



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, *Καθηγητής ΕΜΠ*

**Μελέτη υδρολυτικής αποικοδόμησης
πολυ(γαλακτικού οξέος) και χρήση κατάλληλων
προσθέτων σταθεροποίησης για εφαρμογές μεγάλου
χρόνου ζωής**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ζωτιάδης Χρήστος

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Σταματίνα Βουγιούκα
(Επικ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε από το φοιτητή Ζωτιάδη Χρήστο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης σταθεροποιημένων ποιοτήτων πολύ(γαλακτικού οξέος).

Το εργαστηριακό σκέλος της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, υπό την επίβλεψη της Δρ. Σταματίνας Βουγιούκα, Επικ. Καθηγήτριας Ε.Μ.Π, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την συνεργασία, το αμείωτο ενδιαφέρον, την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου προσέφερε, οι οποίες αποδείχτηκαν ανεκτίμητες καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας μου. Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στον καθηγητή κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη τόσο για την εμπιστοσύνη όσο και για την υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τσιβιλή, καθηγητή Ε.Μ.Π, ως μέλος της επιτροπής, για το χρόνο που διέθεσε για την ανάγνωση της διπλωματικής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη με τον οποίο ανέπτυξα μια πολύτιμη συνεργασία χάρη στο ενδιαφέρον και την συμπαράσταση που μου παρείχε τόσο κατά τη διεκπεραίωση της πειραματικής μου μελέτης όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας μου. Ευχαριστώ επίσης τους υποψήφιους διδάκτορες Αγγελική Μυταρά, Γεωργιάννα Αθανασούλια καθώς και τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, ΕΔΙΠ, για τη στήριξη και την προθυμία τους για βοήθεια και συμβουλές όσον αφορά στον εργαστηριακό χώρο.

Ευχαριστίες θα ήθελα ακόμη να αποδώσω στους συμφοιτητές μου οι οποίοι πραγματοποίησαν παράλληλα τις διπλωματικές τους εργασίες στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Μάνια Ρηγοπούλου, Γεωργία Καραταράκη, Μαρία Μικροπούλου για τη συνεργασία και το φιλικό κλίμα που επικράτησε καθ' όλη την προσπάθειά μας.

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

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
Κεφάλαιο 1 ^ο : Δομή, σύνθεση και ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	7
1.1 Δομή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	7
1.2 Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	8
1.3 Σύνθεση Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	14
1.4 Αποικοδόμηση Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	22
1.5 Εφαρμογές Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	27
1.6 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	38
Κεφάλαιο 2 ^ο : Πειραματική διαδικασία γήρανσης πολυ(γαλακτικού οξέος)	39
2.1 Πρώτες ύλες	39
2.2 Πειραματική Διαδικασία	40
2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	43
2.3.1 Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος.....	43
2.3.2 Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση.....	48
2.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	52
2.3.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	57
2.3.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	60
2.3.6 Φασματοσκοπία Raman.....	64
2.3.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	65
Κεφάλαιο 3 ^ο : Πειραματική διαδικασία θερμικής αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)	69
3.1 Σκοπός	69
3.2 Πρώτες ύλες	69
3.3 Πειραματική Διαδικασία	69
Κεφάλαιο 4 ^ο : Ανάλυση αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης παρθένου πολυ(γαλακτικού οξέος)	71
4.1 Προσρόφηση	71
4.2 Μοριακό βάρος και ακραίες καρβοξυλομάδες	73
4.3 Χαρακτηρισμός δομής κατά την γήρανση	76
4.4 Θερμικές ιδιότητες.....	78
Κεφάλαιο 5 ^ο : Ανάλυση αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης σταθεροποιημένου πολυ(γαλακτικού οξέος)	85
5.1 Προσρόφηση, μοριακό βάρος και ακραίες καρβοξυλομάδες.....	87

5.2 Θερμικές ιδιότητες.....	91
5.3 Χαρακτηρισμός δομής κατα την γήρανση	94
5.4 Μελέτη μικρότερων συγκεντώσεων	97
5.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμικής αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)	98
Κεφάλαιο 6 ^ο : Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	101
6.1 Συμπεράσματα	101
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	103
Βιβλιογραφία	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται μια τάση αντικατάστασης των συμβατικών συνθετικών πολυμερών, με βιοδιασπώμενα (biodegradable) πολυμερή προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (bio-based), λόγω της μείωσης των αποθεμάτων ορυκτών πόρων αλλά και λόγω του προβλήματος συσσώρευσης απορριμμάτων στο περιβάλλον. Ένα καινοτόμο υλικό της κατηγορίας αυτής των βιοπολυμερών είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) το οποίο έχει ήδη αντικαταστήσει συμβατικά πολυμερή σε εφαρμογές μικρού κύκλου ζωής (π.χ. συσκευασίες), ενώ έχει αρχίσει τελευταία να χρησιμοποιείται και σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αντοχή και διάρκεια όπως εξαρτήματα αυτοκινήτου, ίνες και μέρη ηλεκτρολογικών/ηλεκτρονικών συσκευών. Ο κύριος λόγος για τον οποίο το εν λόγω βιοπολυμερές διεκδικεί ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο του ενδιαφέροντος της βιομηχανίας έγκειται στο συνεχώς μειούμενο κόστος παραγωγής του.

Ωστόσο, το PLA είναι αρκετά δεκτικό στην υδρόλυση γεγονός που περιορίζει τη χρήση του σε εφαρμογές μακράς διάρκειας. Είναι επομένως απαραίτητο να ρυθμιστεί η υδρολυτική σταθερότητα του ώστε να είναι ικανή η χρήση του κατά τη διάρκεια ζωής του τελικού προϊόντος. Συνεπώς, σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης του πολυ(γαλακτικού οξέος) (70 °C, 80 % RH) και η επίδραση κατάλληλων σταθεροποιητών έναντι στην υδρολυτική διάσπαση του. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο ποιότητες PLA, ένα ημικρυσταλλικό και ένα άμορφο εμπορικό πολυμερές στα οποία ενσωματώθηκαν τρία εμπορικά πρόσθετα: ένα αρωματικό καρβοδιϊμίδιο, ένα αρωματικό πολυκαρβοδιϊμίδιο και ένα αλειφατικό πολυκαρβοδιϊμίδιο σε εύρος συγκεντρώσεων από 0,5 – 1 % wt.

Για το κάθε δείγμα έγινε προσδιορισμός του μέσου-βάρους μοριακού βάρους με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης, φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Οι θερμικές τους ιδιότητες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) και τέλος έγινε παρατήρηση της μορφολογίας των δειγμάτων με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε για το ημικρυσταλλικό PLA ότι είναι εφικτή η σταθεροποίηση του υλικού με χρήση των δύο πολυμερικών καρβοδιϊμιδίων, σε περιεκτικότητα 1%, ενώ αντιθέτως το αρωματικό καρβοδιϊμίδιο δεν προστάτεψε το πολυμερές έναντι της υδρόλυσης. Στην περίπτωση του άμορφου PLA, και τα τρία πρόσθετα ήταν αποτελεσματικότερα, και μάλιστα η μείωση του μοριακού βάρους

των σταθεροποιημένων δειγμάτων κατά την γήρανση ήταν πιο περιορισμένη σε σχέση με το ημικρυσταλλικό πολυμερές.

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε επίσης και έλεγχος της θερμικής σταθερότητας του PLA ώστε να ελεγχθεί η ικανότητα των προσθέτων να σταθεροποιήσουν το υλικό κατά την επεξεργασία/μορφοποίηση του. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα πρόσθετα που λειτουργούν έναντι της υδρόλυσης προστατεύουν το υλικό και θερμικά.

ABSTRACT

In recent years, there has been a tendency to replace conventional fossil-based polymers with biodegradable and bio-based ones, due to the reduction in fossil fuel reserves aiming in parallel to reduce the problem of waste accumulation in the environment. An innovative biodegradable and bio-based polymer is poly(lactic acid) (PLA) which has already replaced conventional polymers in short-life applications such as packaging materials. PLA has recently been used in cases where long-term durability is required such as in automotive industry, fibers and electric/electronic devices. The reason why this polymer is claiming an increasing share of the interest of the industry derives from its constantly decreasing production cost.

A disadvantage which obstructs PLA expansion in long-term applications is its susceptibility to hydrolysis. Therefore, the purpose of the current diploma thesis is to study the accelerated ageing of PLA (70 ° C, 80% RH) and the performance of commercial stabilizers against hydrolytic degradation. In particular, two grades of PLA, a semicrystalline and an amorphous one tested, along with three additives: an aromatic carbodiimide, an aromatic polycarbodiimide and an aliphatic polycarbodiimide at concentrations in the range of 0.5-1 % wt.

For every grade, the weight-average molecular weight was determined by the solution viscosity method, carboxyl-end group analysis by potentiometric titration, Raman spectroscopy and Fourier Transformation spectroscopy (FTIR). Their thermal properties were determined by the Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) and finally the sample morphology was observed by Electronic Scanning Microscopy (SEM).

The results in the case of the semi-crystalline PLA showed good anti-hydrolysis effect while using the two polymeric additives, aliphatic and aromatic polycarbodiimides at a concentration of 1%, while the aromatic carbodiimide did not protect the polymer against hydrolysis in any content. In the case of the amorphous PLA, the results were better than those of the semi-crystalline one, since the reduction in molecular weight was very limited. Also, the addition of 1% wt of the aromatic carbodiimide was effective against hydrolysis in the case of the amorphous polymer, however, the smaller additive contents had no effect.

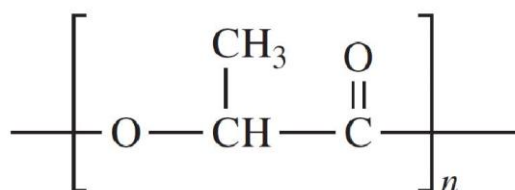
In the context of the diploma thesis, the thermal stability of PLA was also tested to check the ability of the additives to protect the material during the molding process. The results showed that the anti-hydrolysis additives that worked previously, also protect the material against thermal degradation.

Κεφάλαιο 1^ο: Δομή, σύνθεση και ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

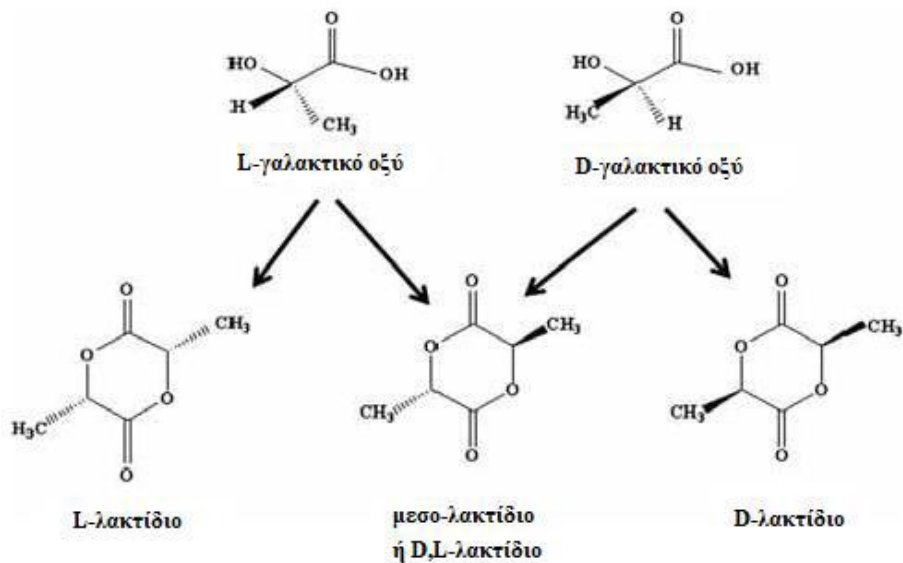
1.1 Δομή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) ανήκει στην οικογένεια των πολυεστέρων και πιο ειδικά στους αλειφατικούς πολυεστέρες, πρόκειται για ένα θερμοπλαστικό βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές. Με τον όρο βιοαποικοδομήσιμο περιγράφουμε ένα πολυμερές το οποίο όταν απορρίπτεται, υφίσταται σημαντική αλλαγή της χημικής δομής του υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την απώλεια των ιδιοτήτων του. Παράλληλα, το PLA προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες [1,2,3,4].

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) παράγεται από το γαλακτικό οξύ ή αλλιώς 2-υδροξυπροπανικό οξύ ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{COOH}$), όπως είναι και η κανονική του ονομασία ή από το λακτίδιο το οποίο αποτελεί ένα κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος. Είναι το πιο διαδεδομένο υδροξυοξύ στη φύση αφού βρίσκει εφαρμογή σε πάρα πολλούς τομείς τις βιομηχανίας. Το γαλακτικό οξύ είναι ένα χειρόμορφο μόριο αφού το συναντάμε σε δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες L-(+) ή (S) και D-(-) ή (R) (εικόνα 1.2) με την αναλογία στα δύο εναντιομερή να εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής του γαλακτικού οξέος, που θα περιγραφεί παρακάτω [3,6].



Εικόνα 1.1: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος)



Εικόνα 1.2: Οπτικά ισομερείς αντίποδες γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου

Το καθαρό (άνυδρο) γαλακτικό οξύ είναι στερεό, λευκό, άοσμο κρυσταλλικό σώμα που διαλύεται πολύ εύκολα στο ύδωρ με το οποίο σχηματίζει ένα διαυγές έως υποκίτρινο διάλυμα. Λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητάς του, στο εμπόριο διατίθεται ως διάλυμα σε ύδωρ με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 22-90%.

1.2 Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

1.2.1 Θερμικές Ιδιότητες

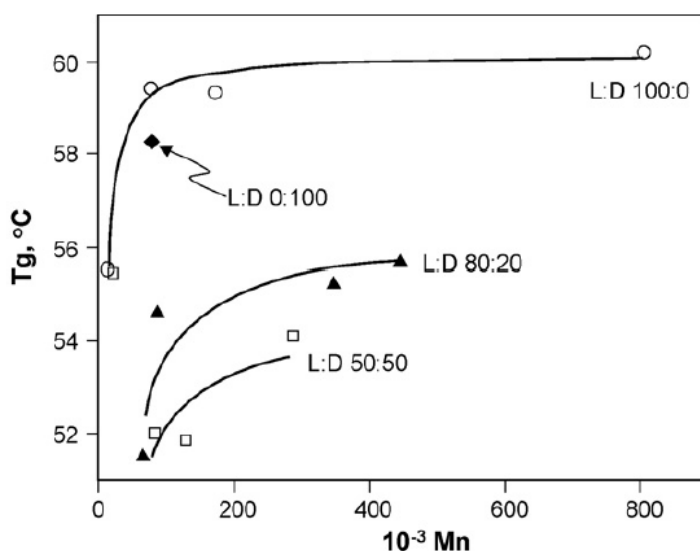
Γενικά στα πολυμερή οι τελικές ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες, έτσι και στο πολυ(γαλακτικό οξύ) αυτές έχουν να κάνουν με την δομή, τα μοριακά χαρακτηριστικά του, το μοριακό βάρος, τις συνθήκες πολυμερισμού και την θερμική ιστορία του. Αυτή η ποικιλία στις ιδιότητες μας δίνει τη δυνατότητα να σχεδιάσουμε ένα υλικό με άριστες τελικές ιδιότητες για κάθε εφαρμογή.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) με υψηλό περιεχόμενο L- γαλακτικό οξύ εμφανίζει τακτικές δομές και αναπτύσσει κρυσταλλικότητα. Όταν το ποσοστό L-γαλακτικού οξέος είναι μεγαλύτερο από 93% το πολυμερές θεωρείται ημικρυσταλλικό ενώ για μικρότερες περιεκτικότητες θεωρείται άμορφο. Γενικά η παρουσία D-γαλακτικού οξέος προκαλεί αταξίες στη δομή και μειώνει την κρυσταλλικότητα, το ρυθμό κρυστάλλωσης και τη θερμοκρασία τήξης. Το PLA εμφανίζει αργούς ρυθμούς κρυστάλλωσης, με το μέγιστο να βρίσκεται μεταξύ 100°C και 130°C, και μπορεί να είναι από 40% κρυσταλλικό έως τελείως άμορφο. Αντίθετα το ατακτικό PLA είναι άμορφο λόγω της τυχαίας κατανομής των L- και D- εναντιομερών.

Όπως τα περισσότερα θερμοπλαστικά πολυμερή έτσι και το ημικρυσταλλικό πολυ(γαλακτικό οξύ) εμφανίζει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και θερμοκρασία τήξης (T_m). Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του T_g (≈ 58 °C) το PLA είναι μαλακό, εύπλαστο και οι αλυσίδες εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες σκληραίνει και εμφανίζει συμπεριφορά υάλου ωστόσο μπορεί ακόμη να υποστεί κάποια μικρή επεξεργασία εως ότου ψυχθεί ακόμη περισσότερο μέχρι τη β θερμοκρασία μετάπτωσης (≈ -45 °C) όπου γίνεται πιά ψαθυρό πολυμερές. Το T_g των πολυμερών εξαρτάται από το μοριακό βάρος αλλά και από οπτικά χαρακτηριστικά τους, έτσι στο σχήμα 1.1 φαίνεται η εξάρτηση του T_g από το μοριακό βάρος αλλά και από την αναλογία L- και D- γαλακτικού οξέος. PLA με υψηλή περιεκτικότητα σε L-γαλακτικό οξύ εμφανίζει μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με PLA με την ίδια περιεκτικότητα σε D-γαλακτικό οξύ. Στον πίνακα 1.1 εμφανίζονται οι τιμές T_g και T_m για PLA με διαφορετικές αναλογίες L- και D- γαλακτικού οξέος [7,8].

Πίνακας 1.1: Θερμικές ιδιότητες ποιοτήτων PLA

Πολυμερές	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)	Θερμοκρασία τήξης (T_m)
100/0(L/D,L)-PLA	63	178
95/5(L/D,L)-PLA	59	164
90/10(L/D,L)-PLA	56	150
85/15(L/D,L)-PLA	56	140
80/20(L/D,L)-PLA	56	125



Σχήμα 1.1 : Εξάρτηση T_g από το μοριακό βάρος και την αναλογία L- και D- γαλακτικού οξέος

Γενικά η σχέση μεταξύ T_g και μοριακού βάρους δίνεται από τη σχέση Fox-Flory:

$$T_g = \frac{T_g^\infty - K}{M_n}$$

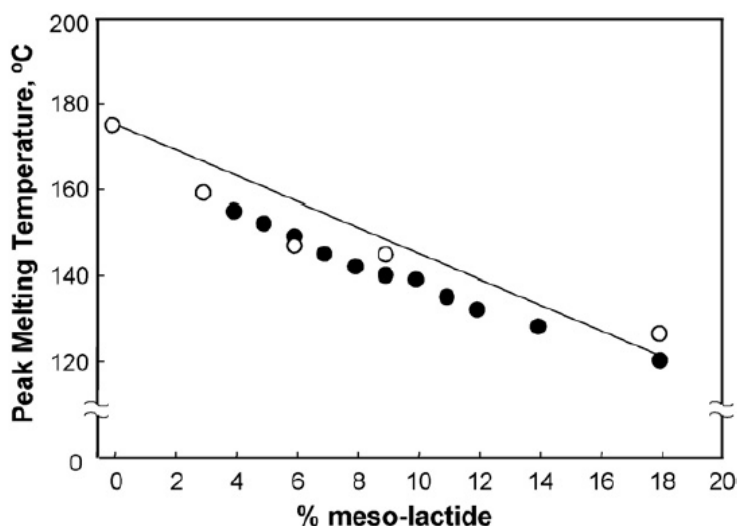
Εξίσωση 1.1: Fox - Flory

Όπου:

T_g^∞ : η T_g για άπειρο μοριακό βάρος (η τιμή της έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το PLLA στους 58°C και για το PDLLA στους 57°C)

K : μία σταθερά που αντιπροσωπεύει την περίσσεια ελεύθερου όγκου των ακραίων ομάδων των αλυσίδων του πολυμερούς (η τιμή της έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το PLLA στις $5,5 \times 10^4$ και για το PDLLA στις $7,3 \times 10^4$)

Η θερμοκρασία τήξης του PLA εξαρτάται επίσης από τα οπτικά χαρακτηριστικά του άρα και από την αναλογία L- και D- γαλακτικού οξέος. Για PLA με 100% L-γαλακτικό οξύ το T_m του έχει βρεθεί στους 180°C με αντίστοιχη ενθαλπία $40\text{-}50\text{ J/g}$. Συνήθως η θερμοκρασία τήξης του PLA κυμαίνεται μεταξύ 130°C και 160°C . Η παρουσία του μεσο-λακτιδίου μπορεί να υποβαθμίσει την θερμοκρασία τήξης αρκετά, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 1.2



Σχήμα 1.2: Εξάρτηση T_m από την παρουσία μεσο-λακτιδίου

Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T_m \approx 175 - 300W_m$$

Εξίσωση 1.2

Όπου:

W_m : το κλάσμα του μεσο-λακτιδίου

175°C : η θερμοκρασία τήξης του καθαρού PLLA

Το φαινόμενο υποβάθμισης της θερμοκρασίας τήξης του PLA λόγω της παρουσίας του μεσο-λακτιδίου είναι πολύ σημαντικό καθώς έτσι αυξάνεται το θερμοκρασιακό

εύρος για την επεξεργασία του υλικού, μειώνεται η θερμική και υδρολυτική αποικοδόμησή του και μειώνεται ο σχηματισμός λακτιδίου [7].

1.2.2 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του PLA εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία και έτσι μπορούμε να συναντήσουμε από μαλακά, ελαστικά έως σκληρά με υψηλές αντοχές υλικά. Όταν απαιτούνται υψηλές μηχανικές ιδιότητες τότε προτιμούμε ημικρυσταλλικό PLA το οποίο εμφανίζει μέτρο ελαστικότητας 3 GPa, αντοχή σε εφελκυσμό 50-70 MPa, μέτρο κάμψης 5 GPa, αντοχή σε κάμψη 100 MPa και επιμήκυνση κατά τη θράυση περίπου 4% . Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό βάρος και από την κρυσταλλικότητα, για παράδειγμα το μέτρο ελαστικότητας διπλασιάζεται όταν αυξάνουμε το μοριακό βάρος από τα 50 στα 100kD και η αντοχή σε εφελκυσμό παίρνει τιμές 15,5 ,80 και 150 MPa για μοριακά βάρη 50, 150 και 200kD. Όμως τα πολυμερή που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετική μέθοδο αλλά έχουν παρόμοιο μοριακό βάρος εμφανίζουν και παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωμένες μηχανικές ιδιότητες ποιοτήτων PLA [9,10].

Πίνακας 1.2: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ποιοτήτων PLA. (ρ - πυκνότητα, σ - αντοχή σε εφελκυσμό, E – μέτρο ελαστικότητας)

Ιδιότητα	Τύπος Πολυμερούς			
	Μονάδες	PLA*	PLLA**	PDLLA***
ρ	g/cm ³	1.21-1.25	1,24-1,30	1,25-1,27
σ	MPa	21-60	15,5-150	27.6-50
E	GPa	0,35-3,5	2,7-4,14	1-3.45
ϵ	%	2,5-6	3-10	2.0-10.0
T _g	°C	45-60	55-65	50-60
T _m	°C	150-162	170-180	άμορφο

*PLA (96:4 L: D)

**PLLA (100:0 L:D)

***PDLLA (50:50 L:D)

Η διαλυτότητα των πολυμερών που βασίζονται στο γαλακτικό οξύ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή μάζα, το βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς και από την παρουσία άλλων μονομερών μέσα στο πολυμερές. Χλωριωμένοι ή φθοριωμένοι οργανικοί διαλύτες, διοξάνιο και φουράνιο αποτελούν καλούς διαλύτες του καθαρά εναντιομερούς πολυ(γαλακτικού οξέος). Αντίθετα, το PDLLA είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη, η πυριδίνη, το τετραϋδροφουράνιο, το ξυλόλιο, ο οξικός αιθυλεστέρας, το διμεθυλο-σουλφοξείδιο, το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο και η μεθυλοαιθυλοκετόνη. Μη διαλύτες των πολυμερών που βασίζονται στο γαλακτικό οξύ, αποτελούν το ύδωρ και οι μη υποκατεστημένοι υδρογονάνθρακες [9,10].

1.2.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Προκειμένου το πολυ(γαλακτικό οξύ) να εφαρμοστεί ως μονωτικό υλικό, π.χ. σε ηλεκτρικά καλώδια, είναι απαραίτητη η μελέτη των βασικών ηλεκτρικών του ιδιοτήτων, όπως ειδική αντίσταση όγκου, διηλεκτρική σταθερά, εφαπτομένη διηλεκτρικής απώλειας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων για το πολυ(γαλακτικό οξύ):

Πίνακας 1.3: Ηλεκτρικές ιδιότητες ποιότητων PLA, όπου ως c-PLLA αναφέρεται το PLLA με ποσοστό κρυσταλλικότητας >50%, ως a-PLLA το PLLA με ποσοστό κρυσταλλικότητας <10% και ως XLPE το διασταυρούμενο πολυαιθυλένιο

Υλικό		c-PLLA	a-PLLA	XLPE
Ειδική αντίσταση όγκου ($\Omega \cdot \text{cm}$)		$55 \cdot 10^{16}$	$49 \cdot 10^{16}$	$46 \cdot 10^{16}$
Διηλεκτρική σταθερά		3,8	3,0	2,4
Διηλεκτρική απώλεια		0,02	0,022	0,018

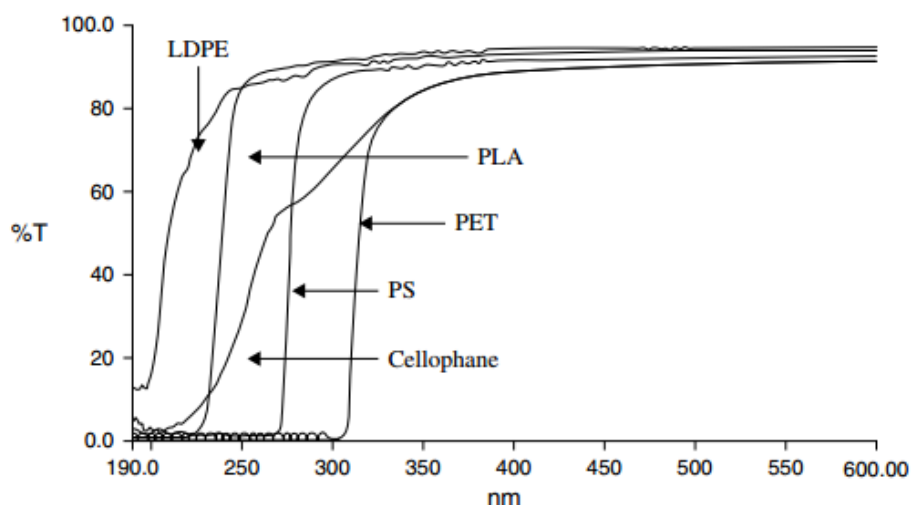
Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του PLLA είναι συγκρίσιμες με αυτές του διασταυρούμενου πολυαιθυλενίου (XLPE), που χρησιμοποιείται συχνά ως μονωτικό υλικό στα ηλεκτρικά καλώδια. Η διηλεκτρική σταθερά του PLLA είναι μεγαλύτερη από αυτή του παραπάνω πολυαιθυλενίου, γεγονός το οποίο αποδίδεται πιθανότατα στην ύπαρξη ομάδων καρβονυλίου στην αλυσίδα του πολυμερούς. Η διηλεκτρική σταθερά του PVC, που χρησιμοποιείται ως μονωτικό ηλεκτρικό υλικό, είναι 3,4 ενώ το PLLA παρουσιάζει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά, με τιμή περίπου ίση με 3,0 [10].

1.2.4 Οπτικές Ιδιότητες

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) όπως αναφέρεται σε επόμενο υποκεφάλαιο χρησιμοποιείται στην συσκευασία τροφίμων. Για να διατηρηθεί επαρκώς η ποιότητα των τροφίμων, τα υλικά συσκευασίας πρέπει να αποτελούν φράγμα για το φως, την υγρασία, τα ατμοσφαιρικά αέρια και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Η απορρόφηση και η μετάδοση του φωτός από τα πολυμερή είναι ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι για την βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων.

Οι οπτικές ιδιότητες φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) σε σύγκριση με τα εμπορικά διαθέσιμα φιλμ πολυστυρενίου, πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου), χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου LDPE, και σελοφάν στην περιοχή της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), 190-800 nm, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 1. Είναι εμφανές ότι η ακτινοβολία UV-C δε διαπερνά το φιλμ PLA, κάτι που δεν ισχύει

και για τις ακτινοβολίες UV-A και UV-B. Ως εκ τούτου, για τη χρήση PLA σε ορισμένες εφαρμογές, όπως είναι η συσκευασία γαλακτοκομικών προϊόντων, απαιτείται η χρήση προσθέτων αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας [2].



Σχήμα 1.3: Επί τις εκατό διαπερατότητα συναρτήσεσι του μήκους κύματος για τα φιλμ PLA (98% L-λακτίδιο), PS, LDPE, PET και σελοφάν

1.2.5 Ιδιότητες Φράγματος

Εξαιρετικά σημαντικές είναι και οι ιδιότητες φράγματος του PLA στους υδρατμούς και σε αέρια, όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Στον Πίνακα 1.4 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων φράγματος του PLA με άλλα ευρείας χρήσεως πολυμερή. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα, οι ιδιότητες φράγματος του PLA είναι εξαιρετικά καλές και το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές που σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων [11,12].

	Διαπερατότητα $\times 10^{-13}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)				Διαπερατότητα σε υδρατμούς $\times 10^{-13}$ ($\text{kg} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	
PLLA	2,48	7,65	0,97	0,75	80-360
PET	0,03	0,15	0,006	0,003	110
PS	1,95	7,88	2,65	1,73	670
LDPE	5,18	21	1,42	3	670

Πίνακας 1.4: Ιδιότητες φράγματος PLA σε σχέση με άλλα ευρείας χρήσεως πολυμερή

1.3 Σύνθεση Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το πολυ(γαλακτικό οξύ) προέρχεται από το γαλακτικό οξύ ή από το λακτίδιο έτσι αρχικά θα περιγραφεί ο τρόπος σύνθεσης των μονομερών του PLA.

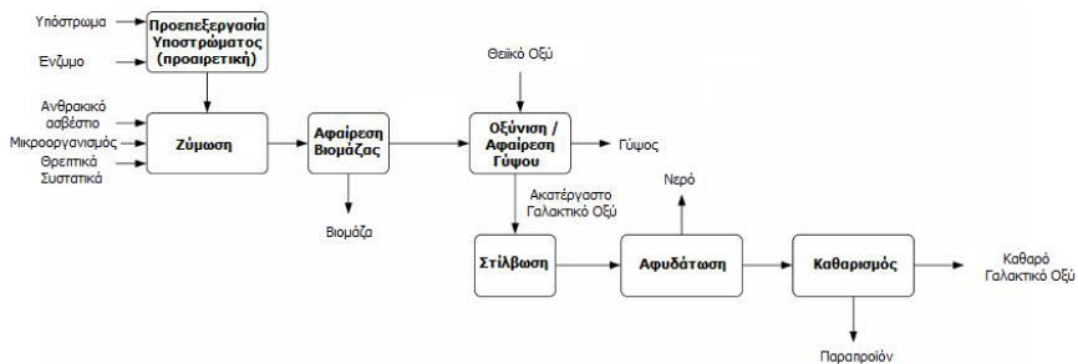
1.3.1 Σύνθεση γαλακτικού οξέος

Τα γαλακτικό οξύ παράγεται είτε μέσω χημικής σύνθεσης, είτε μέσω βιοτεχνολογικών μεθόδων και πιο συγκεκριμένα μέσω ζύμωσης. Η χημική σύνθεση του γαλακτικού οξέος βασίζεται στην υδρόλυση του λακτονιτριλίου από ισχυρά οξέα τα οποία περιλαμβάνουν ένα ρακεμικό μίγμα (50:50) των δύο οπτικά ενεργών διαμορφώσεων του γαλακτικού οξέος. Το γαλακτικό οξύ που είναι διαθέσιμο στην αγορά σχεδόν στο σύνολό του έχει παραχθεί από αντιδράσεις ζύμωσης. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ένας υδρογονάνθρακας μετατρέπεται από μικροοργανισμούς σε γαλακτικό οξύ. Με την ανακάλυψη του γαλακτικού οξέος από τον Scheele, έγινε και ο σχεδιασμός της μεθόδου ανάκτησης και καθαρισμού του, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3. Αν και κάποιοι από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται, όπως η μούχλα *Rhizopus*, χρειάζονται οξυγόνο για την ανάπτυξή τους, εντούτοις, η πραγματική μετατροπή των σακχάρων σε γαλακτικό οξύ γίνεται απουσία οξυγόνου. Καθώς η πλήρης οξειδωση ενός σακχάρου προς διοξείδιο του άνθρακα και ύδωρ είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη, έτσι το γαλακτικό οξύ παράγεται σε αναερόβιες συνθήκες. Επίσης πολλοί μικροοργανισμοί καθίστανται ανενεργοί σε συνεχή παρουσία οξυγόνου σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μόλις εισέλθει στο κύτταρο του μικροοργανισμού, το σάκχαρο μετατρέπεται σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω διαφόρων σταδίων ενζυμικών αντιδράσεων. Αυτή η χημική μετατροπή προσφέρει ενέργεια περισσότερο σε μορφή ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) και λιγότερο σε ισοδύναμα NADH (Εικόνα 1.4,1.5). Το γαλακτικό οξύ παράγεται κυρίως για να διατηρεί την αειφορία των κυτταρικών διεργασιών. Η χημική ενέργεια που συγκεντρώνεται (ATP) χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες στο κύτταρο, όπως για την ανάπτυξή του, τη συντήρησή του και για την κινητικότητά του. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα στα λεγόμενα homofermentative lactic acid bacteria (LAB). Τα βακτήρια αυτά δίνουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου γαλακτικό οξύ σαν προϊόν ζύμωσης. Εν αντιθέσει, τα heterofermentative βακτήρια παράγουν ένα μίγμα γαλακτικού οξέος, οξικού άλατος, διοξειδίου του άνθρακα και αιθανόλης.[2,13]

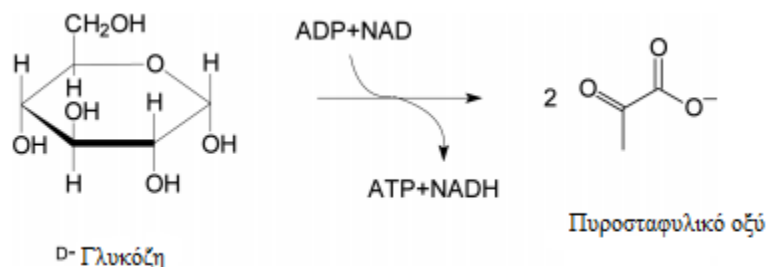
Οι μικροοργανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή γαλακτικού οξέος πρέπει να συνδυάζουν μια σειρά χαρακτηριστικών για να είναι βιομηχανικά ελκυστικοί:

- Υψηλή παραγωγικότητα για να μειώνεται ο χρόνος ζύμωσης
- Υψηλή μετατροπή για να μειώνεται το κόστος του αρχικού υδρογονάνθρακα
- Δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν φθηνά θρεπτικά συστατικά για να μειωθεί το κόστος συντήρησης
- Χαμηλή ποσότητα παραπροϊόντων για να αυξηθεί το επίπεδο καθαρότητας
- Υψηλή συγκέντρωση στο τελικό προϊόν για να μειωθεί το κόστος από διεργασίες εξάτμισης
- Οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί όσο αφορά στις μολύνσεις και στις λοιμώξεις.

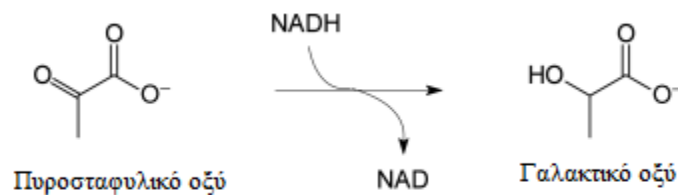
Κάθε μικροοργανισμός έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του, αλλά το lactobacilli (που εμφανίζεται σε πολλές ζυμώσεις τροφίμων) και ο Rhizopus (a fungus) είναι τα πιο διαδεδομένα [2,13].



Εικόνα 1.3: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα διεργασίας παραγωγής γαλακτικού οξέος μέσω ζύμωσης



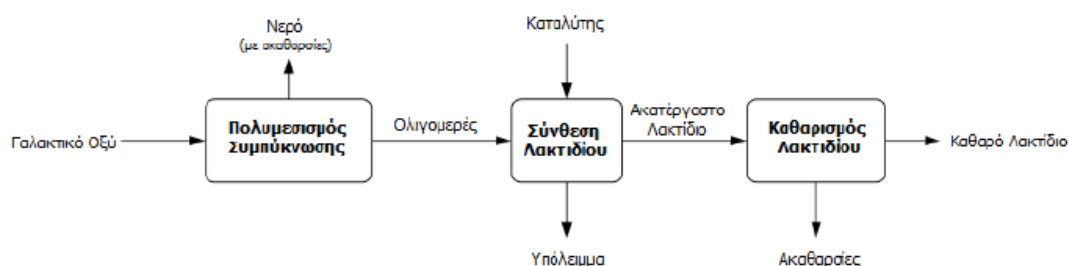
Εικόνα 1.4: Μετατροπή γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ με παραγωγή ATP



Εικόνα 1.5: Μετατροπή πυροσταφυλικού οξέος σε γαλακτικό οξύ

1.3.2 Σύνθεση λακτιδίου

Η σύνθεση του λακτιδίου περιγράφηκε πρώτη φορά από τον Pelouze το 1845. Αυτός ερεύνησε την εστεροποίηση του γαλακτικού οξέος με θέρμανση και απομάκρυνση ύδατος και έλαβε έτσι προπολυμερές που δεν ήταν πλέον πλήρως αναμίξιμο με το ύδωρ. Κατόπιν με συνεχή θέρμανση του προπολυμερούς παρατήρησε ότι σε ένα από τα κλάσματα της απόσταξης σχηματίζονταν κρύσταλλοι, συνήγαγε τότε τον χημικό τύπο της ουσίας και της έδωσε το όνομα «lactid» (λακτίδιο). Μια βελτιωμένη τεχνική περιγράφηκε σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Gruter και Rohl το 1914. Το γαλακτικό οξύ εστεροποιήθηκε στους 120-135°C ενώ αέρας χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο για την απομάκρυνση του ύδατος. Στη συνέχεια οξειδία ψευδαργύρου προστέθηκαν ως καταλύτης και το λακτίδιο απομακρύνθηκε μέσω απόσταξης υπό κενό στους 200°C. Πρακτικά η σύγχρονη βιομηχανία δεν μπορεί να καταργήσει την θερμική κατάλυση αποπολυμερισμού που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή λακτιδίων. Ένα σημαντικό βήμα ωστόσο ήταν η χρήση καταλύτη κασιτέρου για τον συντονισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή λακτιδίων φαίνεται στην Εικόνα 1.6 [2].

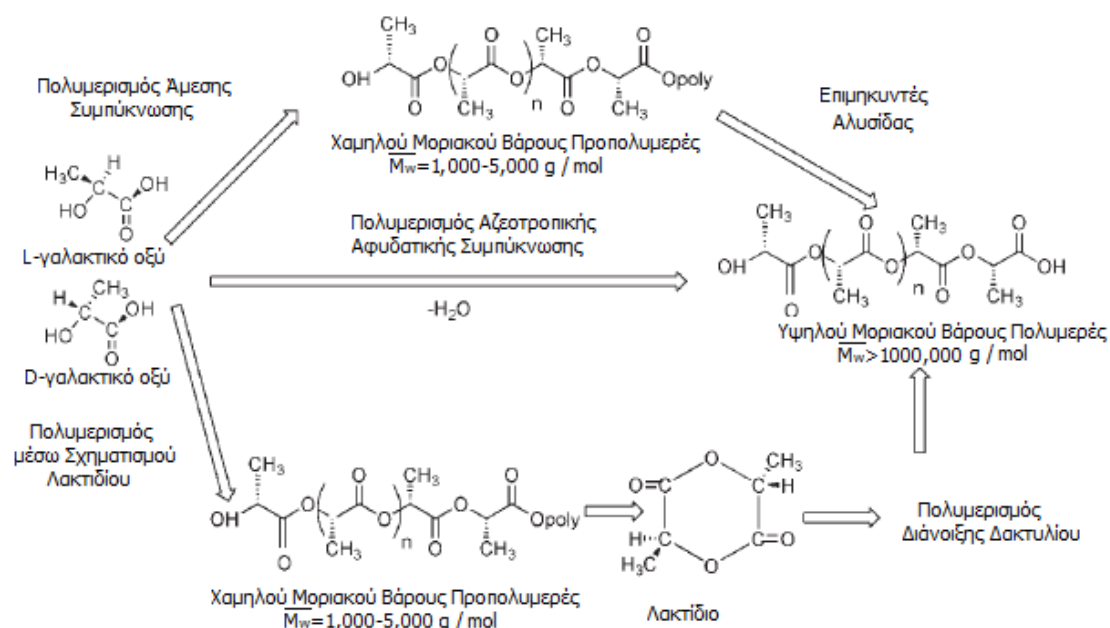


Εικόνα 1.6: Παραγωγή λακτιδίου από γαλακτικό οξύ

1.3.3 Σύνθεση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το γαλακτικό οξύ δεν μπορεί να πολυμερισθεί απευθείας προς ένα χρήσιμο προϊόν, καθώς σε κάθε πολυμερική αντίδραση παράγεται ένα μόριο ύδατος, η παρουσία

του οποίου διασπά τη σχηματιζόμενη πολυμερική αλυσίδα σε μικρότερα τμήματα χαμηλότερου μοριακού βάρους. Για το λόγο αυτό έχουν σχεδιαστεί τρεις τρόποι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος), ο πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης (direct condensation polymerization-DCP), η αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση (azeotropic dehydration condensation) και ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization- ROP).



Εικόνα 1.7: Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.3.3.1 Πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης

Η σύνθεση του πολυ(γαλακτικού οξέος) από γαλακτικό οξύ μέσω της μεθόδου της άμεσης συμπύκνωσης μπορεί να υποδιαιρεθεί σε τρία βασικά στάδια:

- αφαίρεση του περιεχόμενου αδέσμευτου ύδατος
- πολυσυμπύκνωση ολιγομερών και
- πολυσυμπύκνωση τήγματος, των περιοχών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη πολυ(γαλακτικού οξέος),

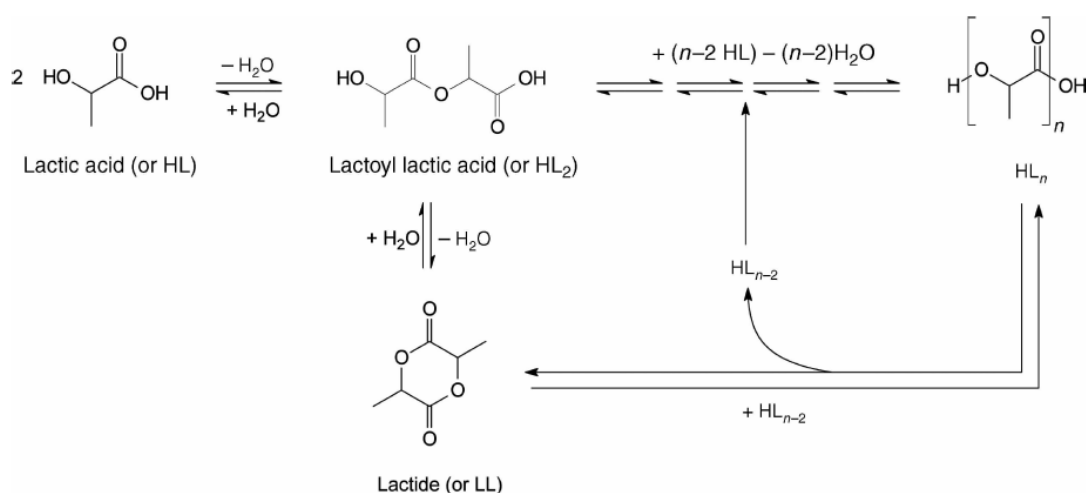
1ο Στάδιο: Εκτός από το γαλακτικό οξύ, η πρώτη ύλη περιέχει επίσης και το επονομαζόμενο αδέσμευτο ύδωρ. Λόγω της χημικής ισορροπίας του γαλακτικού οξέος με το ύδωρ, είναι δυνατόν, να δημιουργηθεί σε αυτή τη φάση ένα μικρό ποσοστό ολιγομερών του γαλακτικού οξέος (γραμμικά διμερή, τριμερή ή άλλα). Για την μετατροπή του γαλακτικού οξέος σε πολυ(γαλακτικό οξύ) πρώτα θα πρέπει να

αφαιρεθεί το αδέσμευτο ύδωρ. Η εξάτμιση του αδέσμευτου ύδατος απαιτεί ένα σύστημα το οποίο θα παρέχει καλή μεταφορά θερμότητας και μπορεί να λάβει χώρα σε τυπικούς εξατμιστήρες, όπως οι εξατμιστήρες των θερμικά ευαίσθητων ουσιών. Ο διαχωρισμός γίνεται με μεταβολή της πίεσης και το ύδωρ αφαιρείται από το ρεύμα εισαγωγής της πρώτης ύλης (Εικόνα 1.8). Για παράδειγμα ένα διάλυμα γαλακτικού οξέος 90.1% μπορεί να περιέχει περίπου 59.3% μονομερούς γαλακτικού οξέος και 27.3% lactoyl πολυ(γαλακτικό οξύ) και ολιγομερή. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι ο λόγος που καθίσταται δύσκολη η παραγωγή καθαρού, στερεού και εναντιομερικά καθαρού γαλακτικού οξέος. Η κινητική της αντίδρασης συμπύκνωσης καθορίζει τη σταθερότητα ενός διαλύματος μονομερούς λακτικού οξέος και έχει μεγάλη επίδραση στην σταθερότητα του στερεού γαλακτικού οξέος [2]. Η απομάκρυνση του ύδατος γίνεται συνήθως σε πίεση 760 mmHg στους 100 °C για 1 ώρα [10].

2ο Στάδιο: Στο δεύτερο στάδιο, το γαλακτικό οξύ μετατρέπεται σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) (ολιγομερή). Σε αυτό το βήμα, η αφαίρεση του ύδατος δεν είναι κρίσιμης σημασίας λόγω του χαμηλού ιξώδους του προς αντίδραση μίγματος. Σε αυτή την φάση η παράμετρος που ελέγχει τον βαθμό μετατροπής είναι η ίδια η αντίδραση, που επηρεάζεται άμεσα από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Παραδοσιακοί καταλύτες πολυσυμπύκνωσης είναι τα ισχυρά οξέα και τα οργανο-μεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία αποτελούν συνήθεις επιλογές κατάλυσης. Η πολυσυμπύκνωση πολυ(γαλακτικού οξέος), χαμηλού μοριακού βάρους, μπορεί επίσης να γίνει σε κάποιον εξατμιστήρα ή εναλλακτικά σε κάποιον αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης, όπου ο αναμίκτης θα παρέχει καλή ανάμιξη ταυτόχρονα αξονικά και ακτινικά. Η απώλεια γαλακτικού οξέος λόγω εγκλωβισμού του σε κάποιο νεκρό σημείο του αντιδραστήρα, δύναται να αντιμετωπιστεί με τη χρήση συμπυκνωτήρα αναρροής, συστήματος απονέφωσης ή στήλης ανόρθωσης. Κατά προτίμηση αυτό το στάδιο θα πρέπει να λαμβάνει χώρα για έναν μικρό, καθορισμένο χρονικό διάστημα έτσι ώστε το προπολυμερές γαλακτικού οξέος που λαμβάνεται να έχει στενή κατανομή μοριακών βαρών [2].

3ο Στάδιο: Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η πολυσυμπύκνωση τήγματος όπου η αφαίρεση ύδατος γίνεται κρίσιμη. Για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης έναντι των αντιδράσεων της μετεστεροποίησης, το παραγόμενο ύδωρ στο μίγμα της αντίδρασης θα πρέπει να αφαιρείται ικανοποιητικά. Ο καθοριστικός παράγοντας σε αυτή την φάση είναι η απαγωγή του ύδατος. Για να αυξηθεί η απόδοση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας, η πολυσυμπύκνωση τήγματος θα πρέπει να γίνεται σε μία συσκευή όπου θα είναι επαρκής η ανανέωση των ορίων της διεπιφάνειας ύδατος-πολυ(γαλακτικού οξέος). Η συσκευή θα πρέπει να παρέχει έντονη ανάμιξη με σκοπό τη ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος. Η αφαίρεση του ύδατος από την μάζα του πολυ(γαλακτικού οξέος) μπορεί να επιταχυνθεί αν η διεργασία τελεί κάτω από συνθήκες κενού σε μία στατική

ατμόσφαιρα. Το αυξανόμενο μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) το καθιστά ιδιαίτερα ιξώδες και για αυτό είναι αναγκαία μία μέθοδος ανάμιξης που μπορεί να διαχειριστεί υψηλά, αλλά και, κυμαινόμενα τανυστικά φορτία. Μια συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο είναι ο αντιδραστήρας περιστρεφόμενων δίσκων, καθώς δημιουργεί μια επιφανειακή εναλλαγή για να επαυξάνει την μεταφορά μάζας του σχηματιζόμενου ύδατος. Αυτή η συσκευή θα πρέπει να είναι κατασκευασμένη από τέτοιο υλικό ώστε να γίνεται πολύ καλή μεταφορά θερμότητας έτσι ώστε το θερμοκρασιακό προφίλ της αντίδρασης να μπορεί να θεωρηθεί μακροσκοπικά ομοιόμορφο. Ειδικά η θερμότητα που παράγεται λόγω της μηχανικής καταπόνησης του ιξώδους πλέον πολυ(γαλακτικού οξέος) θα πρέπει να είναι αντικείμενο συνεχούς ελέγχου. Στο στάδιο αυτό, είναι ενδεδειγμένο, για να επιτευχθεί μια στενή κατανομή μοριακών βαρών, να διατηρηθεί μια οριζόντια στρωτή ροή [2]. Για το στάδιο αυτό, που προτείνεται να συμβαίνει σε πίεση 1-10mm Hg και θερμοκρασία 180 °C, ο βέλτιστος χρόνος είναι 20 ή 40 ώρες, καθώς μπορεί να οριστεί από 1-50 ώρες [10].



Εικόνα 1.8: Αντιδράσεις συμπύκνωσης γαλακτικού οξέος

1.3.3.2 Αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση

Με την αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση το πρόβλημα της απομάκρυνσης του ύδατος παρακάμπτεται, μέσω της ισορροπίας που αναπτύσσεται μεταξύ του μονομερούς και του πολυμερούς εντός κατάλληλου οργανικού διαλύτη. Έτσι, το γαλακτικό οξύ συμπυκνώνεται απευθείας, αποδίδοντας PLA υψηλού μοριακού βάρους, μέχρι και 300.000gmol^{-1} . Πρόκειται για ένα πολυμερισμό που πραγματοποιείται μέσω της τεχνικής διαλύματος, με χρήση ενός υψηλής δραστηριότητας καταλύτη και ενός οργανικού διαλύτη με χαμηλό σημείο ζέσεως.

Συνοπτικά η διαδικασία περιλαμβάνει απόσταξη του γαλακτικού οξέος στους 130°C και σε χαμηλή πίεση για 2-3 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό του ύδατος που παράγεται λόγω της συμπύκνωσης. Έπειτα, προστίθεται καταλύτης μαζί με δι-φαινυλαιθέρα και ένας σωλήνας με μοριακά κόσκινα 3A συνδέεται με τη στήλη. Η απόσταξη συνεχίζεται για 30-40 ώρες επιπλέον στους 130°C και μέσω του ρεύματος αναρροής ο οργανικός διαλύτης επιστρέφει στη στήλη, αφού πρώτα διέλθει από τα μοριακά κόσκινα. Τέλος, το πολυμερές απομονώνεται ως έχει ή ακολουθείται μια διαδικασία διάλυσης-επανακαταβύθισης για περαιτέρω καθαρισμό του.

Αυτή η τεχνική πολυμερισμού διεξάγεται σε θερμοκρασία σημαντικά χαμηλότερη του σημείου τήξεως του πολυμερούς, έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα αποπολυμερισμού και ρακεμοποίησης, αλλά απαιτείται η χρήση υψηλών επιπέδων καταλύτη, προκειμένου να επιτευχθούν ικανοποιητικοί ρυθμοί αντίδρασης, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του στο τελικό πολυμερές να είναι υπολογίσιμη. Αυτή η υπολειμματική ποσότητα καταλύτη μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα κατά την περαιτέρω επεξεργασία του πολυμερούς, όπως ανεπιθύμητη αποικοδόμηση, ανεξέλεγκτους ή μη επαναλήψιμους ρυθμούς υδρόλυσης, και στην περίπτωση των ιατρικών εφαρμογών, αυξημένη τοξικότητα. Συνεπώς, η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι απαραίτητη και πραγματοποιείται με την προσθήκη φωσφορικού ή πυροφωσφορικού οξέος. Εναλλακτικά, ο καταλύτης καταβυθίζεται με την προσθήκη ισχυρών οξέων, όπως του θειϊκού οξύ και διηθείται [14,15].

1.3.3.3 Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου

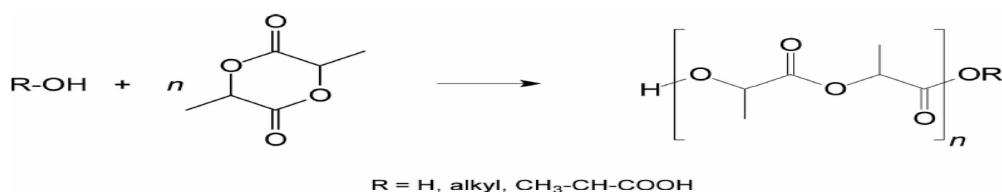
Στον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (Εικόνα 1.9), το γαλακτικό οξύ πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη ενώ εφαρμόζεται πίεση. Η γενική εφαρμογή της διεργασίας του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου για τα πολυλακτίδια περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά βήματα:

- πολυσυμπύκνωση,
- επεξεργασία λακτιδίων και
- πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.

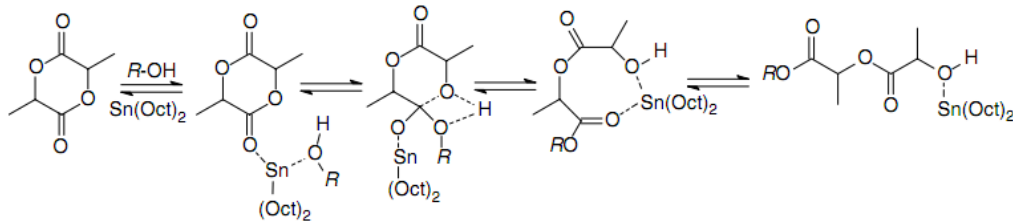
Και οι τρεις χημικές διεργασίες είναι γνωστές για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Η ομάδα του Carothers έκανε τις πρώτες παρατηρήσεις για τον αντίστροφο σχηματισμό του δακτυλιο-διαμορφωμένου διμερούς των α-υδροξυοξέων. Η αυθόρμητη ικανότητα του γαλακτικού οξέος προς συμπύκνωση είχε ανακαλυφθεί ακόμα νωρίτερα. Τα αποτελέσματα αυτών των πρωτοποριακών εργασιών

χρησιμοποιήθηκαν για περαιτέρω εργασίες καθώς και για την διαμόρφωση και βελτιστοποίηση τους, τεχνικά και οικονομικά. Οι τρεις διαφορετικές διεργασίες αντιμετωπίζουν διάφορα κρίσιμα στάδια. Κάποια από τα κρίσιμα στάδια αντιμετωπίζονται με φυσικές διεργασίες σε όλα τα βήματα της επεξεργασίας του γαλακτικού οξέος καθώς αποτελούν κάποια φυσικοχημική ιδιότητα του, ενώ κάποια άλλα κρίσιμα στάδια αποτελούν ίδιον των συνθηκών των διεργασιών. Οι παράμετροι “ζωτικής σημασίας” περιγράφονται παρακάτω μαζί με μια περίληψη των επιζήμιων φαινομένων που μπορούν να λάβουν χώρα στις αντιδράσεις πολυ(γαλακτικού οξέος):

- Μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα: Η μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα έχει τις απαρχές της στην οπτική διαύγεια του γαλακτικού οξέος και μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε από τα στάδια της διεργασίας. Μια αυξημένη ποσότητα της αντίθετης χειρόμορφης δομής της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας έχει επιζήμιο αποτέλεσμα στην κρυσταλικότητα επηρεάζοντας και άλλες ιδιότητες των τελικών προϊόντων.
- Καθαρότητα λακτιδίων: Τα λακτίδια είναι δυνατό να περιέχουν ακαθαρσίες, όπως οξέα ή ολιγομερή που δημιουργήθηκαν κατά τα στάδια του αποπολυμερισμού ή του καθαρισμού. Η παρουσία των ακαθαρσιών στα λακτίδια καθώς και η περιεκτικότητα του μίγματος σε αυτές είναι δυνατό να επηρεάσουν είτε τον βαθμό πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος ή και τα δύο.
- Υπολειμματική ποσότητα μονομερούς και προσθέτων: Η παρουσία λακτιδίου στο υπόλειμμα και η περιεκτικότητα σε αυτό θα έχει επιβλαβή αποτελέσματα στο πολυμερές και στην απόδοσή του κατά την διάρκεια της επεξεργασίας και είναι πιθανό να προκαλέσει αλλαγές στις επιθυμητές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Λόγω της δυσκολίας της εξ' ολοκλήρου απομάκρυνσης του ύδατος από το υψηλού ιξώδους αντιδρόν μίγμα, λαμβάνονται πολυμερικές αλυσίδες χαμηλού μοριακού βάρους. Για την παραγωγή πολυμερούς υψηλότερων μοριακών βαρών μπορεί να μετατεθεί στο σημείο ισορροπίας μεταξύ γαλακτικού οξέος, ύδατος και πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιώντας ή έναν οργανικό διαλύτη, ή ένα πρόσθετο διακλάδωσης. Ωστόσο η χρήση προσθέτων (Εικόνα 1.10) συνοδεύεται από πιθανά προβλήματα όπως την ανάγκη ελαχιστοποίησης των υπολειμμάτων των προσθέτων στο τελικό προϊόν, η μόλυνση του πολυμερούς επηρεάζοντας τελικά τις ιδιότητες του παρασκευασθέντος πολυμερούς[2,16].



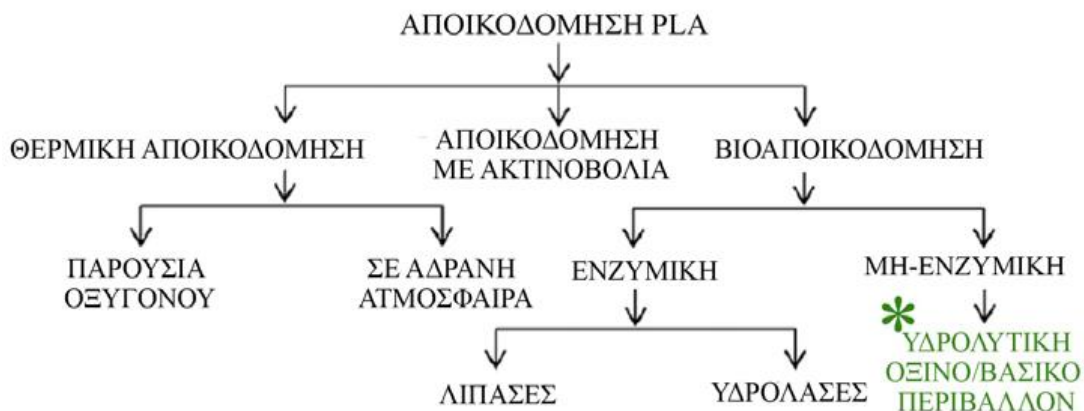
Εικόνα1.9: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτιδίου προς παρασκευή πολυ(γαλακτικού οξέος)



Εικόνα 1.10: Πολυμερισμός λακτιδίου με προσθήκη καταλύτη, όπου ανοίγει ο δακτύλιος και γίνεται συνεχής προσθήκη στο άκρο της αλυσίδας

1.4 Αποικοδόμηση Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Η αποικοδομησιμότητα του πολυ(γαλακτικού οξέος) διακρίνεται σε τρία επιμέρους φαινόμενα, την θερμική αποικοδόμηση, την προκαλούμενη από έκθεση σε ακτινοβολία αποικοδόμηση και τη βιοαποικοδόμηση



Εικόνα 1.11: Φαινόμενα αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.4.1 Θερμική αποικοδόμηση PLA

Ως αποδόμηση πολυμερών ορίζεται ο αριθμός των σχάσεων των αλυσίδων που πραγματοποιούνται σε ορισμένο χρονικό διάστημα:

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + K_D t$$

Εξίσωση 1.3

όπου DP_0 και DP η αρχική και τελική τιμή του μέσου βαθμού πολυμερισμού, αντίστοιχα, k_D η σταθερά του ρυθμού αποδόμησης και t ο χρόνος. Η παραπάνω

εξίσωση ισχύει για πολυμερή συμπύκνωσης με μικρό αριθμό δεσμών που έχουν υποστεί σχάση, δηλαδή όταν $kdt \ll 1$.

Ο βαθμός αποπολυμερισμού μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω της απεικόνισης του μέσου μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου αποδόμησης. Καθώς το ιξώδες ενός πολυμερικού διαλύματος ή τήγματος συνδέεται με το μέσο μοριακό βάρος.

Ο βαθμός πολυμερισμού μπορεί να συσχετιστεί με τη μεταβολή του ιξώδους μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\frac{1}{(n_{0,t})^\alpha} = \frac{1}{(n_0)^\alpha} + K_D t$$

Εξίσωση 1.4

όπου ο εκθετικός παράγοντας α εξαρτάται από το μοριακό βάρος και το ιξώδες τήγματος και παίρνει τιμή ίση με 0,294 για μοριακό βάρος πάνω από την κρίσιμη τιμή. Η εξίσωση αυτή ισχύει για πολυμερικά τήγματα που αποδομούνται λόγω τυχαίας σχάσης της κύριας αλυσίδας.

Οι αντιδράσεις αποδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) πραγματοποιούνται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των εστερικών δεσμών στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Στις αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνονται η θερμοϋδρόλυση, ο αποπολυμερισμός, ο κυκλικός ολιγομερισμός και η ενδομοριακή ή διαμοριακή μετεστεροποίηση. Χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις που συνδέονται με το πολυμερές, καθώς και οι ακραίες ομάδες –OH της κύριας αλυσίδας, φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μείωση του μοριακού βάρους σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η ύπαρξη στο τελικό προϊόν καταλυτών πολυμερισμού σε μεγάλη συγκέντρωση, καταλύει τις αντιδράσεις αποδόμησης. H₂O, μονομερή, ολιγομερή και καταλύτες πολυμερισμού αποτελούν τα συνηθέστερα προϊόντα αποδόμησης. Η απομάκρυνση μη πολυμερικών ενώσεων και η αδρανοποίηση των ακραίων ομάδων –OH συντελούν στη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του πολυ(γαλακτικού οξέος). Η θερμική αποδόμηση πραγματοποιείται μέσω τυχαίας σχάσης της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς.

Το υπεροξείδιο του βενζολίου βρέθηκε να σταθεροποιεί το πολυμερές ενάντια στη θερμική αποδόμηση, απενεργοποιώντας τα υπολείμματα καταλύτη, ενώ παρατηρήθηκε μείωση του σημείου τήξεως του σταθεροποιημένου πολυμερούς με αύξηση της συγκέντρωσης στο παραπάνω υπεροξείδιο. Η παρουσία οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του PLLA με τη χρήση υπεροξειδίων. Παρ'όλα αυτά, διαπιστώθηκε χαμηλότερη τιμή σταθεράς ρυθμού αποδόμησης για το τροποποιημένο με δι-*t*-βουτυλοϋπεροξείδιο PLLA, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, γεγονός που αποδόθηκε στην ύπαρξη οξυγόνου, παρά τη χρησιμοποίηση αζώτου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Η καθαρότητα του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά την αποδόμηση τήγματος PLLA. Σε περίπτωση διάλυσης του πολυμερούς σε χλωροφόρμιο και επακόλουθης καθίζησης με τη χρήση μη διαλυτών, όπως μεθανόλης και η-εξανίου, παρατηρείται καθυστέρηση της διεργασίας αποδόμησης, λόγω απομάκρυνσης τόσο των υπολειμμάτων καταλύτη, όσο και των ανεπιθύμητων προσμίξεων χαμηλού μοριακού βάρους. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και με εκχύλιση με τη χρήση οξέος του διαλυμένου PLLA. Η προσθήκη, επίσης, τρι-βουτυλοϋπεροξειδίου του βενζολίου στο πολυμερές μειώνει δραστικά το ιξώδες τήγματος. Παρ'όλα αυτά, η προσθήκη της ίδιας ποσότητας υπεροξειδίων στο εξευγενισμένο PLLA μειώνει σε μικρότερο βαθμό το ιξώδες τήγματος, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει ότι η αναστολή της δράσης του καταλύτη αποτελεί την κύρια δράση των υπεροξειδίων στο τήγμα του πολυμερούς [10].

1.4.2 Αποικοδόμηση με ακτινοβολία

Το μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) μειώνεται ταχύτατα με αύξηση του ποσοστού της λαμβανόμενης ακτινοβολίας. Παρ'όλα αυτά, η κατανομή του μοριακού βάρους ενός συμπολυμερούς που έχει δεχθεί την επίδραση της ακτινοβολίας δε μεταβάλλεται σημαντικά όταν η λαμβανόμενη δόση ξεπερνά τα 250 kGy, πιθανότατα λόγω τυχαίας κατανομής των μονομερών μέσα στο συμπολυμερές. Σε υψηλότερες δόσεις ακτινοβολίας, παρατηρείται δραστική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και επακόλουθη ευθραυστότητα του υλικού. Οι αντιδράσεις που προκαλούνται από τη δεχόμενη ακτινοβολία πραγματοποιούνται κυρίως στην άμορφη φάση του πολυμερούς. Κατ'αυτό τον τρόπο, το ποσοστό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς αποτελεί μία σημαντική παράμετρο καθορισμού του τρόπου αποδόμησης του. Σε χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας, η σχάση των αλυσίδων πραγματοποιείται στις άμορφες περιοχές του υλικού, διεργασία η οποία συνεχίζεται στις κρυσταλλικές περιοχές στην περίπτωση υψηλότερων δόσεων. PLLA δείγματα, τα οποία είχαν δεχθεί ακτινοβολία σε δόσεις από 30-100 kGy, παρουσίασαν μείωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, λόγω δημιουργίας οξειδωτικών συνθηκών, που οδήγησαν σε σχάση των αλυσίδων τους στην άμορφη περιοχή[10].

Τέλος, οι Gupta et al. [17], μελετώντας την επίδραση των ακτίνων γ σε πολυ(γαλακτικό οξύ), το οποίο είχε παραχθεί μέσω πολυμερισμού διαλύματος του γαλακτικού οξέος, διαπίστωσαν τη μείωση τόσο του αριθμού των σχάσεων των αλυσίδων, όσο και του αριθμού των δημιουργούμενων σταυροδεσμών, λόγω της παρουσίας του αέρα. Επιπλέον, παρατήρησαν μείωση του σημείου τήξεως με την αύξηση του λαμβανόμενου ποσοστού ακτίνων γ.

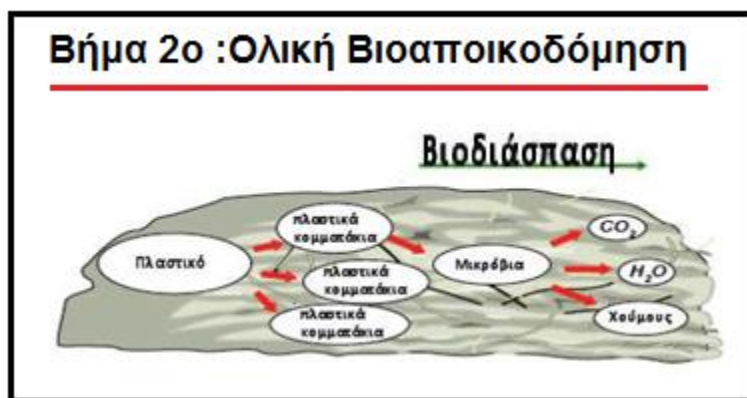
1.4.3 Βιοαποικοδόμηση PLA

Ο μηχανισμός της βιοαποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) η οποία λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον, περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το οποίο ονομάζεται πρωταρχική αποικοδόμηση (διάσπαση-κατακερματισμός), γίνεται το σπάσιμο των αλυσίδων του πολυμερούς προς μικρότερου μοριακού βάρους τμήματα κυρίως μέσω υδρόλυσης (Εικόνα 1.12). Αν και το PLA είναι αδιάλυτο στο ύδωρ, όταν υπόκειται σε αποικοδόμηση, το ύδωρ διεισδύει στη μάζα του πολυμερούς και λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των εστερικών ομάδων της άμορφης φάσης του πολυμερούς. Ακόμη κατά την υδρόλυση αυξάνεται ο αριθμός των αλυσίδων με καρβοξυλική ομάδα στο άκρο τους, οι οποίες αυτοκαταλύουν την εστερική υδρόλυση. Αυτό το πρώτο στάδιο είναι πολύ σημαντικό επειδή τα μακρομόρια δεν μπορούν αλλιώς να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροβίων ή βακτηρίων διαπερνώντας την εξωτερική τους μεμβράνη.



Εικόνα 1.12: Πρωταρχική αποικοδόμηση

Στο δεύτερο στάδιο το οποίο είναι πολύ αργό και ονομάζεται ολική βιοαποικοδόμηση (βιοδιάσπαση), τα μικρού πλέον μοριακού βάρους τμήματα του πολυμερούς, τα οποία έχουν εισχωρήσει στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροβίων, μπορούν πλέον με βιολογικές διαδικασίες να μετατραπούν σε βιομάζα, ανόργανη ύλη, ύδωρ, και διοξείδιο του άνθρακα ή μεθάνιο (Εικόνα 1.13). Το κυριότερο ένζυμο που αποικοδομεί το PLA είναι η πρωτάση K. Με λίγα λόγια το πολυμερές χρησιμοποιείται ως πηγή τροφής για τους μικροοργανισμούς και κάτω από αερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε βιομάζα, ύδωρ και διοξείδιο του άνθρακα ενώ κάτω από αναερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε βιομάζα, ύδωρ, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο.



Εικόνα 1.13: Ολική Βιοαποικοδόμηση

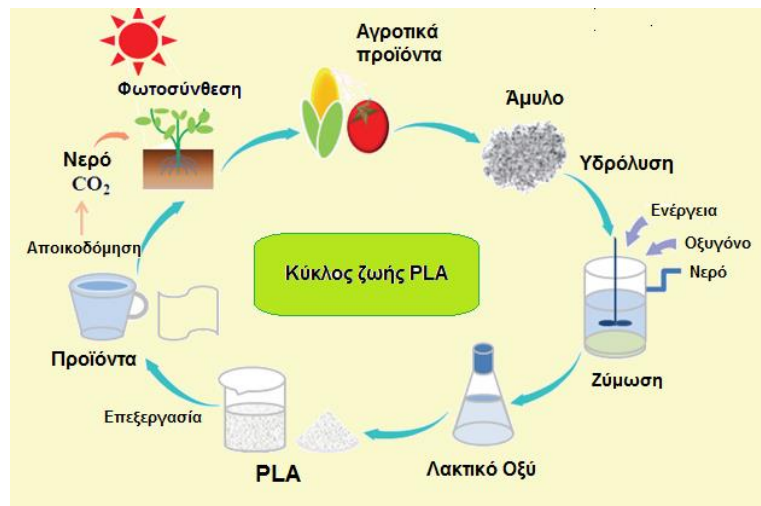
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση του PLA είναι πάρα πολλοί και έχουν σχέση με το υλικό και με το μέσο αποικοδόμησης. Όσον αφορά το υλικό, παράγοντες όπως βαθμός διόγκωσης του πολυμερούς, μοριακό βάρος, στερεοχημεία και διαμόρφωση, κατανομή μοριακού βάρους, ακαθαρσίες, δομή και πάχος του υλικού, ακαμψία, υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα του τυχόν δεύτερου συστατικού στην περίπτωση συμπολυμερών και κρυσταλλικότητα επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση του PLA με πιο σημαντικό παράγοντα την κρυσταλλικότητα διότι η αποικοδόμηση ξεκινά από τις άμορφες περιοχές. Όσον αφορά το μέσο αποικοδόμησης παράγοντες όπως pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, ρυθμιστικό διάλυμα και συγκέντρωση μικροοργανισμών είναι ικανοί να αλλάξουν τον ρυθμό βιοαποικοδόμησης του πολύ(γαλακτικού οξέος).

Γενικά το PLA διασπάται τόσο στο περιβάλλον όσο και στον οργανισμό (*in vivo*). Στο περιβάλλον διασπάται, όπως έχουμε αναφέρει, αρχικά μέσω υδρόλυσης των εστερικών δεσμών και στη συνέχεια παρουσία μικροοργανισμών με κομποστοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από τους 60 °C σε χρονικό διάστημα 60-180 ημερών σε διοξείδιο του άνθρακα και ύδωρ. Οι μικροοργανισμοί σε υδάτινο περιβάλλον μπορούν να το διασπάσουν σε ύδωρ και διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε έξι μήνες έως πέντε χρόνια μετά τη χρήση του, ανάλογα την εφαρμογή. Στο σώμα υδρολύεται αργά εξαιτίας της υδρόφοβης συμπεριφοράς του [19].

1.4.4 Κύκλος ζωής PLA

Ο κύκλος ζωής του PLA περιγράφεται σχηματικά παρακάτω και αναδεικνύει την περιβαλλοντική αειφορία που προσφέρουν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή με φυτική προέλευση (Εικόνα 1.14). Από το διοξείδιο του άνθρακα, το ύδωρ και μέσω φωτοσύνθεσης αναπτύσσονται τα φυτά όπως το καλαμπόκι από το οποίο προέρχεται το άμυλο με άλεση. Από το άμυλο με ενζυμική υδρόλυση προκύπτει η δεξτρόζη (γλυκόζη) η οποία υφίσταται ζύμωση με την βοήθεια μικροοργανισμών

για να δώσει το γαλακτικό οξύ. Από το γαλακτικό οξύ με πολυμερισμό συμπύκνωσης σχηματίζονται oligομερή και κατόπιν τα oligομερή με καταλυτική θέρμανση αποπολυμερίζονται προς λακτίδιο. Το λακτίδιο αφού καθαριστεί πολυμερίζεται καταλυτικά σύμφωνα με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP) προς πολυ(γαλακτικό οξύ) υψηλού μοριακού βάρους. Το σχηματιζόμενο πολυμερές υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία προς την δημιουργία των κατάλληλων προϊόντων. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, ύδωρ και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία και ανάπτυξη νέων φυτών τα οποία γίνονται πρώτη ύλη για την παραγωγή των νέων προϊόντων και ο κύκλος ζωής του πολυ(γαλακτικού οξέος) συνεχίζεται. Το πλεονέκτημα μιας τέτοιας διαδικασίας είναι το γεγονός ότι υπάρχει ισορροπία στην ποσότητα CO₂ που δεσμεύεται και που αποβάλλεται κατά την παραγωγή και διάσπασή του αντίστοιχα. Έτσι το περιβάλλον δεν επιβαρύνεται σημαντικά με CO₂ [18].



Εικόνα 1.14: Κύκλος ζωής πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.5 Εφαρμογές Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Όταν έκαναν την πρώτη τους εμφάνιση τα βιοπολυμερή, οι εφαρμογές τους παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική αυτής των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς. Γενικά, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά. Το πεδίο εφαρμογών στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο πολυμερές ορίζεται από τις ιδιότητές του,

από τις οποίες προκύπτουν κάποιοι περιορισμοί, για παράδειγμα ως προς την κρυσταλλικότητα, την ψαθυρότητα, τη θερμική αστάθεια και την υδροφοβικότητα. Για το PLA, πιο συγκεκριμένα, κάποια μειονεκτήματα, όπως το υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ο χαμηλός ρυθμός κρυστάλλωσης και οι χαμηλές μηχανικές αντοχές, περιορίζουν τις εφαρμογές του [3,20,32].

Οι κύριοι τομείς που χρησιμοποιούν βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι οι εξής:

- Ιατρική
- Συσκευασία
- Αγροτικά προϊόντα.
- Υφάσματα και ίνες
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Ηλεκτρονική

Ακολουθεί πιο αναλυτική προσέγγιση των προαναφερθέντων πεδίων εφαρμογών των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και πιο συγκεκριμένα του πολυ(γαλακτικού οξέος).

1.5.1 Ιατρική

Οι πιο γνωστές εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική είναι για μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, για αποκατάσταση ιστών, στην ορθοπεδική κ.α.. Δύο είναι τα κύρια πλεονεκτήματα της εφαρμογής βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική. Πρώτον, το υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του- ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης- ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Δεύτερον, δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό. Σε ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές το πολυ(γαλακτικό οξύ) και τα συμπολυμερή πολυ(γαλακτικού) οξέος έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παραγωγή φιλμ, συνδέσμων, τεχνητών τμημάτων (κάτω γνάθου, μακρών οστών, οστεογένεσης, αναγέννησης νέρων, τένοντα Αχιλλείου πτέρνας) και εμφυτευμάτων που μπορούν να απορροφώνται από τον οργανισμό (ράμματα, συσκευές βραδείας από δέσμευσης φαρμάκων).

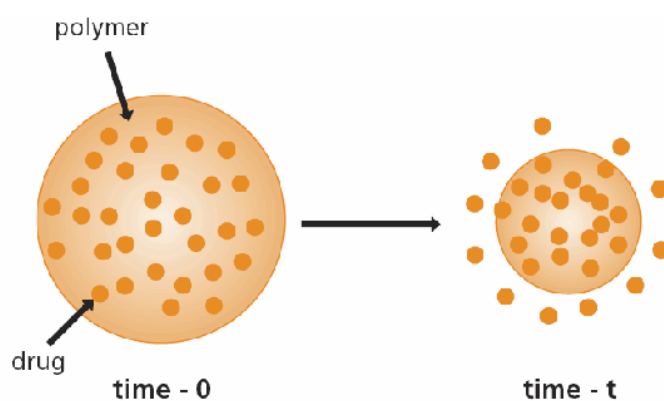
I. Μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό

Η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό είναι άμεσο αποτέλεσμα της ικανότητας βιοαποικοδόμησης των φυσικών ή συνθετικών πολυμερών, τα οποία έχοντας τη μορφή μεμβράνης έχουν την ικανότητα να ελευθερώνουν τη φαρμακευτική ουσία σταδιακά και με σταθερή δόση στον οργανισμό. Η θεραπεία έτσι γίνεται απόλυτα ελεγχόμενη και στοχευμένη, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που η

φαρμακευτική ουσία είναι πολύ ισχυρή και θα μπορούσε να καταστρέψει υγιείς ιστούς με τους οποίους θα ερχόταν σε επαφή, ή όταν είναι πολύ μικρή η δόση που λόγω φαινομένων διάχυσης δεν θα έφτανε στο επιθυμητό σημείο.

Το ιδανικό σύστημα μεταφοράς φαρμάκου πρέπει να είναι βιοσυμβατό, με μηχανική αντοχή, άνετο ως προς τον ασθενή, ασφαλές, εύκολο στο να τοποθετηθεί, να παραχθεί και να αποστειρωθεί. Τα σύγχρονα συστήματα ελέγχου μεταφοράς φαρμάκου είναι σε θέση να ανταποκριθούν σε αλλαγές του βιολογικού περιβάλλοντος και να προσαρμόσουν τη λειτουργία τους ανάλογα με τις απαιτήσεις της θεραπείας και του ασθενή.

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και η εφαρμογή τους στη μεταφορά φαρμάκου είναι πλέον γεγονός, με κύριους εκπροσώπους στις εφαρμογές αυτές τα πολυμερή πολυ(γαλακτικό οξύ), PGA και PLGA, τα οποία βιοαποικοδομούνται ομοιόμορφα στον οργανισμό. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με μορφή νανο-σφαιριδίων, που εισχωρούν με ενέσιμο τρόπο[21,22].



Εικόνα 1.15: Μεταφορά φαρμάκου από πολυμερές

II. Μηχανική αποκατάσταση ιστών

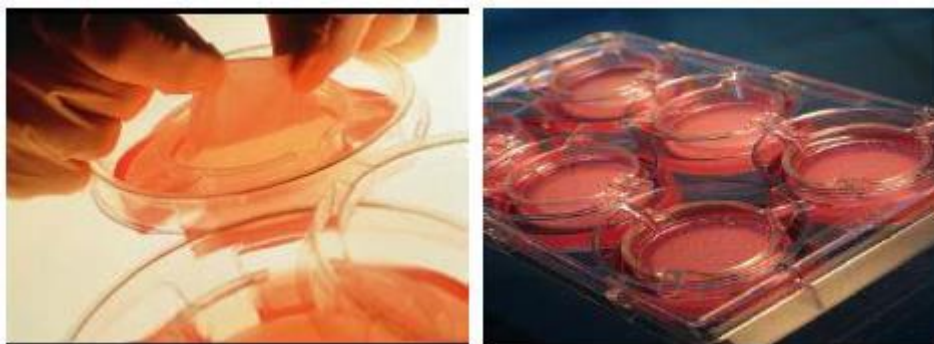
Η μηχανική αποκατάσταση ιστών ορίζεται ως η χρήση φυσικών ή συνθετικών υλικών παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού έτσι ώστε να δημιουργηθεί βιολογικό υπόστρωμα που θα λειτουργήσει ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού. Το ιστικό ικρίωμα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστηρίζει τον αποκατεστημένο ιστό είτε προστατεύοντας τα κύτταρα είτε βοηθώντας τα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Η μηχανική αποκατάσταση ιστών εφαρμόζεται για παράδειγμα στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος (Εικόνα 1.16).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό θα πρέπει:

- να είναι βιοσυμβατά
- να έχουν παρόμοια μηχανική συμπεριφορά με τον ιστό που θα αντικαταστήσουν
- να είναι αρκετά πορώδη
- να μπορούν να στηρίξουν την ανάπτυξη των κυττάρων
- να προσφέρουν ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και ιστού
- να μπορούν να διασπαστούν χωρίς να αφήνουν τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό.

Τα πρώτα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό ήταν οι πρωτεΐνες (π.χ. το κολλαγόνο), ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν αποικοδομήσιμα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) και συμπολυμερή τους.

Το μειονέκτημα των πολυεστέρων για την εφαρμογή αυτή είναι η παραγωγή όξινων προϊόντων κατά την αποδόμηση τους, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική πτώση του pH και σε φλεγμονώδεις αντιδράσεις [23,24,25].



Εικόνα 1.16: Αποκατάσταση δέρματος από αποικοδομήσιμο πολυμερές

III. Ορθοπεδική

Ιστορικά, τα μέταλλα αποτελούν τα καταλληλότερα υλικά για ορθοπεδικές εφαρμογές αποκατάστασης οστών μετά από κάταγμα. Παρόλα τα θετικά αποτελέσματα που έχει η χρήση τους, παρουσιάζουν και ορισμένα σημαντικά προβλήματα. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι μεταφέρουν το φορτίο από τα οστά στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα τα οστά να γίνονται αδύναμα και να ατροφούν. Επιπλέον, τα μεταλλικά εμφυτεύματα συχνά προκαλούν συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς, περιορίζουν την ανάπτυξη του οστού, το οποίο τελικά γίνεται πορώδες και εύθραυστο, προκαλούν πόνο, οξείδωση και άλλα παρόμοια προβλήματα. Επίσης, αν και τα υλικά αυτά ήταν βιοσυμβατά, εξαιτίας του γεγονότος ότι ήταν ανόργανα, δεν είχαν τη δυνατότητα να προσαρμόζονται σε αλλαγές φυσιολογίας ή να αφομοιώνονται με το χρόνο.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δίνουν λύση στα προβλήματα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά εμφυτεύματα. Το κύριο πλεονέκτημα της εφαρμογής τους στον τομέα αυτό είναι ότι παρουσιάζουν κατάλληλη αντοχή και διασπώνται μετά το τέλος της λειτουργίας τους χωρίς να προκαλούν προβλήματα στον οργανισμό, ενώ το βάρος σταδιακά θα έχει μεταφερθεί εξ ολοκλήρου στο θεραπευμένο οστό χωρίς να χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για την αφαίρεσή τους. Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), και τα συμπολυμερή τους, όπως το PLGA, χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές εφαρμογές για το σχεδιασμό και την παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία. Αυτά τα πολυμερή διαθέτουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για την ορθοπεδική, δηλαδή μέτρο Young που φτάνει τα 7 GPa, πάντα σε εξάρτηση από το πολυμερές και την κρυσταλλικότητά του. Μετά το πέρας του σκοπού τους, τα εμφυτεύματα διασπώνται σταδιακά και απορροφώνται από τον οργανισμό [15,25,26].



Εικόνα 1.17: Βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα από PLA στην ορθοπεδική

IV. Ράμματα

Τα πρώτα ράμματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οργανικά, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, συνθετικά και μεταλλικά. Διακρίνονται σε απορροφήσιμα και μη-απορροφήσιμα. Το «catgut» θεωρείται το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ράμμα στη χειρουργική. Κατασκευάζεται από έντερα ζώων και έχει ως χαρακτηριστικό την υψηλή αντοχή και σκληρότητα.

Η αρχική εφαρμογή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στον τομέα της ιατρικής πριν περίπου 50 χρόνια που εμφανίστηκαν στην αγορά, ήταν ως βιοαφομοιώσιμα ράμματα. Στη συγκεκριμένη αγορά των βιοαποικοδομήσιμων υλικών, τα βιοδιασπώμενα ράμματα κατέχουν τη μερίδα του λέοντος από το 1995. Πρόκειται επομένως για μια ήδη «ώριμη» αγορά. Το πλεονέκτημά τους είναι ότι μετά την εφαρμογή τους, αφομοιώνονται από τον οργανισμό χωρίς να απαιτείται επιπλέον διαδικασία για την αφαίρεσή τους, ενώ είναι απόλυτα συμβατά με τον οργανισμό. Διακρίνουμε δύο κατηγορίες ραμμάτων:

- Πεπλεγμένα (Braided)
- Μονοϊνικά (Monofilament)

Τα πεπλεγμένα ράμματα είναι περισσότερο εύκαμπτα ενώ τα μονοϊνικά είναι περισσότερο σκληρά (Albertsson 2003). Η επιλογή του κατάλληλου τύπου ράμματος βασίζεται σε κριτήρια όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η πιθανότητα μόλυνσης, η ευκολία στη χρήση και η αντοχή. Τα πρώτα και πιο γνωστά εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα είναι τα Dexon από PGA, που κυκλοφόρησαν στην αγορά το 1962 ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ράμματα και από PLA [19].

1.5.2 Συσκευασία

Από τα δισεκατομμύρια τόνων συνθετικών πλαστικών που παράγονται ετησίως, το 33% της κατανάλωσης είναι για υλικά συσκευασίας, τα περισσότερα εκ των οποίων καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής, ή απορρίπτονται τυχαία στο περιβάλλον, ακόμα και στους ωκεανούς. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την παραγωγή υλικών συσκευασίας είναι το PET, το PVC, το PE, το PP, το PS και το PA. Αυτά τα υλικά παρότι είναι ευρέως διαθέσιμα σε σχετικά χαμηλό κόστος και έχουν επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες, δεν είναι πλήρως ανακυκλώσιμα ή/και βιοαποικοδομήσιμα. Επιπροσθέτως, παρασκευάζονται μέσω μεθόδων όχι τόσο φιλικών προς το περιβάλλον. Έτσι τα υλικά συσκευασίας που προέρχονται από το πετρέλαιο εμφανίζουν διπλό κόστος και κατά την παραγωγή και κατά την διάθεση μετά τη χρήση τους. Η πολλά υποσχόμενη λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά που όπως δεσπόζουν και θα κατακλύσουν και στο μέλλον την αγορά σε εφαρμογές που αφορούν τη συσκευασία.

Χαρακτηριστικά όπως η ανανεωσιμότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η διαφάνεια, η ευκολία στην επεξεργασία και οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες, καθιστούν το πολυ(γαλακτικό οξύ) ικανό να κερδίσει μια θέση στην αγορά σε πλήθος εφαρμογών, ιδιαίτερα στη συσκευασία. Το υψηλό κόστος του όμως έχει περιορίσει τη χρήση αυτού του βιοπολυμερούς σε περισσότερες εφαρμογές που εξυπηρετούνται από τις επιθυμητές του ιδιότητες.

Οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών σε συσκευασίες τροφίμων περιλαμβάνουν τα μαχαιροπήρουνα μίας χρήσης, τα ποτήρια, τα σκεύη για τη σαλάτα, τα πιάτα και γενικά τα δοχεία που χρησιμοποιούνται στη διανομή τροφίμων σε εταιρείες *delicatessen* και *fast food* (Εικόνα 2.16). Κατά τη διάρκεια ζωής τους, τα υλικά αυτά θα έρθουν σε επαφή με υδατικά περιβάλλοντα, θα περιέχουν όξινα και λιπαρά τρόφιμα, θα διατηρηθούν σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής του δωματίου, ή θα ζεσταθούν και μετά θα αφεθούν να παγώσουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για τους ανωτέρω λόγους, όταν θα γίνεται στο στάδιο της παρασκευής τους η προσαρμογή των ιδιοτήτων των βιοπλαστικών, θα πρέπει να

δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία και τη διατήρηση του περιεχομένου φαγητού. Ενδιαφέρει, λοιπόν, η διατήρηση των ιδιοτήτων -μηχανικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων φράγματος- καθ' όλη τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης της συσκευασίας με το φαγητό, όπως επίσης και η συμβατότητα του υλικού συσκευασίας με το περιεχόμενό του, καθώς αποτελεί μια πιθανή αιτία υποβάθμισης της ποιότητας του φαγητού.

Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο μπουκάλι από πολύ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση ύδατος έχει την ονομασία BIOTA Spring water (Εικόνα 2.17). Το μπουκάλι είναι κατασκευασμένο από PLA της εταιρίας Nature Works LLC. Το BIOTA έχει εγκριθεί από τον BPI (Biodegradable Products Institute) και διασπάται με κομποστοποίηση, σε κατάλληλες συνθήκες μέσα σε 12 εβδομάδες [27,28].



Εικόνα 1.18: Προϊόντα συσκευασίας από πολυ(γαλακτικό οξύ)

1.5.3 Αγροτικά προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη γεωργία, την καλλιέργεια και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Η προστασία των φυτών από τα καιρικά φαινόμενα, η ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων, η συγκράτηση της υγρασίας στο έδαφος, η μεταφορά ύδατος και η συσκευασία είναι κάποιες από τις εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βιοδιασπώμενα υλικά.

Τα υλικά θα πρέπει να συνδυάζουν ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η διαπερατότητα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και ύδωρ. Οι μεμβράνες από βιοδιασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται στον τομέα της γεωργίας με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες από LDPE μέχρι

σήμερα, για παράδειγμα στα θερμοκήπια. Τοποθετούνται με τη βοήθεια γεωργικών μηχανημάτων πριν ή κατά τη διάρκεια της σποράς, ενώ μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα και διασπώνται. Ο κύριος στόχος των μεμβρανών αυτών είναι να εμποδίσουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φυτών στην καλλιεργημένη γη, να βοηθήσουν στην ανάπτυξη του φυτού και συγχρόνως να συγκρατούν το έδαφος. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η χρήση λιπασμάτων ή άλλων τοξικών φυτοφαρμάκων, ενώ συγχρόνως δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απόβλητα, αντίθετα ωφελούν κάνοντας το έδαφος περισσότερο εύφορο μετά τη διάσπασή τους.

Κατάλληλα υλικά που βρίσκουν εφαρμογή αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο, όπως το Ecoflex, το πολυ (γαλακτικό οξύ), το PCL, και η PVOH. Το Ecoflex είναι ένας αλειφατικός, αρωματικός συμπολυεστέρας που έχει ως βάση τα μονομερή: 1,4 βουτανοδιόλη, αδιπικό οξύ και τερεφθαλικό οξύ [29].



Εικόνα 1.19: Χρήση PLA για την προστασία φυτών και ελέγχου του εδάφους

1.5.4 Υφάσματα και ίνες

Οι ίνες από βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν αρχίσει να γίνονται εμπορικά διαθέσιμες τα τελευταία χρόνια σε περιοχές όπως η υφαντουργία, η ταπητουργία και τα υφάσματα ρουχισμού. Από PLA κατασκευάζονται ίνες όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA. Η ίνα INGEO, η οικολογική ίνα της εταιρίας Nature Works που κατασκευάζεται από καλαμπόκι κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στο χώρο της υφαντουργίας. Ήδη χρησιμοποιείται σε υφάσματα επιπλώσεων και κουρτίνες, σε

ρουχισμό, ενώ τον τελευταίο καιρό φαίνεται να κατακτά και το χώρο της υψηλής ραπτικής, προσελκύοντας το ενδιαφέρον μεγάλων εταιριών όπως της Diesel και άλλων γνωστών σχεδιαστών (Εικόνα 2.19). Φτιαγμένη από τον βιοδιασπώμενο πολυεστέρα PLA, η ίνα INGEO έχει ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με πολυεστέρα, παρουσιάζει όμως περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές αλλά και σε σχέση με πολλές φυσικές ίνες. Έχει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς τις διαστάσεις, μεγαλύτερη αντοχή, προστατεύει περισσότερο από τις υπεριώδεις ακτίνες σε σχέση με άλλες συνθετικές ίνες, αφήνει το δέρμα να «αναπνέει» και, ιδιαίτερα αν αναμειχθεί με βαμβάκι ή μαλλί, είναι εξαιρετικά απορροφητική στην υγρασία και στον ιδρώτα. Το μόνο της μειονέκτημα είναι ότι δεν απορροφά καλά τις βαφές, περιορίζοντας την ευελιξία των κατασκευαστών στα χρώματα και τη σταθερότητά τους.

Γενικά οι χρήσεις των ινών PLA περιλαμβάνουν τα βιομηχανικά υφάσματα, τις πετσέτες και τα μαντηλάκια καθαρισμού, τον οικιακό εξοπλισμό, τα είδη ένδυσης και προσωπικής υγιεινής. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται πολλοί διαφορετικοί τύποι υφασμάτων σε εφαρμογές όπως τα στέγαστρα και οι τέντες, τα καλύμματα εδάφους, τα υφάσματα καθισμάτων αυτοκινήτου και οι μουσαμάδες. Πετσέτες και μαντήλια από 100% PLA ή μίγματα PLA με βαμβάκι έχουν πιο φυσική αίσθηση, καλύτερη απορροφητικότητα και στεγνώνουν ταχύτερα σε σύγκριση με 100% βαμβακερά προϊόντα. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα όπως οι παιδικές πάνες και τα μαντήλια καθαρισμού σώματος, δαπέδου και επίπλων. Τυπικές εφαρμογές του PLA στην επίπλωση εσωτερικών χώρων αποτελούν τα πλακάκια και τα χαλιά, οι ταπετσαρίες, οι κουρτίνες και οι περσίδες. Επίσης, χρησιμοποιείται σαν πληρωτικό υλικό σε μαξιλάρια, παπλώματα και κουβέρτες. Στον τομέα της ένδυσης οι ίνες PLA χρησιμοποιούνται σε μπλουζάκια, εσώρουχα, αθλητικά είδη, τζιν και μπουφάν [2,30].



Εικόνα 1.20: Ίνες πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.5.5 Αυτοκινητοβιομηχανία

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως στα εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου, με σκοπό να αντικαταστήσουν τμήματα που κατασκευάζονται από πετροχημικά πλαστικά. Τα βιο-πλαστικά είναι ελαφρύτερα, άρα και πιο επιθυμητά καθώς το βάρος στα μέσα μεταφοράς παίζει κυρίαρχο ρόλο, μιας και καθορίζει την κατανάλωση καυσίμου.

Συγχρόνως, τα περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλά από τη χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στη θέση των πετροχημικών στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τους, η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγή και χρήση τους και το γεγονός ότι μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους είναι σε θέση να βιοαποικοδομηθούν στο περιβάλλον χωρίς να αφήνουν τοξικά απόβλητα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των φυσικών ινών ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά, σε περιπτώσεις αντικατάστασης των συνθετικών ινών και κυρίως των υαλωνημάτων. Η χαμηλή τους πυκνότητα και το χαμηλό κόστος καθιστά τα σύνθετα με ίνες κατάλληλα για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας (εξαρτήματα αυτοκινήτων).

Η υποδεέστερη θερμική αντίσταση, αντοχή σε κρούση και αντοχή σε τάση του PLA, σε σχέση με το πολυπροπυλένιο, PP, που χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, προϋποθέτει κατάλληλη προεπεξεργασία ή ενσωμάτωση προσθέτων σε αυτό. Για παράδειγμα, βελτίωση της θερμικής αντοχής επιτυγχάνεται με μερική τροποποίηση των ακραίων ομάδων του PLA, ενώ βελτίωση της αντοχής σε καιρικές συνθήκες εξασφαλίζεται με την ενσωμάτωση προσθέτων για την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) έχει ήδη βρει εφαρμογή σε εξαρτήματα οχημάτων (πατάκια, υφάσματα και μαξιλάρια καθισμάτων, υφάσματα οροφής, επένδυση θυρών) [1].



Εικόνα 1.21: Εξαρτήματα αυτοκινήτου από πολυ(γαλακτικό οξύ)

1.5.6 Ηλεκτρονική

Για να βρεί εφαρμογή το PLA στην ηλεκτρονική κυρίως σαν περίβλημα ηλεκτρονικών συσκευών πρέπει αρχικά να βελτιωθούν κάποιες θερμικές και φυσικές ιδιότητες του όπως η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας του. Έτσι το PLA έχει χρησιμοποιηθεί, ενισχυμένο με ίνες κενάφ σαν περίβλημα κινητού, σαν μίγμα με άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή για την κατασκευή προσωπικού φορητού υπολογιστή, και για την κατασκευή εξαρτημάτων εκτυπωτών [31].



Εικόνα 1.22: Πρώτο tablet φτιαγμένο εξ ολοκλήρου από πολυ(γαλακτικό οξύ) της εταιρίας Corbion

1.6 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επιταχυνόμενης γήρανσης του πολυ(γαλακτικού οξέος) και η επίδραση εμπορικών σταθεροποιητών έναντι της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Η ανάγκη αυτή προκύπτει από την ευαισθησία του πολυμερούς ως προς την βιοαποικοδόμηση ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεγάλης διάρκειας ζωής.

Η έρευνα πάνω στην υδρόλυση του πολυ(γαλακτικού οξέος) τα προηγούμενα χρόνια ήταν αρκετά περιορισμένη και εστίαζε στην αποικοδόμηση με εμβάπτιση του πολυμερούς σε υδατικό διάλυμα συγκεκριμένου pH, εστιάζοντας περισσότερο σε εφαρμογές βιοιατρικής. Μόλις πρόσφατα υπήρξαν εργασίες που ασχολούνται με την υδρόλυση του πολυμερούς σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας και θερμοκρασίας. Στο σύνολο τους μόνο ένα μικρό ποσοστό έχει ασχοληθεί με τη σταθεροποίηση του PLA κατά την υδρόλυση με τη χρήση προσθέτων, αφήνοντας περιθώριο για περαιτέρω διερεύνηση. Έτσι λόγω του διαρκώς αυξανόμενου ενδιαφέροντος για το PLA αλλά και της περιορισμένης έρευνας που έχει πραγματοποιηθεί, η παρούσα εργασία καθίσταται ιδιαίτερα χρήσιμη.

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματική διαδικασία γήρανσης πολυ(γαλακτικού οξέος)

Αρχικά γίνεται αναλυτική περιγραφή των πρώτων υλών, της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν και τέλος περιγράφεται η εφαρμογή των μεθόδων χαρακτηρισμού που παρουσιάστηκαν εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο.

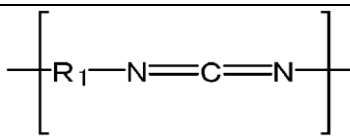
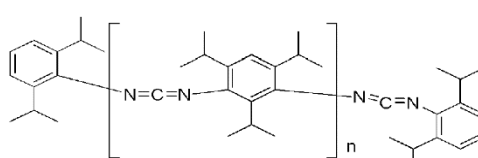
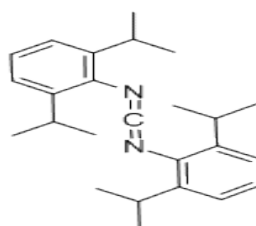
2.1 Πρώτες ύλες

Για την διεξαγωγή της μελέτης της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PLA το εργαστήριο προμηθεύτηκε δύο ποιότητες υλικού σε μορφή κόκκων(pellets): το Purapol L130 της εταιρίας Corbion, ένα ημικρυσταλλικό PLA με μέσο-ιξώδους μοριακό βάρος $\overline{M}_v = 178700 \text{ g mol}^{-1}$, $T_g = 70.5 \pm 1.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 179.8 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ και το Ingeo 6302D, ένα άμορφο πολυμερές με $\overline{M}_v = 149100 \text{ g mol}^{-1}$, $T_g = 62.7 \pm 0.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Το Purapol L130 παρουσιάζει υψηλή οπτική καθαρότητα, αφού περιέχει κυρίως L-ισομερές (min.99%), ενώ το Ingeo περιέχει αυξημένο επίπεδο ισομερούς D (10%) [54,55].

Ένας αριθμός προσθέτων δοκιμάστηκαν ως παράγοντες σταθεροποίησης έναντι της υδρόλυσης (Πίνακας 2.1): ένα αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο (Carbodilite HMV-15CA) που παρέχεται από την Nisshinbo Chemical Inc., ένα αρωματικό πολυκαρβοδιμίδιο (Stabaxol® P110) το οποίο προήλθε από την Rhein Chemie Rheinau GmbH και ένα αρωματικό καρβοδιμίδιο (σκόνη BioAdimide® 100), που αγοράστηκε από την Rhein Chemie Rheinau GmbH. Η ενσωμάτωση των προσθέτων και στις δύο ποιότητες PLA έγινε σε δικόχλιο εκβολέα (Leistritz 27 HP 52D) [56,57,58]

Άλλα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν χλωροφόρμιο CHCl_3 (99,5%) (Chem lab, Βέλγιο), υδροξείδιο τετραβουτυλαμμωνίου (TBAN) (1,0M) (Alfa Aesar, Germany) και βενζυλική αλκοόλη (BeOH) (Merck, Germany).

Πίνακας 2.1: πρόσθετα σταθεροποίησης έναντι της υδρόλυσης του πολυ(γαλακτικού οξέος)

Όνομασία προσθέτου	Τύπος προσθέτου
Carbodilite HMV-15CA	
Stabaxol P110	
BioAdimide 100 powder	

2.2 Πειραματική Διαδικασία

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

- Φούρνος κενού (ξήρανση)
- Φούρνος αέρα (επιταχυνόμενη γήρανση)
- Ξηραντήρες για την από θήκευση των δειγμάτων αλλά και την επίτευξη περιβάλλοντος συγκεκριμένου ποσοστού υγρασίας για το πείραμα υδρόλυσης
- Ζυγός ακριβείας 0,1mg
- Μεταλλικά στηρίγματα δειγμάτων
- Υδραυλική θερμοπρέσα μορφοποίησης
- Καλούπι μορφοποίησης

Αρχικά τα δείγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο κενού σε συνθήκες καθορισμένες από τους προμηθευτές (για το Purarol L130: 4 ώρες στους 100°C, και για το Ingeo 6302D 12 ώρες στους 40°C) [54,55] και εν συνεχεία δημιουργήθηκαν πλακίδια πάχους 1mm, για κάθε ποιότητα PLA και με κάθε διαφορετικό πρόσθετο, με την τεχνική της θερμής συμπίεσης σε υδραυλική πρέσα. Για το κάθε πλακίδιο ζυγίστηκε ποσότητα υλικού ίση με 30g και τοποθετήθηκε εντός καλουπιού μορφοποίησης, το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην ειδική θερμοπρέσα. Για το Purarol L130 η πρέσα

ρυθμίστηκε στους 200°C ενώ για το Ingeo 6302D στους 160°C. Το καλούπι παρέμεινε εντός της πρέσας για το χρονικό διαστήμα των 8 λεπτών, με σκοπό την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας σε όλο το υλικό και έπειτα, εφαρμόστηκε πίεση ίση με 200bar για ακόμη 8 λεπτά, με στόχο την κατάλληλη μορφοποίηση του υλικού. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, το καλούπι ψύχθηκε με κυκλοφορία ύδατος μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρελήφθη το μορφοποιημένο πλακίδιο σε κάθε περίπτωση και από κάθε πλακίδιο δημιουργήθηκαν τέσσερα δείγματα διαστάσεων 6x6cm.



Εικόνα 2.1: Υδραυλική πρέσα μορφοποίησης



Εικόνα 2.2: Pellets εντός του καλουπιού μορφοποίησης (αριστερά), κλειστό καλούπι μετά τη μορφοποίηση (δεξιά)



Εικόνα 2.3: Μορφοποιημένο πλακάκι πολύ(γαλακτικού οξέος)

Τα δείγματα ξηράνθηκαν στις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω και ακολούθησε ζύγιση αυτών και μέτρηση του πάχους τους. Έπειτα τα δείγματα αυτά τοποθετήθηκαν στους ξηραντήρες (η σχετική υγρασία είχε προηγουμένως ρυθμιστεί μέσω υπέρκορου υδατικού διαλύματος χλωριούχου καλίου (KCl) σε ποσοστό 80% [59] , οι οποίοι με τη σειρά τους μπήκαν εντός φούρνου θερμοκρασίας 70°C. Δειγματοληψία γινόταν κάθε 24 ώρες, τα δείγματα ζυγίζονταν, ξηραίνονταν και επαναζυγίζονταν, ώστε να γίνει προσδιορισμός του ποσοστού του ύδατος που είχαν απορροφήσει κατά την υδρόλυση.



Εικόνα 2.4: Ξηραντήρες με δείγματα προς υδρόλυση εντός φούρνου

2.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

2.3.1 Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος

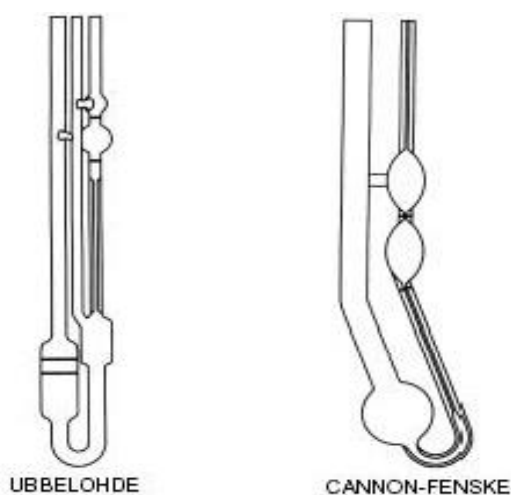
Η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C [38-42]. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 2.2). Ουσιαστικά πρόκειται για μία τεχνική κατά την οποία συσχετίζεται ο χρόνος εκροής ενός διαλύτη με το χρόνο εκροής ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη και την ίδια θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εκροής του διαλύματος τόσο μεγαλύτερο είναι και το μοριακό βάρος του πολυμερούς

Πίνακας 2.2: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος.

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$v = \frac{\eta}{\rho}$ όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα (g ml^{-1})	(cSt)	Κινηματικό ιξώδες
$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0}$ όπου, η το απόλυτο ιξώδες διαλύματος, η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη	Λόγος ιξώδους-πυκνότητας (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \eta_{\text{rel}} - 1$ όπου, C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dl^{-1} διαλύτη)	(dl g^{-1}) Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{C} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C}$	(dl g^{-1}) Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$	(dl g^{-1}) Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Για την ιξωδομετρία των διαλυμάτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης το χλωροφόρμιο (CHCl_3) στο οποίο το PLA εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα.

Για τον προσδιορισμό του σχετικού ιξώδους (η_{rel}) το διάλυμα του πολυμερούς εισάγεται στο τριχοειδές ιξωδομέτρο τύπου Ubbelohde (Εικόνα 2.8), το οποίο βρίσκεται σε λουτρό θερμοκρασίας 30°C . Αφήνεται για 5 λεπτά στην θερμοκρασία του λουτρού και κατόπιν γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετράται ο χρόνος εκροής ανάμεσα στις δυο χαραγές του ιξωδομέτρου και επαναλαμβάνεται το βήμα αυτό τουλάχιστον 3 φορές. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται για αποκλίσεις μεγαλύτερες από 1 %, ενώ η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται τόσο για τα διαλύματα PLA όσο και για τον καθαρό διαλύτη (τυφλό).



Εικόνα 2.5: Ιξωδομέτρα τριχοειδούς τύπου Ubbelohde και Cannon-Fenske.

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [38-44,53]:

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8Vl}$$

Εξίσωση 2.1: Εξίσωση Poiseuille

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

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille

συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$\eta = \frac{\rho g \pi r^4 t}{8 V l}$$

Εξίσωση 2.2

Θέτοντας το κλάσμα $\frac{\rho g \pi r^4 t}{8 V l}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η εξίσωση 2.2 μετασχηματίζεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho$$

Εξίσωση 2.3

όπου, η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του υγρού (g ml^{-1}), $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$) και t ο χρόνος εκροής (s). Στην ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων πολυμερών, η εξίσωση 2.4 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 2.2) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

Σχετικό Ιξώδες (Relative Viscosity)

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K \rho t}{K_0 \rho_0 t_0}$$

Εξίσωση 2.4

όπου, K , K_0 οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη, ρ , ρ_0 οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη, t , t_0 οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το ίδιο ιξωδομέτρο για την μέτρηση του χρόνου εκροής του διαλύτη και του διαλύματος, και αν το διάλυμα του πολυμερούς είναι αραιό (<1%), γίνεται η θεώρηση ότι η πυκνότητα του διαλύτη δε μεταβάλλεται κατά τη διάλυση του πολυμερούς ($\rho = \rho_0$) οι υπολογισμοί απλοποιούνται σημαντικά και το σχετικό ιξώδες, για παράδειγμα, υπολογίζεται μόνο βάσει των χρόνων εκροής (Εξίσωση 2.5) [36,38,45,53].

Αν $\rho = \rho_0$ και μέτρηση στο ίδιο ιξωδομέτρο

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0}$$

Εξίσωση 2.5

Στην παρούσα εργασία, κατά την επεξεργασία των χρόνων εκροής των πολυμερικών διαλυμάτων, υπολογίζονται το απόλυτο ιξώδες (η) διαλύτη και διαλύματος χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.3, καθώς και το σχετικό ιξώδες (η_{rel}) βάσει της

εξίσωσης 2.6. Εκτός από τις μετρήσεις (η_{rel}) έλαβε χώρα και προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους ($[\eta]$), δηλαδή της τιμής του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν (Πίνακας 2.2). Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

$$\begin{array}{l} \text{Mark-Houwling-} \\ \text{Sakurada} \end{array} \quad [\eta] = K \times M^a$$

Εξίσωση 2.6

όπου, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Τα K και a κυμαίνονται από $0.5 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ (dl g}^{-1}\text{) \cdot (g mol)}^{-a}$ και 0.5 – 0.8 αντίστοιχα [42].

Ο οριακός αριθμός ιξώδους μπορεί να εκτιμηθεί με χρήση της σχέσης Huggins, από τη οποία προκύπτουν μαθηματικές σχέσεις που αναγράφονται στην εικόνα 2.6.

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} \sqrt{2(n_{sp} - \ln n_r)} &= [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad \phi 1 \\ \frac{1}{4} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln n_r}{C} &= [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad \phi 2 \\ \frac{1}{3} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln n_r}{C} &= [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad \phi 3 \\ \frac{n_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{n_{sp}}{3}\right) &= [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad \phi 4 \\ \frac{(1 + 1.5n_{sp})^{0.5} - 1}{0.75C} &= [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad \phi 5 \\ \frac{(1 + 4/3n_{sp})^{0.5} - 1}{0.67C} &= [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad \phi 6 \\ \frac{4}{C} (n_r^{1/4} - 1) &= [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad \phi 7 \\ \frac{3}{C} (n_r^{1/3} - 1) &= [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad \phi 8 \end{aligned}$$

Εικόνα 2.6: Εξισώσεις Huggins

Σημειώνεται ότι στις παραπάνω σχέσεις η σταθερά Huggins (k_H) λαμβάνεται ίση με 1/3 ή 3/8 και οι όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το $[n]$, μηδενίζονται. Από τις παραπάνω εξισώσεις, η (φ5) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους. Αντικαθιστώντας την

προκύπτουσα τιμή στην Mark - Houwink – Sakurada (Εξίσωση 2.6) θέτοντας ταυτόχρονα $K = 0,000131$ και $a = 0,777$, μπορεί να υπολογιστεί το μέσο αριθμού μοριακό βάρος (M_n) των δειγμάτων μέσω της εξίσωσης 2.8.

$$\bar{M}_n = \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}$$

Εξίσωση 2.7

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

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

Για την παρασκευή των διαλυμάτων που υπόκεινται σε ανάλυση, λαμβάνεται αρχικά ποσότητα 0,125 g ξηρού PLA, από δείγματα που φυλάσσονται σε ξηραντήρα, και τοποθετείται σε κωνική φιάλη. Η διάλυση πραγματοποιείται με προσθήκη 25ml διαλύτη στην κωνική φιάλη ώστε τελικά να παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 0,5% w/v (g/dL). Στη συνέχεια η κωνική φιάλη τίθεται υπό ανάδευση για την περαιτέρω διευκόλυνση της διαλυτοποίησης.

Η μέτρηση του χρόνου εκροής πραγματοποιείται στους 30°C , για την διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών θερμοκρασίας, το ιξωδόμετρο είναι τοποθετημένο σε υδατόλουτρο (εικόνα 2.7). Το ιξωδόμετρο πρώτα καθαρίζεται επιμελώς με ακετόνη, ώστε να απομακρυνθούν πιθανά υπολείμματα πολυμερών στο εσωτερικό του αλλά και ακαθαρσίες όπως σκόνη, και στεγνώνεται με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Πριν την έναρξη της ανάλυσης, κρίνεται απαραίτητο το φιλτράρισμα του διαλύματος με χρήση διηθητικού χαρτιού, καθώς ενώ είναι διαυγές, στον κύριο όγκο του παρατηρούνται αιωρούμενα ινίδια ή και σωματίδια. Η προέλευση τους μπορεί να είναι από καταλύτες ή και πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την σύνθεση του πολυμερούς.

Το διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο ώστε να βρίσκεται 1-2 cm πάνω από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου. Στο σημείο αυτό μπορεί να ξεκινήσει η διεξαγωγή των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, μετριέται ο χρόνος εκροής του διαλύματος από την άνω στην κάτω

χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα PLA λαμβάνονται 3 μετρήσεις που μεταξύ τους έχουν απόκλιση που δεν ξεπερνά το 1% και σαν τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων από κάθε δείγμα PLA παρασκευάζονται δύο διαλύματα.



Εικόνα 2.7: Διάταξη υδατόλουτρου ελεγχόμενης θερμοκρασίας (αριστερά), ιξωδόμετρο εντός υδατόλουτρου (δεξιά)

2.3.2 Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση είναι η αναλυτική τεχνική μέσω της οποίας γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ακραίων δραστικών ομάδων του πολυ(γαλακτικού οξέος). Πρόκειται για μία αναλυτική τεχνική που καταγράφει τη μεταβολή του δυναμικού (U) ενός διαλύματος συναρτήσει του όγκου (V) της τιτλοδοτούμενης ουσίας.

Η τιμή της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων υπολογίζεται με βάση τον απαιτούμενο όγκο τιτλοδότη για το τελικό σημείο της εξουδετέρωσης των μετρούμενων ομάδων (ισοδύναμος όγκος, V_{EP}) σύμφωνα με την Εξίσωση 2.1, όπου, [A.O.] η συγκέντρωση των μετρούμενων ακραίων ομάδων, $N_{\text{τιτλοδότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη, m η μάζα του διαλυμένου πολυμερούς και V_{EP} ο όγκος στο σημείο εξουδετέρωσης. Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων εκφράζεται σε χλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό άλατος (meq/kg).

$$[A.O.] = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP}}{m}$$

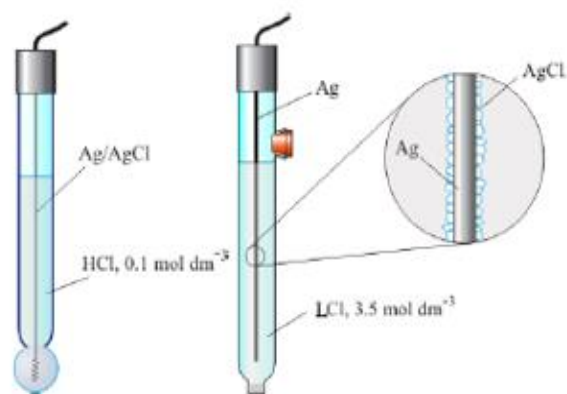
Εξίσωση 2.8: Εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης ακραίων ομάδων σε meq/kg πολυμερούς.

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση πραγματοποιείται με χρήση της αυτόματης συσκευής 716 DMS Titrino της Metrohm. Το όργανο αποτελείται από ένα δοχείο 1 L που περιέχει τον τιτλοδότη (όξινο ή βασικό), τον δοσομετρικό κύλινδρο των 10 mL, δύο ηλεκτρόδια και μία προχοΐδα τα οποία καταλήγουν στο προς ανάλυση διάλυμα.



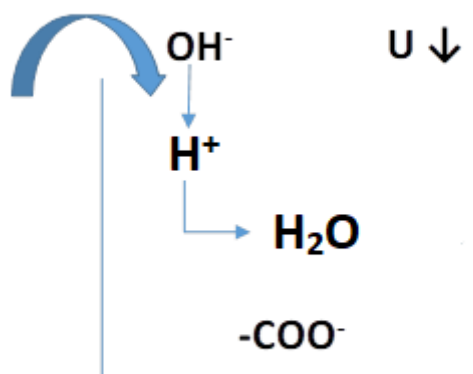
Εικόνα 2.8: Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrino της εταιρείας METROHM, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ακραιών ομάδων.

Το δυναμικό στο προς μέτρηση διάλυμα προσδιορίζεται από τα δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υδραργύρου $\text{Ag}/\text{AgCl} \text{ Li}^+ \text{ Cl}^-$ (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 ύδωρ. 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 αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-/\text{γυαλί}$ (Εικόνα 2.9).



Εικόνα 2.9: Ηλεκτρόδιο υάλου (μέτρησης) και αργύρου (αναφοράς)

Για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων η τιτλοδότηση πραγματοποιείται με βασικό τιτλοδότη (διάλυμα υδροξειδίου του τετραβούτυλαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη, TBAH/BeOH) κανονικότητας 0,05 meq/mL. Το αρχικό δυναμικό συνήθως είναι θετικό, όμως κατά την τιτλοδότηση δεσμεύονται συνεχώς τα κατιόντα H^+ αφήνοντας σε περίσσεια τις ομάδες (COO^-) και μειώνοντας διαρκώς το δυναμικό οδηγώντας το σε αρνητικές τιμές. Τη στιγμή που θα καταναλωθούν όλες οι ομάδες (H^+) η μεταβολή του δυναμικού είναι πολύ έντονη και εκεί προσδιορίζεται το ισοδύναμο σημείο (EP).



Εικόνα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

Η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου καταγράφεται κάθε στιγμή από το όργανο και καταστρώνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα U-V (καμπύλες τιτλοδότησης, Εικόνα 2.11), από τα οποία και προσδιορίζεται το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με προέκταση του κατακόρυφου

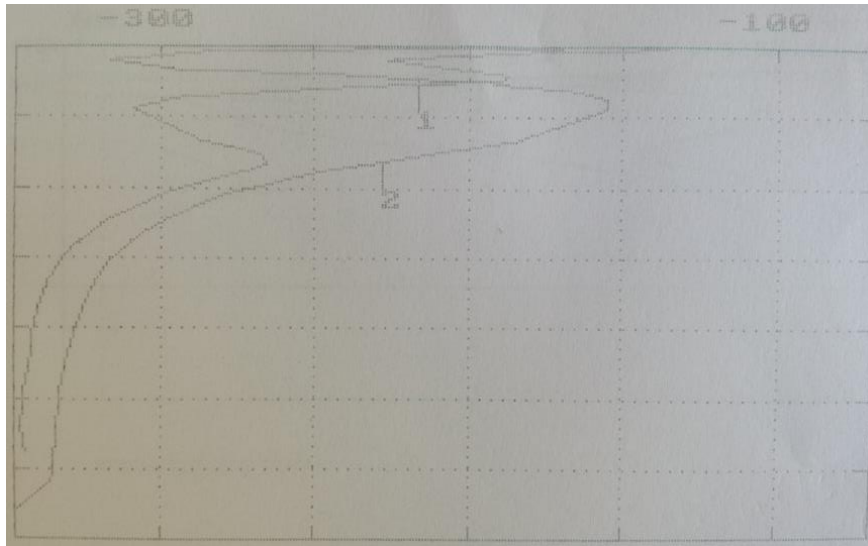
τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων είτε λαμβάνεται το μέγιστο της 1^{ης} παραγώγου (dU/dV). Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία ή όσο πιο οξεία είναι η κορυφή της παραγώγου, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [38].

Για των προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων με τη μέθοδο της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

- Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλοαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη (TBAH/BeOH) κανονικότητας ~0,05meq/ml, ως τιτλοδότης
- Βενζυλική αλκοόλη (BeOH) πυκνότητας $\rho=1,05\text{kg/L}$, ως διαλύτης
- Χλωροφόρμιο (CHCl_3), για την παρασκευή των προς μέτρηση διαλυμάτων
- Ποτήρια ζέσεως των 100 ml

Για την προετοιμασία των διαλυμάτων προς ανάλυση, γίνεται διάλυση περίπου 1,5 g PLA σε 50 ml χλωροφορμίου, και το διάλυμα τίθεται σε ανάδευση. Σημειώνεται ότι, και εδώ υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα, τα οποία μπορεί να οφείλονται σε υπολείμματα πολυμερούς κατά τη σύνθεση ή και σε ακαθαρσίες. Παρ' όλα αυτά, το διάλυμα δεν διηθείται πριν την ανάλυση, καθώς τα σωματίδια αυτά δεν συνιστούν πρόβλημα στην ομαλή διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

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



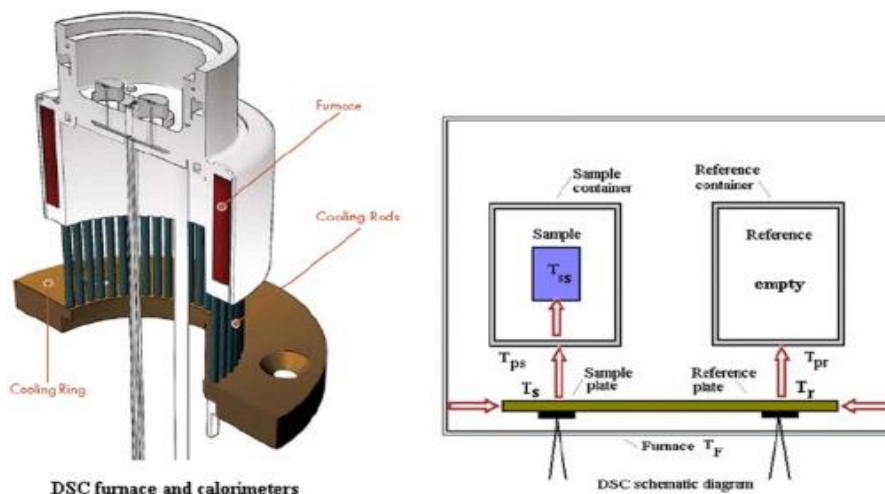
Εικόνα 2.11: Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσεως των ml τιτλοδοτή που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων [COOH]

Για λόγους που είναι υπό έρευνα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PLA, πολλές φορές καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία, ενώ συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Μελετώντας όμως από το γράφημα που προκύπτει από την ανάλυση, την καμπύλη της πρώτης παραγωγού, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος. Όσον αφορά στην απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων, κυρίως διαλυμάτων πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους, οφείλεται στην μικρή αξιοπιστία της συγκεκριμένης μεθόδου, σε τέτοιες περιπτώσεις. Από το ισοδύναμο σημείο που καταγράφεται προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ακραίων [-COOH] των δειγμάτων του PLA από την εξίσωση 2.8

2.3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) είναι μια από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης (Εικόνα 2.12). Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του [41,46,47,53].

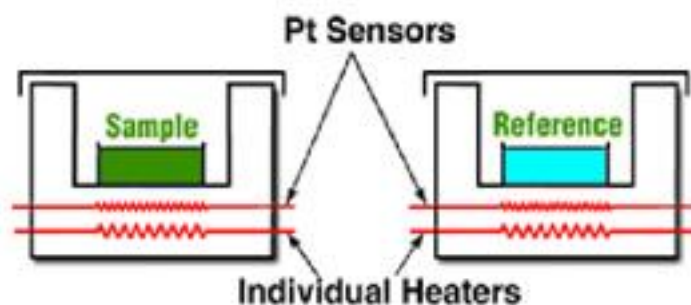
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης διακρίνεται σε δύο τύπους: στη DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC) και στη DSC ροής θερμότητας (heat flux).



Εικόνα 2.12: Φούρνος DSC με θερμοστοιχεία και σχηματικό διάγραμμα DSC.

DSC αντιστάθμισης ισχύος

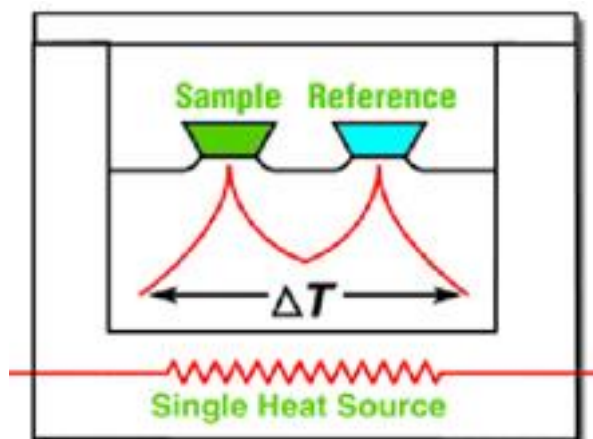
Στον τύπο αυτό (Εικόνα 2.13), το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά. Οι δύο διαφορετικοί φούρνοι που χρησιμοποιούνται περιέχουν από ένα καψίδιο ο καθένας, ένα με το δείγμα του πολυμερούς και ένα με κενό καψίδιο, το οποίο χρησιμοποιείται ως αναφορά. Στο περιβάλλον των καψιδίων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω σταθερής ροής αζώτου (N_2). Το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ακριβώς ίδιο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς, για αυτό ακριβώς το λόγο τοποθετούνται σε διαφορετικούς φούρνους. Η διαφορά της παρεχόμενης ισχύος στα δύο καψίδια αντιστοιχεί στο σήμα εξόδου που λαμβάνεται. Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος [47,48].



Εικόνα 2.13: Αρχή λειτουργίας DSC αντιστάθμισης ισχύος.

DSC ροής θερμότητας

Στη θερμοδομετρία ροής θερμότητας (heat flux DSC, εικόνα 2.14), μετρείται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος. Στη συγκεκριμένη διάταξη και το δείγμα και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται από τον ίδιο φούρνο. Η γραφική παράσταση της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο, σε μία μετάβαση φάσης στην DSC ροής θερμότητας δεν είναι γραμμική, αλλά παρατηρείται μεγάλη αλλαγή θερμοχωρητικότητας και ενθαλπίας. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε διαφορά στις θερμοκρασίες των καψιδίων του δείγματος και της ουσίας αναφοράς. Ως αποτέλεσμα, με τη βοήθεια μαθηματικών εξισώσεων το σήμα που λαμβάνεται μετατρέπεται σε πληροφορία ροής θερμότητας [48].

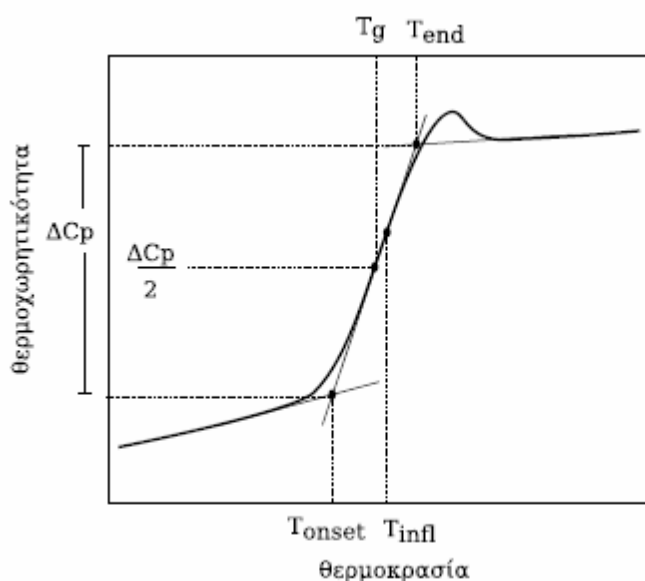


Εικόνα 2.14: Αρχή λειτουργίας DSC ροής θερμότητας.

Θέρμο-γράφημα DSC

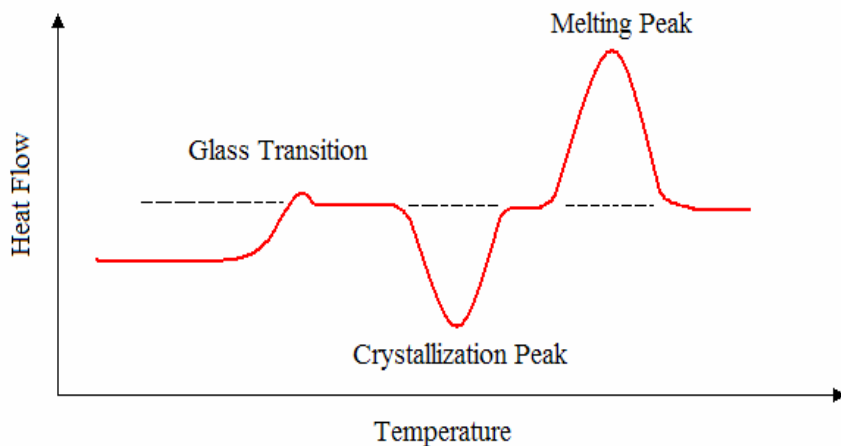
Γενικά, σε ένα τυπικό θέρμο-γράφημα DSC ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εμφανίζεται πρώτα το σημείο υαλώδους

μετάπτωσης του υλικού (T_g , **Error! Reference source not found.**), περιοχή στην οποία οι άμορφες περιοχές του πολυμερούς «ξεπαγώνουν» και αποκτούν κινητικότητα. Επειδή πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής προς το υλικό, έτσι ώστε η θερμοκρασία του υλικού και του δείγματος αναφοράς να παραμείνει ίδια. Η μεταβολή στην καμπύλη του θερμογραφήματος (εικόνα 2.15) δίνει την αντίστοιχη διαφορά θερμοχωρητικότητας. Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔC_p [46-49].



Εικόνα 2.15: Υαλώδης μετάπτωση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού του T_g .

Εν συνεχεία και αυξανόμενης της θερμοκρασίας, οι άμορφες περιοχές του πολυμερούς που προηγουμένως απέκτησαν κινητικότητα κρυσταλλώνονται (crystallization), διατάσσονται δηλαδή οι αλυσίδες με συγκεκριμένη διεύθυνση στο χώρο. Η διαδικασία πραγματοποιείται με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας (εξώθερμο φαινόμενο), δηλαδή η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c (εικόνα 2.16). Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μία ενδόθερμη κορυφή, η οποία αντιπροσωπεύει τη μετάβαση των κρυσταλλικών περιοχών από τη στερεά στην υγρή φάση, ήτοι την τήξη (melting) του πολυμερούς (εικόνα 2.16). Η κορυφή της εν λόγω καμπύλης αντιστοιχεί στο σημείο τήξεως (T_m) του πολυμερούς, ενώ από το εμβαδόν που περικλείει η καμπύλη υπολογίζεται η ενθαλπία τήξης (ΔH_m) θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς [46-49].



Εικόνα 2.16: Τυπικό θέρμο-γράφημα DSC ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς.

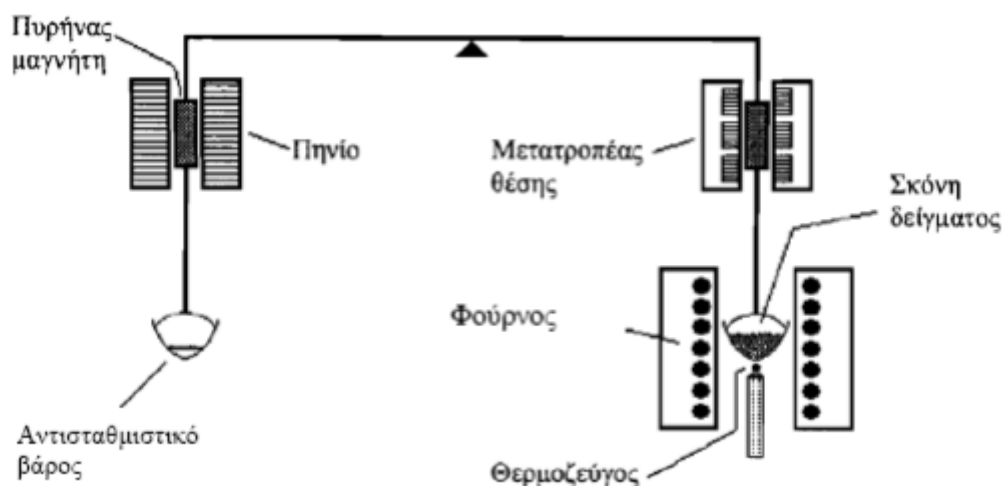
Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η DSC ανάλυση για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) που παρασκευάστηκαν. Οι μετρήσεις έγιναν στο όργανο DSC της Mettler Toledo (εικόνα 2.17), τύπου ροής θερμότητας. Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν αλουμινένια καψίδια χωρητικότητας 40 μL , τα οποία γεμίζονταν με 5-8 mg υλικού, και θερμαίνονταν από τους 30°C έως τους 210°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε για δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο περιβάλλον των δειγμάτων, ήταν το άζωτο (N_2) και η παροχή ήταν σταθερά ρυθμισμένη στα 20 mL/min. Με την μέθοδο ανάλυσης DSC, προσδιορίστηκαν τα σημεία τήξης (T_m) και οι αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) για τα δείγματα πολυ(γαλακτικού οξέος) αλλά και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) όπου αυτό ήταν δυνατό.



Εικόνα 2.17: Το όργανο Mettler DSC 1 STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις DSC αναλύσεις.

2.3.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Στη θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetry-TG) (Εικόνα 2.18) καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Η ατμόσφαιρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή αντιδραστική [47]. Το μέγεθος του δείγματος είναι μικρό (μέχρι 50 mg) έτσι ώστε να αποφεύγονται σφάλματα λόγω θερμικών συνιστωσών. Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης εκτελούνται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας, σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία μπορεί να προγραμματιστεί και να ελεγχθεί με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η θερμοκρασία του δείγματος μετράται και καταγράφεται με ακρίβεια.



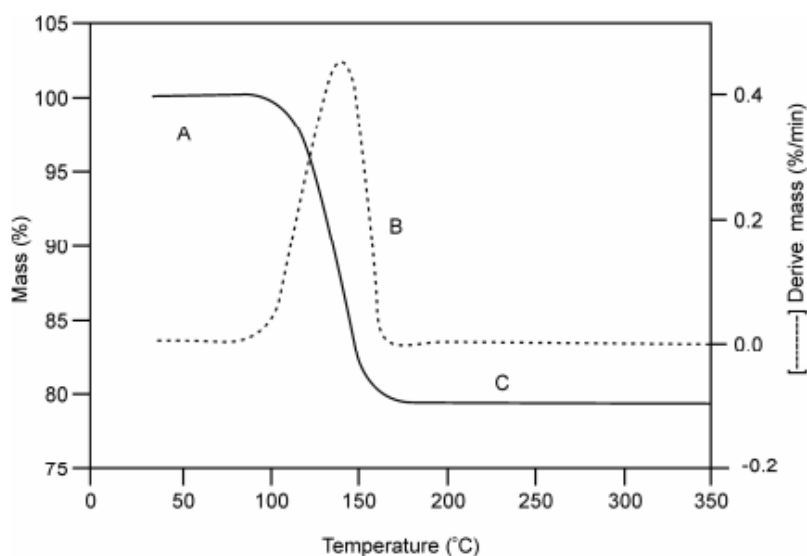
Εικόνα 2.18: Σχηματική απεικόνιση συσκευής TGA

Οι τεχνικές TG δίνουν πληροφορίες για την αρχική και την τελική θερμοκρασία αντίδρασης καθώς και ποσοτική ανάλυση της διαφοράς βάρους. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη αντιδράσεων όπως αφυδρογόνωση, οξείδωση, εξάτμιση καθώς και για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών Curie τοποθετώντας τον κλίβανο σε μαγνητικό πεδίο [46-50].

Θέρμο-γράφημα TGA

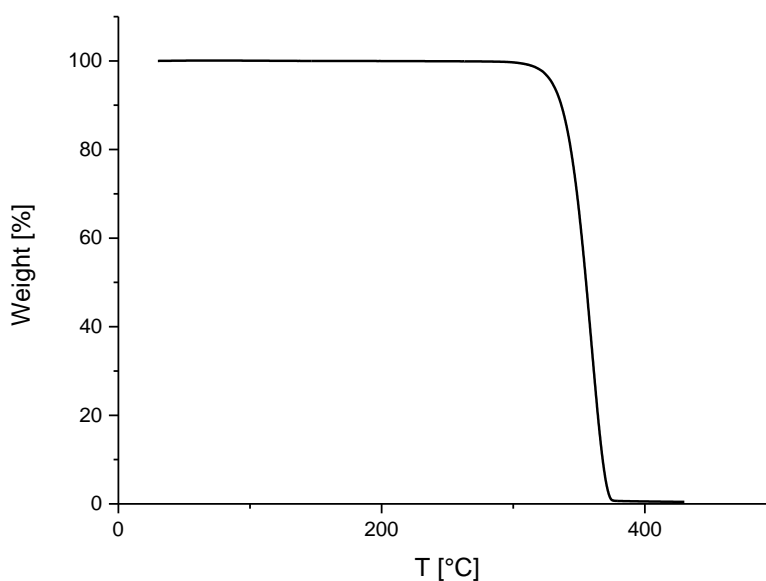
Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας συναρτήσει του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας ονομάζεται θέρμο-γράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (εικόνα 2.19). Μία εναλλακτική και συμπληρωματική παρουσίαση είναι η χρήση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης TGA σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Αυτό δείχνει το ρυθμό με τον οποίο η μάζα μεταβάλλεται και είναι γνωστή ως διαφορική θερμοσταθμική καμπύλη (Differential Thermo gravimetric curve – DTG) [47,51]. Στη θερμοσταθμική ανάλυση, ο όρος «θερμοκρασία αποδόμησης» είναι εσφαλμένος. Σε μια καμπύλη TG, ενός σταδίου αποδόμησης, υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: η αρχική T_i και η τελική T_f . Ως T_i ορίζεται η μικρότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί μια πρώτη αλλαγή της μάζας και ως T_f η τελική θερμοκρασία στην οποία η συγκεκριμένη αποδόμηση ολοκληρώνεται. Παρόλο που η T_i δεν έχει καμία ουσιαστική σημασία, μπορεί να φανεί χρήσιμο χαρακτηριστικό της καμπύλης TG και έχει καθιερωθεί να αναφέρεται ως «διαδικαστική θερμοκρασία διάσπασης» (procedural decomposition temperature). Η διαφορά μεταξύ των δύο θερμοκρασιών ($T_f - T_i$) έχει καθιερωθεί να ορίζεται ως το χρονικό διάστημα της αντίδρασης. Επίσης, όσο αφορά τα πολυμερή, συνήθως ορίζεται η θερμοκρασία αποδόμησης (decomposition temperature, T_d) ως το σημείου μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας (ελάχιστο της DTG), παρόλα αυτά η θερμοκρασία αυτή πολλές φορές δεν αποτελεί αξιόλογο μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών υλικών, εφόσον βρίσκεται εντός της ζώνης αποδόμησης, όπου η

εξεταζόμενη μάζα ουσιαστικά δεν είναι πλέον πολυμερές (συνήθως έχει χαθεί περισσότερο από 50% της μάζας). Αντ' αυτού λοιπόν πολλές φορές χρησιμοποιείται η θερμοκρασία στην οποία η απώλεια μάζας είναι το πολύ 5% κ.β [47].



Εικόνα 2.19: Θερμογράφημα TGA και διαφορική θερμοσταθμική καμπύλη.

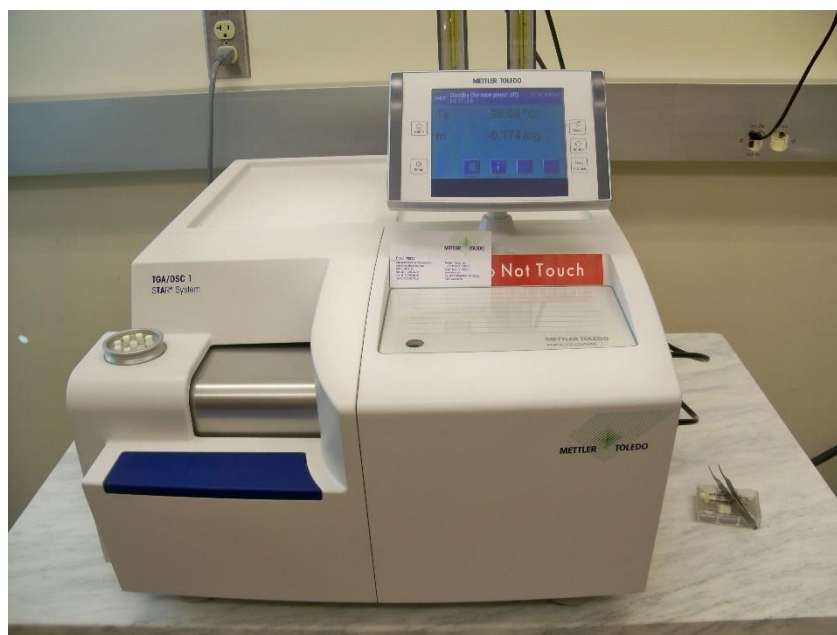
Σε μια δυναμική θερμοσταθμική ανάλυση το υπό ανάλυση δείγμα υποβάλλεται σε συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας (συνήθως γραμμικά με το χρόνο), ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοσταθμική ανάλυση, το δείγμα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου παρακολουθείται οποιαδήποτε μεταβολή της μάζας.



Εικόνα 2.20: Τυπικό θερμο-γράφημα TGA πολυ(γαλακτικού οξέος)

Για τον προσδιορισμό θερμικών ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) το όργανο TGA λειτουργεί υπό δυναμικές συνθήκες. Χρησιμοποιούνται 5-10 mg υλικού σε καψίδια αλουμίνας (Al_2O_3) και η θερμοκρασιακή περιοχή που μελετάται είναι από τους 30°C μέχρι τους 430°C με ρυθμό αύξησης 10°C/min. Το αντίστοιχο θερμογράφημα περιλαμβάνει μία περιοχή απώλειας μάζας, τη θερμική αποδόμηση του πολυμερούς. Η ατμόσφαιρα του θερμοζυγού παραμένει συνεχώς αδρανής μέσω ροής αζώτου, ρυθμισμένη στα 10 mL/min. Από τη δυναμική ανάλυση TGA, προκύπτουν θερμικές ιδιότητες όπως η μέγιστη θερμοκρασία αποδόμησης (T_d^{max}), ή η θερμοκρασία αποδόμησης για απώλεια μάζας 5% κ.β. ($T_d^{5\%}$), καθώς και το υπόλειμμα που παραμένει μετά την ολοκλήρωση του χαρακτηρισμού.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι το TGA/DSC 1 της εταιρίας Mettler Toledo (εικόνα 2.21), το οποίο εκτός από όργανο θερμοσταθμικής ανάλυσης, επιπλέον παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης λήψης φάσματος DSC.



Εικόνα 2.21: Όργανο θερμο-σταθμικής ανάλυσης TGA/DSC HT1 της Mettler Toledo.

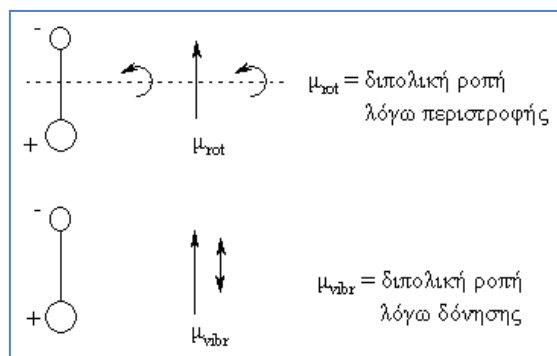
2.3.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η υπέρυθρη ακτινοβολία (Infrared – IR) ανακαλύφθηκε από τον Sir William Herschel στα 1800. Ερευνούσε την ενέργεια που συνδέεται με τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος. Τα πειράματα με το υπέρυθρο φως συνεχίστηκαν και οδήγησαν στην κατασκευή του πρώτου

φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου το 1835. Έτσι η υπέρυθη φασματοσκοπία διαδόθηκε και καθιερώθηκε ως σημαντικό εργαλείο στο χημικό χαρακτηρισμό ενώσεων κατά τις δεκαετίες μεταξύ 1850 και 1900, μέσω των πρωτοποριακών εργασιών των Coblenz και Angstrom. Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος που εκτείνεται από το τέλος της ορατής περιοχής έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8 έως 300 μm , διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- το εγγύς IR (800 nm έως 2,5 μm).
- το μέσο IR (2,5 μm έως 50 μm).
- το άπω IR (50 μm έως 300 μm).

Για τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιείται συνήθως η περιοχή του φάσματος με μήκος κύματος από 2 μέχρι 50 μm , δηλαδή εκείνη η περιοχή που αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4000 μέχρι 200 cm^{-1} και επομένως ανήκουν στο μέσο IR. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στην δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους. Η υπέρυθη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR – active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα, π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου [33,34,35]. Επίσης για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα επιβάλλει το μόριο να μην είναι συμμετρικό. Έτσι διατομικά ομοατομικά μόρια, όπως είναι το H_2 , N_2 κ.λπ. δεν δίνουν υπέρυθρο φάσμα (IR-inactive).

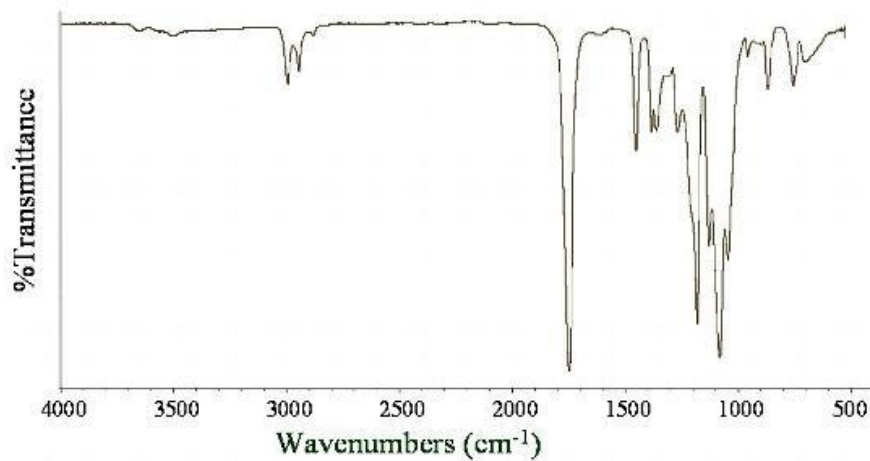


Εικόνα 2.22: Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής (μ_{rot}) και δόνησης (μ_{vibr}).

Η πολλαπλότητα των δονήσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα παράγει το φάσμα απορρόφησης υπερέυθρου, το οποίο αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει ως δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης και της διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών ομάδων της. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, από τους οποίους οι βασικότεροι περιγράφονται παρακάτω [34].

1. **Οι δονήσεις τάσης** (stretching vibrations) συμβαίνουν όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.
2. **Οι δονήσεις κάμψης** (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.
3. **Οι δονήσεις σείσης** (rocking vibrations) παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
4. **Οι δονήσεις αιώρησης** συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
5. **Οι δονήσεις συστροφής** συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
6. **Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης** (scissor vibrations) παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.

Στα υπέρυθρα φάσματα, διακρίνονται γενικά δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400-400\text{ cm}^{-1}$). Στην πρώτη περίπτωση οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης, που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή, επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στην περιοχή αποτύπωσης, οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου, με την αμοιβαία δηλαδή επίδραση των ατόμων μεταξύ τους, και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου [34,36]. Ένα τυπικό διάγραμμα Ftir φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 2.23.



Εικόνα 2.23: Ενδεικτικό φάσμα FTIR πολυεστέρα

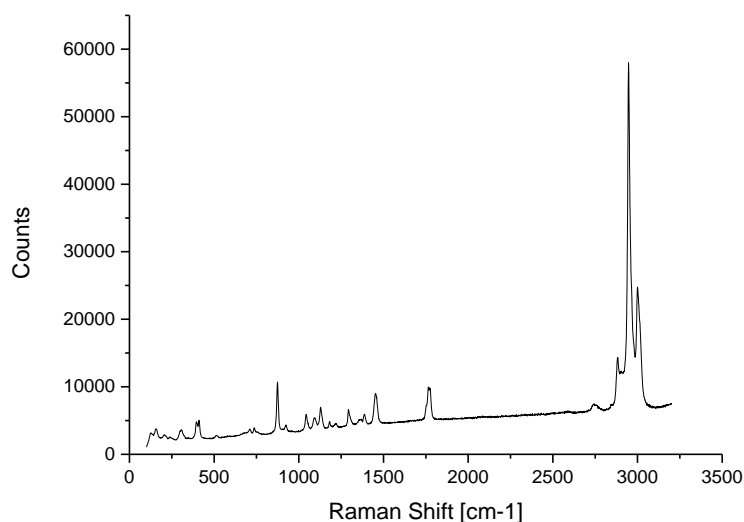
Κατά την πειραματική ανάλυση του πολυ(γαλακτικού οξέος) με υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier, η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο Tensor 27 της εταιρίας Bruker (εικόνα 2.24), εξοπλισμένο με ATR (attenuated total reflectance) το οποίο επιτρέπει την απευθείας ανάλυση των δειγμάτων στη στερεά μορφή (χωρίς δημιουργία παστίλιας), ενώ για την επεξεργασία των δεδομένων το λογισμικό OMNIC 7.1.



Εικόνα 2.24: Όργανο FTIR Tensor 27 της εταιρίας Bruker

2.3.6 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Κατά το φαινόμενο Raman, (το οποίο παρατηρήθηκε, για πρώτη φορά το 1928, από τους C. V. Raman και K. S. Krishnan), όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες, δηλαδή, διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας) [37]. Ένα φάσμα Raman, στο οποίο καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας, έχει τη μορφή που φαίνεται στην Εικόνα 2.25 .



Εικόνα 2.25: Ενδεικτικό διάγραμμα φασματοσκοπίας Raman για PLA

Η φασματοσκοπία Raman για την ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε συμπλρωματικά στην FTIR. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Invia Raman Microscope της εταιρίας Renishaw (εικόνα 2.26). Το φάσμα που παραλήφθηκε ήταν 100 έως 3000 cm^{-1} με τη χρήση laser (532 nm) σε ένταση 10%. Τα δείγματα ήταν εκτεθημένα στην ακτινοβολία για 30s και η μεγένθυση του φακού που χρησιμοποιήθηκε ήταν x100.

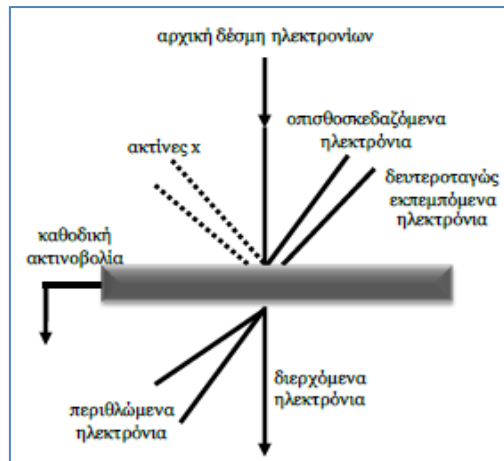


Εικόνα 2.26: Όργανο φασματοσκοπίας Raman inVia Raman Microscope της εταιρίας Renishaw

2.3.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μία τεχνική παρατήρησης της μορφολογίας των επιφανειών μετάλλων, πολυμερών και κεραμικών. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στη δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda < 1 \text{ \AA}$), γεγονός το οποίο μπορεί να επιτρέψει ακόμα και τη διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και την απεικόνισή τους στη συνέχεια στην οθόνη.

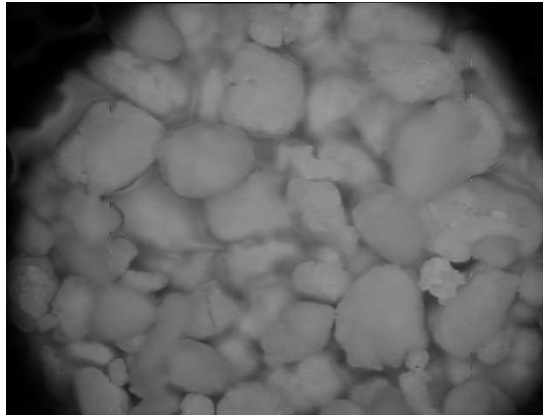
Η θερμική εκπομπή των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται από κάθοδο βολφραμίου και η δέσμη αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος, διερχόμενη από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης. Έχει αποδειχθεί ότι για δυναμικό επιτάχυνσης 100 KV, το μήκος κύματος της δέσμης είναι ίσο με $0,037 \text{ \AA}$. Με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος, όπως περιγράφεται στην εικόνα 2.18 [34,52].



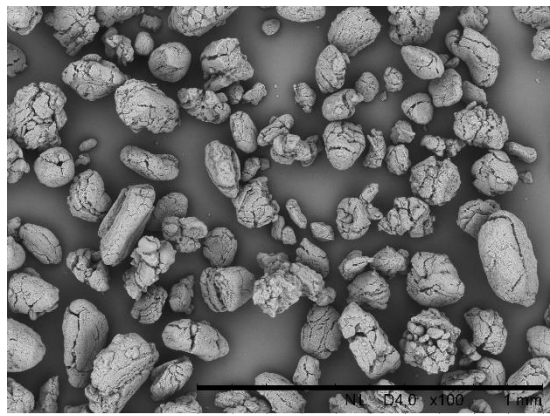
Εικόνα 2.27: Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση τους στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος.

Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής, βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας, όπου κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος επιτυγχάνεται η μετατροπή της σε εικόνα, με την βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Η δέσμη των διερχόμενων ηλεκτρονίων προβάλλεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών σε ένα ειδικό πέτασμα και απεικονίζει τη δομή του δείγματος από το οποίο διήλθε. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται εξαρτάται από το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων [52].

Έτσι λοιπόν ένα μικροσκόπιο τέτοιου είδους μπορεί να πετύχει πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση και ανάλυση από ένα οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 10000 φορές μικρότερο από το ορατό φως. Έτσι, είναι εφικτή η μεγέθυνση μέχρι και 1.000.000 φορές, ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει μέχρι 2000 φορές (Εικόνα 2.28). Σε μια διάταξη SEM, τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται θερμιοδικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με ηλεκτρονικούς «φακούς» για το σχηματισμό της εικόνας. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία για παραγωγή μαγνητικού πεδίου και κατευθύνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων βάσει της δύναμης Lorentz. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος παράγοντας κάποιο σήμα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X, ηλεκτρόνια Auger) από το οποίο παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειάς του, τη σύστασή του καθώς και άλλες πληροφορίες όπως την ηλεκτρική του αγωγιμότητα [34,36,39,41].



(α)



(β)

Εικόνα 2.28: Σύγκριση ανάλυσης της μορφολογίας υλικού σε μεγέθυνση x100 (α) οπτικό μικροσκόπιο, (β) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Στην παρούσα εργασία το SEM χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας κυρίως των δειγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το επιτραπέζιο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JSM 6300 της Jeol (εικόνα 2.29). Το εν λόγω μικροσκόπιο φέρει ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE detector) και η τάση λειτουργίας στο νήμα είναι 20kV. Τα δείγματα πριν παρατηρηθούν στο μικροσκόπιο επιχρυσώνονται (Au/Pd επικάλυψη) για 1,5 λεπτό στη συσκευή επιμετάλλωσης SC7620 της Quorum Technologies με ένταση ρεύματος 10 mA για 120s. Η επιμετάλλωση είναι υποχρεωτική ώστε η επιφάνεια του προς εξέταση δείγματος να γίνει αγώγιμη, ούτως ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να επιφέρει τη βέλτιστη ανάλυση της εικόνας.



Εικόνα 2.29: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM JSM 6300 της Jeol

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματική διαδικασία θερμικής αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)

3.1 Σκοπός

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας της θερμικής αποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) ήταν να εξεταστεί η χρήση των προσθέτων έναντι στην υδρόλυση και ως σταθεροποιητές επεξεργασίας του συγκεκριμένου πολυμερούς.

3.2 Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες για το πείραμα της θερμικής αποικοδόμησης χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο ποιότητες PLA που είχε προμηθευτεί το εργαστήριο, το Purarol L130 και το Ingeo 6302D, καθώς και τα πρόσθετα που φάνηκαν να λειτουργούν έναντι της υδρόλυσης στο αντίστοιχο πείραμα για κάθε ποιότητα πολυ(γαλακτικού οξέος), Carbodilite, Stabaxol και Bioadimide.

Πάλι έγινε χρήση χλωροφορμίου CHCl_3 (99,5%), υδροξειδίου τετραβουτυλαμμωνίου (TBAN) (1,0M) και βενζυλικής αλκοόλης (BeOH), για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

- Ξηραντήρες για την αποθήκευση των δειγμάτων
- Ζυγός ακριβείας 0,1mg
- Υδραυλική θερμοπρέσα
- Μεταλικοί οδηγοί

Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων έγινε στο εσωτερικό υδραυλικής θερμοπρέσας, έτσι αρχικά μια ποσότητα 10g ζυγίστηκε για κάθε δείγμα και τοποθετήθηκε ανάμεσα σε ειδικούς μεταλλικούς οδηγούς. Οι οδηγοί αυτοί μαζί με το δείγμα μπήκαν στη θερμοπρέσα στους 200°C , όπου αφέθηκαν για 2 λεπτά ώστε να κατανεμηθεί ομοιόμορφα η θερμοκρασία στο δείγμα. Στη συνέχεια το κάθε διαφορετικό δείγμα αφέθηκε εκτεθημένο στην υψηλή θερμοκρασία της

θερμοπρέσας για τα χρονικά διαστήματα των 5, 10, 15, 30 λεπτών. Μετά το πέρας του αντίστοιχου χρονικού διαστήματος το δείγμα ψύχονταν με κυκλοφορία ύδατος έως τη θερμοκρασία των 30°C. Τα δείγματα αποθηκεύονταν σε ξηραντήρα έως το χαρακτηρισμό τους.

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων αυτών έγινε με τη μέθοδο της ιζωδομετρίας αραιού διαλύματος και η πειραματική διαδικασία της μεθόδου είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως στο κεφάλαιο 3.



Εικόνα 4.1: Pellets πολύ(γαλακτικού οξέος) πριν την θερμική επεξεργασία εντός μεταλλικών αγωγών (αριστερά), κλειστό καλούπι μετά την θερμική επεξεργασία (δεξιά)

Κεφάλαιο 4^ο: Ανάλυση αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης παρθένου πολυ(γαλακτικού οξέος)

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PLA. Αρχικά θα μελετηθούν τα παρθένα δείγματα, χωρίς πρόσθετα, το ημικρυσταλλικό δείγμα (Purapol L130) και το άμορφο (Ingeo 6302D). Με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αξιολογείται η ποιότητα των τελικών προϊόντων.

4.1 Προσρόφηση

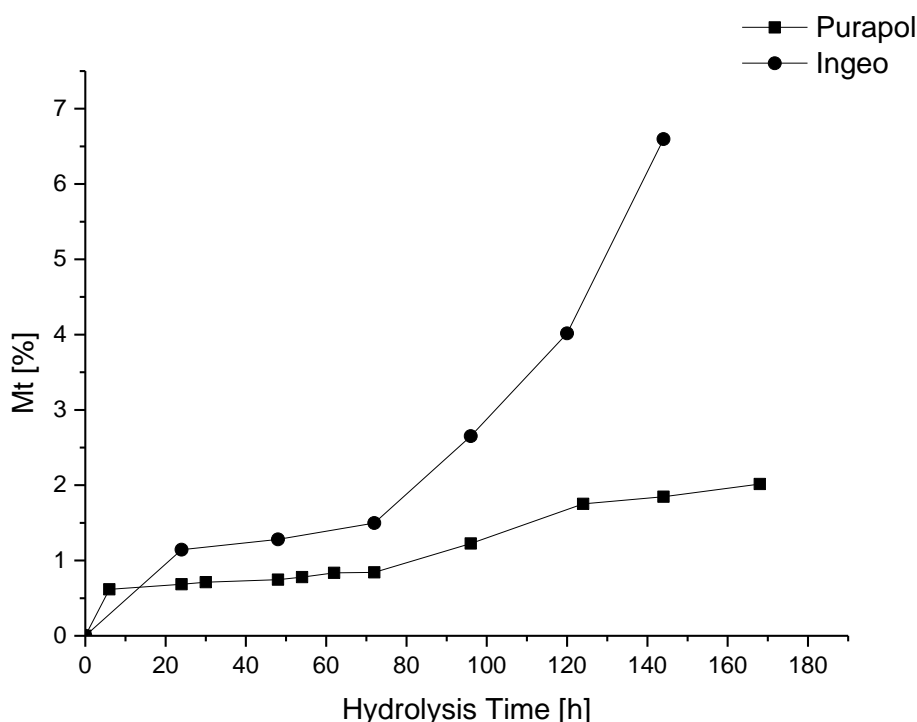
Οι κύριες επιδράσεις της υγραθερμικής γήρανσης επί των χαρακτηριστικών του πολυμερούς συνδέονται με την απορρόφηση ύδατος, η οποία έχει ως αποτέλεσμα φυσικές τροποποιήσεις, όπως πλαστικοποίηση, και σε χημικές αντιδράσεις, όπως η υδρόλυση. Η έκταση της επιρροής μπορεί να εξαρτάται από τις συνθήκες της γήρανσης, όπως η θερμοκρασία, καθώς και τα χαρακτηριστικά του PLA, όπως η μοριακή μάζα, η χημική δομή ή η κρυσταλλικότητα. Ξεκινώντας με τα αποτελέσματα, και τα δυο δείγματα του PLA (άμορφο και ημικρυσταλλικό) παρουσίασαν προσρόφηση ύδατος κατά την πορεία του πειράματος υδρόλυσης (Σχημα). Πιο συγκεκριμένα, σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή, το ημικρυσταλλικό Purapol παρουσίασε χαμηλότερη προσρόφηση ύδατος σε σύγκριση με το άμορφο Ingeo, λόγω της παρουσίας των κρυσταλλικών περιοχών που λειτουργούν ως φράγμα στη διάχυση των μορίων ύδατος. Το ποσοστό αύξησης του βάρους των δειγμάτων λόγω της ρόφησης ανά πάσα χρονική στιγμή t , M_t , προσδιορίστηκε με βάση την εξίσωση 4.1

$$M_t = \frac{W_w - W_d}{W_d}$$

Εξίσωση 4.1: Υπολογισμός ποσοστού ύδατος που απορροφήθηκε

Όπου W_d και W_w δηλώνουν αντίστοιχα το βάρος του ξηρού υλικού (αρχικό βάρος) και το βάρος του υλικού μετά την έκθεση στις συνθήκες υδρόλυσης.

Το σημείο κορεσμού για το ημικρυσταλλικό Purapol ($M_s = 2.02\%$) επιτεύχθηκε μετά από 144 ώρες και ήταν σημαντικά χαμηλότερο σε σύγκριση με το Ingeo στον ίδιο χρόνο γήρανσης ($M_t = 6.6\%$). Για το Ingeo 6302D δεν καταφέραμε να φτάσουμε σε ισορροπία καθώς σαν άμορφο πολυμερές απορροφούσε συνεχώς ύδωρ.



Σχήμα 4.1: Προσρόφηση ύδατος για τις δύο ποιότητες PLA

Για τον προσδιορισμό της κινητικής της ρόφησης ύδατος χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 4.2 υποθέτοντας γεωμετρία πλακιδίου. Αυτή η έκφραση αντιπροσωπεύει τη θεωρητική περιγραφή του σχήματος της καμπύλης ρόφησης και ταξινομεί την κινητική σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του εκθέτη n .

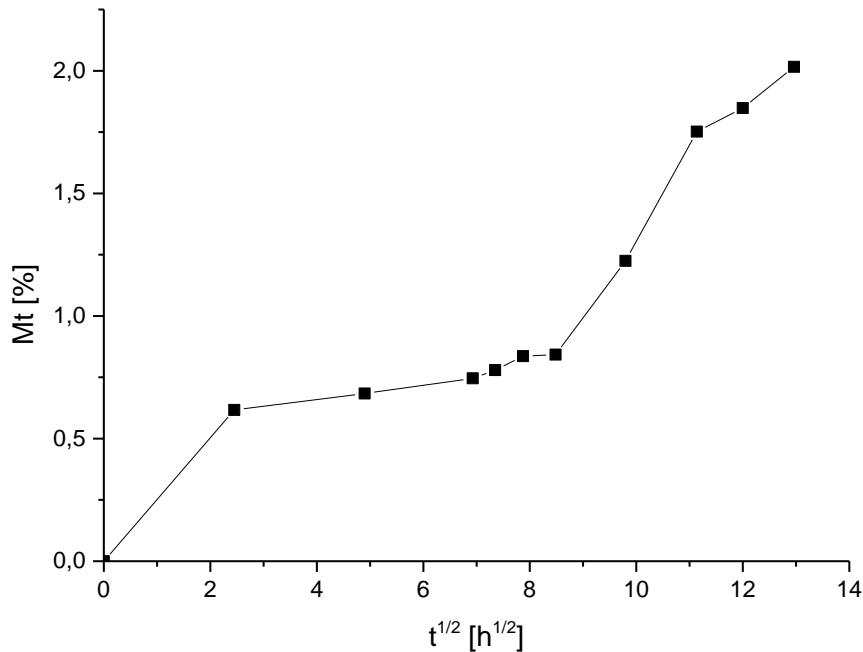
$$\frac{M_t}{M_s} = kt^n \rightarrow \log\left(\frac{M_t}{M_s}\right) = \log k + n \log t$$

Εξίσωση 4.2: Προσδιορισμός κινητικής απορρόφησης ύδατος

- Αν $n = 1/2$, ο ρυθμός διάχυσης είναι βραδύτερος από τη χαλάρωση των μακροαλυσίδων (Fickian model).
- Αν $n = 1$, η διάχυση είναι πολύ γρήγορη και ευνοείται από τις διαδικασίες χαλάρωσης της αλυσίδας.
- Αν το n είναι μεταξύ $1/2$ και 1 , δεν υπάρχει περιοριστικός παράγοντας και η συμπεριφορά ονομάζεται "ανώμαλη".

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{8}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2}$$

Εξίσωση 4.3

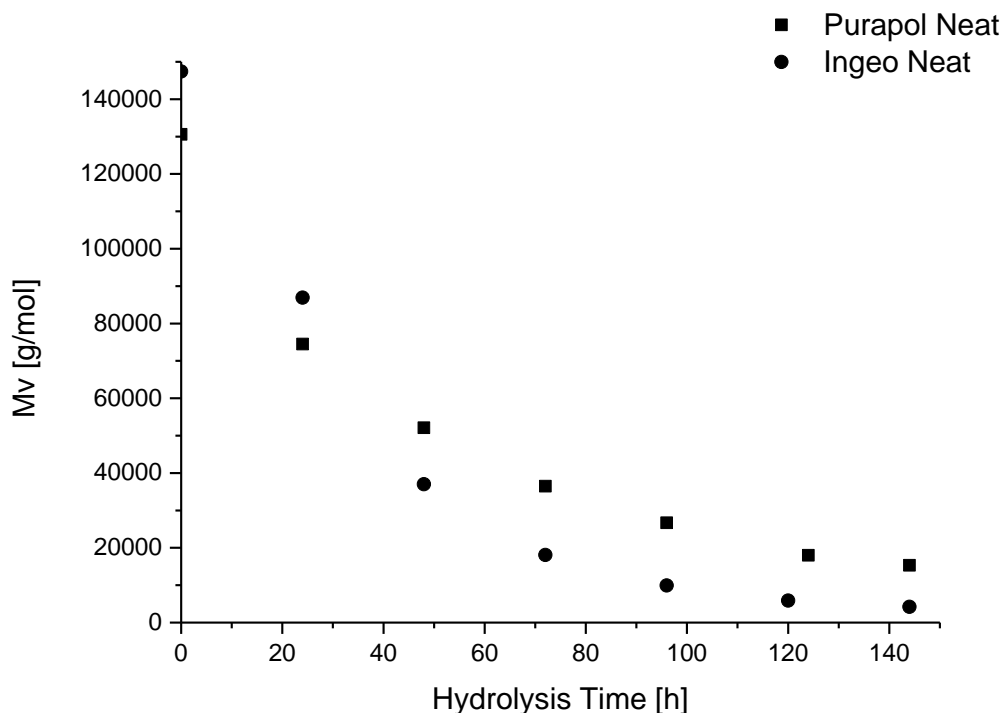


Σχήμα 4.2: Προσρόφηση ύδατος συναρτήσει του $t^{1/2}$ για το Purarol

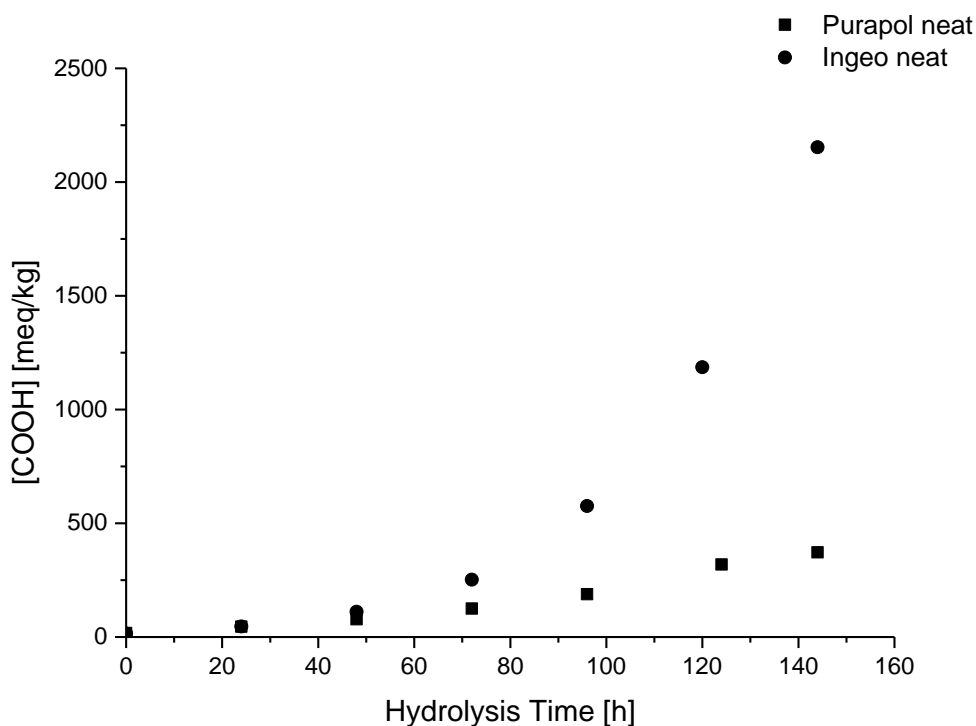
Παρατηρώντας το σχήμα 4.2 διακρίνεται ένα γραμμικό κομμάτι που ακολουθεί το μοντέλο διάχυσης του Fick πριν από ένα πλατώ απορρόφησης ύδατος. Στη συνέχεια με την υδρόλυση του πολυμερούς δημιουργούνται πολικές ομάδες αυξάνοντας την προσρόφηση.

4.2 Μοριακό βάρος και ακραίες καρβοξυλομάδες

Η απορρόφηση ύδατος είχε ως αποτέλεσμα την αντίδραση υδρόλυσης των δύο ποιότητων PLA. Οι μεταβολές του μοριακού βάρους και της περιεκτικότητας σε ακραίες καρβοξυλομάδες ([COOH]) επιβεβαίωσαν την σχάση των εστερικών δεσμών κατά τη διάρκεια της γήρανσης των πλακιδίων : το μοριακό βάρος μειώθηκε με το χρόνο (Σχήμα 4.4) κατά 90% (168 ώρες) και 97% (144 h) για το Purarol και το Ingeo αντίστοιχα, ενώ αυξήθηκαν οι ακραίες ομάδες COOH (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.4: Πορεία μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης



Σχήμα 4.5: Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

Κατά τη μελέτη της κινητικής υδρόλυσης των δύο ποιοτήτων, εξετάστηκε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ακραίων καρβοξυλικών ομάδων σε μοντέλο πρώτης τάξης, το οποίο ισχύει για την αυτοκαταλυόμενη υδρόλυση αλειφατικών πολυεστέρων. Θεωρείται ότι η συγκέντρωση ύδατος στο πολυμερές

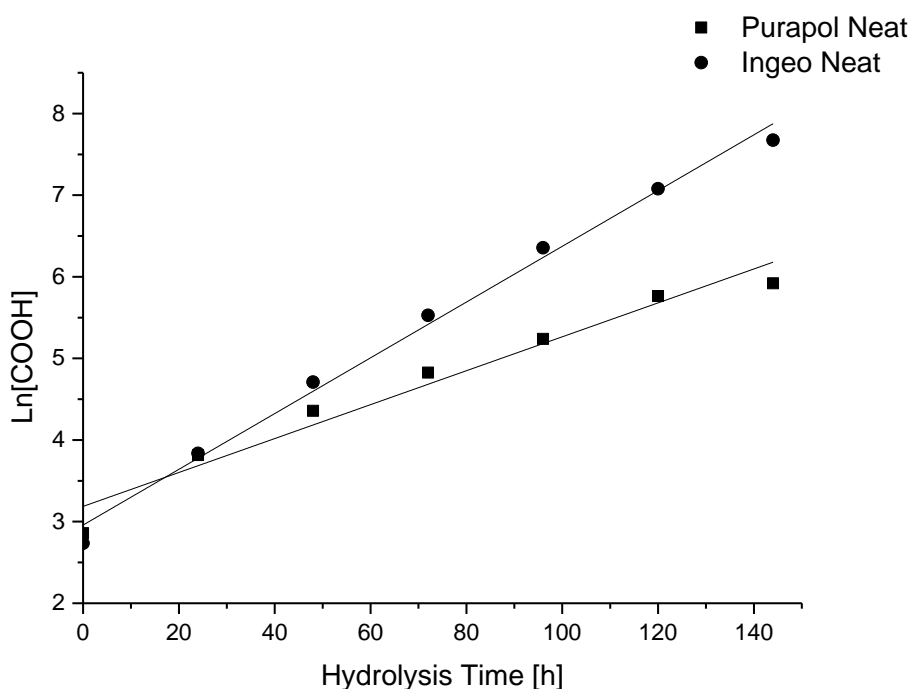
είναι σταθερή επειδή η διάχυση του ύδατος είναι πολύ ταχύτερη από την αντίδραση του ύδατος με τους εστερικούς δεσμούς. Παράλληλα, η συγκέντρωση των εστερικών ομάδων θεωρήθηκε επίσης σταθερή, όπως έγινε στην εργασία των Harris και Lee για το ίδιο εύρος μείωσης μοριακού βάρους (τελικό μέσου-βάρους μοριακό βάρους μέχρι 10000 g mol^{-1}) (μεμβράνες PLA πάχους 3,2 mm που εκτίθενται σε 50°C και 90% RH)[60] .

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{COO}][\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \ln[\text{COOH}] = \ln[\text{COOH}]_0 + kt$$

Εξίσωση 4.4: Κινητική πρώτης τάξης για αυτοκαταλυόμενη υδρόλυση

Όπου $[\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]$ είναι σταθερό και k είναι η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης.

Στην περίπτωση του άμορφου Ingeo, η σταθερά ρυθμού υδρόλυσης ($k = 0,0342 \text{ meq/kg}\cdot\text{h}$) βρέθηκε υψηλότερη σε σύγκριση με το Purapol ($k = 0,0188 \text{ meq/kg}\cdot\text{h}$). Η χαμηλότερη τιμή για το ημικρυσταλλικό PLA μπορεί να αποδοθεί στην προαναφερθείσα χαμηλότερη απορρόφηση υγρασίας και στο γεγονός ότι η υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες περιοχές. Συγκρίνοντας την βέλτιστη προσαρμογή (R^2) της εξίσωσης 4.4 για τις δύο ποιότητες PLA, το R^2 βρέθηκε υψηλότερο για το Ingeo ($R^2 = 0.9929$) σε σύγκριση με το Purapol ($R^2 = 0.9555$). Το τελευταίο δείχνει ενδεχομένως τον πιο έντονο αυτοκαταλυτικό χαρακτήρα της αντίδρασης υδρόλυσης για το άμορφο PLA και μπορεί να υποθεθεί ότι κατάλληλοι σταθεροποιητές έναντι της υδρόλυσης για το άμορφο Ingeo είναι πρόσθετα που δεσμεύουν τις ελεύθερες ομάδες COOH.



Σχήμα 4.6: Προσαρμογή στην κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 5.4)

Στους πίνακες 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα της επιταχυνόμενης γήρανσης των δύο ποιοτήτων παρθένου πολυ(γαλακτικού οξέος).

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα πειράματος υδρόλυσης για το Purarol L130

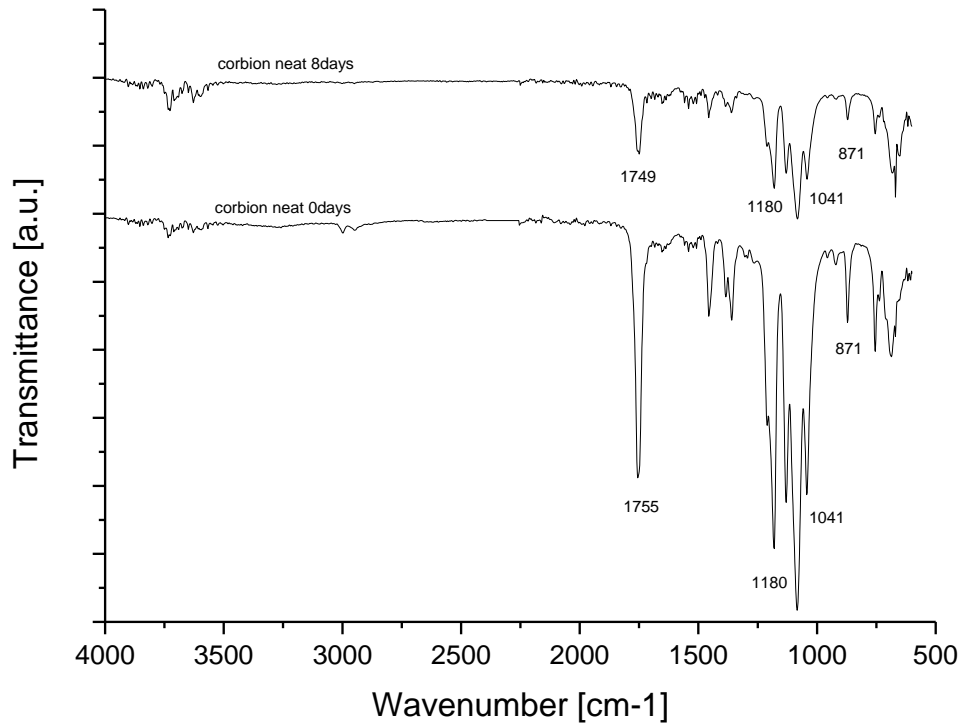
Χρόνος (h)	M_n (g/mol)	[COOH] (meq/kg)	M_t (%)
0	130600	17,4	0
24	74500	45,4	0,54
48	52100	78,1	0,75
72	36500	124,7	0,84
96	26700	188,4	1,22
120	18000	318,7	1,75
144	15300	372,5	1,85
168	13700	457,5	2,02

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα πειράματος υδρόλυσης για το Ingeo 6302D

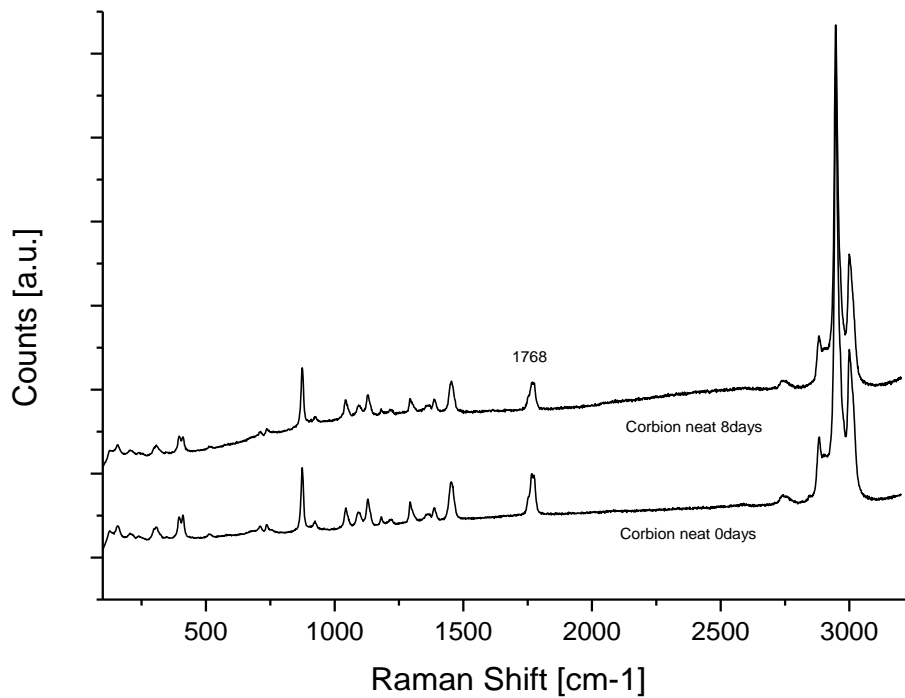
Χρόνος (h)	M_n (g/mol)	[COOH] (meq/kg)	M_t (%)
0	147400	15,4	0
24	86900	46,4	1,14
48	37000	111,1	1,28
72	18100	251,8	1,50
96	9900	576,1	2,65
120	5900	1186,2	4,02
144	4200	2152,9	6,60

4.3 Χαρακτηρισμός δομής κατα την γήρανση

Από την φασματοσκοπική ανάλυση, οι βασικές κορυφές τόσο από το FTIR όσο και από το Raman εντοπίζονται στις ίδιες περιοχές όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα (Σχήμα 4.7 και 4.8). Ενδεικτικά, η έντονη κορυφή που προήλθε από τις δονήσεις C = O των εστερικών ομάδων εντοπίστηκε περίπου στα 1754 cm^{-1} στο φάσμα IR και στα 1768 cm^{-1} στο φάσμα Raman, όπως επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία. Η ένταση της κορυφής μειώθηκε με τη γήρανση και στα δύο φάσματα ως αποτέλεσμα της σχάσης των εστερικών δεσμών (COO). Για τον ίδιο λόγο, οι ακόλουθες κορυφές βρέθηκαν επίσης μειωμένες στο φάσμα IR του υδρολυμένου PLA: στα 1454 cm^{-1} (ασύμμετρη απορρόφηση κάμψης CH_3), 1384 , 1359 (συμμετρική απορρόφηση κάμψης CH_3), 1200 - 1043 cm^{-1} (C-O-C από τις δονήσεις των εστερικών δεσμών), 870 cm^{-1} (απορρόφηση O-CH- CH_3). Η μείωση της κορυφής στα 870 cm^{-1} μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα της μεταβολής του ποσοστού κρυσταλλικότητας, καθώς αυτή η περιοχή φάσματος αποδίδεται στην άμορφη φάση του PLA. Συμπληρωματικά, οι κυριότερες κορυφές του φάσματος Raman βρέθηκαν λιγότερο έντονες ως αποτέλεσμα της υδρολυτικής αποικοδόμησης [61].



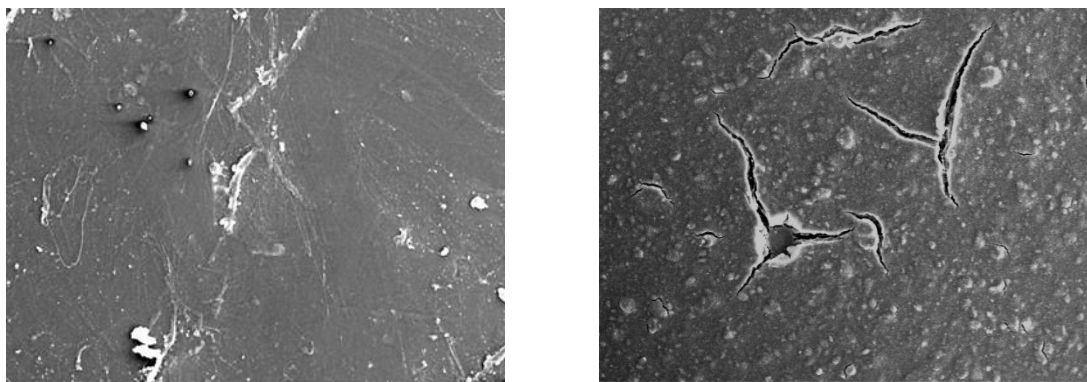
Σχήμα 4.7: Φάσμα Ftir Purarol L130 παρθενο



Σχήμα 4.8: Φάσμα Raman Purarol L130 παρθενο

Τέλος παρατηρώντας τις εικόνες από το SEM διακρίνουμε μια λεία επιφάνεια υλικού στην περίπτωση του μη υδρολυμένου πολυμερούς (Εικόνα 4.1 αριστερά)

ενώ σε αυτό που έχει εκτεθεί στις συνθήκες υδρόλυσης για 196h διακρίνουμε μια τραχειά επιφάνεια με ρωγμές (Εικόνα 4.1 δεξιά)



Εικόνα 4.1: SEM Μη υδρολυμένο Purarol L130 (αριστερά), Purarol L130 μετά από 196h υδρόλυσης (δεξιά)

4.4 Θερμικές ιδιότητες

Όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες, με βάση τα αποτελέσματα TGA, βρέθηκε προφίλ θερμικής αποικοδόμησης ενός σταδίου για όλα τα δείγματα. Η θερμοκρασία αποικοδόμησης για απώλεια μάζας 5% (Td) μειώθηκε κατά τη γήρανση (Πίνακας 4.3 και 4.4) φτάνοντας ακόμη και στους 180°C για το άμορφο Ingeo. Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έως και 14°C λόγω πλαστικοποίησης και στη συνέχεια σχεδόν εξαφανίστηκε μαζί με το φαινόμενο της ενθαλπίας χαλάρωσης (Σχήμα 4.10). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη χαλάρωση που έχει προκύψει από μηχανική καταπόνηση των υλικών κατά την παραγωγή τους όπως οι μεμβράνες ή οι ίνες στις οποίες χρησιμοποιείται μηχανική έλξη ώστε να προσανατολιστούν τα μόρια σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Η κορυφή κατά την θέρμανση ενός τέτοιου υλικού προκύπτει καθώς τα μόρια αναδιατάσσονται στην περιοχή Tg, απορροφώντας ενέργεια στη διαδικασία. Εάν το δείγμα επαναθερμανθεί τότε το φαινόμενο της ενθαλπίας χαλάρωσης θα έχει εξαληφθεί και θα μπορεί να προσδιοριστεί το σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Τα φαινόμενα ενθαλπίας χαλάρωσης συχνά προκύπτουν όταν θερμαίνεται ένα υλικό που έχει ψυχθεί αργά στην περιοχή του Tg ή έχει αποθηκευθεί σε θερμοκρασία κάτω από το Tg για μεγάλη χρονική περίοδο. Αυτό επιτρέπει στο υλικό να ανασυνδυαστεί (χαλαρώσει) σε μία χαμηλότερη ενθαλπική κατάσταση[62].

Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν στο έργο του Corinet et al [63], όπου παρατηρήθηκε αρνητική μετατόπιση του Tg κατά 19,4°C για ταινίες PLA (180-200 μm) που εκτέθηκαν σε 60°C και 100% RH για 4 εβδομάδες. Στην περίπτωση του Ingeo, οι τιμές Tg συσχετίστηκαν με το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος σύμφωνα με

την εξίσωση Fox-Flory ($R^2 = 0,9242$), υποθέτοντας ότι ο δείκτης πολυδιασποράς είναι ίσος με 2:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n}$$

Εξίσωση 4.5: Fox-Flory

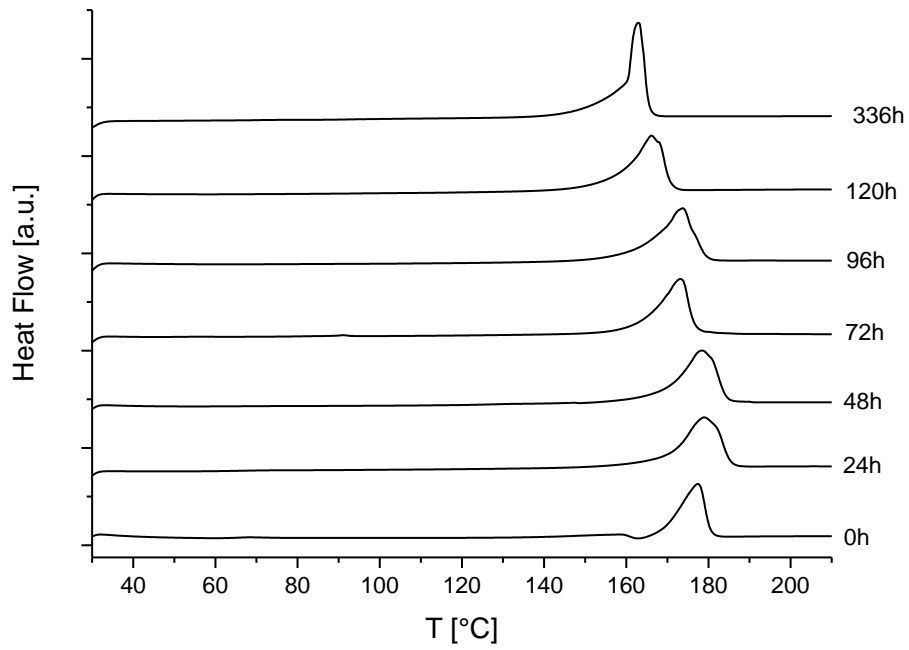
Όπου το K βρέθηκε 125,103 °C*g/mol και το $T_g^\infty = 59,4$ °C. Οι αντίστοιχες τιμές για τα άμορφα υλικά αναφέρονται για το PLLA σε $K = 55000$ °Cg/mol και για την PDLLA σε $K = 73000$ °Cg/mol, για PLLA $T_g^\infty = 58$ °C και για PDLLA $T_g^\infty = 57$ °C.

Πίνακας 4.3: Θερμικές ιδιότητες Purapol L130

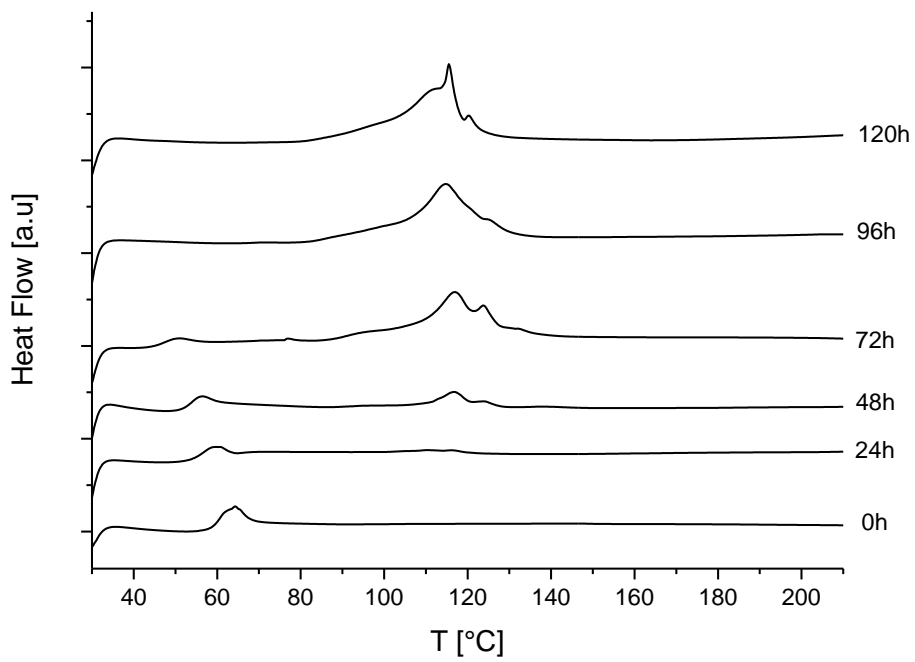
Χρόνος (h)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d (5% loss) (°C)
0	64.2±0.2	176.8±0.3	370.0
24	57.0±0.6	175.6±0.1	334.7
48	n.d	168.9	333.9
72	n.d	172.3±0.	314.8
96	n.d	170.5±2.4	324.0
124	n.d	166.1±1.0	300.6
144	n.d	166.3±3.2	301.1

Πίνακας 4.4: Θερμικές ιδιότητες Ingeo 6302D

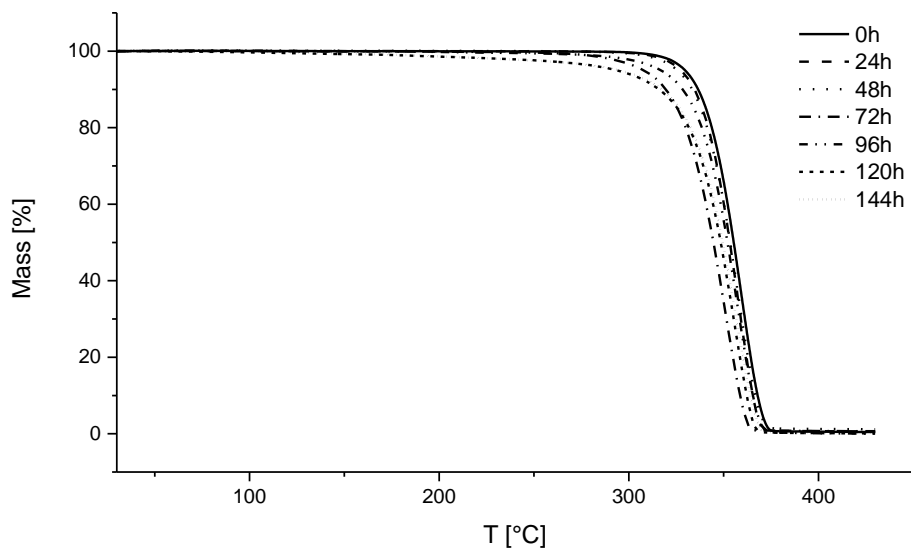
Χρόνος (h)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d (5% loss) (°C)
0	59.6±1.3	n.d	n.m.
24	54.6±0.6	116.5±0.2	321.5
48	52.6±0.1	116.5±0.4	317.9
72	45.8±0.1	117.2±0.5	302.8
96	n.d	114.6±0.1	273.7
124	n.d	114.7±0.8	237.9
144	n.d	109.1±0.5	183.9



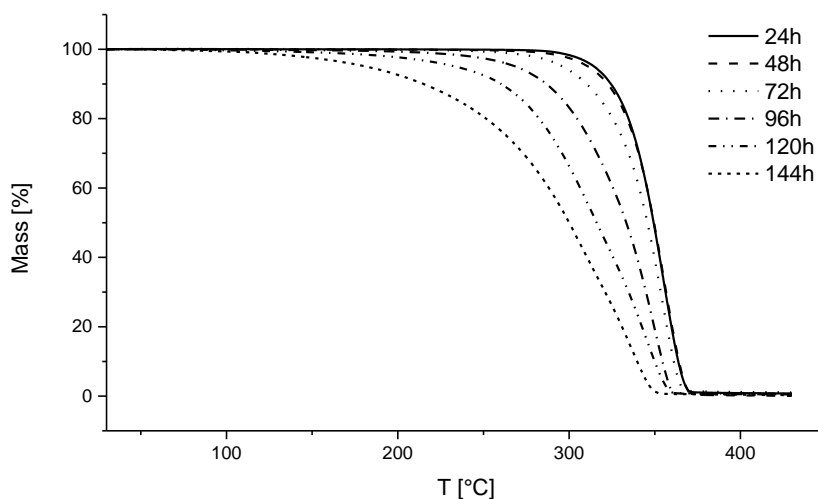
Σχήμα 4.9: DSC Puralol L130 παρθένο



Σχήμα 4.10: DSC Ingeo 6302D παρθένο



Σχήμα 4.11: TGA Purapol L130 παρθένο



Σχήμα 4.12: TGA Ingeo 6302D παρθένο

Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων παρακολούθηθηκε με την πάροδο του χρόνου γήρανσης και για τις δύο ποιότητες PLA και βρέθηκε ότι αυξήθηκε, ειδικά για το Ingeo. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί από διάφορους ερευνητές, και η κρυστάλλωση κατά τη γήρανση αποδίδεται στην αυξημένη κινητικότητα των υδρολυμένων αλυσίδων και στην πλαστικοποίηση από το ύδωρ που έχει απορροφηθεί. Συγκεκριμένα, η κρυσταλλικότητα και των δύο ποιοτήτων PLA αυξήθηκε ως συνάρτηση του χρόνου γήρανσης και έφτασε στο Corbion 72,4% και στο Ingeo 45,0% (Σχήμα 4.13). Εξετάζοντας το σχήμα 4.13, μπορούν να παρατηρηθούν δύο περιοχές:

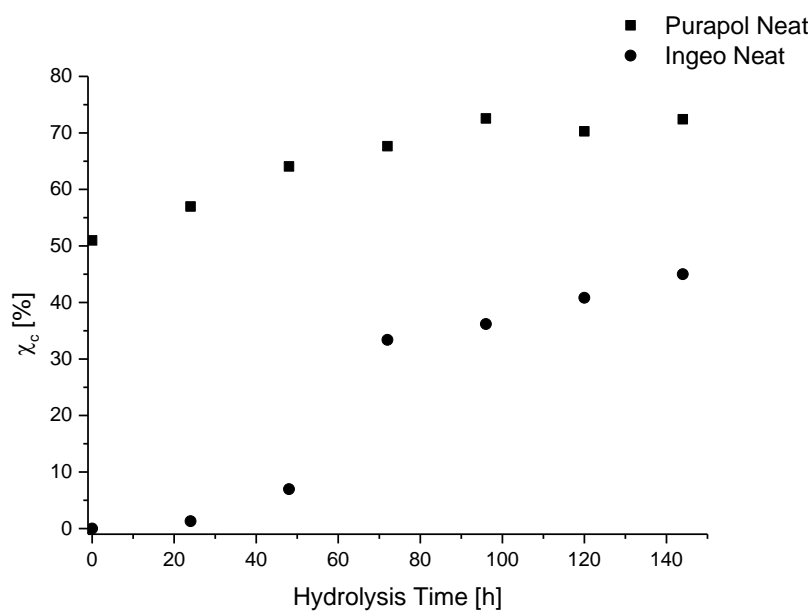
- **περιοχή I** ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι υψηλότερος και λαμβάνει χώρα αρχική κρυστάλλωση, όπου σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες κρυσταλλιτών.
- **περιοχή II** όταν το σύστημα βρίσκεται σε κορεσμό ($t > 96$ ώρες για το Purapol) ο ρυθμός είναι βραδύτερος και η δευτερογενής κρυστάλλωση συμβαίνει με σχηματισμό μικρών κρυστάλλων και διασπορά στις άμορφες περιοχές.

Η εξίσωση Avrami εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της κινητικής κρυστάλλωσης στις περιοχές I και II και τα πειραματικά δεδομένα παρουσίασαν ικανοποιητική προσαρμογή ($R^2 = 0,9991$ για το Purapol, $R^2 = 0,9559$ για Ingeo) (Σχήμα 4.14).

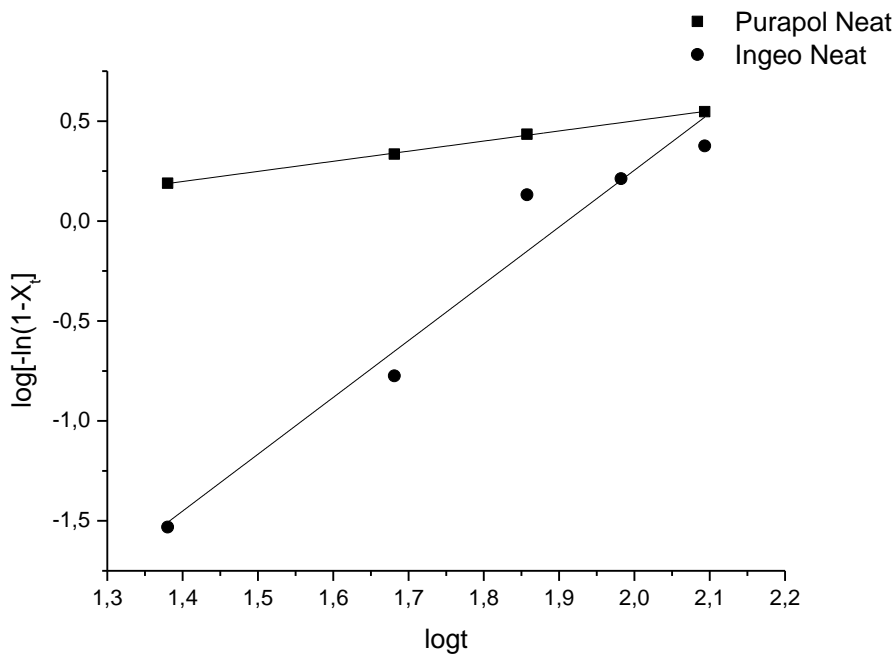
$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n)$$

Εξίσωση 4.6: Avrami

Όπου, X_t η σχετική κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, t είναι ο χρόνος, K η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης και n η σταθερά Avrami



Σχήμα 4.13: Εξέλιξη της κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

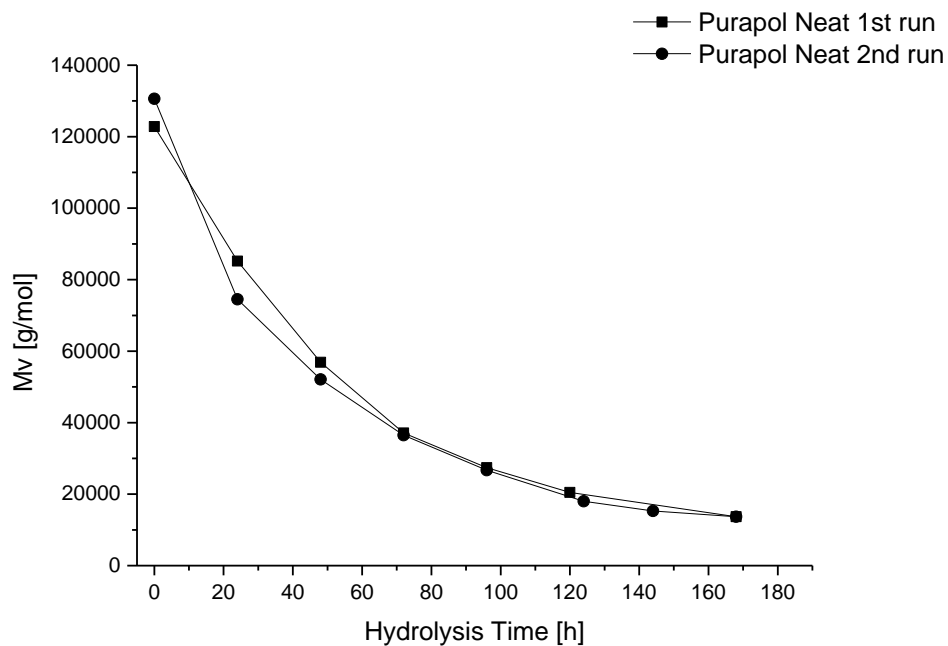


Σχήμα 4.14: Προσαρμογή στην εξίσωση Avrami (εξίσωση 4.6)

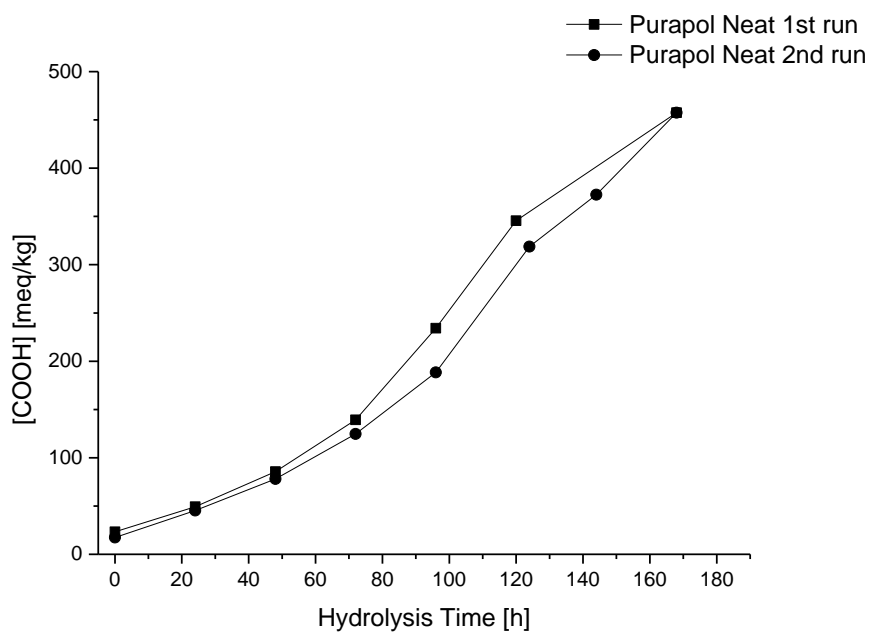
Για το Purapol, τα αποτελέσματα της Avrami ήταν $n=0,5$ και $K=0,3$ 1/h και για το Ingeo $n=2,8$ και $K=3,8 \cdot 10^{-6}$ 1/h. Γενικά, οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον εκθέτη Avrami n είναι στην περιοχή ανάμεσα στο 2 και στο 4 [64,65]. Η χαμηλότερη τιμή για το Purapol συσχετίζεται προφανώς με την περιορισμένη διάχυση του ύδατος. Από την άλλη πλευρά, ο υψηλότερος ρυθμός κρυστάλλωσης για το άμορφο Ingeo προέρχεται από την υψηλότερη προσρόφηση υγρασίας που οδήγησε σε εντονότερη πλαστικοποίηση, όπως αποδεικνύεται από την μεγαλύτερη μείωση του T_g και επομένως ευκολότερη αναδιάταξη των αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές διατηρώντας ωστόσο τελική τιμή κρυσταλλικότητας μικρότερη από το Purapol λόγω της υψηλότερης εναντιομερικής καθαρότητάς του.

4.5 Πείραμα επαναληψιμότητας

Για να γίνει επιβεβαίωση των πειραματικών από τελεσμάτων έγινε επανάληψη του πειράματος γήρανσης του πολυ(γαλακτικού οξέος), χρησιμοποιώντας μόνο το Purapol L130. Παρακάτω γίνεται παρουσίαση των από τελεσμάτων και συγκρίνοντας τα με τα προηγούμενα μπορούμε να επιβεβαιώσουμε τις τιμές του πρώτου πειράματος.



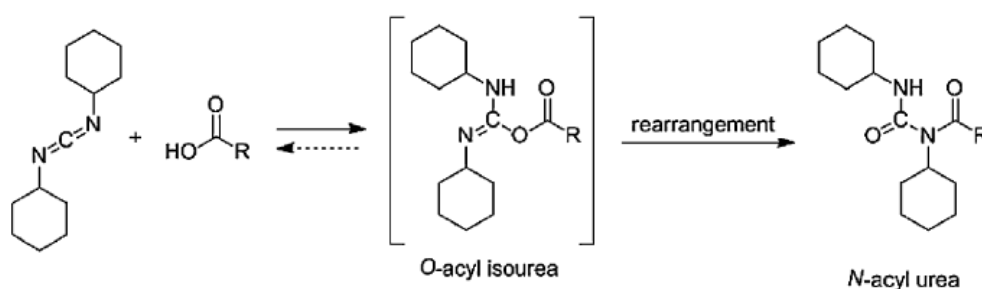
Σχήμα 4.15: Σύγκριση μοριακού βάρους 1^{ης} και 2^{ης} σειράς πειραμάτων για το παρθένο Purapol L130



Σχήμα 4.16: Σύγκριση ακραίων καρβοξυλομάδων 1^{ης} και 2^{ης} σειράς πειραμάτων για το παρθένο Purapol L130

Κεφάλαιο 5^ο: Ανάλυση αποτελεσμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης σταθεροποιημένου πολυ(γαλακτικού οξέος)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην διπλωματική αυτή εργασία εξετάστηκαν τρία πρόσθετα ως σταθεροποιητές έναντι της υδρόλυσης του πολυ(γαλακτικού οξέος) και για τις δύο ποιότητες (άμορφο και ημικρυσταλλικό PLA). Όσον αφορά τη δομή των προσθέτων, το Carbodilite είναι ένα αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο, το Stabaxol ένα αρωματικό πολυκαρβοδιμίδιο, ενώ το Bioadimide είναι ένα αρωματικό καρβοδιμίδιο. Ο μηχανισμός δράσης των συγκεκριμένων προσθέτων έγκεται στο να δεσμεύσουν τις ελεύθερες καρβοξυλομάδες και να αναστέλουν έτσι τον αυτοκαταλυτικό χαρακτήρα της αντίδρασης υδρόλυσης. Για την περίπτωση των καρβοδιμιδίων, η αντίδραση με τις COOH οδηγεί σε N-ακετυλουρία, ενώ είναι δυνατόν και η αντίδραση με υγρασία (ύδρω) με αποτέλεσμα παράγωγα ουρίας [66].



Εικόνα 5.1: Σχηματισμός N-ακετυλουρίας από καρβοδιμίδιο

Οι συγκεντρώσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα ήταν αρχικά 1%wt και για τα τρία και στη συνέχεια εξετάστηκαν και μικρότερες περιεκτικότητες, 0,6% και 0,8% για το Carbodilite και 0,5% για το Bioadimide.

Στους πίνακες 5.1 και 5.2 φαίνεται η μεταβολή των ιδιοτήτων του PLA για κάθε ποιότητα με την ενσωμάτωση του προσθέτου (μετά την εκβολή) και μετά τη μορφοποίηση σε πλακίδια, χωρίς δηλαδή τα υλικά να έχουν υποστεί κάποια γήρανση. Πρώτα απ όλα η ανάλυση DSC δεν έδειξε σημαντική μεταβολή στη θερμοκρασία τήξης (T_m) του PLA, ο κρυσταλλικός χαρακτήρας του ημικρυσταλλικού πολυμερούς διατηρήθηκε όπως και ο άμορφος χαρακτήρας του Ingeo. Τέλος οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) παρέμειναν στα ίδια επίπεδα περίπου στους 70°C και 60°C για τις δύο ποιότητες αντίστοιχα.

Ως προς το μοριακό βάρος, η προσθήκη αρωματικού καρβοδιμιδίου (Bioadimide) και στις δύο ποιότητες δεν μετέβαλε σημαντικά την τιμή του, αλλά μείωσε τη συγκέντρωση [COOH] σε σχέση με το παρθένο υλικό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την αντίδραση του προσθέτου με τις ακραίες ομάδες [COOH] στη θερμοκρασία εκβολής. Στην περίπτωση των πολυκαρβοδιμιδίων (Carbodilite και Stabaxol), εκτός από την σταθεροποίηση του πολυμερούς έναντι της υδρόλυσης, υπάρχει επίσης η πιθανότητα επέκτασης της αλυσίδας (chain extension), λόγω της πολυλειτουργικότητας (multifunctionality) των προσθέτων [67]. Για το λόγο αυτό, κατά την εκβολή του άμορφου Ingeo η παρουσία και των δύο πολυκαρβοδιμιδίων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους. Αντίθετα στην υψηλότερη θερμοκρασία της εκβολής του Purarol, το Stabaxol δεν είχε καμία επίδραση στο μοριακό βάρος, σε αντίθεση με το Carbodilite που προκάλεσε απότομη μείωση του μοριακού βάρους. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις, και τα δύο πολυκαρβοδιμίδια οδήγησαν σε αύξηση της περιεκτικότητας σε ακραίες καρβοξυλομάδες [COOH] ακόμη και όταν οι αντίστοιχες τιμές για τα μοριακά βάρη ήταν αυξημένες.

Κατά τη μορφοποίηση στην υδραυλική θερμοπρέσσα, το παρθένο ημικρυσταλλικό Purarol παρουσίασε εντονότερη υδρολυτική αποικοδόμηση σε σύγκριση με το άμορφο Ingeo (μείωση κατά 27% μαζί με αύξηση COOH), και η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας του Purarol (200°C ενώ 160°C για το Ingeo). Και τα τέσσερα πρόσθετα έδειξαν αναστολή υδρόλυσης, αφού η μορφοποίηση με θερμή συμπίεση είχε σαν αποτέλεσμα μείωση του μοριακού βάρους μόλις 5-19%.

Η αντίδραση του αρωματικού Bioadimide με τις ελεύθερες καρβοξυλομάδες κατά τη διάρκεια της εκβολής επιβεβαιώθηκε στα φάσματα IR, με την εμφάνιση δευτεροταγών (C = O περίπου 1640 cm⁻¹ και κάμψη NH περίπου 1550 cm⁻¹) και τριτοταγών αμιδικών δεσμών. Στην περίπτωση των πολυκαρβοδιμιδίων, οι σχετικές κορυφές δεν μπορούν να εντοπιστούν με καθαρότητα στα φάσματα IR των δειγμάτων, αν και η επέκταση της αλυσίδας είναι προφανής ιδίως στην περίπτωση του Ingeo λόγω της αύξησης του μοριακού βάρους. Προφανώς, η ένταση των δευτεροταγών και τριτοταγών αμιδικών δεσμών είναι χαμηλή λόγω της ενσωμάτωσης τους κατά μήκος της αλυσίδας του PLA. Επιπλέον, οι αλλαγές στο περιεχόμενο [COO⁻] δεν ήταν εμφανής στα φάσματα IR, δεδομένου ότι η ένταση της κορυφής στα 1750cm⁻¹ παρέμεινε σταθερή. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης [COOH] στα δείγματα μετά την ενσωμάτωση των προσθέτων πολυκαρβοδιμιδίου δεν έγινε πάλι εμφανής στα φάσματα IR. Ωστόσο, η μείωση του μοριακού βάρους στην περίπτωση του Carbodilite μπορεί να εξηγήσει την αύξηση της έντασης στα 2900 cm⁻¹.

Πίνακας 5.1: Μεταβολή ιδιοτήτων Purapol L130 με τα στάδια επεξεργασίας

			Purapol L130				
			M _v (g/mol)	[COOH] (meq/kg)	T _g (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
Παρθένο	Μετα	την	178700	7,1	70,5	179,8	47,7
	εκβολή						
+1% Carbodilite	Μετά	τη	130600	17,4	64,2	176,8	51,0
	μορφοποίηση						
+1% Stabaxol	Μετα	την	137500	25,4	67,1	178,9	62,2
	εκβολή						
+1% Bioadimide	Μετά	τη	128700	32,9	65,8	175,5	57,5
	μορφοποίηση						
+1% Bioadimide	Μετα	την	173100	15,5	66,6	177,5	61,0
	εκβολή						
+1% Bioadimide	Μετά	τη	163800	41,2	59,8	173,8	62,1
	μορφοποίηση						
+1% Bioadimide	Μετα	την	173600	3,7	64,5	178,9	51,3
	εκβολή						
+1% Bioadimide	Μετά	τη	140500	11,1	64,0	177,1	41,1
	μορφοποίηση						

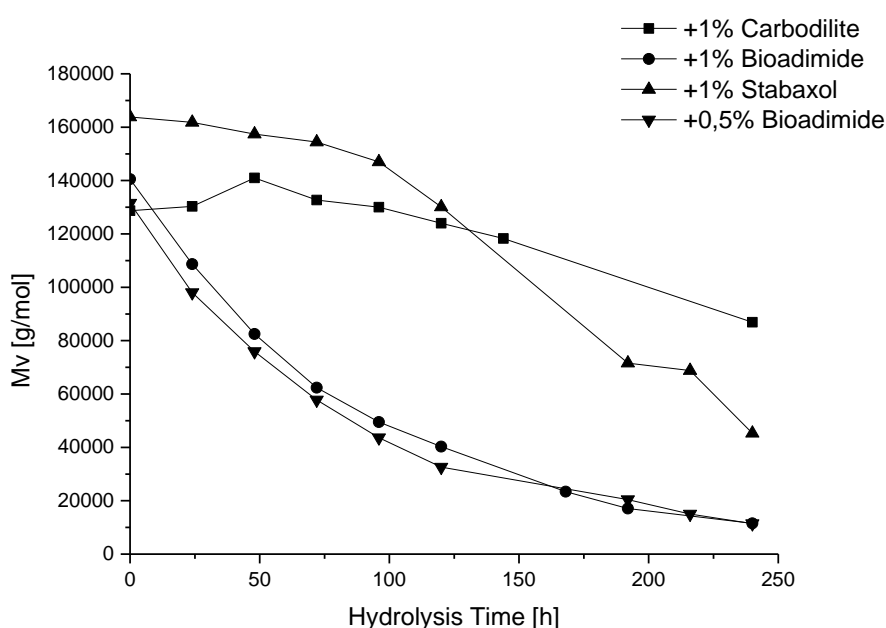
Πίνακας 5.2: Μεταβολή ιδιοτήτων Ingeo 6302D με τα στάδια επεξεργασίας

			Ingeo 6302D				
			M _v (g/mol)	[COOH] (meq/kg)	T _g (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
Παρθένο	Μετα	την	149100	13,6	67,2	άμορφο	άμορφο
	εκβολή						
+1% Carbodilite	Μετά	τη	147400	15,4	59,6	άμορφο	άμορφο
	μορφοποίηση						
+1% Carbodilite	Μετα	την	162000	51,9	61,5	άμορφο	άμορφο
	εκβολή						
+1% Stabaxol	Μετά	τη	155200	58,9	60,7	100,1	1,2
	μορφοποίηση						
+1% Stabaxol	Μετα	την	157900	39,6	59,8	άμορφο	άμορφο
	εκβολή						
+1% Bioadimide	Μετά	τη	155800	38,3	59,0	άμορφο	άμορφο
	μορφοποίηση						
+1% Bioadimide	Μετα	την	148100	2,4	58,7	άμορφο	άμορφο
	εκβολή						
+1% Bioadimide	Μετά	τη	143200	1,8	56,4	122,2	0,6
	μορφοποίηση						

5.1 Προσρόφηση, μοριακό βάρος και ακραίες καρβοξυλομάδες

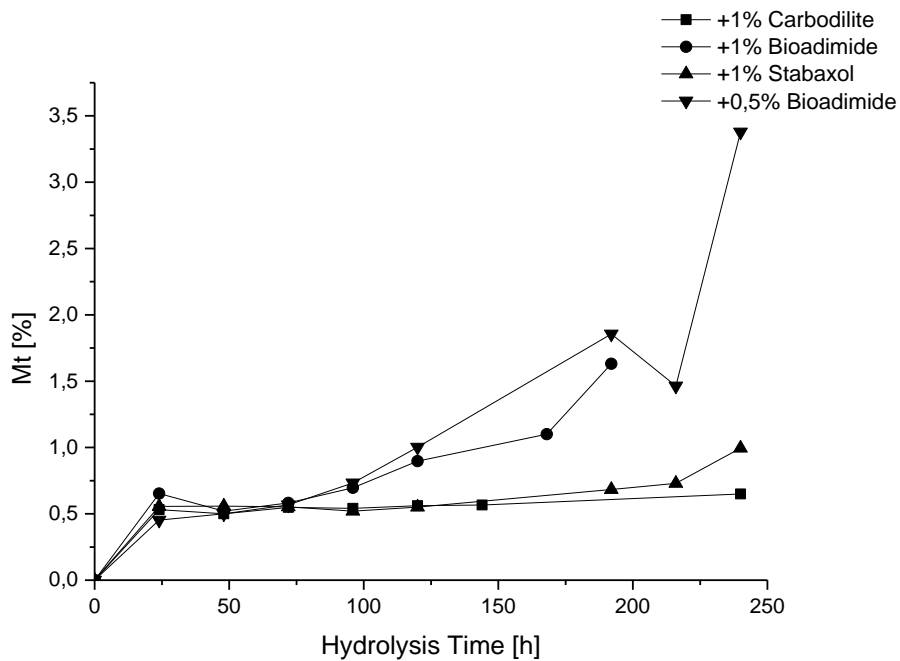
Στη συνέχεια εξετάζεται η ικανότητα σταθεροποίησης των δύο ποιοτήτων PLA, από τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν, έναντι της υδρόλυσης. Αρχικά για το Purapol η μελέτη του μοριακού βάρους έδειξε ότι η ενσωμάτωση 1% wt Carbodilite καθυστέρησε την υδρόλυση του υλικού σημαντικά αφού το μοριακό του βάρος έμεινε σταθερό μέχρι και τις 144h, ενώ μείωση 32% παρατηρήθηκε στις 240h (Σχήμα 5.1). Το Stabaxol είχε την ίδια συμπεριφορά για τις πρώτες 144h σταθεροποιώντας το υλικό. Ωστόσο τελικά (240h) η μείωση του μοριακού βάρους

ήταν μεγαλύτερη (72%). Η ενσωμάτωση του Bioadimide και στις δύο περιεκτικότητες (1% και 0,5% wt) δεν είχε κάποιο αποτέλεσμα έναντι της υδρόλυσης, το υλικό παρουσίασε καθυστέρηση στην γήρανση σε σχέση με το παρθένο υλικό αλλά ο ρυθμός αποικοδόμησης του ήταν πολύ μεγάλος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της κινητικής της υδρόλυσης που παρουσιάζονται αργότερα. Η τελική μείωση του μοριακού βάρους του υλικού ήταν της τάξης του 92%. Το Bioadimide σαν καρβοδιμίδιο θα περιμέναμε να λειτουργεί, ωστόσο είναι πιθανό κατά την επεξεργασία, εκβολή και μορφοποίηση του πολυμερούς, το πρόσθετο να αντέδρασε πρόωρα με τις ακραίες καρβοξυλομάδες και να καταναλώθηκε με αποτέλεσμα να μην μπορεί να καθυστερήσει την περαιτέρω υδρόλυση του PLA.



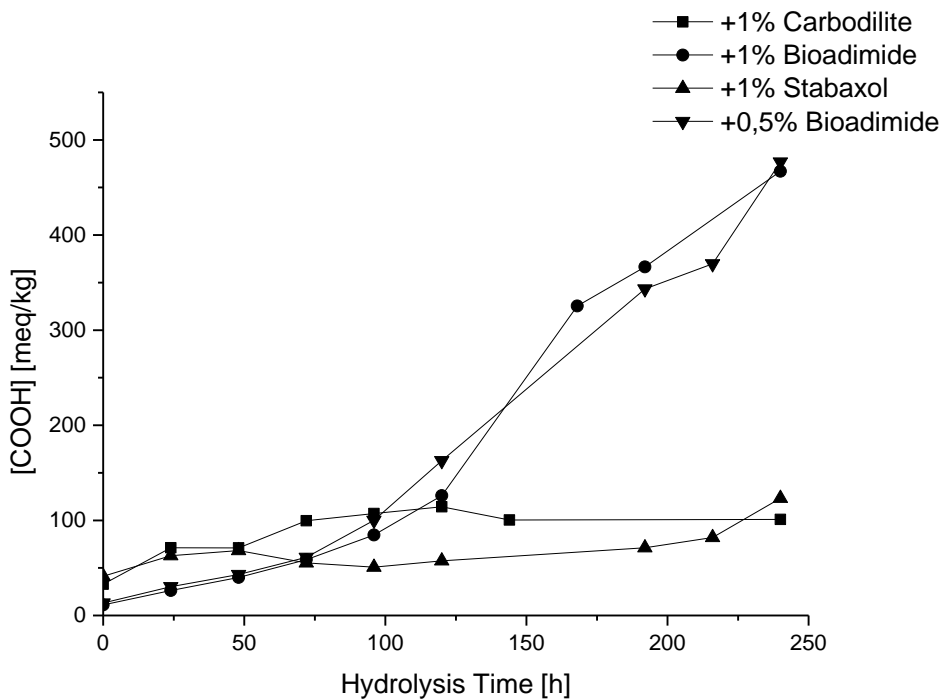
Σχήμα 5.1: Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου για το Purarol L130 με ενσωματωμένα πρόσθετα

Όσον αφορά την απορρόφηση ύδατος στο Purarol το Carbodilite και το Stabaxol την περιόρισαν και την κράτησαν σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της γήρανσης του πολυμερούς. Αντιθέτως το Bioadimide δεν είχε κάποια επίδραση στην απορρόφηση ύδατος η οποία ακολούθησε την πορεία του παρθένου υλικού όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Απορρόφηση ύδατος κατά την υδρόλυση του Purarol L130 με ενσωματωμένα πρόσθετα

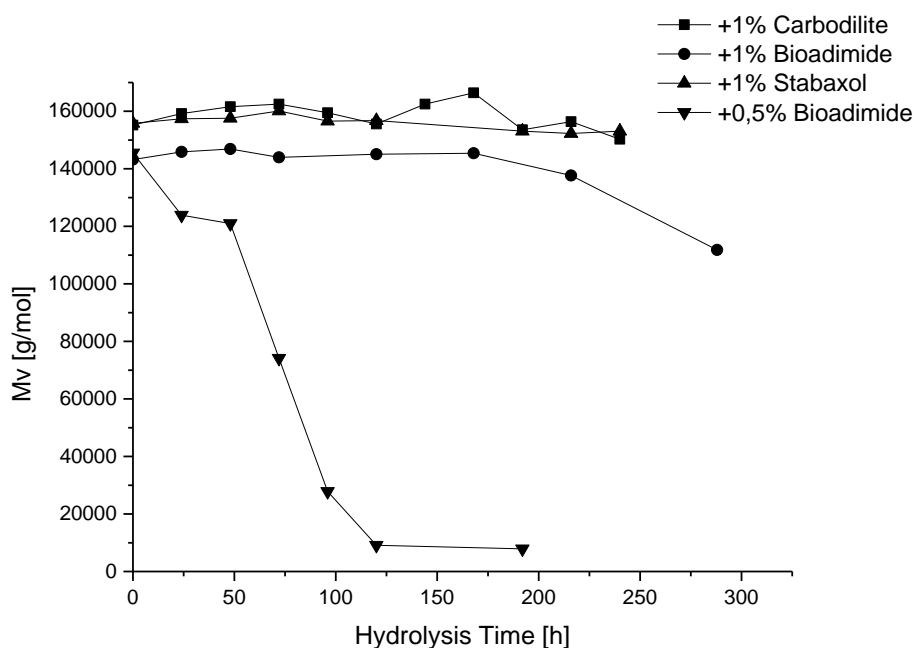
Η ανάλυση των ακραίων καρβοξυλομάδων [COOH] επιβεβαίωσε τα παραπάνω αποτελέσματα καθώς είχαμε ταυτόχρονη αύξηση των ακραίων ομάδων με τη μείωση του μοριακού βάρους. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στο σχήμα 5.3



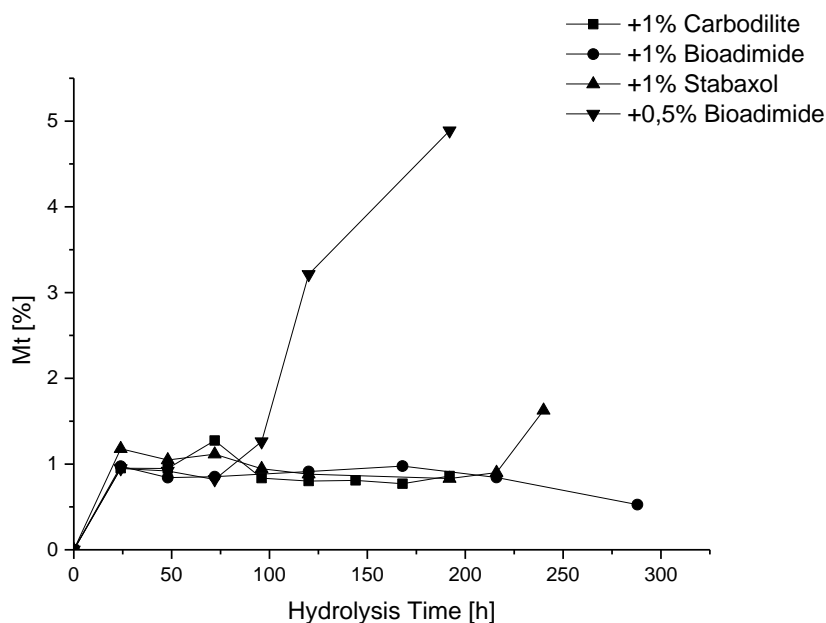
Σχήμα 5.3: Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

Στη συνέχεια εξετάστηκε η κινητική της υδρόλυσης για το Bioadimide αφού αυτό δεν σταθεροπύησε το υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή προσαρμογή στην εξίσωση 4.4 ($R^2=0,9588$, $k=0,0156$ meq/kg*h) παρόμοια με αυτή του παρθένου Purarol, γεγονός που επιβεβαιώνει την αυτοκαταλυτική αποικοδόμηση του PLA καθώς το Bioadimide δεν δέσμευσε της ακραίες καρβοξυλομάδες κατα την υδρόλυση του υλικού.

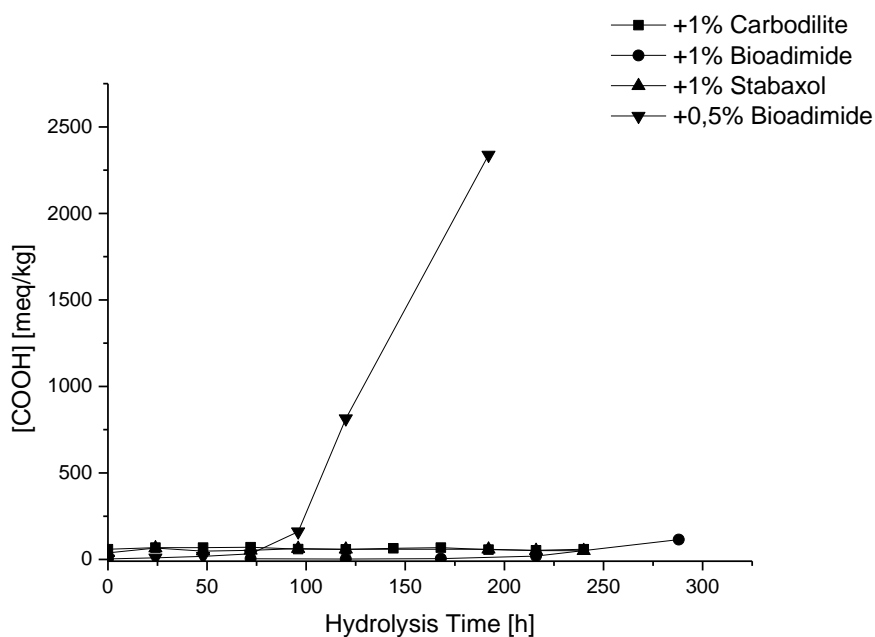
Στην περίπτωση του Ingeo τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα καθώς τα δείγματα με το Carbodilite υπέστησαν μείωση στο μοριακό βάρος μόλις 3% μετά από γήρανση για 240h και αυτά με το Stabaxol μόλις 2% για τον ίδιο χρόνο. Επίσης το Bioadimide σε περιεκτικότητα 1% wt λειτούργησε διατηρώντας σταθερό το μοριακό βάρος έως τις 216h και εμφανίζοντας μια μείωση της τάξης του 21% στις 240h (Σχήμα 5.4). Αντιθέτως η μικρότερη περιεκτικότητα 0,5% wt σε Bioadimide δεν είχε κάποια επίδραση έναντι της υδρόλυσης παρουσιάζοντας μια μείωση 49% στο μοριακό βάρος μετά από 5 ημέρες υδρόλυσης. Τα αποτελεσματα του μοριακού βάρους πάλι επιβεβαιώθηκαν από αυτά των ακραίων καρβοξυλομάδων όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.4: : Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου για το Ingeo 6302D με ενσωματωμένα πρόσθετα



Σχήμα 5.5: Απορρόφηση ύδατος κατά την υδρόλυση του Ingeo 6302D με ενσωματωμένα πρόσθετα



Σχήμα 5.6: Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

5.2 Θερμικές ιδιότητες

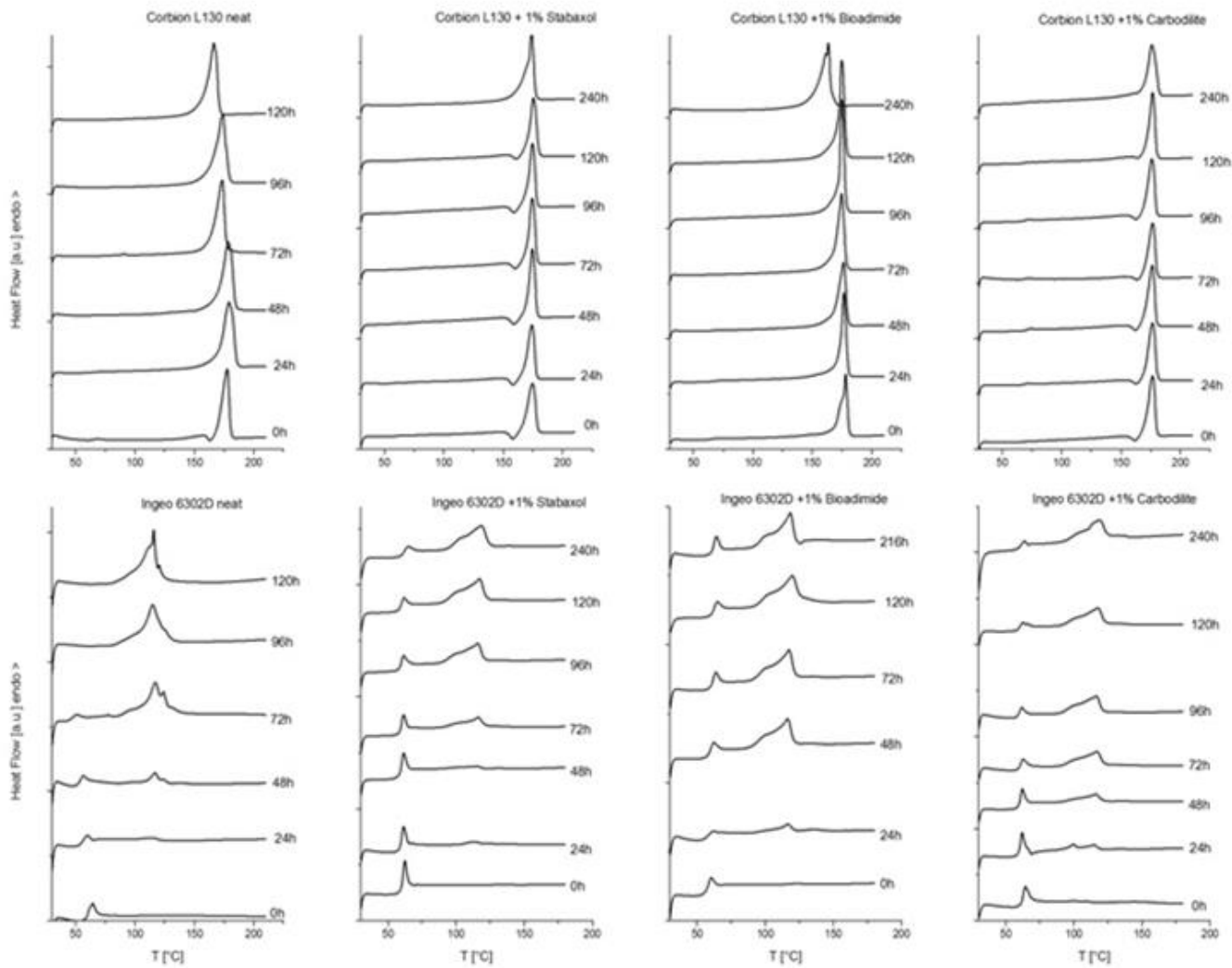
Η ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων με τις μεθόδους του DSC και του TGA έδειξαν για τα σταθεροποιημένα δείγματα τόσο του Purarol όσο και του Ingeo διατήρηση του σημείου τήξης (T_m) εν αντιθέσει με τα υδρολυμένα δείγματα που αυτό μειώνονταν. Ακόμη παρατηρήθηκε σταθεροποίηση του ποσοστού

κρυσταλλικότητας (χ_c) και της θερμοκρασίας για απώλεια 5% μάζας από την ανάλυση TGA (T_d 5%). Εξαιρέση αποτελεί πάλι η περίπτωση του Purapol L130 με το ενσωματωμένο πρόσθετο Bioadimide όπου είχαμε μείωση 16°C στο σημείο τήξης και 36°C στη θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d 5%). Τα συγκριτικά αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 5.8

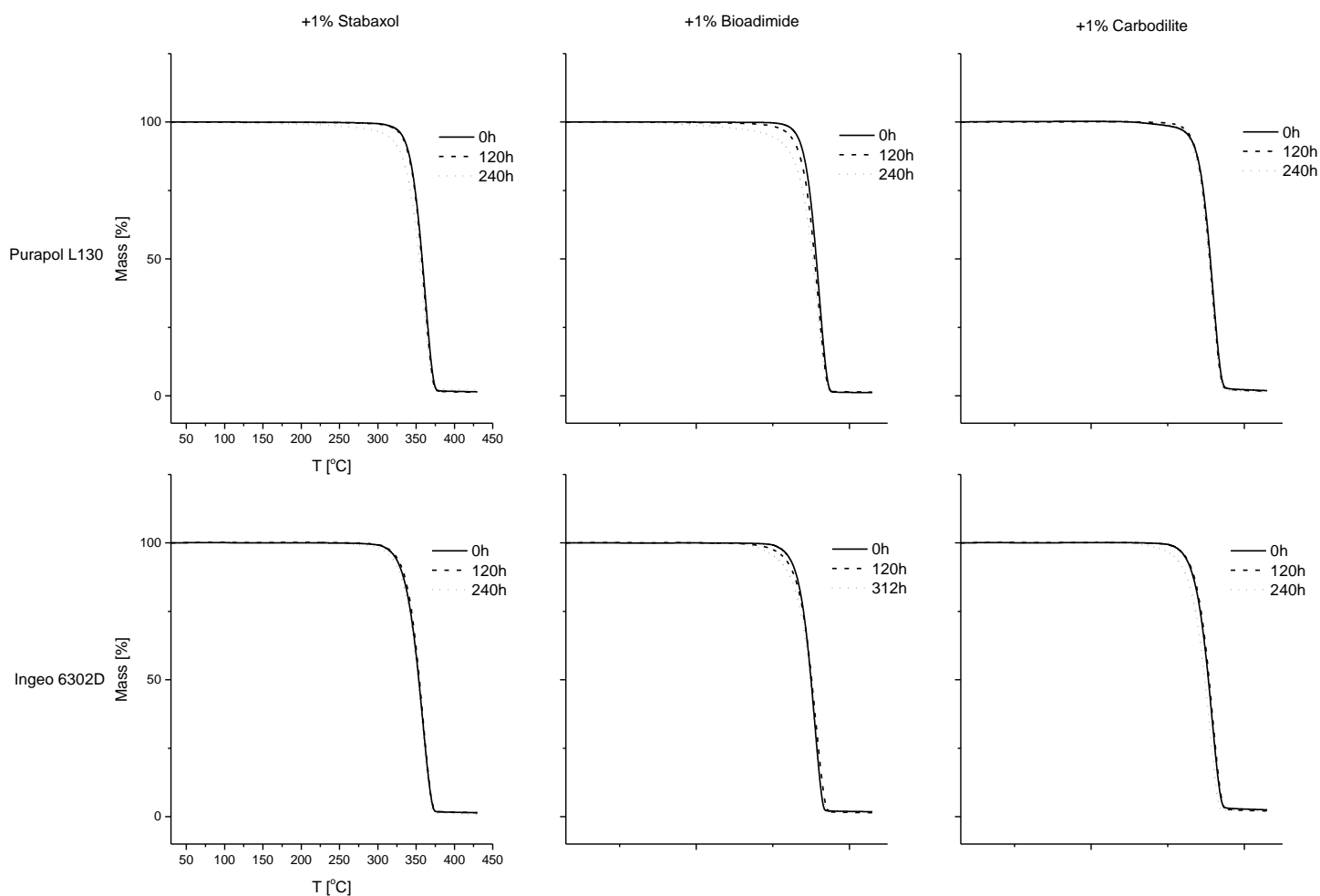
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης δειγμάτων με ενσωματωμένα πρόσθετα

t (h)	1% Carbodilite			1% Bioadimide			1% Stabaxol		
	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{5\%}$ (°C)
Purapol									
L130									
0	65.8	175.5	335.0	64.0	177.1	340.3	59.8	173.8	341.3
24	68.9	177.0	n.m.	66.9	175.2	n.m.	57.8	173.5	n.m.
48	71.0	176.6	n.m.	66.6	175.5	n.m.	58.5	173.6	n.m.
72	68.7	175.6	n.m.	--	173.8	n.m.	55.7	173.5	n.m.
96	68.7	175.2	n.m.	--	173.7	n.m.	--	174.0	n.m.
120	68.4	175.6	338.1	--	173.4	331.1	--	174.3	339.8
144	67.7	175.4	n.m.	--	n.m.	n.m.	--	n.m.	n.m.
240	66,9	175,3	331,7	--	162,7	304,9	--	172,9	320,44
Ingeo									
6302D									
0	60.7	100.1	331.7	56.4	122.2	329.3	59.0	n.m.	328.3
24	58.2	99.5	n.m.	57.9	116.4	n.m.	58.2	113.3	n.m.
48	59.0	115.9	n.m.	58.3	116.1	n.m.	58.1	115.2	n.m.
72	59.4	116.9	n.m.	60.0	117.2	n.m.	58.4	116.2	n.m.
96	58.5	116.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	58.3	115.7	n.m.
120	59.3	117.5	329.7	61.1	119.4	321.7	58.2	116.9	330.12
144	58.4	116.5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
240	59,7	118,5	313,9	n.m.	n.m.	309,5	60,5	118,2	323,3

n.m. : not measured



Σχήμα 5.7: Αποτελέσματα ανάλυσης DSC για τις δύο ποιότητες PLA με ενσωματωμένα πρόσθετα

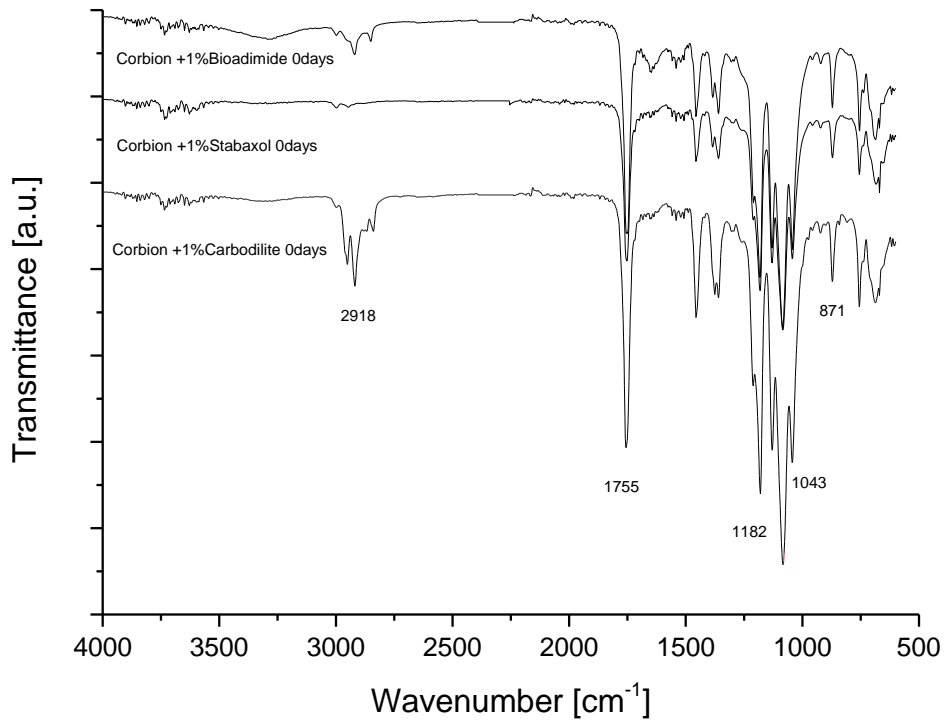


Σχήμα 5.8: Ανάλυση TGA για τις δύο ποιότητες PLA με ενσωματωμένα πρόσθετα

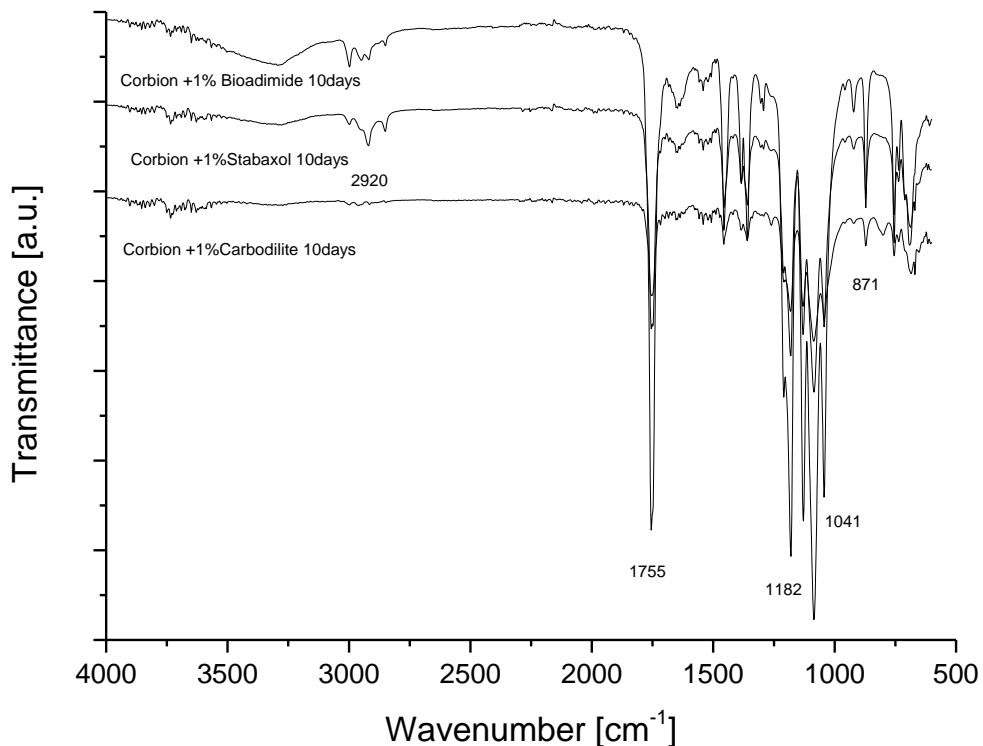
5.3 Χαρακτηρισμός δομής κατα την γήρανση

Τα φάσματα από την ανάλυση FTIR των σταθεροποιημένων υλικών δεν φανέρωσαν κάποια συστηματική τάση στην αλλαγή της έντασης της κορυφής στα 1755 cm^{-1} η οποία, σε γενικές γραμμές, διατηρήθηκε σταθερή. Για το ημικρυσταλλικό Purapol (Σχήμα 5.10) με το ενσωματωμένο Stabaxol, οι κορυφές αμιδίου στα 1640 και 1550 cm^{-1} ήταν ορατές μετά από 10 ημέρες υδρόλυσης. Στην περίπτωση του άμορφου Ingeo (Σχήμα 5.12), η ένταση (ιδιαίτερα στα 1640 cm^{-1}) αυξήθηκε μετά από 5 ημέρες και για τα τρία πρόσθετα γεγονός που επιβεβαιώνει την αντίδραση τους με ελεύθερες καρβοξυλομάδες. Στην περίπτωση του αρωματικού Bioadimide οι κορυφές αυτές είναι περισσότερο ορατές γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη θέση των ενώσεων στο τέλος της αλυσίδας και όχι κατά μήκος της όπως γίνεται στην περίπτωση του Carbodilite και Stabaxol. Τα φάσματα Raman δεν έδειξαν πάλι

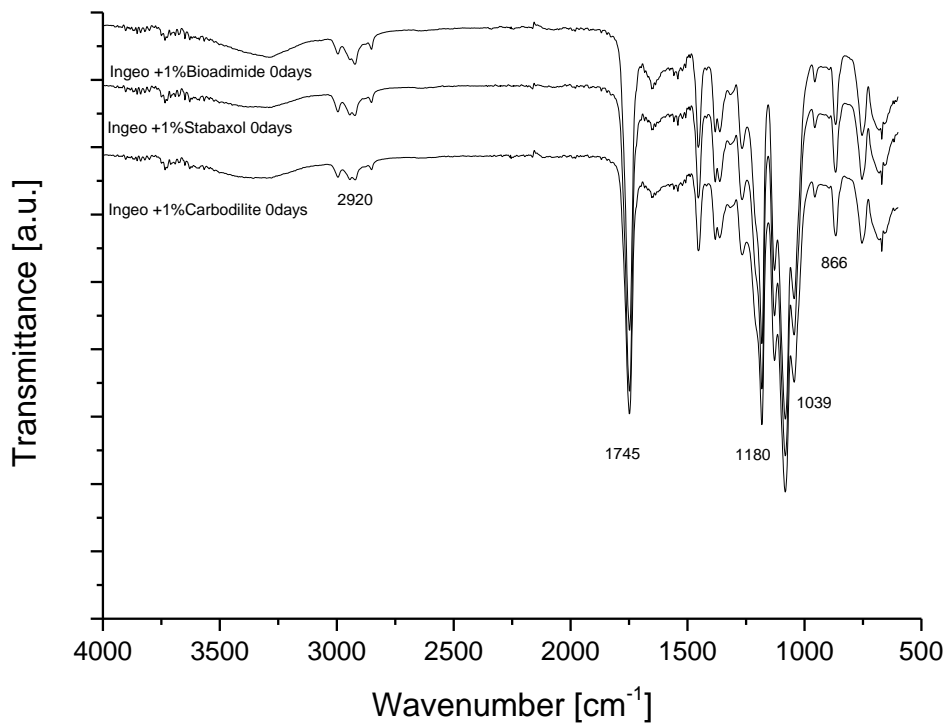
κάποια αλλαγή στην ένταση των κορυφών μετά από 10 ημέρες υδρόλυσης όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα ωστόσο μπορούμε να επιβεβαιώσουμε τον άμορφο και ημικρυσταλλικό χαρακτήρα των υλικών μας αφού, όταν έχουμε οξείες κορυφές τότε το υλικό είναι ημικρυσταλλικό ενώ όταν οι κορυφές είναι πιο πλατιές το υλικό είναι άμορφο [68].



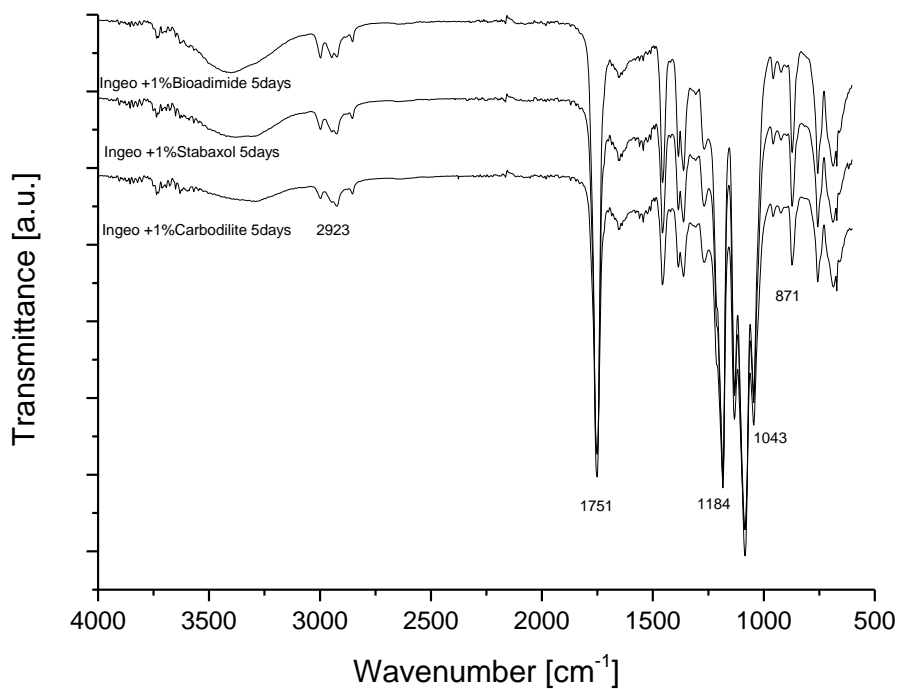
Σχήμα 5.9: Φάσμα FTIR του Purarol L130 με ενσωματωμένα πρόσθετα πριν την υδρόλυση



Σχήμα 5.10: Φάσμα FTIR του Purarol L130 με ενσωματωμένα πρόσθετα μετά από 10 ημέρες υδρόλυσης

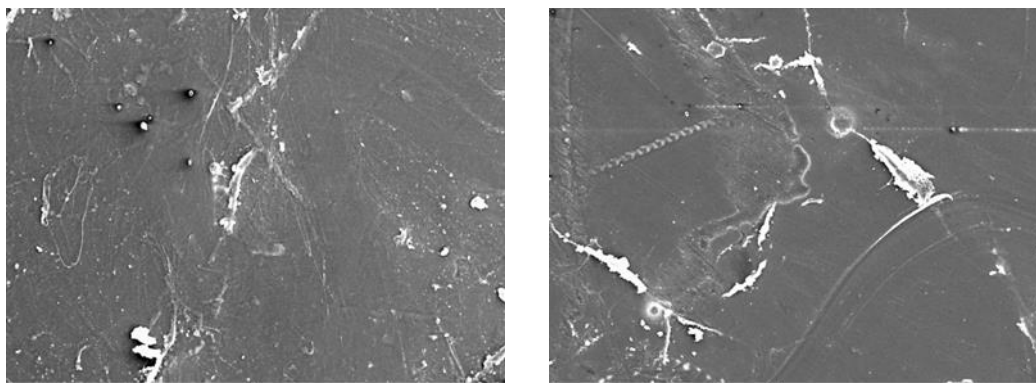


Σχήμα 5.11: Φάσμα FTIR του Ingeo 6302D με ενσωματωμένα πρόσθετα πριν την υδρόλυση



Σχήμα 5.12: Φάσμα FTIR του Ingeo 6302D με ενσωματωμένα πρόσθετα μετά από 5 ημέρες υδρόλυσης

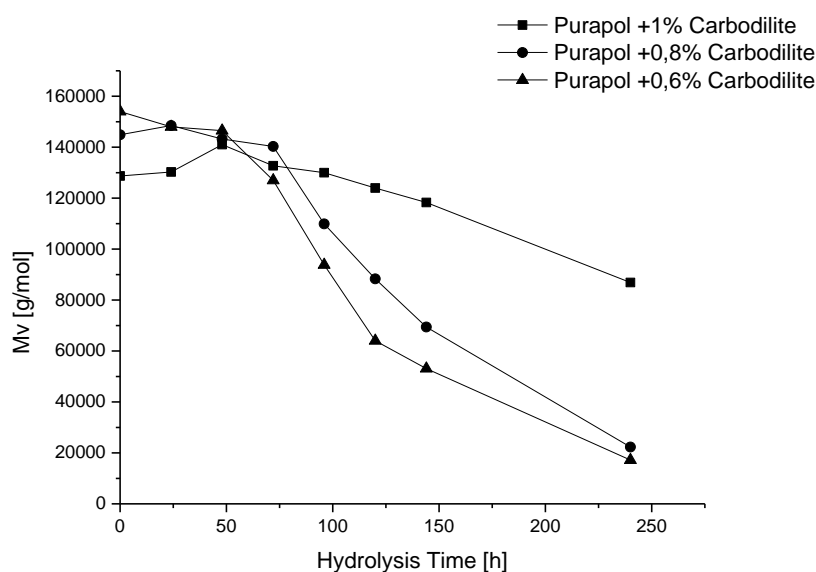
Τέλος από τη μελέτη των εικόνων του μικροσκοπίου SEM για το Purapol L130 +1% Carbodilite παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια του δείγματος έχει παραμείνει λεία χωρίς ρωγμές μετά από έκθεση στις συνθήκες γήρανσης για 196h (Εικόνα 5.2 δεξιά), όπως ακριβώς και του μη υδρολυμένου δείγματος (Εικόνα 5.2 αριστερά), γεγονός που επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητα του προσθέτου.



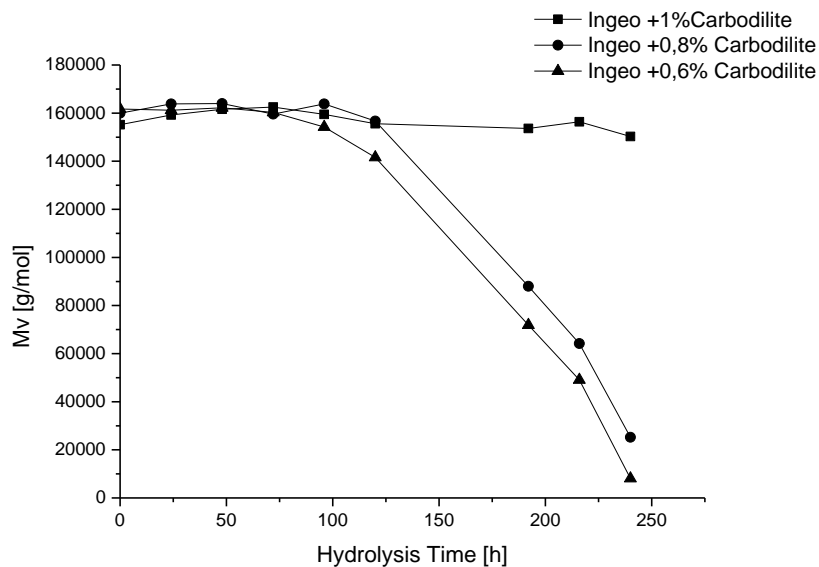
Εικόνα 5.2: SEM Μη υδρολυμένο Purapol L130+ 1% Carbodilite (αριστερά), Purapol L130+ 1% Carbodilite μετά από 196h υδρόλυσης (δεξιά)

5.4 Μελέτη χαμηλότερων συγκεντώσεων

Εφόσον το Carbodilite εμφάνισε την καλύτερη απόδοση έναντι της υδρόλυσης εξετάστηκαν και χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσθέτου 0,6% και 0,8% wt. Τα αποτελέσματα έδειξαν μειωμένη σταθεροποίηση σε σχέση με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα και μόνο για τις πρώτες 72h και 124h για 0,6% και 0,8% αντίστοιχα (Σχήμα 5.13). Προφανώς η ποσότητα του προσθέτου δεν ήταν αρκετή ώστε να δεσμεύσει τις παραγώμενες καρβοξυλομάδες και να προστατευθεί το υλικό.



Σχήμα 5.13 : Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου για το Purapol L130 για μικρότερη περιεκτικότητα σε Carbodilite



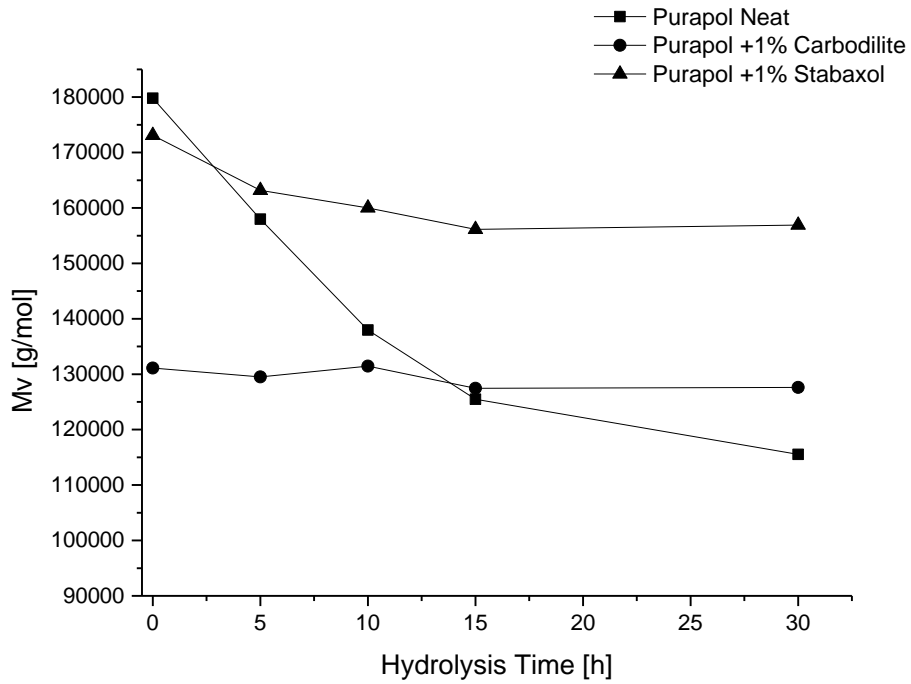
Σχήμα 5.14 : Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου για το Ingeo 6302D για μικρότερη περιεκτικότητα σε Carbodilite

5.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων θερμικής αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος)

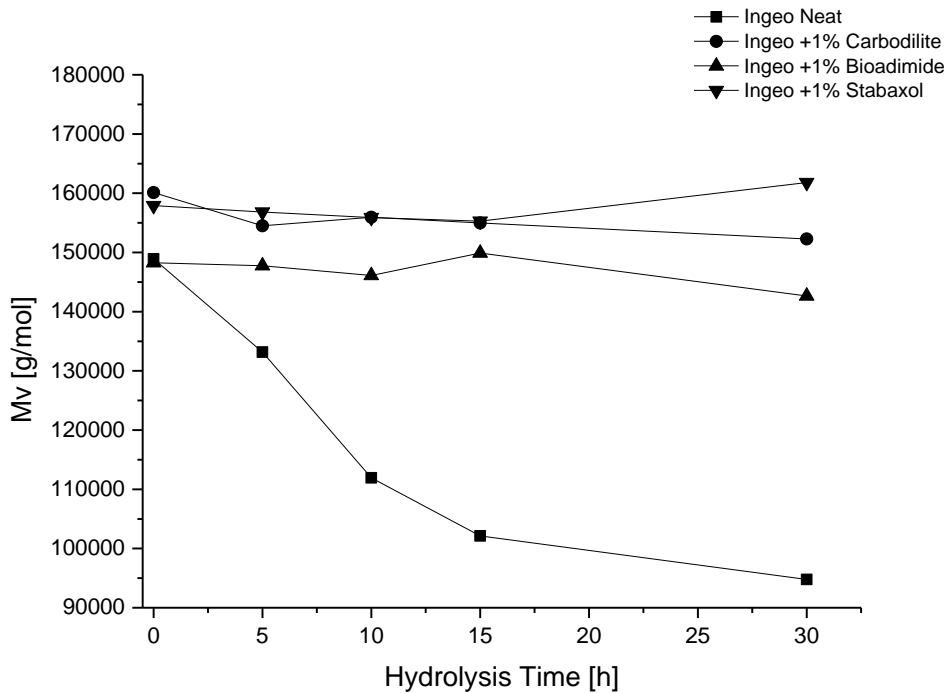
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σκοπός του πειράματος της θερμικής αποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) ήταν η μελέτη της επίδρασης των προσθέτων σε συνθήκες μορφοποίησης ως σταθεροποιητές επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα υλικά:

- Purapol L130 +1% Carbodilite
- Purapol L130 +1% Stabaxol
- Ingeo 6302D +1% Carbodilite
- Ingeo 6302D +1% Stabaxol
- Ingeo 6302D +1% Biadimide

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος τα αποτελέσματα της οποίας έδειξαν για τα παρθένα υλικά Purapol L130 και Ingeo 6302D μείωση της τάξης του 36% στο μοριακό βάρος μετά από θερμική επεξεργασία για 30 λεπτά. Αντιθέτως για τα σταθεροποιημένα δείγματα η μείωση ήταν μεταξύ 3% και 9% για ίδιο χρόνο επεξεργασίας.



Σχήμα 5.15: Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το Purapol L130



Σχήμα 5.16: Μοριακό βάρος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το Ingeo 6302D

Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι στην περίπτωση του Purapol πάλι η ενσωμάτωση του προσθέτου Carbodilite έχει μειώσει το αρχικό του

μοριακό βάρος, ωστόσο αυτό δεν έχει καμία επίδραση στη θερμική του σταθεροποίηση. Γενικά παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά και για τις δύο ποιότητες PLA, με εξαίρεση την περίπτωση του Stabaxol όπου στο Purapol έχουμε περίπου 9% μείωση του μοριακού βάρους ενώ στο Ingeo έχουμε μία μικρή αύξηση που μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο επέκτασης της αλυσίδας (chain extension) όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 5. Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο ποιοτήτων PLA ίσως έχει να κάνει με το γεγονός ότι το Purapol είναι ημικρυσταλλικό με σημείο τήξης περίπου 175°C ενώ το Ingeo άμορφο με πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης (περίπου 115°C).

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος), με στόχο την σταθεροποίηση του μέσω χρήσης κατάλληλων προσθέτων. Πιο συγκεκριμένα, διεξήχθη επιταχυνόμενη γήρανση των υλικών σε υψηλή θερμοκρασία και υγρασία (70 °C, 80 %) με έμφαση στη μεταβολή του μοριακού βάρους και των θερμικών ιδιοτήτων.

Εξετάστηκαν δυο ποιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος) ως προς την αρχική τους κρυσταλλικότητα, ένα ημικρυσταλλικό και ένα άμορφο εμπορικό PLA. Ως προς τα αποτελέσματα της γήρανσης στα παρθένα υλικά, το άμορφο PLA (Ingeo 6302D) διαπιστώθηκε κατ' αρχήν να απορροφά μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας σε σχέση με το ημικρυσταλλικό (Purapol L130). Ως προς την επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PLA, προέκυψε για τα παρθένα υλικά, μείωση του ιξώδους διαλύματος άρα και του μοριακού βάρους, και αύξηση των ακραίων καρβοξυλομάδων και για τις δύο ποιότητες PLA, αποτελέσματα που υποδεικνύουν την εξέλιξη του φαινομένου της σχάσης αλυσίδας και κατ' επέκταση την αποικοδόμησή τους. Συμπληρωματικές αυτών των αναλύσεων ήταν και εκείνες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων και του βαθμού κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, από τις οποίες προέκυψε μείωση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης για 5% απώλεια μάζας (T_d), μείωση του σημείου τήξης (T_m) και αύξηση της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m) η οποία με τη σειρά της υποδηλώνει την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας (χ_c) των αποικοδομημένων δειγμάτων σε σχέση με τα αρχικά. Η αποικοδόμηση των δειγμάτων παρατηρήθηκε και επιφανειακά με τη ανάπτυξη ρωγμών κατά την εξέλιξη των πειραμάτων.

Στις έντονες λοιπόν συνθήκες υδρόλυσης των 70°C και 80% σχετικής υγρασίας, το παρθένο δείγμα του άμορφου PLA (Ingeo) παρουσίασε εντονότερη αποικοδόμηση, καθώς η ποσοστιαία μείωση του μοριακού βάρους έφτασε το 97% στο τέλος της 6ης ημέρας σε σχέση με 90% μείωση του Purapol. Επιπλέον, αποτελέσματα που σηματοδότησαν την υποβάθμιση του υλικού ήταν η ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του περίπου κατά 2100 meq/kg, την 6η ημέρα της υδρολυτικής αποικοδόμησης έναντι μόλις 400 meq/kg για το Purapol. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της γήρανσης στις θερμικές ιδιότητες του ίδιου δείγματος επιβεβαίωσαν τις παραπάνω τιμές. Συγκεκριμένα, μέσω της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) ανιχνεύτηκε, πτώση 7% του T_m στο τέλος της 6ης ημέρας για το Ingeo. Παράλληλα,

σημειώθηκε σημαντική μείωση της τάξης του 50% της T_d για απώλεια μάζας 5% για το Ingeo, έναντι μόλις 18% για το Purarol για τις ίδιες μέρες έκθεσης, μετά τη διεξαγωγή της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).

Όσον αφορά στη χρήση προσθέτων, εξετάστηκε η κατηγορία των ενώσεων βάσεως καρβοδιμιδίου: ο μηχανισμός σταθεροποίησης έναντι στην υδρόλυση στηρίζεται στη δέσμευση των ακραίων καρβοξυλομάδων του πολυμερούς οι οποίες δρουν αυτοκαταλυτικά κατά την υδρόλυση των πολυεστέρων. Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού Purarol L130, καλύτερη απόδοση έναντι της υδρόλυσης παρουσίασε το αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο (Carbodilite) σε περιεκτικότητα 1%wt, όπου η μείωση στο μοριακό βάρος του PLA βρέθηκε μόλις 4% στις 5 ημέρες και 32% στις 10. Μειωμένη απόδοση είχε το Stabaxol με απώλεια μοριακού βάρους 21% και 72% για τις 5 και 10 ημέρες αντίστοιχα, ενώ το Bioadimide στην ίδια περιεκτικότητα δεν παρουσίασε κάποια σταθεροποίηση στο υλικό με μείωση 71% και 92% για τις ίδιες ημέρες υδρόλυσης. Ωστόσο, οι μικρότερες συγκεντρώσεις 0,8% και 0,6% Carbodilite δεν λειτούργησαν ικανοποιητικά παρουσιάζοντας σημαντική απώλεια μοριακού βάρους (90% μετά από 10 ημέρες). Στην περίπτωση του άμορφου Ingeo 6302D, και τα τρία πρόσθετα σε περιεκτικότητα 1% σταθεροποιούν το PLA έναντι της υδρόλυσης, με τα Carbodilite και Stabaxol να έχουν την καλύτερη απόδοση με απώλεια μόλις 3% και 2% αντίστοιχα για 10 ημέρες έκθεσης σε συνθήκες υδρόλυσης. Πάλι, όπως και προηγουμένως, οι μικρότερες συγκεντρώσεις του Carbodilite κρίθηκαν αναποτελεσματικές, παρουσιάζοντας δραστηριότητα για τις πρώτες 5 ημέρες και μετά ραγδαία πτώση έως 90% απώλεια στις 10 ημέρες. Τα παραπάνω ποσοστά επιβεβαιώνονται και από τις μετρήσεις των ακραίων καρβοξυλομάδων όπου παρουσιάζεται αντίστοιχη αύξηση τους.

Η δράση των προσθέτων επιβεβαιώνεται και από την εφαρμογή της κινητικής της υδρόλυσης, η οποία εμφανίζει καλή προσαρμογή σε μοντέλο 1^{ης} τάξης για τις περιπτώσεις των παρθένων υλικών καθώς και των προσθέτων τα οποία δεν σταθεροποίησαν το υλικό (Bioadimide 1% και 0,5% για το Purarol και οι μικρότερες συγκεντρώσεις του Carbodilite και για τα δύο υλικά).

Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης, διαπιστώθηκε ότι τα αποδοτικότερα πρόσθετα έναντι της υδρόλυσης λειτουργούν και ως σταθεροποιητές επεξεργασίας και προστατεύουν το υλικό διατηρώντας το μοριακό βάρος και τις ακραίες καρβοξυλομάδες πρακτικά σταθερά.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Καθώς το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι επιδεκτικό στην υδρόλυση, περαιτέρω μελέτη της γήρανσης θα ήταν η ενσωμάτωση των προσθέτων σε διαφορετικές υψηλότερες συγκεντρώσεις (1,5-2,5 %), ώστε να είναι δυνατή και η εξέταση εντονότερων συνθηκών υδρόλυσης. Σταθεροποίηση του υλικού σε πιο ακραίες συνθήκες επιτρέπει την χρήση του σε εφαρμογές υψηλότερων απαιτήσεων ως προς το περιβάλλον θερμοκρασίας-υγρασίας.

Ακόμη θα ήταν χρήσιμο να διερευνηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης του πολυμερούς με το κάθε πρόσθετο τόσο κατά την ενσωμάτωσή του όσο και κατά τη σταθεροποίηση του υλικού ώστε να ταυτοποιηθεί ο τρόπος λειτουργίας τους.

Συμπληρωματικά θα μπορούσε να εξετασθεί η υδρολυτική αποικοδόμηση των παραπάνω υλικών σε διαφορετικές συνθήκες από αυτές που διεξήχθει το πείραμα στην παρούσα διπλωματική (70°C και 80% RH) ώστε να δημιουργηθεί μια πιο σφαιρική εικόνα για τα εν λόγω υλικά. Επίσης μέσω των αναλύσεων αυτών είναι θα δυνατός και ο προσδιορισμός της γήρανσης του PLA σε πραγματικές συνθήκες και όχι σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης.

Για την περίπτωση της θερμικής αποικοδόμησης θα ήταν χρήσιμο να γίνει έλεγχος της σταθερότητας του υλικού μετά από κύκλους εκβολής και ανάλυση δείκτη σημείου ροής (MFI) για την εξαγωγή καλύτερων συμπερασμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] Lian Xiao, Bo Wang, Guang Yang, Mario Gauthier, 'Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications', Intech, 2012, 248-282
- [2] R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, 'Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processes and Application', Eds. John Wiley & Sons, New Jersey. 2010
- [3] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, 'An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Biores. Techn. 2010; 101: 8493-8501
- [4] P. Pan, Y. Inoue, 'Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters', Progr. Pol. Sci. 2009; 34: 605-640
- [5] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, 'Polylactic Acid Technology', Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites. 2005; 16: 529-578
- [6] J. Ahmed, S. Varshney, 'Polylactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review', International Journal of Food Properties, 2010, 14:1, 37-58
- [7] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, 'Processing technologies for poly(lactic acid)' Progress in Polymer Science 33 2008, 820-852
- [8] G. Perego, G. D. Cella, C. Bastioli, 'Effect of molecular weight and crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties', J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59: 37-43
- [9] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, 'Physical and Mechanical Properties of PLA, and their Functions in Widespread Applications' Advanced Drug Delivery Reviews 2016
- [10] T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi, 'Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability', Progress in Polymer Science, 2009, 34:99-124
- [11] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, 'Poly-lactic acid: Production, applications, nanocomposites and release studies', Compr. Rev. Foo. Sci. Foo. Saf., 2010, 9: 552-571
- [12] R. Auras, B. Harte, S. Selke and R. Hernandez, 'Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films', Journal of Plastic Film and Sheeting 2003, 19: 123
- [13] F. A. Castillo Martinez, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. Dominguez, 'Lactic acid, properties, application and production: A review', Trends in Food Science & Technology, 2013, 30: 70-83
- [14] D. Garlotta, 'A literature review of poly(lactic acid)' Polym. Envir. 2001, 9:63-84.

- [15] A.P.Gupta,V. Kumar, 'New emerging trends in synthetic biodegradable polymers Polylactide: A critique'. *Europ. Polym.* 2007, 43:4053-4074
- [16] M.Okada, 'Chemical syntheses of biodegradable polymers' *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27:87-133.
- [17] M.C.Gupta, V.G.Deshmukh, 'Radiation effects on poly(lactic acid)', *Polymer*,1983 24:827-830
- [18] S.Kabasci 'Bio-based plastics: Materials and applications', Eds. John Wiley & Sons, New Jersey, 2014
- [19] Αντώνιος Α. Σερέτης, 'Χημική σύνθεση γραμμικών και διακλαδισμένων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερων και συμπολυμερών του πολυγαλακτικού οξέος', Διδακτορική Διατριβή Α.Π.Θ. 2011
- [20] O. Cabaret, B. Vaca, D. Bourissou, 'Controlled Ring-opening Polymerization of Lactide and Glycolide', *Chem. Rev.*, 2004
- [21] G. Tiwari, R. Tiwari, B. Sriwastawa, L. Bhati, S. Pandey, P. Pandey, S. Bannaerjee, 'Drug delivery systems: An updated review', *Int. J. Pharm. Investig.*, 2012; 2: 2-11
- [22] V. B. Kotwal, M. Saifee, N. Inamdar, K. Bhise, 'Biodegradable Polymers: Which, When and why?', *Indian Journal of Pharm. Sc.*, 2007; 616
- [23] P. Gunatillake, R. Adhikari, 'Biodegradable synthetic polymers for Tissue Engineering', *European Cells and Materials*, 2003; 5: 1-16
- [24] S. N. Lakshimi, T. L. Cato, 'Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery', *Adv. Biochem Engin/Biotechnol*, 2006; 102: 47-90
- [25] M.S. Lopes, A.L. Jardini, R.M. Filho, 'Poly(lactic acid) production for tissue engineering applications', *Proc. Eng.*, 2012; 42: 1402-1413
- [26] J. C. Middleton, A. J. Tipton, 'Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices', *Biomaterials*, 2000; 21: 2335-2346
- [27] V. Siracusaa, P. Rocculi, S. Romani, M. D. Rosa, 'Biodegradable polymers for food packaging: a review', *Tre. Foo. Sci. Techn.*, 2008; 19: 634-643
- [28] R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, Jr. L. J. Filer, B. N. LaDu, M. W. Pariza, 'Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer', *Food and Chemical Toxicology*, 1995; 33: 273-283
- [29] M. Kolybaba, L. G. Tabil, S. Panigrahi, W. J. Crerar, T. Powell, B. Wang, 'Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future', 2003

- [30] A. K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, 'Natural fibers, biopolymers and biocomposites', Eds. Taylor & Francis Group, 2005
- [31] M. Irimia-Vladua, E. D. Głowacki, G. Voss, S. Bauer, N. S. Sariciftci, 'Green and biodegradable electronics', Mater. Tod., 2012; 15: 340-346
- [32] J. Ren, 'Biodegradable Poly(Lactic Acid), Synthesis, Modification, Processing and Applications', 2010
- [33] Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, 'Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, σελ. 383-408
- [34] Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, 'Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Οπτικές μέθοδοι', ΕΜΠ: Αθήνα, 1987, σελ.56-58, 165-188
- [35] Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου 'Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Εργαστηριακές ασκήσεις', ΕΜΠ: Αθήνα, 1999, σελ.19-27, 43-46, 89-102
- [36] Α. Μπούσια, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2011
- [37] Ι. Ράπτης, 'Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών» ΕΜΠ 2016
- [38] Α. Πορφύρης, Μελέτη Παραγωγής Πολυαμιδίων Υψηλού Αλειφατικού Περιεχομένου, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2009
- [39] Σ. Παλκοπούλου, Σύνθεση και Μελέτη Αλάτων Ημι-αρωματικών Πολυαμιδίων, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2012
- [40] Σ. Μπελουλάι, Μελέτη Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης Ημι-αρωματικών Πολυαμιδίων, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2012
- [41] Ε. Κοντολέτα, Σύνθεση Ημι-αρωματικών Πολυαμιδίων με εφαρμογή τεχνικής Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2013
- [42] ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers
- [43] Brown R, Handbook of plastics test methods. London: Georger Godwin Ltd., 1981. 85-99
- [44] Strong A. Plastics. Materials and processing. New Jersey: Prentice – Hall Inc. 2nd Ed., 2000. 128-129
- [45] Young R, Lovell P. Introduction to polymers. London: Chapman & Hall ed. 1991. 176-178, 195-200, 267
- [46] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis: Fundamentals and applications to Polymer Science. s.l. : Wiley, 1995

- [47] P.Gabbott, Principles and Applications of Thermal analysis, Blackwell Publishing, 2008
- [48] Κ. Παναγιώτου, "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών," Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη (1996)
- [49] Π. Πίσσης, Δ. Παπαδημητρίου, Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2002
- [50] Δ. Φραγκιαδάκης, Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμεριά υλικά. Αθήνα, 2006. Διδακτορική διατριβή
- [51] D. A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. [μεταφρ.] Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης Μ.Ι. Καραγιάννης: εκδ. Κωσταράκης, 2002
- [52] R.F.Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Film and Coatings, Noyes Publication, U.S.A 1994
- [53] Εργαστηριακός Οδηγός μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών Ι», Αθήνα 2009
- [54] NatureWorks Ingeo 6302D Technical Data Sheet
- [55] Corbion Purapol L130 Technical Data Sheet
- [56] Rhein Chemie Bioadimide 100 MSDS
- [57] Nisshinbo Chem Carbodilite powder HMV-15CA presentation
- [58] Rhein Chemie Stabaxol P110 MSDS
- [59] I.Greenspan, 'Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions' , Journal of research vol.81A No1 January-February 1977
- [60] A.Harris,E. Lee, 'Heat and humidity performance of injection molded PLA for durable applications'. J Appl Polym Sci 2010;115:1380-1389
- [61] Y.Cai, J.Lv, J.Feng. 'Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly(lactic acid), poly(butylene adipate-co-terephthalate), poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with FTIR and Raman spectroscopy'. J Polym environ 2013;21:108-114
- [62] P.Gabbott, 'Principles and applications of thermal analysis', Blackweel Publishing 2008
- [63] A.Copinet, C.Bertrand, S.Govindin , V.Coma , Y.Couturier. 'Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films'. Chemosphere 2004;55:763

- [64] G.Papageorgiou, D.Achilias, S.Nanaki, T.Beslikas, D.Bikiaris. 'PLA nanocomposites: effect of filler type on non-isothermal crystallization'. *Thermochim Acta* 2010;511:129-139
- [65] I-N. Georgousopoulou, S.Vouyiouka, P.Dole, C.Joly, CPapaspyrides. 'Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate)'. *Polym Degrad Stab* 2016;128:182-192
- [66] T.Iwasawa, P.Wash, Ch.Gibson, J.Rebek. 'Reaction of introverted carboxylic acid with carbodiimide'. *Tetrahedron* 2007;63:6506-6511
- [67] L.Yang, X.Chen, X.Jing. 'Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide'. *Polymer Degradation and Stability* 2008;93:1923-1929
- [68] G.Kister, G.Cassanas, M.Vert, 'Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s', *Polymer* 1997;39:367-373
- [69] P.Stloukal, G.Jandikova, M.Koutny, V.Sedlarik. 'Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA' . *Polym Testing* 2016;54:19-28.
- [70] P.Stloukal, A.Kalendova, H.Mattausch, S.Laske, C.Holzer, M.Koutny. 'The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites '. *Polym Testing* 2015;41:124-132
- [71] V.Bellenger, M.Ganem, B.Mortaigne, J.Verdu. 'Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters '. *Polym Degrad Stab* 1995;49:91-97