



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χημική Τροποποίηση Λιγνίνης για τη Χρήση της ως Πρόδρομο Υλικό Κατασκευής Ινών Άνθρακα

Ζυμπελούδη Δέσποινα

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χημική Τροποποίηση Λιγνίνης για τη Χρήση της ως Πρόδρομο Υλικό Κατασκευής Ινών Άνθρακα

Ζυμπελούδη Δέσποινα

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Λ. Ζουμπουλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Ε. Τόπακας, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2015

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την υπόδειξη του θέματος, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής.

Ευχαριστώ εκ βαθέων τον διδάκτορα κ. Ηλία Κούμουλο για τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές του, όπως και τους υποψήφιους διδάκτορες Ελένη Μηλιώνη και Σταύρο Ανάγνου, και όλη την ομάδα του εργαστηρίου R-Nano για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν για την περάτωση της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για τις γνώσεις και υποδείξεις τους που αποτέλεσαν καθοριστικά στοιχεία για την επιτυχημένη ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και συμφοιτήτριες μου για τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί, όπως και τους φίλους μου Χριστίνα, Ελένη, Ζωή και Πέτρο για τη στήριξη και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε και με στηρίζει όλα αυτά τα χρόνια και που χωρίς την πολύτιμη παρουσία της και καθοδήγηση δε θα είχα καταφέρει τίποτα από όσα έχω μέχρι σήμερα επιτύχει.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Χαρακτηριστικό της τρέχουσας εποχής είναι η αυξανόμενη απαίτηση των εφαρμογών για νέα υλικά με βελτιωμένες και καινοτόμες ιδιότητες. Ωστόσο, καθώς η παγκόσμια περιβαλλοντική και οικονομική κατάσταση γίνεται ολοένα και πιο ασταθής, είναι αναγκαία η στροφή της προσοχής και μελέτης στις ανανεώσιμες και αειφόρους πρώτες ύλες. Τα βιομόρια ήταν από την αρχή της εξερεύνησης των πράσινων υλικών το επίκεντρο της έρευνας, καθώς αποτελούν πόρους ανανεώσιμους, φθηνούς και οικολογικά φιλικούς προς το περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στο βιοπολυμερές της λιγνίνης, μακρομόριο που βρίσκεται σε αφθονία στο ξύλο των φυτικών ειδών και μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως, κυρίως για καύση προς παραγωγή ενέργειας. Στην προσπάθεια εύρεσης νέων οικολογικών πρώτων υλών εξετάζεται τα τελευταία χρόνια η χρήση της λιγνίνης ως πρόδρομο υλικό κατασκευής ινών άνθρακα με σκοπό την αύξηση της προστιθέμενης της αξίας. Πλεονεκτήματα του εγχειρήματος αυτού αποτελούν, η ανεξαρτητοποίηση του κόστους κατασκευής ανθρακονημάτων από τις τιμές του πετρελαίου, η αφθονία και το πολύ χαμηλό κόστος της λιγνίνης. Μειονέκτημα αποτελεί κυρίως η πολυπλοκότητα του μορίου της λιγνίνης, η οποία λειτουργεί ως εμπόδιο στην κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία της, με αποτέλεσμα η παραγωγή ινών να καταλήγει σε προϊόντα με ιδιότητες πολύ υποδεέστερες από τις τρέχουσες εμπορικές ίνες άνθρακα.

Στη παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια για καλύτερη κατανόηση του μορίου της λιγνίνης, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση στη πρόοδο της έρευνας σχετικά με την κατασκευή ινών άνθρακα από λιγνίνη και από μίγματα λιγνίνης με άλλα εμπορικά πολυμερή και στη συνέχεια μελετήθηκαν ορισμένες χημικές τροποποιήσεις του μορίου, με σκοπό την εξερεύνηση της επίδρασης των τροποποιήσεων αυτών στη δομή της. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ακετυλίωση της λιγνίνης με δύο ειδών ανυδρίτες, αλκυλίωση της δομής με αλειφατική αλυσίδα και τέλος δείγματα λιγνίνης υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με οξύ. Ακόμα, έγινε προσπάθεια εφαρμογής των πειραματικών διεργασιών σε μεγαλύτερη κλίμακα, με σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού καθώς και την παραγωγή ποσοτήτων που θα διευκολύνουν την μετέπειτα ανάμιξη των δειγμάτων με άλλα πολυμερή. Τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών χαρακτηρίστηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία για την ποιοτική αξιολόγηση των τροποποιήσεων, εξετάστηκαν ως προς τη θερμική τους σταθερότητα μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης και ως προς την ομοιογένεια των κατανομών των μοριακών τους βαρών, και τέλος εξετάστηκε η μορφολογία μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η μελέτη και τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έχουν σκοπό να αποτελέσουν την βάση και ένα σημείο αναφοράς για επόμενες εργασίες, στις οποίες θα δοκιμαστούν τα υλικά που παρήχθησαν σε διαδικασίες ινοποίησης και ανάμιξης με άλλα πολυμερή.

ABSTRACT

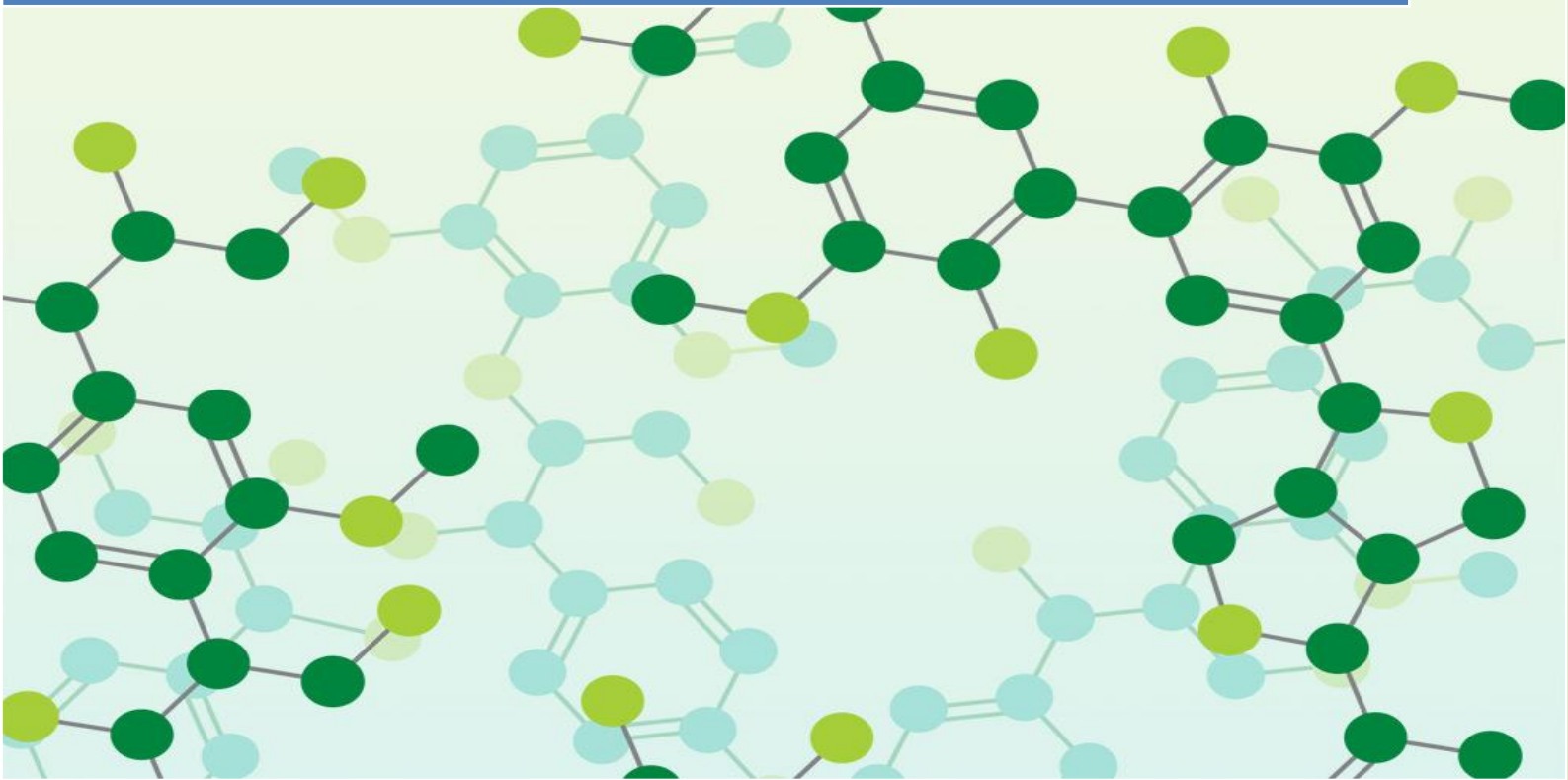
One of the main characteristics of our era is the continuously increasing need of various applications for new materials with improved and innovative properties. Nevertheless, as the worldwide environmental and financial condition become more and more unstable, it is necessary to turn the attention and the research towards renewable and sustainable raw materials. Biomolecules were from the start of the “green” materials exploration the centre of research, this was mainly due to the fact that they are renewable, cheaper and eco-friendly.

The subject dissertation focuses on the bio-polymer called lignin, which is a macromolecule that can be found in abundance in the wood of various plants and nowadays is being widely used as fuel for energy production. In the effort to find new eco-friendly raw materials, during the last years, the use of lignin as a precursor material for the production of carbon fibers is being investigated under the scope of a raw material with increased added value. The advantages of this approach is the fact that the cost of fabricating carbon fibers will become independent from the cost of oil, the abundance of lignin, as well as the relevant very low cost. On the other hand, the main disadvantage is the complexity of the lignin molecule structure which can hinder the understanding of the phenomena that take place during its transformation to carbon fiber. This disadvantage results in the production of carbon fibers with properties that are far more inferior than the currently available commercial carbon fibers.

An effort was made during this dissertation to better understand the molecule of lignin. Moreover, a literature review was carried out in order to document the research progress that has been made regarding the fabrication of carbon fibers from lignin and blends of it with other commercial polymers. Afterwards a study was carried out on certain chemical modifications of the molecule, with the aim of exploring the effect of the modifications in the molecule’s structure. More specifically lignin aketylation was carried out using two kinds of anydrites, lignin alkylation with an aliphatic chain and lastly samples of lignin were subjected to acidic treatment. In addition, the application of experimental processes was attempted on a larger scale in order to study the behavior of the material and to produce quantities of samples that will facilitate the subsequent mixing of lignin with other polymers. Samples of the chemical modified lignin were subjected to infrared spectroscopy for the assessment of modifications quality and they were examined in terms of thermal stability through thermogravimetric analysis. In terms of homogenous distributions of the molecular weight, gel permeation chromatography was conducted and at the end their surface morphology was examined by using electronic microscope. The study and the experiments that have been carried out, were aiming in becoming a reference point for any related future studies in which the materials that have been produced will be tested during fiber spinning procedures, as well as, blending with other commercial polymers.

2015

Χημική Τροποποίηση Λιγνίνης για τη Χρήση της ως Πρόδρομο Υλικό Κατασκευής Ινών Άνθρακα



Ζυμπελούδη Δέσποινα
Διπλωματική Εργασία
7/1/2015

Πίνακας περιεχομένων

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Ίνες Άνθρακα	10
1.1 Ιστορική Αναδρομή	11
1.2 Άνθρακας	12
1.3 Ίνες Άνθρακα	13
1.3.1 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από Rayon (Ίνες Κυτταρίνης)	14
1.3.2 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από Πίσσα (Pitch)	15
1.3.3 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από PAN (πολυακρυλονιτρίλιο)	16
1.3.4 Κατασκευή Πρόδρομης Ίνας	17
1.3.5 Χαρακτηριστικά Πρόδρομων Ενώσεων	19
Κεφάλαιο 2: Η Λιγνίνη	22
2.1 Εισαγωγή	23
2.2 Απομόνωση Λιγνίνης- Χημική Πολτοποίηση	25
2.2.1 Αλκαλική Μέθοδος	26
2.2.2 Θειώδης Μέθοδος (SULFITE PROCESS)	28
2.2.3 Μέθοδος Οργανικού Διαλύτη (ORGANOSOLV PROCESS)	29
2.3 Ταξινόμηση	30
2.4 Βιοσύνθεση	30
2.5 Δομή	37
Κεφάλαιο 3: Η Λιγνίνη ως Πρώτη Ύλη Κατασκευής Ινών Άνθρακα	43
3.1 Κινητήριες Δυνάμεις Αλλαγής Πρώτων Υλών	44
3.2 Η λιγνίνη ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ινών άνθρακα	45
3.3 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	47
3.3.1 Ίνες Άνθρακα από Μίγματα και Χημικά Τροποποιημένη Λιγνίνη	50
3.4 Περιορισμός Κατανομής Μοριακού Βάρους- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration) ..	50
3.5 Χημική Τροποποίηση	52
3.5.1 Γενικά	52
3.5.2 Ακετυλίωση	53
3.5.3 Αλκυλίωση	54
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Ενόργανης Ανάλυσης , Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών	58
4.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR)	59
4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)	61
4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) ..	61
4.4 Χρωματογραφία Διαπιδύσεως Μέσω Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC)	63

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5: Σκοπός Εργασίας	67
Κεφάλαιο 6: Πειραματικές Διεργασίες.....	69
6.1 Εστεροποίηση	70
6.1.1 Εστεροποίηση με Φθαλικό Ανυδρίτη	72
6.1.2 Εστεροποίηση με Μαλεικό Ανυδρίτη	72
6.2 Αλκυλίωση Με Αλειφατική Αλυσίδα.....	74
6.3 Οξινή Επεξεργασία	77
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα – Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	79
7.1 Αποτελέσματα FT-IR	80
7.2 Αποτελέσματα TGA	88
7.3 Αποτελέσματα GPC	94
7.4 Αποτελέσματα SEM	97
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα- Προτάσεις	99

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: : Ποσοστό Λιγνίνης σε διάφορες πηγές	24
Πίνακας 2 Είδη Λιγνίνης και Είδη Δέντρου:	29
Πίνακας 3: Συνηθέστεροι δεσμοί στη λιγνίνη	35
Πίνακας 4: : Ιδιότητες Ινών Άνθρακα από Λιγνίνη, που έχουν παραχθεί ως σήμερα	48
Πίνακας 5: Σημαντικότερες Θερμοκρασίας Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης	91
Πίνακας 6 Υπολειμματικό Βάρος	91

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ίνες Άνθρακα

1. Ίνες Άνθρακα

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Το 1958 δημιουργήθηκαν από τον Δρ. Roger Bacon οι πρώτες ίνες άνθρακα στα εργαστήριά του στο Οχάιο των Ηνωμένων Πολιτειών. Οι πρώτες ίνες παρουσιάστηκαν ως εργαστηριακό φαινόμενο της εποχής με εξαιρετικές ιδιότητες, πολύ ανώτερες των ινών που παράγονταν μέχρι τότε. Οι αρχικές αυτές ίνες παράγονταν με συνεχόμενη θέρμανση ινών από γαγον (κυτταρίνης) μέχρι 3000ο C. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα των ινών αυτών (20%), οδήγησε επιστήμονες από όλο τον κόσμο να ασχοληθούν με το συγκεκριμένο υλικό δοκιμάζοντας και διαφορετικές πρώτες ύλες. Έτσι, στις αρχές της δεκαετίας του '60, ο Dr. Akio Shindo από την Ιαπωνία ανέπτυξε μία τεχνική κατασκευής ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), με αυξημένα επίπεδα άνθρακα (55%) και 3 φορές καλύτερες ιδιότητες από τις ίνες από γαγον [1]. Από το 1960 αρχίζει η εμπορευματοποίηση των ινών άνθρακα κι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις απαιτήσεις της αεροναυπηγικής και της αμυντικής βιομηχανίας για υλικά με μεγάλη ακαμψία και δύναμη σε συνδυασμό με μικρό βάρος. Έτσι η πολεμική αεροπορία των ηνωμένων πολιτειών και η NASA δεν άργησαν να κεφαλαιοποιήσουν την τεχνολογία παραγωγής ανθρακονημάτων. Το 1964, ο William Watt, στην Αγγλία, κατασκεύασε ίνες άνθρακα από PAN με ακόμα μεγαλύτερη ελαστικότητα και αμέσως έγιναν οι πρώτες δοκιμές σε πιλοτική εργοστασιακή κλίμακα. Το κλειδί στις καλύτερες ιδιότητες ήταν η πρώτη ύλη, υψηλών προδιαγραφών PAN, που χρησιμοποιούνταν από τους Ιάπωνες και Άγγλους οι οποίοι τελικά υπερείχαν στην κατασκευή ανθρακονημάτων. [2]

Σήμερα, όλες οι εμπορικές ίνες άνθρακα προέρχονται από ίνες κυτταρίνης (γαγον), πίσσα (pitch) και πολυακρυλονιτρίλιο. Οι ίνες άνθρακα έχουν μετατραπεί σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό κυρίως για απαιτητικές εφαρμογές όπως στην αεροδιαστημική βιομηχανία, ενώ η χρήση τους σε αυτοκίνητα, αθλητικά είδη και άλλες βιομηχανίες συνεχίζει να κατακτά όλο και περισσότερο έδαφος. Οι κύριες μελέτες που γίνονται μέχρι σήμερα, αφορούν στην μείωση του κόστους κατασκευής, το οποίο είναι αρκετά μεγάλο και έχει περιορίσει τις εφαρμογές του υλικού αυτού [2]. Παρότι, τα τελευταία 20 χρόνια το κόστος έχει μειωθεί σημαντικά, ακόμη παραμένει κύριος ανασταλτικός παράγοντας για την ευρεία χρήση των ινών άνθρακα.

1.2. ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Πολλά στοιχεία και ενώσεις παρουσιάζουν κάτω από διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται πολυμορφισμός ή διαφορετικά αλλοτροπία. Ένα χημικό στοιχείο εκτίθεται σε αλλοτροπία όταν εμφανίζεται με δύο ή περισσότερες ταυτόσημες μορφές με διαφορετική φυσική κατάσταση. Οι αλλότροπες μορφές γενικά διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες, όπως είναι το

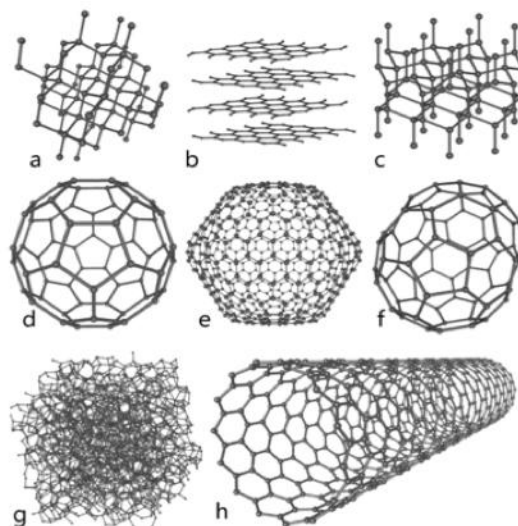
χρώμα και η σκληρότητα, μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή ή χημική δραστηριότητα, αλλά είναι συνήθως όμοιες στις περισσότερες χημικές ιδιότητες. Ο άνθρακας είναι ένα υλικό που εμφανίζει αλλοτροπικές μορφές. Οι δύο γνωστότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι ο αδάμας και ο γραφίτης. Ο αδάμας λόγω της sp^3 υβριδοποίησης έχει δομή κυβική, ενώ ο γραφίτης λόγω της sp^2 υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα τους αποτελείται από σειρά εξάγωνων συνδεδεμένων μεταξύ τους και όπου κάθε ευρίσκεται επάνω σε άλλη κατά την σειρά ABA...[3]

Η διαφορετική κρυσταλλική δομή δίνει στο κάθε υλικό ξεχωριστές ιδιότητες. Έτσι, ενώ η δομή του γραφίτη μπορεί να υποστεί μόνιμη στρέβλωση (παραμόρφωση) με ευκολία, απλά με κάμψη ή διάτμηση των στοιβάδων, ο αδάμας από την άλλη αποτελείται από άτομα άνθρακα σε τετραεδρική κατάσταση με διευθέτηση χωρίς στρέβλωση, σχηματίζοντας τυπικό κυβικό πλέγμα και παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα και είναι διαυγές.

Πέραν αυτών των αλλοτροπικών μορφών του στοιχείου του άνθρακα έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια και μία άλλη αλλοτροπική μορφή: τα φουλερένια. Μπορεί μάλιστα να λεχθεί ότι σε γενικότερη διεθνή βιβλιογραφία γύρω από τον στοιχειακό άνθρακα αναφέρεται αυτή η αλλοτροπική μορφή ως μία τρίτη μετά από αυτή του γραφίτη και του αδάμαντα. Τα φουλερένια αποτελούν σφαιροειδείς, «παρόμοιο με μπάλα ποδοσφαίρου» μόριο, που συνήθως αποτελείται από 60 ή 70 άτομα άνθρακα.[3]

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται και οι 8 αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Στην παρούσα εργασία έμφαση θα δοθεί στις ίνες άνθρακα.

- α) Διαμάντι
- β) Γραφίτη
- γ) Εξαγωνικό διαμάντι
- δ, ε, ζ) Φουλερένια
- η) Άμορφος άνθρακας
- θ) Νανοσωλήνας άνθρακα

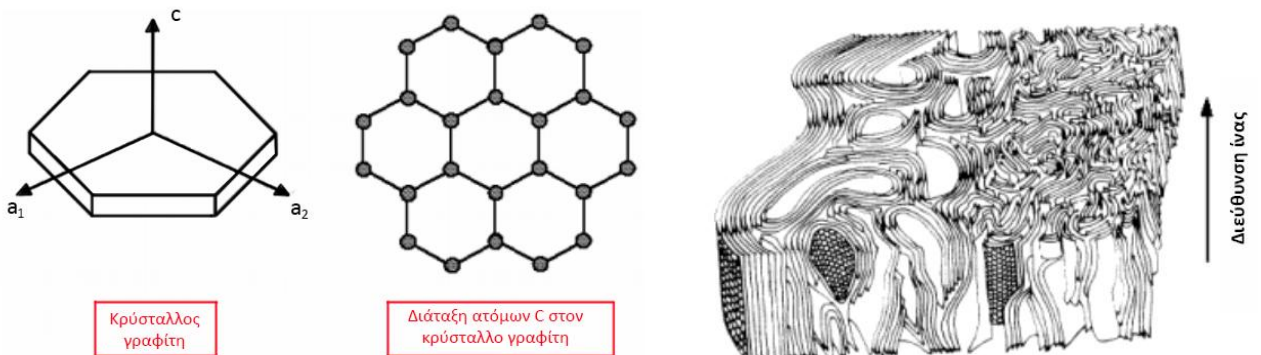


Εικόνα 1.1: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

1.3 Ίνες Άνθρακα

Γενικά

Οι ίνες γραφίτη είναι το επικρατέστερο μέσο ενίσχυσης, υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας, το οποίο χρησιμοποιείται για την παρασκευή υψηλών επιδόσεων σύνθετων υλικών ρητινικής μήτρας. Γενικά, όταν απαιτείται ο βέλτιστος συνδυασμός μηχανικής συμπεριφοράς και ελάττωσης του βάρους, οι χρησιμοποιούμενες ίνες είναι, συνήθως, ίνες άνθρακα. Επίσης, οι ίνες άνθρακα προτιμώνται όταν η θερμική διαστολή ενός υλικού πρέπει να συγκρατηθεί σε χαμηλό επίπεδο ή όταν απαιτείται συμβατότητα των χαρακτηριστικών διαστολής δύο συνενωμένων διαφορετικών υλικών. Η υπεροχή αυτή των ανθρακονημάτων οφείλεται στη φύση του άνθρακα (ως στοιχείου) και τους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ανθρακονημάτων είναι η υψηλή στιβαρότητα και αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Στη γραφιτική δομή τα άτομα C διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων, βλ. Εικ. 2. Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων C στις επίπεδες αυτές εξαγωνικές στρώσεις οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, ο ασθενής τύπου Van der Waals δεσμός που υφίσταται μεταξύ γειτονικών στρώσεων, έχει ως αποτέλεσμα ένα χαμηλότερης τιμής μέτρο ελαστικότητας σε αυτή τη διεύθυνση.



Εικόνα 1.2: Κρύσταλλος γραφίτη

Εικόνα 1.3: Ίνες Άνθρακα

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για την παραγωγή ιών άνθρακα είναι:

- Ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN),
- Ίνες κυτταρίνης (Rayon),
- Πίσσα (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης)

Για την παραγωγή όλων των παραπάνω κατηγοριών ινών άνθρακα απαιτείται να ακολουθηθεί μία σειρά βημάτων. Αναλυτικά,

1. Διαδικασία νηματοποίησης-οξειδωσης για την παραγωγή ενός πρόδρομου σταδίου. Αυτό συμπεριλαμβάνει υγρό και στεγνό στροβιλισμό ακολουθούμενο από τέντωμα των ινών.
2. Διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας, η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας.
3. Διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται ανθρακοποίηση με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων.
4. Τέλος, διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται γραφίτοποίηση και η οποία βελτιώνει τις ιδιότητες που έχει αποκτήσει η ίνα από την διαδικασία της εξανθράκωσης.

1.3.1 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από Rayon (Ινες Κυτταρίνης)

Η κυτταρίνη (Rayon) είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Η διαδικασία που ακολουθείται για την μετατροπή της κυτταρίνης σε ίνες άνθρακα περιλαμβάνει τα ίδια βήματα με παραπάνω. Συγκεκριμένα: διαδικασία νηματοποίησης-οξειδωσης, διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας σε αντιδραστικό περιβάλλον (αέρας ή οξυγόνο, < 400° C), εξανθράκωση (2500° C). Ένα σύνολο από αντιδράσεις πραγματοποιείται στο πρώτο στάδιο προκαλώντας εκτεταμένη αποσύνθεση και παραγωγή H₂O, CO, CO₂ και πίσσα [4]. Η σταθεροποίηση, κατά το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας, πραγματοποιείται σε αντιδραστικό περιβάλλον τόσο ώστε να ανασταλεί ο σχηματισμός της πίσσας όσο και για να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης. Στο στάδιο αυτό, επιπλέον, παρατηρείται κατακερματισμός της αλυσίδας ή αποπολυμερισμός. Εξαιτίας του τελευταίου η σταθεροποίηση υπό πίεση, όπως αναλύθηκε και παραπάνω στην παραγωγή ινών από πολυακρυλονιτρίλιο, δεν λειτουργεί [9]. Η διαδικασία της ανθρακοποίησης περιλαμβάνει θέρμανση στους 1000°C σε άζωτο [4]. Τέλος, η γραφίτοποίηση εκτελείται στην θερμοκρασία των 2800°C υπό πίεση. Η προσανατολισμένη αυτή πίεση σε υψηλή θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την πλαστική παραμόρφωση μέσω πολλαπλής ολισθικής λειτουργίας τους συστήματος καθώς και του φαινομένου της διάχυσης [4]. Το παρακάτω σχήμα (3) αποδίδει σχηματικά την διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη. Οι ίνες αυτές αποτελούνται από 15-30 % κ.β. ποσοστό κυτταρίνης, σε αντίθεση με την περίπτωση των ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο, στις οποίες αντιστοιχεί ποσοστό 50% κ.β.[4] .

Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφενός στην χαμηλή απόδοση με άνθρακα (περίπου 20-30% από κυτταρίνη έναντι 55% από PAN) και αφετέρου στη δύσκολη φάση της παραγωγικής διαδικασίας της γραφίτοποίησης με έκταση [9]. Ένα ακόμα μειονέκτημα της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη αποτελεί το γεγονός ότι ο απαραίτητος προσανατολισμός των γραφίτικών στοιβάδων για την επίτευξη υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται κατά την γραφίτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C σε αντίθεση με τις ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο, όπου ο προσανατολισμός με τανυσμό γίνεται κατά το στάδιο της

σταθεροποίησης σε θερμοκρασίες από 200-300 °C [5]. Τέλος, το κόστος της γραφίτοποίησης υπό τάση είναι πολύ υψηλό με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να καθίσταται αρκετά δαπανηρή.

1.3.2 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από Πίσσα (Pitch)

Ίνες άνθρακα μπορούν να παρασκευασθούν από πίσσα διαφόρων μορφών, όπως πετρελαϊκή άσφαλτο, λιθανθρακόπισσα ή υπολείμματα PVC [1]. Η παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων, όπως είναι η ξηρόπισσα από λιθανθρακόπισσα ή η πετρελαϊκή πίσσα, ακολουθεί την παρακάτω πορεία:

- Με θερμική επεξεργασία πάνω από 350 °C, τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε 'μεσοφασική πίσσα', η οποία είναι ανισότροπη και περιέχει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Ακολουθεί νηματοποίηση και οι ίνες, λόγω των υδροδυναμικών φαινομένων, αποκτούν μεγάλου βαθμού αξονικό προσανατολισμό.
- Με σταθεροποίηση και ανόπτηση στους 2000 °C γίνεται μετατροπή σε άνθρακα με τον ίδιο ή καλύτερο προσανατολισμό. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται ίνες με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας μέχρι και 7x10⁵ MPa. Ωστόσο, αυτές οι ίνες συγκρινόμενες με τις ίνες από πολυακριλονιτρίλιο έχουν μικρότερες αντοχές (~ 2000 MPa).
- Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000 °C επιφέρει ανακατάταξη που ομοιάζει με αποκρυστάλλωση, η οποία ενισχύεται με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας. Προκειμένου για τις ίνες άνθρακα που προέρχονται από πίσσα, μόνο αυτές που προέρχονται από τη 'μεσοφασική πίσσα' οδηγούν σε ίνες άνθρακα (όπως οι παραπάνω αναφερόμενες) κατάλληλες ως μέσα ενίσχυσης.

Συγκρίνοντας τη μέθοδο παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα με εκείνη από PAN, η πρώτη ίσως είναι φθηνότερη, αλλά οι ίνες παρουσιάζουν σχετικά φτωχές μηχανικές ιδιότητες, εκτός και αν είναι παρασκευασμένες από εξαιρετικά καθαρή 'μεσοφασική πίσσα' [6, 7]. Γενικά πάντως οι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα δεν έχουν, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, την αντοχή των ινών άνθρακα με βάση την κυτταρίνη ή το PAN, αλλά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, λόγω της φθηνότερης πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται [7].

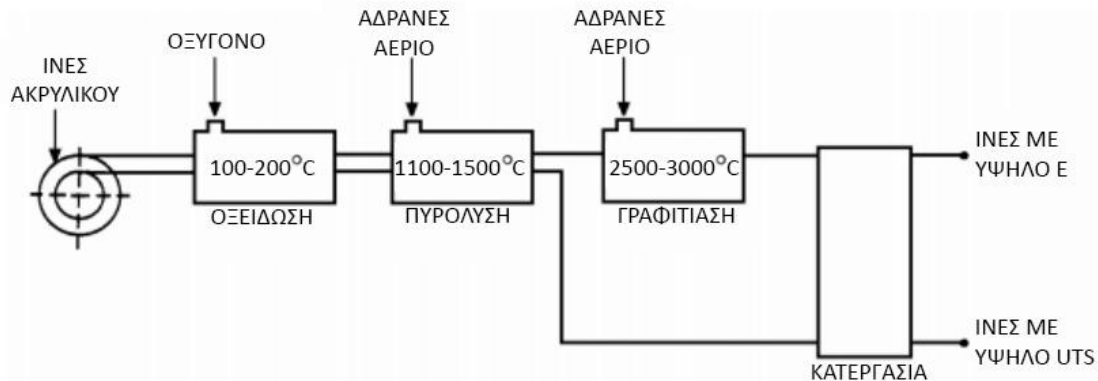
1.3.3 Κατασκευή Ινών Άνθρακα από PAN

Η παραγωγή ινών γραφίτη από ίνες (PAN) πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

1. Οξείδωση των ινών PAN στον αέρα και σε χαμηλή θερμοκρασία (100-200 °C), με ταυτόχρονη εφαρμογή τάσης, η οποία είναι απαραίτητη για την ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς.
2. Πυρόλυση, υπό τάση, σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία 1100 - 1500° C. Οι παραγόμενες ίνες στο στάδιο χαρακτηρίζονται ως ίνες άνθρακα

υψηλής αντοχής (high strength carbon fibers) και η αντοχή τους φτάνει τα 3000 MPa.

3. Η θέρμανση σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα συνεχίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (2500-3000° C), οπότε πραγματοποιείται γραφίτιωση, με ταυτόχρονη ανακρυστάλλωση, που οδηγεί σε ισχυρό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών. Οι παραγόμενες ίνες σε αυτό το στάδιο χαρακτηρίζονται ως ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high module carbon fibers) και έχουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 400 GPa, η δε διάμετρός τους είναι περίπου 10 μm.



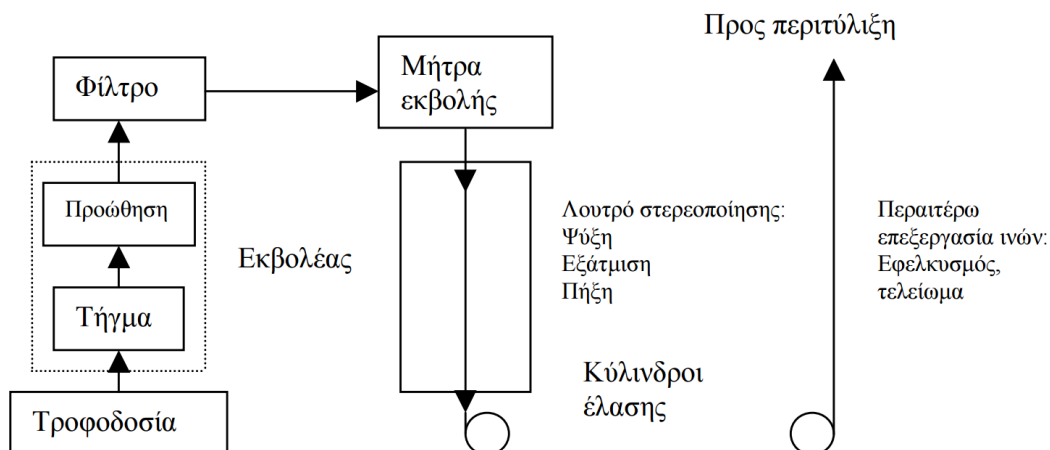
Εικόνα 1.4: Κατασκευή Ενισχυτικών Ίνών Άνθρακα

Οι ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων ανθρακονημάτων εξαρτώνται σημαντικά από την αρχιτεκτονική των ινών του PAN (μονοδιευθυντικές ίνες, δισδιάστατο πλέγμα, τρισδιάστατο πλέγμα). Ο τρόπος διεύθυνσης των ινών αυτών καθορίζει και το βαθμό ανισοτροπίας των ανθρακονημάτων που προκύπτουν και μπορεί να ποικίλλει από την πλήρη ισοτροπία ως την πλήρη ανισοτροπία. Ακόμη, η δυνατότητα επιλογής, από ένα μεγάλο εύρος τιμών της θερμοκρασίας κάθε σταδίου παραγωγής ανθρακονημάτων, δίνει την ευχέρεια παραγωγής ανθρακονημάτων διαφορετικού βαθμού γραφίτιωσης και διαφορετικών ιδιοτήτων (οι μηχανικές και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, εξαρτώνται από το βαθμό γραφίτιωσης και το βαθμό ανισοτροπίας). Γενικά, όσο καλύτερα προσανατολισμένες είναι οι ίνες και όσο υψηλότερη περιεκτικότητα σε γραφίτη διαθέτουν, τόσο καλύτερες μηχανικές ιδιότητες επιδεικνύουν. Τέλος, συγκριτικά αναφέρεται ότι το κόστος παραγωγής των ινών γραφίτη είναι δέκα φορές τουλάχιστον υψηλότερο από το κόστος παραγωγής των ινών γυαλιού.

1.3.4 Κατασκευή Πρόδρομης Ίνας

Για την κατασκευή των ινών άνθρακα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αναγκαία είναι η ύπαρξη ινών του πρόδρομου υλικού. Οι συγκεκριμένες ίνες παράγονται με συγκεκριμένους τρόπους και πρέπει να παρουσιάζουν ορισμένες ιδιότητες, όπως καλή ελαστικότητα, μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, θερμική σταθερότητα και καλή αντοχή σε εφελκυσμό, προκειμένου να αντέχουν στην επεξεργασία προς τη κατασκευή ανθρακονημάτων. Οι ίνες που χρησιμοποιούνται έχουν μονοαξονικό προσανατολισμό και παράγονται με εκβολή. Στη

διεργασία αυτή, ρευστό πολυμερικό τήγμα ή διάλυμα εκβάλλεται συνεχώς από μήτρα εκβολής, συνήθως με κυλινδρικό στόμιο, και ακολούθως έρχεται σε επαφή με μικρούς κυλίνδρους έλασης, όπου ελάσσεται, επιμηκώνεται, και οδεύει προς περιτύλιξη. Τα διάφορα βασικά στάδια του συστήματος ινοποίησης [8] φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 1.5: Διαδικασία Ινοποίησης

Το πολυμερές σε στερεά μορφή εισέρχεται στην τροφοδοσία του εκβολέα, όπου γίνεται τήγμα και προωθείται στην έξοδο μέσα από φίλτρο καθαρισμού προς τη μήτρα εκβολής (spinneret). Ακολούθως ελάσσεται με κυλίνδρους και οδηγείται προς περιτύλιξη.

Μεταξύ της εξόδου από τη μήτρα εκβολής και των κυλίνδρων έλασης γίνεται η μετατροπή του πολυμερικού ρευστού σε ίνα και καλείται περιοχή έλασης. Η μετατροπή μπορεί να έχει φυσικό ή/και χημικό χαρακτήρα. Π.χ. τήγμα νάυλον μπορεί να εκβάλλεται, να ψύχεται και να ελάσσεται, οπότε αποκτά πολύ μικρότερη διάμετρο από ότι η διάμετρος της μήτρας εκβολής. Έτσι αναπτύσσονται μορφολογικά χαρακτηριστικά της ίνας, τα οποία εξαρτώνται από την έκταση και το ρυθμό της έλασης, και τα οποία χαρακτηριστικά αλλάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες της ίνας. Ό,τι συμβαίνει στην περιοχή έλασης θεωρείται ότι έχει την μεγαλύτερη επίδραση στον καθορισμό των τελικών ιδιοτήτων των ινών.

Επειδή η διεργασία ινοποίησης αφορά την παραγωγή πολύ λεπτών ινών, ένα μεγάλο πρόβλημα αφορά την ευστάθεια της διεργασίας, την παραγωγή δηλ. ινών που δεν «θραύονται» ή «σπάνε» κατά τη διάρκεια της έλασης. Με τον όρο «θραύση» νοείται η παραγωγή ασταθούς ρευστού που εμφανίζεται σαν μια συρροή σταγόνων παρά σαν μια συνεχής ίνα. Επομένως ένα μεγάλο πρόβλημα της διεργασίας που δεν έχει ακόμα επιλυθεί ικανοποιητικά είναι το πρόβλημα της ευστάθειας, δηλ. της ανάπτυξης κριτηρίων λειτουργίας για την ευσταθή παραγωγή ινών. Όταν το ρευστό που εκβάλλεται προς ινοποίηση είναι πολυμερικό τήγμα, τότε η διεργασία λέγεται ινοποίηση τήγματος (melt spinning), και δεν υπάρχει ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον. Όταν το πολυμερικό ρευστό εισέρχεται σε λουτρό πήξης όπου γίνεται ανταλλαγή μάζας, τότε η διεργασία λέγεται υγρή ινοποίηση (wet spinning). Όταν το πολυμερικό ρευστό είναι διάλυμα του οποίου εξατμίζεται ο διαλύτης στον περιβάλλοντα αέρα, τότε η διεργασία λέγεται στεγνή ινοποίηση διαλύματος (solution dry spinning). Οι διεργασίες της εκβολής ινών γίνονται με διάφορες ταχύτητες παραγωγής. Έτσι υπάρχουν διεργασίες εκβολής ινών:

- a) πολύ χαμηλής ταχύτητας από 30 ως 100 m/min, για την παραγωγή παχέων νημάτων που περνούν ακολούθως από λουτρό πήξης,
- b) χαμηλής ταχύτητας από 100 ως 750 m/min, όπου η τάση έλασης παραμένει σταθερή σε όλο το μήκος της ίνας, η οποία για να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητές της, υφίσταται περαιτέρω έλαση και ανόπτηση (διεργασία δύο σταδίων, two-step process, TSP: πρώτο στάδιο= ινοποίηση, δεύτερο στάδιο= έλαση),
- c) ενδιάμεσης ταχύτητας από 750 ως 3500 m/min, όπου η τάση έλασης αυξάνεται λόγω αδράνειας και τριβής από τον προσφυσούμενο αέρα (air drag),
- d) υψηλής ταχύτητας πάνω από 3500 μέχρι και 7000 m/min, όπου κυριαρχεί η κρυστάλλωση προερχόμενη από υψηλές τάσεις (stressinduced crystallization), και η οποία προσδίδει στις ίνες διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες απ' ό,τι οι προηγούμενες περιπτώσεις.

1.3.5 Χαρακτηριστικά Πρόδρομων Ενώσεων

Γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω ότι δεν μπορεί οποιοδήποτε πολυμερές ή άλλη ουσία να αποτελέσει πρώτη ύλη για την κατασκευή ινών άνθρακα. Οι πρόδρομες ενώσεις είναι συνήθως πολυμερή ή/ και βιοπολυμερή τα οποία διαθέτουν ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν ικανά όχι μόνο να αντέξουν την καταπόνηση που υφίσταται το υλικό κατά την παραγωγική διαδικασία (από την εκβολή της πρόδρομης ίνας μέχρι και την αθρακοποίηση), αλλά και να αποδίδουν ίνες άνθρακα με καλές αποδόσεις και ιδιότητες.

Τα τελευταία χρόνια οι ίνες του πολυκρilonιτριλίου διακατέχουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας κατασκευής ανθρακονημάτων, καθώς προσφέρουν ίνες άνθρακα με ιδιότητες πολύ ανώτερες από οποιοδήποτε άλλο υλικό. Παρόλα αυτά, εξαιτίας του μεγάλου κόστους της κατασκευής, η πλειοψηφία των προσπαθειών έχει επικεντρωθεί στη μείωση του κόστους κατασκευής, κυρίως μειώνοντας το κόστος αγοράς και προ-επεξεργασίας της πρώτης ύλης.

Τα κυριότερα συστατικά που καθιστούν μία ουσία άξια μελέτης για πρόδρομη ύλη για ίνες άνθρακα είναι:

- Να ινοποιείται σε σταθερές ίνες
- Ευνοϊκές ρεολογικές ιδιότητες για τις διαδικασίες ινοποίησης
- Ιξώδες το οποίο διευκολύνει την ινοποίηση τήγματος
- Υψηλή απόδοση σε υπολειμματικό άνθρακα, ο οποίος παραμένει μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης

Συγκεκριμένα για τις ίνες του υλικού που πρόκειται να ανθρακοποιηθούν απαιτούνται και εδώ ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως:

- Να διατηρούν τη στερεή δομή τους κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης
- Κυκλική διατομή

- Λιγότερα ελαττώματα εντός της δομής της ίνας
- Υψηλή κρυσταλλικότητα και υψηλός βαθμός προσανατολισμού κατά μήκος του άξονα των ινών
- Υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας
- Επαρκές πορώδες (για προηγμένες εφαρμογές όπως ηλεκτροχημικοί υπερ-πυκνωτές, αποθήκευση υδρογόνου κ.α)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

[1]

<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>.

[2] D.D. Edie, The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, Carbon, 36, 4, 1998,345-36

[3] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, «Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (Σημειώσεις)» Αθήνα, 2004 ,σελ 18-23.

[4] S. T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Charpman and Hall

[5] Σταμπουλή Άρτεμις, ‘Σύστημα ημιαγωγίων πολυφαινυλενίων – ιών άνθρακα (παραγωγή- δομή-ιδιότητες-κατευθύνσεις εφαρμογών)’, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997

[6] M. M. Schwartz, Composite Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company

[7] ‘Carbon Fibers’ edited by Jean-Baptiste Donnet, Tong Kuan Wang, Jimmy C. M. Peng, third edition, 1998

[8] <http://www.metal.ntua.gr/uploads/3455/376/Chap7gr.pdf>

[9] Roger Bacon, A.F. Silvaggi, Electron microscope study of the microstructure of carbon and graphite fibers from a rayon precursor, Carbon, 9, 3, 1971, 321-322

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Η Λιγνίνη

2. Λιγνίνη

2.1.Εισαγωγή

Η λέξη λιγνίνη προέρχεται από το λατινικό όρο lignum που σημαίνει ξύλο. Το 1838 ο Anselme Payen ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε την σύνθετη φύση του ξύλου και έκανε αναφορές για ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό, που του προσδίδει την χαρακτηριστική σκληρότητα. Αργότερα, το 1865, ο Schulze αναγνώρισε και χαρακτήρισε την λιγνίνη που γνωρίζουμε σήμερα.

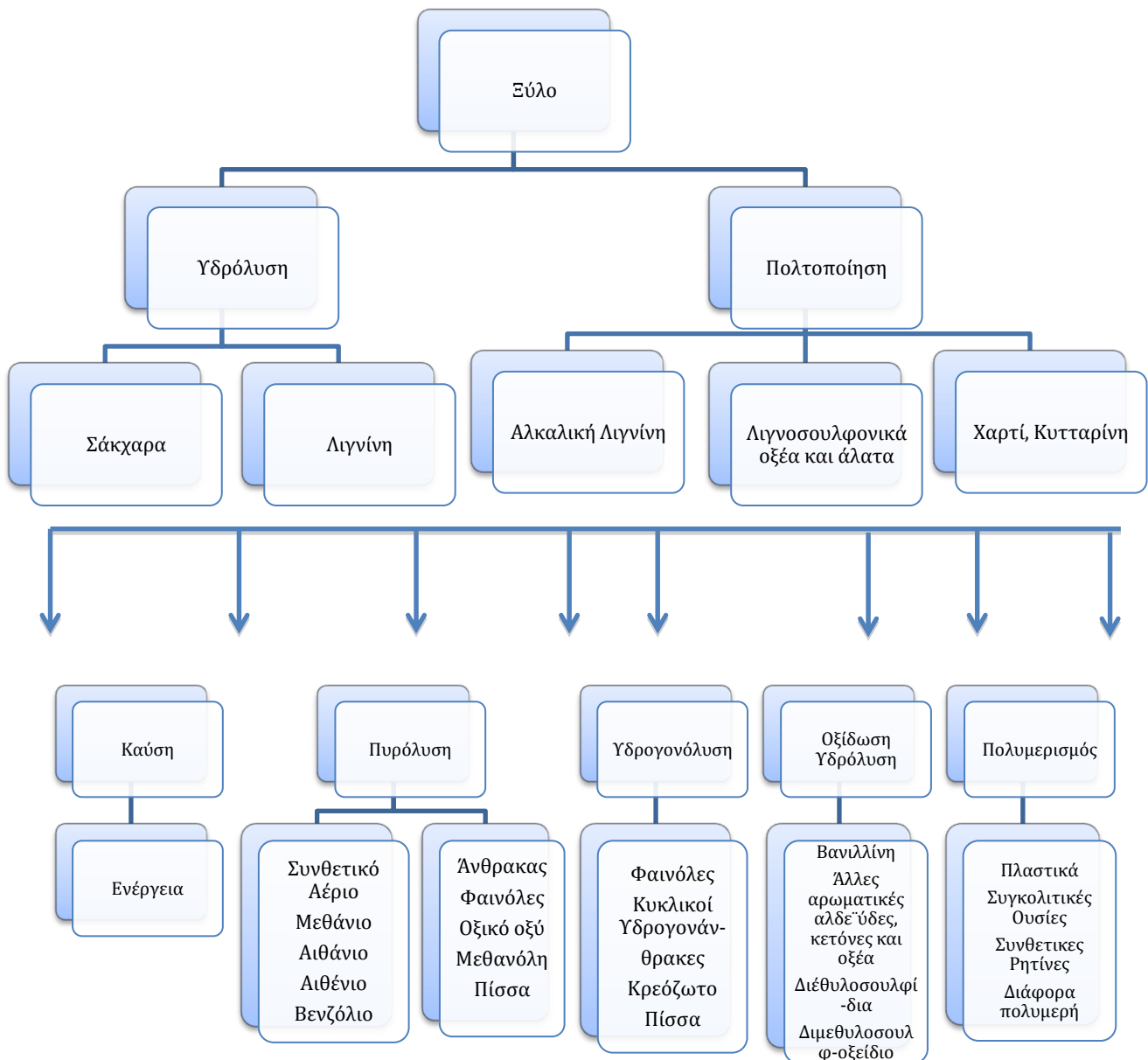
Λιγνίνη είναι ο γενικός όρος για μια μεγάλη ομάδα από αρωματικά πολυμερή που προκύπτουν από την οξειδωτική συνδυαστική σύζευξη 4-υδροξυ φαινυλοπροπανοειδών. Είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες φυσικές πολυμερείς ενώσεις, η δεύτερη μετά την κυτταρίνη, δεδομένου ότι αποτελεί συστατικό των τοιχωμάτων του ξύλου των διαφόρων φυτικών ειδών, αποτελώντας το 15-20% του ξηρού βάρους τους. Συγκεκριμένα, η λιγνίνη αποτελεί το συστατικό από το οποίο κατασκευάζεται στα φυτικά κύτταρα το δευτερεύον κυτταρικό τοίχωμα, που ισχυροποιεί και στεγανοποιεί το κύτταρο, και προστατεύει τους πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος από μικροβιακή αποικοδόμηση, προσδίδοντας έτσι αντοχή στη φθορά και ισχυρή μηχανική υποστήριξη στις ίνες του φυτού. Η υψηλή αντοχή του ξύλου σε θλίψη αλλά και η ελαστικότητά του, οφείλονται στην ύπαρξη της λιγνίνης στη μεσοκυττάρια στρώση.

Παρόλο που η λιγνίνη είναι μία απαραίτητη ουσία για τα δέντρα, είναι ανεπιθύμητη στις βιομηχανίες επεξεργασίας βιομάζας (π.χ χαρτοβιομηχανίες και παραγωγής βιο καυσίμων) καθώς αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που περιορίζουν την υποβάθμιση της φυτικής βιομάζας από μικροοργανισμούς και με αυτόν τον τρόπο περιορίζει βιολογικές διεργασίες όπως η ζύμωση, άρα και την γενικότερη επεξεργασία των φυτικών ινών. [1]

Η απομάκρυνση της λιγνίνης από φυτική βιομάζα είναι μια δαπανηρή διαδικασία και πραγματοποιείται κυρίως με χημικά μέσα, μέσω της χημικής πολτοποίησης. Ως εκ τούτου, οι ερευνητικές προσπάθειες σήμερα επικεντρώνονται στο σχεδιασμό φυτών που είτε έχουν τροποποιηθεί ώστε να περιέχουν λιγότερο λιγνίνη ή παράγουν λιγνίνες που είναι πιο δεκτικές σε χημική αποικοδόμηση. Ακόμη, ένα ολόκληρο ρεύμα και πλήθος ερευνητών, επικεντρώνεται στη δημιουργία προϊόντων και νέων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας με πρώτη ύλη την λιγνίνη, έτσι ώστε να αξιοποιηθεί η λιγνίνη που παράγεται ως κύριο παραπροϊόν κυρίως της χαρτοβιομηχανίας και των βιομηχανιών παραγωγής βιο καυσίμων, και αξιοποιείται μόνο το 1-2% της συνολικής παραγωγής της.

Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, δεν υπάρχουν σήμερα μεγάλες χαρτοβιομηχανίες από τις οποίες μπορεί κάποιος να προμηθευτεί μεγάλες ποσότητες λιγνίνης. Παρόλα αυτά, καθώς η παραγωγή βιο καυσίμων έχει αρχίσει να αναπτύσσεται και στην χώρα μας με δημιουργία μεγάλων μονάδων, μπορούν οι συγκεκριμένες μονάδες να αποτελέσουν στο μέλλον μία σημαντική πηγή λιγνίνης για την ανάπτυξη νέων προϊόντων.

Παρακάτω απεικονίζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των σημερινών προϊόντων που παράγονται από την λιγνίνη, αλκαλική και μη αλλά και από άλλα λιγνοσουλφονικά παράγωγα που προκύπτουν μετά την χημική πολτοποίηση.



2.2 Απομόνωση Λιγνίνης- Χημική Πολτοποίηση

Η κυρίαρχη πηγή λιγνίνης διαθέσιμη και έτοιμη για χρήση σε μεγάλη κλίμα προέρχεται από την χημική απελευθέρωση των ινών του ξύλου από τις βιομηχανίες χαρτιού, και η παγκόσμια παραγωγή των υλικών και χημικών προϊόντων που προέρχονται από την λιγνίνη ξεπερνά σήμερα τα 50 εκατομμύρια το χρόνο. Η λιγνίνη δεν έχει ακόμα μετατραπεί σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας σε βιομηχανική κλίμακα, και χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάκτηση ενέργειας σε εργοστάσια εξαιτίας της υψηλής θερμογόνου δύναμης. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, με την αύξηση των τιμών του πετρελαίου, η ανάγκη για ανανεώσιμες πρώτες ύλες συνεχώς αυξάνεται. Μία τεράστια ευκαιρία να εξασφαλιστούν μεγάλες ποσότητες από την λιγνίνη σε ευνοϊκές οικονομικά συνθήκες, προέρχεται από την χαρτοβιομηχανία. Στον πίνακα (1) αναφέρονται οι σημαντικότερες πηγές οι οποίες περιέχουν λιγνίνη και το ποσοστό περιεκτικότητας της σε αυτές.

Πίνακας 1: Ποσοστό Λιγνίνης σε διάφορες πηγές

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	Ποσοστό Λιγνίνης (%)
Σκληρό Ξύλο (Hardwood)	18-25
Μαλακό Ξύλο (Softwood)	25-35
Κέλυφος Καρυδιού	30-40
Κώνος Καλαμποκιού	15
Γρασίδι	10-30
Χαρτί	0-15
Άχυρο Σιταριού	15
Φύλλα	0
Χαρτί Εφημερίδας	18-30
Χαρτόνι	5-10

Στη συνέχεια αναφέρονται οι σημαντικότερες μέθοδοι απομόνωσης της λιγνίνης από τις ίνες του ξύλου, μέσω της χημικής πολτοποίησης του ξύλου με την βοήθεια χημικών αντιδραστηρίων και διαλυμάτων.

Γενικά

Μέσω της χημικής πολτοποίησης επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης με τον ελάχιστο δυνατό τραυματισμό τους. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες διαλύουν και απομακρύνουν τη συνδετική ύλη μεταξύ των ινών (κυρίως τη λιγνίνη). Η χημική χαρτόμαζα είναι χαρτόμαζα χαμηλής απόδοσης (low-yield pulp), επειδή στις διάφορες μεθόδους χημικής πολτοποίησης η απόδοση του ξύλου σε ίνες είναι 40-60%. Η χημική χαρτόμαζα έχει πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από τη μηχανική χαρτόμαζα, επειδή αποτελείται από μακρύτερες και περισσότερο εύκαμπτες ίνες. Αυτό οφείλεται στον μικρότερο μηχανικό τραυματισμό των ινών και στην απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού λιγνίνης κατά τη χημική πολτοποίηση. Οι μονάδες παραγωγής χημικής

χαρτόμαζας έχουν πολύ υψηλότερο κόστος επένδυσης από τις μονάδες μηχανικής χαρτόμαζας. Το κόστος επένδυσης ανά μονάδα παραγόμενης χημικής χαρτόμαζας μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η δυναμικότητα της εγκατάστασης. Γι' αυτό οικονομικά βιώσιμες είναι συνήθως οι μονάδες μεγάλης δυναμικότητας.

Χημική χαρτόμαζα μπορεί να παραχθεί με την επίδραση πολλών χημικών ενώσεων που μετατρέπουν τη λιγνίνη σε διαλυτά παράγωγα. Για τη βιομηχανική παραγωγή χημικής χαρτόμαζας χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια απολιγνίνωσης σχετικά φθηνές ανόργανες ενώσεις, όπως θειώδες οξύ, όξινα και ουδέτερα θειώδη άλατα, υδροξείδιο του νατρίου, θειούχο νάτριο. Τα ξυλοτεμαχίδια, μετά από ένα στάδιο άτμισης, υφίστανται κατεργασία με υδατικά διαλύματα χημικών αντιδραστηρίων, σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, μέσα σε ειδικά χωνευτήρια. Κατά την κατεργασία αυτή διαλύεται η λιγνίνη και το ξύλο αποϊνώνεται με απότομη μείωση της πίεσης (εκτόνωση) μετά την έξοδο των ξυλοτεμαχιδίων από το χωνευτήριο.

Στις σύγχρονες μονάδες χημικής πολτοποίησης εκτός από χαρτόμαζα παράγεται και ενέργεια, καθώς το ποσοστό της μάζας του ξύλου (περίπου 50%) που διαλυτοποιείται στο διάλυμα πολτοποίησης καίγεται και παράγει ενέργεια στο στάδιο της ανάκτησης των χημικών αντιδραστηρίων. Έτσι, μειώνεται το κόστος της παραγόμενης χαρτόμαζας. Ανάλογα με τη σύσταση του διαλύματος πολτοποίησης, διακρίνονται δύο βασικές μέθοδοι χημικής πολτοποίησης: (α) η αλκαλική μέθοδος και (β) η θειώδης μέθοδος, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. Η χημική χαρτόμαζα αποτελεί περίπου το 72% της χαρτόμαζας που παράγεται από ξύλο δένδρων. Περίπου το 95% της χημικής χαρτόμαζας παράγεται με τη θειική μέθοδο (kraft pulping) [2].

2.2.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Γενικά

Η χρήση αλκάλων για το διαχωρισμό της κυτταρίνης από τα υπόλοιπα συστατικά διαφόρων μη ξυλωδών ινών εφαρμόστηκε ήδη από τα πρώτα χρόνια της ανακάλυψης του χαρτιού. Στο ξύλο άρχισε να εφαρμόζεται από τα μέσα του 19ου αιώνα. Η αλκαλική μέθοδος πολτοποίησης της φυτικής ύλης βασίζεται στην αλκαλική υδρόλυση της λιγνίνης. Διακρίνονται δύο μέθοδοι αλκαλικής πολτοποίησης, η μέθοδος της σόδας και η θειική μέθοδος. Η αλκαλική πολτοποίηση πραγματοποιείται σε pH 13-14, θερμοκρασία 160-180 °C, πίεση 7-11 atm, με αναλογία διαλύματος/ξύλου ίση με 3-5/1, για χρονικό διάστημα 1,5-6 hr.

Ο μηχανισμός της αλκαλικής απολιγνίνωσης είναι ο ακόλουθος: το άλκαλι (Na⁺) εισχωρεί στη μάζα του ξύλου και ενώνεται με τα ελεύθερα φαινολικά υδροξύλια της λιγνίνης, ενώ το OH⁻ προσβάλλει και διασπά αιθερικούς δεσμούς μεταξύ των μονάδων φαινυλοπροπανίου και προκαλεί διάλυση του μεγαλομορίου της λιγνίνης στο διάλυμα πολτοποίησης. Το διάλυμα πολτοποίησης απομακρύνει γρήγορα τη λιγνίνη από τη μεσοκυττάρια στρώση και προκαλεί αποϊνωση, πριν ακόμη τα ενεργά συστατικά του διαλύματος αρχίσουν να προσβάλλουν τη λιγνίνη που περιέχεται στα κυτταρικά τοιχώματα. Αντίθετα, στη θειώδη

μέθοδο το διάλυμα πολτοποίησης προσβάλλει σχεδόν ταυτόχρονα τη λιγνίνη στη μεσοκυττάρια στρώση και στα κυτταρικά τοιχώματα. Το αλκαλικό διάλυμα προσβάλλει επίσης τους πολυσακχαρίτες του ξύλου και προκαλεί μερική υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης. Η εκλεκτική επίδραση του αλκαλικού διαλύματος στη λιγνίνη της μεσοκυττάριας στρώσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χαρτόμαζας που περιέχει μακρύτερες ίνες και μεγαλύτερο ποσοστό λιγνίνης και ημικυτταρινών και έχει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αλλά σκούρο χρωματισμό (σε σύγκριση με τη θειώδη χαρτόμαζα). Το σκούρο χρώμα της χαρτόμαζας κατά την αλκαλική πολτοποίηση οφείλεται κυρίως στην παρουσία ομάδων της ο-κινόνης, οι οποίες σχηματίζονται μετά από υδρόλυση και ακόλουθη οξειδωση των προσκείμενων στο φαινολικό υδροξύλιο μεθοξυλικών ομάδων. Για να παραχθεί ανοιχτόχρωμη χαρτόμαζα, απαιτείται είτε η παρεμπόδιση της υδρόλυσης είτε η απομάκρυνση των χρωμοφόρων ομάδων [2].

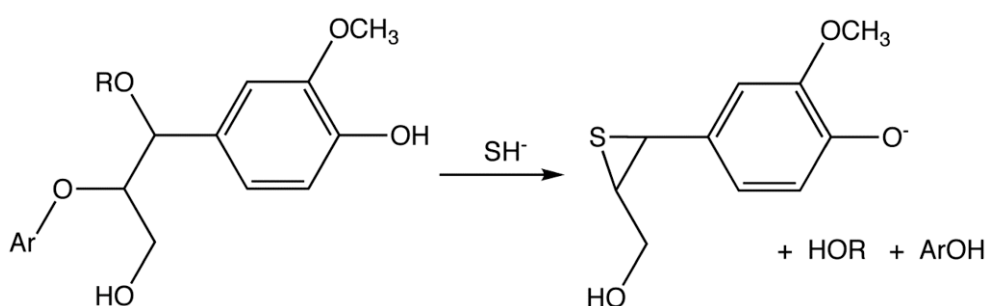
- **Μέθοδος σόδας & σόδας-οξυγόνου**

Η μέθοδος της σόδας χρησιμοποιεί ως χημικό αντιδραστήριο πολτοποίησης το υδατικό διάλυμα NaOH, ενώ συνήθως προστίθεται και Na₂CO₃. Οι δραστικές ομάδες είναι το Na⁺ και το OH⁻. Τα τεμαχίδια του ξύλου υφίστανται κατεργασία με διάλυμα NaOH, ενώ συγχρόνως διοχετεύεται με πίεση υπέρθερμος τμός. Το NaOH διασπά τη λιγνίνη σχηματίζοντας 1,2-διόλες ή μεθίδια της κινόνης. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την παραγωγή χαρτόμαζας από ράκη και μη ξυλώδεις ίνες, ενώ από το 1880 χρησιμοποιείται βελτιωμένη για την πολτοποίηση ξύλου πεύκου, ελάτου και πλατύφυλλων δένδρων. Πραγματοποιείται κατεργασία με NaOH σε αναλογία 18-24% κ.β.ξ. και θερμοκρασία περίπου 140 °C. Η προσβολή της λιγνίνης στους 140 °C είναι 28 φορές ταχύτερη από αυτή της κυτταρίνης, ενώ στους 270 °C είναι ίδια με αυτή της κυτταρίνης. Για να μην υπάρχει απώλεια σε κυτταρίνη, η θερμοκρασία της κατεργασίας δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 140 °C, αλλά ούτε και αρκετά χαμηλότερη, γιατί στους 120 °C απαιτείται τριπλάσιος χρόνος για το ίδιο ποσοστό απολιγνίνωσης. Η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει σκούρο καστανό χρώμα και απαιτεί λεύκανση. Η μέθοδος της σόδας λίγες δεκαετίες μετά την ανακάλυψή της το 1850, έπαψε βαθμιαία να χρησιμοποιείται, επειδή υποκαταστάθηκε από τη θειική μέθοδο, η οποία παράγει χαρτόμαζα πολύ καλύτερης ποιότητας. Σήμερα χρησιμοποιείται σε μικρή κλίμακα για την παραγωγή χαρτόμαζας από άχυρο, βαμβάκι, μπαμπού και σε πολύ μικρή κλίμακα από ορισμένα πλατύφυλλα δένδρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε ρητίνες.

- **Θειική μέθοδος ή μέθοδος kraft (KRAFT PROCESS)**

Η θειική μέθοδος πολτοποίησης ή μέθοδος των θειικών ή μέθοδος kraft αποτελεί την κυριότερη και οικονομικότερη μέθοδο παραγωγής χημικής χαρτόμαζας. Στην πράξη εφαρμόζεται από το 1880 και σήμερα παράγεται μέσω αυτής περίπου το 95% της συνολικής χημικής χαρτόμαζας. Χρησιμοποιούνται όλα τα είδη ξύλου (και αυτά που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ρητινωδών συστατικών), ακόμη και έμφλοια υπολείμματα μηχανικής κατεργασίας και συγκομιδής του ξύλου, γεγονός που ευνοεί την ευρεία εφαρμογή της σε χώρες με εκτεταμένη παραγωγή ξυλείας (Σκανδιναβία, ΗΠΑ, Καναδάς). Συχνά χρησιμοποιείται μίγμα ξύλου κωνοφόρων και φυλλοβόλων δένδρων για την παραγωγή θειικής χαρτόμαζας. Όμως, κάθε μεταβολή στη σύσταση της χρησιμοποιούμενης

ξυλείας απαιτεί κατάλληλες τροποποιήσεις στις συνθήκες της πολτοποίησης, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη παραγωγικότητα. Η θειική μέθοδος απαιτεί μικρούς χρόνους πολτοποίησης, επιτρέπει την ανάκτηση των αντιδραστηρίων και την αξιοποίηση των υποπροϊόντων (κολοφωνίου, λιπαρών οξέων, λιγνίνης). Το κυριότερο πλεονέκτημα είναι η μεγάλη μηχανική αντοχή της παραγόμενης χαρτόμαζας στην οποία οφείλει και το όνομά της η μέθοδος kraft (η λέξη “kraft” σημαίνει στα γερμανικά και στα σουηδικά “ισχύς, δύναμη”). Μειονεκτήματα της θειικής μεθόδου, σε σύγκριση με τη θειώδη, είναι το σχετικά μεγάλο κόστος επένδυσης της μονάδας, οι μικρότερες αποδόσεις σε χαρτόμαζα (συνήθως 45-50%), ο έντονα σκούρος (καστανοπράσινος) χρωματισμός της χαρτόμαζας και η ρύπανση του περιβάλλοντος με δύσσομες αέριες ουσίες (μερκαπτάνες CH_3SH , θειαιθέρες CH_3SCH_3 , δισουλφίδια CH_3SSCH_3) που σχηματίζονται από την ένωση του HS- με προϊόντα διάσπασης της λιγνίνης [2,3]



Εικόνα 2.1: Αποπολυμερισμός λιγνίνης κατά την διεργασία kraft

2.2.2 ΘΕΙΩΔΗΣ ΜΕΘΟΔΟΣ (SULFITE PROCESS)

Η θειώδης μέθοδος αποτελούσε την κύρια μέθοδο χημικής πολτοποίησης κατά την περίοδο από το 1890 έως το 1930, οπότε άρχισε να εκτοπίζεται από τη θειική μέθοδο. Ενώ το 1960 η θειώδης αποτελούσε το 20% της παγκόσμια παραγόμενης χαρτόμαζας, το ποσοστό αυτό μειώθηκε στο 8% το 1990 και στο 4,5% το 2001. Σήμερα η θειώδης μέθοδος έχει μικρή διάδοση, όμως συνεχίζει να εφαρμόζεται εξαιτίας της ελαστικότητάς της ως προς τις συνθήκες κατεργασίας και επειδή παράγει ανοιχτόχρωμη χαρτόμαζα, η οποία λευκαίνεται ευκολότερα από τη θειική. Ορισμένες παραλλαγές της μεθόδου (ιδιαίτερα αυτές σε αλκαλικές συνθήκες) είναι δημοφιλείς και υφίστανται συνεχώς βελτιώσεις. Οι κυριότερες μονάδες παραγωγής θειώδους χαρτόμαζας βρίσκονται στις ΗΠΑ, στη Σουηδία και στη Γερμανία.

Η θειώδης μέθοδος πολτοποίησης περιλαμβάνει κατεργασία άφλοιων ξυλοτεμαχιδίων με υδατικά διαλύματα θειώδους οξέος, όξινων και ουδέτερων θειωδών αλάτων του ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου ή αμμωνίου σε θερμοκρασία 110-180 °C και πίεση 5-8 atm. Σε αυτές τις συνθήκες η λιγνίνη αντιδρά με τα HSO_3^- και σχηματίζει λιγνινοςουλφονικά οξέα ή άλατα, τα οποία σε όξινο pH υδρολύονται σε μικρότερα μοριακά τμήματα που είναι διαλυτά στο διάλυμα πολτοποίησης και απομακρύνονται από το ξύλο.

2.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ (ORGANOSOLV PROCESS)

Η συγκεκριμένη μέθοδος πολτοποίησης χρησιμοποιεί οργανικό διαλύτη για την διαλυτοποίηση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης. Η διαδικασία αναπτύχθηκε από τον Theodore Kleinert, ως μία πιο φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική της θειώδους και θειϊκής μεθόδου. Θεωρείται πως το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η υψηλής ποιότητας λιγνίνης που παράγεται, η ευκολία ανάκτησης των διαλυτών μέσω απόσταξης και ο περιορισμός των οσμών που παράγονται μέσω των άλλων μεθόδων. Χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα διαλυτών όπως ακετόνη, μεθανόλη, αιθανόλη, βουτανόλη, αιθυλενογλυκόλη, οξικό οξύ και μυρμιγκικό οξύ σε θερμοκρασίες από 140° C μέχρι 220° C και συγκεντρώσεις 40-80%. Οι α-αρυλικοί και αιθερικοί δεσμοί της λιγνίνης αποδομούνται και γίνεται διαλυτή στον διαλύτη. Σήμερα υπάρχουν λίγες μόνο μονάδες πολτοποίησης ξύλου που χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο. Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμα κάποιες παραλλαγές της τεχνικής αυτής που βρίσκουν ακόμα εφαρμογή στην απομόνωση λιγνίνης[4]. Οι διαδικασίες αυτές είναι:

- Η τεχνική **Organocell**, στην οποία χρησιμοποιείται 50% υδατικό διάλυμα αιθανόλης- νερού σε δύο στάδια. Υδροξείδιο του νατρίου, προστίθεται στο δεύτερο στάδιο σε αναλογία 30% w / w του ξηρού ξύλου. Η λιγνίνη από το δεύτερο στάδιο απομονώνεται με την προσθήκη φωσφορικού οξέος έως ότου επιτευχθεί ένα pH του 4.0.(Organocell Lignin).
- Η τεχνική **Alcell**, επεξεργάζεται το ξύλο σε 3 στάδια, το καθένα με τη χρήση όλο και καθαρότερου διαλύτη. Οι σημαντικές παράμετροι της διαδικασίας είναι ο χρόνος εκχύλισης, η θερμοκρασία, η σύνθεση του διαλύτη και το pH. Η πιλοτική λειτουργία εργοστασίων έχει δείξει ότι πολτοποίηση με χρήση αιθανόλης παράγει πολύ ανώτερη ποιότητας και με χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με τη μέθοδο του θειώδους πολτού. Η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη ανακτώνται σε υψηλές αποδόσεις. Η διαδικασία χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα αιθανόλης (40-60% v/v) σε θερμοκρασίες 180-210 °C και πίεση 2-3.5MPa. Ο διαλύτης ανακτάται με φλας εξάτμιση και συμπύκνωση υδρατμών. (Alcell Lignin) [5]
- Η τεχνική **CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale)** αναπτύχθηκε στη Γαλλία και είναι μια διαδικασία όπου άχυρο σίτου κατεργάζεται με οξικό οξύ / μυρμηγκικό οξύ και νερό (σε αναλογίες 30/55/15 v / v / v) για 3,5 ώρες στους 105 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Σε αυτές τις συνθήκες η λιγνίνη διαλύεται και οι ημικυτταρίνες υδρολύονται σε ολιγο και μόνο σακχαρίτες. Η λιγνίνη καθιζάνει με την προσθήκη νερού και με διήθηση υψηλής πίεσης [6].

2.3 Ταξινόμηση

Η δομή της λιγνίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του φυτού και του ξύλου από το οποίο προέρχεται, αλλά και από την κατεργασία με την απομονώθηκε από αυτό. Η

τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε στην κάθε περίπτωση αναφέρεται μετά από τα χαρακτηριστικά της λιγνίνης που εξαρτώνται από το είδος του ξύλου από το οποίο προέρχεται. Οπότε, οι λιγνίνες χαρακτηρίζονται αρχικά από το είδος του ξύλου και έπειτα από την διαδικασία ανάκτησής τους από αυτό. Άρα, κυρίως ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες:

- **Softwood**, για την λιγνίνη που προέρχεται από γυμνόσπερμα δέντρα
- **Hardwood**, από αγγειόσπερμα
- Και **Grass Lignin**, από λιγνίνη που προέρχεται από γρασίδι (graminaceous).

Αναφέρεται ότι **αγγειόσπερμα** (ανθοφόρα ή ανθόφυτα), χαρακτηρίζεται μία ομάδα φυτών που περιλαμβάνει περισσότερα από 250.000 είδη και είναι τα περισσότερο διαδεδομένα φυτά. Τα σπέρματά τους αναπτύσσονται μέσα στην ωθήκη του άνθους. Αντίθετα τα **γυμνόσπερμα** είναι μία ομάδα φυτών που περιλαμβάνει περίπου 1.000 είδη, και ήταν τα πρώτα φυτά που αναπαράχθηκαν με τη δημιουργία σπερμάτων. Τα περισσότερα γυμνόσπερμα είναι δέντρα που σχηματίζουν τα σπέρματά τους μέσα σε κώνους, τα σπέρματα είναι δηλαδή "γυμνά" και δεν περικλείονται σε ωθήκη.

Συγκεντρωτικά αναφέρονται στο παρακάτω πίνακα τα συνήθη δέντρα κάθε κατηγορίας.

Πίνακας 2: Είδη Λιγνίνης και Είδη Δέντρου

	Είδος Δέντρου	Συνήθη Είδη Ξύλου
Softwood (Μαλακό Ξύλο)	Γυμνόσπερμα	Πεύκο, κυπαρίσσι, έλατο
Hardwood (Σκληρό Ξύλο)	Αγγειόσπερμα	Ευκάλυπτος, Ελιά, Οξιά, Δρύς, Καρυδιά, Σφένδαμος
Grass	Γρασίδι	

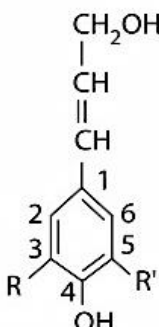
2.4 Βιοσύνθεση

Η λιγνίνη είναι ένα άκρως διακλαδωμένο, άμορφο και τρισδιάστατο βιομακρομόριο με διαφορετική μορφή και σύνθεση ανάλογα με το φυτό από το οποίο προέρχεται. Είναι ένα βιοπολυμερές μοναδικό και λειτουργικό ως κυτταρικό τοίχωμα στο φυτικό κύτταρο, εξαιτίας της ετερογένειάς του, της έλλειψης πρωταρχικής δομής και των λειτουργικών αρωματικών μονάδων. Εμφανίζει υψηλό βαθμό πολυμερισμού και άκρως υδρόφοβη συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, η λιγνίνη ορθολογικά χαρακτηρίζεται ως το προϊόν του οξειδωτικού πολυμερισμού 3 μεγάλων μονομερών φαινυλοπροπανίου, hydroxycinnamyl alcohols, γνωστά ως «*monolignols*», μονολιγνόλες. Οι μονάδες αυτές είναι οι εξής :

- Π-κουμαρική αλκόολη (P-coumaryl alcohol)

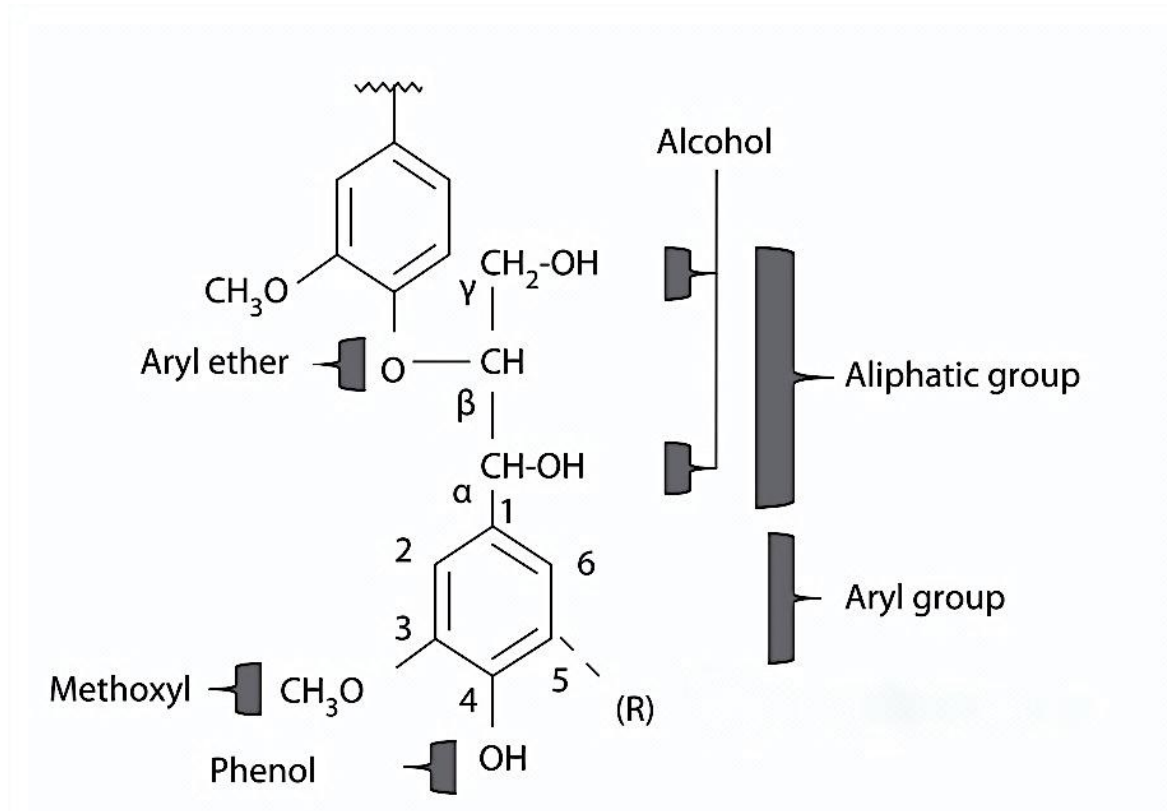
- Κονιφερυλική αλκόολη (Coniferyl alcohol)
- Σιναπυλική αλκόολη (Sinapyl alcohol)

Τα τρία αυτά μονομερή της λιγνίνης συναντώνται ως οι πιο συχνά επαναλαμβανόμενες μονάδες στο δαιδαλώδες μόριο της λιγνίνης. Ωστόσο, συχνά γίνονται εμφανείς και άλλες μονάδες, σε μικρότερες βέβαια ποσότητες. Η αναλογία αυτή των μονομερών της λιγνίνης είναι πολύ ευαίσθητη από την πηγή και το φυτό από το οποίο προέρχεται η λιγνίνη και αυτός είναι και ένας από τους λόγους για τους οποίους δεν έχει ακόμα χαρακτηριστεί πλήρως το μόριο της λιγνίνης [7].

	Υποκαταστάτες	Όνομα	Είδος ξύλου
	R = R' = H	<i>p</i> -coumaryl alcohol	Compression wood, grasses
	R = H, R' = OCH ₃	coniferyl alcohol	Hardwoods and softwoods
	R = R' = OCH ₃	sinapyl alcohol	Hardwoods

Εικόνα 2. 2 Δομικές Μονάδες Λιγνίνης

Το παραπάνω σχήμα περιγράφει τις κύριες λειτουργικές ομάδες και την αρίθμηση των μονομερών της λιγνίνης. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η αρίθμηση στη συγκεκριμένη περίπτωση διαφέρει για την λιγνίνη (στη πλειοψηφία της βιβλιογραφίας), σε σχέση με την αρίθμηση ενός απλού φαινολικού δακτυλίου, στον οποίο ο C-1 θα ήταν ο άνθρακας της αλκοολικής ομάδας. Εδώ η προσκόλληση της πλευρικής αλειφατικής αλυσίδας στον δακτύλιο τοποθετείται στον άνθρακα C-1 και το φαινολικό οξυγόνο στον C-4. Η υπόλοιπη αρίθμηση ακολουθεί τον κανόνα των ελαχίστων αριθμών. Για παράδειγμα, εάν υπάρχει μία μόνο μεθοξυλική ομάδα θα είναι στο C-3 (όχι C-5). Οι άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας ορίζονται C- α, C- β, και C- γ [7].

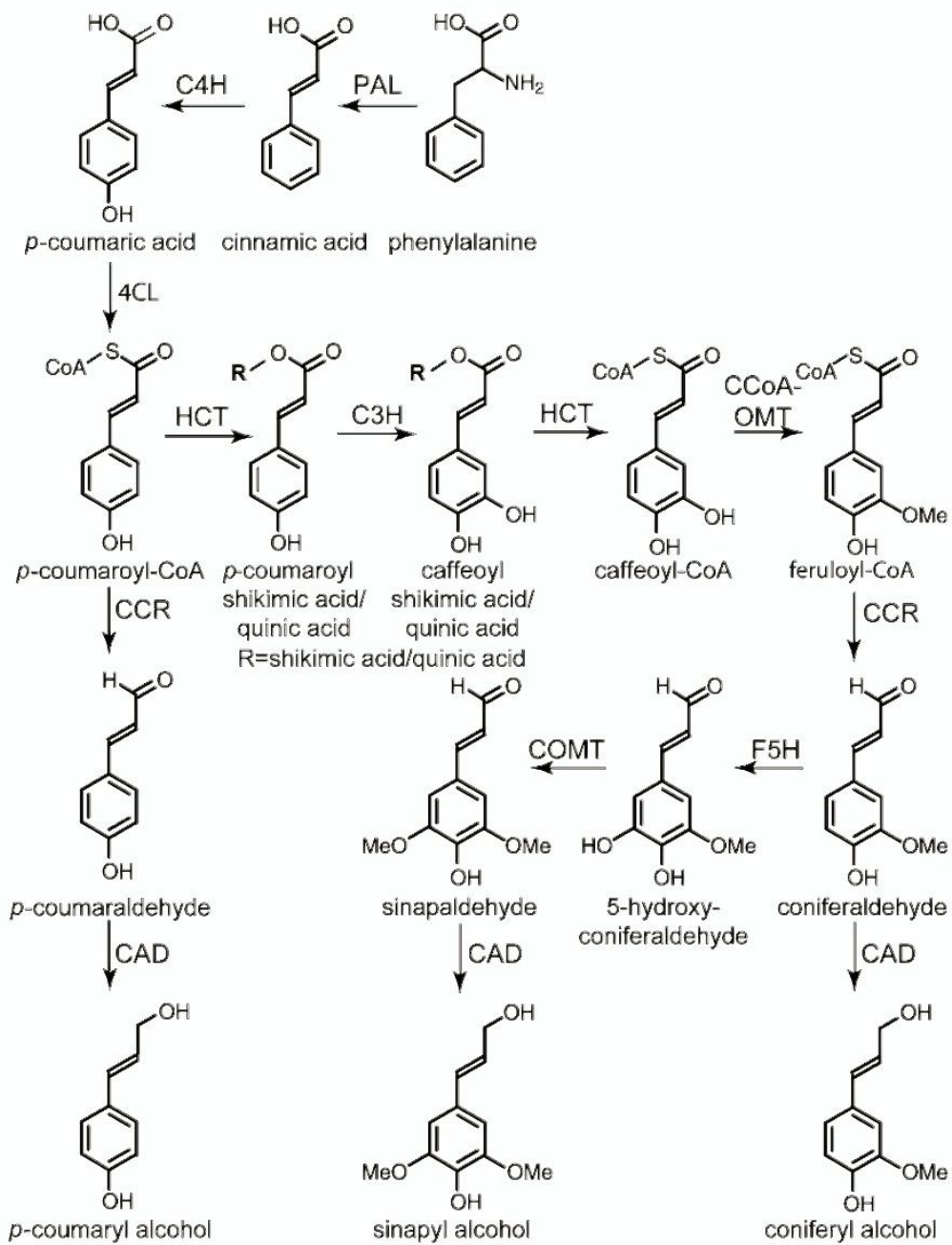


Εικόνα 2.3 Δραστικές Ομάδες Μονομερών [11]

Τα μονομερή της λιγνίνης συνθέτονται από φαινυλοαμίνες μέσω ειδικών για την λιγνίνη, φαινυλοπροπανοειδών, μεταβολικών αντιδράσεων, οι οποίες καταλύονται από εξειδικευμένα ένζυμα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κύριες ενζυμικές αντιδράσεις για την σύνθεση των τριών κύριων μονομερών της λιγνίνης, καθώς και τα βασικά ένζυμα που χρησιμοποιούνται στις παρακάτω αντιδράσεις [11].

Αναφέρονται τα :

PAL: PHENYLALANINE AMMONIA-LYASE
 C4H: CINNAMATE 4-HYDROXY- LASE
 4CL: 4-COUMARATE:CoA LIGASE
 C3H: p-COUMARATE 3-HYDROXYLASE
 HCT: p-HYDROXYCINNAMOYL-CoA:QUINATE/SHIKIMATE p-HYDROXYCINNAMOYLTRANSFERASE
 CCoAOMT: CAFFEYOYL-CoA O-METHYLTRANSFERASE
 CCR: CINNAMOYL-CoA REDUCTASE
 F5H: FERULATE 5-HYDROXYLASE
 COMT: CAFFEIC ACID O-METHYLTRANSFERASE
 CAD: CINNAMYL ALCOHOL DEHYDROGENASE [8].

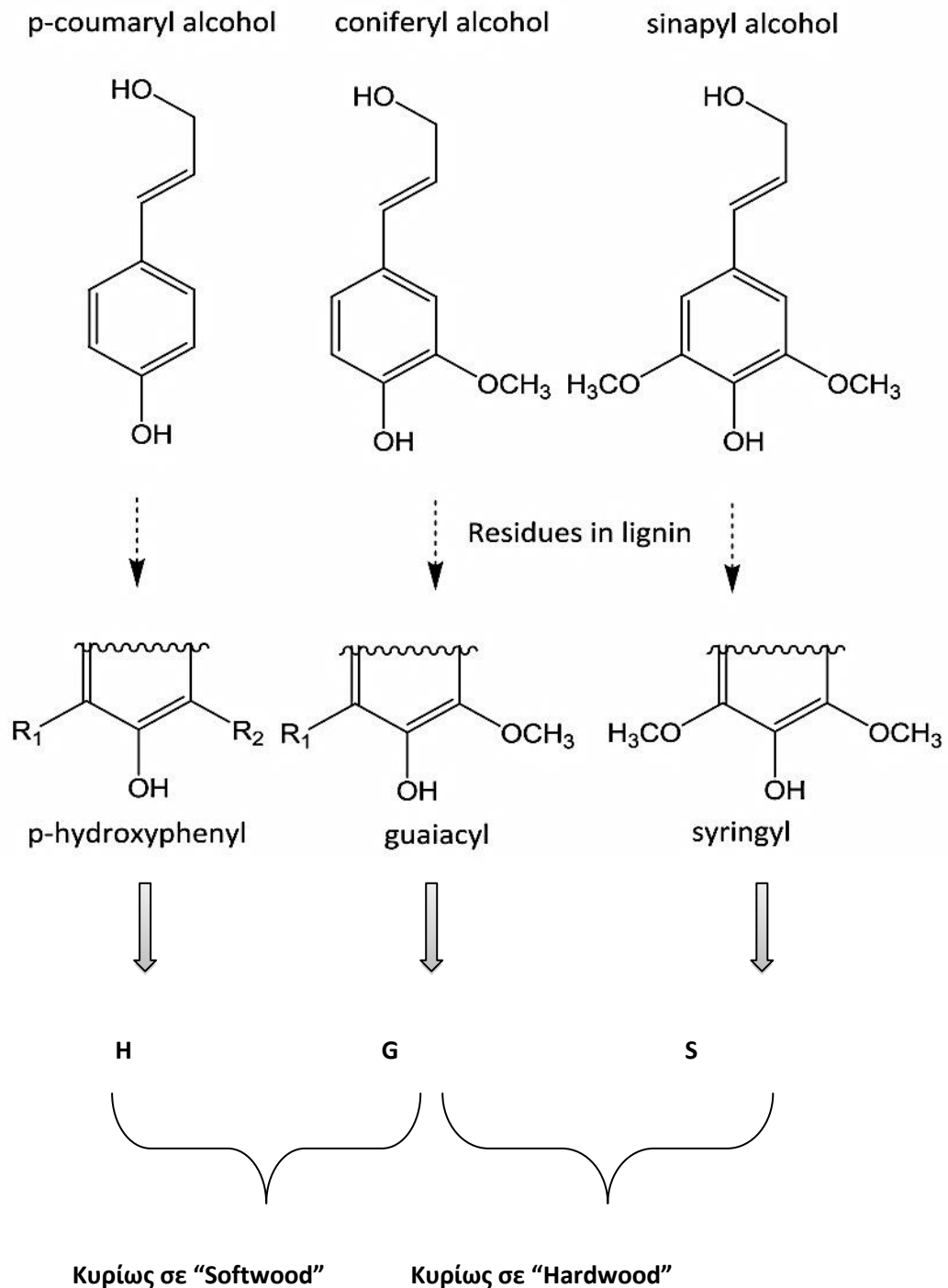


Εικόνα 2.4 Ενζυμικές Αντιδράσεις Βιοσύνθεσης [8]

Οι μονάδες που προκύπτουν από τα μονομερή αυτά, όταν ενσωματώνονται στο πολυμερές της λιγνίνης καλούνται:

- Guaiacol (G),
- Syringyl (S), και
- *p*-Hydroxyphenyl (H) μονάδες

Οι G ομάδες έχουν μία αρυλ-OCH₃ ομάδα και προέρχονται από τις μονάδες κωνυφερυλικής αλκόολης, οι S έχουν δύο αρυλ-OCH₃ ομάδες και προέρχονται από τη σιναυλική αλκόολη ενώ τέλος οι -H ομάδες, από την p-κουμαρυλική αλκόολη και δεν έχουν καθόλου -OCH₃ ομάδες.

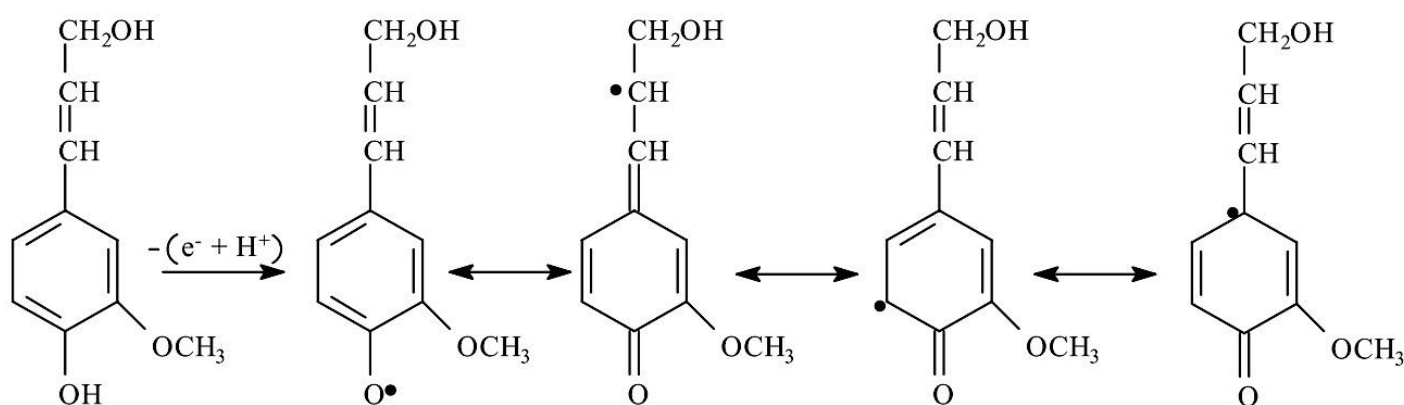


Εικόνα 2.5 Δομικές μονάδες και μονομερή

Στην πληθώρα των περιπτώσεων, η λιγνίνη προερχόμενη από γυμνόσπερμα φυτά περιέχει μόνο μονάδες G, με μικρό αριθμό H, ενώ εκείνη από αγγειόσπερμα φυτά αποτελείται από G και S μονάδες. Οι H μονάδες εμφανίζονται σε υψηλότερα ποσοστά σε softwood ξύλα και σε λιγνίνη που προέρχονται από γρασίδι.

Πολυμερισμός Φαινυλοπροπανίων- Σχηματισμός Μορίου

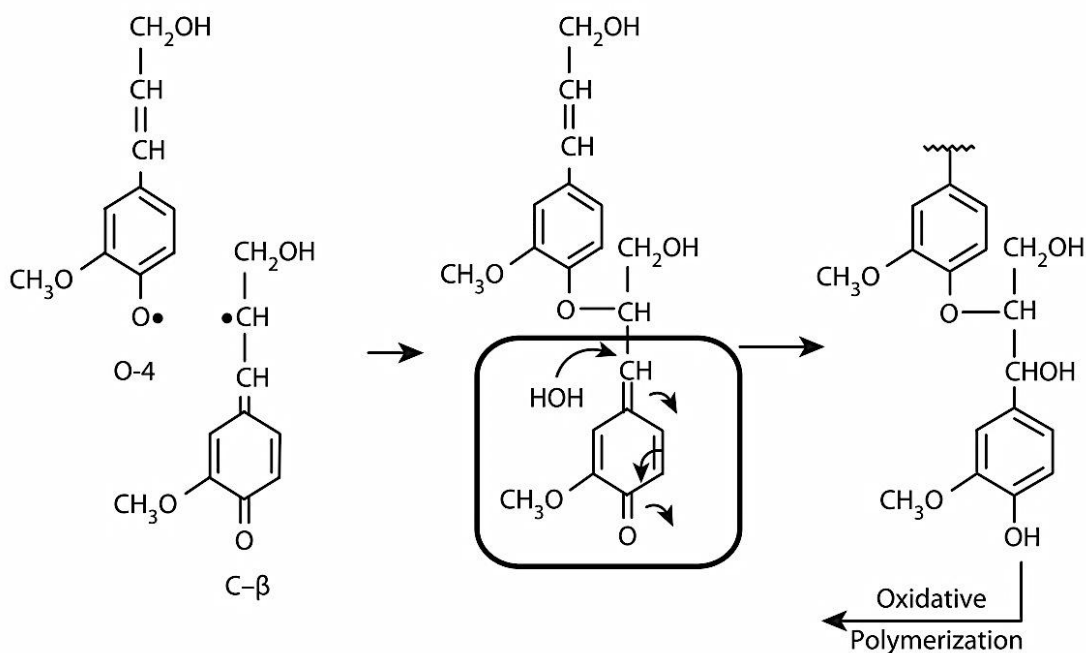
Το πρώτο βήμα για τον πολυμερισμό της λιγνίνης είναι η οξείδωση των ομάδων υδροξυλίου των φαινυλοπροπανίων. Οι πρόδρομες ενώσεις της λιγνίνης υποβάλλονται σε διμερισμό μέσω ενζυμικής αφυδρογόνωσης, η οποία ξεκινά από μια μεταφορά ηλεκτρονίων και τον συντονισμό της ρίζας μεταξύ των θέσεων O-4, C-1, C-3, C-5 και C-β. Το σχήμα 5 απεικονίζει την ρίζα από κωνυφερυλική αλκόολη και τις μορφές συντονισμού της. Το πολυμερές μπορεί να προκύψει είτε από την σύζευξη δύο μονομερών ριζών, είτε πιο πιθανά, από την ένωση των μονομερών ριζών με φαινόξυ-ρίζες που δημιουργούνται στο αναπτυσσόμενο πολυμερές. Η θέση C-β, φαίνεται να παρουσιάζει και την μεγαλύτερη δραστηριότητα καθώς οι πιο διαδεδομένοι δεσμοί στη λιγνίνη περιλαμβάνουν τη θέση αυτή (β-O-4, β-5, β-β)=[7,8,11].



Coniferyl alcohol

Εικόνα 2.6 Μορφές Συντονισμού Ρίζας Μονομερούς

Από την οξείδωση και τη σύζευξη των ριζών των μονομερών, προκύπτει και ο δεσμός β-O-4 που βρίσκεται σε αφθονία στο μόριο της λιγνίνης. Ένα παράδειγμα δημιουργίας του δεσμού αυτού από ρίζες κωνυφερυλικής αλκόολης παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 2.7 Δημιουργία β-O-4 δεσμού

Η ενδιάμεση μορφή που προκύπτει με δύο διπλούς δεσμούς στο δακτύλιο μεταξύ $C_1=C_\alpha$ και $C_4=O_4$ καλείται «quinone methide» και είναι ιδιαίτερα δραστική και προσβάσιμη από προσθήκες πυρηνόφυλων στη θέση $C_1=C_\alpha$ καταλήγωντας σε πιο σταθερές μορφές του δακτυλίου όπως φαίνεται και από το σχήμα.

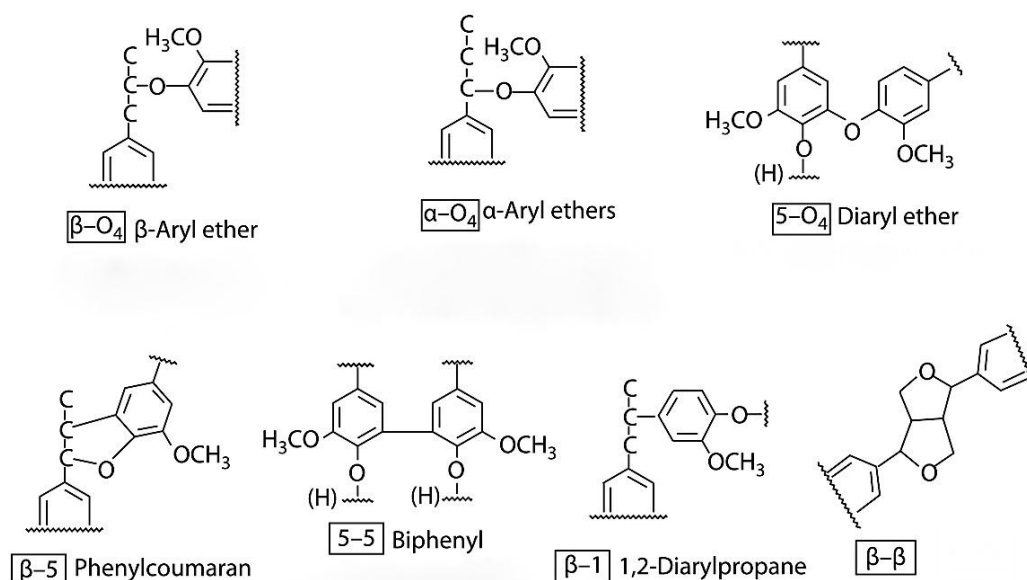
Οι συνηθέστεροι δεσμοί που συναντώνται στη λιγνίνη είναι:

Πίνακας 3: Συνηθέστεροι δεσμοί στη λιγνίνη

Δεσμοί		Περικτικότητα (% ποσοστό)	
		Hardwood	Softwood
β-O-4	β-Aryl ether	60	50
α-O-4	α-Aryl ether	~8	~8
5-O-4	Diaryl ether	~5	~5
β-5	Phenylcoumaran	6	11
5-5	Biphenyl	10	18
β-1	1,2-Diarylpropane	~7	~7
β-β	β-β-linked structures	~2	~2

Παρατηρούμε ότι ο πιο κοινός τύπος δεσμού και σε hardwood αλλά και σε softwood λιγνίνη είναι ο αιθερικός δεσμός β-O-4. Η ύπαρξη του δεσμού εξαρτάται στενά από τον λόγο syringyl (S) προς guaiacyl (G), μιας και οι δύο μεθοξυομάδες στην θέση όρθο της

φαινόλης στην σιναυλική αλκοόλη συμμετέχουν συχνά στον β-O-4 , συμβάλλοντας στη γραμμικότητα των λιγνινικών αλυσίδων. Ο δεσμός αυτός ίσως είναι και ο πιο σημαντικός καθώς είναι ο πιο επιρρεπής στην σχάση του, στις διεργασίες λεύκανσης και στον βιολογική αποικοδόμηση [7, 8, 11].



Εικόνα 2.8 Δεσμοί στο μόριο της λιγνίνης

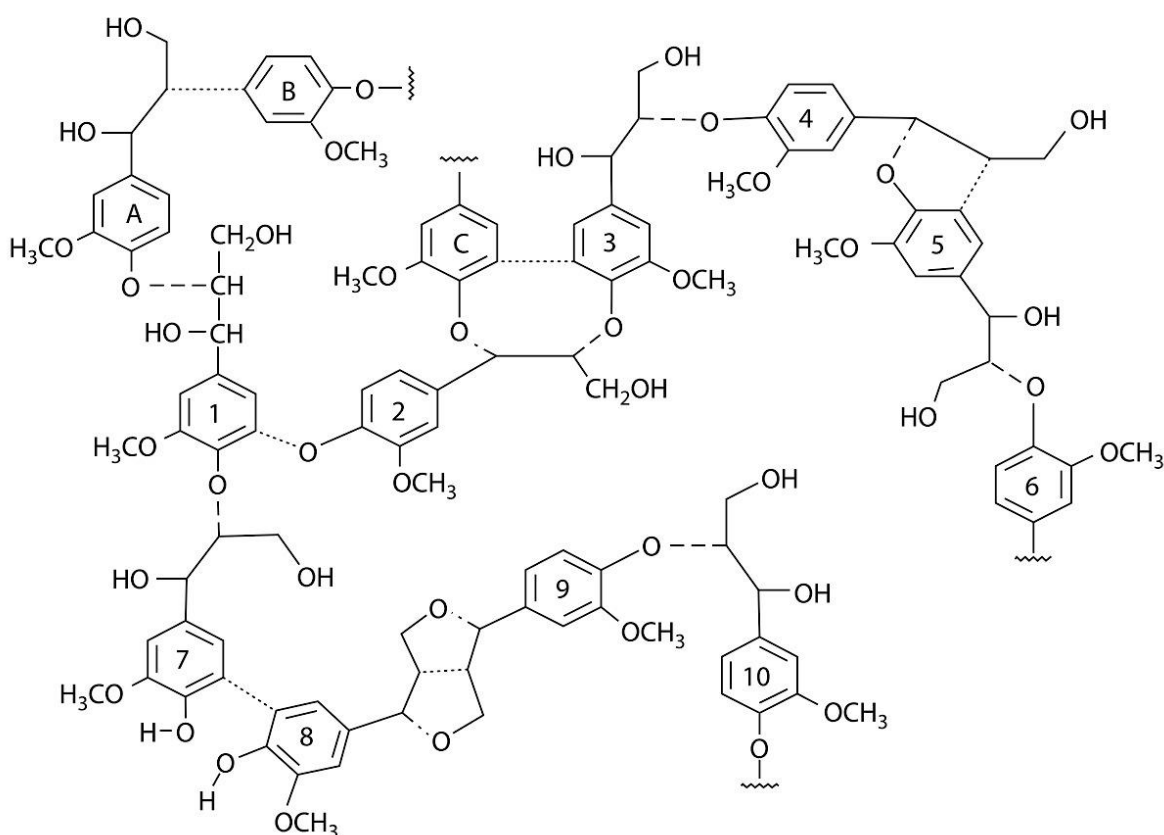
2.5 Δομή

Η λιγνίνη είναι ένα σύνθετο πολυμερές με σταυροδεσμούς, που αποτελείται από διαφορετικές μονομερείς μονάδες οι οποίες συνδέονται με ποικίλους τρόπους, όπως αναπτύχθηκε και παραπάνω.

Πλην των προσμίξεων, που γενικότερα είναι σημαντικές στην λιγνίνη, μιας και πρόκειται για επεξεργασμένο βιοπροϊόν, υπάρχουν πολλές φορές υποκαταστάτες στην πολυμερική δομή της, που δεν αντιστοιχούν στους τρεις συνήθεις προαναφερθέντες (guaiacol (G), syringyl (S), p-hydroxyphenyl (H)). Ο τύπος του μη κανονικού υποκαταστάτη (non-canonical subunit) εξαρτάται σαφώς από την ταξινόμηση του φυτικού είδους και περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, υδροξυκιναμαλδεΐδες, διυδροκιναμυλικές αλκοόλες και ακετυλιωμένες μονολιγνόλες. [9, 10]

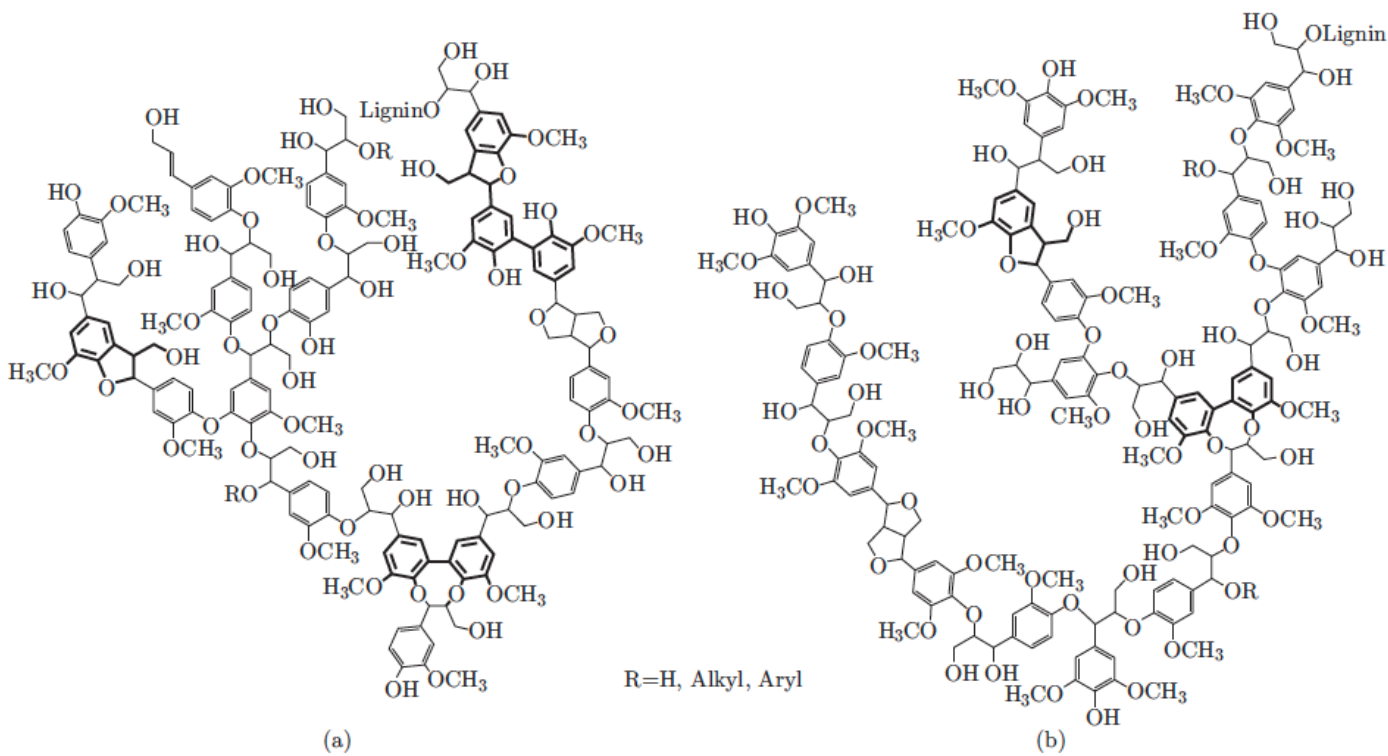
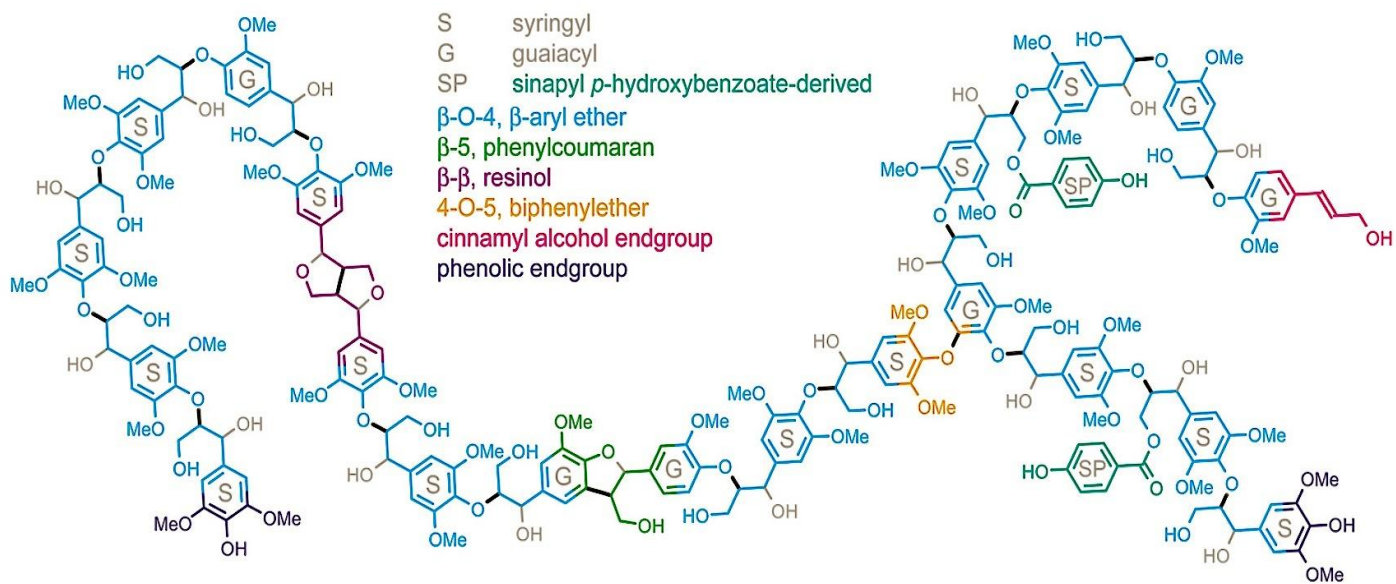
Εξαιτίας των πολλών παραγόντων που υπεισέρχονται στη διαμόρφωση της δομής του μορίου της λιγνίνης είναι φυσικό επόμενο να μην υπάρχει μέχρι και σήμερα συγκεκριμένο μοντέλο της τρισδιάστατης αυτής δομής. Οι περισσότεροι μέθοδοι δεν αποσκοπούν στον

πλήρη χαρακτηρισμό του μορίου, που μέχρι στιγμής δεν είναι εφικτός, αλλά στην εκτίμηση μίας μέσης συχνότητας των βασικών μονάδων και δεσμών, οι οποίοι παρουσιάστηκαν και παραπάνω. Η οξείδωση νιτροβενζολίου, η πυρόλυση, η αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS), η θείο- οξεόλυση (thioacidolysis), η τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η φασματομετρία υπέρυθρου (IR), είναι μερικές από τις μεθόδους αποδόμησης της λιγνίνης που χρησιμοποιούνται σήμερα και έχουν ως στόχο την αποκάλυψη της περιεκτικότητας των μονάδων G, S και H, στο πολυμερές. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες προτεινόμενες δομές του μορίου της λιγνίνης με βάση την βιβλιογραφία και θα αναφερθούν οι σημαντικότερες μέθοδοι καθορισμού της δομής, με έμφαση σε αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 2.9 Προσομοίωση του μορίου της λιγνίνης

Η κύρια αλυσίδα φαίνεται από τον συνδυασμό των μονάδων κωνιφερλικής αλκόολης με τους αριθμούς 1-10. Οι διακλάδωσεις απεικονίζονται από τις μονάδες A και C που συνδέονται με την κύρια αλυσίδα [11].



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση (a) softwood και (b) hardwood λυγνίνης

Η δομή της “Hardwood” λιγνίνης αναμένεται να είναι πιο γραμμική από εκείνη της “Softwood”. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί με την αναλογία και την περιεκτικότητα σε μονάδες μονομερούς G, S και H. Όπως έχει προαναφερθεί, η hardwood λιγνίνη έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε G και S μονάδες που ευνοούν τον σχηματισμό δεσμού β-O-4, ο οποίος στη συνέχεια προσδίδει μία σχετικά πιο γραμμική δομή στο μόριο της λιγνίνης.

2.5.1 Αναλυτικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Δομής Λιγνίνης

Μέθοδοι Χημικής Αποικοδόμησης

Για τον χαρακτηρισμό της δομής της λιγνίνης με αναλυτικές μεθόδους χημικής αποικοδόμησης, συνηθέστερα αποικοδομείται ο αιθερικός δεσμός β-O-4, καθώς λύεται ευκολότερα από τους υπόλοιπους πιο πολύπλοκους δεσμούς.

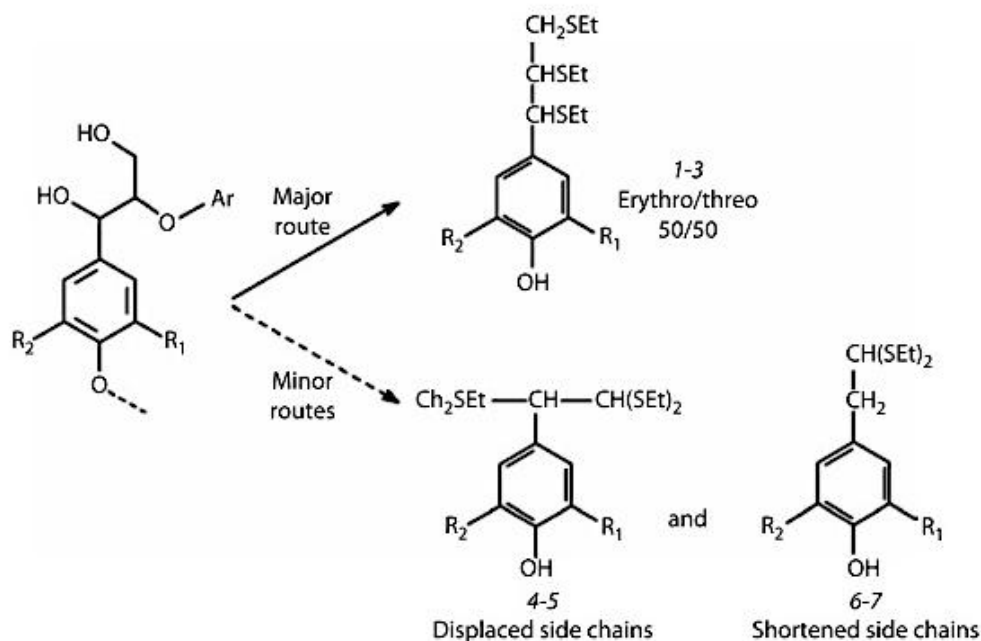
- **Θείο-οξεόλυση (Thioacidolysis)**

Η θείο-οξεόλυση είναι μία αντίδραση καταλυόμενη από οξύ που καταλήγει στη διάσπαση του δεσμού β-O-4. Παράγονται προϊόντα C3 και C6, τα οποία δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη λειτουργία των πλευρικών ομάδων και τους εσωτερικούς δεσμούς του αρχικού πολυμερούς. Η μέθοδος αυτή προέρχεται από την οξεόλυση, η οποία χρησιμοποιεί υδροχλωρικό οξύ, ενώ η θείο-οξεόλυση με αιθανιοθειόλη (EtSH) και τριφθοριούχο βόριο BF₃, προσφέρει μεγαλύτερες αποδόσεις. Οι δεσμοί που συνήθως αναγνωρίζονται μετά την εφαρμογή της μεθόδου είναι οι: β-O-4, β-β, β-5,β-1 μέσω αέριας κυρίως χρωματογραφίας στα κλάσματα που λαμβάνονται ως προϊόντα [11, 12].

Η μέθοδος έγκειται στον αποπολυμερισμό της λιγνίνης μέσω μιας όξινης καταλυτικής αντίδρασης, κατά την οποία πραγματοποιείται προσβολή Sn1 από πυρηνόφιλο μόριο του διαλύματος στους αιθερικούς δεσμούς β της λιγνίνης. Το διάλυμα αποτελείται από μίγμα διοξάνιου, EtSH και BF₃ (boron trifluoride etherate). Ο μηχανισμός που έχει προταθεί χωρίζεται σε δύο στάδια: στο πρώτο το BF₃ προσβάλλει με υποκατάσταση τους αιθερικούς δεσμούς, διευκολύνοντας στο δεύτερο στάδιο την προσβολή από την αιθανοθειόλη και αποκόπτωντας τον β αιθερικό δεσμό, απομονώνει την λιγνόλη που φέρει την υποκατεστημένη αλυσσο. Η προσβολή συνεχίζεται στην υποκατεστημένη λιγνόλη μέχρις ότου να λυθεί κάθε γειτονικός αιθερικός δεσμός της εκτεθειμένης αλυσσού της. Στο τέλος η ταυτοποίηση γίνεται με τον εντοπισμό αυτών των C₆C₃ τριεθύλο-φαινυλοπροπανίων [13].

Γενικότερα, αν και η θείο-οξεόλυση είναι η συνήθης καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού λιγνινών, πρόκειται περί δύσκολης τεχνικά διαδικασίας, που περιλαμβάνει δύσοσμα και πτητικά αντιδραστήρια, αποσύνθεση πλευρικών αλυσίδων, πολλές φορές ημιτελή λύση κυρίων αλυσσών αλλά και ανάγκη προτυποποίησης και βελτιστοποίησης σε

κάθε εργαστήριο. Παρόλα αυτά, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως ακόμα εξαιτίας των ικανοποιητικών αποτελεσμάτων που δίνει για την δομή της λιγνίνης.



Εικόνα 2.11 Αντιδράσεις κατά τη Θείο-Οξείδωση

Όπου αντίστοιχα για τις τρεις δομικές μονάδες της λιγνίνης είναι: p-hydroxyphenyl H1 (R1 = R2 = H), guaiacyl G2 (R1 = OMe, R2 = H) και syringyl S 3 (R1 = R2 = OMe) diastereomers [11]

- **Παραγοντοποίηση, ακολουθούμενη από αναγωγική σχάση (Derivatization Followed by Reductive Cleavage, DFRC)**

Στις μεθόδους αποσύνθεσης, αξίζει επίσης να αναφερθεί η παραγωγοποίηση, ακολουθούμενη από αναγωγική σχάση (Derivatization Followed by Reductive Cleavage, DFRC), μέθοδος που στηρίζεται στην λύση των α και β αιθερικών δεσμών και στην παραγωγή εύκολα αναλύσιμων μονομερών. Χωρίζεται σε τέσσερα βασικά βήματα, στο πρώτο εκ των οποίων διαλυτοποιείται και παραγωγοποιείται η λιγνίνη, σε θερμοκρασία περί των 50 °C σε διάλυμα ακετυλοβρωμιδίου. Κατά τη διαδικασία της παραγωγοποίησης, πρακτικά μια ή περισσότερες ομάδες, με μετρήσιμες ιδιότητες, προστίθενται στο υπό εξέταση αντιδρών, προκειμένου αυτό να καταστεί μετρήσιμο στην τελική αναλυτική τεχνική. Έτσι η ακετυλική ομάδα και το βρώμιο υποκαθιστούν υδρογόνα ή αρυλικές ομάδες και κατόπιν η παραγωγοποιημένη λιγνίνη εισάγεται σε όξινο αναγωγικό διάλυμα υπό την παρουσία ψευδαργύρου, όπου και οι αιθερικοί δεσμοί λύνονται. Κατόπιν, στο τρίτο στάδιο, το υπόλειμμα υφίσταται ακετυλίωση σε μίγμα διχλωρομεθανίου, ακετικού ανυδρίτη και πυριδίνης. Στο τέλος, αφού τα πτητικά υπολείματα εξατμιστούν υπό πίεση με αιθανόλη, το δείγμα εισάγεται σε χρωματογράφο και τα παράγωγα των μονολιγνολικών δομικών στοιχείων μετά την διαδικασία DFRC, λαμβάνονται υπο σε συγκεκριμένους χρόνους, ανάλογα με το αντίστοιχο παράγοντα απόκρισης (response factor, RF) που απαντάνται για τα καθαρά μονομερή, στην βιβλιογραφία [14].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

- [1] Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Application. Orlando: Academic Press.
- [2] C. Woodings. Regenerated cellulose fibers. Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [3] The chemistry of wood and kraft pulping. URL : <http://www.ipst.gatech.edu/technicalreviews/Chemistry>
- [4] Lindner, A, Wegener, G, Characterization of lignins from organosolv pulping according to the organocell process. 1. Elemental analysis, nonlignin portions and functional-groups. Journal of Wood Chemistry and Technology, (1988). 8(3): p. 323-340.
- [5] Sarkanen, KV, Acid-catalysed delignification of lignocellulosics in organic solvents, in Progress in Biomass Conversion, K V Sarkanen and D A Tillman, Editors. (1980), Academic Press. p. 127-144.
- [6] Jump up Diebold, VB, Cowan, WF, Walsh, JK, Solvent pulping process, (1978), C P Associates Ltd: US patent 4.100.016.
- [7] M. Norgren and H. Edlund, "Lignin: Recent advances and emerging applications," Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2014.
- [8] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, and W. Boerjan, "Lignin biosynthesis and structure.," Plant Physiol., vol. 153, no. 3, pp. 895–905, 2010.
- [9] Freudenberg, K. a. (1968). Constitution and Biosynthesis of Lignin. (G. a. Springer, Ed.) New York.: Springer-Verlag.
- [10] Pearl, I. (1967). The Chemistry of Lignin. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [11] Heitner, C., Dimmel, D. R., & Schimidt, J. a. (2010). 'Lignin and Lignans: Advances in Chemistry.
- [12] P. G. Brunow, "Methods to Reveal the Structure of Lignin," pp. 89–99.
- [13] Thioacidolysis C. Rolando, B. Monties, C. Lapierre
- [14] Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers, Fachuang Lu and John Ralph*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

*Η Λιγνίνη ως Πρώτη Ύλη
Κατασκευής Ινών Άνθρακα*

3. Η Λιγνίνη ως Πρώτη Ύλη Κατασκευής Ινών Άνθρακα

3.1 Κινητήριες Δυνάμεις Αλλαγής Πρώτων Υλών

Οι ίνες άνθρακα όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο κεφάλαιο, παρασκευάζονται σήμερα κυρίως από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και σε μικρότερη κλίμακα από πίσσα (Pitch). Όμως εξαιτίας του υψηλού κόστους των υλικών αυτών αλλά και της εξάρτησης αυτού από την τιμή του πετρελαίου, οι ίνες άνθρακα θεωρούνται ακόμα ένα εξειδικευμένο υλικό που χρησιμοποιείται κυρίως στην αεροδιαστημική, σε εξοπλισμό αθλημάτων, στην αυτοκινητοβιομηχανία υψηλών προδιαγραφών και σε ειδικές βιομηχανικές εφαρμογές [1]. Η μελέτη για την κατασκευή ινών άνθρακα χαμηλότερου κόστους έχει περιοριστεί σε μικρότερους οργανισμούς και εταιρείες εξαιτίας της μεγάλης προσπάθειας και κόστους που απαιτεί, του εξειδικευμένου εξοπλισμού αλλά και την έλλειψη εμπειρίας στο συγκεκριμένο τομέα. Οι προσπάθειες που γίνονται μέχρι και σήμερα, κυρίως αποσκοπούν είτε στη χρήση πρώτων υλών χαμηλής τιμής, είτε στη μείωση του κόστους επεξεργασίας, είτε τέλος σε ένα συνδυασμό των παραπάνω.

Η χρήση και η ποσότητα των καυσίμων που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα αναμένεται τα επόμενα χρόνια να αυξηθεί και παράλληλα η οικονομία του πετρελαίου γίνεται όλο και πιο ασταθής. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος να μειωθούν τα καύσιμα ενός οχήματος είναι μειώνοντας το βάρος του, χρησιμοποιώντας μικρότερες μηχανές, λιγότερα ειδικά χαρακτηριστικά και μικρότερους χώρους. Από την άλλη όμως στατιστικά δεδομένα από την EPA (U.S. Environmental Protection Agency) [2] δείχνουν πως η ζήτηση και οι απαιτήσεις των καταναλωτών όσον αφορά την αυτοκινητοβιομηχανία αναμένονται να είναι απαιτητικές για πιο γρήγορα, ασφαλέστερα και μεγαλύτερα οχήματα. Τα πιο κατάλληλα υλικά για την επίτευξη του στόχου αυτού, δηλαδή την παραγωγή οχημάτων που θα συμβάλλουν στην οικονομία καυσίμων και παράλληλα δεν θα υποβαθμίσουν τις ιδιότητές τους, είναι τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Τα σύνθετα αυτά μπορούν να συμβάλλουν στη μείωση του βάρους του αυτοκινήτου μέχρι και 60%, αλλά επιφέροντας και μία αύξηση του κόστους, το οποίο μπορεί να είναι και 10 φορές μεγαλύτερο από εκείνο του συμβατικού οχήματος. [3].

Οπότε για την ευρύτερη χρήση ινών άνθρακα στην αυτοκινητοβιομηχανία, απαραίτητες προϋποθέσεις είναι το κόστος και οι ιδιότητες της ίνας. Ικανοποιητικές θεωρούνται ίνες με αντοχή σε εφελκυσμό περίπου 1.72 GPa, μέτρο ελαστικότητας Young 172 GPa, και ταυτόχρονα κόστος μικρότερο των \$11-\$15 το κιλό. [5]

Η λιγνίνη ξεκίνησε να ερευνάται ως ένας τρόπος μείωσης του κόστους κατασκευής ινών άνθρακα καθώς αποτελεί μία ανανεώσιμη και πολύ οικονομική πρώτη ύλη. Ωστόσο, μέχρι

σήμερα οι καλύτερες ίνες που έχουν παραχθεί από λιγνίνη έχουν αντοχή σε εφελκυσμό 1.07 GPa μέτρο ελαστικότητας 82.7GPa. και έχουν ως πρώτη ύλη τροποποιημένη λιγνίνη. [5,6]. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα σχηματικό γράφημα καταμερισμού κόστους για την παραγωγή ινών άνθρακα. Από το συγκεκριμένο γράφημα [5] μπορεί να γίνει αντιληπτή η σημασία που έχει το κόστος της πρώτης ύλης κατασκευής στο συνολικό κόστος παραγωγής ινών άνθρακα καθώς αποτελεί το 51% του συνόλου.



Εικόνα 3.1: Γράφημα κατανομής κόστους κατασκευής ινών άνθρακα

3.2 Η λιγνίνη ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ινών άνθρακα

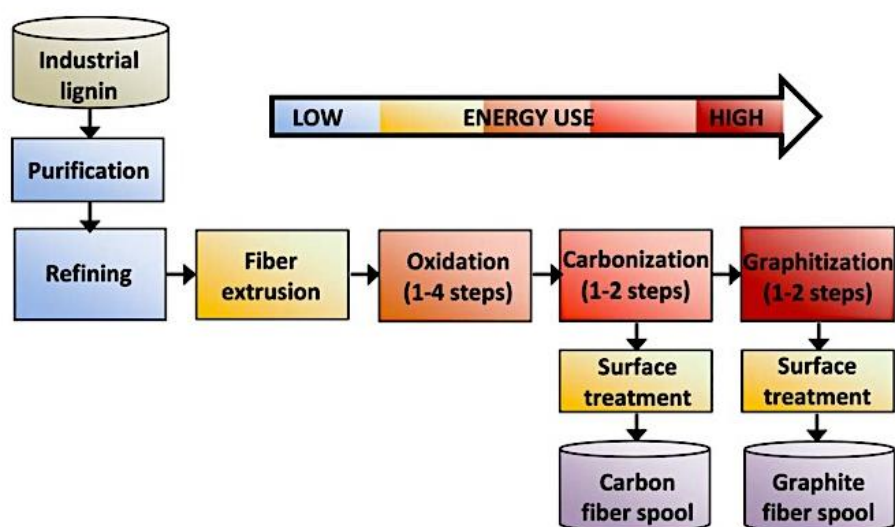
Πλεονεκτήματα- Μειονεκτήματα

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της λιγνίνης που την καθιστούν ένα πιθανό και άξιο μελέτης υλικό για κατασκευή ινών άνθρακα είναι το υψηλό ποσοστό που διαθέτουν τα μαρκομόριά της σε άνθρακα (60%), εξαιτίας των μονάδων φαινυλοπροπανίων και ότι αποτελεί ένα πολύ οικονομικό ανανεώσιμο και εύκολα διαθέσιμο από την φύση υλικό [5] . Παρουσιάζονται όμως ορισμένα μειονεκτήματα της λιγνίνης τα οποία στα αρχικά στάδια της απομόνωσης επηρεάζοντας έτσι όλη την διαδικασία ισοποίησης και γραφίτοποίησης στη συνέχεια. Το βασικότερο ίσως μειονέκτημα είναι η δυσκολία στην απομόνωσή της σε καθαρή μορφή. Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκαν οι συνήθεις μέθοδοι για την παραλαβή της λιγνίνης, με την θειική μέθοδο (kraft process) να κατέχει την σημαντικότερη θέση στη σημερινή βιομηχανία. Κύρια λουπόν πηγή της λιγνίνης αποτελεί το παραπροϊόν της επεξεργασίας του χαρτοπολτού (black liquor), το οποίο σήμερα καίγεται για την απόδοση ενέργειας εξαιτίας της υψηλής θερμογόνου που διαθέτει. Μία εναλλακτική φαίνεται να υπάρχει με άλλες

τεχνικές όπως την Organosolv και την LignoBoost [19] τεχνική οι οποίες φαίνεται να αποδίδουν μεγαλύτερης καθαρότητας λιγνίνη.

Ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα του συγκεκριμένου υλικού παρουσιάζεται στο στάδιο της ινοποίησης και ιδιαίτερα με την τεχνική ινοποίησης τήξης [7], που αποτελεί και την πιο επιθυμητή τεχνική καθώς είναι οικονομικότερη από τις άλλες. Ένα κατάλληλο πρόδρομο υλικό για κατασκευή ινών άνθρακα πρέπει να έχει την ικανότητα ινοποίησης μέσω ορισμένων τεχνικών αλλά και να μπορεί να αντέχει την θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκεινται στο στάδιο της σταθεροποίησης και της γραφίτιοποίησης.

Η προτεινόμενη διαδικασία για την κατασκευή ινών άνθρακα από λιγνίνη περιλαμβάνει την προετοιμασία της λιγνίνης έτσι ώστε να μπορεί να ινοποιηθεί μέσω τήγματος και υπό αδρανή ατμόσφαιρας [5]. Η ίνα λιγνίνης στη συνέχεια, σταθεροποιείται με θερμική κατεργασία σε οξειδωτικό περιβάλλον και ανθρακοποιείται. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα βασικά στάδια παραγωγής ινών άνθρακα από λιγνίνη και η ενέργεια που καταναλώνεται στο καθένα ξεχωριστά.



Εικόνα 3.2: Ενεργειακό γράφημα κατασκευής ινών άνθρακα [5]

Η συνοχή της ίνας της λιγνίνης εξαρτάται από την ιδιότητά της να σχηματίζει σταυροδεσμούς και να διατηρεί την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μεγαλύτερη από την θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά το στάδιο της σταθεροποίησης, έτσι ώστε να μην τήκεται το υλικό στο συγκεκριμένο στάδιο [5]. Η λιγνίνη, ήδη από τα αρχικά στάδια της απομόνωσής της, οξειδώνεται εν μέρη και πρέπει συνεπώς να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο στάδιο της ινοποίησης τήγματος. Πρέπει συνεπώς η λιγνίνη να ετοιμάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να διαθέτει μία αρκετά χαμηλή θερμοκρασία τήγματος ροής (T_s , η θερμοκρασία μαλάκωσης στην οποία παρατηρείται ροή υγρού υπό χαμηλή διάτμηση) και ταυτόχρονα ένα σχετικά υψηλό T_g για να αντέχει την θερμική καταπόνηση του σταδίου της σταθεροποίησης της ίνας [5,7].

3.3 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Για περισσότερα από 40 χρόνια η λιγνίνη κατέχει μία θέση ως πρόδρομη ουσία για ίνες άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι πρώτες μελέτες καταγράφονται στην Ιαπωνία όπου και κατασκευάστηκαν οι πρώτες ίνες άνθρακα από λιγνίνη το 1964. Υστέρα από μερικά χρόνια, το 1970, εμφανίζονται οι πρώτες εμπορικές ίνες άνθρακα από λιγνίνη, όπου κατασκευάζονταν σε μία μικρή μονάδα από την εταιρεία Nippon Chemical Co. με την ονομασία Kagacarbon [33]. Οι κακές μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος, καθώς και η ταχύτερη ανάπτυξη άλλων πρόδρομων ουσιών με καλύτερες ιδιότητες οδηγούν στην εγκατάλειψή του και στην τελική έξοδό του από την αγορά.[8]

Μια δεκαετία αργότερα ο Sudo, περιέγραψε την προετοιμασία λιγνίνης ως κατεργασία του ξύλου με υψηλής πίεσης ατμό και στη συνέχεια απομόνωση με αλκαλικές μεθόδους και μεθόδους οργανικού διαλύτη, διαδικασία που ονομάζεται σήμερα Steam Explosion Lignin [9, 10]. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν με υδρογονοπυρόλυση για μείωση του μοριακού βάρους και στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες αύξησης του μοριακού βάρους για την διευκόλυνση της ινοποίησης τήγματος. Η μετατροπή των ινών αυτών σε ίνες άνθρακα οδήγησε σε ίνες διαμέτρου 10-40μm και χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων. Στη συνέχεια πειράματα έγιναν και με λιγνίνη από διαφορετικές μεθόδους απομόνωσης, οι οποίες έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα [5].

Η πλειοψηφία των ερευνών εκείνη την εποχή, κατέδειξε τη σημασία που έχει για το σύνολο της διεργασίας η διαδικασία απομόνωσης της λιγνίνης, αλλά και η κατεργασία της πριν την ινοποίηση, εξετάζοντας διαφορετικές πειραματικές τεχνικές απομόνωσης που θα βελτίωναν την ινοποίηση μέσω τήγματος.

Πιο πρόσφατα, οι περισσότερες μελέτες έχουν προσανατολιστεί σε τρεις κύριους τομείς:

1. Ίνες άνθρακα από λιγνίνη δίχως πρόσθετα ή χημική τροποποίηση πριν την εκβολή
2. Ίνες άνθρακα από λιγνίνη, η οποία έχει είτε τροποποιηθεί χημικά, είτε αναμιγνύεται με άλλα πολυμερή πριν την εκβολή
3. Κατασκευή μικροϊνών άνθρακα από λιγνίνη.

Μία σημαντική πρόοδος πραγματοποιήθηκε από τον Kadla [11], ο οποίος εξέτασε την κατασκευή ινών άνθρακα από 3 διαφορετικά είδη λιγνίνης, hardwood (Alcell), softwood (kraft process, Indulin), και hardwood (kraft process). Μετά από μία όξινη και θερμική κατεργασία για αφαίρεση των προσμίξεων και πτητικών ουσιών, τα δείγματα hardwood λιγνινών σχημάτισαν ίνες με την διαδικασία ινοποίησης τήγματος, ενώ τα αντίστοιχα softwood παρουσίασαν χαμηλή θερμική σταθερότητα, σχηματίζοντας σταυροδεσμούς κατά τη διάρκεια της εκβολής. Τα ευρήματα αυτά ενισχύθηκαν και από τις εργασίες του Kubo [12,13], οι οποίες έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Kadla.

Ο Braun στη συνέχεια σημείωσε τις ανεπαρκείς πληροφορίες που υπάρχουν για την επίδραση την οξειδωτικής θερμικής κατεργασίας της λιγνίνης, κατά τη σταθεροποίηση, στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, και παρουσίασε δεδομένα σχετικά με την χημική τροποποίηση και τις αλλαγές που συμβαίνουν στο πολυμερές κατά την θερμική μετατροπή [14]. Βρέθηκε ότι για να αποφευχθεί το «μαλάκωμα» του υλικού κατά τη θερμική σταθεροποίηση, το στάδιο αυτό πρέπει να λαμβάνει χώρα με πολύ χαμηλούς ρυθμούς, της τάξεως του 0.060 C/min και λιγότερο.

Ο Baker στη συνέχεια επεξεργάστηκε διάφορα είδη λιγνίνης, Kraft αλλά και Organosolv, με θερμικές προ κατεργασίες για καλύτερο έλεγχο του Tg αλλά και για βελτίωση της σταθεροποίησης [15,16]. Σε συνέχεια της δουλειάς του, κατέληξε ότι η χρήση θερμικών προ κατεργασιών για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του τήγματος, θα ήταν πιο αποτελεσματικές εάν εφαρμόζονταν σε δείγματα με μία πιο στενή κατανομή μοριακών βαρών [17]. Γι' αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον στράφηκε πάλι στην λιγνίνη από την απομόνωση με την θειική μέθοδο (kraft process) που φαίνεται να έχει καλύτερες ιδιότητες σχετικά με το μοριακό βάρος. Στη συνέχεια εξετάστηκε από τους ίδιους ερευνητές η ιδιότητα των hardwood λιγνινών, με χαμηλό Tg, ως πλαστικοποιητές για τις softwood λιγνίνες με υψηλό Tg, καταλήγοντας ότι η σωστή αναλογία των δύο υλικών μπορεί να καταλήξει σε επιτυχημένη ινοποίηση. Επίσης, αξιολογήθηκαν και μίγματα λιγνίνης με εμπορικά πολυμερή όπως PET, PE, PAN, και άλλους πλαστικοποιητές [18]. Παρόλα αυτά, οι παραγόμενες ίνες άνθρακα δεν διέθεταν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Πιο πρόσφατα η εταιρεία Innventia AB, μελέτησε την παραγωγή ινών άνθρακα από λιγνίνη που απομονώνεται με την διαδικασία LignoBoost [19]. Η μέθοδος αυτή λειτουργεί παράλληλα με την θειική μέθοδο (kraft process) για την ανάκτηση ενός ρεύματος λιγνίνης, υψηλότερης καθαρότητας σε σχέση με την παραδοσιακή διαδικασία. Η LignoBoost τεχνική περιλαμβάνει την κατακρήμνιση της λιγνίνης από το παραπροϊόν του πολτού που δημιουργείται στην kraft διαδικασία (black liquor) με την επίδραση διοξειδίου του άνθρακα, και στη συνέχεια συνεχόμενες εκπλύσεις της λιγνίνης με αραιό οξύ [20, 22]. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η εξαγωγή υψηλής ποιότητας λιγνίνης, απαλλαγμένη από υδατάνθρακες και άλατα, που συνήθως προκύπτουν στη λιγνίνη μετά την θειική μέθοδο. Η Nordstorm [21], χρησιμοποιώντας λιγνίνη από την τεχνική LignoBoost αλλά και υπερδιήθηση για την μείωση της διασποράς μοριακού βάρους δοκίμασε την ινοποίηση τήγματος και σημειώθηκε για ακόμη μια φορά η σημασία της τεχνικής απομόνωσης, αλλά και η επιρροή της κατανομής του μοριακού βάρους στην ινοποίηση. Συγκεκριμένα, τα δείγματα που είχαν απομονωθεί με κατεργασία με CO₂ (LignoBoost) και είχαν υποβληθεί σε υπερδιήθηση (ultrafiltration), μπόρεσαν να σχηματίσουν συνεχείς ίνες με την τεχνική του melt-spinning, σε αντίθεση με εκείνα που προ ήρθαν από την kraft μέθοδο και δεν επεξεργάστηκαν με διήθηση [21].

3.3.1 Ίνες Άνθρακα από Μίγματα και Χημικά Τροποποιημένη Λιγνίνη

Η ανάμιξη λιγνίνης με άλλα εμπορικά πολυμερή, μελετήθηκε κυρίως από τους Kubo και Kadla [11, 25, 26], οι οποίοι πρότειναν τη χρήση οξειδίου του πολυαιθυλενίου (PEO)[24] ως πλαστικοποιητή για την Kraft hardwood λιγνίνη, η οποία διαθέτει υψηλή θερμοκρασία χαλάρωσης, με την προσθήκη 3-5 wt % PEO να θεωρήθηκε η καλύτερη, καθώς ευνοούσε την ινοποίηση τήγματος και βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες. Δοκιμάστηκαν από τους ίδιους και μίγματα με πολυπροπυλένιο (PP) αλλά χωρίς καμία ουσιαστική βελτίωση. Τα μίγματα με PP βελτιώθηκαν με την χρήση τροποποιημένης λιγνίνης από τους Zhong και Dai [23], οι οποίοι εξέτασαν την αλκυλίωση της λιγνίνης πριν την ανάμειξη για να μειώσουν την δραστηριότητα ορισμένων μονάδων και κυρίως των υδροξυλίων που ευθύνονται για τον υψηλό βαθμό συσχέτισης μεταξύ των μορίων της λιγνίνης.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας(4) με τα σημαντικότερα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από τις παραπάνω μελέτες. Αναφέρεται η σύνθεση των ινών που παρήχθησαν, όπως και βασικές μηχανικές ιδιότητες.

Πίνακας 4: Ιδιότητες Ινών Άνθρακα από Λιγνίνη, που έχουν παραχθεί ως σήμερα

Σύνθεση Ίνας Άνθρακα	Επιμήκυνση (%)	Tensile strength (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Πηγή
HWKL	1.12	422	40	[11]
Λιγνίνη Alcell	1.00	388	40	[11]
Kagocarbon	1.00	250	27	[24]
Λιγνίνη Steam Explosion	1.63	660	40.7	[10]
HWL επεξεργασμένη με ακετικό οξύ	1.03	155	15.2	[13]
SKL ακετυλιωμένη με οξικό ανυδρίτη	-	104	52	[30]
Λιγνίνη – PEO (97-3)	0.92	448	51	[25]
Λιγνίνη – PEO (95-5)	1.06	396	38	[25]
Λιγνίνη- PET (75-25)	0.77	511	66.3	[26]
Λιγνίνη- PP(75-25)	0.50	113	22.8	[26]
Pitch	-	780-980	39-49	[27]
PAN	-	2700-7100	290-590	[27]

Ανακεφαλαιώνοντας , γίνεται σαφές ότι το σχέδιο της κατασκευής ινών άνθρακα από λιγνίνη δεν αποτελεί ένα μονοδιάστατο πρόβλημα, αλλά υπεισέρχονται σε αυτό πολλοί και σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν κάθε στάδιο της διαδικασίας. Τα βασικότερα μειονεκτήματα είναι:

- Η εύρεση της κατάλληλης μεθόδου απομόνωσης για την επίτευξη λιγνίνης υψηλής καθαρότητας
- Ο περιορισμός της κατανομής μοριακού βάρους στο πολύπλοκο πολυμερές, έτσι ώστε να διευκολύνεται η διαδικασία ινοποίησης τήγματος
- Η μείωση της δραστηριότητας των χαρακτηριστικών ομάδων του μορίου (υδροξυλίων και φαινολικές ομάδες), μέσω κατάλληλης χημικής τροποποίησης.

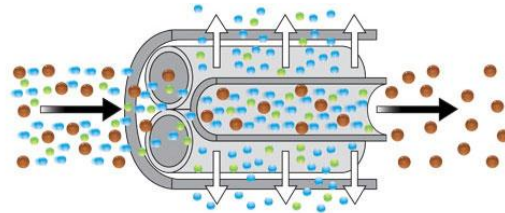
3.4 Περιορισμός Κατανομής Μοριακού Βάρους- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)

Η κατανομή του μοριακού βάρους, όπως έχει επισημανθεί και εξεταστεί από την Brodin, παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη μετατροπή της λιγνίνης σε ίνα άνθρακα, καθώς επηρεάζει τη συμπεριφορά του υλικού κατά την θερμική επεξεργασία και την ινοποίηση. Εξαιτίας των διαφορετικών χημικών συνθέσεων, χημικών δομών, του βαθμού διακλάδωσης, και τυχόν ιδιοτήτων διαφορετικών λιγνινών, είναι σχεδόν αδύνατη η σύγκριση διαφόρων λιγνινών αλλά και η μέτρηση της κατανομής των κατανομών μοριακού βάρους, ακόμη και με την ανάλυση SEC (Size Exclusion Chromatography). Στη βιβλιογραφία η κατανομή αυτή αναφέρεται κυρίως στη διαφορά μεταξύ του σημείου χαλάρωσης T_s και της θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Μεγαλύτερη διαφορά στις δύο θερμοκρασίες υποδηλώνει μεγάλη πολυδιασπορά, αρά και περισσότερες δυσκολίες στο στάδιο της ινοποίησης.

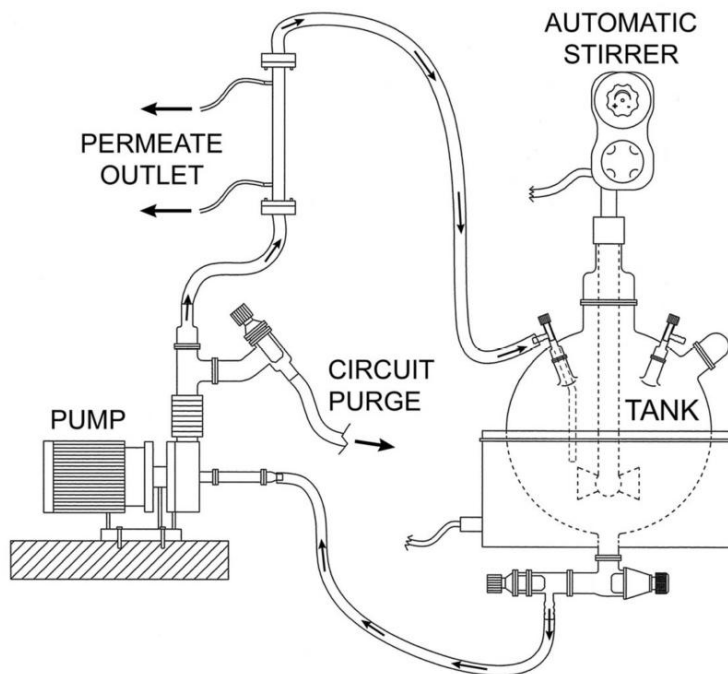
Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα από ερευνητές όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μέθοδος της υπερδιήθησης, σε διαλύματα λιγνίνης πριν πραγματοποιηθεί η απομόνωσή της με καθίζηση.

Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ουσιών με μεγέθη από 0,005 μm έως 0,2 μm και διαχωρίζει με επιτυχία αιωρούμενα στερεά, ιούς και κολλοειδή. Το σημείο αποκοπής στις μεμβράνες υπερδιήθησης χαρακτηρίζεται από το μοριακό βάρος των διαλυτών ενώσεων και κυμαίνεται από 2-500 kDa [28]. Σε αρκετές περιπτώσεις, η υπερδιήθηση εφαρμόζεται για το διαχωρισμό διαλυτών μακρομοριακών ενώσεων, καθώς το σύστημα έχει τη δυνατότητα αφαίρεσης διαλυτών οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι η κατακράτηση ουσιών από τις μεμβράνες δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος των πόρων, αλλά και από άλλους παράγοντες όπως το σχήμα των ουσιών και το βαθμό της έμφραξης της μεμβράνης [28]. Ιδιαίτερα ο βαθμός έμφραξης είναι καθοριστικό στοιχείο καθώς η συσσώρευση σωματιδίων μειώνει το σημείο αποκοπής. Η υπερδιήθηση έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται νερά που χαρακτηρίζονται από υψηλή θολότητα και με υψηλές παροχές, επομένως είναι κατάλληλη για εφαρμογή σε συστήματα που χαρακτηρίζονται από υψηλές

συγκεντρώσεις στερεών και λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας, συνεπάγεται και μικρότερο λειτουργικό κόστος, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες μεμβρανών [29].



Εικόνα 3.3 : Λειτουργία Μεμβράνης Υπερδιήθησης



Εικόνα 3.4: Εργαστηριακή Διάταξη Υπερδιήθησης

Με την διαδικασία της υπερδιήθησης εκτός από το περιορισμό της κατανομής του μοριακού βάρους, επιτυγχάνεται και η αφαίρεση ανεπιθύμητων ουσιών που πολλές φορές προκύπτουν ως παραπροϊόντα από την μέθοδο απομόνωσης. Συνεπώς, η λινίνη διαχωρίζεται σε κλάσματα αναλόγα με το μοριακό βάρος αλλά και υψηλότερης ποιότητας. Αποτέλεσμα της επεξεργασίας αυτής είναι η επίτευξη καλύτερων συνθηκών για ινοποίηση. Συγκεκριμένα, αναφέρεται η εύρεση σημείου χαλάρωσης T_s και σε λινίνη τύπου softwood, η οποία γενικά θεωρείται να έχει μία αρκετά ευρεία κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλο βαθμό διακλάδωσης που δεν επέτρεπαν τη μέτρηση θερμοκρασία χαλάρωσης.

3.5 Χημική Τροποποίηση

3.5.1 Γενικά

Χημική τροποποίηση (chemical modification) του ξύλου ονομάζουμε τη χημική εκείνη αντίδραση (αντίδραση αντικατάστασης ή συμπολυμερισμού), η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ των δραστικών ομάδων (υδροξύλια, καρβοξύλια, καρβονύλια, κ.ά.) των πολυμερών ενώσεων του ξύλου (κυτταρίνης, ημικυτταρινών, λιγνίνης) και ενός χημικού αντιδραστηρίου με ή χωρίς την παρουσία καταλυτών [31]. Με τη χημική τροποποίηση σχηματίζονται αμοιβαίοι (κοινοί) δεσμοί μεταξύ του ξύλου και του αντιδραστηρίου. Η χημική τροποποίηση μεταβάλλει σημαντικά τόσο τις ιδιότητες, όσο και το χημικό χαρακτήρα του ξύλου. Γενικά, οι αντιδράσεις χημικής τροποποίησης αποτελούν σημαντικό αντικείμενο έρευνας της χημείας του ξύλου ειδικά δε οι αντιδράσεις αντικατάστασης των υδροξυλίων των πολυμερών του ξύλου, διότι τα υδροξύλια (-OH) αποτελούν ουσιαστικά τις πιο δραστικές του ομάδες. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις χημικής τροποποίησης του ξύλου πρέπει να πληρούν κάποιες συγκεκριμένες προϋποθέσεις, δηλαδή :

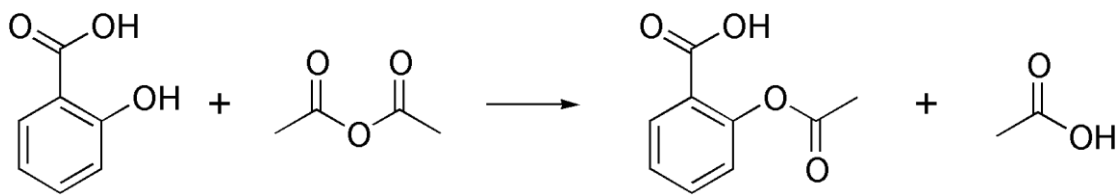
- α) Να είναι ικανά να διογκώσουν το ξύλο τόσο, ώστε να είναι εύκολη η διαπερατότητά τους μέσα σε αυτό (κυρίως για τις αντιδράσεις χημικής τροποποίησης του κυτταρικού τοιχώματος).
- β) Να είναι ικανά να αντιδράσουν εύκολα και γρήγορα με τα υδροξύλια ή τις άλλες δραστικές ομάδες του ξύλου σ' ένα ουδέτερο ή μερικώς αλκαλικό περιβάλλον
- γ) Να μπορούν να σχηματίσουν σταθερούς αμοιβαίους δεσμούς με τις δραστικές ομάδες του ξύλου χωρίς την ταυτόχρονη παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.
- δ) Να μην είναι τοξικές ή περιβαλλοντικά επικίνδυνες ουσίες.
- ε) Το ξύλο θα πρέπει μετά τη χημική τροποποίησή του να διατηρήσει τις αρχικές επιθυμητές ιδιότητές του και ταυτόχρονα να βελτιώσει εκείνες που πριν την τροποποίησή του ήταν ανεπιθύμητες και αρνητικές [31].

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα απομονωμένο συστατικό του ξύλου ως πρώτη ύλη, όπως στην παρούσα εργασία η λιγνίνη, η διογκωση δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα, αλλά κυρίως εξετάζεται η δημιουργία σταθερών δεσμών που βελτιώνει τις αρχικές ιδιότητες, χωρίς την παραγωγή άλλων τοξικών ουσιών.

Σκοπός της χημικής τροποποίησης είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ουσιών και συγκεκριμένα της λιγνίνης, αλλά και η αύξηση της πρόσφυσης και συμβατότητας της λιγνίνης με άλλα πολυμερή, που θα βοηθήσουν στην ισοποίηση, με την μείωση της δραστικότητας των χαρακτηριστικών ομάδων και την αύξηση της υδροφοβικότητας.

3.5.2 Ακετυλίωση

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αντίδραση των υδροξυλίων (-OH) των πρώτων υλών με ακετυλικές ομάδες (CH₃CO-), όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 3.5: Αντίδραση Ακετυλίωσης

Η ακετυλίωση του ξύλου είναι χημική αντίδραση μονής θέσεως (single site reaction) γεγονός που σημαίνει ότι κάθε ακετύλιο αντιδρά με μία υδροξυλική μονάδα χωρίς πολυμερισμό. Αυτό σημαίνει ότι σχεδόν όλη η αύξηση βάρους λόγω της προσθήκης ακετυλικών ομάδων μπορεί να μετατραπεί σε αντίστοιχες μονάδες υδροξυλίων που έχουν μπλοκαριστεί από τις ακετυλικές μονάδες. Το παραπάνω είναι ένα χαρακτηριστικό, το οποίο δεν ισχύει γενικά για αντιδράσεις που δίνουν ως τελικά προϊόντα πολυμερείς ενώσεις.

Οι ομάδες των ακετυλίων δεσμεύουν τις υδροξυλικές ομάδες, καταλαμβάνουν τους ενδιαμέσους χώρους εντός των μικροϊνιδίων και έτσι μειώνουν σημαντικά την υγροσκοπικότητα του ξύλου (μείωση ρίκνωσης και διόγκωσης). Ξύλο πεύκης με βαθμό ακετυλίωσης 20-25% (δηλαδή αύξηση βάρους του ξύλου 20-25% μετά την ακετυλίωση) παρουσίασε μία σημαντική μείωση (70%) στη διόγκωση [32]. Οι μηχανικές ιδιότητες του ξύλου, γενικά, βελτιώνονται μετά την ακετυλίωση. Η αντοχή σε θλίψη και κάμψη, καθώς και η σκληρότητα του ξύλου βελτιώνονται σε κάποιο ικανοποιητικό βαθμό. Η αντοχή σε κρούση και η ακαμψία του ξύλου παραμένουν αμετάβλητες.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση της εστεροποίησης είναι το οξικό οξύ, και κυρίως οι ανυδρίτες και τα χλωρίδια αυτού. Στην περίπτωση στερεών πρώτων υλών, λαμβάνει χώρα συνήθως ετερογενής αντίδραση και για το λόγο αυτοί η εστεροποίηση και των τριών υδροξυλίων είναι εξαιρετικά δύσκολο να επιτευχθεί.

Η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως παρουσία διαλυτή και καταλυτή. Ως διαλυτές χρησιμοποιούνται κυρίως το βενζόλιο και το οξικό οξύ, ενώ ως καταλυτές το θειικό οξύ, η πυριδίνη, το οξικό νάτριο και κάλιο, ακτίνες- γ κ.α. [31]. Η χρήση τόσο διαλυτών όσο και καταλυτών προσδίδει μία σειρά μειονεκτημάτων στη μέθοδο καθώς όπως είναι γνωστό ισχυρά ανόργανα οξέα ή άλατα οξέων μπορούν να προκαλέσουν την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών καταστρέφοντας μ' αυτό τον τρόπο την δομή τους. Επιπλέον, η πυριδίνη και το βενζόλιο είναι ευρέως γνωστά τοξικά αντιδραστήρια με χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή και επιπλέον η απομάκρυνσή τους μετά το πείρας της αντίδρασης είναι εξαιρετικά δύσκολη.

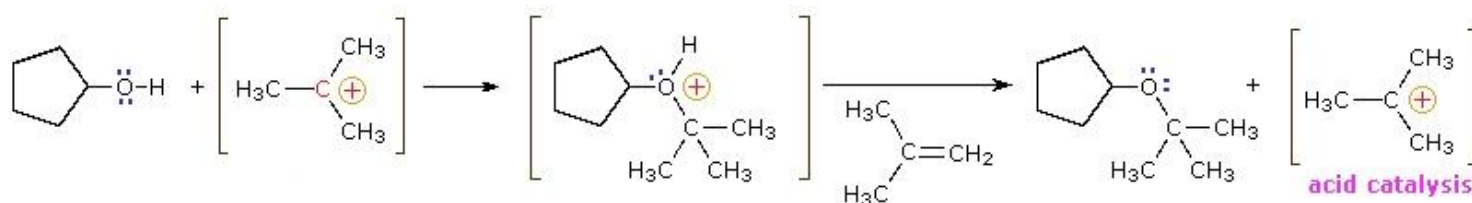
Συμπερασματικά, οι περισσότερες ιδιότητες του ξύλου επηρεάζονται μετά την αντίδραση ακετυλίωσης. Οι σπουδαιότεροι, όμως, παράγοντες που επηρεάζουν την όλη αντίδραση είναι η θερμοκρασία, ο συνολικός χρόνος αντίδρασης, καθώς και το είδος και η ποσότητα του καταλύτη σε συνδυασμό με τη μέθοδο και το βαθμό ακετυλίωσης [31,32]. Η περιεχομένη υγρασία του ξύλου είναι ένας επιπλέον παράγοντας. Συνήθως, η πλέον κατάλληλη περιεχομένη υγρασία ξύλου για αντιδράσεις ακετυλίωσης είναι μεταξύ 2-5%.

3.5.3 Αλκυλίωση

Οι αντιδράσεις αλκυλίωσης αναφέρονται στην αντίδραση Friedel–Crafts με την οποία περιγράφεται μια αντίδραση της οργανικής χημείας που αναπτύχθηκε από τους Charles Friedel και James Crafts το 1877 και με την οποία επιτυγχάνεται η αντικατάσταση ενός υδρογόνου αρωματικού δακτυλίου από μια αλκυλομάδα -R (αλκυλίωση) ή από μια ακυλομάδα -COR (ακυλίωση). Και οι δύο μορφές ανήκουν στην κατηγορία αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης [33].

Η φαινόλη είναι πολύ δραστική, όσον αφορά στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, λόγω αυξημένης ηλεκτρονικής πυκνότητας οφειλόμενης στην ύπαρξη του ατόμου οξυγόνου στον αρωματικό δακτύλιο. Τόσο το -OH, όσο ακόμη περισσότερο το -O- είναι ισχυροί ενεργοποιητές με ο- και π- προσανατολισμό.

Στο μόριο της λιγνίνης συνήθως πραγματοποιείται αλκυλίωση στο φαινολικό υδροξύλιο μέσω της αντίδρασης: [34]



Εικόνα 3.6: Αντίδραση Αλκυλίωσης

Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι η σημαντικότερη για να εισαχθούν αλκυλομάδες σε αρωματικούς πυρήνες. Ιδιαίτερα για την αλκυλίωση του μορίου της λιγνίνης και για την εφαρμογή της ως πρώτη ύλη ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται αλκυλαλογονίδια μεγάλου μοριακού βάρους, έτσι ώστε να επιτευχθεί όχι μόνο η μείωση της αλληλεπίδρασης των ομάδων OH- στο μόριο, αλλά και να δημιουργεί μία περισσότερο γραμμική δομή με μεγάλο μοριακό βάρος που θα βελτιώσει την ινοποίηση μέσω τήγματος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

[1]

<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>

[2] U.S. Environmental Protection Agency. Light duty automotive technology and fuel economy trends: 1975 through 2005. EPA Executive Summary 2005, EPA420-S-05-0001.

[3] Warren, C. D.; Paulauskas, F. L.; Baker, F. S.; Eberle, C. C.; Naskar, A. SAMPE J. 2009, 45, 24

[5] Baker, Darren a., and Timothy G. Rials. "Recent Advances in Low-Cost Carbon Fiber Manufacture from Lignin." *Journal of Applied Polymer Science* 130.2 (2013): 713–728. Web. 22 Jan. 2014.

[6] Baker, F. S.; Baker, D. A.; Gallego, N. C. Carbon fiber from lignin. *Proceeding, Carbon 2010, Clemson, SC, July 11–16, 2010.*

[7] Luo, J. (2010). *Lignin Based Carbon Fiber*, 161.

[8] Johnson, D. J.; Tomizuka, I.; Watanabe, O. «The fine structure of lignin-based carbon fibres», *Carbon* 1974, 13, 321.

[9] Sudo, K.; Shimizu, K. A new carbon fiber from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 44(1), 127-134.

[10] Sudo, K.; Shimizu, K.; Nakashima, N.; Yokoyama, A. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48(8), 1485-1491

[11] Kadla JF, Kubo S, Gilbert RD, Venditti RA, Compere A, Griffith W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 2002;40(15):2913–20.

[12] S. Kubo, Y. Uraki, and Y. Sano, "Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1119–1124, 1998.

[13] Uraki Y, Kubo S, Nigo N, Sano Y, Sasaya T. Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping. *Holzforschung* 1995;49:343–50.

[14] J. L. Braun, K. M. Holtman, and J. F. Kadla, "Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 2, pp. 385–394, 2005.

[15] Baker, D. A.; Baker, F. S.; Gallego, N. C. Extended abstract in *Book of Abstracts of The Fiber Society 2009 Fall Conference*, University of Georgia, Athens, GA, USA,

October 27–30, 2009. Available at:
<http://www.thefibersociety.org/ConferenceInformation/PastConferences/tabid/104/Default.aspx>

- [16] Baker DA, Gallego NC, Baker FS. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber. *J Appl Polym Sci* 2012;124:227–34
- [17] Baker, D. A.; Harper, D. P.; Bozell, J. J. Extended abstract in Book of Abstracts of The Fiber Society 2011 Fall Conference, Charleston, SC, USA, October, 2011. Available at:
<http://www.thefibersociety.org/ConferenceInformation/PastConferences/tabid/104/Default.aspx>
- [18] Baker, D. A.; Gallego, N. C.; Baker, F. S. Extended abstract in Book of Abstracts of The Fiber Society 2008 Fall Conference, Industrial Materials Institute, Montreal, Canada, October 1–3, 2008. Available at:
<http://www.thefibersociety.org/ConferenceInformation/PastConferences/tabid/104/Default.aspx>
- [19] <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/Chemical-Pulping-and-bleaching/Biorefinery-products/Biorefinery-separation-processes/LignoBoost/>
- [20] Norberg, I. (2012), Doctoral Thesis, "Carbon Fibres From Kraft Lignin", KTH School of Chemical Science and Engineering, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology
- [21] Nordström, Y. (2012), Doctoral Thesis, "Development of softwood kraft lignin based carbon fibers", Division of Material Science, Department of Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology
- [22] Norberg I, Nordström Y, Drougge R, Gellerstedt G, Sjöholm E. A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. *J Appl Polym Sci* 2013;128:3824–30.
- [23] Zhong, M., Dai, H., Yao, H., & Dai, D. (n.d.). Strong , flexible high-lignin polypropylene blends, 12, 2–4.
- [24] Brodin, Ida. C **HEMICAL PROPERTIES AND THERMAL BEHAVIOUR OF KRAFT LIGNINS**. N.p., 2009. Print.
- [25] Kubo S and Kadla J F. (2005). Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding. *J. Appl. Pol. Sci.*, 98 (3):1437-1444.
- [26] Kadla J F and Kubo S. (2005). Lignin-based carbon fibers: effect of synthetic polymer blending on fiber properties. *J. Pol. Env.*, 13 (2):97-105.

- [27] Bahl O P, Shen Z, Lavin J G and Ross R A. (1998). Manufacture of carbon fibers. In Carbon Fibers Ed(s). Donnet J-B, Wang T K, Peng J C M and Reboulliat S, Marcel Dekker, New York, pp. 1-83.
- [28] Baker, R.W. (2000) Membrane Technology and Applications, McGraw-Hill, New York
- [29] Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt, N (2003) Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 216, pp. 55-65
- [30] Zhang, Meng, and Amod a. Ogale. "Carbon Fibers from Dry-Spinning of Acetylated Softwood Kraft Lignin." *Carbon* 69 (2014): 626–629. Web. 21 Feb. 2014.
- [31] ROWELL R. M. (1991). Chemical Modification of Wood. In: "Wood & Cellulosic Chemistry". Eds. Hon David, et al. Marcel Dekker Inc. Chap. 15 : 703-756. New York, USA.
- [32] Τσέρκη Β.Θ., Διδακτορική Διατριβή: "ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΝΕΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ", Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2004
- [33] March Jerry; (1985). Advanced Organic Chemistry reactions, mechanisms and structure (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons, inc.
- [34] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/alcohol1.htm>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μέθοδοι Ενόργανης Ανάλυσης
Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών

4.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR)

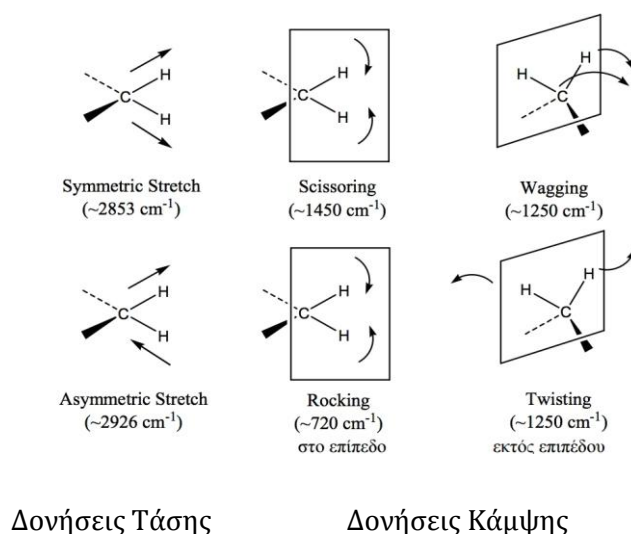
Η βασική αρχή της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι η ολική ή μερική απορρόφηση ορισμένων συχνοτήτων του φωτός, όταν αυτό διέλθει μέσω ενός δείγματος. Συνεπώς, μετρώντας τις επί τοις εκατό (%) μεταβολές στο υπέρυθρο φως που εξέρχεται από το δείγμα σαν συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας, λαμβάνεται αυτό που καλείται φάσμα απορρόφησης. Η απορροφούμενη ακτινοβολία αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για δονήσεις των ατόμων που συνιστούν το μόριο. Άρα, κάθε διαφορετικό μόριο δίνει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης, το οποίο μπορεί να παρομοιαστεί με το δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία που απορροφάται από ένα μόριο σε συχνότητες μικρότερες των 100 cm^{-1} , μετατρέπεται σε ενέργεια μοριακής περιστροφής δεσμών (energy of molecular rotation). Αντίστοιχα η υπέρυθρη ακτινοβολία που απορροφάται από ένα μόριο μεταξύ $10000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ μετατρέπεται σε ενέργεια μοριακής δόνησης δεσμών (energy of molecular vibration).

Η συχνότητα ή το μήκος κύματος μιας απορρόφησης εξαρτώνται από τις σχετικές μάζες των ατόμων, τις σταθερές ισχύος δεσμών και τη γεωμετρία των ατόμων. Οι διάφορες θέσεις στο φάσμα IR χαρακτηρίζονται ως μονάδες μήκους κύματος, η μονάδα των οποίων είναι το cm^{-1} .

Υπάρχουν δύο τύποι μοριακών δονήσεων: η δόνηση τάσης και δόνηση κάμψης. Η δόνηση τάσης περιλαμβάνει τη ρυθμική κίνηση κατά μήκος του άξονα του δεσμού, έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ των ατόμων να αυξάνεται ή να μειώνεται υπό μορφή ταλάντωσης. Κατά τη δόνηση κάμψης παρατηρείται είτε μεταβολή στη γωνία δύο δεσμών με κοινό άτομο, είτε μετακίνηση μιας ομάδας ατόμων ως προς το υπόλοιπο του μορίου υπό την προϋπόθεση ότι τα άτομα της εν κινήσει ομάδας μένουν ακίνητα το ένα ως προς το άλλο.

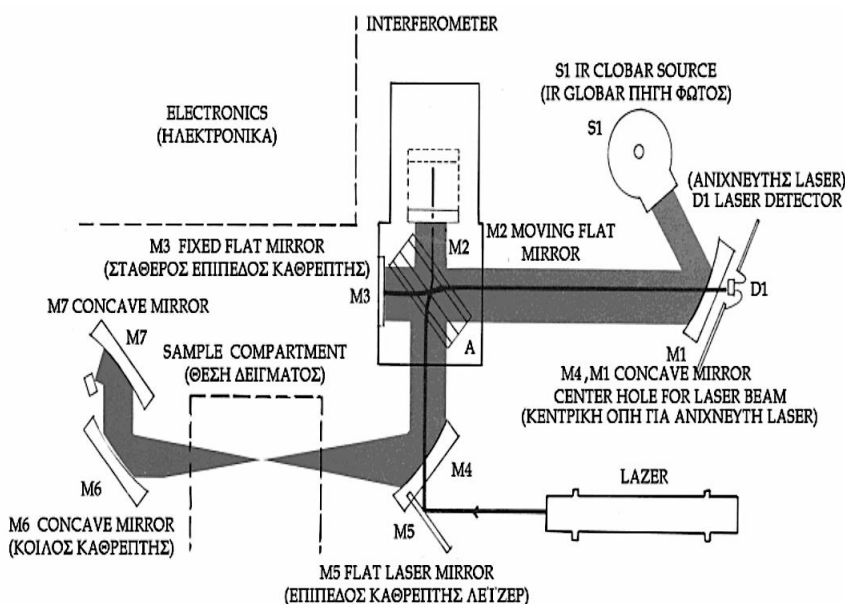
Οι δύο τύποι μοριακών δονήσεων μπορούν να χωριστούν και σε επιμέρους είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), τα οποία περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα. [1]



Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερέυθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερέυθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Στη φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα, αποτελεί το βασικό τμήμα της τεχνικής. Σύμφωνα με την αρχή των συμβολόμετρων Michelson, η ακτινοβολία αρχικά καταφθάνει σε κατανεμητή ακτινοβολίας και οι δύο επιμέρους ακτίνες συμβάλλουν μετά την ανάκλαση τους σε κάτοπτρο. Η ένταση της ακτινοβολίας μετράται συναρτήσει της μετατόπισης του κατόπτρου. Τα λαμβανόμενα συμβολογραφήματα (interferogram) δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συνολική απορρόφηση της ακτινοβολίας του δείγματος ανά μήκος κύματος και ένταση ως άθροισμα Fourier όλων των φασματικών γραμμών.

Κατά τη μέθοδο της αποσβενόμενης ολικής ανακλαστικότητας (Attenuated total reflectance), το δείγμα βρίσκεται σε επαφή με κρύσταλλο ψηλού δείκτη διάθλασης ο οποίος είναι διαπερατός από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Η προσπίπτουσα δέσμη κινείται εντός του κρυστάλλου και έρχεται σε επαφή με το δείγμα στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος. Απαραίτητη προϋπόθεση στη συγκεκριμένη τεχνική είναι η καλή επαφή κρυστάλλου-δείγματος, η οποία εξασφαλίζεται συνήθως με εφαρμογή πίεσης.

Η διάταξη του μηχανισμού στο φασματόμετρο για τη διεργασία Fourier είναι η παρακάτω:



Εικόνα 4.1 : Διάταξη φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier

Το συμβολόμετρο (interferometer) είναι μια πλάκα κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την IR ακτινοβολία, και κατεργασμένη με τέτοιο

τρόπο ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και στέλνει το ένα στον καθρέπτη M1 και το άλλο μισό στον M2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέπτες και γυρνούν στην πλάκα- διαχωριστή (plate-beam splitter) της δέσμης φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μία δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή [2].

4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Κατά τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή της μάζας μιας ουσίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης της. Με την θερμοσταθμική ανάλυση μπορούν να παρατηρηθούν ποσοτικά φαινόμενα όπως η εξάτμιση, η εξάχνωση, η διάσπαση, η οξείδωση και η εκρόφιση αερίων. Η διάταξη αποτελείται από ένα ζυγό ακριβείας, ένα φούρνο και ένα σύστημα καταγραφής της μάζας του δείγματος έναντι του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ταχύτητα θέρμανσης είναι 5-20 °C/min. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται συνήθως θερμοηλεκτρικά ζεύγη, θερμομέτρα αντίστασης ή οπτικά πυρόμετρα. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η μέτρηση της θερμοκρασίας μ' ένα θερμοηλεκτρικό ζεύγος, το οποίο είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στο εξεταζόμενο δείγμα.

Η θερμοσταθμική καμπύλη (TG) δίνει την εξάρτηση της μεταβολής της μάζας (Δm) του δείγματος από τη θερμοκρασία (T) ή το χρόνο (t). Η παράγωγος θερμοσταθμική καμπύλη (DTG) εκφράζει τη μεταβολή της μάζας με το χρόνο (dm/dt) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Οι καμπύλες των DTG χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διακριτότητα σε σχέση με εκείνες των TG σε διαδοχικές κυρίως αντιδράσεις. Επιπλέον εμφανίζονται σ' αυτές πιο ευδιάκριτα διάφορες δευτερεύουσες μεταβολές στην κλίση, που συνεπάγεται αλλαγή του ρυθμού της αντίδρασης και επιπλέον η αρχική και τελική θερμοκρασία της μεταβολής. Αντιθέτως, οι καμπύλες TG δίνουν περισσότερες πληροφορίες που συνδέονται με μεταβολές μάζας [3].

4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

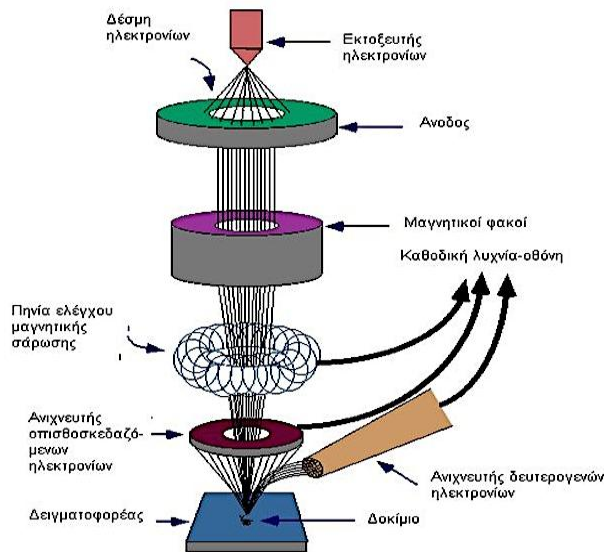
Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μελετάται η επιφάνεια στερεού σώματος, ενώ επίσης υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας που παρατηρείται. Αυτό επιτυγχάνεται με το βασικό "οπτικό" στοιχείο που περιλαμβάνει την πηγή των ηλεκτρονίων και το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του παρατηρούμενου δείγματος με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης πηνίων

σάρωσης. Από την αντίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα ενός δοκιμίου, εκπέμπονται διάφορα είδη ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η ενέργειά τους μερικώς μεταφέρεται στα άτομα προκαλώντας διέγερση και μετάπτωση ηλεκτρονίων από τα ενεργειακά τους επίπεδα. Οι διάφοροι τύποι κυμάτων που προκύπτουν οφείλονται στην ελαστική και ανελαστική σκέδαση που υφίστανται τα ηλεκτρόνια της δέσμης από τα άτομα της ύλης. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αν αυτή η αλληλεπίδραση συμβεί κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, μέχρι βάθους 10 nm, παρατηρείται εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων από την επιφάνεια της πρόσπτωσης. Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να συμβεί και στα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης που σκεδάστηκαν ανελαστικά και περιπλανώνται μέσα στο δείγμα αλλά κοντά στην επιφάνεια του. Όταν η ενέργεια είναι πολύ μεγάλη, είναι δυνατόν να διαφύγουν και να εκπεμφθούν πάνω από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συνθέτει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, συλλέγοντας τα δευτερεύοντα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η συλλογή των ηλεκτρονίων γίνεται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος είναι τοποθετημένος κοντά στο δείγμα. Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενισχύεται από κατάλληλο σύστημα και διαβιβάζεται στην είσοδο καθοδικού σωλήνα. Η δέσμη σαρώνει την οθόνη και σχηματίζει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.

Η τάση λειτουργίας ενός μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2-40 kV και η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος είναι από 5 nm έως 2 μm .

Με τον εφοδιασμό ενός κατάλληλου ανιχνευτή ακτίνων-X, παρέχεται η δυνατότητα της στοιχειακής ανάλυσης του παρατηρούμενου δείγματος. Η παρατήρηση με το μικροσκόπιο μιας πολύ μικρής περιοχής του δείγματος και η ταυτόχρονη ανάλυση της ονομάζεται μικροανάλυση. Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπέσει στο δείγμα, ο χώρος μέσα στον οποίο δημιουργούνται ακτίνες-X ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Οι ακτίνες-X που παράγονται είναι είτε χαμηλής ενέργειας, οι οποίες απορροφούνται από το υλικό, είτε υψηλής ενέργειας, οι οποίες συλλέγονται για την ανάλυση. Ο όγκος αλληλεπίδρασης είναι της τάξης του 1 μm . Οι ακτίνες-X που συλλέγονται από τον ανιχνευτή είναι δεδομένης ενέργειας, χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχονται, οπότε μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων, λαμβάνεται το διάγραμμα έντασης-ενέργειας που αντιστοιχεί στο φάσμα της ακτινοβολίας-X.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η τυπική οργανολογία για ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Εικόνα 4.2: Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Το φάσμα αποτελείται από περιοχές έντονων κορυφών, οι οποίες αντιστοιχούν σε ενεργειακές γραμμές, χαρακτηριστικές κάθε στοιχείου. Για τη λήψη του φάσματος αυτού, χρησιμοποιείται ο φασματογράφος ανάλυσης ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ. Το πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στη δυνατότητα ταυτόχρονης συλλογής των ακτίνων-Χ όλου του ενεργειακού φάσματος, και επομένως όλων των στοιχείων, πλην των πολύ ελαφρών [4].

4.4 Χρωματογραφία Διέλευσης Μέσω Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC)

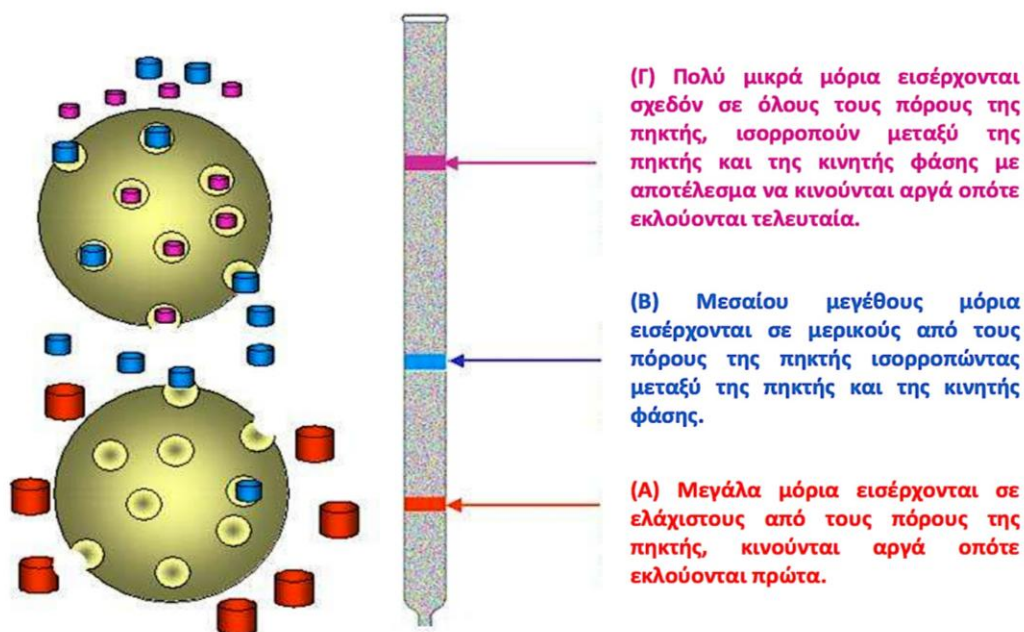
Η πιο διαδεδομένη και χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον καθορισμό του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών είναι η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC). Συχνά συναντάται και ως Χρωματογραφία Διέλευσης μέσω Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) στην περίπτωση όπου τα μακρομόρια είναι λιπόφιλα και χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες και υδρόφοβα υλικά πλήρωσης της χρωματογραφικής στήλης ή και ως Χρωματογραφία Διήθησης με Πηκτή (Gel Filtration Chromatography, GFC) όταν τα μακρομόρια είναι υδρόφιλα και βασίζεται σε υδατικούς διαλύτες και υδρόφιλα υλικά πλήρωσης. Ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια της Υγρής Χρωματογραφίας (Liquid Chromatography, LC) και είναι μια από τις πιο χρήσιμες αναλυτικές μεθόδους στη βιομηχανία των πλαστικών. Στην παρούσα εργασία η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Χρωματογραφία Διαπιδύσεως μέσω Πηκτής και για λόγους συντομίας θα αναφέρεται από εδώ και στο εξής ως GPC.

Με τη GPC τα μακρομόρια διαχωρίζονται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, δηλαδή σύμφωνα με την έκταση που καταλαμβάνει το μόριο τους μέσα στο συγκεκριμένο διαλύτη, ο οποίος αποτελεί και την κινητή φάση. Παρουσιάζοντας τη διαδικασία

συνοπτικά, ένα πολυμερικό διάλυμα αφήνεται να εκλουστεί μέσα από μια στήλη, η οποία έχει πληρωθεί με στερεά σωματίδια πυριτίας ή πολυμερούς πολύ μικρής διαμέτρου (~10μm). Τα σωματίδια αυτά περιέχουν ένα δίκτυο ομοιόμορφων πόρων, μέσα από τους οποίους μπορούν να διαχέονται τα μόρια του διαλύτη και των διαλυμένων σωματιδίων. Όσο βρίσκονται στους πόρους, τα μόρια είναι πρακτικώς παγιδευμένα και απομακρύνονται με το ρεύμα ροής της κινητής φάσης. Ο μέσος χρόνος παραμονής στους πόρους εξαρτάται από το πραγματικό μέγεθος των μορίων του μακρομορίου που αναλύεται.

Μόρια τα οποία είναι μεγαλύτερα από το μέσο μέγεθος των πόρων του υλικού πλήρωσης, αποβάλλονται και δεν υφίστανται καμιά κατακράτηση. Τα μόρια αυτά εκλούνται πρώτα από τη στήλη. Μόρια με διάμετρο σημαντικά μικρότερη από τους πόρους μπορούν να διεισδύσουν ή να εμπλακούν στο λαβυρινθώδες περιβάλλον τους και έτσι παγιδεύονται για μεγαλύτερο χρόνο. Τα μόρια αυτά εκλούνται τελευταία από τη στήλη. Μεταξύ αυτών των δύο περιπτώσεων υπάρχουν μόρια ενδιάμεσου μεγέθους, των οποίων ο μέσος όρος διείσδυσης στους πόρους του υλικού πλήρωσης της στήλης εξαρτάται από τη διάμετρό τους. [5]

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται σχηματικά η διέλευση των μορίων από τη στήλη, ανάλογα το μέγεθός τους.



Εικόνα 4.3: Διέλευση μορίων από χρωματογραφική στήλη

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

1. Μαρία Όξενκιουν- Πετροπούλου, “Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012, σελ.321- 350.
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ:
http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf
3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ:
http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_THERMAL.pdf
4. Μ.Κουή, Θ.Λυμπεροπούλου, «ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX))», Εργαστηριακές Ασκήσεις, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
5. Μοσχοπούλου Ε., Διατριβή Ειδίκευσης, «Μελέτη Μιγμάτων Αλειφατικών/ Αρωματικών Πολυεστέρων», Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2011

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σκοπός Εργασίας

5. Σκοπός Εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η χημική τροποποίηση της λιγνίνης με τελικό στόχο την μελέτη και την επίδραση των τροποποιήσεων στη δομή και στις ιδιότητες του μορίου της λιγνίνης. Μέσω των πειραματικών διεργασιών αυτών επιδιώκεται η τροποποίηση της λιγνίνης και κατά συνέπεια η βελτίωση των ιδιοτήτων της. Συγκεκριμένα, εξεταστήκαν ιδιότητες οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν στοιχεία για την αύξηση των πιθανοτήτων της επιτυχίας κατασκευής ινών άνθρακα από λιγνίνη ή από μίγματα λιγνίνης με άλλα πολυμερή.

Αρχικά, στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφηκε το μόριο της λιγνίνης και η προοπτική του υλικού αυτού ως υλικό κατασκευής ινών άνθρακα, για την καλύτερη κατανόηση του μορίου της λιγνίνης, των μηχανισμών και των λόγων για τους οποίους είναι απαραίτητη η τροποποίηση του μορίου προκειμένου να προσαρμοστεί στην παραγωγική διαδικασία των ανθρακονημμάτων. Έπειτα εξετάστηκαν οι εξής τροποποιήσεις :

- Εστεροποίηση με φθαλικό και μαλεϊκό ανυδρίτη
- Αλκυλίωση με βρωμοδωδεκάνιο και
- Όξινη επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ.

Οι τροποποιήσεις με ανυδρίτες συγκαταλέγονται στην ακετυλίωση της λιγνίνης, η τροποποίηση με βρωμοδωδεκάνιο στην αλκυλίωση και τέλος η όξινη κατεργασία εξετάστηκε για καθαρισμό ή/και τροποποίηση του μορίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των τελικών δειγμάτων με την χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τυχόν αλλαγές στη δομή της λιγνίνης και για ποιοτική επιβεβαίωση της επιτυχίας των τροποποιήσεων. Για τον χαρακτηρισμό της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών που παρήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Τέλος, τα δείγματα των ειδών λιγνίνης εξετάστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC), για τον ποιοτικό προσδιορισμό της κατανομής μοριακού βάρους, η οποία όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος αποτελεί σημαντικό ρόλο, και για την εξερεύνηση της επίδρασης των τροποποιήσεων σε αυτή. Τέλος, δείγματα των τροποποιήσεων χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά με χρήση μικροσκοπίου SEM, σε σύγκριση με την καθαρή λιγνίνη που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη.

Τελικός στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να αποτελέσει η μελέτη σημείο αναφοράς και έναυσμα για την περαιτέρω εξερεύνηση του πεδίου δημιουργίας ινών άνθρακα από τροποποιημένη λιγνίνη ή και μίγματα αυτής με άλλα εμπορικά πολυμερή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Πειραματικές Διεργασίες

6. Πειραματικές Διεργασίες

6.1 ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΑΝΥΔΡΙΤΕΣ

Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε είναι αρκετά δύσκολο να παράχθει ίνα από καθαρή λιγνίνη με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, εξαιτίας της περίπλοκης μορφής της, της τρισδιάστατης δομής της και τις ακαθαρσίες που εμπεριέχονται στο μόριο. Αυτός είναι και ο λόγος που η τροποποίηση αποσκοπεί στην καλύτερη ανάμιξη της λιγνίνης και στην αύξηση της συμβατότητάς της με άλλα πολυμερή που θα λειτουργούν σαν πλαστικοποιητές για τη δημιουργία ίνας.

Ένα συνηθισμένο εμπόδιο στην ανάμιξη της λιγνίνης με άλλα πολυμερή είναι ότι αυξάνοντας την αναλογία του μίγματος σε λιγνίνη, οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίζονται εξαιτίας της χαμηλής αναμιξιμότητας της πολικής λιγνίνης με συνήθως μη πολικές πολυμερικές μήτρες¹. Επιπλέον, η σταθερότητα των διαστάσεων του μορίου, καθώς επίσης και η βιολογική αποδόμηση των εν λόγω προϊόντων, έχει αποδοθεί στην παρουσία των ομάδων υδροξυλίου στη λιγνίνη². Αυτά τα ζητήματα εισάγουν προοπτικές για νέες εφαρμογές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί τροποποιημένη λιγνίνη, με νέες δραστικές ομάδες, σε μια μήτρα πολυμερούς, η οποία μπορεί να αυξήσει τη συμβατότητα και την αναμιξιμότητα. Οι ομάδες υδροξυλίων στο μόριο της λιγνίνης είναι άφθονες και αρκετά δραστικές. Η τροποποίηση των ομάδων αυτών μπορεί να έχει άμεσα αποτελέσματα στη διαλυτότητα της λιγνίνης στα διάφορα μέσα. Συνήθως, η αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας αναμένεται να μειώσει την πολικότητα της λιγνίνης και να βελτιώσει τη διαλυτότητά της σε μη πολικούς διαλύτες.³

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχει μελετηθεί ένας αρκετά μεγάλος αριθμός από αντιδραστήρια ικανά να σχηματίζουν σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς και να λειτουργούν ως υποκαταστάτες για τις αντιδραστικές ομάδες υδροξυλίου.

Οι κύριοι τύποι των δεσμών που σχηματίζονται με ίνες ξύλου είναι αιθέρας, ακετάλη ($R_2C(OR')_2$), και εστέρα. Ενώ χημικά που έχουν αποδειχθεί ότι αποδίδουν σταθερούς χημικούς δεσμούς περιλαμβάνουν αλκυλια ή χλωρίδια οξέος, ανυδρίτες, καρβοξυλικά οξέα, εποξειδία, ισοκυανικοί εστέρες, λακτόνες και νιτρίλια.

¹ Toriz, G., Denes, F., and Young, R. A. (2002). "Lignin-polypropylene composites Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene," *Polym. Composite*. 23, 806- 811.

² Alexy, P., Kosíková, B., and Podstránska, G. (2000). "The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties," *Polymer* 41, 4901-4908.

³ Pucciariello, R., Villani, V., and Bonini, C. (2004). "Physical properties of straw lignin- based polymer blends," *Polymer* 45, 4159-4169.

Μεταξύ των πολυάριθμων αντιδραστηρίων ερευνήθηκε και ο οξικός ανυδρίτης, ο οποίος έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά αντιδραστήρια⁴⁵. Ως ανυδρίτης με γραμμική αλυσίδα θεωρήθηκε ο πιο κατάλληλος, ωστόσο, η αντίδραση του με ομάδες υδροξυλίου καταλήγει σε οξικό οξύ ως παραπροϊόν, το οποίο δημιουργεί μια δυσάρεστη οσμή και προβλήματα διάβρωσης στο τελικό μίγμα. Σε αντίθεση, η εστεροποίηση με ένα κυκλικό ανυδρίτη προκαλεί άνοιγμα του δακτυλίου, αφήνοντας μία χαρακτηριστική ομάδα καρβοξυλικού οξέος ομοιολικά συνδεδεμένη με τη λιγνίνη. Δεδομένου ότι η αντιδραστικότητα των καρβοξυλικών ομάδων μειώνεται μετά το άνοιγμα του δακτυλίου, η διασταυρούμενη σύνδεση συμβαίνει σπάνια⁵.

Το γενικό πρόβλημα των αντιδράσεων στερεής φύσης είναι να επιτευχθεί επαρκής επαφή μεταξύ των ομάδων του αντιδραστηρίου και υδροξυλίου. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες για την πλήρη διείσδυση στο κυτταρικό τοιχώμα του ξύλου, όπως πυριδίνη, διμέθυλο-φορμαμίδιο (DMF), ή ξυλένιο⁶. Αυτές οι χημικές ουσίες αποδείχθηκαν επωφελής σε εργαστηριακή κλίμακα, αλλά είναι ακατάλληλες για μεγαλύτερης κλίμακας τροποποιήσεις, λόγω των επιπτώσεων που έχουν στην υγεία και στο περιβάλλον, καθώς και στην τιμή τους και στη δύσκολη ανάκτηση. Το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) έχει επίδραση υψηλής διόγκωσης, η οποία είναι επωφελής για μεγαλύτερης κλίμακας τροποποιήσεις με κυκλικούς ανυδρίτες. Ωστόσο, το μειονέκτημα είναι υψηλό σημείο βρασμού του, συγκεκριμένα 189° C που καθιστά την ανάκτηση από τα συστήματα εξάτμισης / συμπύκνωσης πολύ δύσκολη. Η ακετόνη, αντίθετα, έχει ένα σημείο βρασμού της τάξης των 57° C, και είναι ένας καλός διαλύτης για τους μαλεϊκό και φθαλικό.⁷ Μπορεί επίσης να εκπλυθεί με νερό μετά τις αντιδράσεις για να εξαλειφθεί τελείως από το προϊόν. Για τους λόγους αυτούς, το συγκεκριμένο πείραμα είχε σαν στόχο την εστεροποίηση της λιγνίνης σε υγρή κατάσταση με μαλεϊκό και φθαλικό ανυδρίτη σε ακετόνη, με στόχο να αναπτυχθεί μια οικονομικά εφικτή μέθοδος, η οποία θα έχει πιθανότητες να αναπτυχθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα καθώς επί του παρόντος, δεν έχουν αναπτυχθεί σημαντικές τεχνικές για την εμπορική αξιοποίηση των βιομηχανικών υποπροϊόν της λιγνίνης.

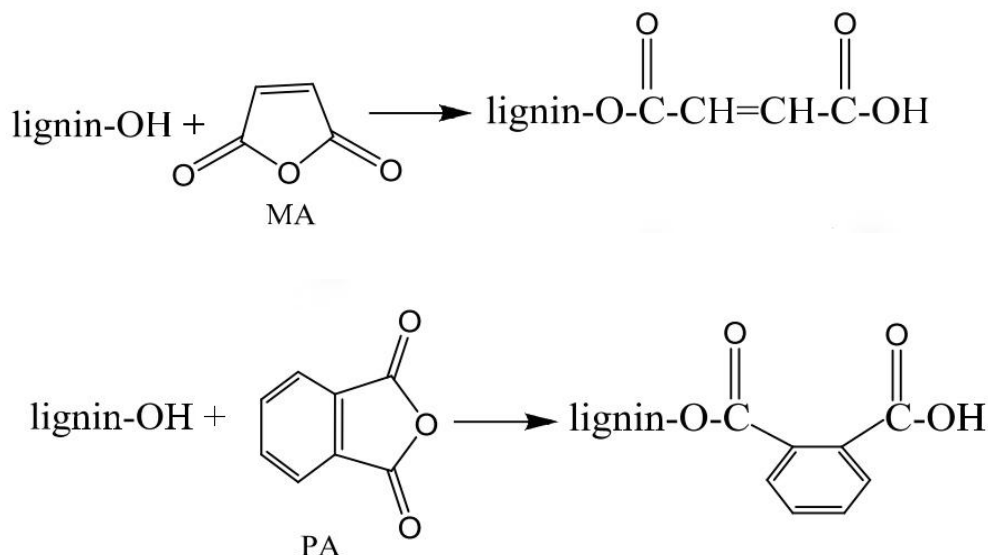
⁴ Okino, E. Y. A., Souza, M. R., de Santana, M. A. E., Alves, M. V., da S., Sousa, M. E., and de Teixeira, D. E. (2004). "Evaluation of the physical and biological properties of particleboard and flakeboard made from Cupressus spp," *Int. Biodeter. Biodegr.* 53(1), 1-5.

⁵ Chen, Y., Stark, N. M., Cai, Z., Frihart, C. R., Lorenz, L. F., & Ibach, R. E. (2014). *Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties*, 9(3), 5488–5500.

⁶ Hill, C. A. S., and Mallon, S. (1998). "The chemical modification of Scots pine with succinic anhydride or octenyl succinic anhydride. I. Dimensional stabilization," *Holzforschung* 53, 267-271.

⁷ Bodirliu, R., Teacă, C. T., and Spiridon, I. (2008). "Chemical modification of beech wood: effect on thermal stability," *BioResources* 3(3), 789-800.

Χημικά, επιδειώκεται η τροποποίηση της λιγνίνης χρησιμοποιώντας οργανικούς κυκλικούς ανυδρίτες ως παράγοντες εστεροποίησης και ο χαρακτηρισμός των προϊόντων μέσω FT-IR. Ο στόχος είναι η μείωση των υδροξυλομάδων μέσω αντικατάστασής τους με εστερικούς δεσμούς, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις για κάθε ανυδρίτη αντίστοιχα.



Εικόνα 6.1: Αντιδράσεις Λιγνίνης με Μαλεϊκό και Φθαλικό Ανυδρίτη

6.1.1 Εστεροποίηση με Μαλεϊκό Ανυδρίτη

Αντιδραστήρια

- Λιγνίνη Indulin AT (KRAFT) 6g (Χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον κατεργασία, αφού πρώτα ξηράθηκε στους 70° C σε φούρνο.
- Μαλεϊκός Ανυδρίτης 9.5g (Χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον κατεργασία)
- Ακετόνη 120ml (Χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον κατεργασία)

Πειραματική Διαδικασία

Κατασκευάστηκε 10% (w/w) διάλυμα οργανικού ανυδρίτη σε ακετόνη, απαερώθηκε με άζωτο και προστέθηκε λιγνίνη σε αναλογία 1:20 (λιγνίνη:διάλυμα). Οι αναλογίες και οι ποσότητες διαμορφώθηκαν ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση και σύμφωνα με τις ιδιότητες των αντιδρώντων. Το διάλυμα αφέθηκε προς αντίδραση 7 ώρες, στους 60° C και υπό συνεχή ανάδευση σε αντιδραστήρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης, απομακρύνθηκε ο διαλύτης με απόσταξη υπό κενό και το υπόλειμμα εκπλύθηκε με νερό μέχρι ουδετεροποίησής του. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες τις πειραματικής διάταξης (Εικόνες 6.2 & 6.3)

6.1.2 Εστεροποίηση με Φθαλικό Ανυδρίτη

Αντιδραστήρια

- Λιγνίνη Indulin AT (Kraft) 5g (Χρησιμοποιήθηκε ως έχει, αφού πρώτα ξηράνθηκε στους 70ο C σε φούρνο.
- Φθαλικός Ανυδρίτης 10g (Χρησιμοποιήθηκε ως έχει)
- Ακετόνη 90ml (Χρησιμοποιήθηκε ως έχει)

Πειραματική Διαδικασία

Η αρχική πειραματική διαδικασία είναι ίδια με εκείνη της ενότητας 5.2.1. Μετά το πέρας της αντίδρασης, αφαιρέθηκε ο διαλύτης με απόσταξη υπό κενό και το υπόλειμμα εκπλύθηκε με τολουόλιο για την απόμακρυνση του μη αντιδρώντος ανυδρίτη, ο οποίος έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Τέλος, πραγματοποιηθήκαν συνεχόμενες εκπλύσεις με νερό μέχρι ουδετεροποίησης του διαλύματος.



Εικόνα 6.2: Σφαιρική φιάλη αντίδρασης



Εικόνα 6.3 :Λόγω υψηλής πτητικότητας της ακετόνης χρησιμοποιήθηκε διπλός ψυκτήρας



Εικόνα 6.4: Απόσταξη διαλύτη υπό κενό

6.2 ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ ΜΕ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ (Βρωμοδωδεκάνιο)

Εισαγωγή

Τα μόρια της λιγνίνης, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφαλαίο 2, αποτελούνται από μονάδες φαινυλοπροπανίων υποκατεστημένες με ομάδες μεθοξυλίων. Οι φαινολικές ομάδες αναμένεται να αυξήσουν την οξείδωση, την θερμική σταθερότητα καθώς και τη σταθερότητα στο φως των πολυμερικών υλικών⁸. Η αλκυλίωση της λιγνίνης με σκοπό την ανάμιξή της με άλλα θερμοπλαστικά συνθετικά πολυμερή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια για την παραγωγή σύνθετων υλικών^{9,10}. Παρόλα αυτά μέχρι και σήμερα

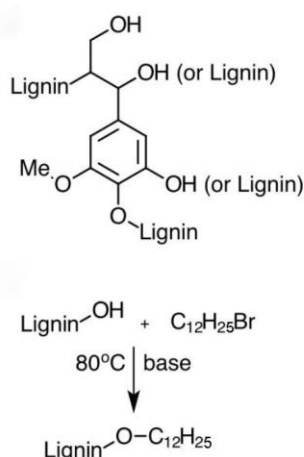
⁸ Zhong, M., Dai, H., Yao, H., & Dai, D. (n.d.). Strong , flexible high-lignin polypropylene blends, 12, 2–4, Society of Plastic Engineers.

⁹ Y. Li and S. Sarkanen, Alkylated kraft lignin-based thermoplastic blends with aliphatic polyesters, *Macromolecules* 35, p. 9707, 2002.

¹⁰ Y. Li and S. Sarkanen, Miscible blends of kraft lignin derivatives with low-Tg polymers, *Macromolecules* 38, p. 2296, 2005.

επιχειρώντας περιεκτικότητες πάνω από 50-60% το τελικό προϊόν είναι πολύ ψαθυρό και αδύναμο, ιδιαίτερα όταν αναφέρεται σε ίνες των υλικών.¹¹

Στόχος της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη της επίδρασης που έχει το βρωμοδωδεκάνιο ως παράγοντας αλκυλίωσης της λιγνίνης, στη δομή και στη θερμική σταθερότητα του υλικού. Το βρωμοδωδεκάνιο επιλέχθηκε διότι αναφέρθηκε ότι «μπλοκάρει» ή και εξαλείφει τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και ιδιαίτερα τις ομάδες υδροξυλίου, που είναι υπεύθυνες για τον υψηλό βαθμό συσχέτισης των μορίων της λιγνίνης.¹² Παρακάτω παρουσιάζεται η απλοποιημένη αντίδραση που συμβαίνει κατά τη συγκεκριμένη τροποποίηση.



Εικόνα 6.5: Αντίδραση με αλκυλομάδες

Αντιδραστήρια

- Λιγνίνη Indulin AT (KRAFT) 20 g (Χρησιμοποιήθηκε ως έχει, αφού πρώτα ξηράνθηκε στους 70° C σε φούρνο.
- Βρωμοδωδεκάνιο 34.7 ml (Χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον κατεργασία)
- Ισοπροπανόλη 1000ml (Χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον κατεργασία)
- HCL 1M, πυκνό διάλυμα NaOH

Πειραματική Διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη 1L αφήνονται υπό ανάδευση και θέρμανση σε ελαιόλουτρο η λιγνίνη με την ισοπροπανόλη, μέχρι το διάλυμα να φτάσει στους 60-70° C. Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην η ποσότητα του βρωμοδωδεκανίου διαλυμένη σε ισοπροπανόλη και στη συνέχεια το διάλυμα απαερώνεται με ροή αζώτου μέχρι τελικής θερμοκρασίας 80° C. Γίνεται έπειτα

¹¹ F. Luo, N. Y. Ning, L. Chen, R. Su, J. Cao, Q. Zhang, and Q. Fu, Effects of compatibilizers on the mechanical properties of low density polyethylene/lignin blends, Chin. J. Polym. Sci. 27, p. 833, 2009.

¹² Zhong, M., Dai, H., Yao, H., & Dai, D. (n.d.). Strong, flexible high-lignin polypropylene blends, 12, 2-4, Society of Plastic Engineers.

ρύθμιση του pH, με πυκνό διάλυμα NaOH, στην τιμή 8-10 και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, το διάλυμα ουδετεροποιείται με διάλυμα HCl 1M. Ο διαλύτης αφαιρέθηκε με απόσταξη υπό κενό και στο υπόλειμμα, στη τροποποιημένη δηλαδή λιγνίνη, πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με νερό με την τεχνική Soxhlet.



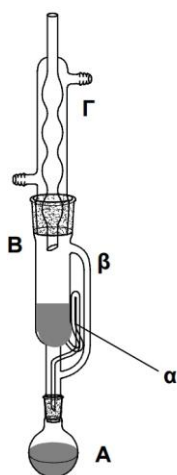
Εικόνα 6.6: Προσθήκη αντιδραστηρίου στάγδην και απαέρωση διαλύματος με άζωτο



Εικόνα 6.7 : Απόσταξη Ισοπροπανόλης υπό κενό

Τεχνική Soxhlet για εκπλύσεις λιγνίνης με H₂O

Η τεχνική Soxhlet, αναφέρεται σε ειδικές εργαστηριακές διατάξεις με τις οποίες πραγματοποιείται εκχύλιση στερεών. Παρακάτω παρουσιάζεται γραφικά η διάταξη Soxhlet.



Συσκευή Soxhlet

Εικόνα 6.8: Σχηματική αναπαράσταση Soxhlet

Στη συσκευή Soxhlet η προς εκχύλιση ουσία βρίσκεται σε φύσιγγα από πεπιεσμένο διηθητικό χαρτί που τοποθετείται στον εκχυλιστήρα Β. Ο υποδοχέας Α θερμαίνεται, οι ατμοί του διαλύτη ανέρχονται από τον σωλήνα β στον ψυκτήρα Γ, όπου υγροποιούνται και επαναπίπτουν στον εκχυλιστήρα Β παραλαμβάνοντας μέρος της εκχυλιζόμενης ουσίας. Όταν ο διαλύτης φτάσει στο ανώτατο ύψος του σιφωνίου α, επαναρρέει στον υποδοχέα. Μόνο ατμοί του καθαρού διαλύτη επανεξατμίζονται προς συνέχιση της διαδικασίας της εκχύλισης.



Εικόνες 6.9 & 6.10 : Εκπλύσεις με Soxhlet

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το νερό και παραλήφθηκε στο τέλος η στερεή ουσία που έμεινε στη φύσιγγα και όχι το έκπλυμα.

6.3 ΟΞΙΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Εισαγωγή

Η επεξεργασία και οι εκπλύσεις της λινίνης με υδροχλωρικό οξύ έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, όχι για την αυτή καθαυτή τροποποίηση της λινίνης, αλλά για τον καθαρισμό της από ανεπιθυμητές ουσίες και προσμίξεις, όπως κατάλοιπα υδατανθράκων^{13, 14, 15}. Στη

¹³ Li, Y., & Sarkanen, S. (2005). Miscible blends of kraft lignin derivatives with low-T g polymers. *Macromolecules*, 38(6), 2296–2306.

¹⁴ Zhang, M., & Ogale, A. a. (2014). Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon*, 69, 626–629.

¹⁵ Thunga, M., Chen, K., Grewell, D., & Kessler, M. R. (2014). Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers. *Carbon*, 68, 159–166.

συγκεκριμένη εργασία, μελετάται μόνο η επίδραση των εκπλύσεων με HCl οξύ για καθορισμό των επιδράσεών της στο μόριο της λιγνίνης.

Αντιδραστήρια

- Λιγνίνη Indulin AT (KRAFT) 100 g (Χρησιμοποιήθηκε ως έχει)
- HCl συκεντρώσεων 0.5, 1 και 2 M

Πειραματική Διαδικασία

Σε αντιδραστήρα 2L υπό συνεχή ανάδευση, πραγματοποιούνται πέντε συνεχόμενες εκπλύσεις με HCl διαφορετικών συκεντρώσεων σε κάθε δείγμα λιγνίνης. Στη συνέχεια και τα τρία δείγματα εκπλύθηκαν με νερό μέχρι ουδετεροποίησης του διαλύματος.



Εικόνα 6.11: Εργαστηριακή διάταξη αντιδραστήρα που δημιουργήθηκε από το εργαστήριο για εκπλύσεις με HCl

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Αποτελέσματα Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων

7.Αποτελέσματα

7.1 Αποτελέσματα FT-IR

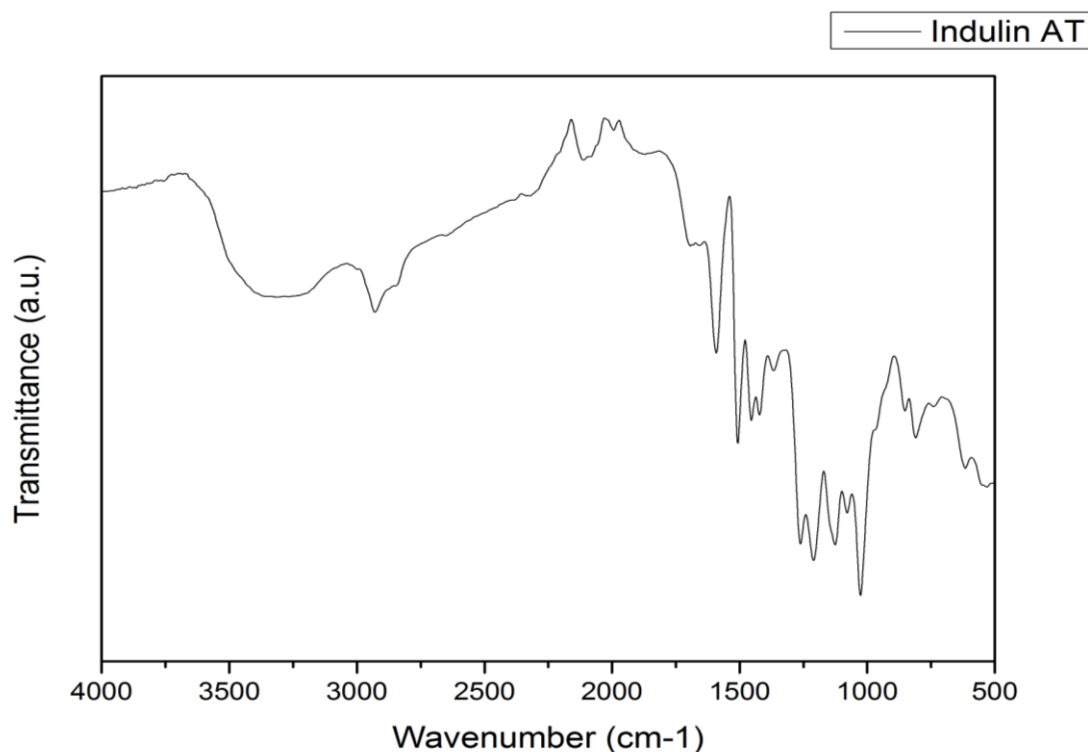
Η μέθοδος FT-IR στο χαρακτηρισμό της Λιγνίνη

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της λιγνίνης. Το κύριο IR αντιστοιχεί στη φασματική περιοχή συχνοτήτων $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (2,5 έως 25 μm) και οι περισσότερες βασικές δονήσεις της λιγνίνης βρίσκονται σε αυτό το εύρος. Η περιοχή κάτω από 400 cm^{-1} είναι το άπω υπέρυθρο και εκείνη πάνω από 4000 cm^{-1} είναι το εγγύς υπέρυθρο. Ήδη από το 1948, πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες ολοκληρωμένες μελέτες της λιγνίνης με τη χρήση φασματοσκοπίας και συγκεκριμένα με τη χρήση του κύριου-IR. Οι μελέτες IR που ακολούθησαν επικεντρώθηκαν, στη συνθετική λιγνίνη (DHP), στη λιγνίνη in situ, στη λιγνίνη της Braun, καθώς και στην ενζυμικά παραγώμενη λιγνίνη¹⁶.

Στη παρούσα εργασία οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο όργανο: Cary 630, της Agilent. Πριν το χαρακτηρισμό των δειγμάτων της συγκεκριμένης εργασίας παρουσιάζεται ένας πίνακας με τις αποδόσεις των δεσμών για συγκεκριμένες δονήσεις των φασμάτων IR στους σημαντικότερους για τη λιγνίνη δεσμούς, από τη βιβλιογραφία, βάση του οποίου πραγματοποιήθηκε και ο παρακάτω σχολιασμός των φασμάτων.

¹⁶ Heitner, C., Dimmel, D. R., & Schmidt, J. a. (2010). 'Lignin and Lignans: Advances in Chemistry

Φάσμα Λιγνίνης



Γράφημα 7.1 Φάσμα FT-IR καθαρής λιγνίνης

Το χαρακτηριστικό φάσμα της λιγνίνης εμφανίζει μία ευρεία ζώνη στα 3000-3600 cm^{-1} , που αποδίδεται στις ομάδες υδροξυλίου σε φαινολικές και αλειφατικές δομές, και οι ζώνες που επικεντρώνονται γύρω από τους 2975-2945 cm^{-1} , κυρίως προκύπτουν από εκτάσεις δεσμών C-H σε αρωματικές ομάδες μεθοξυλίου και μεθυλομάδες και ομάδες μεθυλενίου των πλευρικών αλυσίδων¹⁷. Οι πιο μικρές κορυφές που εμφανίζονται κοντά στους 2300 cm^{-1} αποδίδονται σε ομάδες άνθρακα-οξυγόνου¹⁸.

Οι πιο χαρακτηριστικές ζώνες της λιγνίνης εμφανίζονται σε φάσμα IR, περίπου στους 1510 και 1600 cm^{-1} (δονήσεις αρωματικού δακτυλίου) και μεταξύ 1470 έως το 1460 cm^{-1} (παραμορφώσεις C-H και δονήσεις αρωματικών δακτυλίων)¹. Η ένταση αυτών των ζωνών, ωστόσο, επηρεάζεται έντονα από τις γειτονικές λειτουργικές ομάδες.¹

Η χαμηλή απορρόφηση γύρω στους 1650 cm^{-1} , δίνοντας ασυμμετρία και διεύρυνση, ακολουθούμενη από μία πιο έντονη περιοχή στους 1600 cm^{-1} , μπορεί να προέρχεται από υδατάνθρακες και ακαθαρσίες καθώς και από το νερό που σχετίζεται ενδομοριακά με τη λιγνίνη.¹ Το φάσμα γίνεται πιο πολύπλοκο μετά την περιοχή των 1400 cm^{-1} με συμβολή διάφορων δονήσεων δεσμών. Η περιοχή αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για το

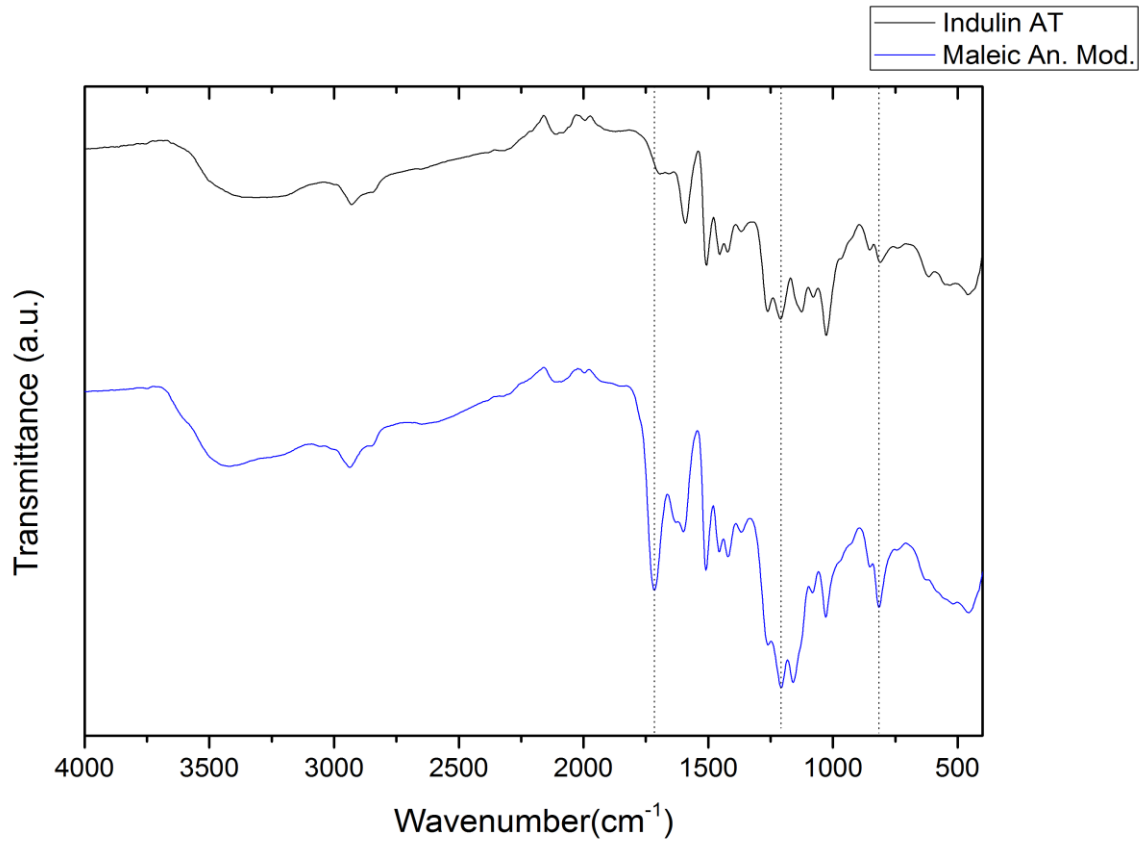
¹⁷ V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard, D. Montane, Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 126–133.

¹⁸ E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, Contribution to the study of the surface groups on carbons. II. Spectroscopic methods, *Carbon* 16 (1978) 133–140.

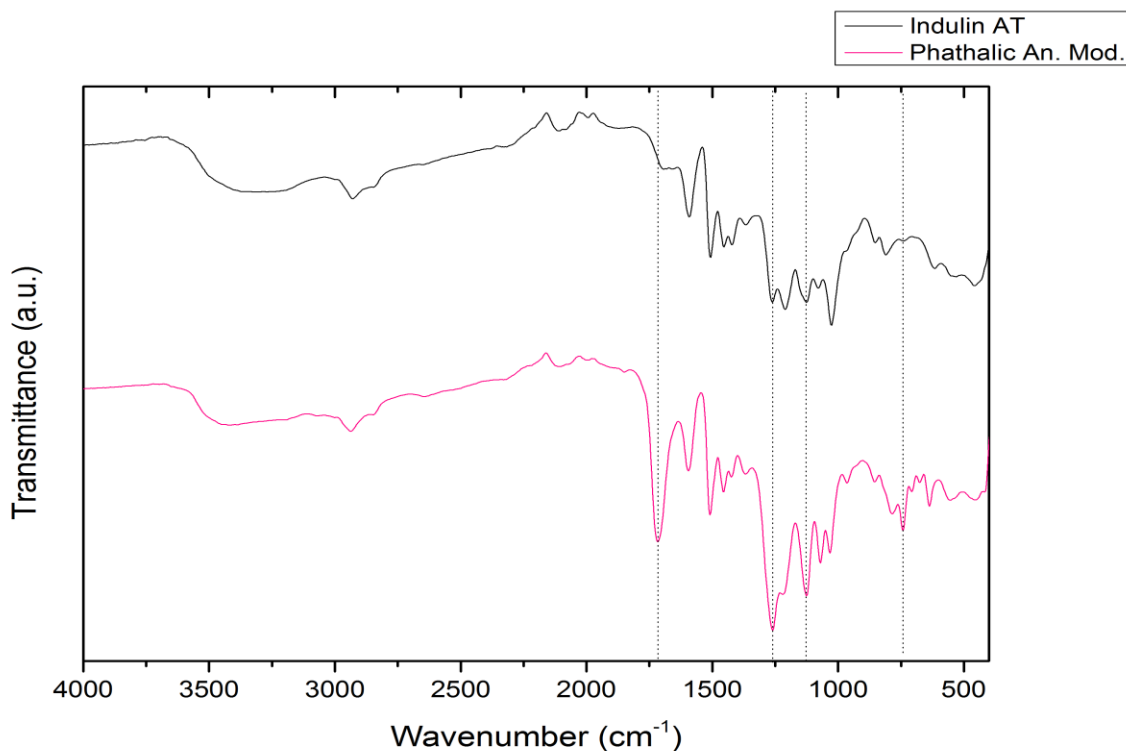
χαρακτηρισμό της δομής της λιγνίνης, καθώς οι απορροφήσεις διαφέρουν ανάλογα με τη περιεκτικότητα στις τρεις διαφορετικές δομικές μονάδες της λιγνίνης (G,S,H).¹

Εστεροποίηση Λιγνίνης

Εστεροποίηση με Μαλεϊκό και Φθαλικό Ανυδρίτη



Γράφημα 7.2 Φάσμα FT-IR Καθαρής Λιγνίνης με Τροποποιημένη με Μαλεϊκό Ανυδρίτη



Γράφημα 7.3 Φάσμα FT-IR Καθαρής Λιγνίνης με Τροποποιημένη με Φθαλικό Ανυδρίτη

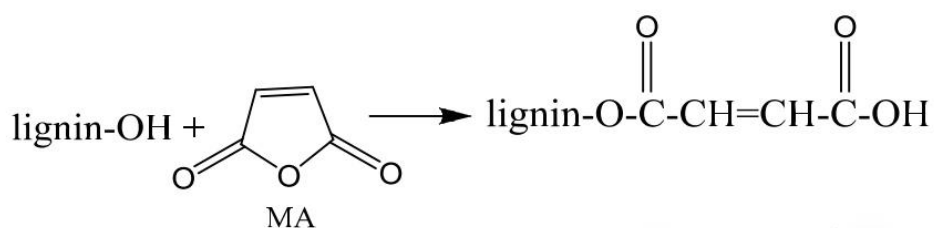
Η πρώτη και σημαντική κορυφή που παρατηρείται και στα δύο φάσματα (Γραφήματα 7.2 & 7.3) (μη τροποποιημένης λιγνίνης Indulin και τροποποιημένης) εμφανίζεται στη περιοχή $3400-3700\text{ cm}^{-1}$, και αποδίδεται στα υδροξύλια $-OH$ του μορίου της λιγνίνης. Τα υδροξύλια αυτά μπορεί να οφείλονται είτε στην περιεχόμενη υγρασία, στα φαινολικά υδροξύλια που περιέχονται σε αφθονία στο μόριο, ή και σε υδροξύλια αλειφατικών δομών. Από τα 1737 cm^{-1} και μετά το φάσμα γίνεται αρκετά πιο πολύπλοκο για όλα σχεδόν τα είδη λιγνίνης. Οι κύριες διαφορές έπειτα από την τροποποίηση εμφανίζονται σε συγκεκριμένους κυματαριθμούς. Η εμφάνιση έντονης κορυφής στους 1717 cm^{-1} (δόνηση έκτασης $C=O$) και στα δύο φάσματα, υποδηλώνει τον σχηματισμό καρβοξυλικού οξέος μέσω υποκατάστασης του ατόμου $-H$ των ομάδων υδροξυλίου με ακετυλο-ομάδες και λιγνίνη.

Στη συνέχεια συγκεκριμένα για την ακετυλίωση με μαλεϊκό ανυδρίτη παρατηρούνται διαφορές στις εντάσεις κορυφών στα 1210 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} και 815 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς $C-C$, $C=O$, $C-O$ (1210 cm^{-1}), στις δονήσεις δεσμών $C-H$ του αρωματικού δακτυλίου εντός επιπέδου παραμόρφωσης (1160 cm^{-1}), και $C-H$ εκτός επιπέδου παραμόρφωσης (815 cm^{-1})¹⁹. Οι διαφορές αυτές στις εντάσεις των συγκεκριμένων δεσμών αιτιολογείται από το γεγονός ότι η εστεροποίηση πραγματοποιήθηκε μέσω ενός κυκλικού, οργανικού ανυδρίτη ο οποίος περιλαμβάνει όλους τους παραπάνω δεσμούς.²⁰

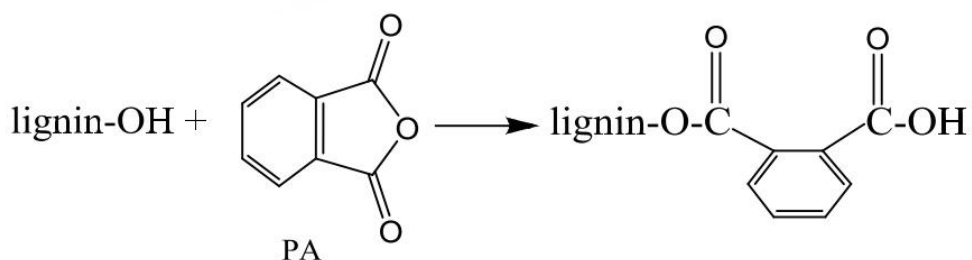
¹⁹ Heitner, C., Dimmel, D. R., & Schmidt, J. a. (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*

²⁰ Chen, Y., Stark, N. M., Cai, Z., Frihart, C. R., Lorenz, L. F., & Ibach, R. E. (2014). *Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties*, 9(3), 5488–5500.

Στην περίπτωση του φθαλικού επισημαίνεται ακόμη η διαφορά στην ένταση του ώμου στην περιοχή των 3440-3700 cm^{-1} , ο οποίος αποδίδεται στην δόνηση των ομάδων υδροξυλίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη μειωμένη υγρασία του δείγματος αλλά και στη συνολικότερη μείωση των υδροξυλίων των φαινολικών ομάδων. Στη συνέχεια διαφορές μπορούν ακόμη να παρατηρηθούν στα 1260 cm^{-1} , που αποδίδεται στις δονήσεις αρυλικών ομάδων με εστερικούς δεσμούς και στα 815 cm^{-1} , που αποδίδεται στους δεσμούς C-H των αρωματικών δακτυλίων. Τα παραπάνω όπως και στην περίπτωση του μαλεϊκού ανυδρίτη οφείλονται στη τροποποίηση και στην αύξηση των συγκεκριμένων δεσμών, αλλά είναι πιθανό να οφείλονται και σε κατάλοιπα ανυδρίτη που μπορεί να υπάρχουν ακόμη στο δείγμα⁴. Παρακάτω παρατίθενται σε απλουστευμένη μορφή οι αντιδράσεις των δύο ακετυλιώσεων.

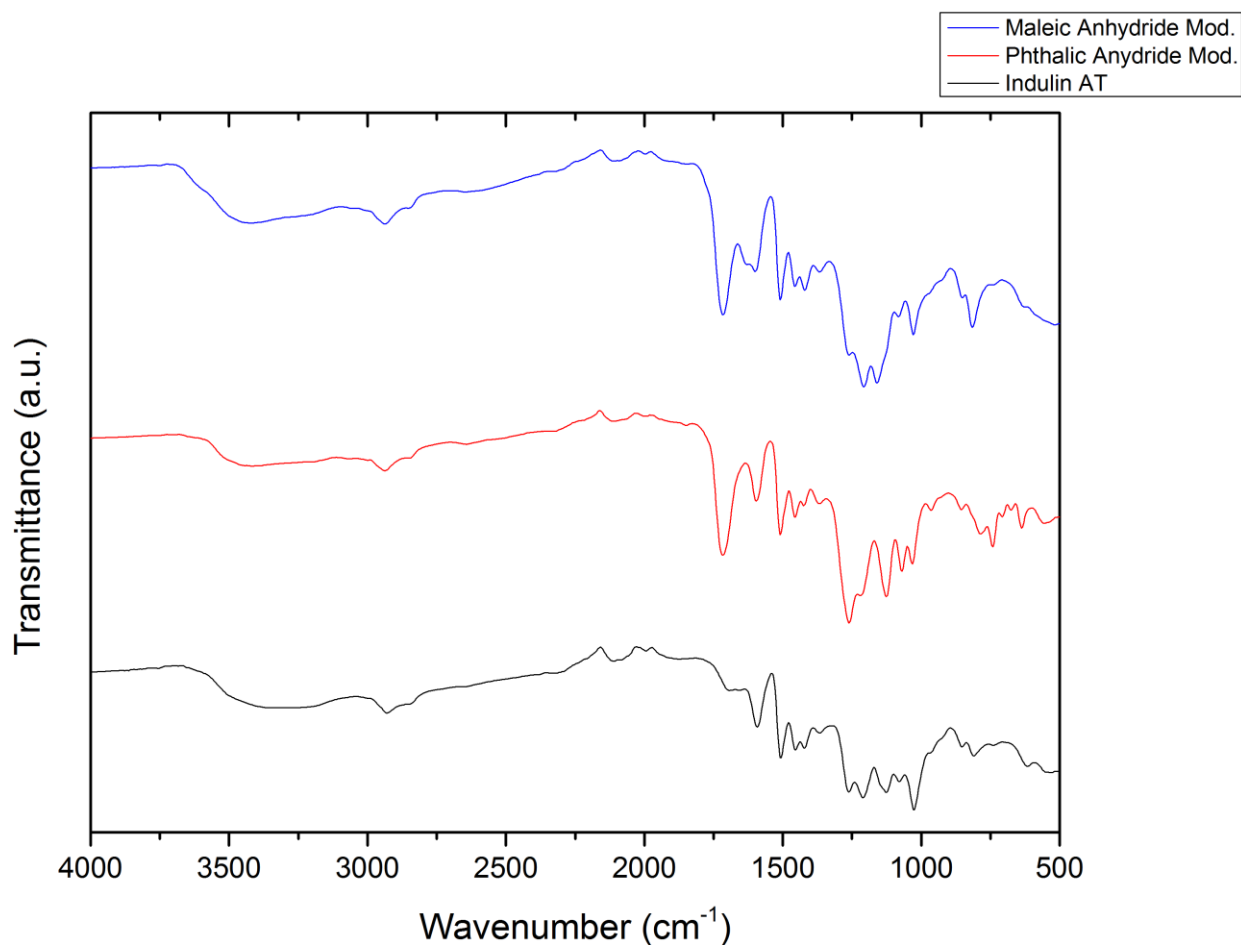


Εικόνα 7.1: Αντίδραση με Μαλεϊκό Ανυδρίτη



Εικόνα 7.2: Αντίδραση με Φθαλικό Ανυδρίτη

Στη συνέχεια παρατίθεται συγκριτικό γράφημα των δύο τροποποιήσεων με ανυδρίτες μαζί με την πρώτη ύλη, την καθαρή λιγνίνη.

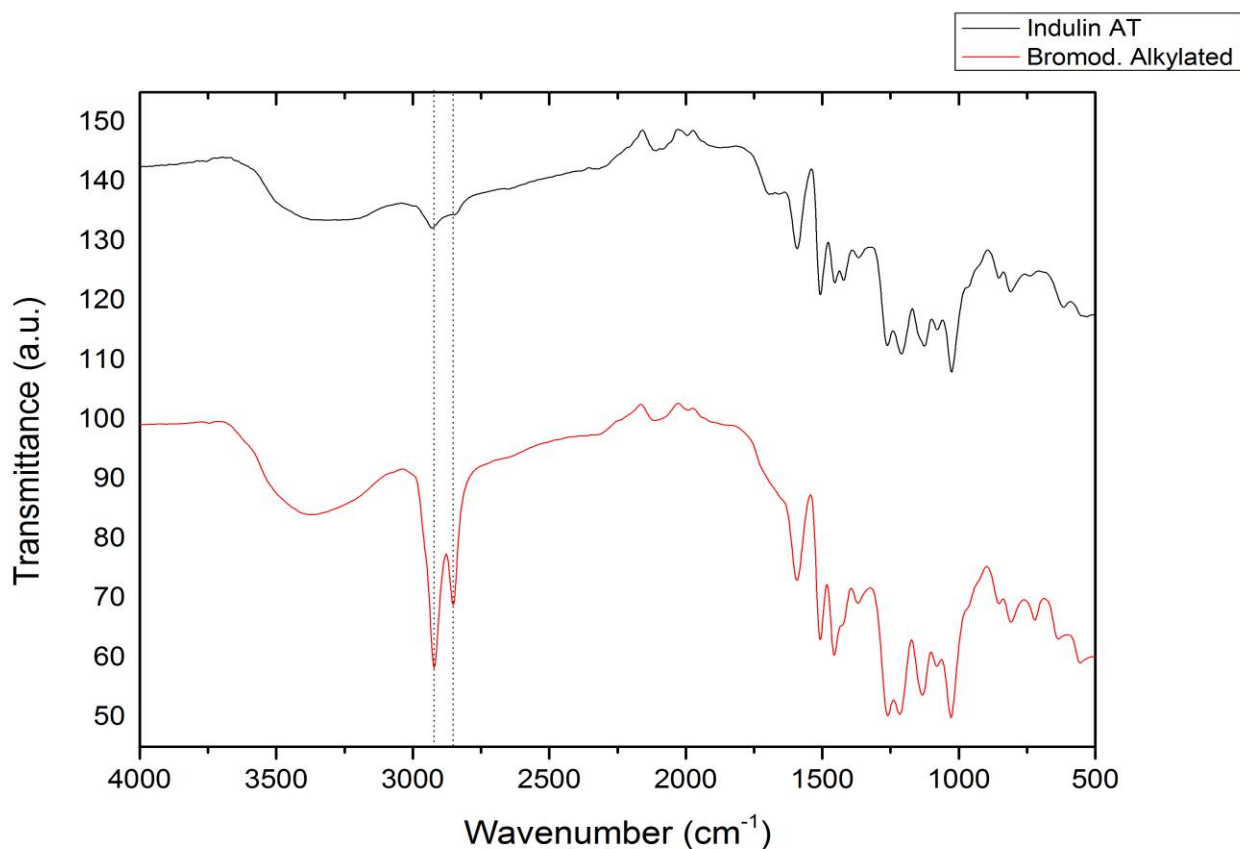


Γράφημα 7.4 Συγκεντρωτικό γράφημα με φάσματα τροποποιημένων δειγμάτων με ανυδρίτες

Και στις δύο περιπτώσεις εστεροποίησης (με φθαλικό και μαλεϊκό ανυδρίτη) η εμφάνιση κορυφής στους 1717 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση του καρβονυλίου στις εστερικές και καρβοξυλικές ομάδες, υποδηλώνει την ύπαρξη της ομάδας του καρβονυλίου ($\text{C}=\text{O}$) άρα και της τροποποίησης της λιγνίνης με ανυδρίτες. Η εστεροποίηση της λιγνίνης με φθαλικό επιβεβαιώνεται και με την εμφάνιση κορυφής στους 1260 cm^{-1} λόγω της δόνησης έκτασης του δεσμού $\text{C}-\text{O}$. Διαφορές παρατηρούνται στην ένταση των κορυφών για το φάσμα της τροποποιημένης λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη, στους 1129 cm^{-1} που αποδίδεται στους δεσμούς $\text{C}-\text{H}$ των αρωματικών δακτυλίων αλλά και 959 cm^{-1} αποδίδεται στους δεσμούς $\text{C}-\text{H}$ των αρωματικών δακτυλίων εκτός πεδίου παραμόρφωσης²¹. Οι παραπάνω δονήσεις πιθανότατα αποδίδονται στην εισαγωγή αρωματικών δακτύλων με την τροποποίηση του φθαλικού ανυδρίτη στο μόριο της λιγνίνης, το οποίο δεν συμβαίνει με την τροποποίηση με μαλεϊκό ανυδρίτη.

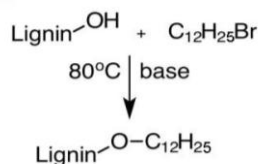
²¹ Heitner, C., Dimmel, D. R., & Schmidt, J. a. (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*.

Αλκυλίωση με Αλειφατική Αλυσίδα (Βρωμοδεκάνιο)



Γράφημα 7.5 Φάσμα FT-IR Καθαρής Λιγνίνης και Αλκυλιωμένης με Βρωμοδεκάνιο

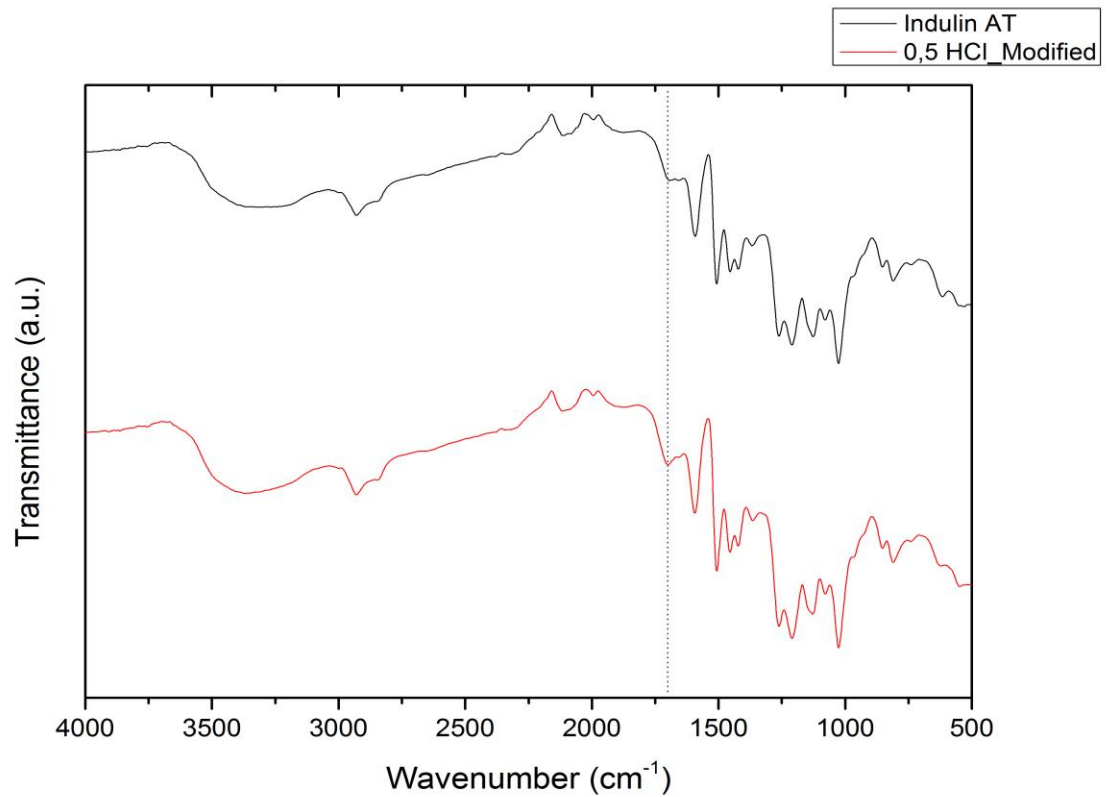
Στο συγκεκριμένο γράφημα παρατηρείται η έντονη εμφάνιση κορυφής στους 2925 cm^{-1} όπου αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών C-H των μεθυλικών ομάδων και στους 2850 cm^{-1} η οποία αποδίδεται πάλι σε δεσμούς C-H. Η δημιουργία των κορυφών αυτών παρέχει ενδείξεις για την ικανοποιητική αλκυλίωση και εισαγωγή αλειφατικών ομάδων, η οποία δικαιολογεί και την αύξηση των δονήσεων των δεσμών μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου²². Παρακάτω παρατίθεται η αντίδραση σε απλουστευμένη μορφή για καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα.



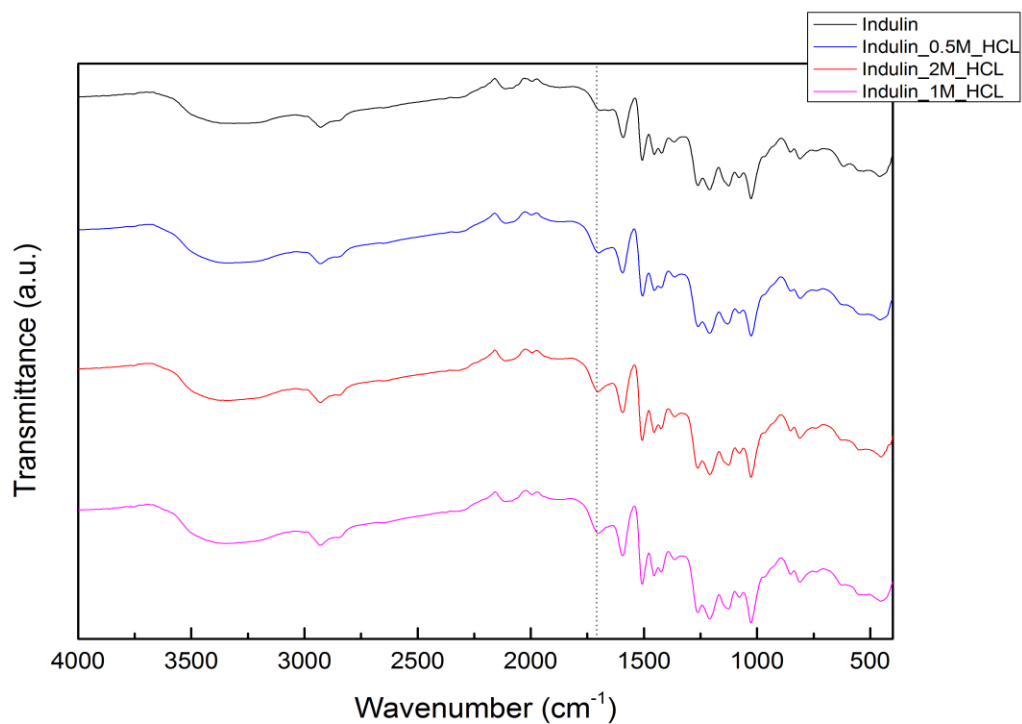
²² Zhong, M., Dai, H., Yao, H., & Dai, D. (n.d.). Strong , flexible high-lignin polypropylene blends, 12, 2–4.

Όξινη Κατεργασία με Υδροχλωρικό Οξύ

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα που προκύπτουν ύστερα από την όξινη επεξεργασία λιγνίνης με 0,5M HCl, αλλά και με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (1M και 2M).



Γράφημα 7.6 Φάσμα FT-IR Καθαρής Λιγνίνης και Κατεργασμένης με οξύ HCl 0.5M



Γράφημα 7.7 Συγκεντρωτικά γραφήματα όξινα επεξεργασμένων δειγμάτων

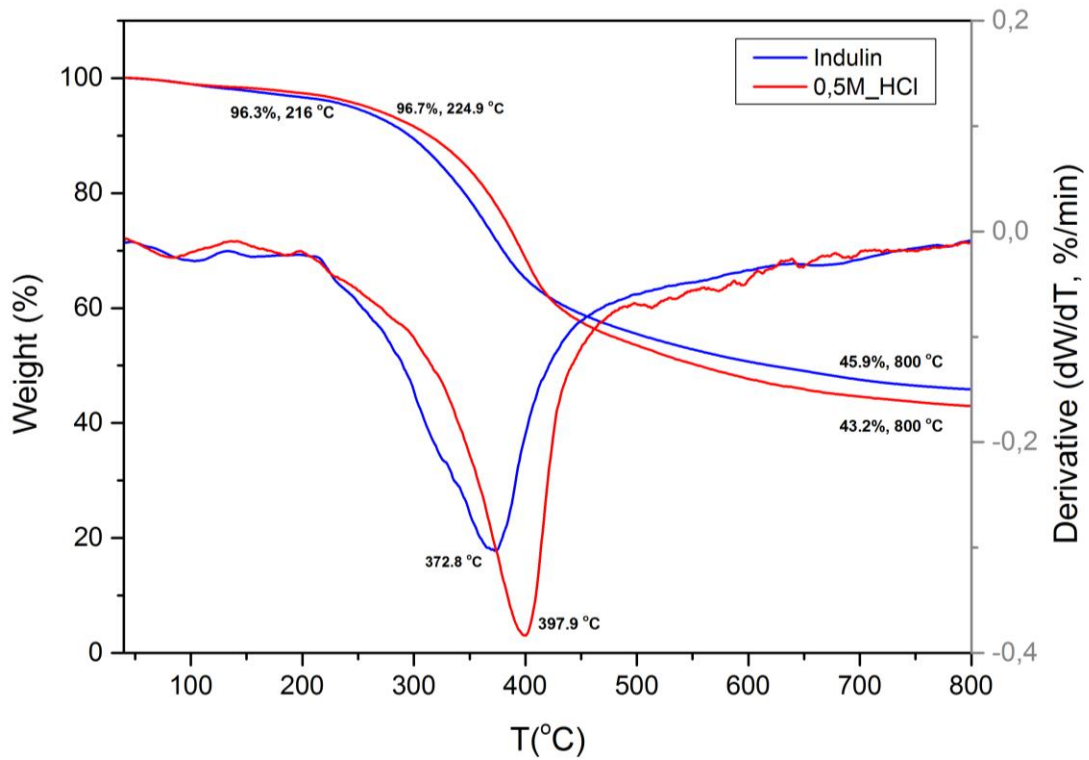
Η ήπια αλλά και η εντονότερη όξινη επεξεργασία της λιγνίνης με HCl οξύ δεν φαίνεται να είχε ιδιαίτερη επιρροή στους δεσμούς και στην τροποποίηση του μορίου. Αυτό που παρατηρείται είναι η δημιουργία κορυφής στους 1715 cm^{-1} σε όλα τα επεξεργασμένα δείγματα που οφείλεται στην απορρόφηση του δεσμού του καρβονυλίου (κετονικές, αλδεϋδικές ή καρβοξυλικές ομάδες)²³ που δεν σχετίζονται με τους αρωματικούς δακτυλίους. Η περιοχή $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται σε εκτάσεις δεσμών υδατανθράκων, που θεωρούνται ακαθαρσίες στο μόριο της λιγνίνης, δεν φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από την όξινη επεξεργασία.

7.2 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης TGA

Πραγματοποιήθηκε μελέτη σε χημικά τροποποιημένα δείγματα λιγνίνης που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά. Η θερμική συμπεριφορά της λιγνίνης μελετήθηκε στο όργανο Netzsch 409 EP με θερμική σάρωση σε ατμόσφαιρα αζώτου (N_2) και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Παρακάτω παρουσιάζονται για συγκριτικούς λόγους τα γραφήματα της καθαρής μη τροποποιημένης λιγνίνης (Indulin AT), μαζί με κάθε τροποποιημένη λιγνίνη, καθώς και ένα συγκεντρωτικό γράφημα με όλες τις μετρήσεις.

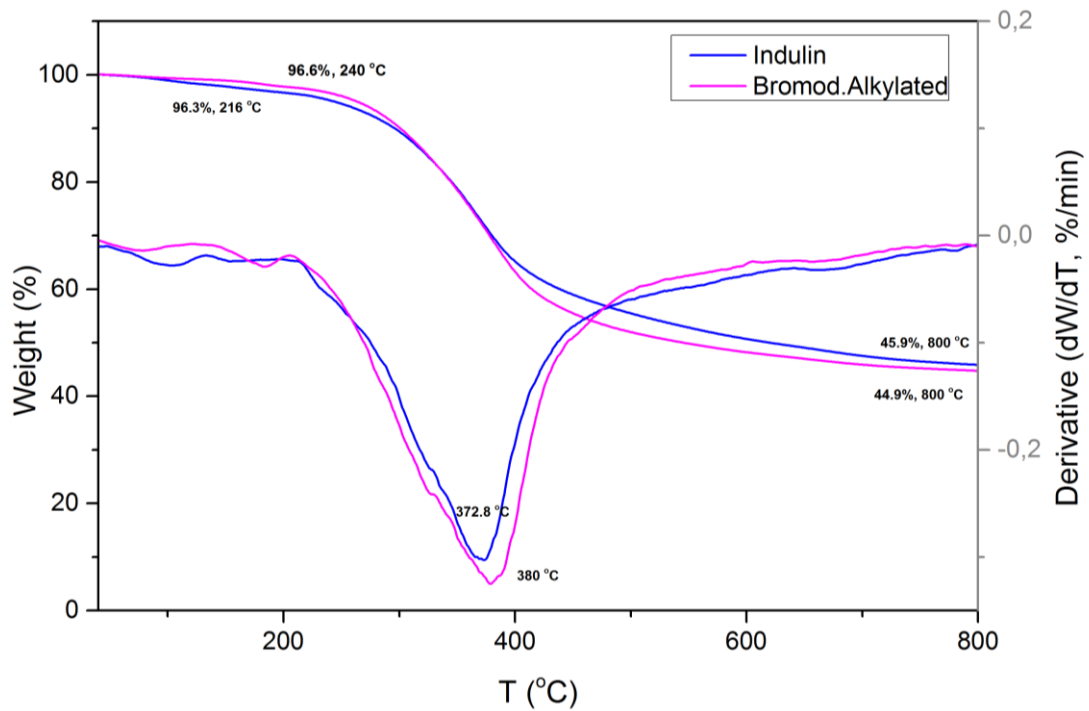
²³ V. Fierro, V. Torn'e-Fern'andez, A. Celzard, D. Montane, Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 126–133.

0.5M HCl Modified



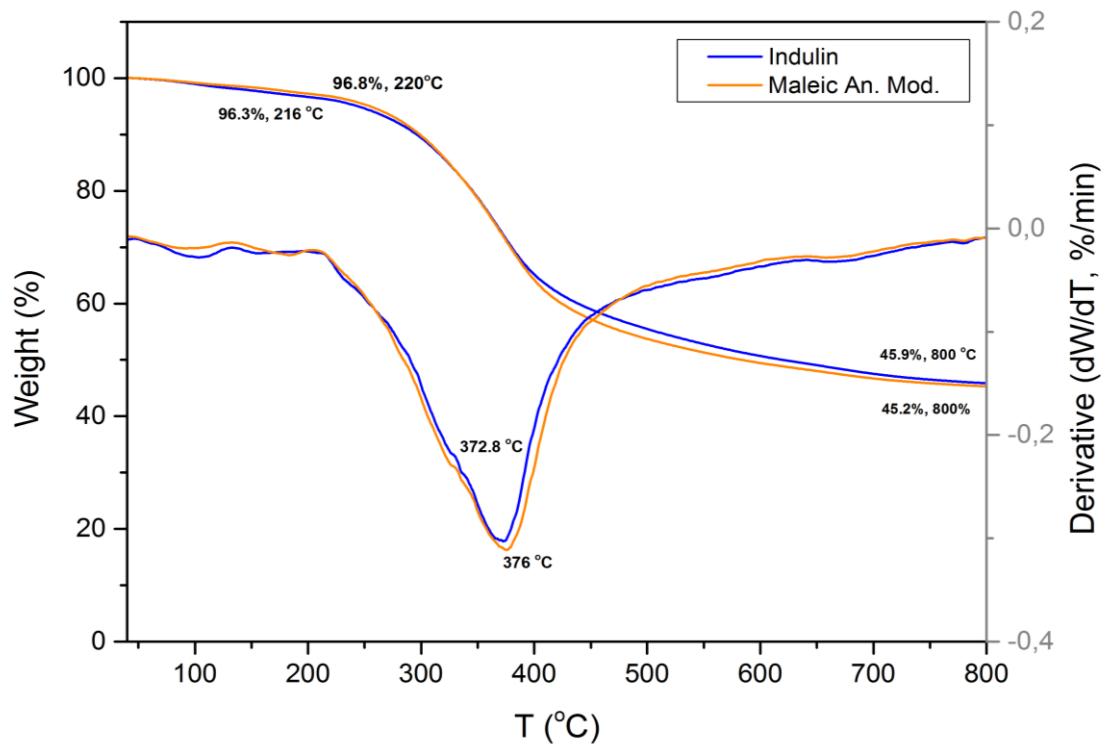
Γράφημα 7.8 TG & DTG Καμπύλες Καθαρής Λιγνίνης και Όξινα Κατεργασμένης

Bromododecane Alkylated Modified



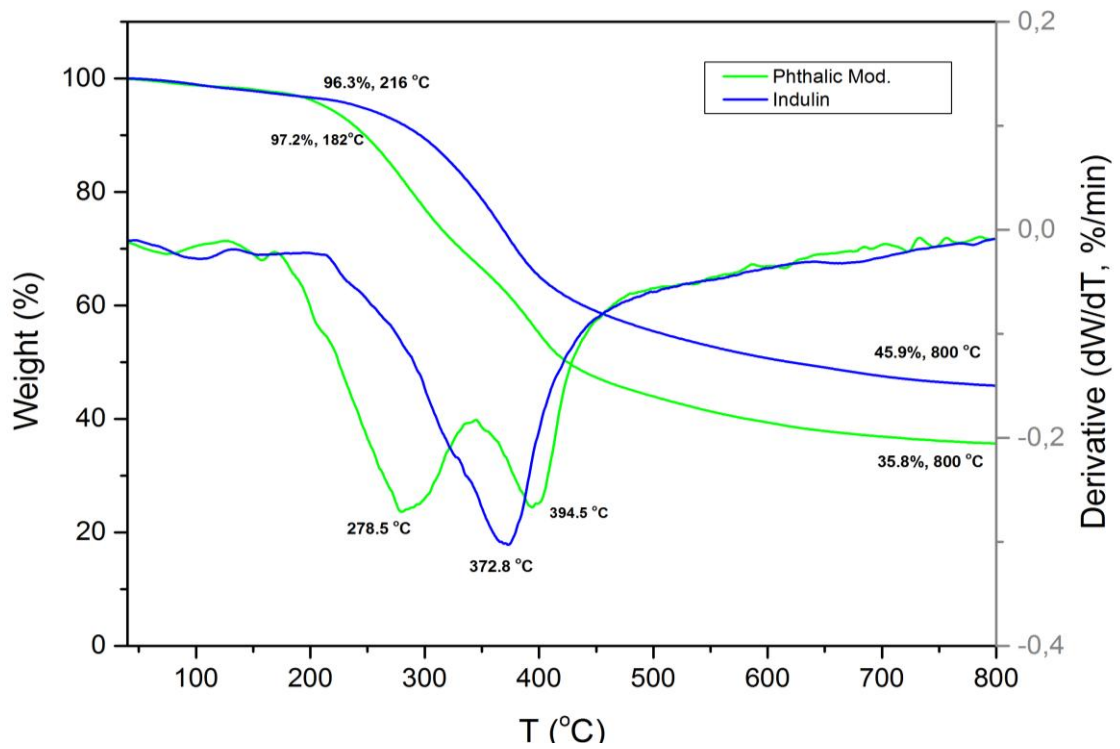
Γράφημα 7.9 TG & DTG Καμπύλες Καθαρής Λιγνίνης και Αλκυλιωμένης με Βρωμοδωδεκάνιο

Maleic An. Modified

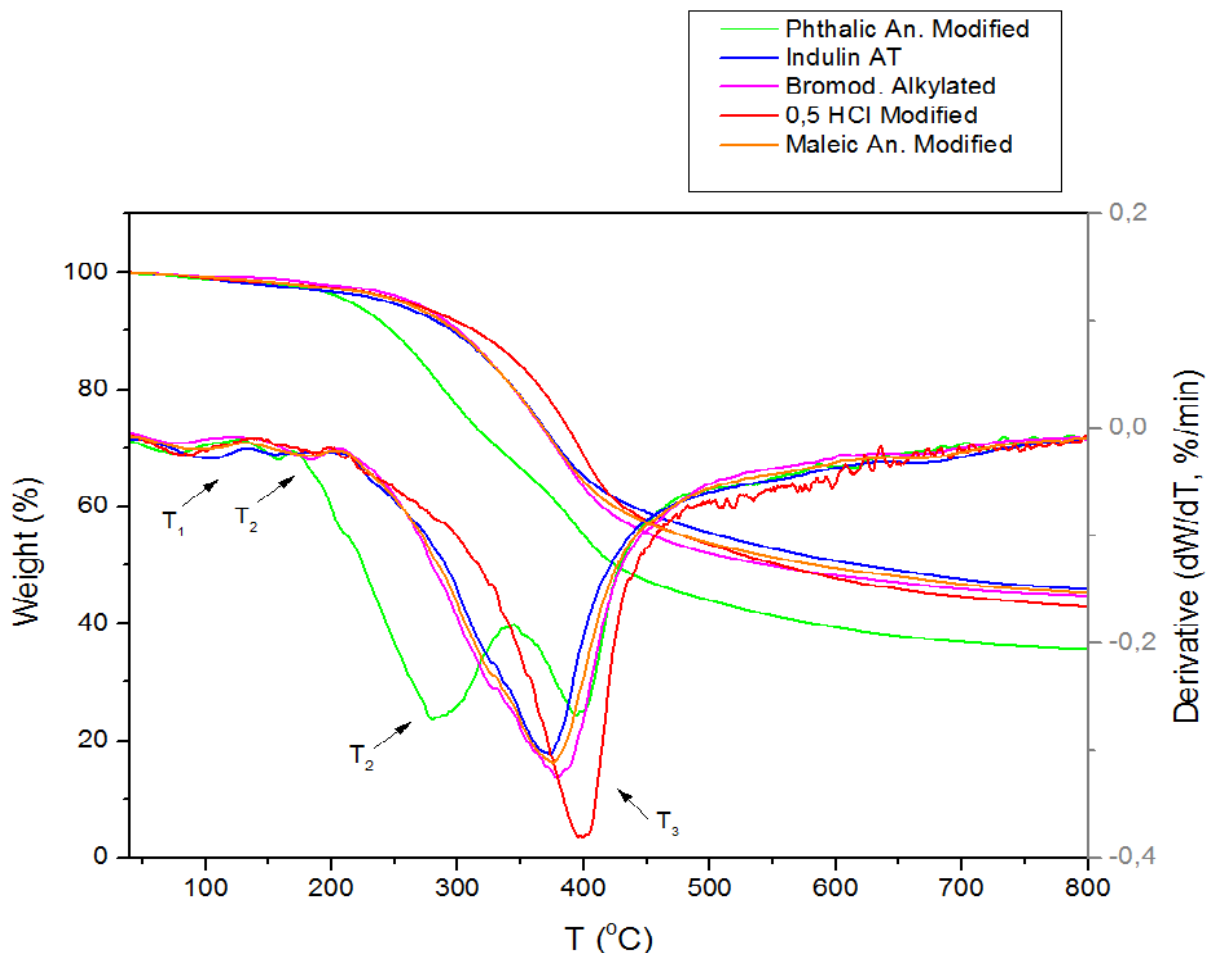


Γράφημα 7.10 TG & DTG Καμπύλες Καθαρής Λιγνίνης και Ακετυλιωμένης με Μαλεϊκό Ανυδρίτη

Phthalic Anhydride Modified



Γράφημα 7.11 TG & DTG Καμπύλες Καθαρής Λιγνίνης και Ακετυλιωμένης με Φθαλικό Ανυδρίτη



Γράφημα 7.12 Συγκεντρωτικό γράφημα καμπυλών TG - DTG

Τρεις τρόποι υπάρχουν για να χάσει μάζα ένα υλικό κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Μέσω χημικών αντιδράσεων, αποδέσμευση προσροφημένων μόριων και λόγω αποσύνθεσης. Τα TGA αποκαλύπτουν την απώλεια βάρους της λιγνίνης σε σχέση με τη θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης, ενώ η πρώτη παράγωγος της αντίστοιχης καμπύλης (DTG) δείχνει το ποσοστό της απώλειας βάρους. Οι κορυφές της καμπύλης DTG μπορεί να εκφράζονται ως θερμοκρασίες θερμικής αποσύνθεσης, και παρουσιάστηκαν ως T_1 , T_2 , T_3 και στον Πίνακα 1 παρακάτω. Οι θερμοκρασίες έναρξης αποικοδόμησης (T_0), και οι θερμοκρασίες στις οποίες συνέβη 5, 30, και 50% αποικοδόμηση ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{30\%}$, $T_{50\%}$) συνοψίζονται στον Πίνακα.

Παρακάτω παρουσιάζεται Πίνακας με τις κυριότερες θερμοκρασίες που εξήχθησαν από τα γραφήματα της θερμοβαρυντικής ανάλυσης. Επισημαίνονται οι θερμοκρασίες της μέγιστης και ενδιάμεσων απωλειών βάρους καθώς και έναρξης και λήξης της απώλειας βάρους με τον μεγαλύτερο ρυθμό. Ο δεύτερος πίνακας περιέχει το ποσοστό του υπολείμματος του δείγματος στους 800° C.

Πίνακας 5: Σημαντικότερες Θερμοκρασίας Θερμοβαρυνμετρικής Ανάλυσης

Δείγμα/Θερμοκρασία	T ₀	T _{end}	T ₁	T ₂	T _{3,max}	T _{5%}	T _{30%}	T _{50%}
Καθαρή Λιγνίνη Indulin AT	216	511	101.6	156.5	372.8	237	379	606
Όξινα Επεξεργασμένη με 0,5M HCl	224.9	490	83.3	181.2	397.9	253.3	396.3	554
Αλκυλιωμένη με Βρωμοδωδεκάνιο Λιγνίνη	240	508	76.9	185	380	263	379	544.6
Τροποποιημένη Λιγνίνη με Φθαλικό Ανυδρίτη	182	489	78	156.5	278.5 394.5	214.5	330	428.5
Τροποποιημένη Λιγνίνη με Μαλεϊκό Ανυδρίτη	220	520	101	149	376	251.5	382	581.8

Όπου:

- T₀: Θερμοκρασία Έναρξης Αποικοδόμησης
- T_{end}: Θερμοκρασία Λήξης Αποικοδόμησης
- T₁, T₂: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες Απώλειας Βάρους Διαγράμματος DTG
- T_{3,max}: Θερμοκρασία Μέγιστης Απώλειας Βάρους
- T_{5%} T_{30%} T_{50%}: Θερμοκρασίες Απώλειας 5%,30% και 50% του βάρους αντίστοιχα

Πίνακας 6: Υπολειμματικό Βάρος

Δείγμα	Υπόλειμμα Βάρους (%) (800° C)
Καθαρή Λιγνίνη Indulin AT	45.9
Όξινα Επεξεργασμένη με 0,5M HCl	43.2
Αλκυλιωμένη με Βρωμοδωδεκάνιο Λιγνίνη	44.9
Τροποποιημένη Λιγνίνη με Φθαλικό Ανυδρίτη	35.8
Τροποποιημένη Λιγνίνη με Μαλεϊκό Ανυδρίτη	45.2

Μπορεί να σημειωθεί ότι η λιγνίνη κατεργασμένη με αραιό υδροχλωρικό οξύ εμφάνισε την μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστης απώλειας βάρους, από τους 372.8° C στους 397.9° C, καθώς και την μικρότερη διαφορά (T₀-T_{end}), εμφανίζοντας στενότερη κορυφή στο γράφημα DTG. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στον καθαρισμό ορισμένων ακαθαρσιών και προσμίξεων όπως υδατανθράκων με την όξινη επεξεργασία, καθιστώντας το υλικό πιο ομοιογενές και ανεβάζοντας την θερμοκρασία μέγιστης απώλειας βάρους.

Στην αλκυλίωση με το βρωμοδωδεκάνιο δεν παρατηρηθήκαν ιδιαίτερες διαφορές σε σχέση με την καθαρή λιγνίνη, αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι με τη συγκεκριμένη τροποποίηση αυξήθηκε η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης καθώς και η θερμοκρασία μέγιστης απώλειας βάρους, φαινόμενα που είναι σύμφωνα με την αναμενόμενη αύξηση του μοριακού βάρους του μορίου μετά τη προσθήκη μεγάλων αλειφατικών αλυσίδων.

Όσον αφορά την τροποποίηση με ανυδρίτες, αξίζει να σχολιαστεί η αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποικοδόμησης από τον μαλαϊκό ανυδρίτη, καθώς και η αύξηση της θερμοκρασία αποσύνθεσης του 30% του υλικού. Είναι γνωστό ότι η συγκεκριμένη τροποποίηση αντικαθιστά τις υδροξυλικές ομάδες του μορίου της λιγνίνης με ομοιοπολικά συνδεδεμένες μηλεϋλικές ομάδες, που καθιστούν την επιφάνεια πιο υδρόφοβη¹. Η αύξηση αυτή των υδροφοβικών ιδιοτήτων είναι πιθανώς υπεύθυνη για την ελαφρά βελτιωμένη θερμική σταθερότητα του τροποποιημένου υλικού με μαλαϊκό ανυδρίτη. Ως πιο ενδιαφέρουσα φαίνεται από τα γραφήματα ότι είναι η θερμική συμπεριφορά της λιγνίνης με την τροποποίηση με τον φθαλικό ανυδρίτη. Η T_0 μειώθηκε αισθητά και σημειώθηκε στους 182° C και παρατηρήθηκε μία πιο αισθητή και γρήγορη απώλεια μάζας σε σχέση με τις υπόλοιπες τροποποιήσεις. Είναι πιθανό η ταχεία αυτή απώλεια να οφείλεται σε παραμένον στη λιγνίνη τολουόλιο²⁴, που χρησιμοποιήθηκε για τις εκπλύσεις του δείγματος, και δεν αφαιρέθηκε με την ξήρανση. Η επιπλέον αισθητή απώλεια βάρους που παρατηρείται για την τροποποιημένη με φθαλικό ανυδρίτη λιγνίνη (κορυφή $T_{3max,\alpha}$), περιγράφεται ως ρήξη των εστερικών ομάδων εστέρα²⁵ και προέκυψε εδώ στους 278.5° C. Επίσης, για το συγκεκριμένο δείγμα παρατηρήθηκαν οι μικρότερες θερμοκρασίες για τις οποίες υπήρξε απώλεια βάρους τάξεως 5%,30% και 50% στους 214.5° C, 330° C, 428.5° C αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, η μορφή αυτή του γραφήματος για τη συγκεκριμένη τροποποίηση προδιαθέτει για χαμηλή θερμική σταθερότητα του υλικού.

Για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες T_1 και T_2 κυμαίνονται περίπου σε όμοια μεγέθη, χωρίς ιδιαίτερες διαφορές. Οι συγκεκριμένες κορυφές απώλειας βάρους, συνήθως αποδίδονται στην αρχική απώλεια της υγρασίας, (T_1) στο εύρος 70-110° C, ενώ η κορυφή T_2 , στο χημικά προσδεδεμένο στη μορφή του μορίου νερό, στο εύρος 120- μέχρι και 250° C²⁶.

Όσον αφορά το υπόλειμμα μετά την θερμική επεξεργασία οι τροποποιήσεις με HCl και βρωμοδωδεκάνιο δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη διαφορά σε σχέση με την καθαρή λιγνίνη, αλλά μείωσαν το τελικό βάρος του υπολείμματος, και η τροποποίηση με τον φθαλικό ανυδρίτη μείωσε περισσότερο κατά περίπου 10% το υπολειμματικό βάρος.

Συμπερασματικά, αξίζει να σημειωθεί η σημασία της όξινης επεξεργασίας της λιγνίνης, καθώς διαγράφεται από την ανάλυση TGA, ότι είναι πιθανό να επιδρά στις διάφορες προσμίξεις του μορίου, καθιστώντας το πιο ομοιογενές και αυξάνοντας έτσι τη θερμική σταθερότητα της λιγνίνης. Η αλκυλίωση με το βρωμοδωδεκάνιο καθυστερεί την

²⁴ Chen, Y., Stark, N. M., Cai, Z., Frihart, C. R., Lorenz, L. F., & Ibach, R. E. (2014). *Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties*, 9(3), 5488–5500.

²⁵ Jakab, E., Faix, O., and Till, F. (1997). "Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry," *J. Anal. Appl. Pyrol.* 40-41, 171- 186.

²⁶ Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2004.

θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης, η τροποποίηση με τον φθαλικό ανυδρίτη παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαφορά ($T_{end} - T_0$), της τάξεως των 300° C, αλλά φαίνεται να μειώνει τη θερμική σταθερότητα του υλικού, ενώ η τροποποίηση με τον μαλεϊκό ανυδρίτη παρουσιάζει μια μικρή βελτίωση στη θερμική σταθερότητα.

7.3 Αποτελέσματα GPC

Ο μέσος όρος μοριακών βαρών (μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό, M_n , μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, M_w και μέσο μοριακό βάρος κατά z , M_z) και η διασπορά μοριακών βαρών (molecular weight distribution, MWD) είναι σημαντικές ιδιότητες των μακρομοριακών αλυσίδων της λιγνίνης. Γι' αυτό το λόγο, η μέθοδος αποκλεισμού μεγεθών, GPC, είναι η πιο διαδεδομένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τη μελέτη της λιγνίνης.

Οι ιδανικές συνθήκες για τη μελέτη της λιγνίνης μέσω GPC είναι όταν οι ενεργητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του πληρωτικού υλικού της στήλης (συνήθως απορρόφηση) και μεταξύ των ειδών της διαλυμένης ουσίας (συνήθως συντονισμός) είναι αμελητέες. Γι' αυτό το λόγο, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη έκλουσης και πληρωτικού υλικού της στήλης αποτελεί το πιο σημαντικό και δύσκολο στάδιο κατά τη μελέτη της λιγνίνης μέσω GPC. Η επιλογή του πληρωτικού υλικού της στήλης εξαρτάται κυρίως από τη φύση του διαλύτη έκλουσης και της διαλυμένης ουσίας. Κατά κύριο λόγο, στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται ως διαλύτες THF (τετραυδροφουράνιο), DMF (διμεθυλοφορμαμίδιο), DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) και βασικά υδατικά διαλύματα. Συνήθως, ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται πολυσακχαρίτες και πολύ(στυρένιο-διβινυλοβενζένιο) με σταυροδεσμούς. Όταν ο διαλύτης έκλουσης είναι το THF, ένας σχετικά μη πολικός διαλύτης, χρησιμοποιούνται παράγωγα της λιγνίνης, μέσω π.χ. ακετυλίωσής, καθώς η λιγνίνη είναι αδιάλυτη σε αυτόν τον διαλύτη. Από την άλλη, στην περίπτωση των DMF και DMSO, παρόλο που διαλύουν την λιγνίνη, τείνουν να προκαλούν έντονο συντονισμό μεταξύ των συστατικών της λιγνίνης. Με την προσθήκη LiCl ή LiBr, θεωρείται πως τα άλατα λιθίου παρεμποδίζουν τον συντονισμό των μορίων μέσω της θωράκισης των διπλών ως ανεξάρτητα μόρια ή αποτρέποντας την πρόσληψη πρωτονίων από το διάλυμα²⁷.

Μια από τις δυσκολίες που παρουσιάζεται κατά τον προσδιορισμό της MWD και του μέσου όρου μοριακών βαρών της λιγνίνης μέσω GPC, είναι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του μορίου μέσω σχηματισμού συμπλοκών στο διάλυμα. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί δημιουργίας ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων στο μόριο της λιγνίνης: α) μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, πιθανώς μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, και β) δεσμοί υδρογόνου. Ανάλογα με το pH και το είδος του διαλύτη, θα εξαρτηθεί και ποιος μηχανισμός επικρατεί στο σύστημα.

²⁷ Zhyang Wenshan Lignin and Derivatives: Analysis by GPC/SEC [Book Section] // Encyclopedia of Chromatography / book auth. Cases Jack. - [s.l.] : Taylor & Francis Group, 2005. - Vol. 2

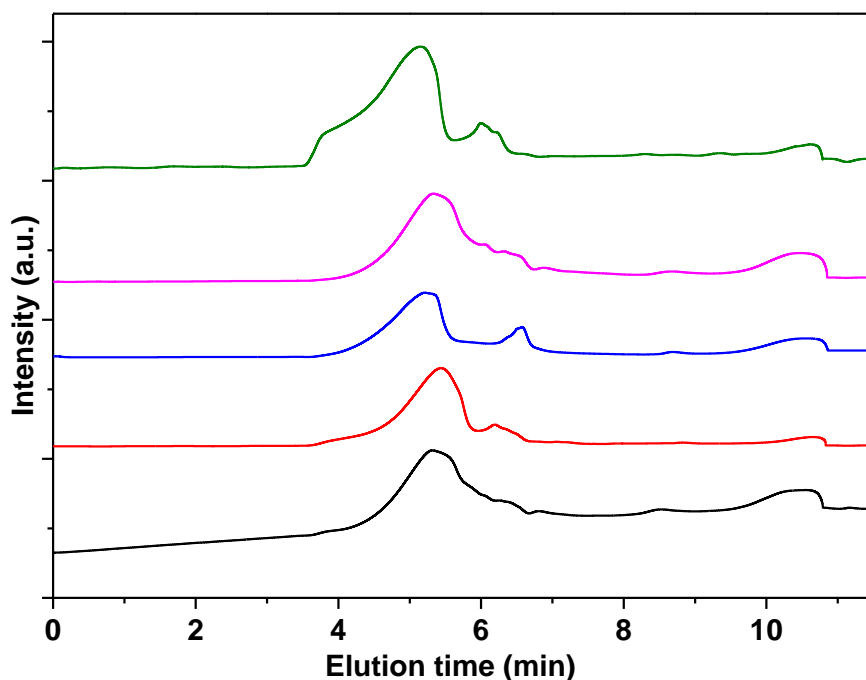
Καθώς η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών δεν εξαρτάται στην πραγματικότητα από το μοριακό βάρος αλλά από τον υδροδυναμικό όγκο της διαλυμένης ουσίας, η βαθμονόμηση του συστήματος αποτελεί εξαιρετικής σημασίας για αξιόπιστες μετρήσεις του μέσου όρου μοριακών βαρών και MWD. Σκοπός της βαθμονόμησης είναι να συσχετίσει ποσοτικά τον όγκο έκλουσης με το μοριακό βάρος για συγκεκριμένο σύστημα GPC και προς μελέτη δείγμα.

Έτσι λοιπόν, για τον ακριβή προσδιορισμό του MWD και μέσου όρου μοριακών βαρών με ικανοποιητική διακριτική ικανότητα, θα πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένες ιδιότητες: α) κατάλληλη συγκέντρωση δείγματος, β) όγκος έγχυσης, γ) ρυθμός ροής, δ) θερμοκρασία στήλης, ε) μέγεθος πόρων, στ) μέγεθος σωματιδίων, ζ) μέθοδος ανάλυσης και η) κατάλληλη μέθοδος βαθμονόμησης.

Το μέσο μοριακό βάρος και η διασπορά μοριακών βαρών των προς μελέτη δειγμάτων λιγνίνης προσδιορίστηκαν μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, GPC (Thermo Scientific, IR ανιχνευτής) χρησιμοποιώντας στήλη με πληρωτικό υλικό πολυ (στυρενίου-διβινυλοβενζενίου) (poly(styrene-divinylbenzene) και DMF ως διαλύτης έκλουσης στους 25 °C. Το σύστημα βαθμονομήθηκε με πρότυπα πολυμερή πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) (2,89-509 kDa). Ο όγκος έγχυσης της κάθε μέτρησης και η συγκέντρωση του κάθε δείγματος ήταν 20 μ L και 1mg ml⁻¹ σε DMF, αντίστοιχα.

Για τη συγκεκριμένη εργασία, πρέπει να σημειωθεί πως ο προσδιορισμός του M_n και M_w καθώς και της MWD δεν ήταν δυνατή. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, για να μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος της λιγνίνης θα πρέπει η στήλη να βαθμονομηθεί με πρότυπο υλικό κατάλληλο έτσι ώστε τα στοιχεία που προκύπτουν να είναι όσο γίνεται πραγματικά στην περίπτωση της λιγνίνης. Στη βιβλιογραφία, κατά πλειοψηφία, χρησιμοποιείται ως πρότυπο υλικό το πολυστυρένιο. Στη συγκεκριμένη εργασία όμως, η στήλη βαθμονομήθηκε με πρότυπο πολυμερές πολυμεθακρυλικού εστερα, με τον υδροδυναμικό όγκο του οποίου να αποκλείει σε μεγάλο βαθμό με αυτόν της λιγνίνης. Επομένως, το μοριακό βάρος που εξήλθε από τις μετρήσεις δεν λαμβανόταν υπόψη και η ανάλυση επικεντρώθηκε στον ποιοτικό χαρακτηρισμό των γραφημάτων.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC των τροποποιημένων και μη δειγμάτων λιγνίνης που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία.



Γράφημα 7.13 Χρωματογράφημα α)καθαρής Indulin AT λιγνίνης (μαύρη γραμμή), β) ακετυλιωμένη Indulin AT λιγνίνη με φθαλικό ανυδρίτη (κόκκινη γραμμή), γ)αλκυλιωμένη Indulin AT λιγνίνη με βρωμοδοδεκάνιο (μπλε γραμμή), δ) τροποποιημένη Indulin AT λιγνίνη μέσω όξινης κατεργα κατεργασίας (ροζ γραμμή) και ε) ακετυλιωμένη Indulin AT λιγνίνη με μαλεϊκό ανυδρίτη (πράσινη γραμμή).

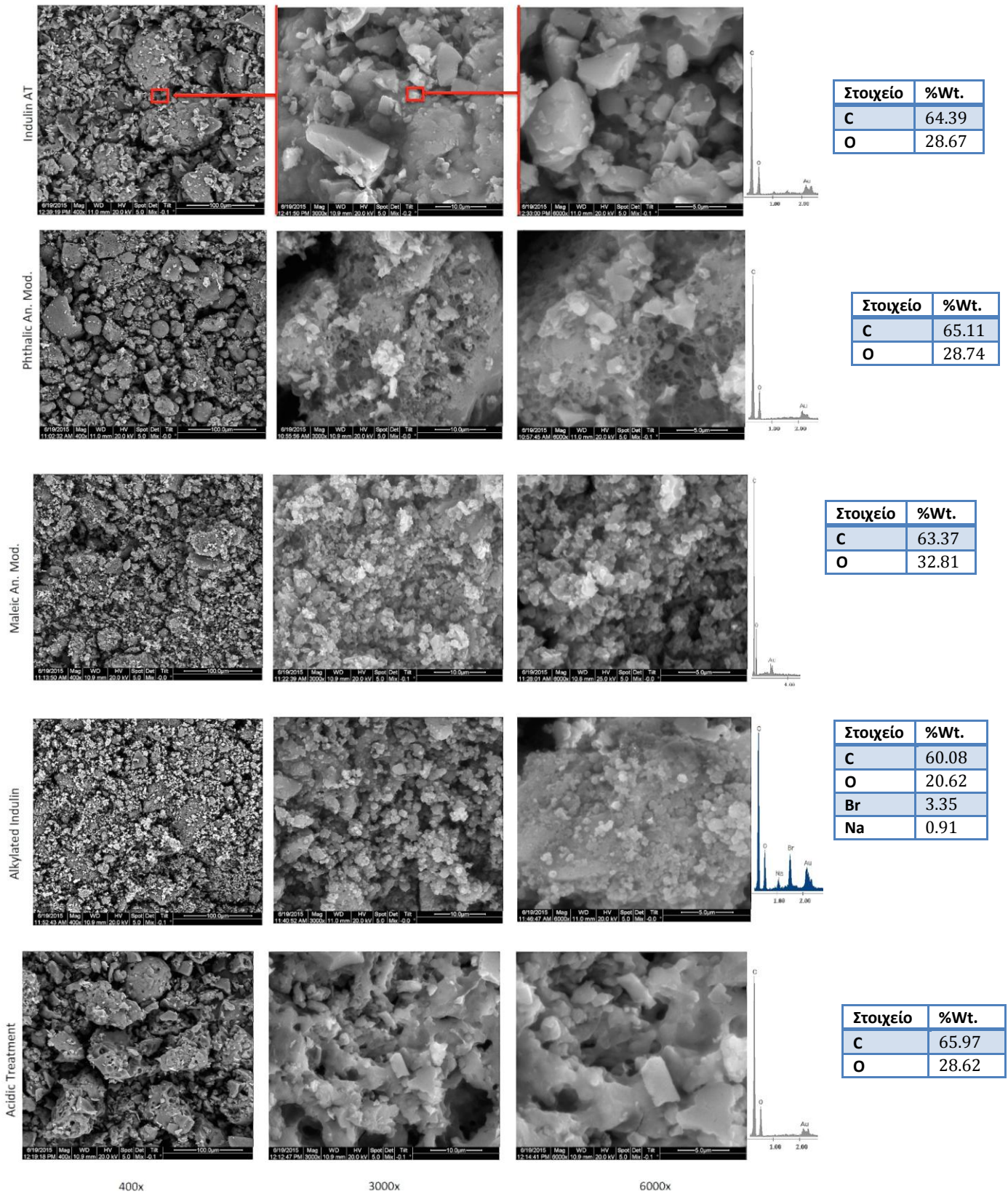
Από το γράφημα 7.13 προκύπτει πως η μορφή του χρωματογραφήματος της καθαρής Indulin AT είναι αναμενόμενη. Εμφανίζονται ευρείες κορυφές, που υποδηλώνει την ύπαρξη πληθυσμών μορίων λιγνίνης με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών. Η εμφάνιση κορυφής σε μικρούς χρόνους έκλουσης, αντιστοιχεί σε μόρια με μεγάλο υδροδυναμικό όγκο άρα και μεγάλο μοριακό βάρος. Παρόμοια συμπεριφορά, παρουσιάζουν και τα χρωματογραφήματα των τροποποιημένων λιγνινών. Αξίζει να σημειωθεί παρόλα αυτά, πως στην περίπτωση της τροποποιημένης λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη η ένταση της κορυφής είναι αυξημένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση του υδροδυναμικού όγκου, άρα και του μοριακού βάρους, είτε από συμπύκνωση μεταξύ των μορίων της λιγνίνης είτε από την προσθήκη των αντιδραστηρίων σε αυτήν. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της μη συμβατής βαθμονόμησης της στήλης GPC, δεν ήταν δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός των μέσω των όρων μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών. Σαφή συμπεράσματα, δυστυχώς, δεν μπορούν να προκύψουν από τα χρωματογραφήματα όλων των προς μελέτη δειγμάτων λιγνίνης.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η Kraft λιγνίνη παρουσιάζει υψηλό Mw που οφείλεται στις αντιδράσεις μεταξύ των α-υδροξυλομάδων κατά τη διάρκεια πολυτοποίησης (pulping process). Παρατηρείται πως ύστερα από την ακετυλίωση της λιγνίνης το MW αυξάνει αισθητά²⁸ Έτσι και στη συγκεκριμένη περίπτωση εστεροποίησης, όπως έχει ήδη αναφερθεί,

²⁸ Nevárez LAM [et al.] Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films [Journal]. - 2011. - Vol. 12.

η μεταβολή του χρωματογράφηματος της τροποποιημένης λιγνίνης με μαλεϊκό ανυδρίτη αποτελεί ένδειξη της τροποποίησης λιγνίνης. Παρόλα αυτά για όλες τις περιπτώσεις τροποποίησης θα χρειαστεί περεταίρω χαρακτηρισμό (π.χ. NMR) για να πιστοποιηθεί η επιτυχημένη κατεργασία του εκάστοτε δείγματος. Επίσης, για να είναι συγκρίσιμα τα δεδομένα που προκύπτουν από το GPC με αυτά της βιβλιογραφίας, θα χρειαστεί η στήλη να βαθμονομηθεί με πρότυπα πολυμερή πολυστυρενίου.

7.4 Αποτελέσματα SEM



Αναφορικά με τη μορφολογία της επιφάνειας καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων που παρουσιάζονται, παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στα χημικά τροποποιημένα δείγματα. Συγκεκριμένα, το μέγεθος το σωματιδίων διαφέρει σε όλες τις τροποποιήσεις, σε σύγκριση με το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων της λιγνίνης. Ακόμη, ενώ η επιφάνεια της καθαρής λιγνίνης παρουσιάζει μεγάλα και αιχμηρά σωματίδια, στην ακετυλιωμένη με ανυδρίτες λιγνίνη το μέγεθος μειώνεται σημαντικά και ιδιαίτερα στην τροποποίηση με φθαλικό ανυδρίτη παρατηρήθηκαν σφαιρικά σωματίδια. Η όξινη επεξεργασία, φαίνεται επίσης να μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων, όχι όμως στο βαθμό που αυτό μειώνεται στην περίπτωση της ακετυλίωσης και αλκυλίωσης²⁹. Ωστόσο, παρατηρείται μία δομή καναλιών που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια, και μπορεί να αυξήσει την ειδική επιφάνεια του δείγματος, με αποτέλεσμα να επιταχύνονται και να ευνοούνται περαιτέρω αντιδράσεις της όξινα κατεργασμένης λιγνίνης³⁰. Τέλος, πραγματοποιήθηκε και ταυτόχρονη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Όπως ήταν αναμενόμενο για οργανική ένωση, τα χημικά στοιχεία των ενώσεων που μελετήθηκαν ήταν ο άνθρακας και το οξυγόνο. Ωστόσο στο δείγμα της αλκυλιωμένης λιγνίνης, εντοπίστηκαν ίχνη βρωμίου και νατρίου, της τάξεως του 3.35% και 0.91% αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται ότι η συγκεκριμένη τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με βρωμοδωδεκάνιο ως παράγοντα αλκυλίωσης και σε βασικό περιβάλλον που ρυθμίστηκε με διάλυμα καυστικού νατρίου, οπότε τα ποσοστά που εμφανίζονται στην ανάλυση αποδίδονται σε κατάλοιπα πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν και τα οποία δεν απομακρύνθηκαν με τις εκπλύσεις.

²⁹ Qu, Y., Luo, H., Li, H., & Xu, J. (2015). Comparison on structural modification of industrial lignin by wet ball milling and ionic liquid pretreatment. *Biotechnology Reports*, 6, 1–7.

³⁰ T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, J.M. Jones, P.T. Williams, R. Fahmi, A.V. Bridgwater, T. Barraclough, I. Shield, N. Yates, S.C. Thain, I.S. Donnison, Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops, *Fuel* 86 (2007) 60–72.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Συμπεράσματα- Προτάσεις

8. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε το αρχικό στάδιο παραγωγής ινών άνθρακα από τη λιγνίνη, η μελέτη δηλαδή και η χημική της τροποποίησή της έτσι ώστε να μπορεί να ινοποιηθεί μόνη της ή ως μίγμα με άλλα εμπορικά πολυμερή, με την διαδικασία ινοποίησης τήγματος που αποτελεί την πιο οικονομικά συμφέρουσα τεχνική ινοποίησης.

Πραγματοποιήθηκαν οι εξής τροποποιήσεις: εστεροποίηση λιγνίνης μέσω ανυδριτών, αλκυλίωση με αλειφατική αλυσίδα καθώς και η όξινη επεξεργασία της λιγνίνης με υδροχλωρικό οξύ. Όσον αφορά τις πειραματικές διεργασίες καθεαυτές, αξίζει να αναφερθεί ότι αποτελούν απαιτητικές και χρονοβόρες διαδικασίες που με τα παρόντα δεδομένα θα ήταν πολύ δύσκολο να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα. Εξαιτίας της δομής του μορίου της λιγνίνης, και συγκεκριμένα του μεγάλου βαθμού διακλάδωσης και κατά συνέπεια της μεγάλης στερεοχημικής παρεμπόδισης αλλά και των προσμίξεων που υπεισέρχονται στο μόριο από τις διαδικασίες απομόνωσης, για την επιτυχία των αντιδράσεων απαιτούνται ειδικοί διαλύτες, υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης προκειμένου να επιτευχθεί αντίδραση σε έναν επιθυμητό βαθμό. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί και η χαμηλή απόδοση των αντιδράσεων, όσον αφορά την ανάκτηση του τροποποιημένου υλικού μετά το πέρας των πειραματικών διεργασιών.

Παρόλα αυτά, από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε και τις αλλαγές που προξενήθηκαν κρίνεται ότι όλες οι τροποποιήσεις πέτυχαν μέχρι ένα βαθμό το σκοπό τους. Ιδιαίτερα, η τροποποίηση με τους ανυδρίτες παρουσίασε αύξηση των εστερικών δεσμών μέσω φασμάτων IR, καθώς επίσης σημαντικές αλλαγές παρατηρήθηκαν στη θερμική συμπεριφορά της τροποποιημένης λιγνίνης με φθαλικό ανυδρίτη, οι οποίες συμβάδισαν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Επίσης, μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών προκύπτει πως η τροποποιημένη λιγνίνη με ανυδρίτες, και συγκεκριμένα με μαλεϊκό ανυδρίτη, παρουσίασε αύξηση του μοριακού βάρους της σε σχέση με τη μη τροποποιημένη λιγνίνη. Η αλκυλίωση με βρωμοδωδεκάνιο αύξησε την θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης και απώλειας βάρους της λιγνίνης, ωστόσο κατάλοιπα πρόδρομων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διεργασία φαίνεται να παρέμειναν στο δείγμα, υποδεικνύοντας την ανάγκη περισσότερων εκπλύσεων για απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών. Η όξινη επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ είχε ιδιαίτερη επίδραση στην μορφολογία της επιφάνειας της λιγνίνης και αύξησε κατά περίπου 20° C, την θερμοκρασία στην οποία η λιγνίνη χάνει το 30% του βάρους της. Παρόλα αυτά για όλες τις περιπτώσεις κατεργασμένης λιγνίνης κρίνεται απαραίτητο να χαρακτηριστούν τα δείγματα με φασματοσκοπία μαγνητικού μετασχηματισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) για να εξακριβωθεί η τροποποίηση της λιγνίνης.

Πιο συγκεκριμένα, εφόσον η επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ φαίνεται να επιδρά θετικά στη λιγνίνη και να απομακρύνει τυχόν ακαθαρσίες, όπως υδατάνθρακες, προτείνεται η επανάληψη της σειράς των πειραμάτων που διεξήχθησαν, αλλά με πρώτη ύλη λιγνίνη Indulin AT, επεξεργασμένη με οξύ. Έτσι, θα μπορεί να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση που έχει το όξινο περιβάλλον στη λιγνίνη και εάν επηρεάζει την μετέπειτα τροποποίηση της. Επίσης, ένα κρίσιμο σημείο που μπαίνει εμπόδιο στις μελέτες για την αξιοποίηση της λιγνίνης είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή και κατά συνέπεια της ιδιότητές της. Εκτός από την βιοσύνη της που καταλήγει σε διαφορετικά είδη λιγνίνης για κάθε φυτικό είδος, η μέθοδος απομόνωσης επίσης επηρεάζει αισθητά τη δομή. Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκαν οι τροποποιήσεις μόνο με λιγνίνη προερχόμενη από τη θεϊκή μέθοδο (kraft process), οπότε μία σειρά πειραμάτων θα μπορούσε να περιλαμβάνει την επανάληψη των πρώτων, με τις καθιερωμένες πια διαδικασίες, για άλλα είδη λιγνίνης, όπως την LignoBoost lignin, ή λιγνίνη χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί και στον περιορισμό της κατανομής μοριακού βάρους του μορίου πριν τις τροποποιήσεις καθώς όπως εξηγήθηκε παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανοποιητική ισοποίηση. Κρίνεται έτσι σκόπιμο, να μελετηθεί η κατασκευή διάταξης στο εργαστήριο με ειδικές κεραμικές μεμβράνες, στις οποίες θα επεξεργάζεται διαλυμένη λιγνίνη πριν περάσει στο επόμενο στάδιο της τροποποίησης.

Τα παραπάνω δεδομένα κρίνονται σκόπιμα να χρησιμοποιηθούν σε περαιτέρω εργασίες στο εν λόγω μόριο καθώς οι πληροφορίες που παρέχονται βιβλιογραφικά στο συγκεκριμένο θέμα είναι περιορισμένες. Μέχρι στιγμής, πρώτη φορά δοκιμάζονται τροποποιημένα δείγματα λιγνίνης με φθαλικό και μαλεϊκό ανυδρίτη για την ανάμιξη με άλλα εμπορικά πολυμερή και την μετέπειτα μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του μίγματος. Οπότε, για την ολοκλήρωση και την πλήρη εξέταση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν, κρίσιμη είναι η δοκιμή των υλικών που κατασκευάστηκαν στην παρούσα διπλωματική στη διαδικασία της ισοποίησης καθώς και στην ανάμιξη με άλλα με πολυμερή, που δρουν ως πλαστικοποιητές, σε διάφορες αναλογίες με σκοπό τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των μειγμάτων που προκύπτουν καθώς και της δυνατότητάς τους για ισοποίηση. Τέλος, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ανάμιξη και με περισσότερα του ενός πολυμερή μαζί με την τροποποιημένη λιγνίνη και να μελετηθεί και η επίδραση ενός τρίτου παράγοντα. Ωστόσο, γίνεται εδώ αντιληπτή η συνεχόμενη αύξηση των παραγόντων που υπεισέρχονται στο εγχείρημα ισοποίησης της λιγνίνης με άλλα πολυμερή. Οπότε, σκόπιμο θα ήταν αρχικά να δημιουργηθούν καθορισμένες πειραματικές διεργασίες και πρακτικές για κάθε στάδιο της διαδικασίας, από την απομόνωση της λιγνίνης μέχρι και το τελικό στάδιο, την ανθρακοποίηση, καθώς το συγκεκριμένο ζήτημα δεν έχει ακόμα χαρτογραφηθεί πλήρως από την ερευνητική κοινότητα.