



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

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

**Μελέτη Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης σε
Βιοδιασπώμενους Πολυεστέρες**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεωργία Καραταράκη

Επιβλέπουσα:

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2018

Στους πολυαγαπημένους μου γονείς,

Νικόλαο & Αναστασία

και στη μοναδική αδερφή μου,

Άννα

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Επίκουρης Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Δρ. Σταματίνας Ν. Βουγιούκα, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017-2018. Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης βιοδιασπώμενων πολυεστέρων. Η ολοκλήρωσή της σηματοδοτεί το πέρας της πενταετούς φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Ως εκ τούτου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συντέλεσαν σε αυτό.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά την Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Δρ. Σταματίνα Ν. Βουγιούκα για τη συνεργασία, την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου προσέφερε αλλά και το ενδιαφέρον που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Εν συνεχεία, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Δ. Παπασπυρίδη για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που μου παρείχε.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να διατυπώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτωρ Κωνσταντίνα Χρονάκη, με την οποία συνεργάστηκα καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής μου μελέτης, αλλά και της συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας, για τις γνώσεις, την καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη αλλά και τη στήριξη που μου επέδειξε. Ευχαριστώ ακόμα τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, ΕΔΙΠ, και τις υποψήφιες διδάκτορες Αγγελική Μυταρά και Γεωργιάνα Αθανασούλια για την ανεκτίμητη στήριξη και βοήθειά τους.

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν κατά κόρον στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, ωστόσο τμήμα της πειραματικής διαδικασίας έλαβε χώρα και στα Εργαστήρια Οργανικής Χημείας, Βιοτεχνολογίας, Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών και Γενικής Χημείας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό και τους υποψήφιους διδάκτορες των προαναφερθέντων εργαστηρίων για την αρμονική συνεργασία και το φιλικό κλίμα. Ιδιαίτερα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτωρ Ελένη Καβέτσου για την καθοδήγηση και τη στήριξη που μου προσέφερε. Ακόμη, ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Ταραντίλη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Αναστασία Δέτση για την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού.

Ευχαριστίες επίσης θα ήθελα να προσδώσω στους συμφοιτητές μου Χρήστο Ζωτιάδη, Μάνια Ρηγοπούλου, Χρύσα Γκαντέλα, Μαρία Μικροπούλου, Χριστίνα Γκουντέλα, οι οποίοι πραγματοποίησαν παράλληλα τις διπλωματικές τους εργασίες στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, για το φιλικό κλίμα που επικράτησε μεταξύ μας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την κατανόηση και συμπαράσταση που μου παρείχαν από την αρχή των σπουδών μου έως και την ολοκλήρωσή τους.

Περίληψη

Τα πολυμερή και πιο συγκεκριμένα τα πλαστικά, είναι συνήθως συνθετικά υλικά, πετροχημικής προέλευσης, τα οποία δε δύναται να αποικοδομηθούν. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευσή τους στο περιβάλλον, συμβάλλοντας σημαντικά στη γενικότερη ρύπανση και διατάραξη των οικοσυστημάτων. Ως εκ τούτου, τα τελευταία χρόνια, η επιστήμη και η βιομηχανία έχει στραφεί σε βιοδιασπώμενα πολυμερή, τα οποία αποτελούν μια βιώσιμη εναλλακτική, παρέχοντας τη δυνατότητα περιορισμού συσσώρευσης των πλαστικών αποβλήτων.

Από τους κυριότερους εκπροσώπους των βιοδιασπώμενων πολυμερών και μάλιστα των πολυεστέρων, είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) ή αλλιώς PLA [Poly(lactic acid)]. Το PLA αποικοδομείται ταχύτατα στο περιβάλλον, δίχως να αποδίδει τοξικά προϊόντα, ενώ σε τελικό στάδιο διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ένα επιπλέον θετικό γνώρισμα του πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι ότι μπορεί να παραχθεί μέσω ζύμωσης, από 100% ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως αμυλούχες ενώσεις και σάκχαρα. Επιπροσθέτως, το PLA μετατρέπεται εύκολα από άμορφο σε ημικρυσταλλικό, μέσω τροποποίησης της στερεοχημικής του δομής και της αναλογίας των L- και D-ισομερών του. Από τα κύρια μειονεκτήματα των βιοδιασπώμενων πολυεστέρων και συνεπώς και του πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι το υψηλό κόστος παραγωγής τους, αλλά και οι υποδεέστερες ιδιότητες που μερικοί εμφανίζουν, εξαιτίας του χαμηλού μέσου μοριακού τους βάρους ή της στερεοχημικής τους δομής.

Το PLA καλύπτει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, με τον τομέα της ιατρικής να είναι ένας από τους πιο δημοφιλείς. Χρησιμοποιείται με μεγάλη επιτυχία στη μεταφορά φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό, ως πολυμερικός φορέας για τον εγκλεισμό δραστικών ενώσεων. Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (post-SSP) του πολυ(γαλακτικού οξέος), με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των φυσικών του ιδιοτήτων. Επίσης, μελετάται η δημιουργία κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος), τα οποία δύναται να μελετηθούν κι αυτά ως προς τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης και να διερευνηθεί η δυνατότητα εφαρμογής της διεργασίας σε προπολυμερή αυτής της μορφολογίας.

Η πειραματική διαδικασία μοιράζεται σε τρία στάδια, την επεξεργασία των πρώτων υλών, τη μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης των επεξεργασμένων πρώτων υλών και τη μελέτη δημιουργίας κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος). Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται το άμορφο PLA Ingeo 6302D της εταιρίας Nature Works και το ημικρυσταλλικό PLA Purapol L130 της εταιρίας Corbion. Οι δύο ποιότητες πολυμερών υπόκεινται σε υδρολυτική διάσπαση και ύστερα κωνιορτοποίηση, ώστε να ληφθούν σε μορφή πούδρας, χαμηλού μέσου μοριακού βάρους. Στη συνέχεια, οι υδρολυμένες πούδρες αποτελούν τα προπολυμερή για τη μελέτη του μεταπολυμερισμού

στερεάς κατάστασης (SSP). Η θερμοκρασία επεξεργασίας επιλέγεται ανάμεσα του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και του σημείου τήξης για να παραμείνουν τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση. Επιπλέον, πραγματοποιείται κρυστάλλωση-ανόπτηση των προπολυμερών προτού υποστούν SSP, μέσω θερμικού προγραμματισμού. Πιο συγκεκριμένα το άμορφο PLA θερμαίνεται στους 93°C για 8 h και στη συνέχεια υπόκειται σε SSP στους 110°C. Το ημικρυσταλλικό PLA θερμαίνεται αρχικά στους 130°C και ύστερα στους 140°C. Τα αποτελέσματα των SSP έδειξαν ότι το άμορφο PLA δεν μεταπολυμερίζεται, παρόλα αυτά αυξάνεται κατά το ελάχιστο το σημείο τήξεως και το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του. Από την άλλη, το ημικρυσταλλικό PLA δεν παρουσίασε κάποια βελτίωση στις θερμικές του ιδιότητες στους 130°C, ενώ στη θερμοκρασία των 140°C εμφάνισε μικρή αύξηση του σημείου τήξεως και της κρυσταλλικότητάς του.

Για τη μελέτη δημιουργίας νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιήθηκαν οι δύο ποιότητες πολυμερούς, υπό μορφή κόκκων και υδρολυμένης πούδρας για το Ingeo και υπό μορφή υδρολυμένης πούδρας για το Purarol. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη. Κατά τη διάρκεια της μελέτης έλαβαν χώρα διάφορες δοκιμές, αναφορικά με τις παραμέτρους της τεχνικής, αλλά καμία τελικά δεν απέδωσε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Οι απεικονίσεις SEM για τα σωματίδια κατέδειξαν ότι τα πολυμερή καταβυθίστηκαν κατά τη διάρκεια δημιουργίας του γαλακτώματος και έτσι το εγχείρημα αυτό απέτυχε.

Λέξεις κλειδιά

Πολυ(γαλακτικό οξύ), μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, νανοσωματίδια, άμορφο, ημικρυσταλλικό

Abstract

Polymers and especially plastics are usually derived by petrochemical sources, so that they cannot be degraded. As a result, there is big accumulation of plastics in the environment and the general pollution is burdensome. Thus, the past decades, science and industry have faced their attention in biodegradable polymers as an alternative of plastics, in order to lower down the waste.

One of the main representatives of biodegradable polymers in the category of polyesters is poly(lactic acid) (PLA). PLA degrades rapidly in the environment, without yielding toxic products, and ultimately decomposes into carbon dioxide and water. An additional positive feature of poly(lactic acid) is that it can be produced by fermentation from 100% renewable raw materials such as starchy compounds and sugars. In addition, PLA is easily converted from amorphous to semicrystalline, by modifying its stereo-chemical structure and its L- and D- isomer ratio. The main drawbacks of biodegradable polyesters and therefore of poly(lactic acid) are their high cost of production as well as the inferior properties that some exhibit due to their low average molecular weight or their stereo-chemical structure.

PLA covers a wide range of applications, with the medical sector being one of the most popular. It is used with great success in drug delivery, as a polymeric carrier for the encapsulation of active compounds. The aim of this diploma thesis is to study the post-SSP of poly(lactic acid) in order to improve its physical properties. The formation of blank nanoparticles, which could be further examined for post-SSP is also a part of this study.

The experimental process is divided into three stages, the processing of raw materials, the solid state post-polymerization study of the processed raw materials and the study of the creation of blank poly(lactic acid) nanoparticles. The raw materials are the amorphous PLA Ingeo 6302D, by Nature Works and the semicrystalline PLA Purapol L130, by Corbion. The two different grades of polymers are subjected to hydrolysis and then pulverization to obtain them in lower molecular weight and in powder form. Then, hydrolyzed powders are considered the prepolymers for the study of solid state polymerization (SSP). The processing temperature is chosen between the glass transition point and the melting point of each polymer, to keep them in the solid state. In addition, the prepolymers are subjected to crystallization-annealing, via thermal programming. Specifically, amorphous PLA is heated at 93°C for 8 h and then subjected to SSP at 110°C. Semicrystalline PLA is initially heated at 130°C and then at 140°C. The results of SSP showed that amorphous PLA cannot be post-polymerized, however its melting point and its crystallinity rate were slightly increased. On the other hand, the semicrystalline PLA did not show any increase of its melting point or crystallinity at 130°C, while at 140°C those parameters were slightly increased.

In order to study the formation of blank poly(lactic acid) nanoparticles, the two grades of polymer were used, in the form of granules and hydrolyzed powder in the case of amorphous PLA and in the form of hydrolyzed powder in the case of semicrystalline PLA. Emulsification-solvent evaporation was the technique used in this thesis to create the nanoparticles. Several tests were conducted during this study, by altering some of the operational parameters, but none of them yielded eventually the desired result. SEM characterization also took place and the results demonstrated that the polymers were precipitated during the emulsion phase, thus there were no nanoparticles created after all.

Key words

Poly(lactic acid), solid state post-polymerization, nanoparticles, amorphous, semicrystalline

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	19
1.1	Πολυ(γαλακτικό οξύ).....	19
1.1.1	Δομή πολυ(γαλακτικού οξέος)	19
1.1.2	Σύνθεση πολυ(γαλακτικού οξέος)	20
1.1.3	Ιδιότητες & εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος).....	21
1.1.4	Αποικοδόμηση πολυ(γαλακτικού οξέος).....	26
2	Πολυμερισμός/Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP/post-SSP).....	29
2.1	Ορισμός SSP/post-SSP	29
2.1.1	Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα SSP/post-SSP	30
2.2	Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (post-SSP)	31
2.2.1	Παράμετροι Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης.....	32
2.2.2	Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης πολυ(γαλακτικού οξέος)	37
3	Εγκλεισμός ενώσεων σε βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	39
3.1	Ορισμός & αιτίες εγκλεισμού ενώσεων.....	39
3.2	Τεχνικές εγκλεισμού ενώσεων σε πολυμερικούς φορείς.....	40
3.2.1	Τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη	41
3.3	Βιοδιασπώμενα πολυμερικά συστήματα	42
3.3.1	Αιτίες χρήσης βιοδιασπώμενων πολυεστέρων	42
3.3.2	Κριτήρια επιλογής πολυμερικού φορέα & υπονήφια βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	43
3.3.3	Το πολυ(γαλακτικό οξύ) ως πολυμερικός φορέας.....	43
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
4.1	Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	45
4.2	Πρώτες ύλες & επεξεργασία πρώτων υλών.....	45
4.2.1	Πρώτες ύλες.....	45
4.2.2	Επεξεργασία πρώτων υλών – Υδρόλυση.....	46
4.3	Πειραματική διαδικασία SSP.....	49
4.4	Πειραματική διαδικασία δημιουργίας νανοσωματιδίων PLA	51
4.5	Μέθοδοι χαρακτηρισμού & ανάλυσης πολυ(γαλακτικού οξέος)	53
4.5.1	Κοκκομετρική ανάλυση με χρήση κοσκίνων	53
4.5.2	Ιξωδομετρία διαλύματος.....	55
4.5.3	Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.....	59
4.5.4	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	61
4.5.5	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).....	64

4.5.6	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	66
4.5.7	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	67
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	69
5.1	Πρώτες ύλες & επεξεργασία πρώτων υλών	69
5.1.1	Υδρολυτική διάσπαση PLA	69
5.1.2	Κονιορτοποίηση PLA	74
5.1.3	Μεταβολή ιδιοτήτων PLA βάσει μορφολογίας	76
5.2	Αποτελέσματα πειραμάτων SSP	81
5.2.1	Ingeo 6302D	81
5.2.2	Purapol L130	88
5.3	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων	94
5.3.1	Μέγεθος & ζ-δυναμικό νανοσωματιδίων	94
5.3.2	Ανάλυση SEM	98
5.3.3	Απόδοσης διεργασίας	99
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	101
6.1	Συμπεράσματα	101
6.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	103
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105
8	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	111
8.1	Ingeo 6302D	111
8.1.1	Θερμικός προγραμματισμός	111
8.1.2	Δοκιμές SSP	114
8.2	Purapol L130	122
8.2.1	Δοκιμές SSP	122

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1. Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος) [4].....	19
Σχήμα 1.2. Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου [3].....	19
Σχήμα 1.3. Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος) [5].....	20
Σχήμα 1.4. Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA [5].....	22
Σχήμα 1.5. Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA [5].....	22
Σχήμα 1.6. Εξάρτηση T_g PLA από το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος και την αναλογία L- και D- γαλακτικού οξέος [11].....	23
Σχήμα 1.7. Διαπερατότητα (%) συναρτήσει του μήκους κύματος για φιλμ PLA (98 % L- λακτίδιο), PS, LDPE, PET και σελοφάν [5].....	24
Σχήμα 1.8. Φαινόμενα αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος) [1], [19], [7].....	27
Σχήμα 1.9. Υδρολυτική διάσπαση πολυ(γαλακτικού οξέος) [19].....	28
Σχήμα 1.10. Κύκλος ζωής πολυ(γαλακτικού οξέος) [22].....	29
Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση του “διαφασικού μοντέλου” για το πολυ(γαλακτικό οξύ) [1].....	32
Σχήμα 2.2. Απεικόνιση του \overline{M}_w PLLA, σαν συνάρτηση του χρόνου SSP, για διάφορους χρόνους κρυστάλλωσης προπολυμερών (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 75 min, (f) 90 min [2].....	36
Σχήμα 3.1. Τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη μονού γαλακτώματος (O/W), διεργασίες παραλαβής πολυμερικών σωματιδίων [58].....	42
Σχήμα 4.1. Κόκκοι Purapol L130.....	46
Σχήμα 4.2. Συσκευή θερμής συμπίεσης.....	47
Σχήμα 4.3. Πλήρωση μήτρας θερμής συμπίεσης με ξηραμένους κόκκους PLA.....	48
Σχήμα 4.4. Φιλμ PLA από θερμή συμπίεση, πλακίδιο PLA, τοποθέτηση πλακιδίων PLA σε ξηραντήρα για μελέτη υδρόλυσης (αντίστοιχα).....	48
Σχήμα 4.5. Συσκευή κονιορτοποίησης PULVERISETTE 14.....	48
Σχήμα 4.6. Σύστημα αντιδραστήρων μέσα σε φούρνο SSP (περίπτωση χρήσης μόνο ενός αντιδραστήρα).....	50
Σχήμα 4.7. Συσκευή υπερήχων (αριστερά), ομογενοποιητή (δεξιά).....	52
Σχήμα 4.8. Τοποθέτηση κοσκίνων με τις διαμέτρους των οπών ελαττούμενες από επάνω προς τα κάτω.....	55
Σχήμα 4.9. Ιξωδόμετρο τριχουειδούς ροής, τύπου Ubbelonde [69].....	55
Σχήμα 4.10. Καμπύλη τιτλοδότησης δείγματος ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130 μετά από SSP	61
Σχήμα 4.11. Απλοποιημένη διάταξη DSC [82].....	62

Σχήμα 4.12. Τυπικό θερμογράφημα DSC άμορφου πολυμερούς [83]	63
Σχήμα 4.13. Θερμογράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130....	63
Σχήμα 4.14. Απλοποιημένο σχήμα σύγχρονου TG αναλυτή [82]	64
Σχήμα 4.15. Τυπικό θερμογράφημα TGA πολυ(γαλακτικού οξέος) [85]	65
Σχήμα 4.16. Θερμογράφημα TGA ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130	65
Σχήμα 4.17. Μοντέλο διπλοστιβάδας, απεικόνιση ζ-δυναμικού [90]	67
Σχήμα 5.1. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης για τις δύο ποιότητες PLA...	70
Σχήμα 5.2. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου υδρόλυσης για το Ingeo 6302D.....	71
Σχήμα 5.3. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου υδρόλυσης για το Purapol L130.....	72
Σχήμα 5.4. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους φιλμ Ingeo συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης.....	73
Σχήμα 5.5. Μεταβολή συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων φιλμ Ingeo συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης	73
Σχήμα 5.6. Μεταβολή φυσικού λογάριθμου συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης για το φιλμ Ingeo.....	74
Σχήμα 5.7. Κοκκομετρική καμπύλη υδρολυμένης πούδρας Ingeo	75
Σχήμα 5.8. Κοκκομετρική καμπύλη υδρολυμένης πούδρας Purapol	76
Σχήμα 5.9. Διακύμανση μέσου ιξώδους μοριακού βάρους συναρτήσει της μορφολογίας του Ingeo 6302D και του Purapol L130	78
Σχήμα 5.10. Διακύμανση συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων συναρτήσει της μορφολογίας του Ingeo 6302D και του Purapol L130	78
Σχήμα 5.11. Γράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D.....	79
Σχήμα 5.12. Γράφημα TGA υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D	80
Σχήμα 5.13. Γράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας Purapol L130.....	80
Σχήμα 5.14. Γράφημα TGA υδρολυμένης πούδρας Purapol L130	81
Σχήμα 5.15. Εικόνα πούδρας Ingeo μετά από θερμικό προγραμματισμό για 8(δεξιά) & 16 h (αριστερά)	82
Σχήμα 5.16. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Ingeo κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 93°C	83
Σχήμα 5.17. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Ingeo κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 93°C	83

Σχήμα 5.18. Εικόνα πούδρας Ingeo μετά από SSP για 8, 16 & 24 h αντίστοιχα, ξεκινώντας από τα αριστερά.....	84
Σχήμα 5.19. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C	85
Σχήμα 5.20. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C	85
Σχήμα 5.21. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C	86
Σχήμα 5.22. Μεταβολή συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C	86
Σχήμα 5.23. Συγκεντρωτικό γράφημα DSC δοκιμών SSP στους 110°C.....	87
Σχήμα 5.24. Συγκεντρωτικό γράφημα TGA δοκιμών SSP στους 110°C	88
Σχήμα 5.25. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Purarol κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 130°C.....	89
Σχήμα 5.27. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Purarol κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 130°C.....	90
Σχήμα 5.28. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Purarol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C	91
Σχήμα 5.30. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Purarol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C	92
Σχήμα 5.32. Συγκεντρωτικό γράφημα DSC δοκιμών SSP στους 130°C και στους 140°C	93
Σχήμα 5.33. Συγκεντρωτικό γράφημα TGA δοκιμών SSP στους 130°C και στους 140°C.....	93
Σχήμα 5.34. Εικόνα πούδρας Purarol μετά από SSP για 16 h στους 130°C (αριστερά) & 8 h στους 140°C (δεξιά)	94
Σχήμα 5.35. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 6 πριν τη λυοφυλοποίηση	95
Σχήμα 5.36. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 6 μετά τη λυοφυλοποίηση.....	95
Σχήμα 5.37. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 6 πριν τη λυοφυλοποίηση	96
Σχήμα 5.38. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 6 μετά τη λυοφυλοποίηση.....	96
Σχήμα 5.39. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 7 πριν τη λυοφυλοποίηση	96
Σχήμα 5.40. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 7 μετά τη λυοφυλοποίηση.....	97
Σχήμα 5.41. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 7 πριν τη λυοφυλοποίηση	97
Σχήμα 5.42. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 7 μετά τη λυοφυλοποίηση.....	97
Σχήμα 5.43. Σωματίδια Ingeo από κόκκους και από πούδρα, πριν (αριστερά) & μετά τη διαδικασία λυοφυλοποίησης	98

Σχήμα 5.44. Απεικονίσεις SEM σωματιδίων από υδρολυμένη πούδρα Ingeo, σε 600μm στα αριστερά και 700 μm στα δεξιά.....	98
Σχήμα 5.45. Απεικονίσεις SEM σωματιδίων από κόκκους Ingeo, σε 80 μm, 100 μm και 300 μm, αντίστοιχα, ξεκινώντας από πάνω αριστερά)	99
Σχήμα 5.46. Σχηματισμός αφρού στο γαλάκτωμα PLA, PVA	99
Σχήμα 5.47. Καταβυθισμένο πολυμερές στην προσπάθεια δημιουργίας νανοσωματιδίων PLA....	100
Σχήμα 8.1. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo (4h, 93°C)	111
Σχήμα 8.2. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo (6h, 93°C)	112
Σχήμα 8.3. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo, αντιδραστήρα 1 (16h, 93°C).....	112
Σχήμα 8.4. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo, αντιδραστήρα 2 (16h, 93°C).....	113
Σχήμα 8.5. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III (8h, 93°C)	114
Σχήμα 8.6. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III (8h, 93°C).....	115
Σχήμα 8.7. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 8h, 110°C)	115
Σχήμα 8.8. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 8h, 110°C)	116
Σχήμα 8.9. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 8h, 110°C).....	116
Σχήμα 8.10. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 8h, 110°C).....	117
Σχήμα 8.11. Γράφημα DSC δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 16h, 110°C).....	117
Σχήμα 8.12. Γράφημα DSC δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 16h, 110°C).....	118
Σχήμα 8.13. Γράφημα TGA δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 16h, 110°C)	118
Σχήμα 8.14. Γράφημα TGA δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 16h, 110°C)	119
Σχήμα 8.15. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 24h, 110°C).....	119
Σχήμα 8.16. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 24h, 110°C).....	120
Σχήμα 8.17. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 24h, 110°C)	120
Σχήμα 8.18. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 24h, 110°C)	121
Σχήμα 8.19. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Purapol (4h, 130°C)	122
Σχήμα 8.20. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Purapol (6h, 130°C).....	122
Σχήμα 8.21. Γράφημα DSC δοκιμής SSP I (8h, 130°C).....	123
Σχήμα 8.22. Γράφημα TGA δοκιμής SSP I (8h, 130°C)	123
Σχήμα 8.23. Γράφημα DSC δοκιμής SSP II (16h, 130°C)	124
Σχήμα 8.24. Γράφημα TGA δοκιμής SSP II (16h, 130°C).....	124
Σχήμα 8.25. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 1 (8h, 140°C).....	125
Σχήμα 8.26. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 2 (8h, 140°C).....	125
Σχήμα 8.27. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 1 (8h, 140°C)	126
Σχήμα 8.28. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 2 (8h, 140°C).....	126

Σχήμα 8.29. Γράφημα DSC δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 1 (16h, 140°C)	127
Σχήμα 8.30. Γράφημα DSC δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 2 (16h, 140°C)	127
Σχήμα 8.31. Γράφημα TGA δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 1 (16h, 140°C).....	128
Σχήμα 8.32. Γράφημα TGA δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 2 (16h, 140°C).....	128

Κατάλογος πινάκων

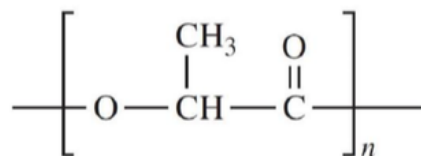
Πίνακας 1.1. Μεταβολή ιδιοτήτων πολυ(γαλακτικού οξέος) με το στάδιο της αποικοδόμησής τους στο περιβάλλον [19]	28
Πίνακας 2.1. Επίδραση σημαντικότερων μεταβλητών στα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας SSP [24].....	33
Πίνακας 4.1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων SSP	49
Πίνακας 4.2. Πειραματικές συνθήκες θερμικού προγραμματισμού Ingeo 6302D.....	51
Πίνακας 4.3. Πειραματικές συνθήκες δοκιμών SSP Ingeo 6302D.....	51
Πίνακας 4.4. Πειραματικές συνθήκες θερμικού προγραμματισμού Purapol L130.....	51
Πίνακας 4.5. Πειραματικές συνθήκες δοκιμών SSP Purapol L130.....	51
Πίνακας 4.6. Δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων	53
Πίνακας 4.7. Βάρη κοσκίων κοκκομετρικής ανάλυσης.....	54
Πίνακας 4.8. Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [70].....	56
Πίνακας 4.9. Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους [70]	57
Πίνακας 4.10. Σταθερές εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada για διάφορους τύπους πολυ(γαλακτικού οξέος) [71-78], [19], [6].....	58
Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα υδρολυτικής διάσπασης φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) Ingeo 6302D	69
Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα υδρολυτικής διάσπασης φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) Purapol L130	70
Πίνακας 5.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων φιλμ Ingeo κατά το πείραμα της υδρόλυσης	72
Πίνακας 5.4. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα της υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D.....	75
Πίνακας 5.5. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα της υδρολυμένης πούδρας Purapol L130.....	75
Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης Ingeo, Purapol	76
Πίνακας 5.7. Χαρακτηρισμός Ingeo 6302D στα διάφορα στάδια επεξεργασίας	77
Πίνακας 5.8. Χαρακτηρισμός Purapol L130 στα διάφορα στάδια επεξεργασίας	77
Πίνακας 5.9. Χαρακτηρισμός υδρολυμένης πούδρας PLA Ingeo και Purapol	79
Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα θερμικού προγραμματισμού Ingeo 6302D στους 93°C.....	82
Πίνακας 5.11. Αποτελέσματα δοκιμών SSP Ingeo 6302D.....	84
Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα θερμικού προγραμματισμού Purapol L130 στους 130°C.....	89
Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα δοκιμών SSP Purapol L130 στους 140°C.....	91
Πίνακας 5.14. Αποτελέσματα DLS για δοκιμές 6 & 7	95
Πίνακας 5.15. Μάζα σχηματιζόμενων σωματιδίων.....	100

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Πολυ(γαλακτικό οξύ)

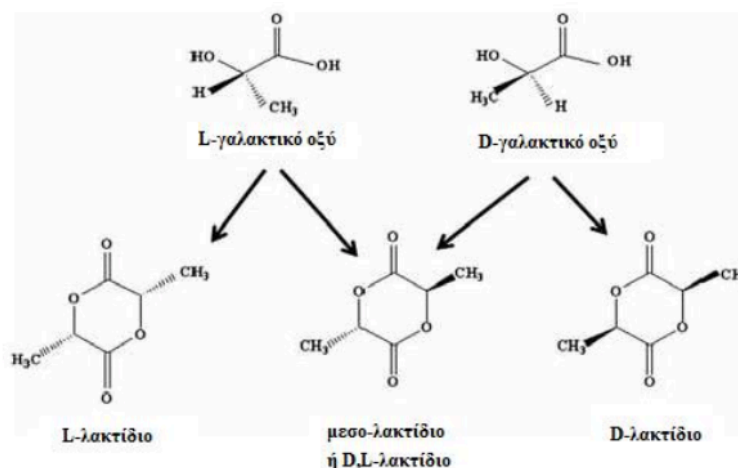
1.1.1 Δομή πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) ή αλλιώς Poly(Lactic Acid) (PLA) ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων, είναι θερμοπλαστικό, υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και είναι βιοαποικοδομήσιμο. Παράγεται από το γαλακτικό οξύ ή από το λακτίδιο και η κύρια δομική του μονάδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1 [1], [2], [3].



Σχήμα 1.1. Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυ(γαλακτικού οξέος) [4]

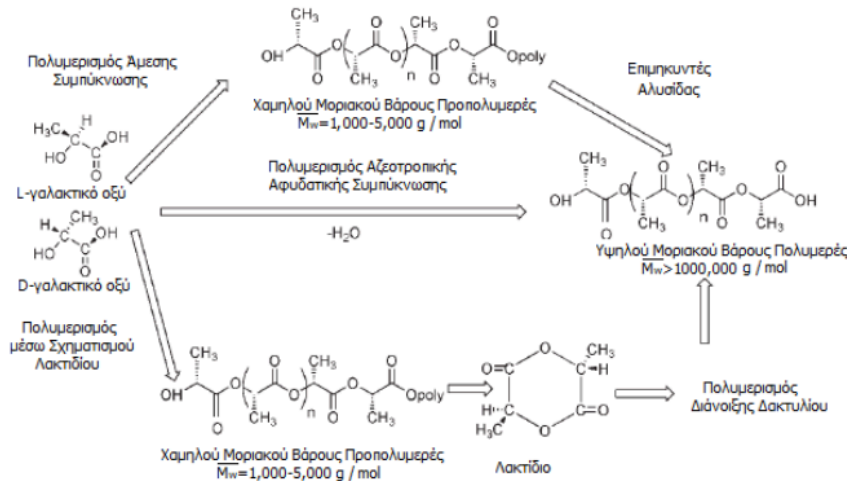
Το γαλακτικό οξύ ή αλλιώς Lactic Acid (LA) εμφανίζεται με δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες (εναντιομερή), που διακρίνονται με τα προθέματα L-/D-. Το λακτίδιο είναι ένα κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος, το οποίο απαντάται σε τρεις στερεοϊσομερείς δομές, το L-, D- και το μέσο λακτίδιο. Σύμφωνα με τις δομικές του μονάδες, το PLA εμφανίζεται με πολλές διαφορετικές στερεοϊσομερείς δομές. Τα πιο συνηθισμένα εμπορικά πολυμερή πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι οπτικά συμπολυμερή συνήθως L-λακτιδίου, με μικρές ποσότητες D- ή/και μεσο-λακτιδίου (Σχήμα 1.2) [1], [4].



Σχήμα 1.2. Εναντιομερή γαλακτικού οξέος και στερεοϊσομερείς μορφές λακτιδίου [3]

1.1.2 Σύνθεση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Οι τρόποι σύνθεσης του PLA είναι ο πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης (direct condensation polymerization, DCP), η αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση (azeotropic dehydration condensation) και ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization, ROP) (Σχήμα 1.3) [5], [6].



Σχήμα 1.3. Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος) [5]

1.1.2.1 Πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης

Η σύνθεση του πολυ(γαλακτικού οξέος) μέσω της άμεσης συμπύκνωσης χωρίζεται σε τρία στάδια [1], [7]:

1. Αφαίρεση του περιεχομένου αδέσμευτου ύδατος.
2. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών.
3. Πολυσυμπύκνωση τήγματος, των περιοχών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη πολυ(γαλακτικού οξέος).

1.1.2.2 Αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση

Το γαλακτικό οξύ συμπυκνώνεται απευθείας σε πολυ(γαλακτικό οξύ) υψηλού μοριακού βάρους, ενώ ο πολυμερισμός πραγματοποιείται μέσω τεχνικής διαλύματος, με χρήση ενός υψηλής δραστηριότητας καταλύτη και ενός οργανικού διαλύτη με χαμηλό σημείο ζέσεως. Η θερμοκρασία που επικρατεί είναι σημαντικά χαμηλότερη του σημείου τήξεως του πολυμερούς, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα αποπολυμερισμού και ρακεμοποίησης. Ωστόσο, απαιτείται η χρήση υψηλών συγκεντρώσεων καταλύτη για την επίτευξη ικανοποιητικών ρυθμών αντίδρασης [6], [8].

1.1.2.3 Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου

Κατά τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου το γαλακτικό οξύ πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη ενώ παράλληλα εφαρμόζεται πίεση. Η γενική εφαρμογή της διεργασίας του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου για τα πολυλακτίδια περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά βήματα:

1. Πολυσυμπύκνωση.
2. Επεξεργασία λακτιδίων.
3. Πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.

Η κάθε διεργασία αντιμετωπίζει διαφορετικά κρίσιμα στάδια, που μερικές φορές επιφέρουν και αρνητικά αποτελέσματα, όπως [9], [10]:

- Μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα.
- Καθαρότητα λακτιδίων.
- Υπολειμματική ποσότητα μονομερούς και προσθέτων.

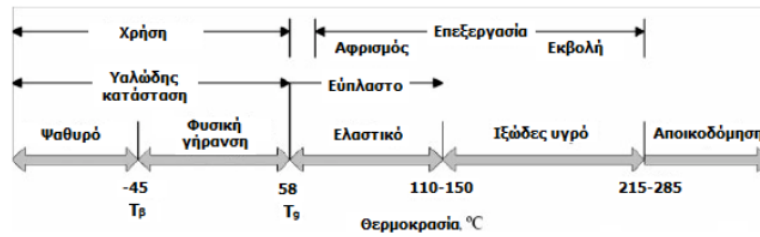
1.1.3 Ιδιότητες & εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος)

1.1.3.1 Ιδιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος)

Οι φυσικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους, όπως τη δομή του πολυμερούς, τα μοριακά χαρακτηριστικά του, το μέσο μοριακό του βάρος, το βαθμό προσανατολισμού των μακροαλυσίδων, τις συνθήκες πολυμερισμού, τη θερμική επεξεργασία που έχει τυχόν υποστεί, αλλά και την καθαρότητά του [1], [5].

1.1.3.1.1 Θερμικές ιδιότητες & κρυσταλλικότητα

Το PLA έχει την ιδιότητα να είναι είτε πλήρως άμορφο είτε ημικρυσταλλικό, αναλόγως την περιεκτικότητά του σε L, D και μεσο-λακτίδιο. Όταν το πολυμερές περιέχει L-LA σε ποσοστό υψηλότερο από 93% είναι ημικρυσταλλικό, ενώ σε ποσοστό μεταξύ 50% με 93% χαρακτηρίζεται ως άμορφο [5]. Η κύρια θερμική ιδιότητα ενός άμορφου πολυμερούς είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η οποία επιδρά αρκετά στην κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους άμορφου PLA [5]

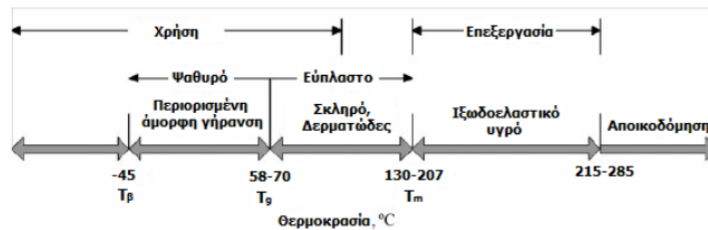
Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού πολυ(γαλακτικού οξέος), τόσο η T_g , όσο και η θερμοκρασία τήξης (T_m) αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για τη συμπεριφορά του πολυμερούς (Σχήμα 1.5). Η T_m εξαρτάται από την παρουσία του μεσο-λακτιδίου στη δομή του πολυμερούς, η οποία προκαλεί πτώση της θερμοκρασίας τήξης, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$T_m = 175^\circ\text{C} - 300W_m \quad (1.1)$$

όπου:

W_m : κλάσμα μεσο-λακτιδίου

175°C : θερμοκρασία τήξης καθαρού PLLA



Σχήμα 1.5. Μετασταθείς καταστάσεις υψηλού μοριακού βάρους ημικρυσταλλικού PLA [5]

Το σημείο τήξης μπορεί να μειωθεί από 20 έως και 50°C με την προσθήκη D-λακτιδίου στη δομή του πολυμερούς. Από την άλλη, η τιμή του αυξάνεται με την αύξηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους (\overline{M}_w) μέχρι μια μέγιστη τιμή. Αντιθέτως, η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του μοριακού βάρους.

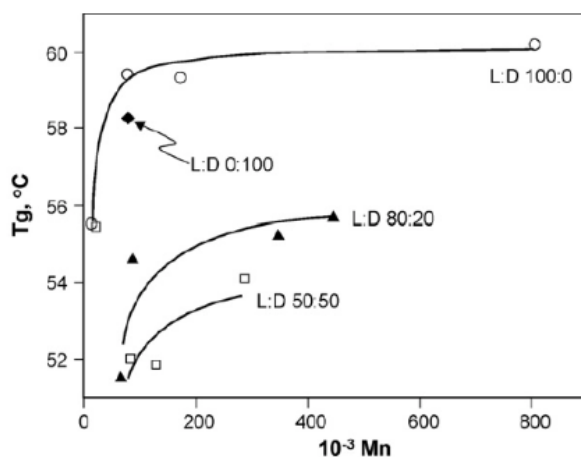
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το ημικρυσταλλικό PLA δείχνει την μετάβαση από την ψαθυρή στην όλκιμη θραύση, καθορίζεται από την αναλογία των διαφορετικών λακτιδίων και περιγράφεται από την εξίσωση των Flory-Fox (Σχήμα 1.6) [11]:

$$T_g = T_g^\infty - K/\overline{M}_w \quad (1.2)$$

όπου:

T_g^∞ : T_g για άπειρο \overline{M}_w

K: σταθερά που αντιπροσωπεύει την περίσσεια ελεύθερου όγκου των ακραίων ομάδων των αλυσίδων του πολυμερούς



Σχήμα 1.6. Εξάρτηση T_g PLA από το μέσο ιξώδους μοριακό βάρος και την αναλογία L- και D- γαλακτικού οξέος [11]

Όσο αφορά την ενθαλπία τήξης του πολυ(γαλακτικού οξέος) η πιο συχνά υιοθετούμενη τιμή είναι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού PLLA (ΔH_f ή ΔH_0) που σύμφωνα με τους Fischer et al. ισούται με 93.6 J g^{-1} [12], ενώ σύμφωνα με τους Loomis και Murdoch με 140 J g^{-1} [13].

1.1.3.1.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) επηρεάζονται κυρίως από την κρυσταλλικότητα και το μέσο μοριακό του βάρος. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο υψηλότερο είναι το μέσο μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) και η κρυσταλλικότητα, τόσο αυξημένο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση εμφανίζει το πολυμερές [7]. Το PLLA υψηλού μοριακού βάρους έχει επαρκή αντοχή στο πλαίσιο των ιατρικών εφαρμογών, αλλά αποδομείται αργά εξαιτίας της αναπτυγμένης κρυσταλλικής του δομής. Αντίθετα, το άμορφο PLA αποδομείται μεν ταχύτερα, αλλά παρουσιάζει σκληρότητα και μειωμένη αντοχή σε κρούση. Η θερμική κατεργασία του PLLA μπορεί να επιφέρει στο πολυμερές βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες, λόγω των σταυροειδών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στην κρυσταλλική του περιοχή [5].

1.1.3.1.3 Διαλυτότητα

Η σχετική χημική συγγένεια ενός πολυμερούς και ενός διαλύτη αξιολογείται μέσω των παραμέτρων διαλυτότητας. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι αδιάλυτο στο νερό, τα αλκάνια και μερικές αλκοόλες,

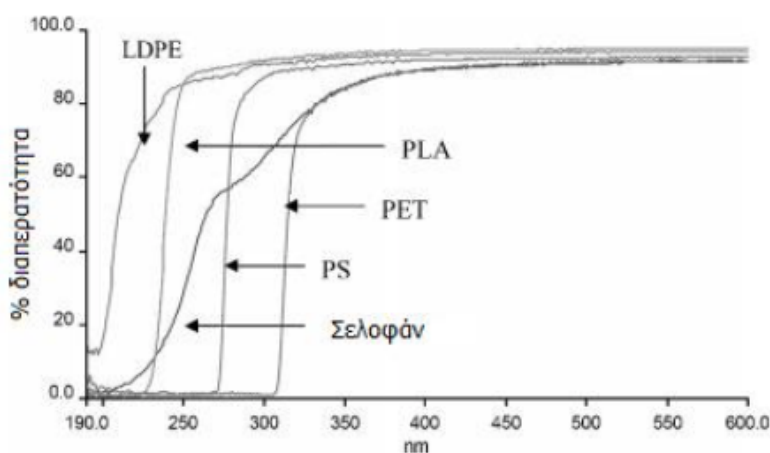
ενώ διαλύεται σε διοξάνιο, ακετονιτρίλιο, χλωροφόρμιο, μεθυλενοχλωρίδιο, 1,1,2-τριχλωρομεθάνιο και διχλωροοξικό οξύ. Υπό συνθήκες βρασμού, το PLA διαλύεται και σε αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, ακετόνη και τετραϋδροφουράνιο. Το ημικρυσταλλικό PLLA δεν διαλύεται στην ακετόνη, τον οξικό αιθυλεστέρα και το τετραϋδροφουράνιο. Ο συνηθέστερος διαλύτης για το PLA είναι το χλωροφόρμιο, ειδικά στα πλαίσια της εργαστηριακής έρευνας, καθώς είναι σχετικά αδρανής και μη έφλευκτος [5], [7].

1.1.3.1.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) χρησιμοποιείται ακόμη σε εφαρμογές ως μονωτικό υλικό, καθώς οι ηλεκτρικές του ιδιότητες είναι συγκρίσιμες με ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή, όπως το διασταυρούμενο πολυαιθυλένιο (XLPE). Λόγω της στερεοχημικής του δομής και την ύπαρξη της καρβοξυλομάδας στην αλυσίδα του πολυμερούς, το PLA εμφανίζει μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από το διασταυρούμενο πολυαιθυλένιο [7].

1.1.3.1.5 Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) σε σύγκριση με τα εμπορικά διαθέσιμα φιλμ πολυστυρενίου, πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενίου), πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας και σελοφάν, στην περιοχή της ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (UV: 190-800 nm), παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.7. Η ακτινοβολία UV-C δε διαπερνά το φιλμ PLA, σε αντίθεση με τις ακτινοβολίες UV-A και UV-B. Συνεπώς, το PLA είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, αλλά σε ορισμένα προϊόντα, όπως τα γαλακτοκομικά, απαιτείται η χρήση προσθέτων αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας [5].



Σχήμα 1.7. Διαπερατότητα (%) συναρτήσει του μήκους κύματος για φιλμ PLA (98 % L- λακτίδιο), PS, LDPE, PET και σελοφάν [5]

1.1.3.1.6 Ιδιότητες φράγματος

Το PLA σε σχέση με άλλα πολυμερή, εμφανίζει εξαιρετικά καλές ιδιότητες φράγματος σε υδρατμούς και άλλα αέρια (οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο), κρίνοντάς το κατάλληλο για εφαρμογές που σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων [14].

1.1.3.2 Εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το πεδίο εφαρμογών του πολυ(γαλακτικού οξέος), όπως και κάθε πολυμερούς, ορίζεται από διάφορες ιδιότητες, όπως είναι η κρυσταλλικότητα, η θερμική αστάθεια και η υδροφοβικότητα. Οι κύριοι τομείς εφαρμογής του PLA είναι η ιατρική, η συσκευασία, τα αγροτικά προϊόντα, τα υφάσματα και οι ίνες, η αυτοκινητοβιομηχανία και η ηλεκτρονική [1], [6].

1.1.3.2.1 Ιατρική

Οι πιο γνωστές εφαρμογές του PLA είναι η μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό, η μηχανική αποκατάσταση ιστών, η ορθοπεδική και τα ράμματα. Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης του PLA σε ιατρικές εφαρμογές είναι ότι εξαιτίας της βιοδιάσπασής του, το πολυμερές χάνει τη λειτουργικότητά του, ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος. Στην περίπτωση του εμφυτεύματος, δεν απαιτείται επιπλέον αφαίρεση αυτού, αφού το εμφύτευμα βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό [15].

1.1.3.2.2 Συσκευασία

Η ανανεωσιμότητά του, η βιοαποικοδομησιμότητά του, η διαπερατότητα, αλλά και η ευκολία στην επεξεργασία είναι από τα χαρακτηριστικά του PLA, που το καθιστούν ελκυστικό για την αγορά της συσκευασίας. Το μειονέκτημά του είναι η αυξημένη τιμή του [16]. Από τα πρώτα εμπορικά διαθέσιμα μπουκάλια PLA είναι το BIOTA Spring water, για την εμφιάλωση νερού. Η πρώτη ύλη του PLA που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του είναι της εταιρίας Nature Works LLC και έχει εγκριθεί από τον BPI (Biodegradable Products Institute). Το μπουκάλι διασπάται μέσω κομποστοποίησης, υπό κατάλληλες συνθήκες μέσα σε μόλις δύο εβδομάδες [17].

1.1.3.2.3 Αγροτικά προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως και το PLA, βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές σχετικές με τη γεωργία, την καλλιέργεια, αλλά και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Κάποιες από τις εφαρμογές αυτές είναι η προστασία των φυτών από τα καιρικά φαινόμενα, η ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων, η συγκράτηση της υγρασίας στο έδαφος, η μεταφορά ύδατος και η συσκευασία [1], [18].

1.1.3.2.4 Υφάσματα και ίνες

Γνωστές ίνες, όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA είναι κατασκευασμένες από πολυ(γαλακτικό οξύ). Η ίνα INGEO της εταιρίας Nature Works LCC κατασκευάζεται από καλαμπόκι και είναι ευρέως γνωστή στον χώρο της υφαντουργίας. Χρησιμοποιείται σε υφάσματα επιπλώσεων, κουρτίνες και ρουχισμό, ενώ τελευταία κατακτά και το χώρο της υψηλής ραπτικής, προσελκύοντας το ενδιαφέρον μεγάλων εταιριών ρουχισμού και γνωστών σχεδιαστών [1], [19].

1.1.3.2.5 Αυτοκινητοβιομηχανία

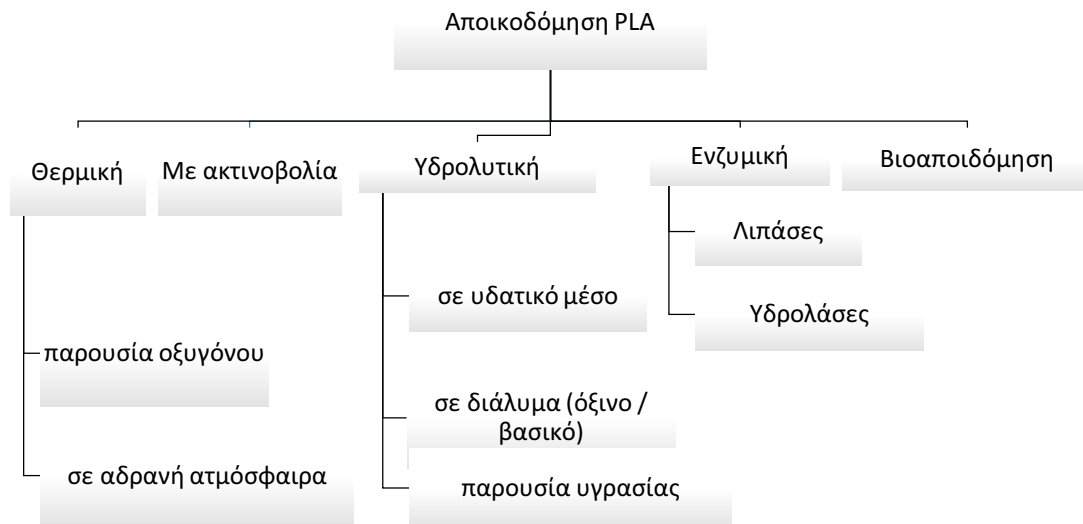
Το PLA είναι ικανό να υποκαταστήσει το πολυπροπυλένιο που χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, εάν πρώτα υποστεί την κατάλληλη προεπεξεργασία (θερμική επεξεργασία, ενσωμάτωση προσθέτων). Βελτίωση της θερμικής αντοχής του πολυ(γαλακτικού οξέος) επιτυγχάνεται με μερική τροποποίηση των ακραίων ομάδων του PLA. Η ενσωμάτωση προσθέτων εξασφαλίζει τη βελτίωση της αντοχής του πολυμερούς σε καιρικές συνθήκες και την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV. Μερικές από τις ήδη υπάρχουσες εφαρμογές του PLA είναι εξαρτήματα οχημάτων, όπως πατάκια, υφάσματα, μαξιλάρια καθισμάτων, υφάσματα οροφής και επένδυση θυρών [1].

1.1.3.2.6 Ηλεκτρονική

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως ως περίβλημα ηλεκτρονικών συσκευών. Το PLA έχει ήδη χρησιμοποιηθεί ως περίβλημα κινητού, ως σύνθετο πολυμερές με ίνες κενάφ, σαν μίγμα με άλλα πολυμερή για την κατασκευή φορητού υπολογιστή και τέλος για την κατασκευή εξαρτημάτων εκτυπωτών [20].

1.1.4 Αποικοδόμηση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Η φυσική αποικοδόμηση του πολυ(γαλακτικού οξέος) επέρχεται κυρίως μέσω της θερμικής αποικοδόμησης, την προκαλούμενη από έκθεση σε ακτινοβολία αποικοδόμηση, την υδρόλυση, την οξειδωση και τη βιοαποικοδόμηση (Σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8. Φαινόμενα αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος) [1], [19], [7]

Η αποικοδόμηση ξεκινά από τις άμορφες περιοχές του πολυ(γαλακτικού οξέος), συνεπώς η κρυσταλλικότητα είναι από τις βασικές παραμέτρους που επιδρούν σε αυτήν. Άλλοι παράγοντες είναι ο βαθμός διόγκωσης, το μέσο μοριακό βάρος και η κατανομή του, η στερεοχημεία και η διαμόρφωση των αλυσίδων, οι ακαθαρσίες, τα πρόσθετα και η παρουσία ακραίων ομάδων καρβοξυλίου ή υδροξυλίου στο PLA. Πέραν όμως του ίδιου του πολυμερούς, το μέσο αποικοδόμησης είναι και αυτό καθοριστικό για την αποικοδόμηση του. Το pH, η θερμοκρασία, η ιοντική ισχύς, αλλά και η συγκέντρωση μικροοργανισμών είναι κάποια από τα στοιχεία που επιδρούν στο ρυθμό αποικοδόμησης του PLA [21], [6].

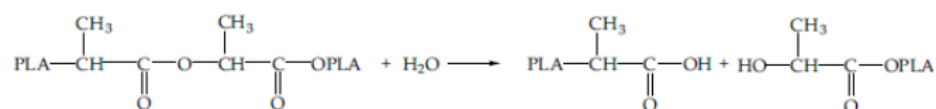
Η αποικοδόμηση του PLA ποικίλει ανάλογα με το περιβάλλον όπου εκτίθεται, όταν για παράδειγμα εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό υδρολύεται σε oligομερή και στη συνέχεια μεταβολίζεται από τα κύτταρα. Όταν το πολυ(γαλακτικό οξύ) αφήνεται να αποικοδομηθεί στο περιβάλλον, λαμβάνουν χώρα δύο στάδια, τα οποία διαρκούν στο σύνολο από λίγες εβδομάδες έως μήνες, η υδρόλυση και η ενζυμική αποικοδόμηση. Αναλόγως το στάδιο στο οποίο βρίσκεται, το PLA υφίσταται μεταβολή των ιδιοτήτων του, όπως το μοριακό βάρος, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 1.1. Σημειώνεται ότι το κρίσιμο μοριακό βάρος του PLA θεωρείται $10000-20000 \text{ g mol}^{-1}$.

Πίνακας 1.1. Μεταβολή ιδιοτήτων πολυ(γαλακτικού οξέος) με το στάδιο της αποικοδόμησής τους στο περιβάλλον [19]

Αριθμός σταδίων	Μοριακό βάρος (g/mol)	Ρυθμός μείωσης μοριακού βάρους	Απώλεια βάρους	Αντίδραση υδρόλυσης	Μηχανισμός αποικοδόμησης
1	Υψηλό	Χαμηλός	Καμία	Μη ενζυμική	Σε όλη τη μάζα
2	Χαμηλό	Ταχύς	Ταχεία	Ενζυμική και μη	Σε όλη τη μάζα και στην επιφάνεια

1.1.4.1 Υδρολυτική αποικοδόμηση πολυ(γαλακτικού οξέος)

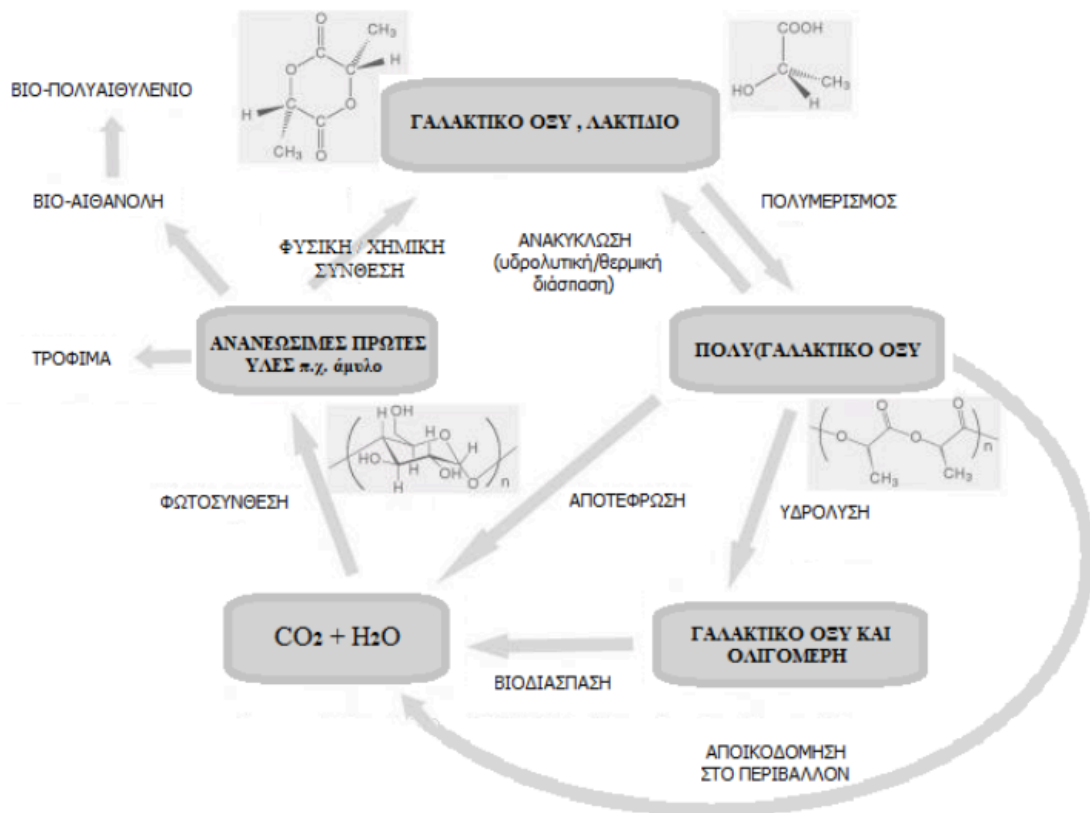
Κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση, το υψηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) υδρολύεται σε ολιγομερή, με την παρουσία νερού. Οι εστερικοί δεσμοί υδρολύονται με τυχαίο συνήθως τρόπο κατά μήκος του σκελετού του πολυμερούς, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 1.9):

**Σχήμα 1.9.** Υδρολυτική διάσπαση πολυ(γαλακτικού οξέος) [19]

Όσο αφορά την υδρόλυση του πολυ(γαλακτικού οξέος) υπάρχουν ορισμένα σημεία που την χαρακτηρίζουν. Αρχικά, η σταθερά pK_a των ακραίων ομάδων καρβοξυλίου του PLA και των ολιγομερών του είναι αρκετά χαμηλή, περίπου 3, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη τιμή για τις περισσότερες ομάδες καρβοξυλικού οξέος, που είναι περίπου στο 4.5 με 5. Συνεπώς, οι ακραίες καρβοξυλομάδες του PLA καταλύουν την υδρόλυση των εστερικών δεσμών και ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνεται καθώς προχωράει και η αποικοδόμηση του πολυμερούς (φαινόμενο αυτοκατάλυσης) [19].

Οι κύριοι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την υδρόλυση του PLA είναι η τυχαία σχάση της μακροαλυσίδας (random scission reaction) και η απόσπαση άκρων της μακροαλυσίδας (chain-end scission). Η απόσπαση άκρων της μακροαλυσίδας είναι 10 φορές ταχύτερη από την τυχαία σχάση της μακροαλυσίδας, σε χαμηλές τιμές pH, ενώ είναι αμελητέα σε ουδέτερο ή βασικό pH. Γενικά, ο ρυθμός υδρόλυσης του PLA είναι πολύ μεγαλύτερος όταν η θερμοκρασία είναι άνω αυτής της υαλώδους μετάπτωσης. Επιπλέον, όσο περισσότερο κρυσταλλικό είναι το πολυμερές, τόσο πιο αργά υδρολύεται, ενώ ένα άμορφο πολυμερές υδρολύεται αρκετά πιο εύκολα [3], [19], [7].

Παρόλα αυτά, το πολυ(γαλακτικό οξύ) διατηρεί τις φυσικές του ιδιότητες και το μοριακό του βάρος, υπό τυπικές συνθήκες χρήσης, ακόμη και για χρόνια. Ο κύκλος ζωής του PLA στη φύση φαίνεται στο Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10. Κύκλος ζωής πολυ(γαλακτικού οξέος) [22]

2 Πολυμερισμός/Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP/post-SSP)

2.1 Ορισμός SSP/post-SSP

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP) αποτελεί μία υποπερίπτωση της τεχνικής πολυμερισμού μάζας και μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή σταδιακού αλλά και αλυσωτού πολυμερισμού. Βιομηχανικά βρίσκει εφαρμογή σε πολυμερή που ακολουθούν το μηχανισμό του σταδιακού πολυμερισμού, μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης, με κυρίαρχους εκπροσώπους τα πολυαμίδια, αλλά και τους πολυεστέρες [11].

Η τεχνική SSP έχει ως θεμελιώδη αρχή τη θέρμανση ξηραμένων πρώτων υλών σε θερμοκρασία ανάμεσα της T_g και της T_m , με ταυτόχρονη απομάκρυνση των παραπροϊόντων από την επιφάνεια του υλικού μέσω του μηχανισμού διάχυσης, είτε με συνεχή ροή αδρανούς αερίου, είτε με διατήρηση της πίεσης σε χαμηλά επίπεδα. Οι πρώτες ύλες του SSP είναι συνήθως στερεά μονομερή ή προπολυμερή, χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία αποτελούν προϊόντα κάποιας συμβατικής μεθόδου πολυμερισμού. Στην πρώτη περίπτωση (μονομερή) η διαδικασία ονομάζεται πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, ενώ στην δεύτερη (προπολυμερή) ονομάζεται μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (post-SSP) [23], [24], [25].

2.1.1 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα SSP/post-SSP

Ο SSP και post-SSP παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως [11], [7], [24]:

- Σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους έως και 20 φορές του αρχικού.
- Αύξηση κρυσταλλικότητας και δημιουργία τελειότερων κρυστάλλων.
- Αποφυγή δαπανηρών και χρονοβόρων διεργασιών καθαρισμού, λόγω χαμηλού περιεχομένου μονομερών και ολιγομερών.
- Αύξηση θερμικής σταθερότητας στην κατάσταση τήγματος.
- Βελτιωμένες ιδιότητες περιορισμού ή και αποφυγής αντιδράσεων κυκλοποίησης του μονομερούς και άλλων παράπλευρων αντιδράσεων.
- Σχηματισμός μόνο γραμμικών αλυσίδων.
- Μείωση αποχρωματισμού και υποβάθμισης που συνδέεται με την υψηλή θερμοκρασία πολυμερισμού τήγματος, καθιστώντας την τεχνική χρήσιμη στη σύνθεση πολυεστέρων και πολυαμιδίων.
- Χρήση απλού εξοπλισμού και δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας.
- Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση λόγω μειωμένων θερμοκρασιών λειτουργίας.
- Μειωμένες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω απουσίας διαλύτη.

Παρόλα αυτά, διαθέτουν και ορισμένα μειονεκτήματα, κάποια εξ' αυτών είναι ο μειωμένος ρυθμός αντίδρασης, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που περιορίζουν την κινητικότητα των αντιδρώντων ειδών και τη διάχυση των παραπροϊόντων. Επιπλέον, αν και η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πάντοτε χαμηλότερη του σημείου τήξης, μερικές φορές παρατηρείται μετάπτωση από τη στερεή φάση στην κατάσταση τήγματος, με αποτέλεσμα η διεργασία να μην πραγματοποιείται τελικά στη στερεή κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επίτηξη κόκκων (sintering) και το πολυμερές παίρνει τη μορφή συσσωματώματος. Η πρώτη ερμηνεία για την εμφάνιση του φαινομένου επίτηξης είναι η δημιουργία ενδιάμεσων, που παρουσιάζουν χαμηλότερη των μονομερών και πολυμερών

θερμοκρασία τήξης. Η δεύτερη ερμηνεία αποδίδει το φαινόμενο αυτό στη δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών, εξαιτίας της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης [26].

2.2 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (post-SSP)

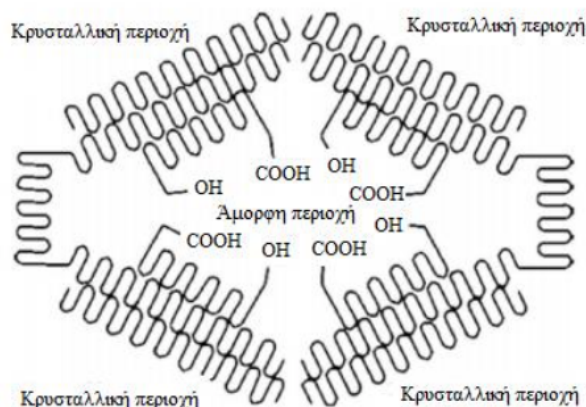
Ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης εφαρμόζεται σε ημικρυσταλλικά ή άμορφα ολιγομερή χαμηλού ή μεσαίου μέσου μοριακού βάρους, σε θερμοκρασία ανάμεσα σε αυτήν του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και του σημείου τήξεως του πολυμερούς. Πραγματοποιείται παρουσία αδρανούς αερίου ή υπό κενό, ενώ συνηθίζεται η προσθήκη καταλύτη στο σύστημα [11], [1].

Ο Zimmerman έχει προτείνει ένα “διφασικό μοντέλο” σύμφωνα με το οποίο ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, όπου συγκεντρώνονται όλες οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, οι δραστικές ακραίες ομάδες και ο καταλύτης, ενώ η ισορροπία στις άμορφες περιοχές ταυτίζεται με αυτήν που θα είχαμε στην περίπτωση ενός πλήρως άμορφου πολυμερούς (Σχήμα 2.1) [7], [23], [24], [27].

Η διάχυση των ακραίων ομάδων στην άμορφη περιοχή οφείλεται είτε στην μεταθετική κίνηση ολιγομερών, είτε στην τμηματική διάχυση των άκρων των αλυσίδων, είτε στις αντιδράσεις ανταλλαγής (χημική διάχυση) που παρέχουν ένα μηχανισμό για τη δραστηριότητα των ακραίων ομάδων, η οποία είναι μειωμένη εξαιτίας της υψηλής αντίστασης στη διάχυση [23], [25]. Με βάση το “διφασικό μοντέλο”, ο Duh πρότεινε τη διάκριση των ακραίων ομάδων που βρίσκονται στην άμορφη περιοχή σε ενεργές και μη ενεργές [28]. Οι ανενεργές περιλαμβάνουν χημικά αδρανείς ομάδες και άκρα αλυσίδων που δεν έχουν τη δυνατότητα να αντιδράσουν, αφού βρίσκονται μέσα στην κρυσταλλική περιοχή. Συνεπώς, ένας διαφορετικός ορισμός του post-SSP είναι η διεργασία κατά την οποία τα προπολυμερή θερμαίνονται σε ενδιάμεση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και του σημείου τήξης θερμοκρασία, με σκοπό την αύξηση της κινητικότητας των ακραίων ομάδων και την έναρξη αντιδράσεων συμπύκνωσης στις άμορφες περιοχές [23], [29].

Η γεωμετρία των πολυμερών που μπορούν να αποτελέσουν πρώτη ύλη για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, ποικίλει, ανάλογα με το αν πρόκειται για "προ-εκβολής SSP" (pre-extrusion SSP) ή "μετά-εκβολής SSP" (post-extrusion SSP). Στην περίπτωση της προ-εκβολής SSP, η οποία είναι και η πιο συνήθης στη βιομηχανία, οι πρώτες ύλες βρίσκονται σε μορφή κόκκων, νιφάδων ή πούδρας. Στη δεύτερη τεχνική οι πρώτες ύλες βρίσκονται σε μορφή ινών ή λεπτών φύλλων, ενώ ο SSP πραγματοποιείται μετά από τη μορφοποίηση του προπολυμερούς. Η τεχνική αυτή της μετά-εκβολής SSP πλεονεκτεί σε σχέση με την πρώτη, καθώς η γεωμετρία της αντιδρώσας μάζας έχει τουλάχιστον

μία διάσταση μικρότερη έναντι των νιφάδων και των κόκκων, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του συμπυκνώματος [7], [24], [25].



Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση του “διφασικού μοντέλου” για το πολυ(γαλακτικό οξύ) [1]

Στην παρούσα εργασία ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (post-SSP) αναφέρεται ως SSP προς απλούστευση και ευκολία στην ανάγνωση. Πρακτικά, σκοπός της διεργασίας είναι η θερμική επεξεργασία του πολυ(γαλακτικού οξέος) σε θερμοκρασίες άνω της υαλώδους μετάπτωσης και υπό του σημείου τήξεως, παρουσία αδρανούς αερίου (άζωτο). Το πολυμερές που προκύπτει εμφανίζει συνήθως βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες, όπως αυξημένο σημείο τήξεως και ίσως μεγαλύτερο μοριακό βάρος, εάν επέλθει και το φαινόμενο του μεταπολυμερισμού.

2.2.1 Παράμετροι Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

Ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης είναι μια αρκετά πολύπλοκη διεργασία. Διαφορετικές πειραματικές συνθήκες οδηγούν σε διαφορετικά και συχνά αντιφατικά αποτελέσματα, υποδεικνύοντας ότι τα χημικά και φυσικά στάδια, που εμπλέκονται στη διεργασία, δημιουργούν ποικίλες παραμέτρους αντίδρασης [30]. Τα πιθανά στάδια ελέγχου της διεργασίας είναι τα παρακάτω, ενώ το στάδιο που ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας είναι το βραδύτερο εξ’ αυτών:

- Χημική αντίδραση.
- Διάχυση ακραίων δραστικών ομάδων στο στερεό πολυμερές.
- Διάχυση παραπροϊόντος στο στερεό πολυμερές (εσωτερική διάχυση).
- Διάχυση παραπροϊόντος από την επιφάνεια του στερεού πολυμερούς προς την αέρια φάση του φέροντος αερίου (διάχυση επιφάνειας).

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την ταχύτητα της διεργασίας του post-SSP είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης, ο χρόνος αντίδρασης, η συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων (μέσο μοριακό βάρος), η κοκκομετρία των αντιδρώντων σωματιδίων, το κενό ή ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου,

η κρυσταλλικότητα, αλλά και οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες [7], [31]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ελέγχοντα μηχανισμού της διεργασίας από τις σημαντικότερες μεταβλητές λειτουργίας [24].

Πίνακας 2.1. Επίδραση σημαντικότερων μεταβλητών στα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας SSP [24]

Ελέγχων μηχανισμός	Παράμετροι				
	Θερμοκρασία αντίδρασης		Κοκκομετρία	MB & κρυσταλλι κότητα	Συγκέντρωση καταλύτη
	Χαμηλές θερμοκρασίες	Υψηλές θερμοκρασίες			
Χημική αντίδραση	✓ (ισχυρή επίδραση)	✓ (ασθενής επίδραση)	x	x	✓
Διάχυση ακραίων ομάδων	✓ (ασθενής επίδραση)	✓ (ισχυρή επίδραση)	x	✓	x
Εσωτερική διάχυση παραπροϊόντος	✓ (ασθενής επίδραση)	✓ (ισχυρή επίδραση)	✓ (ισχυρή επίδραση)	✓	✓

2.2.1.1 Θερμοκρασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο μεταπολυμερισμός αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους του post-SSP, καθώς επηρεάζει πολλά από τα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας, όπως είναι η χημική αντίδραση, η κινητικότητα των δραστικών ακραίων ομάδων και η διάχυση του παραπροϊόντος. Το καταλληλότερο θερμοκρασιακό εύρος για τη διεργασία είναι μεταξύ του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και του σημείου τήξεως, ώστε να αποφεύγονται προβλήματα, όπως η θερμική αποδόμηση και συσσωμάτωση των αντιδρώντων σωματιδίων. Όσο πιο κοντά βρίσκεται στην θερμοκρασία τήξης τόσο πιο αποδοτική είναι η διεργασία, καθώς ενισχύεται ο ρυθμός της αντίδρασης και μειώνεται η συγκέντρωση των ανενεργών ακραίων ομάδων, δεδομένου ότι μερικές από αυτές μεταφέρονται στην άμορφη φάση, λόγω της κρυστάλλωσης του πολυμερούς σε υψηλή θερμοκρασία [31], [32]. Η θερμοκρασία της διεργασίας αποτελεί σημαντική παράμετρο

και για το συντελεστή ρυθμού του post-SSP, ο οποίος αντικατοπτρίζεται στις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a).

Όπως προαναφέρθηκε, για την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης της διεργασίας απαιτείται η θερμοκρασία της αντίδρασης να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά σε αυτήν της θερμοκρασίας τήξης. Παρόλα αυτά σε αυτές τις θερμοκρασίες το ενδεχόμενο συσσωμάτωσης των αντιδρώντων σωματιδίων αυξάνεται. Έτσι, πολλές φορές επιλέγεται η πραγματοποίηση του post-SSP σε διαδοχικά θερμοκρασιακά στάδια, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s) του προπολυμερούς και να αποφευχθεί η επιφανειακή τήξη στο επόμενο στάδιο της θέρμανσής του σε υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης. Η τεχνική αυτή ονομάζεται θερμικός προγραμματισμός και στην ουσία αποτελεί μία κλασσική περίπτωση κρυστάλλωσης-ανόπτησης (cold crystallization-annealing) του πολυμερούς. Επιπλέον, με το θερμικό προγραμματισμό εξαλείφονται τα προβλήματα σχηματισμού ολιγομερών και συνεπώς αποθέσεων στο σύστημα, ενώ απορρίπτεται η αρχική υγρασία και οι ακαθαρσίες από το προπολυμερές [23], [25].

2.2.1.2 Χρόνος μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Η παράμετρος αυτή εμφανίζει διαφορετικά αποτελέσματα για διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όταν αυτή αποτελεί το ελέγχον στάδιο. Για μια διεργασία που διέπεται από τη χημική αντίδραση αλλά και τη διάχυση εντός του υλικού, η αύξηση του μοριακού βάρους είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Κατά κανόνα, ο χρόνος που απαιτείται για μια αντίδραση post-SSP είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου χρόνου πολυμερισμού στη τετηγμένη κατάσταση [31].

2.2.1.3 Αρχική συγκέντρωση ακραίων ομάδων

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων, κατά το μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης, αποτελεί πολλές φορές το ελέγχον στάδιο της διεργασίας και επιδρά σημαντικά στο ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό εξηγείται σύμφωνα με τον Duh, καθώς σε προπολυμερή με χαμηλότερο μέσου αριθμού μοριακό βάρος, είναι ευκολότερο για τις μικρές πολυμερικές αλυσίδες να κρυσταλλωθούν και έτσι ένας μεγάλος αριθμός δραστικών ομάδων παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα και γίνεται ανενεργός [24], [33], [34]. Πέραν όμως της αρχικής συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων, σημαντική είναι και η αναλογία τους μέσα στο προπολυμερές [31].

2.2.1.4 Κοκκομετρία αντιδρώντων σωματιδίων

Το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του πολυμερούς αποτελούν σημαντικό παράγοντα για το συνολικό ρυθμό της διεργασίας, ειδικότερα όταν το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση του παραπροϊόντος. Παρόλα αυτά η επίδραση είναι λιγότερη όταν τα βραδύτερα στάδια είναι η

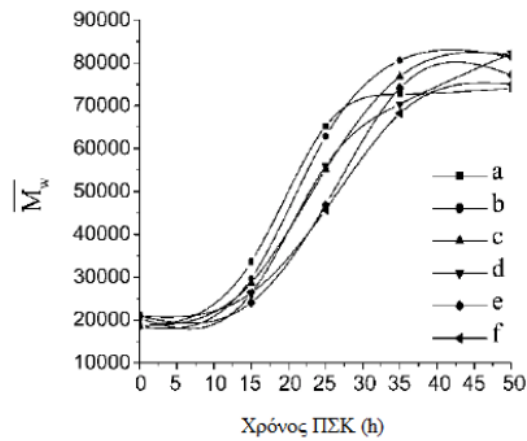
χημική αντίδραση σε συνδυασμό με τη διάχυση. Ο ρυθμός του post-SSP έχει την τάση να αυξάνεται με τη μείωση της κοκκομετρίας των σωματιδίων του προπολυμερούς.

2.2.1.5 Κενό ή ρυθμός ροής φέροντος αερίου

Η συνεχής παροχή αδρανούς αερίου στο σύστημα ή η εφαρμογή κενού είναι αναγκαία στον post-SSP για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Οι δύο τεχνικές δε διαφέρουν πολύ μεταξύ τους, παρά μόνο στο ότι στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός απομάκρυνσης των παραπροϊόντων εξαρτάται από το ρυθμό ροής του αερίου, ενώ στη δεύτερη από την ασκούμενη πίεση. Από τα πιο συνηθισμένα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το N_2 , CO_2 , He, $ScCO_2$ και υπέρθερμος ατμός [31]. Η υψηλή συγκέντρωση των παραπροϊόντων επιδρά πολύ στην ισορροπία του συστήματος. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των πολυεστέρων, όπου η σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) έχει πολύ μικρότερη τιμή σε σχέση με αυτήν των πολυαμιδίων, η συγκέντρωση των παραπροϊόντων θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη, ούτως ώστε να μετατοπιστεί η ισορροπία προς το σχηματισμό υψηλού μοριακού βάρους πολυμερούς [29], [31].

2.2.1.6 Κρυσταλλικότητα

Η κρυσταλλικότητα συνδέεται άμεσα με την συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις αλυσίδες του πολυμερούς, συνεπώς επιδρά κι αυτή στο ρυθμό του πολυμερισμού. Κατά την κρυστάλλωση ενός πολυμερούς οι δραστικές ομάδες αποβάλλονται στην άμορφη περιοχή, όπου αντιδρούν μεταξύ τους και έτσι αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, πολλά μακρομόρια δεσμεύονται στο κρυσταλλικό πλέγμα και με αυτόν τον τρόπο αλληλεπιδρούν μόνο οι ακραίες ομάδες μεταξύ τους, ενώ τα μακρομόρια προστατεύονται από την “επίθεση” του συμπυκνώματος και των αντιδράσεων αποπολυμερισμού. Παρόλα αυτά, όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται αρκετά, οι μικροκρύσταλλοι σχηματίζουν σφαιρουλίτες και οι διαστάσεις της κρυσταλλικής φάσης παρεμποδίζουν πλέον την απαγωγή των παραπροϊόντων, εξαιτίας της μείωσης του συντελεστή διάχυσης. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης του πολυμερισμού. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στο Σχήμα 2.2, όπου στο προπολυμερές PLLA για μικρούς χρόνους κρυστάλλωσης αυξάνεται ο ρυθμός του SSP, ενώ για μεγάλους παρατηρείται αντίστροφη συμπεριφορά. Οι Wu et al. πρότειναν μια βέλτιστη τιμή για το βαθμό κρυσταλλικότητας των αντιδρώντων σωματιδίων ίση με 40%, ώστε να επιτυγχάνεται βέλτιστος ρυθμός SSP, χωρίς όμως αυτά να συσσωματώνονται [35].



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση του \overline{M}_w PLLA, σαν συνάρτηση του χρόνου SSP, για διάφορους χρόνους κρυστάλλωσης προπολυμερών (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 75 min, (f) 90 min [2]

Η επίδραση της κρυσταλλικότητας συμπεριλαμβάνεται στην προσομοίωση του post-SSP, μέσω δύο βασικών εξισώσεων. Η μία περιλαμβάνει τις συγκεντρώσεις των συστατικών που βρίσκονται στην άμορφη περιοχή (ακραίες ομάδες και παραπροϊόν) [24]:

$$[C_{\acute{\alpha}\mu\omicron\rho\phi\omicron}] = \frac{[C_{\omicron\lambda\iota\kappa\acute{o}}]}{1-x_c} \quad (2.1)$$

όπου:

$[C_{\acute{\alpha}\mu\omicron\rho\phi\omicron}]$: συγκέντρωση ενός συστατικού στην άμορφη φάση του πολυμερούς

$[C_{\omicron\lambda\iota\kappa\acute{o}}]$: συγκέντρωση ενός συστατικού σε όλη τη μάζα του πολυμερούς

x_c : βαθμός κρυσταλλικότητας

Η άλλη εξίσωση περιλαμβάνει τη διάχυση των παραπροϊόντων:

$$D = (1 - x_c)D_0 \quad (2.2)$$

όπου:

D : συντελεστής διάχυσης του παραπροϊόντος στο ημικρυσταλλικό πολυμερές

D_0 : συντελεστής διάχυσης του παραπροϊόντος σε άμορφο πολυμερές

Σε διεργασίες ελεγχόμενες από τη διάχυση του παραπροϊόντος, ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνει το ρυθμό του post-SSP, λόγω της υψηλότερης αντίστασης στη μεταφορά μάζας, ενώ σε διεργασίες ελεγχόμενες από τη χημική αντίδραση, η υψηλή κρυσταλλικότητα οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού SSP λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές.

2.2.1.7 Καταλύτες

Το κύριο μειονέκτημα του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, ιδιαίτερα σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι ο χαμηλός ρυθμός της αντίδρασης. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση καταλυτών, που είναι συνήθως εύκολα διαχεόμενες όξινες ενώσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ενώσεις ψευδαργύρου, πρόσθετα πολυουρεθάνης και νανοσωματίδια, όπως η ορυκτή άργιλος και το διοξείδιο του πυριτίου. Οι καταλύτες εμπεριέχονται μέσα στην κατηγορία των προσθέτων, τα οποία χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [31]:

1. Τυπικοί καταλύτες (μέταλλα ή παράγωγα μετάλλων, οξέα, βάσεις).
2. Δραστικά πρόσθετα που επιμηκύνουν ή δημιουργούν διασταυρώσεις στις μακροαλυσίδες.
3. Αδρανή πρόσθετα που επηρεάζουν τη διεργασία, χωρίς να αντιδρούν χημικά.

Η κατανομή του καταλύτη ή του προσθέτου στο πολυμερές πρέπει να είναι ομοιογενής, έτσι ώστε να έχει ομοιόμορφη καταλυτική συμπεριφορά. Η εισαγωγή του στο σύστημα μπορεί να γίνει ή στην αρχή, μέσω ξηρής ανάμιξης με το μίγμα (μονομερές ή προπολυμερές), ή να εισαχθεί κατευθείαν μέσα στον αντιδραστήρα ή να προστεθεί κατά τη διάρκεια της πολυσυμπύκνωσης τήγματος ή πριν το σχηματισμό κρυστάλλων [23].

2.2.2 Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) αποτελεί έναν πολυεστέρα με υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω της βιοαποικοδομησιμότητάς του και τις ευέλικτες ιδιότητές του. Σε συνδυασμό με τη διεργασία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, που είναι μια οικολογική μέθοδος αύξησης του μοριακού βάρους του πολυμερούς, ο SSP στο πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Η σύνθεση του προπολυμερούς στις περισσότερες των περιπτώσεων γίνεται μέσω πολυμερισμού τήγματος ή διάνοιξης δακτυλίου, ενώ όσο αφορά τον SSP σχεδόν πάντα προηγείται ένα βήμα προκρυστάλλωσης του προπολυμερούς, ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων και του καταλύτη στις άμορφες περιοχές.

Τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί αρκετές έρευνες πάνω στο πολυ(γαλακτικό οξύ), προερχόμενο από SSP. Οι έρευνες που αναφέρονται παρακάτω αφορούν όλες πειράματα καταλυτικού post-SSP, όπου μερικοί από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι οι stannous 2-ethyl hexanoate, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{pTSA}$, SnCl_2 , pTSA, tin octanoate, clay (C15A, C20A, C30B), SnO_2 , H_2SO_4 και άλλοι. Όπως προαναφέρθηκε, οι καταλύτες, όπως και τα πρόσθετα, αποτελούν σημαντικό παράγοντα για τη διεργασία του post-SSP, παρόλα αυτά δεν αναφέρονται πιο αναλυτικά, καθώς στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν γίνεται χρήση καταλύτη [32], [35-45].

Οι W. Zhang et al. δημοσίευσαν έρευνα, όπου προπολυμερές μέσου βάρους μοριακού βάρους 52000 g/mol υπέστη post-SSP, στους 180°C, για 10 h και 2.3 torr πίεση, με χρήση καταλύτη και απέκτησε μοριακό βάρος ίσο με 162000 g/mol [32]. Οι H. Xu et al. εφήρμοσαν post-SSP σε PLLA, με προκρυστάλλωση στους 105°C για 15-90 min και SSP στους 135°C, για 15-50 h, με χρήση υπέρθερμου ατμού για φέρον αέριο και καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν μικρή αύξηση του μέσου μοριακού βάρους από 18000-21000 g/mol σε 82000 g/mol [35].

Οι K. Shinno et al. πραγματοποίησαν μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης σε PLLA, χωρίς να προηγείται βήμα προκρυστάλλωσης για 9 h και θερμοκρασίες 100-140°C, με χρήση καταλύτη. Το μέσο βάρους μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) παρουσίασε αύξηση περίπου 100000 g/mol. Συγκεκριμένα, το προπολυμερές με μοριακό βάρος 18000 g/mol έφτασε στα 114000 g/mol, ενώ το προπολυμερές με 64000 g/mol αυξήθηκε ακόμη περισσότερο στα 204600 g/mol [36]. Οι S.I. Moon et al. πραγματοποίησαν πειράματα καταλυτικού post-SSP, με προκρυστάλλωση για 1-2 h στους 105°C. Το PLLA μετά την προκρυστάλλωση, υπέστη SSP σε 130, 140 και 150°C, σε διαφορετικούς χρόνους και με την εφαρμογή πίεσης 0.5 torr. Το αποτέλεσμα στο μέσο βάρους μοριακό βάρος ήταν εντυπωσιακό, καθώς αυξήθηκε από τα 15000 g/mol στα 190000 μέχρι και 670000 g/mol [37].

Οι S.I. Moon δοκίμασαν επίσης στο ίδιο προπολυμερές PLLA των 15000 g/mol, να αυξήσουν την πίεση στα 0.5 torr στο βήμα προκρυστάλλωσης και να μειώσουν στο μισό το χρόνο στο στάδιο του SSP, χρησιμοποιώντας όμως τον ίδιο καταλύτη, στην ίδια θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι το μέσο μοριακό βάρος αυξήθηκε στα 320000 g/mol, δηλαδή στο μισό περίπου απ' ό,τι στην περίπτωση της μη άσκησης πίεσης στην προκρυστάλλωση και τη μεγαλύτερη χρονική διάρκεια SSP. Στην ίδια δημοσιευμένη έρευνα, οι S.I. Moon et al. χρησιμοποίησαν μίγμα πολυ(γαλακτικού οξέος) PLLA/PDLA (1:1 wt) και εφήρμοσαν SSP χωρίς βήμα προκρυστάλλωσης, σε θερμοκρασίες από 140-200°C, για 30 h, με 0.5 torr και χρήση καταλύτη. Το προπολυμερές από 27800 g/mol έφτασε τα 102000 g/mol [38].

Οι K. Fukushima et al. χρησιμοποίησαν επίσης μίγμα διαφορετικών στερεοϊσομερών PLLA/PDLA (1:1 wt) με κύρια διαφορά την ύπαρξη βήματος προκρυστάλλωσης, στους 120°C, για 2 h, με χρήση N₂. Ο SSP έλαβε χώρα στους 120-170°C, για 20 h και 0.5 torr πίεση. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ίδιος, αλλά σε λίγο διαφορετική σύσταση. Το προπολυμερές από 36400 g/mol έφτασε τα 102000 g/mol, μικρότερη αύξηση από την προηγούμενη μελέτη [39]. Άρα, το στάδιο της προκρυστάλλωσης σε μίγμα PLLA/PDLA δεν φαίνεται να αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα. Μετέπειτα, οι K. Fukushima et al. χρησιμοποίησαν το ίδιο μίγμα προπολυμερούς, διαφοροποιώντας κάποιες παραμέτρους, όπως τη θερμοκρασία προκρυστάλλωσης και τη χρήση

φέροντος αερίου στο βήμα αυτό, αλλά και τη θερμοκρασία και χρονική διάρκεια του SSP και παρατήρησαν αύξηση του μοριακού βάρους περίπου κατά 100000 g/mol [41].

Οι K. Fukushima et al. σε μεταγενέστερη έρευνα χρησιμοποίησαν μίγμα PLLA/PDLA με μεταβλητή παράμετρο την αναλογία L/D στο σύστημα. Για την αναλογία L/D : 80/20 παρατήρησαν ότι στους 140-160°C, για 30 h και 0.5 torr πίεση, το μέσου βάρους μοριακό βάρος του προπολυμερούς αυξήθηκε από 22000-30000 g/mol σε 85000 g/mol. Επίσης, στις ίδιες συνθήκες SSP και με τη χρήση του ίδιου καταλύτη, αυξάνοντας μόνο τη θερμοκρασία μέχρι τους 160°C, το προπολυμερές έφτασε τα 235000 g/mol [40]. Προφανώς, λοιπόν, η θερμοκρασία SSP επιδρά σημαντικά στην απόδοση της διεργασίας.

Οι H. Nanavati et al. χρησιμοποίησαν PLA ως προπολυμερές, το οποίο υπέστη βήμα προκρυστάλλωσης (2 h, 110°C, 0.05 torr) σε συνθήκες SSP 150°C, με μεταβλητό το χρόνο από 5 έως 12 h και τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση του μοριακού βάρους από 18000 g/mol σε 153000 g/mol, και από 26000 σε 228000 g/mol [42]. Οι V. Katiyar et al. έκαναν δοκιμές post-SSP σε νανοσωματίδια αργίλου-πολυ(γαλακτικού οξέος), κάνοντας χρήση διαφορετικών ποιοτήτων καταλύτη clay. Τα αποτελέσματα ήταν περισσότερο αποτελεσματικά στην περίπτωση όπου έλαβε χώρα προκρυστάλλωση και μεγαλύτερη χρονική διάρκεια SSP [43].

Οι P. Kucharczyk et al. χρησιμοποίησαν PLLA, το οποίο υπέστη προκρυστάλλωση και σε συνθήκες 105°C, για 6-24 h, διαφοροποιώντας τους καταλύτες, πέτυχαν αύξηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους από 7700 g/mol σε 10400 g/mol το ελάχιστο και 91500 g/mol το μέγιστο [44]. Τέλος, οι I. Steinborn-Rogulska et al. έκαναν και αυτοί αρκετές δοκιμές, διαφοροποιώντας τον καταλύτη, αλλά και το φέρον αέριο του συστήματος (άζωτο και υπέρθερμος ατμός). Παρουσία N₂ παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους, από 53800 g/mol σε 114800 g/mol [45].

3 Εγκλεισμός ενώσεων σε βιοδιασπώμενα πολυμερή

3.1 Ορισμός & αιτίες εγκλεισμού ενώσεων

Ο εγκλεισμός (encapsulation) ενώσεων αποτελεί μία διαδικασία εγκλωβισμού δραστικών συστατικών εντός μίας μήτρας ή κελύφους, συνήθως πολυμερικής φύσης [46]. Η εγκλεισμένη ουσία είναι στερεή, υγρή, αέρια, υδρόφιλη ή λιπόφιλη [46], [47], [48]. Τα παραγόμενα σωματίδια από τη διαδικασία του εγκλεισμού διακρίνονται ανάλογα με τη μορφολογία τους, σε κάψουλες, σφαίρες και ινίδια. Περαιτέρω κατηγοριοποίηση είναι σε μικρο- (διάμετρος σωματιδίων 1-1000 μm) και νανο- (διάμετρος σωματιδίων 1-1000 nm) [46], [48-51]. Νανοσωματίδια (Nanoparticles, NPs) ορίζονται

πολλές φορές και τα σωματίδια με μέγεθος 1-200 nm, ενώ τα σωματίδια 200-1000 nm ονομάζονται submicro, αλλά στην παρούσα εργασία λαμβάνεται η κατηγοριοποίηση 1-1000 nm [52], [53].

Οι βασικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων σωματιδίων από τον εγλεισμό ενώσεων σε πολυμερικούς φορείς είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγεθών τους, το ζ-δυναμικό τους και η μορφολογία τους. Σύμφωνα με αυτές τις ιδιότητες, ένα σωματίδιο κρίνεται κατάλληλο ή μη για τη χρήση του σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιότητες αυτές, αλλά και τον τρόπο χαρακτηρισμού τους αναφέρονται στο Πειραματικό Μέρος της εργασίας.

Ο εγκλεισμός ενώσεων εξυπηρετεί διάφορους στόχους, όπως [48], [54]:

- Συγκάλυψη ανεπιθύμητων ιδιοτήτων ενώσεων προς εγκλεισμό (οσμή ή γεύση).
- Συγκάλυψη χρήσιμων ιδιοτήτων εγκλεισμένων συστατικών μέχρι την απαίτηση/ανάγκη εμφάνισής τους (pH, καταλυτικές ιδιότητες).
- Διαχωρισμός συστατικών επιτρέποντας τον έλεγχο ασυμβατότητας των ενώσεων.
- Σχηματισμός αμιγώς στερεών συστημάτων (υγρά συστατικά μετατρέπονται σε ελευθέρως κινούμενες σκόνες).
- Στόχευση της περιοχής όπου πρέπει να δράσει το εγκλωβισμένο περιεχόμενο, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των παρενεργειών δράσης της ένωσης, με ταυτόχρονη αύξηση της αποδοτικότητας.
- Ενίσχυση ασφάλειας σε θέματα αποθήκευσης, μεταφοράς και χρησιμοποίησης επικίνδυνων ή τοξικών ενώσεων από τον άνθρωπο.

3.2 Τεχνικές εγλεισμού ενώσεων σε πολυμερικούς φορείς

Οι γενικές τεχνικές παραγωγής νανο- και μικρο- σωματιδίων διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες, με την πρώτη να είναι η πιο δημοφιλής:

1. Διασπορά προπαρασκευασμένων πολυμερών (διάλυση, τεχνολογία υπερκρίσιμων ρευστών, ξήρανση με εκνέφωση, γαλακτωματοποίηση με εξάτμιση διαλύτη, αυθόρμητη γαλακτωματοποίηση, γαλακτωματοποίηση με διάχυση διαλύτη, εξαλάτωση [49], [50], [51], [55]).
2. Πολυμερισμός μονομερών (πολυμερισμός γαλακτώματος, πολυμερισμός μινι- και μικρο-γαλακτώματος, διεπιφανειακός πολυμερισμός, ελεγχόμενος πολυμερισμός ελευθέρων ριζών [49], [50], [55]).
3. Αντιδράσεις διασταύρωσης φυσικών πολυμερών (σύζευξη πολυμερούς-φαρμάκου, κροκίδωση υδρόφιλων πολυμερών, ιοντική ζελατινοποίηση υδρόφιλων πολυμερών [52], [56], [55]).

Τα συστήματα των προαναφερθέντων τεχνικών παραγωγής πολυμερικών σωματιδίων είναι πολυπαραμετρικά και ανάλογα με τις ρυθμίσεις κάθε συστήματος μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων σωματιδίων, όπως το μέγεθος και η απόδοση εγκλεισμού. Εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών κάθε συστήματος δεν υπάρχει άριστη ρύθμιση παραμέτρων, η οποία να αντιστοιχίζεται σε κάθε περίπτωση.

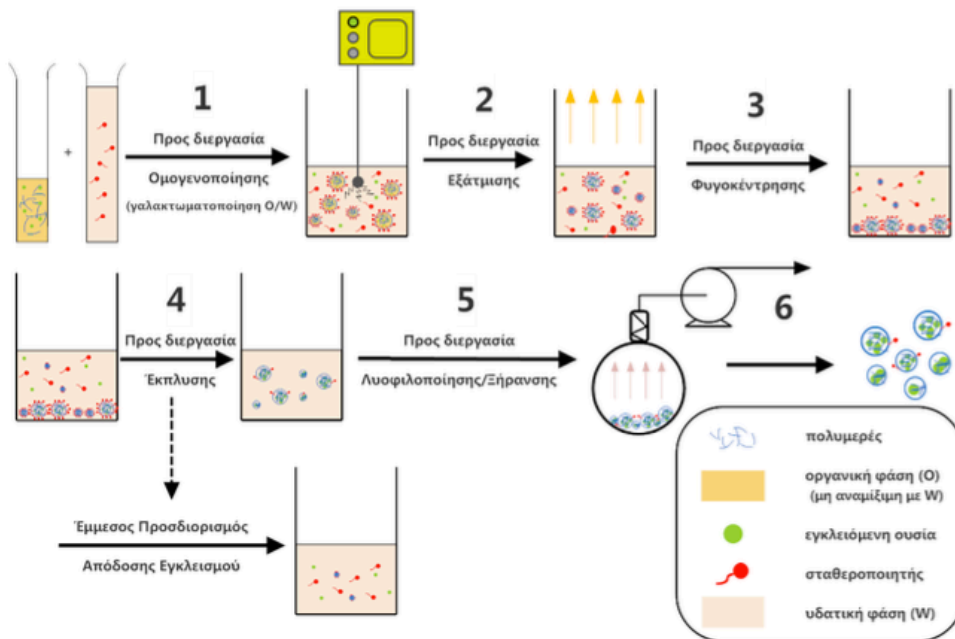
3.2.1 Τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη

Το πρώτο στάδιο της τεχνικής αποτελεί η γαλακτωματοποίηση ενός πολυμερικού διαλύματος σε μία συνεχή φάση. Το δεύτερο στάδιο αποτελεί η διαδικασία εξάτμισης του πολυμερικού διαλύτη, η οποία οδηγεί σε καταβύθιση του πολυμερούς σε μορφή νανο- ή μικρο- σωματιδίων [50]. Η δραστική ένωση προς εγκλεισμό διαλύεται απευθείας στο διαλύτη του πολυμερούς ή διαλύεται σε κάποιο υδατικό ή οργανικό διαλύτη. Όταν ο διαλύτης της προς εγκλεισμό ουσίας είναι αναμίξιμος με το διαλύτη του πολυμερούς τότε σχηματίζεται μία ενιαία οργανική “ελαιώδης” φάση (oil ή O φάση). Ενώ, όταν ο διαλύτης της ένωσης προς εγκλεισμό δεν είναι αναμίξιμος με το διαλύτη του πολυμερούς, αλλά είναι είτε το νερό, υδατική φάση (W φάση), είτε μια οργανική φάση, τότε απαιτείται υψηλής ενέργειας ομογενοποίηση των δύο φάσεων. Το γαλάκτωμα που δημιουργείται μετά την ένωση των δύο φάσεων είναι γαλάκτωμα τύπου W/O και O/O αντίστοιχα [56].

Η ομογενοποιημένη φάση πολυμερούς-δραστικής ένωσης τύπου O ή W/O ή O/O διασπείρεται σε μορφή νανο και μικρο- σωματιδίων σε μία συνεχή φάση (συνήθως υδατική) και έτσι σχηματίζονται γαλακτώματα τύπου O/W, W/O/W και O/O/W. Στην τεχνική αυτή, η ομογενοποιημένη φάση πολυμερούς-δραστικής ένωσης είναι μη αναμίξιμη ή μερικώς αναμίξιμη με τη συνεχή υδατική φάση, όπου πραγματοποιείται η γαλακτωματοποίηση. Συνεπώς, απαιτείται ενέργεια για να σχηματιστούν σταθερά σταγονίδια διεσπαρμένης φάσης στην υδατική φάση, η οποία προσφέρεται στο σύστημα είτε με τη μορφή υπερήχων (sonication) είτε με κατάλληλους ομογενοποιητές (homogenizers) υψηλής ταχύτητας. Η υδατική φάση περιέχει συνήθως μία αμφιφιλική επιφανειοδραστική ουσία (PVA), γνωστή και ως γαλακτωματοποιητής ή σταθεροποιητής, η οποία ευνοεί τη σταθεροποίηση της μη συνεχούς φάσης στη συνεχή υδατική φάση ελαττώνοντας την επιφανειακή τάση [49], [56].

Μετά το σχηματισμό του σταθερού γαλακτώματος τύπου O/W ή W/O/W ή O/O/W απαιτείται η εξάτμιση του πολυμερικού διαλύτη, ώστε να καταβυθιστεί το πολυμερές και να ακολουθήσει σκλήρυνση ή στερεοποίησή του, μέσω επιφανειοδραστικών ουσιών της μη συνεχούς φάσης προς σταθερές σωματιδιακές δομές. Η εξάτμιση λαμβάνει χώρα είτε με απλή ανάδευση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, είτε με τη βοήθεια εξατμιστήρα με κατάλληλα τροποποιημένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ανάλογα την ευαισθησία της εγκλεισμένης ουσίας και του πολυμερικού

φορέα. Τα παραγόμενα νανο- ή μικρο- σωματίδια είναι πλέον διεσπαρμένα στη συνεχή υδατική φάση, από την οποία απομονώνονται με κατάλληλες φυσικές διεργασίες, όπως η φυγοκέντριση και η λυοφιλοποίηση (Σχήμα 3.1). Εξαιτίας της τάσης των σωματιδίων προς υδρόλυση, τα σωματίδια παραλαμβάνονται συνήθως σε στερεή μορφή, ύστερα από κατάψυξη [57].



Σχήμα 3.1. Τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη μονού γαλακτώματος (O/W), διεργασίες παραλαβής πολυμερικών σωματιδίων [58]

3.3 Βιοδιασπώμενα πολυμερικά συστήματα

3.3.1 Αιτίες χρήσης βιοδιασπώμενων πολυεστέρων

Για την παρασκευή μικρο- και νανο- σωματιδίων προτιμούνται βιοδιασπώμενα πολυμερή, καθώς χαρακτηρίζονται από [56], [59], [60], [61]:

- Υψηλή βιοσυμβατότητα, χαμηλή τοξικότητα.
- Μη συσσώρευση στον ανθρώπινο ιστό, αποφυγή της ανάγκης χειρουργικής αφαίρεσης.
- Δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού αποδέσμευσης των ενεργών συστατικών στο επιθυμητό σημείο, διατηρώντας τις τιμές συγκέντρωσης της δραστικής ένωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Φιλικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα λόγω της μη συσσώρευσης των υλικών στο περιβάλλον μετά τη χρήση τους.
- Σταδιακός απογαλακτισμός από τα πετροχημικά πολυμερή.

3.3.2 Κριτήρια επιλογής πολυμερικού φορέα & υποψήφια βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα κριτήρια επιλογής του βιοδιασπώμενου πολυμερικού φορέα για την τεχνική εγκλεισμού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της τελικής εφαρμογής. Παρακάτω παρατίθενται κάποιοι από τους παράγοντες επιλογής τους [52]:

- Επιθυμητό μέγεθος τελικών σωματιδίων.
- Ιδιότητες ουσίας προς εγκλεισμό (διαλυτότητα στο νερό, σταθερότητα).
- Επιφανειακά χαρακτηριστικά και λειτουργικότητα.
- Βαθμός βιοαποδομησιμότητας και βιοσυμβατότητας.
- Προφίλ αποδέσμευσης ουσίας στο τελικό προϊόν.

3.3.2.1 Φυσικά πολυμερή

Τα φυσικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την τεχνική του εγκλεισμού είναι πολυσακχαρίτες ή πρωτεΐνες. Από τους πιο διαδεδομένους πολυσακχαρίτες είναι η κυτταρίνη, η χιτίνη, η χιτοζάνη, η δεξτράνη και το αλγινικό. Η πιο συχνή μέθοδος παρασκευής των βιοδιασπώμενων νανοσωματιδίων είναι η σταυροσύνδεση των γραμμικών πολυσακχαριτών και η συνενσωμάτωση ή τροποποίηση άλλων πολυμερών μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Από τις πιο διαδεδομένες πρωτεΐνες είναι η αλβουμίνη και το κολλαγόνο, σε υδρολυμένη συνήθως μορφή (ζελατίνη). Οι πιο πετυχημένες μέθοδοι σχηματισμού πρωτεϊνικών νανοσωματιδίων είναι κατάλληλα τροποποιημένες τεχνικές που βασίζονται σε ήδη υπάρχουσες μεθόδους παραλαβής πρωτεϊνικών σκονών, όπως η ξήρανση με εκνέφωση και η λυοφιλοποίηση [56], [62], [60].

3.3.2.2 Συνθετικά /προπαρασκευασμένα πολυμερή

Τα προπαρασκευασμένα πολυμερή είναι εμπορικοί πολυεστέρες, πολυανυδρίτες και πολυακρυλικά. Οι κύριοι εκπρόσωποι της οικογένειας των πολυεστέρων είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA), το συμπολυμερές τους πολυ(γαλακτικό-συν-γλυκολικό οξύ) (PGLA), η πολυ(καπρολακτόνη) (PCL) και το πολυ(β-υδροξυ-βουτυρικό) (PHB) [52], [56], [63].

3.3.3 Το πολυ(γαλακτικό οξύ) ως πολυμερικός φορέας

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα πολυμερή για βιοϊατρικές εφαρμογές, αλλά και εφαρμογές σε άλλους τομείς, όπως η συσκευασία και η αυτοκινητοβιομηχανία [51], [1]. Τα κύρια πλεονεκτήματα του PLA έναντι άλλων βιοδιασπώμενων ή μη πολυμερών είναι [14], [4], [64]:

- Οικολογικός χαρακτήρας.
- Βιοσυμβατότητα.
- Δυνατότητα επεξεργασίας.
- Μη ενεργοβόρες παραγωγικές διαδικασίες.

Από τα κύρια μειονεκτήματα του πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι [4]:

- Χαμηλή ανθεκτικότητα.
- Αργός ρυθμός αποδόμησης.
- Υδροφοβικότητα.
- Απουσία δραστικών πλευρικών ομάδων στο σκελετό του.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε βιοδιασπώμενους πολυεστέρες. Ο πολυεστέρας που μελετάται είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ), ένα από τα ευρέως διαδεδομένα βιοδιασπώμενα πολυμερή. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ένα άμορφο και ένα ημικρυσταλλικό εμπορικό πολυ(γαλακτικό οξύ) υπό τη μορφή πούδρας. Ακολουθεί σύγκριση μεταξύ των δύο διαφορετικών ποιοτήτων πολυ(γαλακτικού οξέος), αναφορικά με τη στερεοχημική τους δομή. Τέλος, μελετάται η δυνατότητα δημιουργίας κενών νανοσωματιδίων από τα δύο είδη πολυ(γαλακτικού οξέος), με μελλοντικό στόχο τη μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης των πολυμερών υπό τη μορφή νανοσωματιδίων.

Η πειραματική διαδικασία της διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε τρία βασικά στάδια, τα οποία είναι η επεξεργασία των δειγμάτων για την παραλαβή της επιθυμητής μορφής πολυ(γαλακτικού οξέος) για τη μετέπειτα χρήση τους ως πρώτες ύλες, η μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης ή επεξεργασία στερεάς κατάστασης και τέλος η μελέτη δημιουργίας νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος).

4.2 Πρώτες ύλες & επεξεργασία πρώτων υλών

4.2.1 Πρώτες ύλες

Για την εκπόνηση των πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο ποιότητες PLA σε μορφή κόκκων (pellets):

- *Ingeo 6302D*

Το Ingeo 6302D της εταιρίας Nature Works είναι ένα άμορφο θερμοπλαστικό πολυμερές, προερχόμενο κυρίως από ανανεώσιμες πηγές. Η αρχική του μορφή είναι μικροί κόκκοι (pellets) και το βασικό του χαρακτηριστικό είναι το αυξημένο επίπεδο ισομερούς D που περιέχει (10%).

Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του Ingeo 6302D υπολογίστηκαν μέσω των αντίστοιχων μεθόδων χαρακτηρισμού και ανάλυσης και είναι:

$$\overline{M}_v = 150400 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T_g = 62.7^\circ\text{C}$$

- *Purapol L130*

Το Purapol L130 της εταιρίας Corbion είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, προερχόμενο από ανανεώσιμους φυσικούς πόρους, το οποίο συγκρινόμενο με άλλα είδη πολυ(γαλακτικού οξέος) εμφανίζει υψηλότερο σημείο τήξης και κρυσταλλικότητας. Όσο αφορά τη δομή του, έχει μειωμένο επίπεδο ισομερούς D (1%). Ως πρώτη ύλη λαμβάνεται το Purapol L130 ύστερα από

έναν κύκλο εκβολής, σε μορφή μικρών κόκκων. Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, καθώς και το σημείο τήξης του Purapol L130 ισούνται με:

$$\overline{M}_v = 160400 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T_g = 70.5 \pm 1.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_m = 179.8 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$$



Σχήμα 4.1. Κόκκοι Purapol L130

Οι πρώτες ύλες που διατίθενται χαρακτηρίζονται από υψηλό μέσου ιξώδους μοριακό βάρος, γεγονός που δεν εξυπηρετεί τη χρήση τους ως δείγματα SSP. Έτσι, για την περαιτέρω χρήση των πολυμερών αυτών στην εργασία, προηγήθηκε η επεξεργασία τους έως ότου ληφθούν υπό μορφή πούδρας, η οποία αποτέλεσε και την πρώτη ύλη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP). Υπό την αρχική τους μορφή (κόκκοι), τα δύο είδη πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιήθηκαν μόνο σε δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος).

4.2.2 Επεξεργασία πρώτων υλών – Υδρόλυση

4.2.2.1 Ξήρανση δειγμάτων

Αρχικά τα πολυμερή ξηραίνονται σε φούρνο κενού σύμφωνα με τα τεχνικά χαρακτηριστικά τους από την εταιρία προέλευσή τους. Συγκεκριμένα:

- *Ingeo 6302D*: $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 400 \text{ bar}$, $t = 12 \text{ h}$ [65]
- *Purapol L130*: $T = 100^\circ\text{C}$, $P = 400 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$ [66]

Ξήρανση πραγματοποιείται ανάμεσα από κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, καθώς τα πολυμερή είναι ευαίσθητα στην υδρόλυση.

4.2.2.2 Υδρολυτική αποικοδόμηση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Αρχικά λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των πρώτων υλών πολυ(γαλακτικού οξέος), με στόχο τη μελέτη της κινητικής της και την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ώστε να ληφθεί πολυμερές χαμηλού μέσου ιξώδους μοριακού βάρους περίπου 40000 g mol^{-1} .

Το ξηραμένο πολυμερές επεξεργάζεται μέσω διεργασίας θερμής συμπίεσης προκειμένου να δημιουργηθούν πλακίδια συγκεκριμένων διαστάσεων ώστε να είναι πιο εύκολη η επεξεργασία του πολυμερούς στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας (Σχήμα 4.2, Σχήμα 4.3). Στην συνέχεια τα πλακίδια υπόκεινται σε διαδικασία υδρόλυσης στους 60°C και σε συνθήκες 100% σχετικής υγρασίας μέσα σε ξηραντήρα και φούρνο ξήρανσης.

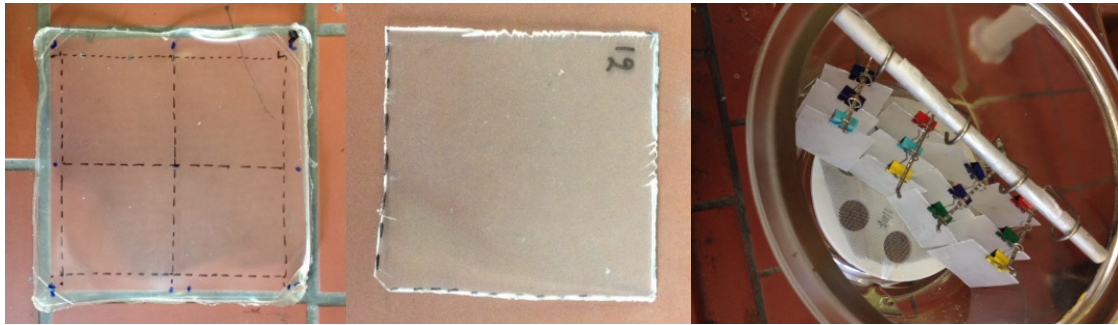


Σχήμα 4.2. Συσκευή θερμής συμπίεσης

Για την εξαγωγή της κινητικής της υδρόλυσης, συλλέγεται ένα πλακίδιο ανά 16 h και στη συνέχεια το επόμενο ανά 8 h εναλλάξ και χαρακτηρίζονται ως προς το μοριακό τους βάρος, μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος και ως προς το ποσό των ακραίων καρβοξυλομάδων που περιέχουν, μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης (Σχήμα 4.4). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, επιλέγονται οι κατάλληλες συνθήκες υδρόλυσης για την παραλαβή του επιθυμητού μέσου μοριακού βάρους. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του Purarol επιλέχθηκαν οι ίδιες ακριβώς συνθήκες με το Ingeo για την παραλαβή του υδρολυμένου φιλμ, δίχως να μελετηθεί η εξέλιξη του μοριακού βάρους των πλακιδίων, ώστε οι δύο ποιότητες πολυμερών, να έχουν υποστεί την ίδια επεξεργασία.



Σχήμα 4.3. Πλήρωση μήτρας θερμής συμπίεσης με ξηραμένους κόκκους PLA



Σχήμα 4.4. Φιλμ PLA από θερμή συμπίεση, πλακίδιο PLA, τοποθέτηση πλακιδίων PLA σε ξηραντήρα για μελέτη υδρόλυσης (αντίστοιχα)

4.2.2.3 Κονιορτοποίηση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Για την παραλαβή πολυ(γαλακτικού οξέος) μικρής κοκκομετρίας, έλαβε χώρα η κονιορτοποίηση των φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) με τη χρήση της συσκευής PULVERISETTE 14 classic line της εταιρίας Fritsch (Σχήμα 4.5). Το δείγμα εισάγεται μέσα στη συσκευή, όπου μετατρέπεται σε πούδρα, μέσω υψηλής ανάδευσης και ταυτόχρονης τράχυνσής του από ένα κόσκινο/κόφτη, διαμέτρου 500 μm .



Σχήμα 4.5. Συσκευή κονιορτοποίησης PULVERISETTE 14

Για τη μετατροπή του φιλμ σε πούδρα, απαιτείται πρώτα το φιλμ να είναι κομμένο σε μικρά κομμάτια, μικρότερα των 1 cm και η εισαγωγή τους στη συσκευή με χρήση υγρού αζώτου για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και την αποφυγή υποβάθμισης του δείγματος, εξαιτίας των υψηλών τάσεων που δημιουργούνται.

4.2.2.4 Χαρακτηρισμός πούδρας πολυ(γαλακτικού οξέος)

Η πούδρα που προκύπτει μετά την επεξεργασία των δύο ποιοτήτων πολυ(γαλακτικού οξέος) υπόκειται πέρα από την κοκκομετρία της, σε χαρακτηρισμό μέσου ιξώδους μοριακού βάρους, ακραίων δραστικών ομάδων και θερμικών ιδιοτήτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κατά σειρά η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση κοσκίων, η ιξωδομετρία διαλύματος, η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και η θερμοσταθμική ανάλυση. Μετά το χαρακτηρισμό, η πούδρα αποτελεί πλέον την πρώτη ύλη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων επεξεργασίας στερεάς κατάστασης.

4.3 Πειραματική διαδικασία SSP

Για τη μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP), δεδομένη ποσότητα πούδρας πολυμερούς (0.5g-1.5g) ζυγίζεται και τοποθετείται σε κυλινδρικούς αντιδραστήρες μέσα σε φούρνο με ροή αζώτου. Οι αντιδραστήρες κλείνουν με ένα κόσκινο μικρότερης κοκκομετρίας από την πούδρα, στο άνω και κάτω μέρος τους. Η ροή αζώτου ορίζεται από ροόμετρα τα οποία είναι συνδεδεμένα με την είσοδο και τις εξόδους των αντιδραστήρων στα 500 mL/min η καθεμία. Η ταχύτητα ροής αζώτου υπολογίζεται εύκολα μέσω της διατομής του κάθε αντιδραστήρα και της ποσότητας N₂ που διαπερνάται από αυτόν. Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κάθε αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.1. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων SSP

	h (cm)	d (cm)	r (cm)	A (cm ²)	A (m ²)
Αντιδραστήρας 1	10.18	1	0.5	0.79	0.0001
Αντιδραστήρας 2	9.86	1	0.5	0.79	0.0001

*h: ύψος, d: διάμετρος, r: ακτίνα, A: επιφάνεια

Η ταχύτητα ροής N₂ λοιπόν υπολογίζεται ως εξής:

$$\dot{V} = \iint u * A \rightarrow u = \frac{\dot{V}}{A}$$

όπου \dot{V} η ογκομετρική παροχή του αζώτου και A το εμβαδόν της διατομής του κάθε αντιδραστήρα. Οπότε για τον κάθε αντιδραστήρα:

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{V}}{\pi * \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \frac{\dot{V}}{\pi * r^2} = \frac{500 \frac{mL}{min}}{\pi * 0,5^2 cm^2} = \frac{500 * 10^{-6} m^3}{\pi * 0,25 * (10^{-2})^2 m^2 * 60 s} = 0,11 \frac{m}{s}$$

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός ορίζεται αναλόγως το πολυμερές έτσι ώστε να είναι υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, αλλά και χαμηλότερη από το σημείο τήξεως του πολυμερούς και να αποφευχθεί η επίτηξη ή πλήρης τήξη του πολυμερούς.



Σχήμα 4.6. Σύστημα αντιδραστήρων μέσα σε φούρνο SSP (περίπτωση χρήσης μόνο ενός αντιδραστήρα)

Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού PLA (Ingeo) πραγματοποιείται θερμικός προγραμματισμός, στους 93°C, για 4, 6, 8 και 16 h. Βάσει αυτού, επιλέγονται οι καταλληλότερες συνθήκες κρυστάλλωσης-ανόπτωσης του πολυμερούς. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται δοκιμές SSP στους 110°C, για 8, 16 και 24 h. Θερμικός προγραμματισμός λαμβάνει χώρα και στην περίπτωση του Purapol L130, στους 130°C, για 4, 6, 8 και 16 h. Το στάδιο του θερμικού προγραμματισμού για τις 4 και 6 h πραγματοποιείται σε φούρνο TGA για την εξοικονόμηση ποσότητας υλικού, αλλά και αζώτου. Επίσης, για τα δείγματα που υπόκεινται σε κρυστάλλωση-ανόπτωση (περίπτωση χρήσης του φούρνου SSP, στις 8 και 16 h) απαιτείται μονάχα χαρακτηρισμός των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερών, μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), για το λόγο αυτό η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι 500 mg. Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες θερμικού προγραμματισμού, αλλά και SSP για την περίπτωση του Ingeo, αλλά και την περίπτωση του Purapol.

Πίνακας 4.2. Πειραματικές συνθήκες θερμικού προγραμματισμού Ingeo 6302D

	t [h]	Είδος φούρνου	T_{set} [°C]	T_{oven} [°C]	W [g]	N₂ [mL/min]	u [m/s]	P [bar]
	4	TGA	-	93	0.0038	10	-	-
	6	TGA	-	93	0.0074	10	-	-
	8	SSP	85	93	0.4584	500	0.11	2
Αντ. 1	16	SSP	85	93	0.5004	500	0.11	2
Αντ. 2	16	SSP	85	93	0.5004	500	0.11	2

*t: χρόνος, T_{set}: θερμοκρασία φούρνου SSP, T_{oven}: θερμοκρασία δείγματος, W: μάζα δείγματος, N₂: ροή αζώτου, u: Ταχύτητα ροής N₂, P: πίεση

Πίνακας 4.3. Πειραματικές συνθήκες δοκιμών SSP Ingeo 6302D

	Δοκιμή	t [h]	T_{set} [°C]	T_{oven} [°C]	W [g]	N₂ [mL/min]	u [m/s]	P [bar]
Αντ. 1	VI	8	100	110	1.5034	500	0.11	2
Αντ. 2	VI	8	100	110	1.5017	500	0.11	2
Αντ. 1	V	16	100	110	1.5000	500	0.11	2
Αντ. 2	V	16	100	110	1.5000	500	0.11	2
Αντ. 1	VII	24	100	110	1.5025	500	0.11	2
Αντ. 2	VII	24	100	110	1.5043	500	0.11	2

Πίνακας 4.4. Πειραματικές συνθήκες θερμικού προγραμματισμού Purarol L130

	t [h]	Είδος φούρνου	T_{set} [°C]	T_{oven} [°C]	W [g]	N₂ [mL/min]	u [m/s]	P [bar]
	4	TGA	-	130	0.0305	10	-	-
	6	TGA	-	130	-	10	-	-
	8	SSP	116	130	0.5142	500	0.11	2
	16	SSP	116	130	0.5016	500	0.11	2

Πίνακας 4.5. Πειραματικές συνθήκες δοκιμών SSP Purarol L130

	Δοκιμή	t [h]	T_{set} [°C]	T_{oven} [°C]	W [g]	N₂ [mL/min]	u [m/s]	P [bar]
Αντ. 1	III	8	123	140	1.5010	500	0.11	2
Αντ. 2	III	8	123	140	1.5026	500	0.11	2
Αντ. 1	IV	16	123	140	1.5013	500	0.11	2
Αντ. 2	IV	16	123	140	1.5001	500	0.11	2

4.4 Πειραματική διαδικασία δημιουργίας νανοσωματιδίων PLA

Για τη δημιουργία των κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος) μικρή ποσότητα πολυμερούς (100 mg), σε μορφή κόκκων ή πούδρας, διαλύεται σε διάλυμα καθαρής ακετόνης. Το διάλυμα αυτό

αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα πολυ(βινυλ-αλκοόλης) (PVA), που παίζει το ρόλο του γαλακτωματοποιητή και περνά στη φάση του γαλακτώματος μέσω υπερήχων. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφήνεται σε επωαστή ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης (ακετόνη). Ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται με νερό και υπερφυγοκέντρηση και η παραλαβή γίνεται με την τεχνική της λυοφιλοποίησης (Freeze Drying). Κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκαν ποικίλες μέθοδοι γαλακτωματοποίησης, με σκοπό τη δημιουργία νανοσωματιδίων. Έγινε χρήση δύο διαφορετικών συσκευών υπερήχων σε διαφορετικές συχνότητες, αλλά και χρήση ομογενοποιητή.



Σχήμα 4.7. Συσκευή υπερήχων (αριστερά), ομογενοποιητή (δεξιά)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων, με πρώτη ύλη το άμορφο PLA, σε μορφή κόκκων, μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 150400 g/mol και σημείου υαλώδους μετάπτωσης 62.7°C, αλλά και στη μορφή υδρολυμένης πούδρας, μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 35900 g/mol και σημείου υαλώδους μετάπτωσης 56.8°C. Ακόμη, παρουσιάζεται και η δοκιμή, με πρώτη ύλη το ημικρυσταλλικό PLA στη μορφή της υδρολυμένης πούδρας, μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 73800 g/mol και σημείου υαλώδους μετάπτωσης 68.6°C.

Στον πίνακα, αναφέρονται η ακριβής ποσότητα πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε, ο όγκος του διαλύτη και η συγκέντρωση του πολυμερούς μέσα στην υδατική φάση. Ακόμη, καταγράφονται ο όγκος του διαλύματος του γαλακτωματοποιητή, αλλά και η ισχύς όπου τέθηκε η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη γαλακτωματοποίηση. Τέλος, αναφέρονται η χρονική διάρκεια της

γαλακτωματοποίησης και το εάν έλαβε χώρα φυγοκέντριση και έκπλυση των σωματιδίων μετά τη δημιουργία τους. Σημειώνεται ότι για τις τελευταίες δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής αντί συσκευής υπερήχων και επίσης αποφεύχθηκε η φυγοκέντριση και έκπλυση των σωματιδίων, καθώς παρατηρήθηκε μεγάλη απώλεια μάζας στο στάδιο αυτό.

Πίνακας 4.6. Δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων

Δοκιμή	Είδος	W [mg]	V _{δ/τη} [mL]	C _{PLA} [mg/mL]	V _{υδ} [mL]	C _{PVA} [%]	O/W	P [Watt]	t [min]	Φυγοκέντριση & Έκπλυση
1	A	112.8	11.3	10	56.4	1%	1/5	160	6	✓
2	A	104.4	10.4	10	52.2	1%	1/5	200	6	✓
3	A	106.0	10.6	10	53.0	1%	1/5	160	6	✓
4	B	100.0	10.0	10	50.0	1%	1/5	100	6	✓
5	B	100.0	10.0	10	50.0	1%	1/5	220	10	✓
6	A	115.1	11.5	10	57.6	1%	1/5	100	8	x
7	B	100.0	10.0	10	50.0	1%	1/5	100	8	x
8	A	111.8	11.2	10	55.9	1%	1/5	Χρήση ομογενοποιητή 11000 rpm	6	x
9	B	100.6	10.1	10	50.3	1%	1/5	Χρήση ομογενοποιητή 11000 rpm	6	x
10	Γ	100.4	10.0	10	50.2	1%	1/5	Χρήση ομογενοποιητή 11000 rpm	6	x

*A: Κόκκοι Ingeo 6302D, B: Υδρολυμένη πούδρα Ingeo, Γ: Υδρολυμένη πούδρα Purapol, V_{υδ}: όγκος υδατικής φάσης, O/W: οργανική φάση/υδατική φάση, P: ισχύς

4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού & ανάλυσης πολυ(γαλακτικού οξέος)

Παρακάτω περιγράφονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης του πολυ(γαλακτικού οξέος), αλλά και των κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος), που έλαβαν χώρα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

4.5.1 Κοκκομετρική ανάλυση με χρήση κοσκίνων

Ο κύριος εργαστηριακός εξοπλισμός που απαιτείται για την εφαρμογή της μεθόδου είναι μια σειρά κοσκίνων. Επίσης, απαραίτητη είναι η ύπαρξη ζυγού ακριβείας 0.1 mg για τη ζύγιση των δειγμάτων. Η διαδικασία ξεκινά με τη ξήρανση ικανοποιητικής ποσότητας δείγματος πούδρας πολυ(γαλακτικού

οξέος) και ζύγιση αυτής. Ομοίως, ζυγίζονται τα κόσκινα και ο συλλέκτης, αφού πρώτα καθαριστούν από τυχόν ακαθαρσίες.

Για τη μέτρηση της κοκκομετρίας τοποθετούνται τα κόσκινα και ο συλλέκτης με τις διαμέτρους των οπών ελαττούμενες από επάνω προς τα κάτω. Το δείγμα ρίχνεται προσεχτικά στο επάνω κόσκινο, κλείνει το καπάκι και το σύστημα υποβάλλεται σε δόνηση, έτσι ώστε το υλικό να βρίσκεται σε συνεχή κίνηση επάνω στην επιφάνεια του κοσκίνου επί 10 min. Στο τέλος της δόνησεως απομακρύνονται τα κόσκινα και ο συλλέκτης, ζυγίζονται και καταγράφεται το βάρος τους με τη συκρατούμενη πούδρα. Η σειρά των κοσκίνων που επιλέγεται, καθώς και το αντίστοιχο βάρος τους καταγράφεται στον παρακάτω πίνακα.

Για την επεξεργασία των δεδομένων υπολογίζεται το συκρατούμενο σε κάθε κόσκινο ποσοστό σε σχέση με το αρχικό βάρος καθώς και το αθροιστικά συκρατούμενο ποσοστό βάρους και βάσει αυτού υπολογίζεται το διερχόμενο, αφαιρώντας από το 100% το ποσοστό που συκρατείται σε κάθε κόσκινο και τα προηγούμενά του.

Πίνακας 4.7. Βάρη κοσκίνων κοκκομετρικής ανάλυσης

Πρότυπο Μέγεθος Κοσκίνου (mm)	Βάρος Κοσκίνου (g)
630	438
500	435
400	416
315	407
200	392
100	396
Συλλέκτης	234

Σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα με οριζόντιο άξονα τις διαμέτρους των κόκκων και κατακόρυφο τα διερχόμενα ποσοστά τοποθετούνται τα αντίστοιχα ζεύγη τιμών και σχεδιάζεται η κοκκομετρική καμπύλη. Από την κοκκομετρική καμπύλη εξάγονται τρεις βασικές παράμετροι, η ενεργός διάμετρος D_{10} , ο συντελεστής ομοιομορφίας C_u και ο συντελεστής καμπυλότητας C_c . Η ενεργός διάμετρος D_{10} ορίζεται ως η διάμετρος που αντιστοιχεί σε διερχόμενο ποσοστό δείγματος 10%. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της ενεργού διαμέτρου, τόσο πιο λεπτόκοκκη αποδεικνύεται να είναι η πούδρα. Ο συντελεστής ομοιομορφίας C_u , ορίζεται ως το πηλίκο:

$$C_u = D_{60}/D_{10}$$

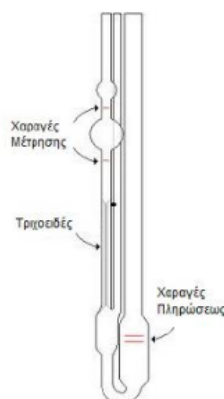
όπου D_{60} αντιστοιχεί στη διάμετρο για την οποία διέρχεται το 60% του δείγματος. Μεγάλη τιμή του συντελεστή δηλώνει ότι τα μεγέθη των κόκκων είναι καλά διαβαθμισμένα από τους μικρότερους κόκκους προς τους μεγαλύτερους. Πούδρα με συντελεστή ομοιομορφίας ίσο προς 1 αποτελείται από κόκκους της ίδιας διαμέτρου. Οι πούδρες με συντελεστή $C_u < 5$ είναι σχετικά ομοιόμορφες, ενώ εκείνα με $C_u > 5$, καλούνται καλά διαβαθμισμένες.



Σχήμα 4.8. Τοποθέτηση κοσκίνων με τις διαμέτρους των οπών ελαττούμενες από επάνω προς τα κάτω

4.5.2 Ιξωδομετρία διαλύματος

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς και εφαρμόζεται σε πολυμερή που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 έως 150°C [67]. Ο προσδιορισμός του ιξώδους γίνεται μέσω ιξωδομέτρων τριχοειδούς ροής, περιστροφής, ταλάντωσης, πτώσης πίεσης και άλλων [68]. Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιείται ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής, τύπου Ubbelonde, σταθεράς $K = 0.002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9. Ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής, τύπου Ubbelonde [69]

Το ιξώδες διαλύματος εμφανίζεται με διάφορες εκφράσεις, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 4.8, όπου η το απόλυτο ιξώδες του διαλύματος (cP), ρ η πυκνότητα (g/mL), η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη και C η συγκέντρωση διαλύματος (g/100 mL διαλύτη).

Πίνακας 4.8. Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [70]

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ (cSt)	Λόγος ιξώδους – πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{sp} = RV - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ (dL/g)	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(RV)}{c} = \frac{\ln(\frac{\eta}{\eta_0})}{c}$ (dL/g)	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red}$ (dL/g)	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Στην παρούσα εργασία, το σχετικό και το ειδικό ιξώδες υπολογίζονται απευθείας από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς και το χρόνο εκροής του καθαρού διαλύτη αντίστοιχα, καθώς οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στο ίδιο ιξωδόμετρο και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρείται ίση με αυτή του διαλύτη, λόγω των αραιών διαλυμάτων.

Ο οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες, $[\eta]$, υπολογίζεται μέσω της σειράς Huggins, χρησιμοποιώντας τις μαθηματικές σχέσεις του Πίνακα 4.9, που προκύπτουν από αυτήν. Η σειρά Huggins (k_H) θεωρείται ίση με 1/3 ή 3/8, έτσι ώστε οι όροι του δεξιού μέλους των εξισώσεων, που καταγράφονται στον πίνακα να μηδενίζονται μετά το $[\eta]$. Η σειρά Huggins ισούται με:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C + \dots \quad (4.1)$$

Ο οριακός αριθμός ιξώδους υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Mark-Houwink-Sakurada, η οποία συνδέει τον οριακό αριθμό ιξώδους με το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος [70]:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (4.2)$$

όπου:

K, α: σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας

Πίνακας 4.9. Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους [70]

$$\frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$$

$$\frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$$

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

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

$$\frac{(1 + 1.5 \eta_{sp})^{1/2} - 1}{0.75 C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$$

$$\frac{(1 + 4/3 \eta_{sp})^{1/2} - 1}{0.67 C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) [\eta]^2 C + \dots$$

$$\frac{4}{C} (\eta_{rel}^{1/4} - 1) = [\eta] + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) [\eta]^2 C + \dots$$

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

Οι συνηθέστεροι διαλύτες για το PLA είναι το χλωροφόρμιο, το τετραϋδροφουράνιο και ο οξικός αιθυλεστέρας. Οι τιμές των σταθερών K, α για αυτούς τους διαλύτες, σε δεδομένη θερμοκρασία και για διάφορες δομές πολυ(γαλακτικού οξέος) δίνονται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10. Σταθερές εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada για διάφορους τύπους πολυ(γαλακτικού οξέος) [71-78], [19], [6]

Υλικό	K (dL g ⁻¹) (g mol ⁻¹) ^a	α	Συνθήκες διάλυσης
PLLA	5.45 x 10 ⁻⁴	0.730	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PDLLA	2.21 x 10 ⁻⁴	0.770	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PDLLA	1.29 x 10 ⁻⁵	0.820	25 ° C σε χλωροφόρμιο
Linear PLLA	4.41 x 10 ⁻⁴	0.720	25 ° C σε χλωροφόρμιο
Star PLLA (6 arms)	2.04 x 10 ⁻⁴	0.770	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PDLLA	6.06 x 10 ⁻⁴	0.640	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PLLA	2.48 x 10 ⁻⁴	0.770	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PDLLA	1.33 x 10 ⁻⁴	0.790	25 ° C σε χλωροφόρμιο
PLA	1.31 x 10 ⁻⁴	0.777	30 ° C σε χλωροφόρμιο
PDLLA	2.59 x 10 ⁻⁴	0.698	35 ° C σε τετραϋδροφουράνιο
PDLLA	5.50 x 10 ⁻⁴	0.639	31.15 ° C σε THF (μέτρηση \overline{M}_w GPC)
PLLA (άμορφο)	6.40 x 10 ⁻⁴	0.680	30 ° C σε τετραϋδροφουράνιο
PLLA (άμορφο / ημικρυσταλλικό)	8.50 x 10 ⁻⁴	0.660	30 ° C σε τετραϋδροφουράνιο
PLLA (ημικρυσταλλικό)	1.00 x 10 ⁻³	0.650	30 ° C σε τετραϋδροφουράνιο
PLA	1.74 x 10 ⁻⁴	0.736	30 ° C σε τετραϋδροφουράνιο
PDLLA	2.27 x 10 ⁻⁴	0.750	30 ° C σε βενζόλιο
PLLA	5.72 x 10 ⁻⁴	0.720	30 ° C σε βενζόλιο
PDLLA	1.58 x 10 ⁻⁴	0.780	25 ° C σε οξικό αιθυλεστέρα
PDLLA	1.63 x 10 ⁻⁴	0.730	25 ° C σε οξικό αιθυλεστέρα

Για τους χαρακτηρισμούς του PLA επιλέγεται το σύστημα πολυμερούς-διαλύτη χλωροφορμίου, στους 30°C. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει:

- Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 50 mL.
- Φίλτρα διήθησης.
- Χωνί διήθησης.
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας, όπου εμβαπτίζεται το ιξωδόμετρο.
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-2} seconds.

Προτού δημιουργηθεί το διάλυμα του πολυμερούς που πρόκειται να μετρηθεί προηγείται ξήρανση του. Ακολούθως, ζυγίζεται ποσότητα 0.125 g ξηραμένου δείγματος και διαλύονται σε 25 mL χλωροφόρμιο σε κωνική φιάλη, ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα συγκέντρωσης 0.5% w/v (g/dL). Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε πλάκα ανάδευσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου αφήνεται έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές.

Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος στους 30°C το ιξωδόμετρο εμβαπτίζεται στο υδατόλουτρο, αφού πρώτα καθαριστεί επιμελώς με ακετόνη και είναι πλήρως στεγνό. Το διάλυμα εισάγεται στο ιξωδόμετρο μέσω φίλτρου διήθησης, ώστε να αποφευχθεί η παρουσία αιωρούμενων ινιδίων ή σωματιδίων στο διάλυμα, τα οποία θα εμποδίσουν τη ροή μέσα στο τριχοειδές. Το διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού αγγίζει το σημείο που βρίσκεται περίπου 2 cm από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου.

Η μέτρηση ξεκινάει σε εκείνο το σημείο και ο χρόνος εκροής του διαλύματος μετριέται από τη στιγμή που το διάλυμα περάσει την άνω χαραγή έως ότου περάσει και την κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα λαμβάνονται 3 μετρήσεις, με απόκλιση που δεν ξεπερνά το 1% και ο τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Από το χρόνο εκροής υπολογίζεται το εσωτερικό ιξώδες, μέσω της εξίσωσης 4.1 και εν συνεχεία, το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος, μέσω της εξίσωσης 4.2, για $K=1.31 \times 10^{-4} \text{ dL mol}^{-1}$ και $a=0.777$.

4.5.3 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση (ανάλυση ακραίων ομάδων) ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους και δεν απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση άλλης μεθόδου. Για την εφαρμογή της, θα πρέπει οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση, ο αριθμός και ο τύπος των ακραίων ομάδων ανά μόριο πολυμερούς να είναι επακριβώς γνωστοί, οι δραστικές ομάδες που επηρεάζουν την ανάλυση να απουσιάζουν ή να

διορθώνεται η επίδρασή τους και τέλος η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση [79-81].

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται αντίστοιχα διαγράμματα, που προσδιορίζουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με τη χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης, με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους, και τόσο πιο ακριβής είναι η τιτλοδότηση [79].

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων εκφράζεται σε χιλιογραμμοίσοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (meq/kg πολυμερούς) ή σε γραμμοίσοδύναμα ανά 10^6 γραμμάρια πολυμερούς (equivalent/ 10^6 g πολυμερούς) και υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης [81]:

$$C = \frac{1000N_{\text{τιτλοδοότη}}V_{EP}}{m} \quad (4.3)$$

όπου:

C: συγκέντρωση ακραίων ομάδων (meq/kg)

V_{EP} : όγκος απαιτούμενου τιτλοδοτή για καταγραφή ισοδύναμου σημείου (mL)

$N_{\text{τιτλοδοότη}}$: κανονικότητα τιτλοδοτή (meq/mL)

m: μάζα διαλυμένου πολυμερούς (g)

Το δυναμικό του διαλύματος προσδιορίζεται μέσω δύο ηλεκτροδίων, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ηλεκτρόδιο αργύρου Ag/AgCl Li^+ Cl⁻ (Metrohm 6.0729/100), που φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης είναι ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), που φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό.

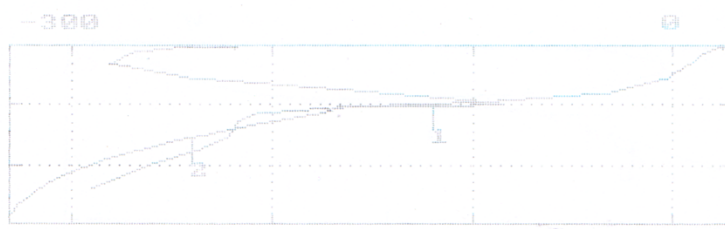
Για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων του πολυ(γαλακτικού οξέος) με τη μέθοδο της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης χρησιμοποιούνται:

- Τιτλοδοτής: Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλοαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη (TBAH/BeOH) κανονικότητας ~0.05 meq/mL.
- Διαλύτης: Βενζυλική αλκοόλη (BeOH) πυκνότητας $\rho = 1.05$ kg/L.

- Χλωροφόρμιο (CHCl_3) για την παρασκευή των διαλυμάτων.
- Ποτήρια ζέσεως των 100 mL.

Τα διαλύματα προς προσδιορισμό περιέχουν περίπου 1.5 g πολυ(γαλακτικού οξέος), διαλυμένα σε 50 mL χλωροφόρμιο, τα οποία τίθενται υπό ανάδευση. Παρότι στο διάλυμα εμφανίζονται ακαθαρσίες όπως και στην περίπτωση του διαλύματος ιξωδομετρίας, εδώ δεν λαμβάνει χώρα διήθηση, διότι δεν επηρεάζουν το αποτέλεσμα της μέτρησης. Σημειώνεται ότι η ποσότητα του πολυ(γαλακτικού οξέος) στο διάλυμα ποικίλει ανάλογα το εκτιμώμενο ποσοστό ακραίων ομάδων στο πολυμερές. Για πολυμερή αυξημένου μέσου μοριακού βάρους, όπου οι ακραίες ομάδες αναμένονται να είναι ελάχιστες, η ποσότητα που προστίθεται φτάνει τα 2.5g περίπου, ώστε να είναι ανιχνεύσιμες τη χρήση λιγότερου τιτλοδότη.

Το διάλυμα αναδεύεται καλά έως ότου ομογενοποιηθεί πλήρως και ακολούθως τοποθετείται για μέτρηση. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η ACIDALL. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται μέσω εκτυπωτή σε διαγράμματα, απ' όπου προσδιορίζεται το ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Πολλές φορές παρατηρείται ότι στο διάγραμμα υπάρχουν περισσότερα από ένα ισοδύναμα σημεία, το οποίο έχε να κάνει ίσως με τον τρόπο σύνθεσης του εκάστοτε PLA και του διαλύτη χλωροφορμίου. Ακόμη, παρατηρείται απόκλιση μεταξύ μετρήσεων ίδιου πολυμερούς, διαφορετικού διαλύματος, κυρίως εξαιτίας της μικρής αξιοπιστίας της μεθόδου. Το ισοδύναμο σημείο χρησιμοποιείται για την εύρεση της συγκέντρωσης των ακραίων $[-\text{COOH}]$ των δειγμάτων μέσω της εξίσωσης (4.3).



Σχήμα 4.10. Καμπύλη τιτλοδότησης δείγματος ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130 μετά από SSP

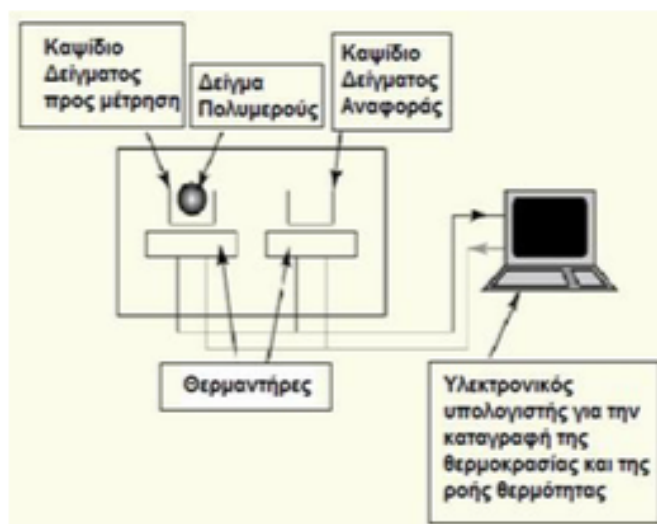
4.5.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων και του ποσοστού κρυσταλλικότητας των πολυμερών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη ροή θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, όταν τα δύο δείγματα υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης [70].

Συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (pans), όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο είναι συνήθως κενό (καψίδιο αναφοράς) (Σχήμα 4.11). Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων [25], [82].

Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος (5-10 mg) που έχει χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c), η θερμοκρασία τήξης (T_m) και η ενθαλπία τήξης κρυσταλλικών πολυμερών (ΔH_m). Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας που λαμβάνουν χώρα. Η ενδόθερμη κορυφή που παρατηρείται κατά την τήξη αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Συνεπώς, αν η ενθαλπία τήξης (ΔH_f) ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή, το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από την εξίσωση [70]:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (4.4)$$

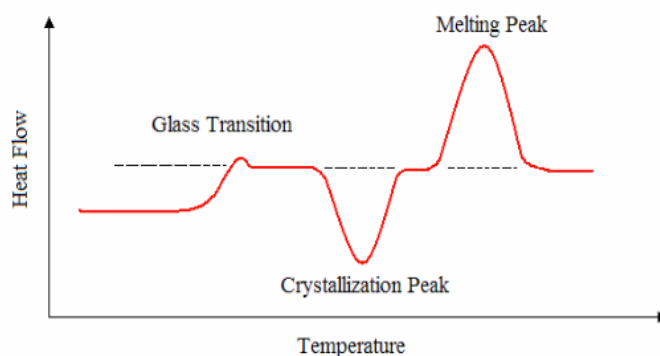


Σχήμα 4.11. Απλοποιημένη διάταξη DSC [82]

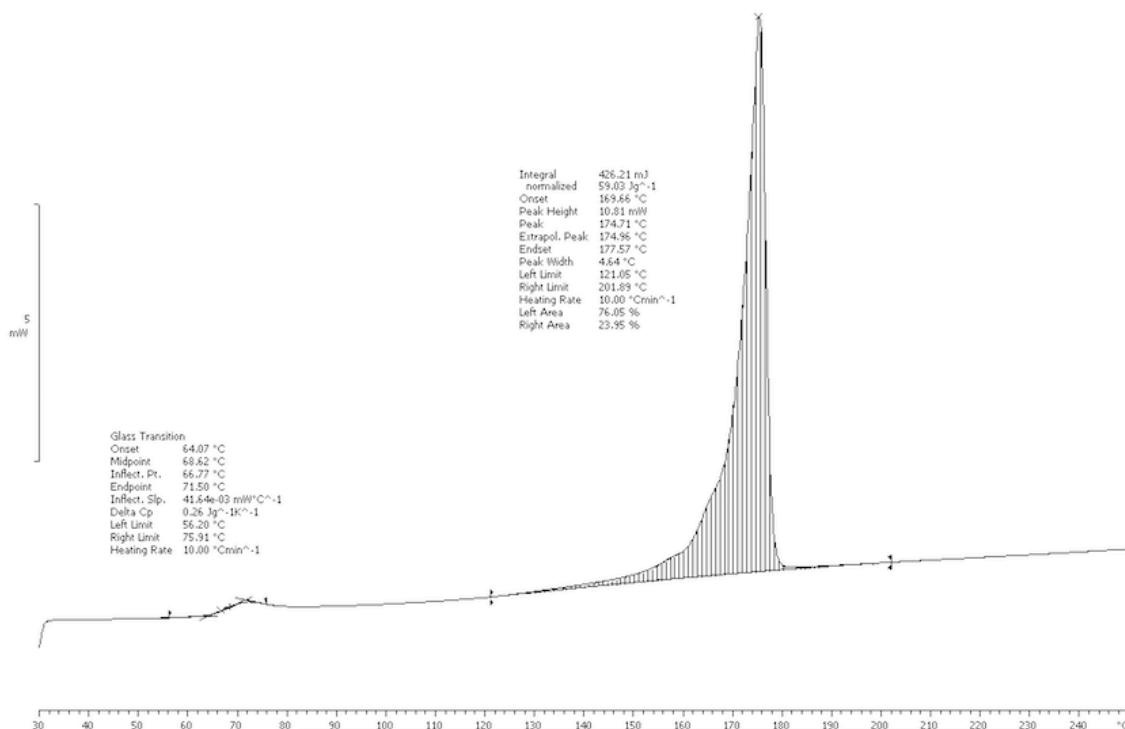
Οι μετρήσεις DSC στην παρούσα εργασία πραγματοποιούνται στη συσκευή Mettler Toledo DSC 1 STARe System. Η διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) περιλαμβάνει τη ζύγιση ποσότητας περίπου 5-10 mg πολυμερούς, η οποία έχει πρώτα ξηρανθεί βάσει των

προδιαγραφών της. Η ποσότητα τοποθετείται σε κατάλληλο καψίδιο αλουμινίου, το οποίο διαθέτει οπή δεδομένης διαμέτρου σε κεντρικό σημείο στο καπάκι του καψιδίου, σφραγίζεται και στη συνέχεια τοποθετείται στον έναν εκ των δύο θερμαινόμενων υποδοχέων.

Το θερμοκρασιακό εύρος για τις μετρήσεις κυμαίνεται από 30°C έως 210°C ή και μέχρι 250°C (αναλόγως το είδος του πολυμερούς), με συνεχή ροή φέροντος αζώτου 10 mL min⁻¹ και με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης 10°C min⁻¹. Το αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής σάρωσης είναι η εξαγωγή ενός θερμογραφήματος που με τη βοήθεια λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, εξάγονται οι επιθυμητές πληροφορίες (Σχήμα 4.12, Σχήμα 4.13).



Σχήμα 4.12. Τυπικό θερμογράφημα DSC άμορφου πολυμερούς [83]



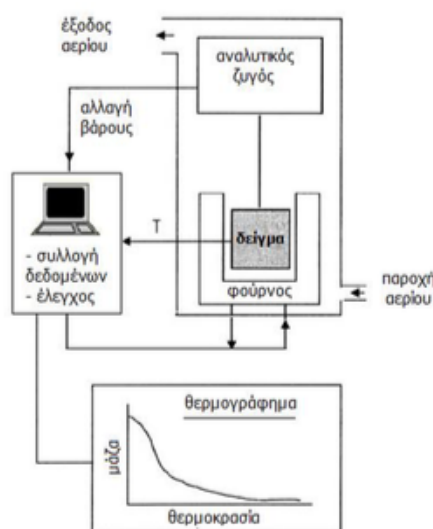
Σχήμα 4.13. Θερμογράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130

4.5.5 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση αποτελεί μία τεχνική μέτρησης μάζας ενός δείγματος, συναρτήσεως της θερμοκρασίας ή του χρόνου, κάτω από ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα και ατμόσφαιρα. Ανάλογα με το φέρον αέριο, η ατμόσφαιρα δύναται να είναι αδρανής, οξειδωτική ή αναγωγική. Η θερμοσταθμική ανάλυση εφαρμόζεται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και σταθερότητας ενός υλικού [84].

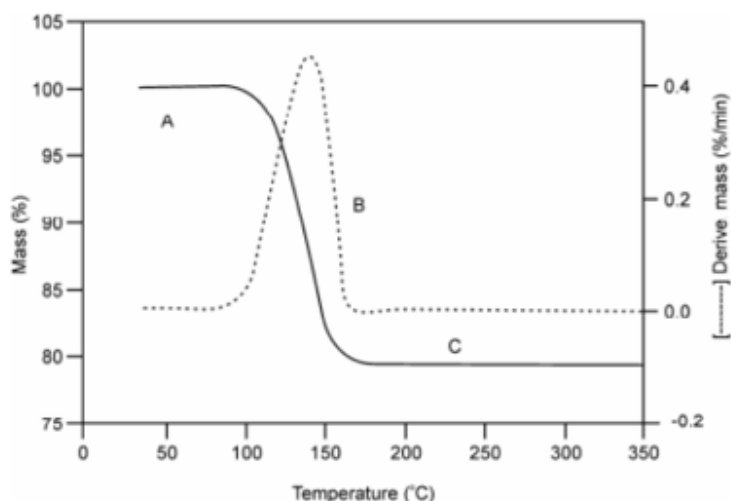
Σημαντικές παράμετροι στη θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του προς ανάλυση δείγματος. Η απώλεια μάζας που εμφανίζεται στα πολυμερή κατά την εφαρμογή της μεθόδου οφείλεται κυρίως στην απώλεια υγρασίας, υπολειμμάτων διαλυτών, χαμηλού μοριακού βάρους προσθέτων ή ολιγομερών και στην παραγωγή πτητικών προϊόντων διάσπασης [25], [82].

Τα κύρια μέρη ενός θερμοζυγού είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (Σχήμα 4.14). Κατά τη μέτρηση, το δείγμα τοποθετείται στο ζυγό, ο άξονας του ζυγού εκτρέπεται από την αρχική του θέση και η εκτροπή αυτή συλλαμβάνεται από ένα φωτοκύτταρο. Το φωτοκύτταρο με τη σειρά του ενεργοποιεί έναν ηλεκτρικό κινητήρα για την επαναφορά του άξονα του ζυγού στην ισορροπία και το ρεύμα που καταναλώνεται από τον κινητήρα για την επαναφορά είναι ευθέως ανάλογο της αλλαγής του βάρους. Τέλος, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει όλες τις παραμέτρους του οργάνου, ενώ επεξεργάζεται και αποθηκεύει όλα τα δεδομένα, αποδίδοντας το θερμογράφημα [84].

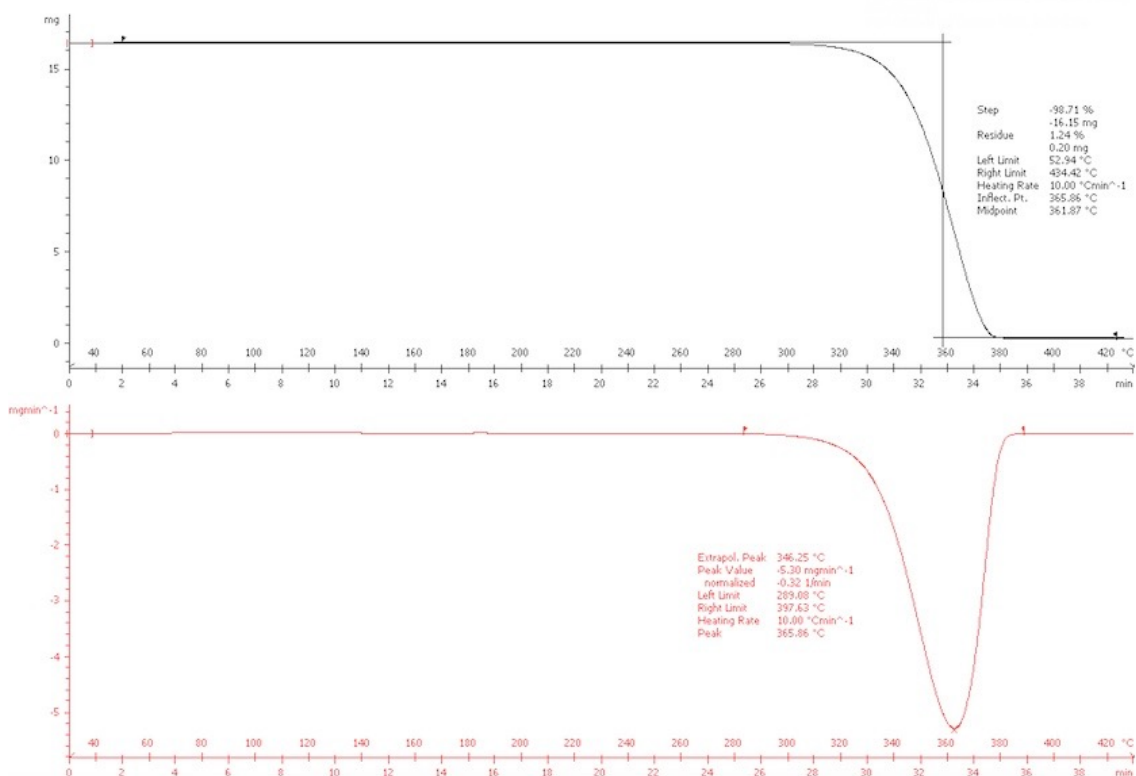


Σχήμα 4.14. Απλοποιημένο σχήμα σύγχρονου TG αναλυτή [82]

Στο θερμογράφημα απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης του. Η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού (DTG) συμβολίζει το ρυθμό μεταβολής του βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του (Σχήμα 4.15). Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο θερμοζυγό Mettler Toledo TGA / DSC 1 STARe System, όπου το δείγμα είναι περίπου 2-15 mg και ξηραμένο. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων είναι 30°C έως 430°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C min⁻¹ και συνεχή παροχή αζώτου 20 mL min⁻¹.



Σχήμα 4.15. Τυπικό θερμογράφημα TGA πολυ(γαλακτικού οξέος) [85]



Σχήμα 4.16. Θερμογράφημα TGA ημικρυσταλλικού PLA Purapol L130

4.5.6 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Μία από τις κυριότερες τεχνικές προσδιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων είναι η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Scattering, DLS). Η DLS αποτελεί μία μη επεμβατική, σύντομης διάρκειας, σχετικά οικονομική και εύκολη στην πράξη μέθοδο προσδιορισμού σωματιδιακών μεγεθών και κατανομών μεγεθών, που βασίζεται στον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης των σωματιδιακών δομών μέσω της φωτοβόλησης του δείγματος με μονοχρωματική ακτινοβολία και της καταγραφής των διακυμάνσεων της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός εξαιτίας των τυχαίων κινήσεων Brown των σωματιδίων της. Η υδροδυναμική διάμετρος μεταβάλλεται ενδεχομένως ανάλογα με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στη διασπορά, αλλά και τη συγκέντρωση και τον τύπο των ιόντων του μέσου διασποράς [63], [86], [87]. Μέσω της μεθόδου αυτής, προσδιορίζονται ο δείκτης PDI και το ζ-δυναμικό των σχηματιζόμενων σωματιδίων.

4.5.6.1 Μέγεθος και δείκτης πολυδιασποράς (PDI)

Ο δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index) έχει μέγιστη σημασία στις εφαρμογές των εγκλεισμών ενώσεων και όχι τόσο το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων. Ο PDI είναι ένα στατιστικό μέγεθος που αντιπροσωπεύει το μέτρο της ομοιογένειας ή ετερογένειας του μεγέθους των σωματιδίων και λαμβάνει τιμές 0-1, όπου 0 είναι η πλήρης ομοιογένεια (μονοδιάσπαρτα σωματίδια), ενώ 1 είναι η πλήρης ανομοιογένεια (πολυδιάσπαρτα σωματίδια). Η σχέση που υπολογίζει το PDI είναι η εξής [88]:

$$PDI = \frac{(\sigma)^2}{d} \quad (4.5)$$

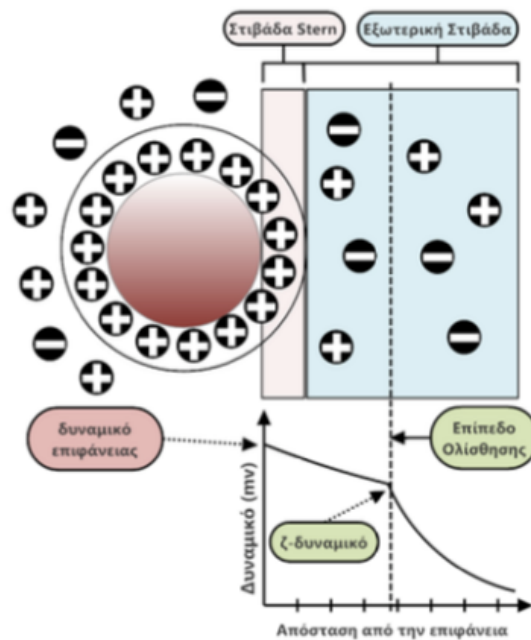
όπου: σ : τυπική απόκλιση, d : μέση διάμετρος σωματιδίων

4.5.6.2 Z-δυναμικό

Τα στερεά σωματίδια σε ένα υγρό μέσο διασποράς είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ανάλογα με το πρόσημο του φορτίου των ομάδων που αποτελούν το σωματίδιο και των προσροφημένων ιόντων από το μέσο διασποράς. Οι υγρές στιβάδες οι οποίες περιβάλλουν το σωματίδιο είναι δύο: η εσωτερική στιβάδα (στιβάδα Stern) και η εξωτερική στιβάδα (στιβάδα διάχυσης). Στη στιβάδα Stern, τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα είναι ισχυρά δεσμευμένα πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου. Η εξωτερική στιβάδα φέρει ιόντα θετικά ή αρνητικά φορτισμένα τα οποία δέχονται έλξεις ή απώσεις από το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων. Συνεπώς, κάθε σωματίδιο περιβάλλεται από μία ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Εντός της εξωτερικής στιβάδας υπάρχει ένα θεωρητικό σύνορο (επίπεδο ολίσθησης ή επιφάνεια υδροδυναμικής διάτμησης) εντός του οποίου ιόντα και σωματίδια σχηματίζουν μία ενιαία οντότητα. Όταν ένα σωματίδιο κινείται εξαιτίας κάποιας εξωτερικής δύναμης

και ένα ιόν βρίσκεται στην ενδιάμεση ζώνη μεταξύ επιφάνειας σωματιδίου και θεωρητικού συνόρου, τότε το ιόν ακολουθεί την κίνηση του σωματιδίου. Το δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης ονομάζεται ζ-δυναμικό (Σχήμα 4.17) [89], [90].

Το μέτρο του ζ-δυναμικού αποτελεί μία ένδειξη της σταθερότητας του κolloειδούς συστήματος σωματιδίων-υγρού μέσου διασποράς. Όσο αυξάνεται το ζ-δυναμικό μίας διασποράς κατά απόλυτη τιμή τόσο μεγαλύτερες είναι οι απώσεις μεταξύ των σωματιδίων οπότε ελαττώνεται η τάση για κροκίδωση τους. Ωστόσο, αν το ζ-δυναμικό είναι χαμηλό κατά απόλυτη τιμή τότε δεν υπάρχει ικανή δύναμη αποφυγής της συσσωμάτωσης, αφού οι έλξεις μεταξύ των σωματιδίων είναι ισχυρότερες από τις απώσεις. Η γενική διαχωριστική τιμή η οποία διακρίνει τις διασπορές σε σταθερές και ασταθείς είναι συνήθως τα ± 30 mV.



Σχήμα 4.17. Μοντέλο διπλοστιβάδας, απεικόνιση ζ-δυναμικού [90]

4.5.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η απεικόνιση της μορφολογίας των σωματιδίων δίνει πληροφορίες τόσο για το μέγεθος τους όσο και για τα εξωτερικά τους χαρακτηριστικά όπως η παρουσία ρωγμών, το σχήμα τους, πιθανές συσσωματώσεις, το πορώδες τους και την τραχύτητα τους. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απεικόνισης των σωματιδίων είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ή παραλλαγές της όπως η FE-SEM και η E-SEM.

Σε αντίθεση με τη δυναμική σκέδαση, η SEM είναι επεμβατική μέθοδος, που απαιτεί αρχικά την εναπόθεση του δείγματος σε ξηρή μορφή, είτε μετά από λυοφιλοποίηση του δείγματος είτε μετά από

συμβατική ή υπό κενό ξήρανση της διασποράς, σε αγωγήμη ανθρακική ή μεταλλική ταινία-βάση. Το δείγμα εκμεταλλώνεται συνήθως με μία λεπτή επίστρωση αγωγήμου μετάλλου, όποτε είναι έτοιμο προς παρατήρηση. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώνει την επιφάνεια του επεξεργασμένου δείγματος με τη βοήθεια μίας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και παράγουν διάφορα σήματα, που ανιχνεύονται, καταγράφονται και μετατρέπονται σε οπτική εικόνα αποκαλύπτοντας πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος και για την ατομική του σύσταση.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Πρώτες ύλες & επεξεργασία πρώτων υλών

5.1.1 Υδρολυτική διάσπαση PLA

Για τη μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης απαιτούνται προπολυμερή χαμηλού μέσου μοριακού βάρους, χαμηλής κοκκομετρίας. Ωστόσο, οι πρώτες ύλες πολυ(γαλακτικού οξέος) Ingeo και Purarol, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλού μέσου μοριακού βάρους. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη υδρόλυσης για τις δύο ποιότητες πολυεστέρα, ώστε να ληφθούν τα πολυμερή σε χαμηλό μέσο μοριακό βάρος.

Η μελέτη της υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε για το Ingeo 6302D σε συνθήκες 100% σχετικής υγρασίας και θερμοκρασία 60°C. Στην περίπτωση του Ingeo (άμορφο) κάθε πλακάκι που αφαιρούνταν από τον ξηραντήρα, χαρακτηριζόταν μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος και ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης, ούτως ώστε να εξαχθεί η κινητική της υδρόλυσης. Βάσει αυτής επιλέχθηκαν οι συνθήκες υδρόλυσης και για το Purarol, όπου δεν έγινε μελέτη κινητικής υδρόλυσης, παρά μόνο καταγραφή της απορρόφησης του ύδατος. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υδρολυτικής διάσπασης για το άμορφο και ημικρυσταλλικό PLA (απορρόφηση ύδατος) και τα αποτελέσματα για το άμορφο PLA (μοριακό βάρος και ακραίες καρβοξυλικές ομάδες).

5.1.1.1 Απορρόφηση ύδατος

Η απορρόφηση ύδατος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του πολυμερούς κατά την υδρολυτική του διάσπαση, καθώς επιδρά στις ιδιότητες του πολυμερούς. Η έκταση της επιρροής εξαρτάται από τις συνθήκες υδρόλυσης και τα χαρακτηριστικά του PLA, όπως η χημική του δομή και η κρυσταλλικότητα.

Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα υδρολυτικής διάσπασης φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) Ingeo 6302D

Δείγμα	t [h]	W _w [g]	W _d [g]	M _t (%)
0 (φιλμ)	0	0	0	-
1	16	3.5345	3.5832	1.4%
2	24	3.5265	3.5782	1.5%
3	40	3.5115	3.5708	1.7%
4	48	3.5792	3.6426	1.8%
5	64.3	3.5404	3.6043	1.8%
6	72	3.6186	3.6815	1.7%
7	88	3.4483	3.5242	2.2%
8	96	3.5554	3.6298	2.1%
9	140.3	3.4628	3.6304	4.8%

* t: χρόνος υδρόλυσης, W_w: βάρος ξηρού υλικού, W_d: βάρος υλικού μετά την υδρόλυση

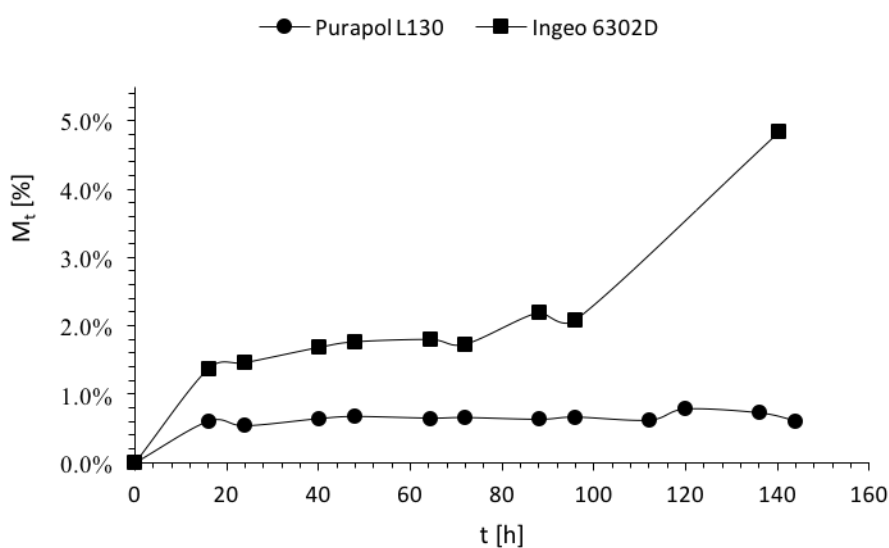
Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα υδρολυτικής διάσπασης φιλμ πολυ(γαλακτικού οξέος) Purapol L130

Δείγμα	t [h]	W _w [g]	W _d [g]	M _t (%)
0 (φιλμ)	0	0	0	-
1	16	3.3888	3.4093	0.6%
2	24	3.5579	3.5771	0.5%
3	40	3.4644	3.4867	0.6%
4	48	3.1102	3.1312	0.7%
5	64.3	3.2997	3.3212	0.7%
6	72	3.3026	3.3244	0.7%
7	88	3.2468	3.2674	0.6%
8	96	3.1208	3.1416	0.7%
9	140.3	3.3776	3.3986	0.6%

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα των Πινάκων, αλλά και το συγκεντρωτικό Σχήμα 5.1, το άμορφο δείγμα PLA παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση ύδατος καθόλη τη διάρκεια της υδρόλυσής του σε σχέση με το ημικρυσταλλικό δείγμα, στις ίδιες συνθήκες. Αυτό είναι λογικό καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές λειτουργούν ως φράγμα στη διάχυση των μορίων του ύδατος. Το ποσοστό απορρόφησης ύδατος (M_t) ανά πάσα χρονική στιγμή για το κάθε πολυμερές προσδιορίστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$M_t = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100\% \quad (5.1)$$

Το σημείο κορεσμού (M_s) για το ημικρυσταλλικό PLA Purapol L130 επιτεύχθηκε μετά από 144 h και ήταν ίσο με 1%. Στο ίδιο περίπου σημείο (140.3 h) το άμορφο PLA Ingeo 6302D δεν είχε κορεστεί, καθώς απορροφούσε ακόμα ύδωρ (M_s=5%).



Σχήμα 5.1. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης για τις δύο ποιότητες PLA

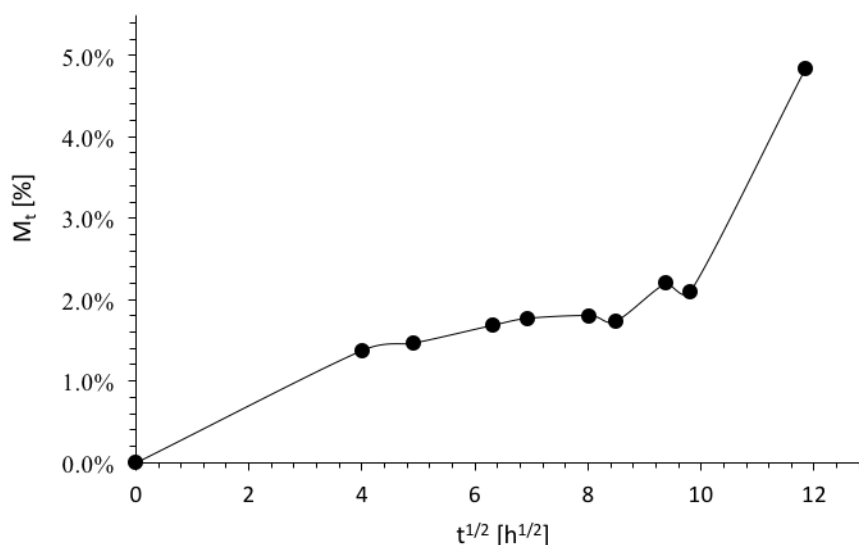
Για τον προσδιορισμό της κινητικής της ρόφησης ύδατος χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση, υποθέτοντας γεωμετρία πλακιδίου:

$$\frac{M_t}{M_s} = kt^n \quad (5.2)$$

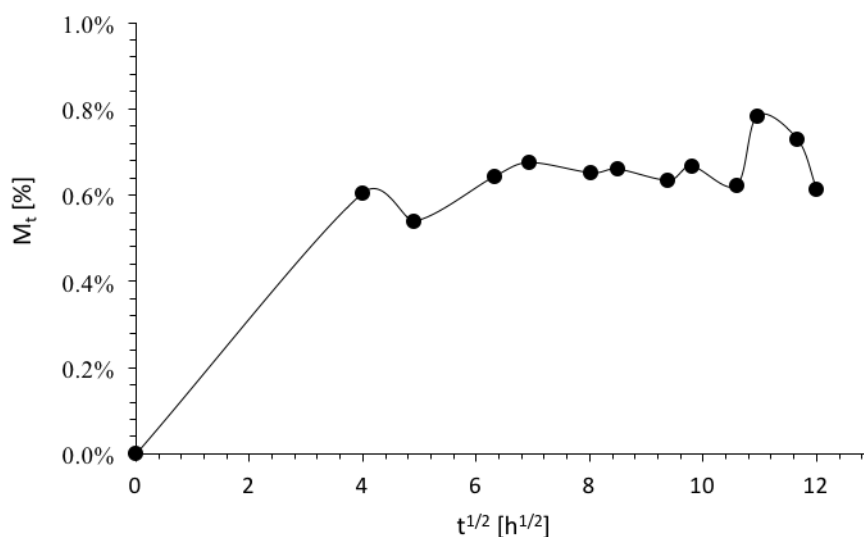
Η έκφραση αυτή αντιπροσωπεύει τη θεωρητική περιγραφή του σχήματος της καμπύλης ρόφησης και ταξινομεί την κινητική σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με την τιμή του εκθέτη n:

1. Για $n=1/2$, ικανοποιείται το μοντέλο του Fick, όπου ο ρυθμός διάχυσης είναι βραδύτερος από το ρυθμό χαλάρωσης των μακροαλυσίδων.
2. Για $n=1$, ο ρυθμός διάχυσης είναι πολύ γρήγορος και εννοείται από τη χαλάρωση των μακροαλυσίδων.
3. Για $1/2 < n < 1$, δεν επικρατεί κάποιος περιοριστικός παράγοντας και η συμπεριφορά του πολυμερούς χαρακτηρίζεται «ανώμαλη».

Παρατηρώντας το Σχήμα 5.2, για το άμορφο PLA (Ingeo), διακρίνεται ένα γραμμικό κομμάτι που ακολουθεί το μοντέλο διάχυσης του Fick. Στη συνέχεια ακολουθεί ένα πλατώ απορρόφησης ύδατος και τέλος με την υδρόλυση του πολυμερούς δημιουργούνται πολικές ομάδες, οι οποίες αυξάνουν την απορρόφηση ύδατος. Στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού PLA (Purapol), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3, η απορρόφηση ύδατος μεταβάλλεται αρχικά γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της υδρόλυσης. Μετέπειτα, ακολουθεί ένα πλατώ απορρόφησης ύδατος, το οποίο διαρκεί έως και το τέλος περίπου της υδρόλυσης. Παρατηρείται ακόμη ότι στο τέλος, αν και επέρχεται μια μικρή αύξηση της απορρόφησης του ύδατος, μετά αυτή μειώνεται. Γενικά, όπως προαναφέρθηκε, το Purapol L130, ως ημικρυσταλλικό PLA δεν απορροφά την ίδια ποσότητα ύδατος, ούτε με τον ίδιο ρυθμό, λόγω των ήδη υπάρχοντων κρυσταλλικών ομάδων του πολυμερούς, οι οποίες λειτουργούν ως φρένο στη διαδικασία της υδρόλυσης.



Σχήμα 5.2. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου υδρόλυσης για το Ingeo 6302D



Σχήμα 5.3. Απορρόφηση ύδατος συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου υδρόλυσης για το Purapol L130

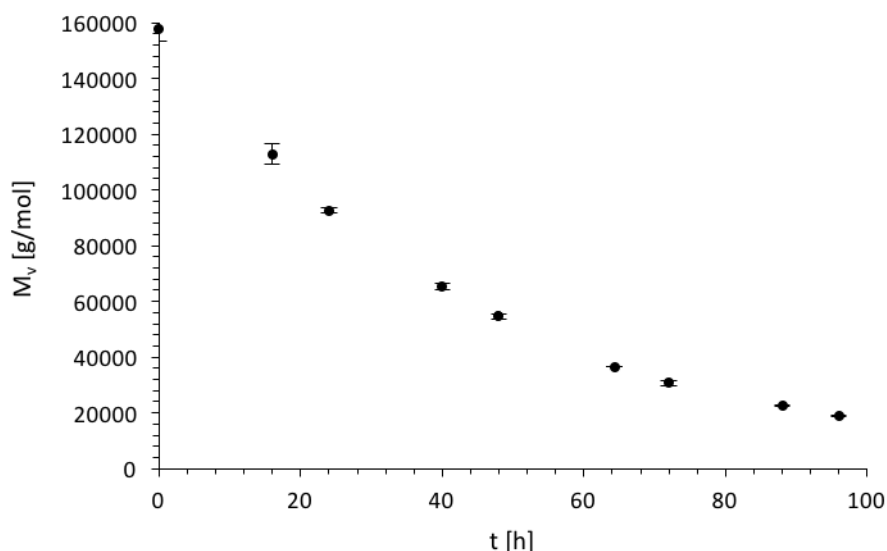
5.1.1.2 Μοριακό βάρος & ακραίες καρβοξυλικές ομάδες

Η μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων παρατηρήθηκε μόνο για την περίπτωση του αμόρφου PLA (Ingeo). Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3 και το Σχήμα 5.4 και Σχήμα 5.5, το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος του άμορφου πολυ(γαλακτικού οξέος) μειώθηκε κατά 94%, μέσα στο χρονικό διάστημα υδρόλυσης των 140.3 h, ενώ η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων αυξήθηκε κατά 91%, μέχρι τις 96 h, όπου έγινε και μέτρηση των δειγμάτων.

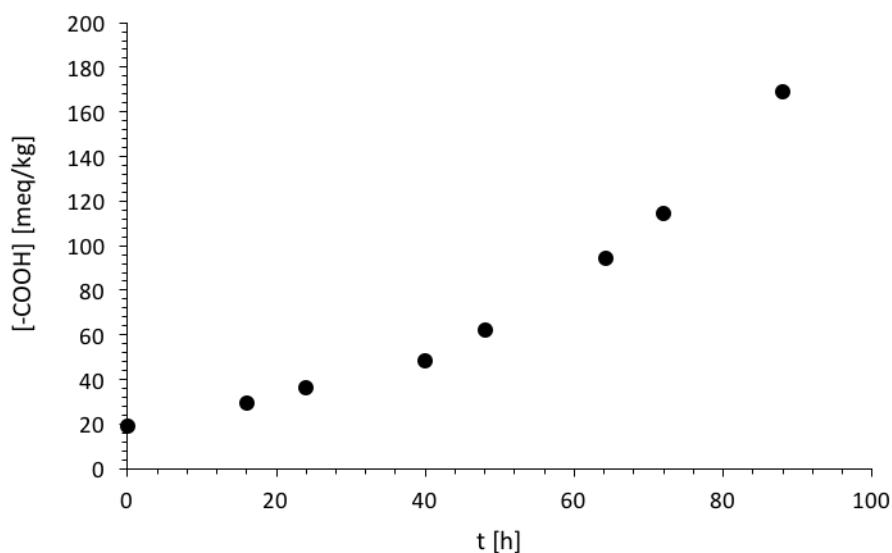
Πίνακας 5.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων φιλμ Ingeo κατά το πείραμα της υδρόλυσης

Δείγμα	t [h]	[η] [dL/g]	M_v [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]
Κόκκοι	-	1.3800	150400 ± 3100	22.3
0 (φιλμ)	0	1.4310	157600 ± 4400	18.9
1	16	1.1045	112900 ± 3700	29.4
2	24	0.9470	92600 ± 800	36.5
3	40	0.7220	65300 ± 1000	48.6
4	48	0.6275	54500 ± 1000	62.2
5	64.3	0.4605	36600 ± 100	94.1
6	72	0.4020	30800 ± 900	114.6
7	88	0.3190	22800 ± 200	168.8
8	96	0.2770	19000 ± 300	204.3
9	140.3	0.1675	10000 ± 2700	δ.μ.

*δ.μ.=δε μετρήθηκε



Σχήμα 5.4. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους φιλμ Ingeo συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης



Σχήμα 5.5. Μεταβολή συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων φιλμ Ingeo συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

Κατά τη μελέτη της κινητικής υδρόλυσης του άμορφου PLA, εξετάστηκε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ακραίων καρβοξυλομάδων σε μοντέλο πρώτης τάξης, το οποίο ισχύει για την αυτοκαταλύομενη 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 του πολυμερούς. Παράλληλα, η συγκέντρωση των εστερικών ομάδων θεωρήθηκε επίσης σταθερή, όπως έγινε και στην εργασία των Harris και Lee για το ίδιο εύρος μείωσης μοριακού βάρους [91].

$$\frac{d[-COOH]}{dt} = k[-COOH][-COO][H_2O] \rightarrow \ln[-COOH] = \ln[-COOH]_0 + kt \quad (5.3)$$

όπου:

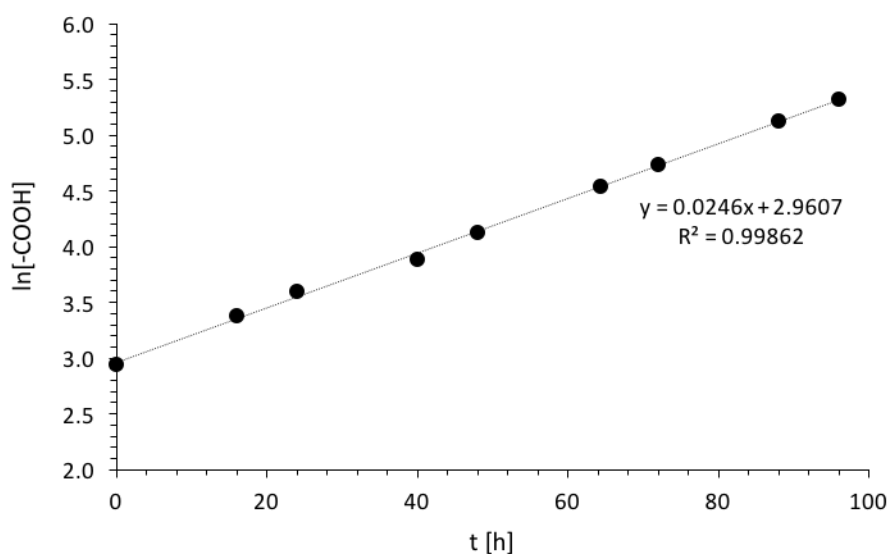
$[-\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]$: σταθερό

k: σταθερά ρυθμού υδρόλυσης

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.6, η εξίσωση που περιγράφει την κινητική της υδρόλυσης του πολυμερούς Ingeo είναι η εξής:

$$y = 0.0246x + 2.9607$$

όπου y ο φυσικός λογάριθμος της συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων του διαλύματος του φιλμ πολυμερούς και x ο χρόνος υδρόλυσης του φιλμ. Συνεπώς, η σταθερά ρυθμού υδρόλυσης του άμορφου PLA ισούται με $k=0.0246 \text{ h}^{-1}$. Επιπλέον, η βέλτιστη εφαρμογή (R^2) της εξίσωσης (5.3) για το άμορφο Ingeo βρέθηκε αρκετά υψηλό ($R^2=0.9987$), γεγονός που αποδεικνύει τον έντονο αυτοκαταλυτικό χαρακτήρα της αντίδρασης υδρόλυσης του άμορφου πολυ(γαλακτικού οξέος).



Σχήμα 5.6. Μεταβολή φυσικού λογάριθμου συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης για το φιλμ Ingeo

5.1.2 Κονιορτοποίηση PLA

Μετά την υδρόλυση, τα υδρολυμένα δείγματα υπόκεινται σε κονιορτοποίηση, με σκοπό να προκύψει πούδρα. Όσο χαμηλότερη είναι η κοκκομετρία του προπολυμερούς, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, για το λόγο αυτό επιλέγεται το πολυ(γαλακτικό οξύ) να μετατραπεί σε πούδρα.

Η πούδρα χαρακτηρίστηκε ως προς την κοκκομετρία της, μέσω κοκκομετρικής ανάλυσης με χρήση κοσκίνων. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης για τις δύο ποιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος). Βάσει των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης κατασκευάζονται τα διαγράμματα κοκκομετρικής ανάλυσης για το Ingeo και για το Purapol, τα οποία παρατίθενται παρακάτω.

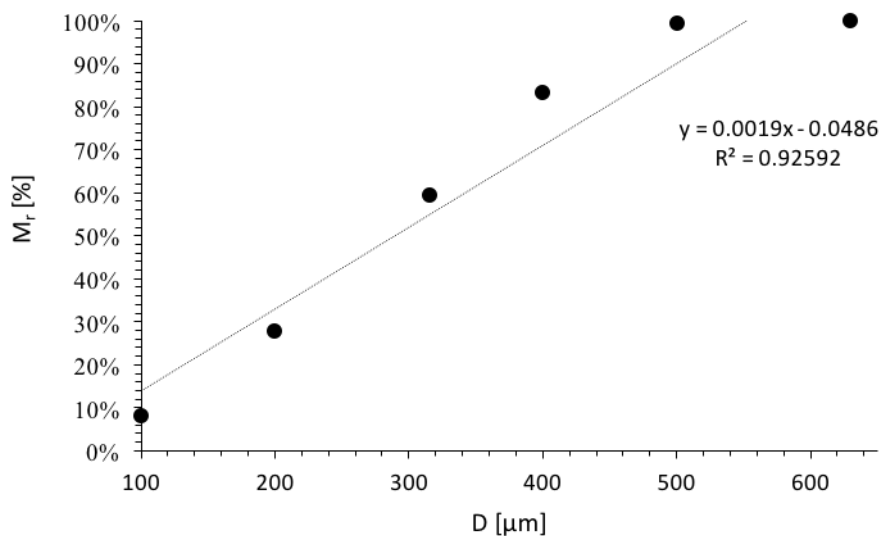
Πίνακας 5.4. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα της υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D

D[μm]	W [g]	W _t [g]	W _p [g]	W _p [g]	M _p [%]	M _r [%]
630	438	438.0043	0.0043	0.0043	0%	100%
500	433	433.0221	0.0221	0.0264	1%	99%
400	407	407.6176	0.6176	0.6440	17%	83%
315	399	399.9274	0.9274	1.5714	40%	60%
200	392	393.2378	1.2378	2.8092	72%	28%
100	392	392.7642	0.7642	3.5734	92%	8%
Συλλέκτης	219	219.3142	0.3142	3.8876	100%	0%

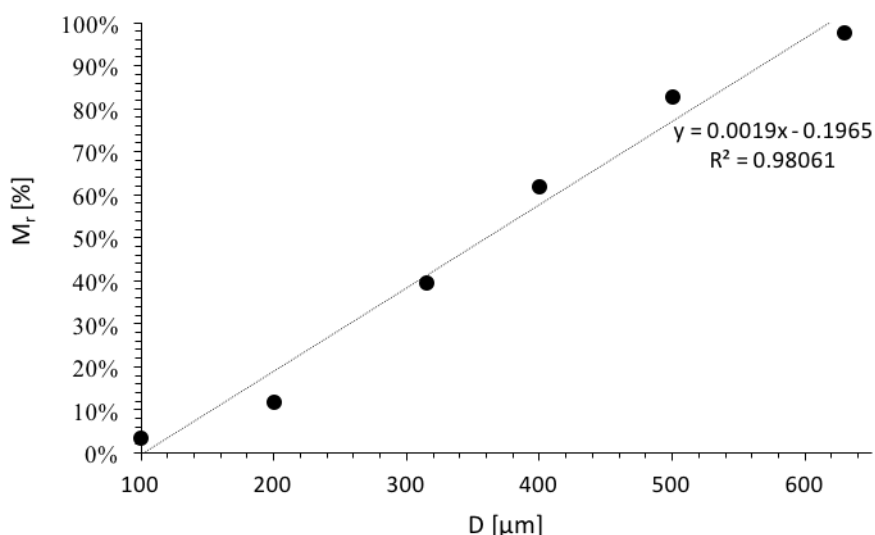
*D: διάμετρος κοσκίνου, W: βάρος κοσκίνου, W_t: βάρος κοσκίνου+πούδρας, W_p: βάρος πούδρας, W_p: αθροιστικά συγκρατούμενο βάρος πούδρας, M_p: συγκρατούμενα ποσοστά, M_r: διερχόμενα ποσοστά

Πίνακας 5.5. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα της υδρολυμένης πούδρας Purapol L130

D[μm]	W [g]	W _t [g]	W _p [g]	W _p [g]	M _p [%]	M _r [%]
630	438	438.0846	0.0846	0.0846	2%	98%
500	433	433.5634	0.5634	0.6480	17%	83%
400	407	407.7827	0.7827	1.4307	38%	62%
315	399	399.8416	0.8416	2.2723	60%	40%
200	392	393.0448	1.0448	3.3171	88%	12%
100	392	392.3122	0.3122	3.6293	97%	3%
Συλλέκτης	219	219.1303	0.1303	3.7596	100%	0%



Σχήμα 5.7. Κοκκομετρική καμπύλη υδρολυμένης πούδρας Ingeo



Σχήμα 5.8. Κοκκομετρική καμπύλη υδρολυμένης πούδρας Purapol

Βάσει των κοκκομετρικών καμπυλών των δύο ποιοτήτων πολυ(γαλακτικού οξέος) προκύπτουν η ενεργός διάμετρος D_{10} , η D_{60} και ο συντελεστής ομοιομορφίας C_u για κάθε PLA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πούδρα του Ingeo, αν και είναι περισσότερο λεπτόκοκκη από αυτήν του Corbion, παρουσιάζει μικρότερη ομοιομορφία. Γενικά η κοκκομετρία των δύο πολυμερών εκτείνεται μεταξύ 300 και 100 μm.

Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης Ingeo, Purapol

	D_{10} [mm]	D_{60} [mm]	C_u
Ingeo 6302D	78	341	4.36
Purapol L130	156	419	2.69

5.1.3 Μεταβολή ιδιοτήτων PLA βάσει μορφολογίας

Παρακάτω, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα από την ιξωδομετρία διαλύματος, αλλά και τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων, πρώτα για την περίπτωση του Ingeo και στη συνέχεια για την περίπτωση του Purapol, συγκριτικά με τη μορφολογία τους.

Στον Πίνακα 5.7 διακρίνονται τα στάδια επεξεργασίας της πρώτης ύλης πολυ(γαλακτικού οξέος) Ingeo 6302D, συναρτήσει του μοριακού του βάρους, αλλά και τη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του. Το πρώτο στάδιο επεξεργασίας είναι η δημιουργία λεπτού φιλμ από κόκκους πολυμερούς, μέσω θερμής συμπίεσης. Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος αυξάνεται κατά το στάδιο αυτό, από 150400 g/mol (μοριακό βάρος κόκκων) σε 157600 g/mol (μοριακό βάρος φιλμ), καθώς μέσω της θερμικής επεξεργασίας, οι αλυσίδες του πολυμερούς αναδιατάσσονται και τείνουν να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές.

Εξαιτίας της αύξησης του μοριακού βάρους, οι ελεύθερες δραστικές καρβοξυλικές ομάδες μειώνονται, όπως φαίνεται και στον πίνακα, από 22.3 σε 18.9 meq/kg. Κατά την υδρόλυση, το πολυμερές υποβαθμίζεται και το μέσο μοριακό του βάρος μειώνεται αρκετά σε 37000 g/mol. Στο τελικό στάδιο επεξεργασίας, την κονιορτοποίηση του υδρολυμένου φιλμ, το μοριακό βάρος του πολυμερούς μειώνεται ακόμη περισσότερο, στα 35900 g/mol, εξαιτίας της μηχανικής καταπόνησης, ενώ η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων αυξάνεται κατά πολύ σε 97.4 meq/kg. Σημειώνεται ότι το υδρολυμένο φιλμ και η πούδρα αναφέρονται σε συνθήκες υδρόλυσης 60°C και 100% σχετικής υγρασίας, για 64.3 h και για τις δύο ποιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος).

Πίνακας 5.7. Χαρακτηρισμός Ingeo 6302D στα διάφορα στάδια επεξεργασίας

Μορφολογία PLA	M_n [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]
Κόκκοι (pellets)	150400	22.3
Φιλμ (film)	157600	18.9
Υδρολυμένο Φιλμ	37000	δ.μ.
Υδρολυμένη πούδρα	35900	97.4

Το ημικρυσταλλικό πολυ(γαλακτικό οξύ) Purarol επεξεργάστηκε υπό τις ίδιες συνθήκες και με την ίδια διαδικασία, όπως και το άμορφο Ingeo. Τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8.

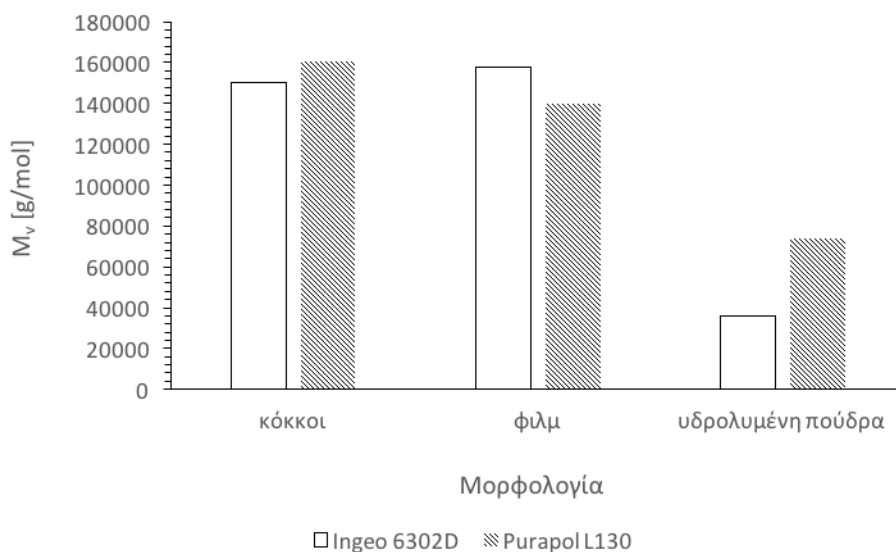
Πίνακας 5.8. Χαρακτηρισμός Purarol L130 στα διάφορα στάδια επεξεργασίας

Μορφολογία PLA	M_n [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]
Κόκκοι (pellets)	160400	12.8
Φιλμ (film)	139900	δ.μ.
Υδρολυμένο Φιλμ (hydrolysed film)	δ.μ.	δ.μ.
Υδρολυμένη πούδρα (hydrolysed powder)	73800	35.5

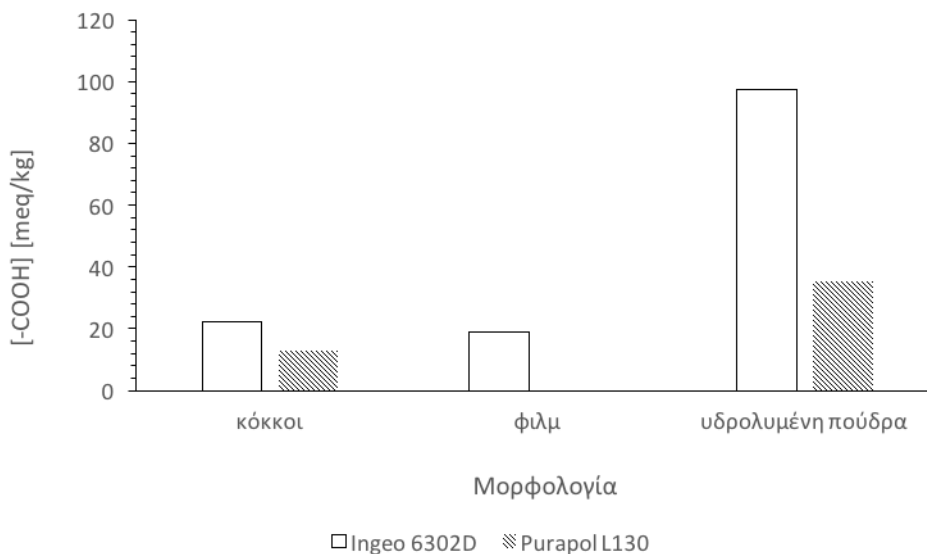
Είναι φανερό πως στην περίπτωση του Purarol, κάτω από τις ίδιες συνθήκες υδρόλυσης, το μέσου ιξώδους μοριακό του βάρος μειώθηκε μεν, αλλά δεν έφτασε δε τα χαμηλά επίπεδα του Ingeo, λόγω της ημικρυσταλλικής του φύσης. Ακόμη, η συμπεριφορά του υλικού στη θερμή συμπίεση δεν εμφανίζεται ίδια με αυτήν του Ingeo, τουλάχιστον όσο αφορά το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος του φιλμ, στο οποίο πραγματοποιήθηκε και μέτρηση. Το άμορφο PLA μετά τη θερμή συμπίεση εμφάνισε αύξηση του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους, ενώ το ημικρυσταλλικό PLA παρουσίασε μείωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται και πάλι στο ποσοστό κρυσταλλικότητας των πολυμερών.

Όσο αφορά τη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων, στο αρχικό και τελικό στάδιο επεξεργασίας του ημικρυσταλλικού PLA, όπου έγινε μέτρηση, αυξήθηκε από 12.8 σε 35.5 meq/kg.

Συγκριτικά με το άμορφο Ingeo, όπως και στην περίπτωση του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους, η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων είναι κατά πολύ μικρότερη για το ημικρυσταλλικό PLA.



Σχήμα 5.9. Διακύμανση μέσου ιξώδους μοριακού βάρους συναρτήσει της μορφολογίας του Ingeo 6302D και του Purapol L130



Σχήμα 5.10. Διακύμανση συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων συναρτήσει της μορφολογίας του Ingeo 6302D και του Purapol L130

Οι τελικές πρώτες ύλες, τόσο για τα πειράματα SSP, όσο και για τις δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων αποτέλεσαν η υδρολυμένη πούδρα Ingeo και η υδρολυμένη πούδρα Purapol, για 64.3 h και συνθήκες 60°C και 100% σχετική υγρασία, μετά από κοσκίνηση σε Pulveriser των 500 mm. Στον Πίνακα 5.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τους χαρακτηρισμούς των δύο ποιτήτων

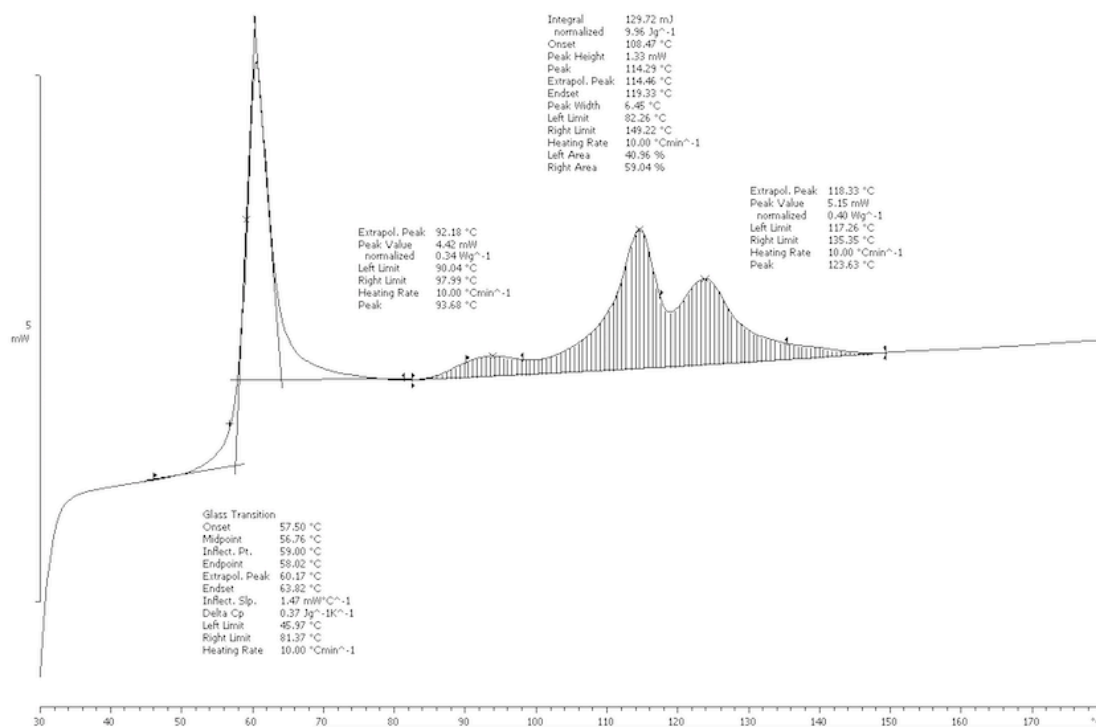
υδρολυμένης πούδρας πολυ(γαλακτικού οξέος), ως προς το μοριακό τους βάρος, τις ακραίες καρβοξυλομάδες αλλά και τις θερμικές τους ιδιότητες.

Πίνακας 5.9. Χαρακτηρισμός υδρολυμένης πούδρας PLA Ingeo και Purapol

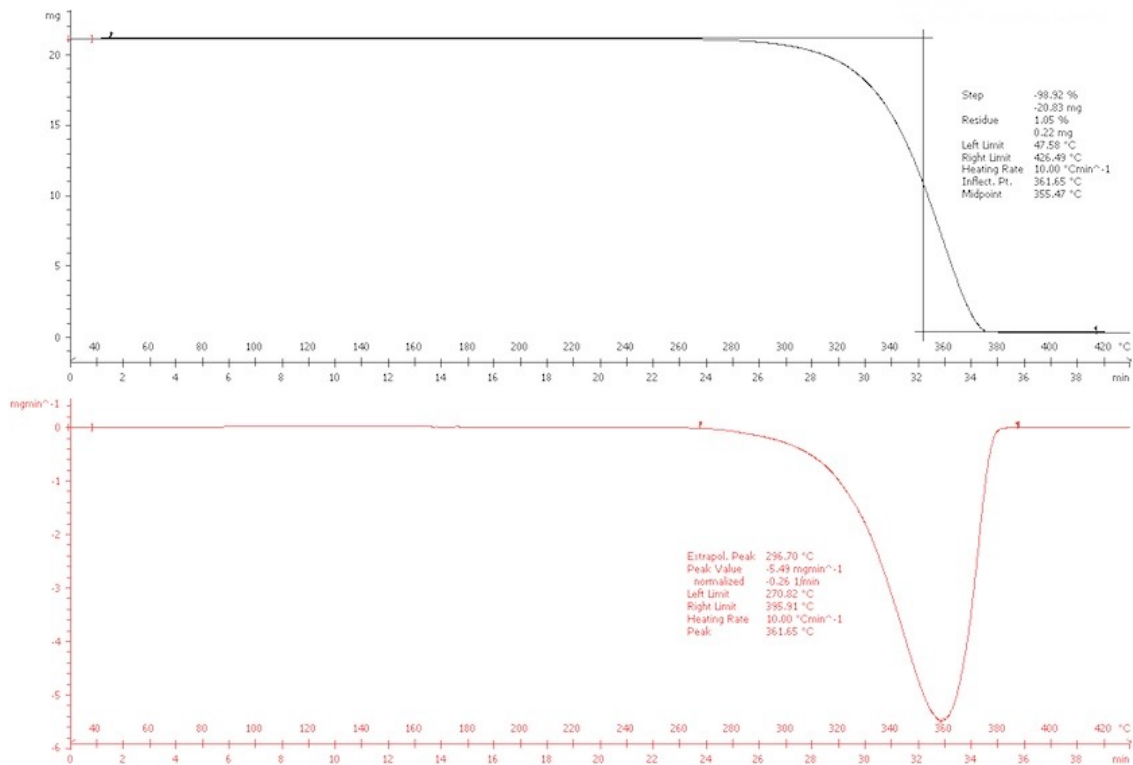
	M_v [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]	T_g [°C]	T_m [°C]	T_d	T_d (5% loss) [°C]
Ingeo 6302D	35900	97.4	56.8	93.7	355.5	318.0
Purapol L130	73800	35.5	68.6	174.7	361.9	337.7

* T_d 5% loss: Η θερμοκρασία αποικοδόμησης για απώλεια μάζας 5%

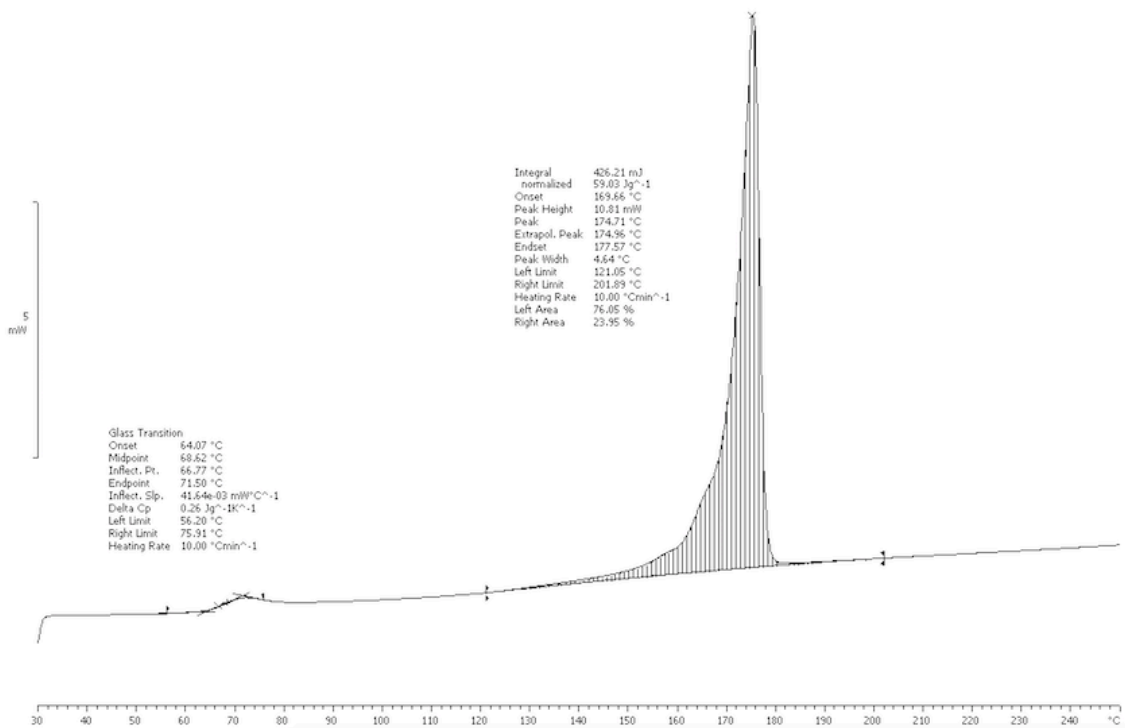
Τα θερμογραφήματα DSC και TGA για την υδρολυμένη πούδρα Ingeo και το ημικρυσταλλικό Purapol παρατίθενται παρακάτω. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα DSC του Ingeo, το T_g δεν εμφανίζεται ως σκαλοπάτι, όπως συνηθίζεται, αλλά παρουσιάζει μια κορυφή. Το φαινόμενο αυτό στη βιβλιογραφία είναι γνωστό ως ενθαλπική χαλάρωση (enthalpic relaxation). Στην ουσία, τα μακρομόρια μένοντας σε χαμηλότερες του T_g θερμοκρασίες, αποκτούν χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, με αποτέλεσμα κατά τη θέρμανσή τους να απορροφούν περισσότερη ενέργεια από την καθιερωμένη, ώστε να επέλθουν σε ισορροπία. Η απορρόφηση αυτή της ενέργειας μεταφράζεται στο γράφημα ως κορυφή.



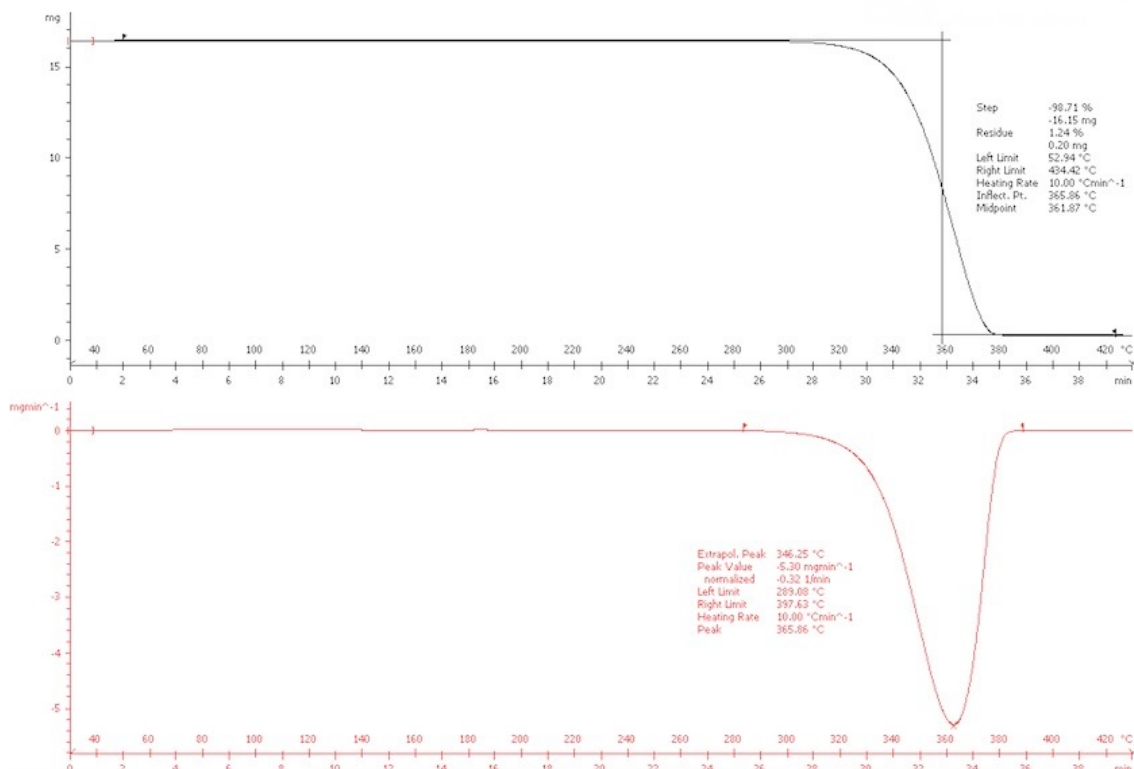
Σχήμα 5.11. Γράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D



Σχήμα 5.12. Γράφημα TGA υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D



Σχήμα 5.13. Γράφημα DSC υδρολυμένης πούδρας Purapol L130



Σχήμα 5.14. Γράφημα TGA υδρολυμένης πούδρας Purapol L130

5.2 Αποτελέσματα πειραμάτων SSP

5.2.1 Ingeo 6302D

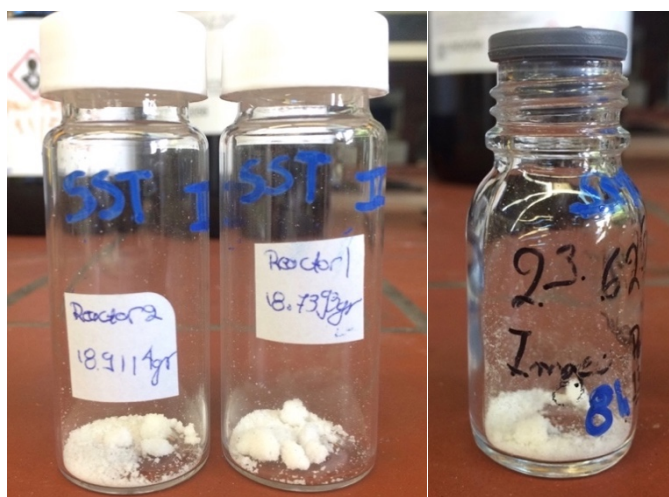
5.2.1.1 Θερμικός προγραμματισμός

Το υδρολυμένο υπό μορφή πούδρας πολυ(γαλακτικό οξύ) Ingeo 6302D υπόκειται σε θερμικό προγραμματισμό, στους 93°C, για 4, 6, 8 και 16 h με στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας μαλακοποιήσεως του πολυμερούς και την αποφυγή του φαινομένου επίτηξης κατά τις δοκιμές SSP. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε έτσι ώστε να βρίσκεται ανάμεσα στο T_g και το T_m του Ingeo, προσεγγίζοντας περισσότερο το σημείο τήξεως, σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου SSP.

Για το θερμικό προγραμματισμό της υδρολυμένης πούδρας Ingeo 6302D στις 4 και 6 h πραγματοποιήθηκαν πειράματα μικρή κλίμακας, στο φούρνο TGA, ενώ για τις 8 και 16 h εφαρμόστηκαν πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας, στο φούρνο SSP. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ελάχιστα mg πολυ(γαλακτικού οξέος), ενώ στη δεύτερη περίπου 500 mg για κάθε αντιδραστήρα. Η εικόνα του πολυμερούς μετά το θερμικό προγραμματισμό ήταν ίδια και για τις 8, αλλά και για τις 16 h. Η πούδρα εμφάνισε το φαινόμενο της επίτηξης, καθώς είχαν δημιουργηθεί μικρά συσσωματώματα πολυμερούς, ιδιαίτερα στα σημεία, όπου ήταν τοποθετημένα τα κόσκινα.

Τα δείγματα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC, ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες και πιο συγκεκριμένα τη θερμοκρασία τήξης, T_m και το ποσοστό

κρυσταλλικότητας, X_c (%), καθώς μέσω του θερμικού προγραμματισμού, υπέστησαν κρυστάλλωση-ανόπτηση.



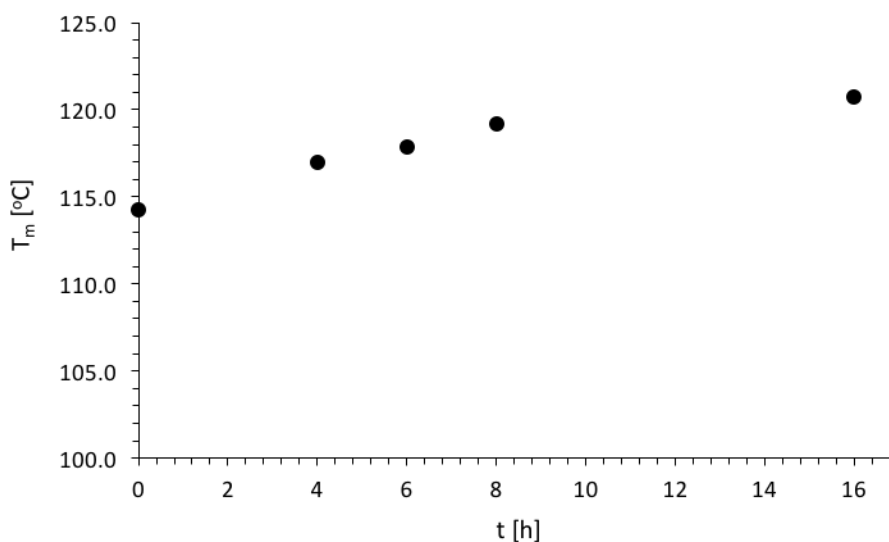
Σχήμα 5.15. Εικόνα πούδρας Ingeo μετά από θερμικό προγραμματισμό για 8 (δεξιά) & 16 h (αριστερά)

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.10, όπου περιέχονται και οι ιδιότητες της πούδρας Ingeo, η οποία αποτελεί σημείο αναφοράς για τις 0 h. Σύμφωνα με αυτά, το σημείο τήξης του Ingeo φτάνει στο μέγιστο, περίπου 120°C , ήδη από τις 8 h περίπου. Έτσι, οι 8 h στους 93°C επιλέγονται ως το αρχικό στάδιο κρυστάλλωσης-ανόπτησης του πολυμερούς για κάθε δοκιμή SSP, η οποία λαμβάνει χώρα στη συνέχεια σε θερμοκρασία 110°C για την επίτευξη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

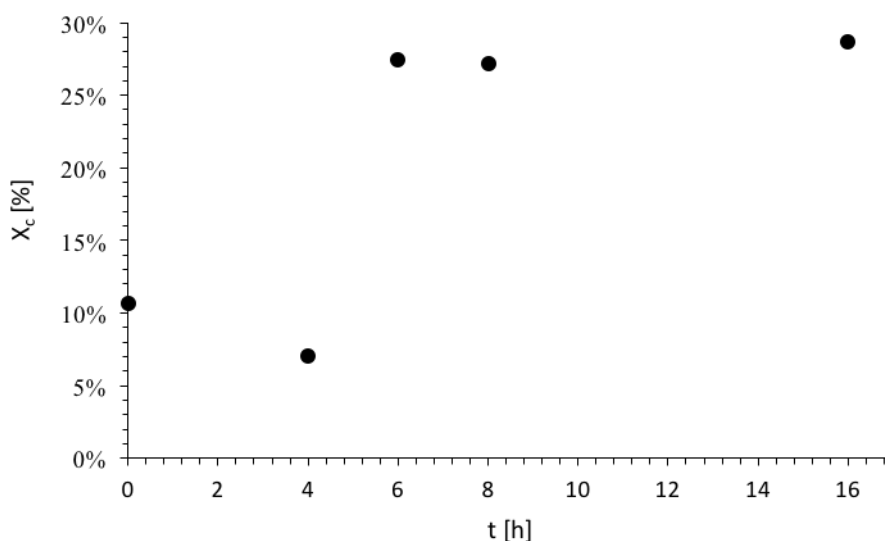
Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα θερμικού προγραμματισμού Ingeo 6302D στους 93°C

	t [h]	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH [J/g]	X_c [%]
Πούδρα	0	57.8	114.3	9.96	11%
	4	53.8	117.0	6.61	7%
	6	53.7	117.9	25.70	27%
	8	52.8	119.2	25.43	27%
Αντ. 1	16	54.4	120.8	26.28	28%
Αντ. 2	16	53.9	120.8	27.34	29%
Μέση τιμή			120.8		29%

Όσο αφορά την κρυσταλλικότητα, το ποσοστό της δείχνει να αυξάνεται σημαντικά από τις 6 h, φτάνοντας το μέγιστο στις 16 h, όπου οι αλυσίδες αναδιατάσσονται και τα μακρομόρια οργανώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Παρατηρείται ωστόσο ότι, στις 4 h, το ποσοστό κρυσταλλικότητας πέφτει στο 7%, ενώ το σημείο τήξης στο ίδιο χρονικό διάστημα έχει την τάση να αυξάνεται. Η μείωση αυτή θεωρείται αποδεκτή, σύμφωνα με το πειραματικό σφάλμα στις μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων, το οποίο ισούται συνήθως με 7%.



Σχήμα 5.16. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Ingeo κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 93°C



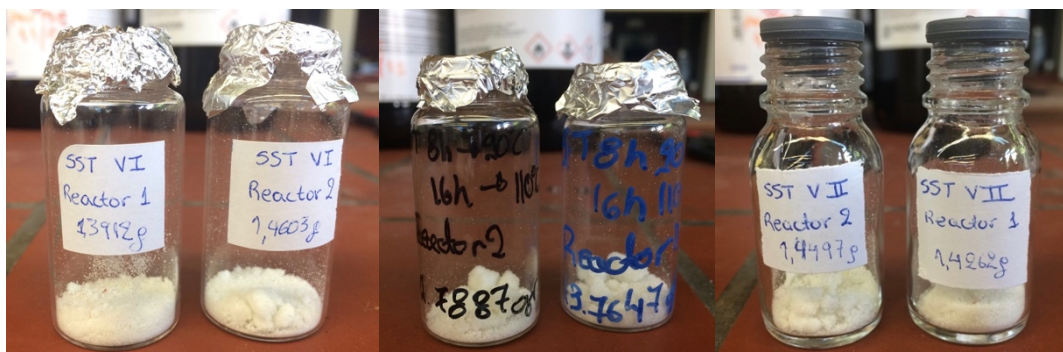
Σχήμα 5.17. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Ingeo κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 93°C

Τα διαγράμματα DSC θερμικού προγραμματισμού για τις 4, 6 και 16 h παρατίθενται στο Παράρτημα. Για τις 8 h τα διαγράμματα εμφανίζονται στο υποκεφάλαιο των δοκιμών SSP, του παραρτήματος, προς αποφυγή επανάληψης.

5.2.1.2 Δοκιμές SSP

Μετά το θερμικό προγραμματισμό έλαβαν χώρα οι δοκιμές SSP για την υδρολυμένη πούδρα Ingeo, στους 110°C για 8, 16 και 24 h, αφού προηγήθηκε το στάδιο της προθέρμανσης στους 93°C για 8 h για κάθε δείγμα. Τα δείγματα SSP χαρακτηρίστηκαν πλήρως ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες, το μέσο μοριακό τους βάρος, αλλά και τη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων τους.

Η μορφολογία της πούδρας μετά τις δοκιμές SSP εμφάνισε την ίδια συμπεριφορά, στις 8, 16 και 24 h. Η πούδρα είχε επιφανειακά συσσωματωθεί (φαινόμενο sintering), δείχνοντας ότι η προθέρμανση του πολυμερούς δεν βοήθησε τελικά στην αύξηση της θερμοκρασίας μαλακοποίησης του πολυμερούς και την αποφυγή της επίτηξης των κόκκων.



Σχήμα 5.18. Εικόνα πούδρας Ingeo μετά από SSP για 8, 16 & 24 h αντίστοιχα, ξεκινώντας από τα αριστερά

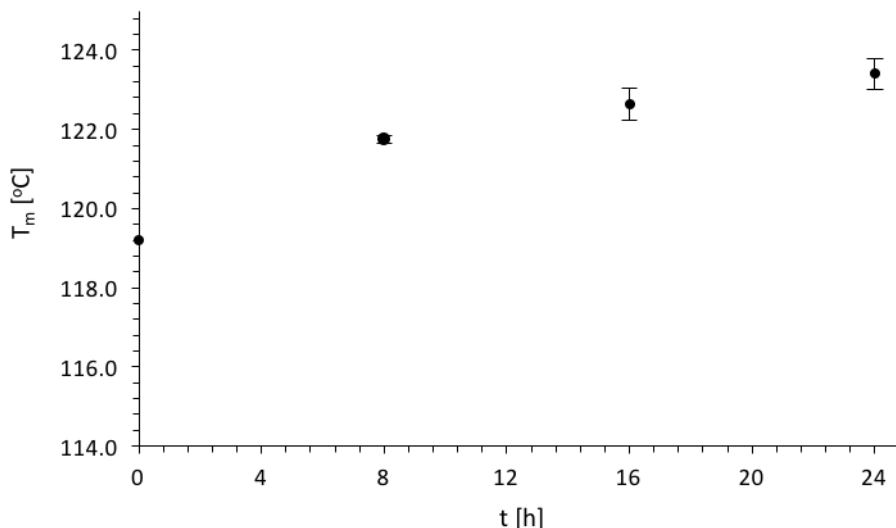
Τα αποτελέσματα για κάθε δοκιμή παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. Σημειώνεται, ότι η ποσότητα της πούδρας σε κάθε αντιδραστήρα ήταν περίπου 1.5 g. Συνεπώς, για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων, λήφθηκε λίγη ποσότητα και από τους δύο αντιδραστήρες, ώστε να συμπληρωθεί η απαιτούμενη ποσότητα για τη μέτρηση, η οποία αντιστοιχεί σε 1.5 g (μέση τιμή). Επίσης, η μέση τιμή που αναφέρεται στον πίνακα αντιστοιχεί και στα αποτελέσματα των θερμικών ιδιοτήτων (T_m και X_c) από τους δύο αντιδραστήρες.

Πίνακας 5.11. Αποτελέσματα δοκιμών SSP Ingeo 6302D

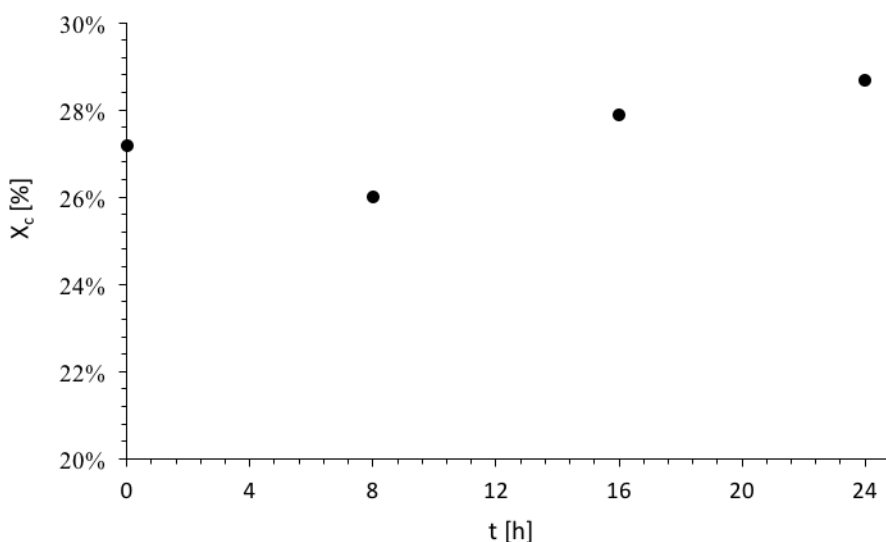
	Δοκιμή	t [h]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH [J/g]	X_c [%]	T_d [°C]	T_d 5% [°C]	M_v [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]
	III	0	52.8	119.2	25.43	27%	354.9	314.6	36100	δ.μ.
Αντ. 1	VI	8	53.4	121.6	23.92	26%	356.3	319.5	37100	
Αντ. 2	VI	8	53.4	121.8	24.78	26%	356.4	319.0	36600	
Μέση τιμή	VI			121.7 ± 0.1		26%			36900 ± 700	80.3
Αντ. 1	V	16	57.0	122.4	26.43	28%	354.6	315.6	36400	
Αντ. 2	V	16	56.7	122.9	25.75	28%	353.9	315.9	36100	
Μέση τιμή	V			122.6 ± 0.4		28%			36200 ± 200	79.4
Αντ. 1	VII	24	57.1	123.1	26.44	28%	356.6	319.3	36500	
Αντ. 2	VII	24	52.7	123.7	27.25	29%	355.9	317.3	36500	
Μέση τιμή	VII			123.4 ± 0.4		29%			36500	81.1

* T_d 5% loss: Η θερμοκρασία αποικοδόμησης για απώλεια μάζας 5%

Η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς φαίνεται να αυξάνεται σταδιακά κατά τον SSP από τις 8 έως τις 24 h, όπου και φτάνει τη θερμοκρασία των 123.4°C. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι πραγματοποιήθηκε κρυστάλλωση, δηλαδή οργάνωση των μακρομορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με εξαίρεση τις 8 h, το ποσοστό κρυσταλλικότητας αυξάνεται στο 29% από το 27%. Στις 8 h το ποσοστό κρυσταλλικότητας μειώνεται στο 26%, γεγονός που δεν συνάδει με τις υπόλοιπες θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς σε αυτήν την θερμοκρασία. Παρόλα αυτά, η συμπεριφορά αυτή υπεισέρχεται μέσα στο πειραματικό σφάλμα του DSC, το οποίο ισούται με 7%.

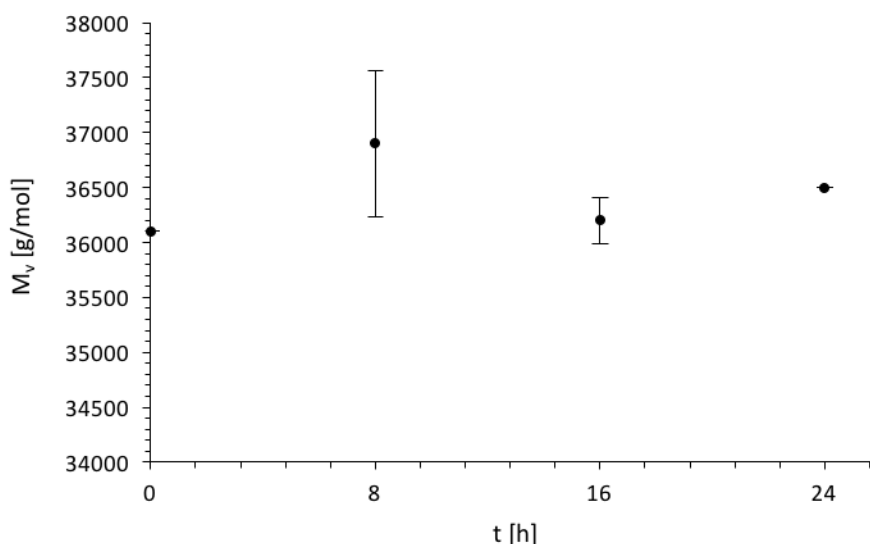


Σχήμα 5.19. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C

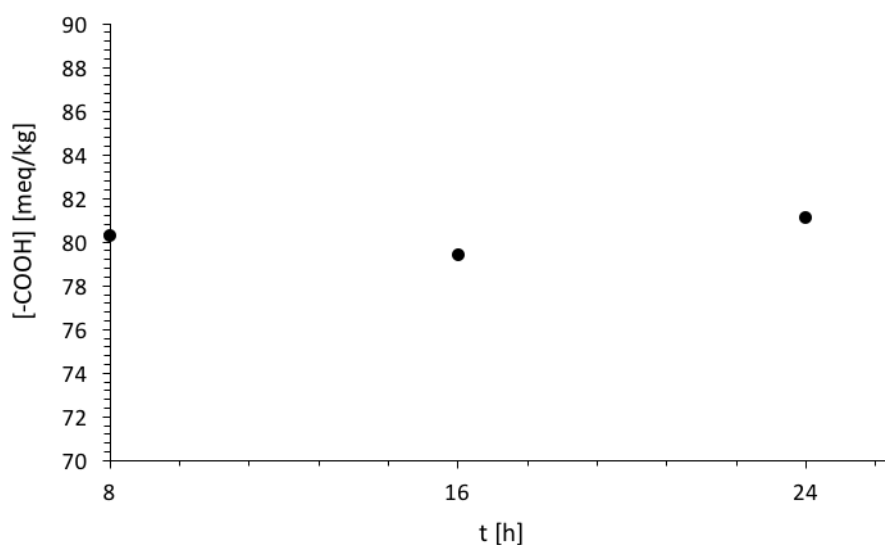


Σχήμα 5.20. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C

Όσο αφορά το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος αυτό παρουσιάζει μία αυξανόμενη τάση, με εντονότερη στις 8 h, όπου το μοριακό βάρος δείχνει να παρουσιάζει μέγιστο. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση στο μοριακό βάρος δεν ξεπερνά τα 1000 g/mol, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν έλαβε χώρα μεταπολυμερισμός σε σημαντικό βαθμό. Όσο αφορά τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο αντιδραστήρων, αυτά θεωρούνται επαναλήψιμα, καθώς όπως φαίνεται και από το σφάλμα στα αποτελέσματα, αυτό είναι ελάχιστο. Η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων για το Ingeo αυξάνεται ελάχιστα, παραμένοντας και αυτή στην ουσία σταθερή.



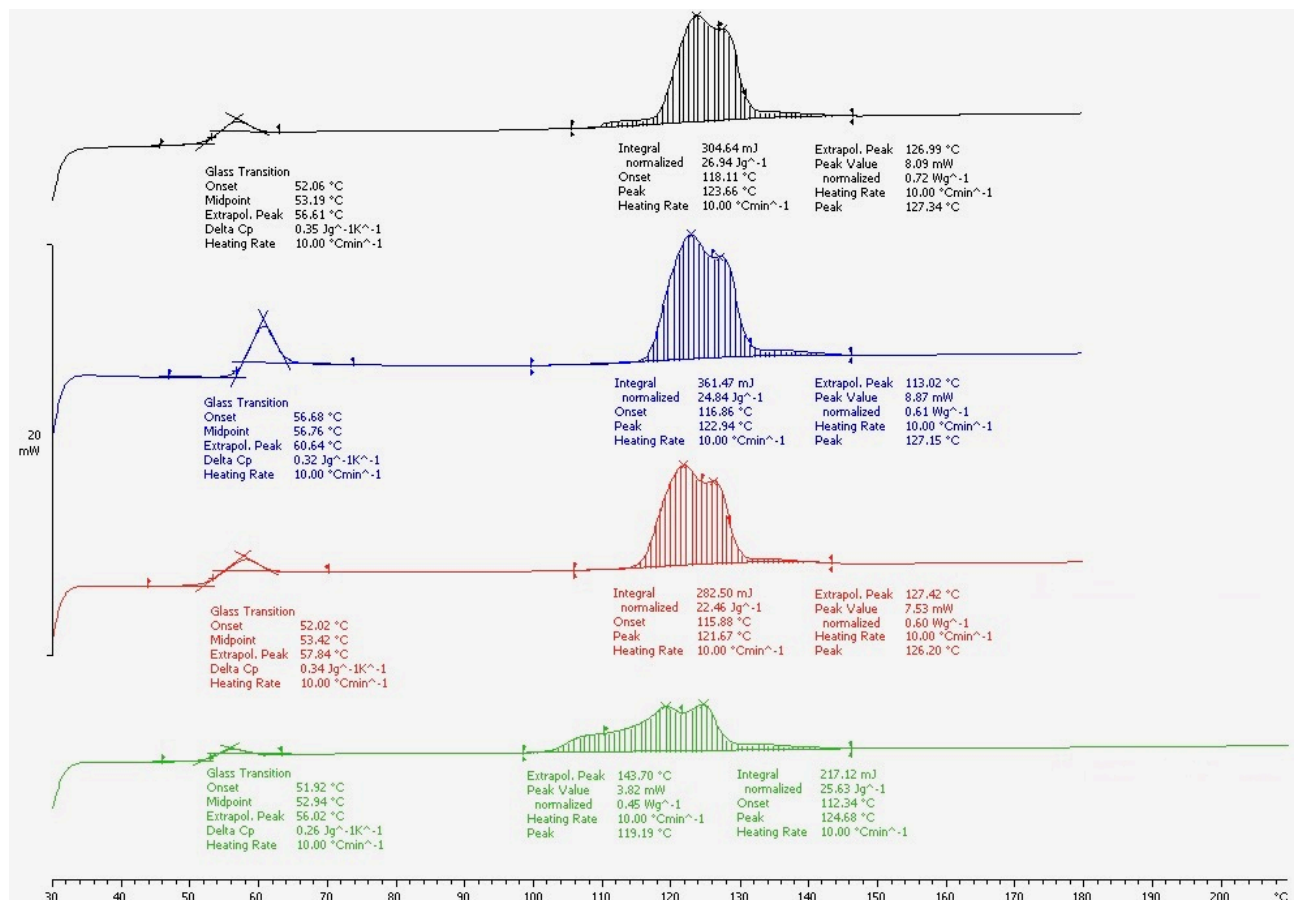
Σχήμα 5.21. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C



Σχήμα 5.22. Μεταβολή συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων πούδρας Ingeo συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 110°C, με προθέρμανση για 8h στους 93°C

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με προηγούμενες μελέτες μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, που έχουν λάβει χώρα στο εργαστήριο, εξάγονται διάφορα συμπεράσματα, αναφορικά με τις δοκιμές SSP της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Οι S. Vougiouka et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά ενός άμορφου PLA σε SSP, υπό μορφή κόκκων, στους 120°C, για 32 h, όπου παρατηρήθηκε αύξηση του μέσου ιξώδους μοριακού βάρους κατά 68% [11]. Εδώ παρατηρήθηκε πολύ μικρότερη αύξηση στο μοριακό βάρος, της τάξεως του 2%, ωστόσο ο SSP έλαβε χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και για λιγότερες ώρες. Συνεπώς, ήταν αναμενόμενο να μην επέλθει η ίδια αύξηση στο μοριακό βάρος του πολυμερούς. Μία ακόμη διαφορά, πέρα από τη θερμοκρασία και το χρόνο του SSP ήταν και η μορφολογία του πολυμερούς, η οποία φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα στην περίπτωση του κόκκου και λιγότερο στην περίπτωση της πούδρας, όπου η κοκκομετρία ήταν μικρότερη.

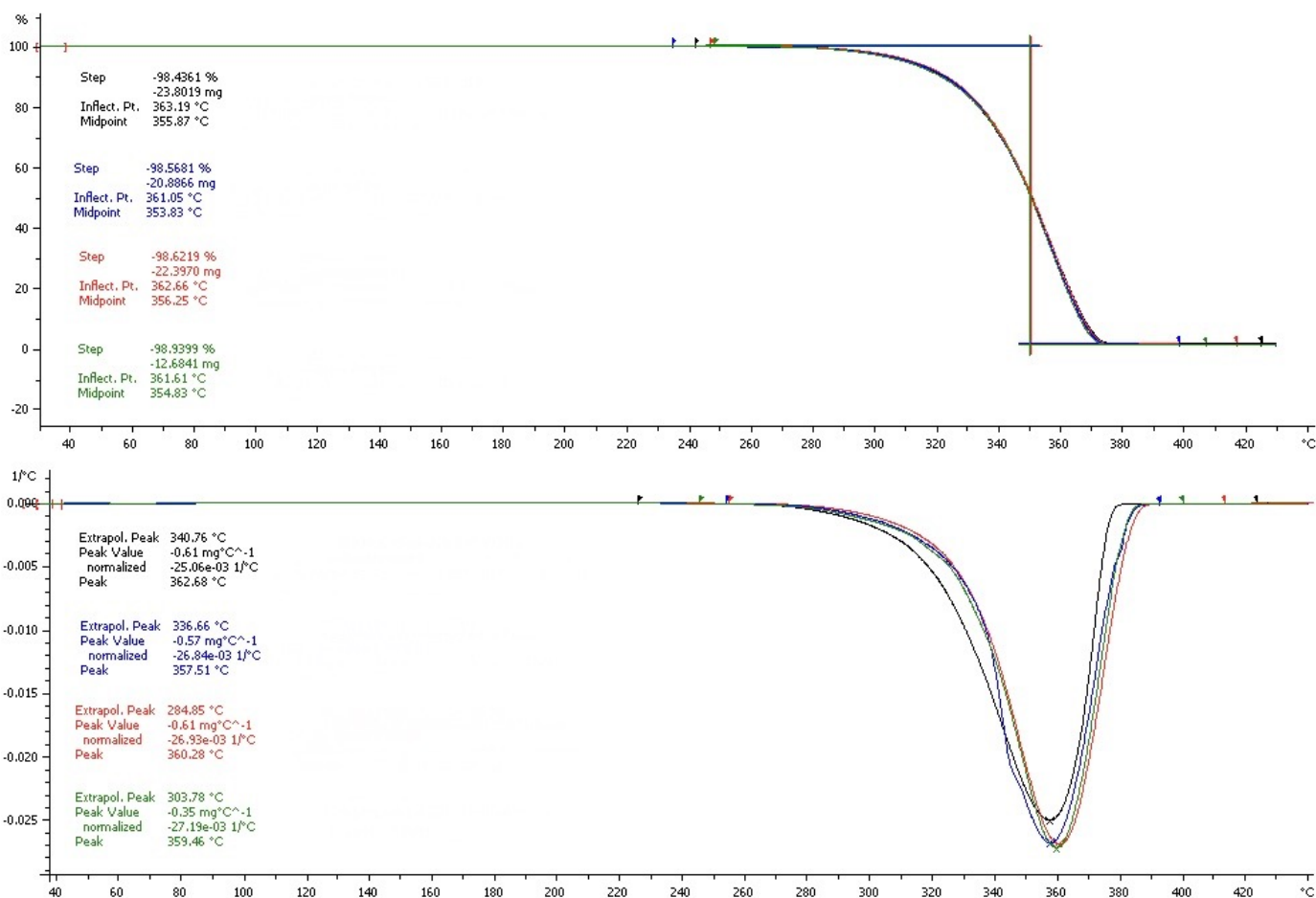
Τα διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και θερμοσταθμικής ανάλυσης των δοκιμών SSP III, VI, V και VII παρουσιάζονται στο Παράρτημα. Παρακάτω, παρουσιάζονται δύο συγκεντρωτικά γραφήματα, που περιέχουν τα διαγράμματα DSC και TGA για κάθε δοκιμή SSP. Σημειώνεται ότι σε κάθε δοκιμή μετρήθηκαν τα δείγματα και από τους δύο αντιδραστήρες, ωστόσο στο γράφημα παρατίθενται η καμπύλη ενός εκ των δύο, χωρίς αυτό να έχει κάποια μεγάλη διαφορά, καθώς τα αποτελέσματα μεταξύ τους είναι επαναλήψιμα, όπως διακρίνεται και στον Πίνακα 5.11.



Σχήμα 5.23. Συγκεντρωτικό γράφημα DSC δοκιμών SSP στους 110°C

*πράσινο χρώμα: 0h, κόκκινο χρώμα: 8h, μπλε χρώμα: 16h, μαύρο χρώμα: 24h

Σύμφωνα με το συγκενρωτικό γράφημα θερμοδομετρίας σάρωσης, είναι προφανές πως με την αύξηση του χρόνου SSP, επέρχεται μια μικρή αύξηση του σημείου τήξεως, αλλά και του ποσοστού κρυσταλλικότητας του πολυ(γαλακτικού οξέος). Η μορφολογία της καμπύλης δεν αλλάζει δραματικά, όσο αφορά το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ενώ η καμπύλη τήξεως εμφανίζει μια μικρή διαφορά, ειδικότερα από τις 0 στις 8 h. Από τρεις κορυφές, το γράφημα αποκτά δύο πιο στενές κορυφές στο σημείο τήξης του, το οποίο υποδεικνύει το σχηματισμό κρυστάλλων στη δομή του πολυμερούς. Όσο αφορά το συγκεντρωτικό γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης, φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η χρονική διάρκεια του SSP, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός απώλειας μάζας. Επίσης, ενώ η θερμοκρασία αποικοδόμησης, T_d , είναι σχεδόν ίδια για κάθε δοκιμή, η T_d 5% διαφέρει.



Σχήμα 5.24. Συγκεντρωτικό γράφημα TGA δοκιμών SSP στους 110°C

*Πράσινο χρώμα: 0h, κόκκινο χρώμα: 8h, μπλε χρώμα: 16h, μαύρο χρώμα: 24h

5.2.2 Purapol L130

5.2.2.1 Δοκιμές SSP

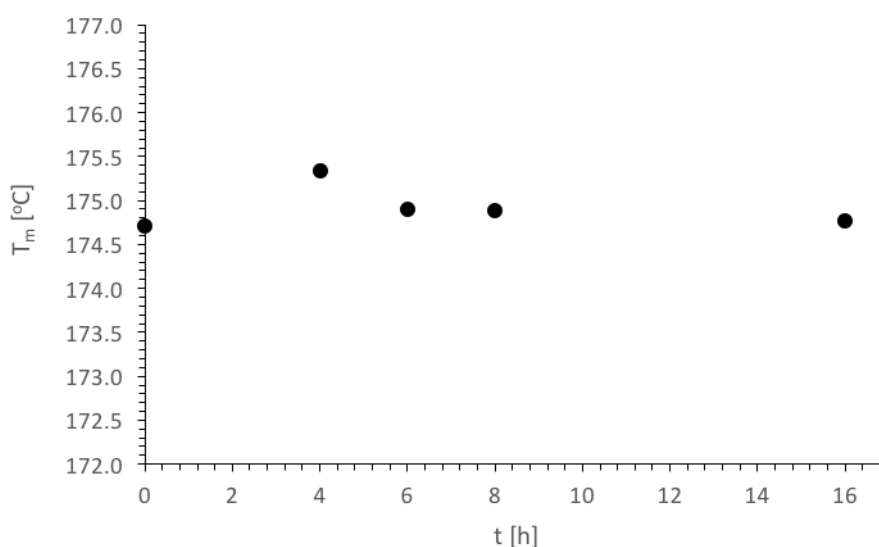
Το πολυ(γαλακτικό οξύ) Purapol L130 υπόκειται σε μηχανισμό κρυστάλλωσης-ανόπτησης, στους 130°C, για 4, 6, 8 και 16 h. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε έτσι ώστε να βρίσκεται ανάμεσα στο T_g και το T_m του Purapol, προσεγγίζοντας περισσότερο το σημείο τήξεως, σύμφωνα με την αρχή της

μεθόδου SSP. Οι δοκιμές των 4 και 6 h πραγματοποιήθηκαν στο φούρνο TGA σε μικρή κλίμακα, ενώ οι δοκιμές των 8 και 16 h έλαβαν χώρα στο φούρνο SSP, σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τα δείγματα που προέκυψαν από τις 4 και 6 h χαρακτηρίστηκαν μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, DSC, ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες και πιο συγκεκριμένα την T_m και το X_c (%). Τα δείγματα των 8 και 16 h χαρακτηρίστηκαν μέσω ιζωδομετρία διαλύματος, ως προς το μέσου ιξώδους μοριακό τους βάρος, αλλά και μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης, ως προς τη θερμοκρασία αποικοδόμησής τους. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.12, όπου περιέχεται και η πούδρα Purapol, η οποία αποτελεί σημείο αναφοράς για τις 0 h.

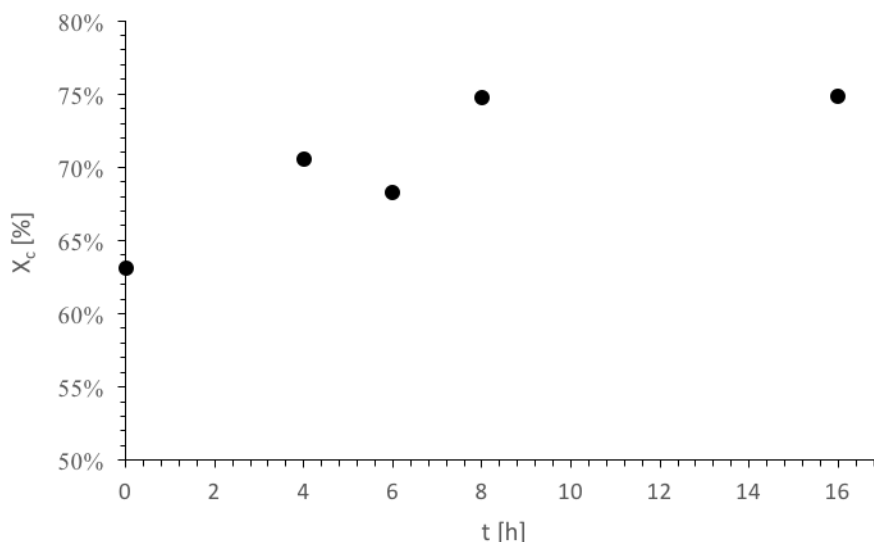
Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα θερμικού προγραμματισμού Purapol L130 στους 130°C

	Δοκιμή	t [h]	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH [J/g]	X_c [%]	M_n [g/mol]
Πούδρα		0	68.6	174.7	59.03	63%	73800 ± 900
		4	64.7	175.3	66.01	71%	-
		6	60.8	174.9	63.88	68%	-
	I	8	65.4	174.9	69.99	75%	74800 ± 100
	II	16	65.3	174.8	70.06	75%	74400 ± 400

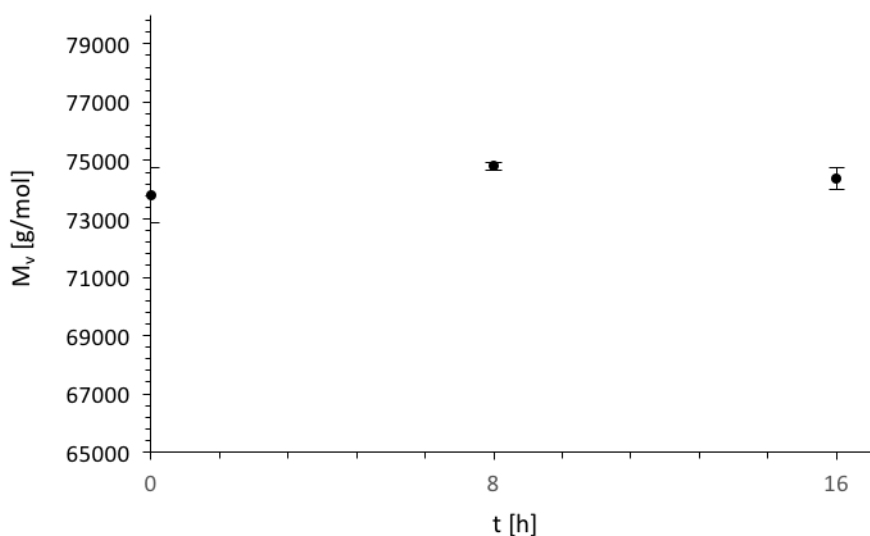
Στην περίπτωση του Purapol, ο θερμικός προγραμματισμός δεν απέδωσε αποτελέσματα, καθώς το σημείο τήξεως του παραμένει σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια των 4, 6, 8 και 16 h. Αφενός, η θερμοκρασία που έλαβε χώρα ήταν χαμηλή ώστε να πραγματοποιηθεί αναδιάταξη των αλυσίδων του πολυμερούς και αφετέρου έχοντας ήδη αυξημένη κρυσταλλικότητα, το πολυμερές δύσκολα μπορεί να υποστεί περαιτέρω κρυστάλλωση-ανόπτηση, μέσω της τεχνικής του θερμικού προγραμματισμού. Παρόλα αυτά παρατηρείται μια μικρή αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας στο δείγμα μέχρι το 75%, στις 8 h, η οποία έμεινε σταθερή μέχρι και τις 16 h.



Σχήμα 5.25. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Purapol κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 130°C



Σχήμα 5.26. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Puralol κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 130°C

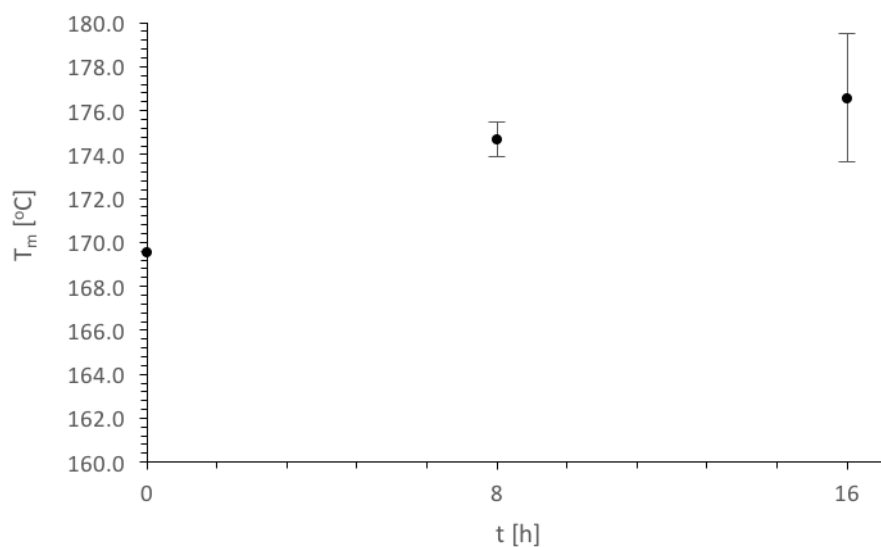


Σχήμα 5.27. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Puralol κατά τον θερμοκρασιακό προγραμματισμό στους 130°C

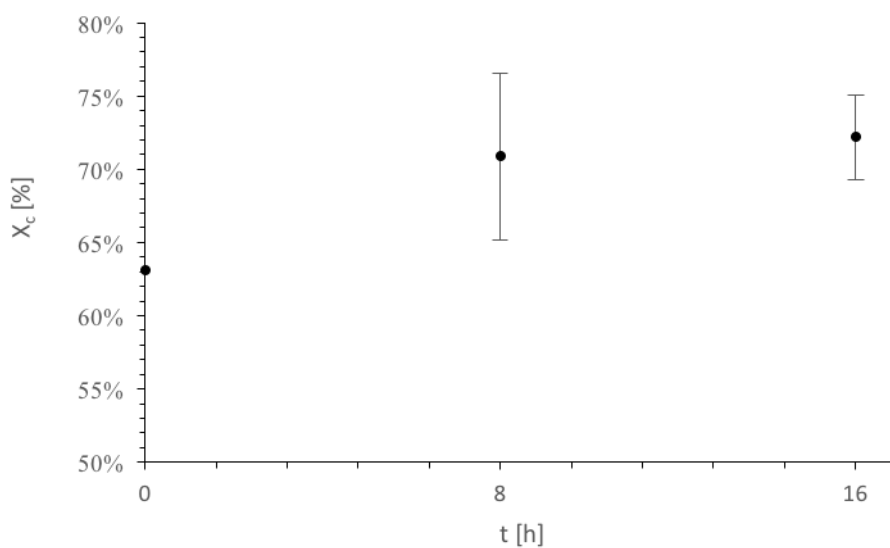
Μετέπειτα δοκιμές SSP έλαβαν χώρα στους 140°C για 8 και 16 h, τα δείγματα των οποίων χαρακτηρίστηκαν μέσω DSC, TGA, ιξωδομετρίας διαλύματος και ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών SSP αυτών παρουσίασαν μικρή αύξηση του σημείου τήξης, αλλά και του ποσοστού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Σε αντίθεση με τις θερμικές ιδιότητες και την κρυσταλλικότητα, το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος, καθώς και η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων του ημικρυσταλλικού PLA έχουν την τάση να μειώνονται κατά τη διαδικασία SSP στους 140°C, όπως έγινε και στην περίπτωση της μελέτης SSP των S. Vouyiouka et al [11].

Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα δοκιμών SSP Purapol L130 στους 140°C

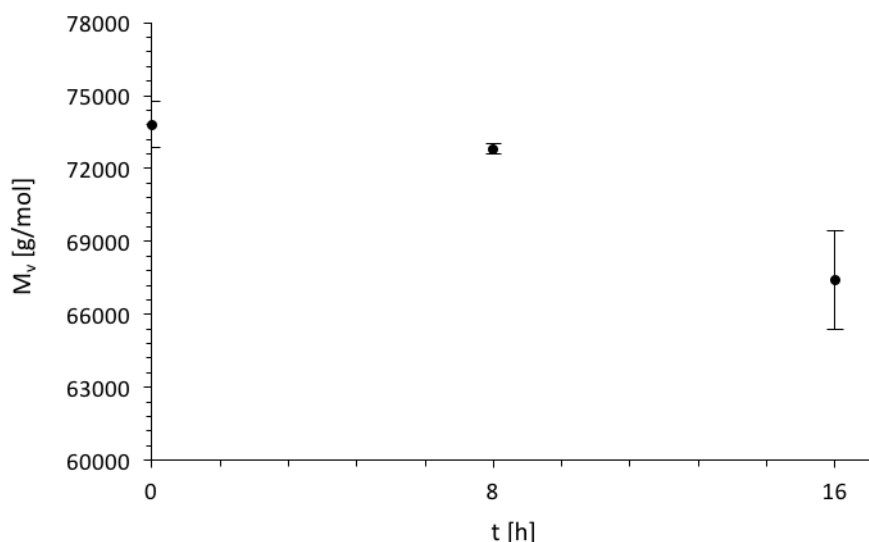
	Δοκιμή	t [h]	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]	X _c [%]	T _d [°C]	T _d 5% [°C]	M _v [g/mol]	[-COOH] [meq/kg]
Πούδρα	-	0	68.6	174.7	59.03	63%	361.9	337.7	73800 ± 900	35.5
Αντ. 1	III	8	-	175.3	60.72	65%	361.5	336.6	73000	35.3
Αντ. 2	III	8	-	174.1	71.93	77%	361.5	337.5	72700	
Μέση τιμή	III	8		174.7 ± 0.8		71% ± 8%			72800 ± 200	
Αντ. 1	IV	16	-	178.6	60.72	65%	361.5	336.6	66000	30.9
Αντ. 2	IV	16	-	176.6	71.93	77%	361.5	337.5	68800	
Μέση τιμή	IV	16		176.6 ± 2.9		72% ± 4%			67400 ± 2000	



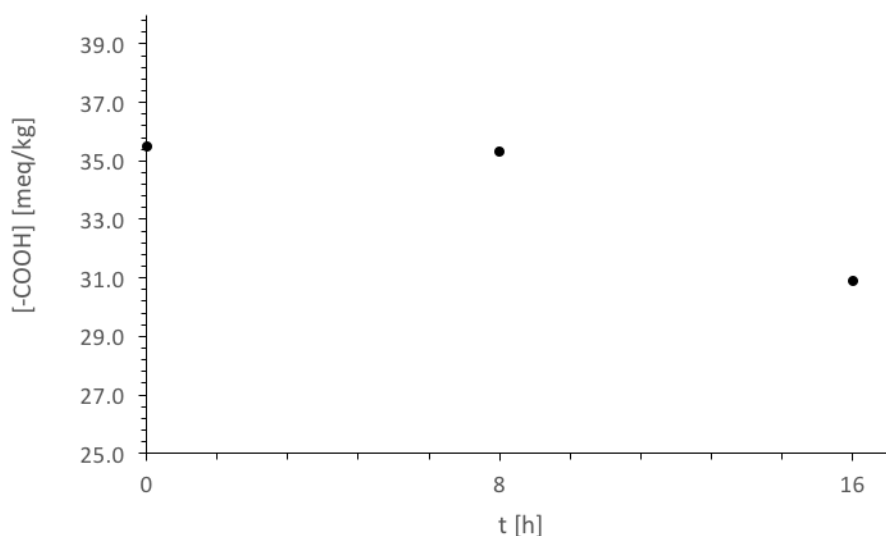
Σχήμα 5.28. Μεταβολή σημείου τήξεως πούδρας Purapol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C



Σχήμα 5.29. Μεταβολή ποσοστού κρυσταλλικότητας πούδρας Purapol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C

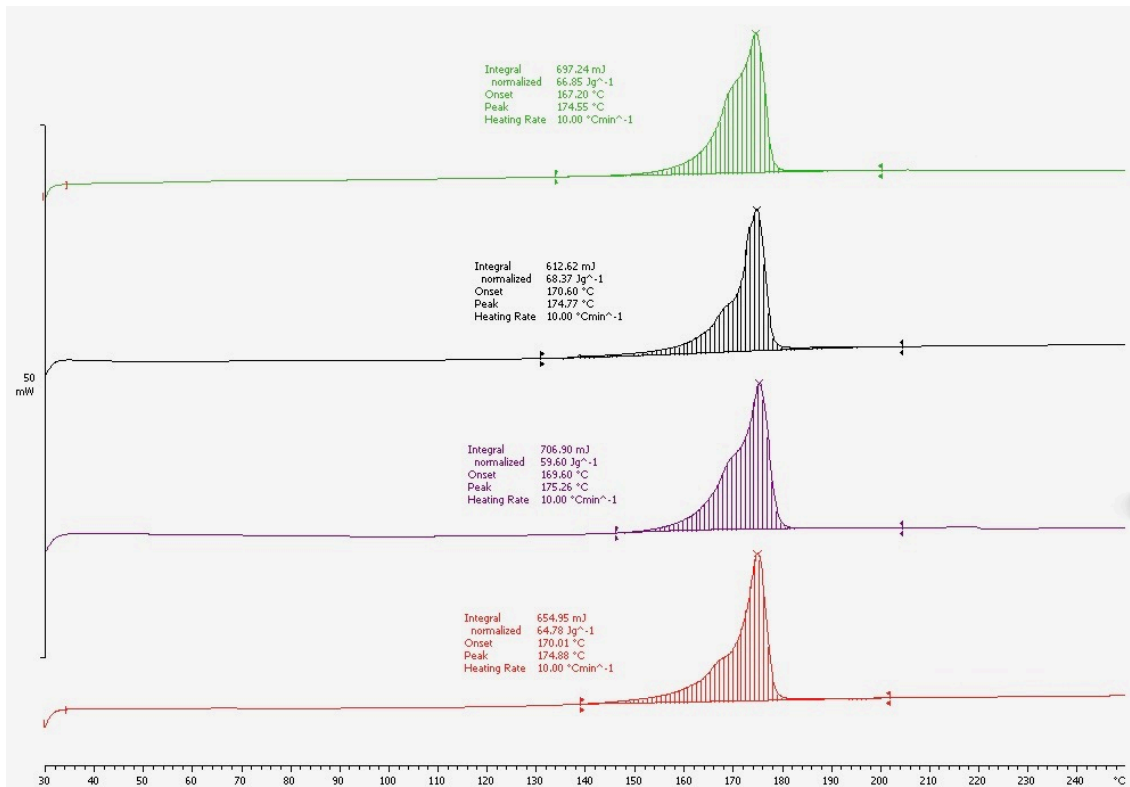


Σχήμα 5.30. Μεταβολή μέσου ιξώδους μοριακού βάρους πούδρας Purarol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C



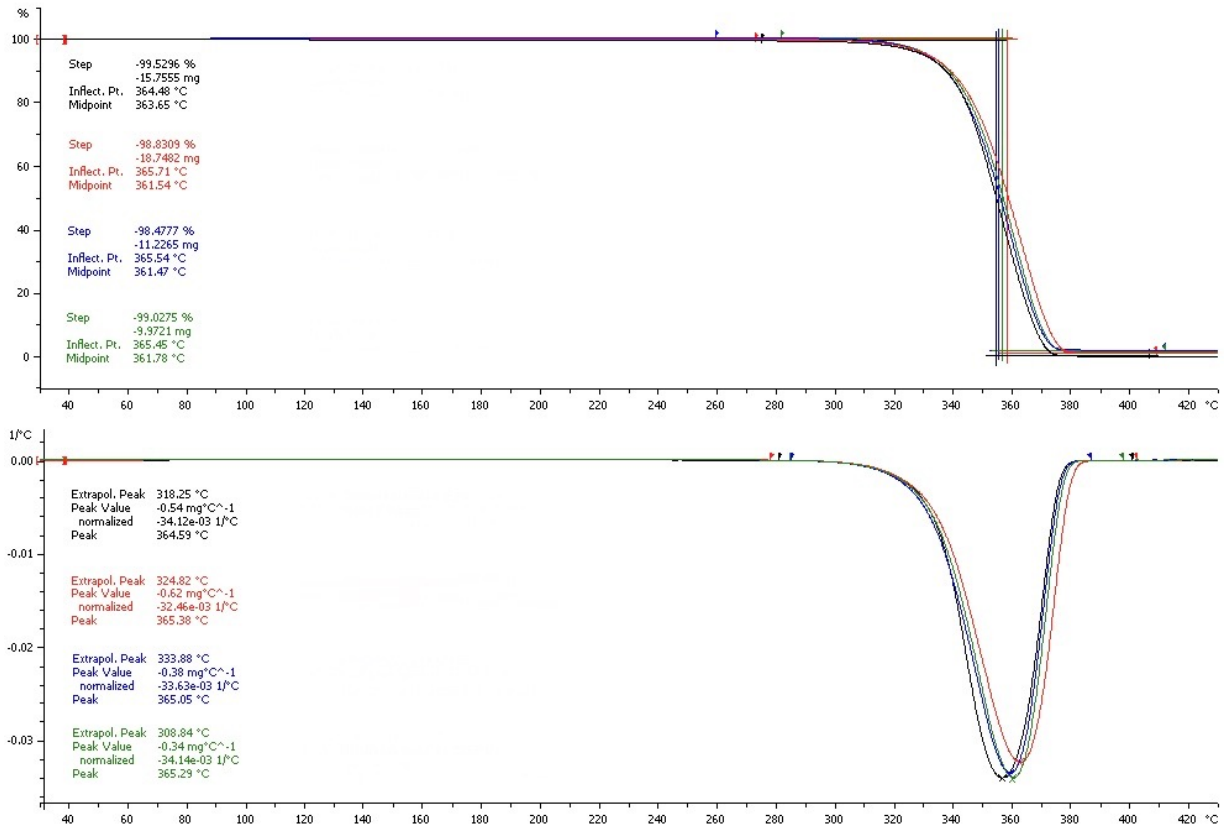
Σχήμα 5.31. Μεταβολή συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων πούδρας Purarol συναρτήσει του χρόνου, μετά από SSP στους 140°C

Τα διαγράμματα DSC και TGA των δοκιμών SSP παρατίθενται στο Παράρτημα. Παρακάτω, παρουσιάζονται δύο συγκεντρωτικά γραφήματα, που περιέχουν τα διαγράμματα DSC και TGA για κάθε δοκιμή στους 130°C και στους 140°C. Σε κάθε δοκιμή μετρήθηκαν τα δείγματα και από τους δύο αντιδραστήρες, ωστόσο στο γράφημα παρατίθενται η καμπύλη ενός εκ των δύο, χωρίς αυτό να έχει κάποια μεγάλη διαφορά, καθώς τα αποτελέσματα μεταξύ τους θεωρούνται επαναλήψιμα. Παρατηρείται ότι τα γραφήματα DSC για το ημικρυσταλλικό PLA δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της ενθαλπικής χαλάρωσης, όπως στην περίπτωση του άμορφου PLA. Επίσης, εμφανίζεται μόνο μια κορυφή τήξης, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη «τελειότερων» κρυστάλλων.



Σχήμα 5.32. Συγκενρωτικό γράφημα DSC δοκιμών SSP στους 130°C και στους 140°C

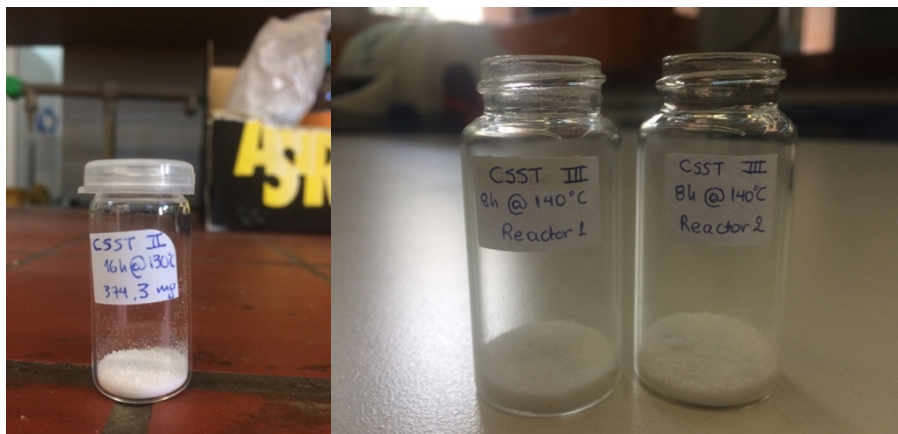
*130°C: κόκκινο χρώμα: 8h, μωβ χρώμα: 16h, 140°C: μαύρο χρώμα: 8h, πράσινο χρώμα: 16h



Σχήμα 5.33. Συγκενρωτικό γράφημα TGA δοκιμών SSP στους 130°C και στους 140°C

*130°C: Πράσινο χρώμα: 8h, μπλε χρώμα: 16h, 140°C: Κόκκινο χρώμα: 8h, μαύρο χρώμα: 16h

Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίθετα από το Ingeo, το Corbion δεν εμφάνισε σε καμία δοκιμή το φαινόμενο της επίτηξης. Η πούδρα έμεινε άθικτη κατά τη διάρκεια της θερμικής της επεξεργασίας, όπως ακριβώς φαίνεται και Σχήμα 5.34, τόσο στους 130°C, όσο και στους 140°C.



Σχήμα 5.34. Εικόνα πούδρας Purarol μετά από SSP για 16 h στους 130°C (αριστερά) & 8 h στους 140°C (δεξιά)

5.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

Χρησιμοποιώντας τους αρχικούς κόκκους του άμορφου πολυ(γαλακτικού οξέος), αλλά και την υδρολυμένη πούδρα του άμορφου και του ημικρυσταλλικού PLA ως πρώτες ύλες, έγινε προσπάθεια δημιουργίας κενών νανοσωματιδίων PLA. Στόχος της διεργασίας αυτής ήταν μετά τη δημιουργία των νανοσωματιδίων, να ελεγχθεί η δυνατότητα βελτίωσης των θερμικών τους ιδιοτήτων ή του μέσου μοριακού τους βάρους, στην περίπτωση των υδρολυμένων δειγμάτων, μέσω του SSP. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία τους είναι η τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη και οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν αναφέρονται στην παράγραφο 4.4 του πειραματικού μέρους. Παρακάτω, παρατίθενται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών των σωματιδίων που δημιουργήθηκαν στις διάφορες δοκιμές.

5.3.1 Μέγεθος & ζ-δυναμικό νανοσωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων, ο δείκτης πολυδιασποράς PDI και το ζ-δυναμικό των σωματιδίων προσδιορίστηκαν στη συσκευή Zetasizer Nano ZS της Malvern με τα δείγματα σε μορφή διασποράς τόσο πριν όσο και μετά τη διαδικασία λυοφιλοποίησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτέλεσαν τους κύριους παράγοντες αξιολόγησης των σωματιδίων.

Στις περισσότερες δοκιμές, το φύλλο αναφοράς των αποτελεσμάτων από τη μέθοδο DLS επέδειξε κακή ποιότητα των αποτελεσμάτων. Συνεπώς, είναι αναξιόπιστα και δεν καταγράφονται στην παρούσα διπλωματική. Ο Πίνακας 5.14 περιέχει τις προκύπτουσες τιμές μεγεθών, που αξιολογήθηκαν ως αξιόπιστες, για δύο από τα τελικά ολοκληρωμένα πειράματα, πριν τη διαδικασία λυοφιλοποίησης, αλλά και μετά. Οι δοκιμές αυτές είναι η 6 και 7 από τον Πίνακα 4.6 (παράγραφος

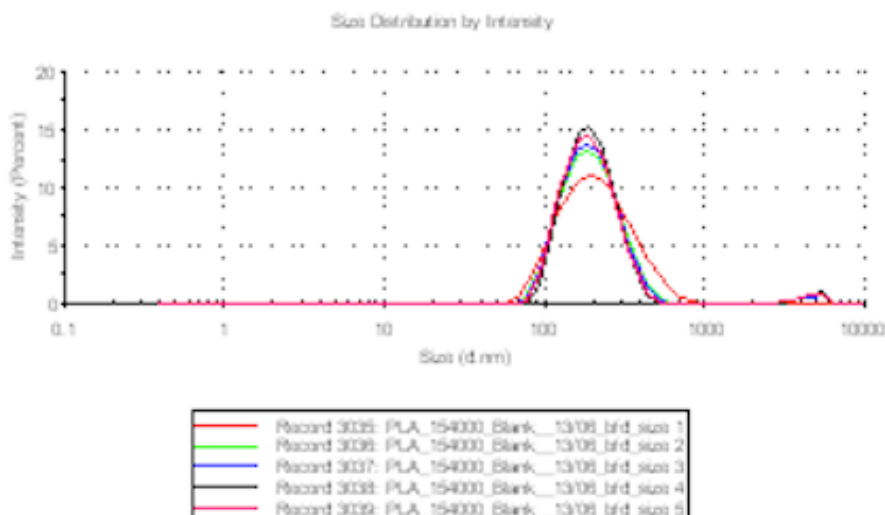
4.4), όπου η 6 είναι κόκκοι Ingeo, ενώ η 7 υδρολυμένη πούδρα Ingeo. Σημειώνεται ότι ως μέγεθος σωματιδίων λαμβάνεται το z-average size και ως βάση τα γραφήματα έντασης-μεγέθους σωματιδίων.

Πίνακας 5.14. Αποτελέσματα DLS για δοκιμές 6 & 7

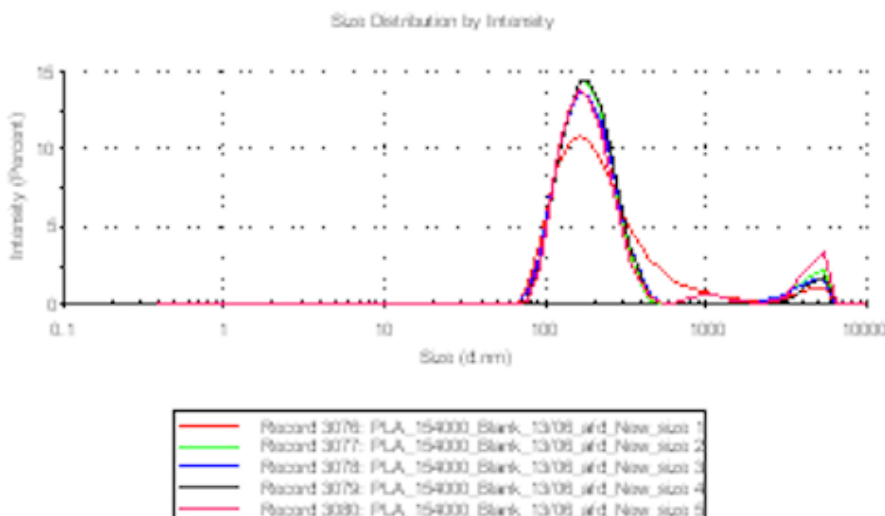
		z-average (nm)	PDI	Z-δυναμικό [mV]	Z-deviation [mV]
6	Bfd	188.9	0.195	-10.2	5.74
	Afd	195.5	0.265	-14.0	4.96
7	Bfd	171.0	0.226	-7.14	7.26
	Afd	192.6	0.236	-9.69	6.04

*Bfd: Προ λυοφιλοποίησης, Afd: Μετά λυοφιλοποίησης

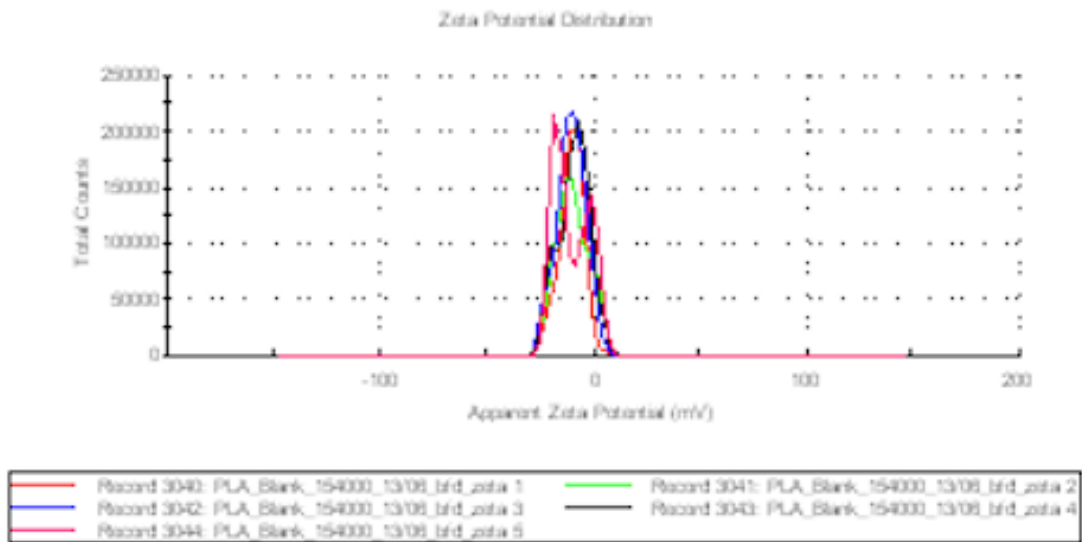
Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα έντασης-μεγέθους σωματιδίων, αλλά και διασποράς του ζ-δυναμικού για τα τελικά πειράματα πριν και μετά τη λυοφιλοποίηση.



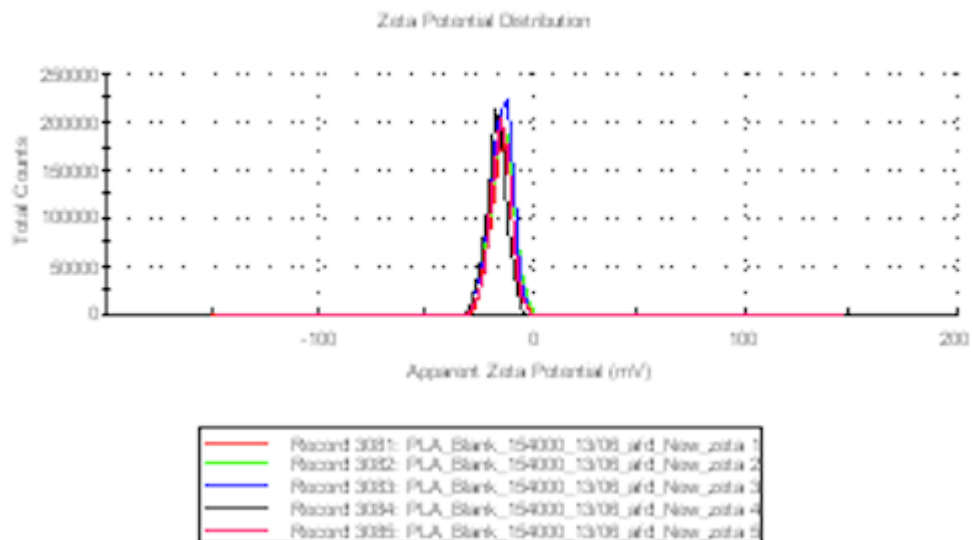
Σχήμα 5.35. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 6 πριν τη λυοφιλοποίηση



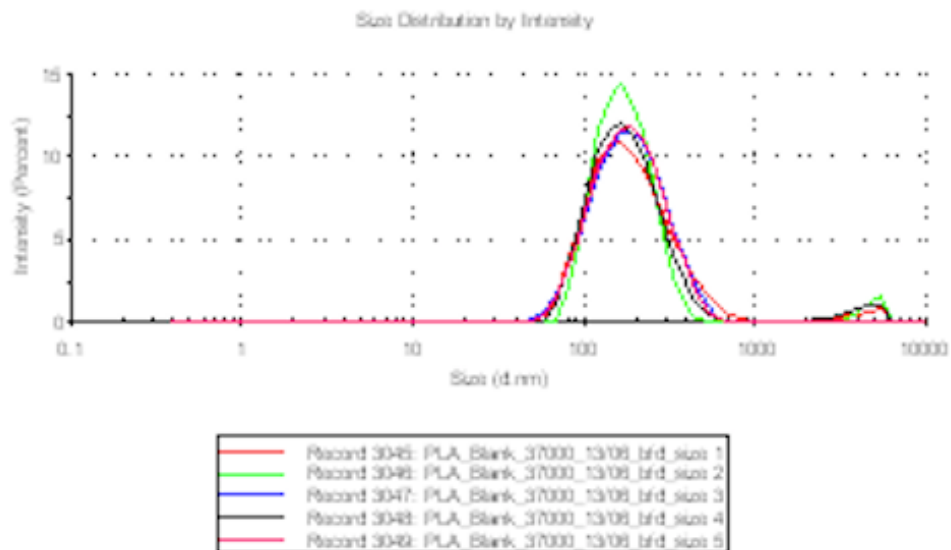
Σχήμα 5.36. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 6 μετά τη λυοφιλοποίηση



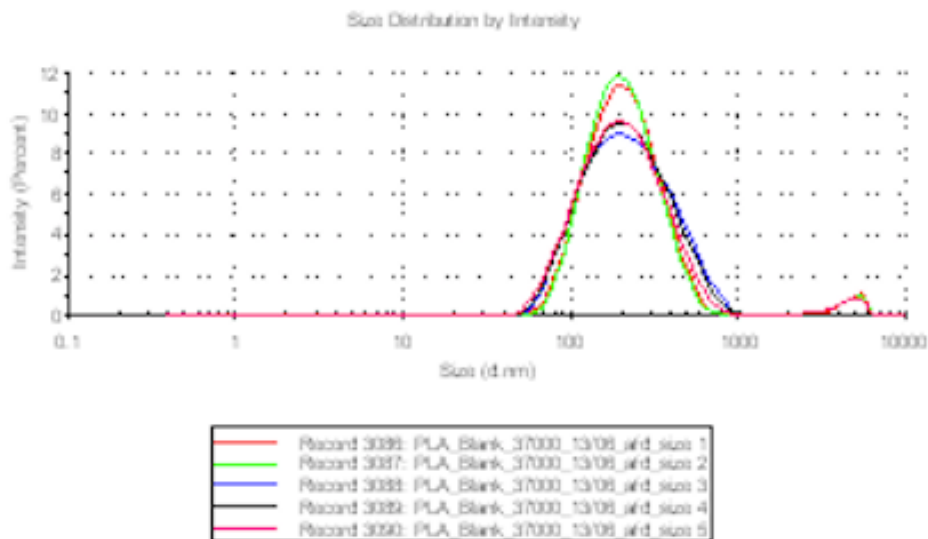
Σχήμα 5.37. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 6 πριν τη λυοφυλοποίηση



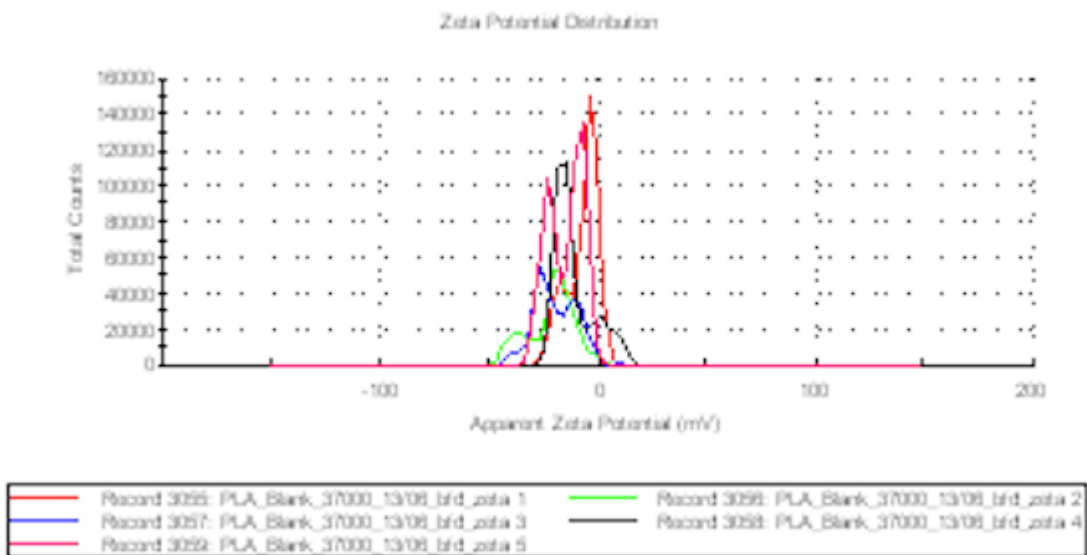
Σχήμα 5.38. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 6 μετά τη λυοφυλοποίηση



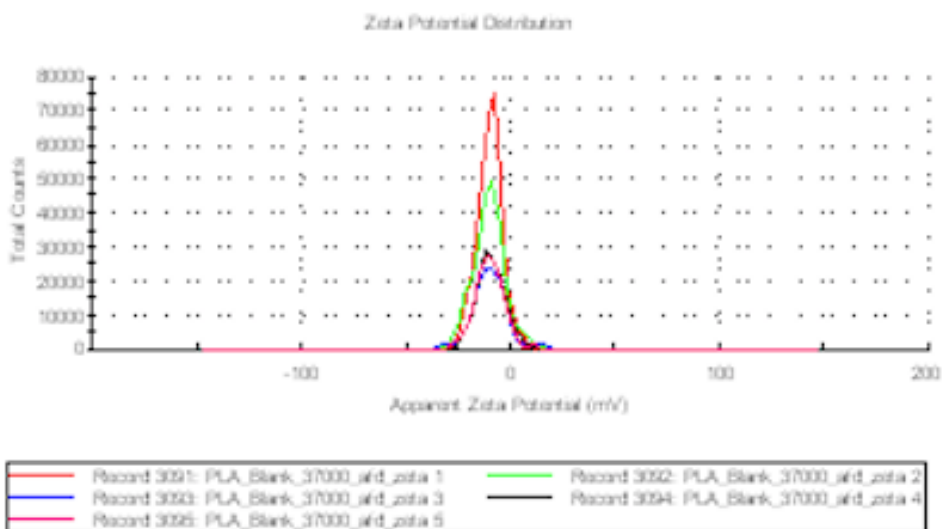
Σχήμα 5.39. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 7 πριν τη λυοφυλοποίηση



Σχήμα 5.40. Γράφημα % έντασης-μεγέθους σωματιδίων δοκιμής 7 μετά τη λυοφυλοποίηση



Σχήμα 5.41. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 7 πριν τη λυοφυλοποίηση



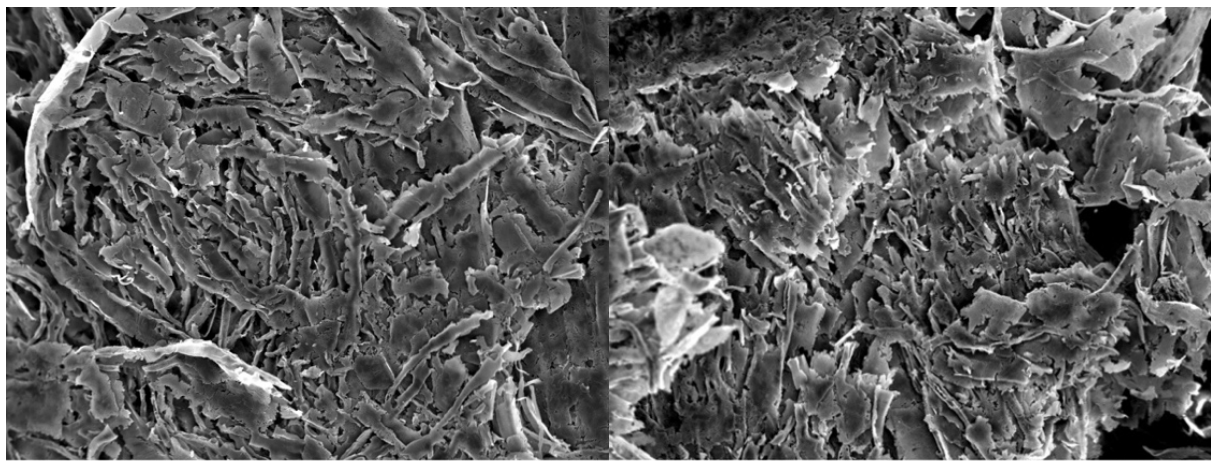
Σχήμα 5.42. Γράφημα διασποράς ζ-δυναμικού δοκιμής 7 μετά τη λυοφυλοποίηση



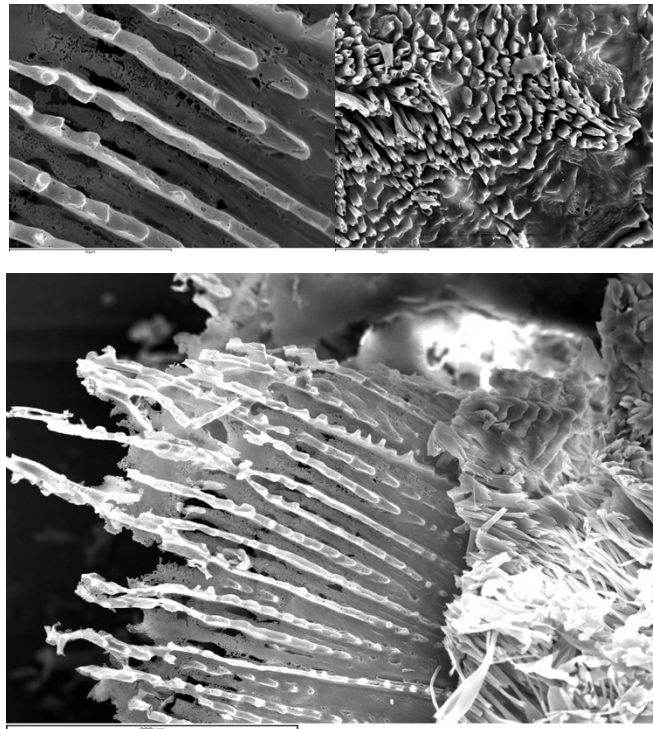
Σχήμα 5.43. Σωματίδια Ingeo από κόκκους και από πούδρα, πριν (αριστερά) & μετά τη διαδικασία λυποφιλοποίησης

5.3.2 Ανάλυση SEM

Για την περαιτέρω διερεύνηση των αποτελεσμάτων, τα σωματίδια στάλθηκαν για ανάλυση SEM, όπου και αποδείχτηκε ότι δεν είχαν σχηματιστεί νανοσωματίδια πολυμερούς, αλλά κάποια ινίδια, ενώ το πολυμερές είχε καταβυθιστεί. Παρακάτω φαίνονται οι απεικονίσεις SEM για δύο από τα δείγματα σωματιδίων, που δημιουργήθηκαν, από κόκκους Ingeo, αλλά και από υδρολυμένη πούδρα Ingeo. Είναι ξεκάθαρο, ότι ενώ τα αποτελέσματα DLS δείχνουν σχηματιζόμενα σωματίδια κάτω των 200 nm, στην κλίμακα των μm, δεν εμφανίζεται κανένα νανοσωματίδιο, και δει σε σχήμα σφαίρας.



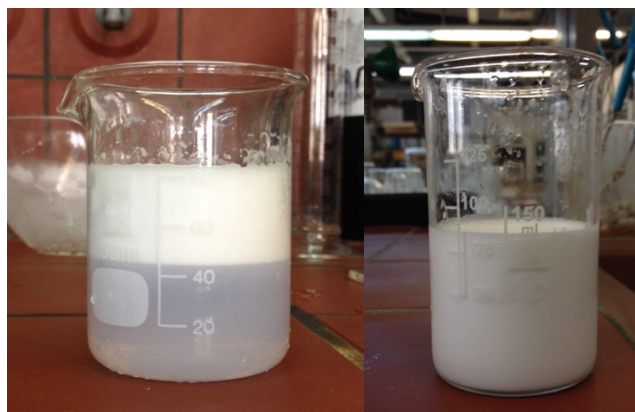
Σχήμα 5.44. Απεικονίσεις SEM σωματιδίων από υδρολυμένη πούδρα Ingeo, σε 600μm στα αριστερά και 700 μm στα δεξιά



Σχήμα 5.45. Απεικονίσεις SEM σωματιδίων από κόκκους Ingeo, σε 80 μm, 100 μm και 300 μm, αντίστοιχα, ξεκινώντας από πάνω αριστερά)

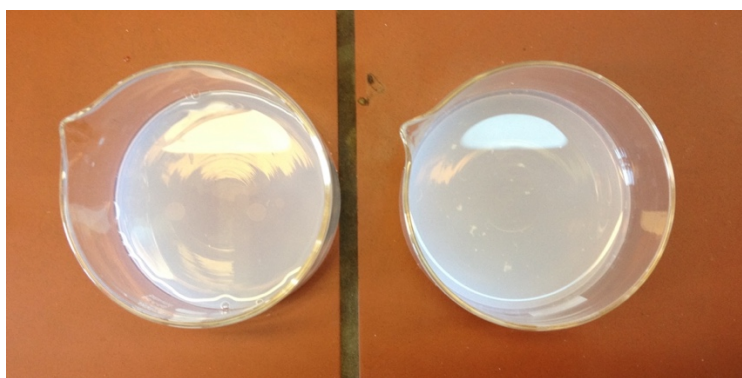
5.3.3 Απόδοσης διεργασίας

Στις περισσότερες δοκιμές δημιουργίας νανოსωματιδίων χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων, ώστε να πραγματοποιηθεί το γαλάκτωμα μεταξύ του διαλύματος πολυμερούς και του PVA. Η απόδοση ωστόσο της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν επιθυμητή και η ισχύς της ήταν σχεδόν σε κάθε δοκιμή κάτω του 15%. Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορα από τα γαλακτώματα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 5.46. Σχηματισμός αφρού στο γαλάκτωμα PLA, PVA

Όπως είναι εμφανές, εξαιτίας της φύσης του PVA, το οποίο είναι επιφανειοδραστικό, με τη χρήση υπερήχων, αλλά πολύ πιο έντονα με τη χρήση του ομογενοποιητή, δημιουργούταν αρκετός αφρός στην επιφάνεια του γαλακτώματος. Πολλές φορές ήταν εμφανές και το καταβυθισμένο πολυμερές μετά από την εξάτμιση του διαλύτη, προτού καν υποστεί τη διαδικασία λυοφιλοποίησης.



Σχήμα 5.47. Καταβυθισμένο πολυμερές στην προσπάθεια δημιουργίας νανοσωματιδίων PLA

Συνοψίζοντας, είναι αρκετές οι πιθανές αιτίες για τις οποίες δε δημιουργήθηκαν τα κενά νανοσωματίδια PLA. Αρχικά, η φύση του Ingeo, το οποίο χρησιμοποιήθηκε τις περισσότερες φορές ως πρώτη ύλη για τις δοκιμές, είναι μία από αυτές. Μέχρι τώρα, οι δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων λάμβαναν χώρα με χρήση ημικρυσταλλικών πολυμερών και το Ingeo ως άμορφο δε βοηθά στη δημιουργία NPs. Μία ακόμη πιθανή αιτία είναι η προσφερόμενη ενέργεια στο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και διαλύματος γαλακτωματοποιητή. Όταν η προσφερόμενη ενέργεια είναι πολύ περισσότερη από την απαραίτητη τότε ως αποτέλεσμα έχει την κατάρρευση της δομής, ενώ όταν είναι λιγότερη δε δημιουργείται γαλάκτωμα.

Η αδυναμία δημιουργίας σωματιδίων είναι φανερή και από την ποσότητα των παραγόμενων σωματιδίων, η οποία ήταν κατά πολύ μικρότερη της αρχικής. Παρακάτω παρουσιάζεται πίνακας όπου περιέχονται οι ποσότητες των παραγόμενων σωματιδίων για τα πειράματα 1 έως 3. Η ποσότητα αυτή ωστόσο αυξήθηκε στις δοκιμές 5 έως 7, όπου επιλέχθηκε να μην γίνεται έκπλυση του γαλακτωματοποιητή PVA και να αποφεύγεται έτσι η διαδικασία της φυγοκέντρωσης. Παρόλα αυτά, οι ποσότητες αυτές δεν αποτελούσαν σωματίδια, αλλά καταβυθισμένο PLA και PVA, εξαιτίας της αποτυχίας του σταδίου γαλακτωματοποίησης.

Πίνακας 5.15. Μάζα σχηματιζόμενων σωματιδίων

	Φυγοκέντρωση & Έκπλυση	W_v [g]	W_t W_p [g]	
			W_t	W_p
1	√	18.6715	18.6855	0.0140
2	√	18.6033	18.6188	0.0155
3	√	18.6733	18.6885	0.0152
5	√	18.7338	18.7444	0.0106
6	x	18.6405	19.3383	0.6978
7	x	18.8106	19.4052	0.5946

* W_v : μάζα vial, W_t : μάζα vial + σωματίδια, W_p : μάζα σωματιδίων μετά τη λυοφιλοποίηση

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως κύριο στόχο τη μελέτη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε βιοδιασπώμενους πολυεστέρες. Ο πολυεστέρας που επιλέχθηκε ήταν το πολυ(γαλακτικό οξύ), το οποίο αποτελεί έναν από τους δημοφιλέστερους πολυεστέρες, λόγω της βιοαποικοδομησιμότητάς του, αλλά και του ευρέος φάσματος των εφαρμογών του. Παράλληλα, εξετάστηκε η μεταβολή των ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) κατά την επεξεργασία του. Πέραν του κύριου στόχου, ερευνήθηκε επίσης και η δημιουργία κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος), με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους μέσα από τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

Για την επίτευξη του κύριου στόχου της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο ποιότητες πολυ(γαλακτικού οξέος), το άμορφο PLA Ingeo 6302D της εταιρίας Nature Works και το ημικρυσταλλικό PLA Purapol L130 της εταιρίας Corbion. Τα υλικά υπέστησαν μία σειρά από επεξεργασίες, κοινές και για τις δύο ποιότητες, ώστε να ληφθούν τελικά υπό μορφή χαμηλής κοκκομετρίας (πούδρα) και χαμηλού μέσου μοριακού βάρους. Οι δύο αυτοί παράγοντες ήταν καθοριστικοί για τη μετέπειτα μελέτη μεταπολυμερισμού, καθώς τόσο η κοκκομετρία, όσο και το μοριακό βάρος αποτελούν βασικές παραμέτρους του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Έχει παρατηρηθεί ότι το μέσο μοριακό βάρος επιδρά στο ρυθμό της διεργασίας μεταπολυμερισμού, όπως και το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του πολυμερούς. Ο ρυθμός του post-SSP έχει την τάση να αυξάνεται με τη μείωση της κοκκομετρίας των σωματιδίων του προπολυμερούς. Από την άλλη, σε προπολυμερή χαμηλότερου μέσου αριθμού μοριακού βάρους, είναι ευκολότερο για τις μικρές πολυμερικές αλυσίδες να κρυσταλλωθούν και έτσι ένας μεγάλος αριθμός δραστικών ομάδων παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα και γίνεται ανενεργός, με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού της διεργασίας.

Το Ingeo ως άμορφο πολυμερές, υπέστη θερμικό προγραμματισμό στους 93°C για 4, 6, 8 και 16 h, προτού υποβληθεί σε πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP). Ο θερμικός προγραμματισμός δεν είναι κάτι άλλο παρά ένας μηχανισμός κρυστάλλωσης-ανόπτησης του πολυμερούς. Με τη διαδικασία αυτή, το πολυμερές θερμαίνεται σε διάφορα στάδια, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία μαλακοποίησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) να αυξάνεται και η υγρασία και τα πιθανά σχηματιζόμενα μονομερή να εξαλείφονται. Επίσης, με την κρυστάλλωση-ανόπτηση είναι πιθανότερη η αποφυγή του φαινομένου επίτηξης του πολυμερούς κατά τον SSP. Μέσω του θερμικού προγραμματισμού για το άμορφο Ingeo, βρέθηκε ότι το καταλληλότερο βήμα προκρυστάλλωσης ήταν η θέρμανση του PLA στους 93°C για 8 h, ενώ οι συνθήκες SSP που ακολούθησαν ήταν θέρμανση στους 110°C για 0, 8, 16 και 24 h. Παρόλα αυτά στην περίπτωση του άμορφου PLA (Ingeo), το φαινόμενο της επίτηξης εμφανίστηκε

κατά τη διάρκεια των SSP δοκιμών, γεγονός που υποδεικνύει ότι το Ingeo δεν έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί υπό στερεά κατάσταση.

Επιπλέον, τα γραφήματα DSC της πούδρας Ingeo μετά τον SSP υπέδειξαν μεν αύξηση του σημείου τήξεως του πολυμερούς, από 119.2°C σε 123.4°C, αλλά η μεταβολή αυτή δε θεωρήθηκε ικανοποιητική. Όμοια συμπεριφορά είχε και το ποσοστό κρυσταλλικότητας, το οποίο υπολογίστηκε περίπου ίσο με 29%, από 27% που ήταν το αρχικό ποσοστό κρυσταλλικότητας της πούδρας Ingeo μετά το βήμα προκρυστάλλωσης. Αναφορικά με το μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) αυτό δεν αυξήθηκε πάνω από 1000 g/mol, στοιχείο που επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι το Ingeo δεν μεταπολυμερίζεται κάτω από αυτές τις συνθήκες. Συγκεκριμένα, το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος του άμορφου PLA αυξήθηκε από 36100 g/mol (μετά το βήμα προκρυστάλλωσης) σε 36500 g/mol (μετά τον SSP). Ο λόγος είναι η διάταξη των αλυσίδων του πολυεστέρα, η οποία είναι εξαρχής άναρχη, με ποσοστό κρυσταλλικότητας κάτω από 10%. Πιθανότατα, με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας να επέλθει μεταπολυμερισμός του άμορφου PLA, αλλά τότε αυτό δεν θα παραμείνει σε στερεά κατάσταση, το οποίο είναι και ο βασικός στόχος της διπλωματικής εργασίας.

Συγκριτικά με το άμορφο Ingeo, στο ημικρυσταλλικό Purapol πραγματοποιήθηκε θερμικός προγραμματισμός στους 130°C, για 4, 6, 8 και 16 h, χωρίς όμως κάποιο αποτέλεσμα, καθώς το σημείο τήξεως παρέμεινε σχεδόν σταθερό. Παρόλα αυτά, ούτε σε αυτήν τη θερμοκρασία, αλλά ούτε και στους 140°C, που επιλέχθηκε μετέπειτα, το πολυμερές εμφάνισε επίτηξη. Η πούδρα του Purapol έμεινε ανέπαφη πριν και μετά τις δοκιμές SSP, γεγονός θετικό, καθώς ο στόχος είναι η επεξεργασία στερεάς κατάστασης. Ύστερα από τις δοκιμές στους 140°C, το Purapol εμφάνισε και αυτό μικρή αύξηση στο σημείο τήξεως και στο ποσοστό κρυσταλλικότητας, ενώ εμφάνισε μείωση του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων.

Πέραν από τις δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, έλαβαν χώρα και δοκιμές δημιουργίας νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν και πάλι οι δύο ποιότητες PLA, Ingeo και Purapol, με κύρια την πρώτη. Για τη δημιουργία κενών νανοσωματιδίων επιλέχθηκε η τεχνική γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη, με χρήση ακετόνης ως διαλύτη του πολυμερούς και PVA ως γαλακτωματοποιητή. Έλαβαν χώρα αρκετές δοκιμές, τόσο με την αρχική μορφή του Ingeo, τους κόκκους μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 150400 g/mol, όσο και με την υδρολυμένη πούδρα, μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 35900 g/mol. Όσο για το Purapol, οι δοκιμές έλαβαν χώρα με την υδρολυμένη πούδρα, μέσου ιξώδους μοριακού βάρους 73800 g/mol. Μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι της διεργασίας, όπως είναι η ένταση της ισχύος της συσκευής υπερήχων για τη γαλακτωματοποίηση, ο χρόνος γαλακτωματοποίησης, αλλά και η συσκευή γαλακτωματοποίησης. Παρόλα αυτά, δεν υπήρξε κάποιο αποτέλεσμα σε σχέση με αυτές τις παραμέτρους, καθώς ο σχηματισμός των σωματιδίων απέτυχε.

Τα οπτικώς πετυχημένα γαλακτώματα, όπου δηλαδή δεν είχε επέλθει εμφανής με γυμνό μάτι καταβύθιση του πολυμερούς, χαρακτηρίστηκαν μέσω DLS, ως προς το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και το PDI. Στα περισσότερα δείγματα, τα αποτελέσματα δεν ήταν αξιόπιστα και δεν καταγράφηκαν στην παρούσα εργασία. Παρόλα αυτά, δύο από τα δείγματα σωματιδίων που δημιουργήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, ελέχθηκαν μέσω SEM. Οι απεικονίσεις από το SEM καταδεικνύουν ουσιαστικά τη μη ύπαρξη νανοσωματιδίων πολυμερούς. Τελικά, το πολυ(γαλακτικό οξύ) είχε απλώς διαλυθεί στην ακετόνη και στη συνέχεια είχε καταβυθιστεί στο σχηματιζόμενο γαλάκτωμα, μετά τη λυοφιλοποίηση.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έδειξαν ότι το άμορφο πολυ(γαλακτικό οξύ) Ingeo δεν έχει τη δυνατότητα να μεταπολυμερίζεται μέσω επεξεργασίας στερεάς κατάστασης. Επίσης, το ημικρυσταλλικό Pugarol, αν και εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά κατά τη θερμική του επεξεργασία δεν αποδίδει και αυτό τα επιθυμητά αποτελέσματα. Παράλληλα, η δημιουργία κενών νανοσωματιδίων από το άμορφο πολυ(γαλακτικό οξύ) Ingeo δεν είναι δυνατή, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Από τα αποτελέσματα που αποκομοίστηκαν από την παρούσα διπλωματική εργασία, προκύπτει ότι το αρχικά άμορφο πολυ(γαλακτικό οξύ) Ingeo 6302D, μετά τη διαδικασία του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, εμφανίζει μικρή αύξηση του σημείου τήξεως και της κρυσταλλικότητας, ενώ το μέσο μοριακό του βάρος παραμένει σταθερό, για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Όσο αφορά το ημικρυσταλλικό πολυ(γαλακτικό οξύ) και εκεί μετά τον SSP επήλθε μικρή αύξηση του σημείου τήξης του, αλλά και της κρυσταλλικότητάς του, ενώ στους 140°C μειώθηκε το μέσο μοριακό βάρος και η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων του. Η απόδοση της διεργασίας κενών νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος) ήταν χαμηλή και δεν λήφθηκε τελικά η μορφολογία νανοσωματιδίων ή νανοκαψουλών.

Βάσει των παραπάνω, προτείνεται η μελέτη δημιουργίας νανοσωματιδίων πολυ(γαλακτικού οξέος), έχοντας ως πρώτη ύλη τις ίδιες ποιότητες πολυμερούς, με τη χρήση μιας διαφορετικής τεχνικής γαλακτώματος, όπως είναι η τεχνική διπλής γαλακτωματοποίησης-εξάτμισης διαλύτη. Ένα μετέπειτα βήμα, δεδομένου των αποτελεσμάτων SSP, είναι η επιλογή μιας διαφορετικής ποιότητας πολυ(γαλακτικού οξέος), η οποία θα έχει υψηλότερο σημείο τήξεως και θα επιτρέπει έτσι και την αύξηση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Auras, Rafael. *Poly (lactic acid)*. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [2] Fan, Yongxian, Chunhui Zhou, and Xiaohong Zhu. "Selective catalysis of lactic acid to produce commodity chemicals." *Catalysis Reviews* 51.3 (2009): 293-324.
- [3] Lopes, M. Savioli, A. L. Jardini, and R. Maciel Filho. "Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications." *Procedia Engineering* 42 (2012): 1402-1413.
- [4] Rasal, Rahul M., Amol V. Janorkar, and Douglas E. Hirt. "Poly (lactic acid) modifications." *Progress in polymer science* 35.3 (2010): 338-356.
- [5] Auras, Rafael, Bruce Harte, and Susan Selke. "An overview of polylactides as packaging materials." *Macromolecular bioscience* 4.9 (2004): 835-864.
- [6] Auras, Rafael, Bruce Harte, and Susan Selke. "An overview of polylactides as packaging materials." *Macromolecular bioscience* 4.9 (2004): 835-864.
- [7] Maharana, T., B. Mohanty, and Y. S. Negi. "Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability." *Progress in polymer science* 34.1 (2009): 99-124.
- [8] Garlotta, Donald. "A literature review of poly (lactic acid)." *Journal of Polymers and the Environment* 9.2 (2001): 63-84.
- [9] Mehta, Rajeev, et al. "Synthesis of poly (lactic acid): a review." *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 45.4 (2005): 325-349.
- [10] Okada, Masahiko. "Chemical syntheses of biodegradable polymers." *Progress in polymer science* 27.1 (2002): 87-133.
- [11] Vouyiouka, Stamatina, et al. "Solid state polymerization of poly (lactic acid): Some fundamental parameters." *Polymer degradation and stability* 98.12 (2013): 2473-2481.
- [12] Fischer, E. W., Hans J. Sterzel, and G. K. Z. Z. Wegner. "Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions." *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 251.11 (1973): 980-990.
- [13] G. L. Loomis, J. R. Murdoch, K. H. Gardner. "Polylactide stereocomplexes." *Polymer Preprints* 31.55 (1990)
- [14] Jamshidian, Majid, et al. "Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9.5 (2010): 552-571.
- [15] Tiwari, Gaurav, et al. "Drug delivery systems: An updated review." *International journal of pharmaceutical investigation* 2.1 (2012): 2.
- [16] Siracusa, Valentina, et al. "Biodegradable polymers for food packaging: a review." *Trends in Food Science & Technology* 19.12 (2008): 634-643.

- [17] Conn, R. E., et al. "Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer." *Food and Chemical Toxicology* 33.4 (1995): 273-283.
- [18] R. Leaversuch, "Biodegradable polyesters: Packaging goes green." *Plastics Technology* 48 (2002): 66-79
- [19] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Taylor & Francis Group, 2005.
- [20] Irimia-Vladu, Mihai, et al. "Green and biodegradable electronics." *Materials Today* 15.7-8 (2012): 340-346.
- [21] Nampoothiri, K. Madhavan, Nimisha Rajendran Nair, and Rojan Pappy John. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." *Bioresource technology* 101.22 (2010): 8493-8501.
- [22] S. Kabasci. *Bio-based plastics: Materials and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [23] Papaspyrides, Constantine D., and Stamatina N. Vouyiouka. *Solid state polymerization*. John Wiley & Sons, 2009.
- [24] Vouyiouka, S. N., E. K. Karakatsani, and C. D. Papaspyrides. "Solid state polymerization." *Progress in Polymer science* 30.1 (2005): 10-37.
- [25] Σ. Βουγιούκα. *Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης*. Αθήνα, 2004.
- [26] Papaspyrides, C. D. "Solid-state polyamidation of nylon salts." *Polymer* 29.1 (1988): 114-117.
- [27] Zimmerman, Joseph. "Equilibria in solid phase polyamidation." *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* 2.10 (1964): 955-958.
- [28] Duh, Ben. "Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly (ethylene terephthalate)." *Journal of applied polymer science* 81.7 (2001): 1748-1761.
- [29] Α. Μπουσιά. *Συνέργεια Νανοτεχνολογίας και Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης για την Αναβάθμιση Πολυαμιδικών Ρητινών*. Αθήνα, 2011.
- [30] Moon, Sung Il, et al. "Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid)." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38.9 (2000): 1673-1679.
- [31] Steinborn-Rogulska, Izabela, and Gabriel Rokicki. "Solid-state polycondensation (SSP) as a method to obtain high molecular weight polymers." *Polimery* 58.1 (2013).
- [32] Zhang, Wang-xi, and Yan-zhi Wang. "Synthesis and properties of high molecular weight poly (lactic acid) and its resultant fibers." *Chinese Journal of Polymer Science* 26.04 (2008): 425-432.
- [33] Zimmerman, Joseph, and Melvin I. Kohan. "Nylon—selected topics." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 39.15 (2001): 2565-2570.

- [34] Duh, Ben. "Semiempirical rate equation for solid state polymerization of poly (ethylene terephthalate)." *Journal of applied polymer science* 84.4 (2002): 857-870.
- [35] Xu, Hong, et al. "The Effect of Crystallization on the Solid State Polycondensation of Poly (L-lactic Acid)." *Journal of Macromolecular Science, Part B* 45.4 (2006): 681-687.
- [36] Shinno, Kazuya, et al. "Solid-state postpolymerization of L-lactide promoted by crystallization of product polymer: an effective method for reduction of remaining monomer." *Macromolecules* 30.21 (1997): 6438-6444.
- [37] Moon, Sung-Il, et al. "Synthesis and properties of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions." *High Performance Polymers* 13.2 (2001): S189-S196.
- [38] Moon, S-I., et al. "Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly (L-lactic acid) with high molecular weight." *Polymer* 42.11 (2001): 5059-5062.
- [39] Fukushima, Kazuki, et al. "Stereoblock Poly (lactic acid): Synthesis via Solid-State Polycondensation of a Stereocomplexed Mixture of Poly (L-lactic acid) and Poly (D-lactic acid)." *Macromolecular bioscience* 5.1 (2005): 21-29.
- [40] Fukushima, Kazuki, Masayuki Hirata, and Yoshiharu Kimura. "Synthesis and characterization of stereoblock poly (lactic acid) s with nonequivalent D/L sequence ratios." *Macromolecules* 40.9 (2007): 3049-3055.
- [41] Fukushima, Kazuki, and Yoshiharu Kimura. "An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly (lactic acid) s with high molecular weight." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46.11 (2008): 3714-3722.
- [42] Nanavati, Hemant, and Vimal Katiyar. "Method for producing lactic acid polymers of high crystallinity and molecular weight." U.S. Patent No. 8,697,832. 15 Apr. 2014.
- [43] Katiyar, Vimal, and Hemant Nanavati. "High molecular weight poly (L-lactic acid) clay nanocomposites via solid-state polymerization." *Polymer Composites* 32.3 (2011): 497-509.
- [44] Kucharczyk, Pavel, Ida Poljansek, and Vladimir Sedlarik. "The effect of various catalytic systems on solid-state polymerization of poly-(L-lactic acid)." *Journal of Macromolecular Science, Part A* 49.10 (2012): 795-805.
- [45] Steinborn-Rogulska, Izabela, Paweł Parzuchowski, and Gabriel Rokicki. "Melt/solid-state polytransesterification supported by an inert gas flow—an alternative route for the synthesis of high molar mass poly (L-lactic acid)." *Polymer Chemistry* 5.18 (2014): 5412-5422.
- [46] Kissel, Thomas, et al. "Microencapsulation techniques for parenteral depot systems and their application in the pharmaceutical industry." *Microencapsulation. Methods and Industrial Applications* (2006): 99-122.

- [47] Kulkarni, A. A., and P. S. Rao. "Synthesis of polymeric nanomaterials for biomedical applications." *Nanomaterials in Tissue Engineering*. 2013. 27-63.
- [48] C. A. Finch, R. Bodmeier. "Microencapsulation." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011.
- [49] Rao, J. Prasad, and Kurt E. Geckeler. "Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters." *Progress in polymer science* 36.7 (2011): 887-913.
- [50] Reis, Catarina Pinto, et al. "Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 2.1 (2006): 8-21.
- [51] Lassalle, Verónica, and María Luján Ferreira. "PLA nano-and microparticles for drug delivery: an overview of the methods of preparation." *Macromolecular bioscience* 7.6 (2007): 767-783.
- [52] Mahapatro, Anil, and Dinesh K. Singh. "Biodegradable nanoparticles are excellent vehicle for site directed in-vivo delivery of drugs and vaccines." *Journal of nanobiotechnology* 9.1 (2011): 55.
- [53] Wendorf, Janet R., Manmohan Singh, and Derek T. O'Hagan. "Nanoparticles and microparticles as vaccine adjuvants." *Nanoparticulates as Drug Carriers*. 2006. 675-696.
- [54] Finch, C. A. "Industrial microencapsulation: polymers for microcapsule walls." *Encapsulation and Controlled Release*. 1993. 1-12.
- [55] Nagavarma, B. V. N., et al. "Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles-a review." *Asian J. Pharm. Clin. Res* 5.3 (2012): 16-23.
- [56] J. Park, T. M. Fahmy, "Biodegradable Nanoparticles for Drug Delivery." *Handbook of nanophysics. Nanomedicine and nanorobotics*. Ed. Boca Raton, FL, U.S.A: CRC Press, 2011.
- [57] Li, Ming, Olivier Rouaud, and Denis Poncelet. "Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches." *International Journal of pharmaceuticals* 363.1-2 (2008): 26-39.
- [58] Α. Καμτσικάκης. *Εγκλεισμός μορίων με αντιβιοεπιστρωτική δράση (antifouling) σε ναυσοματίδια πολυ(γαλακτικού οξέος)*. Αθήνα, 2015.
- [59] Vroman, I., and L. Tighzert. "Biodegradable polymers. Materials 2: 307–344." (2009).
- [60] Park, J., Mingli Ye, and Kinam Park. "Biodegradable polymers for microencapsulation of drugs." *Molecules* 10.1 (2005): 146-161.
- [61] Ammala, Anne. "Biodegradable polymers as encapsulation materials for cosmetics and personal care markets." *International journal of cosmetic science* 35.2 (2013): 113-124.
- [62] Vauthier, Christine, and Kawthar Bouchemal. "Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles." *Pharmaceutical research* 26.5 (2009): 1025-1058.

- [63] Fattal, Elias, et al. "Targeted delivery using biodegradable polymeric nanoparticles." *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*. Springer, Boston, MA, 2012. 255-288.
- [64] Dorgan, John R., et al. "Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources." *Macromolecular Symposia*. Vol. 175. No. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [65] Nature Works LLC. *Ingeo™ Biopolymer 6302D Technical Data Sheet*.
- [66] Corbion Purac. *PURAPOL L130*. 2016
- [67] *ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers*.
- [68] Α. Ντόντος. *Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση*. Κωσταράκης, 2002.
- [69] Π. Θεοδούλου. *Μελέτη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης πολυ(γαλακτικού οξέος)*. 2012.
- [70] *Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος: "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών Ι"*. ΕΜΠ, 2014.
- [71] Tsuji, Hideto, and Yoshito Ikada. "Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly (DL-lactide) and poly (ε-caprolactone)." *Journal of Applied Polymer Science* 60.13 (1996): 2367-2375.
- [72] Huang, Jiang, et al. "Crystallization and microstructure of poly (l-lactide-co-meso-lactide) copolymers." *Macromolecules* 31.8 (1998): 2593-2599.
- [73] K. F. Y. Doi. *Biodegradable Plastics and Polymers*. Elsevier Science, 1994.
- [74] Schindler, A., and D. Harper. "Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 17.8 (1979): 2593-2599.
- [75] van de Witte, P. J. D. P., et al. "Phase behavior of polylactides in solvent-nonsolvent mixtures." *Journal of polymer science. Part B: Polymer physics* 34.34 (1996): 2553-2568.
- [76] Van Dijk, J. A. P. P., et al. "Characterization of poly (D, L-lactic acid) by gel permeation chromatography." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 21.1 (1983): 197-208.
- [77] Spinu, M., et al. "Material design in poly (lactic acid) systems: block copolymers, star homo- and copolymers, and stereocomplexes." *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 33.10 (1996): 1497-1530.
- [78] Xu, Kaitian, et al. "Synthesis of PDLLA homopolymers with different molecular

weights." *Journal of applied polymer science* 59.3 (1996): 561-563.

[79] P. L. R. Young. *Introduction to polymers*. Chapman & Hall, 1991.

[80] Jenkins, Aubrey Dennis, ed. *Polymer science: a materials science handbook*. Elsevier, 2013.

[81] G. Brauer. "Chemical analysis." *Encyclopedia of polymer science and technology*. Interscience Publishers, 1965.

[82] Α. Παππά. *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας*. ΕΜΠ, 2012.

[83] Hatakeyama, Tatsuko, and F. X. Quinn. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. [sl], 1999.

[84] Menczel, Joseph D., and R. Bruce Prime, eds. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2014.

[85] Gabbott, Paul, ed. *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons, 2008.

[86] Mattison, Kevin, Ana Morfesis, and Michael Kaszuba. "A primer on particle sizing using dynamic light scattering." *American biotechnology laboratory* 21.13 (2003): 20-22.

[87] Goldberg, W. I. "Dynamic light scattering." *American Journal of Physics* 67.12 (1999): 1152-1160.

[88] Zorzi, Giovanni K., Begoña Seijo, and Alejandro Sanchez. "Endogenous polymers as biomaterials for nanoparticulate gene therapy." *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies* (2015): 237.

[89] Hunter, Robert J. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Vol. 2. Academic press, 2013.

[90] Instruments, Malvern. "Zetasizer nano series user manual." *MAN0317 1* (2004).

[91] Harris A, Lee E, Heat and humidity performance of injection molded PLA for durable applications. *J Appl Polym Sci* 2010;115:1380-1389

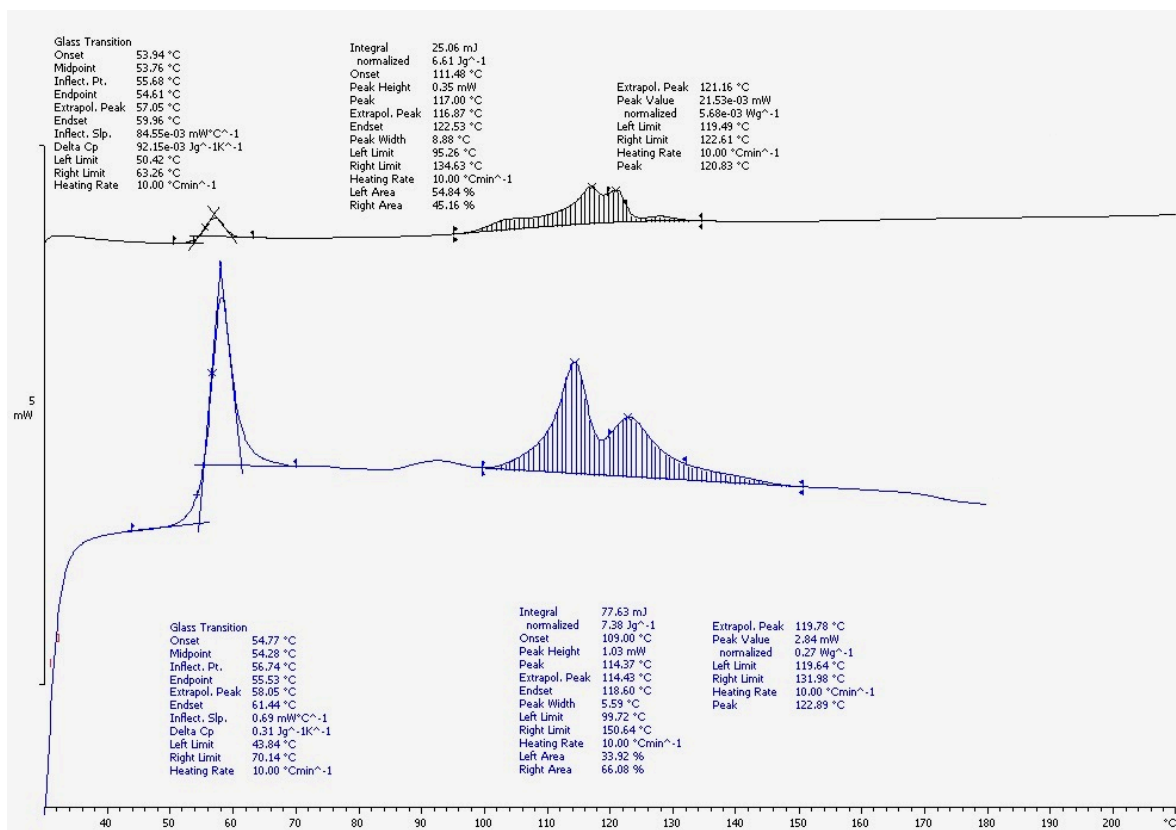
8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα γραφήματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, καθώς και τα γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των δειγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος), Ingeo και Purapol, στα διάφορα στάδια επεξεργασίας τους, καθώς και μετά τις δοκιμές SSP.

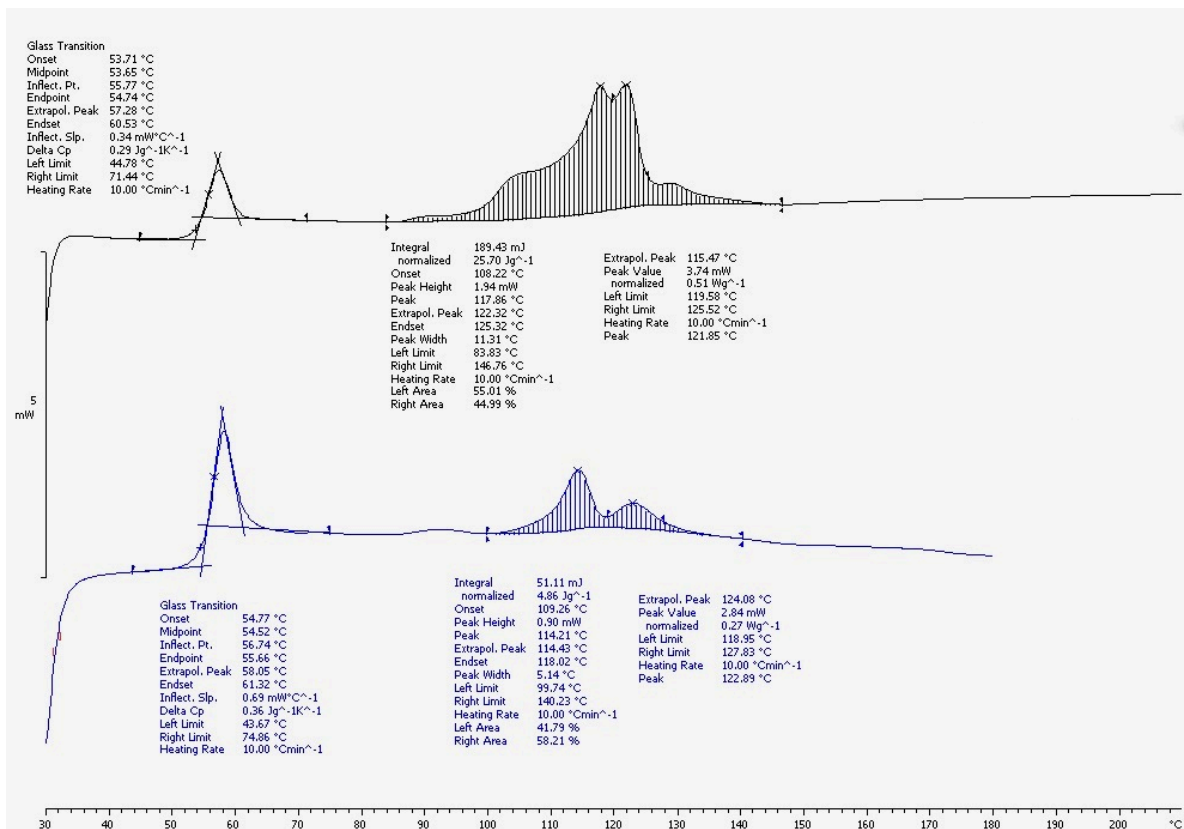
8.1 Ingeo 6302D

8.1.1 Θερμικός προγραμματισμός

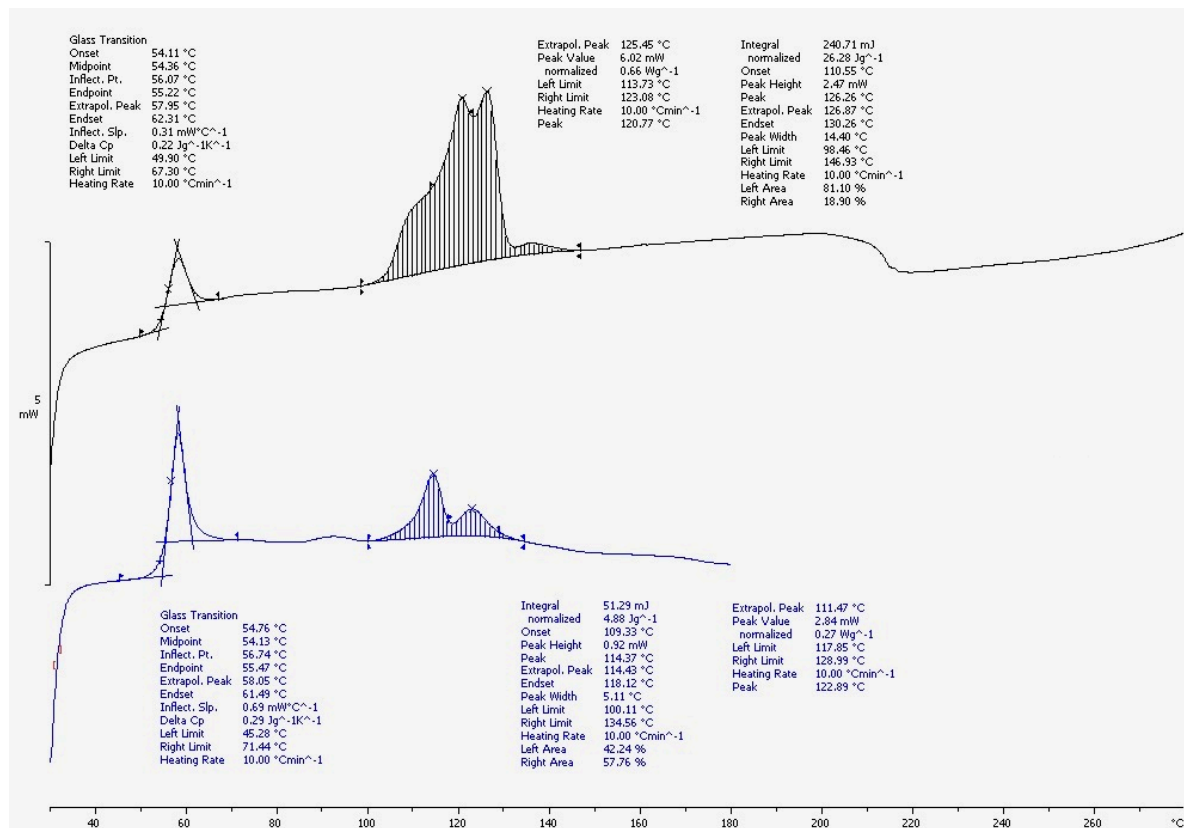
Τα διαγράμματα DSC θερμικού προγραμματισμού για τις 4, 6 και 16 h παρατίθενται παρακάτω. Για τις 8 h τα διαγράμματα εμφανίζονται στο υποκεφάλαιο των δοκιμών SSP, παράγραφος 8.1.2, προς αποφυγή επανάληψης. Στα διαγράμματα με μπλε χρώμα συμβολίζεται η καμπύλη DSC της αρχικής υδρολυμένης πούδρας Ingeo, προτού υποστεί οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία.



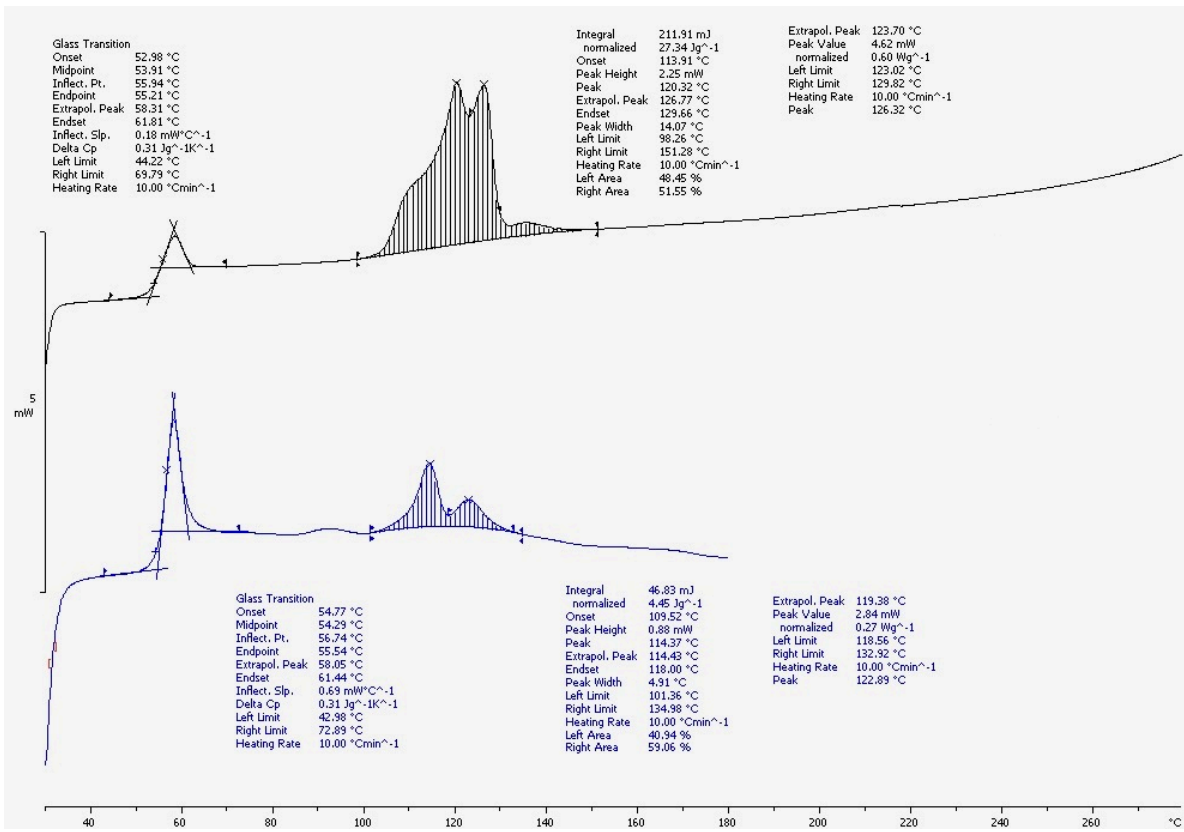
Σχήμα 8.1. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo (4h, 93°C)



Σχήμα 8.2. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo (6h, 93°C)



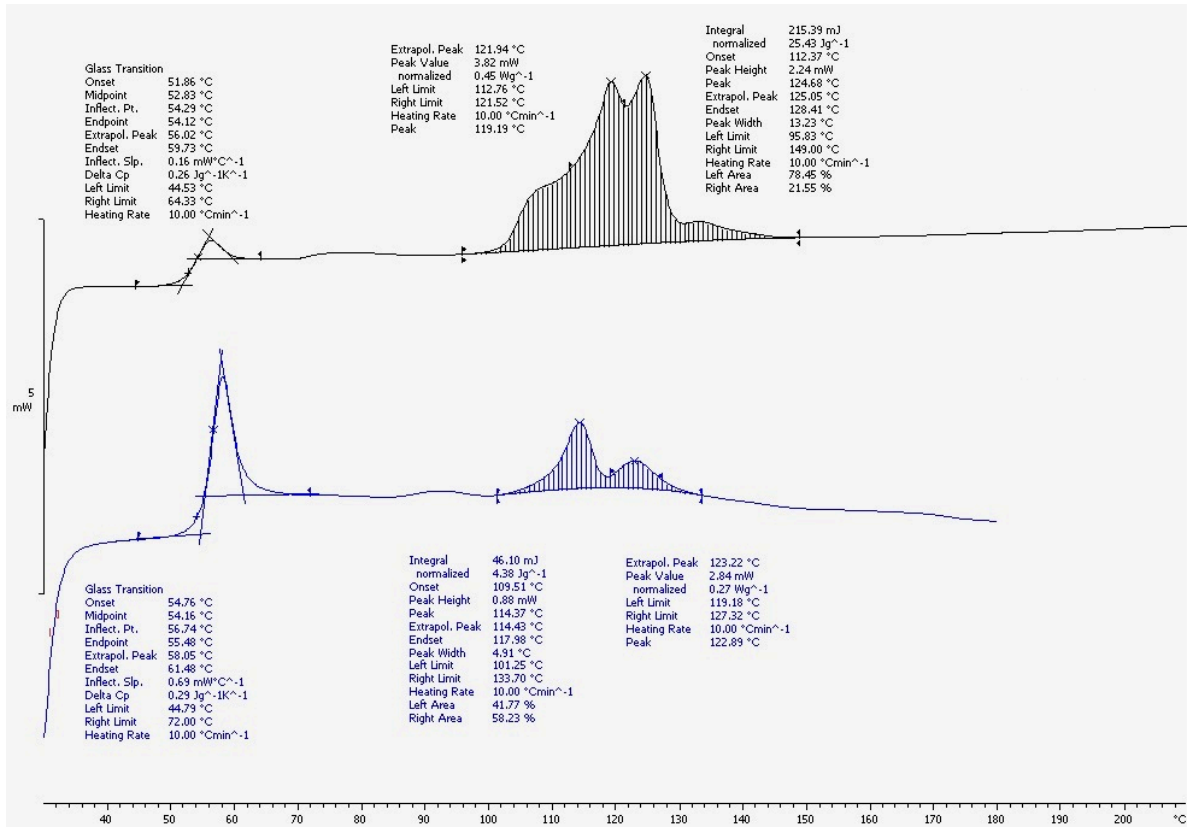
Σχήμα 8.3. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo, αντιδραστήρα 1 (16h, 93°C)



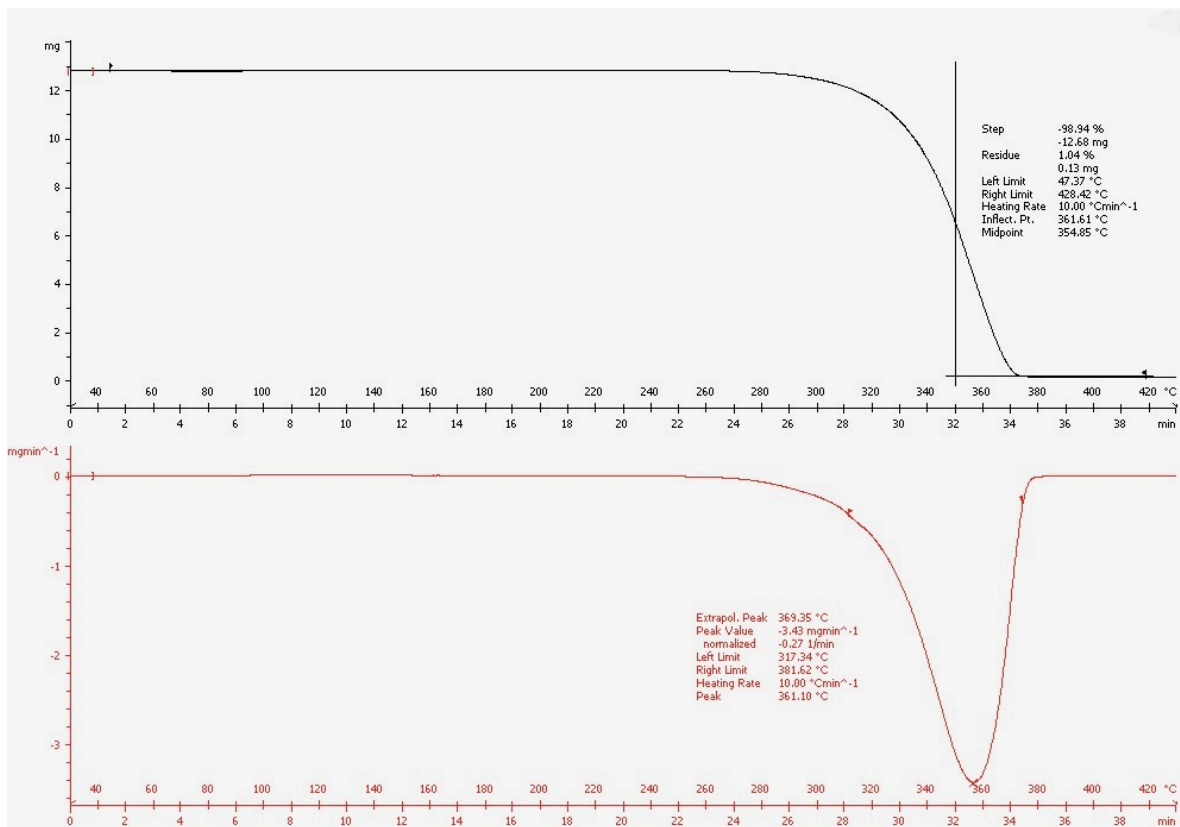
Σχήμα 8.4. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Ingeo, αντιδραστήρα 2 (16h, 93°C)

8.1.2 Δοκιμές SSP

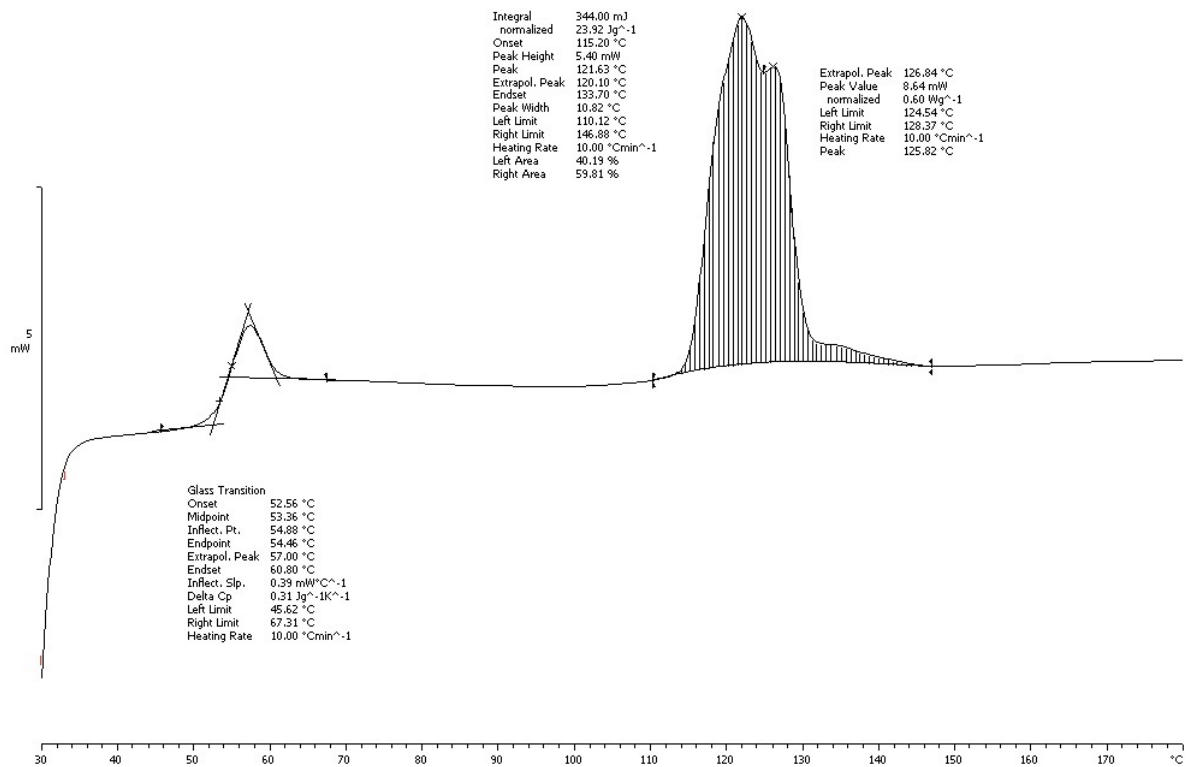
Τα διαγράμματα DSC και TGA των δοκιμών SSP για τις 0, 8, 16 και 24 h παρατίθενται παρακάτω. Οι 0 h αντιστοιχούν στο βήμα προκρυστάλλωσης του άμορφου Ingeo, που είναι το στάδιο θερμικού προγραμματισμού στους 93°C για 8 h.



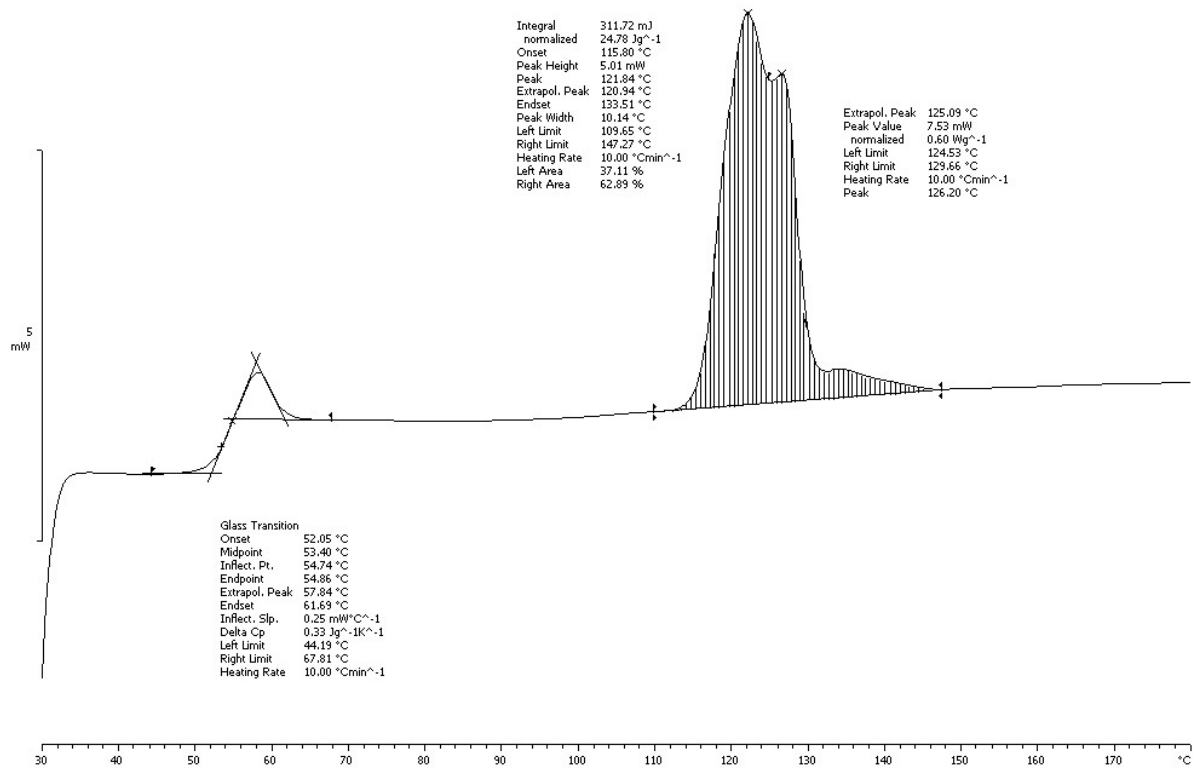
Σχήμα 8.5. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III (8h, 93°C)



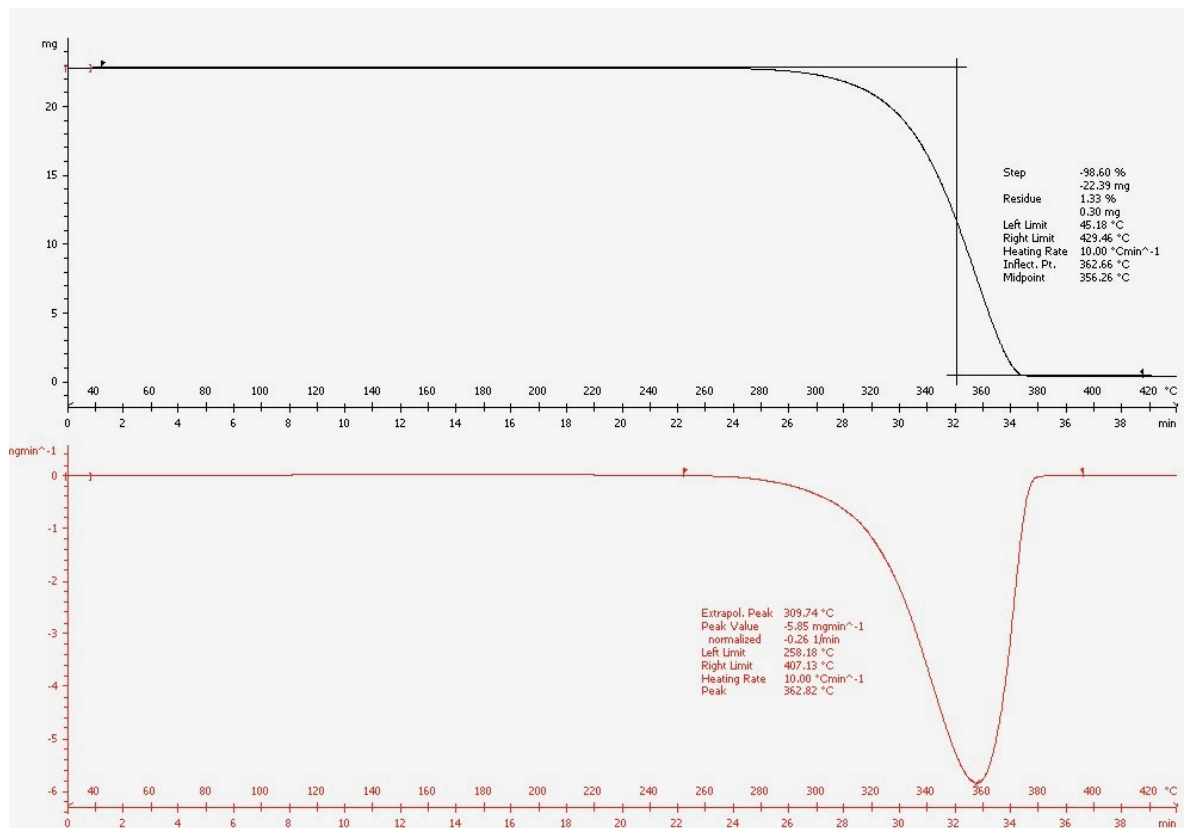
Σχήμα 8.6. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III (8h, 93°C)



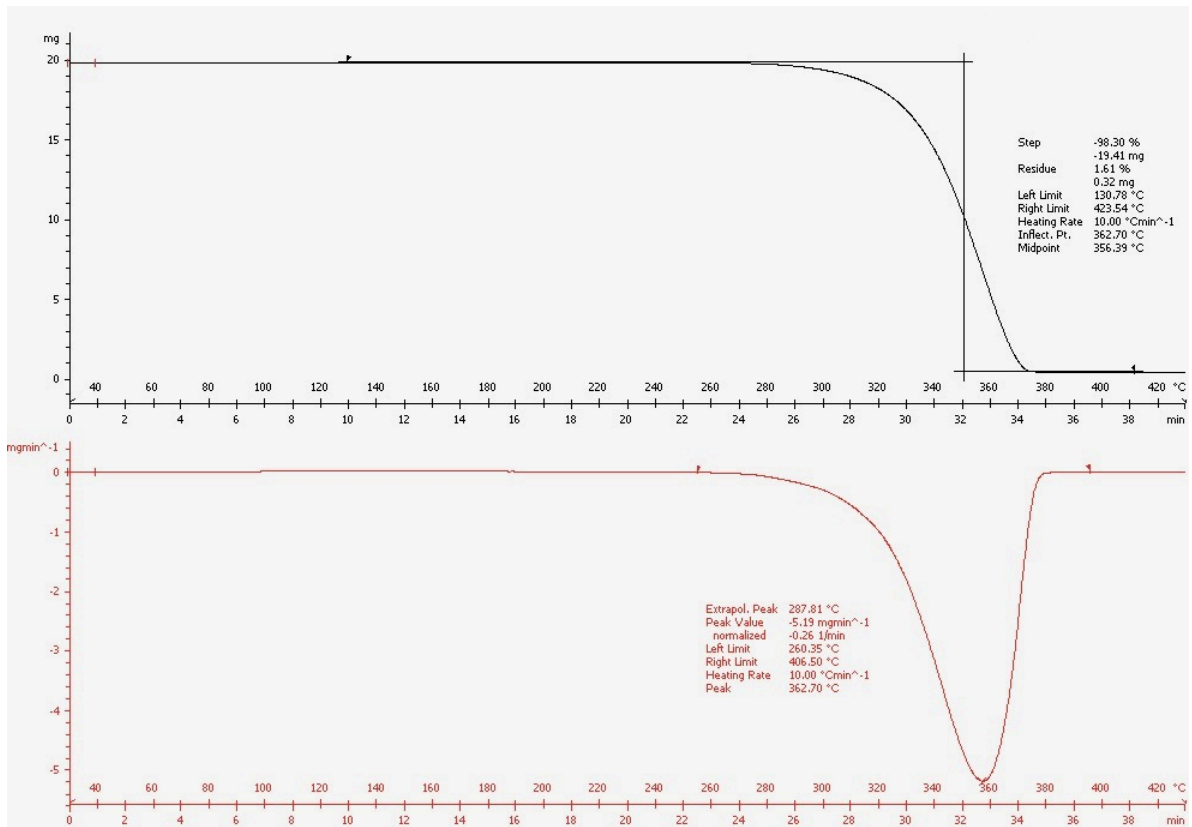
Σχήμα 8.7. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρια 1 (8h, 93°C & 8h, 110°C)



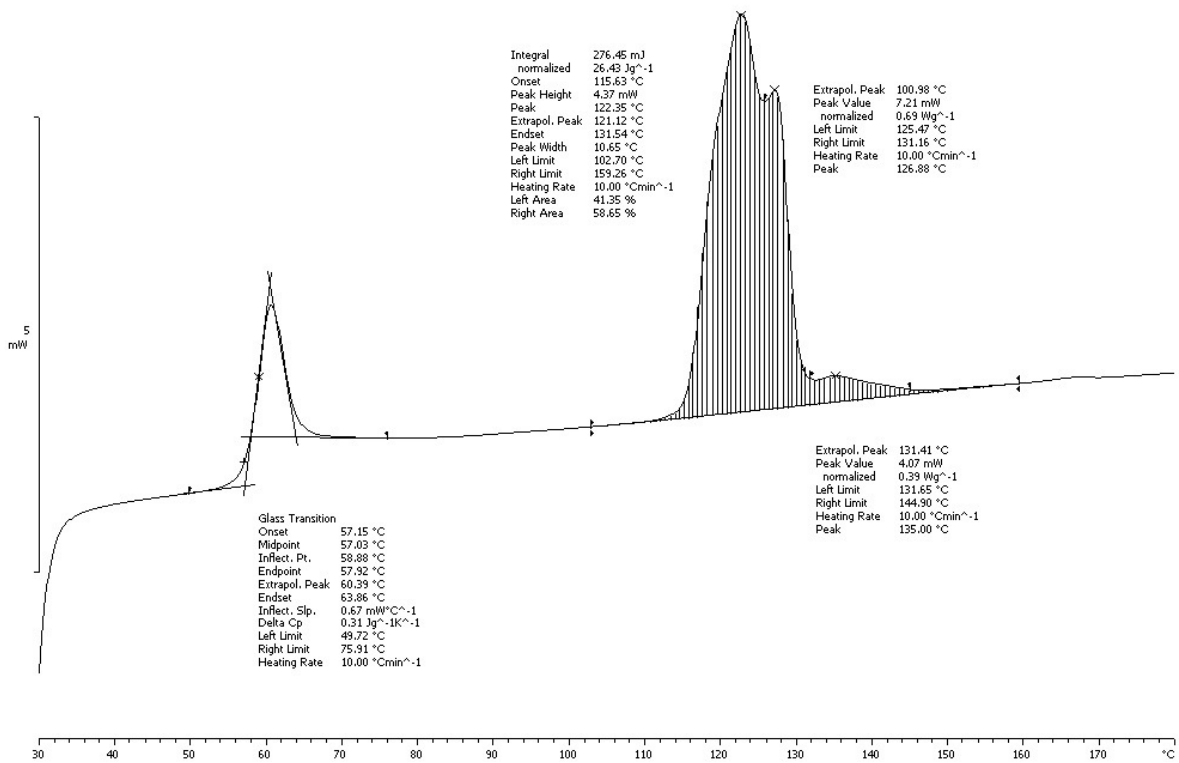
Σχήμα 8.8. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 8h, 110°C)



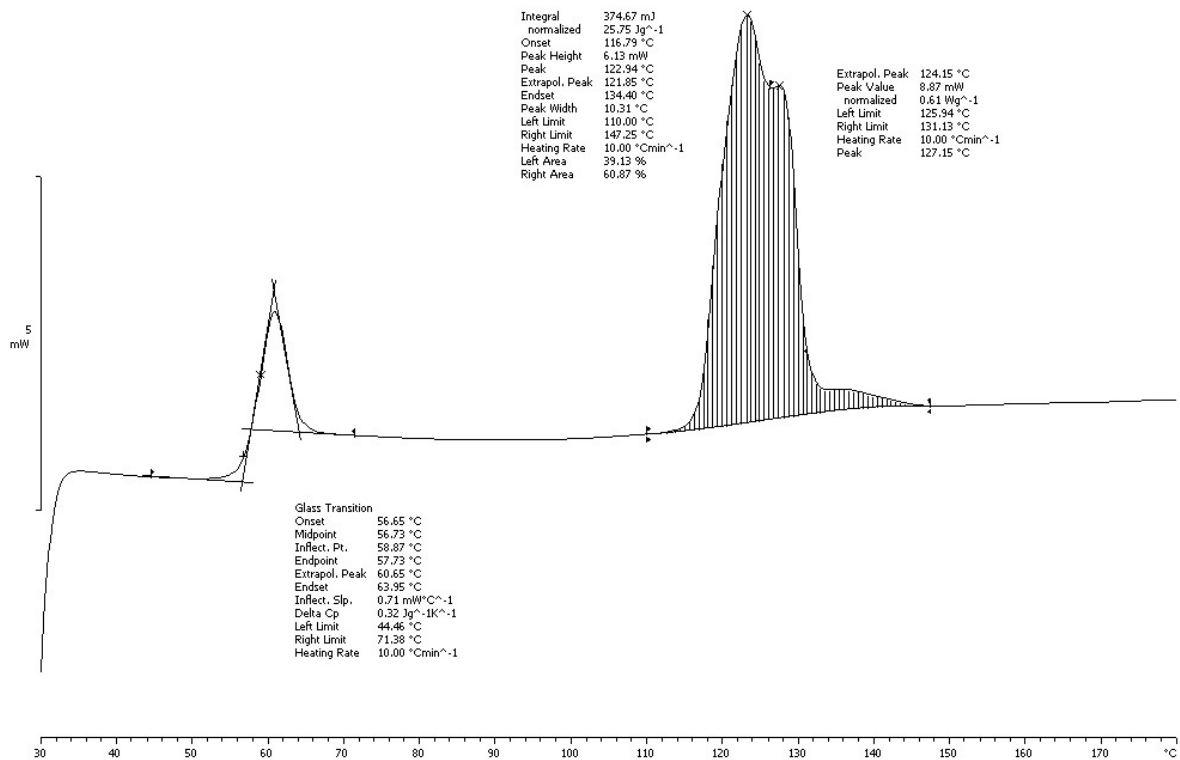
Σχήμα 8.9. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 8h, 110°C)



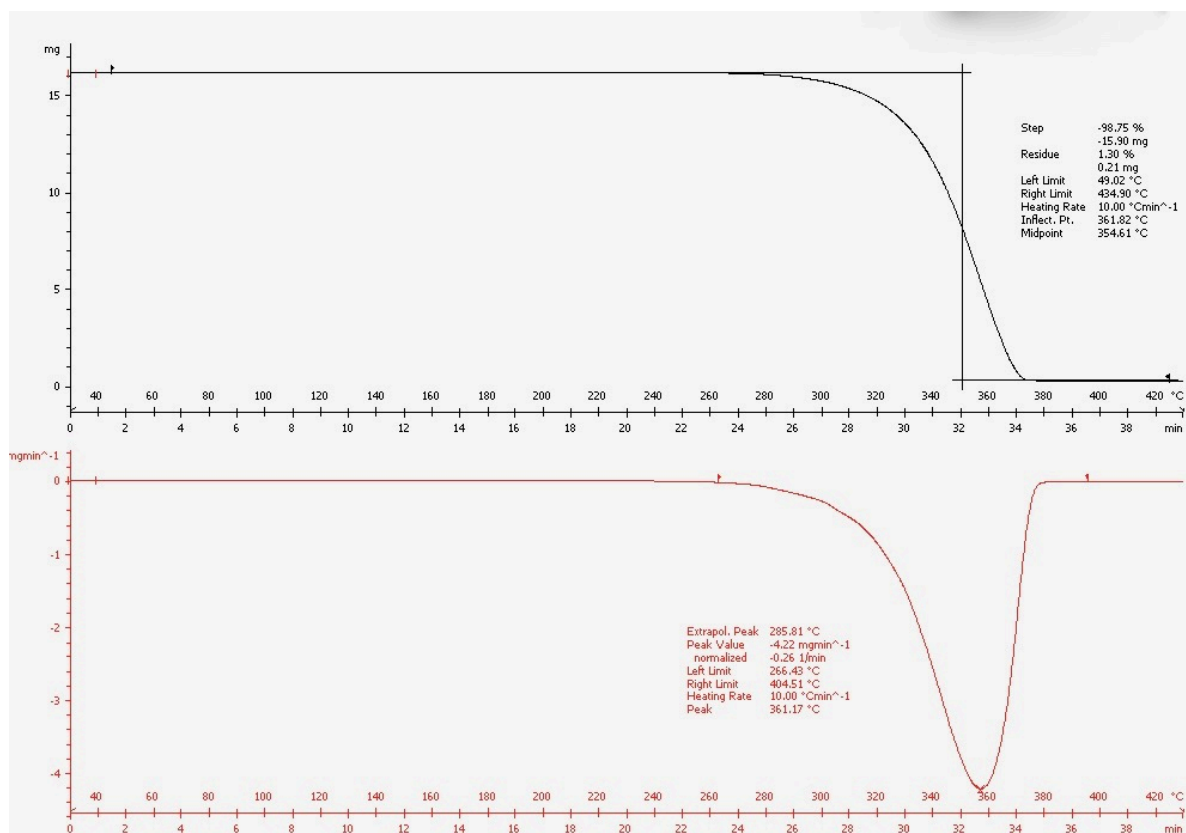
Σχήμα 8.10. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VI, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 8h, 110°C)



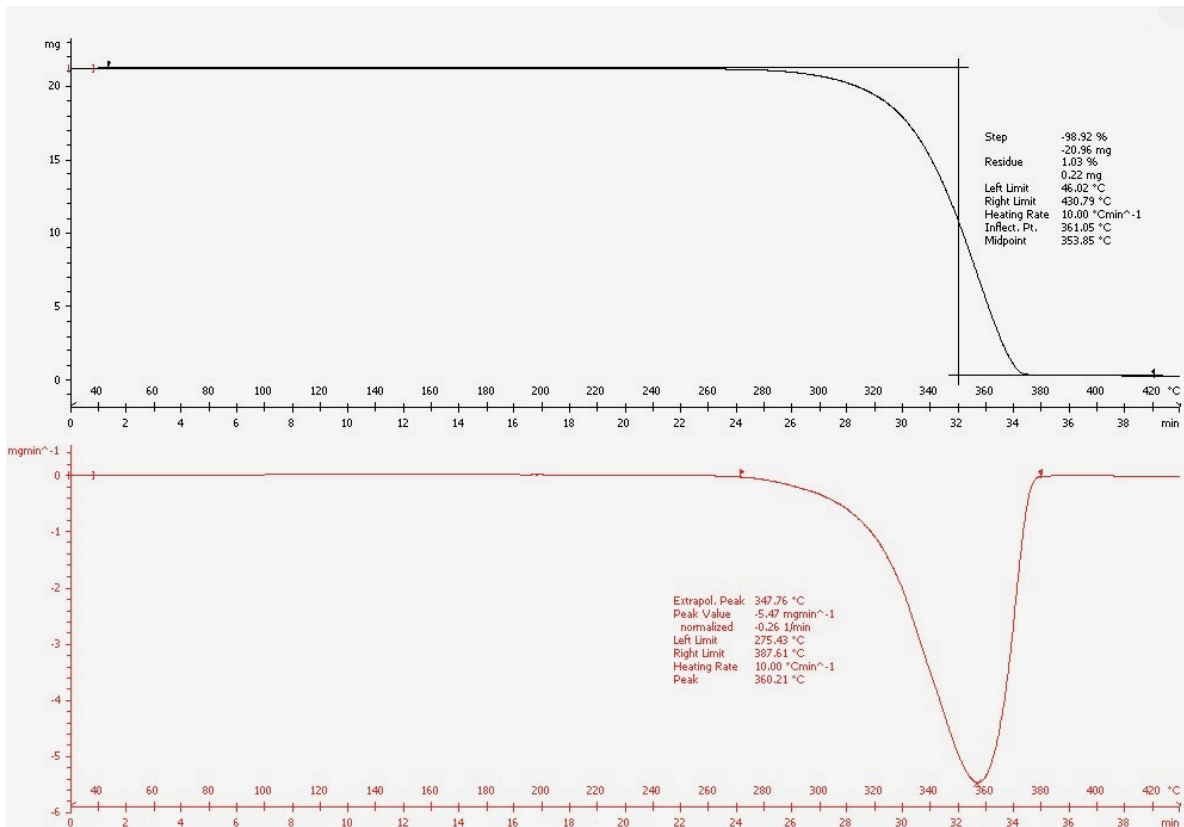
Σχήμα 8.11. Γράφημα DSC δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 16h, 110°C)



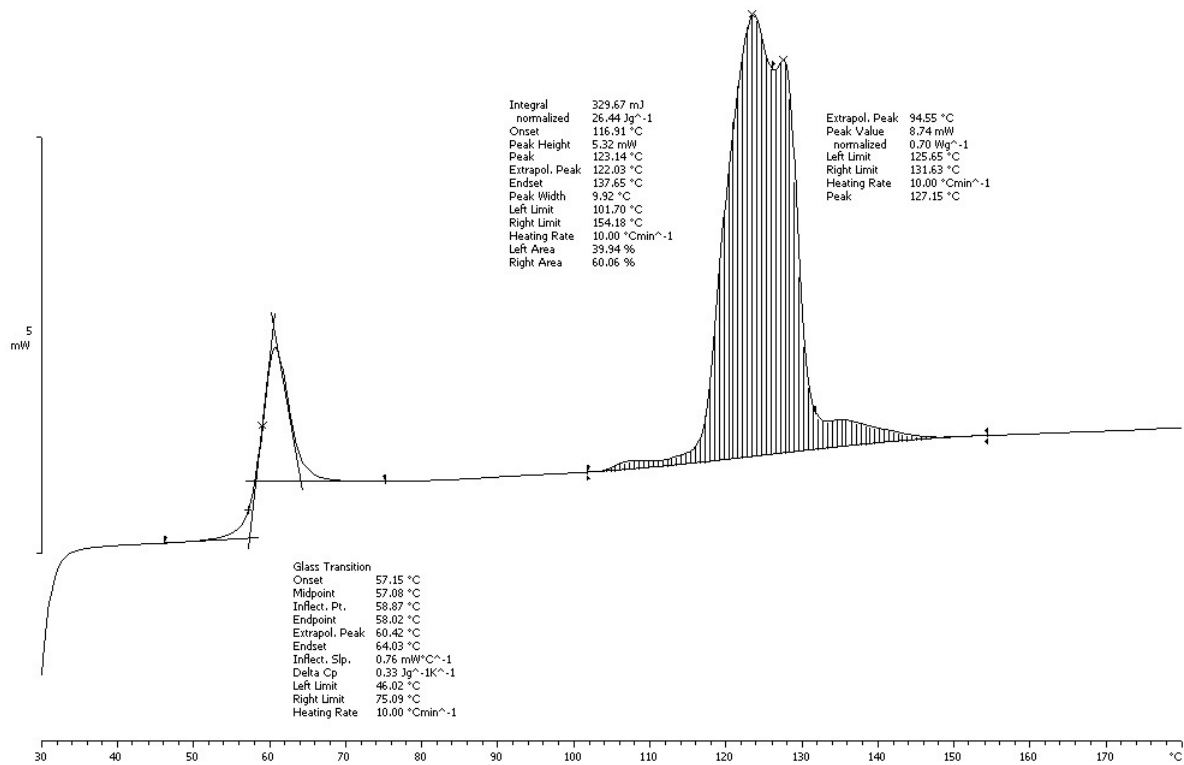
Σχήμα 8.12. Γράφημα DSC δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 16h, 110°C)



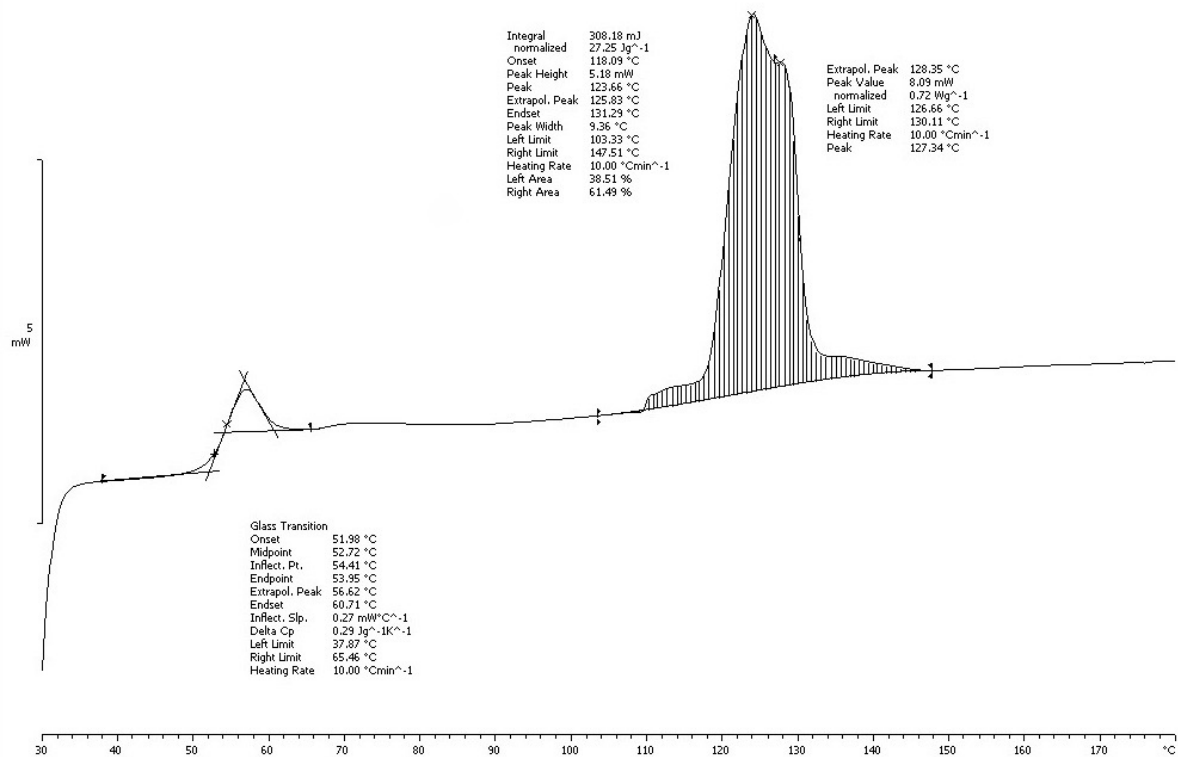
Σχήμα 8.13. Γράφημα TGA δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 16h, 110°C)



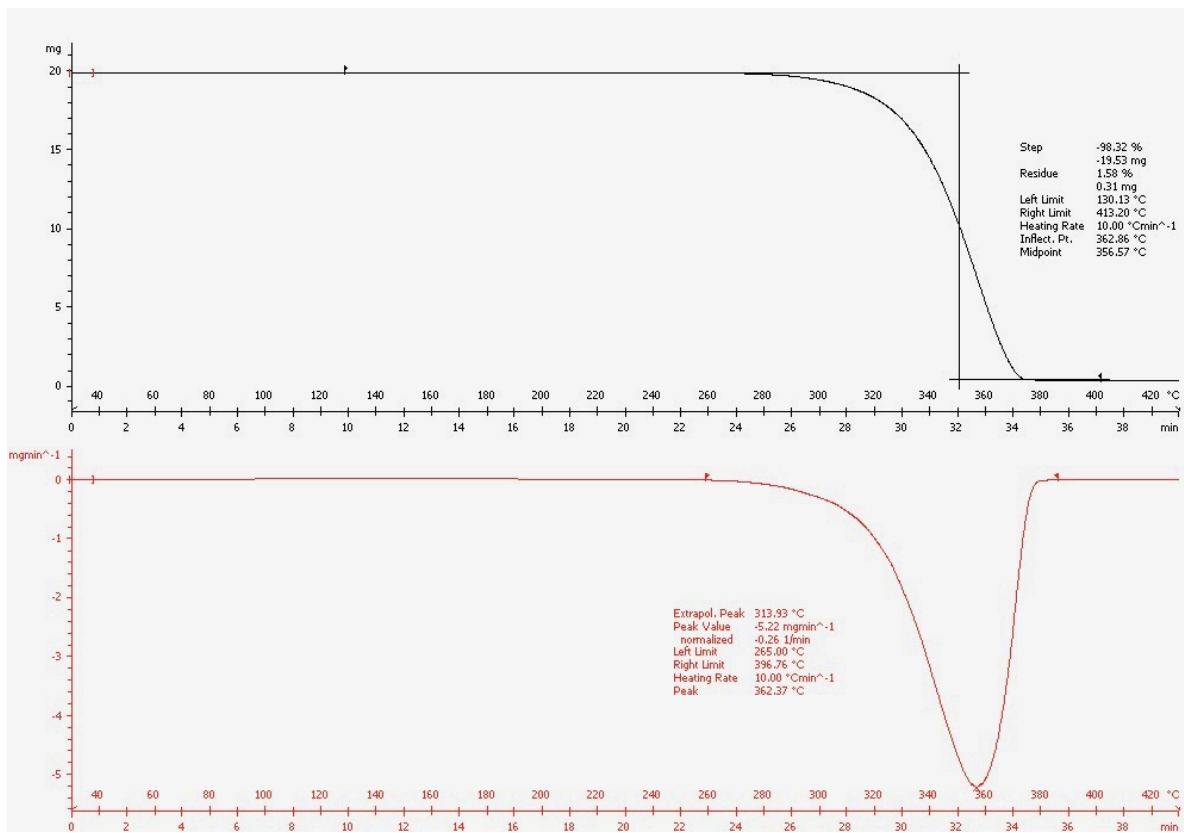
Σχήμα 8.14. Γράφημα TGA δοκιμής SSP V, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 16h, 110°C)



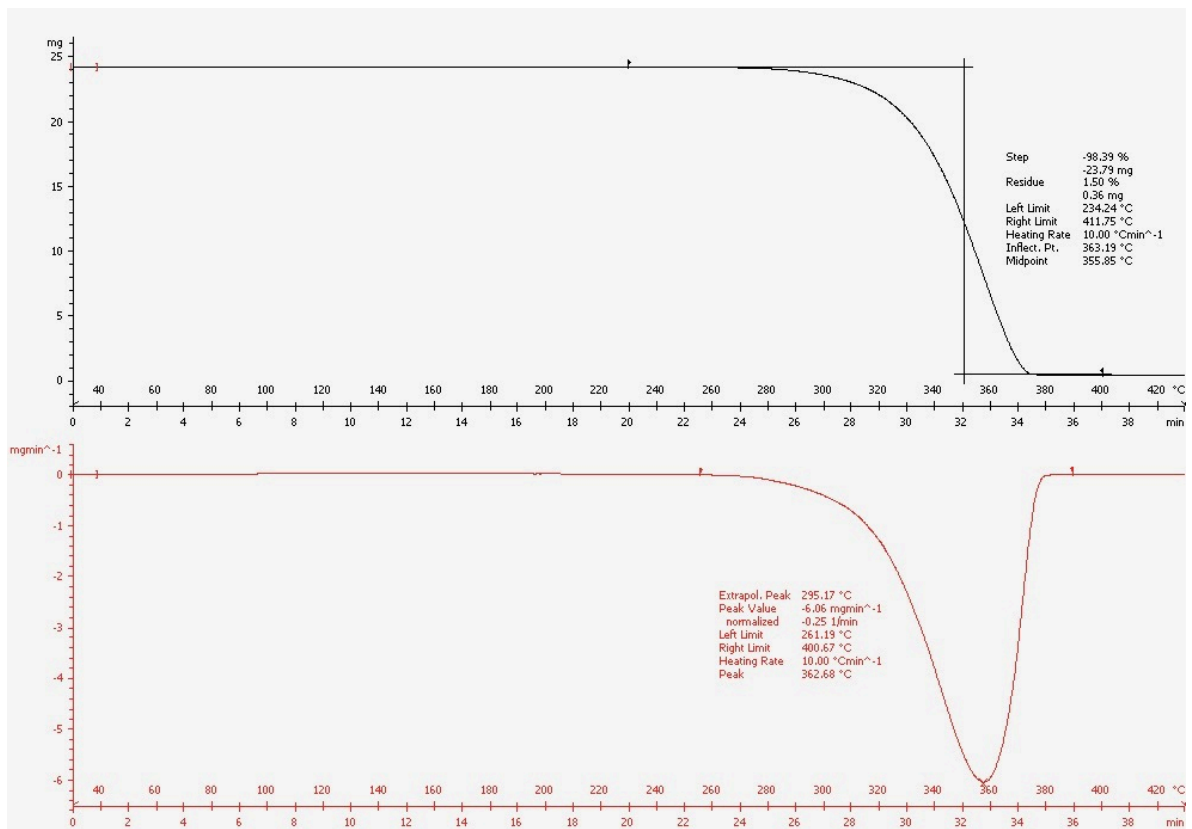
Σχήμα 8.15. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 24h, 110°C)



Σχήμα 8.16. Γράφημα DSC δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 24h, 110°C)



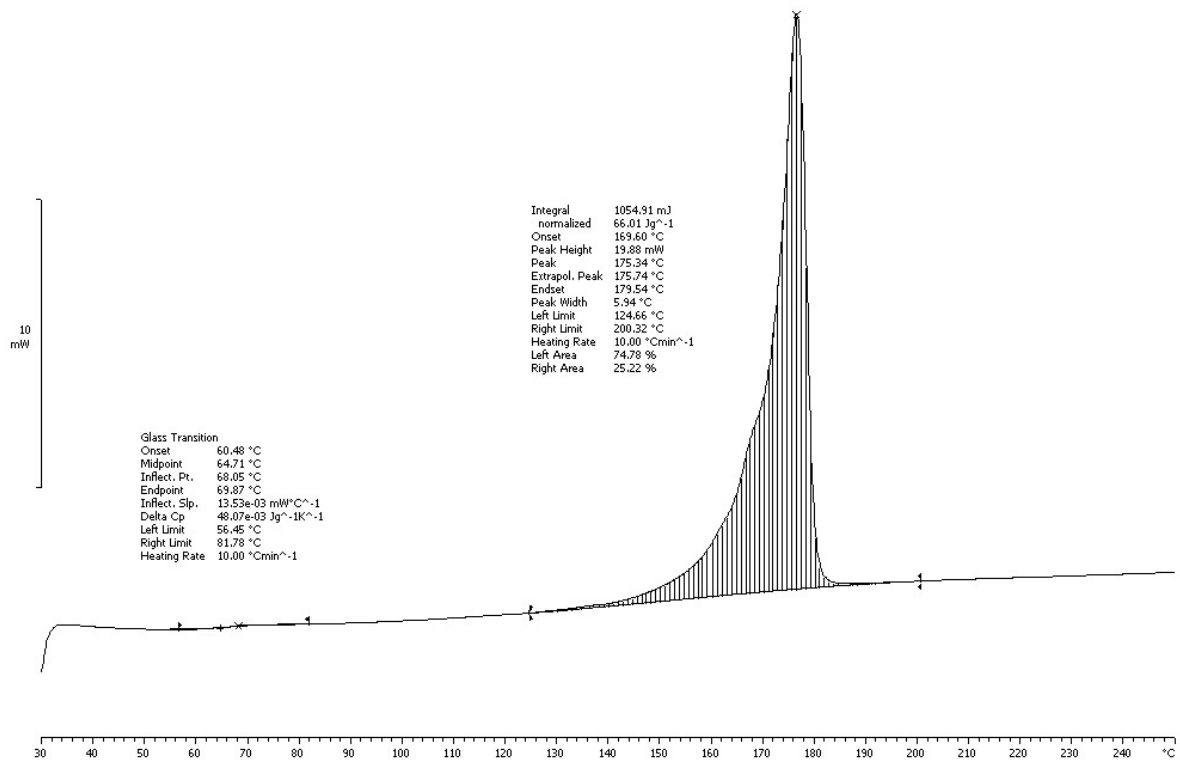
Σχήμα 8.17. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 1 (8h, 93°C & 24h, 110°C)



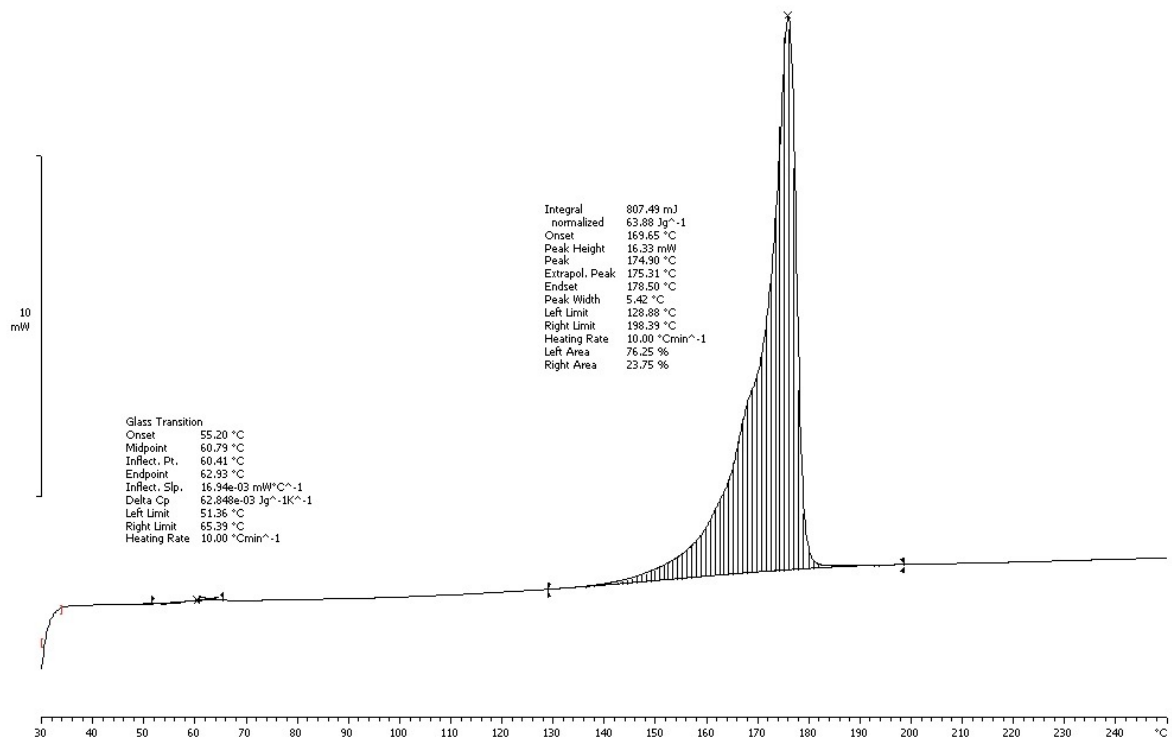
Σχήμα 8.18. Γράφημα TGA δοκιμής SSP VII, αντιδραστήρα 2 (8h, 93°C & 24h, 110°C)

8.2 Purapol L130

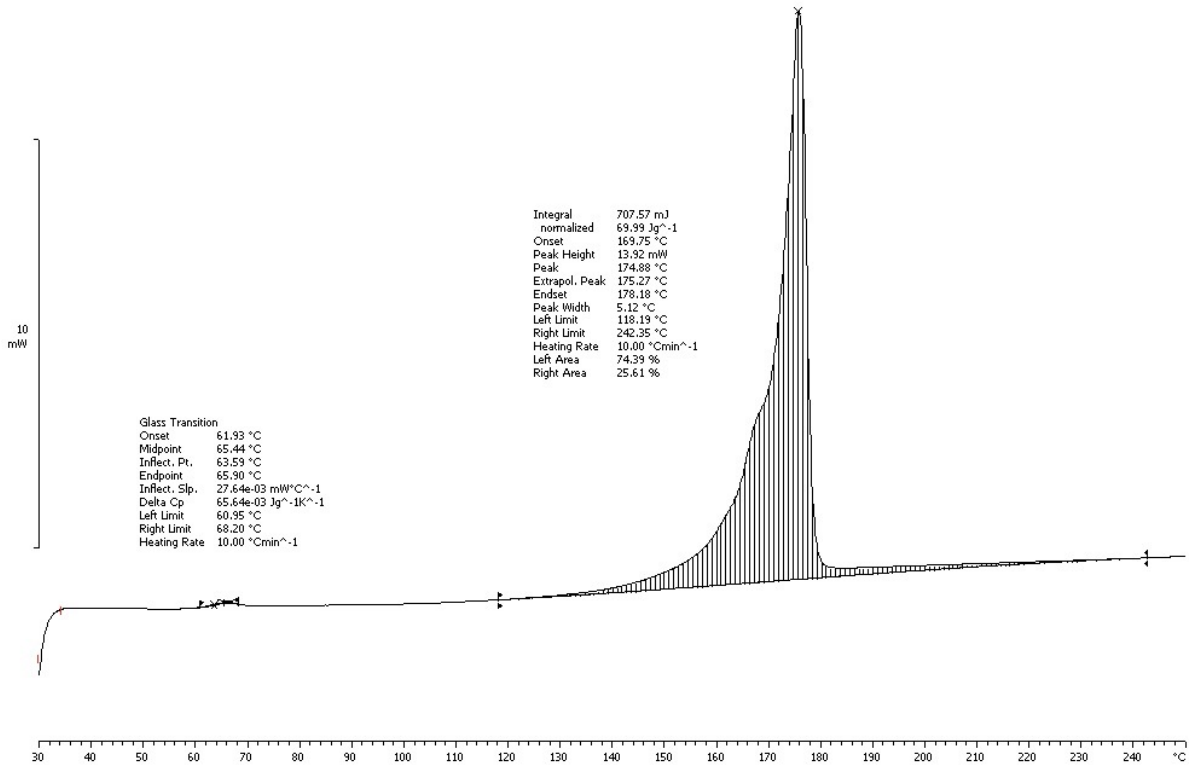
8.2.1 Δοκιμές SSP



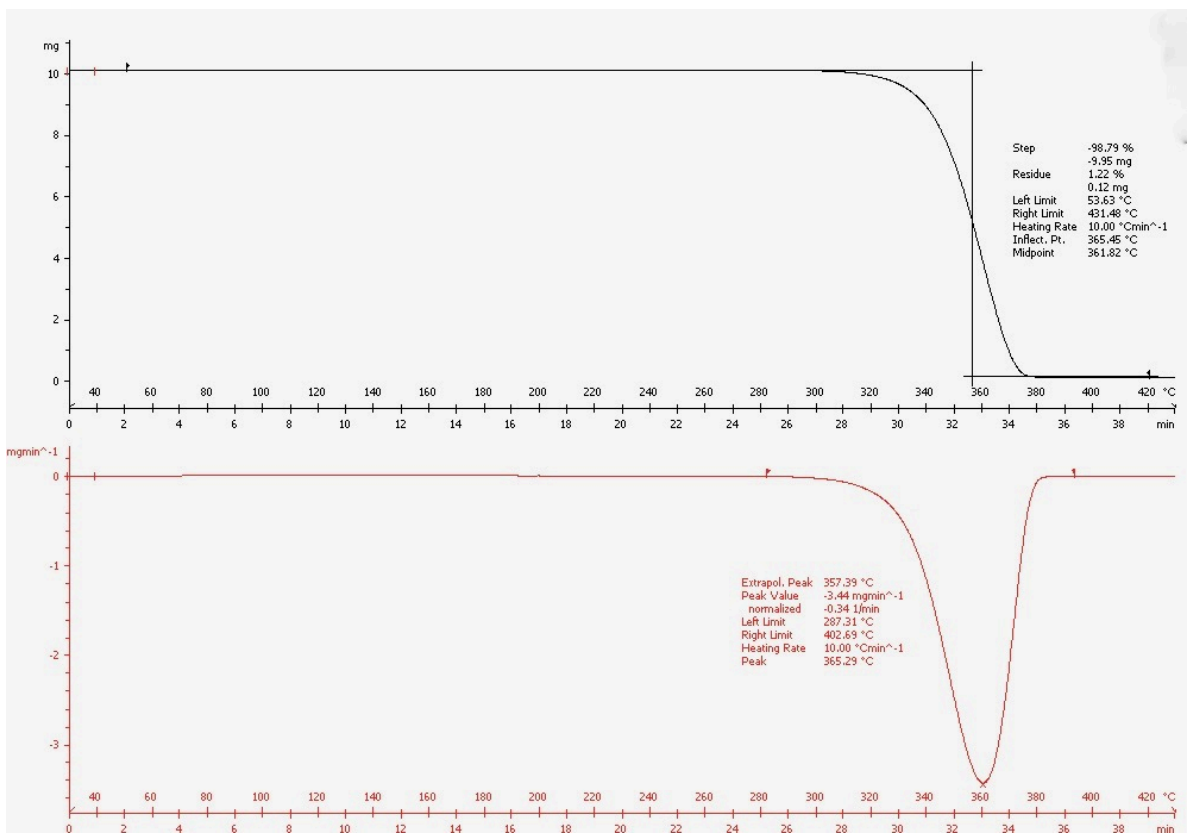
Σχήμα 8.19. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Purapol (4h, 130°C)



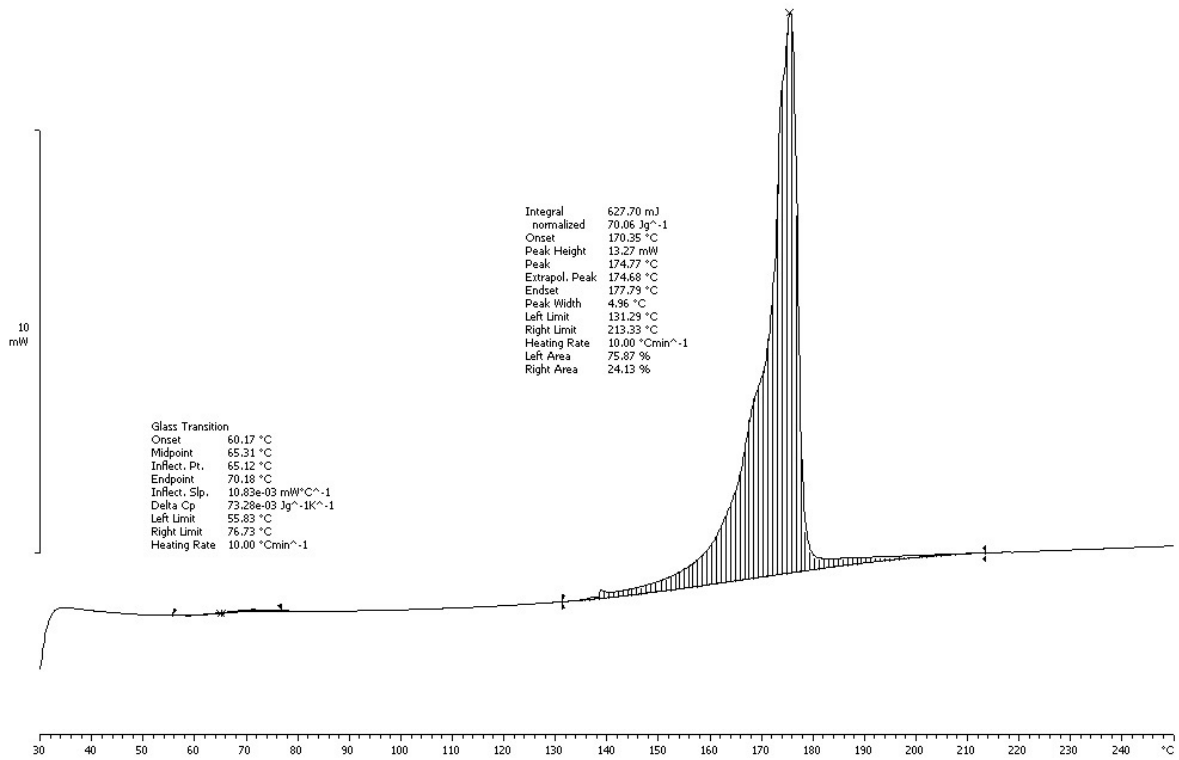
Σχήμα 8.20. Γράφημα DSC θερμικού προγραμματισμού Purapol (6h, 130°C)



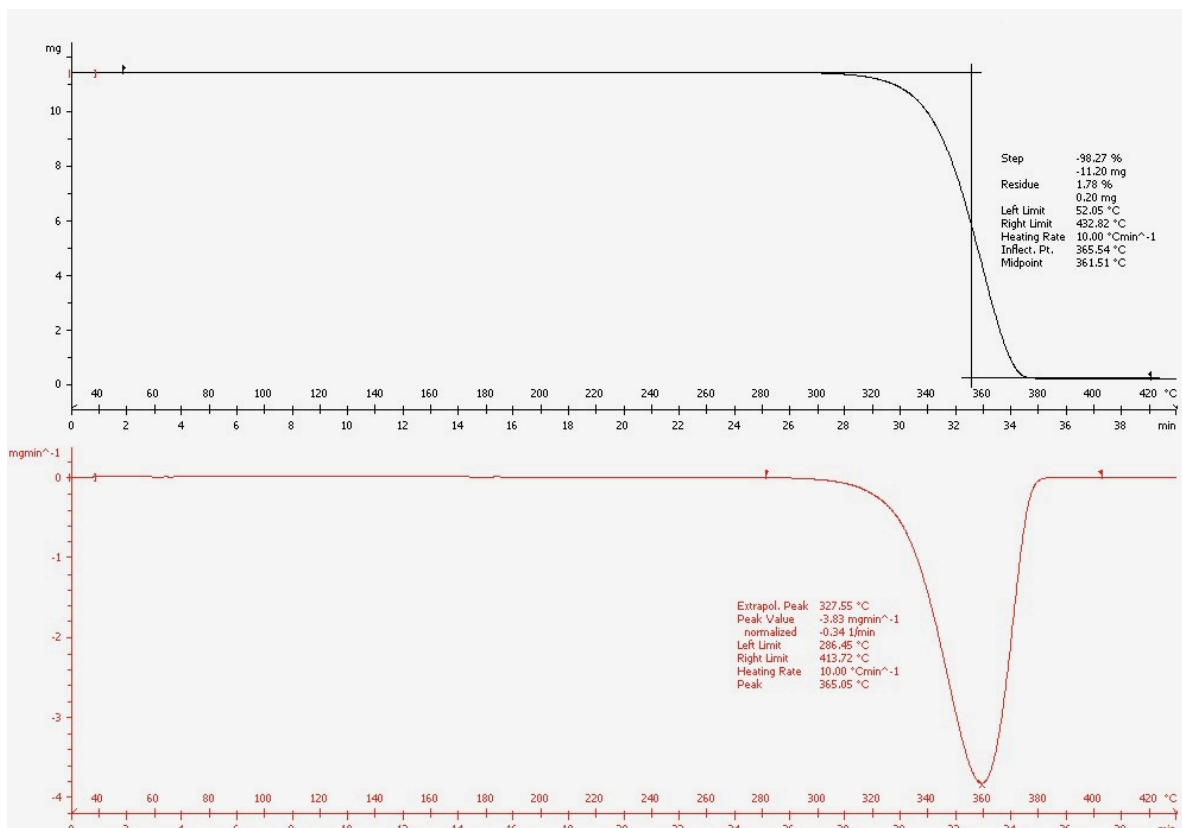
Σχήμα 8.21. Γράφημα DSC δοκιμής SSP I (8h, 130°C)



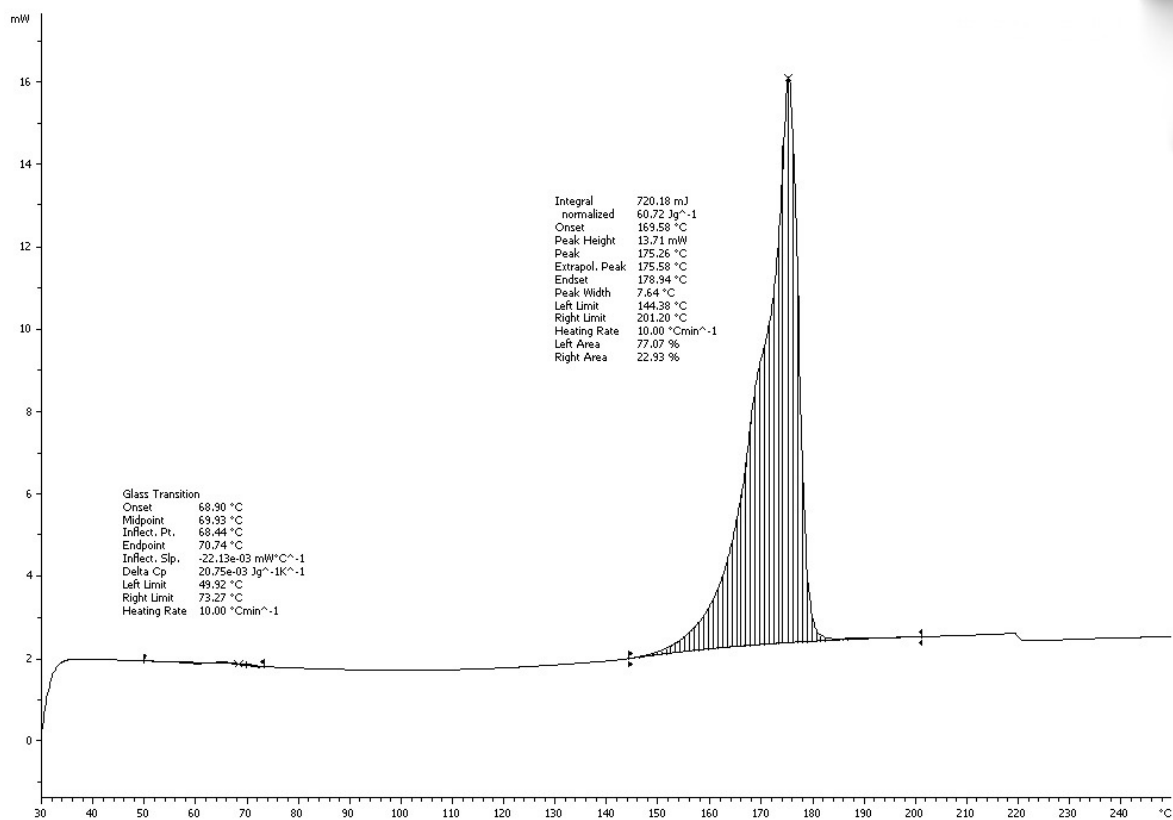
Σχήμα 8.22. Γράφημα TGA δοκιμής SSP I (8h, 130°C)



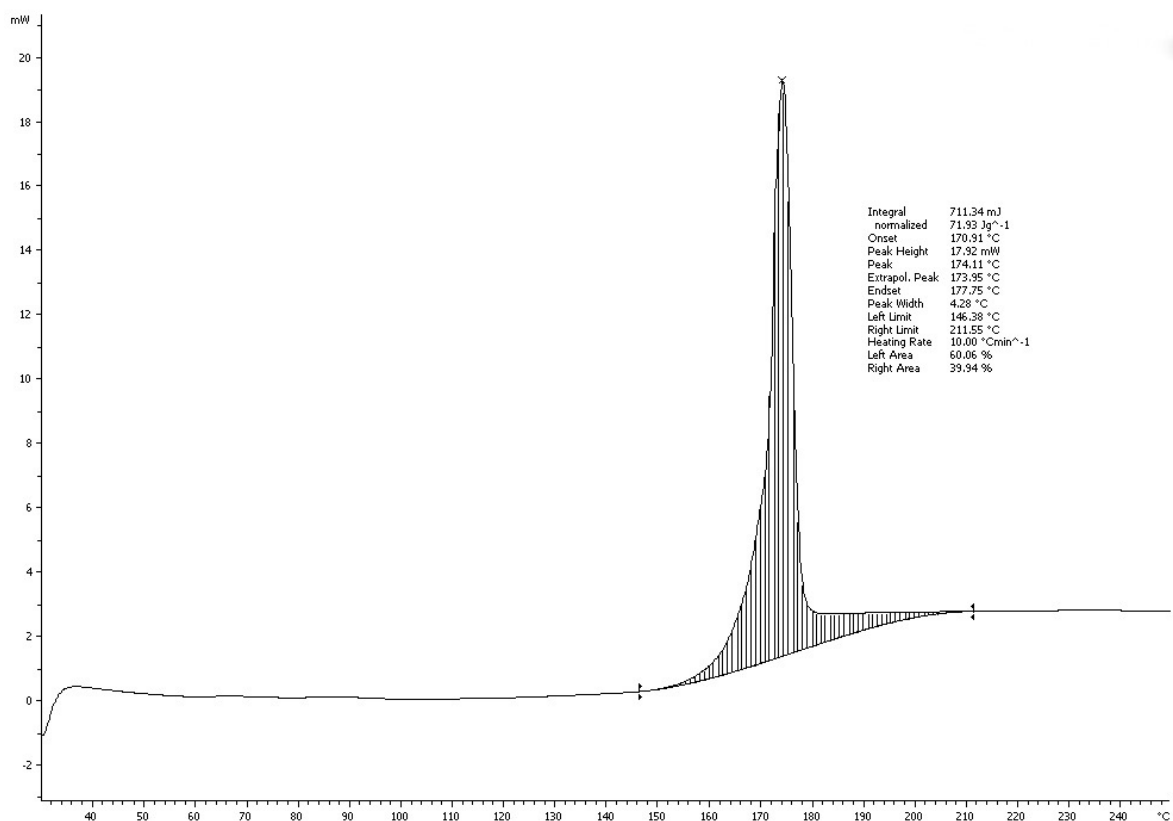
Σχήμα 8.23. Γράφημα DSC δοκιμής SSP II (16h, 130°C)



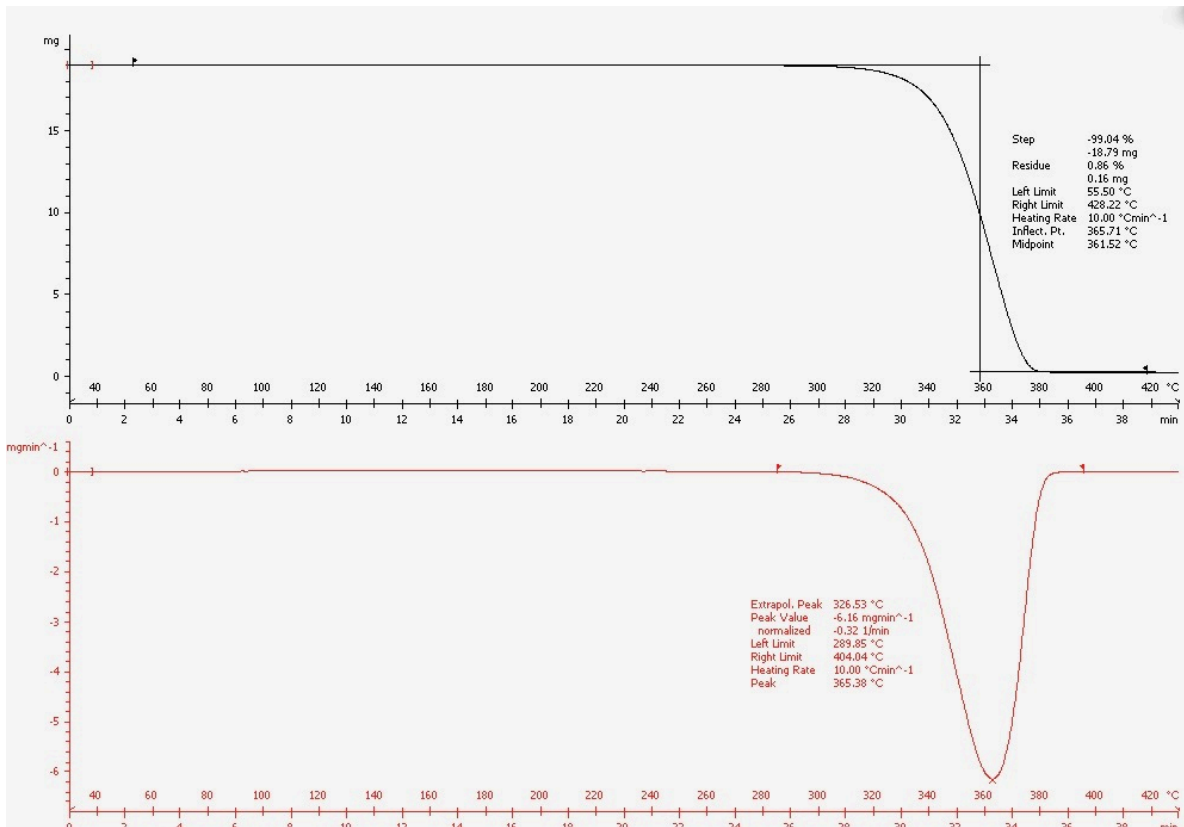
Σχήμα 8.24. Γράφημα TGA δοκιμής SSP II (16h, 130°C)



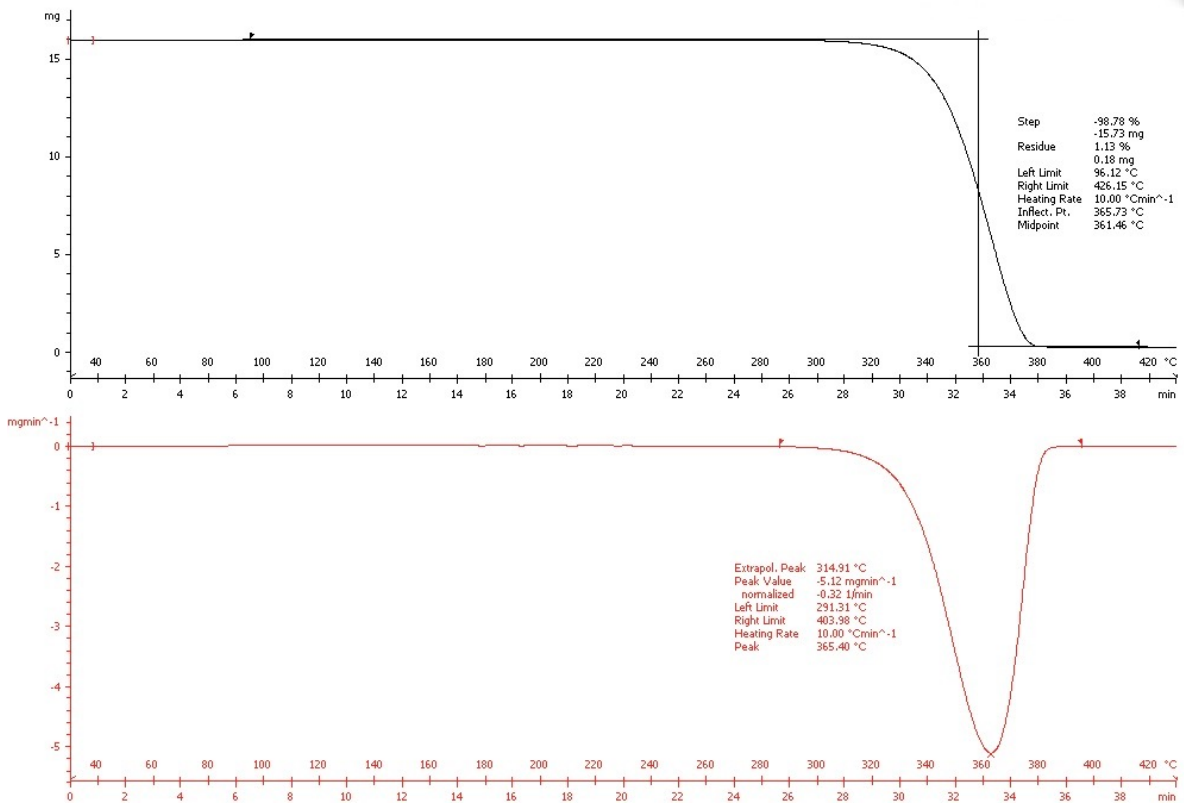
Σχήμα 8.25. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 1 (8h, 140°C)



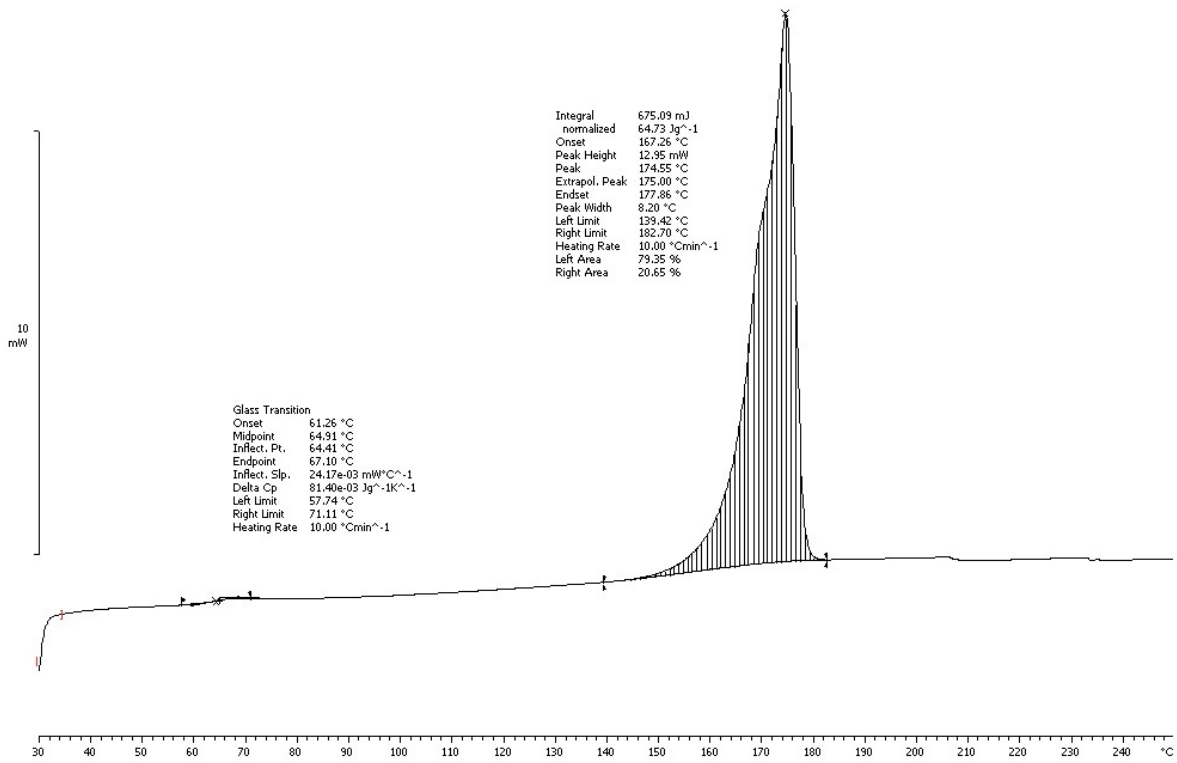
Σχήμα 8.26. Γράφημα DSC δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 2 (8h, 140°C)



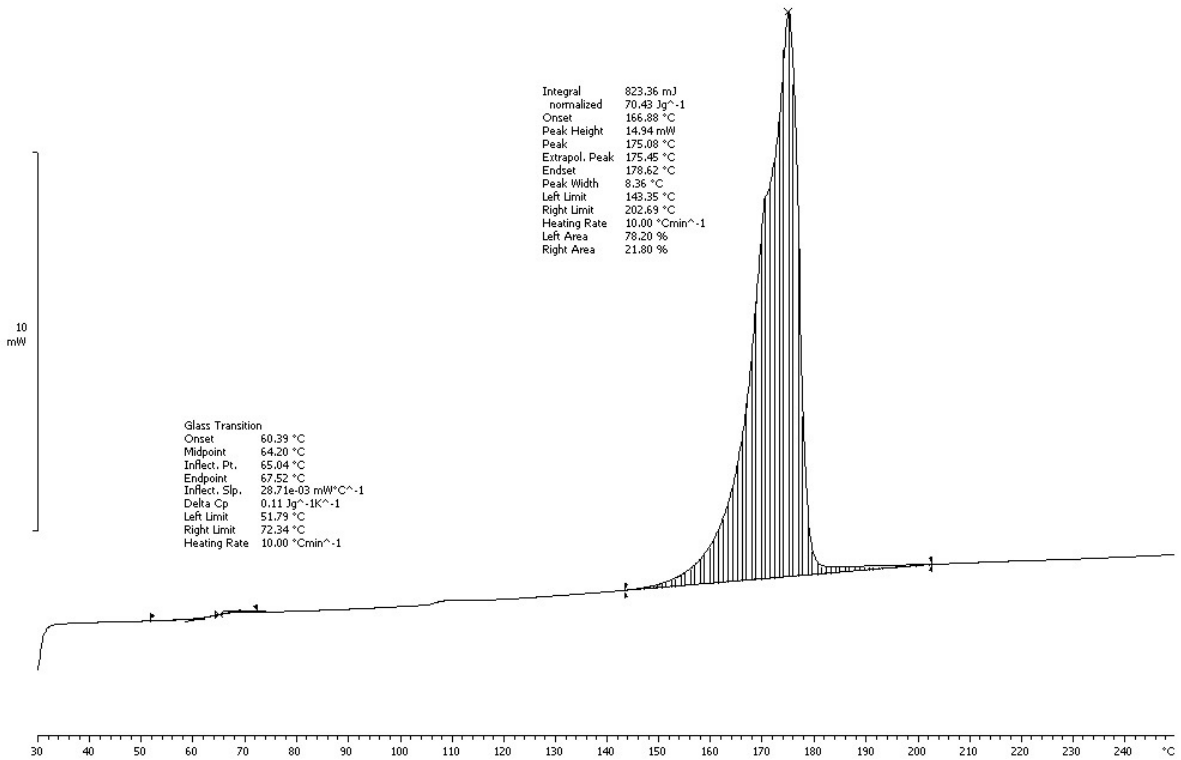
Σχήμα 8.27. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 1 (8h, 140°C)



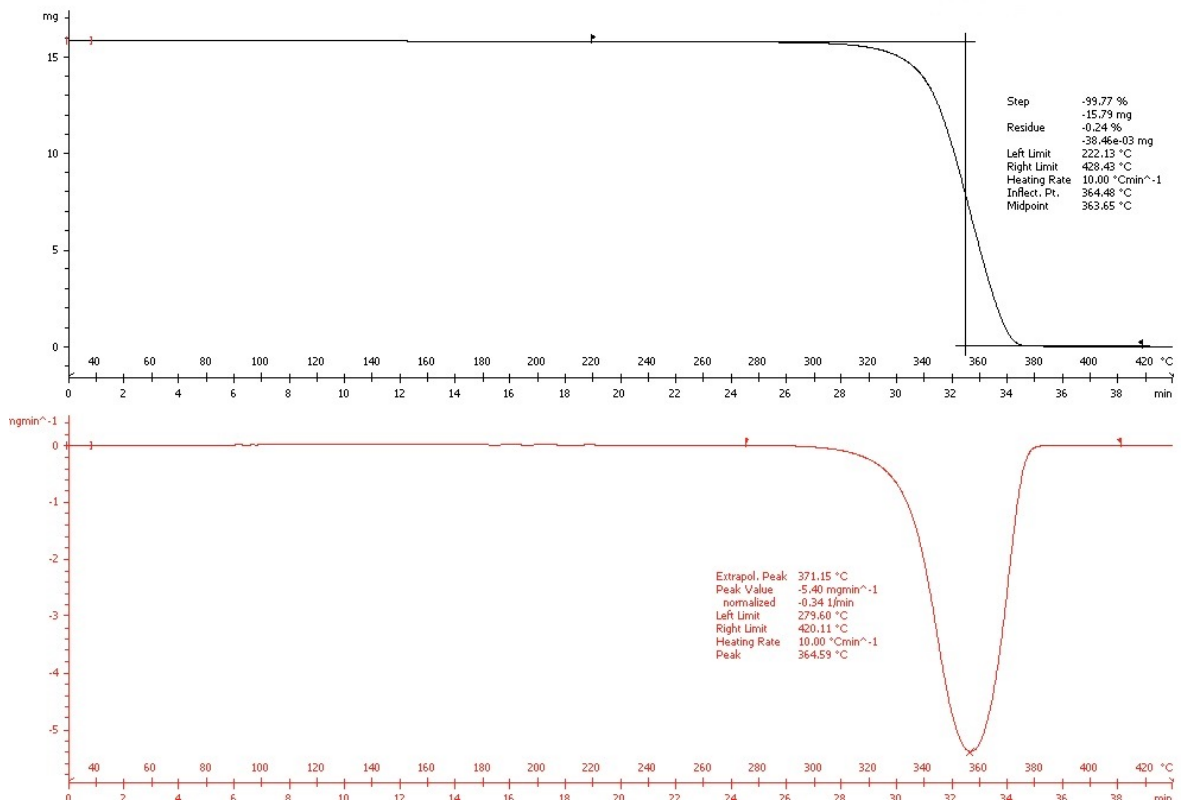
Σχήμα 8.28. Γράφημα TGA δοκιμής SSP III, αντιδραστήρα 2 (8h, 140°C)



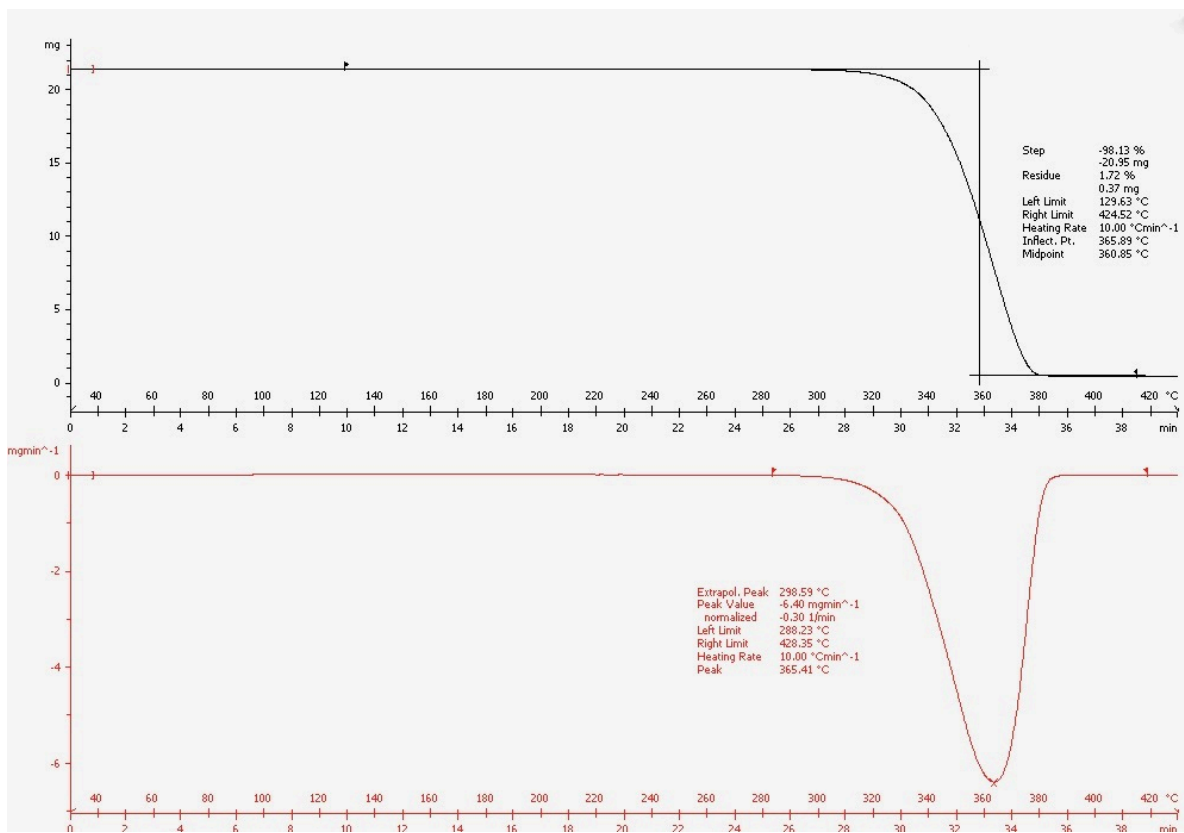
Σχήμα 8.29. Γράφημα DSC δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 1 (16h, 140°C)



Σχήμα 8.30. Γράφημα DSC δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 2 (16h, 140°C)



Σχήμα 8.31. Γράφημα TGA δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 1 (16h, 140°C)



Σχήμα 8.32. Γράφημα TGA δοκιμής SSP IV, αντιδραστήρα 2 (16h, 140°C)