



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Μελέτη του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης με έμφαση στα βιοπολυμερή: η περίπτωση του Πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΓΕΩΡΓΑΝΤΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ ΒΟΥΓΓΙΟΥΚΑ (ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ)

ΑΘΗΝΑ 2016

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ.....	1
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ).....	9
1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	9
1.1.1 Κατηγοριοποίηση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών.....	10
1.1.2 Βιοαποικοδομήσιμοι πολυεστέρες.....	11
1.1.3 Μέθοδοι παραγωγής πολυεστέρων.....	12
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PBS.....	15
1.2.1 Κρυσταλλική δομή του PBS.....	15
1.2.2 Θερμικές ιδιότητες του PBS.....	16
1.2.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS και των συμπολυμερών του.....	18
1.3 Εφαρμογές PBS και συμπολυμερών.....	21
1.4 Υδρολυτική αποικοδόμηση.....	22
1.5 Ενζυμική αποικοδόμηση.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	25
2.1 Εισαγωγή στον ΠΣΚ.....	25
2.2 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ΠΣΚ.....	25
2.3 Κρίσιμες παράμετροι κατά τον ΠΣΚ.....	26
2.4 Ο ΠΣΚ ως τεχνολογία ανακύκλωσης.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	31
3.1 Σκοπός.....	31
3.2 Πρώτες ύλες.....	32
3.2.1 Δείγματα προς ανάλυση.....	32
3.2.2 Διαλύματα δειγμάτων.....	33
3.3 Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS.....	34
3.3.1 Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης.....	34
3.5 Μέθοδοι ανάλυσης πολυεστέρων.....	36
3.5.1 Προσδιορισμός μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους.....	36
3.5.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους.....	38
3.5.3 Πειραματική διαδικασία μετρήσεων ιξωδομετρίας διαλύματος.....	39
3.6 Ανάλυση ακραίων ομάδων.....	41
3.6.1 Πειραματική διαδικασία ανάλυσης ακραίων -COOH.....	42
3.7 Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC).....	44
3.8 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).....	45

3.9 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ	
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	49
4.1 Σκοπός.....	49
4.2 Ανάλυση μοριακού βάρους και θερμικών χαρακτηριστικών προπολυμερών βιολογικού διοξέος.	49
4.2.1 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος των προπολυμερών βιολογικού διοξέος.	49
4.2.2 Επίδραση του ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες ποιότητας PBS βιολογικού διοξέος.	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ	
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ	64
5.1 Σκοπός.....	64
5.2 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες.....	64
5.2.1 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος των υδρολυμένων προπολυμερών.....	64
5.2.2 Επίδραση του ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες των υδρολυμένων προπολυμερών.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΕΚΤΑΣΕΙΣ	75
6.1 Συμπεράσματα δοκιμών ΠΣΚ πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) ως τεχνική μεταπολυμερισμού.....	75
6.2 Συμπεράσματα δοκιμών ΠΣΚ πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) ως τεχνική ανακύκλωσης.....	76
6.3 Μελλοντικές προεκτάσεις.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	78

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν κείμενο αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία καθίσταται απαραίτητη για την ολοκλήρωση του κύκλου σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διπλωματική μου εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών Διευθυντής του οποίου είναι ο κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδης, τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω θερμά για το γεγονός ότι με δέχτηκε για την εκπόνηση της παρούσας πειραματικής εργασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνο της διπλωματικής μου εργασίας, κα. Σταματίνα Βουγιούκα για την εμπιστοσύνη, την υπομονή, την αμέριστη υποστήριξη και βοήθεια της σε όλη τη διάρκεια συγγραφής της εργασίας και εκπόνησης των πειραμάτων.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα Ιωάννα-Νεκταρία Γεωργουσοπούλου για το φιλικό κλίμα συνεργασίας που μου προσέφερε, την τεράστια βοήθεια της σε όλα τα θέματα που σχετίζονταν με τη διπλωματική μου και την απρόσκοπτη υποστήριξη της καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, συμβουλευόντας και προτρέποντας με να κάνω το καλύτερο δυνατό. Η συνδρομή της ήταν πραγματικά καταλυτικής σημασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, Ι.Δ.Α.Χ και τον υποψήφιο διδάκτορα Θάνο Πορφύρη, καθώς με δέχτηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών με ιδιαίτερη φιλικότητα και όντας πρόθυμοι να με βοηθήσουν σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπιζα στο χώρο του εργαστηρίου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία καταπιάνεται με την μελέτη του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS) και χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: στο θεωρητικό και στο πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος, αρχικά γίνεται μία αναφορά στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, με έμφαση στα περιβαλλοντικά και οικονομικά τους πλεονεκτήματα σε σχέση με τα πολυμερή πετροχημικής προέλευσης, καθώς και την αναγκαιότητα αντικατάστασης των τελευταίων από βιολογικής προέλευσης πολυμερή. Ακόμα, γίνεται βιβλιογραφική αναφορά στις βασικές ιδιότητες του PBS όπως είναι η κρυσταλλική του δομή, οι θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες. Στη συνέχεια, αναλύονται οι βασικοί τρόποι αποικοδόμησης του PBS: η υδρολυτική και η ενζυμική. Στο τελευταίο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους αναλύεται ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), ο οποίος αποτελεί και τη ραχοκοκκαλιά της παρούσας διπλωματικής. Συγκεκριμένα, αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του ΠΣΚ σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους πολυμερισμού, οι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την διεξαγωγή του και η πιθανή χρήση του ως τεχνική ανακύκλωσης.

Αναφορικά με το πειραματικό μέρος, σκοπός είναι η παρακολούθηση της επίδρασης του ΠΣΚ στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες προπολυμερών διοξέος βιολογικής προέλευσης και πετροχημικής προέλευσης. Αρχικά, παρουσιάζονται τα προπολυμερή με βάση τα οποία γίνονται οι πειραματικές δοκιμές. Κατόπιν, παρουσιάζονται οι μέθοδοι προσδιορισμού των φυσικών και θερμικών τους ιδιοτήτων, βάσει των οποίων έγινε η αποτίμηση της απόδοσης της διεργασίας του ΠΣΚ. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό του μέσου αριθμού μοριακού βάρους γίνονται αναλύσεις ακραίων ομάδων (-COOH) και ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, ενώ για τον θερμικό χαρακτηρισμό των προϊόντων του ΠΣΚ εκτελούνται μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).

Κατά τη μελέτη της τεχνικής του ΠΣΚ σε βιολογικού διοξέος προπολυμερή, στόχος ήταν αρχικά η μελέτη της εφικτότητας της διεργασίας και στη συνέχεια η ποιοτική αναβάθμιση του υλικού σε επίπεδο μοριακού βάρους και θερμικών ιδιοτήτων. Οι παράμετροι της διεργασίας που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και η αρχική συγκέντρωση των δραστικών ομάδων.

Όσον αφορά στη μελέτη του ΠΣΚ ως τεχνική ανακύκλωσης, η διερεύνηση αυτή έγινε αποσκοπώντας στην εξεύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την μελλοντική εφαρμογή της για την ανακύκλωση του συγκεκριμένου βιοπολυμερούς, όπως γίνεται ήδη στην περίπτωση του PLA. Πιο συγκεκριμένα, δείγματα PBS πετροχημικού και βιολογικού διοξέος υδρολύθηκαν σε συνθήκες

αυξημένης θερμοκρασίας και υγρασίας για την παραγωγή των απαραίτητων προπολυμερών. Έπειτα υποβλήθηκαν σε ΠΣΚ με στόχο την ενίσχυση των φυσικών και θερμικών του ιδιοτήτων.

Γενικότερα, και οι δύο άξονες της παρούσας πειραματικής εργασίας κινούνται στα πλαίσια της αειφόρου ανάπτυξης και αποσκοπούν στην εξεύρεση τρόπων ώστε να ελαχιστοποιηθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της πλαστικής συσκευασίας τροφίμων.

ABSTRACT

The present diploma thesis concerns the study of poly(butylene succinate) and is separated into two main parts: the theoretical and the experimental. The first one starts with a reference to biodegradable polymers, emphasizing on the environmental and the financial advantages over industrial polymers, as well as the necessity of substituting the latter for biodegradable polymers. In addition, a bibliographic reference is elaborated concerning basic properties of PBS, such as its crystalline structure, thermal and mechanical properties. Subsequently, the two main ways of PBS degradation are analyzed: the enzymatic and the hydrolytic. The latter chapter of the theoretical part analyzes the advantages and disadvantages of Solid State Polymerization (SSP) in comparison with other conventional means of polymerization, the critical parameters that affect SSP's conduct as well as its potential use as a recycling technique.

As far as the experimental part is concerned, its purpose is the observation of SSP's effect on the physical and thermal properties of the petrochemical and biobased prepolymers. To start with, a presentation of the prepolymers with which the experimental try outs were utilized is conducted. Furthermore, the means of determining the physical and thermal properties of the prepolymers are presented, on which the evaluation of the SSP rate was founded. For the qualitative determination of the mean number molecular weight carboxyl end group and intrinsic viscosimetry analysis were performed, whereas Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) were carried out for the thermal characterization of the prepolymers.

The purpose of studying the SSP technique of biobased prepolymers was, firstly to determine the feasibility of the process and then the qualitative upgrade of the material on the basis of its thermal properties and molecular weight. The herein tested main parameters were temperature, reaction time and the initial concentration of active end groups.

Regarding the study of SSP as a recycling technique, this investigation was made aiming to find the optimal conditions for its future application on the particular biodegradable polymer, in the same way it is done in the case of PLA. In particular, PBS samples of both biological and petrochemical origin were hydrolyzed in conditions of increased temperature and moisture for the production of the required prepolymers. Next, these prepolymers were put in the SSP reactor with the view of having their physical and thermal properties upgraded.

Generally, both axis of this thesis are driven on the context of sustainable development, aiming to discover ways to cut down on the amount of the negative environmental effect of plastic food packaging.

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

1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, μηχανικών και θερμικών –κυρίως της ανθεκτικότητας και της αντίστασης τους στα διάφορα είδη διάβρωσης- αλλά και εξαιτίας της χαμηλής τους τιμής. Η χρήση τους σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων (στις οποίες οφείλεται ο κύριος όγκος των απορριμάτων, σχεδόν το 1/3 του όγκου), δημιούργησε τα τελευταία χρόνια το μεγάλο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόρριψής τους. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έγινε γνωστό ότι στο τέλος του 20^{ου} αιώνα η παραγωγή πλαστικών είχε φτάσει τους 130 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Αναλογικά, κάθε άτομο χρησιμοποιεί περίπου 100 κιλά πλαστικού το χρόνο. Τα κοινά πλαστικά παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια, λόγω του γεγονότος ότι οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν γενικά να διασπάσουν μια πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και που δεν υπάρχει στη φύση. Για το λόγο αυτό ερευνώνται τρόποι αντικατάστασης των συμβατικών πλαστικών με νέα, κανοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα, τα οποία θα είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον, όπως επιτάσσει η φιλοσοφία της αειφόρου σχεδίασης [1].

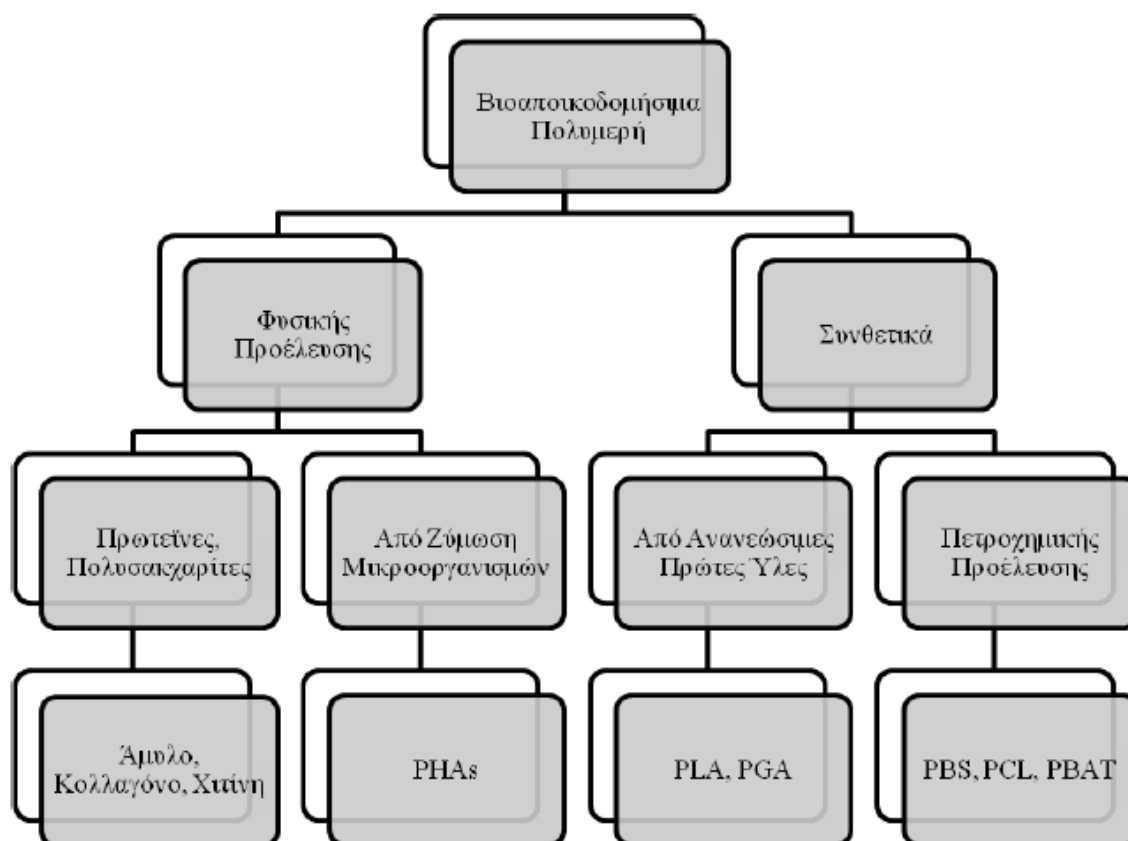
Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κάνει την εμφάνισή τους νέα πολυμερικά υλικά τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα λεγόμενα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά περίπου 40 χρόνια πριν. Υπάρχει η πεποίθηση ότι τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερικά υλικά θα μειώσουν την ανάγκη για παραγωγή συνθετικών πλαστικών σε χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά [1].

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψή τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον, αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των συμβατικών πλαστικών, αφού έχουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα κοινά πλαστικά και επιπλέον δίνουν λύση στο πρόβλημα της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, της εξοικονόμησης χώρου απόθεσης απορριμάτων και απεξάρτησης από τις πετροχημικές πρώτες ύλες. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, σε αντίθεση με τα συμβατικά πλαστικά, διασπώνται σε συγκεκριμένο χρόνο σε διοξείδιο του άνθρακα νερό και οργανική ύλη [1]. Η ανάπτυξη των καινοτόμων αυτών υλικών είναι σε εξέλιξη

εδώ και χρόνια και αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος για επιστήμονες και ερευνητές. Το 2002 βρέθηκε ότι η ζήτηση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών αυξάνεται κατά 30% κάθε χρόνο [2].

1.1.1 Κατηγοριοποίηση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

Η βιοδιάσπαση των πολυμερών δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την πρώτη ύλη παραγωγής, αλλά και από τη χημική δομή τους. Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή συνθετικά πολυμερή [3].



Εικόνα 1. Διάγραμμα κατηγοριοποίησης βιοδιασπώμενων πολυμερών [4].

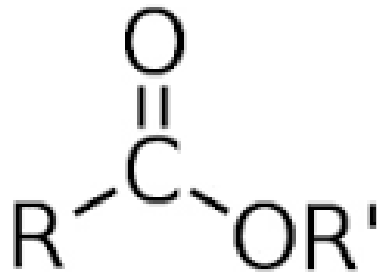
Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες [2].

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή που παράγονται από τη φύση με φυσικές διαδικασίες κατατάσσονται στα φυσικά πολυμερή. Στα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες, όπως είναι τα πολυμερή με βάση το άμυλο, το κολλαγόνο και η χιτίνη, και τα πολυμερή που παράγονται μέσω ζυμώσεων (PHAs). Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες,

οι οποίες προκύπτουν μέσω μικροβιακής δράσης, με κυριότερο εκπρόσωπο το PLA. Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση. Παρόλα αυτά είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμο [5]. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά από πετροχημικές πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο, έχοντας όμως την ιδιότητα της πλήρους βιοδιάσπασης. Συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυκαπρολακτόνη ή PCL, η πολυβινυλική αλκοόλη PVOH, οι αλειφατικοί αρωματικοί πολυεστέρες και άλλα [2].

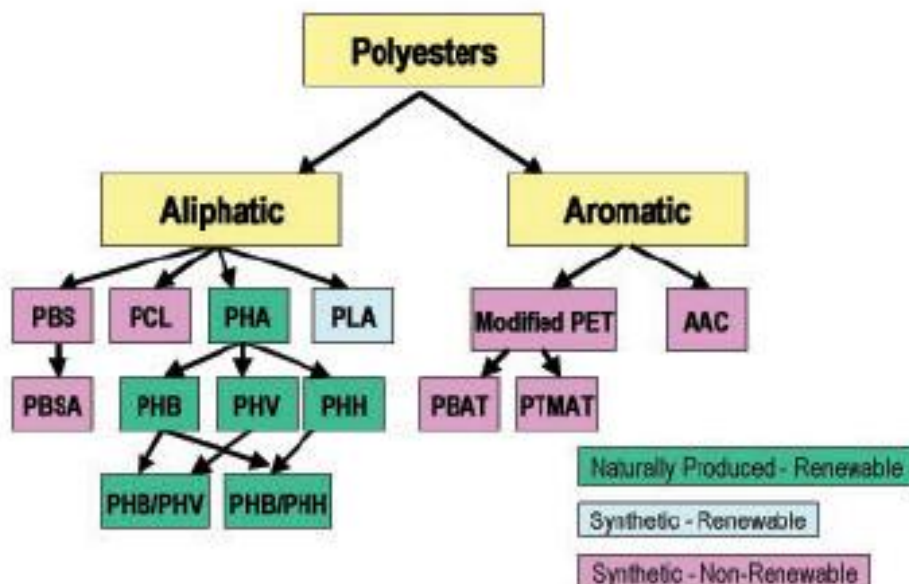
1.1.2 Βιοαποικοδομήσιμοι πολυεστέρες

Η πλειοψηφία των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ανήκουν στην κατηγορία των πολυεστέρων. Οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες ανήκουν σε μια κατηγορία πολυμερών που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας ομάδας εστέρα (RCOOR') στη μονομερική τους ομάδα (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Εστερική ομάδα.

Διακρίνονται δύο βασικές ομάδες πολυεστέρων: οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί πολυεστέρες. Στους αλειφατικούς πολυεστέρες τα άτομα άνθρακα ενώνονται σε ευθείες ή διακλαδωμένες αλυσίδες με ακόρεστους ή κορεσμένους δεσμούς. Οι αρωματικοί πολυεστέρες περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους έναν ή παραπάνω αρωματικούς δακτύλιους (βενζόλιο).



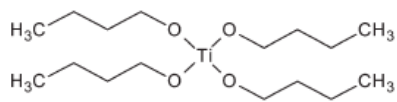
Εικόνα 3. Βιοαποικοδομήσιμοι πολυεστέρες.

1.1.3 Μέθοδοι παραγωγής πολυεστέρων

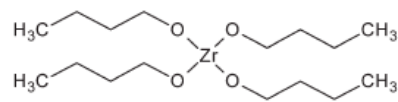
Το PBS είναι ένας αλειφατικός πολυεστέρας και όπως όλοι οι πολυεστέρες παράγεται από την αντίδραση διοξέος-διόλης. Για το PBS το διοξύ που χρησιμοποιείται είναι το ηλεκτρικό οξύ ενώ ως διόλη η βουτανοδιόλη. Στη συνέχεια εξετάζονται οι βασικές μέθοδοι παρασκευής του PBS:

- **Πολυμερισμός τήγματος, εστεροποίηση-μετεστεροποίηση**

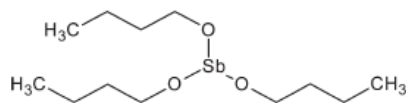
Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η παραγωγή του PBS γίνεται σε δύο στάδια: πρώτα λαμβάνει χώρα η αντίδραση εστεροποίησης και στην συνέχεια η μετεστεροποίηση προς παραγωγή PBS υψηλού μοριακού βάρους. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα με μηχανική ανάδευση, παρουσία ροής αζώτου και υπό κενό. Σε πρώτη φάση ο αντιδραστήρας πληρώνεται με στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων, ηλεκτρικού διμεθυλεστέρα και 1,4 βουτανοδιόλης ή με περίσσεια βουτανοδιόλης που δεν ξεπερνά το 15% του συνόλου των μονομερών. Στη συνέχεια η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται στους 160-190°C με ταυτόχρονη απομάκρυνση της σχηματιζόμενης μεθανόλης που είναι το παραπροϊόν της αντίδρασης. Όταν σταματήσει να παράγεται μεθανόλη η θερμοκρασία αντίδρασης αυξάνεται σταδιακά στους 220-240 °C. Για την διεξαγωγή της αντίδρασης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι καταλύτες όπως διχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2) και το τετραϊσοπροπυλοτιτανικό ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$). Επίσης σε μελέτη των Jacquel et al. [8] χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες που φαίνονται στην Εικόνα 4 [6].



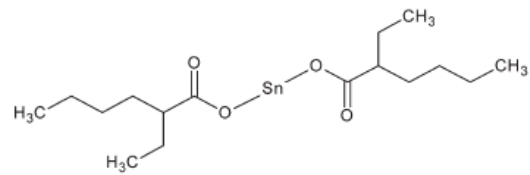
a. Titanium (IV) butoxide (Ti(OBu)₄)



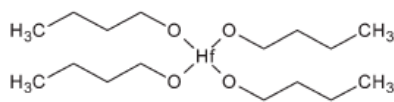
b. Zirconium (IV) butoxide



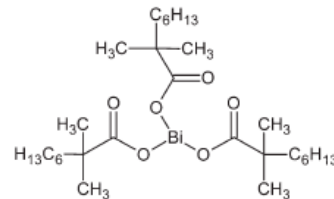
d. Antimony (III) butoxide



c. Tin(II) 2-ethylhexanoate (Sn(Oct)₂)



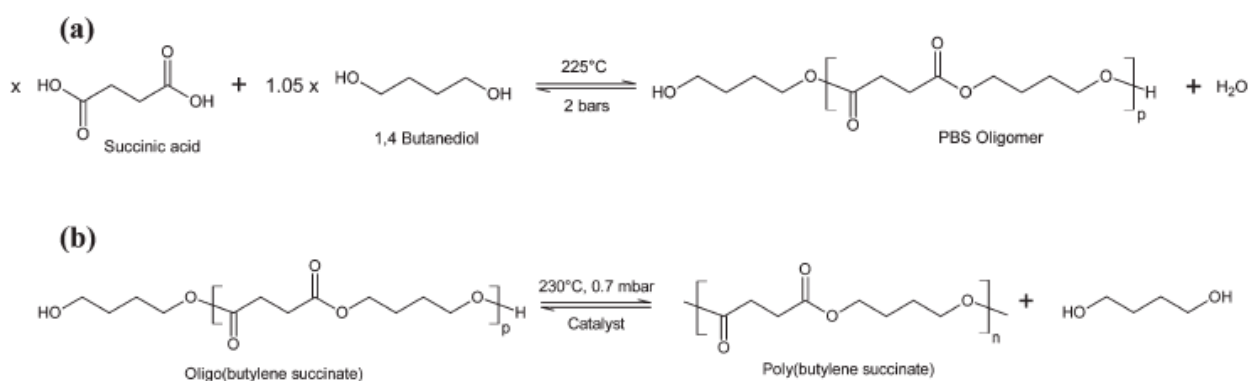
e. Hafnium (IV) butoxide (Hf(OBu)₄)



f. Bismuth (III) neodecanoate

Εικόνα 4. Καταλύτες για την παραγωγή PBS μέσω πολυμερισμού τήγματος [8].

Η ίδια μέθοδος σύνθεσης του PBS μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς την παραγωγή του ενδιάμεσου ηλεκτρικού διμεθυλεστέρα, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το ηλεκτρικό οξύ και την βουτανοδιόλη. Η μόνη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι αντί για μεθανόλη το παραπροϊόν σε αυτή την περίπτωση είναι το νερό [1]. Οι προαναφερθείσες αντιδράσεις απεικονίζονται παρακάτω [8] :



Εικόνα 5. Αντίδραση (a) εστεροποίησης (b) μετεστεροποίησης [8]

• Τεχνική Πολυμερισμού διαλύματος

Στην τεχνική πολυμερισμού διαλύματος στο σύστημα προστίθενται τα μονομερή, τα απαραίτητα μέσα για τη διεξαγωγή της αντίδρασης και ο διαλύτης. Όταν το μονομερές είναι υγρό τότε θα

πρέπει να είναι πλήρως αναμίξιμο με το διαλύτη. Σε σύγκριση με την τεχνική μάζας σημειώνεται σημαντικά μικρότερη αύξηση του ιξώδους και η απαγωγή της θερμότητας είναι ευκολότερη, λόγω της ευκολότερης ανάδευσης.

- **Ενζυμικός πολυμερισμός**

Τα ένζυμα καταλύουν όχι μόνο όλες τις *in vivo* βιοσυνθετικές αντιδράσεις στα ζωντανά κύτταρα για τη διατήρηση της ζωής, αλλά και πολλές *in vitro* αντιδράσεις υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Η ενζυμική κατάλυση ή βιοκατάλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, οι ήπιες συνθήκες λειτουργίας και η υψηλή στερεο-, τοπο- και χημικό-εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε σύγκριση με μία χημικά καταλυόμενη αντίδραση.

Οι υδρολάσες είναι η κατηγορία των ενζύμων που έχει διερευνηθεί περισσότερο για την *in vitro* σύνθεση πολυμερών. Οι υδρολάσες είναι ένζυμα που καταλύουν στη φύση την υδρόλυση δεσμών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστροφα οδηγώντας στη σύνθεση πολυμερικών μορίων απουσία ύδατος. Χρησιμοποιώντας δηλαδή υδρολυτικά ένζυμα σε οργανικούς διαλύτες είναι δυνατό να ελεγχθεί η συγκέντρωση του νερού ή η απουσία του, εξασφαλίζοντας τη μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας προς τη συνθετική πλευρά έναντι της υδρολυτικής, με αποτέλεσμα τη σύνθεση εστέρων, πεπτιδίων, αμιδίων κτλ. Στις υδρολάσες περιλαμβάνονται οι γλυκοσιδάσες, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην υδρόλυση γλυκοζιτικών δεσμών, οι πρωτεάσες, οι οποίες καταλύουν την υδρόλυση πεπτιδικών δεσμών και σε ορισμένες περιπτώσεις την υδρόλυση εστερικών δεσμών και οι λιπάσες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση εστέρων και λιπαρών οξέων στη φύση. Ειδικότερα, οι λιπάσες είναι κατάλληλες και σε οργανικούς διαλύτες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, καθώς παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυμερών. Συγκεκριμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, πολυμερισμούς ανοίγματος δακτυλίου και σε αντιδράσεις μετεστοροποίησης.

Τα περισσότερα παραδείγματα ενζυμικού πολυμερισμού στη διεθνή βιβλιογραφία εστιάζουν ιδιαίτερα στην εστεροποίηση καταλυόμενη από λιπάσες σε μη υδατικά μέσα, παρέχοντας μια φιλική προς το περιβάλλον μεθοδολογία για σύνθεση πολυεστέρων, καθώς η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης με χρήση κάποιας λιπάσης ως καταλύτη δεν περιλαμβάνει χρήση μετάλλων, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες υπό ελεγχόμενες συνθήκες, λόγω της εκλεκτικότητας του ενζύμου. Ωστόσο, οι ενζυμικοί πολυμερισμοί δε θεωρούνται ακόμη αρκετά ανταγωνιστικοί σε σύγκριση με τους χημικά καταλυόμενους, εξαιτίας του κόστους των ενζύμων, της απαίτησης για υψηλούς χρόνους αντίδρασης και τις αυστηρές απαιτήσεις για συνεχή απομάκρυνση των παραγόμενων παραπροϊόντων [10].

Συγκεκριμένα για το PBS, ένα παράδειγμα επιτυχούς παραγωγής του μέσω ενζυμικού πολυμερισμού παρουσία ενζυμικού καταλύτη *Candida Antartica Lipase B*, σύμφωνα με τους Azim et al. [12] είναι το εξής: μίγμα διαιθυλεστέρα και 1,4 βουτανοδιόλης διαλύεται σε διφαινυλαιθέρα. Μετά απο χρόνο παραμονής 24 ωρών, ο πολυμερισμός για θερμοκρασίες 60, 70, 80 και 90 °C είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή PBS με μέσου αριθμού μοριακό βάρος 2000, 4000, 8000 και 7000 g mol^{-1} αντίστοιχα. Για την αντίδραση στους 80 °C σημειώνεται ότι μετά απο 21 ώρες αντίδρασης η θερμοκρασία του μίγματος αυξήθηκε στους 95 °C ώστε να διατηρηθεί μονοφασικό το μίγμα. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας οδήγησε στην παραγωγή πολυμερούς μεγαλύτερου \overline{M}_w της τάξεως των 38000 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.39$) [11]

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ PBS

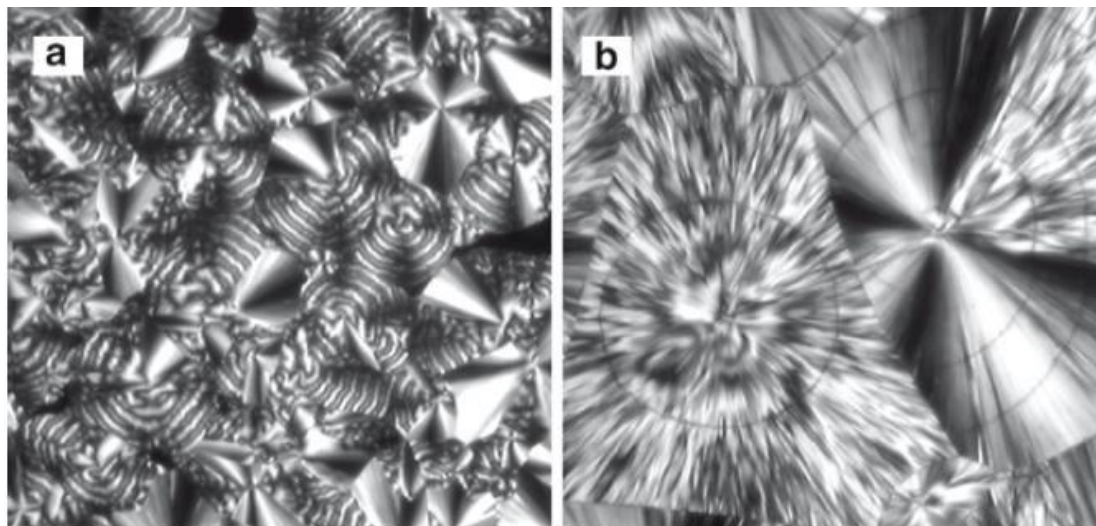
1.2.1 Κρυσταλλική δομή του PBS

Το PBS είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας. Οι μηχανικές του ιδιότητες, όπως είναι π.χ. η αντοχή σε εφελκυσμό, η αντοχή σε κρούση, η ελαστικότητα, καθώς επίσης η διαπερατότητα και η βιοαποικοδομησιμότητά του είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις κρυσταλλικές δομές του πολυεστέρα και με το βαθμό κρυσταλλικότητας [4].

Η κρυστάλλωση μπορεί να αναπτυχθεί στη περιοχή θερμοκρασιών που περιορίζεται από τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης και τήξης [13].

Η μηχανισμός κρυστάλλωσης του PBS είναι ίδιος με αυτόν του πολυαιθυλενίου: το πάχος των φυλλιδίων του κρυστάλλου εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και η αύξηση του πάχους των φυλλιδίων λαμβάνει χώρα κατά την ανόπτηση [4].

Κατά την κρυστάλλωση του PBS σχηματίζονται σφαιρουλίτες οι οποίοι αναπτύσσονται απο ένα σημείο πηρινώσεως με σταθερό ακτινικό ρυθμό, με προϋπόθεση ότι παραμένουν σταθερές οι συνθήκες κρυστάλλωσης. Η πορεία αναπτύξεως μπορεί να αποδοθεί με διαδοχικές προσθήκες κρυσταλλιδίων, που έχουν την μορφή ταινιών και διατάσσονται με μια ακτινική συμμετρία. Στο πολωτικό μικροσκόπιο οι σφαιρουλίτες παρουσιάζονται σαν κυκλικές ή πολυγωνικές δισθυσανωτές περιοχές, κατά το πρότυπο του Σταυρού της Μάλτας [13].



Εικόνα 6. PBS το οποίο κρυσταλλώνεται στους (a) 70 °C και (b) 90 °C. Οι εικόνες λήφθηκαν με την βοήθεια πολωμένου οπτικού μικροσκοπίου (POM) [6].

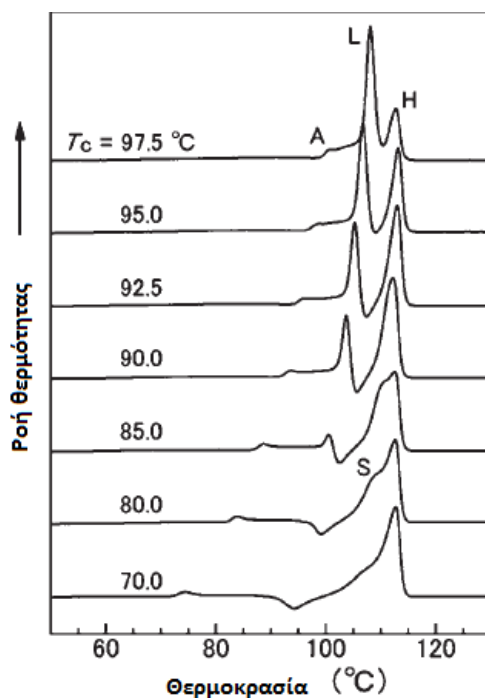
Όσον αφορά στα συμπολυμερή του PBS, η κρυσταλλική μορφή διαφοροποιείται. Σε γενικές γραμμές ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου του PBS σε μονάδες μονομερούς, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες μονομερούς είναι μικρότερη από 30 % mol, όπως γίνεται για παράδειγμα στην περίπτωση του συμπολυμερούς του PBS με το αδιπικό οξύ. Η μείωση της κρυσταλλικότητας των συμπολυμερών αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών αφού η ανάπτυξή τους είναι περιορισμένη λόγω της παρουσίας των ομάδων μονομερών [4, 13].

1.2.2 Θερμικές ιδιότητες του PBS

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξης, το σημείο θερμικής αποικοδόμησης και η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, είναι πολύ σημαντικές παράμετροι και καθορίζουν το πεδίο εφαρμογών και την επιλογή του κατάλληλου τρόπου επεξεργασίας των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Οι θερμικές παράμετροι μπορούν να καθοριστούν με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), κλπ. [14].

Το PBS παρουσιάζει πολλαπλές κορυφές τήξης, φαινόμενο πολύ συνηθισμένο στα ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως είναι π.χ. ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), το ισοτακτικό πολυστυρένιο (iPS) και το πολυ(σουλφονικό φαινυλένιο) (PPS), είτε αυτά κρυσταλλώνονται ισοθερμοκρασιακά είτε μη ισοθερμοκρασιακά. Βιβλιογραφικά μέχρι στιγμής η ύπαρξη πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης αποδίδεται είτε σε μια πιθανή ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος είτε στην ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα [6,15].

Το φαινόμενο αυτό μελέτησαν οι Yasuniva et al. [16] παίρνοντας τα DSC διαγράμματα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10K min^{-1} για δείγματα PBS σε διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης T_c . Πιο συγκεκριμένα, στο συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC εμφανίζονται τρεις κορυφές τήξης οι οποίες συμβολίζονται με A, L και H. Πέραν αυτών, εμφανίζεται μια ακόμη μικρή κορυφή S που φαίνεται ευδιάκριτα στη καμπύλη με $T_c = 85$ και 80 °C. Έτσι, η κορυφή H χωρίζεται σε δυο κορυφές, την S και την H. Όπως φαίνεται στο σχήμα η μέγιστη θερμοκρασία τήξης και το μέγιστο ύψος της κορυφής S μειώνονται με μείωση της T_c . Η προέλευση της κορυφής S δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί στο πείραμα αυτό [16].



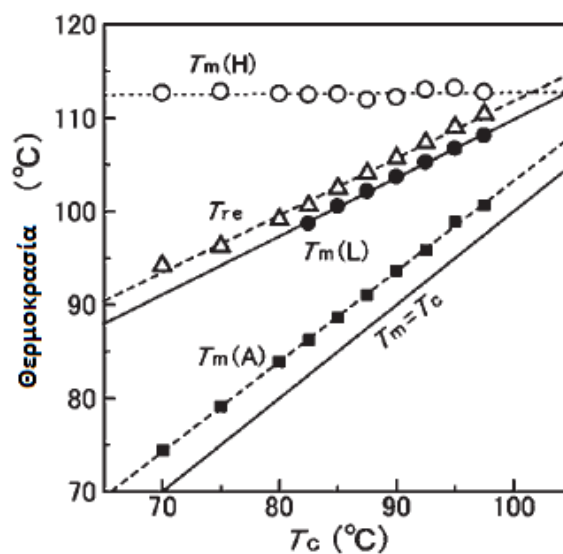
Εικόνα 7. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10Kmin^{-1} για διάφορες θερμοκρασίες [16].

Ο όρος «συμπεριφορά διπλής τήξης» χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα για την διαδικασία τήξης ημικρυσταλλικών πολυμερών. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις η διπλή τήξη αναφέρεται στις αντίστοιχες κορυφές L και H. Η μέγιστη θερμοκρασία τήξης και το ύψος της κορυφής L μειώνονται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ για την κορυφή H συμβαίνει το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει καθώς αυξάνεται ο σχηματισμός μεγάλου αριθμού, αλλά μικρού μεγέθους κρυσταλλιδίων με τη μείωση της T_c , λόγω του ραγδαίου ρυθμού κρυστάλλωσης. Οι θερμοκρασίες τήξης που αντιστοιχούν στις κορυφές A, L, H και S συμβολίζονται με T_{mA} , T_{mL} , T_{mH} και T_{mS} αντίστοιχα. Η κορυφή A αντιστοιχεί μάλιστα στην αποκαλούμενη «κορυφή απόπτωσης» [16].

Οι Yasuniva et al. [16] ερευνώντας την συμπεριφορά της διπλής τήξης με ανάλυση ακτίνων X και DSC, έφτασαν στο συμπέρασμα ότι η κρυσταλλική δομή δεν αλλάζει κατά τη διαδικασία αυτή και πως η κρυσταλλικότητα αυξάνεται πριν την τήξη. Έτσι, η εμφάνιση διπλών κορυφών αποδίδεται στην διαδικασία της τήξης-ανακρυστάλλωσης.

Σύμφωνα με το μοντέλο της τήξης-ανακρυστάλλωσης, μικροί ή ατελείς κρύσταλλοι αλλάζουν περνώντας σε μια πιο σταθερή δομή, μέσω της τήξης και εν συνεχεία της ανακρυστάλλωσης. Όταν ο ρυθμός της τήξης είναι μεγαλύτερος από αυτόν της ανακρυστάλλωσης εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή. Αντίθετα, όταν ο ρυθμός της τήξης είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν της ανακρυστάλλωσης τότε παρατηρείται εξώθερμη κορυφή [13, 15].

Αναφορικά με τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας στην οποία ο ρυθμός της κρυστάλλωσης γίνεται μέγιστος (T_{re}), τις T_{mA} , T_{mL} , T_{mH} και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης παρουσιάζεται το παρακάτω σχήμα [16]:



Εικόνα 8. Εξάρτηση της T_c από τις $T_m(A)$, $T_m(L)$, $T_m(H)$ και T_{re} [16].

Όπως φαίνεται από το ανωτέρω σχήμα οι T_{mA} , T_{mL} , T_{mH} αυξάνονται ανάλογα σε σχέση με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c .

1.2.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS και των συμπολυμερών του

Το PBS εμφανίζει μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των πολυολεφινών, όπως είναι το πολυαιθυλένιο. Έχει καλή αντοχή σε κρούση και σε εφελκυσμό, μέτρια ακαμψία και σκληρότητα. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις τυπικές ιδιότητες του PBS που έχει παραχθεί από διάφορους κατασκευαστές [6].

Πίνακας 1. Ιδιότητες PBS σε σχέση με άλλες πολυολεφίνες [6].

Ιδιότητες	PLA	Bionelle TM		Συμβατικά πολυμερή		
		PBS	PBSA	PP	HDPE	LDPE
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Θερμοκρασία τήξης (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	66	34	19	33	280	10
Αντοχή σε κρούση	29	300	>400	20	40	>400
Βαθμός κρυσταλλικότητας (%)		35-45	20-30	56	69	49

Το PBS είναι ανθεκτικότερο από το PLA αλλά είναι λιγότερο άκαμπτο και έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας (Young modulus). Στον πίνακα 2 που παρατίθεται παρακάτω γίνεται αντιληπτό όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος τόσο αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό και η δυνατότητα επιμήκυνσης μέχρι να επέλθει θραύση [4,6].

Πίνακας 2. Αντοχή σε εφελκυσμό και επιμήκυνση για PBS διαφορετικού μοριακού βάρους [13]

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

Ο συμπολυμερισμός, δηλαδή η ανάμειξη διαφορετικών πολυμερών, είναι ένας εύκολος τρόπος ώστε να αποκτήσει το PBS τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Όταν το περιεχόμενο σε μονομερή είναι μικρότερο από 30% mol, η κρυσταλλική δομή των συμπολυμερών προσομοιάζει αυτή του ομοπολυμερούς του PBS με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Τα συμπολυμερή αυτά εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό και ενισχυμένη αντοχή σε επιμήκυνση και κρούση, όπως φαίνεται στους Πίνακες 3 και 4 [12,13].

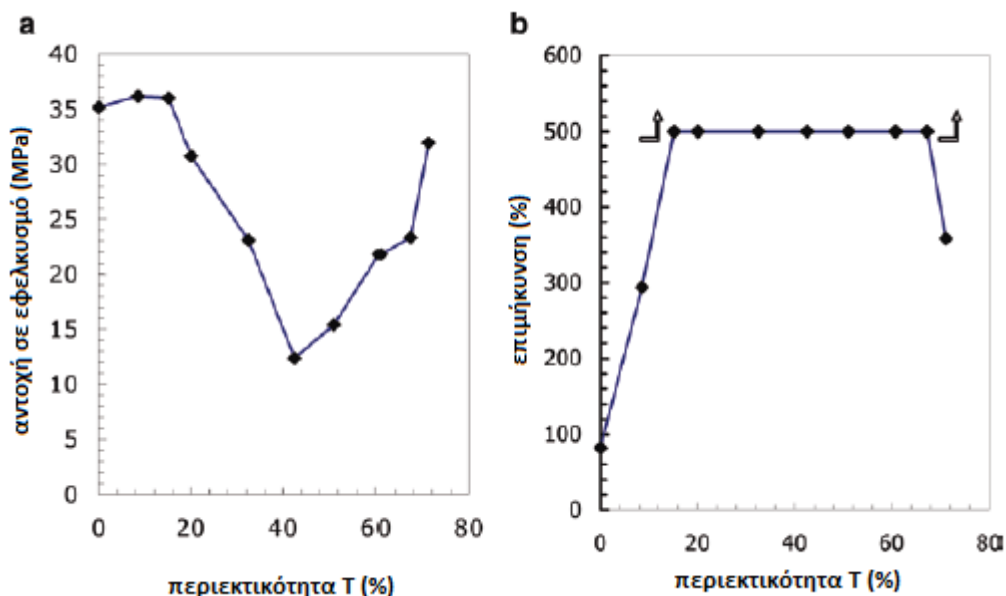
Πίνακας 3. Αντοχή σε εφελκυσμό και επιμήκυνση συμπολυμερών του PBS με τον τερεφθαλικό(βουτυλεστέρα) σε σχέση με το μοριακό βάρος [6]

Συμπο- λυμερές	$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Αντοχή σε εφελκυσμο (MPa)	Επιμή- Κυνση (%)	T_m (K) (DSC)	T_g (K) (DMA)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	ΔH_m^0 (Jg ⁻¹)	x_c (%) (DSC)	x_c (%) (WAXD)
PBS	3,09	5,86	35,17	82	385	255	67,4	110,3	61,1	39,66
PBST-10	3,08	5,04	36,17	294	379	256	79,1	110,3	71,7	48,77
PBST-15	2,16	3,98	36,01	>500	372	261	61,2	110,3	55,5	42,82
PBST-20	2,94	5,17	30,73	>500	363	264	57,0	110,3	51,7	41,57
PBST-30	2,94	5,70	23,11	>500	359	261	16,4	121,7	13,5	32,68
PBST-40	1,25	2,42	12,34	>500	405	257	9,7	145,5	6,7	2801
PBST-50	1,32	2,53	15,42	>500	411	266	8,9	145,5	6,1	29,63
PBST-60	1,26	2,71	21,79	>500	427	280	17,4	145,5	12,0	30,99
PBST-65	1,72	4,04	23,33	>500	439	290	34,3	145,5	23,6	32,68
PBST70	1,47	4,91	31,95	358	449	293	26,3	145,5	18,1	40,79
PBT					495	313	50,1	145,5	34,4	

Πίνακας 4. Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του συμπολυμερούς του PBS με τον ηλεκτρικό(προπυλεστέρα) [6]

Πολυμερές	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_g (°C)	x_c (%) (DSC)	x_c (%) (WAXD)	T_d (°C)
PBS	113	69,8	76	-30,0	63,2	52,8	404
PBSPS-5	111	57,2	69	-31,3	51,8	49,9	385
PBSPS-10	105	56,0	60	-3,9	50,7	49,3	377
PBSPS-15	100	49,7	56	-33,5	45,0	47,7	368
PBSPS-20	96	43,4	52	-33,9	39,3	46,0	374
PBSPS-30	84	39,8	40	-34,8	36,0	43,9	371
PBSPS-40	76	37,3	39	-35,1	33,8	40,2	362
PBSPS-50	63	20,9	-	-35,5	18,9	37,3	361
PPS	50	36,4	-	36	-	44,6	378

Στην περίπτωση του συσταδικού συμπολυμερούς του PET με το PBS, το δεύτερο χρησιμοποιείται για την βελτίωση της αποικοδομισιμότητας του PET. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η περιεκτικότητα σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες του συμπολυμερούς. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, για περιεκτικότητα σε τερεφθαλικό οξύ λιγότερο απο 40% η αντοχή σε εφελκυσμό παρουσιάζει μείωση, ενώ για περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 40% η αντοχή σε εφελκυσμό φαίνεται να αυξάνεται. Ακόμα, η επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του τερεφθαλικού οξέος [6,15].



Εικόνα 9. Σχέση μηχανικών ιδιοτήτων του PBST και της περιεκτικότητας σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος [6].

1.3 Εφαρμογές PBS και συμπολυμερών

Ένα από τα πιο γνωστά εμπορικά ονόματα για το PBS είναι το Bionelle™, το οποίο διατίθεται από την ιαπωνική εταιρεία, Showa Highpolymer, θυγατρική της Showa Denko και πρωτοπόρο στην παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και του συμπολυμερούς του με το αδιπικό οξύ. Κάποιες ποιότητες του Bionelle™ τροποποιούνται με επιμήκυνση της αλυσίδας με δισοκυανικούς εστέρες, προς βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων και της σκληρότητας. Η εταιρεία SK Chemicals παράγει το Skygreen, του οποίου οι ιδιότητες μοιάζουν με αυτές του LDPE. Η εν λόγω ποιότητα του PBS χρησιμοποιείται στην εκβολή φουσητού φιλμ και στις επικαλύψεις χάρτου [4,17]



Εικόνα 10. Εφαρμογές Bionelle™ [4].

Ένας άλλος τομέας στον οποίο χρησιμοποιείται το PBS είναι η παραγωγή ειδικών πλαστικών μεμβρανών (mulching films), οι οποίες προστατεύουν τις καλλιέργειες από τα διάφορα ζιζάνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθούν στη διατήρηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας του εδάφους σε επιθυμητά για τις ενίοτε καλλιέργειες επίπεδα. Αυτή τη στιγμή πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη για την

παραγωγή μεμβρανών είναι το LDPE. Παρόλα αυτά όμως το συμπολυμερές του PBS με το αδιπικό οξύ έχει παρόμοιες ιδιότητες με το LDPE και μπορεί να το αντικαταστήσει. Το προφανές πλεονέκτημα του PBSA είναι η αποικοδόμηση του υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι μεμβράνες προστασίας των καλλιεργειών από PBS δε χρειάζεται να απομακρυνθούν από τις καλλιέργειες, καθώς δεν είναι επιβλαβείς για το οικοσύστημα [18].

Μία ακόμα χρήση του PBS εντοπίζεται στον τομέα της πλαστικής συσκευασίας και των ειδών περιορισμένης χρήσης. Στο εμπόριο αυτή τη στιγμή παρασκευάζονται κομποστοποιημένες τσάντες με πρώτη ύλη μίγματα του PBS με άμυλο. Έτσι, επιτυγχάνονται όχι μόνο αυξημένοι ρυθμοί αποικοδόμησης αλλά και μειωμένο κόστος παραγωγής. Επίσης, τα ίδια μίγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκβολή φυσητού φιλμ. Παρόλα αυτά η χρήση του PBS στον τομέα της συσκευασίας αποτελεί πρόκληση για το μέλλον καθώς η ανάκτηση και η ανακύκλωση του χαρακτηρίζεται προβληματική.

1.4 Υδρολυτική αποικοδόμηση

Ο σκελετός πολλών βιομηχανικών πολυμερών (PET, PBT), όπως και του PBS αποτελείται από εστερικούς δεσμούς [3]. Οι δεσμοί υπόκεινται σε χημική αντίδραση με το νερό γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη σχάση της αλυσίδας και επομένως την μείωση του μοριακού βάρους [19].

Γενικά η συνέπεια μιας τέτοιας διαδικασίας είναι η μετατροπή ενός εύπλαστου και με καλές μηχανικές ιδιότητες πολυμερούς σε ψαθυρό και εύθραυστο, ή αν είναι ήδη ψαθυρό η ψαθυρότητα αυξάνεται. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντική η διερεύνηση και η απόκτηση γνώσης αναφορικά με τη διαδικασία της αποικοδόμησης, καθώς παίζει καθοριστικό ρόλο στην αλλαγή των ιδιοτήτων του πολυμερούς και επομένως λειτουργεί περιοριστικά σε σχέση με τις πιθανές εφαρμογές του συγκεκριμένου πολυμερούς[11].

Η διαδικασία της υδρόλυσης γίνεται ακόμα πιο έντονη και επιταχύνεται μέσω του φαινομένου της αυτοκατάλυσης. Κατά το φαινόμενο αυτό οι αλκοολομάδες και κυρίως οι καρβοξυλομάδες που δημιουργούνται στα άκρα των αλυσίδων από την υδρόλυση των εστερικών δεσμών, λειτουργούν ως καταλύτες για την αντίδραση της υδρόλυσης[20].

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αποικοδόμηση του πολυμερούς είναι η εμφάνιση τάξης στη δομή του. Οι Huang et al. [20] πρώτοι έδειξαν μελετώντας την βιοαποικοδομησιμότητα της πολυκαπρολακτόνης, ότι οι άμορφες περιοχές είναι πιο επιρρεπείς στην αποικοδόμηση σε σχέση με τις κρυσταλλικές περιοχές. Έτσι, τόσο η αυξημένη κρυσταλλικότητα όσο και ο προσανατολισμός των αλύσεων ενός πολυμερούς μειώνουν το ρυθμό της αποικοδόμησης.

Με βάση τα παραπάνω, ένα ομοπολυμερές είναι αναμενόμενο να παρουσιάζει μικρότερη βιοαποικοδομησιμότητα σε σχέση με ένα συμπολυμερές του, καθώς το ομοπολυμερές παρουσιάζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα [13].

Ο ρυθμός της υδρόλυσης επηρεάζεται επίσης από το pH στο οποίο εκτίθεται το πολυμερές. Όσο μεγαλύτερο είναι το pH τόσο ταχύτερα εξελίσσεται η υδρολυτική αποικοδόμηση. Για pH 13, το PBS μπορεί να χάσει 3-8% του αρχικού του βάρους, έπειτα από 9 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 10,6, η απώλεια βάρους του PBS μπορεί να φτάσει μέχρι και το 23%, έπειτα από 27 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 7,2, η απώλεια βάρους είναι μικρότερη από 10%, έπειτα από 9 εβδομάδες αποικοδόμησης; Αλλά στην περίοδο που ακολουθεί η αποικοδόμηση επιταχύνεται πολύ γρήγορα: το PBS χάνει το 75% του αρχικού του βάρους μετά από τις 15 εβδομάδες [4].

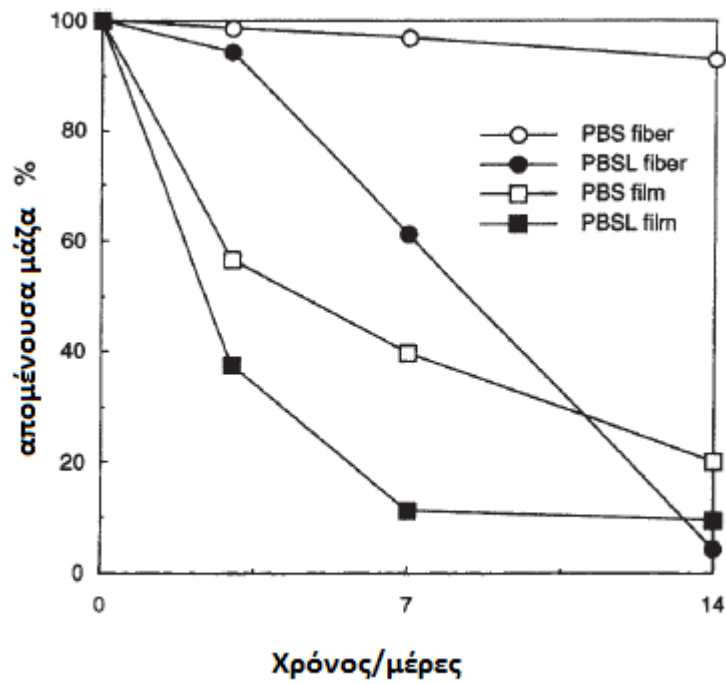
1.5 Ενζυμική αποικοδόμηση

Οι πολυεστέρες, άρα και το PBS, υδρολύονται από ένζυμα που ονομάζονται εστεράσες και χαρακτηρίζονται από χαμηλή εκλεκτικότητα. Οι εστεράσες υδρολύουν ένα μεγάλο αριθμό υποστρωμάτων, αλλά όχι με τον ίδιο ρυθμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εστεράσης είναι η λιπάση.

Οι Fields et al. για να μελετήσουν την ενζυμική αποικοδόμηση του συμπολυμερούς του PBS, πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα-ηλεκτρικού αιθυλεστέρα) (P(BS-co-ES)), προετοίμασαν πολυεστέρες αποτελούμενους από διοξέα και διόλες από δυο μέχρι δώδεκα άτομα άνθρακα (C₂-C₁₂). Χρησιμοποιώντας λιπάσες διαφόρων ειδών, βρήκαν ότι οι πολυεστέρες που αποτελούνταν από διόλες και διοξέα από μεσαίο αριθμό ατόμων άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερη μικροβιακή αποικοδόμηση από τους αντίστοιχους με μικρό ή μεγάλο αριθμό ατόμων C στις δομικές τους μονάδες. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η απόσταση μεταξύ των εστερικών δεσμών στην αλυσίδα του πολυεστέρα παίζει σημαντικό ρόλο στην βιοαποικοδομησιμότητα του. Ακόμα, οι Fields et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αλειφατικοί πολυεστέρες που υδρολύονται με ταχύτερο ρυθμό ήταν εκείνοι που αποτελούνταν από διόλες και διοξέα με έξι άτομα C, ενώ παράλληλα έδειξαν ότι αυξάνοντας ή μειώνοντας την απόσταση μεταξύ των εστερικών δεσμών το πολυμερές καθίσταται λιγότερο ευάλλωτο στην ενζυμική επίδραση [20].

Ακόμα, οι Taniguchi et al. [21] εξέτασαν την ενζυμική αποικοδόμηση του PBS και του συμπολυμερούς PBSL με λιπάση προερχόμενη από το *Pseudomonas* sp. Βρέθηκε ότι οι προσανατολισμένες ίνες του PBSL υπόκεινται σε μεγάλο βαθμού ενζυμική αποικοδόμηση σε σχέση με τις ίνες του ομοπολυμερούς PBS. Οι ίνες του PBS παρουσίασαν πολύ μικρότερο ρυθμό αποικοδόμησης σε σχέση με τις μεμβράνες PBS. Οι ίνες και οι μεμβράνες του PBS είχαν απώλεια

μάζας της τάξεως του 6 και 76% αντίστοιχα μετά από την παραμονή τους στη λιπάση στους 50°C και σε pH 6 για δυο εβδομάδες όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 11 Απομένουσα μάζα διαφόρων δειγμάτων PBS και PBSL ως συνάρτηση του χρόνου [6].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

2.1 Εισαγωγή στον ΠΣΚ

Οι πολυεστέρες είναι ιδιαίτερα σημαντικά βιομηχανικά πολυμερή που παράγονται μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης. Η παραδοσιακή αυτή λύση της πολυσυμπύκνωσης όμως, δίνει προϊόντα μικρού ή μεσαίου μοριακού βάρους λόγω προβλημάτων που προκύπτουν από την ραγδαία αύξηση του ιξώδους τήγματος και της θερμοκρασίας λειτουργίας. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί μέσω Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ), μέσω του οποίου μπορούν να επιτευχθούν υψηλά μοριακά βάρη [22,23]

Ο ΠΣΚ είναι πρακτικά μία τεχνική πολυμερισμού μάζας. Οι πρώτες πατέντες για τον ΠΣΚ έγιναν από τους Flory (1939) και Monroe (1962) και αφορούσαν την θέρμανση των πρώτων υλών σε θερμοκρασία τέτοια ώστε να είναι εφικτή η εκκίνηση της αντίδρασης αλλά ταυτόχρονα να διατηρείται η στερεά κατάσταση των αντιδρώντων [24].

Κατά τον ΠΣΚ οι πρώτες ύλες θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης (T_m), έτσι ώστε οι ακραίες ομάδες να έχουν αρκετή κινητικότητα για να αντιδράσουν. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται είτε εφαρμόζοντας κενό είτε διαβιβάζοντας αέριο από την μάζα των αντιδρώντων [22,25]

Πρέπει βέβαια να τονιστεί ότι η βιβλιογραφία σχετικά με τον ΠΣΚ για το PBS είναι περιορισμένη και για τον λόγο αυτό οι περισσότερες πληροφορίες που ακολουθούν, βασίζονται σε βιβλιογραφίες για πολυμερή όπως το PLA και το PET για τα οποία έχουν γίνει αρκετές μελέτες και πειράματα.

2.2 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ΠΣΚ

Αρχικά, ο ΠΣΚ μπορεί να εφαρμοστεί συμπληρωματικά του πολυμερισμού τήγματος, ώστε να αντιμετωπιστούν προβλήματα όπως η θερμική αποικοδόμηση, η αύξηση του ιξώδους τήγματος και ως εκ τούτου η δυσκολία της μηχανικής ανάδευσης στον αντιδραστήρα [22, 24].

Σημαντικό είναι ακόμη, το γεγονός ότι τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες και μπορούν να χαρακτηριστούν ως ‘καθαρότερα’ λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε ολιγομερή, καθώς επίσης και στη μειωμένη πιθανότητα να προκύψουν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η κυκλοποίηση μονομερών [26].

Επιπλέον, η αύξηση του μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ, συνήθως έχει σαν επακόλουθο την αύξηση της κρυσταλλικότητας, και επομένως την βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Έτσι, τα πολυμερή που προέρχονται από ΠΣΚ έχουν μεγαλύτερη θερμική

σταθερότητα και καλύτερες αντοχές σε μηχανική καταπόνηση σε σχέση με εκείνα που παράγονται με πολυμερισμό τήγματος [22].

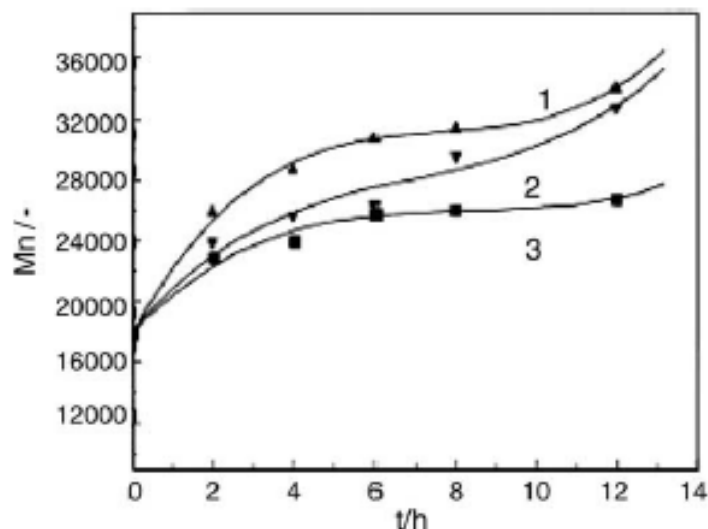
Αξίζει να αναφερθεί ακόμα, πως για την εφαρμογή του ΠΣΚ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι σχετικά απλός και αρκετά οικονομικός. Παράλληλα επιτυγχάνεται εξοικονόμηση ενέργειας καθώς η θερμοκρασίες που απαιτούνται για την εκτέλεση της αντίδρασης πολυμερισμού είναι χαμηλότερες από αυτές των συμβατικών τεχνικών. Έτσι, ο ΠΣΚ θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μία πράσινη τεχνική πολυμερισμού [7,18].

Όσον αφορά στα μειονεκτήματα του ΠΣΚ, σημαντικότερο θα μπορούσε να θεωρηθεί ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού σε σχέση με τους ρυθμούς που παρουσιάζονται αντίστοιχα στον πολυμερισμό τήγματος. Επιπλέον, λόγω συσσωμάτωσης (sintering) των στερεών μονομερών ή ολιγομερών υπάρχει πιθανότητα προβλήματος κατά την επεξεργασία του πολυμερούς [1,30].

2.3 Κρίσιμες παράμετροι κατά τον ΠΣΚ

Όπως σε κάθε διεργασία, έτσι και στον ΠΣΚ, μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπόψη και να μελετηθούν είναι ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η βασική αντίδραση της διεργασίας. Το ρυθμό με τον οποίο εξελίσσεται ο ΠΣΚ επηρεάζουν μεταξύ άλλων η θερμοκρασία της αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση ακραίων ομάδων των μονομερών ή προπολυμερών, η κρυσταλλικότητα, η χρήση καταλυτών, το μέγεθος των σωματιδίων και η ροή αδρανούς αερίου για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων.

Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πιθανώς η πιο σημαντική παράμετρος που επιδρά στο ρυθμό του ΠΣΚ λόγω της αλληλεπίδρασης της με σχεδόν όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας. Αναφορικά με τη θερμοκρασία του ΠΣΚ για μονομερή, πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να ξεκινήσει η ανάπτυξη των αλύσων αλλά παράλληλα να μην λαμβάνει χώρα μερική τήξη ή παράπλευρες αντιδράσεις όπως είναι η κυκλοποίηση. Ακόμα, παρατηρείται συμπεριφορά πυρήνωσης και ανάπτυξης των αλύσων. Σε περίπτωση αυξημένης θερμοκρασίας ο χρόνος του πρώτου σταδίου μειώνεται δραστικά αφού ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται. Στην περίπτωση μεταπολυμερισμού προπολυμερών η αύξηση της θερμοκρασίας αύξηση της κινητικότητας των ακραίων ομάδων και της διάχυσης του παραπροϊόντος επιταχύνοντας έτσι τον πολυμερισμό. Γενικά, ως θερμοκρασία για τον ΠΣΚ επιλέγεται συνήθως μια θερμοκρασία ελάχιστα μικρότερη από το σημείο τήξης του πολυμερούς [4,22].



Εικόνα 12. Επίδραση διαφορετικών θερμοκρασιών στο \overline{M}_n για τον ΠΣΚ του PA 6 [22].

Αναφορικά με τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, γενικά παρατηρείται ότι όσο χαμηλότερη (μεγαλύτερο αρχικό μέσου αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_{n_0}), τόσο μεγαλύτερο είναι το τελικό μέσου αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n του πολυμερούς [22]. Σύμφωνα με τους Gaymans et al. [28] το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι όσο μεγαλύτερο είναι το \overline{M}_{n_0} ενός προπολυμερούς, τόσο μικρότερη τάση για κρυστάλλωση παρουσιάζει κατά τον ΠΣΚ και επομένως η κινητικότητα των ακραίων ομάδων παρουσιάζεται ενισχυμένη.

Για την επίδραση της κρυσταλλικότητας στον ρυθμό του ΠΣΚ υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις. Σύμφωνα με τους Wu et al [31], η κρυσταλλικότητα μπορεί να θεωρηθεί ότι παραμένει σταθερή κατά τον ΠΣΚ. Αντίθετα οι Li et al [32], παρατήρησαν ότι το μέγεθος των κρυστάλλων αυξάνεται κατά τον ΠΣΚ του PA 6 και του PET. Ακόμα οι Kim et al [33], παρατήρησαν ότι η κρυσταλλικότητα του PET αυξάνεται σημαντικά τις πρώτες ώρες του ΠΣΚ και στην συνέχεια σταθεροποιείται παρουσιάζοντας μικρές αλλαγές σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει σημαντικές παραμέτρους της αντίδρασης όπως είναι η διάχυση των ακραίων ομάδων και των παραπροϊόντων. Έτσι, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας συμβάλει στην αυξημένη συγκέντρωση δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των αλύσεων στις κρυσταλλικές περιοχές με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός πολυμερισμού. Από την άλλη, αυτή η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας οδηγεί σε μειωμένη διάχυση παραπροϊόντων και ακραίων ομάδων με αποτέλεσμα η χημική ισορροπία της αντίδρασης να μετακινείται προς τα αριστερά και ο ρυθμός της αντίδρασης να παρουσιάζει μείωση [4,22].

Για το ΠΣΚ σε μονομερή, το μέγεθος των μονομερών αγνοείται από τους περισσότερους ερευνητές. Αντίθετα, για ΠΣΚ σε προπολυμερή είναι γενικά αποδεκτό ότι όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του προπολυμερούς τόσο πιο ενισχυμένος εμφανίζεται ο ρυθμός του πολυμερισμού και επομένως ο χρόνος παραμονής μειώνεται. Υπό συγκεκριμένες θερμοκρασίες αντίδρασης η μείωση της διαμέτρου των στερεών σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού του ΠΣΚ, γεγονός που δείχνει ότι η διάχυση του παραπροϊόντος μέσω του στερεού πολυμερούς είναι το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης [22,24,25].

Η παρουσία καταλυτών τόσο στον πολυμερισμό τήγματος όσο και στον ΠΣΚ για την παραγωγή πολυεστέρων αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης. Με τη χρήση καταλύτη μπορούν ξεπεραστούν τα βασικά μειονεκτήματα του ΠΣΚ που είναι οι χαμηλοί ρυθμοί πολυμερισμού και ο σχηματισμός συσσωματωμάτων [22]. Αναφορικά με την επιλογή του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, ισχύει ότι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό τήγματος μπορούν να έχουν την ίδια απόδοση και στον ΠΣΚ [24].

2.4 Ο ΠΣΚ ως τεχνολογία ανακύκλωσης

Ο ΠΣΚ εκτός από τεχνική πολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως τεχνολογία ανακύκλωσης υλικών συσκευασίας, κυρίως από PET, αλλά και ως τεχνική απομάκρυνσης των επιμολύνσεων που πιθανόν να έχουν υποστεί τα υλικά αυτά. Συγκεκριμένα η απομάκρυνση επιμολύνσεων είναι η αφαίρεση οποιασδήποτε χημικής ουσίας που μπορεί να έχει διεισδύσει στο υλικό του PET μέσω διάχυσης κατά το χρόνο χρήσης και απόρριψής του. Το βήμα αυτό της απομάκρυνσης επιμολύνσεων αποτελεί αναπόσπαστη διαδικασία των κύκλων ανακύκλωσης του PET, λόγω της μεγάλης ποσότητας και ποικιλίας χημικών ενώσεων που έρχονται σε επαφή με τις συσκευασίες PET, όπως είναι λάδια και οικιακά χημικά. Επίσης απαιτείται καθαρότητα του υλικού από τη νομοθεσία όταν αυτό πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως συσκευασία τροφίμων [17,18].

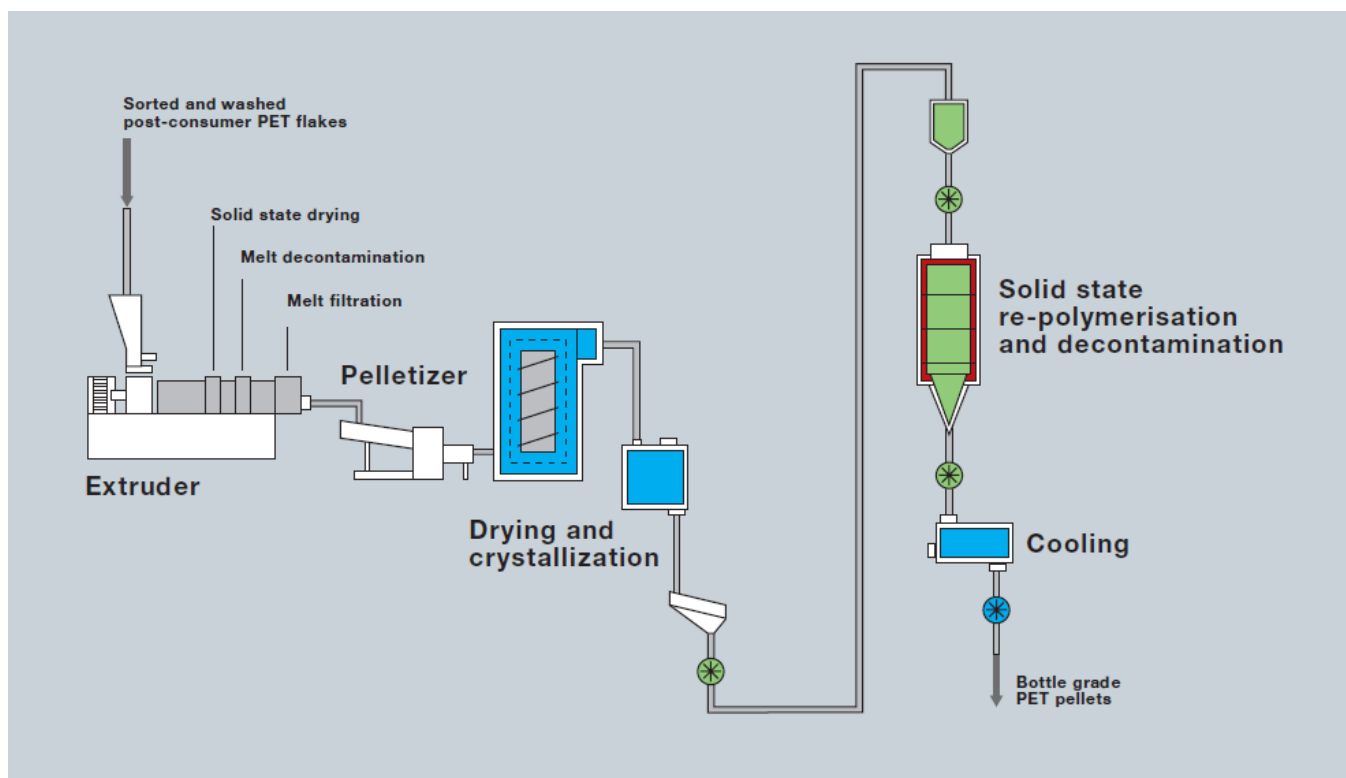
Πριν εφαρμοστεί ο ΠΣΚ, πρέπει να διενεργηθούν διαδικασίες για τον καθαρισμό της επιφάνειας των ανακυκλώσιμων μπουκαλιών PET. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν έκπλυση με διάλυμα νερού και καυστικής σόδας 2-3%, μετατροπή των μπουκαλιών σε νιφάδες και εκ νέου τήξη του πολυμερούς με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών από την επιφάνεια του υλικού. Αυτή η διαδικασία αποτελεί την συμβατική μέθοδο ανακύκλωσης [23,34].

Οι παραπάνω ενέργειες όμως δεν επαρκούν ώστε οι νιφάδες του PET να χρησιμοποιηθούν άμεσα στη συσκευασία τροφίμων, αφού αφορούν μόνο το καθαρισμό της επιφάνειας του υλικού. Προκειμένου να ξεπεραστεί το εν λόγω πρόβλημα οι νιφάδες του PET υποβάλλονται σε ΠΣΚ σε θερμοκρασία 210°C για χρόνο 1-6 ωρών ανάλογα με το πόσες φορές έχει ανακυκλωθεί το υλικό. Με την εφαρμογή του ΠΣΚ οι ακαθαρσίες που έχουν εισχωρήσει στο εσωτερικό του PET εξωθούνται

στην επιφάνεια του υλικού, καθώς αυξάνεται η κρυσταλλικότητα, και εν συνεχεία απομακρύνονται με τη διέλευση αδρανούς αερίου ή την εφαρμογή κενού. Ταυτόχρονα, με τον ΠΣΚ επιτυγχάνεται η αναβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του PET, γεγονός που είναι απαραίτητο για την χρήση του στη συσκευασία τροφίμων [26,27].

Οι ανωτέρω διαδικασία τίθεται σε εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα από την ελβετική εταιρεία Bühler AGTM όπως φαίνεται στην Εικόνα 13. Η “Bottle to bottle” διεργασία ανακύκλωσης όπως είναι γνωστή, μετατρέπει τις νιφάδες που έχουν υποστεί έκπλυση με νερό σε πέλετ έτοιμα για χρήση σε συσκευασία, πληρώνοντας τις προϋποθέσεις για συσκευασία τροφίμων από εταιρίες σε όλο τον κόσμο [25].

Με το μοντέλο αυτό, τρεις διεργασίες (η απομάκρυνση των επιμολύνσεων στον εκβολέα, η άμεση κρυστάλλωση και η αύξηση του μοριακού βάρους στο συνεχές σύστημα ΠΣΚ) ενσωματώνονται προς δημιουργία μιας μονάδας ανακύκλωσης υψηλής απόδοσης [25].



Εικόνα 13. “Bottle to bottle” ανακύκλωση για το PET [25].

Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των επιμολύνσεων και η επικύρωση των βιομηχανικών διαδικασιών ανακύκλωσης πραγματοποιείται μέσω «δοκιμαστικών τεστ» που καθορίζονται από τον Εθνικό Οργανισμό Φαρμάκων και την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων. Ο μεγάλος αριθμός των πιθανών επιμολύνσεων προσομοιώνεται μέσω μιας επιλογής από τα εξής χημικά μέσα: (1)μια πτητική, μη πολική οργανική ουσία, (2)μια πτητική, πολική οργανική ουσία, (3)μια μη πτητική, μη πολική ένωση και (4)μια μη πτητική, πολική οργανική ένωση. Μια μεγάλη

ποσότητα από νιφάδες πολυμερούς επιμολύνεται με ένα μίγμα από τα επιλεγμένα χημικά μέσα: το μίγμα νιφάδων/χημικών αποθηκεύεται στους 40°C για δυο εβδομάδες με συχνή ανάδευση. Εν συνεχεία τα χημικά χωρίζονται από τις νιφάδες, οι οποίες πλένονται με νερό, φυγοκεντρίζονται και είναι έτοιμες να χρησιμοποιηθούν στο «τεστ επιμολύνσεως», του οποίου έπεται ανάλυση ιχνών των επιμολύνσεων [24] .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

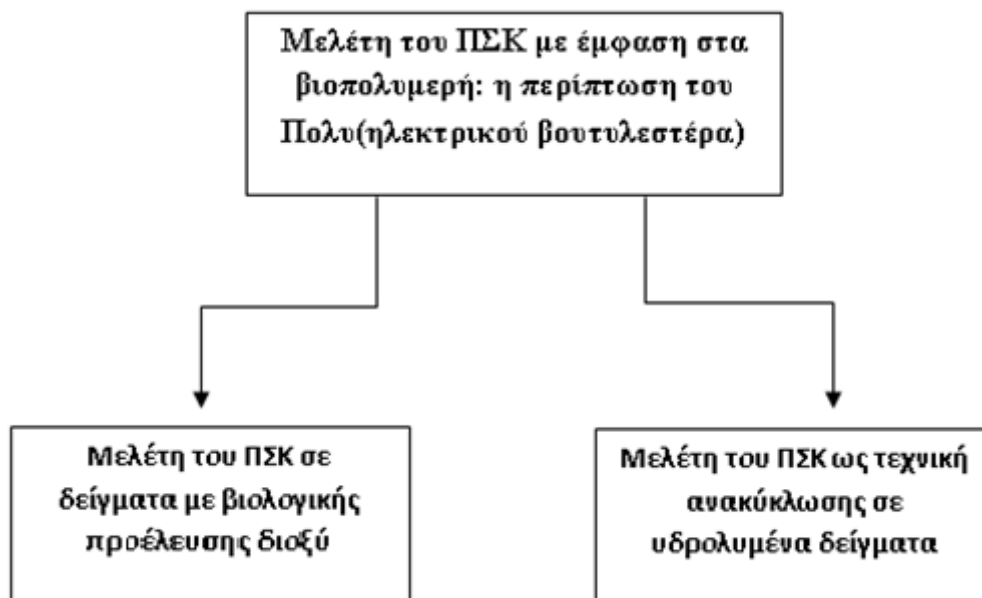
3.1 Σκοπός

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS σε ποιότητες πετροχημικής προέλευσης καθώς επίσης και σε ποιότητες που έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας βιολογικής προέλευσης διοξύ. Όσον αφορά στον ΠΣΚ σε προπολυμερή βιολογικής προέλευσης, πρωταρχικός στόχος ήταν η εξεύρεση των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής της διεργασίας προς αναβάθμιση των θερμικών και των φυσικών ιδιοτήτων των προπολυμερών. Προς αυτή την κατεύθυνση πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της αντίδρασης καθώς επίσης και της στοιχειομετρίας των προπολυμερών. Στο δεύτερο σκέλος της πειραματικής εργασίας εξετάστηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα εφαρμογής του ΠΣΚ ως τεχνική ανακύκλωσης σε προπολυμερή πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης, τα οποία υπέστησαν υδρόλυση σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς επίσης και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικών και θερμικών χαρακτηριστικών των προϊόντων του ΠΣΚ.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων του ΠΣΚ χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες διάφορες ποιότητες PBS. Αναφορικά με τις ποιότητες πετροχημικής προέλευσης, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν παρήχθησαν στο εργαστήριο της εταιρίας ARD (Pomacle, France) μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος. Τα προπολυμερή βιολογικής προέλευσης κατασκευάστηκαν από την ίδια εταιρεία με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε βιολογικό διοξύ για την παραγωγή τους. Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των προϊόντων του ΠΣΚ είναι οι εξής: ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH) με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

Μέσω των μετρήσεων ιξωδομετρίας και ανάλυσης ακραίων ομάδων επιχειρείται ο ποιοτικός προσδιορισμός του \overline{M}_n , ενώ τα θερμικά χαρακτηριστικά, όπως η θερμοκρασία τήξης, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης προσδιορίζονται μέσω αναλύσεων DSC και TGA αντίστοιχα. Στην Εικόνα 13 παρατίθεται διαγραμματικά η κύρια δομή του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής.



Εικόνα 14. Διάγραμμα πειραματικού σχεδιασμού.

3.2 Πρώτες ύλες

3.2.1 Δείγματα προς ανάλυση

Για την υλοποίηση των πειραμάτων του ΠΣΚ όπως αυτά αναφέρθηκαν παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες PBS. Πιο συγκεκριμένα, για τα πειράματα του ΠΣΚ σε προπολυμερή βιολογικού ηλεκτρικού οξέος, χρησιμοποιήθηκαν τα PBS-inj, PBS-inj-P που είναι κατάλληλα για μορφοποίηση με ένγχυση και τα PBS-ex και PBS-ex-P που είναι υλικά κατάλληλα για μορφοποίηση με εκβολή (Πίνακας 5). Τα προπολυμερή βιολογικής προέλευσης PBS-inj-P και PBS-ex-P (P = purified) έχουν υποστεί ειδική κατεργασία καθαρισμού. Σκοπός του καθαρισμού αυτού είναι η απομάκρυνση ακαθαρσιών που πιθανόν να υπάρχουν στη μάζα τους από τον διαχωρισμό που πραγματοποιείται για την απομόνωση του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος από το μίγμα οξέων που λαμβάνεται μέσω της ζύμωσης. Πιο αναλυτικά, η διαδικασία καθαρισμού έχει ως εξής: παρασκευάζεται διάλυμα του PBS με χλωροφόρμιο (15ml χλωροφορμίου για 1g πολυμερούς) και καταβυθίζεται σε μεθανόλη υπό ανάδευση. Το ίζημα του πολυμερούς που δημιουργείται λαμβάνεται μέσω διήθησης, γίνεται έκπλυση με μεθανόλη και ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου.

Όσον αφορά στη μελέτη του ΠΣΚ ως τεχνική ανακύκλωσης, χρησιμοποιήθηκαν τα πετροχημικής προέλευσης PBSA και PBSB και το βιολογικού διοξέος PBSC, τα οποία υποβλήθηκαν σε υδρόλυση για δυο εβδομάδες σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας (60 °C και 100 % R.H) (Πίνακας 6).

Όλα τα δείγματα φυλάσσονται σε ξηραντήρες στους οποίους έχει τοποθετηθεί ποσότητα silicagel με σκοπό την προστασία τους από την υγρασία.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικά δεδομένα για τα δείγματα PBS-inj και PBS-ex.

Δείγμα	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol ¹)	I _p	[COOH] ₀ (meqkg ⁻¹)	T _m (°C)
PBS-inj	53920	111233	4,6	210,71±0,01	113,4±0,3
PBS-ex	74482	141947	1,9	69,58±2,18	114,9±0,1

Αναφορικά με τα δείγματα πετροχημικής προέλευσης έγιναν αναλύσεις για να διαπιστωθούν οι αρχικές φυσικές και θερμικές ιδιότητες τους πριν υποβληθούν σε ΠΣΚ. Τα δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Συγκεντρωτικά δεδομένα για τα δείγματα PBS πετροχημικής προέλευσης.

Δείγμα	\overline{M}_n (g/mol ¹)	M _w (g/mol ¹)	I _p	[COOH] ₀ (meqkg ⁻¹)	T _m (°C)
PBS A	10349	17963	1,7	143,45±1,23	114,1±0,4
PBS B	16688	28724	1,7	357,26±0,32	114,1±0,1
PBS C	37260	70000	1,8	122,95±0,82	114,5±0,1

3.2.2 Διαλύματα δειγμάτων

Για τη διεξαγωγή της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος παρασκευάζεται κάθε φορά διάλυμα PBS σε διαλύτη χλωροφόρμιο, συγκέντρωσης 0,2 w/v%. Η διάλυση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα διαλύματα που παράγονται είναι μεν διαυγή, αλλά στο σώμα τους παρατηρούνται πολλά αιωρούμενα ινίδια ή σωματίδια. Η ύπαρξή τους οφείλεται πιθανόν στην παρουσία υπολειμμάτων καταλυτών ή προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους. Έτσι, πριν από την έναρξη της ιξωδομετρίας γίνεται πάντα πολύ καλή διήθηση των διαλυμάτων, ώστε να είναι βέβαιη η ακρίβεια των μετρήσεων.

Στην περίπτωση των προϊόντων του ΠΣΚ όμως, η διάλυση τους είναι δυσχερέστερη λόγω αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό ακολουθείται η διαδικασία της τήξης-ανασταθεροποίησης (melting-quenching) κατά την οποία το προϊόν του μεταπολυμερισμού βυθίζεται σε λουτρό θερμοκρασίας ανώτερης από το T_m ώστε να γίνει τήγμα και στη συνέχεια βυθίζεται σε παγόλουτρο με σκοπό την ταχεία ψύξη. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού.

Για την διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης γίνεται διάλυση 1 g PBS σε 40 ml

χλωροφορμίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Και εδώ δημιουργείται το πρόβλημα των αιωρούμενων σωματιδίων, όμως δεν γίνεται διήθηση, αφού δε συνιστούν πρόβλημα στην ομαλή διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

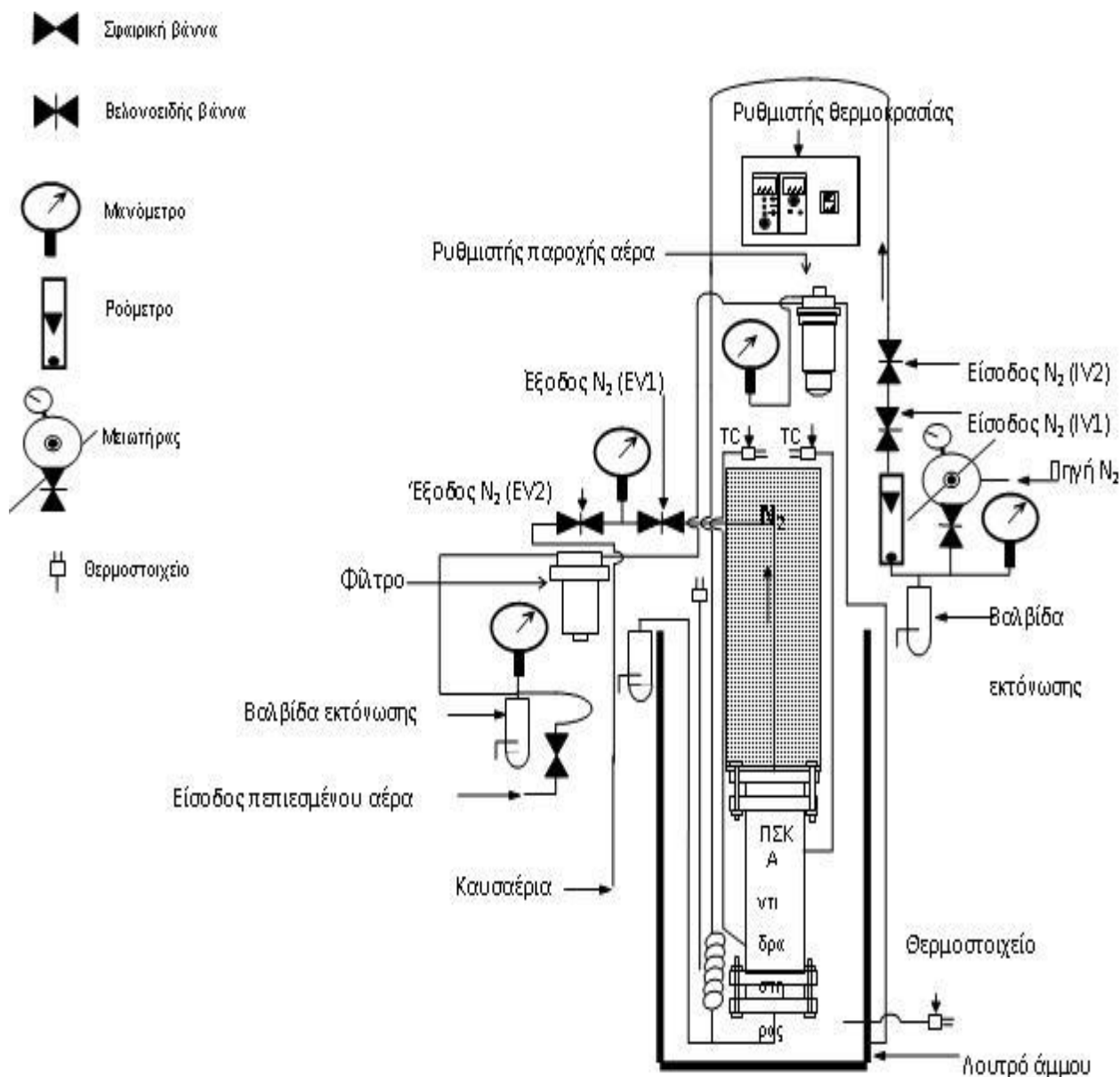
3.3 Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS

3.3.1 Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης

Για τη διεξαγωγή του ΠΣΚ χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στον οποίο υπάρχει σταθερή ροή αζώτου 900 ml min^{-1} για την αποφυγή δημιουργίας οξειδωτικής ατμόσφαιρας στο χώρο της αντίδρασης και για την απομάκρυνση των παραγόμενων πτητικών παραπροϊόντων. Πριν την εισαγωγή των δειγμάτων στον αντιδραστήρα για την εκτέλεση πειράματος, τα δείγματα τοποθετούνται προς ξήρανση σε φούρνο κενού για 4-5 ώρες στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος στεγανοποιείται σε κάθε άκρο με τη βοήθεια φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εξωτερικό του αντιδραστήρα: το ένα βρίσκεται στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (T_{upper}). Το άλλο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και δείχνει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς (T_{lower}) κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για το αέριο ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα με τη βοήθεια πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπροσθέτως, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon, για τη στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ατσάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του αντιδραστήρα μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας που μπορεί να επιτευχθεί είναι οι $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δυο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα ελέγχει τη θερμοκρασία και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης του αντιδραστήρα. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Στην εικόνα που ακολουθεί παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς

κατάστασης.



Εικόνα 14. Διάγραμμα συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Πριν από τη διεξαγωγή του εκάστοτε μεταπολυμερισμού πραγματοποιείται ενδεδειγμένος καθαρισμός του αντιδραστήρα από σωματίδια άμμου και τυχόν ακαθαρσίες. Αρχικά αποσυναρμολογείται και καθαρίζεται το εσωτερικό του αντιδραστήρα και οι σωληνώσεις εισόδου και εξόδου του αερίου με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Στη συνέχεια τοποθετούνται νέοι δακτύλιοι Teflon® για να είναι βέβαιη η αποτελεσματική στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Τοποθετείται εκ νέου το πορώδες φίλτρο και σφραγίζεται ο αντιδραστήρας.

Πριν την έναρξη της αντίδρασης και την τοποθέτηση του αντιδραστήρα μέσα στο λουτρό,

θερμαίνεται το λουτρό στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το λουτρό πάντα «ρυθμίζεται» σε θερμοκρασία 2 °C χαμηλότερα από τη θερμοκρασία στην οποία πρέπει να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Μόλις η θερμοκρασία του λουτρού αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία, τοποθετείται ο αντιδραστήρας μέσα στο λουτρό. Πρέπει να παρέλθει χρονικό διάστημα τουλάχιστον 20 min για να είναι βέβαιο ότι δεν θα ανέβει η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η εξασφάλιση της σταθερότητας της θερμοκρασίας στο χώρο του αντιδραστήρα είναι κρίσιμη για την επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων, γιατί το PBS είναι ιδιαίτερα θερμοευαίσθητο πολυμερές και μπορεί να επέλθει μερική ή πλήρης επίτηξη των κόκκων του αν προκύψει μη ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί κάτι τέτοιο αυξάνεται η παροχή του αέρα ή «ρυθμίζεται» το λουτρό εκ νέου σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Μετά τη λήξη του πειράματος, απομακρύνεται ο αντιδραστήρας από το λουτρό και αφήνεται να ψυχθεί μέχρι η θερμοκρασία που καταγράφει το θερμοστοιχείο T_{lower} να μειωθεί κάτω από τους 60 °C τουλάχιστον, αφήνοντας ανοιχτή την παροχή αζώτου. Στη συνέχεια καθαρίζεται η επιφάνεια του αντιδραστήρα από την άμμο με χρήση πεπιεσμένου αέρα, παραλαμβάνεται το προϊόν του μεταπολυμερισμού και φυλάσσεται σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου

3.5 Μέθοδοι ανάλυσης πολυεστέρων

3.5.1 Προσδιορισμός μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως είναι ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για το λόγο ότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στη διεξαγωγή. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως είναι η εύρεση του κατάλληλου διαλύτη [35]

Το ιξώδες ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς σχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Το απόλυτο ιξώδες (n) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση Poiseuille:

$$n = \frac{P \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (1)$$

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

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

$$n = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (2)$$

Ορίζοντας το κλάσμα $\frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$, η εξίσωση (2) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$n = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (3)$$

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

Στην ιξωδομετρία διαλύματος πολυμερών, η εξίσωση (3) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του απόλυτου ή κινηματικού ιξώδους του διαλύματος του πολυμερούς, αντικαθιστώντας τους αντίστοιχους χρόνους εκροής. Τα ιξώδη αυτά αντικαθίστανται στη συνέχεια στις κατάλληλες σχέσεις για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους όπως είναι παραδείγματος χάρι:

$$n_{rel} = RV = \frac{n}{n_o} = \frac{K \cdot \rho \cdot t}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (4)$$

$$n_{sp} = \frac{K \cdot \rho \cdot t - K_o \cdot \rho_o \cdot t_o}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (5)$$

$$n_{red} = \frac{K \cdot \rho \cdot t - K_o \cdot \rho_o \cdot t_o}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o \cdot C} \quad (6)$$

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

3.5.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν σε άπειρη δηλαδή αραιώση, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$. Μια καλή μέθοδος εκτίμησης του οριακού αριθμού ιξώδους είναι η μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μιας μοναδικής συγκέντρωσης, κάνοντας χρήση των εξισώσεων του πίνακα 10, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins, θεωρώντας τη σταθερά Huggins (k_H) ίση με 1/3 ή 3/8 και μηδέν τους όρους στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το $[\eta]$:

Πίνακας 7. Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους

$\frac{1}{C} \sqrt{2(n_{sp} - \ln n_r)} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (7)$
$\frac{1}{4} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (8)$
$\frac{1}{3} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (9)$
$\frac{n_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{n_{sp}}{3}\right) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (10)$
$\frac{(1 + 1.5n_{sp})^{0.5} - 1}{0.75C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (11)$
$\frac{(1 + 4/3n_{sp})^{0.5} - 1}{0.67C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (12)$
$\frac{4}{C} (n_r^{1/4} - 1) = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (13)$
$\frac{3}{C} (n_r^{1/3} - 1) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (14)$

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 7. Το σχετικό (n_r) και το ειδικό ιξώδες (n_{sp}) υπολογίζεται από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς διαιρεμένο με το χρόνο εκροής του χλωροφορμίου, αφού η σταθερά του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρείται ίση με αυτή του διαλύτη, εφόσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

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

$$\overline{M}_n = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54} \quad (15)$$

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

Οι μετρήσεις της ιξωδομετρίας διαλύματος μπορεί να μην είναι επαρκείς στην περίπτωση που απαιτείται ακρίβεια στον προσδιορισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους. Όμως σε γενικές γραμμές η μέθοδος είναι εύκολη και γρήγορη στην εφαρμογή και γίνεται μια πρώτη εκτίμηση του μοριακού βάρους των πολυμερών ή των αλλαγών του μοριακού βάρους. Επίσης, οι μετρήσεις της ιξωδομετρίας παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα [37].

3.5.3 Πειραματική διαδικασία μετρήσεων ιξωδομετρίας διαλύματος

Τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν για την ιξωδομετρία των διαλυμάτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) είναι τα εξής:

- Χλωροφόρμιο (CHCl_3).
- Ξηραντήρας με πεντοξειδίο του φωσφόρου.
- Εσμυρισμένες κωνικές φιάλες των 25 ή των 50 ml.
- Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς $K=0,002807 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$.
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας στο οποίο εμβαπτίζεται το ιξωδόμετρο.
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-2} sec .
- Χωνί διήθησης.
- Φίλτρα διήθησης.

Τα δείγματα των διάφορων ποιοτήτων του PBS φυλάσσονται σε ξηραντήρα. Ζυγίζονται 0,05g PBS από το εκάστοτε ξηραμένο δείγμα, τα οποία διαλύονται σε 25 ml χλωροφορμίου σε κωνική φιάλη, ώστε να παρασκευαστούν διαλύματα συγκέντρωσης 0,2% w/v διαλύτη. Μεγάλη προσοχή δίνεται στη στεγανοποίηση της κωνικής φιάλης με Teflon καθόσον το χλωροφόρμιο είναι ένας ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης. Η κωνική φιάλη τίθεται υπό έντονη ανάδευση και για τη διευκόλυνση της διαλυτοποίησης το διάλυμα θερμαίνεται ελαφρώς σε θερμοκρασία περίπου ίση με τους 50 °C, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο.

Στην παρούσα πειραματική εργασία οι μετρήσεις του χρόνου εκροής πραγματοποιούνται στους 25 °C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelohde σταθεράς $K=0,002807 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$, σε αραιά διαλύματα PBS συγκέντρωσης 0,2% w/v σε χλωροφόρμιο. Πρέπει να τονιστεί ότι ο

ενδεδειγμένος καθαρισμός του ιξωδομέτρου καθίσταται απαραίτητος ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα διαλύματα πολυμερούς και ακαθαρσίες, όπως σκόνη. Το ιξωδόμετρο πρώτα καθαρίζεται με ακετόνη και στεγνώνεται με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Το προς μέτρηση διάλυμα PBS φιλτράρεται αρχικά με χρήση διηθητικού χαρτιού για να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία δημιουργούν πρόβλημα στην ορθή διεξαγωγή της ιξωδομετρίας. Το διαυγές διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο ώστε να βρίσκεται 1-2 cm πάνω από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου, το οποίο είναι τοποθετημένο σε λουτρό 25 °C. Ακολουθεί η διεξαγωγή των μετρήσεων. Μετριέται ο χρόνος εκροής του διαλύματος από την άνω στην κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα PBS λαμβάνονται οι 3 μετρήσεις που μεταξύ τους έχουν απόκλιση που δεν ξεπερνά το 2% και σαν τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων από κάθε δείγμα PBS παρασκευάζονται δύο διαλύματα.

Ο οριακός αριθμός ιξώδους των διαλυμάτων του PBS γίνεται με αντικατάσταση στην εξίσωση (7),

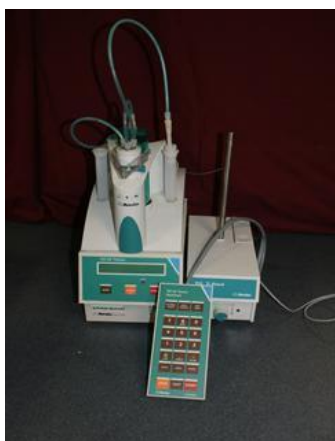
$$[n] = \frac{1}{C} \overline{2(n_{sp} - \ln n_r)}.$$

3.6 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μια συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ομάδων $-COOH$ και $-OH$ στους πολυεστέρες. Χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος για τον έμμεσο προσδιορισμό του μοριακού βάρους, καθώς θεωρείται αξιόπιστη για μέσου αριθμού μοριακό βάρος M_n μέχρι 25000. Η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών πολυμερών συμπίκνωσης [37].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση γίνεται με χρήση του αυτόματου τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkman Instruments, INC.). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο των 10ml και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειικό ασβέστιο ($CaSO_4$) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).

Το δυναμικό στο προς μέτρηση διάλυμα προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υδραργύρου $Ag/AgCl Li^+ Cl^-$ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου ($LiCl$) σε αιθανόλη ($EtOH$). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από ένα σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Μέσα στη γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: $Ag/AgCl/H_3O^+Cl^-/γυαλί$.



Εικόνα 15. Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrino της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ομάδων $-COOH$

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με τη χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [38].

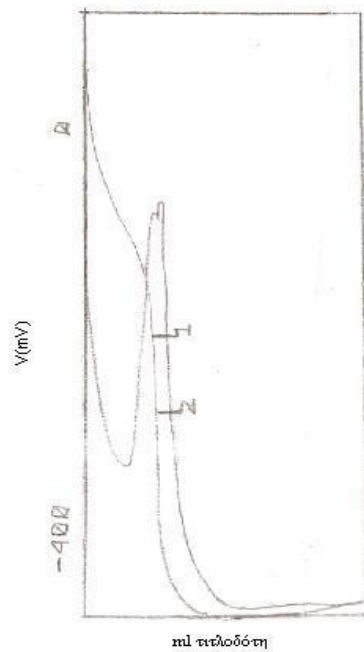
3.6.1 Πειραματική διαδικασία ανάλυσης ακραίων -COOH

Για τη διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Χλωροφόρμιο (CHCl_3).
- Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 25 ή των 50 ml.
- Ποτήρια ζέσεως των 70 ml.
- Διαλύτης: Βενζυλική αλκοόλη: (BeOH , $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) $\rho=1,05\text{kg l}^{-1}$
- Τιτλοδότης: Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλο-αμμωνίου ($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$) σε βενζυλική αλκοόλη (BeOH) κανονικότητας $\sim 0,05\text{meq ml}^{-1}$

Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με χρήση διαλύματος TBAH/ BeOH . Η προετοιμασία του εκάστοτε δείγματος είναι η ίδια με την ιξωδομετρία. Συγκεκριμένα ζυγίζεται ποσότητα της τάξεως του 1g PBS και διαλυτοποιείται σε 20 ml χλωροφορμίου. Το εκάστοτε διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεής κατάστασης διαλύονται δύσκολα, και στο σώμα του διαλύματος γενικώς παρατηρούνται πολλά αδιάλυτα και αιωρούμενα σωματίδια, προσδίδοντας θολερότητα στο

διάλυμα. Αν υπάρξουν αδιάλυτα σωματίδια, τότε η διαλυτοποίηση υποβοηθείται με θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία ($\sim 50^\circ\text{C}$) ή σε υψηλότερη θερμοκρασία με αντιρροή του διαλύτη (reflux) ή ακόμα με τη μέθοδο τήξης ανασταθεροποίησης όπως γίνεται για τα προϊόντα του ΠΣΚ. Τα σχηματιζόμενα διαλύματα είναι διαφανή και τις περισσότερες φορές στο σώμα τους υπάρχουν διάφορα αιωρούμενα ινίδια, τα οποία πιθανόν οφείλονται στη μέθοδο σύνθεσης και αποθήκευσης του PBS. Στην προκειμένη περίπτωση τα αιωρούμενα σωματίδια δεν αποτελούν τόσο μεγάλο εμπόδιο στην ορθή διεξαγωγή της τιτλοδότησης.



Εικόνα 16. Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)

Επιλέγεται από τη μνήμη μεθόδων του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη η μέθοδος ACIDPOLY. Παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού και μόλις σταθεροποιηθεί σχετικά αρχίζει η τιτλοδότηση. Για λόγους που δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PBS, καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία. Όμως παρακολουθώντας την καμπύλη της πρώτης παραγωγού, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος. Επίσης, συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Η απόκλιση μεγαλώνει όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος (ή το ιζώδες) του εκάστοτε δείγματος³. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθόσον όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μέθοδος αυτή χάνει την αξιοπιστία της για μοριακά βάρη μεγαλύτερα των 25000.

Από το ισοδύναμο σημείο που καταγράφεται προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ακραίων [-COOH] των δειγμάτων του PBS από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{((1000 * EP1 - EP_{\text{τυφλού}}) * N_{\text{τιτλοδότη}})}{m_{\text{δείγματος}}} = [COOH]$$

Για τα προϊόντα του ΠΣΚ η μέθοδος κρίνεται αξιόπιστη για τον έμμεσο προσδιορισμό των μοριακών βαρών

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

Η χρωματογραφία αποκλεισμού (Size Exclusion Chromatography, SEC) γνωστή και ως GPC, είναι μια εξαιρετικά χρήσιμη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυεστέρων (MWD). Η MWD ενός πολυμερούς παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή. Πολύ ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η τεχνική αυτή ανιχνεύει τυχόν σχηματιζόμενες διακλαδώσεις (branching) [38]. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται πολύ συχνά για τον προσδιορισμό των μεταβολών στο μοριακό βάρος, οι οποίες συνδέονται με τη θερμική αποικοδόμηση του υλικού. Είναι πολύ ακριβής στην περίπτωση των πολυμερών των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από φαινόμενα σχάσης της αλυσίδας (π.χ. PP) ενώ χάνει την αξιοπιστία της για πολυμερή των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από αύξηση του μοριακού βάρους λόγω της δημιουργίας διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών, όπως στην περίπτωση του HDPE.

Η SEC στηρίζεται στην αρχή ότι η ταχύτητα κίνησης των ουσιών στη στήλη εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και συνεπώς από το μοριακό τους βάρος. Ως εκ τούτου κρίνεται κατάλληλη για διαχωρισμούς συνθετικών πολυμερών. Η διάταξη της SEC δε διαφέρει από ένα κοινό σύστημα HPLC. Όταν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ως κινητή φάση τότε ορίζεται ως χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Η GPC βασίζεται στη διαφορετική διείσδυση των προς διαχωρισμό ουσιών στους πόρους διαστάσεων 4-500 nm του πληρωτικού υλικού. Με άλλα λόγια το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι παρόμοιο με το μέγεθος των ουσιών προς χρωματογραφικό διαχωρισμό. Για τους διαχωρισμούς των συνθετικών πολυμερών χρησιμοποιούνται λιπόφιλες στατικές φάσεις, όπως είναι για παράδειγμα συμπολυμερή του στυρενίου με διβυνολοβενζόλιο που συνδυάζονται με οργανικούς διαλύτες, όπως THF ή χλωροφόρμιο [38].



Εικόνα 17: Τυπικό σύστημα GPC/SEC

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι αναλύσεις GPC διεξήχθησαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD χρησιμοποιώντας διαλύτη χλωροφόρμιο, ο οποίος είναι καλός διαλύτης του PBS. Για τα μεν δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης προηγήθηκε απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) για να περιοριστεί η δυνατότητα ανάπτυξης κρυσταλλικότητας και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS [35]



Εικόνα 18. Η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) προς περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας

3.8 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

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

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τη συμπεριφορά του δείγματος πολυμερούς καθώς αυτό θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο το καψίδιο αναφοράς, το οποίο είναι κενό. Οι μετρήσεις του DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί

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

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH_m) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα

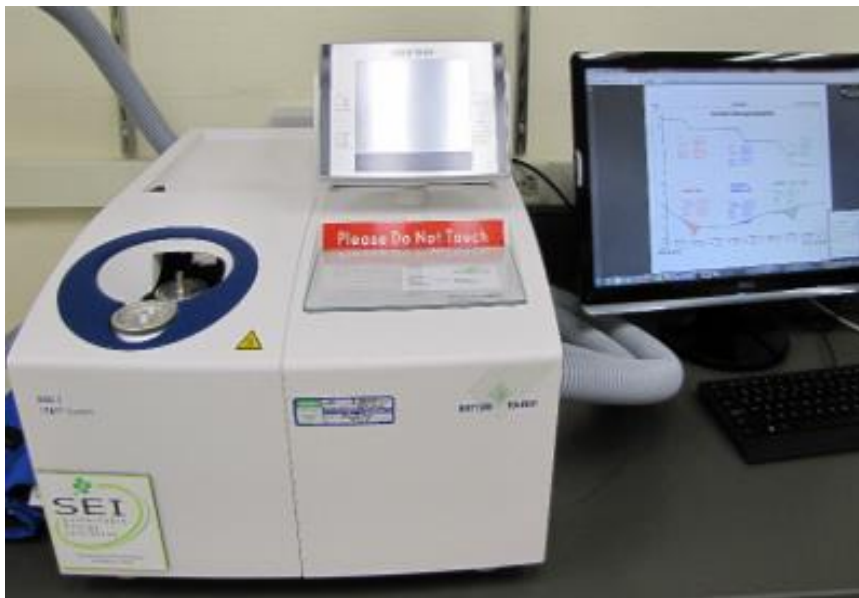
ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_0), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση [31]:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0}$$

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1STARe System. Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-6 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 25 °C έως 150 °C με φέρον άζωτο (20 mL min⁻¹) ενώ ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης 10°C min⁻¹. Ειδικότερα, εφαρμόστηκε κύκλος θέρμανσης-ψύξης-θέρμανσης, ως ακολούθως για να προσδιοριστεί επιπλέον και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) των πολυεστερικών δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- 25-150 °C (1^η θέρμανση)
- 150 -25 °C (ψύξη)
- 25-150 °C (2^η θέρμανση)

Η πρώτη θέρμανση από τους 25 °C μέχρι τους 150 °C γίνεται για να εξαλειφτεί το θερμικό ιστορικό του πολυμερούς. Ακολουθεί ψύξη του δείγματος, όπου και καταγράφεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, στη δεύτερη θέρμανση καταγράφεται δεύτερο σημείο τήξης, το οποίο πλέον αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό για το πολυμερές και είναι αυτό που λαμβάνεται υπόψη.



Εικόνα 18. Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις.

3.9 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

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

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

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

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

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

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

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

Για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους χρησιμοποιούνται οι προδιαγραφές που περιγράφονται στα αντίστοιχα ASTM και ISO. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού αντίδρασης, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω [38].

Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με την αφαίρεση του βάρους που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG.

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν ~15mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 500 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ σε φέρον άζωτο 50 mL min⁻¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

4.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μελέτη του ΠΣΚ ποιοτήτων PBS προερχόμενο από ανανεώσιμες ύλες (ηλεκτρικό οξύ από ανανεώσιμες πρώτες ύλες), τα οποία προορίζονται για εφαρμογές εκβολής ή έγχυσης. Προς αυτή την κατεύθυνση, παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιξωδομετρίας, ανάλυσης ακραίων ομάδων καθώς και οι αναλύσεις DSC και TGA. Σκοπός των αναλύσεων αυτών είναι η εκτίμηση της επίδρασης του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος και στα θερμικά χαρακτηριστικά των ποιοτήτων βιολογικής προέλευσης PBS. Πιο αναλυτικά, επιχειρείται μέσω της παρακολούθησης της μεταβολής του εσωτερικού ιξώδους και της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων ένας ποιοτικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους, ενώ μέσω της ανάλυσης των διαγραμμάτων DSC και TGA γίνεται υπολογισμός του σημείου τήξης, του βαθμού κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης. Έτσι λοιπόν, το κεφάλαιο αυτό χωρίζεται σε δύο υποκεφάλαια: τη μελέτη του μοριακού βάρους μέσω αναλύσεων ιξωδομετρίας και ακραίων ομάδων και στη μελέτη των θερμικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων βιολογικής προέλευσης μέσω αναλύσεων DSC και TGA.

4.2 Ανάλυση μοριακού βάρους και θερμικών χαρακτηριστικών προπολυμερών βιολογικού διοξέος.

4.2.1 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος των προπολυμερών βιολογικού διοξέος.

Εισαγωγικά, αξίζει να αναφερθεί ότι στον άξονα του ΠΣΚ σε προπολυμερή PBS βιολογικής προέλευσης έχουν κινηθεί και άλλες διπλωματικές του εργαστηρίου [5, 42], στις οποίες όμως η διεργασία αντιμετώπισε δυσκολίες ως προς τη διατήρηση της στερεής κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε συσσωμάτωση ή μερική τήξη (sintering) των κόκκων του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα πολυμερή όπως πχ. PA και PET. Σαν πρώτη ύλη είχε χρησιμοποιηθεί δοκιμαστικά ένα προπολυμερές μεσαίου μοριακού βάρους, το οποίο παρουσίαζε ανομοιογένεια στα σημεία τήξης και γι' αυτό πιθανόν παρουσιάστηκε το πρόβλημα της συσσωμάτωσης. Η ανομοιογένεια αυτή μπορεί να αποδοθεί στις ακαθαρσίες του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος.

Για το λόγο αυτό, περαιτέρω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε ποιότητες PBS βιολογικής προέλευσης μεγαλύτερου μοριακού βάρους και βελτιωμένης ομοιογένειας όσον αφορά στα

θερμικά χαρακτηριστικά ($SDM=0,1$ για το T_m έναντι ~ 1 σε σύγκριση με παρόμοιες ποιότητες παλαιότερων διπλωματικών). Ψάχνοντας λοιπόν για ένα βέλτιστο προφίλ διεργασίας, εξετάστηκε σε πρώτη φάση η επίδραση του χρόνου αντίδρασης.

Έτσι, στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων ιξωδομετρίας και ακραίων ομάδων που πραγματοποιήθηκαν για τις ποιότητες PBSinj, PBSinj-P που προορίζονται για εφαρμογές έγχυσης, όπως επίσης και για τα PBS-ex και PBS-ex-P που είναι κατάλληλα για μορφοποίηση με εκβολή. Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ΠΣΚ για χρόνους αντίδρασης 2, 4, 6, 8, 24 ωρών.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8) γίνεται συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS-inj και του PBS-ex σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (900 ml min^{-1}). Οι πειραματικές δοκιμές σε πρώτο στάδιο διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ποσότητα της τάξεως των 2g. Η θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης επιλέχθηκε να είναι $3 \text{ }^\circ\text{C}$ κάτω από το σημείο τήξης του εκάστοτε δείγματος στηριζόμενοι σε προηγούμενες πειραματικές εργασίες του εργαστηρίου [5]. Συγκεκριμένα δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία $111 \text{ (} T_m - T = 3^\circ\text{C)}$ και $112^\circ\text{C (} T_m - T = 3,2 \text{ }^\circ\text{C)}$ για το PBS-inj και PBS-ex αντίστοιχα.

Πίνακας 8: Ιδιότητες προϊόντων μεταπολυμερισμού των ποιοτήτων PBS-inj και PBS-ex.

Δείγμα	χρόνος αντίδρασης (h)	[n] (dLg^{-1})	$\Delta[n] \%$	[COOH] (meqkg^{-1})	$\Delta[\text{COOH}]$ (meqkg^{-1})
PBS-inj (53920 gmol^{-1})	0	0,76±0	-	127,79±0,01	-
	2	0,79±0,02	8,28	124,78±3,13	-2,35
	4	0,78±0	5,89	115,72±5,35	-9,44
	6	0,77±0,02	5,07	111,78±5,18	-12,52
	8	0,78±0,02	6,87	112,64±0,34	-11,85
	24	0,82±0,03	12,15	100,75±1,35	-21,16
PBS-ex (74482 gmol^{-1})	0	1,04±0	-	69,58±2,18	-
	4	0,99±0	-4,77	63,02±2,06	-9,42
	8	1,05±0,02	1,32	63,43±4,40	-8,83
	24	1,04±0,01	0,4	61,6±5,47	-11,46

Σαν πρώτη παρατήρηση, πρέπει να τονιστεί ότι από μόνο του το γεγονός ότι διατηρήθηκε η στερεή κατάσταση κατά την διάρκεια του ΠΣΚ αποτελεί θετικό αποτέλεσμα, καθώς παρόμοια δείγματα βιολογικής προέλευσης σε πειράματα ΠΣΚ για προηγούμενη διπλωματική του εργαστηρίου είχαν παρουσιάσει μερική τήξη [4]. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανότατα στη βελτιωμένη ομοιγένεια

που παρουσιάζουν τα προπολυμερή αφού τόσο για το PBS-ex όσο και για το PBS-inj η τυπική απόκλιση για την T_m είναι $SDM = 0,1$ °C σε σύγκριση με παρόμοιες ποιότητες παλαιότερων διπλωματικών για τις οποίες $SDM \sim 1$. Εν συνεχεία, αξίζει να σημειωθεί ότι τη μέγιστη ποσοστιαία αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και συνεπώς του μοριακού βάρους, εμφανίζει η ποιότητα PBS-inj για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών. Παράλληλα, το ίδιο δείγμα παρουσιάζει σημαντική μείωση στη συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (-21,16%), γεγονός που πιστοποιεί το σχηματισμό νέων εστερικών δεσμών. Σχετικά με το PBS-ex η καλύτερη δοκιμή ήταν αυτή των 8 ωρών, κατά την οποία το εσωτερικό ιξώδες σημείωσε αύξηση κατά 1,32%, ενώ η μείωση των καρβοξυλομάδων κινήθηκε αντίστοιχα σε χαμηλά επίπεδα (-8,83%). Γενικά, οι δοκιμές για το PBS-ex θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως μη ικανοποιητικές. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι το PBS-ex για χρόνο αντίδρασης 4 ωρών παρουσιάζει μείωση στο εσωτερικό ιξώδες, γεγονός που εξηγείται από μία πιθανή σχάση πολυμερικών αλυσίδων λόγω θερμικής καταπόνησης του δείγματος.

Γενικά όσο μικρότερο είναι το αρχικό μοριακό βάρος ενός προπολυμερούς τόσο πιο ευκίνητες είναι οι πολυμερικές αλυσίδες και επομένως τόσο μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει κατά τον ΠΣΚ. Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 8, καθώς το PBS-inj που παρουσιάζει μικρότερο αρχικό \overline{M}_n από το PBS-ex, σημειώνει μεγαλύτερη αύξηση εσωτερικού ιξώδους (12,15% για το PBS-inj σε σχέση με 1,32% για το PBS-ex) [34,40].

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση των PBS-inj και PBS-ex με τις αντίστοιχες καθαρισμένες ποιότητες PBS-inj-P και PBS-ex-P. Τα τελευταία, όπως τονίστηκε και στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής, έχουν υποστεί επεξεργασία για την απομάκρυνση ακαθαρσιών όξινης φύσεως. Ακολουθεί ο πίνακας που συγκρίνει τις ποιότητες που είναι κατάλληλες για μορφοποίηση με έγχυση.

Πίνακας 9: Συγκριτικά δεδομένα για τα PBS-inj και PBS-inj-P

Δείγμα	χρόνος αντίδρασης (h)	$[\eta]$ (dLg ⁻¹)	$\Delta[\eta]$ %	[COOH] (meqkg ⁻¹)	Δ [COOH] (meqkg ⁻¹)
PBS-inj	0	0,76±0	-	127,79±0,01	-
	2	0,79±0,02	8,28	124,78±3,13	-2,35
	4	0,78±0	5,89	115,72±5,35	-9,44
	6	0,77±0,02	5,07	111,78±5,18	-12,52
	8	0,78±0,02	6,87	112,64±0,34	-11,85
	24	0,82±0,03	12,15	100,75±1,35	-21,16
PBS-inj-P	0	0,87±0,01	-	90,81±1,42	-
	2	0,87±0,01	0	86,09±0,74	-5,2
	4	0,88±0,01	1,23	85,28±0,69	-6,1
	6	0,87±0,01	0	84,91±1,19	-6,51

	8	0,86±0	-0,83	100,24±3,68	-10,38
	24	0,95±0,07	9,59	79,26±0,40	-12,72

Σαν αρχικό σχόλιο, παρατηρείται ότι η επεξεργασία του PBS-inj-P για την απομάκρυνση ακαθαρσιών όξινης φύσεως ήταν αποτελεσματική, καθώς η συγκέντρωση του σε καρβοξυλομάδες σε σχέση με το ακατέργαστο PBS-inj είναι δραστικά μειωμένη (από 128 σε 90 meq kg⁻¹). Επίσης αναφορικά με την επίδραση του καθαρισμού στο εσωτερικό ιξώδες, αυτό δεν σημειώνει σημαντική μεταβολή καθώς από 0,76 αυξάνεται στα 0,87 dL g⁻¹ για το καθαρισμένο προπολυμερές. Όπως τονίζουν και οι Ye et. al. [40] όσο πιο κοντά είναι ένα προπολυμερές στη στοιχειομετρική αναλογία ακραίων ομάδων, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η απόδοση του ΠΣΚ. Παρόλα αυτά ο ισχυρισμός αυτός δεν φαίνεται να ισχύει στην συγκεκριμένη περίπτωση καθώς η μέγιστη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους του ακατέργαστου PBS-inj είναι μεγαλύτερη από του καθαρισμένου δείγματος, έστω και αν η διαφορά δεν είναι σημαντική (12,15% και 9,59% αντίστοιχα). Έτσι, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο καθαρισμός του δείγματος αν και βελτίωσε αισθητά την περίσσεια καρβοξυλομάδων του προπολυμερούς δεν ήταν αρκετός ώστε το PBS-inj-P να σημειώσει μεγαλύτερη αύξηση μοριακού βάρους σε σχέση με το αντίστοιχο μη καθαρισμένο προπολυμερές, γεγονός αναμενόμενο καθώς αν και υπήρξε βελτίωση στη στοιχειομετρία, αυτή δεν πλησίασε την ιδανική.

Ακόμα, παρατηρείται ότι βέλτιστος χρόνος αντίδρασης και για τα δύο δείγματα είναι οι 24 ώρες, καθώς στο χρόνο αυτό παρουσιάζουν μέγιστο τόσο η αύξηση του μοριακού βάρους όσο και η μείωση της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων. Εκτιμάται λοιπόν, ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής για την μέγιστη αύξηση του μοριακού βάρους στα δείγματα που είναι κατάλληλα για μορφοποίηση με έγχυση είναι οι 24 ώρες.

Στην συνέχεια, ακολουθεί ο πίνακας που συγκρίνει τις ποιότητες PBS-ex και PBS-ex-P, που είναι κατάλληλες για μορφοποίηση με εκβολή.

Πίνακας 10. Συγκριτικά δεδομένα για τα PBS-ex και PBS-ex-P

Δείγμα	χρόνος αντίδρασης (h)	[n] (dLg ⁻¹)	Δ[n] %	[COOH] (meqkg ⁻¹)	Δ[COOH] (meqkg ⁻¹)
PBS-ex	0	1,04±0	-	69,58±2,18	-
	4	0,99±0	-4,77	63,02±2,06	-9,42
	8	1,05±0,02	1,32	63,43±4,40	-8,83

	24	1,04±0,01	0,4	61,6±5,47	-11,46
PBS-ex-P	0	1,02 ± 0	-	65,06±0,73	-
	4	1,06±0,01	3,16	63,38±0,05	-8,9
	8	1,04±0,04	1,15	58,1±1,98	-16,5
	24	0,97±0,01	-5,11	90,87±0,03	30,61

Αντιπαραθέτοντας τα δύο προπολυμερή, με μια πρώτη ματιά παρατηρείται ότι το καθαρισμένο προπολυμερές εμφανίζει μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση εσωτερικού ιξώδους και επομένως καλύτερη απόδοση κατά τον ΠΣΚ, 3,16 έναντι 1,32%. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το PBS-ex-P έχει καλύτερη στοιχειομετρία σε σχέση με το PBS-ex λόγω του καθαρισμού που έχει υποστεί [40].

Μια ακόμα παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια συσχέτιση του χρόνου αντίδρασης με την απόδοση του ΠΣΚ και την αύξηση του μοριακού βάρους, καθώς στο για το PBS-ex η καλύτερη δοκιμή είναι αυτή των 8 ωρών, ενώ για το PBS-ex-P είναι οι 4 ώρες.

Σαν τελευταίο σχόλιο, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι καθαρισμός του προπολυμερούς αν και κρίνεται επιτυχής, βελτιώνει σε μικρό βαθμό την απόδοση της διεργασίας του ΠΣΚ και επομένως είναι αμφίβολο το κατά πόσο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προεπεξεργασίας για την βελτίωση της απόδοσης του ΠΣΚ αναφορικά με τα δείγματα που είναι κατάλληλα για μορφοποίηση με εκβολή.

4.2.2 Επίδραση του ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες ποιότητας PBS βιολογικού διοξέος.

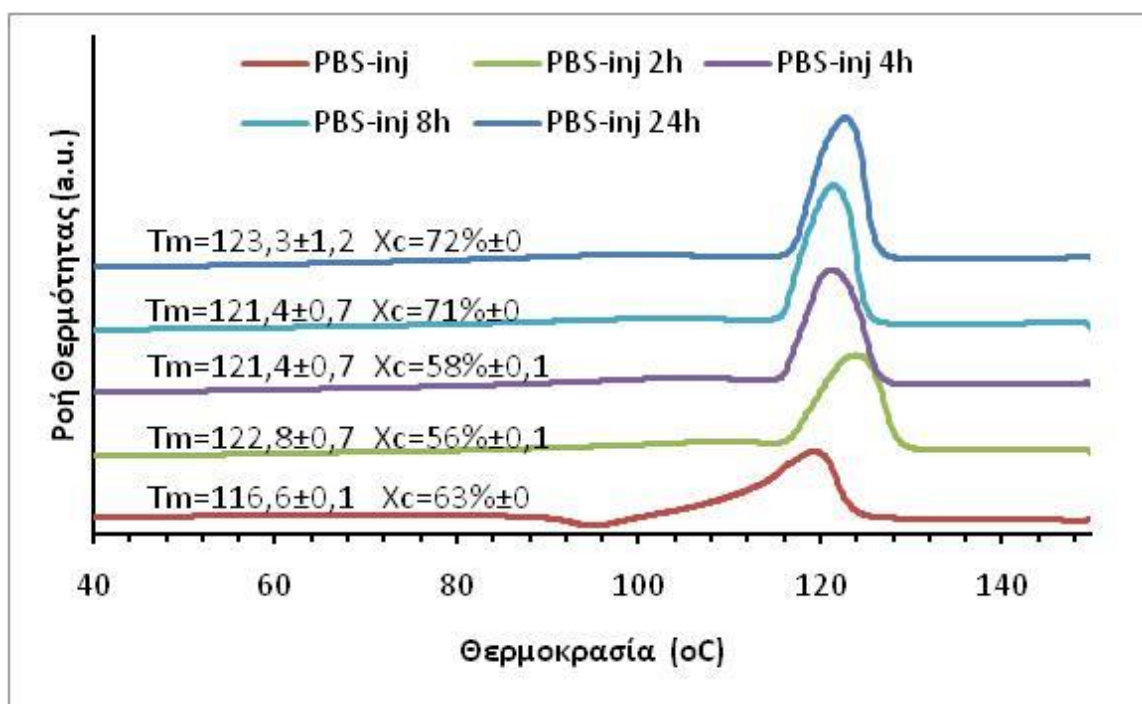
Όπως αναφέρθηκε εκτενέστερα στο θεωρητικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής, το PBS παρουσιάζει πολλαπλές κορυφές τήξης, γεγονός που αποδίδεται είτε σε μια πιθανή ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος, είτε στην ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα [6,15].

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα διαγράμματα DSC και TGA με σκοπό την ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων, των ίδιων ποιοτήτων PBS, σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης.

4.2.2.1 Θερμικές ιδιότητες ποιότητας PBS-inj και PBS-inj-P.

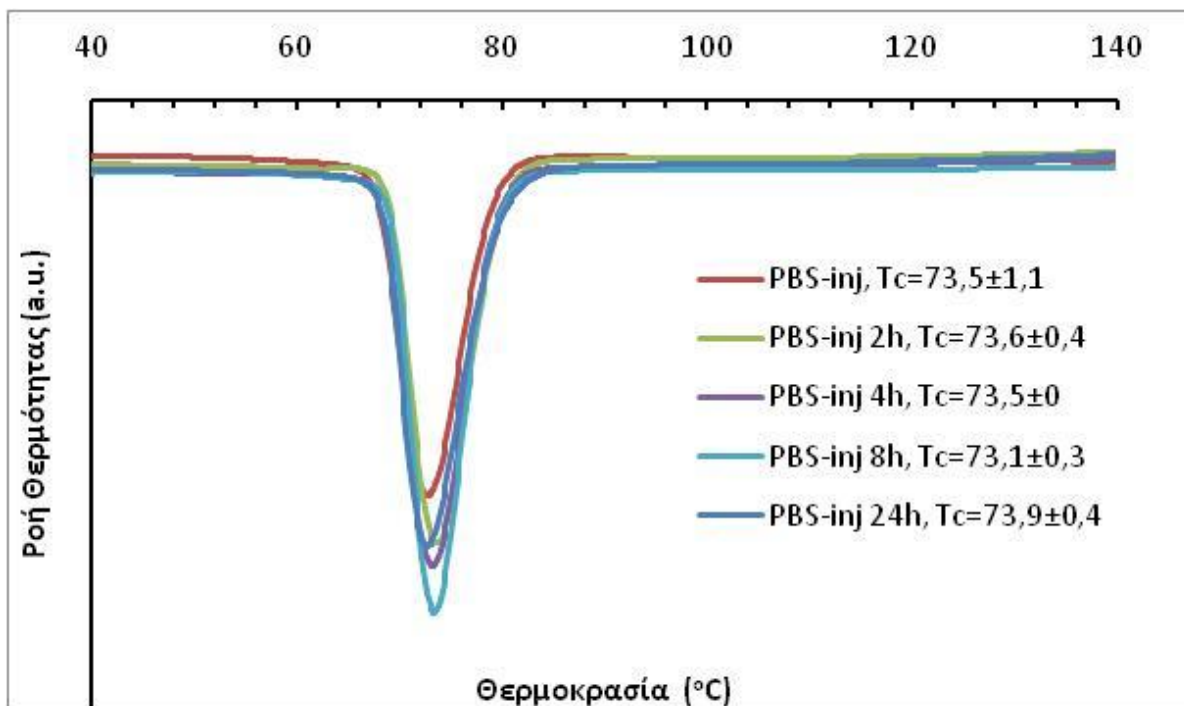
Στις Εικόνες 19-21 απεικονίζεται ο πλήρης κύκλος θέρμανσης-ψύξης για το PBS-inj, για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Το πρώτο πράγμα που παρατηρεί κανείς τόσο από το

διάγραμμα της 1^{ης} όσο και από το διάγραμμα της 2^{ης} θέρμανσης, είναι πως δεν είναι διακριτό το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης. Αυτό συμβαίνει καθώς κατά τον ΠΣΚ πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση προς σχηματισμό τελειότερων κρυσταλλικών περιοχών. Ακόμα, κατά την 1^η θέρμανση, φαίνεται να εξαλείφεται η εξώθερμη κορυφή ανακρυστάλλωσης που παρουσιάζεται πριν την ενδόθερμη κορυφή τήξης για το PBS-inj που δεν υπόκειται σε ΠΣΚ. Επίσης, η T_m παρουσιάζεται αυξημένη σε όλες τις δοκιμές σε σχέση με την βιβλιογραφική, ενώ η κρυσταλλικότητα τους μειώνεται για τις δοκιμές των 2 και 4 ωρών και εν συνεχεία αυξάνεται για 6, 8 και 24 ώρες αντίστοιχα. Η αύξηση της x_c είναι αναμενόμενη κατά τον ΠΣΚ [32] σε αντίθεση με την αρχική μείωση που αυτή παρουσιάζει.



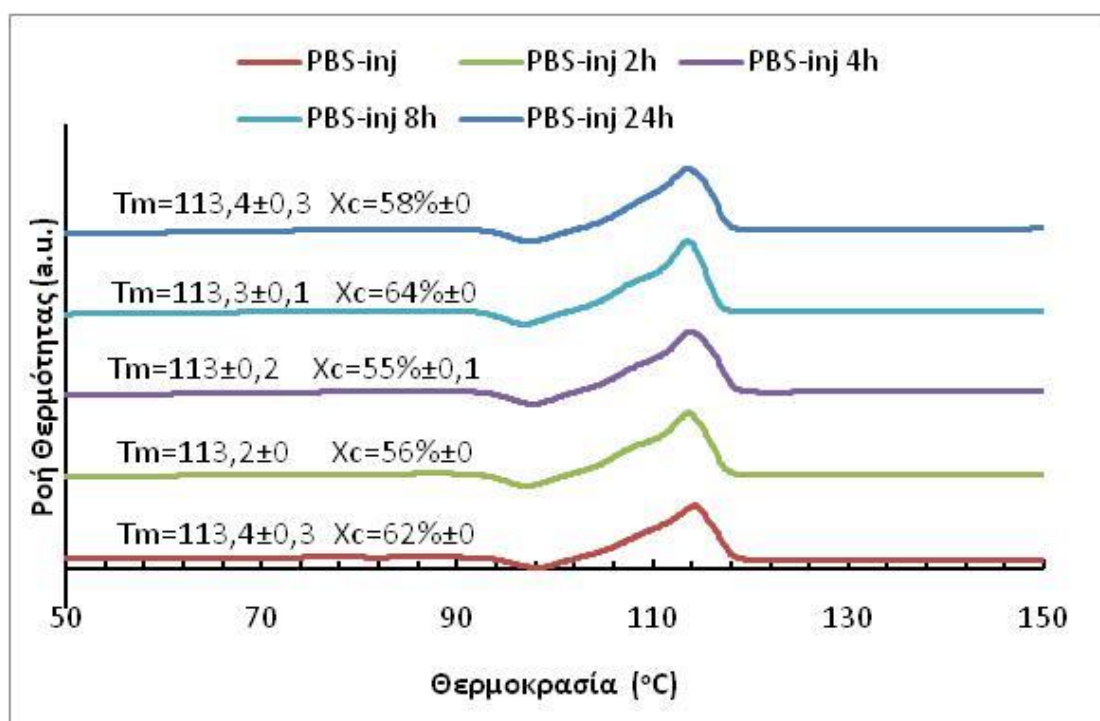
Εικόνα 19. Συγκριτικό διάγραμμα της 1^{ης} θέρμανσης του PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους

Κατά την 2^η θέρμανση η κορυφή ανακρυστάλλωσης διατηρείται σε όλες τις δοκιμές που έγιναν για διαφορετικούς χρόνους σε αντίθεση με τη 1^η θέρμανση όπου παρατηρείται εξάλειψη. Επιπλέον, η T_m παίρνει τιμή σχεδόν ταυτόσημη ($113.4 \pm 0,3$ °C) της βιβλιογραφικής (114 °C), όπου γίνεται εξάλειψη του θερμικού ιστορικού του δείγματος, ενώ σε σταθερά επίπεδα κινείται και η θερμοκρασία τήξης κατά τη 2^η θέρμανση (Εικόνα 21). Αναφορικά με το βαθμό κρυσταλλικότητας, αυτός κατά την 2^η θέρμανση μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα δείχνει να μειώνεται για τις δοκιμές ΠΣΚ που έγιναν για 2, 4 και 24 ώρες ενώ αυξάνεται για τις δοκιμές των 6 και 8 ωρών. Η διακύμανση αυτή στη μεταβολή της x_c δεν είναι αναμενόμενη καθώς κατά τον ΠΣΚ η κρυσταλλικότητα του προπολυμερούς είτε παραμένει σταθερή [31] είτε αυξάνεται σταδιακά [32].



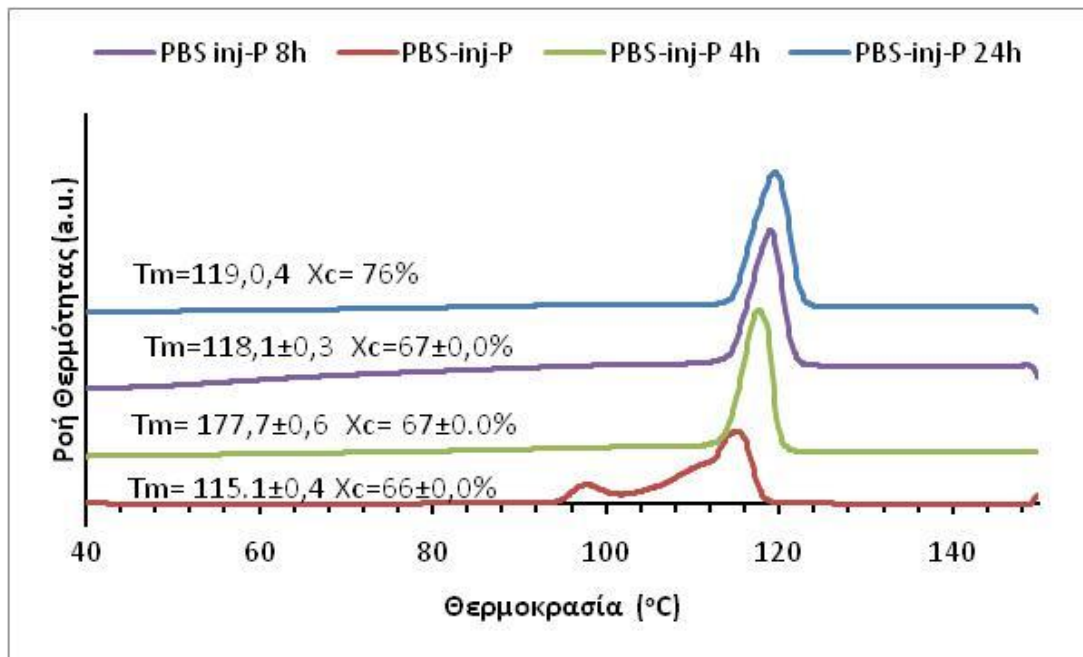
Εικόνα 20. Συγκριτικό διάγραμμα της ψύξης του PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους.

Επιπλέον, από τον κύκλο ψύξης που φαίνεται στην Εικόνα 20, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παραμένει σταθερή σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης και περίπου ίση με $T_c = 73.5$ °C. Η εξήγηση αυτής της μείωσης της κρυσταλλικότητας μπορεί να έγκειται στις όξινες ακαθαρσίες που περιέχει η ποιότητα PBS-inj.



Εικόνα 21. Συγκριτικό διάγραμμα της 2^{ης} θέρμανσης του PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους

Στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση και ανάλυση του κύκλου ψύξης-θέρμανσης για το PBS-inj-P (Εικόνες 22-24) για χρόνους αντίδρασης 4, 8 και 24 ωρών.

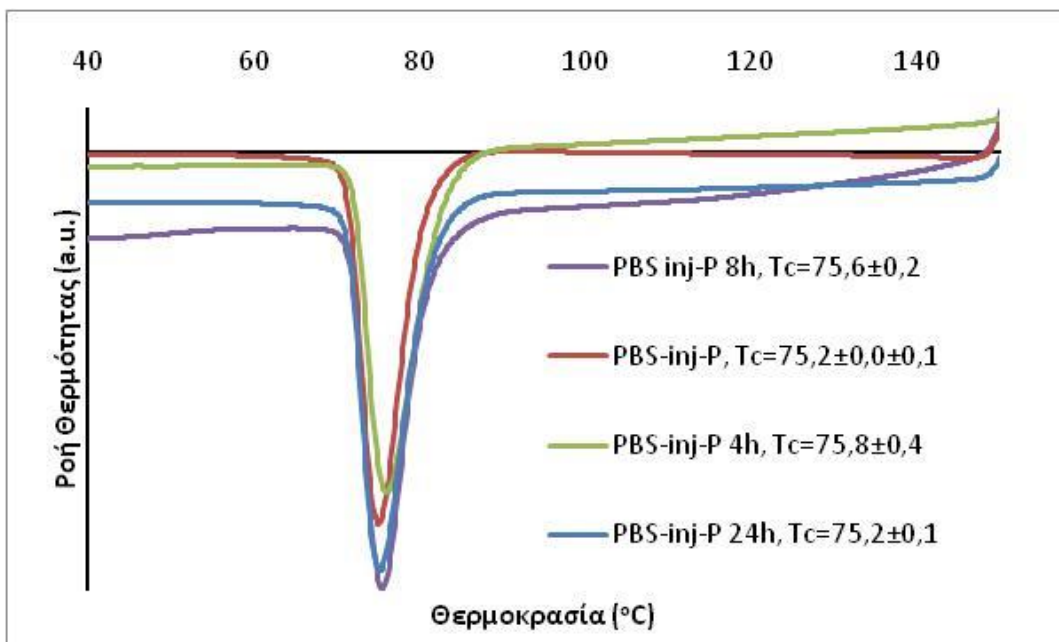


Εικόνα 22. Συγκριτικό γράφημα 1^{ης} θέρμανσης για το PBS-inj-P

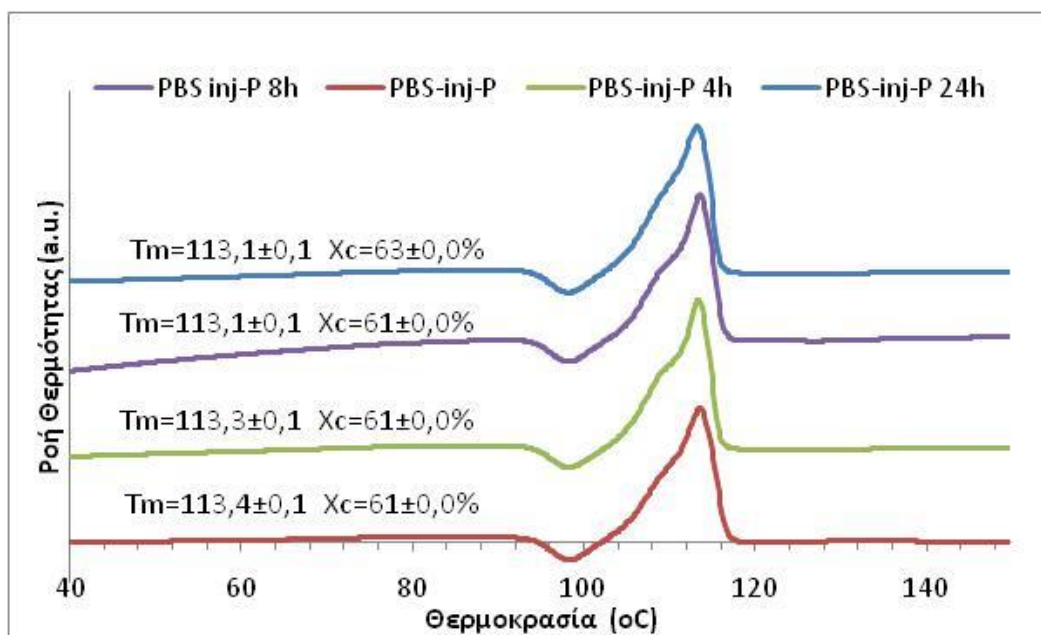
Όπως και στην περίπτωση του PBS-inj έτσι και για το PBS-inj-P παρατηρούμε ότι τόσο το παρθένο δείγμα όσο και τα δείγματα του υποβλήθηκαν σε ΠΣΚ αρχικά δεν εμφανίζουν σταθερή T_m λόγω του θερμικού ιστορικού των δειγμάτων (Εικόνα 22). Αναλυτικότερα, κατά την 1^η θέρμανση η T_m δείχνει να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (117,7±0,6 και 119,0±0,4 °C για 4 και 24 ώρες αντίδρασης αντίστοιχα). Το ίδιο συμβαίνει και για την κρυσταλλικότητα με μέγιστη αύξηση να παρουσιάζει για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών όπου φτάνει στο 76%±0,0 (10%±0,0 αύξηση σε σχέση με το παρθένο).

Κατά τη 2^η θέρμανση, η T_m των δειγμάτων εξισώνεται για όλα τα προϊόντα ($T_m = 113.4 \pm 0.1$) καθώς έχουν πλέον υποστεί διαγραφή του θερμικού ιστορικού τους. Η κρυσταλλικότητα κινείται σε σταθερά επίπεδα (61%±0,0), παρουσιάζοντας μια αμελητέα αύξηση της τάξης του 2% για την δοκιμή των 24 ωρών.

Ακόμα, από το γράφημα ψύξης (Εικόνα 23) παρατηρείται ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παραμένει σταθερή σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης και ίση με 75±0,2°C, ενώ όπως και στο PBS-inj ο βαθμός κρυσταλλικότητας μεταβάλλεται. Συγκεκριμένα, η κρυσταλλικότητα παρουσιάζει μείωση για χρόνο αντίδρασης 4 ωρών, αποτέλεσμα που κρίνεται μη ικανοποιητικό αν ληφθεί υπόψη ότι η εν λόγω ποιότητα προπολυμερούς είχε υποστεί καθαρισμό και ήταν αναμενόμενη η αύξηση της κρυσταλλικότητας του. Αντίθετα, για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών η X_c παρουσιάζει αύξηση από 61 σε 63%, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην μείωση των όξινων ακαθαρσιών και κατ' επέκταση στην δυνατότητα σχηματισμού μεγαλύτερων και αρτιότερων κρυστάλλων.



Εικόνα 23. Συγκριτικό διάγραμμα της ψύξης του PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους

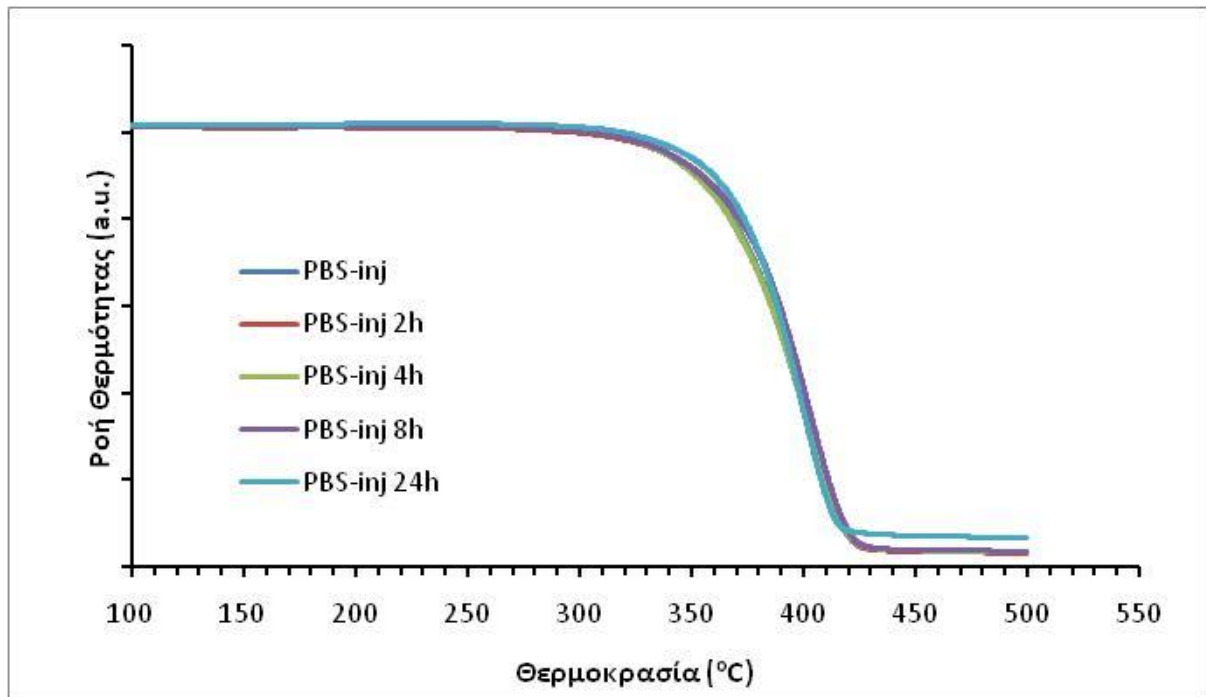


Εικόνα 24. Συγκριτικό διάγραμμα της 2^{ης} θέρμανσης του PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους

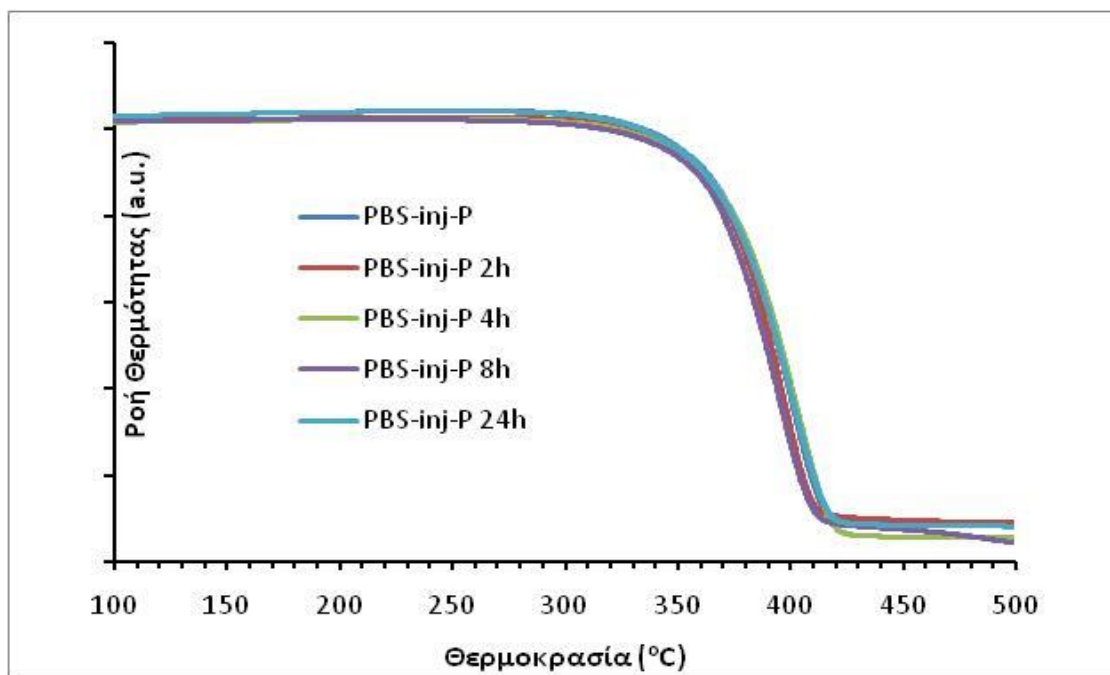
Ακολουθώς, γίνεται η ανάλυση των TGA γραφημάτων των ποιοτήτων κατάλληλων για έγχυση, με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης του ΠΣΚ στη θερμική σταθερότητα των δειγμάτων.

Από την Εικόνα 25 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης (T_d) για τα προϊόντα του ΠΣΚ είναι σχεδόν σταθερή, με ελάχιστες διακυμάνσεις και ίδια με την T_d ($=390^{\circ}\text{C}$) του παρθένου προπολυμερούς PBS-inj

Αναφορικά με το αντίστοιχο καθαρισμένο προπολυμερές PBS-inj-P, από το γράφημα TGA (Εικόνα 26) παρατηρείται ότι με εξαίρεση τα προϊόντα του ΠΣΚ για 2 και 8 ώρες, τα υπόλοιπα προϊόντα διατηρούν την $T_d (=391\text{ }^\circ\text{C})$ του παρθένου.



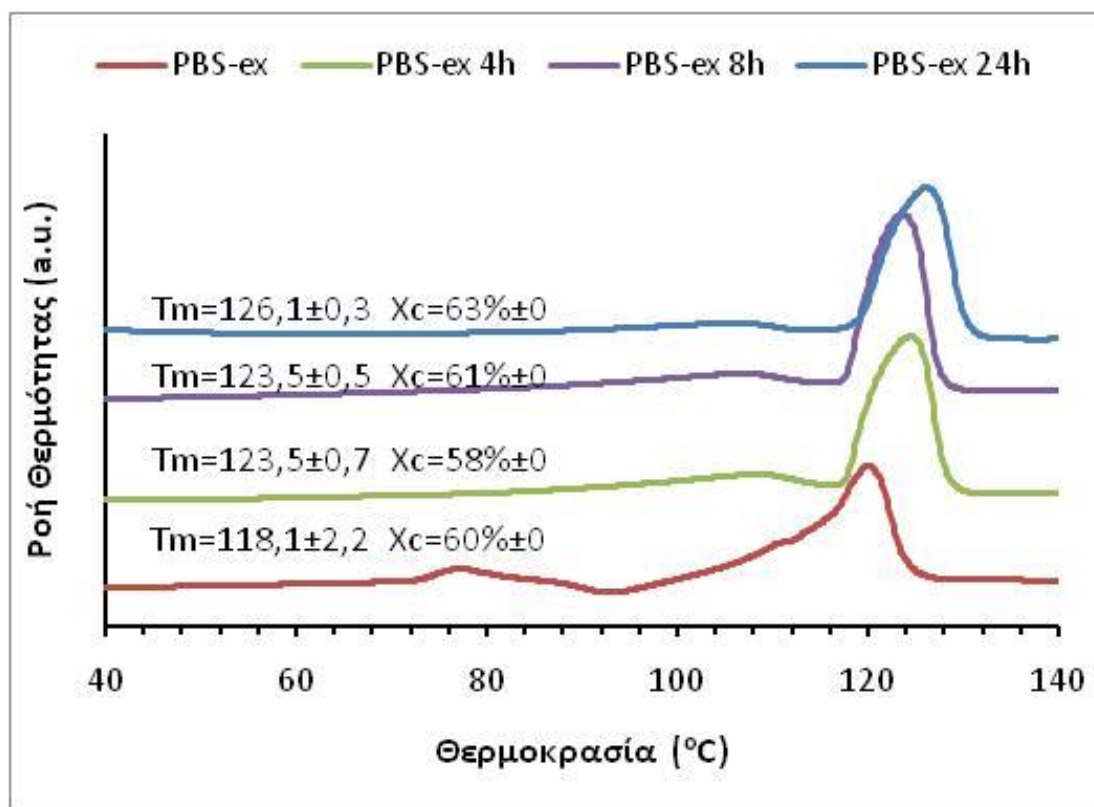
Εικόνα 25. Συγκριτικό γράφημα απώλειας μάζας για την ποιότητα PBS-inj για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης Έτσι, μπορεί να ειπωθεί ότι δεν παρατηρείται κάποια διαφορά στην μεταβολή της T_d μεταξύ των δύο ποιότητων, PBS-inj και PBS-inj-P, που σημαίνει πως ο καθαρισμός δεν έπαιξε κάποιο ρόλο στην θερμοκρασία στην παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης των προπολυμερών.



Εικόνα 26. Συγκριτικό γράφημα απώλειας μάζας για την ποιότητα PBS-inj-P για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης

4.2.2.2 Θερμικές ιδιότητες PBS-ex και PBS-ex-P

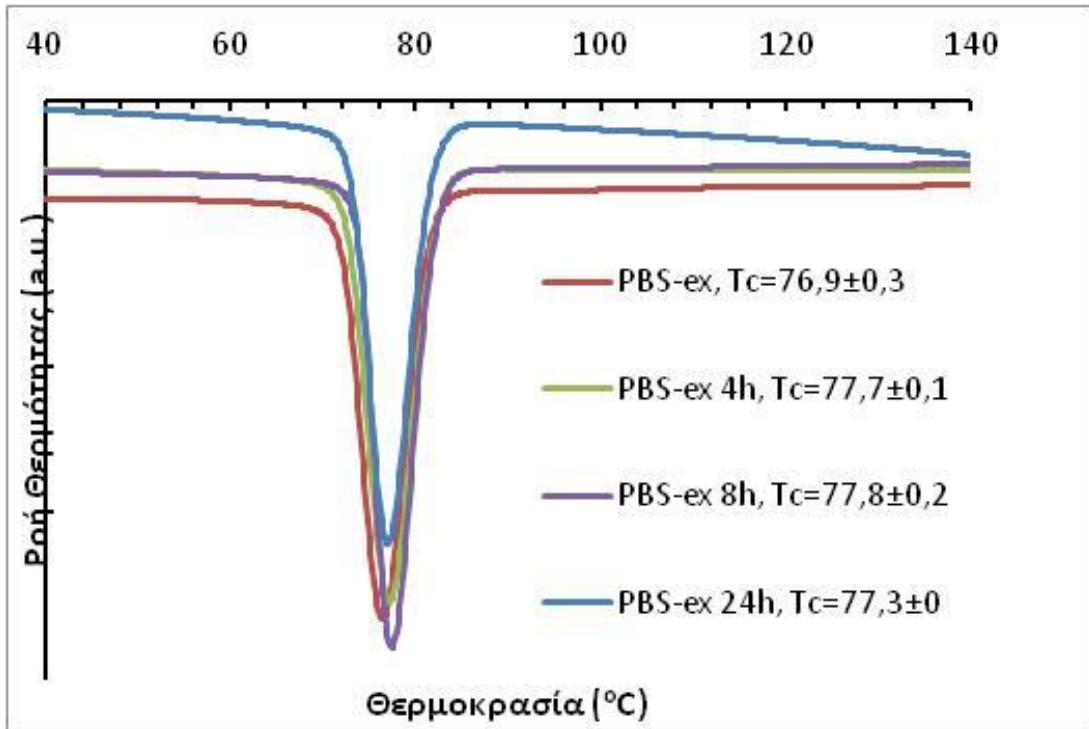
Στις εικόνες 27-29 που παρατίθενται παρακάτω απεικονίζεται ο πλήρης κύκλος θέρμανσης-ψύξης για το PBS-ex.



Εικόνα 27. Συγκριτικό διάγραμμα 1^{ης} θέρμανσης για το PBS-ex

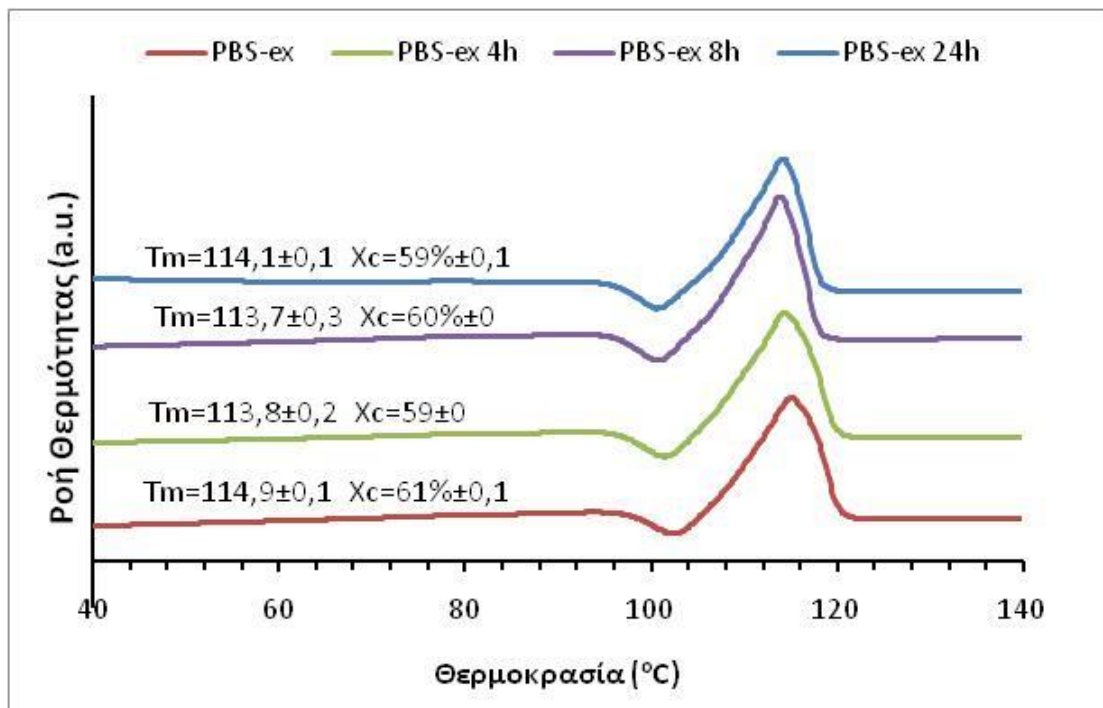
Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται από την Εικόνα 27, ότι κατά τη 1^η θέρμανση δεν έχει γίνει διαγραφή του θερμικού ιστορικού του προπολυμερούς αφού οι T_m είναι διαφορετικές μεταξύ τους καθώς και από την βιβλιογραφική των 114°C. Όμως, όπως και στα πειράματα των προηγούμενων ποιοτήτων, το θερμικό ιστορικό διαγράφεται κατά την δεύτερη θέρμανση (Εικόνα 29) και η T_m παίρνει τη βιβλιογραφική τιμή. Σημειώνεται ακόμα πως η τιμή της T_m αυξάνεται για όλες τις δοκιμές του ΠΣΚ ενώ η αύξηση αυτή φαίνεται να είναι ανάλογη με το χρόνο αντίδρασης. Αναφορικά με την κρυσταλλικότητα κατά την 1^η θέρμανση, μειώνεται για την δοκιμή των 4 ωρών (απο 60 σε 58%±0) ενώ παρουσιάζει αύξηση για τις δοκιμές των 8 και 24 ωρών (61 και 63%±0 αντίστοιχα) γεγονός που είναι αναμενόμενο και οφείλεται στην ανακρυστάλλωση και τον σχηματισμό αρτιότερων κρυστάλλων κατά τον ΠΣΚ [31,32]

Από το γράφημα της 2^{ης} θέρμανσης παρατηρείται ότι η T_m των προϊόντων του ΠΣΚ διατηρείται σταθερή και ίση με την βιβλιογραφική των 114°C σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Στον ίδιο άξονα κινούνται και οι τιμές της κρυσταλλικότητας x_c , οι οποίες διατηρούνται σχεδόν αμετάβλητες συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Παρατηρείται επίσης η εξάλειψη των πολλαπλών κορυφών τήξης γεγονός που είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του ΠΣΚ, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων και αρτιότερων κρυστάλλων.



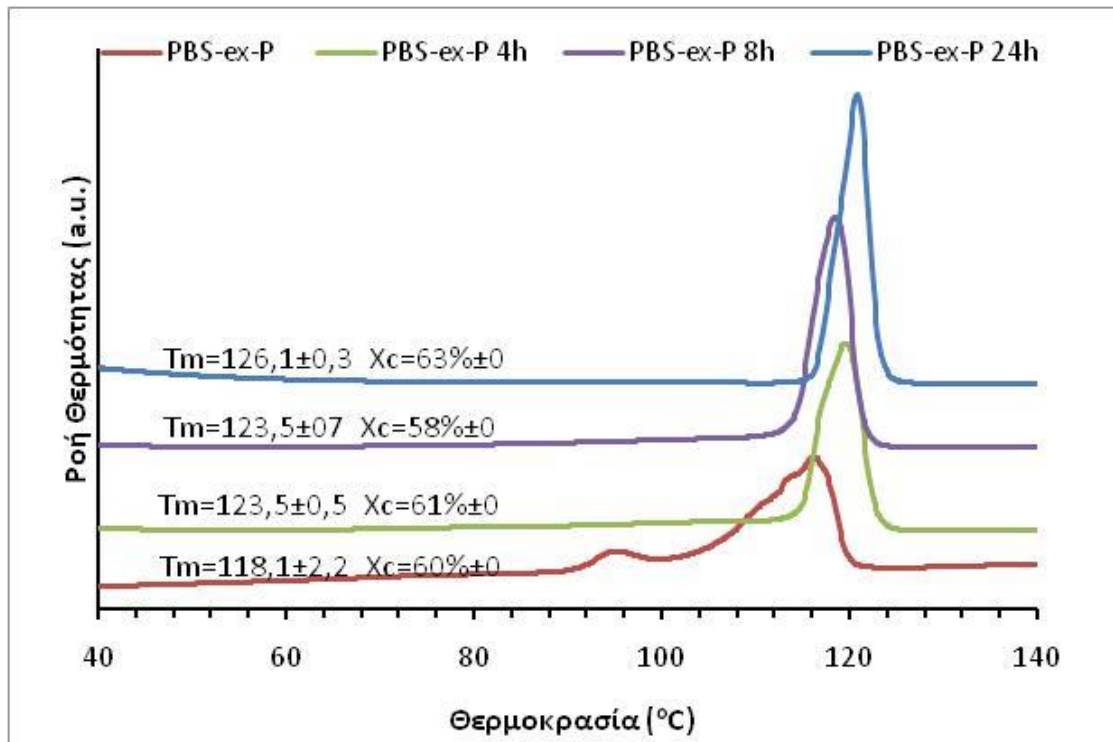
Εικόνα 28. Συγκριτικό διάγραμμα 1^{ης} ψύξης για το PBS-ex

Παρατηρώντας το γράφημα ψύξης (Εικόνα 28), γίνεται εμφανής μία μικρή αύξηση στην T_c των προϊόντων του ΠΣΚ. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην μικρή μείωση που σημειώθηκε στο εσωτερικό ιξώδες των προϊόντων, την αύξηση της κινητικότητας των αλύσεων και επομένως τον ευκολότερο σχηματισμό κρυσταλλικών περιοχών [23].

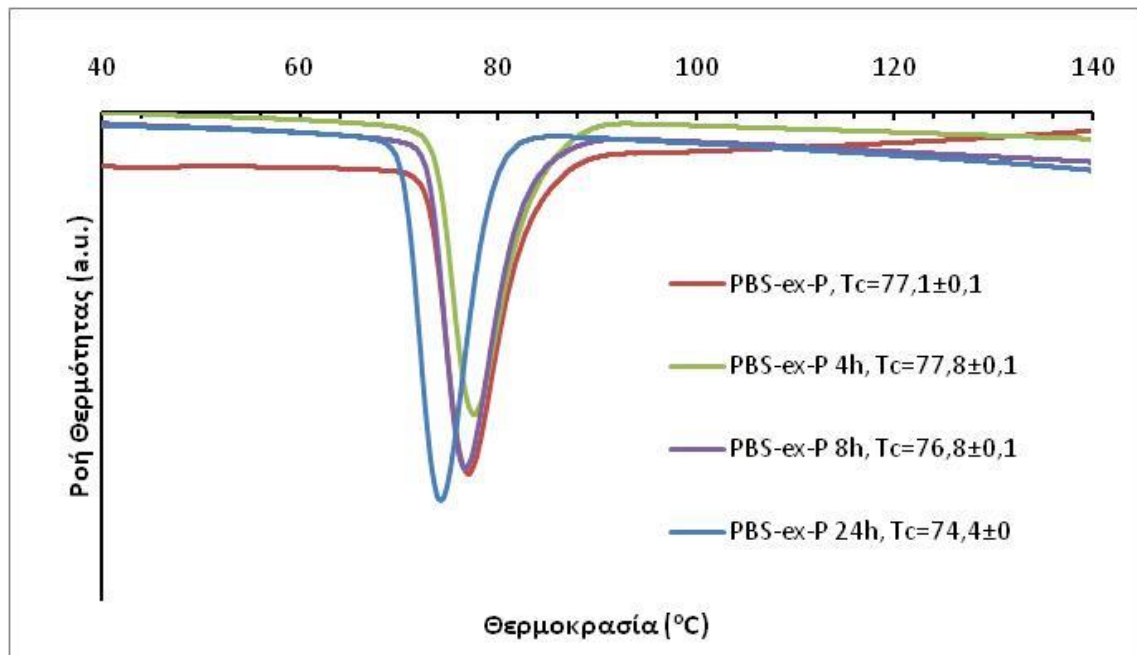


Εικόνα 29. Συγκριτικό διάγραμμα 2^{ης} θέρμανσης για το PBS-ex

Ακολουθούν τα γραφήματα του πλήρους κύκλου ψύξης-θέρμανσης για το PBS-ex-P (εικόνες 22-24).



Εικόνα 30. Συγκριτικό διάγραμμα 1^{ης} θέρμανσης για το PBS-ex-P



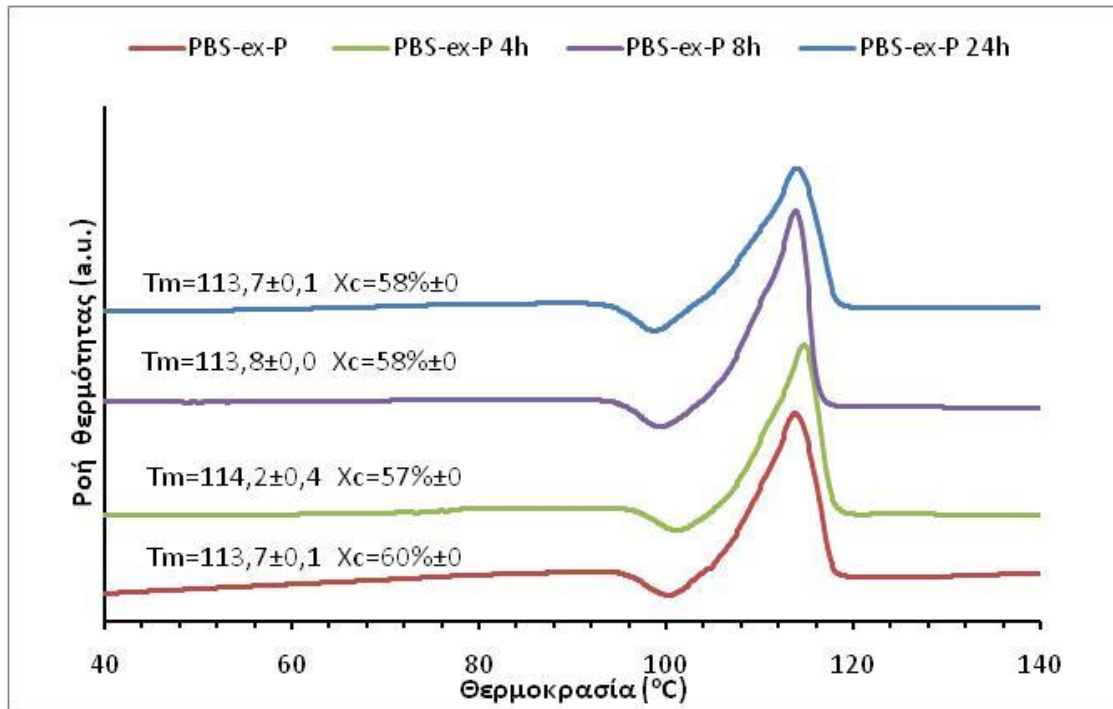
Εικόνα 31. Συγκριτικό διάγραμμα ψύξης για το PBS-ex-P

Όπως και στα προηγούμενα δείγματα, έτσι και στο PBS-ex-P παρατηρούνται διαγορευτικές T_m κατά την 1^η θέρμανση (Εικόνα 30) λόγω θερμικού ιστορικού, το οποίο όμως εξαλείφεται κατά τη 2^η θέρμανση (Εικόνα 32). Η κρυσταλλικότητα παρουσιάζει σταθερές τιμές συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης με μόνη εξαίρεση την δοκιμή των 24 ωρών όπου και μειώνεται κατά 2,5 °C γεγονός που

έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των George P. Karayannidis et. al. [23], καθώς το εσωτερικό ιξώδες για την συγκεκριμένη δοκιμή μειώνεται και επομένως η x_c αναμενόταν να αυξηθεί.

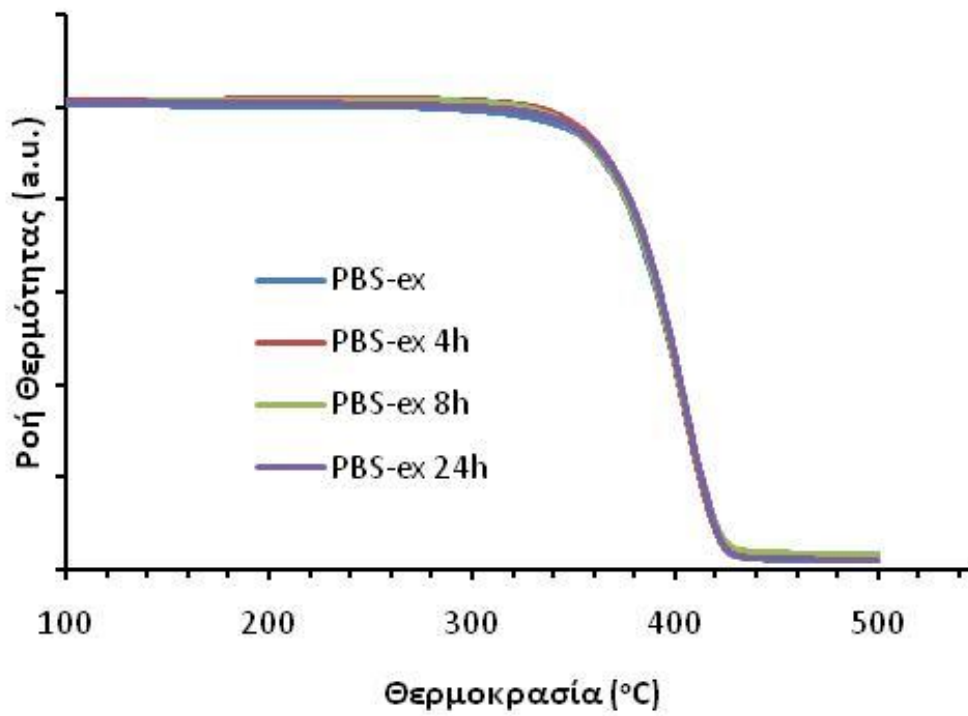
Από το γράφημα ψύξης (Εικόνα 31) παρατηρείται ότι η T_c , με εξαίρεση τη δοκιμή για τις 24 ώρες, παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από το χρόνο αντίδρασης όπως και στις ανωτέρω δοκιμές.

Για την 2^η θέρμανση, η x_c παρουσιάζει πάλι μικρή μείωση της τάξης του 1-2% για όλους τους χρόνους αντίδρασης, ενώ η T_m κινείται σε σταθερά επίπεδα σε σχέση με το χρόνο.



Εικόνα 32. Συγκριτικό γράφημα 2ης θέρμανσης για το PBS-ex-P

Στο επόμενο γράφημα απεικονίζεται ο ρυθμός απώλειας βάρους για το PBS-ex. Είναι εμφανές ότι όλα τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσιάζουν T_d σχεδόν ίση με του παρθένου PBS-ex δηλαδή $T_d = 391$ °C, γεγονός που σημαίνει ότι ο χρόνος παραμονής των προπολυμερών στον αντιδραστήρα ΠΣΚ δεν είχε κάποια επίδραση στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους.



Εικόνα 33. Συγκριτικό γράφημα απώλειας μάζας για το PBS-ex

Ανάλυση TGA για τα προϊόντα μεταπολυμερισμού του PBS-ex-P δεν έγιναν καθώς θεωρήθηκε ότι το T_d δεν θα παρουσίαζε καμία μεταβολή όπως και στις προηγούμενες ποιότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ

5.1 Σκοπός

Στο παρόν υποκεφάλαιο εξετάζονται οι φυσικές και θερμικές ιδιότητες των ποιοτήτων PBS A, PBS B και PBS C με σκοπό τον ποιοτικό προσδιορισμό της επίδρασης του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος των προπολυμερών, τη στοιχειομετρία, όπως επίσης τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης, θερμοκρασίας τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Πιο αναλυτικά, οι ποιότητες αυτές έχουν υποστεί υδρολυτική αποικοδόμηση σε συνθήκες 60°C, 100% υγρασίας για 14 ημέρες με σκοπό την υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Σκοπός των αναλύσεων που ακολουθούν είναι να διαπιστωθεί κατά πόσο ο ΠΣΚ μπορεί να επαναφέρει τα υδρολυμένα αυτά δείγματα στα αρχικά επίπεδα μοριακού βάρους (ΠΣΚ ως τεχνική ανακύκλωσης) ώστε αυτά να κρίνονται κατάλληλα για εκ νέου χρήση.

Το κεφάλαιο λοιπόν αυτό, χωρίζεται σε δύο μέρη: α) την ανάλυση εσωτερικού ιξώδους και ακραίων ομάδων που αποσκοπούν στον ποιοτικό προσδιορισμό του μοριακού βάρους και β) τις αναλύσεις DSC και TGA ωστέ να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες των προϊόντων του μεταπολυμερισμού.

5.2 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες

Τα δείγματα PBS A και PBS B επιλέχθηκαν για τις δοκιμές που ακολουθούν καθώς έχουν παρόμοιο \overline{M}_n ενώ παράλληλα το PBS B παρουσιάζει διπλάσιο περιεχόμενο σε καρβοξύλια από το PBS A. Από παλαιότερες πειραματικές δοκιμές του εργαστηρίου είχε παρατηρηθεί ότι το προπολυμερές με το διπλάσιο περιεχόμενο σε καρβοξύλια παρουσίασε πολύ μικρή απόδοση κατά τη διάρκεια του ΠΣΚ καθώς το πλεόνασμα αυτό των ακραίων ομάδων καθιστούσε δυσχερή το σχηματισμό νέων εστερικών δεσμών. Αναφορικά με το PBS C, πρόκειται για ένα προπολυμερές με βιολογικής προέλευσης ηλεκτρικό οξύ.

Έτσι, για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής αποφασίστηκε οι τρεις αυτές ποιότητες προπολυμερών να υποστούν υδρόλυση κάτω από ακραίες συνθήκες προκειμένου α) να προσομοιαστεί η ζημιά που παθαίνει το πολυμερές μετά από παρατεταμένη αποθήκευση και β) να δημιουργηθούν δραστικές ομάδες προς διευκόλυνση του σχηματισμού νέων εστερικών δεσμών.

5.2.1 Επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος των υδρολυμένων προπολυμερών

Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάλυσης ακραίων ομάδων και εσωτερικού ιξώδους των τριών υδρολυμένων ποιοτήτων πετροχημικής προέλευσης PBS A, B, C. Ακολούθως, φαίνονται οι πίνακες που συνοψίζουν τα δεδομένα των αναλύσεων για τα συγκεκριμένα προπολυμερή.

Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας εσωτερικού ιξώδους και συγκέντρωσης ακραίων ομάδων για το PBS A

δείγμα	χρόνος (h)	[n] (dLg ⁻¹)	Δ[n]%	[COOH] (meq kg ⁻¹)	Δ[COOH] %
PBS A (10349 g mol ⁻¹)	-	0,24±0,01	-	143,4±1,23	-
PBS A 60 °C 100rh d14	0	0,18±0,03	-24,94	382,37±3,31	+167,13
	2	0,21±0,02	13,08	358,73±1,11	-6,18
	8	0,21±0,01	16,98	337,69±2,79	-11,69
	24	0,22±0,00	22,75	271,18±1,58	29,08

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το PBS A. Σε πρώτο επίπεδο γίνεται αντιληπτή μια μείωση τόσο των καρβοξυλομάδων όσο και του εσωτερικού ιξώδους ανάλογη με το χρόνο αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μέγιστη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και η μέγιστη μείωση της [COOH] επιτεύχθηκαν για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών, με αύξηση στο ιξώδες κατά 23% (0,22±0,0 από 0,18±0,03) και μείωση των καρβοξυλομάδων στα 271,18±1,58 meqkg⁻¹ (30% μείωση). Η μείωση της [COOH] και η αναβάθμιση του εσωτερικού ιξώδους υποδηλώνουν αύξηση στο μοριακό βάρος του προπολυμερούς, γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματα των Vouyiouka et. al. [24] για τον ΠΣΚ στο PLA. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι αν και υπήρξε αξιοσημείωτη αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες, σε καμία δοκιμή η τιμή του δεν ξεπέρασε την αρχική τιμή του παρθένου υλικού, αν και πλησίασε αρκετά στην περίπτωση της δοκιμής για 24 ώρες αντίδρασης.

Πίνακας 12. Συγκεντρωτικός πίνακας εσωτερικού ιξώδους και συγκέντρωσης ακραίων ομάδων για το PBS B

δείγμα	χρόνος (h)	[n] (dL/g)	Δ[n]%	[COOH] (meq kg ⁻¹)	Δ[COOH] %
PBS B (16688 g mol ⁻¹)	-	0,29±0,00	-	357,26±0,32	-
PBS B 60 °C 100rh d14	0	0,16±0,03	-83,11	718,04±20,51	100,01
	2	0,21±0,03	30,65	528,36±16,11	-26,42
	8	0,2±0,01	25,26	546,42±1,44	-23,90
	24	0,32±0,00	98,68	465,57±2,76	-35,16

Από τον ανωτέρω Πίνακα γίνεται εμφανής και σε αυτή τη περίπτωση η ευεργετική επίδραση του ΠΣΚ στο μοριακό βάρος του προπολυμερούς. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται όπως και για το PBS A μεγάλη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους σε σχέση με το υδρολυμένο υλικό, που αγγίζει το 100% στη περίπτωση της αντίδρασης για 24 ώρες, με τιμή 0,32±0,0. Προς την ίδια κατεύθυνση κινούνται και οι τιμές της [COOH], η οποία παρουσιάζει δραστηκή μείωση, επιβεβαιώνοντας την αύξηση του μοριακού βάρους. Όπως και για την ποιότητα PBS A έτσι και για το PBS B η πιο επιτυχημένη

δοκιμή είναι αυτή των 24 ωρών, στην οποία μάλιστα η τιμή του $[\eta]$ ξεπερνά την τιμή του παρθένου υλικού.

Πίνακας 13. Συγκεντρωτικός πίνακας εσωτερικού ιξώδους και συγκέντρωσης ακραίων ομάδων για το PBS B

δείγμα	χρόνος (h)	$[\eta]$ (dL/g)	$\Delta[\eta]\%$	[COOH] (meq kg ⁻¹)	$\Delta[\text{COOH}]\%$
PBS C (37260 gmol ⁻¹)	-	0,5±0,01	-	122,95±0,82	-
PBS C 60 °C 100rh d14	0	0,24±0,00	-53,1	335,09±8,76	188,61
	2	0,26±0,02	10,07	332,88±6,22	-0,66
	8	0,26±0,00	11,57	314,44±1,29	-6,16
	24	0,30±0,02	27,19	262,29±0,95	-21,73

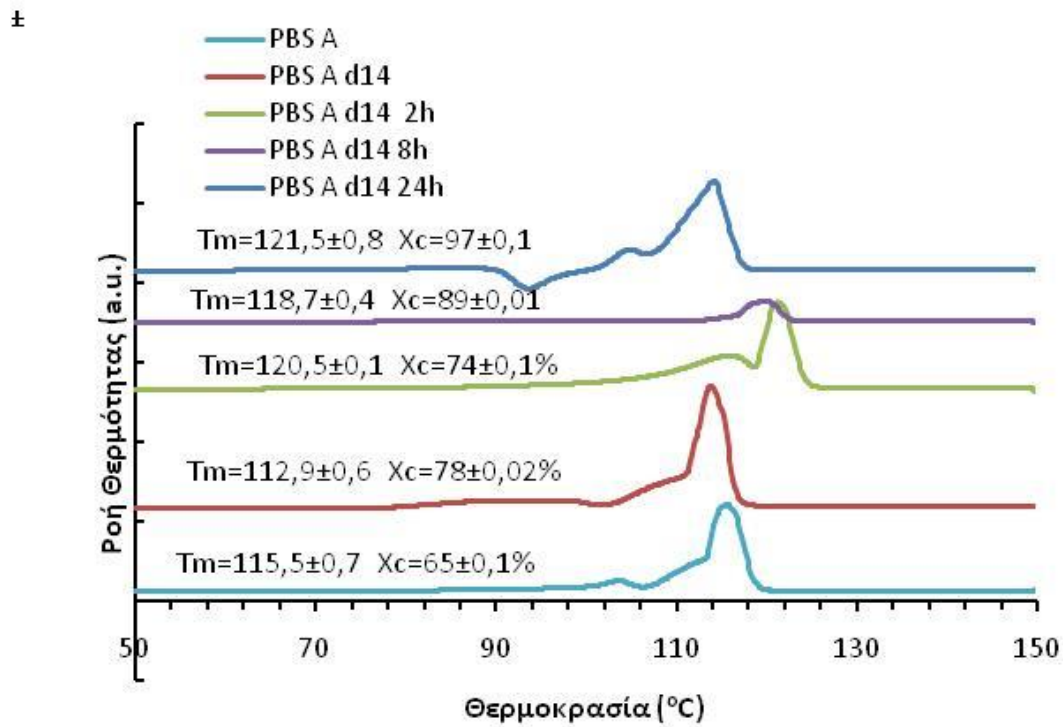
Και στην περίπτωση του PBS C η αύξηση του $[\eta]$ και η ταυτόχρονη μείωση της [COOH] φαίνεται να είναι ανάλογες με το χρόνο αντίδρασης. Επιβεβαιώνεται λοιπόν το γεγονός ότι ο ΠΣΚ επιφέρει αύξηση στο μοριακό βάρος του προπολυμερούς, όπως και στις δυο προηγούμενες περιπτώσεις.

Συνολικά, εξετάζοντας και τα τρία υλικά, μπορεί να υποθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η μείωση του μοριακού βάρους του παρθένου υλικού λόγω υδρόλυσης, τόσο μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει ο ΠΣΚ. Αυτό είναι λογικό καθώς μικρότερο μοριακό βάρος σημαίνει πιο ευκίνητες αλυσίδες και άρα αύξηση της πιθανότητας να αντιδράσουν οι ακραίες ομάδες. Παρατηρείται ακόμη, ότι όσο μεγαλύτερη είναι αποικοδόμηση που παθαίνουν τα δείγματα τόσο μεγαλύτερη απόδοση έχει ο ΠΣΚ

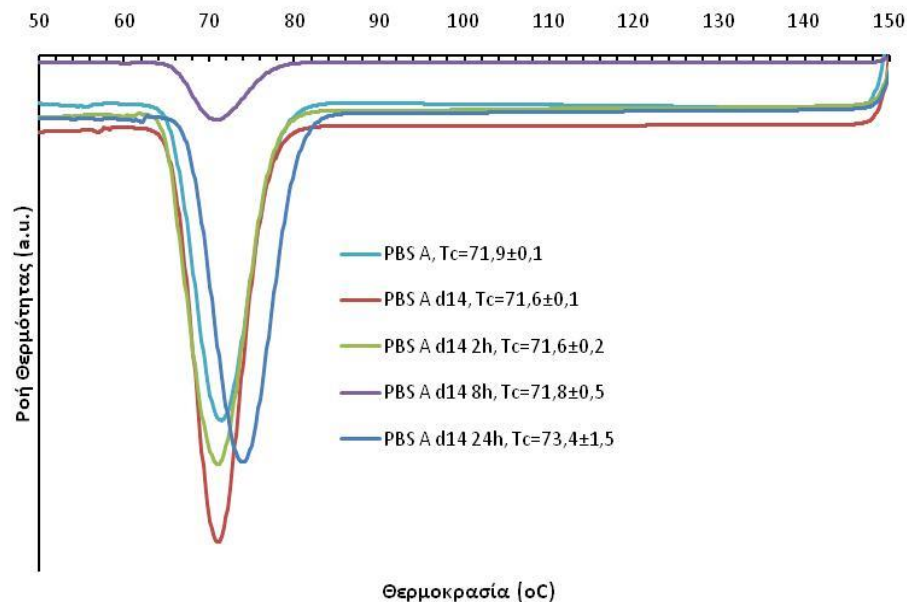
5.2.2 Επίδραση του ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες των υδρολυμένων προπολυμερών.

Ακολουθούν τα γραφήματα των κύκλων ψύξης-θέρμανσης για τα υδρολυμένα δείγματα PBS A, PBS B και PBS C (Εικόνες 35-37). Για το PBS A, από το γράφημα της 1^{ης} θέρμανσης παρατηρείται ότι κάθε δείγμα έχει διαφορετικό T_m , γεγονός που οφείλεται στο θερμικό τους ιστορικό, το οποίο όμως εξαλείφεται κατά τη 2^η θέρμανση (εικόνα 37) και το T_m του παρθένου PBS A παίρνει τη βιβλιογραφική τιμή. Επίσης, παρατηρείται πτώση στη T_m του υδρολυμένου δείγματος, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τους Phua et. al. [41]. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι το T_m παρουσιάζει αύξηση ανάλογη του χρόνου αντίδρασης και φτάνει ξανά στην τιμή του παρθένου PBS A για χρόνο παραμονής 24 ωρών. Ακόμα, από την εικόνα 37 είναι εμφανές το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης. Αναφορικά με την κρυσταλλικότητα, παρατηρείται ότι η X_c του υδρολυμένου προπολυμερούς είναι αυξημένη σε σχέση με του παρθένου, γεγονός που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των Vougiouka et. al. [24]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, η αύξηση της κρυσταλλικότητας οφείλεται στη παρουσία μορίων νερού από τη σχάση των εστερικών δεσμών, τα οποία δρουν πλαστικοποιώντας τις άμορφες περιοχές, ευνοώντας έτσι το σχηματισμό νέων κρυσταλλικών περιοχών. Η x_c των δειγμάτων στις δοκιμές του ΠΣΚ για διάφορους χρόνους

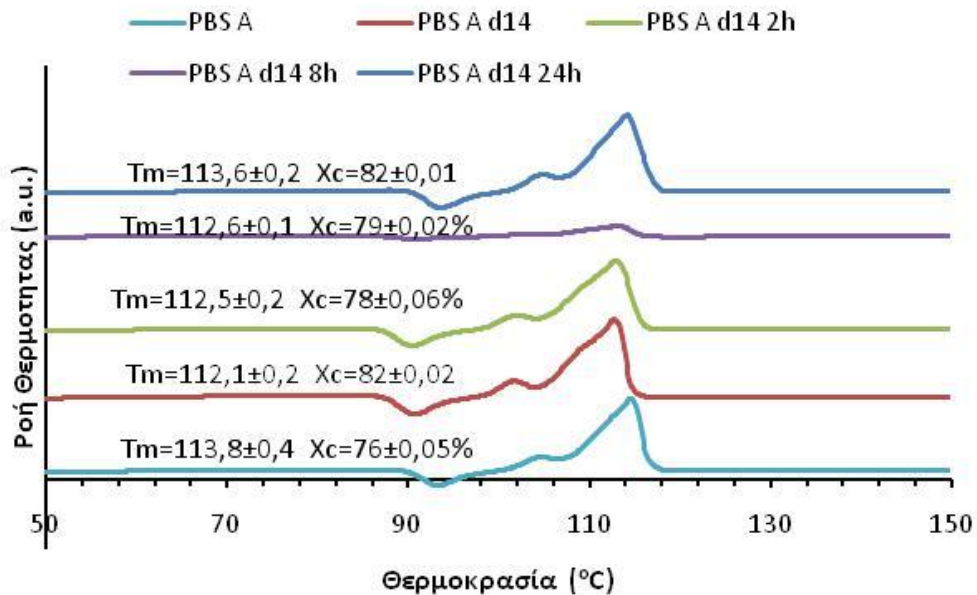
παραμένει σε σταθερά επίπεδα με εξαίρεση τη δοκιμή των 8 ωρών στην οποία φαίνεται να μειώνεται δραστικά. Παράλληλα, τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας από το παρθένο PBS A κατά 2-3%. Σε σταθερά επίπεδα κινείται και η τιμή της T_c , εκτός από τη δοκιμή για 24 ώρες κατά την οποία παρουσιάζει αύξηση κατά 2 °C.



Εικόνα 35. Συγκριτικό γράφημα 1^{ης} θέρμανσης για το υδρολυμένο PBS A

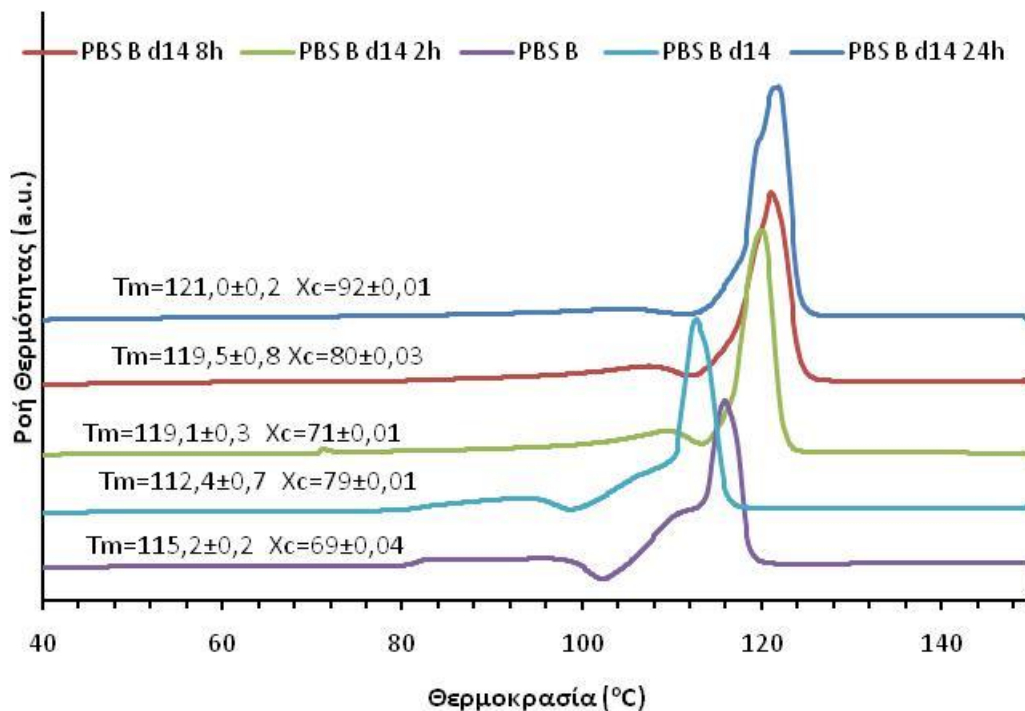


Εικόνα 36. Συγκριτικό γράφημα ψύξης για το υδρολυμένο PBS A



Εικόνα 37. Συγκριτικό γράφημα 1^{ης} θέρμανσης για το υδρολυμένο PBS A

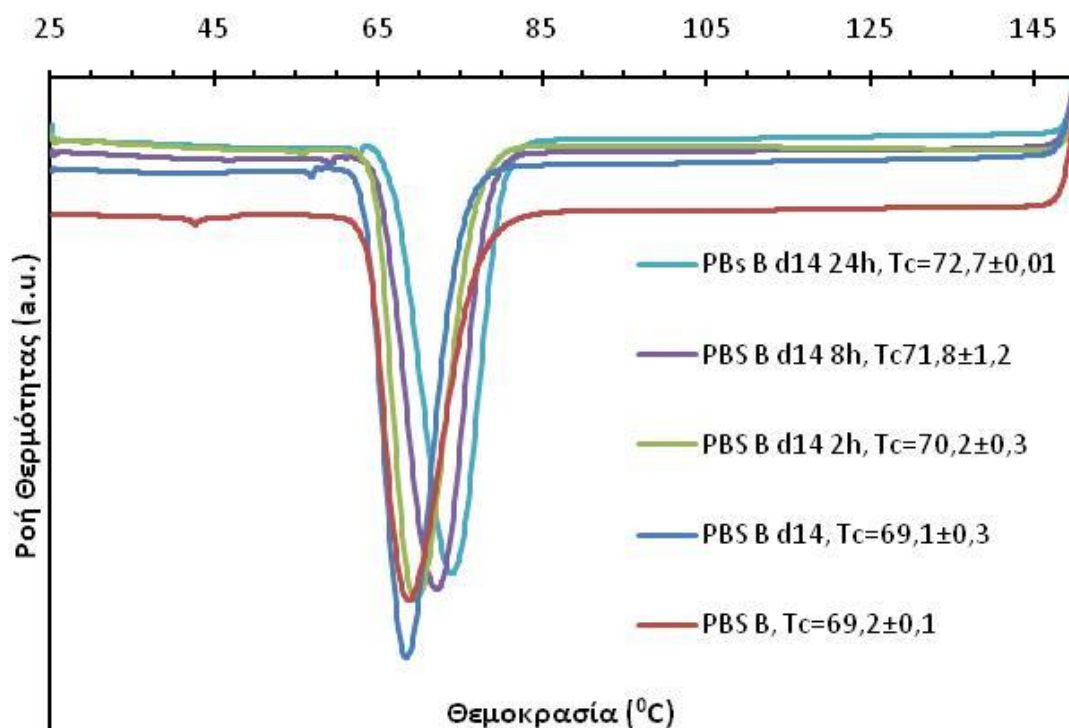
Στις εικόνες 38-40 παρατίθενται τα γραφήματα DSC για το PBS B. Όπως και στη περίπτωση του PBS A, έτσι και για το PBS B παρατηρείται κατά την 1^η θέρμανση η ύπαρξη θερμικού ιστορικού, η οποία όμως διαγράφεται κατά τη 2^η θέρμανση και το T_m παίρνει την βιβλιογραφική τιμή των 114 °C για το παρθένο προπολυμερές. Επίσης, από την Εικόνα 38 παρατηρείται ότι το T_m μειώνεται για το υδρολυμένο δείγμα ενώ μετά την εφαρμογή ΠΣΚ δείχνει να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και μάλιστα να ξεπερνά την αρχική τιμή των $115,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ φτάνοντας στους $121 \pm 0,2^\circ\text{C}$ για την δοκιμή των 24 ωρών. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και το x_c που αυξάνεται με το χρόνο αντίδρασης και πλησιάζει το 92% για 24 ώρες παραμονής (69% για το παρθένο, 79% για το υδρολυμένο).



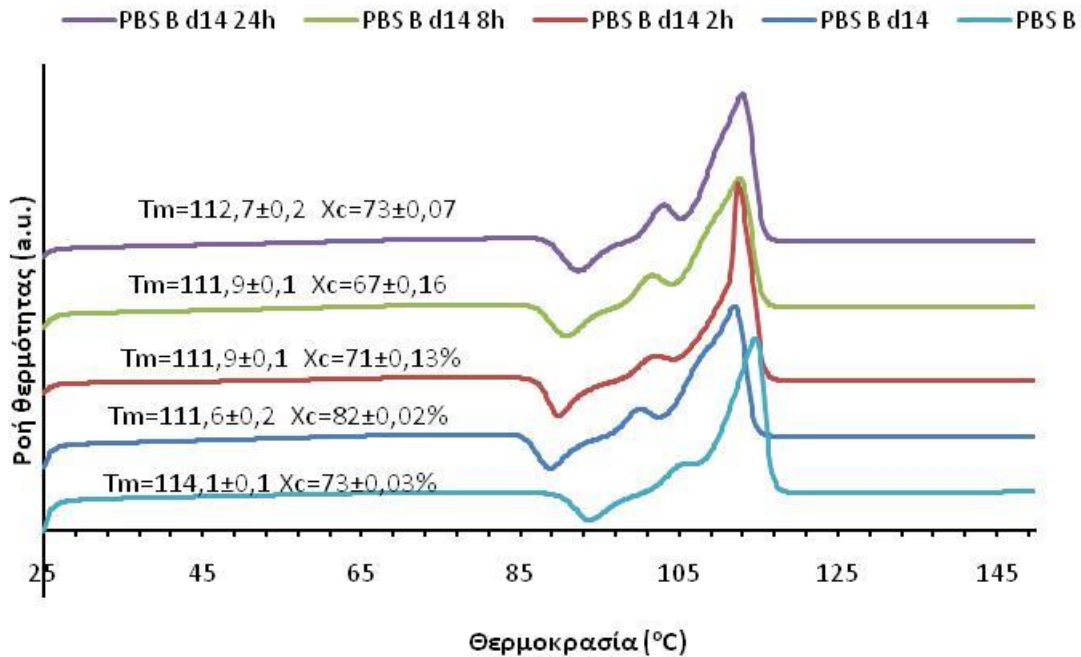
Εικόνα 38. Συγκριτικό γράφημα 1^{ης} θέρμανσης για το PBS B

Ακόμα, από το γράφημα 2^{ης} θέρμανσης φαίνεται πως το T_m του υδρολυμένου είναι μειωμένο σε σχέση με αυτό του παρθένου PBS B, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Phua et. al. [41] κατά τους οποίους το T_m μειώνεται συνατήσει της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Επίσης, το T_m δείχνει να αυξάνεται σταδιακά με το χρόνο αντίδρασης (από 111,6 °C για το υδρολυμένο στους 112,7 για τις 24 ώρες αντίδρασης). Αναφορικά με τη κρυσταλλικότητα, παρατηρείται και πάλι ότι η x_c του υδρολυμένου PBS B είναι αυξημένη σε σχέση με του παρθένου λόγω της πλαστικοποίησης κατά την υδρόλυση. Καθώς το υδρολυμένο προπολυμερές υπόκειται σε ΠΣΚ η x_c φαίνεται να μειώνεται και να πλησιάζει την τιμή του παρθένου, δηλαδή από 82% μειώνεται σε 73% μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Τέλος, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παραμένει σταθερή κατά την υδρόλυση στους 69,1±0,1 °C, ενώ φαίνεται να αυξάνεται ανάλογα με το χρόνο αντίδρασης για τις ποιότητες που υπόκεινται σε ΠΣΚ. Μέγιστη αύξηση παρουσιάζει για 24 ώρες αντίδρασης όπου έχει αυξηθεί κατά 3,5 °C φτάνοντας στους 72,7±1,6 °C.



Εικόνα 39. Συγκριτικό γράφημα ψύξης για το PBS B

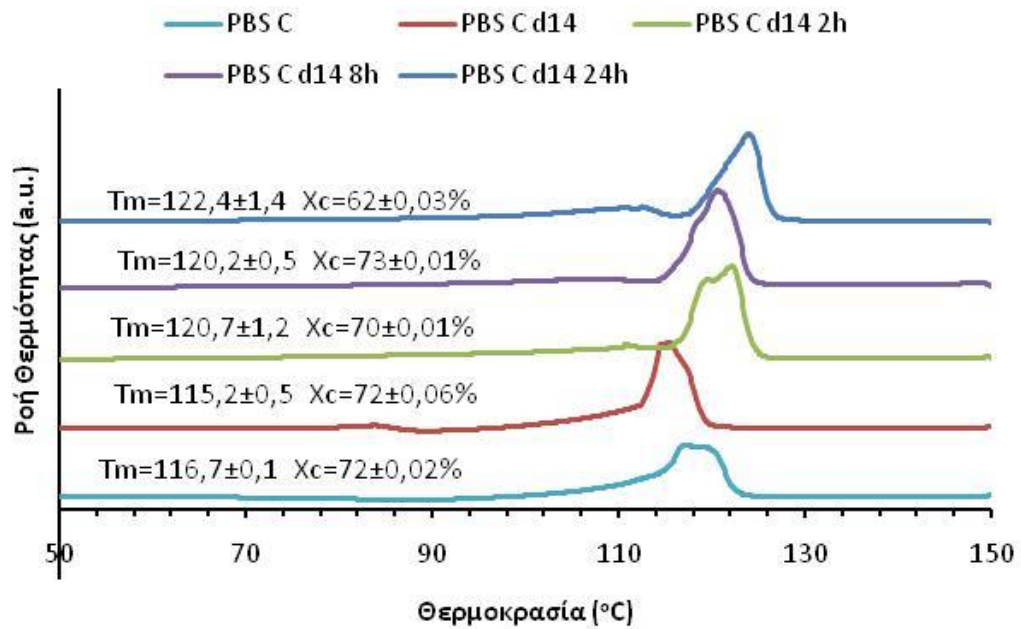


Εικόνα 40. Συγκριτικό γράφημα 2^{ης} θέρμανσης για το PBS B

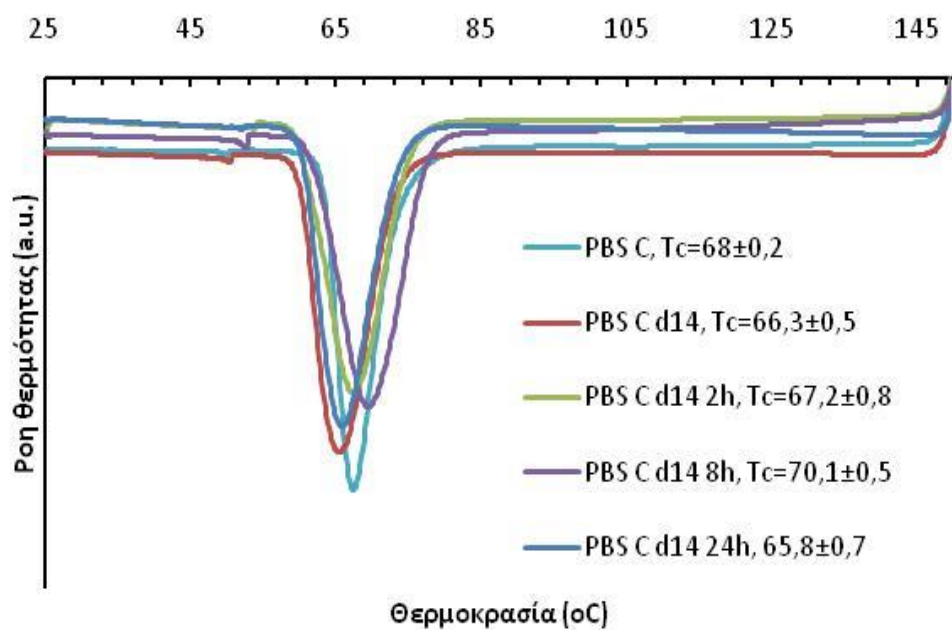
Ακολουθούν τα γραφήματα του πλήρους κύκλου ψύξης-θέρμανσης για το PBS C. Από το γράφημα 1^{ης} και 2^{ης} θέρμανσης, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις παρατηρείται η διαγραφή θερμικού ιστορικού του δείγματος. Σχετικά με το T_m κατά την 2^η θέρμανση, από την Εικόνα 43 φαίνεται ότι αυτό μειώνεται κατά 1 °C μετά την υδρόλυση ($113,2 \pm 0,0$ °C), ενώ τα προϊόντα του ΠΣΚ διατηρούν το T_m του υδρολυμένου PBS C. Η X_c αυξάνεται συναρτήσει της υδρόλυσης [24], ενώ τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσιάζουν σχετικά σταθερές τιμές και ίσες με αυτή του υδρολυμένου, δηλαδή περίπου 82%

Κατά την 1^η θέρμανση (Εικόνα 41) όπως και στις δυο προηγούμενες ποιότητες, το T_m μειώνεται στους $115,2 \pm 0,5$ °C για το υδρολυμένο προϊόν και στη συνέχεια αυξάνεται όταν αυτό υπόκειται σε ΠΣΚ και μάλιστα ανάλογα σε σχέση με το χρόνο φτάνοντας στη μέγιστη τιμή των $122,4 \pm 1,4$ °C για 24 ώρες αντίδρασης. Αντίθετα η κρυσταλλικότητα δεν παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές ούτε κατά την υδρόλυση του δείγματος ούτε κατά τον ΠΣΚ των υδρολυμένων ποιοτήτων.

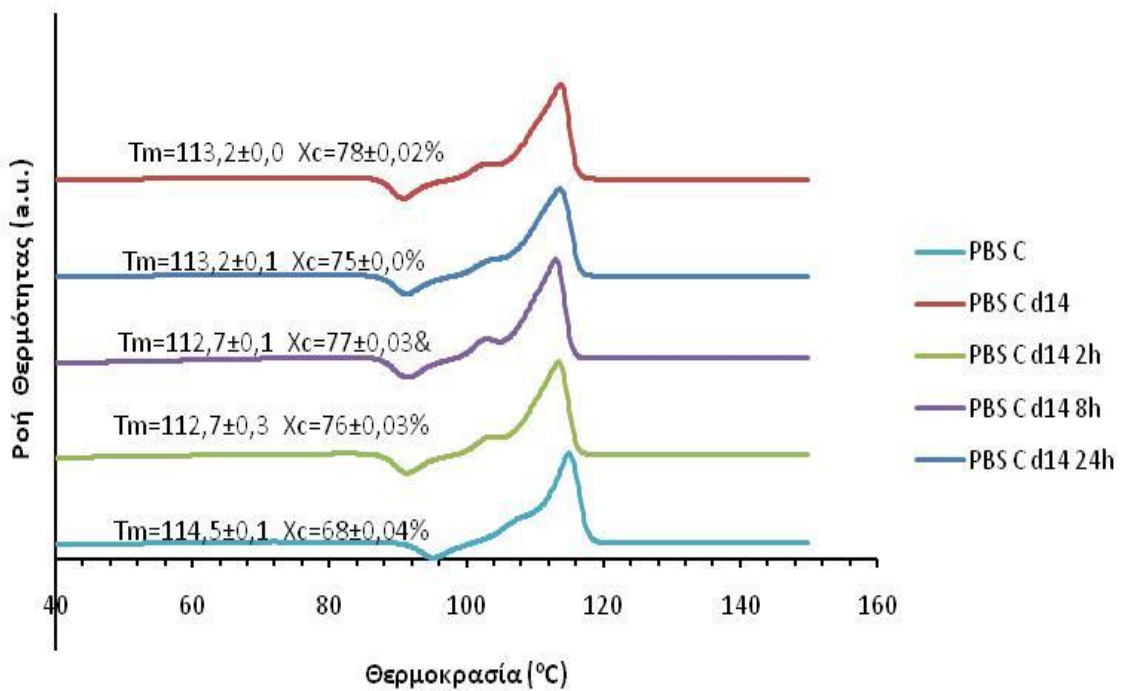
Η T_c είναι διαφορετική για όλα τα δείγματα και δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποια εξάρτηση με το χρόνο αντίδρασης. Η τιμή T_c του υδρολυμένου είναι μικρότερη από του παρθένου PBS C, $66,3 \pm 0,5$ έναντι $68 \pm 0,2$ °C, ενώ τα προϊόντα του ΠΣΚ έχουν αυξημένη τιμή σε σχέση με το υδρολυμένο για τις δοκιμές των 2 και των 8 ωρών ($67,2 \pm 0,8$ και $70,1 \pm 0,5$ °C αντίστοιχα). Αντίθετα, για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών η T_c μειώνεται κάτω από την τιμή του υδρολυμένου, στους $65,8 \pm 0,7$ °C.



Εικόνα 41. Συγκριτικό γράφημα 1^{ης} θέρμανσης για το PBS C



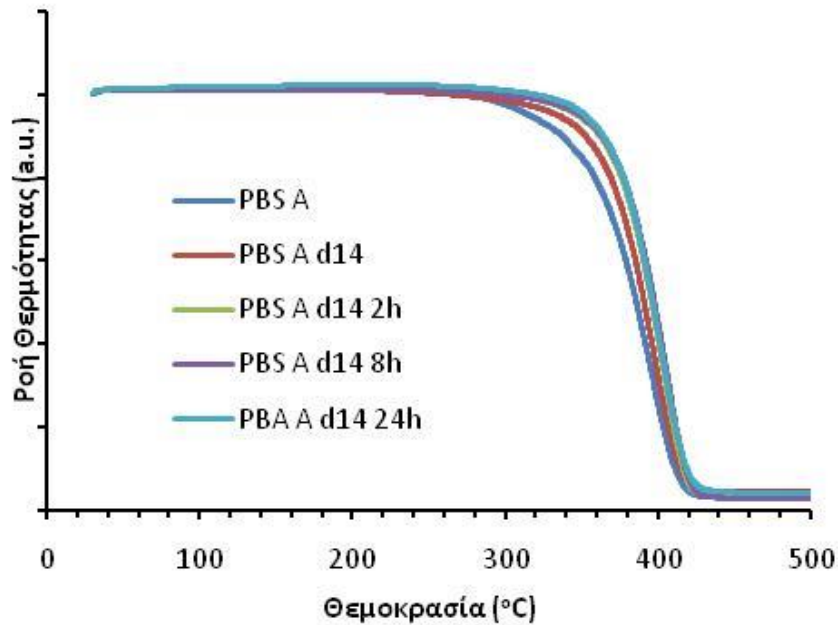
Εικόνα 42. Συγκριτικό γράφημα ψύξης για το PBS C



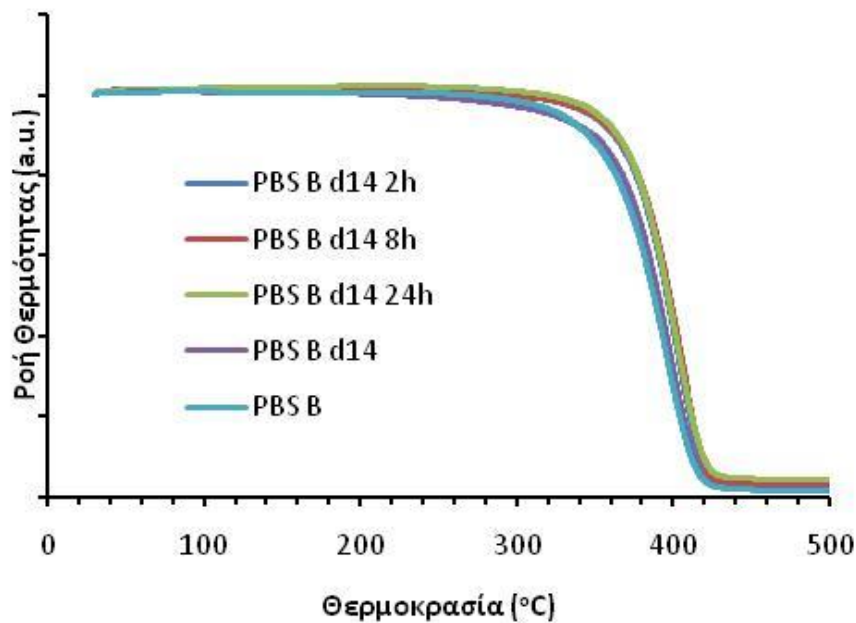
Εικόνα 43. Συγκριτικό γράφημα 2^{ης} θέρμανσης για το PBS C

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα TGA για τα ίδια δείγματα. Από την εικόνα 43 γίνεται εμφανές ότι η T_d του υδρολυμένου είναι αυξημένη σε μικρό βαθμό σε σχέση με του παρθένου PBS A. Το γεγονός αυτό δεν είναι θεωρητικά αναμενόμενο καθώς λόγω της υδρόλυσης το προπολυμερές έχει ήδη υποστεί αποικοδόμηση και επομένως έχει σχετικά μειωμένη απαίτηση σε θερμότητα για αποικοδομηθεί περαιτέρω. Επίσης, τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσιάζουν μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους στους 400 °C, τιμή που είναι αυξημένη σε σχέση με την T_d του υδρολυμένου προπολυμερούς (=395°C). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι κατά τον ΠΣΚ οι κρυσταλλικές περιοχές των προπολυμερών αναδιοργανώνονται σχηματίζοντας τελειότερους και μεγαλύτερους κρυσταλλους, οι οποίοι αποδομούνται δυσκολότερα και σε μεγαλύτερη θερμοκρασία.

Αντίστοιχα για το PBS B, από την εικόνα 37 διακρίνεται ότι T_d υδρολυμένου είναι σχεδόν ίδια με αυτή του παρθένου, αν και θεωρητικά θα έπρεπε να είναι μειωμένη λόγω της επίδρασης της υδρόλυσης. Αναφορικά με τα προϊόντα του ΠΣΚ, η T_d τους είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή του υδρολυμένου, αποτέλεσμα που συνάδει με τον ισχυρισμό ότι κατά τον ΠΣΚ αναδιοργανώνονται οι κρυσταλλικές περιοχές και αποικοδομούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι την μεγαλύτερη αύξηση στην T_d παρουσίασε το προϊόν των 8h με $T_d=406$ °C.

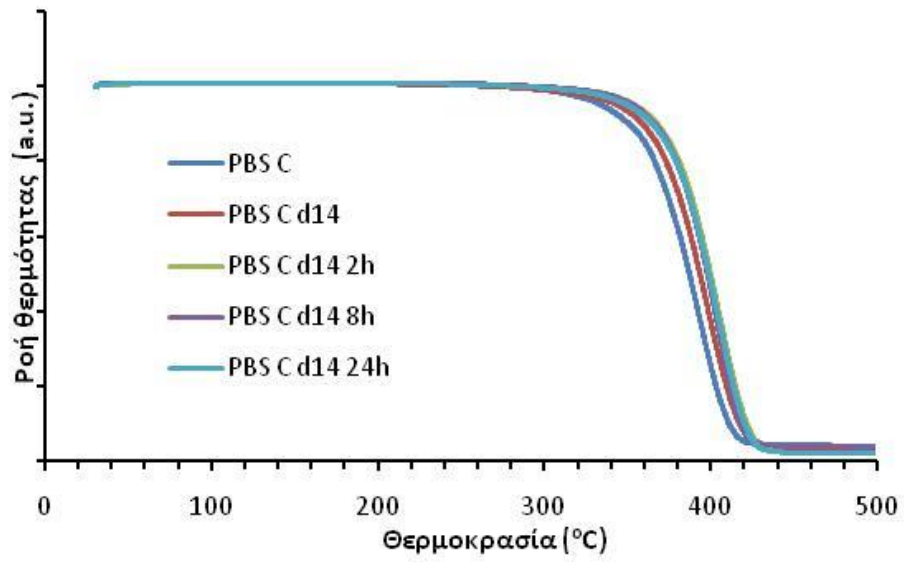


Εικόνα 44. Συγκριτικό γράφημα απώλειας βάρους-θερμοκρασίας για το PBS A



Εικόνα 45. Συγκριτικό γράφημα απώλειας βάρους-θερμοκρασίας για το PBS B

Για το PBS C, απο την εικόνα 46 παρατηρείται, όπως και στα προηγούμενα δυο προπολυμερή, ότι η T_d του υδρολυμένου είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή του παρθένου προπολυμερούς. Ακόμα, για τα προϊόντα του ΠΣΚ, φαίνεται ότι η T_d τους αυξάνεται σε συνάρτηση με το χρόνο σε σχέση με το υδρολυμένο προπολυμερές αποτέλεσμα που είναι θεωρητικά αναμενόμενο. Ας σημειωθεί ότι η μέγιστη διαφορά απο την τιμή του υδρολυμένου ($T_d = 398^\circ\text{C}$) εκδηλώνεται για τα προϊόντα των 2 και 24 ωρών για τα οποία είναι $T_d = 404^\circ\text{C}$.



Εικόνα 46. Συγκριτικό γράφημα απώλειας βάρους-θερμοκρασίας για το PBS C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΕΚΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα δοκιμών ΠΣΚ πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) ως τεχνική μεταπολυμερισμού.

Στο κεφάλαιο 4 της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε ο ΠΣΚ ως τεχνική μεταπολυμερισμού σε ποιότητες PBS βιολογικού διοξέος με σκοπό την ποιοτική μελέτη της επίδρασης του στο \overline{M}_n και στις θερμικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό έγιναν δοκιμές ΠΣΚ για χρόνους 2, 4, 8 και 24 ωρών σε τέσσερις ποιότητες PBS και εν συνεχεία έγινε ο χαρακτηρισμός τους μέσω ανάλυσης ακραίων ομάδων, ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, DSC και TGA αναλύσεων.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στις εν λόγω ποιότητες, σαν πρώτο σημαντικό εύρημα αξίζει να αναφερθεί ότι διατηρήθηκε η στερεά κατάσταση κατά τον ΠΣΚ, σε αντίθεση με προηγούμενα πειράματα του εργαστηρίου για παρόμοια, βιολογικής προέλευσης προπολυμερή, τα οποία εμφάνισαν μερική τήξη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (sintering). Οι αναλύσεις ακραίων ομάδων και ιξωδομετρίας που έγιναν δείχνουν για όλα τα δείγματα μικρή αύξηση του \overline{M}_n . Παρόλα αυτά, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια σχέση που να συνδέει την αύξηση του \overline{M}_n συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες ο ΠΣΚ δείχνει να δρα ευεργετικά ως προς θερμική σταθερότητα των προϊόντων, γεγονός που υποδηλώνεται από την μικρή τυπική απόκλιση ($SDM=0,1$ °C) που παρουσιάζει το T_m για όλες τις ποιότητες. Το T_d παραμένει σταθερό για όλες τις δοκιμές ανεξάρτητα από το χρόνο αντίδρασης και την ποιότητα του υλικού.

Πιο αναλυτικά, από τις ποιότητες βιολογικού διοξέος τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την αύξηση του \overline{M}_n παρουσιάζει το PBS-inj, το οποίο για χρόνο αντίδρασης 24 ωρών είχε αύξηση 12,15% στο εσωτερικό ιξώδες και 21,16% μείωση στη συγκέντρωση καρβοξυλομάδων. Από τις αναλύσεις DSC παρατηρείται αύξηση του T_m ανάλογη με το χρόνο για τον πρώτο κύκλο θέρμανσης για όλες τις ποιότητες PBS, η οποία όμως απαλείφεται κατά την 2^η θέρμανση, όπου το T_m παίρνει τιμές ίδιες με αυτές του παρθένου υλικού. Σε σταθερά επίπεδα κινείται επίσης το x_c και το T_c με ελάχιστες αποκλίσεις για όλες τις ποιότητες.

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η διατήρηση της στερεάς κατάστασης κατά τη διάρκεια του ΠΣΚ αποτελεί σημαντικό επίτευγμα, όμως η απόδοση της διεργασίας κρίνεται μέτρια ως προς την αύξηση του \overline{M}_n και την βελτίωση των θερμικών χαρακτηριστικών των συγκεκριμένων ποιοτήτων.

6.2 Συμπεράσματα δοκιμών ΠΣΚ πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) ως τεχνική ανακύκλωσης.

Στο κεφάλαιο 5 της συγκεκριμένης πειραματικής εργασίας έγιναν αναλύσεις σε τρεις ποιότητες, PBS A, PBS B και PBS C αφού αυτές είχαν πρώτα υποστεί υδρολυτική αποικοδόμηση σε συνθήκες 60°C, 100% υγρασίας για 14 ημέρες με σκοπό την υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Στόχος ήταν να μελετηθεί το κατά πόσο μπορεί ο ΠΣΚ να βελτιώσει τις εκφυλισμένες ιδιότητες των προπολυμερών, επαναφέροντας τις σε κατάσταση κατάλληλη για εκ νέου χρήση (ΠΣΚ ως τεχνική ανακύκλωσης).

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, είναι εμφανής η ραγδαία υποβάθμιση του \overline{M}_n σε όλες τις ποιότητες λόγω της υδρολυτικής αποικοδόμησης στην οποία υποβλήθηκαν, καθώς παρατηρείται μείωση του $[\eta]$ και μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων γεγονός που υποδηλώνει σχάση εστερικών δεσμών. Το μειωμένο από την υδρόλυση \overline{M}_n φαίνεται να αυξάνεται όμως σημαντικά μετά τον ΠΣΚ, μάλιστα στη περίπτωση του PBS B για 24 ώρες αντίδρασης το εσωτερικό ιξώδες του προϊόντος ξεπερνάει το αντίστοιχο του παρθένου υλικού έχοντας τιμή $[\eta] = 0,32 \text{ dLg}^{-1}$ έναντι $[\eta] = 0,29 \text{ dLg}^{-1}$. Τα PBS A και PBS C παρουσιάζουν μέγιστη αύξηση εσωτερικού ιξώδους για 24 ώρες αντίδρασης, της τάξεως του 23% και 28% αντίστοιχα.

Αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες, το T_m των υδρολυμένων δειγμάτων παρουσιάζει μείωση ως προς το T_m του παρθένου. Ο ΠΣΚ δείχνει να βελτιώνει το T_m των προϊόντων χωρίς όμως να φτάνει σε σημείο να επανέρχεται στις αρχικές τιμές του, έχοντας διαφορά 1-1,5°C από τη τιμή του παρθένου ($T_m = 114 \text{ }^\circ\text{C}$). Αντίθετα, η X_c των υδρολυμένων δειγμάτων αυξάνεται σε σχέση με αυτή των παρθένων λόγω πλαστικοποίησης κατά την υδρόλυση. Για τα προϊόντα του ΠΣΚ η κρυσταλλικότητα δεν εμφανίζει κάποια σταθερή τάση ενώ το T_d τους αυξάνεται καθώς λαμβάνει χώρα αναδιοργάνωση των κρυσταλλικών περιοχών και αρτιότερος σχηματισμός τους.

6.3 Μελλοντικές προεκτάσεις.

Αρχικά προτείνεται η μελέτη του καταλυτικού ΠΣΚ με βασικό στόχο την βελτιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας καθώς επίσης και την αποφυγή του φαινομένου sintering κατά το οποίο λαμβάνει χώρα τήξη και συσσωμάτωση του προπολυμερούς, ενώ δεν έχει ακόμα προταθεί κάποιος συγκεκριμένος μηχανισμός που να περιγράφει την καταλυτική δράση κατά τον ΠΣΚ. Καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για κατάλυση διεργασιών ΠΣΚ είναι η θερμοπλαστική πολυουρεθάνη και οι Irganox® 1222 και 1425 (υδροξυ-φαίνυλο-άλκυλο φωσφινικό εστέρα ή μονοεστέρα) [24].

Ακόμα, θα ήταν σκόπιμο να γίνει μια εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης της στοιχειομετρίας των προπολυμερών στην απόδοση του ΠΣΚ, μεταβάλλοντας ταυτόχρονα τη ροή του αζώτου, τα αρχικά μοριακά βάρη των προπολυμερών και τη συγκέντρωση ακραίων δραστικών ομάδων. Ιδιαίτερη σημασία επίσης πρέπει να δοθεί στο θερμοκρασιακό προφίλ των πρώτων υλών καθώς το σημείο

τήξης τους και η διαφορά τους από το σημείο υαλωδούς μετάπτωσης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το θερμοκρασιακό εύρος των δοκιμών σε πιθανό πείραμα.

Ενδιαφέρουσα θα ήταν επίσης η χρήση PBS βιολογικού διοξέος με καλύτερη στοιχειομετρία από τις ποιότητες που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία, καθώς όσο καλύτερη είναι τόσο πιο αποδοτικός είναι ο ΠΣΚ. Σε συνέχεια των πειραμάτων αυτών και στη προσπάθεια πλήρους απεξάρτησης από τη πετροχημική βιομηχανία, κρίνεται σκόπιμη η εφαρμογή ΠΣΚ σε εξ ολοκλήρου βιολογικής προέλευσης πρώτες ύλες. Σε συνδυασμό δηλαδή με τη χρήση βιολογικού ηλεκτρικού οξέος, θα μπορούσε να μελετηθεί και η χρήση βιολογικής προέλευσης βουτανοδιόλης προς παραγωγή ενός 'πράσινου' προϊόντος, μειώνοντας έτσι τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης πετροχημικών πρώτων υλών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Kolybaba, L.G. Tabil, S.Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, Biodegradable Polymers: Past, Present and Future, CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, North Dakota, USA, Paper Number: RRV030007, 2003
2. R. Leaversuch, Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green, *Plastics Technology* 48 (2002), 66-79
3. Australian Government-DEH, Biodegradable Plastics Developments and Environmental Impacts, Nolan-ITU Pty Ltd, 2002 →
4. Ιωάννα-Νεκταρία Γεωργοσοπούλου, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα 2012
5. <http://www.bpiworld.org/science-of-biodegradation>
6. Jun Xu and Bao-Hua Guo, Poly (butylenes succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotrchnol. J.* 2010, 5 1149-1163
7. Flory P.J., Kinetics of condensation polymerization: the reaction of ethylene glycol with succinic acid.*J.Am.Chem.Soc* 1937,59, 466-469
8. Jacquel et al. Synthesis and Properties of Poly(butylenes succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts, *Polymer Chemistry*
9. Ταραντίλη Π Α, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2009, σελ. 98-100
10. Kobayahsi S. Recent Developments in Lipase-Catalyzed Synthesis of Polyesters. *Macromolecular Rapid Communications.* 2009; 30: 237-266
11. Kobayahsi S. Enzymatic polymerization: A New Method of Polymer Synthesis, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 1999, Vol. 37, 3041-2056
12. Azim et. al., *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylenes succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work, *Biomacromolecules* 2006, 7, 3093-3097
13. Καμπούρης Μ. Παπασπυρίδης Δ. Κ. Τεχνολογία Πολυμερών (Δομή-Ιδιότητες Πολυμερών), Αθήνα, 1998, 46-78
14. Xu J, BH. G.Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications.* 2002;14: 347-384
15. Garin et. al. The kinetics of Poly(butylene succinate) Synthesis and the influence of Molar Mass on Its Thermal Properties, *Journal of Applied Polymer Science*
16. Yanusiva et al. Multiple Melting Behavior of Poly(butylenes succinate). II. Thermal Analysis of Isothermal Crystallization and Melting Process, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*
17. <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2012/07/sdk-starts-bio-pbs-sampling>
18. http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic_mulch
19. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000918>

20. Mochizuki et. al. Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylenes succinate-co-ethylene succinate)s, *Macromolecules* 1997;30: 7403-7407
21. Taniguchi et. al. Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylenes succinate) and Poly(butylenes succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*, *Macromol. Biosci.*2002;2: 447-455
22. S.N Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides, Solid state polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 2005;30: 10-37
23. Karayannidis et. al. Solid-State Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993;Vol. 50:2135-2142
24. Vouyiouka et. al. Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters, *Polymer Degradation and Stability*, 2013;98:2473-2481
25. Rieckman T. Frei F. Volker S. Modeling of PET Quality Parameters for a Closed-Loop Recycling System for Food Contact, *Macromol. Symp.* 2011;302:34-45
26. Thiele K. PET Bottle Flake Decontamination Processes to Achieve Approval for Direct food Contact, *Polyester Technology*
27. <http://www.buhlergroup.com> ,(Thermal Processes)
28. Gaymans R. Polyamidation in the solid phase. In: Henderson JN, Bouton CT, editors. *Polymerization reactors and processes*. ACS Symp Ser; 1979
29. Welle F. Simulation of the Decontamination Efficiency of PET Recycling Processes based on Solid-state Polycondensation, *Packag. Technol. Sci.* 2013
30. Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D, Solid state polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30: 10–37.
31. Wu D, Chen F, Li R, Shi Y. Reaction kinetics and simulations for solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 1997;30:6737-42.
32. Li I., Huang N, Liu Z, Tang Z, Yung W. Simulation of solid state polycondensation of nylon-66. *Polym Adv Technol* 2000;11Q242-9
33. Kim T, Lofgren E, Jabarin S. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate). I. Experimental study of the reaction kinetics and properties. *J Appl Polym Sci* 2003;89:197-212.
34. Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling-An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 2011;55:865-875
35. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι ανάλυσης- Οπτικές Μέθοδοι», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1987.
36. Xu S, Shia Y, Zhao J, Jianga S, Yang W. Chain extension of adipic acid and (or) succinic acid/butanediol polyesters with 2,2-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) and

- adipoylbiscaprolactamate combined chain extenders. *Polym. Adv. Technol.* 2011; 22: 2360 – 2367.
37. Vroman I, Tighzert L. Biodegradable Polymers. *Materials* 2009; 2: 307-344.
38. Ishioka, R., Ichikawa Y., (2006) Aliphatic polyesters: "Bionolle" in *Polyesters III: Applications and Commercial Products* by Yoshiharu Doi and Alexander Steinbüchel, Volume 4, 2006, John Wiley & Sons.
39. Αθηνά Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004. σελ. 74-78, 142-154, 158-159, 213-215.
40. Ye Y, Choi Y, Optimizing polymer reactivities for the solid-state polycondensation of AA and BB type monomers, *Polymer*, 2008; 49:2817-2824
41. Y.J. Phua, W.S Chow, Z.A Mohd Ishak. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylenes)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability.* 2011; 96 :1
42. Φιλippώνη Σοφία, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα 2013

