότητα υδρόλυσης του PBS σε συνθήκες 100% σχετικής υγρασίας και  $60$  °C. Δείγματα του πολυμερούς συλλέγονταν σε τακτά διαστήματα μέσα σε 28 μέρες και χαρακτηρίζονταν μέσω αναλύσεων ιξωδομετρίας και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Από τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η διεργασία υδρολυτικής αποικοδόμησης ήταν ανεπιτυχής καθώς δεν παρατηρήθηκε καμία υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πολυμερούς για το διάστημα μελέτης. Ακόμη έγινε σύγκριση της επίδρασης της υδρόλυσης, στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν, στο ενζυμικά καταλυόμενο PBS σε σχέση με αυτής σε χημικά καταλυόμενο, όπου διαπιστώθηκε ότι το πρώτο παρουσίασε μεγαλύτερη σταθερότητα καθώς δεν παρατηρήθηκε αποικοδόμηση σε αντίθεση με το δεύτερο στο οποίο παρατηρήθηκε σημαντική αποικοδόμηση.

## ABSTRACT

---

The aim of this diploma thesis is the enzymatic synthesis of condensation polymers and specifically the synthesis of aliphatic polyester poly(butylene succinate) PBS using lipase *Candida antarctica* (CALB) as biocatalyst. As starting monomers for the synthesis of PBS, 1,4 butanediol (C4) and diethyl succinate (C8) were used.

For the enzymatic synthesis of PBS, solution polymerization using diphenyl ether as solvent and bulk polymerization was examined, in the presence of immobilized lipase Novozyme 435 (N435) (*Candida antarctica* lipase B, CALB 1% w/w) as biocatalyst at 10% w/w and 20% w/w relative to the total monomers.

Initially, the solution polymerization in the presence of N435 (20%) was examined. The process involved one or two stages. Also the prolonging of the stages reaction time was investigated in the presence of N435 (10%).

Next, the bulk polymerization in the presence of N435 (20%) was investigated. The process involved two stages. Then the change of the reactor of which the polymerization took place was examined, by conducting an experiment in a rotating evaporator (Rotavapor R-210, Buchi) instead of a round flask. Additionally a final experiment was carried out in which the initial quantities of the monomers were increased (scale up).

For each quality of synthesized PBS, identification of the chemical structure was attempted by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and characterization by viscometry to calculate the intrinsic viscosity. Additionally, the thermal properties of the produced polyester were measured by differential scanning calorimetry (DSC) to determine the melting point, the crystallization point and the respective enthalpies of the produced polyester. Finally, the thermal stability of the polyester was measured by thermal gravimetric analysis (TGA).

Following the enzymatic polymerization, the prepolymers were further polymerized via solid state finishing (SSP) in the rotating evaporator (Rotavapor R-210, Buchi), in order to increase their molecular weights. The reaction temperatures

( $T_{SSP}$ ) were set at the vicinity of the prepolymer melting point  $T_m - T_{SSP} = 2 - 10$  °C and reaction times varied from 16 to 36 h. The further polymerization of the prepolymers was successful in almost all cases as the results via  $^1H$ -NMR and viscometry indicated. In the case of the polymer that was synthesized in an increased scale (scale up), the SSP was unsuccessful as its characteristics were degraded due to thermal or hydrolytic degradation during the procedure. Also SSP led to an improvement of the thermal properties of all the enzymatically-synthesized polyesters as the temperatures of first and second melting increased by 8,5- 22 °C and 6-24 °C respectively.

Finally the hydrolytic degradation of PBS at conditions of 100% relative humidity and 60 °C was studied. Sample of the polymer was collected at short periods for 28 days and analysis via viscosity was conducted in order to study the effects of the degradation. Also the thermal properties of the sample were measured via differential scanning calorimetry. From the characterization results and the measurements of the thermal properties of the polymer it was clear that degradation did not occur. Furthermore the effects of the hydrolysis on the enzymatic catalyzed PBS, were compared to that of the chemical catalyzed PBS and it was concluded that the first was much more stable as it didn't show signs of degradation in comparison to the second that degraded significantly.

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> :Πολύ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) PBS

## 1.1 Εισαγωγή

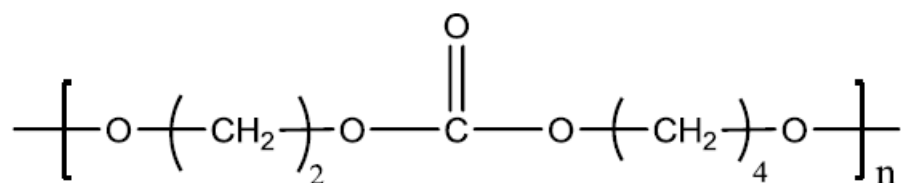
Τα πλαστικά υλικά αποτελούν σήμερα βασικά υλικά του σύγχρονου πολιτισμού. Ο ρόλος τους είναι πολύ σημαντικός για καταναλωτικές και κατασκευαστικές χρήσεις και στο μέλλον, θα είναι ακόμα σημαντικότερος. Η παγκόσμια παραγωγή τους ξεπερνά τα 110 εκατομμύρια τόνους ωστόσο τα μισά από αυτά, απορρίπτονται μετά από μικρό χρονικό διάστημα και παραμένουν σε σκουπιδότοπους και χώρους υγειονομικής ταφής για δεκαετίες. Έτσι, ο ρυθμός συσσώρευσης τους στο περιβάλλον έχει φτάσει τα 25 εκατομμύρια τόνους το χρόνο [1]. Για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής πλαστικών, που να είναι πιο ανακυκλώσιμα και πιο βιοαποικοδομήσιμα.

Τα τελευταία χρόνια, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα αφού ως πράσινα υλικά καθώς και βιοϋλικά, βρίσκουν εφαρμογή σε φαρμακευτικές, ιατρικές και βιοιατρικές εφαρμογές όπως συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών, τεχνητά εμφυτεύματα και λειτουργικά υλικά για παραγωγή ιστών.

Από τα συνθετικά πολυμερή, ιδιαίτερη προσοχή έχουν λάβει οι αλειφατικοί πολυεστέρες. Ο λόγος είναι ότι παρουσιάζουν ιδιότητες όπως είναι η βιοδιάσπαση, η βιοσυμβατότητα, καθώς και χημικές και μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κοινών πλαστικών όπως, το χαμηλής πυκνότητας, πολυαιθυλένιο (LDPE) και πολυπροπυλενίο (PP).

## 1.2 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα)

Ο πολυ-ηλεκτρικός βουτυλεστέρας (PBS) είναι ένας γραμμικός αλειφατικός πολυεστέρας, με ιδιότητες παρόμοιες με το πολυ-τερεφθαλικό αιθυλένιο (PET) και παράγεται μέσω της διεργασίας πολυσυμπύκνωσης του ηλεκτρικού οξέος και της βουτανοδιόλης. Πρόσφατα, το PBS έχει λάβει μεγάλη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα και την βιομηχανία καθώς τα μονομερή απαραίτητα για την σύνθεσή του, μπορούν να παραχθούν βιολογικά μέσω ζύμωσης. Για αυτό το λόγο αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα βιοδιασπώμενα πολυμερή. Επίσης παρουσιάζει σημαντικές ιδιότητες όπως βιοαποικοδομησιμότητα, επεξεργασιμότητα καθώς επίσης πολύ καλή χημική και θερμική αντίσταση.[2]



*Σχήμα 1.1: Ο μοριακός τύπος του πολυ-(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS) [3]*

Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης του όπως και άλλων αλειφατικών πολυεστέρων έγινε από τους Carothers et al. [3] (1931). Όμως λόγω των κακών συνθηκών συμπύκνωσης που υπήρχαν τότε, το παραγόμενο PBS, ήταν χαμηλού μοριακού βάρους, μικρότερο από 5000, με χαμηλή μηχανική αντοχή και μεγάλη ψαθυρότητα που το καθιστούσε ακατάλληλο για οποιαδήποτε χρήση. Κατά την διάρκεια των περασμένων δεκαετιών, η ανάγκη για διαχείριση των τεραστίων αποθεμάτων πλαστικών που συσσωρεύονται κάθε χρόνο, έχει αναγκάσει την βιομηχανία να στραφεί στην παραγωγή πλαστικών φιλικών προς το περιβάλλον, με αποτέλεσμα οι αλειφατικοί πολυεστέρες και ιδιαίτερα το PBS να μελετώνται εκτενώς από την επιστημονική κοινότητα λόγω της εξαιρετικής αποικοδομησιμότητάς τους.

Το 1993, πρώτη η εταιρία Showa Denko KK. παρήγαγε PBS με αρκετά υψηλό μοριακό βάρος και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, υπό την εμπορική ονομασία

Bionolle. Η σύνθεση του γίνεται με την τεχνική τήγματος ακολουθούμενου από επέκταση πολυμερικής αλυσίδας (chain extension), που επιτυγχάνεται με την βοήθεια του δισοκυανικού εστέρα.

Το PBS χάρη στις καλές μηχανικές ιδιότητες και επεξεργασιμότητα που παρουσιάζει, μπορεί να βρει εφαρμογή σε μεγάλο εύρος τελικών προϊόντων, χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας τήγματος όπως η έγχυση, η εκβολή ή εκβολή με φύσημα. Επίσης διάφορα συμπολυμερή του PBS που παρουσιάζουν υψηλό βαθμό κρυστάλλωσης και μεγάλη τάση τήγματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή φυσητών μεμβρανών και διογκωμένων αφρών.

## **1.3 Ιδιότητες του PBS**

### **1.3.1 Θερμικές ιδιότητες**

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξης, το σημείο θερμικής αποικοδόμησης και η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης κλπ., είναι πολύ σημαντικές παράμετροι και καθορίζουν το πεδίο εφαρμογών και την επιλογή του κατάλληλου τρόπου επεξεργασίας των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Οι θερμικές παράμετροι μπορούν να καθοριστούν με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), κλπ. [3]

Το ημικρυσταλλικό ομοπολυμερές PBS έχει σημείο τήξεως γύρω στους 112–116°C, το οποίο εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκειται το πολυμερές, π.χ. την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του. Το PBS όπως και άλλα ημικρυσταλλικά πολυμερή, σύμφωνα με διάφορες μελέτες που έγιναν, παρουσιάζει πολλαπλές ενδόθερμες κορυφές τήξεως κατά την ανάλυση του μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Οι πιο πιθανοί λόγοι για τους οποίους εκδηλώνεται το φαινόμενο αυτό είναι, η ύπαρξη κρυστάλλων διαφορετικής θερμικής σταθερότητας (dual morphology mechanism) στο πλέγμα του πολυμερούς και η διαδικασία τήξης, ανακρυστάλλωσης και ανάτηξης των κρυστάλλων του (melt-recrystallization model) [4]

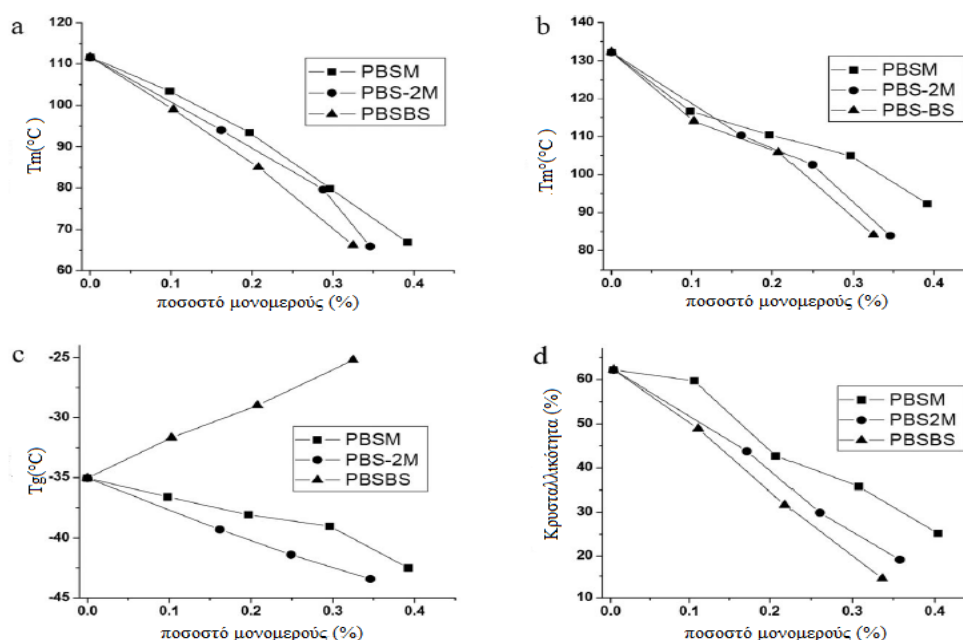
Σύμφωνα με το μοντέλο της τήξης και ανακρυστάλλωσης, τα στάδια της διαδικασίας είναι η τήξη κάποιων αρχικών κρυστάλλων, η ανακρυστάλλωση και τέλος η τήξη των ανακρυσταλλωμένων κρυστάλλων. Οι κορυφές που παρουσιάζονται στο θερμογράφημα DSC του PBS στις χαμηλές θερμοκρασίες, οφείλονται στην τήξη μιας ποσότητας των αρχικών κρυστάλλων του δείγματος ενώ οι κορυφές που παρουσιάζονται στις υψηλές θερμοκρασίες οφείλονται στην τήξη κρυστάλλων που δημιουργούνται καθ' ολη την διαδικασία τήξης-ανακρυστάλλωσης κατά την διάρκεια μίας θερμικής σάρωσης. Η εξωθερμική διαφορά ανάμεσα στις δύο κορυφές τήξης οφείλεται στην ανακρυστάλλωση [5].

Διάφορες μελέτες έγιναν πάνω στο θέμα της συμπεριφοράς που παρουσιάζει το PBS κατά την τήξη του, με σκοπό να εξηγήσουν τα αίτια δημιουργίας πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης. Οι Yoo et al.[6] εξέτασαν την συμπεριφορά του ισοθερμικά κρυσταλλωμένου PBS κατά την τήξη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και τη μέθοδο ανάλυσης ακτίνων χυπό ευρεία γωνία (WAXD). Τα δείγματα, τα οποία κρυσταλλώθηκαν σε θερμοκρασίες 80°C έως 100°C παρουσίασαν μέση ενδόθερμη κορυφή ακριβώς πριν την μεγάλη εξώθερμη κορυφή, ενώ τα δείγματα σε θερμοκρασίες κάτω των 80°C παρουσίασαν στο γράφημα DSC μια μικρή και μια μεγάλη ενδόθερμη κορυφή. Όπως συνιστούν οι Yoo et al. η μεσαία ενδόθερμη κορυφή παρουσιάζεται λόγω της τήξης των αρχικών κρυσταλλιτών και η μεγάλη ενδόθερμη κορυφή παρουσιάζεται λόγω της τήξης των ανακρυσταλλωμένων κρυστάλλων. Επίσης με την θερμική σάρωση του PBS απέδειξαν την ύπαρξη κρυσταλλιτών με δυο είδη μορφολογίας καθώς και την ισχύ του μοντέλου της τήξης και ανακρυστάλλωσης.

Οι Qiu et al.[7] μελέτησαν την συμπεριφορά του PBS κατά την τήξη αφού πρώτα κρυσταλλώθηκε μη ισοθερμοκρασιακά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και την θερμοκρασιακά ελεγχόμενη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (TMDSC). Όπως οι Yasuniwa et al., βρήκαν ότι το PBS παρουσιάζει πολλαπλές ενδόθερμες κορυφές, αφού έχει κρυσταλλωθεί μη ισοθερμοκρασιακά με σταθερό ρυθμό ψύξης και καταλήξανε στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο αυτό προκαλείται από την τήξη και ανακρυστάλλωση των κρυσταλλιτών

που παρουσιάζουν χαμηλό ενδόθερμο τήξης και χαμηλή θερμική σταθερότητα. Το υψηλό ενδόθερμο τήξης, αντιστοιχεί στην τήξη των κρυσταλλινών που δημιουργούνται κατά την διαδικασία ανακρυστάλλωσης του τήγματος των κρυσταλλινών που παρουσιάζουν χαμηλό ενδόθερμο τήξης. Αυτή η συμπεριφορά, είναι παρόμοια με την συμπεριφορά που παρουσιάζει το PBS κατά την τήξη του αφού έχει κρυσταλλωθεί προηγουμένως ισοθεμικά, όπως έχουν δείξει σε διαφορετική μελέτη τους.

Οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών του PBS επηρεάζονται από τη σύσταση τους. Οι Jun Xu et al. [8] μελέτησαν την συμπεριφορά του PBS και διαφόρων συμπολυμερών του ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, για οποιοδήποτε τύπο μονομερούς, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και το σημείο τήξης μειώνονται με αύξηση της περιεκτικότητας του στην περιοχή από 0-40 % mol (σχήμα 1.2). Επίσης για να εξασφαλιστεί ότι το σημείο τήξης του συμπολυμερούς θα είναι πάνω από 100 °C, πρέπει το ποσοστό του μονομερούς να είναι μικρότερο από 15% mol, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 1.1 για την περίπτωση του PBSA στην οποία μεταβάλλεται το ποσοστό του μονομερούς (αδιπικού βουτυλενίου).



**Σχήμα 1.2:** εξάρτηση των θερμικών ιδιοτήτων των συμπολυμερών του PBS από το ποσοστό του συμπολυμερούς: α) Σημείο τήξης, β) Σημείο τήξης ισορροπίας, γ) Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, δ) βαθμός κρυσταλλικότητας. PBMS: poly(butylene succinate-co-butylene methyl succinate), PBS-2M:



*poly(butylene succinate-co-butylene dimethylsuccinate) PBSBS: poly(butylene succinate-co-butylene phenylsuccinate).[8]*

**Πίνακας 1.1:** Θερμικές ιδιότητες και βαθμός κρυσταλλικότητας του PBS και PBSA συμπολυμερών[3]

Polymer	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_m^o$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C) <sup>a)</sup>	Crystallinity <sup>b)</sup> (%)	Crystallinity <sup>c)</sup> (%)
PBS	67.4	110.3	112	-18	61.1	39.66
PBSA-5 <sup>d)</sup>	96.0	110.3	108	-21	87.0	54.47
PBSA-10	72.5	110.3	103	-23	65.7	45.83
PBSA-15	79.8	110.3	99	-27	72.3	45.27
PBSA-20	59.5	110.3	92	-34	53.9	46.83

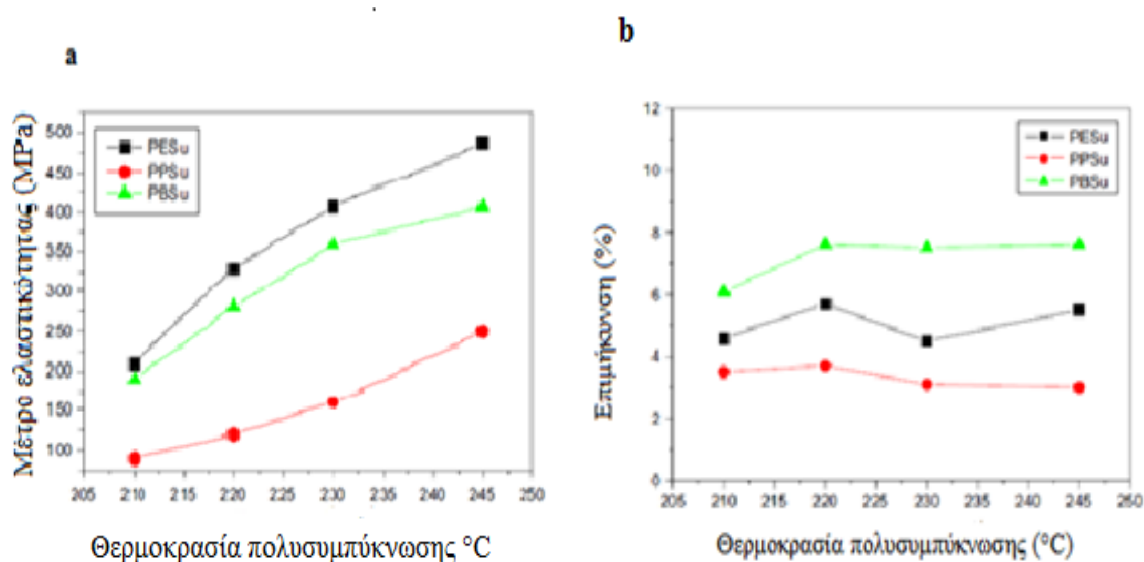
### 1.3.2 Μηχανικές ιδιότητες

Το PBS είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας που παρουσιάζει ικανοποιητική αντοχή σε κρούση, και εφελκυσμό που φτάνει τα 30-35 MPa σε μη προσανατολισμένα δείγματα, καθώς και μέτρια σκληρότητα και ακαμψία. Επίσης παρουσιάζει ικανοποιητική ελαστικότητα με μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) που φτάνει τα 300–500 MPa αναλόγως του βαθμού κρυσταλλικότητας του. Οι μηχανικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές των πολυολεφινών, όπως είναι π.χ. το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Στον πίνακα 1.2 γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με αυτών του PLA και διαφόρων συμβατικών πλαστικών [3,8].

**Πίνακας 1.2:** Σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες των PBSA, PLA και άλλων κοινών πλαστικών [8].

Items	PLA (LACEA)	PBS (Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35-45	20-30	56	69	49

Οι συνθήκες σύνθεσης των αλειφατικών πολυεστέρων, η χημική τους δομή (διόλη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του πολυμερούς) καθώς και το μοριακό τους βάρος, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στο σχήμα 1.3 γίνεται σύγκριση της μεταβολής της αντοχής σε εφελκυσμό και της επιμήκυνσης μέχρι να επέλθει θραύση, του PBSu σε σχέση με το PESu και PPSu συναρτήσει της θερμοκρασίας πολυσυμπύκνωσης. Μια γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι το PBSu παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντοχή σε επιμήκυνση με σειρά αντοχής  $PBSu > PESu > PPSu$  ενώ το PESu παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας με σειρά  $PESu > PBSu > PPSu$ . [12]



**Σχήμα 1.3:** Μηχανικές ιδιότητες του PBS, PESU, PPSU για διαφορετικές θερμοκρασίες συμπύκνωσης: α) Μέτρο ελαστικότητας, β) επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση. [12]

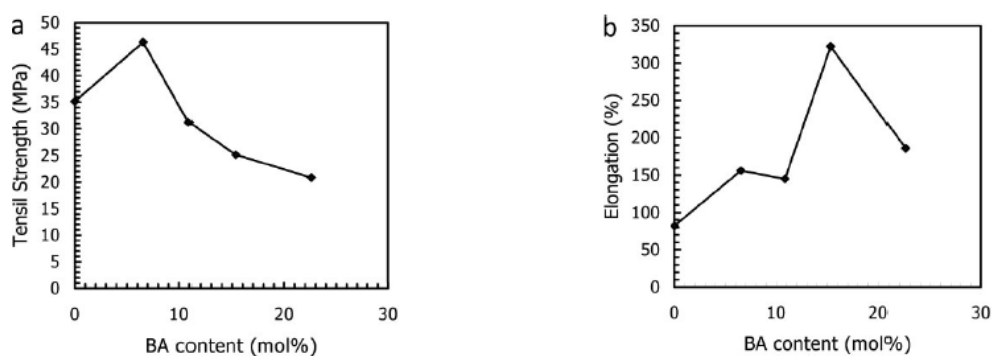
Στο πίνακα 1.3 φαίνεται πως αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση, με την αύξηση του μοριακού βάρους.

**Πίνακας 1.3:** Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [3]

$\bar{M}_n$	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)
79.000	37,6	35,5
57.000	35,7	22,1
40.600	35,0	16,7
32.500	34,0	25,2

Ο συμπολυμερισμός αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδος τροποποίησης των ιδιοτήτων του PBS. Συνήθως οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξης, του βαθμού κρυσταλλικότητας, της θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης και της αντοχής σε εφελκυσμό, παρόλα αυτά, προκαλεί αύξηση στην επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση και στην αντοχή σε κρούση.

Για παράδειγμα, οι μηχανικές ιδιότητες του συμπολυμερούς (PBSA), μπορούν να διαφοροποιηθούν ανάλογα με το ποσοστό του αδιπικού βουτυλενίου (BA comonomer) που βρίσκεται στην πολυμερική αλυσίδα του συμπολυμερούς, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, το συμπολυμερές PBSA που περιέχει μονάδες αδιπικού βουτυλενίου της τάξης των 5-15 mol% παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με το καθαρό PBS, το οποίο πιθανόν να οφείλεται σε συνκρυστάλλωση μονάδων αδιπικού βουτυλενίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του PBS [8].



*Σχήμα 1.4:* εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων από το ποσοστό του μονομερούς: *a)* αντοχή σε εφελκυσμό, *b)* επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση.

## 1.4 Επεξεργασία του PBS

Το PBS είναι ένα κοινό θερμοπλαστικό το οποίο μπορεί να επεξεργαστεί μέσω διαφόρων τεχνικών όπως, η εκβολή, η μόρφωση με έγχυση, η εκβολή φυσητού φιλμ, η ινοποίηση και η θερμομόρφωση. Η θερμική επεξεργασιμότητα του όπως και άλλων

ημικρυσταλλικών πολυμερών, εξαρτάται από ιδιότητες τους όπως είναι η θερμική σταθερότητα, το ιξώδες, ο ρυθμός κρυστάλλωσης, η αντοχή τήγματος κ.α. Η θερμική σταθερότητα των υλικών που είναι κατασκευασμένα από PBS, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μοριακή δομή των πολυμερικών αλυσίδων, το ποσοστό των τερματικών καρβοξυλικών ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει καθώς επίσης και από το ποσοστό νερού που εμπεριέχεται στο υλικό.

Πολύ σημαντικό ρόλο στην επιλογή της τελικής χρήσης καθώς και της επεξεργασίας στην οποία θα υποβληθεί το πολυμερές PBS, παίζει η ποιότητα του. Το PBS που έχει χαμηλό δείκτη ροής τήγματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή φύλλων, φιλμ και μπουκαλιών, ενώ αυτό με υψηλό δείκτη ροής τήγματος χρησιμοποιείται σε προϊόντα που παράγονται με πλαστικοποίηση μέσω εκβολής, εκβολής ίνας και έκχυση με χύτευση. Επίσης η παρουσία διακλαδώσεων στο πολυμερές αυξάνει την αντοχή τήγματος του και το καθιστά κατάλληλο για την παραγωγή αφρωδών προϊόντων.

Για την ταχεία επεξεργασία ημικρυσταλλικών πολυμερικών προϊόντων, απαιτείται υψηλός βαθμός κρυστάλλωσης, ο οποίος επιτυγχάνεται με την εισαγωγή παραγόντων πυρήνωσης στο πολυμερές, όπως είναι το ταλκ και η α-κυκλοδεξτρίνη. Οι παράγοντες αυτοί, μπορούν να αυξήσουν σε μεγάλο βαθμό την πυρήνωση και την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, καθώς και να βελτιώσουν την διαφάνεια του τελικού προϊόντος. [3,8]

## **1.5 Εφαρμογές και Βιομηχανική παραγωγή**

Τα τελευταία χρόνια η χρήση των αλειφατικών πολυεστέρων έχει αυξηθεί και διάφορες εταιρίες έχουν προχωρήσει στην εμπορευματοποίηση τους. Το PBS χάρη στην εξαιρετική του βιοαποικομισημότητά του καθώς και τις καλές μηχανικές ιδιότητες και επεξεργασιμότητα έχει ήδη βρει χρήση σε διάφορους τομείς όπως είναι η γεωργία, η ιχθυοκομία, η συσκευασία κ.α. στους οποίους η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση υλικών αποτελεί σημαντικό πρόβλημα.

Η ιαπωνική εταιρία Showa HighPolymer είναι η πρώτη εταιρία η οποία προχώρησε στην μαζική παραγωγή και εμπορευματοποίηση του PBS υπό την

ονομασία Bionolle. Το Bionolle είναι εμπορικά διαθέσιμο σε δυο ποιότητες ,την σειρά 1000 (καθαρό PBS) και την σειρά 3000 (συμπολυμερές PBS/αδιπικού βουτυλενίου PBSA). Η σειρά 1000 παρουσιάζει υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αργό ρυθμό βιοδιάσπασης ενώ η σειρά 3000 παρουσιάζει χαμηλό μετρό ελαστικότητας και υψηλό ρυθμό βιοδιάσπασης. Κάποιες ποιότητες του τροποποιούνται με επιμήκυνση αλυσίδας με δυσκοκυανικούς εστέρες, προς βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων και της σκληρότητας. Στον πίνακα 1.4 παρουσιάζονται ορισμένες ιδιότητες του σε σχέση με άλλα συμβατικά πλαστικά.

**Πίνακας 1.4:** σύγκριση ιδιοτήτων του Bionolle με τις αντίστοιχες του PP, HDPE, LDPE[13]

Ιδιότητες	Bionolle™		Συμβατικά Πλαστικά		
	Σειρά 1000	Σειρά 3000	PP	HDPE	LDPE
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,26	1,23	0,9	0,95	0,92
Θερμότητα Καύσης (kJ/g)	23,6	23,9	43,9	46	46
Βαθμός Κρυσταλλικότητας (x <sub>c</sub> %)	35-45	20-35	56	69	49
T <sub>m</sub> (°C)	114	94	164	130	108
T <sub>g</sub> (°C)	-32	-45	5	-120	-120

Το Bionolle χρησιμοποιείται ήδη για την παραγωγή βιοδιασπώμενων σακούλων, πλαστικών μεμβρανών (mulching films) κ.α. Χάρη στην εξαιρετική του επεξεργασιμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων μέσω έκχυσης με μορφοποίηση όπως φιλμ, ελάσματα χαρτιού, φύλλα κ.α. Επίσης μια καινούργια ποιότητα του η οποία έχει μακριές μοριακές αλυσίδες(long chain branches), υψηλό ρυθμό κρυσταλλικότητας και υψηλή αντοχή τήγματος επιδιώκεται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων όπως μπουκάλια και αφρώδες στρώματα [9].

Εκτός από την Showa HighPolymer διάφορες άλλες εταιρίες προχώρησαν στην μαζική παραγωγή PBS. Η Mitsubishi Chemical έκτισε εργοστάσιο παραγωγής PBS με παραγωγή που φτάνει τους 3000 τόνους το χρόνο και προχώρησαν τον Απρίλη του 2003 στην εισαγωγή του PBS στην αγορά με την ονομασία “GS Pla”. Τον Οκτώβρη του 2007 η κινέζικη εταιρία Xinfu Pharmaceutical με την υποστήριξη του Τεχνικού Ινστιτούτου Φυσικής και Χημείας της Κίνας και της Κινέζικης Ακαδημίας επιστημών έφτιαξαν μονάδα, παραγωγής PBS μέσω τεχνολογίας πολυμερισμού ενός σταδίου. Το 2009 η Hexing Chemical κατασκεύασε μονάδα παραγωγής PBS και συμπολυμερών

του με ετήσια παραγωγή που ανέρχεται στους 10000 τόνους. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πιο σημαντικοί παραγωγοί PBS [9].

**Πίνακας 1.5:** Κύριοι παραγωγοί PBS[9]

Manufacturer	Product	Monomers	Production capacity (tons/year)
Hexing Chemical, China	Hexing PBS	Succinic acid, butanediol, branched alkanedicarboxylic acid	10 000
Xinfu Pharmaceutical, China	PBS, PBSA	Succinic acid, adipic acid, butanediol	3000
Jinfa Tech, China	PBSA	Succinic acid, adipic acid, butanediol	300
BASF, Germany	Ecoflex	Adipic acid, terephthalic acid, butanediol	14 000
Eastmann, USA	East Bio	Adipic acid, terephthalic acid, butanediol	15 000
Showa, Japan	Bionolle	Succinic acid, adipic acid, butanediol	5000
Mitsubishi Chemical, Japan	GS Pla	Succinic acid, lactic acid, butanediol	3000
Mitsubishi Gas Chemical, Japan	Iupec	Succinate, carbonate, butanediol	
Nippon Shokubai, Japan	Lunare	Succinic acid, adipic acid, ethylene glycol	
Ube, Japan	ETERNACOLL 3050	Decanedicarboxylic acid, ethylene glycol	
Ire Chemical, Korea	Enpol	Succinic acid, adipic acid, terephthalic acid, butanediol	
SK Chemical, Korea	Skygreen	Succinic acid, adipic acid, butanediol, ethylene glycol	

## 1.6 Βιοαποικοδομησιμότητα PBS

Με τις εξελίξεις στην τεχνολογία και τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, τα πλαστικά έχουν βρει χρήση σε ένα τεράστιο φάσμα εφαρμογών. Παρόλα αυτά τα συμβατικά πλαστικά όπως το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο κ.α. δεν βιοδιασπώνται με αποτέλεσμα η συσσώρευση τους στο περιβάλλον να αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. Μια από τις προτεινόμενες λύσεις για αυτό το πρόβλημα είναι η παραγωγή πλαστικών τα οποία θα βιοαποικοδομούνται σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή θεωρούνται από αρκετούς ως μια υποσχόμενη λύση στο πιο πάνω πρόβλημα καθώς είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Μπορούν να παραχθούν μέσω ανανεώσιμων φυσικών πηγών και έτσι συμβάλλουν στην μείωση ρύπων. Για παράδειγμα οι πολυεστέρες και το λακτικό οξύ, μπορούν να παραχθούν βιολογικά μέσω διεργασιών ζύμωσης με τη χρήση διαφόρων μικροοργανισμών.

Η χρήση των βιοδιασπώμενων πολυμερών έχει πολλά πλεονεκτήματα με μερικά από αυτά να είναι η αύξηση της γονιμότητας του εδάφους, η μείωση της

συσσώρευσης πλαστικών στο περιβάλλον και η μείωση του κόστους διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων. Επίσης μπορούν να ανακυκλωθούν σε χρήσιμους μεταβολίτες (ολιγομερή και μονομερή) από μικροοργανισμούς και ένζυμα [10].

Το PBS είναι ένας αλειφατικός πολυστέρας που παρουσιάζει εξαιρετική αποικοδομησιμότητα σε διάφορες συνθήκες και περιβάλλοντα όπως το υδάτινο περιβάλλον, η ενεργή ιλύς, τα κομπόστ, οι χωματερές κλπ. Ο ρυθμός της αποικοδόμησης του, καθώς και των συμπολυμερών του, σε συνθήκες περιβάλλοντος επηρεάζεται τόσο από τα χαρακτηριστικά του πολυεστέρα (μοριακό βάρος, σύσταση του συμπολυμερούς κ.α.) όσο και από το είδος του περιβάλλοντος, όπως είναι π.χ., οι μικροοργανισμοί, τα θρεπτικά στοιχεία, η θερμοκρασία και η υγρασία. Στον πίνακα 1.6 παρουσιάζεται ο ρυθμός αποικοδόμησης του Bionolle σε σχέση με τις συνθήκες περιβάλλοντος [3].

**Πίνακας 1.6:** Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle

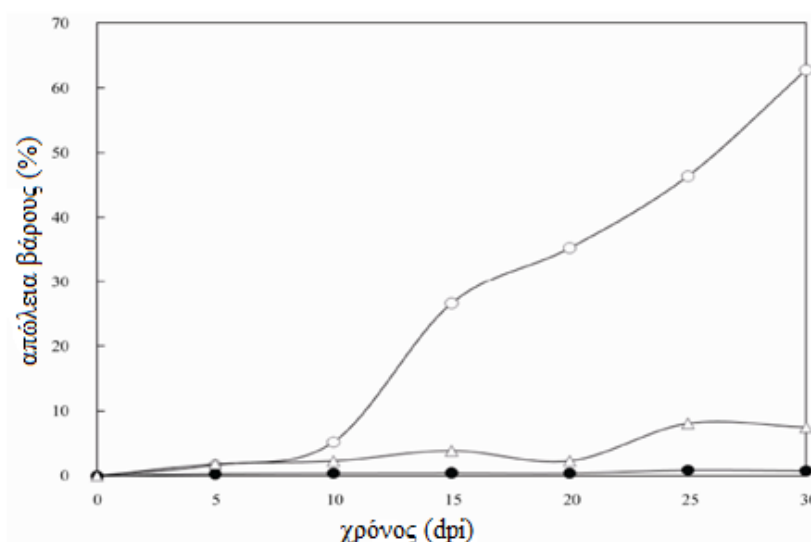
<b>Δοκιμές Βιοαποικοδόμησης</b>	<b>PBS</b>	<b>PBSA</b>	<b>PES</b>
Σε ζεστό κομπόστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Σε υγρό κομποστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Στη θάλασσα	Χαμηλός	Γρήγορος	Χαμηλός
Σε νερό με ενεργή ιλύ	Χαμηλός	Χαμηλός	Γρήγορος

Η αποικοδόμηση του PBS σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

**Βιοαποικοδόμηση στο έδαφος:** Η αποικοδομησιμότητα ενός βιοδιασπώμενου πλαστικού εξαρτάται από τους μικροοργανισμούς αποικοδόμησης που υπάρχουν στο περιβάλλον. Τα ποσοστά των βακτηρίων αποικοδόμησης για το PBS στο έδαφος έχουν εκτιμηθεί γύρω στο 0,2-6,0% των συνολικών βακτηριακών πληθυσμών [3]

Οι Mei et al. ασχολήθηκαν με την αποδόμηση του PBS από την καλλιέργεια μυκητών *B. ochroleuca* BFM-X1, η οποία απομονώθηκε από αέριο περιβάλλον σε φυτική καλλιέργεια. Έπειτα από εμβολιασμό του δείγματος PBS με την καλλιέργεια

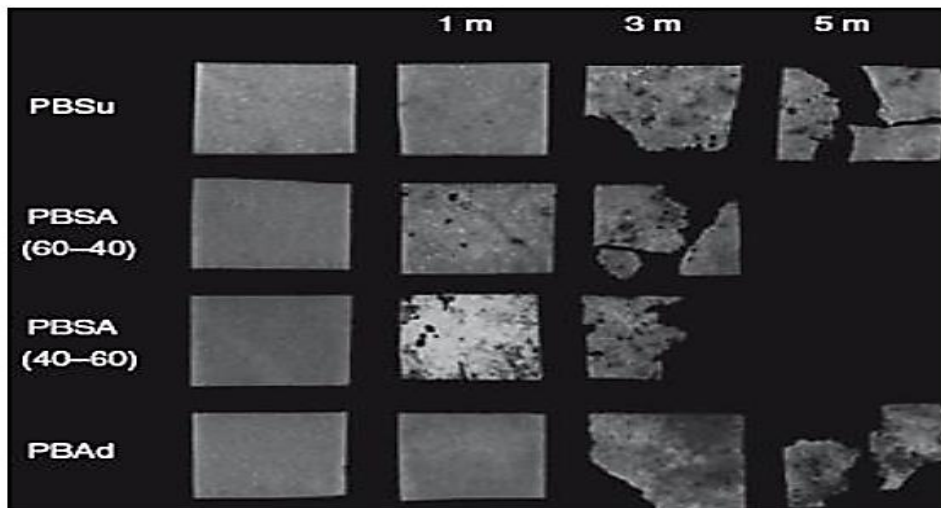
στους 28°C, το 97,9% του πλαστικού αποδομήθηκε μετά από 14 μέρες. Επίσης μελετήθηκε η απόδοση της αποικοδομητικότητας του μύκητα σε διάφορες καταστάσεις εδάφους και τα αποτελέσματα έδειξαν απώλεια του PBS της τάξης του 62.78% σε διάρκεια χρόνου 30 ημερών, σε περιβάλλον αποστειρωμένου χώματος. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι η υγρασία και η θερμοκρασία επηρέασαν την *in situ* αποικοδόμηση του PBS από το BFM-X1 και η θερμοκρασία πιθανόν να είναι ο πιο ρυθμιστικός παράγοντας. Στο διάγραμμα(σχήμα 1.5) φαίνεται η συνεισφορά του μύκητα στην αποικοδόμηση του πλαστικού σε χώμα[11]



**Σχήμα 1.5:** Αποικοδόμηση φιλμ PBS σε δείγματα χώματος. Απώλεια βάρους παρουσία της καλλιέργειας BFM-X1 (○), μη αποστειρωμένο χώμα απουσία του BFM-X1 (Δ), αποστειρωμένο χώμα (●)

Η βιοαποικοδομησιμότητα των συμπολυμερών του PBS εξαρτάται και αυτή με τη σειρά της από τη σύστασή τους. Όσον αφορά τους αλειφατικούς πολυεστέρες, η μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα παρατηρείται για περιεκτικότητα 30-50% σε συμονομερές, όπως γίνεται αντιληπτό και από το σχήμα 1.6. Ο λόγος πιθανόν να είναι ο χαμηλότερος βαθμός κρυσταλλικότητας που παρατηρείται για την περιεκτικότητα αυτή σε μονομερές. Για το αλειφαρωματικό PBST, η βιοαποικοδομησιμότητα κατά την ταφή στις χωματερές μειώνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά μονομερή. [3].

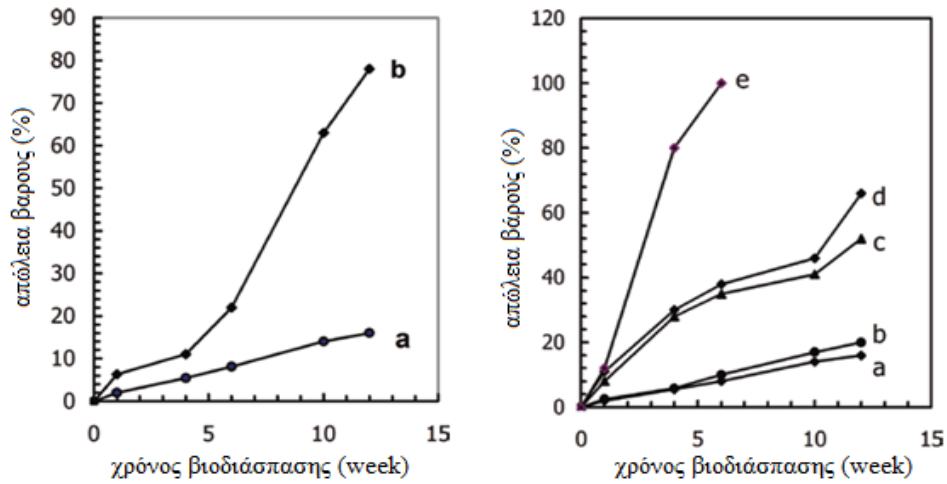




*Σχήμα 1.6: Η αποικοδόμηση των ομοπολυμερών και συμπολυμερών του PBS μετά από την ταφή τους σε χωματερή για χρόνο αποικοδόμησης 1, 3 και 5 μήνες [3]*

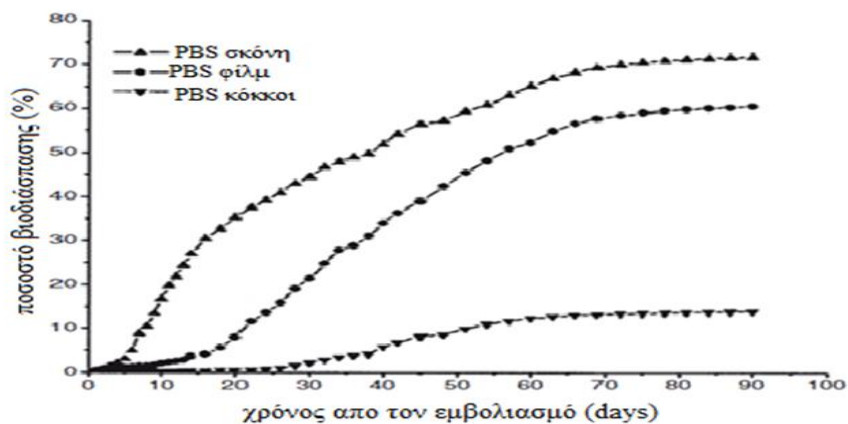
**Βιοαποικοδόμηση σε ενεργή ιλύ:** Η βιοδιάσπαση του PBS και των συμπολυμερών του είναι ταχύτερη στην ενεργή ιλύ από ότι στο χώμα. Το μοριακό βάρος είναι σημαντικός παράγοντας της βιοδιάσπασης του PBS στην ενεργή ιλύ. Στο σχήμα 1.7 φαίνεται η απώλεια βάρους 80% του PBS με εγγενής ιξώδες  $1.05 \text{ dl g}^{-1}$ , σε σχέση με αυτό που έχει ιξώδες  $1.79 \text{ dl g}^{-1}$  και απώλεια βάρους 16%.

Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης εξαρτάται επίσης και από την χημική δομή των πολυεστέρων. Όσον αφορά τα συμπολυμερή PBSA, ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε ενεργή ιλύ βελτιώνεται με την αύξηση του ποσοστού του αδιπικού βουτυλενίου από 0-20 mol%, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.7. Στο συμπολυμερές του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο, (PBSM), η βιοαποικοδομησιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου από 0-40 mol%. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη μείωση της κρυσταλλικότητας των πολυμερών [3,8].



**Σχήμα 1.7:** Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού υλός: (a) PBS με εγγενές ιζώδες 1.793 dl g<sup>-1</sup>, (b) PBS με εγγενές ιζώδες 1.049 dl g<sup>-1</sup>. Η βιοαποικοδόμηση του PBS και των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού υλός: (a) PBS, (b) συμπολυμερές του PBS με 5% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-5), (c) συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-10), (d) PBSA-15, (e) PBSA-20 [3,8]

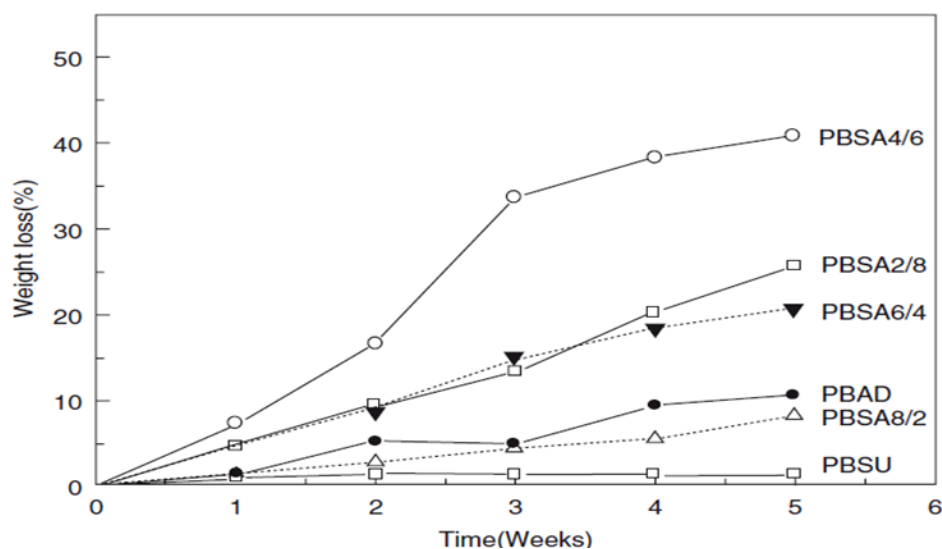
**Βιοαποικοδόμηση σε κομπόστ:** Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε κομπόστ επηρεάζεται από την μορφή και το σχήμα του δείγματος PBS. Δείγματα σε μορφή σκόνης βιοαποικοδομούνται ταχύτερα σε σχέση με δείγματα σε μορφή φιλμ ή δισκίων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα σε μορφή σκόνης έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Στο γράφημα (σχήμα 1.8) που παρατίθεται στη συνέχεια βλέπουμε πως επηρεάζεται η βιοαποικοδόμηση σε κομπόστ από την μορφή του δείγματος του πολυμερούς.



**Σχήμα 1.8:** Βιοδιάσπαση δειγμάτων PBS διαφορετικών μορφών υπό ελεγχόμενες συνθήκες κομπόστ [14].

Αρκετά βακτήρια και μικροοργανισμοί μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα να βιοαποικοδομούν το PBS σε κομπόστ. Μερικά από αυτά είναι το *Aspergillus versicolor*, *Penicillium*, *Bacillus* και το *Thermopolyspora*, με το πρώτο να έχει την μεγαλύτερη απόδοση [14].

Το PBSA έχει μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης από το PBS. Η απώλεια βάρους του PBSA και του PBS είναι γύρω στο 90% και 55% μετά από χρόνο αποικοδόμησης 3 μηνών, στους 60 °C. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS σε κομπόστ θερμοκρασίας 30 °C είναι επίσης μικρότερος από αυτόν του PBA, λόγω της μικρότερης μοριακής κινητικότητας του προηγούμενου. Το PBSA με περιεκτικότητα 60 mol% σε μονάδες αδιπικού βουτυλενίου παρουσίασε τη μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα, λόγω του μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας αυτής της σύστασης του συμπολυμερούς [3].



**Σχήμα 1.9 :** Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBSA, οι οποίοι αποικοδομούνται στους 30 °C, με 90% υγρασία σε κομπόστ (μέγεθος δειγμάτων 20 mm x 20 mm x 0,4mm) [14]

## 1.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) B. D. Ahn, S. H. Kim, Y. H. Kim, J. S. Yang. Synthesis and Characterization of the Biodegradable Copolymers from Succinic Acid and Adipic Acid with 1,4-Butanediol. *Journal of Applied Polymer science*. 2001; 82: 2808-2826.
- 2) Ramesh P Babu, Kevin O'Connor, Ramakrishna Seeram. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*. 2013; 2:8.
- 3) Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. 2002; 14: 347-384.
- 4) George Z. Papageorgiou, Dimitris N. Bikiaris. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer* 46. 2005; 12081–12092.
- 5) Munehisa Yasuniwa, Tadashi Satou. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002; 40: 2411–2420
- 6) E. S. Yoo, S. S. Im. Melting Behavior of Poly(butylene succinate) during Heating Scan by DSC. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999; 37: 1357–1366
- 7) Zhaobin Qiu, Motonori Komura, Takayuki Ikehara Toshio Nishi. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer*. 2003; 44: 7781–7785
- 8) Jun Xu, Bao-Hua Guo. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J*. 2010; 5: 1149–1163
- 9) Takashi Fujimaki. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polymer Degradation and Stability*. 1998; 59: 209-214.
- 10) Yutaka Tokiwa 1, Buenaventurada P. Calabia , Charles U. Ugwu, Seiichi Aiba. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009; 10: 3722-3742.
- 11) Xueli Mei, Chengming Tian, Qian Dong, Yingmei Liang. Influencing Factors and Process on in Situ Degradation of Poly(Butylene Succinate) Film by Strain

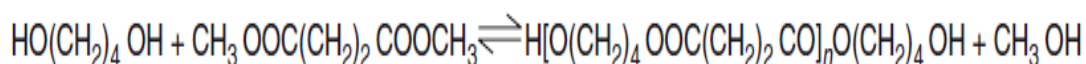
*Bionectria ochroleuca* BFM-X1 in Soil. *Journal of Environmental Protection*. 2012; 3:523-532

- 12) D.N. Bikiaris, D.S. Achilias. Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters, Part II:Mathematical modelling of the polycondensation reaction. *Polymer* 2008; 49: 3677–3685
- 13) [www.showa-denko](http://www.showa-denko)
- 14) Zhao JH, Wang XQ, Zeng J, Yang G, Shi FH, Yan Q (2005) Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost. *J Appl Polym Sci* 97:2273–2278

## Κεφάλαιο 2: Συμβατικές τεχνολογίες παρασκευής του Πολυ (Ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)

### 2.1 Πολυμερισμός τήγματος με μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση (Two Step Polycondensation Method)

Στην μέθοδο αυτή λαμβάνει χώρα πολυμερισμός τήγματος χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες, τον ηλεκτρικό διμεθυλεστέρα και την 1,4 βουτανοδιόλη σε στοιχειομετρική αναλογία, ή και σε περίσσεια βουτανοδιόλης που δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10%, υπό την παρουσία ισχυρού καταλύτη όπως είναι οι ενώσεις τιτανίου όπως το τετραβουτυλτιτανικό (tetra-*n*-butyl-titanate) κ.α. Η αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσιάζεται στο σχήμα. Η όλη διαδικασία χωρίζεται σε δύο στάδια που είναι η μετεστεροποίηση και η πολυσυμπύκνωση. Πριν την αντίδραση, ο αντιδραστήρας γεμίζεται με άζωτο σε θερμοκρασία δωματίου για να αποφευχθεί οποιαδήποτε οξείδωση καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 150°C έως 190°C σε αδρανές συνθήκες. Από την αντίδραση της μετεστεροποίησης παράγεται μεθανόλη ως παραπροϊόν που απομακρύνεται με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης. Στη συνέχεια αφού έχει απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της μεθανόλης, παίρνει χώρα το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, όπου εφαρμόζεται κενό και η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξάνεται στους 200-220°C για να απομακρυνθεί η σχηματιζόμενη βουτανοδιόλη και να πολυμεριστούν τα ολιγομερή σε πολυμερή. Οι Tserki et al. (2006), κατάφεραν να παράξουν PBS χρησιμοποιώντας την πιο πάνω μέθοδο με  $M_n$  της τάξεως των 59,500 και  $M_w$  της τάξεως των 104,100 [1].



*Σχήμα 2.1: Αντίδραση σύνθεσης του PBS με μετεστεροποίηση, χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό διμεθυλεστέρα και 1,4 βουτανοδιόλη.*

## 2.2 Άμεσος πολυμερισμός ηλεκτρικού οξέος και 1,4 βουτανοδιόλης για την παραγωγή PBS (Direct polymerization)

Ο άμεσος πολυμερισμός για την παραγωγή PBS είναι μια διεργασία όπου αντιδρά ένα δικαρθοξυλικό οξύ με μια αλκυλοδιόλη και μπορεί να χωριστεί σε δυο κατηγορίες οι οποίες είναι:

- **Πολυμερισμός τήγματος (melt polymerization)** : Η τεχνική αυτή είναι γενικά πολύ απλή και μπορεί να παράγει PBS με αρκετά ψηλό μοριακό βάρος γεγονός που την καθιστά ως την πλέον συμφέρουσα μέθοδο παραγωγής PBS. Στο πολυμερισμό τήγματος, το PBS παράγεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση της εστεροποίησης σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 150-200°C σε ατμοσφαιρική ή μειωμένη πίεση. Στο δεύτερο στάδιο αρχίζει η αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης όπου εφαρμόζεται υψηλό κενό και η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυξάνεται στους 220-240°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο στάδια είναι απαραίτητο οι αντιδράσεις να γίνονται σε αδρανείς συνθήκες για να αποφεύγεται πιθανόν οξείδωση [1].
- **Πολυμερισμός διαλύματος (solution polymerization)**: η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με την τεχνική πολυμερισμού τήγματος. Η μόνη διαφορά τους είναι ότι τα μονομερή που είναι οι πρώτες ύλες διαλύονται σε διαλύτη δημιουργώντας ένα ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη με αποτέλεσμα ο πολυμερισμός να γίνεται παρουσία διαλύτη. Η χρήση του διαλύτη βοηθάει στην καλύτερη απομάκρυνση πιθανών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους που σχηματίζονται κατά το πολυμερισμό και έτσι επιτρέπει την διεξαγωγή του πολυμερισμού να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την τεχνική τήγματος και έτσι να αποφευχθεί οποιαδήποτε οξείδωση του PBS. Παρόλα αυτά ο χρόνος της αντίδρασης πολυμερισμού είναι σαφώς μεγαλύτερος από ότι στην τεχνική πολυμερισμού τήγματος [1].

## 2.3 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας (chain extension)

Η επέκταση πολυμερικής αλυσίδας, αποτελεί ένα από τους πιο δημοφιλής μεθόδους παραγωγής PBS υψηλού μοριακού βάρους, για το λόγο ότι είναι πολύ αποτελεσματικός και απαιτεί μικρούς χρόνους αντίδρασης, σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και μερικά λεπτά, σε σχέση με τις συνηθισμένες τεχνικές παραγωγής PBS όπως ο πολυμερισμός τήγματος που απαιτούν μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Κατά την διαδικασία επέκτασης της πολυμερικής αλυσίδας, ένας επιμηκυντής με δυο λειτουργικές ομάδες, μπορεί να αντιδράσει με την ακραία υδροξυλομάδα  $-OH$  ή καρβοξυλομάδα  $-COOH$  του PBS και θεωρητικά να ενώσει δυο πολυμερικές αλυσίδες PBS.

Για την αύξηση του μοριακού βάρους του PBS έχουν εξεταστεί διάφοροι επιμηκυντές. Ανάλογα με τις ακραίες ομάδες του εκάστοτε πολυεστέρα, επιλέγεται και ο κατάλληλος επιμηκυντής αλυσίδας (chain extender). Για παράδειγμα επιμηκυντές όπως οι διαζιριζίνες και διεποξειδία χρησιμοποιούνται για την επέκταση πολυεστέρων με ακραίες καρβοξυλομάδες  $-COOH$ , ενώ αντιδραστήρια όπως είναι ο δισοκυανικός εστέρας, ο τετρακαρβοξυλικός διανυδρίτης, η καρβονυλική δικαπρολακτάμη κ.α. χρησιμοποιούνται για την επέκταση πολυεστέρων με ακραίες υδροξυλομάδες  $-OH$  [1,2,3].

Η Showa Denko (Japan), κατάφερε να παράγει PBS υψηλού μοριακού βάρους και να το εμπορευματοποιήσει με την ονομασία Bionolle, μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης ακολουθούμενη από επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας χρησιμοποιώντας δισοκυανικό εξαμεθυλένιο ως επιμηκυντή. Σε βέλτιστες συνθήκες είναι εφικτή η σύνθεση PBS με  $M_n$  που μπορεί να φτάσει στο 200,000 και  $M_w$  στα 300,000 [ 1].

Οι Zhao et al.[2], εξέτασαν την επιμήκυνση της πολυμερικής αλυσίδας του PBS με ακραίες υδροξυλομάδες, χρησιμοποιώντας αδιπικό (ABC) και τερεφθαλικό οξύ δικαπρολακτάμης (TBC) σε θερμοκρασία 200-220 °C και μειωμένη πίεση και με και χωρίς την παρουσία p-TSA (p-toluenesulfonic acid) ως καταλύτη. Η επιμήκυνση της



αλυσίδας με τη χρήση των ABC και TBC επιτυγχάνεται με την απόρριψη των δακτυλίων της καπρολακτάμης, και οι αδιπικές και τερεφθαλικές ομάδες ενώνουν τα πολυμερή με ακριανές υδροξυλομάδες. Στις ιδανικές συνθήκες το κινηματικό ιξώδες του PBS αυξήθηκε από 0,37 dL/g σε 1.25 dL/g χωρίς την παρουσία καταλύτη. Η παρουσία καταλύτη φαίνεται να είχε αρνητικά αποτελέσματα καθώς το ιξώδες ήταν πιο χαμηλό σε σχέση με το πολυμερές με την παρουσία καταλύτη.

Μια άλλη κατηγορία επιμηκυντών οι οποίοι μελετήθηκαν εκτενώς είναι οι δισοξαζολίνες (bisoxazolines, PBOX) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία στην επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας του PET και των πολυαμιδίων, σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Οι Xu et al. [4] μελέτησαν την επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας του PBS με ακραίες υδροξυλομάδες χρησιμοποιώντας ως επιμηκυντή την 2,2-(1,4-φαινυλενο)-2-οξαζολίνη(PBOX) υπό την παρουσία p-τολουολοσουλφονικού οξέος ως καταλύτη (0-0.15wt.%). Η παρουσία του καταλύτη φαίνεται να έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αύξηση του μοριακού βάρους καθώς το μοριακό βάρος του πολυμερούς που παράχθηκε από την καταλυόμενη αντίδραση ήταν μεγαλύτερο από αυτό της μη καταλυόμενης. Παρόλα αυτά μεγάλες ποσότητες καταλύτη καθώς και ψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν διακλάδωση (branching) και αντιδράσεις δημιουργίας σταυροδεσμών (crosslinking reaction). Στις βέλτιστες συνθήκες (180-200 °C) παράχθηκε PBS με κινηματικό ιξώδες 0,82 dl/g διαλυμένο σε 20 ml χλωροφορμίου.

## 2.4 Χημικοί καταλύτες

Η σύνθεση του PBS επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες και ένας από αυτούς είναι και ο καταλύτης ο οποίος επηρεάζει το ρυθμό της αντίδρασης. Πλήθος καταλυτών έχουν μελετηθεί για την κατάλυση της διεργασίας πολυσυμπύκνωσης της βουτανοδιόλης και του ηλεκτρικού οξέος. Οι Zhu et al.[5] μελέτησαν την αποτελεσματικότητα πέντε καταλυτών, p-τολουολοσουλφονικού οξέος,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , σκόνη Sn,  $\text{SnCl}_2$  και  $\text{SnCl}_4$  στην αντίδραση πολυεστεροποίησης του ηλεκτρικού οξέος με τη βουτανοδιόλη χρησιμοποιώντας παγίδα νερού με μοριακό κόσκινο της τάξεως του 4-Å και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το  $\text{SnCl}_2$  είχε την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τους πέντε καταλύτες που μελετήθηκαν. Χρησιμοποιώντας το

$\text{SnCl}_2$  ως καταλύτη και διμέθυλο βενζόλιο ως διαλύτη και ως αφυδατικό μέσο κατάφεραν να συνθέσουν PBS με  $M_n$  της τάξεως των 24800 μέσω αντίδρασης πολυεστεροποίησης η οποία διήρκησε 70h .

Οι Jacquel et al.[6] μελέτησαν την δραστικότητα οργανομεταλλικών (Ti, Zr, Sn, Hf, και Bi) καταλυτών καθώς και μεταλλικών οξειδίων του γερμανίου και αντιμονίου, στην κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης του PBS. Η σειρά δραστικότητας των καταλυτών που βρέθηκε είναι η ακόλουθη:  $\text{Ti} \gg \text{Zr} \sim \text{Sn} > \text{Hf} > \text{Sb} > \text{Bi}$ . Ακόμα εξετάστηκε η επίδραση των μεταλλικών οξειδίων του αντιμονίου και του γερμανίου, όμως τα αποτελέσματα δεν ήταν το ίδιο ικανοποιητικά.

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες που έγιναν πάνω στο θέμα της κατάλυσης αλλά και στους μηχανισμούς κατάλυσης της διεργασίας πολυσυμπύκνωσης της βουτανοδιόλης και του ηλεκτρικού οξέος, οι ενώσεις του τιτανίου, του αντιμονίου και του κασσίτερου φαίνεται να είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες για την διεργασία πολυσυμπύκνωσης. Από αυτούς οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι είναι το τετραβουτοξείδιο του τιτανίου και ισοπροποξείδιο του τιτανίου. Οι Mochizuki et al. (1997)[1] παρήγαγαν PBS με  $M_n$  της τάξεως των 59000 χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το τετρα-n-βουτοξείδιο του τιτανίου και πολυφωσφορικό οξύ ως θερμικό σταθεροποιητή. Με τη χρήση ισοπροποξειδίου του τιτανίου (IV) σαν καταλύτη, οι Ahn et al. [1] κατόρθωσαν να συνθέσουν PBS με  $M_n$  της τάξεως των 77000 και  $M_w$  της τάξεως των 141000.

## 2.5 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP)

Οι συμβατικές τεχνικές πολυμερισμού προς παραγωγή πολυεστέρων συνήθως οδηγούν σε προϊόντα χαμηλού ή μέτριου μοριακού βάρους, εξαιτίας προβλημάτων που ανακύπτουν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, όπως είναι η αύξηση του ιξώδους ή η αυξημένη θερμοκρασία του συστήματος. Αύξηση του μοριακού βάρους μπορεί να επιτευχθεί μέσω του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization-SSP) σε θερμοκρασίες ανάμεσα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία έναρξης της τήξης του υλικού. Η πολυσυμπύκνωση

εξελίσσεται μέσω της αντίδρασης μεταξύ των άκρων των αλυσίδων στην άμορφη φάση του ημικρυσταλλικού πολυμερούς, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σε μορφή νιφάδων με μέση διάμετρο μεγαλύτερη των 1.0 mm, ή σκόνης με μέση διάμετρο μικρότερη από 100 μm. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με εφαρμογή κενού ή συμπαρασύρονται από κάποιο διερχόμενο αδρανές αέριο.

Τα πλεονεκτήματα του SSP είναι τα ακόλουθα:

-η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις και η θερμική αποικοδόμηση του προϊόντος

-απαιτεί χαμηλού κόστους εξοπλισμό

-η διεργασία είναι απλή και φιλική προς το περιβάλλον

Μειονέκτημα του SSP είναι ο χαμηλότερος ρυθμός της αντίδρασης σε σύγκριση με τον πολυμερισμό μάζας (τήγματος). Επιπρόσθετα είναι πιθανό να ανακύπτουν προβλήματα επεξεργασίας στερεών σωματιδίων που οφείλονται στη σύντηξη και χρίζουν αντιμετώπισης [7].

## 2.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. 2002; 14: 347-384
- 2) Jing Bo Zhao, Kai Yong Li, Wan Tai Yang. Chain Extension of Polybutylene Adipate and Polybutylene Succinate with Adipoyl- and Terephthaloyl-Biscaprolactamate. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 106: 590-598
- 3) Shao Yi Xu, Yan Hong Shi, Jing Bo Zhao, Sheng Ling Jiang, Wan Tai Yang. Chain extension of adipic acid and (or) succinic acid/butanediol polyesters with 2,2-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) and adipoylbiscaprolactamate combined chain extenders. *Polymers for Advanced Technologies* 2011; 22: 2360-2367
- 4) Chao Qun Huang, Si Yang Luo, Shao Yi Xu, Jing Bo Zhao, Sheng Ling Jiang, Wan Tai Yang. Catalyzed Chain Extension of Poly(butylene adipate)and Poly(butylene succinate) with 2,2-(1,4-Phenylene)-bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science* 2009; 115: 1555 – 1565.
- 5) Changying Zhu, Zhiqiang Zhang, Qingping Liu, Zhanping Wang, Jian Jin. Synthesis and Biodegradation of Aliphatic Polyesters from Dicarboxylic Acids and Diols. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 90: 982-990
- 6) Nicolas Jacquel, Floriane Freyermouth, Francoise Fenouillot, Alain Rousseau, Jean Pierre Pascault, Patrick Fuertes, Rene' Saint-Loup. Synthesis and Properties of Poly(butylene succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2011; 49: 5301-5312
- 7) Vouyiouka S, Karakatsani S, Papaspyrides C. Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2005; 30: 10–37

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> :Ενζυμικός πολυμερισμός

### **3.1 Εισαγωγή στον ενζυμικό πολυμερισμό**

Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες οι οποίες καταλύουν όλες τις in-vivo βιολογικές αντιδράσεις καθώς και πολλές in-vitro αντιδράσεις υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η ενζυμική κατάλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα όπως είναι η ισχυρή καταλυτική δράση, ο αυξημένος ρυθμός αντίδρασης σε ήπιες συνθήκες, η μεγάλη εναντιο-, τοπο-, και χημικο-εκλεκτικότητα και ο μη σχηματισμός παραπροϊόντων σε σύγκριση με τη χημική κατάλυση [1].

Τις τελευταίες δεκαετίες μια βασική εφαρμογή των ενζύμων ήταν η κατάλυση αντιδράσεων για την σύνθεση ειδικών οργανικών χημικών. Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της βιοκατάλυσης είναι ο ενζυματικός πολυμερισμός. Όλα τα φυσικά πολυμερή που υπάρχουν, παράγονται μέσω in-vivo αντιδράσεων που καταλύονται από ένζυμα. Το γεγονός αυτό, έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα με αποτέλεσμα να μελετηθούν και να αναπτυχθούν μέθοδοι σύνθεσης χρήσιμων πολυμερών με ενζυμική κατάλυση, όπως οι πολυεστέρες, τα πολυαμίδια, τα πολυεστεραμίδια κ.α [1].

Ο ενζυμικός πολυμερισμός, μπορεί να συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην μείωση των αναγκών σε πετροχημικές ουσίες αφού με αυτόν, μπορούν να αξιοποιηθούν ανανεώσιμες πηγές ως πρώτες ύλες για την παραγωγή πολυμερών. Επίσης στον ενζυμικό πολυμερισμό δεν είναι απαραίτητη η χρήση τοξικών καταλυτών όπως είναι στον χημικό πολυμερισμό. Αυτό το καθιστά ως μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος σύνθεσης πολυμερικών υλικών.

Τα τελευταία χρόνια οι αλειφατικοί πολυεστέρες αποτελούν θέμα έρευνας λόγω των καλών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων καθώς και της εξαιρετικής βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Η μέθοδος σύνθεσης τους μέσω ενζυμικού πολυμερισμού, φαίνεται να αποτελεί μια εναλλακτική πρόταση στην έως τώρα χημικά καταλυόμενη σύνθεση που εφαρμοζόταν, για τους λόγους που εξηγήθηκαν

πιο πριν. Διάφοροι αλειφατικοί πολυεστέρες έχουν παραχθεί με επιτυχία χρησιμοποιώντας τον ενζυμικό πολυμερισμό, ανάμεσά τους και ο πολυ-ηλεκτρικός βουτυλεστέρας (PBS). Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται οι διάφοροι τρόποι σύνθεσης του μέσω του ενζυμικού πολυμερισμού [1].

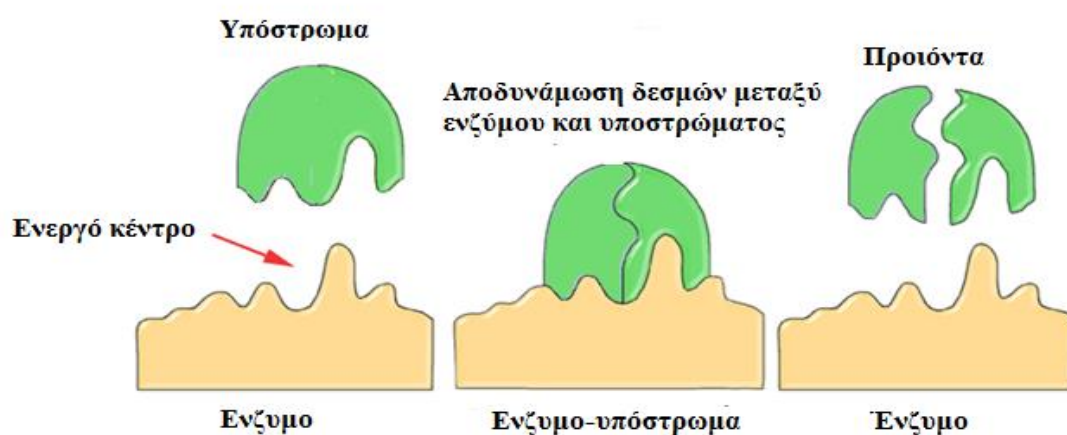
### 3.2 Δομή βιοκαταλυτών

Τα ένζυμα είναι μεγαλομοριακές ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως με περίπλοκη τρισδιάστατη δομή. Οι δραστηριότητες τους καθορίζονται από την τρισδιάστατη δομή τους. Παρόλα αυτά ο προσδιορισμός της δραστηριότητας ενός νέου ενζύμου από την δομή του είναι ένα πρόβλημα που ακόμα απασχολεί τους επιστήμονες.

Τα περισσότερα ένζυμα είναι πολύ μεγαλύτερα σε μέγεθος από ότι τα υποστρώματα στα οποία ενεργούν και μόνο ένα μικρό ποσοστό του ενζύμου λαμβάνει μέρος στην κατάλυση μιας διεργασίας. Η περιοχή στην οποία βρίσκονται αυτά τα καταλυτικά κατάλοιπα τα οποία δεσμεύουν το υπόστρωμα και αναλαμβάνουν την αντίδραση ονομάζεται ενεργός περιοχή (active site). Η αντίδραση μεταξύ του ενζύμου και του υποστρώματος παρουσιάζεται πολλές φορές με την εικόνα «κλειδιού-κλειδαριάς» όπως φαίνεται στην εικόνα. Επίσης τα ένζυμα περιέχουν περιοχές οι οποίες δεσμεύουν κάποιους συμπαράγοντες που είναι απαραίτητοι για την κατάλυση. Κάποια ένζυμα έχουν περιοχές οι οποίες δεσμεύουν μικρά μόρια, που συνήθως αποτελούν άμεσα ή έμμεσα προϊόντα ή υποστρώματα της αντίδρασης που καταλύεται. Αυτή η δέσμευση μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την δραστηριότητα του ενζύμου και να δώσει πληροφορίες για τη ρύθμιση του.

Όπως όλες τις πρωτεΐνες, έτσι και τα ένζυμα όσον αφορά τη δομή τους είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από μακριές, γραμμικές αλυσίδες αμινοξέων που έχουν την δυνατότητα να διπλώνονται με αποτέλεσμα να παίρνουν μια τρισδιάστατη μορφή. Κάθε τρισδιάστατη δομή έχει μοναδική σύσταση αμινοξέων η οποία παρουσιάζει μοναδικές ιδιότητες. Επίσης πολλές πρωτεϊνικές αλυσίδες μπορούν να ενωθούν και να παράξουν πρωτεϊνικά συμπλέγματα.

Τα περισσότερα ένζυμα μπορούν να μετουσιωθούν δηλ. να ξεδιπλωθούν και να αδρανοποιηθούν με τη χρήση θερμότητας ή χημικών ουσιών, που διαταράσσουν την τρισδιάστατη δομή τους. Ανάλογα με το κάθε ένζυμο η μετουσίωση μπορεί να είναι αναστρέψιμη ή μη αναστρέψιμη [2].



Σχήμα 3.1: Αντίδραση μεταξύ ενζύμου και υποστρώματος

### 3.3 Ιδιότητες βιοκαταλυτών

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

Ως βιοκαταλύτες διακρίνονται για τις εξής ιδιότητες [3]:

- επιταχύνουν με πολύ μεγάλο ρυθμό (10<sup>8</sup>-10<sup>20</sup>) αντιδράσεις οι οποίες δεν πραγματοποιούνται ή πραγματοποιούνται με πολύ χαμηλό ρυθμό σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον,
- δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες,
- δρουν σε ήπιες συνθήκες,

- παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το είδος των αντιδράσεων που καταλύουν σε σύγκριση με τους χημικούς καταλύτες,
- μετά το πέρας της αντίδρασης διατηρούν τις ενζυμικές τους ιδιότητες, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου
- στο τέλος της αντίδρασης έχουν ακέραια τη χημική και φυσική δομή τους.

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

Οι λιπάσες είναι ένζυμα τα οποία καταλύουν την αντίδραση υδρόλυσης των εστέρων των λιπαρών οξέων, σε φυσικά υδατικά περιβάλλοντα σε ζωντανούς οργανισμούς. Μερικά από αυτά τα ένζυμα, παραμένουν σταθερά σε οργανικούς διαλύτες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. Η συγκεκριμένη κατάλυση χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση πολυεστέρων και άλλων χρήσιμων πολυμερών. Οι υδρολάσες είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ένζυμα στην βιοκατάλυση και οι λιπάσες αποτελούν ένα σημαντικό μέρος αυτής της κατηγορίας βιοκαταλυτών [1].

Η λιπάση B (CALB) που απομονώνεται από το μύκητα *Candida antarctica* ανήκει στην κατηγορία ενζύμων γνωστή ως υδρολάσες. Είναι μια τριακυλογλυκερολική λιπάση που ενεργά σε εστερικούς δεσμούς καρβοξυλικών εστέρων και υδρολύει τριγλυκερόλες στα λιπαρά οξέα, δικυλογλυκερόλη, μονοακυλογλυκερόλη και γλυκερόλη. [4].

Η λιπάση CALB χάρη στις σημαντικές ιδιότητες της όπως είναι η αποδοχή μεγάλου εύρους υποστρωμάτων, η ανεκτικότητα σε μη-υδατικά περιβάλλοντα και η ικανότητα να παραμένει ενεργή σε θερμική καταπόνηση έχει καθιερωθεί ως ένα από τους πιο χρησιμοποιούμενους βιοκαταλύτες σε οργανικές συνθέσεις, σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα. Μερικές από τις πιο σημαντικές εφαρμογές είναι η σύνθεση οπτικά ενεργών αμινών, οξικών αιθυλεστέρων, τριγλυκεριδίων, η υδρόλυση λιπών καθώς και η σύνθεση διαφόρων πολυεστέρων[5].



Η ενζυμική σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων και προσφάτως του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Ο λόγος είναι ότι η οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, οπότε με μεταβολή της χημικής ισορροπίας μπορεί να επιτευχθεί πολυμερισμός αντί αποικοδόμησης επιλέγοντας τις συνθήκες της αντίδρασης [5,6].

Η ακινητοποιημένη μορφή της λιπάσης CALB που διατίθεται στο εμπόριο υπό την ονομασία Novozym 435, αποτελεί την πιο συνηθισμένη επιλογή βιοκαταλύτη όπως φαίνεται στην βιβλιογραφία [4,5,6], για διάφορες διεργασίες σύνθεσης αλειφατικών πολυεστέρων. Η ιδιότητα της να διατηρεί την δραστηριότητα κατά την ξήρανση σε σχέση με άλλα ένζυμα που απαιτούν ένα πλήρες κέλυφος ενυδάτωσης για να είναι ενεργά, την ορίζουν ως ένα από τα πιο αποτελεσματικά ένζυμα σε θέματα βιοκατάλυσης διεργασιών πολυμερισμού και οργανικών συνθέσεων. Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούμε στις μεθόδους πολυμερισμού: α) διάνοιξης δακτυλίου και β) πολυμερισμού συμύκνωσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα και όπου χρησιμοποιείται το Novozym 435 ως βιοκαταλύτης.

### **3.5 Ενζυμική σύνθεση του Πολυ(ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα)**

Η σύνθεση του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (PBS) αποτελεί θέμα μελέτης πολλών ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες. Διάφορες χημικά καταλυόμενες αντιδράσεις σύνθεσης του, έχουν δοκιμαστεί με μεγάλη επιτυχία και πολλές εταιρίες όπως η Showa Denko (Japan) έχουν ήδη προχωρήσει στην εμπορευματοποίηση του. Μερικοί από τους καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την χημικά καταλυτική σύνθεση του PBS, είναι ενώσεις του τιτανίου, του αντιμονίου και του κασσίτερου ωστόσο η κατάλυση αυτή παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα [7,8]

- Υψηλές θερμοκρασίες

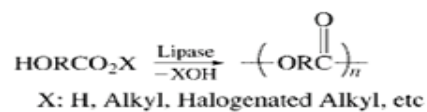
- Χρήση βαρέων μετάλλων ως καταλύτες, που δεν απομακρύνονται από το τελικό πολυμερές
- Πιθανή θερμική καταπόνηση του προϊόντος
- Δεν επιτρέπεται η χρήση θερμοευαίσθητων μονομερών
- Μπορεί να επιταχυνθούν παράπλευρες αντιδράσεις

Ο ενζυμικός πολυμερισμός είναι μια αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη εναλλακτική του χημικά καταλυόμενου πολυμερισμού, αν και προς το παρόν αριθμεί περιορισμένο αριθμό βιβλιογραφικών αναφορών. Οι πιο κοινοί βιοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την βιολογική κατάλυση σύνθεσης πολυεστέρων είναι οι εστεράσες και οι λιπάσες με πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη την *Candida antarctica* λιπάση B (Novozym 435). Παρόλα αυτά, μελέτες δείχνουν ότι οι κουτινάσες και οι πρωτεάσες μπορεί να αποτελέσουν πιθανούς βιοκαταλύτες.[1].

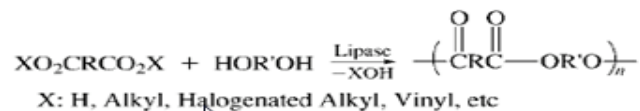
Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι 3 βασικοί τύποι αντιδράσεων ενζυμικού πολυμερισμού που οδηγούν στην παραγωγή πολυεστέρων και οι οποίοι είναι [1]:

- Πολυμερισμός συμπύκνωσης
- Πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου
- Ο συμπολυμερισμός

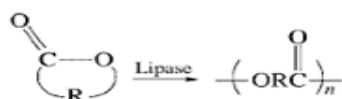
**Polycondensation of Oxyacids or Their Esters**



**Polycondensation of Dicarboxylic Acids or Their Derivatives with Glycols**



**Ring-Opening Polymerization of Lactones**



**Σχήμα 3.2:** Βασικοί τύποι αντιδράσεων ενζυμικού πολυμερισμού προς σύνθεση πολυεστέρων[1]

### **Ενζυμικός πολυμερισμός συμπύκνωσης:**

Ο χημικά καταλυόμενος πολυμερισμός συμπύκνωσης είναι ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα PBS με αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Παρόλα αυτά όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η χρήση χημικών καταλυτών έχει σημαντικά μειονεκτήματα και για αυτό η βιοκατάλυση αποτελεί μια εναλλακτική επιλογή.

Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης με βιοκαταλύτη και συγκεκριμένα την ακινοτοποιημένη μορφή της λιπάσης CALB, είναι μια πρόσφατη μέθοδος πολυμερισμού που μελετήθηκε από διάφορους ερευνητές.

Το 2006, οι Azim et al[9] μελέτησαν τον ενζυμικό πολυμερισμό της 1,4 βουτανοδιόλης και του ηλεκτρικού διμεθυλεστέρα σε διάλυμα διφαινυλεθέρα με χρήση ως βιοκαταλύτη την ακινοτοποιημένη λιπάση CALB (Novozyme 435). Με τη διαδικασία αυτή παράχθηκε PBS με μέσου αριθμού μοριακού βάρους  $\overline{M}_n$  της τάξης του 2000, 4000, 8000 και 7000 σε θερμοκρασίες αντίδρασης 60, 70, 80 και 90 °C αντίστοιχα. Το χαμηλό μοριακό βάρος του πολυμερούς, αποδόθηκε στην κατακρήμνιση του που ακολούθησε μετά από τον πολυμερισμό ο οποίος διήρκησε 5-10 ώρες και όπου περιορίστηκε η αύξηση της μοριακής του αλυσίδας. Επίσης για να συνεχιστεί η αντίδραση σε μονοφασικό διάλυμα η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 80 στους 95°C μετά από 21 ώρες. Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί το μέσου μοριακό βάρος του πολυμερούς σε  $\overline{M}_n$  38,000.

### **Ενζυμικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROP):**

Ο ενζυμικός πολυμερισμός είναι μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής πολυεστέρων χωρίς μεταλλικά κατάλοιπα. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, κάποιες λιπάσες μπορούν να καταλύσουν αντιδράσεις συμπύκνωσης. Μια καινοτόμος μέθοδος σύνθεσης πολυμερών μέσω ενζυμικού πολυμερισμού, η οποία μελετήθηκε τα τελευταία χρόνια είναι ο πολυμερισμός λακτονών με διάνοιξη δακτυλίου. Οι πρώτες προσπάθειες σύνθεσης πολυεστέρων μέσω ενζυμικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου, έγιναν το 1993 από τους Knani et al. και Uyama και Kobayashi et al. οι οποίοι μελέτησαν τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου λακτονών με

βιοκαταλύτη λιπάση. Από παρόμοιες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν εξήχθη το συμπέρασμα ότι ο πολυμερισμός ROP λακτονών με βιοκαταλύτη λιπάση, όπως και με χημικό καταλύτη, έχει καλύτερα αποτελέσματα τόσο στα μοριακά βάρη των τελικών προϊόντων όσο και στη μετατροπή των μονομερών, από ότι ο πολυμερισμός συμπύκνωσης υδροξυοξέων/εστέρων. Επίσης ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν σχηματίζονται παραπροϊόντα συμπύκνωσης όπως νερό και μεθανόλη. Γενικά λακτόνες με 4-16 άνθρακες μπορούν να πολυμεριστούν ενζυμικά με την μέθοδο ROP. [10,11]

Ο ενζυμικός πολυμερισμός ROP εφαρμόστηκε εκτενώς σε λακτόνες και κυκλικούς εστέρες. Στον πίνακα παρατίθενται μερικές λακτόνες και κυκλικοί εστέρες που υφίστανται πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με βιοκαταλύτη λιπάσες.[10,11]

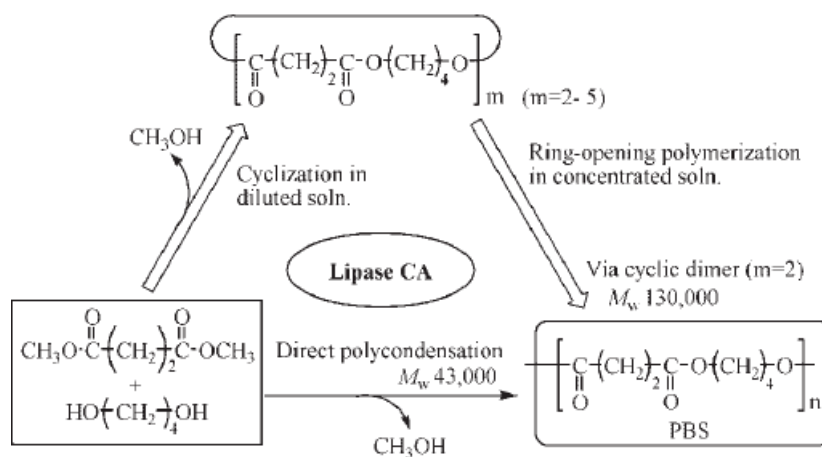
**Πίνακας 3.1:** Λακτόνες και κυκλικοί εστέρες που πολυμερίζονται με διάνοιξη δακτυλίου (ROP)[11]

Table 2.2: Lipase catalyzed ring-opening polymerization

	<i>Monomer</i>	<i>Enzyme</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Time (h)</i>	<i>Medium</i>	<i>M<sub>n</sub> (g/mol)</i>	<i>M<sub>w</sub> (g/mol)</i>	<i>Con (%)</i>	<i>Ref</i>
1	1,3-DXO	PPL	60-120	24-96	Bulk		169000	99	69
		LPS	100	24	Bulk		25400	97	69
		LIM	100	24	Bulk		11200	94	69
	1,3DXO <sup>a</sup>	AK	80	72	Bulk	6100		97	70
2	MBC	AK	80	72	Bulk	9000		82	71
3	1,4-DXO	N435	60	15	Bulk		41000	69	72
4	IPMD	PPL	100,130	72	Bulk	11500		90	73
		PS	100	72, 168	Bulk	17500		74	74
5	MDs	PPL	110-130	72, 144	Bulk	6900-15200		0-92	75
6	PL	PPL	60	430	n-hexane		2323		76
7	BL	PPL	RT	500	Bulk		1045		76
		PPL	100	24	Bulk		7300	99	77
		PSL	45	480	Bulk	7700		85	78
8	TMC	PPL	100	24	Bulk		25100	91	79
		PPL	100	24	Bulk		169000	96	69
		N435	70	120	Bulk	15000		97	80
		N435	70	96	Bulk	7200			81
		i-PPL	100	24	Bulk		46800		69
	LIM	100	24	Bulk		11200	94	69	

Οι Sugihara et al.[12] μελέτησαν την σύνθεση PBS μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου με βιοκαταλύτη τη ακινητοποιημένη λιπάση CALB (Novozyme 435).

Στην εικόνα παρουσιάζονται οι δυο μέθοδοι σύνθεσης του PBS. Η διαδικασία αποτελείται από δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παραχθήκαν κυκλικά oligομερή από την αντίδρασης συμπύκνωσης του ηλεκτρικού διμεθυλεστέρα και της 1,4 βουτανοδιόλης σε διάλυμα τολουενίου. Στο δεύτερο στάδιο ακολούθησε ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των κυκλικών oligομερών που παραχθήκαν, σε πιο πυκνό διάλυμα και χωρίς διάλυμα (τεχνική μάζας) χρησιμοποιώντας το ίδιο ένζυμο. Το τελικό πολυμερές είχε μέσου αριθμού μοριακού βάρους  $\overline{M}_n$  130 000 το οποίο ξεπερνά κάθε προσπάθεια σύνθεσης PBS με ενζυμικό πολυμερισμό συμπύκνωσης.



**Σχήμα 3.3:** Η καταλυόμενη από λιπάση σύνθεση του PBS μέσω δυο μεθόδων[11]

### 3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Shiro Kobayashi, Hiroshi Uyama, Shunsaku Kimura. Enzymatic Polymerization. Chem. Rev. 2001; 101, 3793-3818
- 2) Dunaway-Mariano D (2008). "Enzyme function discovery". Structure 16 (11): 1599–1600.
- 3) Βουγιούκα Σ, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2012, σελ. 100-104
- 4) Anders Magnusson. Rational redesign of *Candida antarctica* lipase B. 2005
- 5) T. Satyanarayana, Gotthard Kunze. Yeast Biotechnology: Diversity and Applications. 2009; 12-13
- 6) Richard A. Gross, Manoj Ganesh, Wenhua Lu. Enzyme-catalysis breathes new life into polyester condensation polymerizations. Trends Biotechnol. 2010; 8: 435-439
- 7) Yu Y, Wu D, Liu C, Zhao Z, Yang Y, Li Q. Lipase/esterase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters via polycondensation: Review, Process Biochemistry. 2012; 47: 1027-1036
- 8) Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications. 2002; 14: 347-384
- 9) Azim H, Dekhterman A, Jiang ZZ, Gross RA. *Candida antarctica* lipase b-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work. Biomacromolecules 2006; 7: 3093–3097
- 10) Shuichi Matsumura. Enzymatic Synthesis of Polyesters via Ring-Opening Polymerization. Advanced Polymer Science. 2006; 194: 95–132
- 11) Rajiv K. Srivastava. Novel methods to synthesize aliphatic polyesters of vivid architectures. 2005
- 12) Satoko Sugihara, Kazunobu Toshima, Shuichi Matsumura. New Strategy for Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(butylene succinate) via Cyclic Oligomers. Macromolecular Rapid Communications. 2006; 27: 203-207



# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## **Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Ανάλυσης Πολυ-ηλεκτρικού Βουτυλεστέρα (PBS)**

### **4.1 Σκοπός**

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (PBS) που παράχθηκε από τον ενζυμικό πολυμερισμό, αλλά και από τις διεργασίες μεταπολυμερισμού μάζας (στερεάς κατάστασης).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- ❖ Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), με την οποία λαμβάνεται το φάσμα του υλικού και ταυτοποιείται βάσει των χαρακτηριστικών κορυφών του. Από τις απορροφήσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπολογίζεται και το μοριακό βάρος της ένωσης.
- ❖ Ιξωδομετρία διαλύματος με την οποία υπολογίζεται ο οριακός αριθμός ιξώδους του PBS.
- ❖ Ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων.
- ❖ Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) για τον καθορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης ( $T_m$  και  $T_c$ ) και των ενθαλπών τήξης και κρυστάλλωσης ( $\Delta H_m$  και  $\Delta H_c$ ) του PBS.
- ❖ Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποικοδόμησης ( $T_d$ ).

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

### 4.2.1 Περιγραφή της μεθόδου

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) είναι ένα φαινόμενο απορρόφησης ενέργειας που λαμβάνει χώρα όταν πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων, οι οποίοι βρίσκονται σε στατικό μαγνητικό πεδίο, εκτεθούν σε δεύτερο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτή η απορρόφηση ενέργειας είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο συζευγμένο ή ελεύθερο και χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό του μορίου [1].

Πολλά είδη πυρήνων, θετικά φορτισμένων, περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα και λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες αλληλοεπιδρώντας συνεπώς με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα να αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ενδεικτικά ένας περιστρεφόμενος πυρήνας  $^1\text{H}$  ή  $^{13}\text{C}$  (και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό πρωτονίων και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό νετρονίων) όταν τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό ώστε το δικό του μικρό μαγνητικό πεδίο να διαταχθεί είτε παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο είτε αντιπαράλληλα. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία και εξαιτίας αυτού προκύπτει ο όρος «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός».

Επίσης οι πυρήνες περιβάλλονται από ηλεκτρόνια και, όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά δρουν αντίθετα προς το

εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό. Συνεπώς, οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε διαφορετικό ηλεκτρονικό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα. Έτσι λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα NMR για κάθε διακριτό πυρήνα άνθρακα ή υδρογόνου κάποιου μορίου.

Σε ένα φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχήμα 4.2), ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το πραγματικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που υφίστανται οι πυρήνες, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε έναν χημικά διακριτό πυρήνα του μορίου [2].

Σε ένα φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου και το δεξιό η πλευρά υψηλού πεδίου. Γενικά τα υδρογόνα δίπλα σε κορεσμένα κέντρα εμφανίζονται σε μικρές τιμές (δεξιά πλευρά φάσματος), λόγω της μεγαλύτερης προστασίας τους από τα περιβάλλοντα ηλεκτρόνια. Για το συντονισμό αυτών των υδρογόνων απαιτείται ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, τα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με άνθρακες που έχουν δίπλα τους ηλεκτραρνητικά άτομα (π.χ. N, O) προστατεύονται λιγότερο αποτελεσματικά και χρειάζονται ασθενέστερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονισθούν και απορροφούν στην αριστερή πλευρά του φάσματος [3].

Το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή. Μετρώντας ηλεκτρονικά, δηλαδή ολοκληρώνοντας το εμβαδόν κάθε κορυφής, είναι δυνατό να μετρήσουμε τον σχετικό αριθμό των κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο.

Συχνό φαινόμενο αποτελεί, ωστόσο, η απορρόφηση ενός πρωτονίου (μια κορυφή ενός πυρήνα) να διασπάται σε πολλές στενές κορυφές. Το φαινόμενο αυτό

αποκαλείται σπιν-σπιν και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών σπιν γειτονικών χημικά ισοδύναμων ατόμων.

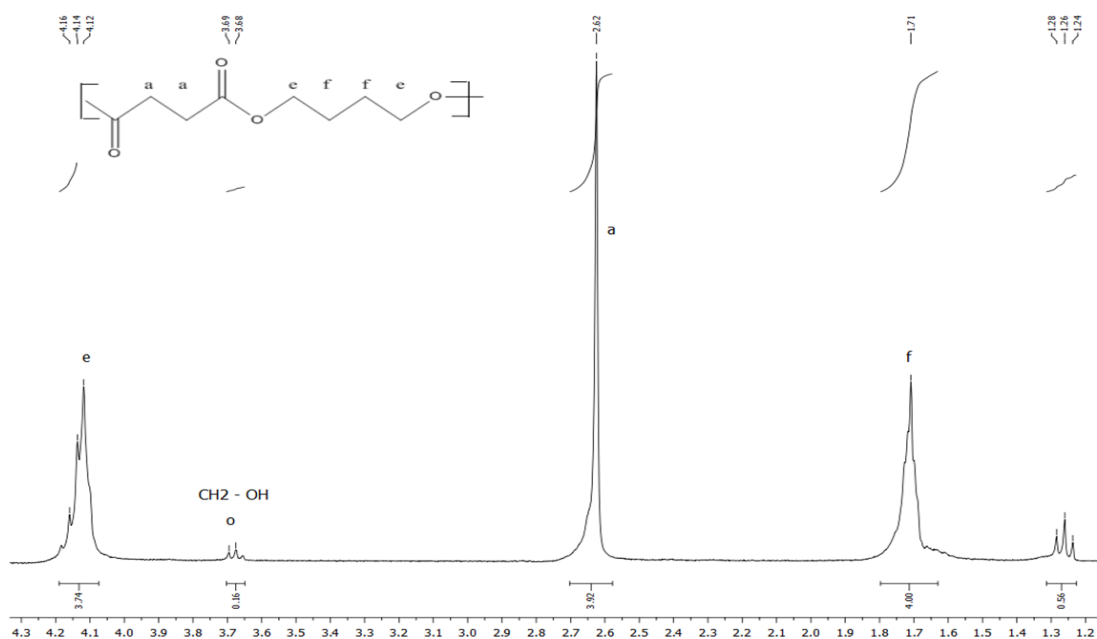
Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  των πολυμερών λήφθηκαν σε φασματόμετρο συχνότητας 600 MHz (Σχήμα 4). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ )



*Σχήμα 4.1: Φασματόμετρο NMR 600 MHz για τη λήψη των φασμάτων*

#### **4.2.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακό βάρος**

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.2) παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (PBS). Για ευκολία στην απόδοση των κορυφών, ονοματίζουμε τα άτομα άνθρακα του πολυεστέρα ανάλογα με τη θέση τους στην πολυανθρακική αλυσίδα.



Σχήμα 4.2: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του PBS (Ado 6-SSP)

Πάνω αριστερά στο φάσμα παρουσιάζεται η δομή της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολυεστέρα (PBS). Όπως φαίνεται από το φάσμα τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,16-4,12 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,34 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό (-CH<sub>2</sub>O-), εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα που βρίσκονται στη θέση a και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 2,62 ppm και ένταση απορρόφησης 3,92 αντιστοιχούν στις ομάδες (-COCH<sub>2</sub>-) εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα που βρίσκονται στην θέση f και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 1,71 ppm αντιστοιχούν στις ομάδες (-CH<sub>2</sub>-). Επίσης παρατηρούμε και σήματα χαμηλής έντασης στα 3,69-3,68 ppm από τα υδρογόνα της θέσης o που αντιστοιχούν στον άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα και σήματα στα 1,28-1,24 ppm που αντιστοιχούν στα υδρογόνα των ομάδων (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-) που βρίσκονται εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$\text{Mn} = m_o * [I_{\text{-COO-}}/I_{\text{end groups}}] + M_{\text{end group}} \quad (\text{g/mol}), \quad (4.1)$$

όπου,

- $m_o$  = μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας:  
→ 172,00 g/mol
- $I_{\text{COO-}}$  = η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην τριπλέτα των υδρογόνων του άνθρακα στη θέση e εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας.
- $I_{\text{end groups}}$  = η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην διπλή κορυφή των υδρογόνων της θέσης o που αντιστοιχεί στη θέση δίπλα από την ακραία υδοξυλομάδα.
- $M_{\text{end group}}$  = μοριακό βάρος των τμημάτων εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας = 229,00

Ο προαναφερόμενος τύπος της σχέσης 4.1 έχει χρησιμοποιηθεί από τους Lankshminaray Pagurathy et al., για τον υπολογισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους πολυ(εστεραμιδίων) [4].

## 4.3 Ιξωδομετρία διαλύματος

### 4.3.1 Περιγραφή μεθόδου

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

Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, δεν αντιδρούν με το διαλύτη, δε συμμετέχουν σε αντιδράσεις αποπολυμερισμού και σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25C° μέχρι 150C° [5].

Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 4.1).[6]

**Πίνακας 4.1:** Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος

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

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [5, 6]:

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8 V l} \quad (4.2)$$

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

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille (4.2) συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού ( $\rho$ ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας ( $g$ ) και παίρνει την πιο κάτω μορφή:

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8 V l} \quad (4.3)$$

Θέτοντας το κλάσμα  $\frac{gh\pi r^4}{8Vl}$  ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η εξίσωση 4.3 γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot \rho \cdot t \quad (4.4)$$

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

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η σχέση 4.4 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 4.1) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K \rho t}{K_o \rho_o t_o} \quad (4.5)$$

$$n_{\text{sp}} = \frac{K \rho t - K_o \rho_o t_o}{K_o \rho_o t_o} \quad (4.6)$$



$$n_{\text{red}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o C} \quad (4.7)$$

όπου,  $K$ ,  $K_o$  οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη,  $\rho$ ,  $\rho_o$  οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη,  $t$ ,  $t_o$  οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα [5,7].

### 4.3.2 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 [ $\eta$ ].

Οι μετρήσεις στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν στους 25°C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde σταθεράς  $K_1 = 0,002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$  σε αραιά διαλύματα πολυεστέρα (0,5 % w/v) σε χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ). Τα δείγματα παρέμεναν στον διαλύτη υπό μαγνητική ανάδευση έως να διαλυθούν πλήρως (10 min ανάδευσης).

Για κάθε ποιότητα πολυεστέρα παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα, για λόγους επαναληψιμότητας. Σε κάθε διάλυμα πραγματοποιήθηκε δύο φορές διήθηση για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών και τριχιδίων. Έπειτα γινόταν έκχυση κάθε διαλύματος στο ιξωδόμετρο το οποίο βυθιζόταν στο ρυθμισμένο υδατόλουτρο (25 °C) και μετά από 5 λεπτά γινόταν η πρώτη αναρρόφηση. Κατά την αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φερόταν πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου και λαμβανόταν μέτρηση του χρόνου που έκανε το διάλυμα να διανύσει την απόσταση από την άνω ως την κάτω χαραγή.

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

Μια καλή εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους γίνεται με μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μίας συγκέντρωσης (single point determination), χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins [8], θεωρώντας την σταθερά Huggins ( $k_H$ ) ίση με 1/3 ή 3/8 και μηδέν τους όρους στο δεξιό μέρος της εξίσωσης μετά το  $[\eta]$ :

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

---


$$4.8 \quad \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.9 \quad \frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.10 \quad \frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.11 \quad \frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.12 \quad \frac{(1 + 1,5\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,75C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.13 \quad \frac{(1 + 4/3\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,67C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.14 \quad \frac{4}{C} (\eta_r^{1/4} - 1) = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.15 \quad \frac{3}{C} (\eta_r^{1/3} - 1) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$


---

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η *εξίσωση 4.8*. Το σχετικό ( $\eta_r$ ) και ειδικό ( $\eta_{sp}$ ) υπολογίστηκε απευθείας από το χρόνο ροής του διαλύματος του πολυμερούς ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου και το χρόνο ροής του

καθαρού διαλύτη (χλωροφόρμιο) αντίστοιχα, καθώς η σταθερά  $K$  του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με αυτή του διαλύτη, λόγω του ότι επρόκειτο για αραιά διαλύματα.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (4.16)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (4.17)$$

## 4.4 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

### 4.4.1 Περιγραφή μεθόδου

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

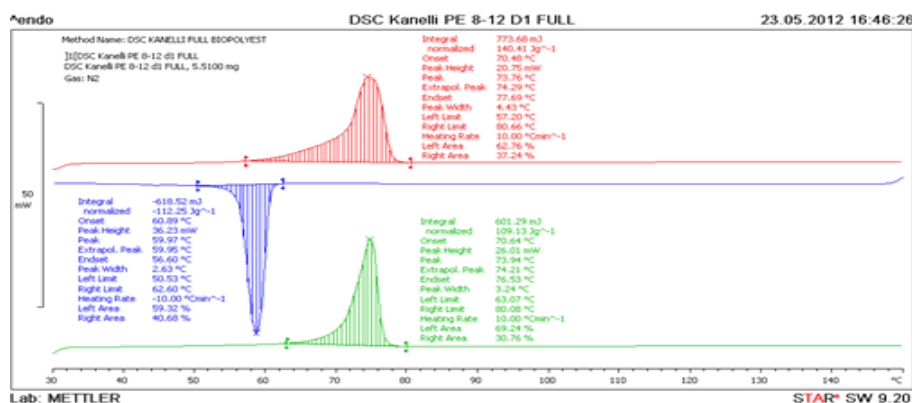
Η αρχή της DSC βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας, καθώς τα δύο δείγματα θερμαίνονται ή ψύχονται με τον ίδιο ρυθμό [11].

Αρχικά προετοιμάζονται δύο δείγματα σε μικρά καψίδια αλουμινίου που σφραγίζονται με καπάκι (με τρύπα εξαερισμού): ένα δείγμα πολυμερούς και ένα δείγμα αναφοράς, το οποίο είναι κενό. Τα καψίδια τοποθετούνται σε ειδικούς θερμαινόμενους υποδοχείς της συσκευής DSC που περικλείονται από φούρνο κατασκευασμένο από μέταλλο υψηλής θερμικής αγωγιμότητας για να εξασφαλισθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη θέρμανση των δειγμάτων. Το λειτουργικό

θερμοκρασιακό εύρος είναι μεταξύ  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνονται με τη χρήση συστήματος υγρού αζώτου.

Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται σε δείγματα μάζας 5-15 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμοκός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.

Η διαφορά στην ενέργεια που απαιτείται για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας μεταξύ του προς εξέταση δείγματος και του δείγματος αναφοράς είναι ανάλογη με τη θερμική ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας-μετασχηματισμού. Ενδεικτικά, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα απ' ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ροή του ρεύματος μέσω των θερμαντικών στοιχείων του δείγματος του πολυμερούς, ώστε να διατηρηθεί η προγραμματισμένη θερμοκρασία σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα θα καταγραφεί σαν θετική κορυφή στο θερμογράφημα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, μια εξώθερμη αντίδραση (π.χ. κρυστάλλωση) θα καταγραφεί σαν αρνητική κορυφή στο διάγραμμα ενέργειας θερμοκρασίας [1,10, 7]. Στο σχήμα 4.8 παρατίθεται ο κύκλος τήξης (ενδόθερμη θετική κορυφή), κρυστάλλωσης (εξώθερμη αρνητική κορυφή) και δεύτερης τήξης (ενδόθερμη θετική κορυφή), του πολυεστέρα PE 8,12.



Σχήμα 4.3: DSC θερμογράφημα του PE 8,12

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

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1 STARe System (Σχήμα 4.4). Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-15 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν.



*Σχήμα 4.4: Συσκευή Mettler DSC 1 STARe System*

Για τη μελέτη των πολυεστέρων που παρήχθησαν εφαρμόστηκε ένας κύκλος θέρμανσης – ψύξης – θέρμανσης, με φέρον άζωτο 10 mL/min και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10 °C/min, ως ακολούθως:

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

Με τον κύκλο αυτό προσδιορίστηκαν και παρουσιάστηκαν στο τελικό θερμογράμμα τα σημεία τήξης της πρώτης θέρμανσης, κρυστάλλωσης και τήξης της

δεύτερης θέρμανσης και οι αντίστοιχες ενθαλπίες. Τα σημεία κρυστάλλωσης και τήξης της δεύτερης θέρμανσης αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά του πολυμερούς, καθώς έχει «σβηστεί» η θερμική ιστορία του υλικού.

## **4.5 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)**

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

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

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

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

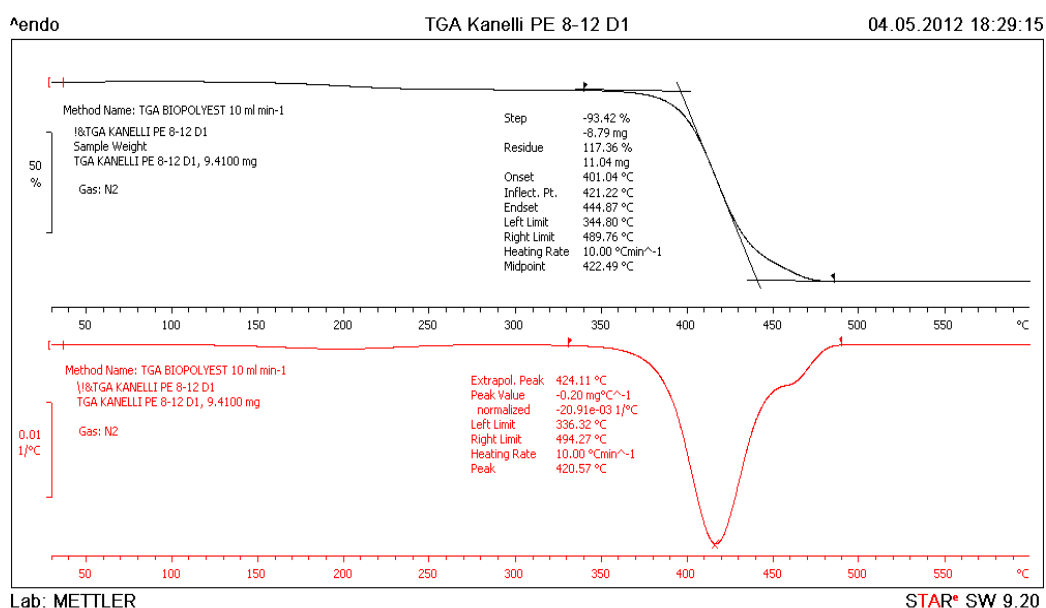
Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (data handling). Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος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

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

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

Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους. Η μέθοδος υπολογισμού της απώλειας βάρους περιγράφεται στις αντίστοιχες ASTM και ISO προδιαγραφές. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο

έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG[ ]



Σχήμα 4.5: TGA θερμογράφημα του PE 8,12

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Σχήμα 4.9). Στην παρούσα εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν 10-11 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min σε φέρον άζωτο 10 mL/min και η μορφή των θερμογραφημάτων είχε τη μορφή του θερμογραφήματος του Σχήματος 4.5.



## 4.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Μοροπούλου Α, Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2010**, σελ. 213
- 2) Mc Murry J, Οργανική χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης **2005**, σελ. 560-587
- 3) Όξεκιουν-Πετροπούλου Μ, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα **1987**, σελ 383-407
- 4) Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
- 5) Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2009**, σελ. 44 – 47
- 6) ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers
- 7) Βουγιούκα Σ, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα **2004**, σελ. 160-174
- 8) Billmeyer Jr FW. Methods for Estimating Intrinsic Viscosity. *Journal of Polymer Science*. **1949**; 4: 83-86
- 9) Young R, Lovell P. Introduction to Polymers. Chapman & Hall Ed. London. **1991**: 176-178, 195-200, 267
- 10) Παππά Α, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2004**, σελ. 142

## **Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία ενζυμικού πολυμερισμού, μεταπολυμερισμού και υδρολυτικής αποκοδόμησης του πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα PBS)**

### **5.1 Σκοπός**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι διατάξεις καθώς και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την παραγωγή και υδρολυτική αποικοδόμηση του πολυ-(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS).

### **5.2 Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας είναι, ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας και η 1,4 βουτανοδιόλη από την ARD (Γαλλία). Επίσης οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο διφαινυλαιθέρας από την Alfa Aesar (Γερμανία), το χλωροφόρμιο από τη Merck (Γερμανία), την Carlo Erba (Γαλλία) και την Fisher Chemical (M. Βρετανία) και η μεθανόλη από την Carlo Erba (Γαλλία). Τέλος χρησιμοποιήθηκε το ένζυμο Novozym 435 (η ακινητοποιημένη λιπάση *Candida Antarctica B*) από τη Novozymes (Δανία).

### **5.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικού πολυμερισμού**

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα δίνεται στο Σχήμα 5.1



*Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη προς του PBS*

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μία θερμαινόμενη πλάκα και μια διάταξη κενού. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη. Πάνω στην πλάκα τοποθετήθηκε ένα ελαιόλουτρο ρυθμισμένο στους 75 °C, όπου βυθίστηκε η σφαιρική φιάλη. Στη φιάλη εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση που παρέμεινε σταθερή (400 rpm).

Για την σύνθεση του PBS χρησιμοποιήθηκε η τεχνική μάζας (τα μονομερή αντιδρούν χωρίς την παρουσία διαλύτη) και η τεχνική αιωρήματος/διαλύματος (το αιώρημα των μονομερών μεταπίπτει σε διάλυμα του πολυμερούς), με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα. Στον πίνακα 5.1 περιγράφονται αναλυτικά οι αναλογίες διαλυτών: μονομερών για την κάθε τεχνική που χρησιμοποιήθηκε. Αξίζει να τονιστεί ότι τα μονομερή είναι αδιάλυτα στο συγκεκριμένο διαλύτη, ωστόσο ο παραγόμενος πολυεστέρας διαλύεται, αφού θερμανθεί και παραμένει διαλελυμένος όταν το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Ο διφαινυλαιθέρας επιλέχτηκε εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεως (258 °C), καθώς με την εφαρμογή κενού είναι καθοριστικής σημασίας να μην εξατμίζεται ο διαλύτης. Ο διφαινυλαιθέρας έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορους ενζυμικούς πολυμερισμούς με εφαρμογή κενού, βάσει της βιβλιογραφίας [1,2,3].

Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 και 20% του συνολικού βάρους των μονομερών (C. antartica Lipase B, CALB 1% wt), συγκεντρώσεις οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πολυεστεροποιήσεις [1,2,3].

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δίλιμη σφαιρική φιάλη, όπου προστέθηκαν η 1,4 βουτανοδιόλη και ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας, έπειτα ο διαλύτης, για την τεχνική διαλύματος, και στη συνέχεια ο βιοκαταλύτης Novozym 435 σε ποσότητα 20% του συνολικού βάρους των μονομερών. Στη συνέχεια, η φιάλη βυθίστηκε στο ελαιόλουτρο το οποίο ήταν προθερμασμένο και το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει, είτε υπό κενό για 4 ώρες, είτε να αντιδράσει σε 2 στάδια: α) σε αδρανής ατμόσφαιρα, ή ατμοσφαιρική πίεση και β) σε κενό. Οι συνθήκες διεξαγωγής κάθε πειράματος περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 5.3.

Όταν η αντίδραση είχε τελειώσει, το σύστημα απομακρύνθηκε από την θέρμανση και προστέθηκε χλωροφόρμιο, υπό ανάδευση. Αφού το διάλυμα είχε αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό για να απομακρυνθεί το ενζύμο και ο διφαινυλεθέρας, ο οποίος κατακρατήθηκε από το ένζυμο. Έπειτα το διήθημα προστέθηκε στάγδην σε περίσσεια μεθανόλης υπό ανάδευση, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα ολιγομερή και μονομερή που δεν αντέδρασαν και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο για 24 ώρες, ούτως ώστε να καταβυθιστεί το προϊόν της αντίδρασης. Στη συνέχεια έγινε διήθηση υπό κενό και το προϊόν τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλού κενού (300 mbar) για 4 ώρες στους 45-50 °C για ξήρανση.

Στον πίνακα 5.2 παρατίθενται οι διαλυτότητες των μονομερών και του καταλύτη στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα πειράματα της παρούσας εργασίας και οι αναμιξιμότητες των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πίνακας 5.1 :** Αναλογίες αντιδραστηρίων για τεχνική μάζας και διαλύματος

Αντιδραστήρια	Αναλογίες
<b>Τεχνική διαλύματος</b>	
Μονομερή: διφαινυλεθέρας*	1:6
CHCL <sub>3</sub> : διφαινυλεθέρας	1:1
V <sub>MeOH</sub> : V <sub>διφαινυλεθέρας</sub> + V <sub>CHCL<sub>3</sub></sub>	4:1
<b>Τεχνική μάζας</b>	
1,4 βουτανοδιόλη: ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	1:1
CHCL <sub>3</sub> : διφαινυλεθέρας	4:1
MeOH: V <sub>CHCL<sub>3</sub></sub>	4:1

\*Για το PBS 2 η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1:2

**Πίνακας 5.2:** Διαλυτότητες των μονομερών και του βιοκαταλύτη και αναμιξιμότητες διαλυτών

	διφαινυλεθέρας	Μεθανόλη (MeOH)	Χλωροφόρμιο (CHCl <sub>3</sub> )
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	++	++	++
1,4 βουτανοδιόλη Novozyme 435	~	++	++
CHCl <sub>3</sub>	-		-
Διφαινυλαιθέρας		+	+
Διφαινυλαιθέρας +CHCl <sub>3</sub>		+	

## 5.4 Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ούτως ώστε να εξεταστούν διάφορες παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την ενζυμική σύνθεση του πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (PBS). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι οι εξής:

- **Τεχνικές σύνθεσης:** Εφαρμόστηκε η τεχνική διαλύματος και η τεχνική μάζας.
- **Θερμοκρασία:** εξετάστηκε η διεξαγωγή των πειραμάτων ενός σταδίου, όπου η θερμοκρασία ήταν σταθερή  $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  και 2 σταδίων όπου η θερμοκρασία αυξανόταν στο δεύτερο στάδιο από  $T_1=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε  $T_2=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- **Χρόνος και στάδια αντίδρασης:** Τα πειράματα διεξάγονταν σε ένα ή δύο στάδια. Η συνολική χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν σταθερή  $t=4$  ώρες. Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα όπου αυξήθηκε η χρονική διάρκεια των δύο σταδίων ( 1<sup>ο</sup> στάδιο 5 ώρες , 2<sup>ο</sup> στάδιο 24 ώρες).
- **Συνθήκες πίεσης:** Τα πειράματα ενός σταδίου πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κενού, ενώ τα πειράματα 2 σταδίων υλοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε δεύτερο στάδιο υπό κενό. Επίσης

πραγματοποιήθηκε πείραμα όπου το πρώτο στάδιο διεξήχθη σε ατμοσφαιρική πίεση.

- **Πειραματική διάταξη:** Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δίλιμη σφαιρική φιάλη όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1. Επίσης πραγματοποιήθηκε και πείραμα σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buchi) όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2.
- **Κλίμακα παραγωγής:** Πραγματοποιήθηκε πείραμα, όπου αυξήθηκε η κλίμακα παραγωγής του PBS (scale up) από 8 σε 20 g.
- **Ποσότητα βιοκαταλύτη:** εξετάστηκε η επίδραση της αύξησης του βιοκαταλύτη (από 10% w/w σε 20% w/w) στην σύνθεση του πολυεστέρα.

*Πίνακας 5.3: Παράμετροι αντίδρασης των πειραμάτων ενζυμικού πολυμερισμού προς σύνθεση του PBS.*

Όνομασία πειράματος	Τεχνική	Συνθήκες αντίδρασης	
		1 <sup>ο</sup> στάδιο	2 <sup>ο</sup> στάδιο
PBS 1	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t= 5h</li> <li>• Ατμοσφαιρική πίεση</li> <li>• Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο</li> <li>• Novozyme 435 10% w/w</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t= 24h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> </ul>
PBS 2	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t= 4h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> <li>• Μαγνητική ανάδευση σε ελαιόλουτρο</li> <li>• Novozyme 435 20% w/w</li> </ul>	
PBS 3	Διαλύματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t=2h</li> <li>• αδρανής ατμόσφαιρα(N<sub>2</sub>)</li> <li>• Novozyme 435 20% w/w</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 95°C</li> <li>• t=2h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> </ul>
PBS 4	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t=1h</li> <li>• αδρανής ατμόσφαιρα(N<sub>2</sub>)</li> <li>• Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 95°C</li> <li>• t=3h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novozyme 435 20% w/w</li> </ul>	
PBS 5( Scale up)	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t=1h</li> <li>• αδρανής ατμόσφαιρα(N<sub>2</sub>)</li> <li>• Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιολουτρο</li> <li>• Novozyme 435 20% w/w</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 95°C</li> <li>• t=3h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> </ul>
PBS 6	Μάζας	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 75°C</li> <li>• t=1h</li> <li>• περιστροφικός εξατμιστήρας</li> <li>• Novozyme 435 20% w/w</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T= 95°C</li> <li>• t=3h</li> <li>• κενό (20mbar)</li> </ul>

## 5.5 Πειραματική διάταξη και διαδικασία αντίδρασης μεταπολυμερισμού

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το μεταπολυμερισμό του παραχθέντα πολυ-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα δίνεται στο Σχήμα 5.2



**Σχήμα 5.2:** περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotavapor R-210, Buchi)

Πρόκειται για έναν περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buchi). Στη φιάλη εφαρμόζεται περιστροφή (52-72 rpm), ώστε να διευκολύνεται κάθε πιθανή αντίδραση μεταπολυμερισμού.

Για την αντίδραση μεταπολυμερισμού του PBS προστέθηκε ποσότητα (1,5-2 g) πολυεστέρα και έπειτα η φιάλη προσαρμόστηκε στην υποδοχή της διάταξης του Rotavapor R-210 και βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο. Ρυθμίστηκε η θερμοκρασία και η

ταχύτητα περιστροφής (52-72 rpm), εφαρμόστηκε κενό και το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Κάθε μισή ώρα η αντλία κενού ετίθετο σε λειτουργία για λίγα λεπτά. Το κενό που επιτυγχανόταν ήταν 20 και 80 mbar. Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 16, 24 και 36 ώρες.

## **5.6 Πειραματική διάταξη και διαδικασία υδρολυτικής αποικοδόμησης**

Στη παρούσα μελέτη εξετάστηκε η υδρολυτική αποικοδόμηση του πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) σε συνθήκες 60 °C και 100% σχετική υγρασία. Για τη προσομοίωση των συνθηκών αυτών χρησιμοποιήθηκε ξηραντήρας ο οποίος στον πυθμένα του περιείχε ποσότητα απεσταγμένου νερού, όπου τοποθετήθηκε σίτα στην οποία είχε απλωθεί το πολυμερές PBS σε μορφή νιφάδων, σε σημείο κοντά στην επιφάνεια του νερού χωρίς όμως το πολυμερές να έρχεται σε επαφή με το νερό. Στην συνέχεια ο ξηραντήρας τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 60 °C από όπου συλλέγονταν υλικό ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέσα σε 28 μέρες.



## 5.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Azim H, Dekhterman A, Jiang ZZ, Gross RA .Candida antarctica lipase b-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work. *Biomacromolecules* 2006; 7: 3093–3097
- 2) Lakshminarayanan Ragupathy, Ulrich Ziener, Rainer Dyllick-Brenzinger, Bernhard von Vacano, Katharina Landfester. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amide-co-ester)s. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2012; 76: 94– 105
- 3) Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. 2002; 14: 347-384

## **Κεφάλαιο 6: Ανάλυση αποτελεσμάτων**

### **6.1 Σκοπός**

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται αναλυτικά οι διεργασίες του ενζυμικού πολυμερισμού που οδήγησαν στην σύνθεση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS), καθώς και οι διεργασίες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP). Για κάθε πείραμα δίνονται οι συνθήκες καθώς και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.

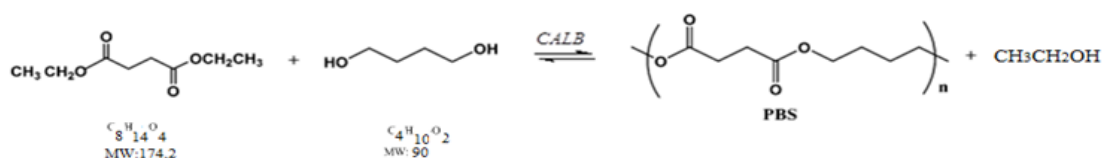
Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ( $^1\text{H-NMR}$ ), της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) που διεξήχθησαν για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων, του ενζυμικού πολυμερισμού και μεταπολυμερισμού.

Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος, της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ( $^1\text{H-NMR}$ ) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) που διεξήχθησαν για την μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων και διατύπωση των συμπερασμάτων που προκύπτουν.

## 6.2 Ενζυμικός πολυμερισμός

### 6.2.1 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,4 βουτανودیόλης (C4) και του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα (C8) προς παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS με τεχνική διαλύματος

Ακολούθως φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,4-οκτανودیόλης (C4) και του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα προς σχηματισμό του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα):



Για την σύνθεση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS με την τεχνική διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5 (παράγραφος 5.3). Ο χρόνος αντίδρασης ήταν 4 ώρες αφού και από προηγούμενη διπλωματική εργασία[1] εξήχθη το συμπέρασμα ότι η αντίδραση πολυμερισμού ολοκληρώνεται στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα δύο σταδίων, 5 ώρες για το πρώτο στάδιο και 24 ώρες για το δεύτερο. Αρχικά μόλις προστέθηκαν τα μονομερή στη φιάλη παρατηρήθηκε ομογενές μίγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με την βύθιση της φιάλης στο προθερμασμένο ελαιόλουτρο, παρατηρήθηκε σχηματισμός μικρών φυσαλίδων. Έπειτα με την εφαρμογή κενού, παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων φυσαλίδων κυρίως στο κέντρο και σταδιακά καθώς μειωνόταν η πίεση οι φυσαλίδες λιγοστεύαν. Σε χρόνο περίπου 35-60 λεπτά, με διακόπη της ανάδευσης, είχε παρατηρηθεί ότι δεν σχηματίζονταν πλέον φυσαλίδες ένδειξη ότι το σύστημα είχε φτάσει σε ισορροπία. Όταν σταμάτησε η θέρμανση του συστήματος προστέθηκε ποσότητα χλωροφορμίου όπως φαίνεται από το πίνακα 5.1. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε μεθανόλη ( $V_{\text{ΜΕΟΗ}} = 4 V_{\text{διαλύματος/διηθήματος}}$ ) όπου το πολυμερές καταβυθίστηκε. Ακολούθησε η διήθηση (μετά την παραμονή του διαλύματος στη μεθανόλη στο ψυγείο για 1 μέρα) και η ξήρανση

του πολυεστέρα σε φούρνο κενού στους 40-50°C , όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη. Το τελικό πολυμερές και στις τρεις πειραματικές διαδικασίες ήταν κολλώδες λευκού χρώματος.

**Πίνακας 6.1:** Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων σύνθεσης του PBS με τεχνική διαλύματος

Όνομασία πειράματος	Συνθήκες
PBS 1	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 75°C, t= 5h, Ατμοσφαιρική πίεση, Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο <b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 75°C, t= 24h, κενό (20mbar)
PBS 2	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> 75°C, 4 ώρες, κενό (20mbar)
PBS 3	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 75°C, t=2h, αδρανής ατμόσφαιρα(N <sub>2</sub> ), Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο <b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 95°C, t=2h, κενό (20mbar)

**Πίνακας 6.2:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 1

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυεστέρα (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,050	4,500	0,100	4,600	35	8,610	1,816	21,10%
Ηλεκτρικός διαλυεστέρας	0,050	8,7099						
Μάζα αντιδρώντων		13,2099						
Novozym 435		1,3210						
διφαινυλαιθέρας		30 mL						

**Πίνακας 6.3:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 2

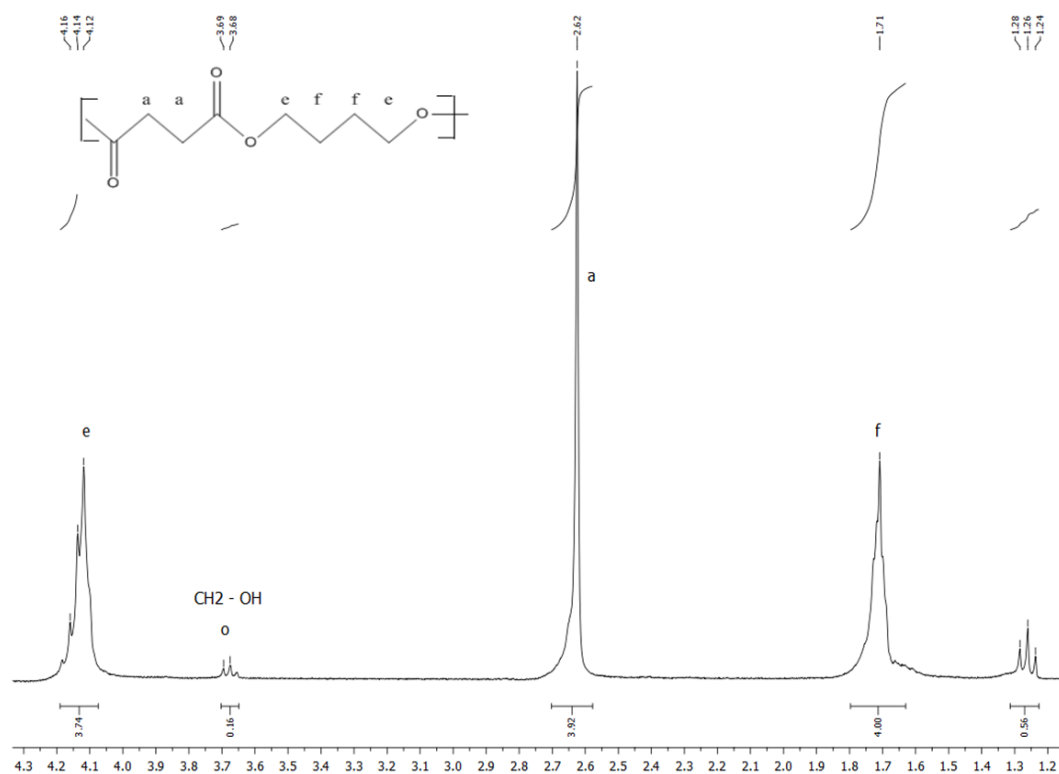
	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυεστέρα (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,050	4,500	0,100	4,600	35	8,610	6,501	75,51%
Ηλεκτρικός διαλυλεστέρας	0,050	8,7099						
Μάζα αντιδρώντων		13,2099						
Novozym 435		2,6420						
διφαινυλαιθέρας		30 mL						

**Πίνακας 6.4:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 3

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυεστέρα (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυαμιδίου (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,050	4,500	0,100	4,600	35	8,610	6,465	75,09%
Ηλεκτρικός διαλυλεστέρας	0,050	8,7099						
Μάζα αντιδρώντων		13,2099						
Novozym 435		2,6420						
διφαινυλαιθέρας		80 mL						

Ακολουθώς παρατίθεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του PBS. Πάνω αριστερά στο φάσμα παρουσιάζεται η δομή της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολυεστέρα (PBS). Όπως φαίνεται από το φάσμα τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,16-4,12 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,34 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό (-CH<sub>2</sub>O-), εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα που βρίσκονται στη θέση a και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 2,62 ppm και ένταση απορρόφησης 3,92 αντιστοιχούν στις ομάδες (-COCH<sub>2</sub>-) εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα που βρίσκονται στην θέση f και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 1,71 ppm αντιστοιχούν στις ομάδες (-CH<sub>2</sub>-). Επίσης παρατηρούμε και σήματα χαμηλής έντασης στα 3,69-3,68 ppm από τα υδρογόνα της

θέσης ο που αντιστοιχούν στον άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα και σήματα στα 1,28-1,24 ppm που αντιστοιχούν στα υδρογόνα των ομάδων ( $CH_3CH_2O-$ ) που βρίσκονται εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας.



**Σχήμα 6.1:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Στους πίνακες 6.4 και 6.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) που συντέθηκε με τεχνική διαλύματος.

**Πίνακας 6.5:** Χαρακτηρισμός του PBS που συντέθηκε με τεχνική διαλύματος

Πείραμα	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ [ $\eta$ ]* (dL/g)	<sup>1</sup> H-NMR Mn (g/mol)
PBS 1	0,071±0,004	4056
PBS 2	0,063±0,003	3727
PBS 3	0,084±0,004	3913

\*0,5% w/v σε CHCl<sub>3</sub>, 30 mL

**Πίνακας 6.6:** Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PBS που συντέθηκε με τεχνική διαλύματος, μέσω DSC και TGA

Πείραμα	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T <sub>d</sub> (°C)
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	
PBS 1	97,3±1,5	83,2±12,9	61,4±0,9	73,4±5,8	97,5±0,1	74,6±6,3	391,3±0,5
PBS 2	92,6±2,0	77,2±15,0	56,4±2,7	65,4±11,7	93,0±1,8	66,8±11,8	388±4,1
PBS 3	87,8	49,5	47,5	38,7	90,7	37,6	-

Η σύνθεση του PBS με ενζυμικό πολυμερισμό χρησιμοποιώντας τεχνική διαλύματος και στις τρεις πειραματικές προσπάθειες ήταν επιτυχής, καθώς τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR που λήφθηκαν κατά την ανάλυση των προϊόντων, ήταν ταυτόσημα με τα φάσματα που παρατίθενται στην βιβλιογραφία[ 2]. Στην συνέχεια θα αναλυθεί η επίδραση των παραμέτρων διεξαγωγής των πειραμάτων, στα χαρακτηριστικά και στις θερμικές ιδιότητες του παραγόμενου PBS.

### 6.2.2 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,4 βουτανοδιόλης (C4) και του ηλεκτρικού διαιθυλεστέρα (C8) προς παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS με τεχνική μάζας

Για την σύνθεση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS με την τεχνική μάζας, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα, όπου επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4, με μόνη διαφορά ότι η αντίδραση έγινε απουσία διαλύτη. Επίσης πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα όπου αυξήθηκε η κλίμακα παραγωγής (scale up) τελικού προϊόντος από 8gr σε 20gr. Αρχικά μόλις προστέθηκαν τα μονομερή στη φιάλη παρατηρήθηκε ομογενές μίγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με την εφαρμογή κενού, παρατηρήθηκε σχηματισμός μεγάλων φυσαλίδων κυρίως στο κέντρο και σταδιακά καθώς μειωνόταν η πίεση οι φυσαλίδες λιγοστεύαν. Σε χρόνο περίπου 2-5 λεπτά, με διακοπή της ανάδευσης, είχε παρατηρηθεί ότι το μίγμα γινόταν δυσκόλορευστο και δεν σχηματίζονταν πλέον

φυσαλίδες που έδειχνε ότι το σύστημα είχε φτάσει σε ισορροπία. Όταν σταμάτησε η θέρμανση του συστήματος προστέθηκε ποσότητα του χλωροφορμίου όπως φαίνεται στον πίνακα. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε περίσσεια μεθανόλης ( $V_{\text{ΜΕΟΗ}} = 4V_{\text{διαλύματος/διηθήματος}}$ ) όπου το πολυμερές καταβυθίστηκε. Ακολούθησε η διήθηση (μετά την παραμονή του διαλύματος στη μεθανόλη στο ψυγείο για 1 μέρα) και η ξήρανση του πολυεστέρα σε φούρνο κενού στους 40-50°C, όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη. Το τελικό πολυμερές και στις τρεις πειραματικές διαδικασίες είχε μορφή ευδιάκριτων λευκών νιφάδων ακόμα και πριν την ξήρανση.

**Πίνακας 6.7:** Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων σύνθεσης του PBS με τεχνική μάζας

Όνομασία πειράματος	Συνθήκες
PBS 4	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 75°C, t= 1h, αδρανή ατμόσφαιρα (N <sub>2</sub> ) Μαγνητική ανάδευση σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο
	<b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 95°C, t= 3h, κενό (20mbar)
PBS 5	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> 75°C, 4 ώρες, κενό (20mbar)
	<b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 95°C, t= 3h, κενό (20mbar)
PBS 6	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 75°C, t=1h, χωρίς κενό σε περιστροφικό εξεταμιστήρα
	<b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T= 95°C, t=3h, κενό (20mbar)

**Πίνακας 6.8:** Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 4

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική</sub> πολυεστέρα (g)	m <sub>πειραματική</sub> πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,045	4,0500	0,090	4,140	35	7,749	5,063	65,34%
Ηλεκτρικός δισουλφιδόλης	0,045	7,8389						
Μάζα αντιδρώντων		11,889						
Novozym 435		2,3778						

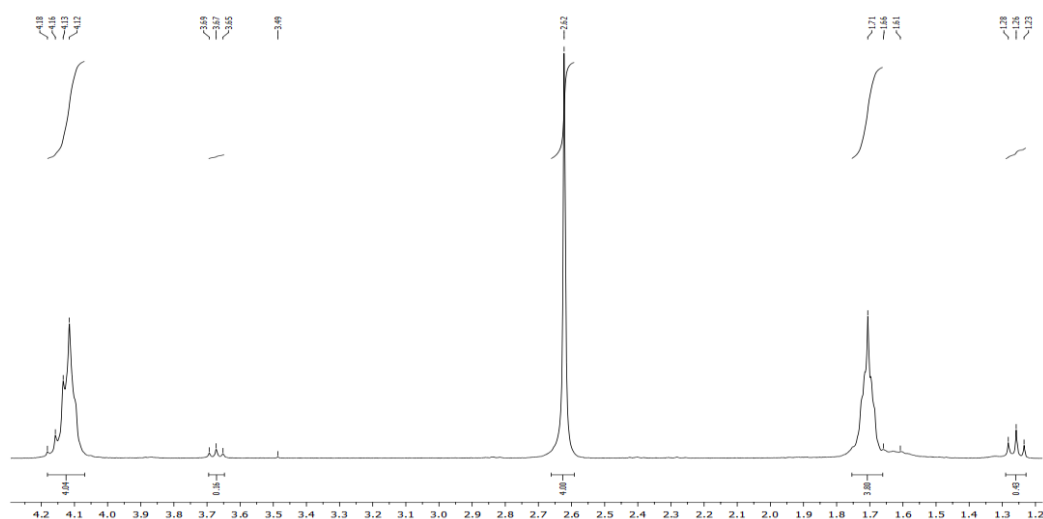


**Πίνακας 6.9:** : Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 5 (Scale up)

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική πολυεστέρα</sub> (g)	m <sub>πειραματική πολυεστέρα</sub> (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,120	10,8000	0,240	11,040	35	20,644	11,4966	55,64%
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	0,120	20,9036						
Μάζα αντιδρώντων		31,7036						
Novozym 435		6,3407						

**Πίνακας 6.10:** : Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PBS 6

	mol	g	CH <sub>3</sub> OH (mol)	CH <sub>3</sub> OH (g)	% CH <sub>3</sub> OH (wt)	m <sub>θεωρητική πολυεστέρα</sub> (g)	m <sub>πειραματική πολυεστέρα</sub> (g)	Σταθμική απόδοση
1,4 βουτανοδιόλη	0,035	3,1500	0,070	3,220	35	6,027	3,124	51,84%
Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας	0,035	6,0969						
Μάζα αντιδρώντων		9,2469						
Novozym 435		6,3407						



**Σχήμα 6.2:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS 4

Στους πίνακες 6.10 και 6.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του PBS που παράχθηκε με τεχνική μάζας.

**Πίνακας 6.11:** Χαρακτηρισμός του PBS που συντέθηκε με τεχνική μάζας

Πείραμα	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ [n]* (dL/g)	<sup>1</sup> H-NMR Mn (g/mol)
PBS 4	0,102± 0,003	4561
PBS 5(Scale up)	0,136±0,009	4498
PBS 6	0,095±0,002	5988

\*0,5% w/v σε CHCl<sub>3</sub> 30 mL

**Πίνακας 6.12:** Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PBS που συντέθηκε με τεχνική μάζας, μέσω DSC και TGA

Πείραμα	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T <sub>d</sub> (°C)
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	
PBS 4	106,7±0,8	88,2±5,1	68,9±1,5	81,0±0,5	106,4±0,4	86,8±1,1	391,1±0
PBS 5	107,9±0,6	92,5±0,2	69,7±1,1	80±3,6	93,0±1,8	107,8±0,5	390±0,1
PBS 6	105,3±0,3	103,1±3,3	68,0±0,3	87,4±1,3	104,7±0,2	91,5±1,8	387,4±1,1

### 6.2.3 Επίδραση παραμέτρων στο επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος, στη σταθμική απόδοση και στις επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες του PBS

#### ➤ Επίδραση στο επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος και στη σταθμική απόδοση

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν διάφοροι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την ενζυμική σύνθεση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα). Οι παράμετροι που εξεταστήκαν όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5 (ενότητα 5.4) ήταν η χρονική διάρκεια και τα στάδια της αντίδρασης, η πίεση, η θερμοκρασία της

αντίδρασης, η ποσότητα του ενζύμου η τεχνική πολυμερισμού, η επίδραση της κλίμακας παραγωγής και η πειραματική διάταξη.

Όσον αφορά τη χρονική διάρκεια, τα πειράματα διήρκησαν 4 ώρες. αφού από προηγούμενη διπλωματική εργασία[1], εξήχθη το συμπέρασμα ότι η αντίδραση πολυμερισμού ολοκληρώνεται σε αυτό το χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά εξετάστηκε και η διεξαγωγή πειράματος 2 σταδίων, χρονικής διάρκειας 5 και 24 ωρών για το κάθε στάδιο. Επίσης εξετάστηκε η διεξαγωγή των πειραμάτων σε 2 στάδια: σε αδρανής ατμόσφαιρα και σε κενό. Ακόμη εξετάστηκε η διεξαγωγή πειραμάτων 2 σταδίων όπου το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση και το δεύτερο υπο κενό. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν είτε σε θερμοκρασία  $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, είτε σε  $T_1=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε πρώτο στάδιο και σε  $T_2=95\text{ }^{\circ}\text{C}$  στο δεύτερο στάδιο. Όσον αφορά την ποσότητα του βιοκαταλύτη, εξετάστηκε η χρήση ποσότητας 10 % w/w και 20 % w/w. Τέλος εξετάστηκε η σύνθεση του PBS με τεχνική διαλύματος και τεχνική μάζας σε σφαιρική φιάλη και σε περιστροφικό εξατμιστήρα και πραγματοποιήθηκε πείραμα όπου αυξήθηκε η ποσότητα των μονομερών(scale up). Στους πίνακες 6.12 και 6.13 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι παράμετροι των πειραμάτων και τα χαρακτηριστικά μεγέθη των παραχθέντων πολυεστέρων προς σύγκριση.

*Πίνακας 6.13: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων αντίδρασης πειραμάτων ενζυμικού πολυμερισμού προς σύνθεση του πολυ(ηλεκτρικού βοτυλεστέρα) και χαρακτηριστικά μεγέθη*

Πείραμα	Τεχνική	Συνθήκες	Ιξωδομετρία [n]* (dL/g)	<sup>1</sup> H-NMR Mn (g/mol)	Σταθμική απόδοση (%)
PBS 1	Διαλύματος	<b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> Σφαιρική φιάλη, $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t= 5$ ώρες, ατμοσφαιρική πίεση , Novozyme 435 10% w/w <b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t= 24$ ώρες, κενό (20 mbar)	0,071±0,004	4056,32	21,10
PBS 2	Διαλύματος	$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t=4$ ώρες, κενό (20mbar), Novozyme 435 20% w/w	0,063 ±0,003	3727	75,51

PBS 3	Διαλύματος	<p><b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> Σφαιρική φιάλη, T=75 °C, t=2 ώρες, αδρανής ατμόσφαιρα N<sub>2</sub></p> <p><b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T=95 °C, t=2 ώρες, κενό (20mbar), Novozyme 435 20% w/w</p>	0,084±0,005	3913	75,51
PBS 4	Μάζας	<p><b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> Σφαιρική φιάλη, T=75 °C, t=1 ώρα, αδρανής ατμόσφαιρα N<sub>2</sub></p> <p><b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T=95 °C, t=3 ώρες, κενό (20mbar), Novozyme 435 20% w/w</p>	0,102±0,003	4561	65,34
PBS 5 (Scale up)	Μάζας	<p><b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> Σφαιρική φιάλη, T=75 °C, t=1 ώρα, αδρανής ατμόσφαιρα N<sub>2</sub></p> <p><b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T=95 °C, t=3 ώρες, κενό (20mbar), Novozyme 435 20% w/w</p>	0,136±0,009	4498	55,64
PBS 6	Μάζας	<p><b>1<sup>ο</sup> στάδιο:</b> Περιτροφικός εξατμιστήρας, T=75 , t=1 ώρα, ατμοσφαιρική πίεση</p> <p><b>2<sup>ο</sup> στάδιο:</b> T=95 °C, t=3 ώρες, κενό (20mbar), Novozyme 435 20% w/w</p>	0,095±0,002	5988	51,84

Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του PBS που παράχθηκε στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας ,παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές στις πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, χρονική διάρκεια αντίδρασης) δεν επηρέασαν σημαντικά το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος (πίνακας 6.11). Παρόλα αυτά το PBS που παράχθηκε με τεχνική μάζας, είχε μεγαλύτερο μοριακό βάρος (5988>4056,32) και μεγαλύτερο ιξώδες από ότι το PBS που παράχθηκε με τεχνική διαλύματος .

Επίσης βλέπουμε ότι με αύξηση της ποσότητας του βιοκαταλύτη από 10% w/w σε 20% w/w, η σταθμική απόδοση αυξήθηκε σημαντικά χωρίς όμως να επηρεάσει το μοριακό βάρος του πολυμερούς, όπως παρατηρήθηκε και σε προηγούμενη πειραματική εργασία[1]. Ακόμη, η τεχνική με την οποία παράχθηκε το πολυμερές επηρέασε την απόδοση της αντίδρασης, αφού βλέπουμε ότι η σταθμική απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού με τεχνική διαλύματος, ήταν μεγαλύτερη από ότι με την τεχνική μάζας.

Στο πείραμα PBS 5 όπου εξετάστηκε η μετάβαση της αντίδρασης πολυμερισμού με τεχνική μάζας ,από κλίμακα 8 σε κλίμακα 20 g (scale up) βλέπουμε ότι η μετάβαση αυτή κρίθηκε επιτυχής αφού παράχθηκε πολυμερές ικανοποιητικού μοριακού βάρους  $M_n=4498$  g/mol και με σταθμική απόδοση 56%.

Μια τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε, ήταν ο αντιδραστήρας στον οποίο έλαβε μέρος η αντίδραση πολυμερισμού. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.13 το μοριακό βάρος του PBS που παράχθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buechi) ήταν μεγαλύτερο από το μοριακό του PBS που παράχθηκε σε σφαιρική φιάλη. Ο λόγος για τον οποίο συνέβη αυτό είναι πιθανόν η καλύτερη επαφή των μονομερών λόγω περιστροφής τους στον εξατμιστήρα.

### ➤ Επίδραση στις επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες

Στον πίνακα 6.14, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PBS που παράχθηκε από τα πειράματα σύνθεσης μέσω ενζυμικού πολυμερισμού. Από τον πίνακα φαίνεται ότι η αλλαγή των πειραματικών συνθηκών, όσον αφορά την θερμοκρασία, το χρόνο και τα στάδια καθώς και την ατμόσφαιρα στην οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση πολυμερισμού σε κάθε πειραματική διαδικασία, δεν προκάλεσε αισθητές αλλαγές στις θερμικές ιδιότητες του παραχθέντος PBS. Επίσης, ούτε η αύξηση της ποσότητας του βιοκαταλύτη από 10% w/w σε 20% w/w επηρέασε τις θερμικές ιδιότητες του παραχθέντος PBS.

Παρόλα αυτά όπως και στο μοριακό βάρος, η αλλαγή τεχνικής σύνθεσης είχε σημαντική επίδραση στις θερμικές ιδιότητες αφού όπως φαίνεται και από το πίνακα 6.14 ότι το PBS που παράχθηκε με τεχνική μάζας είχε καλύτερες θερμικές ιδιότητες και γενικότερα βελτιωμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από ότι το PBS που παράχθηκε με τεχνική διαλύματος. Συγκεκριμένα το εύρος των σημείων 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τήξης κυμαινόταν από 105,3 - 107,9 °C και 93,0- 106,4 °C αντίστοιχα για την τεχνική μάζας, ενώ για την τεχνική διαλύματος από 87,8 - 93,7 °C και 90,7-97,5 °C αντίστοιχα. Αντίθετα η θερμοκρασία αποικοδόμησης  $T_d$  (°C) παρέμεινε σταθερή και στις δυο τεχνικές.

*Πίνακας 6.14: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PBS μέσω DSC και TGA*

Πείραμα	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		$T_d$ (°C)
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	
PBS 1	97,3±1,5	83,2±12,9	61,4±0,9	73,4±5,8	97,5±0,1	74,6±6,3	-
PBS 2	92,6±2,0	77,2±15,0	56,4±2,7	65,4±11,7	93,0±1,8	66,8±11,8	388±4,1
PBS 3	87,8	49,5	47,5	38,7	90,7	37,6	-
PBS 4	106,7±0,8	88,2±5,1	68,9±1,5	81,0±0,5	106,4±0,4	86,8±1,1	391,1±0
PBS 5	107,9±0,6	92,5±0,2	69,7±1,1	80±3,6	107,8±0,5	88,8±4,0	390±0,1
PBS 6	105,3±0,3	103,1±3,3	68,0±0,3	87,4±1,3	104,7±0,2	91,5±1,8	387,4±1,1

### 6.3 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP)

Για την διεργασία μεταπολυμερισμού του PBS χρησιμοποιήθηκε σαν πειραματική διάταξη ένας περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotavapor R-210, Buchi) και ακολουθήθηκε η διεργασία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 5 (ενότητα 5.5).



*Σχήμα 6.3: διεργασία μεταπολυμερισμού του PBS*

Στον πίνακα 6.15 παρατίθενται οι ποσότητες και οι συνθήκες παραγωγής των προπολυμερών και των προϊόντων του μεταπολυμερισμού του PBS.

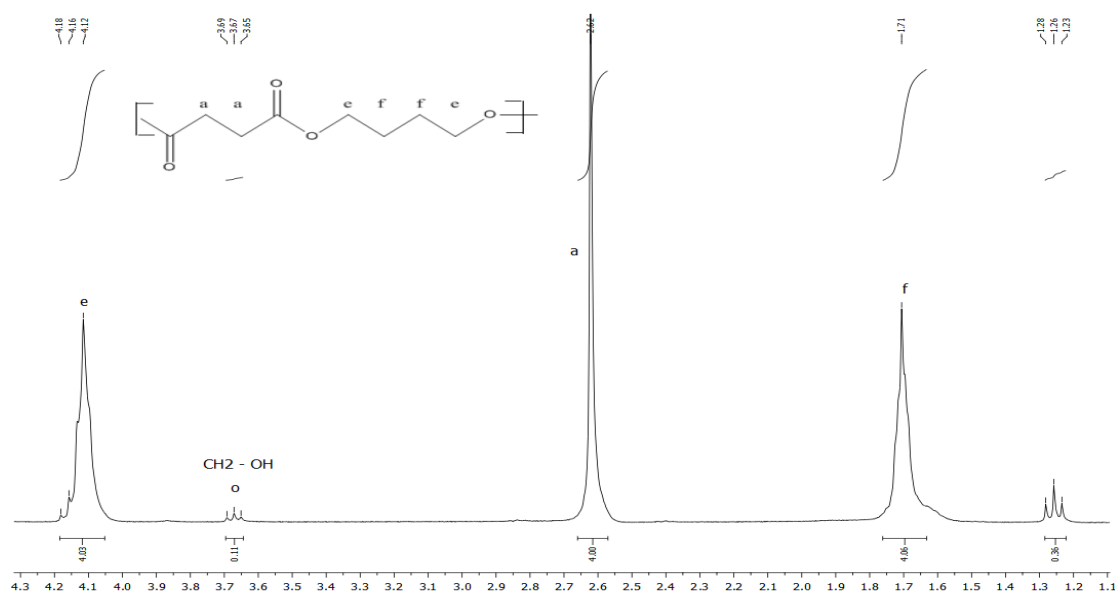
*Πίνακας 6.15: ποσότητες και συνθήκες παραγωγής των προπολυμερών και των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PBS*

Χαρακτηριστικά προπολυμερών				Συνθήκες μεταπολυμερισμού (SSP)					
Όνομασία Πειράματος	Συνθήκες σύνθεσης	Μάζα (g)	M <sub>n</sub> (g/mol)	T <sub>SSP</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔT(T <sub>m</sub> -T <sub>SSP</sub> ) (°C)	t(h)	P(mbar)	Βάρος προϊόντος μεταπολυμερισμού (g)
PBS 1	T=75 °C, t <sub>1</sub> = 5h ατμ. Πίεση, t <sub>2</sub> =24h κενό (20mbar)	1,1323	4056	90	98,0	8	24	20	0,8515
PBS 2	T=75 °C, t=4 h κενό (20mbar)	0,5107	3723	84	92,6	8	24	20	0,3177
PBS 3	T=75 °C, t <sub>1</sub> =2 h αδρανής ατμόσφ., t <sub>2</sub> =2 h κενό( 20mbar)	4,0477	3913	77	87,8	10	24	20	4,0212
				90	95,3	5	12	150	1,797
PBS 5 (sc. up)	T <sub>1</sub> =75 °C, t <sub>1</sub> =1h αδρανής ατμο., T <sub>2</sub> =95 °C t <sub>2</sub> =3h , κενό(20m bar)	2,7775	4498	105	107, 0	2	16	80	2,6988

Στον πίνακα 6.16 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων προς χαρακτηρισμό των προπολυμερών και των προϊόντων του μεταπολυμερισμού τους. Όσον αφορά το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των προϊόντων μεταπολυμερισμού (σχήμα 6.4), η εικόνα παραμένει η ίδια όπως το φάσμα που παρατέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

**Πίνακας 6.16:** Χαρακτηρισμός των προϊόντων μεταπολυμερισμού (SSP)

Πείραμα	Προπολυμερή		ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ		<sup>1</sup> H-NMR	
	[n]* (dL/g)	M <sub>n</sub> (g/mol)	[n]* (dL/g)	Δ[n] %	M <sub>n</sub> (g/mol)	Δ[M <sub>n</sub> ] %
PBS 1	0,071±0,004	4056				
PBS 1 SSP			0,113±0,004	59	4475	10
PBS 2	0,063	3727				
PBS 2 SSP			0,080 ±0,001	47,9	4238	14
PBS 3	0,084±0,005	3727				
PBS 3 SSP			0,108±0,004	28,6	6519	67
PBS 5	0,136±0,009	4498				
PBS 5(scl. up)SSP			0,117±0,004	-14,6	3979	-12



**Σχήμα 6.4:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) ADo 3 SSP

Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προϊόντων μεταπολυμερισμού παρατηρούμε ότι, όσον αφορά το μοριακό βάρος, ο μεταπολυμερισμός ήταν επιτυχής αφού σε όλες τις δοκιμές εκτός από την περίπτωση του PBS 5 (-12%), επετεύχθη αύξηση 10-67%. Η μείωση του μοριακού βάρους του PBS 5 πιθανόν να οφείλεται σε υδρολυτική ή θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς. Οι Vouyiouka et al.[3]

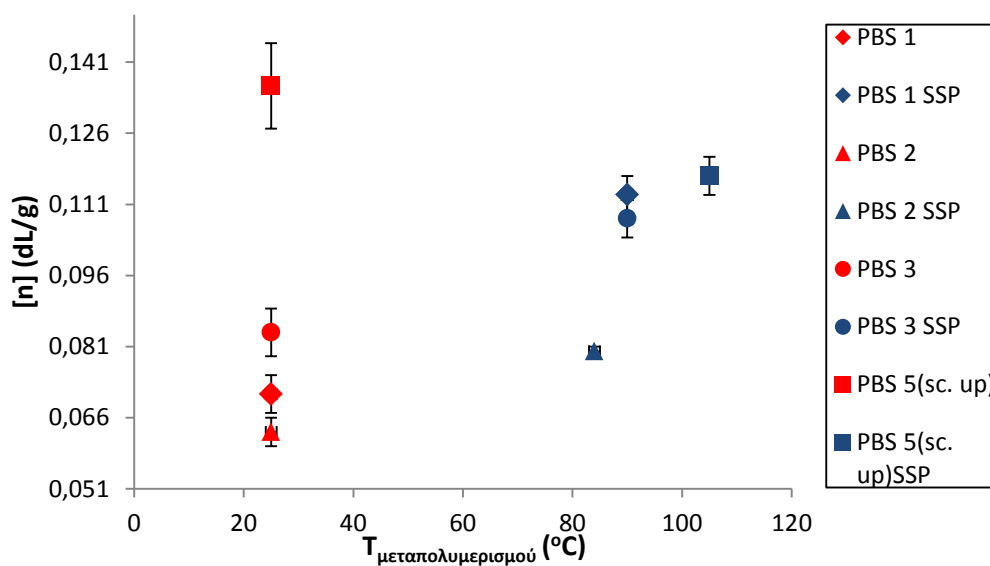


αναφέρουν ότι η διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού σε στάδια όπου αυξάνεται η θερμοκρασία, μπορεί να αποτρέψει προβλήματα όπως σχηματισμό ολιγομερών και να αυξήσει το μοριακό βάρος σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το μεταπολυμερισμό ενός σταδίου. Αυτό εξηγεί πιθανότατα και την αύξηση του  $M_n$  του προπολυμερούς PBS 3 κατά 67% σε σχέση με τα υπόλοιπα προπολυμερή που είχαν αύξηση 10% και 14%. Επίσης η αύξηση του μοριακού βάρους των προϊόντων του μεταπολυμερισμού μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τις μετρήσεις του ιξώδους στο οποίο παρατηρήθηκε αύξηση 28-59%. Στην παρούσα εργασία για να ταυτιστεί το  $M_n$  μέσω  $^1\text{H-NMR}$  με το  $M_n$  μέσω ιξωδομετρίας χρησιμοποιήθηκε η σχέση 7.1 [2].

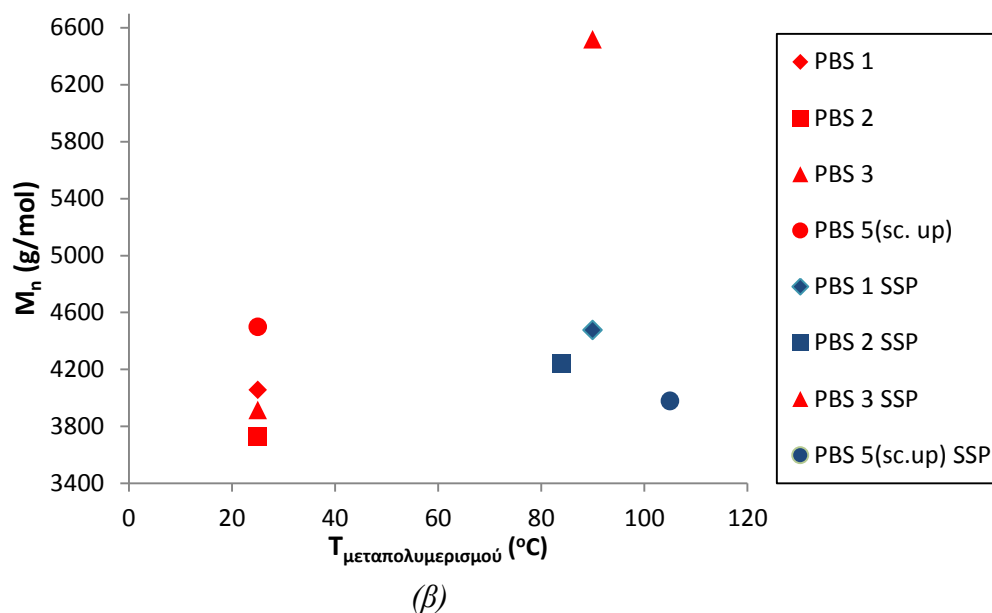
$$[\eta] = 3.77 \cdot 10^{-4} \overline{M}_n^{0.77} \quad (7.1)$$

Όπου,  $[n] = 2.6 \times [n]_{\text{ιξωδομετρίας}}$

Στην συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα που δείχνουν συγκριτικά την μεταβολή του μοριακού βάρους και του ιξώδους των προϊόντων μεταπολυμερισμού σε σχέση με τα προπολυμερή.



(α)



Σχήμα 6.5: Χαρακτηριστικά προπολυμερών και προϊόντων μεταπολυμερισμού: α) Οριακός αριθμός ιζώδους  $[\eta]$ , β) Μοριακό βάρος  $M_n$  (PBS: Προπολυμερή, PBS SSP: Προϊόντα μεταπολυμερισμού)

Πίνακας 6.18: Θερμικές ιδιότητες των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PBS

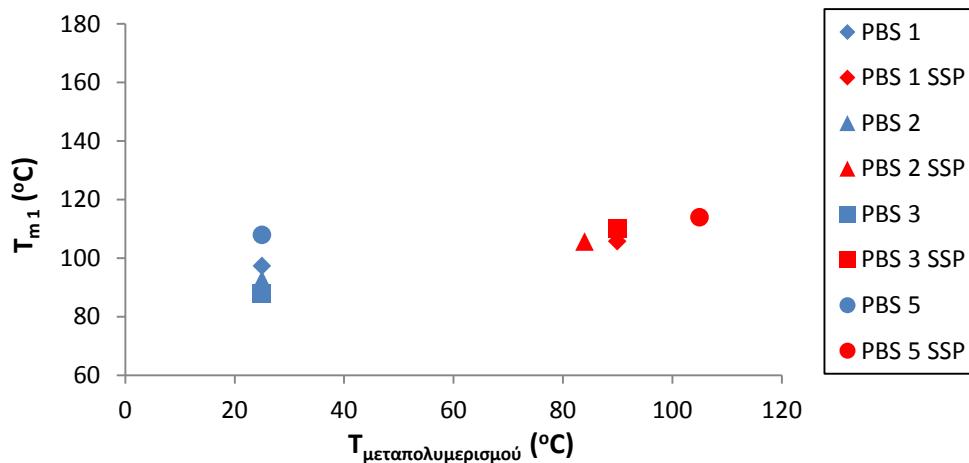
Πείραμα	DSC						TGA $T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	Πρώτη τήξη		κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		
	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	
PBS 1	97,3±1,5	83,2±12,9	61,4±0,9	73,4±5,8	97,5±0,1	74,6±6,3	-
PBS 1 SSP	105,8±0,1	109,6±10,7	68,5±0,5	85,5±5,1	103,4±0,0	93,5±6,8	391,3±0,5
PBS 2	92,6±2,0	77,2±15,0	56,4±2,7	65,4±11,7	93,0±1,8	66,8±11,8	388±4,1
PBS 2 SSP	105,6	115,6	67,9	93,5	101,0	100,1	-
PBS 3	87,8	49,5	47,5	38,7	90,7	37,6	-
PBS 3 SSP	110,0±2,8	78,1±19,5	67,0±2,8	74,6±0,7	104,0±1,3	77,95±3,5	386,6±0,6
PBS 5	107,9±0,6	92,5±0,2	69,7±1,1	80±3,6	93,0±1,8	107,8±0,5	390±0,3
PBS 5 SSP	114±0,1	72,4±1,8	69,8±0,0	81,9±1,1	108,1±0,1	91,8±2,4	391,4±0,1

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των προϊόντων του μεταπολυμερισμού, φαίνεται από τον πίνακα 6.17 και τα γραφήματα του σχήματος 6.6, ότι σε όλες τις πειραματικές δοκιμές (εκτός από το PBS 5 SSP του οποίου μειώθηκε η ενθαλπία πρώτης και δεύτερης τήξης), οι θερμοκρασίες και οι ενθαλπίες, πρώτης και δεύτερης τήξης παρουσίασαν αύξηση σε σχέση με τα προπολυμερή. Η αύξηση της

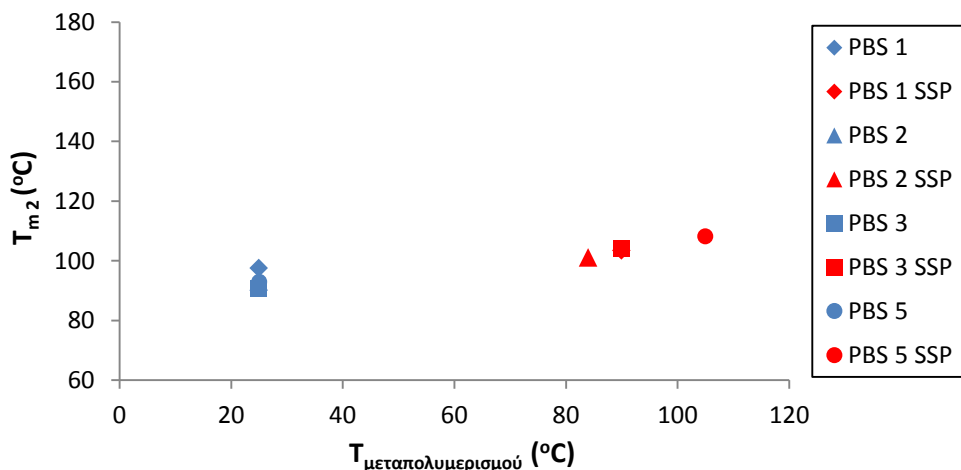
θερμοκρασίας και ενθαλπίας πρώτης και δεύτερης τήξης οφείλεται στην αύξηση της κρυσταλλικότητας, όπου ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \cdot 100\%$$

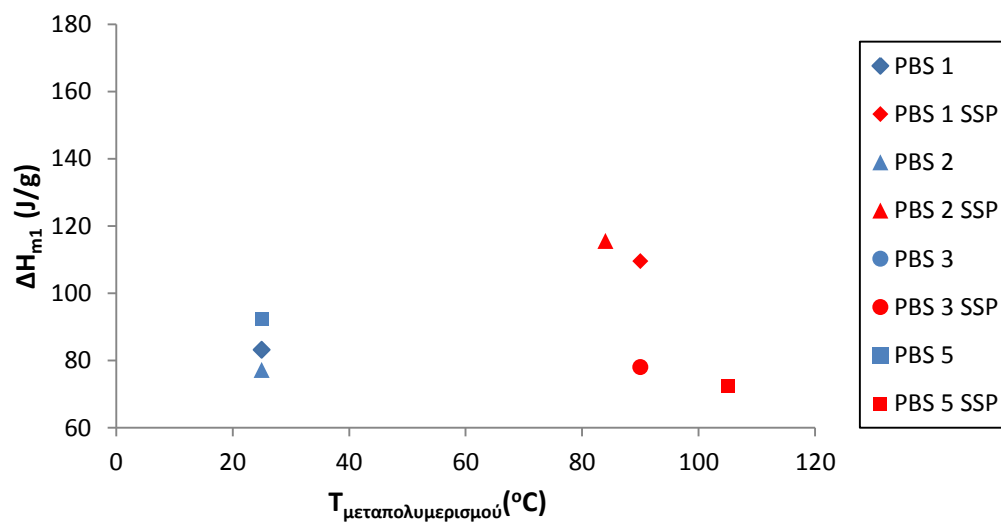
Όπου ( $\Delta H_0$ ) η ενθαλπία τήξης του τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς και ( $X_c$ ) το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Είναι ξεκάθαρο από τα αποτελέσματα ότι ο μεταπολυμερισμός κατάφερε να αυξήσει το βαθμό κρυσταλλικότητας των προπολυμερών αφού σε κάθε δοκιμή (εκτος το PBS 5) η ενθαλπία πρώτης και δεύτερης τήξης αυξήθηκε.



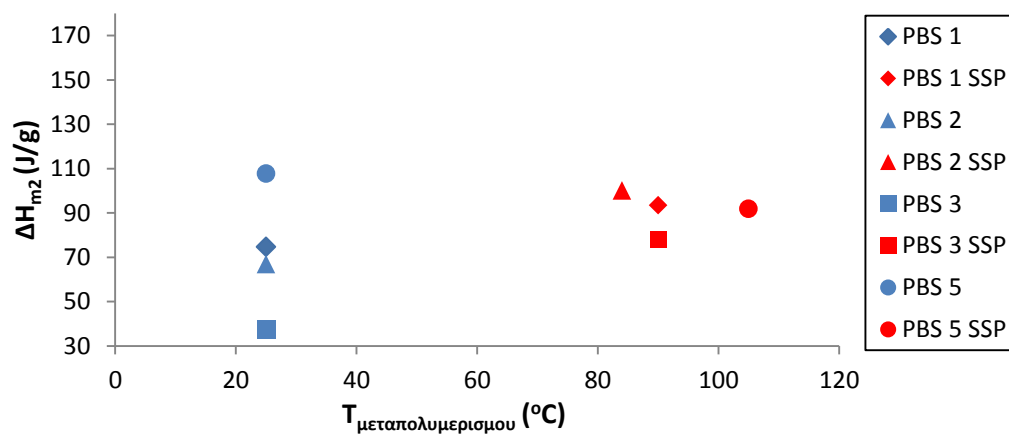
(α)



(β)



(γ)



(δ)

**Σχήμα 6.6:** Θερμικές ιδιότητες προπολυμερών PBS και των προϊόντων μεταπολυμερισμού τους (SSP):  
α) Θερμοκρασία 1<sup>ης</sup> τήξης, β) 2<sup>ης</sup> τήξης, γ) ενθαλπία 1<sup>ης</sup> τήξης, δ) ενθαλπία 2<sup>ης</sup> τήξης  
(PBS: Προπολυμερή, PBS SSP: Προϊόντα μεταπολυμερισμού)

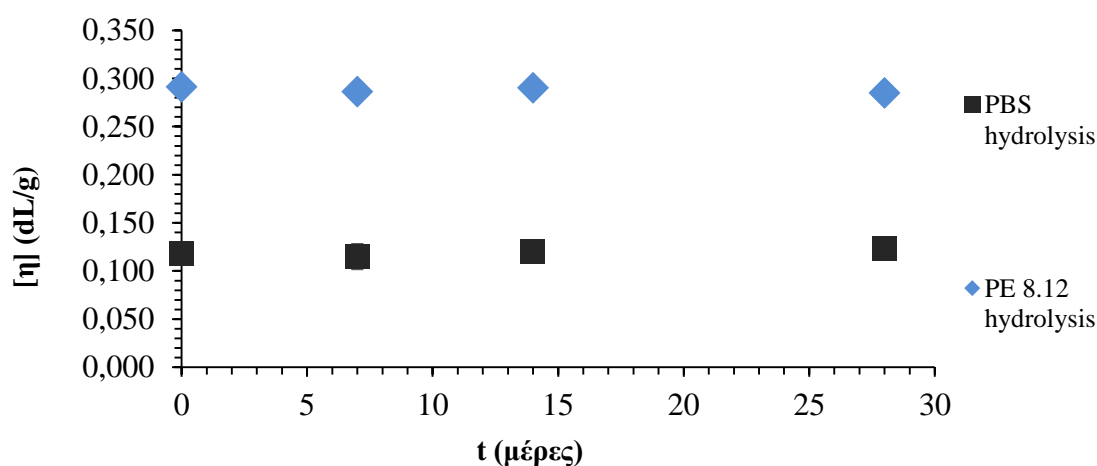
## 6.4 Υδρολυτική αποκοιδόμηση

Για να εξετάσουμε την υδρολυτική αποκοιδόμηση του PBS σε συνθήκες 60 °C και 100% σχετική υγρασία χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5. Ακολουθώντας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας που διεξήχθη για τον χαρακτηρισμό του πολυμερούς.

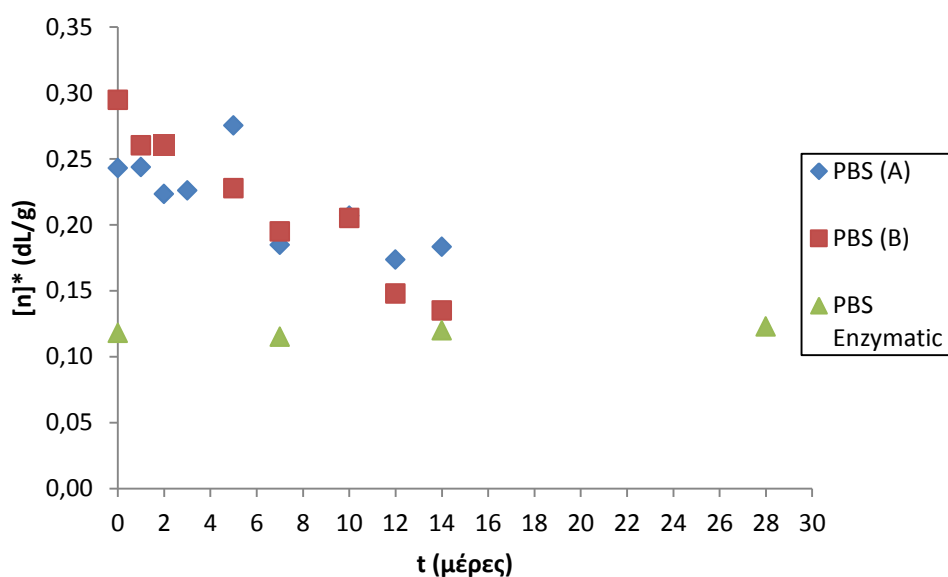
*Πίνακας 6.19: Ιξώδες σε διάφορες χρονικές στιγμές*

t (μέρες)	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ [η]* (dL/g)
0	0,118±0,003
7	0,115±0,001
14	0,120±0,002
28	0,123±0,010

Στο γράφημα (σχήμα 6.7) παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου στο οποίο εξετάστηκε η υδρολυτική αποκοιδόμηση. Όπως είναι αντιληπτό δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στο ιξώδες για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, γεγονός που δηλώνει ότι το PBS δε διασπάται και επιδεικνύει σημαντική σταθερότητα. Αντίστοιχα και ο P.E 8,12 επιδεικνύει σημαντική σταθερότητα αφού από το γράφημα φαίνεται ότι η μείωση του ιξώδους του ήταν ελάχιστη.



*Σχήμα 6.7: μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου*



**Σχήμα 6.8:** μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου δειγμάτων PBS όπου: **PBS (A):** χημικής κατάλυσης με απώλεια μικρής ποσότητας 1,4 BDO, **PBS (B):** χημικής κατάλυσης με απώλεια μεγάλης ποσότητας 1,4 BDO, **PBS Enzymatic:** ενζυμικής κατάλυσης

Στο γράφημα (σχήμα 6.8) παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους, 2 δειγμάτων PBS που παράχθηκαν μέσω χημικής κατάλυσης, κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση στις συνθήκες που περιγράφηκαν πιο πάνω. Συγκεκριμένα τα δύο δείγματα PBS προέκυψαν από την ίδια μέθοδο σύνθεσης με ακριβώς ίδιες συνθήκες. Συγκρίνοντας τις τιμές της μεταβολής ιξώδους για τα δυο δείγματα διαπιστώνεται ότι το PBS A παρουσίασε την μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι κατά την σύνθεση του PBS B χάθηκε μεγαλύτερη ποσότητα αρχικού μονομερούς (βουτανοδιόλης) και πιθανόν λόγω της μη εκλεκτικότητας του χημικού καταλύτη να σχηματίστηκε και παραπροϊόν κατά τον πολυμερισμό.

Συγκρίνοντας την μεταβολή του ιξώδους του ενζυμικά καταλυόμενου PBS σε σχέση με του χημικά καταλυόμενου, παρατηρούμε ότι, το πρώτο παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα αφού για το ίδιο χρονικό διάστημα και συνθήκες υδρόλυσης δεν παρουσιάστηκε καμία μεταβολή στο ιξώδες του σε σχέση με το δεύτερο όπου το ιξώδες μειώθηκε κατά 52% (PBS B: χημικής κατάλυσης με απώλεια μεγάλης ποσότητας 1,4 BDO) και 25% (PBS A: χημικής κατάλυσης με απώλεια μικρής ποσότητας 1,4 BDO).

Πέραν της ιξωδομετρίας, πραγματοποιήθηκε και μέτρηση των θερμικών ιδιοτήτων του ενζυμικά καταλυόμενου PBS και P.E 8,12 , μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), ούτως ώστε να μελετηθεί η επίδραση της υδρόλυσης στις θερμικές ιδιότητες των πολυμερών. Οι μετρήσεις έγιναν σε χρόνους  $t=0$  ( $T_{m1}=108,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{m2}=107,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) , και  $t=7$  μέρες ( $T_{m1}=109,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{m2}=108,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), όπου για το PBS, παρατηρήθηκε ότι μετά το χρονικό διάστημα των 7 ημερών τα σημεία πρώτης τήξης είχαν μία μικρή διαφορά η οποία αποδίδεται στο σφάλμα της μεθόδου, όπου ουσιαστικά εξήχθη το συμπέρασμα ότι το σημείο τήξης του PBS παρέμεινε σταθερό, αποτέλεσμα αναμενόμενο όπως είδαμε και από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας. Όσον αφορά τον P.E 8.12, το σημείο πρώτης τήξης για  $t=0$  μέρες ( $T_{m1}=78,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,) παρουσίασε μείωση έπειτα από  $t=7$  μέρες ( $T_{m1}=74,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) παρόλα αυτά το σημείο δεύτερης τήξης, που αποτελεί και εγγενές χαρακτηριστικό του πολυμερούς όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, έμεινε αμετάβλητο (  $t=0$   $T_{m2}=75,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=7$   $T_{m2}=75,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) γεγονός που δηλώνει ότι δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα όπως και στην περίπτωση του PBS.

## 6.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Κανελλή Μαρία. Ενζυμική σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων. Διπλωματική εργασία. 2012
- 2) M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, E. Topakas, L.-M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. Production of biodegradable polyesters via enzymatic polymerization and solid state finishing. Review 2013
- 3) S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides. Solid state polymerization. Progress in Polymer Science. 2005; 30: 10–37



## **Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα-προτάσεις**

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ενζυμική σύνθεση του αλειφατικού πολυεστέρα πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) PBS, χρησιμοποιώντας ως βιοκαταλύτη την λιπάση *Candida antartica* - ακινητοποιημένη (Novozym N435) σε ποσότητα 10 % w/w και 20% w/w ως προς τη μάζα των μονομερών.

Έγινε προσπάθεια σύνθεσης του PBS με τεχνική διαλύματος με διαλύτη το διφαινυλεθέρα και με τεχνική μάζας. Για την σύνθεση εξεταστήκαν διάφοροι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το τελικό προϊόν του πολυμερισμού. Οι παράμετροι που εξεταστήκαν ήταν η χρονική διάρκεια και τα στάδια της αντίδρασης, η ατμόσφαιρα στον αντιδραστήρα, η θερμοκρασία της αντίδρασης, η ποσότητα του ενζύμου η τεχνική πολυμερισμού, η επίδραση της κλίμακας και η πειραματική διάταξη.

Όσον αφορά τη χρονική διάρκεια, τα πειράματα διήρκησαν 4 ώρες (ενός σταδίου αντίδρασης), παρόλα αυτά εξετάστηκε και η διεξαγωγή πειράματος 2 σταδίων, χρονικής διάρκειας 5 και 24 ωρών για το κάθε στάδιο. Συγκεκριμένα το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση και το δεύτερο υπό κενό. Επίσης εξετάστηκε η διεξαγωγή των πειραμάτων σε 2 στάδια: σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε κενό. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν είτε σε θερμοκρασία  $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, είτε σε  $T_1=75\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε πρώτο στάδιο και σε  $T_2=95\text{ }^{\circ}\text{C}$  στο δεύτερο στάδιο. Όσον αφορά την ποσότητα του βιοκαταλύτη, εξετάστηκε η χρήση ποσότητας 10% w/w και 20% w/w. Τέλος εξετάστηκε η σύνθεση του PBS με τεχνική διαλύματος και τεχνική μάζας σε γυάλινο αντιδραστήρα (σφαιρική φιάλη) και σε περιστροφικό εξατμιστήρα και πραγματοποιήθηκε πείραμα όπου αυξήθηκε η ποσότητα των μονομερών(scale up).

Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του PBS που παράχθηκε στο πλαίσιο πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές στις πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, χρονική διάρκεια αντίδρασης)

δεν επηρέασαν σημαντικά το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος  $M_n$  αφού οι τιμές του κυμαίνονταν από 3727-5988 g/mol. Παρ' όλα αυτά οι προσπάθειες σύνθεσης του PBS με τεχνική μάζας, είχαν καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το μοριακό βάρος (5988>4056,32 g/mol) και το ιξώδες  $[\eta]$  (0,104>0,084 dL/g), σε σχέση με τις προσπάθειες σύνθεσης με τεχνική διαλύματος .

Επίσης η αύξηση της ποσότητας του βιοκαταλύτη από 10% w/w σε 20% w/w, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της σταθμική απόδοσης ( από 21% σε 75%) χωρίς όμως να επηρεάσει το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Ακόμη, η τεχνική με την οποία παράχθηκε το πολυμερές επηρέασε την απόδοση της αντίδρασης, αφού η σταθμική απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού με τεχνική διαλύματος (76%), ήταν μεγαλύτερη από ότι με την τεχνική μάζας (65%) .

Η μετάβαση της αντίδρασης πολυμερισμού με τεχνική μάζας ,από κλίμακα 8 σε κλίμακα 20 γραμμαρίων (scale up) ήταν επιτυχής αφού παράχθηκε πολυμερές ικανοποιητικού μοριακού βάρους  $M_n=4498$  g/mol και με σταθμική απόδοση 56%.

Η αλλαγή του αντιδραστήρα, από σφαιρική φιάλη σε περιστροφικό εξατμιστήρα, στον οποίο έλαβε μέρος η αντίδραση πολυμερισμού με τεχνική μάζας, συντέλεσε στην αύξηση του μοριακού βάρους ( από 4561 σε 5988 g/mol). Ο λόγος για τον οποίο συνέβη αυτό, ήταν πιθανόν η καλύτερη επαφή των μονομερών λόγω περιστροφής τους στον εξατμιστήρα.

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, παρατηρήθηκε ότι, όπως και στο μοριακό βάρος και το ιξώδες, η αλλαγή τεχνικής σύνθεσης είχε σημαντική επίδραση αφού το PBS που παράχθηκε με τεχνική μάζας είχε καλύτερες θερμικές ιδιότητες από ότι το PBS που παράχθηκε με τεχνική διαλύματος. Συγκεκριμένα το εύρος των σημείων  $1^{ηs}$  και  $2^{ηs}$  τήξης κυμαινόταν από 105,3 - 107,9 °C και 104,7-107,8 °C αντίστοιχα για την τεχνική μάζας, ενώ για την τεχνική διαλύματος από 87,8 – 97,3 °C και 90,7-97,5 °C αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η θερμοκρασία αποικοδόμησης  $T_d$  (°C) παρέμεινε σταθερή και στις δυο τεχνικές. Γενικότερα, η τεχνική μάζας απέδωσε πολυμερές με πιο βελτιωμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά έναντι της τεχνικής διαλύματος.

Σε επόμενο στάδιο, τα προπολυμερή υποβλήθηκαν σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP) σε θερμοκρασίες κοντά στα σημεία τήξης τους:  $T_m - T_{\text{μεταπολ}} = 2 - 10$  °C. Τόσο βάσει της ιξωδομετρίας όσο και της ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$ , εξήχθη το συμπέρασμα πως η διεργασία μεταπολυμερισμού ήταν επιτυχής σε όλες τις προσπάθειες, εκτός από την περίπτωση του δείγματος (PBS 5) που παράχθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα (scale up) αφού υποβαθμίστηκαν τα χαρακτηριστικά του πιθανών λόγω υδρολυτικής ή θερμικής αποικοδόμησης, που οδήγησε σε σχάση των αλυσίδων με αποτέλεσμα να σημειωθεί μείωση του μοριακού αριθμού ιξώδους και του μοριακού του βάρους.

Στις επιτυχημένες προσπάθειες είχαμε αύξηση, του μοριακού βάρους κατά 10% (PBS 1), 14% (PBS 2) και 67% (PBS 3) και 28% ,48% και 59% αντίστοιχα, του ιξώδους. Επίσης όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των προπολυμερών ο μεταπολυμερισμός ήταν επιτυχής σε όλες τις προσπάθειες αφού οι ενθαλπίες πρώτης και δεύτερης τήξης αυξήθηκαν κατά 26-38 (J/g) και 19-41 (J/g) αντίστοιχα, και οι θερμοκρασίες πρώτης και δεύτερης τήξης αυξήθηκαν κατά 8,5-22 °C και 6-24 °C αντίστοιχα. Η περίπτωση του PBS 3 είχε μεγάλο ενδιαφέρον για το λόγω ότι παρουσίασε τη μεγαλύτερη αύξηση, μοριακού βάρους, ιξώδους καθώς και θερμοκρασιών πρώτης και δεύτερης τήξης από όλα τα προπολυμερή. Η αύξηση αυτή πιθανών οφείλεται στην διεξαγωγή του συγκεκριμένου μεταπολυμερισμού σε 2 στάδια με αύξηση της θερμοκρασίας στο δεύτερο. Οι Vouyiouka et al[1]. αναφέρουν ότι η διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού σε στάδια όπου αυξάνεται η θερμοκρασία, μπορεί να αποτρέψει προβλήματα όπως σχηματισμό ολιγομερών και να αυξήσει το μοριακό βάρος σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με το μεταπολυμερισμό ενός σταδίου. Ακόμη από τις αυξήσεις των σημείων τήξεως και ενθαλπιών τήξεως είναι προφανές ότι ο μεταπολυμερισμός συντέλεσε στην αύξηση της κρυσταλλικότητας των προπολυμερών.

Τέλος εξετάστηκε και η διεργασία υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) σε συνθήκες, 100% σχετική υγρασία και 60 °C. Δείγματα του πολυμερούς συλλέγονταν σε τακτά διαστήματα για 28 μέρες και χαρακτηρίζονταν μέσω αναλύσεων, ιξωδομετρίας και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Από τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η διεργασία υδρολυτικής αποικοδόμησης ήταν ανεπιτυχής καθώς δεν παρατηρήθηκε

καμία υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πολυμερούς. Ακόμη συγκριτικά με την υδρόλυση των χημικά καταλυόμενων δειγμάτων PBS, παρατηρήθηκε ότι το ενζυμικά καταλυόμενο παρουσίασε μεγαλύτερη σταθερότητα αφού για το ίδιο χρονικό διάστημα και για τις ίδιες συνθήκες υδρόλυσης, δεν παρουσιάστηκε καμία μεταβολή στο ιξώδες του σε σχέση με το χημικά καταλυόμενο όπου το ιξώδες μειώθηκε κατά 52% (PBS B: χημικής κατάλυσης με απώλεια μεγάλης ποσότητας 1,4 BDO) και 25% (PBS A: χημικής κατάλυσης με απώλεια μικρής ποσότητας 1,4 BDO).

Κλείνοντας, ο ενζυμικός πολυμερισμός στα πλαίσια πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν επιτυχής με καλύτερα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στην σύνθεση με τεχνική μάζας. Βιβλιογραφικά υπάρχουν ελάχιστες αναφορές σχετικά με την σύνθεση του πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) χρησιμοποιώντας την συγκεκριμένη τεχνική. Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής καθώς και της ανεπαρκούς βιβλιογραφίας ως προς το συγκεκριμένο τρόπο ενζυμικής σύνθεσης, προτείνεται να στραφούν οι μελέτες στην σύνθεση του PBS χρησιμοποιώντας την εν λόγω τεχνική.

Όσον αφορά τη διεργασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά καθώς βελτιώθηκε το μοριακό βάρος και το ιξώδες των προπολυμερών όπως επίσης βελτιώθηκαν και οι θερμικές τους ιδιότητες. Παρόλα αυτά η προσπάθεια μεταπολυμερισμού του πολυμερούς που παράχθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα (PBS 5), ήταν ανεπιτυχής όσον αφορά το μοριακό του βάρος και ιξώδες, καθώς το προϊόν παρουσίασε υποβάθμιση των εν λόγω χαρακτηριστικών του. Συνεπώς όπως προτάθηκε και πιο πάνω, προτείνεται να γίνουν μελέτες, στην σύνθεση του πολύ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) σε εργαστηριακή αλλά και σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς και στον μεταπολυμερισμό του PBS σε βιομηχανική κλίμακα.

Τέλος, η διεργασία υδρολυτικής αποικοδόμησης στις συνθήκες (100% σχετική υγρασία, 60 °C, 28 μέρες) που εξετάσαμε ήταν ανεπιτυχής, αφού από τις αναλύσεις χαρακτηρισμού των προϊόντων δεν διαπιστώθηκε καμία αλλαγή στα χαρακτηριστικά και στις ιδιότητες του πολυμερούς. Αν και το αποτέλεσμα της προσπάθειας ήταν αρνητικό, η αντίσταση στην υδρολυτική αποικοδόμηση που παρουσίασε το PBS αποτελεί ελκυστικό χαρακτηριστικό για προϊόντα διαφόρων χρήσεων. Έτσι προτείνεται, να διεξαχθούν παρόμοιες μελέτες για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ούτως ώστε να εξεταστούν, η δυνατότητα και ο βαθμός βιοαποικοδόμησης του

πολυμερούς στις συγκεκριμένες ή παρόμοιες συνθήκες, αλλά και οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την διεργασία βιοαποικοδόμησης.

## **7.1 Βιβλιογραφικές αναφορές**

- 1) S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides. Solid state polymerization. Progress in Polymer Science. 2005; 30: 10–37