



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διερεύνηση μεταπολυμερισμού στερεάς
κατάστασης με στόχο την ανακύκλωση
πολυ(γαλακτικού οξέος) μετά από υδρόλυση σε
βασικό περιβάλλον

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΤΩΝΙΑ ΣΥΜΕΩΝΙΔΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: **Κ.Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ**

ΑΘΗΝΑ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί το επιστέγασμα της διπλωματικής έρευνας που διεξήχθη στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με θέμα τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης με στόχο την ανακύκλωση πολυ(γαλακτικού) οξέος μετά από υδρόλυση σε βασικό περιβάλλον.

Με το παρόν θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με την πολύτιμη βοήθειά τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτού του έργου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας μου Δρ. Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη, Καθηγητή Ε.Μ.Π. για την άψογη συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, καθώς και για την αμέριστο και συνεχή συμπαράστασή του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην Δρ. Σταματίνα Βουγιούκα, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθειά της στη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς συνέβαλε ουσιαστικά στην επίλυση προβλημάτων και δυσκολιών, καθοδηγώντας με στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στους Ζώη Τσίνα και Μαντώ Κατσίνη, Χημικούς Μηχανικούς, με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ, για την καθοδήγηση και την βοήθειά τους, όπως επίσης και τον συμφοιτητή μου Πάυλο Θεοδούλου για την αξιόλογη συνεργασία μας στην παράλληλη εκπόνηση των διπλωματικών ερευνών μας.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω επίσης στον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, Ι.Δ.Α.Χ., στην Δρ. Αναστασία Μπούσια και στους υποψηφίους διδάκτορες Θάνο Πορφύρη και Σώζοντα Βασιλάκο για τις πολύτιμες συμβουλές τους, την τεχνική συνεισφορά τους και τη συμβολή τους στη δημιουργία ενός ευχάριστου και φιλικού κλίματος συνεργασίας.

Μετά τιμής,

Αντωνία Συμεωνίδου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
ΠΑΡΑΓΩΓΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)	7
Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή	7
Αναγκαιότητα Ύπαρξης Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών	7
1.3. Δείκτες Αποικοδόμησης (http://www.astm.org).....	10
1.4. Ταξινόμηση Βιοσποικοδομήσιμων Πολυμερών.....	11
1.5. Ιστορική Αναδρομή στο Πολυ(Γαλακτικό Οξύ)	14
1.6. Δομή Και Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	16
Βιοαποικοδομησιμότητα – Υδρολυτική διάσπαση	21
Παραγωγή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	27
Σύνθεση Μονομερών Πολυ (Γαλακτικού Οξέος)	27
Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου (ROP)	29
Άμεση Συμπύκνωση Γαλακτικού Οξέος	31
Παραγωγοί Και Εμπορικές Ονομασίες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	34
Εφαρμογές	36
Ιατρική36	
Συσκευασία	39
Αγροτικά Προϊόντα.....	42
Υφάσματα – Ίνες	43
Αυτοκινητοβιομηχανία	44
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	45
2.1. Τεχνικές Πολυμερισμού	45
2.1.1. Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας	45
2.1.2. Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος	46
2.1.3. Εναλλακτικές Τεχνικές Πολυμερισμού Μάζας σε Θερμοκρασίες Πλησίον Του Σημείου Τήξεως	47
2.2. Ορισμός Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης	48
2.2.1. Παράμετροι Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης	49
2.3. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	53
3.1. Πρώτες Ύλες –Συνθήκες Υδρόλυσης	56
Διάταξη Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	59
Δοκιμές Μεταπολυμερισμού Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	61

Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών και Προϊόντων Μεταπολυμερισμού.....	63
Ιξωδομετρία Διαλύματος Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	63
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC.....	67
Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA.....	69
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)	72
Μεταβολή Μοριακού Βάρους Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) κατά την Υδρόλυση/Θερμική Επεξεργασία.....	72
Μεταβολή Θερμικών Ιδιοτήτων Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) κατά την Υδρόλυση/Θερμική Επεξεργασία.....	74
Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	74
Αποτελέσματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	77
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΡΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)	79
Μεταβολή Μοριακού Βάρους κατά τον Μεταπολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Προπολυμερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)	79
Μεταβολή Θερμικών Ιδιοτήτων κατά τον Μεταπολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Προπολυμερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος).....	87
Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	87
Αποτελέσματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	93
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ).....	96
Συμπεράσματα Παρούσας Εργασίας Σχετικά Με Τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) 96	
Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα Πάνω Στον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) ..	97
ΣΧΗΜΑΤΑ	98
ΠΙΝΑΚΕΣ	102
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως ένας από τους πιο σημαντικούς βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες, το πολυ(γαλακτικό οξύ) - (PLA), του οποίου η δομική μονάδα προέρχεται από τη ζύμωση φυσικών πρώτων υλών, όπως το άμυλο του καλαμποκιού, η ζάχαρη και η κυτταρίνη, έχει τραβήξει τα τελευταία χρόνια την προσοχή, χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει και οι οποίες δίνουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές σε διάφορα εμπορικά πεδία.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η μελέτη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) σε δείγματα πολυ(γαλακτικού οξέος) κατόπιν υδρόλυσης αυτών σε βασικό περιβάλλον. Ειδικότερα, εξετάστηκε η συγκεκριμένη τεχνική πολυμερισμού ως μέθοδος για την αύξηση του μοριακού βάρους του υδρολυμένου πολυμερούς με στόχο την επιτυχή ανακύκλωση του. Παράμετροι της διεργασίας, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και το μοριακό βάρος του προπολυμερούς, μελετήθηκαν ως προς την απόδοση του ΠΣΚ καθώς και ως προς τις θερμικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ως εκ τούτου, η παρούσα διπλωματική εργασία απαρτίζεται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος γίνεται μια εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, στα είδη, στις ιδιότητες, στις εφαρμογές και στις προσδοκίες που δημιουργούν για μελλοντικές χρήσεις λόγω των εν γένει χαρακτηριστικών τους. Στο δεύτερο μέρος γίνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία, τον πολυμερισμό και την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Το τρίτο και τελευταίο μέρος περιλαμβάνει τη συσχέτιση των επιμέρους παραμέτρων που μελετήθηκαν με τις εξαρτώμενες μεταβλητές του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, οι διαδικασίες που εκτελέστηκαν πειραματικά περιλαμβάνουν υδρόλυση σε βασικό περιβάλλον, θερμική επεξεργασία των υδρολυμένων δειγμάτων και μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους. Ο χαρακτηρισμός των προπολυμερών και των προϊόντων περιελάμβανε ιξωδομετρία διαλύματος, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για την αξιολόγηση των θερμικών ιδιοτήτων.

Συμπερασματικά, ως βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής ΠΣΚ, ορίστηκαν οι 130 °C ως θερμοκρασία, οι 16 ώρες ως χρόνος επώασης αντίδρασης, μέγιστο αρχικό μοριακό βάρος προπολυμερούς στα 30000 g/mol και κρυσταλλικότητα προπολυμερούς μεγαλύτερη του 16%. Αν πληρούνται τα ανωτέρω, παρατηρείται αύξηση του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους έως και 46%. Επιλέον, με εφαρμογή ΠΣΚ, αυξήθηκε γραμμικά το σημείο τήξεως συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης, ως προς τη μορφολογία τους έγιναν πιο ομοιόμορφες οι καμπύλες τήξεως και δεν μεταβλήθηκε το σημείο αποικοδόμησης, καθιστώντας τα προϊόντα του ΠΣΚ ανθεκτικά προϊόντα ανακύκλωσης.

Η ανά χείρας εργασία αποτελεί τη βάση για μελλοντική έρευνα πάνω στο πολυ(γαλακτικό οξύ) που θα μπορούσε να κατευθυνθεί προς εμβάθυνση στο ορισμένο από αυτή την εργασία εύρος βέλτιστων συνθηκών, ή προς την ενσωμάτωση διαφόρων προσθέτων πριν τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Δεδομένου ότι όλη η έρευνα στοχεύει στην ανακύκλωση του πολυ(γαλακτικού οξέος) και καθώς για οποιαδήποτε εφαρμογή απαιτείται προηγούμενη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων, μπορεί να γίνει διεξαγωγή ΠΣΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα, ώστε να παραχθεί ικανή ποσότητα προϊόντος για να υποβληθεί σε πειράματα μηχανικών ιδιοτήτων. Το πεδίο έρευνας του πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι ευρύ και ιδιαίτερα ενδιαφέρον.

ABSTRACT

Poly(Lactic acid) – (PLA), is one of the most important biodegradable polymers, due to its excellent properties that launch widespread commercialization. It derives from the fermentation of natural raw materials, such as corn sugar and cellulose and has recently attracted both the academic and industrial attention.

The main objective of this thesis is the study of solid state polymerization (SSP) in poly(lactic acid) samples, which have been hydrolyzed in basic environment. This technique of polymerization was studied, as a possible viable method for increasing the molecular weight of hydrolysed polymer towards successful recycling. In order to assess the contribution of SSP on the molecular weight of the product and on its thermal properties the following parameters were studied: reaction temperature, reaction time and molecular weight of the prepolymer.

Organized in three parts, Part I of this thesis covers several important topics including properties and applications of biodegradable polymers where lactic acid belongs to. Part II includes description of the experimental procedure, followed by the preparation of the samples and polymerization. Analysis of the experimental results follows in Part III. The experimental procedure includes hydrolysis in basic environment, heat treatment of the hydrolysed samples and SSP in order to increase the molecular weight of the samples. The molecular weight increase and the thermal properties were studied by viscometry tests, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

It was observed that the preferable conditions to run SSP are 130°C for a period longer than 16 h, which proved to be the incubation time, a maximum initial molecular weight of the prepolymer of 30000 g/mol and an initial crystallinity greater than 16%. Having satisfied the mentioned above conditions, the viscosity-average molecular weight increased up to 46%. Moreover, SSP resulted in a linear increase of the melting temperature as a function of reaction temperature. In addition to that, the morphology of the melting curves changed, since they became more pronounced, without secondary melting behaviour. The degradation temperature did not change, making the process a possible recycling technique.

The present work can be used as a basis for future research on poly(lactic acid) that could be directed towards an in depth analysis of the optimal conditions, or the use of various additives before solid state polymerization. Since all research is aimed at the recycling of PLA, a study of mechanical properties is required and large-scale SSP should be carried out, in order to produce sufficient quantity of products to undergo mechanical property tests. The scientific field of poly(lactic acid) is broad and literature and experimental research appears to be of great interest.

1

ΠΑΡΑΓΩΓΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

1.Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή

Ο όρος βιοαποικοδομήσιμο πλαστικό αντιπροσωπεύει το όραμα της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας, όπου μια σακούλα ή ένας περιέκτης θα διασπάται γρήγορα στο περιβάλλον, αν αφεθεί μετά την απόρριψή του ως έχει. Έτσι, ως «βιοαποικοδομήσιμα» περιγράφονται τα πολυμερή που συνήθως προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και μετά τον κύκλο ζωής τους, όταν απορρίπτονται, υφίστανται σημαντική αλλαγή της χημικής δομής τους υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την απώλεια ορισμένων ιδιοτήτων τους, η οποία απώλεια μπορεί να μετρηθεί από τις μεθόδους-πρότυπα για κάθε διαφορετικό πολυμερές και για κάθε διαφορετική εφαρμογή. Η διάσπαση είναι αποτέλεσμα δράσης των υπάρχοντων φυσικών μικροοργανισμών στο εκάστοτε περιβάλλον (χώμα, λίπασμα, θάλασσα), όπως τα βακτήρια, οι μύκητες και τα φύκια.

2.Αναγκαιότητα Ύπαρξης Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών

Η παγκόσμια εξάρτηση από τα παράγωγα του πετρελαίου, εν προκειμένω τα πλαστικά, έχει σαφώς αυξηθεί τα τελευταία χρόνια καθιστώντας τα υλικά αυτά αναπόσπαστο στοιχείο της καθημερινής μας ζωής. Η βιομηχανία των πλαστικών επί του παρόντος βρίσκεται αντιμέτωπη με δύο κρίσιμα προβλήματα που χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Αφενός εξαντλείται ταχέως το αργό πετρέλαιο (Σχήμα 1) και ως εκ τούτου εξαντλούνται και οι πρώτες ύλες παρασκευής συνθετικών πλαστικών, αφετέρου λόγω της μικρής διάρκειας χρήσης των πλαστικών, αυτά απορρίπτονται γρήγορα επιβαρύνοντας το περιβάλλον με μεγάλο όγκο απορριμάτων που δεν διασπώνται από τα μικρόβια του εδάφους.

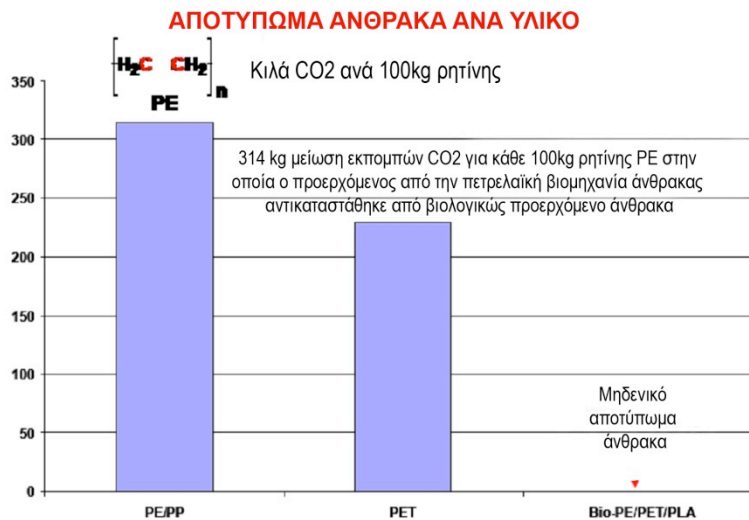
Σε συνέχεια των ανωτέρω αξίζει να σημειωθεί η μείωση του αποτυπώματος άνθρακα χρήσει βιοπολυμερών. Για κάθε 100 kg πολυολεφινών (PE, PP), ή πολυεστέρα που παρασκευάζεται, ο ορυκτός άνθρακας που περιέχεται στο προϊόν αντιστοιχεί σε 314 kg CO₂ (85.7% ορυκτός άνθρακας), ή 229 kg CO₂ (62.5% ορυκτός άνθρακας) αντίστοιχα που εκλύεται στο περιβάλλον μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής του προϊόντος. Σε αντίθεση, η αντικατάσταση του ορυκτού άνθρακα από ανανεώσιμο άνθρακα οδηγεί σε μηδενική έκλυση CO₂ στο

περιβάλλον, αφού το υιο αντισταθμίζεται από τον επόμενο κύκλο καλλιέργειας των πρώτων υλών από τις οποίες παρασκευάζονται βιοπολυμερή (Σχήμα 2) (Narayan, 2011). Για τους προαναφερθέντες λόγους η βιομηχανία που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη παράγωγα πετρελαίου μπορεί και πρέπει εναλλακτικά να στραφεί σε βιοαποικοδομήσιμα ανθεκτικά πολυμερή παραγόμενα από πρώτες ύλες διάφορες του πετρελαίου.

Χιλιάδες δισεκατομ. βαρέλιων/ημέρα



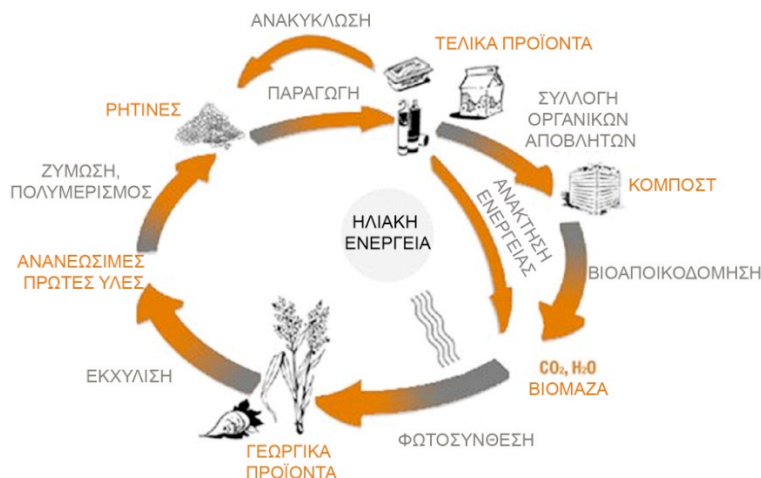
Σχήμα 1: Παγκόσμια κατανάλωση και παραγωγή πετρελαίου σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα από το 2000-2009 και πρόγνωση στοιχείων από το 2009-2015. (Energy Insights.net 2009)



Σχήμα 2: Αποτύπωμα άνθρακα ανά πολυμερές (Narayan, 2011)

Τα πολυμερή γεωργικής προέλευσης προέκυψαν ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση των συνθετικών πλαστικών. Εκτός της ικανότητάς τους να διασπώνται στο έδαφος, το νερό ή το βιολογικό λίπασμα, έχουν δείξει και χρήσιμες ιδιότητες για την κατασκευή εμπορικώς αξιοποιήσιμων προϊόντων. Η παραγωγή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών περιλαμβάνει επεξεργασία σε υδατικά περιβάλλοντα παράλληλα με μικροβιακές καλλιέργειες, παραγωγή μη τοξικών αποβλήτων και χρήση ανανεώσιμων – μη ορυκτών– πρώτων υλών. Κατά τη διάρκεια της διάσπασής τους, τα υλικά αυτά απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς, ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι για την παραγωγή της βιομάζας μέσω της διεργασίας

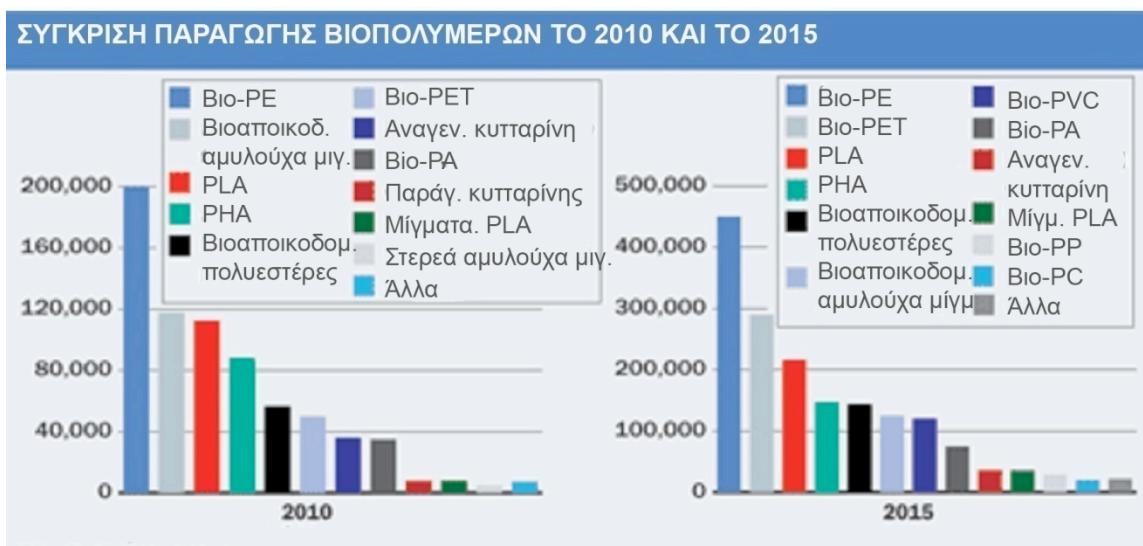
της φωτοσύνθεσης έχει απορροφηθεί αντίστοιχη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, δημιουργώντας έτσι έναν αειφόρο κύκλο (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Κύκλος ζωής βιοπολυμερών (organic-market.info 2008)

Η βιομηχανία μπορεί σήμερα να επωφεληθεί από την αύξηση της παραγωγής των γεωργικών προϊόντων, προκειμένου να λάβει τις πρώτες ύλες για την ανάπτυξη των βιοπολυμερών. Η ζάχαρη από καλαμπόκι, για παράδειγμα, στις Η.Π.Α. και από ζαχαροκάλαμο στη Βραζιλία αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοϋλικών (National Corn Growers Association Annual Report 2007) (Snell, 2009). Το 2005 η συνολική ζήτηση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην Βόρεια Αμερική, τη Δυτική Ευρώπη και την Ασία έφτασε τους 85000 τόνους. Η εκτίμηση για το 2010 ήταν πως η συνολική ζήτηση θα έφτανε τους 230000 τόνους. (Greg, 2006). Κάνοντας τον υπολογισμό φαίνεται πως η βιομηχανία των βιοπολυμερών έχει ρυθμό αύξησης περίπου 20% παγκοσμίως κάθε χρόνο (Σχήμα 4), ενώ το ποσοστό αυτό αντιπροσωπεύει μόνο το 0.1% του συνόλου στον τομέα των πλαστικών, γεγονός που υποδεικνύει ότι η δυνητική αγορά είναι τεράστια και η αύξηση της τάξης του 20% είναι βιώσιμη για πολλά ακόμα χρόνια, δίνοντας κίνητρο στους καλλιεργητές να αυξήσουν την παραγωγή τους (icis.com 2011).

Η Zeeland Farm Services (zfsinc.com), επί παραδείγματι, μια αγροτική επιχείρηση στο Michigan λειτουργεί ένα βιοδιωλιστήριο με ετήσιο τζίρο πάνω από \$ 200 MM επεξεργαζόμενη περίπου 26000 βατσέλια (το βαρέλι είναι περίπου ίσο των 30 l) κυάμου σόγιας ανά ημέρα. Η λειτουργία της επιχείρησης βασίζεται στην κατοχυρωμένη ως ευρεσιτεχνία τεχνική της οζονόλυσης που μετατρέπει τα φυτικά λίπη (σόγιας, καλαμποκιού, κραμβέλαιο καστορέλαιο) και τα λιπαρά οξέα των μεθυλ- και αίθυλ- αιθέρων τους σε μια σειρά βιο-μονομερών, μονοεστέρων, πολυολών και αλδεϋδών που προσφέρονται προς πολυμερισμό (Narayan, 2011).



Σχήμα 4: Παραγωγή βιοπολυμερών το 2010 και πρόβλεψη μελλοντικής παραγωγής για το 2015 (icis.com 2011)

1.3. Δείκτες Αποικοδόμησης (<http://www.astm.org>)

Η βιοαποικοδομησιμότητα υπολογίζεται με χρήση της διαδικασίας ASTM D5338 που μετράει τη μετατροπή του υλικού σε διοξείδιο του άνθρακα, όταν αυτό είναι τοποθετημένο σε σφραγισμένες φιάλες που περιέχουν ενεργό λίπασμα για περίοδο 6 μηνών. Οι φιάλες διατηρούνται στους 58°C, σε επίπεδα υγρασίας και οξυγόνου τέτοια ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη μικροβιακή δραστηριότητα. Τα κριτήρια που πρέπει να καλυφθούν ώστε να θεωρηθεί η εξέταση βιοαποικοδομησιμότητας επιτυχής, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM D6400, είναι η μετατροπή του υλικού σε διοξείδιο του άνθρακα να υπερβαίνει το 60% όταν πρόκειται για ομοπολυμερή, ή το 90% όταν πρόκειται για μίγματα πολυμερών και συμπολυμερή με πρόσθετα. Το ποσοστό 60% καθορίστηκε βάσει του ποσοστού μετατροπής του χαρτιού Kraft που αποτελεί υλικό αναφοράς.

Ο θρυμματισμός ενός πολυμερούς μετράται μέσω κοσκίνησης των υπολειμμάτων που λαμβάνονται μετά το πείραμα της βιοαποικοδομησιμότητας. Η εξέταση του θρυμματισμού θεωρείται επιτυχής όταν το λιγότερο από το 10% των υπολειμμάτων του υλικού παραμένει σε μέγεθος 2 mm μετά από 12 εβδομάδες. Σκοπός της εξέτασης θρυμματισμού είναι η απόδειξη της μη διακριτής φύσης των υπολειμμάτων στο τελικό λίπασμα.

Η οικοτοξικότητα καθορίζεται από την ανάπτυξη φυτών και βλάστησης σε εδάφη που αποτελούνται από μίξη εδάφους-λιπάσματος σε ποσοστό 1-10% συγκρινόμενη με την αντίστοιχη ανάπτυξη στο έδαφος-αναφορά (ποσοστό λιπάσματος 0%). Για να κριθεί επιτυχής η μέτρηση θα πρέπει η ανάπτυξη της χλωρίδας στα εδάφη που περιέχουν το λίπασμα να είναι σημαντικά υψηλότερη αυτής των φυτών που βρίσκονται στο έδαφος που έχει θεωρηθεί ως μονάδα εξέτασης.

Πέραν των προαναφερθέντων υπάρχουν και οι χημικές εξετάσεις, οι εξετάσεις μετάλλων κ.α. με σκοπό να ελεγχθεί η ασφάλεια των υλικών από περιβαλλοντικής σκοπιάς.

Τα προϊόντα που πληρούν τα πρότυπα ASTM επιβραβεύονται με τη σήμανση της λιπασματοποίησης και οδηγούνται σε εγκαταστάσεις λιπασματοποίησης και όχι σε οικιακούς κάδους κομποστοποίησης.



Σχήμα 5: Σήμανση για λιπασματοποιήσιμα πλαστικά προϊόντα σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN13432 και EN 14995, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-6400 για τις Η.Π.Α. και σύμφωνα με το σύστημα GreenPLA της Ιαπωνίας (<http://www.astm.org>)

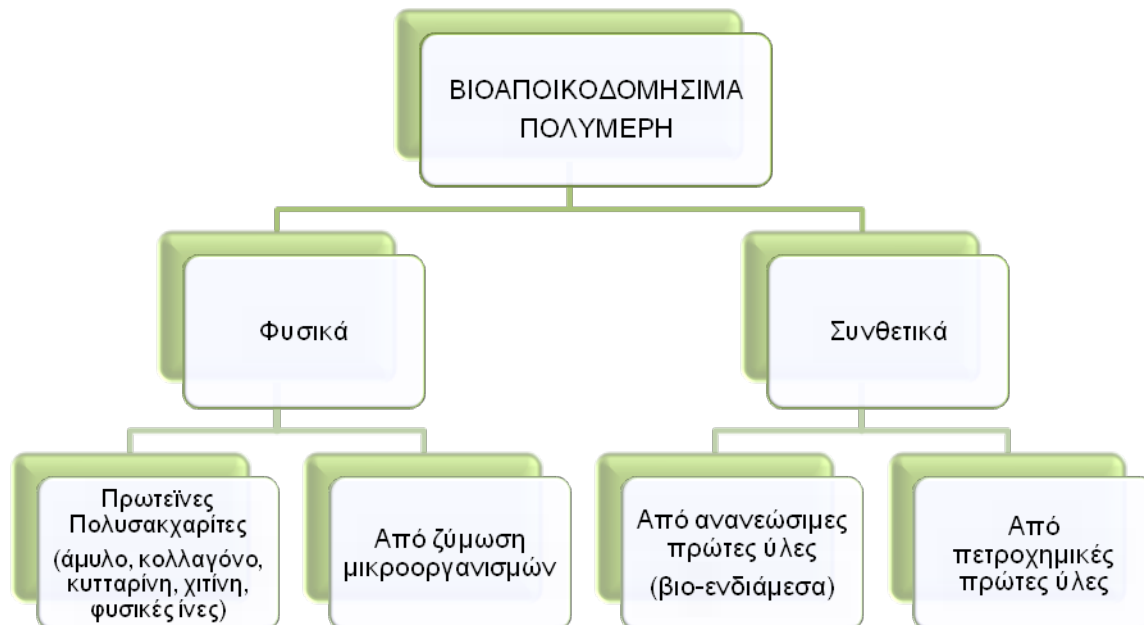
1.4. Ταξινόμηση Βιοσπικοδομήσιμων Πολυμερών

Η βιοαποικοδόμηση είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από την πρώτη ύλη παραγωγής του πολυμερούς, τη χημική δομή του και τον τρόπο σύνθεσής του. Η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των βιοπολυεστέρων, εν προκειμένω, οφείλεται στην παρουσία του εστερικού δεσμού, ικανού να υποστεί ενζυμική ή χημική υδρόλυση ή οξείδωση. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι είτε φυσικά, είτε συνθετικά πολυμερή (Σχήμα 6). Μελετώντας τα ως προς την περιβαλλοντική διάσπασή τους χωρίζονται βάσει του μηχανισμού διάσπασης σε (ASTM/ISR, alpha-bio.eu):

- Βιοαποικοδομήσιμα (biodegradable) – μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα στον ίδιο ρυθμό όπως το χαρτί Kraft και άλλα πιστοποιημένα ως προς τη λιπασματοποίησή τους προϊόντα.
- Κομποστοποιήσιμα (Σχήμα 7) – υποβάλλονται σε βιολογική αποσύνθεση σε κατάλληλη τοποθεσία κομποστοποίησης, ώστε το υλικό να μην είναι οπτικά διακριτό και να διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανες ενώσεις και βιομάζα. Η διαδικασία αφήνει τοξικά κατάλοιπα που επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του λιπάσματος.
- Υδρο-βιοαποικοδομήσιμα (hydrobiodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα υδρόλυσης, περιέχουν άμυλο, ή παράγωγά του σε υψηλό ποσοστό.
- Φωτο-αποικοδομήσιμα (photodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα της δράσης του φυσικού φωτός της ημέρας.
- Φωτο-βιοαποικοδομήσιμα (photobiodegradable) – η διάσπασή τους βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπαστή» κατά την διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης. Αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμα και αν ακολουθήσει ταφή, θα αποικοδομηθούν με τη βοήθεια βακτηρίων και

μυκήτων, αφού προηγουμένως ο διασπάστης θα έχει διασπάσει τα μακρομόρια του πλαστικού σε μικρότερα.

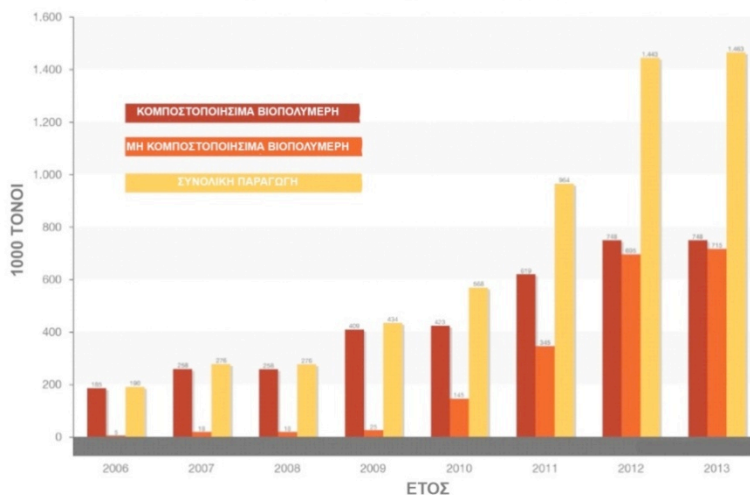
- Οξειδωτικά αποικοδομήσιμα (oxodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα οξείδωσης.
- Βιοδιαβρώσιμα - διασπώνται από φυσικούς παράγοντες, όπως η παρουσία μικροοργανισμών, ή η διάλυσή τους στο νερό.



Σχήμα 6: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών βάσει της πρώτης ύλης.

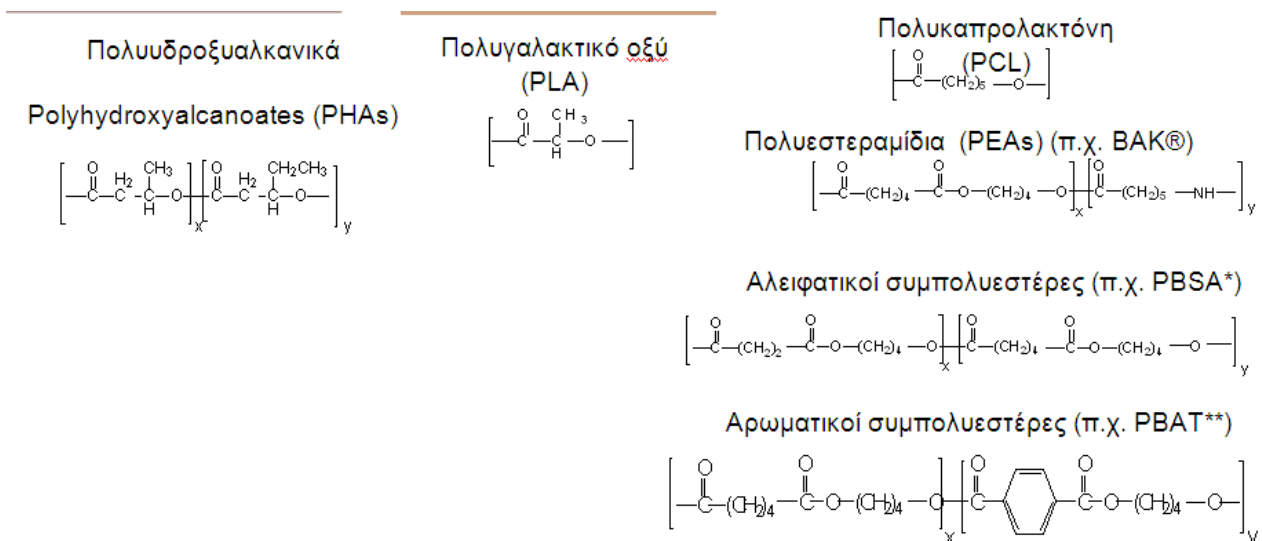
Ο έλεγχων παράγων για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι η πρώτη ύλη που αντιπροσωπεύει το 50% του κόστους παραγωγής. Ως εκ τούτου, εκτός από το καλαμπόκι οι επιστήμονες διερευνούν και άλλες πρώτες ύλες από τα γεωργικά προϊόντα ή από απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων, όπως ο ορός γάλακτος, το πίτουρο του σιταριού - που είναι το τρίτο σε παραγωγή δημητριακό παγκοσμίως μετά τον αραβόσιτο και το ρύζι - η μελάσα – που είναι ένα παραπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο- και τα χρησιμοποιημένα λάδια (Solaiman, 2006).

Σήμερα μελετάται μια μεγάλη ποικιλία βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και πολυμερών προερχομένων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με εφαρμογές που κινούνται σε εύρος από σακούλες σκουπιδιών έως ιατρικά υλικά. Συνθετικά πολυμερή που περιλαμβάνουν το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), τα πολυ-υδροξυαλκάνια (PHAs), την πολυκαπρολακτόνη (PCL), την πολυ(π-διοξανόνη) (PPDO) και τον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS), καθώς και φυσικά πολυμερή, όπως η υδρογέλη (hydrogel), το άμυλο, η κυτταρίνη, η χιτίνη, η χιτοζάνη, η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες είναι ένα μέρος του συνόλου.



Σχήμα 7: Παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών, διαχωρισμός μεταξύ κομποστοποιησίμων και μη κομποστοποιησίμων. (europa-bioplastics.org)

Εξ' αυτών η οικογένεια των βιοπολυεστέρων ανήκει σε αυτές που έχουν τραβήξει περισσότερο την προσοχή καθώς έχουν υψηλές προοπτικές στο μέλλον. Η κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών με κριτήριο την πρώτη ύλη αποτυπώνεται στο Σχήμα 8 με κυρίαρχο πολυμερές το πολυ(γαλακτικό οξύ), το οποίο αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.





Σχήμα 8: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυεστέρων βάσει πρώτηςύλης(Bordes, 2009)

1.5. Ιστορική Αναδρομή στο Πολυ(Γαλακτικό Οξύ)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει έχει γίνει ευρέως γνωστό τα τελευταία χρόνια, ωστόσο δεν είναι ένα καινούργιο υλικό. Το 1845 ο Theophile-Jules Pelouze συνέθεσε πολυ(γαλακτικό οξύ) από συμπύκνωση γαλακτικού οξέος, ενώ το 1932 ο Wallace Hume Carothers με τη ομάδα του ανέπτυξαν μια μέθοδο για τον πολυμερισμό των λακτιδίων για την παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος), που αργότερα κατοχυρώθηκε ως πατέντα από την DuPont το 1954. Παρότι το πολυ(γαλακτικό οξύ) ήταν γνωστό για πολλές δεκαετίες, η χρήση του ήταν περιορισμένη σε βιοϊατρικές εφαρμογές (βιοαποικοδομήσιμα ράμματα, πρόσθετα, υλικά ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου), λόγω του υψηλού κόστους του. Η επανάσταση έγινε στις αρχές της δεκαετίας 1990, όταν η Cargill Inc. κατάφερε να παράξει υψηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) χρησιμοποιώντας την αντίδραση διάνοιξης του δακτυλίου του λακτιδίου. Το 1997 σχηματίστηκε η Cargill Dow LLC (μια κοινοπραξία μεταξύ της Cargill Inc. και της Dow Chemical Company) και ξεκίνησε η ευρεία παραγωγή ρητινών πολυ(γαλακτικού οξέος) υπό την εμπορική ονομασία Nature Works™. Αυτό ήταν ένα κομβικό σημείο στην ιστορία του πολυ(γαλακτικού οξέος), καθ' ότι σημαίνει την αρχή της εποχής της παραγωγής σε εμπορική κλίμακα αυτού του βιο- πολυμερούς, μετατρέποντας το από υλικό για εξειδικευμένες χρήσεις σε εμπορικό θερμοπλαστικό. Η αύξηση της διαθεσιμότητας του πολυ (γαλακτικού οξέος) παράλληλα με την στροφή προς τα «πράσινα» υλικά και τις «πράσινες» τεχνολογίες είχε ως άμεση συνέπεια μια αντίστοιχη αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος γύρω από αυτό (Σχήμα 9) (Auras 2010).



Σχήμα 9: Αριθμός δημοσιευμένων εργασιών από το 1960 (από αναζήτηση στο Scholars Portal-Δεκέμβριος 2009), (Auras 2010)

Στον Πίνακα 1 γίνεται μια ιστορική αναδρομή στο 2-υδροξυ προπανικό οξύ, το εμπορικώς καλούμενο γαλακτικό οξύ, που αποτελεί την πρώτη ύλη στην παραγωγή πολυ(γαλακτικού οξέος) ξεκινώντας από την πρώτη απόσταξη του 230 χρόνια πριν, μέχρι την χρήση του για την παρασκευή πλαστικών σακούλων απορριμάτων. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται τα σημαντικότερα γεγονότα των τελευταίων 60 χρόνων σχετικά με τις εταιρείες παραγωγής πολυ(γαλακτικού οξέος) και τα προϊόντα που προωθούνταν στην αγορά.

Πίνακας 1: Ιστορική αναδρομή στο 2-υδροξυ προπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ)

Πρώτη απόσταξη από ξυνόγαλο	Carl Wilhelm Scheele	1780
Ανακάλυψη παραγωγής από μύες κατά τη σύσπασή τους	Jons Jacob Berzelius	1808
Εξακρίβωση της δομής του	Γιοχάνες Γουϊσκενους	1873
Ανακάλυψη λακτοβακίλλου και ρόλου του στην παραγωγή του οξέος	Louis Jean Pasteur	1856
Παραγωγή από φαρμακευτική εταιρεία για εμπορικούς σκοπούς	Boehringer Ingelheim	1895
Πλαστικές σακούλες απορριμάτων από πολυ(γαλακτικό οξύ)	Eco PLA	1996

Πίνακας 2: Σημαντικά γεγονότα σχετικά με την παραγωγή του πολυ (γαλακτικού οξέος) που έλαβαν χώρα τις τελευταίες δεκαετίες (Auras, 2010)

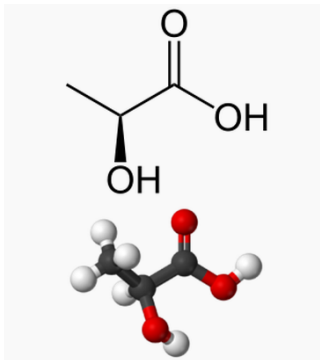
2010	Jung et al χρησιμοποίησαν Escherichia coli στην παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος)
2009	Η PURAC, η Sulzer και η Synbra ανακοίνωσαν την παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος) από στερεό λακτίδιο για αφρώδη προϊόντα
2009	Η Galactic και η Total Petrochemicals από το Βέλγιο δημιούργησαν την κοινοπραξία Futero, για να ξεκινήσουν την παραγωγή του πολυ(γαλακτικού οξέος)

2009	Η Cargill Inc πήρε την κυριότητα της NatureWorks από την Teijin Limited
2008	Η Uhde Inventa Fischer και η Pyramide Bioplastics ανακοίνωσαν την παραγωγή πολυ(γαλακτικού οξέος) σε μεγάλη κλίμακα στο Guben της γερμανίας
2008	Η PURAC άρχισε να εμπορεύεται στερεά λακτίδια-μονομερή με την εμπορική ονομασία PURALACT
2007	Η Teijin προώθησε ανθεκτικά στη θερμότητα σύμπλοκα πολυ(γαλακτικού οξέος) (heat-resistant stereocomplex) με την εμπορική ονομασία Biofront.
2007	Η NatureWorks LLC και η Teijin Limited σχημάτισαν μία κοινοπραξία εξ ημισίας για να εμπορευτούν τις θερμοπλαστικές ρητίνες Ingeo
2005	Η Cargill Inc. απέκτησε το μερίδιο της Dow Chemical Company στην κοινοπραξία εξ ημισίας Cargill Dow LLC
2003	Η Toyota παρήγαγε και χρησιμοποίησε πολυ(γαλακτικό οξύ) σε αυτοκινητιστικές εφαρμογές
1997	Σχηματίστηκε η κοινοπραξία εξ' ημισίας Cargill Dow LLC μεταξύ της Cargill Inc. και της Dow Chemical Company για την εμπορική παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος) με την ονομασία NatureWorks
1997	Η Fiberweb (πλέον BBA στη Γαλλία) εισήγαγε melt-blown και spun-laid πολυ (γαλακτικό οξύ) με την ονομασία Deposa
1996	Η Mitsui Chemicals Inc εμπορεύτηκε πολυ (γαλακτικό οξύ) που είχε παραχθεί με πολυσυμπύκνωση
1994	Η Kanebo Ltd εισήγαγε το Lactron, μια ίνα πολυ (l-γαλακτικού οξέος) και spunlaid nonwovens
1950	Πρώτη βιομηχανική παραγωγή συνθετικού λακτικού οξέος στην Ιαπωνία

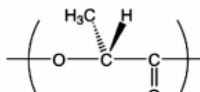
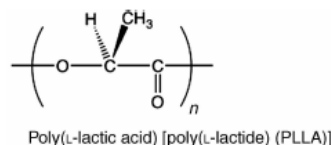
1.6. Δομή Και Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

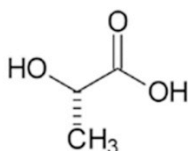
Το πολυ(γαλακτικό οξύ) παράγεται από το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ προπιονικό οξύ- Σχήμα **10**), το οποίο είναι υγροσκοπικό και αναμίξιμο με το νερό και την αιθανόλη. Είναι χειρόμορφο, ευρισκόμενο σε δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες, το L- και το D- (Σχήμα **11**). Η αναλογία μεταξύ L- και D- εναντιομερών μορφών ρυθμίζεται από τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου που θα περιγραφεί κάτωθι.

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

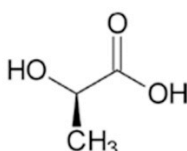


Σχήμα 10: 2-υδροξυπροπανικό οξύ





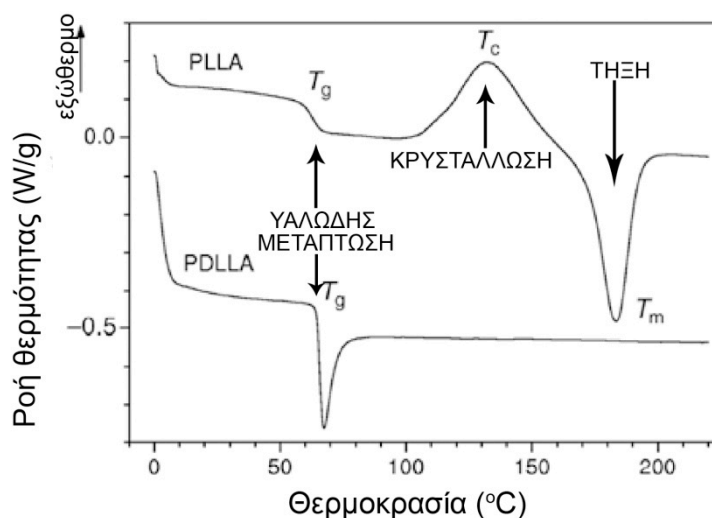
(S) - γαλακτικό οξύ
L- (+) -γαλακτικό οξύ



(R) - γαλακτικό οξύ
D- (-) -γαλακτικό οξύ

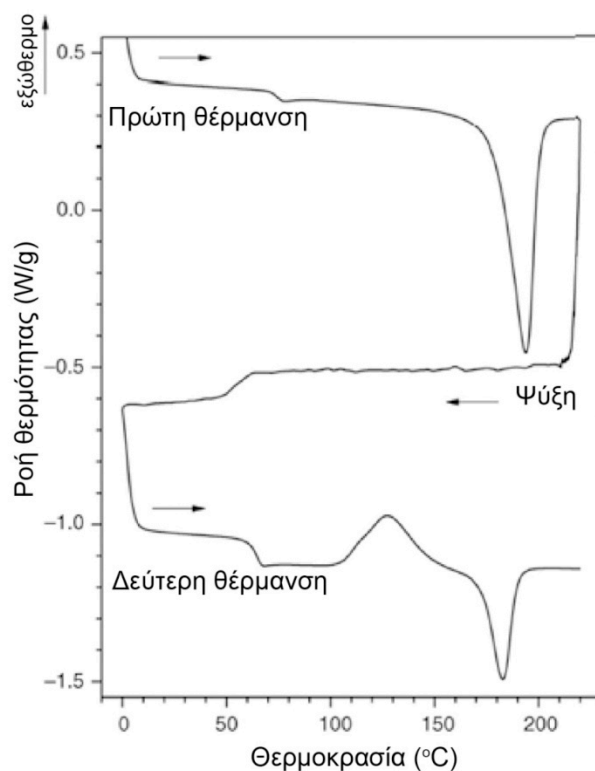
Σχήμα 11: Οι δύο εναντιομερείς μορφές του λακτικού οξέος (αριστερά), μοριακές δομές γραμμικών ομοπολυμερών και συμπολυμερών γαλακτικού οξέος (δεξιά) (Auras, 2010)

Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα θερμοπλαστικό με ιδιότητες παρόμοιες αυτών του πολυστυρενίου. Οι θερμικές, μηχανικές ιδιότητες, όπως και η βιοαποικοδόμησή του εξαρτώνται από τα ισομερή που το συνιστούν, την θερμοκρασία στην οποία έγινε η επεξεργασία, το χρόνο θερμικής επεξεργασίας και το μοριακό βάρος. Πολυμερή με υψηλή περιεκτικότητα σε L-ισομερές παράγουν κρυσταλλικά προϊόντα, ενώ αυτά με υψηλά επίπεδα D-ισομερών (>15%) παράγουν άμορφα προϊόντα. Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά δύο άμορφων δειγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος), του εγγενώς άμορφου PDLLA με μοριακό βάρος 70000 g/mol και του PLLA με μοριακό βάρος 200000 g/mol που εψύχθη απότομα στους -100 °C μετά από τήξη. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται η υαλώδης μετάπτωση περίπου στους 65 °C με $\Delta c_p = 0.50 \text{ J/(gK)}$, καθώς και η κρυστάλλωση και η τήξη μόνο στην περίπτωση του PLLA. Πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης το PDLLA εμφανίζει μια κορυφή αποικοδόμησης στο διάστημα 65-90 °C ενθαλπίας 8 J/g. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναγνωριστική της αποικοδόμησης των αμόρφων πολυμερών. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος αποικοδόμησης και/ή όσο πλησιάζει η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αποικοδόμηση στο T_g , τόσο πιο έντονη γίνεται αυτή η κορυφή. Για το PDLLA, εν προκειμένω, μπορεί να φτάσει τα 10 J/g. Όσο αφορά το εγγενώς άμορφο PLLA, αυτό εμφανίζει μια ευρεία κορυφή κρυστάλλωσης στους 100-160 °C επικεντρωμένη στους 132°C με ενθαλπία κρυστάλλωσης $\Delta H_c = 38 \text{ J/g}$ και στη συνέχεια εμφανίζει η κορυφή της τήξης στους 182°C με ενθαλπία τήξης $\Delta H_m = 38 \text{ J/g}$. Η ισότητα των τιμών των ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης υποδηλώνει πως η ταχεία ψύξη δημιούργησε ένα πλήρως άμορφο υλικό. (Auras, 2010)



Σχήμα 12: Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) σε άμορφο PLLA και PDLLA (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) (προς επάνω είναι ο συμβολισμός των εξώθερμων μεταπτώσεων) (Auras, 2010)

Στο Σχήμα 13 φαίνονται τα τρία στάδια διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης στα οποία υπόκειται εμπορικό δείγμα PLLA με μοριακό βάρος 200000 g/mol (L210 Boehringer, Ingelheim, Γερμανίας). Το αρχικά ημικρυσταλλικό πολυμερές παρουσίασε σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους 73 °C και σημείο τήξης στους 192 °C. Κατά την ψύξη με ρυθμό 10 °C/min δεν πραγματοποιήθηκε κρυστάλλωση του τήγματος, με αποτέλεσμα κατά τον ακόλουθο κύκλο θέρμανσης στο εγγενώς άμορφο υλικό να εντοπιστούν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης στους 64 °C, η κρυστάλλωση στους 127 °C και η τήξη στους 181 °C. Συγκρίνοντας το Σχήμα 12 με το Σχήμα 13 αξίζει να σημειωθεί η διαφορά στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η οποία κατά τη θέρμανση βρέθηκε χαμηλότερη για το αργά ψυγμένο πολυμερές, πιθανότατα λόγω του σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ψύξης. Στον Πίνακα 3 φαίνονται οι τιμές των θερμικών ιδιοτήτων του PLLA που έχει υποστεί τον κύκλο DSC του Σχήματος 13. Οι τιμές των θερμικών ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) μπορούν να τροποποιηθούν με θερμική επεξεργασία ή με αναμείξη, το σημείο τήξης του PLLA για παράδειγμα μπορεί να αυξηθεί κατά 40-50 °C με ανάμειξη με φυσικές μεθόδους του πολυμερούς με PDLA.



Σχήμα 13: Κύκλοι DSC του PLLA μοριακού βάρους 200000 g/mol (ρυθμός θέρμανσης 1 °C/min) (οι εξώθερμες μεταπτώσεις σχεδιάζονται προς τα επάνω) (Wiley, 2011)

Πίνακας 3: Θερμικές ιδιότητες PLLA του πειράματος του Σχήματος 13

(i) Πρώτη Θέρμανση							
MW (10 ³ g/mol)	T_g (°C)	Δc_p (J/g K)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g K)	X (%)		
2	58	0.17	147	48	51		
30	79	0.06	171	68	73		
200	73	0.22	192	67	72		
(ii) Ψύξη							
MW (10 ³ g/mol)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g K)	T_g (°C)	Δc_p (J/g K)			
2	–	–	39	0.56			
30	96	21	50	0.32			
200	–	–	55	0.5			
(iii) Δεύτερη Θέρμανση							
MW (10 ³ g/mol)	T_g (°C)	Δc_p (J/g K)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g K)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g K)	X (%)
2	43	0.54	107	9	142	9	0
30	55	0.32	97	21	174	50	31
200	64	0.51	127	25	181	26	1

*Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης (T_g), αλλαγή στην ειδική θερμοχωρητικότητα (Δc_p), θερμοκρασία τήξης (T_m), ενθαλπία τήξης (ΔH_m), θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c) για διαφορετικού μοριακού βάρους δείγματα PLLA που ακολούθησαν τον κύκλο που απεικονίζεται στο Σχήμα 13 (Auras, 2010)

Στην ακόλουθη εξίσωση υπολογίζεται το επί τοις 100 ποσοστό κρυσταλλικότητας του πολυ(γαλακτικού οξέος), όπου ΔH_m η ενθαλπία τήξης του εν λόγω πολυμερούς, ενώ ΔH_m^0 η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς.

$$X\% = 100(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0$$

Εξίσωση 1

Λόγω της κρυσταλλικότητάς του, το PLLA αυτού του μοριακού βάρους έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το PDLA. Το πρώτο, καθώς έχει πιο διατεταγμένη και συμπαγή δομή παρουσιάζει πολύ καλή μηχανική απόδοση και μεγάλο χρόνο ζωής, χαρακτηριστικά που μπορούν να ενισχυθούν μέσω της θερμικής επεξεργασίας. Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό και κυμαίνονται από μαλακά και ελαστικά πλαστικά μέχρι σκληρά και υψηλής αντοχής υλικά. Το ημικρυσταλλικό PLLA έχει σχετικά διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες και ακολουθεί διαφορετική κινητική κατά τη διάσπασή του από το εντελώς άμορφο PDLA. Εκτός από την κρυσταλλικότητα, σημαντικό ρόλο παίζει και το μοριακό βάρος στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Έχει αποδειχθεί ότι αν το μοριακό βάρος αυξηθεί από 50×10^3 σε 10^5 g/mol, η αντοχή σε εφελκυσμό θα μπορούσε να αυξηθεί κατά έναν παράγοντα 2, φθάνοντας σε τιμές υψηλότερες από αυτές των συμβατικών πολυμερών όπως το PET. (Maharana, 2009, Namroothiri, 2010, Gupta, 2007)

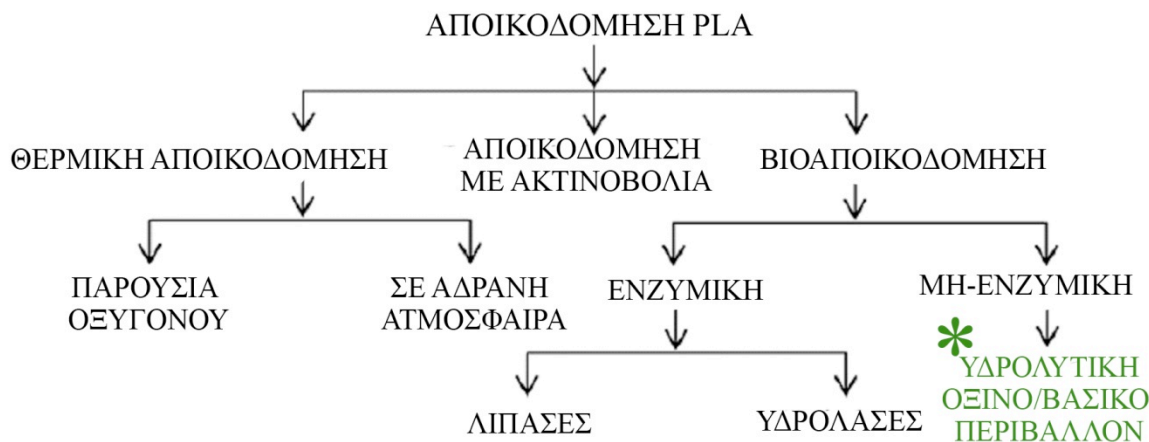
Πίνακας 4: Σύγκριση ιδιοτήτων μεταξύ πολυ(γαλακτικού οξέος) - PLA και PET (Gupta, 2007)

Ιδιότητες	PLA	PET
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	68	57
Επιμήκυνση θραύσεως (%)	4	300
Αντοχή στην κάμψη (MPa)	98	88
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	3700	2700
Αντοχή σε κρούση ($J m^{-1}$)	29	59
Σημείο μαλακύνσεως Vicat (°C)	58	79
Πυκνότητα ($kg m^{-3}$)	1.26	1.4

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) παρουσιάζει επίσης ηλεκτρικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των πολυμερών που προέρχονται από παράγωγα πετρελαίου. Η αντίστασή του σε διαρροή ρεύματος σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως μονωτικό υλικό (volume resistivity), η διηλεκτρική σταθερά και άλλες ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να συγκριθούν με αυτές του διασταυρωμένου πολυ(αιθυμενίου) (XLPE) που χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό σε καλώδια, και ηλεκτρικά σύρματα. Προς βελτίωση της ποιότητας και μείωση του κόστους παραγωγής, το γαλακτικό οξύ μπορεί να πολυμεριστεί μαζί με άλλα μονομερή ή να αναμειχθεί με άλλα πολυμερή, όπως συμβαίνει να αναμιγνύεται με άμυλο ώστε να αυξηθεί η βιοαποικοδομησιμότητα.

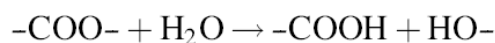
.7Βιοαποικοδομησιμότητα – Υδρολυτική διάσπαση

Η βιοαποικοδομησιμότητα του πολυ(γαλακτικού οξέος) διακρίνεται σε τρία επιμέρους φαινόμενα, την θερμική αποικοδόμηση, την προκαλούμενη από έκθεση σε ακτινοβολία αποικοδόμηση και τη βιοαποικοδόμηση (Σχήμα 14). Καθώς στην παρούσα διπλωματική εργασία μια εκ των παραμέτρων ήταν η υδρόλυση του δείγματος, θα εστιαστεί η βιβλιογραφική αναφορά στην υδρολυτική διάσπαση.



Σχήμα 14: Ταξινόμηση φαινομένων αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος), Η ανά χείρας εργασία εστιάζει στην υδρολυτική αποικοδόμηση σε βασικό περιβάλλον που έχει σημειωθεί στο σχήμα (Maharana, 2009)

Η υδρολυτική διάσπαση περιλαμβάνει αποπολυμερισμό του εστερικού δεσμού του πολυ(γαλακτικού οξέος) (Σχήμα 15). Η υδρόλυση εξαρτάται από το pH, καθώς καταλύεται και από οξύ και από βάση, την παρουσία κρυσταλλικής περιοχής, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, την υδροφοβικότητα, το μοριακό βάρος, τις ακραίες ομάδες, τη θερμοκρασία, την υγρασία και τα πρόσθετα, όπως μεταλλικά άλατα, μονομερή και καταλύτες.



Σχήμα 15: Υδρολυτική αποικοδόμηση εστερικού δεσμού

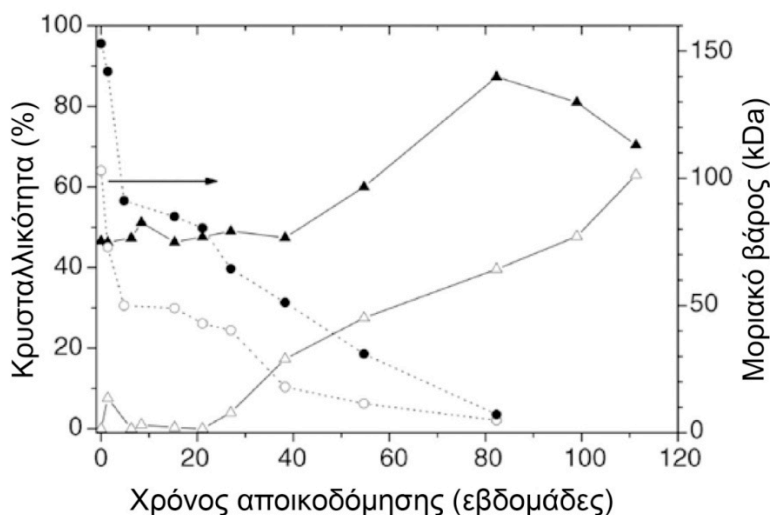
Όταν το υλικό βρεθεί σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας και θερμοκρασίας (όπως στις εγκαταστάσεις κομποστοποίησης) αποικοδομείται ταχύτατα και η διαδικασία εξελίσσεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, εισχωρεί νερό στα δείγματα, οδηγώντας σε υδρολυτική διάσπαση των εστερικών δεσμών και οι υψηλού μοριακού βάρους αλυσίδες αποικοδομούνται προς oligομερή χαμηλότερου μοριακού βάρους, χωρίς να παρατηρείται απώλεια μάζας. Η εν λόγω μείωση του μοριακού βάρους επιτρέπει το σχηματισμό κρυσταλλικών δομών από τις κοντές αλυσίδες, έτσι αυξάνεται ταυτόχρονα και η κρυσταλλικότητα, η οποία θα συζητηθεί σε βάθος στη συνέχεια, χωρίς να παρατηρηθεί απώλεια βάρους. Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται ταχεία απώλεια μάζας, όπως επίσης ταχύς είναι και ο ρυθμός μείωσης του μοριακού βάρους, ενώ η αποικοδόμηση συμβαίνει και στην κύρια μάζα του πολυμερούς, αλλά και στην επιφάνειά του (Πίνακας 5) (Henton, 2005, Zhang, 2008)

Πίνακας 5: Μεταβολή ιδιοτήτων δειγμάτων κατά την κομποστοποίηση ανάλογα με τα στάδια υδρόλυσης (Henton, 2005)

Στάδιο	Μοριακό βάρος	Ρυθμός μείωσης μοριακού βάρους	Απώλεια βάρους	Αντίδραση Υδρόλυσης	Μηχανισμός αποικοδόμησης
Πρώτο στάδιο	Υψηλό Κρίσιμο (10000~20000 g/mol)	Χαμηλός	Καμία	Μη ενζυμική	Σε όλη τη μάζα
Δεύτερο στάδιο	Χαμηλό	Ταχύς	Ταχεία	Μη ενζυμική και ενζυμική	Σε όλη τη μάζα και στην επιφάνεια

Η κινητική της αποικοδόμησης του PLLA σε μεγάλο βαθμό επηρεάζεται από την κρυσταλλικότητα. Η αποικοδόμηση είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα μέσω της υδρόλυσης, η οποία με τη σειρά της ελέγχεται από τη διάχυση του νερού στον ελεύθερο όγκο της άμορφης περιοχής του πολυμερούς. Ως εκ τούτου, δείγματα με χαμηλή κρυσταλλικότητα είναι πολύ πιο ευαίσθητα στην υδρολυτική διάσπαση, όπως διαπιστώνεται και στο Σχήμα 16, όπου η μείωση του μοριακού βάρους είναι εντονότερη στην περίπτωση χαμηλής αρχικής κρυσταλλικότητας. Εκτός από την κρυσταλλικότητα, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική της υδρόλυσης, όπως το μοριακό βάρος, ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, η καθαρότητα και ο προσανατολισμός των αλυσίδων. Σημαντικό ρόλο παίζει και η δομή του εξεταζόμενου δείγματος PLA. Ο Jong S.J. το 2001 έδειξε ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνεται με τον συμπολυμερισμό γαλακτικού οξέος με γλυκολικό οξύ, καθώς έτσι μειώνεται η υδροφοβικότητα του πολυμερούς. Μελετώντας την αρχιτεκτονική του μορίου έδειξε ότι η δομή star-block του συμπολυμερούς είχε χαμηλότερο ρυθμό υδρόλυσης σε σχέση με το γραμμικό συμπολυμερές. Επίσης, όταν υπήρχε στο άκρο καρβοξυλομάδα, υδρολύετο ταχύτερα σε σχέση με την περίπτωση παρουσίας ενός υδροφοβικού αλκυλ-εστέρα στο άκρο.

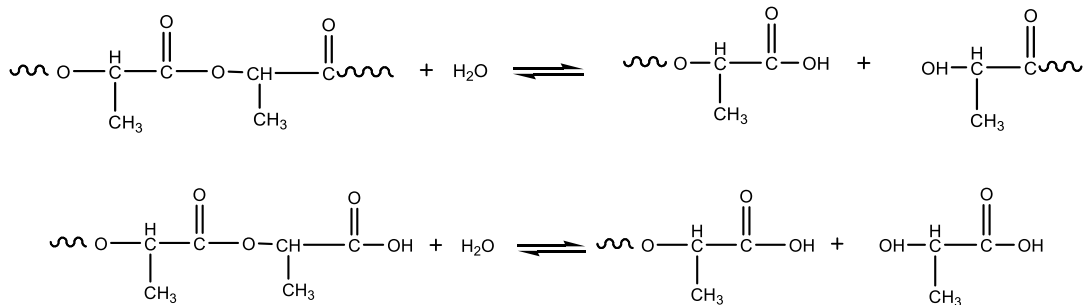
Στο Σχήμα 16 φαίνεται η μεταβολή της κρυσταλλικότητας και του μοριακού βάρους συναρτήσει των ημερών υδρόλυσης σε δείγματα αρχικά υψηλής ή χαμηλής κρυσταλλικότητας. Παρατηρείται ότι όσο προοδεύει η αποικοδόμηση, τόσο αυξάνεται το ποσοστό κρυσταλλικότητας και στις δύο περιπτώσεις. Το φαινόμενο αυτό συσχετίζεται με την αύξηση της κινητικότητας των μακρομοριών λόγω της μείωσης του μοριακού τους βάρους. Ουσιαστικά, η κρυσταλλικότητα φαίνεται να αυξήθηκε όταν το μήκος της αλυσίδας έγινε αρκετά μικρό ώστε να επιτρέψει αναδιάταξη των αμόρφων περιοχών σε κρυσταλλικές δομές.



Σχήμα 16: Ποσοστό κρυσταλλικότητας (τρίγωνα) και μοριακό βάρος (κύκλοι) συναρτήσει της διάρκειας υδρόλυσης για δείγματα PLLA αρχικά χαμηλής (άσπρα σύμβολα) ή αρχικά υψηλής (μαύρα σύμβολα) κρυσταλλικότητας (Augas, 2010)

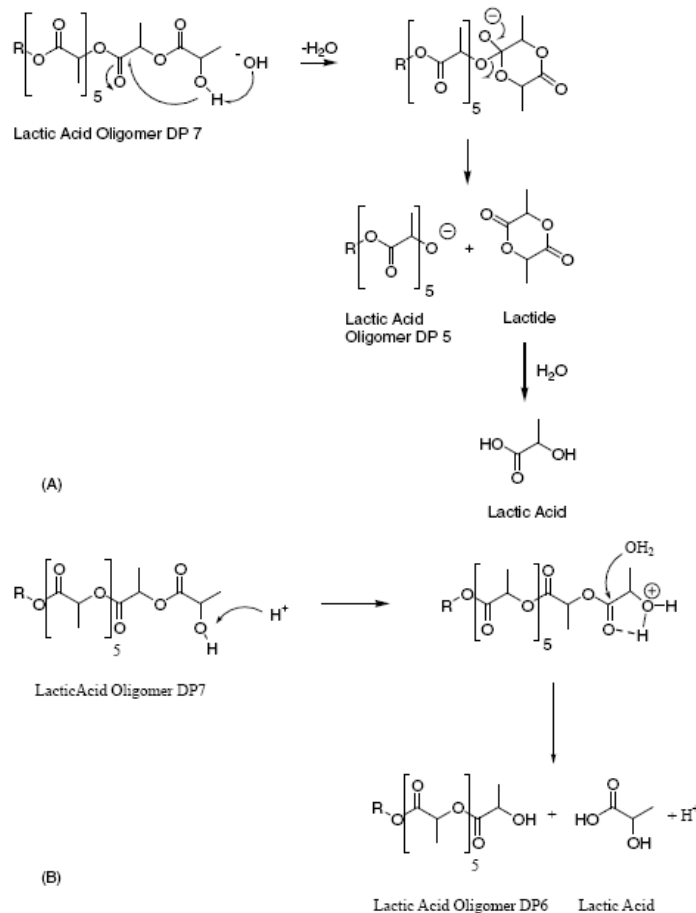
Η υδρολυτική διάσπαση μπορεί να γίνει μέσω: α) έκθεσης δοκιμίου σε περιβάλλον υγρασίας, β) εμβάπτισης δοκιμίου σε υδατικό περιβάλλον και γ) διάλυσης δείγματος σε διάφορους διαλύτες. Στην περίπτωση ειδικά της εμβάπτισης σε υδατικό περιβάλλον, υπάρχει κίνδυνος ανομοιομόρφης υδρολυτικής διάσπασης. Ουσιαστικά, η υδρόλυση πραγματοποιείται ταχύτερα στο εσωτερικό του δοκιμίου αμόρφου PLA και πιο αργά στην επιφάνεια, καθώς στο κέντρο υπάρχει μια ευρύτερη συνεισφορά της αυτο-κατάλυσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την αποικοδόμηση δύο παράγοντες είναι μεγάλης σημασίας: Αφ' ενός η αποικοδόμηση οδηγεί σε αύξηση του αριθμού καρβοξυλικών ομάδων που αυτοκαταλύουν την εστερική υδρόλυση και αφ' ετέρου μόνο τα ολιγομερή που είναι διαλυτά στον περιβάλλοντα διαλύτη μπορούν να διαφύγουν από τη μήτρα. Καθώς προοδεύει η αποικοδόμηση, τα διαλυτά ολιγομερή που βρίσκονται στην επιφάνεια μπορούν να διαφύγουν πριν καν αποικοδομηθούν πλήρως, ενώ όσα βρίσκονται κοντά στον πυρήνα της μήτρας είναι εγκλωβισμένα. Αυτό οδηγεί σε χαμηλές τιμές pH στο εσωτερικό που αυτοεπιταχυνόμενα οδηγεί σε περαιτέρω αποικοδόμηση. Η αποικοδόμηση του ημικρυσταλλικού πολυ(L-γαλακτικού οξέος) είναι ακόμη πιο πολύπλοκη καθώς συμβαίνει σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο διαχέεται νερό στις άμορφες περιοχές οδηγώντας σε τυχαία σχάση των αλυσίδων στους εστερικούς δεσμούς. Έτσι όπως έχει προαναφερθεί μπορεί να αυξηθεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Στο δεύτερο στάδιο, το οποίο ξεκινά όταν οι άμορφες περιοχές έχουν αποικοδομηθεί, η υδρόλυση γίνεται ακτινικά από την άκρη προς το κέντρο των κρυσταλλικών περιοχών. (Jong, 2001)

Ως προς το μηχανισμό υδρόλυσης, μια ομάδα επιστημόνων υποστηρίζει πως η υδρόλυση σε βασικό περιβάλλον συμβαίνει με αποικοδόμηση των αλυσίδων σε τυχαία σημεία (Σχήμα 17), ενώ η υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον συνοδεύεται από ταχύτερη αποικοδόμηση των άκρων των αλυσίδων, τη στιγμή που κάποιοι άλλοι υποστηρίζουν το αντίθετο.



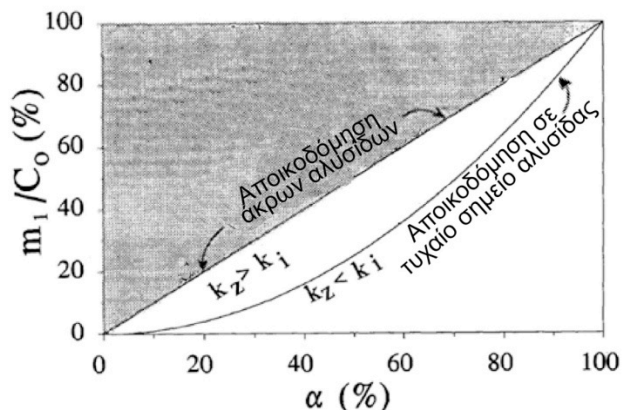
Σχήμα 17: Υδρόλυση PLA παρουσία νερού με σχάση των αλυσίδων σε τυχαία σημεία (πάνω) και σχάση των αλυσίδων στα άκρα (κάτω)

Ο Jong πρότεινε το μηχανισμό υδρόλυσης που φαίνεται στο Σχήμα **18**, όπου σε ουδέτερα ή αλκαλικά περιβάλλοντα, η αποικοδόμηση μπορεί να περιγραφεί μέσω της διαμοριακής μετεστεροποίησης (back-biting). Πυρηνόφιλη προσθήκη του OH⁻ στο καρβονύλιο στη θέση 2 οδηγεί στο σχηματισμό ενός σταθερού εξαμελούς δακτυλίου, ο οποίος λειτουργεί ως ενδιάμεση κατάσταση. Αυτή η αντίδραση καταλύεται από βάση καθώς έτσι ενισχύεται ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας του ατόμου του οξυγόνου (Σχήμα **18 A**). Βάσει του μηχανισμού αυτού, το λακτίδιο παράγεται κατά την αντίδραση αποικοδόμησης. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι καθώς το λακτίδιο έχει χρόνο ημιζωής στις συνθήκες της υδρόλυσης μικρότερο του ενός λεπτού, δεν ανιχνεύεται στο αποικοδομημένο δείγμα. Ο Jong υποστηρίζει επίσης, ότι σε χαμηλές τιμές PH, ευνοείται η σχάση του εστερικού δεσμού στο άκρο των αλυσίδων. Η αποικοδόμηση ξεκινά με πρωτονίωση του OH⁻ που ακολουθείται από σχηματισμό ενός διαμοριακού δεσμού υδρογόνου. Από όλες τις πιθανές ενδιάμεσες δομές, η πιο πιθανή είναι αυτή του πενταμελούς δακτυλίου (Σχήμα **18 B**). Ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του καρβονυλίου αυξάνεται χάρη στο σχηματισμό της γέφυρας υδρογόνου και για αυτό το λόγο ευνοείται η προσβολή της θέσης από ένα μόριο νερού. Στην αρχή της διαδικασίας της υδρόλυσης του PLA, βέβαια, η συγκέντρωση των OH⁻ στα άκρα των αλυσίδων είναι χαμηλή, άρα τότε γίνεται σχάση σε τυχαία σημεία της αλυσίδας, έως ότου με την πρόοδο της αποικοδόμησης που συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης των OH⁻, να φτάσει αυτή η συγκέντρωση μια τιμή που θα οδηγήσει σε κατάλυση της υδρόλυσης από τα OH⁻ άκρα (Jong, 2001).



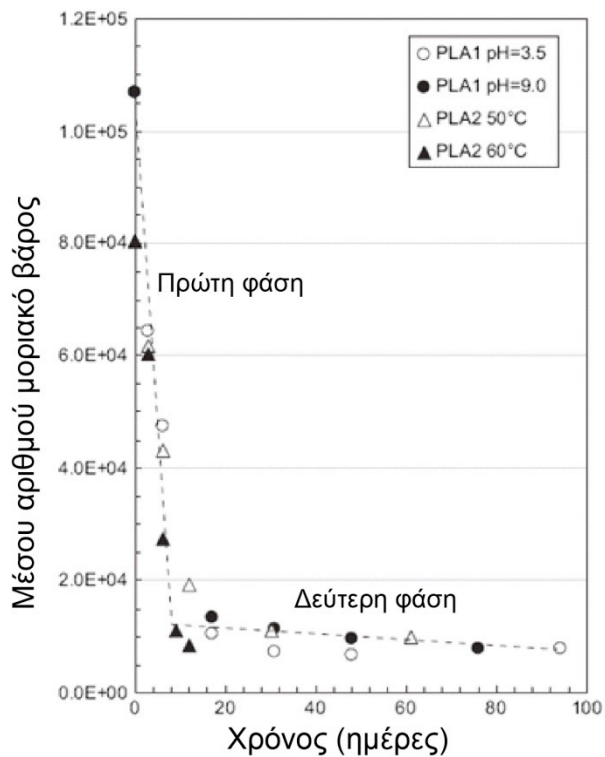
Σχήμα 18: Υδρολυτική αποικοδόμηση γαλακτικού οξέος σε βασικό (A) και όξινο (B) περιβάλλον. Το R είναι η 2-(2-μεθόξυεθόξυ)αιθανόλη (MEE)(Jong, 2001)

Ο Shih το 1995 κατέληξε στο ότι η υδρόλυση του πολυ(όρθο εστέρα) τόσο σε όξινο όσο και σε βασικό περιβάλλον γίνεται μέσω του μηχανισμού αποικοδόμησης των αλυσίδων σε τυχαία σημεία, ενώ η όξινη υδρόλυση είχε μεγαλύτερη ταχύτητα στην αποικοδόμηση των άκρων των αλυσίδων. Στο σημείο αυτό θα εισαχθεί η έννοια του βαθμού αποικοδόμησης και θα συζητηθεί η σχέση του με το κλάσμα μάζας του μονομερούς. Όταν η υδρόλυση γίνεται σε τυχαία σημεία της αλυσίδας, το κλάσμα μάζας του μονομερούς (m_1/C_0 = συγκέντρωση μονομερούς / αρχική συγκέντρωση των δεσμών που δεν έχουν αποικοδομηθεί) ισούται με το βαθμό αποικοδόμησης ($\alpha = 1-C/C_0$) υψωμένο στο τετράγωνο, ενώ όταν συμβαίνει αποκλειστικά αποικοδόμηση των άκρων των αλυσίδων, τότε το κλάσμα μάζας ισούται με το βαθμό αποικοδόμησης. Στην περίπτωση που τα αποτελέσματα μιας αποικοδόμησης βρεθούν μεταξύ των δύο καμπύλων, τότε γίνεται ταχύτερα η αποικοδόμηση στα άκρα των αλυσίδων από ότι σε τυχαίες θέσεις, σύμφωνα με το Σχήμα 19.



Σχήμα 19: Διάγραμμα μοριακού κλάσματος μονομερούς συναρτήσει του βαθμού αποικοδόμησης, όπου k_i ο βαθμός αποικοδόμησης στην περίπτωση της σχάσης των αλυσίδων σε τυχαίες θέσεις και k_z στα άκρα των αλυσίδων (Shih, 1995)

Ο Zhang το 2008 μελέτησε δύο εμπορικά διαθέσιμα δείγματα PLA για εφαρμογές συσκευασίας, το ένα κρυσταλλικό (PLA1) και το άλλο άμορφο (PLA2) ως προς την υδρολυτική τους διάσπαση. Η αλλαγή στο μοριακό βάρος φαίνεται στο Σχήμα 20. Ως προς τις παραμέτρους υδρόλυσης, δεν παρατηρήθηκε διαφορά ανάμεσα στο δείγματα που υδρολύθηκαν σε βασικό ή σε όξινο περιβάλλον, ενώ η αμορφότητα του PLA2 οδήγησε σε ταχύτερη υδρόλυση στους 60 °C συγκριτικά με το PLA1. Στην πλειοψηφία του, το προϊόν της αποικοδόμησης ήταν γαλακτικό οξύ σε υδατικό διάλυμα. (Zhang, 2008).



Σχήμα 20: Διάγραμμα αλλαγής μοριακού βάρους κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης τα δείγματα PLA1 (κρυσταλλικό) στους 60°C σε δύο διαφορετικές τιμές pH και στο PLA2 (άμορφο) στους 50 και 60 °C σε ουδέτερο pH

Η υδρόλυση μπορεί να περιοριστεί με συμβατικές μεθόδους ξήρανσης, όπου το νερό απομακρύνεται πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία. Αν βέβαια εκτεθεί το πολυ(γαλακτικό οξύ) σε περιβάλλον με υγρασία μετά την ξήρανσή του, τότε απορροφά ταχύτατα υγρασία μέχρι που φτάνει σε ισορροπία.

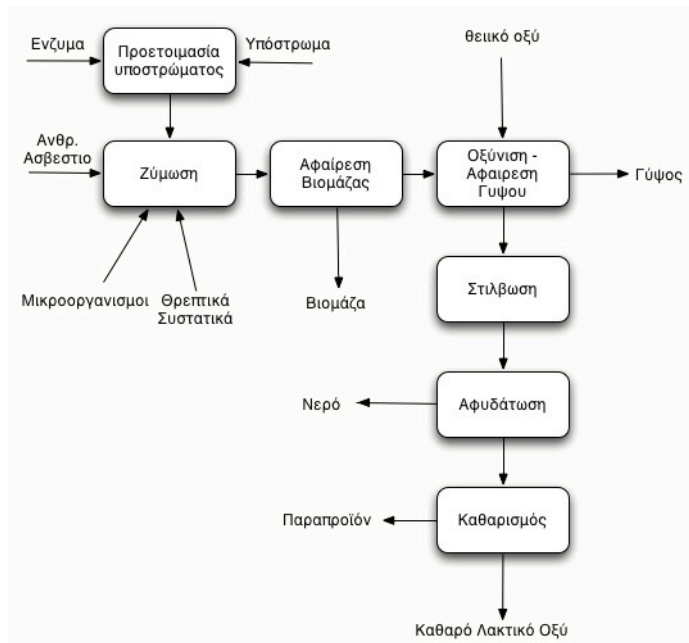
8. Παραγωγή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

8.1. Σύνθεση Μονομερών Πολυ (Γαλακτικού Οξέος)

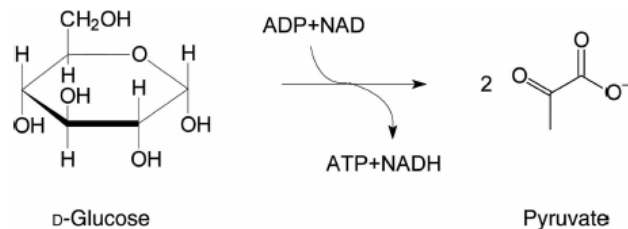
Το γαλακτικό οξύ προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως από το άμυλο του καλαμποκιού, από ρίζες ή ζαχαροκάλαμο. Μπορεί επίσης να προέρχεται από τον άνθρακα (ασετιλίνη) ή το πετρέλαιο (αιθυλένιο). Το γαλακτικό οξύ δεν μπορεί να πολυμερισθεί απευθείας προς ένα χρήσιμο προϊόν, καθώς σε κάθε πολυμερική αντίδραση παράγεται ένα μόριο νερού, η παρουσία του οποίου διασπά τη σχηματιζόμενη πολυμερική αλυσίδα σε μικρότερα τμήματα χαμηλότερου μοριακού βάρους. Για το λόγο αυτό έχουν σχεδιαστεί δύο τρόποι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization- ROP) και ο πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης (direct polycondensation polymerization-DPP) (Orozco, 2007, Rasala, 2010).

A. Παραγωγή γαλακτικού οξέος με ζύμωση

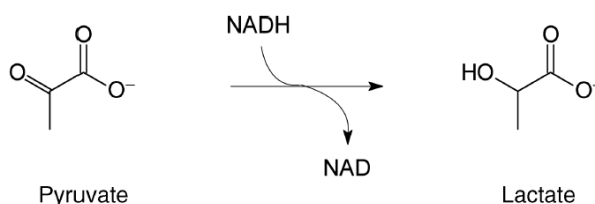
Το γαλακτικό οξύ που είναι διαθέσιμο στην αγορά σχεδόν στο σύνολό του έχει παραχθεί από αντιδράσεις ζύμωσης. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ένας υδρογονάνθρακας μετατρέπεται από μικροοργανισμούς σε γαλακτικό οξύ. Με την ανακάλυψη του γαλακτικού οξέος από τον Scheele, έγινε και ο σχεδιασμός της μεθόδου ανάκτησης και καθαρισμού του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. Αν και κάποιοι από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται, όπως η μούχλα *Rhizopus*, χρειάζονται οξυγόνο για την ανάπτυξή τους, εντούτοις, η πραγματική μετατροπή των σακχάρων σε γαλακτικό οξύ γίνεται απουσία οξυγόνου. Καθώς η πλήρης οξείδωση ενός σακχάρου προς διοξειδίο του άνθρακα και νερό είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη, έτσι το γαλακτικό οξύ παράγεται σε αναερόβιες συνθήκες. Επίσης πολλοί μικροοργανισμοί καθίστανται ανενεργοί σε συνεχή παρουσία οξυγόνου σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μόλις εισέλθει στο κύτταρο του μικροοργανισμού, το σάκχαρο μετατρέπεται σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω διαφόρων σταδίων ενζυμικών αντιδράσεων. Αυτή η χημική μετατροπή προσφέρει ενέργεια περισσότερο σε μορφή ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) και λιγότερο σε ισοδύναμα NADH (Σχήμα 22, Σχήμα 23). Το γαλακτικό οξύ παράγεται κυρίως για να διατηρεί την αειφορία των κυτταρικών διεργασιών. Η χημική ενέργεια που συγκεντρώνεται (ATP) χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες στο κύτταρο, όπως για την ανάπτυξή του, τη συντήρησή του και για την κινητικότητά του. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα στα λεγόμενα homofermentative lactic acid bacteria (LAB). Τα βακτήρια αυτά δίνουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου γαλακτικό οξύ σαν προϊόν ζύμωσης. Εν αντιθέσει, τα heterofermentative βακτήρια παράγουν ένα μίγμα γαλακτικού οξέος, οξικού άλατος, διοξειδίου του άνθρακα και αιθανόλης. (Auras, 2010)



Σχήμα 21: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα διεργασίας παραγωγής γαλακτικού οξέος μέσω ζύμωσης



Σχήμα 22: Μετατροπή γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ με παραγωγή ATP (Auras 2010)



Σχήμα 23: Παραγωγή γαλακτικού οξέος από πυροσταφυλικό οξύ (Auras 2010)

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

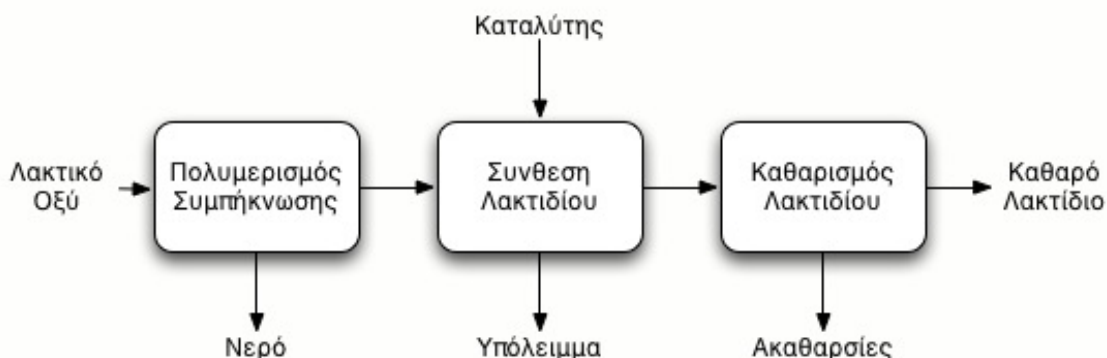
- Υψηλή παραγωγικότητα για να μειώνεται ο χρόνος ζύμωσης
- Υψηλή μετατροπή για να μειώνεται το κόστος του αρχικού υδρογονάνθρακα
- Δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν φθηνά θρεπτικά συστατικά για να μειωθεί το κόστος συντήρησης
- Χαμηλή ποσότητα παραπροϊόντων για να αυξηθεί το επίπεδο καθαρότητας

- Υψηλή συγκέντρωση στο τελικό προϊόν για να μειωθεί το κόστος από διεργασίες εξάτμισης
- Οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί όσο αφορά στις μολύνσεις και στις λοιμώξεις.

Κάθε μικροοργανισμός έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του, αλλά το *Lactobacilli* (που εμφανίζεται σε πολλές ζυμώσεις τροφίμων) και ο *Rhizopus* (*a fungus*) είναι τα πιο διαδεδομένα. (Auras 2010)

B. Παραγωγή λακτιδίων

Η σύνθεση του λακτιδίου περιγράφηκε πρώτη φορά από τον Pelouze το 1845. Αυτός ερεύνησε την εστεροποίηση του γαλακτικού οξέος με θέρμανση και απομάκρυνση νερού και έλαβε έτσι προπολυμερές που δεν ήταν πλέον πλήρως αναμίξιμο με το νερό. Κατόπιν με συνεχή θέρμανση του προπολυμερούς παρατήρησε ότι σε ένα από τα κλάσματα της απόσταξης σχηματίζονταν κρύσταλλοι, συνήγαγε τότε τον χημικό τύπο της ουσίας και της έδωσε το όνομα «lactid» (λακτίδιο). Μια βελτιωμένη τεχνική περιγράφηκε σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Gruter και Pohl το 1914. Το γαλακτικό οξύ εστεροποιήθηκε στους 120-135°C ενώ αέρας χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο για την απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια οξείδια ψευδαργύρου προστέθηκαν ως καταλύτης και το λακτίδιο απομακρύνθηκε μέσω απόσταξης υπό κενό στους 200°C. Πρακτικά η σύγχρονη βιομηχανία δεν μπορεί να καταργήσει την θερμική κατάλυση αποπολυμερισμού που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή λακτιδίων. Ένα σημαντικό βήμα ωστόσο ήταν η χρήση καταλύτη κασιτέρου για τον συντονισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή λακτιδίων φαίνεται στο Σχήμα 24 (Auras, 2010).



Σχήμα 24: Παρασκευή λακτιδίου από γαλακτικό οξύ (Auras 2010)

8.2. Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου (ROP)

Η γενική εφαρμογή της διεργασίας του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου για τα πολυλακτίδια περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά βήματα:

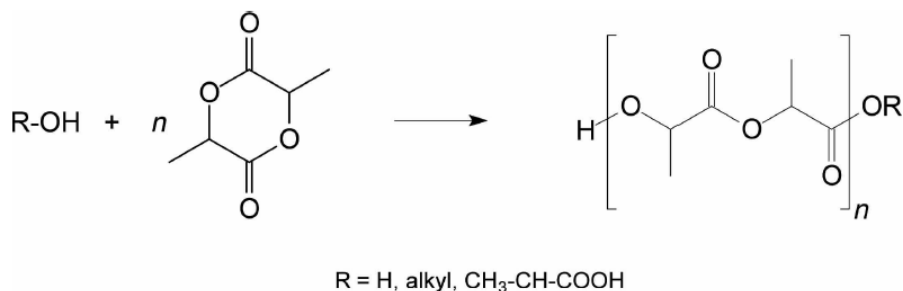
- πολυσυμπύκνωση,
- επεξεργασία λακτιδίων και

- πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.

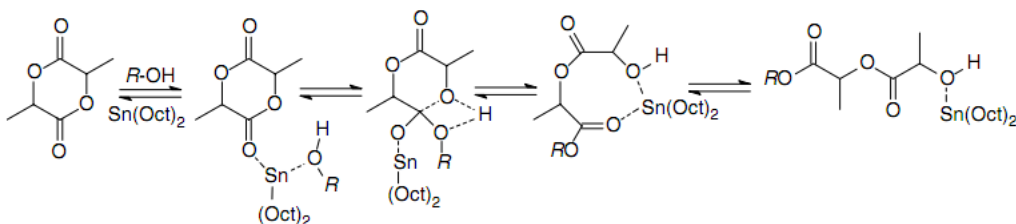
Στον ROP (Σχήμα 25), το γαλακτικό οξύ πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη ενώ εφαρμόζεται πίεση.

Και οι τρεις χημικές διεργασίες είναι γνωστές για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Η ομάδα του Carothers έκανε τις πρώτες παρατηρήσεις για τον αντίστροφο σχηματισμό του δακτυλιο-διαμορφωμένου διμερούς των α-υδροξυοξέων. Η αυθόρμητη ικανότητα του γαλακτικού οξέως προς συμπύκνωση είχε ανακαλυφθεί ακόμα νωρίτερα. Τα αποτελέσματα αυτών των πρωτοποριακών εργασιών χρησιμοποιήθηκαν για περαιτέρω εργασίες καθώς και για την διαμόρφωση και βελτιστοποίηση τους, τεχνικά και οικονομικά. Οι τρεις διαφορετικές διεργασίες αντιμετωπίζουν διάφορα κρίσιμα στάδια. Κάποια από τα κρίσιμα στάδια αντιμετωπίζονται με φυσικές διεργασίες σε όλα βήματα της επεξεργασίας του γαλακτικού οξέος καθώς αποτελούν κάποια φυσικοχημική ιδιότητα του, ενώ κάποια άλλα κρίσιμα στάδια αποτελούν ίδιον των συνθηκών των διεργασιών. Οι παράμετροι “ζωτικής σημασίας” περιγράφονται παρακάτω μαζί με μια περίληψη των επιζήμιων φαινομένων που μπορούν να λάβουν χώρα στις αντιδράσεις πολυ(γαλακτικού οξέος):

- Μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα: Η μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα έχει τις απαρχές της στην οπτική διαύγεια του γαλακτικού οξέος και μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε από τα στάδια της διεργασίας. Μια αυξημένη ποσότητα της αντίθετης χειρόμορφης δομής της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας έχει επιζήμιο αποτέλεσμα στην κρυσταλικότητα επηρεάζοντας και άλλες ιδιότητες των τελικών προϊόντων.
- Καθαρότητα λακτιδίων: Τα λακτίδια είναι δυνατό να περιέχουν ακαθαρσίες, όπως οξέα ή ολιγομερή που δημιουργήθηκαν κατά τα στάδια του αποπολυμερισμού ή του καθαρισμού. Η παρουσία των ακαθαρσιών στα λακτίδια καθώς και η περιεκτικότητα του μίγματος σε αυτές είναι δυνατό να επηρεάσουν είτε τον βαθμό πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος ή και τα δύο.
- Υπολειμματική ποσότητα μονομερούς και προσθέτων: Η παρουσία λακτιδίου στο υπόλειμμα και η περιεκτικότητα σε αυτό θα έχει επιβλαβή αποτελέσματα στο πολυμερές και στην απόδοσή του κατά την διάρκεια της επεξεργασίας και είναι πιθανό να προκαλέσει αλλαγές στις επιθυμητές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Λόγω της δυσκολίας της εξ' ολοκλήρου απομάκρυνσης του νερού από το υψηλού ιξώδους αντιδρόν μίγμα, λαμβάνονται πολυμερικές αλυσίδες χαμηλού μοριακού βάρους. Για την παραγωγή πολυμερούς υψηλότερων μοριακών βαρών μπορεί να μετατεθεί στο σημείο ισορροπίας μεταξύ γαλακτικού οξέος, νερού και πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιώντας ή έναν οργανικό διαλύτη, ή ένα πρόσθετο διακλάδωσης. Ωστόσο η χρήση προσθέτων (Σχήμα 26) συνοδεύεται από πιθανά προβλήματα όπως την ανάγκη ελαχιστοποίησης των υπολειμμάτων των προσθέτων στο τελικό προϊόν, η μόλυνση του πολυμερούς επηρεάζοντας τελικά τις ιδιότητες του παρασκευασθέντος πολυμερούς (Sodegard, 2002, Gupta, 2007, Auras, 2010).



Σχήμα 25: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτιδίου προς παρασκευή πολυ (γαλακτικού οξέος) (Auras, 2010)



Σχήμα 26: Πολυμερισμός λακτιδίου με προσθήκη καταλύτη, όπου ανοίγει ο δακτύλιος και γίνεται συνεχής προσθήκη στο άκρο της αλυσίδας (Henton, 2005)

Τέλος, υπό μελέτη είναι ο καθορισμός των παραμέτρων για να επιτευχθούν υψηλότερα μοριακά βάρη για το πολυ(γαλακτικό οξύ) με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης ή τήγματος με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους και τη βελτίωση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων του και αυτό είναι το πεδίο έρευνας μέσα στο οποίο εξελίσσεται η παρούσα διπλωματική εργασία (Maharana, 2009, Moon, 2001).

8.3.Άμεση Συμπύκνωση Γαλακτικού Οξέος

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

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

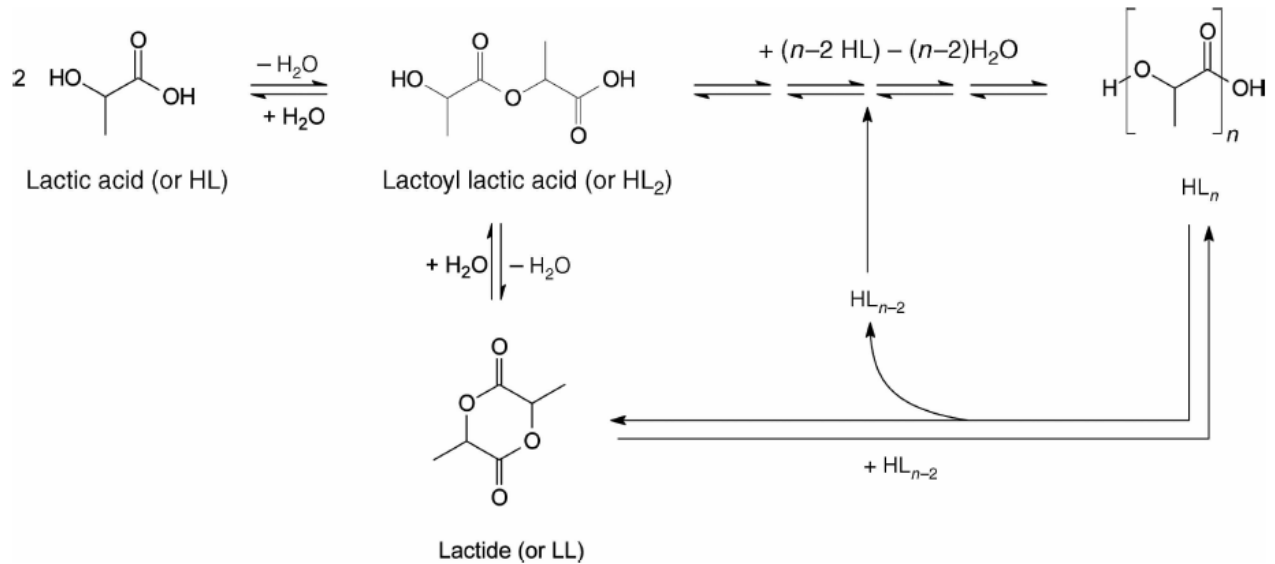
(α) Εκτός από το γαλακτικό οξύ, η πρώτη ύλη περιέχει επίσης και το επονομαζόμενο αδέσμευτο νερό. Λόγω της χημικής ισορροπίας του γαλακτικού οξέος με το νερό, είναι δυνατόν, να δημιουργηθεί σε αυτή τη φάση ένα μικρό ποσοστό ολιγομερών του γαλακτικού οξέος (γραμμικά διμερή, τριμερή ή άλλα). Για την μετατροπή του γαλακτικού οξέος σε πολυ(γαλακτικό οξύ) πρώτα θα πρέπει να αφαιρεθεί το αδέσμευτο νερό. Η εξάτμιση του αδέσμευτου νερού απαιτεί ένα σύστημα το οποίο θα παρέχει καλή μεταφορά θερμότητας και μπορεί να λάβει χώρα σε τυπικούς εξατμιστήρες, όπως οι εξατμιστήρες των θερμικά ευαίσθητων ουσιών. Ο διαχωρισμός γίνεται

με μεταβολή της πίεσης και το νερό αφαιρείται από το ρεύμα εισαγωγής της πρώτης ύλης. (Σχήμα 27). Για παράδειγμα ένα διάλυμα γαλακτικού οξέος 90.1% μπορεί να περιέχει περίπου 59.3% μονομερούς γαλακτικού οξέος και 27.3% lactoyl πολυ(γαλακτικό οξύ) και ολιγομερή. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι ο λόγος που καθίσταται δύσκολη η παραγωγή καθαρού, στερεού και εναντιομερικά καθαρού γαλακτικού οξέος. Η κινητική της αντίδρασης συμπύκνωσης καθορίζει τη σταθερότητα ενός διαλύματος μονομερούς λακτικού οξέος και έχει μεγάλη επίδραση στην σταθερότητα του στερεού γαλακτικού οξέος (Auras, 2010). Η απομάκρυνση του νερού γίνεται συνήθως σε πίεση 760 mmHg στους 100 °C για 1 ώρα (Maharana, 2009).

(β) Στο δεύτερο στάδιο, το γαλακτικό οξύ μετατρέπεται σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) ή σε όλιγο(γαλακτικό οξύ). Σε αυτό το βήμα, η αφαίρεση του νερού δεν είναι κρίσιμης σημασίας λόγω του χαμηλού ιξώδους του προς αντίδραση μίγματος. Σε αυτή την φάση η παράμετρος που ελέγχει τον βαθμό μετατροπής είναι η ίδια η αντίδραση, που επηρεάζεται άμεσα από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Παραδοσιακοί καταλύτες πολυσυμπύκνωσης είναι τα ισχυρά οξέα και τα οργανο-μεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία αποτελούν συνήθεις επιλογές κατάλυσης. Η πολυσυμπύκνωση πολυ(γαλακτικού οξέος), χαμηλού μοριακού βάρους, μπορεί επίσης να γίνει σε κάποιον εξατμιστήρα ή εναλλακτικά σε κάποιον αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης, όπου ο αναμίκτης θα παρέχει καλή ανάμιξη ταυτόχρονα αξονικά και ακτινικά. Η απώλεια γαλακτικού οξέος λόγω εγκλωβισμού του σε κάποιο νεκρό σημείο του αντιδραστήρα, δύναται να αντιμετωπιστεί με τη χρήση συμπυκνωτήρα αναρροής, συστήματος απονέφωσης ή στήλης ανόρθωσης. Κατά προτίμηση αυτό το στάδιο θα πρέπει να λαμβάνει χώρα για έναν μικρό, καθορισμένο χρονικό διάστημα έτσι ώστε το προπολυμερές γαλακτικού οξέος που λαμβάνεται να έχει στενή κατανομή μοριακών βαρών (Auras, 2010).

(γ) Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η πολυσυμπύκνωση τήγματος όπου η αφαίρεση νερού γίνεται κρίσιμη. Για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης έναντι των αντιδράσεων της μετεστεροποίησης, το παραγόμενο νερό στο μίγμα της αντίδρασης θα πρέπει να αφαιρείται ικανοποιητικά. Ο καθοριστικός παράγοντας σε αυτή την φάση είναι η απαγωγή του νερού. Για να αυξηθεί η απόδοση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας, η πολυσυμπύκνωση τήγματος θα πρέπει να γίνεται σε μία συσκευή όπου θα είναι επαρκής η ανανέωση των ορίων της διεπιφάνειας νερού-πολυ(γαλακτικού οξέος). Η συσκευή θα πρέπει να παρέχει έντονη ανάμιξη και πλάση με σκοπό τη ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος. Η αφαίρεση του νερού από την μάζα του πολυ(γαλακτικού οξέος) μπορεί να επιταχυνθεί αν η διεργασία τελεί κάτω από συνθήκες κενού σε μία στατική ατμόσφαιρα. Το αυξανόμενο μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) το καθιστά ιδιαίτερα ιξώδες και για αυτό είναι αναγκαία μία μέθοδος ανάμιξης που μπορεί να διαχειριστεί υψηλά, αλλά και, κυμαινόμενα τανυστικά φορτία. Μια συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο είναι ο αντιδραστήρας περιστρεφόμενων δίσκων, καθώς δημιουργεί μια επιφανειακή εναλλαγή για να επαυξάνει την μεταφορά μάζας του σχηματιζόμενου νερού. Αυτή η συσκευή θα πρέπει να είναι κατασκευασμένη από τέτοιο υλικό ώστε να γίνεται πολύ καλή μεταφορά θερμότητας έτσι ώστε το θερμοκρασιακό προφίλ της αντίδρασης να μπορεί να

θεωρηθεί μακροσκοπικά ομοιόμορφο. Ειδικά η θερμότητα που παράγεται λόγω της μηχανικής καταπόνησης του ιξώδους πλέον πολυ(γαλακτικού οξέος) θα πρέπει να είναι αντικείμενο συνεχούς ελέγχου. Στο στάδιο αυτό, είναι ενδεδειγμένο, για να επιτευχθεί μια στενή κατανομή μοριακών βαρών, να διατηρηθεί μια οιωνεί στρωτή ροή. (Auras, 2010). Για το στάδιο αυτό, που προτείνεται να συμβαίνει σε πίεση 1-10mm Hg και θερμοκρασία 180 °C, ο βέλτιστος χρόνος είναι 20 ή 40 ώρες, καθώς μπορεί να οριστεί από 1-50 ώρες (Maharana, 2009).



Σχήμα 27: Αντιδράσεις συμπύκνωσης γαλακτικού οξέος (Auras, 2010)

9. Παραγωγοί Και Εμπορικές Ονομασίες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Η Cargill Dow LLC είναι ο κύριος παραγωγός πολυ(γαλακτικού οξέος) στις Η.Π.Α. (Πίνακας 6), προωθώντας το με την εμπορική ονομασία INGEO (οικογένεια πολυμερών για κατασκευή ινών)(Σχήμα 35) και Nature Works PLA για εφαρμογές συσκευασίας). Η Nature Works πλέον αποτελεί αυτοτελή εταιρεία υπό την κτήση της Cargill Dow LLC. Άλλοι μεγάλοι προμηθευτές πολυ (γαλακτικού οξέος) είναι η Mitsui Chemicals Inc (στην Ιαπωνία προωθώντας το με την εμπορική ονομασία LACEA) (Σχήμα 28), η Purac Biomaterials (στην Ολλανδία) και η Teijin Limited (στην Ιαπωνία με την εμπορική ονομασία BioFront) (Σχήμα 28). Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για αυτή τη διπλωματική εργασία είναι της γαλλικής εταιρείας Natureplast και κυκλοφορεί με την εμπορική ονομασία PLI 005 (Σχήμα 29). Τα προϊόντα που προωθεί η εταιρεία Natureplast περιλαμβάνουν τα εξής πολυ (γαλακτικά οξέα): PLI 003, PLI 005, PLE 001 και PLE 005.



Σχήμα 28: Διαφήμιση του Lacea (αριστερά) και διαφήμιση του BioFront ως υλικού παρασκευής σκελετών γυαλιών οράσεως

Πίνακας 6: Παγκόσμιοι παραγωγοί πολυ(γαλακτικού οξέος) και τα προϊόντα αυτών

ΕΤΑΙΡΕΙΑ	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (ΤΟΝΟΙ/ΕΤΟΣ)	M _w (g/ mol)	M _n (g/ mol)
NatureWorks (Cargill/Teijin) NB, ΗΠΑ	NatureWorks PLA (Eco PLA)	140000		12200
Toyota (Shimadzu Co.) Kyoto, Ιαπωνία	LACTY 5000	>100	289000	170000
	Lacty 2012		160000	188300
	Eco-plastic			
Du Pont, ΗΠΑ	Medisorb		100000	
Purac plc, Ολλανδία	Purasorb PL		350000	150000
Mitsui Chemicals Co, Ιαπωνία	LACEA	500		
Birmingham Polymers, AL ΗΠΑ	LACTEL			
Toyobo, Ιαπωνία	Vytoecol		43000	
Hisun Biomaterials Co Ltd, Κίνα	RECODE	5000		70000

**TECHNICAL DATA SHEET****NATUREPLAST PLI 005**

Poly (Lactic Acid)

Injection

General properties

PLI 005 is a thermoplastic resin of Poly (lactic acid) made from renewable vegetable resources and is specifically developed for injection moulding.

PLI 005 is a transparent grade and is GMO-free certified. It could be used on conventional injection moulding equipments.

Physical Properties		ISO
Density	1,25 (±0,05)	1183
Melt Index (MI), g/10 min (190°C / 2,16Kg)	10 – 30	1133
Optical properties	Transparent	
Melt temperature (°C)	145 - 155	
Degradation temperature (°C)	240 - 250	
Shrinkage	0,15 %	
Mechanical Properties		ISO
Tensile yield strength, MPa	55	527
Tensile yield elongation, %	2	527
Tensile strength at break, MPa	47	527
Tensile elongation at break, %	3	527
Tensile Modulus, MPa	3300	527
Charpy Impact (non notched) 4J, kJ/m ²	21	179
Thermal Properties		ISO
HDT A (1,8 MPa), °C	50	75-2

Applications examples: cutlery, caps, technical pieces...

Σχήμα 29: Έντυπο ιδιοτήτων της πρώτης ύλης (PLI 005) της παρούσας διπλωματικής εργασίας

10. Εφαρμογές

Όταν έκαναν την πρώτη τους εμφάνιση τα βιοπολυμερή, οι εφαρμογές τους παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική αυτής των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς. Γενικά, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά. Το πολυ(γαλακτικό οξύ), του οποίου η χημική δομή φαίνεται στο Σχήμα **10** έχει ήδη ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μπορεί να σχεδιαστεί ώστε να βιοαποικοδομείται γρήγορα, ή να διαρκεί για χρόνια. Το πεδίο εφαρμογών στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο πολυμερές ορίζεται από τις ιδιότητές του, από τις οποίες προκύπτουν κάποιοι περιορισμοί, για παράδειγμα ως προς την κρυσταλλικότητα, την ψαθυρότητα, τη θερμική αστάθεια και την υδροφοβικότητα. Για το PLA, πιο συγκεκριμένα, κάποια μειονεκτήματα, όπως το υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ο χαμηλός ρυθμός κρυστάλλωσης και οι χαμηλές μηχανικές αντοχές, περιορίζουν τις εφαρμογές του.

Οι κύριοι τομείς που χρησιμοποιούν βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι οι εξής:

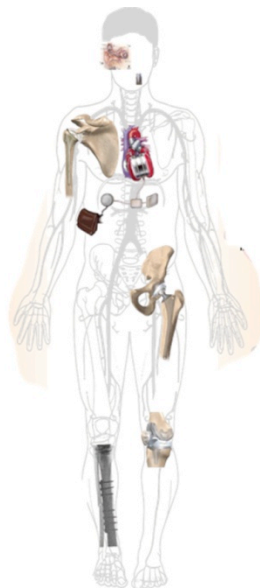
- Ιατρική
- Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες.
- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, πλαστικά ποτήρια/πιάτα, σακούλες
- Συσκευασίες τροφίμων
- Σακούλες σκουπιδιών
- Προϊόντα προσωπικής υγιεινής μιας χρήσεως
- Υφάσματα, ρουχισμό
- Αυτοκινητοβιομηχανία

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

10.1.Ιατρική

Οι πιο γνωστές εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική είναι για μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, για αποκατάσταση ιστών, στην ορθοπεδική κ.α. Το υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του ως αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησης- ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη, έτσι δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοαποικοδομείται σταδιακά στον οργανισμό. Σε ιατρικές και φαρμακευτικές

εφαρμογές το πολυ(γαλακτικό οξύ) και τα συμπολυμερή πολυ(γαλακτικού) οξέος έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παραγωγή φιλμ, συνδέσμων, τεχνητών τμημάτων (κάτω γνάθου, μακρών οστών, οστεογέννησης, αναγέννησης νέρων, τένοντα Αχιλλείου πτέρνας) και εμφυτευμάτων που μπορούν να απορροφώνται από τον οργανισμό (ράβματα, συσκευές βραδείας αποδέσμευσης φαρμάκων). (Namroothiri, 2010). Στο φαίνεται παραστατικά το ευρύ πεδίο εφαρμογών του πολυ(γαλακτικού οξέος) στον τομέα της ιατρικής.



Σχήμα 30: Σημεία όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πολυ(γαλακτικό οξύ) στο ανθρώπινο σώμα

A. Μηχανική αποκατάστασης ιστών

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να δράσουν παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού, όπως συμβαίνει στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος, πληγής.

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

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

Τα πρώτα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό ήταν οι πρωτεΐνες (π.χ. το κολλαγόνο), ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν αποικοδομήσιμα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) και συμπολυμερή τους (Ramesh, 2010, Gunatillake, 2003, Lakshmi, 2006).

Το μειονέκτημα των πολυεστέρων είναι η παραγωγή όξινων προϊόντων κατά την αποδόμηση τους, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική πτώση του pH και σε φλεγμονώδεις αντιδράσεις (Hemmrich, 2008).

Β. Ορθοπεδική - εμφυτεύσιμα υλικά

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των μεταλλικών εμφυτευμάτων που χρησιμοποιούνταν ως τώρα, καθώς το μέταλλο έχοντας διαφορετική μηχανική ανταπόκριση από το οστό προκαλούσε οστεοπόρωση και κατάγματα.

Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυ (γαλακτικό οξύ), το PGA (πολυ(γλυκολικό οξύ)), το PLGA (πολυ(γαλακτικό co γλυκολικό οξύ) – συμπολυμερές), χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές εφαρμογές για το σχεδιασμό και την παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες (Koliyaba, 2003). Μετά το πέρας του σκοπού τους, τα εμφυτεύματα διασπώνται σταδιακά και απορροφώνται από τον οργανισμό, χωρίς την ανάγκη ο ασθενής να υποβληθεί σε επέμβαση για να αφαιρεθεί (Lakshmi, 2009, Mitrus, 2006).

Γ. Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό

Η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό είναι άμεσο αποτέλεσμα της ικανότητας βιοαποικοδόμησης των φυσικών ή συνθετικών πολυμερών, τα οποία έχοντας τη μορφή μεμβράνης έχουν την ικανότητα να ελευθερώνουν τη φαρμακευτική ουσία σταδιακά και με σταθερή δόση στον οργανισμό. Η θεραπεία έτσι γίνεται απόλυτα ελεγχόμενη και στοχευμένη, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που η φαρμακευτική ουσία είναι πολύ ισχυρή και θα μπορούσε να καταστρέψει υγιείς ιστούς με τους οποίους θα ερχόταν σε επαφή, ή όταν είναι πολύ μικρή η δόση που λόγω φαινομένων διάχυσης δεν θα έφτανε στο επιθυμητό σημείο.

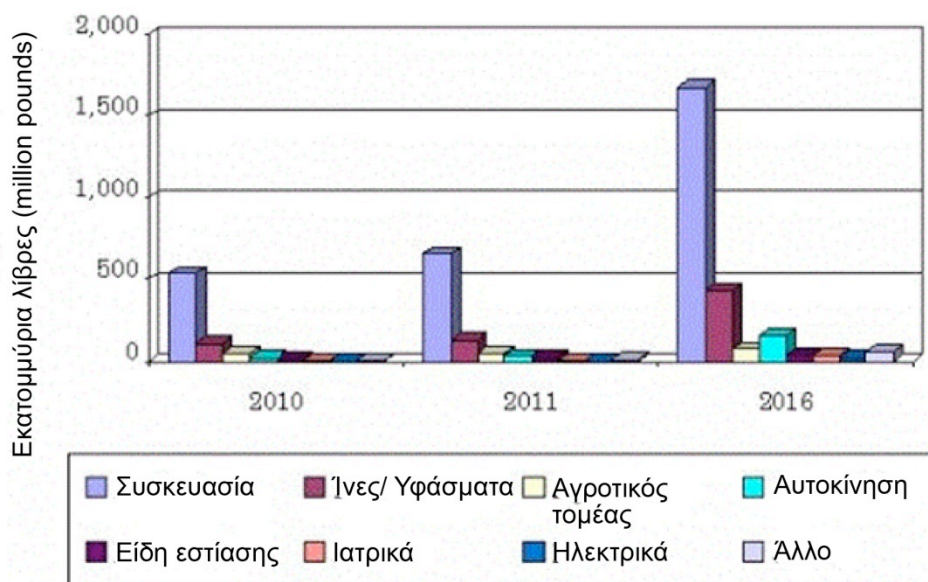
Τα τελευταία χρόνια, η χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και η εφαρμογή τους στη μεταφορά φαρμάκου είναι πλέον γεγονός, με κύριους εκπροσώπους στις εφαρμογές αυτές τα πολυμερή πολυ(γαλακτικό οξύ), PGA και PLGA, τα οποία βιοαποικοδομούνται ομοιόμορφα στον οργανισμό (Moon, 2001). Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με μορφή νανο-σφαιριδίων, που εισχωρούν με ενέσιμο τρόπο (Albertsson, 2002, Ikada, 2000).

Επόμενος στόχος είναι η μεταφορά πρωτεϊνών στον οργανισμό μέσω βιοαποικοδομήσιμων νανο-μονάδων από σύνθετα από πολυ(γαλακτικό οξύ), PEG, PLGA και χιτίνη, των οποίων το περίβλημα είναι υδρόφιλο έτσι ώστε με υδρόλυση να απελευθερώνονται οι φαρμακευτικές ουσίες στο σημείο του οργανισμού που χρειάζεται τη

δεδομένη στιγμή (Vila, 2002). Κατά την έρευνα που συνόδευσε αυτή την διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υδρόλυση στο πολυ(γαλακτικό οξύ) σε βασικό περιβάλλον και μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου υδρόλυσης στο μοριακό βάρος και στις θερμικές ιδιότητες.

10.2.Συσκευασία

Από τα δισεκατομμύρια τόνων συνθετικών πλαστικών που παράγονται ετησίως, το 33% της κατανάλωσης είναι για υλικά συσκευασίας, τα περισσότερα εκ των οποίων καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής, ή απορρίπτονται τυχαία στο περιβάλλον, ακόμα και στους ωκεανούς. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την παραγωγή υλικών συσκευασίας είναι το PET, το PVC, το PE, το PP, το PS και το PA. Αυτά τα υλικά παρότι είναι ευρέως διαθέσιμα σε σχετικά χαμηλό κόστος και έχουν επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες, δεν είναι πλήρως ανακυκλώσιμα ή/και βιοαποικοδομήσιμα. Επιπροσθέτως, παρασκευάζονται μέσω μεθόδων όχι τόσο φιλικών προς το περιβάλλον. Έτσι τα υλικά συσκευασίας που προέρχονται από το πετρέλαιο εμφανίζουν διπλό κόστος και κατά την παραγωγή και κατά την διάθεση μετά τη χρήση τους. Η πολλά υποσχόμενη λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά που όπως φαίνεται στο Σχήμα 31 δεσπόζουν και θα κατακλύσουν και στο μέλλον την αγορά σε εφαρμογές που αφορούν τη συσκευασία (Siracusa, 2008, Kirwan, 2003).



Σχήμα 31: Παγκόσμια αγορά βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ανά εφαρμογή (giichinese.com.tw)

Χαρακτηριστικά όπως η ανανεωσιμότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η διαφάνεια, η ευκολία στην επεξεργασία και οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες, καθιστούν το πολυ(γαλακτικό οξύ) ικανό να κερδίσει μια θέση στην αγορά σε πλήθος εφαρμογών, ιδιαίτερα στη συσκευασία. Η εταιρεία Danphon και η Mac Donald's πρωτοστάτησαν στη χρήση του πολυ(γαλακτικού οξέος) για την παραγωγή δοχείων γιαουρτιού και αναλώσιμων ειδών εστίασης, ενώ

η NatureWorks το χρησιμοποίησε σε ένα ευρύ φάσμα περιπτώσεων συσκευασίας, όπως στις υψηλής αξίας ταινίες, στα άκαμπτα δοχεία, και στα επιχρισμένα χαρτιά. Το Εσόνιο της εταιρείας BASF (που περιέχει πολυ(γαλακτικό οξύ) σε ποσοστό 45% κ.β.) έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ελαστικών φιλμ που κατά κύριο λόγο έχουν παράξει σακούλες και υλικά συσκευασίας τροφίμων. Το υψηλό κόστος του πολυ(γαλακτικού οξέος) έχει περιορίσει τη χρήση αυτού του βιοπολυμερούς σε περισσότερες εφαρμογές που εξυπηρετούνται από τις επιθυμητές του ιδιότητες. (Auras, 2004)

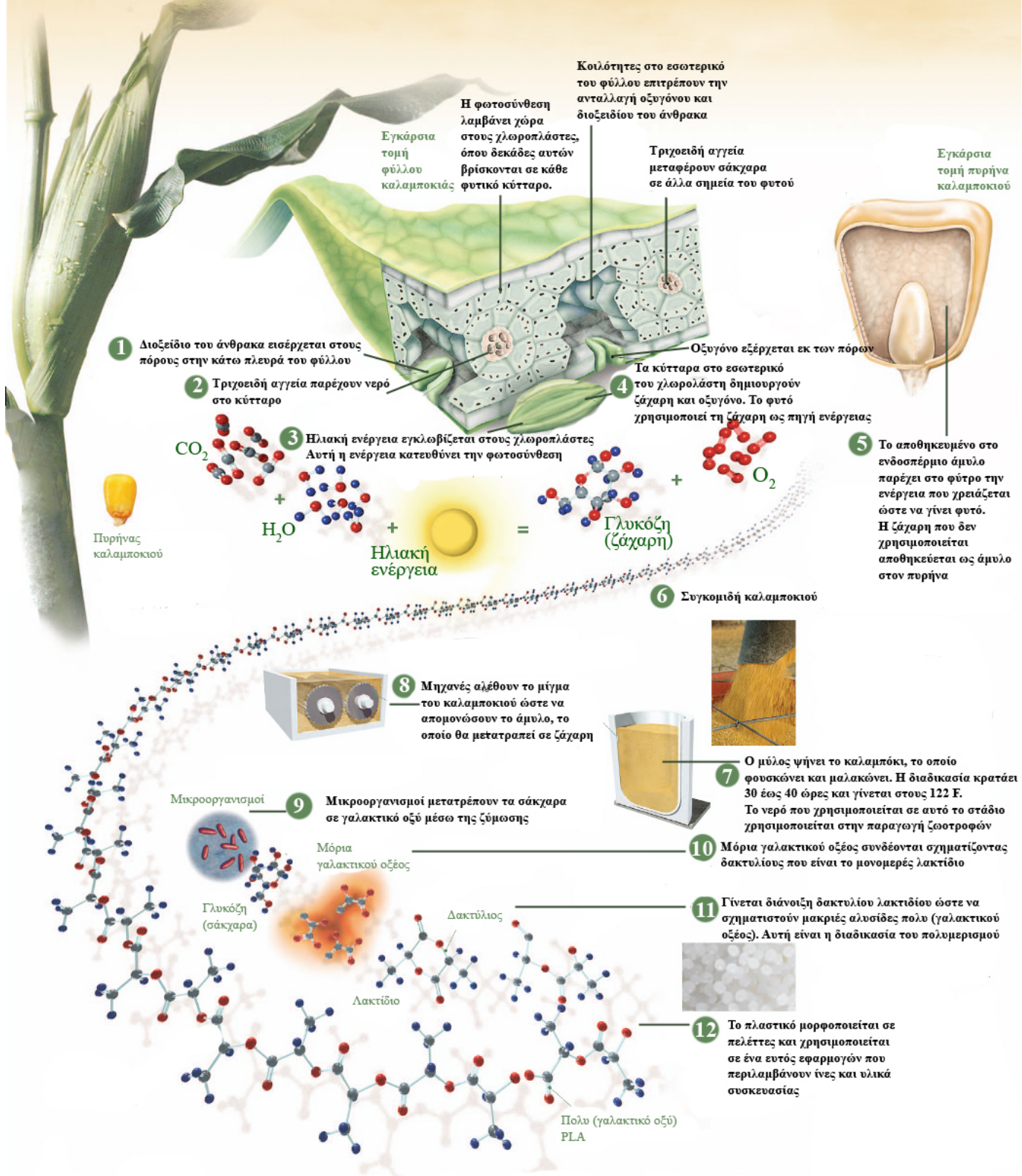
Οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών σε συσκευασίες τροφίμων (Σχήμα 32) περιλαμβάνουν τα μαχαιροπήρουνα μίας χρήσης, τα ποτήρια, τα σκεύη για τη σαλάτα, τα πιάτα και γενικά τα δοχεία που χρησιμοποιούνται στη διανομή τροφίμων σε εταιρείες delicatessen και fast food. Κατά τη διάρκεια ζωής τους, τα υλικά αυτά θα έρθουν σε επαφή με υδατικά περιβάλλοντα, θα περιέξουν όξινα και λιπαρά τρόφιμα, θα διατηρηθούν σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής του δωματίου, ή θα ζεσταθούν και μετά θα αφεθούν να παγώσουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για τους ανωτέρω λόγους, όταν θα γίνεται στο στάδιο της παρασκευής τους η προσαρμογή των ιδιοτήτων των βιοπλαστικών, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία και τη διατήρηση του περιεχομένου φαγητού. Ενδιαφέρει, λοιπόν, η διατήρηση των ιδιοτήτων -μηχανικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων φράγματος- καθ' όλη τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης της συσκευασίας με το φαγητό, όπως επίσης και η συμβατότητα του υλικού συσκευασίας με το περιεχόμενό του, καθώς αποτελεί μια πιθανή αιτία υποβάθμισης της ποιότητας του φαγητού (Halek, 1988, Conn, 1995).



Σχήμα 32: Προϊόντα συσκευασίας μιας χρήσης από πολυ(γαλακτικό οξύ)

ΑΠΟ ΤΟ ΦΥΤΟ ΣΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ PLA ΕΤΑΙΡΙΑΣ NATUREWORKS



Σχήμα 33: Παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος) NatureWorks και εφαρμογές (biocor.org)

10.3.Αγροτικά Προϊόντα

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη γεωργία, την καλλιέργεια και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Κατάλληλα υλικά που βρίσκουν εφαρμογή αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο, όπως το Ecoflex, το πολυ (γαλακτικό οξύ), το PCL, και η PVOH (Kolybaba, 2003). Το Ecoflex είναι ένας αλειφατικός, αρωματικός συμπολυεστέρας που έχει ως βάση τα μονομερή: 1,4 βουτανοδιόλη, αδιπικό οξύ και τερεφθαλικό οξύ. Είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας που προέρχεται από παράγωγα της πετρελαϊκής βιομηχανίας και αναμειγνύεται με πολυ(γαλακτικό οξύ) προς παρασκευή του Esonio. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στην εταιρεία BASF και χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες (Σχήμα 34) ώστε να αποτρέπουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φυτών στην καλλιεργημένη γη συγκρατώντας την υγρασία στο έδαφος. Χρήσει αυτών επιτυγχάνεται ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων και θρεπτικών συστατικών, αποφεύγεται η χρήση λιπασμάτων και οι απαιτήσεις σε νερό του φυτού μειώνονται. Συγχρόνως μετά τη βιοαποικοδόμησή τους, δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απόβλητα, αντίθετα ωφελούν κάνοντας το έδαφος περισσότερο εύφορο καθώς εμπλουτίζουν το χώμα με επιπλέον άνθρακα (Mitrus, 2009, Namproothi, 2010).

Στον αγροτικό τομέα χρησιμοποιούνται επίσης βιοαποικοδομήσιμες γλάστρες, που τοποθετούνται στο χώμα μαζί με το φυτό, οι γλάστρες διασπώνται και το φυτό συνεχίζει να αναπτύσσεται. Τέλος, χρησιμοποιούνται πλαστικές βιοαποικοδομήσιμες σακούλες (Σχήμα 34) για τη συγκομιδή φύλλων και άλλων οργανικών αποβλήτων με τη διαφορά ότι διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους (Ramesh, 2010)



Σχήμα 34: Χρήση πολυ(γαλακτικού οξέος) ως μεμβράνης και ως σακούλας αγροτικών απορριμμάτων

10.4.Υφάσματα – Ίνες

Οι υφάνσιμες ίνες μπορούν να είναι ή φυσικές ή συνθετικές παρουσιάζοντας διαφορές στις ιδιότητες και στην τιμή τους. Οι βιοαποικοδομήσιμες ίνες από αλειφατικούς πολυεστέρες βρίσκονται ανάμεσα στις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες γεφυρώνοντας το μεταξύ τους χάσμα. Από πολυ(γαλακτικό οξύ) κατασκευάζονται ίνες όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA. Η INGEO (Σχήμα 35), η οικολογική ίνα της εταιρίας Nature Works που κατασκευάζεται από καλαμπόκι κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στο χώρο της υφαντουργίας (expresstextile.com, natureworkslc.com). Οι κύριες εφαρμογές, στις οποίες μπορούν να στοχεύσουν ιδιαίτερα τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, εντοπίζονται στην παραγωγή μη υφασμένων (non woven) προϊόντων, η βιομηχανία των οποίων έχει γνωρίσει σημαντικές αλλαγές τα τελευταία 30 χρόνια. Κατ' αρχήν, αναφέρεται ότι η ποσότητα των ινών που καταναλώνει έχει δεκαπλασιαστεί, ενώ παράλληλα έχει σημειωθεί μετατόπιση από τη χρήση φυσικών ινών σε συνθετικές, μη βιοαποικοδομήσιμες ίνες. Πράγματι, το χαμηλό κόστος των συνθετικών ινών σε συνδυασμό με την ευκολία μορφοποίησής τους σε μη υφασμένα προϊόντα είχε σαν αποτέλεσμα μία σταθερή μείωση της κατανάλωσης κυτταρινικών και άλλων φυσικών ινών στον συγκεκριμένο τομέα. Συνεπώς, τα μη υφασμένα προϊόντα που παράγονται με διεργασίες τήξης βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, όπως σε φίλτρα, χειρουργικές στολές και μάσκες, είδη γυναικείας υγιεινής, υγρά μαντήλια κλπ. Τα προϊόντα αυτά βασίζονται γενικά στα πιο διαδεδομένα θερμοπλαστικά πολυμερή όπως τα PP, PE, PET και PA (technica.net).

Σήμερα όμως, λόγω της ανάγκης για προστασία του περιβάλλοντος αλλά και λόγω κάποιων νομοθετικών ρυθμίσεων και οδηγιών που τίθενται σε ισχύ σε διάφορες χώρες, διεξάγεται εντατική έρευνα προκειμένου να σταθεί δυνατή η αντικατάσταση αυτών των υλικών από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (Mueller, 2001). Ειδικότερα, ένα βιοαποικοδομήσιμο μη υφασμένο προϊόν θα μπορούσε να ανταγωνιστεί τα αντίστοιχα συμβατικά προϊόντα, εφόσον το κόστος και οι ιδιότητές του ήταν αποδεκτά από τους καταναλωτές, συνοδευόμενο από όλα τα προφανή οφέλη για το περιβάλλον. Επιπλέον, περιορισμοί λόγω, για παράδειγμα, των ρεολογικών ιδιοτήτων ή της κατανομής μοριακού βάρους των βιοπολυμερών αποτελούν ερευνητική πρόκληση, καθώς προϋπόθεση για την εφαρμογή βιοπολυμερούς στην κλωστοϋφαντουργία είναι η τήρηση των προδιαγραφών για περαιτέρω μορφοποίηση σε ομοιογενή και ανταγωνιστικά προϊόντα.



Σχήμα 35: Υφάνσιμη ίνα INGEO από καλαμπόκι

10.5.Αυτοκινητοβιομηχανία

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

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

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των φυσικών ινών ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά, σε περιπτώσεις αντικατάστασης των συνθετικών ινών και κυρίως των υαλονημάτων. Η χαμηλή τους πυκνότητα και το χαμηλό κόστος καθιστά τα σύνθετα με ίνες κατάλληλα για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας (εξαρτήματα αυτοκινήτων) (Kolybaba, 2003).

2

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνολογία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), η οποία θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα για την παρασκευή πολυ(γαλακτικού) οξέος υψηλού μοριακού βάρους από προπολυμερές. Θα διαμορφωθεί πρώτα ένα θεωρητικό υπόβαθρο που ξεκινά με περιγραφές των διαφόρων τεχνικών πολυμερισμού και θα προσδεύει εστιάζοντας στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, την κινητική, τον μηχανισμό του και τις βοηθητικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται σε μια μονάδα (ΠΣΚ), από την οποία άλλωστε προκύπτουν και τα δείγματα, των οποίων οι ιδιότητες μελετώνται στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

2.1. Τεχνικές Πολυμερισμού

Έχει παρατηρηθεί ότι σημαντικές ιδιότητες των πολυμερών, όπως το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και η κατανομή της εξαρτώνται από τη μέθοδο που ακολουθήθηκε για τη σύνθεσή τους, όπως επίσης και από μια σειρά παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών, η επίτευξη ή όχι στοιχειομετρικής αναλογίας και οι καταλύτες. Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού όπως είναι οι αντιδράσεις παρασκευής των πολυεστέρων, χρησιμοποιούνται κυρίως οι τεχνικές:

- πολυμερισμού μάζας,
- πολυμερισμού διαλύματος και
- εναλλακτικές τεχνικές πολυμερισμού μάζας σε θερμοκρασίες πλησίον του σημείου τήξεως.

2.1.1. Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας

Αυτή η μέθοδος καλείται βασικός πολυμερισμός και γίνεται απουσία διαλύτη. Στην τεχνική αυτή το μονομερές μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο αλλά ο πολυμερισμός μάζας εφαρμόζεται ευρύτατα στην περίπτωση μονομερών στην υγρή κατάσταση. Προσφέρεται ιδιαίτερα στις περιπτώσεις αντίδρασης που έχουν μικρό θερμοτονισμό και στις οποίες το μέγιστο της μετατροπής επιτυγχάνεται ενώ το μίγμα διατηρεί ακόμη ένα αρκετά χαμηλό ιξώδες.

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές πολυμερισμού, ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- οι εγκαταστάσεις που απαιτούνται είναι σχετικά απλές
- οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
- το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα
- το πολυμερές λαμβάνεται σε μορφή τήγματος που είναι επεξεργάσιμη.

Η τεχνική μάζας εφαρμόζεται ευρύτατα στις περιπτώσεις αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι γενικά ελαφρά εξώθερμες και τα τήγματα των πολυμερών που λαμβάνονται δεν παρουσιάζουν υπερβολικές τιμές ιξώδους για μικρά ή μεσαία μοριακά βάρη. Υπό τις συνθήκες αυτές είναι δυνατή η επίτευξη ικανοποιητικής ανάδευσης και ικανοποιητικού ρυθμού απαγωγής θερμότητας. Αποτέλεσμα είναι ο ευχερής έλεγχος της πορείας της αντίδρασης (Καμπούρη, 2003). Αυτό το είδος πολυμερισμού εφαρμόζεται στις αντιδράσεις συμπύκνωσης με μεγάλη απόδοση και με την τεχνική αυτή παράγονται κυρίως οι πολυεστέρες, άρα και το πολυ(γαλακτικό οξύ).

Στην τεχνική αυτή το μονομερές ή τα μονομερή, μεγάλης καθαρότητας, θερμαίνονται μέσα στον αντιδραστήρα πολυμερισμού στη θερμοκρασία τήξης τους ή και υψηλότερα με αυξημένη πίεση αρχικά και ελαττωμένη προς το τέλος για μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Η θερμοκρασία πολυμερισμού θα πρέπει να είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης του παραγόμενου πολυμερούς έτσι ώστε τα δραστικά άκρα των παραγόμενων μακρομορίων να μπορούν να συνεχίζουν την αντίδραση και όχι να αδρανοποιούνται στη στερεά μάζα του πολυμερούς.

Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούνται αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος σε περιπτώσεις υψηλών μοριακών βαρών, προκαλεί προβλήματα στην ανάδευση του συστήματος, στην απομάκρυνση του παραπροϊόντος και στον έλεγχο της θερμοκρασίας.

2.1.2. Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος

Είναι η τεχνική που οδεύει την αντίδραση σε ένα ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη. Σαν τυπικοί πολυμερισμοί διαλύματος χαρακτηρίζονται οι πολυμερισμοί στους οποίους το πολυμερές είναι διαλυτό στο διαλύτη του μονομερούς. Έναντι του πολυμερισμού μάζας που οδηγείται σε πλήρη μετατροπή, ο πολυμερισμός διαλύματος παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευχερούς ανάδευσης μέχρι την πλήρη μετατροπή του μονομερούς. Αυτό εξασφαλίζει την ευχερή απομάκρυνση της θερμότητας και τον ικανοποιητικό θερμικό έλεγχο της πορείας της αντίδρασης. Η αυξημένη όμως δραστηριότητα των μονομερών που απαιτείται έχει ως μειονέκτημα τη

δημιουργία σε ορισμένες περιπτώσεις παράπλευρων αντιδράσεων των μονομερών με το διαλύτη. Στην περίπτωση που το πολυμερές είναι διαλυτό στον διαλύτη, το πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή διαλύματος όπως παρασκευάστηκε ή αλλιώς να απομονωθεί με απομάκρυνση του διαλύτη ή με προσθήκη του διαλύματος σε ένα μη διαλύτη του πολυμερούς (πολυμερισμός καταβύθισης) (Καμπούρης, 2003).

2.1.3. Εναλλακτικές Τεχνικές Πολυμερισμού Μάζας σε Θερμοκρασίες Πλησίον Του Σημείου Τήξεως

Τα πολυμερή συμπύκνωσης, όπως οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια, παρασκευάζονται κυρίως μέσω τεχνικών πολυμερισμού μάζας ή/και διαλύματος. Για παράδειγμα, η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του πολυ(εξαμεθυλενο αδιπαμιδίου) (PA 66) περιλαμβάνει αρχικά πολυμερισμό συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλατος πολυαμιδίου), απομάκρυνση του ύδατος από τον αντιδραστήρα και τελικά πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασία, που κυμαίνεται από 250 έως 270 °C. Στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET), η εμπορική παραγωγή περιλαμβάνει τεχνική τήγματος των μονομερών (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τερεφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 190 έως 285 °C (Ravindranath, 1990). Οι τεχνικές που αναφέρθηκαν οδηγούν στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις.

Οι παραπάνω τεχνικές διακόπτονται συνήθως λόγω προβλημάτων λειτουργικής και κινητικής φύσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος (Heinz, 1991). Για παράδειγμα, στην περίπτωση του PA 66, μια ανεπιθύμητη αντίδραση, που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε φάση τήγματος, είναι η μετατροπή της διαμίνης σε τριαμίνη, οδηγώντας σε σχηματισμό δικτύου και τελικά σε εμφάνιση πηκτώματος (gel) (Gaymans, 1989).

Τα προβλήματα της θερμικής καταπόνησης εντείνονται κατά την παραγωγή θερμικά ευαίσθητων πολυμερών, όπως είναι το πολυ(τετραμεθυλενο αδιπαμίδιο) (PA 46), λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (260-320 °C), οι οποίες οδηγούν σε αντιδράσεις οξειδωσης και κυκλοποίησης του μονομερούς (πχ. η 1,4 βουτανοδιαμίνη αντιδρά προς πυρολιδίνη) (Roerdink, 1985). Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας (Βουγιούκα, 2004).

Η επιπλέον αύξηση του μοριακού βάρους των πολυεστέρων και των πολυαμιδίων, και επομένως η βελτίωση ιδιοτήτων, όπως είναι οι μηχανικές και ρεολογικές, είναι εφικτή μέσω της τεχνικής πολυμερισμού στερεάς

κατάστασης (solid state polymerization, ΠΣΚ) (Paraspyrides, 2009, Βουγιουκα, 2005). Ο ΠΣΚ αποτελεί υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται τόσο για τα πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού πολυμερισμού.

2.2. Ορισμός Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

Η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης της (T_m), ώστε να διατηρείται η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος και να επιτρέπεται η έναρξη και διάδοση των τυπικών αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με τη διαβίβαση αδρανούς αερίου μέσω της αντιδρώσας μάζας ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης (Paraspyrides, Βουγιουκα, 2009).

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποτελεί υποπερίπτωση του πολυμερισμού μάζας και τα πρώτα διπλώματα ευρεσιτεχνίας δημοσιεύτηκαν από τον Flory (1939) και τον Monroe (1962) (Βουγιουκα, 2011).

Έναντι των άλλων τεχνικών πολυμερισμού παρουσιάζει τα κάτωθι πλεονεκτήματα (Paraspyrides, 2009):

- Επιτυγχάνονται μέσω αυτής της μεθόδου υψηλά μοριακά βάρη
- Το προϊόν είναι ομογενοποιημένο
- Το προϊόν εμφανίζει μεγάλη θερμική σταθερότητα σε φάση τήγματος (Bruck, 1963)
- Το προϊόν περιέχει μικρά μόνο ποσά μονομερών και ολιγομερών και δεν απαιτείται στάδιο καθαρισμού (Mizerovskii, 1982)
- Περιορίζονται οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των μονομερών λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας
- Σχηματίζονται μόνο γραμμικές αλυσίδες (Morawetz, 1966)
- Η διεργασία είναι συνεχής
- Χρησιμοποιείται απλός και χαμηλού κόστους εξοπλισμός
- Αποφεύγεται ο δαπανηρός κύκλος προσθήκης-απομάκρυνσης ύδατος
- Δε χρησιμοποιεί διαλύτη, άρα είναι φιλική προς το περιβάλλον
- Έχει χαμηλή κατανάλωση ενέργειας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας
- Αποφεύγεται η θερμική διάσπαση του προϊόντος και η αύξηση του ιξώδους τήγματος (Βουγιουκα, 2011),
- Αποφεύγεται ο χρωματισμός και η αποικοδόμηση του προϊόντος, λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος (Maharana, 2009).

Η αύξηση του μοριακού βάρους, κατά τον ΠΣΚ, συνοδεύεται σε ορισμένες περιπτώσεις από αύξηση στην κρυσταλλικότητα και στην τελειότητα των κρυστάλλων (Srinivasan, 1994), ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του (Fujimoto, 1988).

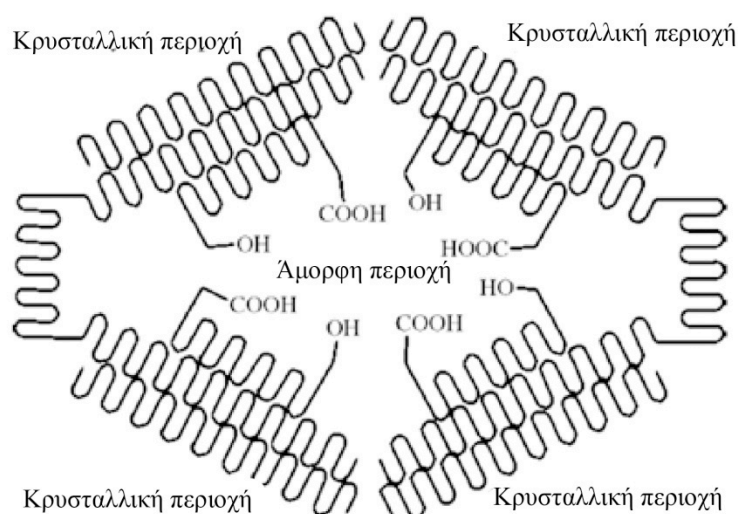
2.2.1. Παράμετροι Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

Κατά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, οι χημικές αντιδράσεις ακολουθούν τα σχήματα των κλασικών αντιδράσεων συμπύκνωσης. Ανάλογα με το αν η πρώτη ύλη είναι κρυσταλλικό μονομερές ή ημικρυσταλλικό προπολυμερές, διακρίνονται δύο κατηγορίες διεργασιών ΠΣΚ:

Στην πρώτη περίπτωση, το μονομερές μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξεως τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης, η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξ'ολοκλήρου σε μια πραγματικά στερεά κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *direct solid state polymerization*) (Paraspyrides 1996, 1992, 1988, 1984). Πραγματοποιείται ουσιαστικά μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (*solid – melt transition, SMT*), η οποία οφείλεται στη δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, λόγω της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος.

Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *solid state finishing, solid state postpolymerization*) (Chen, 1997, Griskey, 1966).

Ο Zimmerman (Zimmerman, 1964) πρότεινε το «μοντέλο των δυο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο ΠΣΚ εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσης αυτών (Σχήμα 36). Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης είναι η ίδια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος. Στην άμορφη περιοχή, επίσης συγκεντρώνονται τα άκρα των αλυσίδων και τα ολιγομερή, τα οποία με διαβίβαση φέροντος αερίου, ή με εφαρμογή κενού, απομακρύνονται από την διαδικασία του ΠΣΚ. Η προσθήκη πλαστικοποιητή, μπορεί να στοχεύσει στην αύξηση της κινητικότητας των ακραίων ομάδων μέσα στις άμορφες περιοχές και συνεπώς να οδηγήσει σε μεγαλύτερο ρυθμό ΠΣΚ (Maharana, 2009).



Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση της πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης (Auras, 2010)

Με βάση την κινητική της αμφίδρομης αντίδρασης πολυμερισμού και τους περιορισμούς, που τίθενται από τη φύση του ΠΣΚ, τα πιθανά ελέγχοντα στάδια της διεργασίας συνοψίζονται παρακάτω και καθένα από αυτά ενδέχεται να είναι σημαντικά βραδύτερο από τα άλλα και να καθορίζει επομένως την ταχύτητα της όλης δράσης (Πίνακας 7) (Βουγιούκα, 2005):

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

Πίνακας 7: Επίδραση των σημαντικότερων μεταβλητών στα διάφορα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας ΠΣΚ (Βουγιούκα, 2005)

Ελέγχων μηχανισμός	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ				Συγκέντρωση καταλύτη
	Θερμοκρασία αντίδρασης	Κοκκομετρία	ΜΒ και κρυσταλλικότητα προπολυμερούς		
	Σε χαμηλές θερμοκρασίες	Σε υψηλές θερμοκρασίες			
Χημική αντίδραση	Ναι (ισχυρή επίδραση)	Ναι (ασθενής επίδραση)	Όχι	Όχι	Ναι
Διάχυση ακραίων ομάδων	Ναι (ασθενής επίδραση)	Ναι (ισχυρή επίδραση)	Όχι	Ναι	Όχι
Εσωτερική διάχυση παραπροϊόντος	Ναι (ασθενής επίδραση)	Ναι (ισχυρή επίδραση)	Ναι (ισχυρή επίδραση)	Ναι	Ναι

Όταν η τιμή του συντελεστή ρυθμού της αντίδρασης είναι χαμηλή, η διεργασία ελέγχεται από τη χημική αντίδραση και σχηματίζονται μικρά ποσά παραπροϊόντος, που διαχέονται γρήγορα στο στερεό πολυμερές και απομακρύνονται από αυτό. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται μικρή αύξηση στον δείκτη πολυδιασποράς, καθώς δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις αποπολυμερισμού και περιορίζεται ο «ψαλιδισμός» των μακροαλυσίδων. Σε αντίθετη περίπτωση, σε υψηλό δηλαδή ρυθμό αντίδρασης, η αντίσταση στη διάχυση του παραπροϊόντος αυξάνεται και παρατηρείται διακύμανση του μοριακού βάρους εντός του αντιδρώντος σωματιδίου, οδηγώντας σε διεύρυνση της κατανομής.

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από εγγενείς παράγοντες του υλικού, όπως η συγκέντρωση των άκρων των αλυσίδων και η κρυσταλλικότητα, και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος πολυμερισμού, ενώ ελέγχεται από την κινητικότητα των αλυσίδων και από τον αμφίδρομο χαρακτήρα των αντιδράσεων συμπίκνωσης. Η συγκέντρωση των άκρων των αλυσίδων (που είναι και τα κέντρα των αντιδράσεων) στις άμορφες περιοχές είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων σε όλη τη μάζα του πολυμερούς, καθώς φαίνεται λαμβάνοντας υπ' όψην το λόγο αμόρφων προς κρυσταλλικών περιοχών που φαίνεται στην κάτωθι εξίσωση. Η ακραία ομάδα διαχέεται μέσα στην άμορφη περιοχή, καθώς κινείται υπό τη μορφή ολιγομερούς, προσεγγίζοντας μια άλλη ακραία ομάδα για να αντιδράσει. Ισχύει πως όσο χαμηλότερη η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, άρα όσο μεγαλύτερη η τιμή του μοριακού βάρους του προπολυμερούς, τόσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του προϊόντος στο τέλος του πολυμερισμού. Όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του προπολυμερούς, τόσο δυσκολότερο για τις αλυσίδες να μετακινηθούν σχηματίζοντας κρυστάλλους, άρα τόσο πιο πιθανός είναι ο εγκωβισμός των ακραίων ομάδων σε άμορφες περιοχές. (Vougiouka, 2011)

$$[C_{\text{άμορφο}}] = \frac{[C_{\text{ολικύ}}]}{1 - x_c} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

όπου, $[C_{\text{άμορφο}}]$ η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στην άμορφη φάση του πολυμερούς, $[C_{\text{ολικό}}]$ η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στη συνολική μάζα του πολυμερούς, x_c ο βαθμός κρυσταλλικότητας.

Η κρυσταλλικότητα συνδέεται, σύμφωνα και με τα προαναφερμένα, με την κινητικότητα των αλυσίδων. Η υψηλή κρυσταλλικότητα θεωρείται ότι οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ακραίων ομάδων που αποβάλλονται στις άμορφες περιοχές, άρα αυξάνει και το ρυθμό πολυμερισμού.

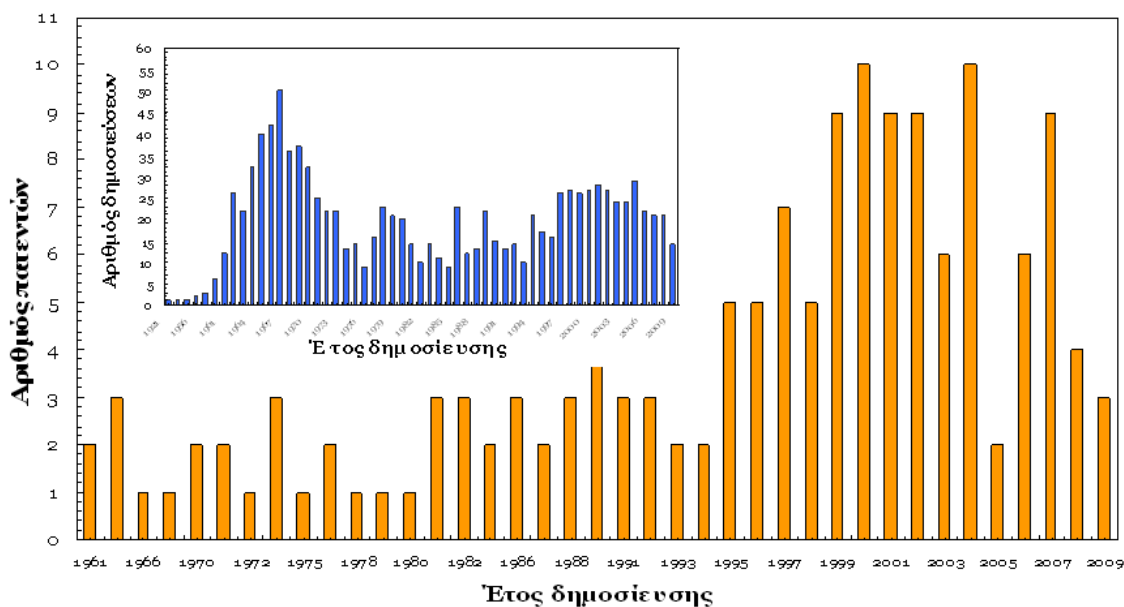
Στην αρχή του πολυμερισμού, όπου υπάρχουν σχετικά μικρές αλυσίδες, τα ολιγομερή αντιδρούν γρηγορότερα μεταξύ τους, καθώς η κίνησή τους είναι πιο εύκολη. Όσο προοδεύει η αντίδραση ένα μεγάλο μέρος των ακραίων ομάδων εξαφανίζεται και μειώνεται η συγκέντρωσή τους στις άμορφες περιοχές. Σε αυτό το σημείο ελέγχων

παράγων της αντίδρασης είναι η κίνηση των αλυσίδων μέσα στο μόριο που θα επέτρεπε τη συνάντηση και αντίδραση των ομάδων. Ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να τείνει στο 0, ως αποτέλεσμα της παρεμποδιζόμενης κίνησης, ωστόσο εκτελούνται αντιδράσεις στη διεπιφάνεια αμόρφου και κρυσταλλικής περιοχής.

Τα διάφορα ζητήματα του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης έχουν συζητηθεί σε ένα πρόσφατο διεθνές σύγγραμμα του εκδοτικού οίκου Wiley, η έκδοση του οποίου έγινε από τον Καθηγητή Κ. Παπασπυρίδη και τη Λέκτορα Σ. Βουγιούκα, μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών), καθώς και σε εκτενείς ανασκοπήσεις (review papers) κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών (Βουγιούκα, 2005, Paraspyrides, 1996, Fakirov, 1990, Pilati, 1989). Η σχετική βιβλιογραφία χρονολογείται από το 1960 (Σχήμα 37), ενώ παράλληλα πραγματοποιείται εκτενώς εσωτερική βιομηχανική έρευνα, όπως φαίνεται και από τον αυξανόμενο αριθμό των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας μετά το 1995. Σημαντικό είναι τέλος το γεγονός ότι ο ΠΣΚ διερευνάται συνεχώς και η εφαρμογή του επεκτείνεται και σε σημερινά θέματα αιχμής, όπως η κατάλυση και τα νανο-υλικά.

Τέλος, έχουν εντοπιστεί και μειονεκτήματα κατά τον ΠΣΚ, όπως:

- ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού,
- η έντονη εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία αντίδρασης, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων ειδών και της υψηλής αντίστασης στη διάχυση του παραπροϊόντος,
- συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η οποία σχετίζεται με τη χαμηλή θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s) της αντιδρώσας μάζας και με τη συσσώρευση του συμπυκνώματος σε αυτή.



Σχήμα 37: Χρονική εξέλιξη δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με θέμα τον ΠΣΚ (SciFinder Scholar™ 2007)

2.3. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Η σύνθεση πολυ(L- γαλακτικού οξέος) υψηλού μοριακού βάρους επιτυγχάνεται μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου ή άμεσης συμπύκνωσης. Συνήθως χρησιμοποιούνται καταλύτες χλωριούχου κασσιτέρου (Tin-Stannous) και στις δύο περιπτώσεις, είτε αυτούσιοι, είτε σε συνδυασμό με p-τολουολοσουλφονικό οξύ (p-μέθυλοβενζοσουλφονικό οξύ).

Ο ΠΣΚ έχει εφαρμοστεί σε πολυ(L- γαλακτικό οξύ), ως μέθοδος αφαίρεσης μονομερούς (το οποίο μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες, προκαλεί διάβρωση στα μηχανήματα που το επεξεργάζονται και αυξάνει τον ρυθμό αποικοδομησιμότητας), δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια του ΠΣΚ, επιτυγχάνεται κρυστάλλωση που οδηγεί στη συσπείρωση των ακραίων ομάδων και του μονομερούς στις άμορφες περιοχές και έτσι επιτυγχάνεται μετατροπή μέχρι και 100%. Σε σχετική εργασία (Shinno, 1997), πραγματοποιήθηκαν διεργασίες ενός και δύο σταδίων παρουσία 2-αίθυλ-εξανικού κασσιτέρου ως καταλύτη. Η μέθοδος των δύο σταδίων περιλαμβάνει πολυμερισμό τήγματος του L-λακτιδίου στους 140°C και στους 170 °C για μία ώρα και μετά ακολουθούσε μεταπολυμερισμός για 9 ώρες κοντά στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης που είχε προσδιοριστεί από διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC), σε ένα εύρος από 120 έως 140 °C. Από αυτή τη μέθοδο δύο σταδίων εντοπίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή κρυσταλλικού πολυ(L-γαλακτικού οξέος) χωρίς μονομερές. Στη μέθοδο ενός σταδίου, πολυμερίστηκε ένα μίγμα μονομερούς και καταλύτη σε σταθερή θερμοκρασία γύρω από το σημείο κρυστάλλωσης, ούτως ώστε το σύστημα να μεταπέσει στη στερεά κατάσταση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Όντως αυτό έγινε για θερμοκρασίες μέχρι τους 140 °C, ενώ περαιτέρω αύξηση δεν προκάλεσε κρυστάλλωση ή

μετατροπή του μονομερούς. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι και στις δύο τεχνικές δεν αυξήθηκε το μοριακό βάρος, λόγω των εστερικών αντιδράσεων και του σχηματισμού ολιγομερών.

Η μέθοδος των δύο σταδίων εφαρμόστηκε επίσης και στην άμεση πολυσυμπύκνωση του L-γαλακτικού οξέος, όπου και πάλι μπορεί να επέλθει ισορροπία με ταυτόχρονο στηματισμό κυκλικού μονομερούς που να μειώνει την απόδοση σε επιθυμητό προϊόν κατά τον πολυμερισμό τήγματος. Σε σχετικές μελέτες, ένα δυαδικό σύστημα καταλύτη που αποτελείται από διχλωριούχο κασσίτερο και p-τολουολοσουλφονικό οξύ χρησιμοποιείται σε μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολυμερισμό τήγματος, κρυστάλλωση του προπολυμερούς και ΠΣΚ. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε ΠΣΚ στους 180 °C για 5 ώρες, κρυστάλλωση τους 105 °C για 1 ή 2 ώρες και ΠΣΚ στους 140 και 150 °C για 10 έως 30 ώρες. Η προτεινόμενη αυτή διαδικασία έδωσε ένα προϊόν υψηλού μοριακού βάρους, πάνω από 500000 g/mol, όπου και πάλι η κρυστάλλωση αποτέλεσε καίριο σημείο της διεργασίας καθώς η κρυσταλλικότητα του προϊόντος μπορεί να συσχετιστεί με την αύξηση του μοριακού βάρους (Vougiouka, 2011).

Όσο αφορά στο τελευταίο, έχει ήδη διερευνηθεί η επίδραση της κρυστάλλωσης στον ΠΣΚ του πολυ(L-γαλακτικού οξέος). Ειδικότερα, ως θερμοκρασία κρυστάλλωσης είχαν οριστεί οι 105 °C για διάφορους χρόνους από 15 έως 90 λεπτά, ενώ ακολουθούσε ΠΣΚ υπο κενό στους 135 °C για 15 έως 50 ώρες. Οι υψηλότεροι χρόνοι κρυστάλλωσης του προπολυμερούς είχαν αρνητική επίδραση στον ρυθμό του ΠΣΚ, λόγω του σχηματισμού μεγάλων κρυστάλλων που συνεπάγονται μεγαλύτερους περιορισμούς στα φαινόμενα διάχυσης των παραπροϊόντων. Από την άλλη πλευρά, υψηλότεροι χρόνοι ΠΣΚ ήταν επίσης επιζήμιοι για το τελικό μοριακό βάρος, λόγω των αντιδράσεων αποικοδόμησης που ελάμβαναν χώρα (Vougiouka, 2011).

Μέσω ΠΣΚ παρήχθησαν και νανοσύνθετα πολυ(L-γαλακτικού οξέος). Σε αυτή την περίπτωση πρώτα έγινε η σύνθεση του προπολυμερούς από L-γαλακτικό οξύ και L-λακτίδιο παρουσία διαφόρων οργανικών πηλών και μετά ακολούθησε ο ΠΣΚ. Επετεύχθη έτσι, χρήση L-γαλακτικού οξέος, μοριακό βάρος 138000 g/mol μετά από 10 ώρες πολυμερισμού στους 150 °C, ενώ η παρουσία ομάδων υδροξυλίου στους οργανικούς πηλούς ανέστειλε την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους, λόγω της πρόσδεσης των ακράιων ομάδων του προπολυμερούς πάνω στην επιφάνεια των οργανικών πηλών. Όταν χρησιμοποιήθηκε L-λακτίδιο, προετοιμάστηκε ένα μίγμα λακτιδίου και αργίλου μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και το μοριακό βάρος αυξήθηκε περαιτέρω μέσω ΠΣΚ μέχρι 127000 g/mol (Vougiouka, 2011).

Μια σειρά από ερευνητικές εργασίες τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πάνω στο πολυ(γαλακτικό οξύ) που παρασκευάζεται μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Στην συντριπτική τους πλειοψηφία έχει γίνει προσθήκη καταλύτη είτε κατά την παρασκευή των προπολυμερών, είτε στο στάδιο του μεταπολυμερισμού. Στον πίνακα που ακολουθεί έχει γίνει μια βιβλιογραφική έρευνα και σύνοψη των αποτελεσμάτων των εργασιών αυτών.

Πίνακας 8: Βιβλιογραφική σύνοψη πειραμάτων ΠΣΚ χρήσει προπολυμερών PLA

Α ύλη	Προεπεξεργασία	Καταλύτης	Συνθήκες	Μωπροπολυμερο ύς~ Μωτελικό	Πηγές
PLLA	Θερμική επεξεργασία 1h, 105°C, 0.5 Torr	0.3% SnCl ₂ 2H ₂ O/ TSA	P=0.5 Torr, t=10~55h, T=130~155°C	15000~290000	Moon,2001
PLLA,PDLA(1:1 wt %)	κονιορτοποίηση (150μm), ξήρανση υπό κενό	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=130°C	36000~202000	Fukushima, 2008
PLLA,PDLA(1:1 wt %)	κονιορτοποίηση (150μm), ξήρανση υπό κενό, θερμική επεξεργασία 1h, N ₂ , 140°C	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C	31000~202000	Fukushima, 2008
PLLA/PDLA	ξήρανση υπό κενό 110°C, 2h, θερμική επεξεργασία 175°C, N ₂ , κονιορτοποίηση	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C	22000~141000	Fukushima, 2007
PLA		Tin Octanoate	t=5~12h, T=150°C	26000~228000	Nanavati, 2009
άμορφο PLLA	Θερμική επεξεργασία 1~2h, 105°C, 0.5 Torr	SnCl ₂ 2H ₂ O/p- TSA=1.0	P=0.5 Torr, t=10~30h, T=140~155°C	13000~670000	Moon, 2001
pre-PLACN	Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ	Cloisite organo clay (2% w/w)	t=5~25h, T=150~160°C	21000~138000	Katiyar, 2011
pre-PLACN	Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου & ΠΣΚ	1% w/w C20A clay in L-lactide clay mixture	t=5~10h, T=150~160°C	27900~127000	Katiyar, 2011
PLLA	Υπό κενό & σε N ₂		Vacuo, t=15~50h, T=135°C	18000~80000	Xu, 2006
PLLA	Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ στο T _c	0.1 mol % stannous 2-ethyl hexanoate	Vacuo, t=35h, T=136°C	28000~80000	Xu, 2006
PLLA		Bu ₂ Sn(OBu) ₂ (0.02% wt %)	Vacuo& N ₂ , t=240h, T=130~170°C	2500~25000	Perego, 1997

3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

3.1. Πρώτες Ύλες –Συνθήκες Υδρόλυσης

Η πρώτη ύλη που ελήφθη ήταν το PLI 005 της εταιρίας Natureplast. Το PLI 005 έχει τη μορφή στερεών κόκκων με μορφή πελεττών. Είναι διαφανές υλικό, γεγονός που δηλώνει τον άμορφο χαρακτήρα του (Σχήμα 38). Μετά τα πειράματα υδρόλυσης το υλικό χάνει την διαφάνειά του (Σχήμα 38).



Σχήμα 38: PLI 005 σε μορφή πελεττών (αριστερά) και υδρολυμένο PLI 005 (δεξιά)

Το αρχικό δείγμα υπέστη υδρόλυση (Πίνακας 9) κατόπιν εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaOH με pH=9. Ο χρόνος υδρόλυσης κυμάνθηκε από 3–7 ημέρες σε θερμοκρασία 60 °C και οι συνθήκες αποτυπώνονται στον Πίνακα 7. Εν συνεχεία, στα υδρολυμένα πολυμερή έγινε διήθηση υπό κενό, έκπλυση με απιονισμένο νερό 3 φορές επί 150 ml έκαστη και ξήρανση υπό κενό στους 50°C για 4 ώρες. Ακολούθησε η κοσκίνισή τους, χρησιμοποιώντας την παρακάτω σειρά κοσκίνων (Πίνακας 10) και για το σύνολο των πειραμάτων μεταπολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε η κοκκομετρία από 2800 έως 3360 microns. Κατά την κοσκίνιση έγινε και καταγραφή βαρών των δειγμάτων με τις αντίστοιχες κοκκομετρίες, για να υπολογιστεί η κατά βάρος

σύσταση του δείγματος στις αντίστοιχες διαστάσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό μάζας περιελάμβανε σωματίδια κοκκομετρίας 2800 έως 3600 microns.

Πίνακας 9: Πειραματικό πλάνο υδρόλυσης στους 60 °C

	Μάζα δείγματος (g)	pH =9
B3	50	3 ημέρες
B5	60	5 ημέρες
B7	50	7 ημέρες

Πίνακας 10: Σειρά κοσκίνων και λόγος μαζών ανά υδρολυμένο δείγμα

	B3	B5	B7
Μέγεθος κόκκων	%	%	%
>3360 micron	45.8	43.3	40.2
3360-2800	46.1	47.9	50.5
2800-2500	5.3	5.9	6.1
<2500	2.9	2.9	3.2

Κατόπιν, έγινε θερμική επεξεργασία (heat treatment) για περίπου 60 min των υδρολυμένων δειγμάτων σε ρεύμα αδρανούς αερίου (N₂, καθαρότητας 99.999 %) στον αντιδραστήρα ΠΣΚ που βρίσκεται στο Βαρύ Βιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου στις εξής συνθήκες. Οι συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας δίνονται στον Πίνακα **11**.

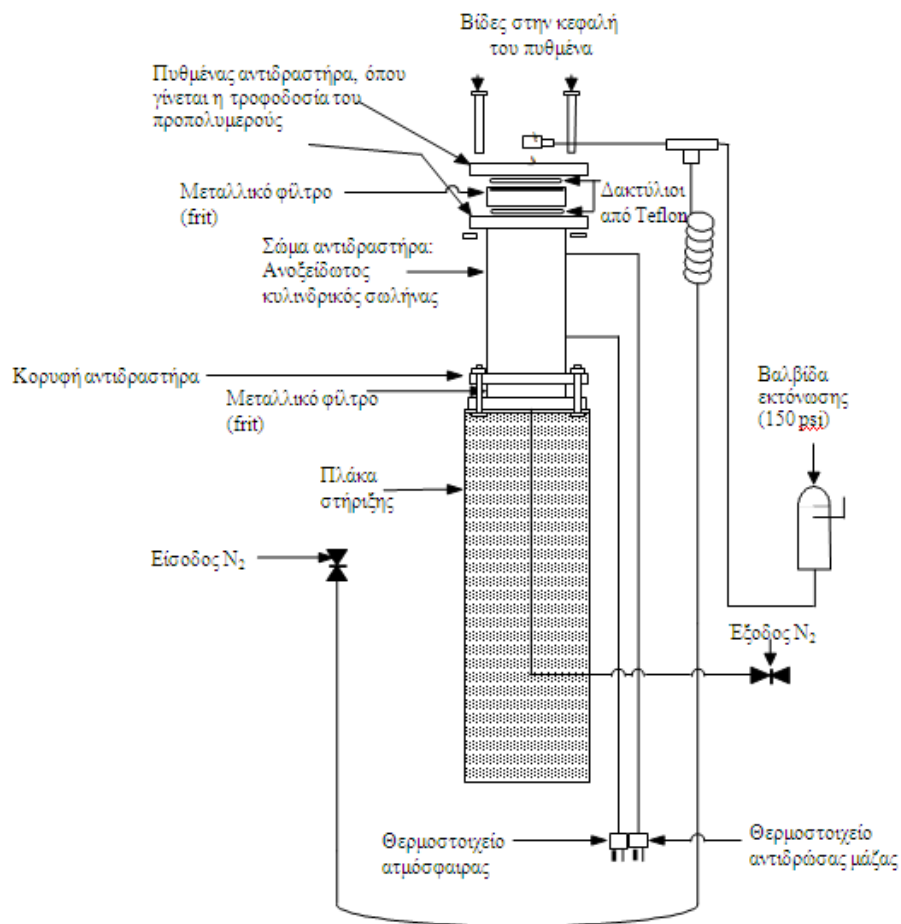
Πίνακας 11: Συνθήκες θερμικής επεξεργασίας

Δείγμα	μάζα (g)	N ₂ (mL/min)	T _{κλίσης} (°C)	T _{άνω} (°C)	T _{αντιδρ.μάζας} (°C)	t ₀ (min)	t _{HT} (min)	T _{ψύξης} (°C)	t _{ψύξης} (min)
B3HT	22	260	105	105-110	105-108	12	61	33	18
B5HT	27	260	105	108	109	11min	62	25	26
B7HT	24	260	105	106-107	104-108	14min	62	30	15

*T_{άνω}: θερμοκρασία φέροντος αζώτου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, T_{αντιδρ.μάζας}: θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς, t₀: χρόνος θέρμανσης, t_{HT}: χρόνος ισοθερμοκρασιακής θερμικής επεξεργασίας, T_{ψύξης}: θερμοκρασία ψύξης μετά το πέρας της θερμικής επεξεργασίας, t_{ψύξης}: χρόνος ψύξης μετά το πέρας της θερμικής επεξεργασίας

Μια λεπτομερής εικόνα του αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, όπου έγινε η θερμική επεξεργασία, δίδεται στο Σχήμα **39**. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό σωλήνα μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος σε κάθε άκρο του στεγανοποιείται μέσω φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το ένα βρίσκεται κοντά στην

κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ($T_{άνω}$) κατά την αντίδραση. Το δεύτερο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και υποδεικνύει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς ($T_{αντιδρ.μάζας}$) κατά την διεργασία. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης με απόκλιση $\pm 1^\circ\text{C}$.



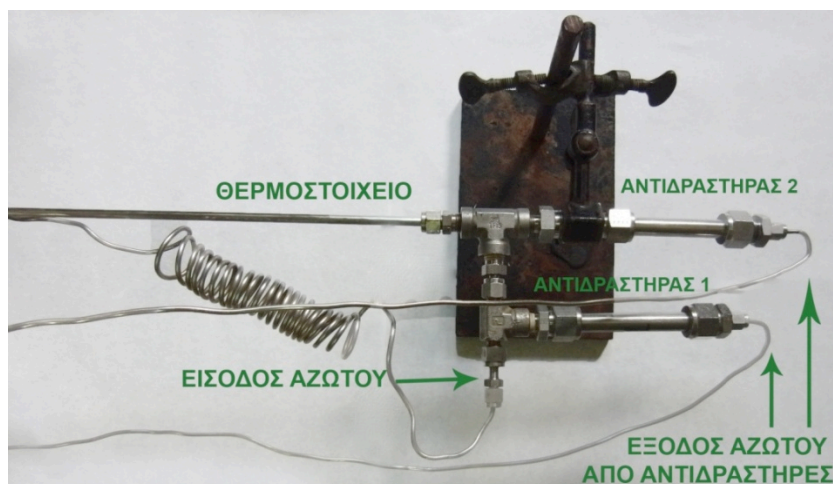
Σχήμα 39: Κύριο σώμα αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Βουγιούκα, 2004)

Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για αέριο, ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται μέσα στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα μέσω πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπλέον, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon®, με στόχο την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Το συνολικό μήκος όλων αυτών των τμημάτων, όταν συναρμολογηθούν, είναι 17 cm. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ασάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου (32 kg) και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600 °C. Το λουτρό είναι μια μονάδα της εταιρείας Techne Corporation και διαθέτει 4 στοιχεία θέρμανσης στον πυθμένα του, πάνω από τα οποία υπάρχει μια πορώδης πλάκα, όπου αποτίθεται η άμμος. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω

δύο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας (Βουγιούκα, 2004)

.2 Διάταξη Μεταπολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Για τις ανάγκες του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης απαιτείται, ένας φούρνος, που να μπορεί να φτάσει τους 140 °C και να τους διατηρήσει για αρκετές ώρες (32 h η μέγιστη απαίτηση), ένας αντιδραστήρας που να χωράει στο φούρνο και να μπορεί να προσαρτηθεί σε αυτόν το θερμοστοιχείο και μια ροή φέροντος αερίου αζώτου. Καθώς παράλληλα με τα πειράματα της παρούσας εργασίας, διεξάγονταν και τα πειράματα της διπλωματικής εργασίας του φοιτητή Θεοδούλου Παύλου σε δείγματα πολυ(γαλακτικού οξέος) υδρολυμένα σε όξινο περιβάλλον, δημιουργήθηκε η ανάγκη να σχεδιαστεί ένα σύστημα, όπου δύο παράλληλοι αντιδραστήρες θα μπορούσαν να τοποθετηθούν οριζόντια στον φούρνο και να έχουν παροχή φέροντος αερίου αζώτου, του οποίου η θερμοκρασία θα μετράτο από το θερμοστοιχείο. Το σύστημα προσδέθηκε σε ένα ικρίωμα για να βρίσκεται στο κατάλληλο (για την είσοδο και έξοδο των σωλήνων από τον φούρνο) ύψος και τοποθετήθηκε στον φούρνο (Σχήμα 40, Σχήμα 41).



Σχήμα 40: Σύστημα παράλληλων αντιδραστήρων προσδεδμένων στο ικρίωμα

Πραγματοποιήθηκε αρχικά βαθμονόμηση του φούρνου και του θερμοστοιχείου που χρησιμοποιήθηκε (Πίνακας 12) χρήσει ενός αναλογικού θερμομέτρου του οποίου η ένδειξη αντιστοιχεί στην πρώτη στήλη.

Πίνακας 12: Βαθμονόμηση φούρνου και θερμοστοιχείου

T (°C)	T _{φούρνου} (°C)	T _{θερμοστοιχείου} (°C)
120	106	114-115
130	116	126-127

Το φέρον αέριο άζωτο εισάγεται στον αντιδραστήρα κατόπιν ρύθμισης της παροχής από βαθμονομημένο ροόμετρο αερίων (ball rheometer) (Πίνακας 13, Σχήμα 41). Ουσιαστικά, το φέρον άζωτο επιτελεί τρεις λειτουργίες: απομακρύνει τα παραπροϊόντα της συμπύκνωσης καθώς και τυχόν προϊόντα παράπλευρων αντιδράσεων, δεν επιτρέπει την παρουσία οξυγόνου στην ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα αποτρέποντας την οξείδωση του πολυμερούς και θερμαίνει την αντιδρώσα μάζα. Επίσης εξασφαλίζοντας ομοιογενή ροή του φέροντος αερίου δεν οδηγείται η αντίδραση σε διαφορετικούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας και λαμβάνει χώρα ομοιογενής κατανομή θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα άρα διατηρείται σταθερός ρυθμός αντίδρασης/διάχυσης και μεταφοράς μάζας.



Σχήμα 41: Ροόμετρο μπίλιας συνδεδεμένο στη φιάλη φέροντος αερίου αζώτου(αριστερά). Το ροόμετρο διατηρείται σε κάθετη θέση για να είναι ενδεικτική η μέτρηση. Σύστημα αντιδραστήρων τοποθετημένων μέσα στο φούρνο (κέντρο). Φούρνος μέσα στον οποίο έγινε ο ΠΣΚ (δεξιά)

Πίνακας 13: Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου αζώτου

Θέση μπίλιας	Παροχή στην έξοδο (ml/min)
1	93
1.5	131
2	170
2.5	215
3	269
3.5	335
4	427
4.5	460
5	493

.3 Δοκιμές Μεταπολυμερισμού Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Ως προπολυμερές για την εργασία αυτή θεωρείται το δείγμα που έχει υποστεί υδρόλυση και θερμική επεξεργασία, δηλαδή τα δείγματα B3HT, B5HT και B7HT, όπου το γράμμα Β συμβολίζει το βασικό περιβάλλον της υδρόλυσης, ο αριθμός (3, 5, 7) τις ημέρες υδρόλυσης, ενώ η κατάληξη HT είναι ενδεικτικό της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί το δείγμα. Η προετοιμασία του προπολυμερούς πριν την αντίδραση μεταπολυμερισμού, περιλαμβάνει ξήρανση για 4 ώρες στους 50°C υπό κενό. Οι δοκιμές μεταπολυμερισμού πραγματοποιούνται σύμφωνα με τον ακόλουθο Πίνακα **14** σε θερμοκρασίες από 120 έως 140 °C ενώ μέγιστος χρόνος καθορίζεται αυτός των 32 ωρών. Βάσει βιβλιογραφίας, ο ΠΣΚ διεξάγεται σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας τήξης και καθώς ξεκινά από πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον πολυμερισμό τήγματος, ή διαλύματος, η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να κυμαίνεται από σημαντικά χαμηλότερη του T_m μέχρι μόλις 5-15 °C χαμηλότερη (Maharana, 2009).

Πίνακας 14: Πειραματικό πλάνο ΠΣΚ

No	Δείγμα	T (°C)	t (h)
1	B3HT_120_16	120	16
2	B3HT_120_24	120	24
3	B3HT_120_32	120	32
4	B5HT_120_16	120	16
5	B5HT_120_24	120	24
6	B5HT_120_32	120	32
7	B7HT_120_16	120	16
8	B7HT_120_24	120	24
9	B7HT_120_32	120	32
10	B3HT_130_16	130	16
11	B3HT_130_24	130	24
12	B3HT_130_32	130	32
13	B5HT_130_16	130	16
14	B5HT_130_24	130	24
15	B5HT_130_32	130	32
16	B7HT_130_16	130	16
17	B7HT_130_24	130	24
18	B7HT_130_32	130	32
19	B3HT_140_16	140	16
20	B3HT_140_24	140	24
21	B3HT_140_32	140	32
22	B5HT_140_16	140	16
23	B5HT_140_24	140	24
24	B5HT_140_32	140	32

25	B7HT_140_16	140	16
26	B7HT_140_24	140	24
27	B7HT_140_32	140	32

Τα προϊόντα του πολυμερισμού έχουν αντίστοιχη ονοματολογία, όπου μετά τον συμβολισμό της πρώτης ύλης (B3HT, B5HT, B7HT) αναγράφεται η θερμοκρασία μεταπολυμερισμού (120, 130, 140 °C) και τέλος η χρονική διάρκεια της δοκιμής (16, 24, 32 h).

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης καταγράφονται οι ενδείξεις των διαφόρων οργάνων της διάταξης στο τέλος των πειραματικών δοκιμών (λίγο πριν δηλαδή την εξαγωγή των δειγμάτων από τον φούρνο), με στόχο τη διατήρηση των προγραμματισμένων συνθηκών, όσο αφορά τις μη μεταβαλλόμενες παραμέτρους της διεργασίας. Οι ενδείξεις αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 15, όπου w είναι η εισηγμένη μάζα προπολυμερούς στον αντιδραστήρα, N_2 είναι η ένδειξη ηλεκτρονικού ροομέτρου (Agilent Technologies, ADM 2000 Universal Gas Flowmeter) στην έξοδο των αντιδραστήρων $T_{\text{φούρνου}}$ είναι η θερμοκρασία ρύθμισης του φούρνου, $T_{\text{θερμοστοιχείου}}$ είναι η θερμοκρασία του θερμοστοιχείου και t είναι ο χρόνος μεταπολυμερισμού. Μια μέση τιμή για την εισηγμένη μάζα ήταν 1.09 g και για την ροή αζώτου 137 mL/min.

Πίνακας 15: Ενδείξεις οργάνων κατά διάρκεια ΠΣΚ

Δείγμα	μάζα (g)	N_2 (mL/min)	$T_{\text{φούρνου}}$ (°C)	$T_{\text{θερμοστοιχείου}}$ (°C)	t (h)
B3HT-120-16	1.0326	140	106	115	16
B3HT-120-24	1.0448	140	105	114	24
B3HT-120-32	1.0418	148	106	114	32
B5HT-120-16	1.0538	140	106	115	16
B5HT-120-24	1.0462	140	105	114	24
B5HT-120-32	1.0761	141	106	115	32
B7HT-120-16	1.0583	140	106	115	16
B7HT-120-24	1.0447	140	105	114	24
B7HT-120-32	1.2105	140	106	114	32
B3HT-130-16	1.0361	117	116	127	16
B3HT-130-24	1.0943	120	117	127	24
B3HT-130-32	1.0457	120	116	127	32
B5HT-130-16	1.2163	140	115	126	16
B5HT-130-24	1.0526	124	116	127	24
B5HT-130-32	1.0655	153	116	126	32
B7HT-130-16	1.1828	124	116	127	16
B7HT-130-24	1.1141	117	116	127	24
B7HT-130-32	1.1837	140	116	127	32
B3HT-140-16	1.0853	180	125	138	16
B3HT-140-24	1.1487	173	125	138	24
B3HT-140-32	1.0861	116	125	137	32

B5HT-140-16	1.0194	100	124	137	16
B5HT-140-24	1.1686	140	125	139	24
B5HT-140-32	1.1003	115	125	138	32
B7HT-140-16	1.149	161	125	138	16
B7HT-140-24	1.0778	126	125	138	24
B7HT-140-24	1.0833	175	125	138	32
Μέση τιμή	1.09 ± 0.06	137 ± 19			

4 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών και Προϊόντων Μεταπολυμερισμού

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης και των προϊόντων κάθε πειραματικής σειράς περιλαμβάνει: τον προσδιορισμό του ιξώδους διαλύματος του δείγματος, μέθοδο με την οποία προσδιορίζονται τα μέσα μοριακά βάρη, τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) για τον καθορισμό των σημείων τήξης (T_m), και των ενθαλπιών τήξης (ΔH_m) του υλικού, και τη θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποικοδόμησης (T_d). Αναλυτικότερα, η κάθε μέθοδος χαρακτηρισμού παρουσιάζεται στη συνέχεια.

4.1 Ιξωδομετρία Διαλύματος Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία. Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερικών διαλυμάτων, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία αφού σχετίζεται με το μέσο μοριακό βάρος. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίηση. Προϋποθέτει όμως την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές.

Η ιξωδομετρία διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 16).

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho} (cSt)$ <p>n: απόλυτο ιξώδες (cP), ρ: πυκνότητα (g/ml)</p>	Εξίσωση 3 Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$nr = \frac{\eta}{\eta_0}$	63 Εξίσωση 4 Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)

Πίνακας 16: Εκφράσεις ιξώδους

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

$$\eta = \frac{P h \pi r^4 t}{8 V l} \quad \text{Εξίσωση 9}$$

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

Σε περίπτωση που η πίεση στα άκρα του σωλήνα είναι ίση με την υδροστατική πίεση την εξασκούμενη από την στήλη του υγρού, η σχέση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8 V l} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Θέτοντας το κλάσμα $\frac{g h \pi r^4}{8 V l}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η ανωτέρω εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot \rho \cdot t \quad \text{Εξίσωση 11}$$

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

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η τελευταία εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 16) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

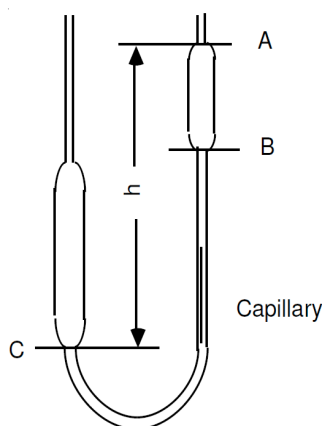
$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K \rho t}{K_o \rho_o t_o} \quad \text{Εξίσωση 12}$$

$$n_{sp} = \frac{K \rho t - K_o \rho_o t_o}{K_o \rho_o t_o} \quad \text{Εξίσωση 13}$$

$$n_{red} = \frac{K \rho t - K_o \rho_o t_o}{K_o \rho_o t_o C} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

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

Στην παρούσα εργασία, ο διαλύτης, που χρησιμοποιήθηκε για την ιξωδομετρία διαλυμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) ήταν το τετραϋδροφουράνιο και υπολογίστηκε ο οριακός αριθμός ιξώδους ($[\eta]$). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 35 °C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde σταθεράς $K=0.009481\text{mm}^2/\text{s}^2$ σε αραιά διαλύματα πολυ(γαλακτικού οξέος) (0.2 % w/v, 30 mL). Τα δείγματα παρέμεναν στον διαλύτη υπό μαγνητική ανάδευση και θέρμανση έως να διαλυθούν πλήρως (3 h ανάδευσης στους 30°C). Ακολούθως, με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φερόταν πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου (Σχήμα 42) (σημείο A), το οποίο γέμιζε και παρέμενε μέσα στο υδατόλουτρο το οποίο ήταν θερμοστατημένο στους 35 °C. Ο χρόνος εκροής είναι το χρονικό διάστημα από τη στιγμή που ο μηνίσκος που σχηματίζει το υγρό λόγω επιφανειακής τάσης περάσει από το σημείο A μέχρι τη στιγμή που θα περάσει από το σημείο B.



Σχήμα 42: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde

Για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας από κάθε δείγμα παρασκευάζονταν δύο διαλύματα και από κάθε διάλυμα ελαμβάνονταν 3 μετρήσεις. Εξ' αυτών των μετρήσεων προέκυπτε ο μέσος όρος και η απόκλιση. Μια καλή εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους γίνεται με μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μίας συγκέντρωσης (single point determination), χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins, θεωρώντας την σταθερά Huggins (k_H) ίση με 1/3 ή 3/8 και μηδέν τους όρους στο δεξιό μέρος της εξίσωσης μετά το $[\eta]$:

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

Εξίσωση 15

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

Εξίσωση 16

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

Εξίσωση 17

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

Πίνακας 17: Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους

Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 16, η οποία είναι έκφραση του σχετικού και ειδικού ιξώδους και εφαρμόζεται και στην ιξωδομετρία του πολυ(γαλακτικού οξέος) βιβλιογραφικά. Το σχετικό (η_r) και ειδικό ιξώδες (η_{sp}) υπολογίστηκε απευθείας από το χρόνο ροής του διαλύματος του πολυμερούς και το χρόνο ροής του καθαρού διαλύτη αντίστοιχα, καθώς η σταθερά K του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με αυτή του διαλύτη λόγω των αραιών διαλυμάτων.

$$\eta = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad \text{Εξίσωση 23}$$

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

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

Εξίσωση 24

όπου, \overline{M}_v το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος του πολυμερούς, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς- διαλύτη-θερμοκρασίας.

Οι τιμές για το K κυμαίνονται από 0.0000129 έως 0.001 dl/g, ενώ οι τιμές για το a από 0.639 έως 0.82 (Πίνακας 18).

Πίνακας 18: Σταθερές εξίσωσης Mark Houwing - Sakurada για διάφορους τύπους πολυ (γαλακτικού οξέος)

Υλικό	K (dl/g)	a	Συνθήκες διάλυσης	Πηγή
PLLA	0.000545	0.73	25 °C σε χλωροφόρμιο	Tsuji
PDLLA	0.000221	0.77	25 °C σε χλωροφόρμιο	Tsuji
PDLLA	0.0000129	0.82	25 °C σε χλωροφόρμιο	Huang
Linear PLLA	0.000441	0.72	25 °C σε χλωροφόρμιο	Doi
Star PLLA (6arms)	0.000204	0.77	25 °C σε χλωροφόρμιο	Doi
PDLLA	0.000606	0.64	25 °C σε χλωροφόρμιο	Schindler
PLA	0.000131	0.777	30 °C σε χλωροφόρμιο	epa.gov
PLA	0.000113	0.778	30°C σε χλωροφόρμιο (μέτρηση Mw σε GPC)	Song
PDLLA	0.000259	0.689	35°C σε THF (μέτρηση Mw σε GPC)	Van Dijk
PDLLA	0.00055	0.639	31.15°C σε THF (μέτρηση Mw σε GPC)	Van Dijk
PLLA (άμορφο)	0.00064	0.68	30 °C σε THF	Spinu
PLLA (άμορφο/ ημικρυσταλλικό)	0.00085	0.66	30 °C σε THF	Spinu
PLLA (ημικρυσταλλικό)	0.001	0.65	30 °C σε THF	Spinu
PLA	0.000174	0.736	30 °C σε THF	epa.gov
PDLLA	0.000227	0.75	30 °C σε Benzene	Gupta
PLLA	0.000572	0.72	30 °C σε Benzene	Schindler

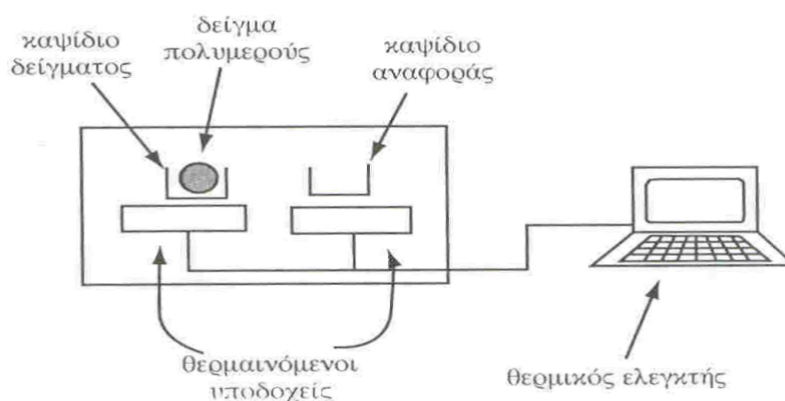
PDLLA	0.000158	0.78	25 °C σε ethyl acetate	Xu
PDLLA	0.000163	0.73	25 °C σε ethyl acetate	Xu

Οι σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα πολυ(γαλακτικού οξέος)–THF στους 35 °C ήταν $K=2.59 \times 10^{-4} \text{dL/g}$ και $a = 0.689$.

4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπρόσθετα, μας επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα.

Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Σχήμα 43). Το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.



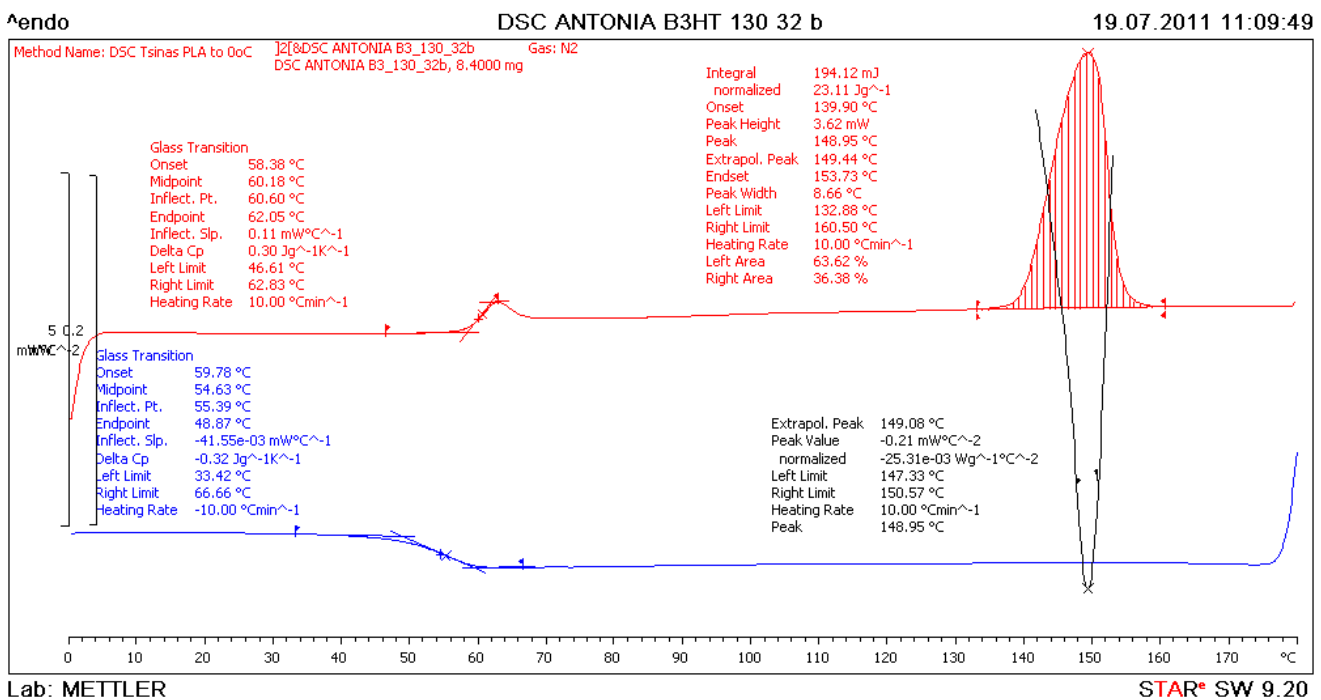
Σχήμα 43: Απλοποιημένη διάταξη DSC

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω

του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα (Σχήμα 44), όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH_m), που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της μάζας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_0), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (X_c) δίνεται από τη σχέση:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} * 100\% \quad \text{Εξίσωση 25}$$



Σχήμα 44: Ενδεικτική γραφική απεικόνιση καμπύλης DSC για δείγμα πολυ (γαλακτικού οξέος)

Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το Mettler DSC 1 STARe System (Σχήμα 45). Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 4-9 mg και σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται τυπική απόκλιση καθώς έγιναν δύο μετρήσεις ανά δείγμα. Στο καψίδιο υπήρχε οπή ώστε να μην αναπτύσσεται πίεση στο εσωτερικό κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 0 έως 200 °C με φέρον αέριο άζωτο (20 ml/min) και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10 °C/min. Ειδικότερα, εφαρμόστηκε κύκλος θέρμανσης – ψύξης, ως ακολούθως, προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης και η ενθαλπία τήξης των δειγμάτων της εργασίας αυτής: Παραμονή για 1min στους 0°C, θέρμανση από 0 – 200 °C με ρυθμό 10 ml/min, παραμονή για 3 min στους 200 °C και ψύξη από τους 200 -30 °C με ρυθμό 10°C/min.

Στο ολικό θερμόγραμμα (Σχήμα 44) εμφανίζεται η τήξη κατά τη θέρμανση και η υαλώδης μετάπτωση τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση του υπόψυκτου τήγματος στον συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης (10 °C /min). Σε περίπτωση που η ψύξη γινόταν με πολύ πιο αργό ρυθμό, τότε ενδεχομένως να παρατηρείτο.



Σχήμα 45: Συσκευή διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης STAR DSC (αριστερά) και συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA (δεξιά) (Mettler Inc.) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

.4.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA

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

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

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

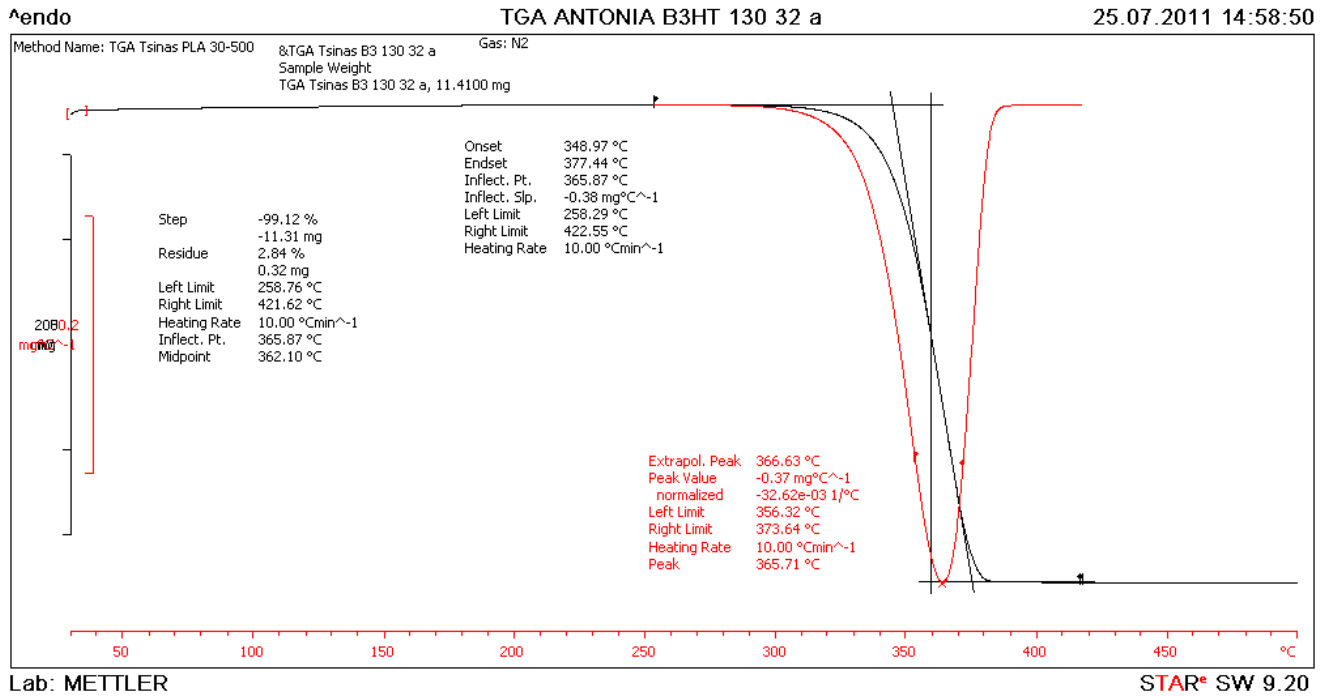
είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

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

Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (data handling). Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά (Σχήμα 46) απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού, όπως η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

- Προσδιορίζεται το σημείο μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
- Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
- Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στη καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
- Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.
- Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης.

Η προαναφερθείσα διαδικασία γίνεται αυτόματα από το υπολογιστικό πρόγραμμα που καταγράφει και επεξεργάζεται τις μετρήσεις της TG ανάλυσης.



Σχήμα 46: Ενδεικτική γραφική απεικόνιση μέτρησης TGA σε δείγμα πολυ(γαλακτικού οξέος)

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Σχήμα 45). Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν 8-15 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 500 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και φέρον άζωτο 20 mL/min.

4

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

Στο Κεφάλαιο 4, παρατίθενται τα αποτελέσματα της υδρόλυσης εμπορικού δείγματος PLA σε βασικό περιβάλλον. Παρήχθησαν τρεις ποιότητες υδρολυμένων δειγμάτων (3, 5 και 7 ημερών) και πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός αυτών ως προς το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες. Διαπιστώθηκαν η σημαντική επίδραση του χρόνου έκθεσης των δειγμάτων στη μείωση του μοριακού βάρους, καθώς και η αύξηση της κρυσταλλικότητας κατά την υδρολυτική διάσπαση. Ακολούθησε θερμική επεξεργασία των υδρολυμένων δειγμάτων με στόχο την ανύψωση του σημείου τήξεως και την αποφυγή επομένως φαινομένων συσσωμάτωσης στις ακόλουθες δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

.1 Μεταβολή Μοριακού Βάρους Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) κατά την Υδρόλυση/Θερμική Επεξεργασία

Η υδρόλυση του εμπορικού δείγματος PLI005 πραγματοποιήθηκε στους 60 °C σε βασικό περιβάλλον. Στον Πίνακα 19 καταγράφονται οι τιμές του οριακού αριθμού ιξώδους ($[\eta]$), το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) και η επί τοις 100 μεταβολή του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους ($\Delta\overline{M}_v \% = (\overline{M}_v \text{ sample} - \overline{M}_v \text{ PLI005}) / \overline{M}_v \text{ PLI005}$) τόσο για τα δείγματα απευθείας μετά την υδρόλυση (B3, B5, B7) όσο και μετά τη θερμική επεξεργασία (B3HT, B5HT, B7HT).

Πίνακας 19: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας

Προπολυμερές	Ημέρες Υδρόλυσης	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_v (g/mol)	$\Delta\overline{M}_v$ %
PLI005	0	1.047 ± 0.005	171500 ± 1100	
B3	3	0.504 ± 0.000	59300 ± 0	-65%
B3HT	3	0.493 ± 0.012	57500 ± 2000	-67%
B5	5	0.286 ± 0.004	26000 ± 600	-85%
B5HT	5	0.274 ± 0.007	24500 ± 900	-86%
B7	7	0.204 ± 0.004	16000 ± 400	-91%

B7HT

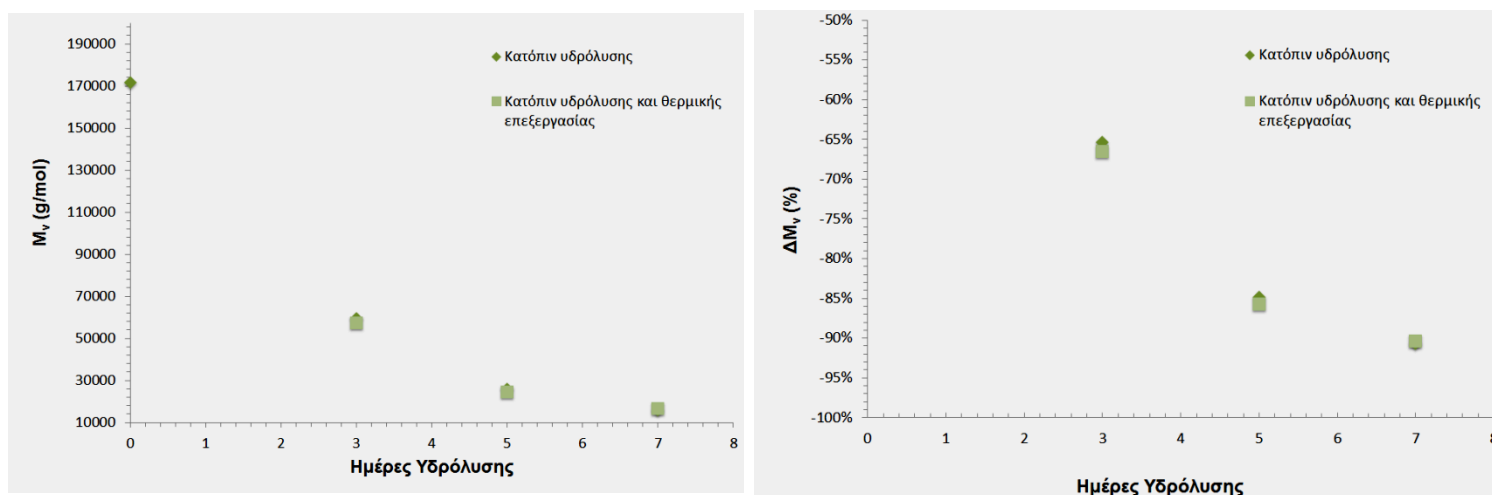
7

0.209 ± 0.004

16500 ± 500

-90%

Κρίσιμη παράμετρος αναδείχθηκε ο χρόνος υδρόλυσης, καθώς αύξηση αυτού οδήγησε σε εντονότερη μείωση του μοριακού βάρους ως αποτέλεσμα των φαινομένων μεταφοράς μάζας στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς και του αυτοκαταλυτικού χαρακτήρα της υδρόλυσης με την αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων. Ειδικότερα, η μείωση του μοριακού βάρους κυμάνθηκε από 65 – 91 % με αντίστοιχα τελικά μοριακά βάρη 59300 και 16500 g/mol (Σχήμα 47). Μετά από 5 και 7 ημέρες υδρόλυσης, οι τιμές αυτές (26000, 16000 g/mol) βρέθηκαν στο εύρος των τιμών τυπικών προπολυμερών PLA (Πίνακας 8) που έχουν παραχθεί με τεχνική τήγματος και υπόκεινται σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (10000-30000 g/mol) (Wu, 2010).

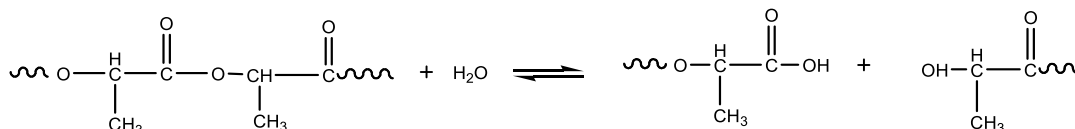


Σχήμα 47: Μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος και ποσοστιαία μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας

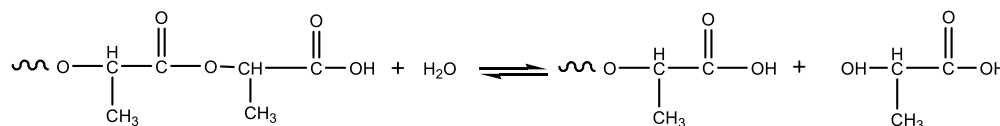
Στις δοκιμές υδρόλυσης, δεν παρατηρήθηκε απώλεια μάζας, γεγονός που συμφωνεί με αντίστοιχη εργασία (Zhang, 2009), όπου σημαντική μείωση μάζας παρατηρήθηκε μετά από 20 ημέρες υδρολυτικής διάσπασης στους 60 °C για την περίπτωση κόκκων ημικρυσταλλικού και αμόρφου PLA εμβαπτισμένων σε βασικό και όξινο περιβάλλον. Αντίθετα, έχει αναφερθεί ότι σε περιπτώσεις φιλμ ή σκόνης PLA, η απώλεια μάζας πραγματοποιείται με υψηλότερο ρυθμό, προφανώς λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας η οποία εκτίθεται στο υδατικό περιβάλλον.

Η μηδενική απώλεια μάζας στις δοκιμές της εργασίας αυτής υποδεικνύει ότι υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες έλαβε χώρα μόνο το πρώτο στάδιο υδρόλυσης, κατά το οποίο το νερό διαχέεται στην άμορφη μάζα του πολυμερούς και προκαλεί αντιδράσεις υδρόλυσης σε τυχαία σημεία στην πολυμερική αλυσίδα (random scission - Σχήμα 48), χωρίς τη δημιουργία ολιγομερών ή γαλακτικού οξέος τα οποία θα διαλύονταν στο υδατικό μέσο και θα μειωνόταν επομένως η μάζα του πολυμερούς. Σε συνδυασμό μάλιστα και με τις

χαμηλές αποκλίσεις στις μέτρησεις του οριακού αριθμού ιξώδους, μπορεί να θεωρηθεί ότι η υδρολυτική διάσπαση πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφα στη μάζα του πολυμερούς: σε αντίθετη περίπτωση, που είχε δηλαδή παρατηρηθεί σημαντική απώλεια μάζας κατά την υδρόλυση, η απομάκρυνση των ολιγομερών από την επιφάνεια των κόκκων (Σχήμα 49) προς το υδατικό μέσο θα είχε οδηγήσει σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτοκαταλυτικών ακραίων καρβοξυλομάδων στη μάζα του πολυμερούς και επομένως σε ανομοιογένεια μοριακού βάρους συναρτήσει της ακτίνας του υδρολυμένου σωματιδίου. Στο εσωτερικό του κόκκου ο ρυθμός υδρόλυσης θα ήταν αυξημένος έναντι του ρυθμού στην επιφάνεια του κόκκου.



Σχήμα 48: Υδρόλυση πολυ(γαλακτικού οξέος) σε τυχαία σημεία της αλυσίδας (Maharana, 2009)



Σχήμα 49: Υδρόλυση πολυ(γαλακτικού οξέος) στα άκρα της αλυσίδας (Maharana, 2009)

Τέλος, όπως αναμενόταν, η θερμική επεξεργασία (108-109 °C, 60 min) η οποία επιβλήθηκε στα υδρολυμένα δείγματα δεν είχε σημαντική επίδραση στο μοριακό βάρος (Σχήμα 47), ωστόσο αποτέλεσε ένα επιπλέον στάδιο ξήρανσης των πρώτων υλών για τον ακόλουθο μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

.2 Μεταβολή Θερμικών Ιδιοτήτων Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) κατά την Υδρόλυση/Θερμική Επεξεργασία

.2.1 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Το εμπορικό δείγμα PLI005 χαρακτηρίζεται από χαμηλό βαθμό κατά μάζας κρυσταλλικότητας ($X_c = 7\%$), σημείο υαλώδους μετάπτωσης 53.6 °C και σημείο τήξης στους 138.7 °C. Οι ιδιότητες αυτές μετρήθηκαν πειραματικά στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Ε.Μ.Π. και συγκρίθηκαν με αυτές του φύλλου αναφοράς του υλικού. Δεν παρατηρήθηκε έντονο εξώθερμο κρυστάλλωσης κατά την θέρμανση της δοκιμής DSC με 10 °C/min (Πίνακας 20), γεγονός που υποδηλώνει την χαμηλή κρυσταλλωσιμότητα του υλικού προφανώς λόγω της παρουσίας του D-ισομερούς (λόγος L/D 90/10 – 92/8).

Πίνακας 20: Ιδιότητες PLI 005

Λόγος L/D	\overline{M}_v (g/mol)	PDI	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$T_{\text{αποικοδόμησης}}$ (°C)
-----------	--------------------------	-----	------------	--------------------	-----------	---------------------------------

PLI005	(90/10 – 92/8)	171500 ± 1100 (167000)	(~2)	138.5 ± 6.5 (145 – 155 °C)	6.5 ± 1.6	7.0 ± 1.7	367.8 ± 0.7 (240 – 250 °C)
---------------	----------------	---------------------------	------	-------------------------------	-----------	-----------	-------------------------------

* Οι τιμές στις παρενθέσεις προέρχονται από το φύλλο αναφοράς του υλικού.

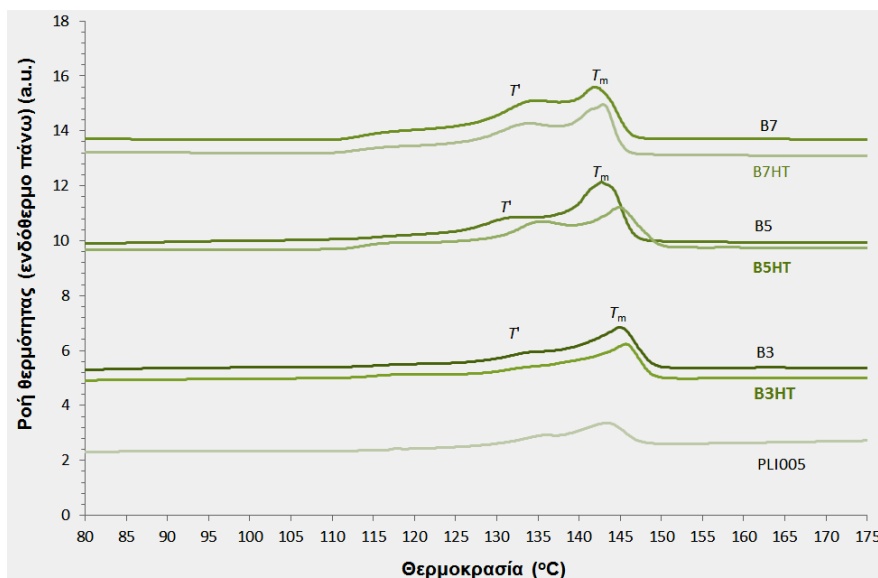
Τα δείγματα μετά την υδρόλυση (B3, B5 και B7) παρουσίασαν αυξημένο σε σχέση με το PLI005 σημείο τήξεως που κυμαίνονταν από 141.6 – 145.2 °C, καθώς και αυξημένη ενθαλπία τήξης 18.2 – 23.4 J/g, υποδηλώνοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας σε ποσοστό 20 – 25 % (Πίνακας 21). Η μείωση του μοριακού βάρους του εμπορικού δείγματος κατά την υδρόλυση ευνόησε φαινόμενα κρυστάλλωσης, καθώς οι μικρότερου μήκους μακρομοριακές αλυσίδες διατάσσονται ευκολότερα και σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Επιπλέον, όσο μικρότερου μεγέθους οι αλυσίδες και μεγαλύτερη η κατά μάζα κρυσταλλικότητα, τόσο χαμηλότερα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης, ξεκινώντας από τους 47.7 °C για το δείγμα επτά ημερών υδρόλυσης, μέχρι τους 50.8 °C για το δείγμα τριών ημερών υδρόλυσης.

Πίνακας 21: Κορυφές τήξης, συνολικό εύρος τήξης, ενθαλπία τήξης και κρυσταλλικότητα δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας

	Ημέρες Υδρόλυσης	T_g (°C)	T' (°C)	T_m (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
PLI 005	0	53.6 ± 0.8		138.7 ± 6.4	26.7 ± 0.0	6.5 ± 1.6	7.0 ± 1.7 %
B3	3	50.8 ± 2.0	133.5 ± 0.3	145.2 ± 0.5	43.0 ± 3.7	18.2 ± 0.7	19.5 ± 0.8%
B3 HT	3	52.3 ± 1.2	131.6 ± 1.8	142.6 ± 4.3	41.0 ± 10.6	15.3 ± 2.4	16.5 ± 2.5%
B5	5	48.4 ± 1.0	130.5 ± 1.0	142.5 ± 0.2	64.1 ± 6.3	22.5 ± 0.2	24.2 ± 0.2%
B5HT	5	50.6 ± 0.1	135.4 ± 0.7	144.8 ± 0.2	48.2 ± 0.8	22.7 ± 0.1	24.4 ± 0.1%
B7	7	47.7 ± 0.8	133.3 ± 0.5	141.6 ± 0.0	46.7 ± 0.0	23.4 ± 0.5	25.2 ± 0.6%
B7HT	7	46.0 ± 3.0	133.7 ± 0.8	142.5 ± 0.3	45.5 ± 0.1	23.8 ± 0.3	25.6 ± 0.4%

*Όπου ΔT είναι το θερμοκρασιακό εύρος που ξεκινά στην αρχή του φαινομένου της τήξης και ολοκληρώνεται με το πέρας αυτής.

Επιπροσθέτως, η συμπεριφορά τήξης των υδρολυμένων δειγμάτων βρέθηκε διαφορετική σε σχέση με το PLI005, ειδικά στα δείγματα B5 και B7 όπου εντοπίστηκε καθαρά μια επιπλέον κορυφή τήξης στους 130.5 – 133.5 °C, σε χαμηλότερη δηλαδή θερμοκρασία από το κυρίαρχο σημείο τήξης του PLI005 (Σχήμα 50). Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην τήξη δευτερογενών κρυστάλλων (κορυφή T'), δηλαδή λεπτών μετασταθών κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά την υδρόλυση στις παρυφές των πρωτογενών κρυστάλλων (κορυφή T_m).

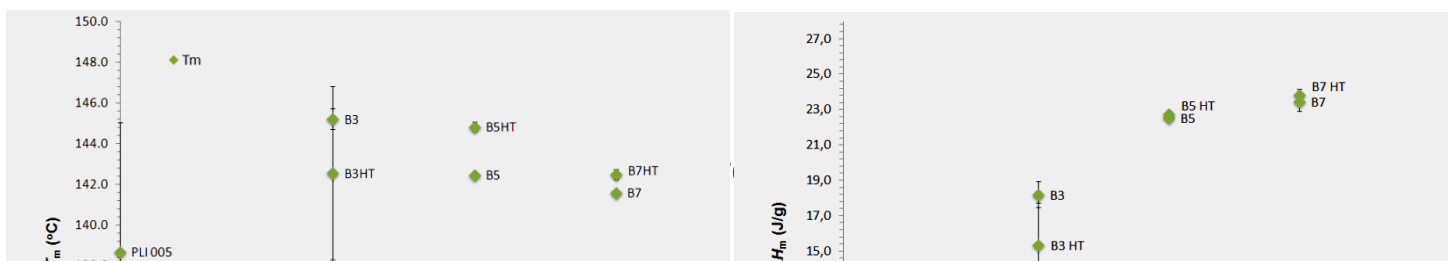


Σχήμα 50: Καμπύλες τήξης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας

Πραγματοποιήθηκε ουσιαστικά δευτερογενής πυρήνωση, η οποία έχει παρατηρηθεί ευρέως στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικούαιθυλεστερά) (PET), όπου όταν ως άμορφο θερμαίνεται πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση με δημιουργία σφαιρουλητών και οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα εμπυρήνωσης με διαφορετικό μέγεθος και τελειότητα. Το προϊόν της ανόπτωσης ενδέχεται να παρουσιάσει συμπεριφορά τήξης πολλών θερμοκρασιών (multiple melting behavior), λόγω της δευτερογενούς πυρήνωσης η οποία θεωρείται συνέχεια της αρχικής κρυστάλλωσης οδηγώντας σε περαιτέρω κρυστάλλωση ή τροποποίηση των ήδη υπάρχοντων κρυσταλλιτών (Vougiouka, 2011).

Μελετώντας την επίδραση του χρόνου υδρόλυσης στις θερμικές ιδιότητες, διαπιστώθηκε κατ' αρχήν μείωση της θερμοκρασίας τήξης των πρωτογενών κρυστάλλων (T_m), προφανώς λόγω της αντίστοιχης μείωσης του μοριακού βάρους και της δημιουργίας των μετασταθών δευτερογενών κρυστάλλων (Σχήμα 51). Η ενθαλπία τήξης ωστόσο αυξήθηκε ως αποτέλεσμα του υψηλότερου χρόνου κρυστάλλωσης (Σχήμα 51). Στα δείγματα B5 και B7, η θερμική επεξεργασία βρέθηκε επιτυχής ως προς την αύξηση του σημείου τήξεως κατά 0.9 – 2.3°C, με στόχο την αποφυγή φαινομένων συσσωμάτωσης στις ακόλουθες δοκιμές μεταπολυμερισμού. Στην περίπτωση του B3HT, η μεταβολή του σημείου τήξης βρέθηκε μέσα στο σφάλμα της ανάλυσης, οπότε θεωρείται ασήμαντη η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι όλα τα δείγματα δεν παρουσίασαν εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη τους από τήγμα, δηλώνοντας την αδυναμία κρυστάλλωσης αυτών στον επιλεγμένο ρυθμό ψύξης των 10



°C/min.

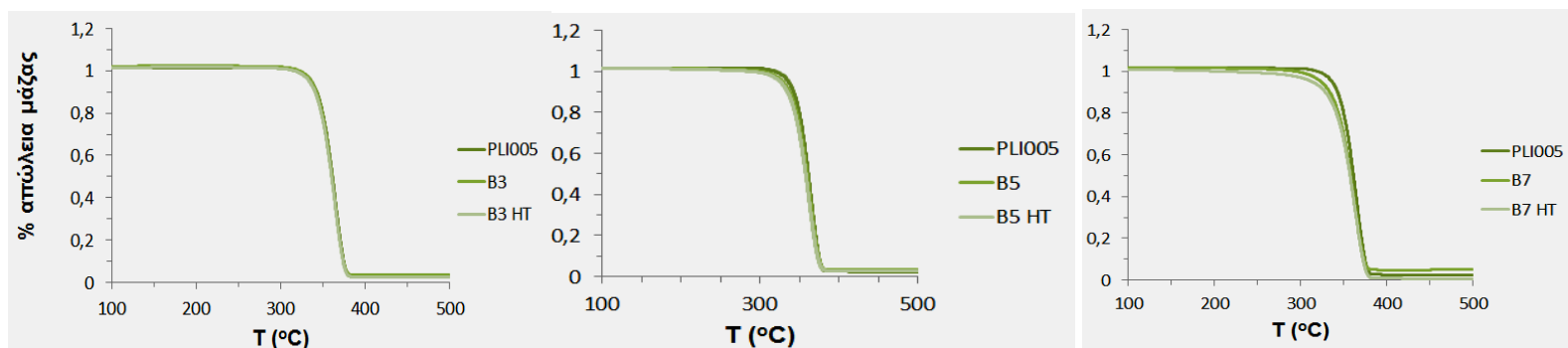
Σχήμα 51: Θερμοκρασία τήξης (T_m , αριστερά) και ενθαλπία τήξης (ΔH_m , δεξιά) δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

.2.2 Αποτελέσματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Οι αναλύσεις των δοκιμών θερμοσταθμικής ανάλυσης έγιναν σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3 και τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων για τα προπολυμερή συνοψίζονται στον Πίνακα 22. Μέσω ανάλυσης TGA, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία αποικοδόμησης των δειγμάτων PLA κατόπιν υδρόλυσης και θερμικής επεξεργασίας. Σε όλα τα δείγματα, η θερμική αποικοδόμηση ήταν ενός σταδίου (Σχήμα 52) χωρίς να παρατηρηθεί απώλεια μάζας λόγω εγκλωβισμένου διαλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η αποικοδόμηση συμβαίνει στο σύνολό της σίγουρα μετά την τήξη, συνεπώς δεν υπάρχει περίπτωση να συνέβη οποιαδήποτε αποικοδόμηση στα όρια του μεταπολυμερισμού (120-140 °C), που εφαρμόστηκε ακολούθως.

Πίνακας 22: Πειραματικά αποτελέσματα TGA

	$T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ολοκλήρωσης αποικοδόμησης}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{αποικοδόμησης}} (^{\circ}\text{C})$	% υπόλειμμα μάζας
PLI 005	351.5± 0.7	379.5± 0.6	367.7± 0.7	2.71± 0.80
B3	350.9± 0.4	379.2± 0.5	367.7± 0.4	3.32± 0.10
B3 HT	350.0± 0.3	378.9± 0.6	367.2± 0.6	2.99± 0.74
B5	347.9± 0.6	378.4± 0.6	366.5± 0.8	3.00± 0.21
B5 HT	347.4± 0.3	378.6± 0.7	366.2± 0.2	2.36± 0.29
B7	345.3± 1.8	377.5± 0.5	364.9± 1.3	4.05± 1.16
B7 HT	346.5± 1.4	379.6± 1.9	367.1± 2.0	1.85± 1.73



Σχήμα 52: Ποσοστιαία απώλεια μάζας δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας

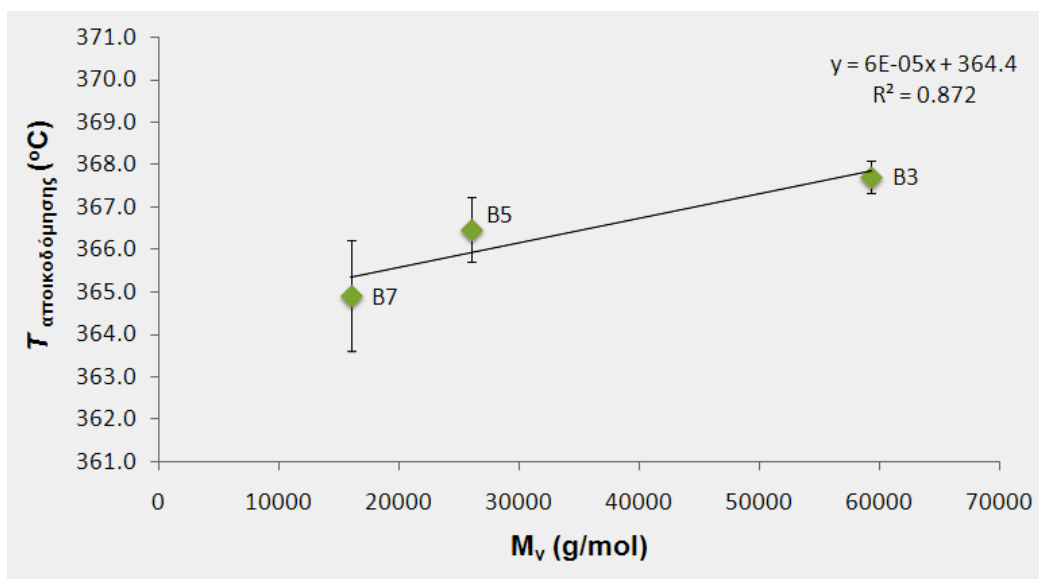
Ειδικότερα, για την περίπτωση του εμπορικού δείγματος PLI005 η θερμοκρασία αποικοδόμησης βρέθηκε στην τιμή των 367.7 °C με πολύ χαμηλό στερεό υπόλειμμα (2.71 %). Η μείωση του μοριακού βάρους κατά την υδρολυτική διάσπαση οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης, η οποία βρέθηκε εντονότερη

στους υψηλότερους χρόνους υδρόλυσης (Σχήμα 53). Ειδικότερα, στην περίπτωση του B3 η τιμή ήταν 367.7 °C, ίδια τιμή με αυτή του PLI005, ενώ στα B5 και B7 βρέθηκε ίση με 366.5 °C και 364.9 °C αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή υποδεικνύει μια κρίσιμη τιμή μοριακού βάρους: σε τιμές χαμηλότερες από 59300 g/mol (δείγμα B3) η θερμική σταθερότητα του PLA υποβαθμίζεται σημαντικά συναρτήσει του μοριακού βάρους, όπως επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 53 και την εξαγώμενη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο μεγεθών (κάτωθι εξίσωση, $R^2 = 0.8725$).

$$T_{\text{αποικοδόμησης}} = 6 \times 10^{-5} M_v + 364.41 \quad \text{Εξίσωση 26}$$

Όπου $T_{\text{αποικοδόμησης}}$ η θερμοκρασία αποικοδόμησης σε °C και M_v το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος του πολυμερούς σε g/mol.

Από την άλλη πλευρά, η θερμική επεξεργασία δεν είχε συστηματική επίδραση στην θερμοκρασία αποικοδόμησης. Για τα δείγματα B3 και B5 οδήγησε σε μείωση αυτής κατά 0.5 και 0.3 °C αντίστοιχα, ενώ για το B7, το οποίο παρουσιάζει και το χαμηλότερο μοριακό βάρος, είχε θετική επίδραση αυξάνοντας τη θερμοκρασία αποικοδόμησης στους 367.1 °C.



Σχήμα 53: Θερμοκρασία αποικοδόμησης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας συναρτήσει του μοριακού βάρους

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΡΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

Στο Κεφάλαιο 5, παρατίθενται τα αποτελέσματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης των δειγμάτων PLA κατόπιν υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας (B3HT, B5HT και B7HT). Μελετήθηκαν κρίσιμες παράμετροι της διεργασίας, ειδικότερα το μοριακό βάρος και η κρυσταλλικότητα προπολυμερούς, η θερμοκρασία αντίδρασης και ο χρόνος αντίδρασης. Διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότητα του μεταπολυμερισμού για προπολυμερή με αρχική τιμή μοριακού βάρους χαμηλότερη από 30000 g/mol, αναδεικνύοντας έτσι την τεχνική ως επιτυχή μέθοδο ανακύκλωσης δειγμάτων PLA και οδηγώντας σε προϊόντα υψηλότερου μοριακού βάρους και αναβαθμισμένων θερμικών ιδιοτήτων. Βρέθηκαν ως βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης η θερμοκρασία των 130 °C και χρόνοι αντίδρασης υψηλότεροι από 16h.

.1 Μεταβολή Μοριακού Βάρους κατά τον Μεταπολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Προπολυμερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Τα προπολυμερή δείγματα PLA, τα οποία παρήχθησαν κατόπιν υδρόλυσης και θερμικής επεξεργασίας (B3HT, B5HT και B7HT) υποβλήθηκαν σε μεταπολυμερισμό σε φέρον άζωτο και θερμοκρασία 120 – 140 °C για χρόνους αντίδρασης 16, 24 και 32 ώρες σε διάταξη που έχει περιγραφεί στην παράγραφο 3.2.

Κατ'αρχήν, αξίζει να τονιστεί ότι ο μεταπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε όπως αναμενόταν εξ'ολοκλήρου σε στερεά κατάσταση και για τα τρία δείγματα στις θερμοκρασίες 120 και 130 °C, οι οποίες είναι χαμηλότερες από τις κορυφές τήξης των δευτερογενών και πρωτογενών κρυσταλλιτών των προπολυμερών δειγμάτων (Πίνακας 21). Αντίθετα, στην υψηλότερη θερμοκρασία των 140 °C, παρατηρήθηκε μερική τήξη της αντιδρώσας μάζας στο τέλος της διεργασίας, η οποία ήταν εντονότερη για το δείγμα B7HT και στους υψηλότερους χρόνους αντίδρασης. Ουσιαστικά, ο μεταπολυμερισμός διεξήχθη σε κατάσταση ημιτήγματος, λόγω της παρουσίας των δευτερογενών κρυστάλλων στα προπολυμερή ($T' = 130.5$ έως 135.7°C). Αντίστοιχη μετάπτωση φάσης από την στερεή σε ημιτήγμα έχει παρατηρηθεί ευρέως στον ΠΣΚ αλάτων πολυαμιδίων, και η οποία αποδόθηκε σε δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, λόγω της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος (Καμπούρης, Παπασπυρίδης, 1988). Συγκεκριμένα, το παραγόμενο –κατά

τον ΠΣΚ– νερό ενυδατώνει τις πολικές ομάδες του αντιδρώντος και, καθώς η ποσότητά του αυξάνει, η κρυσταλλική δομή του άλατος καταστρέφεται από την δημιουργία περιοχών υψηλής ενυδάτωσης. Ειδικότερα, η αντίδραση ξεκινά στα σημεία κρυσταλλικών ατελειών, τα οποία αποτελούν τα ενεργά κέντρα (Σχήμα 54α). Στην περίπτωση που τα ενεργά κέντρα βρίσκονται πάνω ή πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων, το παραγόμενο νερό απομακρύνεται εύκολα προς το περιβάλλον θερμαντικό μέσο, χωρίς να επηρεάσει την αντιδρώσα μάζα. Αντίθετα, στο εσωτερικό του κόκκου, το νερό αδυνατεί να απομακρυνθεί και ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες του άλατος. Στην περίπτωση που κυριαρχούν χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης (δηλαδή χαμηλοί ρυθμοί παραγωγής νερού), διευθετείται μία οργανωμένη διάταξη του παραπροϊόντος μέσα στον κρύσταλλο. Καθώς η ποσότητα του συσσωρευμένου νερού αυξάνεται, τα ενεργά κέντρα περιβάλλονται από μία «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο σημείο τήξεως και σύντομα μεταπίπτει σε κατάσταση τήγματος (Σχήμα 54β).



Σχήμα 54: Σχηματική απεικόνιση μοντέλου της μετάπτωσης από την στερεά φάση του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid-melt transition phenomenon, SMT)

*κόκκοι = Ατέλειες στην κρυσταλλική δομή του μονομερούς, συμπαγή περιοχή = πυρήνες πολυμερούς αδιάλυτοι στο νερό, γραμμοσκιασμένη περιοχή = «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή και τελικά τετηγμένη περιοχή

Έπειτα από την δημιουργία των περιοχών τήγματος, η αντίδραση οδεύει κυρίως σε κατάσταση ημιτήγματος με αποτέλεσμα ο ρυθμός να αυξάνεται σημαντικά, καθώς η συσσώρευση νερού προκαλεί επέκταση της συνολικής περιοχής τήγματος (Σχήμα 54γ). Στο τέλος, πραγματοποιείται αλληλοεπικάλυψη αυτών των περιοχών, εξηγώντας έτσι την μετάπτωση της αντίδρασης από στερεά σε κατάσταση τήγματος (solid-melt transition, SMT phenomenon) (Σχήμα 54δ). Περαιτέρω πρόοδος της αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση του μοριακού βάρους συνεπαγόμενη την μείωση της υγροσκοπικότητας του συστήματος, με αποτέλεσμα να αποκαθίσταται ο χαρακτήρας στερεάς κατάστασης.

Τα αποτελέσματα του ΠΣΚ του PLA ως προς τις επιτυγανόμενες τιμές οριακού αριθμού ιξώδους ($[\eta]$), μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους (\overline{M}_v) αντίστοιχης μεταβολής αυτού ($\Delta\overline{M}_v \% = (\overline{M}_v \text{ δείγματος} - \overline{M}_v \text{ προπολυμερούς}) / \overline{M}_v$

προπολυμερούς) παρουσιάζονται στον Πίνακα 23, στοιχεία τα οποία δίνονται και παραστατικά στο Σχήμα 56 συναρτήσεως του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης για τις τρεις ποιότητες προπολυμερών.

Πίνακας 23: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος δειγμάτων PLA μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

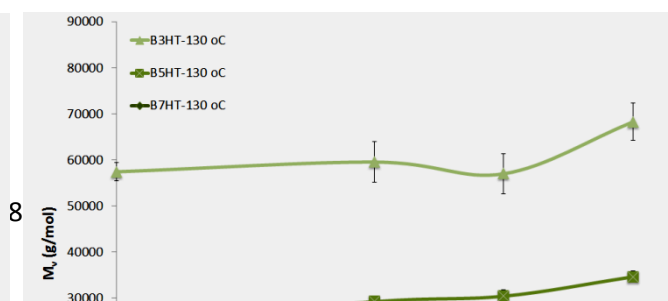
	Συσσωμάτωση	[η] (dL/g)	\overline{M}_v	$\Delta \overline{M}_v$ %
B3HT	-	0.493 ± 0.012	57500 ± 2000	
B3HT-120-16	-	0.473 ± 0.008	54200 ± 1300	-6%
B3HT-120-24	-	0.443 ± 0.010	49300 ± 1700	-14%
B3HT-120-32	-	0.498 ± 0.001	58400 ± 200	2%
B3HT-130-16	+	0.505 ± 0.004	59600 ± 4400	4%
B3HT-130-24	-	0.490 ± 0.026	57000 ± 4400	-1%
B3HT-130-32	-	0.555 ± 0.023	68300 ± 400	19%
B3HT-140-16	+	0.496 ± 0.001	58000 ± 200	1%
B3HT-140-24	+	0.482 ± 0.015	55800 ± 2600	-3%
B3HT-140-32	+	0.539 ± 0.042	65600 ± 7400	14%
B5HT	-	0.274 ± 0.007	24500 ± 900	
B5HT-120-16	-	0.289 ± 0.005	26400 ± 600	8%
B5HT-120-24	-	0.317 ± 0.019	30300 ± 2600	24%
B5HT-120-32	-	0.332 ± 0.006	32400 ± 800	32%
B5HT-130-16	-	0.309 ± 0.009	29200 ± 1300	20%
B5HT-130-24	+	0.318 ± 0.010	30400 ± 1400	24%
B5HT-130-32	+	0.348 ± 0.009	34600 ± 1200	42%
B5HT-140-16	++	0.338 ± 0.016	33200 ± 2300	36%
B5HT-140-24	++	0.321 ± 0.010	30900 ± 1300	26%
B5HT-140-32	++	0.303 ± 0.009	28400 ± 1200	16%
B7HT	-	0.209 ± 0.004	16500 ± 500	
B7HT-120-16	-	0.214 ± 0.004	17100 ± 500	4%
B7HT-120-24	-	0.238 ± 0.006	20000 ± 800	21%
B7HT-120-32	-	0.250 ± 0.007	21500 ± 900	30%
B7HT-130-16	+	0.211 ± 0.010	16800 ± 1100	1%
B7HT-130-24	+	0.271 ± 0.017	24200 ± 2100	46%
B7HT-130-32	++	0.268 ± 0.017	23700 ± 2100	43%
B7HT-140-16	+++	0.213 ± 0.006	17000 ± 700	3%
B7HT-140-24	+++	0.225 ± 0.005	18400 ± 600	12%
B7HT-140-32	+++	0.216 ± 0.008	17300 ± 900	5%

*+: ελάχιστη επίτηξη, αλλαγή στις ακμές των πελεττών, ++: οι πελέττες είχαν κολλήσει μεταξύ τους αλλά με ελαφρά πίεση διαχωρίζονταν, +++: οι πελέττες είχαν γίνει συσσωμάτωμα και δεν ξεχωρίζονταν μεταξύ τους (Σχήμα55)



Σχήμα 55: Εικόνα πελεττών ενώ έχουν υποστεί ελάχιστη επίτηξη (+)(αριστερά), με αλλοίωση των ακμών τους(++) (κέντρο) και ως συσσωμάτωμα (+++)(δεξιά)

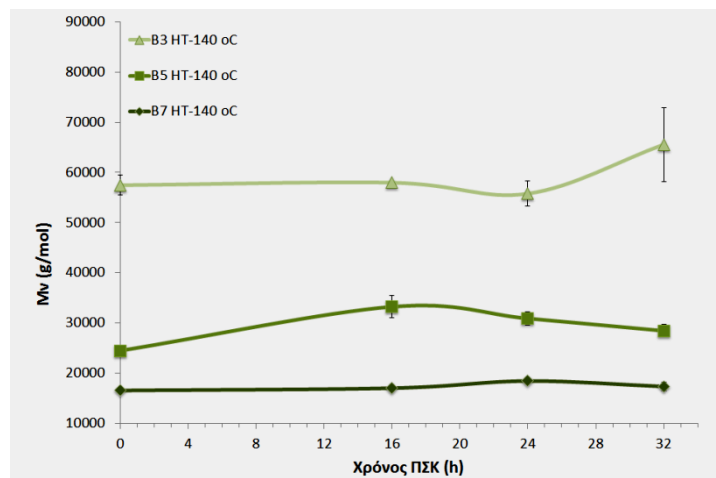
Η διεργασία βρέθηκε επιτυχής στις περιπτώσεις των προπολυμερών B5HT και B7HT οδηγώντας σε αύξηση του μοριακού βάρους κατά 3 – 46 % και τελικές τιμές \overline{M}_v από 17000 έως 34600 με αντίστοιχες αρχικές 16500 και 24500g/mol. Αντίθετα στην περίπτωση του δείγματος B3HT, για μικρούς χρόνους αντίδρασης υπήρξε ακόμα και μείωση της τιμής κατά την διεργασία, ενώ αύξηση του \overline{M}_v μέχρι 19 % επήλθε στις 32 h αντίδρασης. Τα τελικά μοριακά βάρη του προπολυμερούς B3HT βρέθηκαν σε κάθε θερμοκρασία υψηλότερα από τα αντίστοιχα των B5HT και B7HT, ωστόσο ο ρυθμός αύξησης όπως αποδίδεται από τον όρο % $\Delta\overline{M}_v$ (Σχήμα 56) ήταν πολύ χαμηλότερος. Ο χαμηλός αυτός ρυθμός πολυμερισμού σχετίζεται με τη συγκέντρωση των δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές του προπολυμερούς, η οποία είναι αφ' ενός χαμηλότερη λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του προπολυμερούς B3HT, αφετέρου η μικρότερη επίσης αρχική κρυσταλλικότητα και το υψηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης του B3HT σε σχέση με τα B5HT και B7HT (Πίνακας 21) περιορίζει τον ελεύθερο όγκο, την τοπική συγκέντρωση των ομάδων στις άμορφες περιοχές και επομένως και την κινητικότητα αυτών. Ουσιαστικά, με βάση το «μοντέλο δύο φάσεων», οι αντιδράσεις ΠΣΚ στην άμορφη φάση αναμένεται να ευνοούνται σε πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας (ακόλουθη εξίσωση), όπου μία αύξηση της X_c οδηγεί σε απόρριψη περισσότερων ακραίων ομάδων στην άμορφη φάση και εν συνεχεία σε αύξηση του ρυθμού (Μπούσια, 2011, Katiyar 2011).



$$[C_a] = [C]/(1-X_c) \quad \text{Εξίσωση 27}$$

*[Ca]: η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές, [C]: η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων σε όλη τη μάζα του πολυμερούς.

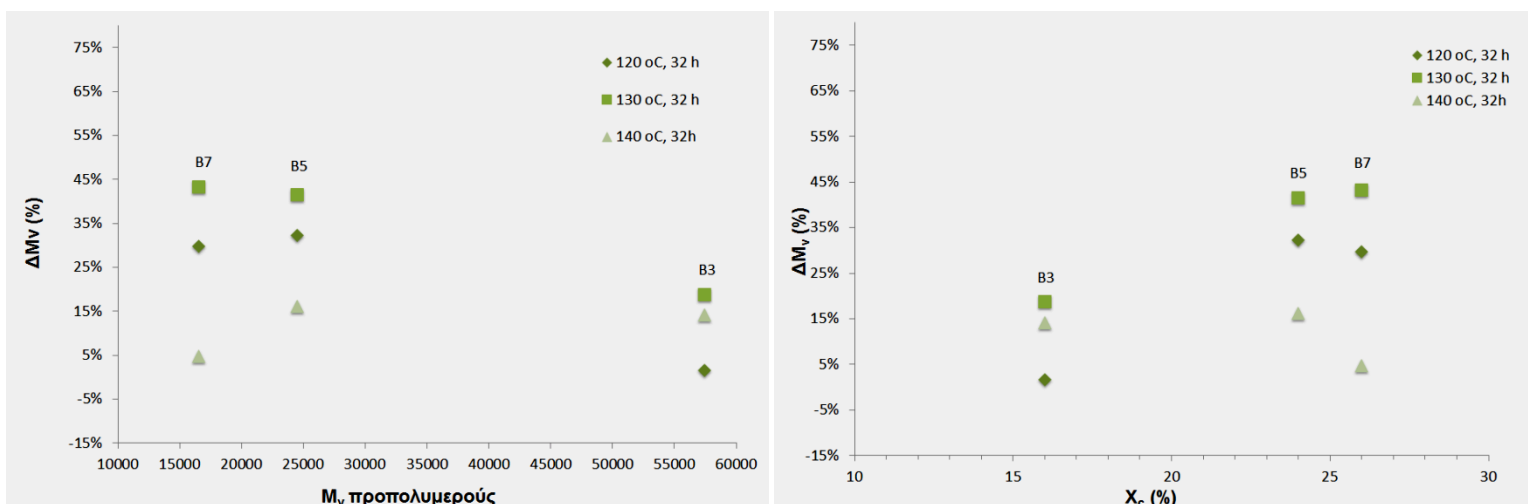
Σχήμα 56: Μεταβολή μοριακού βάρους τρεις θερμοκρασίες



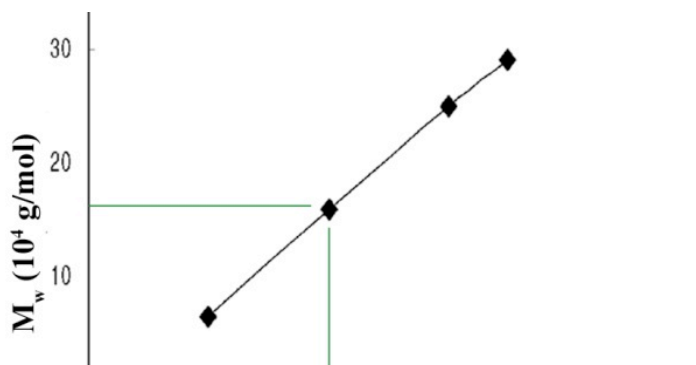
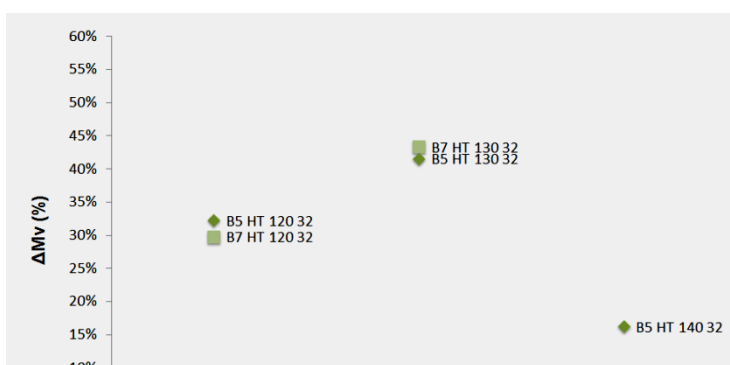
μέσου-ιξώδους κατά τον ΠΣΚ στις αντιδρασης

Η παρατηρούμενη αυτή επίδραση του αρχικού μοριακού βάρους και της αρχικής κρυσταλλικότητας στη μεταβολή του μοριακού βάρους αποδίδεται στο Σχήμα 57. Ουσιαστικά, προκύπτει μια κρίσιμη τιμή μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητας προπολυμερούς για επιτυχή ανακύκλωση PLA μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης: η πρώτη ορίζεται σε περίπου 30000 g/mol και η δεύτερη σε 16 %.

Η συζήτηση των αποτελεσμάτων που ακολουθεί επικεντρώνεται στα δείγματα B5HT και B7HT, καθώς αυτά είναι και τα οποία παρουσίασαν σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ. Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης διαφαίνεται στο Σχήμα 58 για τις δυο αυτές ποιότητες προπολυμερών (t = 32 h) και διαπιστώθηκε ότι βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης είναι οι 130 °C. Ειδικότερα, η αύξηση του ρυθμού μεταπολυμερισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120 °C στους 130 °C συνάδει με την εφαρμογή του ΠΣΚ σε τυπικά πολυμερή συμπύκνωσης (PA 66 και PET), καθώς αύξηση στην θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση του συνολικού ρυθμού της διεργασίας, ως συνέπεια της αύξησης της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης, της κινητικότητας των ακραίων δραστικών ομάδων και των ρυθμών διάχυσης (διάχυση παραπροϊόντος εντός του σωματιδίου του πολυμερούς και από την επιφάνεια του σωματιδίου προς το φέρον αέριο, διάχυση των ακραίων ομάδων) (Μπούσια, 2011). Η θετική επίδραση της θερμοκρασίας έχει παρατηρηθεί και στον μεταπολυμερισμό αμόρφου PLA (13000 g/mol) με αρχικό σημείο τήξεως 158-159 °C (Moon, 2001).

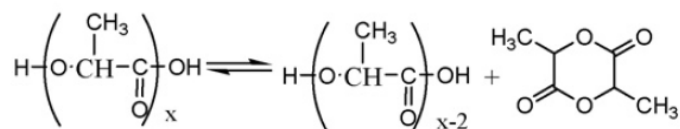


Σχήμα 57: Επίδραση μοριακού βάρους δείγματος PLA που έχει υποστεί υδρόλυση/ θερμική επεξεργασία (αριστερά) και κατά μάζας βαθμού κρυσταλλικότητας προπολυμερούς (δεξιά) στη μεταβολή μοριακού βάρους δειγμάτων PLA κατά τον ΠΣΚ

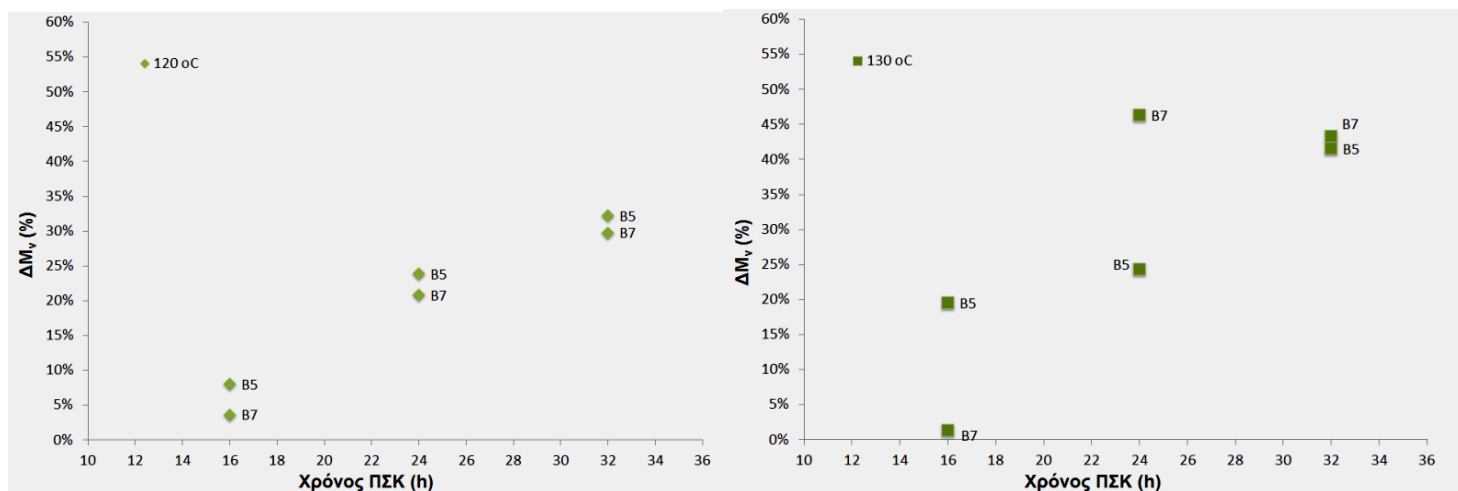


Σχήμα 58: Επίδραση θερμοκρασίας αντίδρασης στη μεταβολή του μοριακού βάρους δειγμάτων PLA κατά τον ΠΣΚ (αριστερά) και στο μοριακό βάρος σε περίπτωση χρήσης καταλύτη $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TSA} = 1.0, 0.5 \text{ Torr}$ κατά τον ΠΣΚ σε δείγματα που έχουν υποστεί δύο ώρες θερμικής επεξεργασίας(δεξιά) (Moon, 2001)

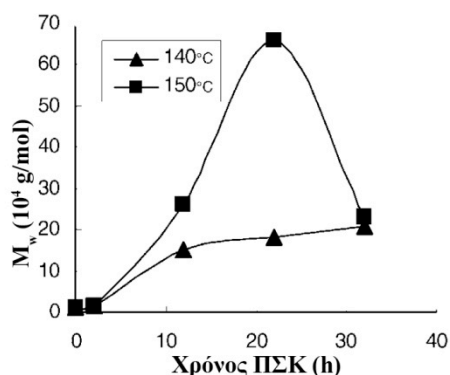
Ωστόσο, στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους $140 \text{ }^\circ\text{C}$ προκάλεσε μείωση του ρυθμού της διεργασίας, παρά την μετάπτωση του υδρόφοβου αντιδρώντος συστήματος σε φάση ημιτήγματος, η οποία ευνοεί φαινόμενα μεταφοράς μάζας όπως είναι η διάχυση του παραγόμενου νερού και των ακραίων δραστικών ομάδων. Ως εκ τούτου, η μείωση του ρυθμού μπορεί να αποδοθεί σε χημικούς λόγους, στην επιτάχυνση δηλαδή των παράπλευρων αντιδράσεων λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας. Τυπική αντίδραση στις διεργασίες πολυμερισμού του PLA είναι η αντίδραση κυκλοποίησης και σχηματισμού λακτιδίου (Σχήμα 59).



Σχήμα 59: Παράπλευρη αντίδραση ΠΣΚ κυκλοποίησης και σχηματισμού λακτιδίου (Maharana, 2009)



Εν συνεχεία, στο Σχήμα **60** μελετήθηκε επίδραση του χρόνου αντίδρασης στη μεταβολή του μοριακού βάρους για τα δείγματα B5HT και B7HT σε θερμοκρασία 120 και 130 °C. Και στις δυο θερμοκρασίες, διαπιστώθηκε η θετική επίδραση της παραμέτρου ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ. Το εύρημα αυτό επιβεβαιώνει την πραγματοποίηση κυρίως αντιδράσεων μεταπολυμερισμού, καθώς στην περίπτωση έντονων παράπλευρων αντιδράσεων ή/και αποπολυμερισμού, έχει παρατηρηθεί μείωση του μοριακού βάρους του PLA σε υψηλούς χρόνους αντίδρασης (Σχήμα **60**). Επιπλέον, διαφαίνεται ότι η μη καταλυτική διεργασία σε στερεά κατάσταση χαρακτηρίζεται από χρόνο επώασης περίπου τις 16 h, γεγονός που υποδεικνύει ότι βέλτιστοι χρόνοι αντίδρασης είναι μεγαλύτεροι από την τιμή αυτή.



Σχήμα 60: Επίδραση του χρόνου πολυμερισμού στη μεταβολή του μοριακού βάρους δειγμάτων PLA για θερμοκρασίες αντίδρασης 120 και 130 °C κατά τον ΠΣΚ(πάνω) και σε περίπτωση χρήσης καταλύτη $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TSA} = 1.0, 0.5 \text{ Torr}$ κατά τον ΠΣΚ σε δείγματα που έχουν υποστεί δύο ώρες θερμικής επεξεργασίας(κάτω) (Moon, 2001)

Στο Σχήμα **61** συνοψίζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των κυρίων παραμέτρων ως προς την μεταβολή του μοριακού βάρους δειγμάτων PLA κατά τον ΠΣΚ, που μελετήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της έρευνας, όταν η ροή του φέροντος αερίου αζώτου ήταν $137 \pm 19 \text{ ml/min}$ και η εισαγόμενη στον αντιδραστήρα μάζα ήταν $1.09 \pm 0.06 \text{ g}$.

Σχήμα 61: Μεταβολή του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ΠΣΚ και των ημερών υδρόλυσης

Συνοψίζοντας, παρατηρώντας την αύξηση του μοριακού βάρους του προϊόντος συναρτήσει των ημερών υδρόλυσης και της θερμοκρασίας ΠΣΚ, παρατηρείται ότι και για τις 5 και για τις 7 ημέρες υδρόλυσης, καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται στους 130 °C, ενώ είναι εμφανές ότι και στις δύο θερμοκρασίες οι μέρες υδρόλυσης δεν έπαιξαν σημαντικό ρόλο.

.2 Μεταβολή Θερμικών Ιδιοτήτων κατά τον Μεταπολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Προπολυμερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

.2.1 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η διεργασία του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης επιδρά συνήθως σημαντικά στις θερμικές ιδιότητες των προπολυμερών, καθώς αποτελεί ουσιαστικά τεχνική θερμικής επεξεργασίας (ανόπτηση). Παράλληλα δηλαδή με την αύξηση του μοριακού βάρους, η θέρμανση του προπολυμερούς σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου υαλώδους μετάπτωσης ενδέχεται να επιφέρει αλλαγές στην μορφολογία του υλικού, περιλαμβάνοντας αναδιάταξη των μακρομοριακών αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές, αύξηση της κρυσταλλικότητας, δημιουργία τελειότερων/μεγαλύτερων κρυστάλλων. Για παράδειγμα στην περίπτωση του αμόρφου PET, η εφαρμογή μεταπολυμερισμού επιφέρει ανάπτυξη κρυσταλλικότητας η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης καθώς και την παρουσία προσθέτων που μπορούν να δρουν ως μέσα πυρήνωσης. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η βασική διαφορά του ΠΣΚ με την κλασική ανόπτηση είναι η παράλληλη αύξηση του μοριακού βάρους, η οποία μπορεί να επιδρά αρνητικά σε διαδικασίες κρυστάλλωσης λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των μακρομοριακών αλυσίδων.

Ομοίως με τους συμβατικούς πολυεστέρες, η εφαρμογή μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε προπολυμερή PLA επιφέρει αύξηση της κρυσταλλικότητας των υλικών, με παράλληλη αύξηση σε ορισμένες περιπτώσεις των θερμοκρασιών τήξης (Πίνακας 24)

Πίνακας 24: Βιβλιογραφική σύνοψη δοκιμών ΠΣΚ σε προπολυμερή PLA χρήσει καταλύτη

A ύλη	Προεπεξεργασία	Καταλύτης	Συνθήκες	T_m	T_g	ΔH_m	% Xc	Πηγές
--------------	-----------------------	------------------	-----------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------------	-------------	--------------

PLLA	Θερμική επεξεργασία 1h, 105°C, 0.5 Torr	0.3% SnCl ₂ 2H ₂ O/TSA	P=0.5 Torr, t=10~55h, T=130~155°C	178		85~89	Moon, 2001
PLLA,PDLA(1:1 wt %)	κονιορτοποιήση (150μm), ξήρανση υπό κενό	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=130°C	177	75	81*	Fukushima 2008
PLLA,PDLA(1:1 wt %)	κονιορτοποιήση (150μm), ξήρανση υπό κενό, θερμική επεξεργασία 1h, N ₂ , 140°C	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C	177~212	60	64*	Fukushima 2008
PLLA/PDLA	ξήρανση υπό κενό 110°C, 2h, θερμική επεξεργασία 175°C, N ₂ , κονιορτοποιήση	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C	176~210	22~87	24~93*	Fukushima 2007
PLA		Tin Octanoate	t=5~12h, T=150°C	181~189		85~98	Nanavati 2009
άμορφο PLLA	Θερμική επεξεργασία 1~2h, 105°C, 0.5 Torr	SnCl ₂ 2H ₂ O/p-TSA=1.0	P=0.5 Torr, t=10~30h, T=140~155°C	169~184	56~58	35~45	Moon 2001
pre-PLACN	Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ	Cloisite organo clay (2% w/w)	t=5~25h, T=150~160°C	173~181	72~87	79~95	Katiyar 2011
pre-PLACN	Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου & ΠΣΚ	1% w/w C20A clay in L-lactide clay mixture	t=5~10h, T=150~160°C	170~186	70~84	78~92	Katiyar 2011
PLLA	Υπό κενό & σε N ₂		Vacuo, t=15~50h, T=135°C	150~151	30~36	22~27	Xu 2006
PLLA	Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ στο T _c	0.1 mol % stannous 2-ethyl hexanoate	Vacuo, t=35h, T=136°C	150	34	37*	Xu 2006
PLLA		Bu ₂ Sn(OBu) ₂ (0.02% wt %)	Vacuo & N ₂ , t=240h, T=130~170°C	176~180	57~58		Perego 1997

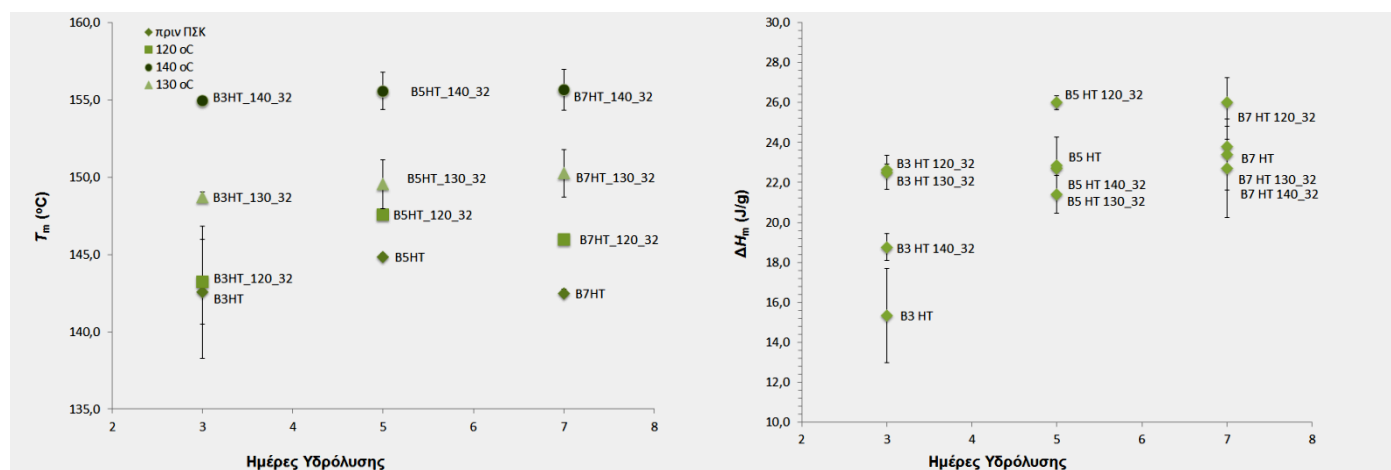
*Δεν εδίδετο στην πηγή η επί τοις 100 κρυσταλλικότητα, και υπολογίστηκε διαιρώντας την ενθαλπία τήξεως διά $\Delta H_0=93.1 \text{ J/g}$

Τα αποτελέσματα DSC για τα προϊόντα των 32h αποτυπώνονται στον Πίνακα 25. Τα τελικά σημεία τήξεως κυμάνθηκαν από 143.3 έως 156.9 °C με ενθαλπίες τήξεως στο εύρος 18.8 έως 26.0 J/g. Όσο αφορά τα σημεία τήξεως, ήταν σαφώς χαμηλότερα αυτών που βρέθηκαν βιβλιογραφικά και βρίσκονταν στον εύρος 150~214 °C, γεγονός που επέτρεψε να γίνει ο ΠΣΚ σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, έως 170 °C, ενώ στα πειράματα αυτής της διπλωματικής υπήρχε ο συγκεκριμένος περιορισμός. Οι ενθαλπίες τήξεως βιβλιογραφικά κυμαίνονταν από 34~84 J/g, μη γνωρίζοντας βέβαια συνολικά τη μορφολογία τους δεν μπορεί να γίνει περαιτέρω σχολιασμός. Τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσίασαν αυξημένο σε σχέση με τα προπολυμερή από τα οποία προέρχονται σημείο τήξεως που για τα προπολυμερή ήταν στο εύρος 141.6 – 145.2 °C, καθώς και αυξημένη ενθαλπία τήξεως που για τα προπολυμερή ήταν 18.2 – 23.4 J/g, υποδηλώνοντας την ανάπτυξη κατά μάζας

κρυσταλλικότητας σε ποσοστό 20 – 28 % μετά τον ΠΣΚ. Επομένως, όπως αποτυπώνεται και παραστατικά στο Σχήμα 16, η διεργασία του μεταπολυμερισμού ως τεχνική ανακύκλωσης επέφερε αύξηση του σημείου τήξης των πρωτογενών κρυστάλλων, προφανώς λόγω της αύξησης του μεγέθους τους ή/και της τελειότητας τους. Η ενθαλπία τήξεως αντίστοιχα αυξήθηκε στις περισσότερες περιπτώσεις ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης. Τα σφάλματα των τιμών είναι ωστόσο μεγάλα (Σχήμα 16), καθώς ορίζονται διαφορετικά τα όρια ολοκλήρωσης της καμπύλης της τήξης, ή η γραμμή βάσης, αυτό ωστόσο αφορά το λογισμικό της συσκευής DSC και όχι πρωτογενώς τα δείγματα του ΠΣΚ.

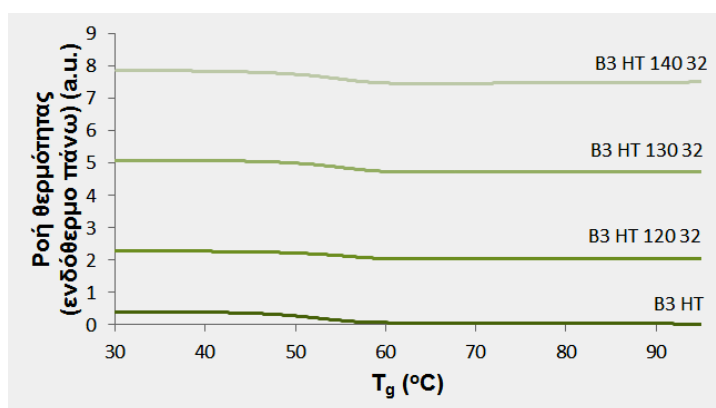
Πίνακας 25: Σημείο υαλώδους μετάπτωσης, κορυφές τήξεως, ενθαλπία τήξεως και κρυσταλλικότητα κατά τον ΠΣΚ

Δείγμα	T _g (°C)	T' (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
B3HT	52.3 ± 1.2	131.6 ± 1.8	142.6 ± 4.3	15.3 ± 2.4	16.5 ± 2.5%
B3HT-120-32	54.3 ± 0.5		143.3 ± 2.7	22.6 ± 0.3	24.3 ± 0.3%
B3HT-130-32	54.5 ± 0.2		148.7 ± 0.3	22.5 ± 0.9	24.2 ± 0.9%
B3HT-140-32	54.0 ± 0.0	131.6 ± 0.4	154.9 ± 0.1	18.8 ± 0.7	20.2 ± 0.7%
B5HT	50.6 ± 0.1	135.4 ± 0.7	144.8 ± 0.2	22.7 ± 0.1	24.4 ± 0.1%
B5HT-120-32	52.5 ± 0.2		147.6 ± 0.1	26.0 ± 0.4	27.9 ± 0.4%
B5HT-130-32	53.2 ± 0.2		149.6 ± 1.6	21.4 ± 0.9	23.0 ± 1.0%
B5HT-140-32	52.5 ± 0.5	132.5 ± 1.2	155.6 ± 1.2	22.9 ± 1.4	24.5 ± 1.5%
B7HT	46.0 ± 3.0	133.7 ± 0.8	142.5 ± 0.3	23.8 ± 0.3	25.6 ± 0.4%
B7HT-120-32	50.7 ± 0.2		146.0 ± 0.3	26.0 ± 1.2	28.0 ± 1.3%
B7HT-130-32	50.1 ± 1.2		150.3 ± 1.5	23.4 ± 1.8	25.1 ± 1.9%
B7HT-140-32	50.5 ± 0.4	134.0 ± 0.9	155.7 ± 1.3	22.7 ± 1.5	24.4 ± 2.6%



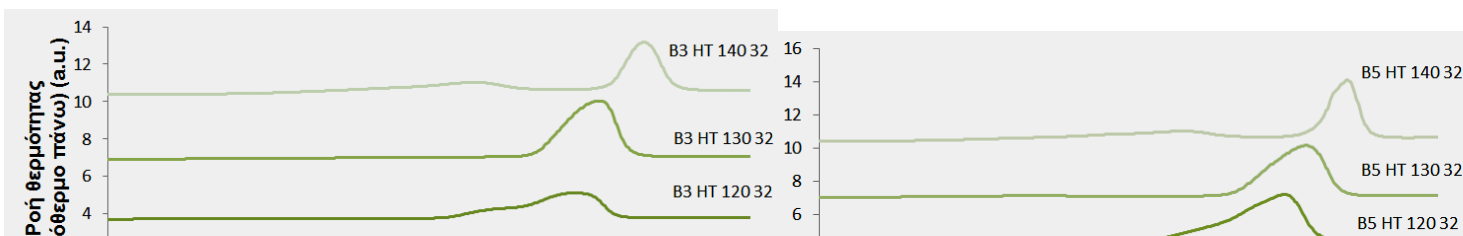
Σχήμα 62: Θερμοκρασία τήξης (αριστερά) και ενθαλπία τήξης (δεξιά) προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης

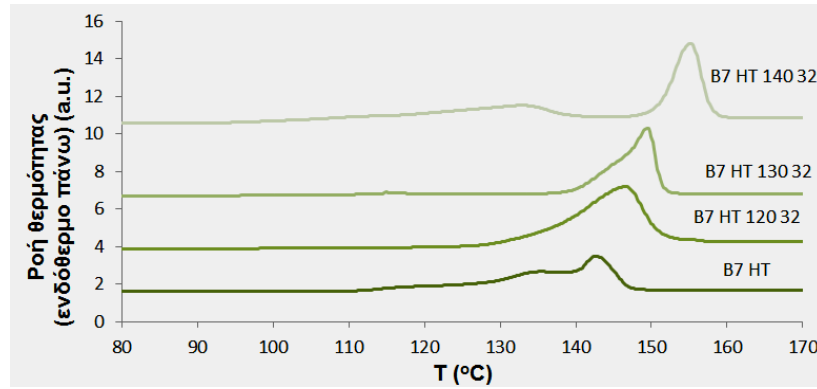
Επιπλέον, στην περιοχή που αντιστοιχεί στους 50.0-54.5 °C εντοπίστηκε το σημείο υαλώδους μετάπτωσης για τα προϊόντα ΠΣΚ. Ενδεικτικά παρατίθενται στο Σχήμα 63 οι καμπύλες ψύξης των προϊόντων ΠΣΚ και της αντίστοιχης πρώτης ύλης για διάφορες θερμοκρασίες μεταπολυμερισμού, όπου δεν παρατηρείται εξώθερμο κρυστάλλωσης, όπως προαναφέρθηκε για την περίπτωση των προπολυμερών στο κεφάλαιο 4. Η υαλώδης μετάπτωση παρατηρήθηκε κατά την ψύξη, καθώς οι κρύσταλλοι σε εκείνο το σημείο του κύκλου είχαν μεγαλύτερη κινητικότητα και δυνατότητα να διαταχθούν. Συγκρίνοντας τα προϊόντα ΠΣΚ με τα αντίστοιχα προπολυμερή, αυξήθηκε το σημείο υαλώδους μετάπτωσης σε κάθε ποιότητα, ως αποτέλεσμα της αύξησης του μοριακού βάρους και επομένως της μείωσης της κινητικότητας των μακροαλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Αντίστοιχη συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί για το φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης και κατά τη θερμική επεξεργασία, ξεκινώντας από τους 47.7 °C για το δείγμα επτά ημερών υδρόλυσης, μέχρι τους 50.8 °C για το δείγμα τριών ημερών υδρόλυσης.



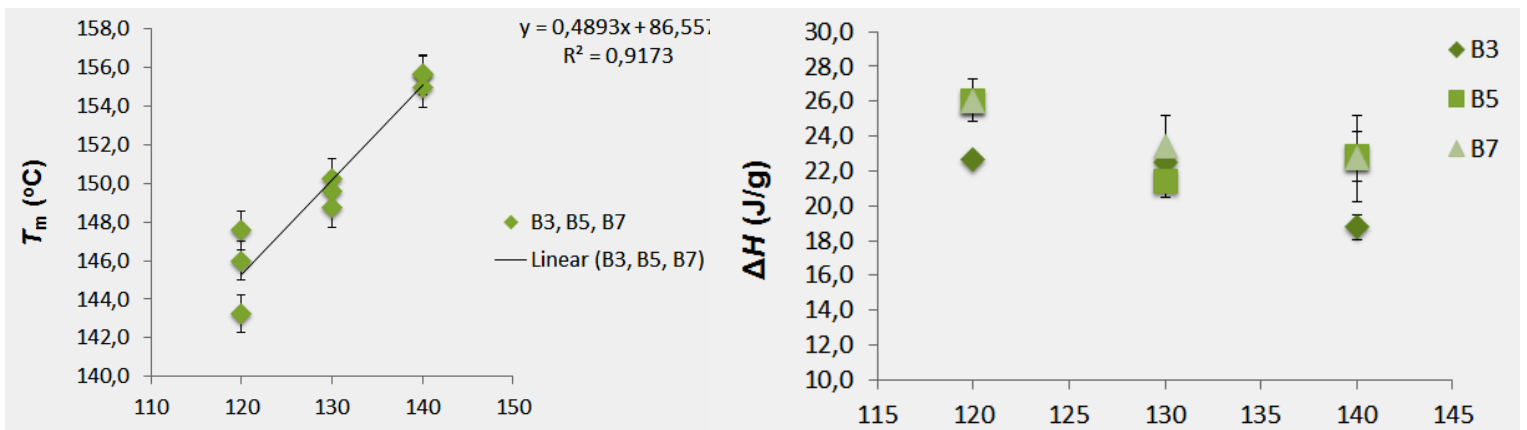
Σχήμα 63: Σύγκριση καμπύλων υαλώδους μετάπτωσης (κατά την ψύξη) μεταξύ των προπολυμερών και των προϊόντων ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί 3 ημέρες υδρόλυση

Ως προς την μορφολογία των καμπύλων τήξεως, οι κορυφές τήξεως μετά τον ΠΣΚ γίνονται πιο στενές με εξαφάνιση της κορυφής των δευτερογενών κρυστάλλων (Σχήμα 64). Ο μεταπολυμερισμός προφανώς συνεισέφερε στην αύξηση του μεγέθους των δευτερογενών κρυστάλλων, οι οποίοι σε συνδυασμό και με την αύξηση του μοριακού βάρους τήκονται σε υψηλότερη θερμοκρασία, κοντά σε αυτή των πρωτογενών κρυστάλλων. Έχουν επομένως ενσωματωθεί στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος, οδηγώντας σε πιο ομοιόμορφο υλικό. Από το ίδιο Σχήμα 64 παρατηρείται επίσης ότι η μορφολογία των κορυφών συναρτήσει της θερμοκρασία αντίδρασης αλλάζει και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και περιλαμβάνει μετατόπιση της κορυφής της τήξεως των πρωτογενών κρυστάλλων δεξιότερα και μικρότερο εύρος καμπύλης. Ωστόσο, στους 140 °C εμφανίζεται ένα επιπλέον ενδόθερμο πριν την καμπύλη της τήξεως των πρωτογενών και αυτό πρέπει να αντιστοιχεί σε κάποια κρυστάλλωση που έγινε από την επίτηξη και επανασταθεροποίηση των κόκκων. Όταν φτιαχτούν οι πρωτογενείς κρύσταλλοι μεγάλου μοριακού βάρους, συσπειρώνονται γύρω τους κρύσταλλοι χαμηλής ποιότητας και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της δευτερογενούς πυρήνωσης.





Σχήμα 64: Σύγκριση καμπύλων τήξης μεταξύ των προπολυμερών και των προϊόντων ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί 3, 5 και 7 ημέρες υδρόλυση



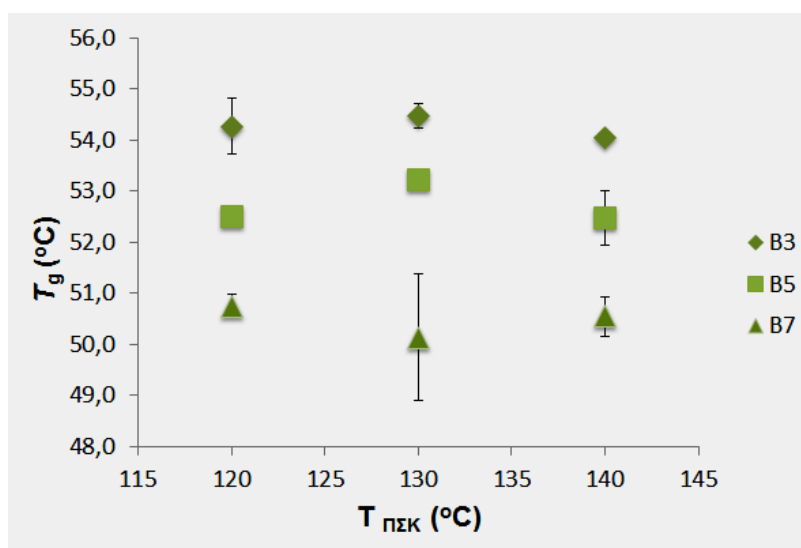
Μελετώντας τις κρίσιμες παραμέτρους της διεργασίας μεταπολυμερισμού στις θερμικές ιδιότητες του ανακυκλωμένου PLA, διαπιστώνεται κατ' αρχήν στο Σχήμα 65 ότι ανύψωση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού επέφερε αύξηση του σημείου τήξης, η οποία μάλιστα παρουσίασε καλή προσαρμογή σε γραμμικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση που απεικονίζεται κάτωθι ($R^2= 0.917$), λαμβάνοντας υπ' όψη και τις τρεις ποιότητες προπολυμερών. Συμπερασματικά λαμβάνεται ότι ανεξαρτήτως των ημερών υδρόλυσης, δηλαδή του ποσοστού αποικοδόμησης του προπολυμερούς, τα προϊόντα ΠΣΚ για κάθε διαφορετική θερμοκρασία έχουν περίπου το ίδιο T_m . Από την άλλη πλευρά, η ενθαλπία τήξεως μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας γιατί όπως έχει προαναφερθεί, με αύξηση της θερμοκρασίας γίνονται πιο ομοιόμορφοι οι κρύσταλλοι, άρα το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο γίνεται η τήξη στενεύει, άρα το εμβαδόν που περικλύει μειώνεται.

$$T_m=0.4893xT+86.56 \quad \text{Εξίσωση 28}$$

Όπου T η θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται ο ΠΣΚ και T_m το σημείο τήξης των προϊόντων

Σχήμα 65:Θερμοκρασία (αριστερά) και ενθαλπία τήξης (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού για τα δείγματα και των τριών διαφορετικών χρόνων υδρόλυσης

Τέλος, φαίνεται ότι το σημείο υαλώδους μετάπτωσης δεν μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ΠΣΚ, δεδομένης της κλίμακας στον άξονα των τεταγμένων. Παρατηρείται, βέβαια, μείωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης όσο πιο πολύ υδρολυμένο είναι ένα δείγμα, ή αντίστοιχη αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης σε ταυτόχρονη αύξηση του μοριακού βάρους, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη θεωρία, μιας και η μεγάλη διάρκεια υδρόλυσης, συνεπάγεται περισσότερο σπάσιμο των αλυσίδων, άρα αλυσίδες μικρού μοριακού βάρους που αφού μορφολογικά θα είναι πιο ευκίνητες, θα αποκτήσουν κινητικότητα σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία.



Σχήμα 66:Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού για τα δείγματα και των τριών διαφορετικών χρόνων υδρόλυσης

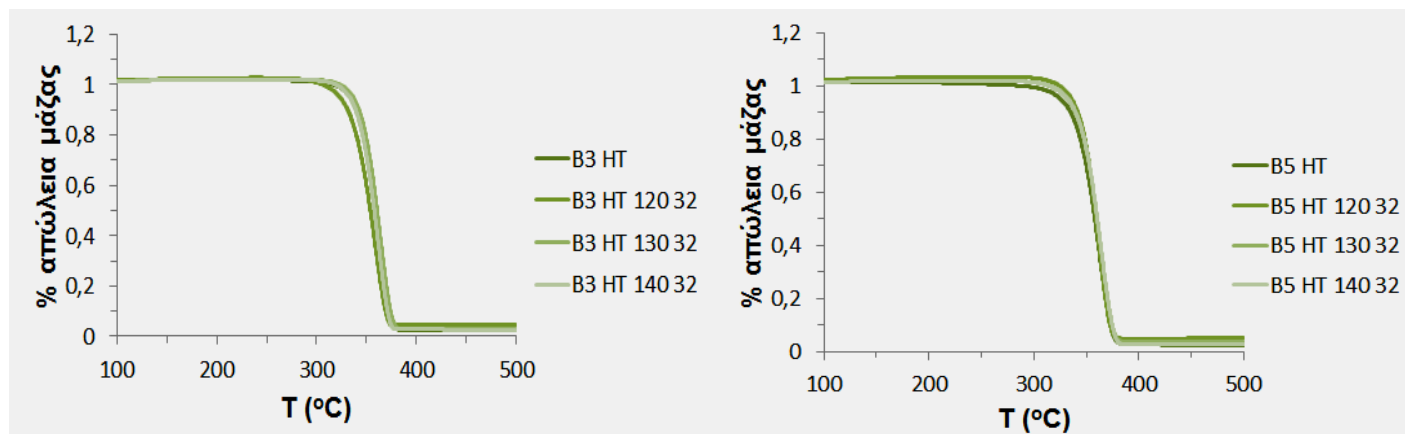
2.2 Αποτελέσματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

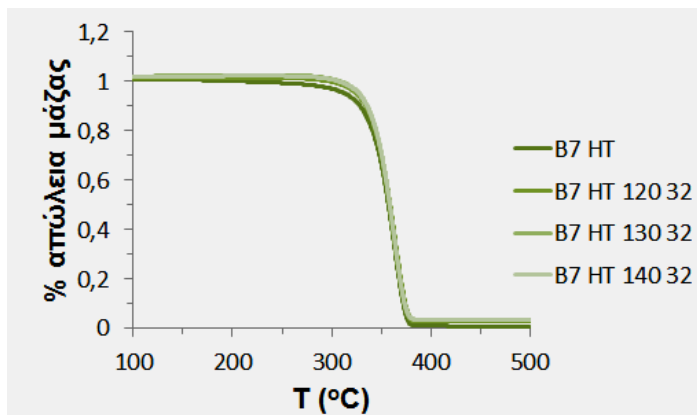
Οι δοκιμές θερμοσταθμικής ανάλυσης έγιναν σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3 και τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων για τα προϊόντα ΠΣΚ συνοψίζονται στον Πίνακα 26. Μέσω ανάλυσης TGA, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία αποικοδόμησης των προϊόντων ΠΣΚ όλων των θερμοκρασιών και ημερών υδρόλυσης, για διάρκεια ΠΣΚ 32 ώρες. Σε όλα τα δείγματα, η θερμική αποικοδόμηση ήταν ενός σταδίου (Σχήμα 67) χωρίς να παρατηρηθεί απώλεια μάζας λόγω εγκλωβισμένου διαλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο μεταπολυμερισμός δεν παρουσίασε σημαντική επίδραση στο σημείο αποικοδόμησης για όλα τα δείγματα, και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες βρίσκονται στην ζώνη 364-368°C (Σχήμα 68). Στις περιπτώσεις όπου το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος του προϊόντος ήταν χαμηλό, καθώς το προπολυμερές από το οποίο προερχόταν είχε χαμηλό μοριακό βάρος (B7HT) παρατηρείται χαμηλή θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης (Πίνακας 26). Για παράδειγμα, για τα υδρολυμένα για 7 ημέρες δείγματα η θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης είναι κατά μέσο όρο 345.4°C έναντι των 347.5°C που είναι η αντίστοιχη τιμή για τα υδρολυμένα για 3 ημέρες δείγματα.

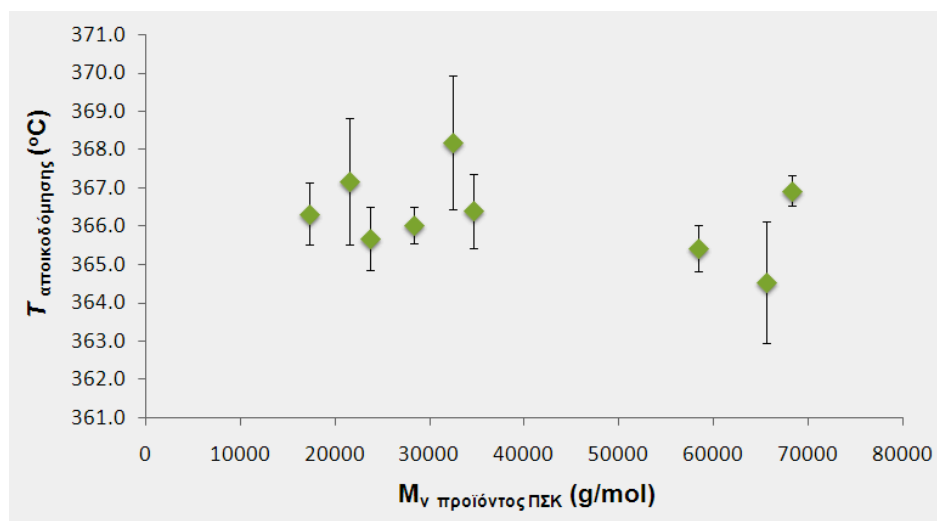
Πίνακας 26: Πειραματικά αποτελέσματα TGA

	$T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}}$ (°C)	$T_{\text{ολοκλήρωσης αποικοδόμησης}}$ (°C)	$T_{\text{αποικοδόμησης}}$ (°C)	% υπόλειμμα μάζας
B3 HT	350.0± 0.3	378.9± 0.6	367.2± 0.6	2.99± 0.74
B3 HT 120 32	348.1 ± 0.2	376.7± 0.3	365.4 ± 0.6	2.42 ± 0.40
B3 HT 130 32	348.9± 0.2	377.6± 0.2	366.9± 0.4	3.29± 0.64
B3 HT 140 32	347.5 ± 2.6	376.1 ± 2.3	364.5 ± 1.6	2.86± 0.00
B5 HT	347.4± 0.3	378.6± 0.7	366.2± 0.2	2.36± 0.29
B5 HT 120 32	348.6± 0.6	377.5± 1.7	368.2± 1.7	4.59± 0.53
B5 HT 130 32	347.3± 0.1	377.4± 0.5	366.4± 1.0	3.68± 0.22
B5 HT 140 32	347.5± 0.2	377.7± 0.2	366.0± 0.5	2.32± 0.60
B7 HT	346.5± 1.4	379.6± 1.9	367.1± 2.0	1.85± 1.73
B7 HT 120 32	345.5± 0.0	377.6± 0.7	367.2± 1.7	3.27± 0.98
B7 HT 130 32	344.8± 0.5	376.6± 0.2	365.7± 0.8	3.28± 0.16
B7 HT 140 32	345.5± 0.2	377.1± 0.0	366.3± 0.8	3.63± 0.36



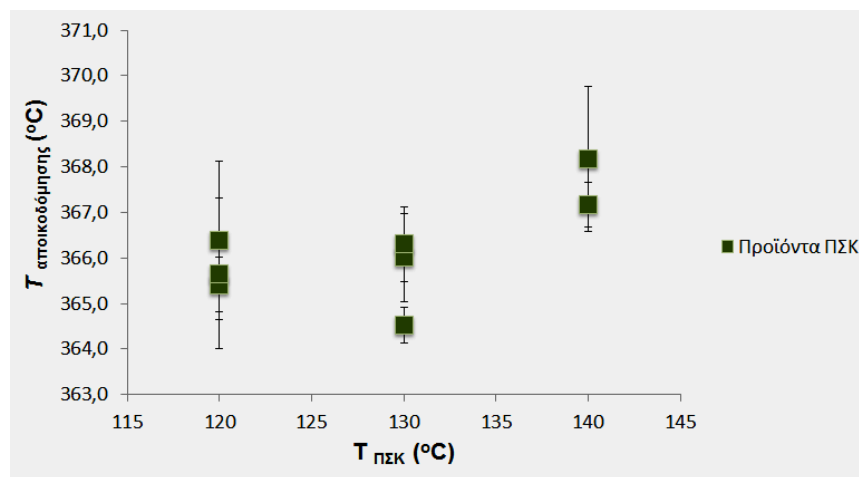


Σχήμα 67: Ποσοστιαία απώλεια μάζας στο TGA για τα δείγματα 3, 5 και 7 ημερών υδρόλυσης



Σχήμα 68: Θερμοκρασία αποικοδόμησης προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει του επιτυγχανόμενου μοριακού βάρους για δείγματα που υπέστησαν ΠΣΚ για 32 ώρες

Τέλος, και η θερμοκρασία μεταπολυμερισμού δεν είχε σημαντική επίδραση στο σημείο αποικοδόμησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 69, όπου οι διακυμάνσεις ανά θερμοκρασία βρίσκονται μέσα στο εύρος των αντίστοιχων σφαλμάτων της μέτρησης.



Σχήμα 69: Θερμοκρασία αποικοδόμησης των προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει της θερμοκρασίας του για δείγματα που υπέστησαν ΠΣΚ για 32 ώρες

6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

.1 Συμπεράσματα Παρούσας Εργασίας Σχετικά Με Τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Οι προαναφερθείσες στα κεφάλαια 4 και 5 δοκιμές μεταπολυμερισμού δειγμάτων PLA που είχαν υποστεί υδρόλυση και θερμική επεξεργασία και οι αναλύσεις των παραγομένων προϊόντων οδήγησαν σε μια σειρά συμπερασμάτων ως απαύγασμα αυτής της εργασίας. Ορίζονται, έτσι, οι βέλτιστες συνθήκες για διεξαγωγή ΠΣΚ σε υδρολυμένα σε βασικό περιβάλλον δείγματα PLA με σκοπό την επιτυχή τους ανακύκλωση σχετικά με την πρώτη ύλη και τις συνθήκες της αντίδρασης.

Καθώς τα αποτελέσματα των δειγμάτων που είχαν υποστεί 5 και 7 ημέρες υδρόλυσης ήταν πιο ενθαρρυντικά, έναντι των τριών ημερών υδρόλυσης, ορίστηκε ως μέγιστο μοριακό βάρος πρώτης ύλης τα 30000 g/mol. Πάνω από αυτό το μέγεθος το υλικό δεν αυξάνει σημαντικά το μοριακό του βάρος, ή αποικοδομείται κατά τον ΠΣΚ. Η κρυσταλλικότητα, δε, του προπολυμερούς θα πρέπει να υπερβαίνει το 16%, ώστε να είναι ικανή η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές όπου γίνεται και η αντίδραση.

Ως προς τις συνθήκες της αντίδρασης, ορίστηκε ως βέλτιστη θερμοκρασία οι 130°C και ως χρόνος αντίδρασης αυτός που υπερβαίνει τις 16 ώρες μιας και αυτό το χρονικό διάστημα αποτελεί την περίοδο της επώασης στο τέλος της οποίας δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή μοριακού βάρους.

Όσο αφορά τις θερμικές ιδιότητες, ο ΠΣΚ οδήγησε σε αύξηση του σημείου τήξεως γραμμικά ως προς τη θερμοκρασία στην οποία διεξήχθη ο μεταπολυμερισμός. Οι κρύσταλλοι έγιναν κατά τον ΠΣΚ πιο ομοιόμορφοι όπως φάνηκε στη μορφολογία των καμπύλων τήξεως, ενώ το σημείο αποικοδόμησης διατηρήθηκε αμετάβλητο καθιστώντας τα προϊόντα του ΠΣΚ ανθεκτικά προϊόντα ανακύκλωσης.

.2 Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα Πάνω Στον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Προεκτείνοντας το νήμα που ενώνει τη βιβλιογραφική έρευνα που έγινε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας με τα αποτελέσματα των πειραμάτων οδηγούμεθα βάσει των προαναφερθέντων στο υποκεφάλαιο 6.1 συμπερασμάτων σε μια σειρά προτάσεων για μελλοντική έρευνα.

Δεδομένου ότι για τους 140 °C δεν ελήφθησαν ευνοϊκά αποτελέσματα, θα μπορούσε να διεξαχθεί ΠΣΚ στους 120, 130 °C και σε μια τρίτη ενδιάμεση θερμοκρασία ώστε να δομηθεί και η μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων με σκοπό την εξαγωγή των κινητικών μεγεθών της αντίδρασης. Ως περιορισμός για το μοριακό βάρος του προπολυμερούς λαμβάνεται ότι $M_{n0} < 30000 \text{ g/mol}$, όπως υπεδείχθη στο προηγούμενο υποκεφάλαιο.

Πέραν του επιτυγχανόμενου μοριακού βάρους και των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγομένων δοκιμίων. Για να γίνουν αυτές οι μετρήσεις χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες του 1 g στο οποίο γινόταν εν προκειμένω ο μεταπολυμερισμός. Για να ικανοποιηθεί αυτός ο στόχος θα πρέπει να διεξαχθεί ΠΣΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η μετάβαση αυτή, από την παρούσα κλίμακα του 1 g στην μεγαλύτερη μπορεί να γίνει χρήσει του λογισμικού Aspen Polymer της εταιρείας Aspen Tech. Καθώς το συγκεκριμένο πρόγραμμα ζητά κινητικά μεγέθη για να προβλέψει την εξέλιξη της αντίδρασης σε αντίστοιχη μεταβολή κάθε παραμέτρου, θα πρέπει να έχει προηγηθεί η εξαγωγή αυτών των μεγεθών που αναφέρθηκε στην προηγούμενη πρόταση.

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η διεξαγωγή του ΠΣΚ στους 140°C, χωρίς να συμβεί επίτηξη βέβαια, ή και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει να τροποποιηθεί η μορφολογία των κορυφών τήξεως με εξάλειψη της πρώτης κορυφής T'. Τα πειράματα λοιπόν, ενδείκνυται να συμπεριλαμβάνουν θερμική επεξεργασία για μεγαλύτερους χρόνους, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, ώστε να εμφανίζεται τελικά μία κορυφή τήξεως που θα είναι και σε υψηλή θερμοκρασία.

Τέλος, για να γίνει μια εμπειριστωμένη σύγκριση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, όπου οι δοκιμές μεταπολυμερισμού γίνονταν χρήσει καταλυτών, θα πρέπει να γίνει η εμφώλευση καταλύτη στο προπολυμερές και να λάβει χώρα εκ νέου ΠΣΚ στους 120 και 130 °C.

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1: Παγκόσμια κατανάλωση και παραγωγή πετρελαίου σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα από το 2000-2009 και πρόγνωση στοιχείων από το 2009-2015. (Energy Insights.net 2009)	9
Σχήμα 2: Αποτύπωμα άνθρακα ανά πολυμερές (Narayan, 2011)	9
Σχήμα 3: Κύκλος ζωής βιοπολυμερών (organic-market.info 2008)	10
Σχήμα 4: Παραγωγή βιοπολυμερών το 2010 και πρόβλεψη μελλοντικής παραγωγής για το 2015 (icis.com 2011)	11
Σχήμα 5: Σήμανση για λιπασματοποιήσιμα πλαστικά προϊόντα σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN13432 και EN 14995, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-6400 για τις Η.Π.Α. και σύμφωνα με το σύστημα GreenPLA της Ιαπωνίας (http://www.astm.org)	12
Σχήμα 6: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών βάσει της πρώτης ύλης.	13
Σχήμα 7: Παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών, διαχωρισμός μεταξύ κομποστοποιήσιμων και μη κομποστοποιήσιμων.(european-bioplastics.org)	14
Σχήμα 8: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυεστέρων βάσει πρώτης ύλης(Bordes, 2009)	14
Σχήμα 9: Αριθμός δημοσιευμένων εργασιών από το 1960 (από αναζήτηση στο Scholars Portal-Δεκέμβριος 2009), (Auras 2010)	15
Σχήμα 10: 2-υδροξυπροπανικό οξύ	17
Σχήμα 11: Οι δύο εναντιομερείς μορφές του λακτικού οξέος (αριστερά), μοριακές δομές γραμμικών ομοπολυμερών και συμπολυμερών γαλακτικού οξέος (δεξιά) (Auras, 2010)	17
Σχήμα 12: Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) σε άμορφο PLLA και PDLLA (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) (προς επάνω είναι ο συμβολισμός των εξώθερμων μεταπτώσεων) (Auras, 2010)	18
Σχήμα 13: Κύκλοι DSC του PLLA μοριακού βάρους 200000 g/mol (ρυθμός θέρμανσης 1 °C/min) (οι εξώθερμες μεταπτώσεις σχεδιάζονται προς τα επάνω) (Wiley, 2011)	19
Σχήμα 14: Ταξινόμηση φαινομένων αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος), Η ανά χείρας εργασία εστιάζει στην υδρολυτική αποικοδόμηση σε βασικό περιβάλλον που έχει σημειωθεί στο σχήμα (Maharana, 2009)	21
Σχήμα 15: Υδρολυτική αποικοδόμηση εστερικού δεσμού	21
Σχήμα 16: Ποσοστό κρυσταλλικότητας (τρίγωνα) και μοριακό βάρος (κύκλοι) συναρτήσεως της διάρκειας υδρόλυσης για δείγματα PLLA αρχικά χαμηλής (άσπρα σύμβολα) ή αρχικά υψηλής (μαύρα σύμβολα) κρυσταλλικότητας (Auras, 2010)	23
Σχήμα 17: Υδρόλυση PLA παρουσία νερού με σχάση των αλυσίδων σε τυχαία σημεία (πάνω) και σχάση των αλυσίδων στα άκρα (κάτω)	24
Σχήμα 18: Υδρολυτική αποικοδόμηση γαλακτικού οξέος σε βασικό (Α) και όξινο (Β) περιβάλλον. Το R είναι η 2-(2-μεθόξυεθόξυ)αιθανόλη (MEE)(Jong, 2001)	25

Σχήμα 19: Διάγραμμα μοριακού κλάσματος μονομερούς συναρτήσει του βαθμού αποικοδόμησης, όπου k_1 ο βαθμός αποικοδόμησης στην περίπτωση της σχάσης των αλυσίδων σε τυχαίες θέσεις και k_2 στα άκρα των αλυσίδων (Shih, 1995)	26
Σχήμα 20: Διάγραμμα αλλαγής μοριακού βάρους κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης τα δείγματα PLA1 (κρυσταλλικό) στους 60°C σε δύο διαφορετικές τιμές pH και στο PLA2 (άμορφο) στους 50 και 60 °C σε ουδέτερο pH	26
Σχήμα 21: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα διεργασίας παραγωγής γαλακτικού οξέος μέσω ζύμωσης	28
Σχήμα 22: Μετατροπή γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ με παραγωγή ATP (Auras 2010)	28
Σχήμα 23: Παραγωγή γαλακτικού οξέος από πυροσταφυλικό οξύ (Auras 2010)	28
Σχήμα 24: Παρασκευή λακτιδίου από γαλακτικό οξύ (Auras 2010)	29
Σχήμα 25: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτιδίου προς παρασκευή πολυ (γαλακτικού οξέος) (Auras, 2010)	31
Σχήμα 26: Πολυμερισμός λακτιδίου με προσθήκη καταλύτη, όπου ανοίγει ο δακτύλιος και γίνεται συνεχής προσθήκη στο άκρο της αλυσίδας (Henton, 2005)	31
Σχήμα 27: Αντιδράσεις συμπύκνωσης γαλακτικού οξέος (Auras, 2010)	33
Σχήμα 28: Διαφήμιση του Lacea (αριστερά) και διαφήμιση του BioFront ως υλικού παρασκευής σκελετών γυαλιών οράσεως	34
Σχήμα 29: Έντυπο ιδιοτήτων της πρώτης ύλης (PLI 005) της παρούσας διπλωματικής εργασίας	35
Σχήμα 30: Σημεία όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πολυ(γαλακτικό οξύ) στο ανθρώπινο σώμα	37
Σχήμα 31: Παγκόσμια αγορά βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ανά εφαρμογή (giichinese.com.tw)	39
Σχήμα 32: Προϊόντα συσκευασίας μιας χρήσης από πολυ(γαλακτικό οξύ)	40
Σχήμα 33: Παραγωγή πολυ (γαλακτικού οξέος) NatureWorks και εφαρμογές (biocor.org)	41
Σχήμα 34: Χρήση πολυ(γαλακτικού οξέος) ως μεμβράνης και ως σακούλας αγροτικών απορριμμάτων	42
Σχήμα 35: Υφάνσιμη ίνα INGEO από καλαμπόκι	43
Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση της πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης (Auras, 2010)	50
Σχήμα 37: Χρονική εξέλιξη δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με θέμα τον ΠΣΚ (SciFinder Scholar™ 2007)	53
Σχήμα 38: PLI 005 σε μορφή πελεττών (αριστερά) και υδρολυμένο PLI 005 (δεξιά)	56
Σχήμα 39: Κύριο σώμα αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης	58
Σχήμα 40: Σύστημα παράλληλων αντιδραστήρων προσδεδεμένων στο ικρίωμα	59
Σχήμα 41: Ροόμετρο μπίλιας συνδεδεμένο στη φιάλη φέροντος αερίου αζώτου(αριστερά). Το ροόμετρο διατηρείται σε κάθετη θέση για να είναι ενδεικτική η μέτρηση. Σύστημα αντιδραστήρων τοποθετημένων μέσα στο φούρνο (κέντρο). Φούρνος μέσα στον οποίο έγινε ο ΠΣΚ (δεξιά)	60
Σχήμα 42: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde	66

Σχήμα 43: Απλοποιημένη διάταξη DSC.....	69
Σχήμα 44: Ενδεικτική γραφική απεικόνιση καμπύλης DSC για δείγμα πολυ (γαλακτικού οξέος)...	70
Σχήμα 45: Συσκευή διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης STAR DSC (αριστερά) και συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA (δεξιά) (Mettler Inc.) του Τομέα IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.	71
Σχήμα 46: Ενδεικτική γραφική απεικόνιση μέτρησης TGA σε δείγμα πολυ(γαλακτικού οξέος) ...	73
Σχήμα 47: Μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος και ποσοστιαία μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας	75
Σχήμα 48: Υδρόλυση πολυ(γαλακτικού οξέος) σε τυχαία σημεία της αλυσίδας(Maharana, 2009)	76
Σχήμα 49:Υδρόλυση πολυ(γαλακτικού οξέος) στα άκρα της αλυσίδας (Maharana, 2009).....	76
Σχήμα 50:Καμπύλες τήξης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας	78
Σχήμα 51:Θερμοκρασία τήξης (T_m, αριστερά) και ενθαλπία τήξης (ΔH_m, δεξιά) δειγμάτων PLA υδρόλυσης/ θερμικής επεξεργασίας συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης.....	79
Σχήμα 52:Ποσοστιαία απώλεια μάζας δειγμάτων PLAυδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας	80
Σχήμα 53: Θερμοκρασία αποικοδόμησης δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας συναρτήσει του μοριακού βάρους	80
Σχήμα 54: Σχηματική απεικόνιση μοντέλου της μετάπτωσης από την στερεά φάση του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid-melttransitionphenomenon, SMT	82
Σχήμα55: Εικόνα πελεττών ενώ έχουν υποστεί ελάχιστη επίτηξη (+)(αριστερά), με αλλοίωση των ακμών τους(++)(κέντρο) και ως συσσωμάτωμα (+++)(δεξιά)	84
Σχήμα 56:Μεταβολή μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ στις τρεις θερμοκρασίες αντίδρασης	85
Σχήμα 57: Επίδραση μοριακού βάρους δείγματος PLAπου έχει υποστεί υδρόλυση/ θερμική επεξεργασία (αριστερά) και κατά μάζας βαθμού κρυσταλλικότητας προπολυμερούς (δεξιά) στη μεταβολή μοριακού βάρους δειγμάτων PLA κατά τον ΠΣΚ.....	86
Σχήμα 58: Επίδραση θερμοκρασίας αντίδρασης στη μεταβολή του μοριακού βάρους δειγμάτων PLA κατά τον ΠΣΚ (αριστερά) και στο μοριακό βάρος σε περίπτωση χρήσης καταλύτη $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TSA} = 1.0, 0.5 \text{ Torr}$ κατά τον ΠΣΚ σε δείγματα που έχουν υποστεί δύο ώρες θερμικής επεξεργασίας(δεξιά) (Moon, 2001)	86
Σχήμα 59: Παράπλευση αντίδραση ΠΣΚ κυκλοποίησης και σχηματισμού λακτιδίου (Maharana, 2009)	87
Σχήμα 60: Επίδραση του χρόνου πολυμερισμού στη μεταβολή του μοριακού βάρους δειγμάτων PLA για θερμοκρασίες αντίδρασης 120 και 130 °C κατά τον ΠΣΚ(πάνω)και σε περίπτωση χρήσης	

<u>καταλύτη SnCl₂·2H₂O/TSA = 1.0, 0.5 Torr κατά τον ΠΣΚ σε δείγματα που έχουν υποστεί δύο ώρες θερμικής επεξεργασίας(κάτω) (Moon, 2001)</u>	88
<u>Σχήμα 61:Μεταβολή του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ΠΣΚ και των ημερών υδρόλυσης</u>	88
<u>Σχήμα 62:Θερμοκρασία τήξης (αριστερά) και ενθαλπία τήξης (δεξιά) προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης</u>	91
<u>Σχήμα 63: Σύγκριση καμπύλων υαλώδους μετάπτωσης (κατά την ψύξη) μεταξύ των προπολυμερών και των προϊόντων ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί 3 ημέρες υδρόλυση</u>	92
<u>Σχήμα 64:Σύγκριση καμπύλων τήξης μεταξύ των προπολυμερών και των προϊόντων ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί 3, 5 και 7 ημέρες υδρόλυση</u>	93
<u>Σχήμα 65:Θερμοκρασία (αριστερά) και ενθαλπία τήξης (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού για τα δείγματα και των τριών διαφορετικών χρόνων υδρόλυσης</u>	93
<u>Σχήμα 66:Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού για τα δείγματα και των τριών διαφορετικών χρόνων υδρόλυσης</u>	94
<u>Σχήμα 67: Ποσοστιαία απώλεια μάζας στο TGA για τα δείγματα 3, 5 και 7 ημερών υδρόλυσης</u> .	95
<u>Σχήμα 68: Θερμοκρασία αποικοδόμησης προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει του επιτυγχανόμενου μοριακού βάρους για δείγματα που υπέστησαν ΠΣΚ για 32 ώρες</u>	96
<u>Σχήμα 69: Θερμοκρασία αποικοδόμησης των προϊόντων ΠΣΚ συναρτήσει της θερμοκρασίας του για δείγματα που υπέστησαν ΠΣΚ για 32 ώρες</u>	96

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Ιστορική αναδρομή στο 2-υδροξυ προπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ)	16
Πίνακας 2: Σημαντικά γεγονότα σχετικά με την παραγωγή του πολυ (γαλακτικού οξέος) που έλαβαν χώρα τις τελευταίες δεκαετίες (Auras, 2010)	16
Πίνακας 3: Θερμικές ιδιότητες PLLA του πειράματος του Σχήματος 13	19
Πίνακας 4: Σύγκριση ιδιοτήτων μεταξύ πολυ(γαλακτικού οξέος) - PLA και PET (Gupta, 2007)	20
Πίνακας 5: Μεταβολή ιδιοτήτων δειγμάτων κατά την κομποστοποίηση ανάλογα με τα στάδια υδρόλυσης (Henton, 2005)	22
Πίνακας 6: Παγκόσμιοι παραγωγοί πολυ(γαλακτικού οξέος) και τα προϊόντα αυτών	34
Πίνακας 7: Επίδραση των σημαντικότερων μεταβλητών στα διάφορα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας ΠΣΚ (Vougiouka, 2005)	50
Πίνακας 8: Βιβλιογραφική σύνοψη πειραμάτων ΠΣΚ χρήσει προπολυμερών PLA	55
Πίνακας 9: Πειραματικό πλάνο υδρόλυσης στους 60 °C	57
Πίνακας 10: Σειρά κοσκίνων και λόγος μαζών ανά υδρολυμένο δείγμα	57
Πίνακας 11: Συνθήκες θερμικής επεξεργασίας	57
Πίνακας 12: Βαθμονόμηση φούρνου και θερμοστοιχείου	60
Πίνακας 13: Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου αζώτου	60
Πίνακας 14: Πειραματικό πλάνο ΠΣΚ	61
Πίνακας 15: Ενδείξεις οργάνων κατά διάρκεια ΠΣΚ	62
Πίνακας 16: Εκφράσεις ιξώδους	64
Πίνακας 17: Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους	66
Πίνακας 18: Σταθερές εξίσωσης Mark Houwing - Sakurada για διάφορους τύπους πολυ (γαλακτικού οξέος)	67
Πίνακας 19: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας	74
Πίνακας 20: Ιδιότητες PLI 005	77
Πίνακας 21: Κορυφές τήξης, συνολικό εύρος τήξης, ενθαλπία τήξης και κρυσταλλικότητα δειγμάτων PLA υδρόλυσης/θερμικής επεξεργασίας	77
Πίνακας 22: Πειραματικά αποτελέσματα TGA	79
Πίνακας 23: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος δειγμάτων PLA μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης	83
Πίνακας 24: Βιβλιογραφική σύνοψη δοκιμών ΠΣΚ σε προπολυμερή PLA χρήσει καταλύτη	89

Πίνακας 25: Σημείο υαλώδους μετάπτωσης, κορυφές τήξεως, ενθαλπία τήξεως και κρυσταλλικότητα κατά τον ΠΣΚ.....	90
Πίνακας 26: Πειραματικά αποτελέσματα TGA.....	95

BIBΛIOΓPAΦIA

- Albertsson A, Indra K. Varma Aliphatic Polyesters. *Advances in Polym Sci.* 2002, 157
- Armelin E, Franco L, Rodriguez-Galan A, Puiggali J. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203:48
- ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers
- Auras R, B Harte, S Selke. *Macromol. Biosci.* 2004, 4: 835-64
- Auras R, L Lim, S Selke, H Tsuji, ed: *Poly (lactic acid), Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, Wiley. 2010
- Billmeyer F. *Journal of Polymer Science* 1949, 4:83-86
- Bordes P, Pollet E, Averous L. *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34:125
- Brown R, *Handbook of plastics test methods*, London: Georger Godwin Ltd. 1981, 85 – 99
- Bruck S. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1963,2(2):119-121
- Chen H, Li L, Ou-Yang W, Hwang J, Wong W. *Macromolecules* 30. 1997, 1718-1722
- Conn R, J Kolstad, J Borzelleca, D Dixler, L Filer, B LaDu. *Food Chem. Toxicol.* 1995, 33:273-283
- Cramer G R, Marks D. (E.I. Du Pont de Nemours and Company). 1996, WO 98/23666
- Dutkiewicz S, Lapienis D, Tomaszewski W, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe.* 2003, 11: 4
- european-bioplastics.org
- Fakirov S, Schultz J. *Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamides*, Prentice Hall Inc. Hemel Hempstead. 1990:1-65
- Fujimoto A, Mori T, Hiruta S. *Nippon Kagaku Kaishi.* 1988;(3):337-342
- Fukushima K, Masayuki H, Yoshiharu K. *Macromolecules.* 2007;40 (9): 3049-3055
- Fukushima K, Yoshiharu K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2008;46 (11): 3714–3722
- Gaymans R, Sikkema D. *The Comprehensive Polymer Science.* 1989;5:357
- Gonsalves K, Chen X, Cameron J. *Macromol.* 1992;25:3309
- Greg B, L Uwe, Y Kazuteru. *Biodegradable polymers. Chem. Ind. Lett.* 2006, 3659-3668
- Griskey R, Lee B J *Appl. Polym. Sci.* 1966, 10:105-111
- Gunatillake P, Adhikari R. *European Cells and Materials.* 2003, 5:1-16
- Gupta A, V Kumar. *Eur. Polym. J.* 2007, 43 (10): 4053-4074
- Halek G. *Am. Chem. Soc.* 1988, 16: 195-202
- Heinz H, Schulte H, Buysch H. *European Patent EP 410,230/91 A2*, 1991
- Hemmrich K, Salber Z, Meersch Z, Wiesemann Z, Thomas Gries Z, Norbert, Pallua Z, Klee, J. *Mater. Sci.: Mater. Med.* 2008, 19:257

- Henton D, Gruber P, Lunt J, Randall J. Polylactic acid technology. Chapter 16, In: Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis. 2005
- Hong Xu. Journal of Macromolecular Science. 2006, 45: 439-1187
- http://biocor.org/site/wp-content/uploads/2010/03/Plants-toPlasticsPoster_FINAL_2.13.png
- <http://ncga.com/files/pdf/2007AnnualReport.pdf> [March 29, 2009]
- http://www.alpha-bio.eu/documents/Colorado_2.pdf
- http://www.astm.org/SNEWS/APRIL_2001/mojo_apr01.html
- <http://www.energyinsights.net/cgi-script/csArticles/articles/000000/000085.htm>
- <http://www.expresstextile.com/20031016/edit02.shtml>
- <http://www.giichinese.com.tw/report/bc196813-biodegradable-polymers.html>
- <http://www.icis.com/Articles/2011/06/22/9471602/bioplastics-projects-set-to-prosper.html>
- <http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-fibers.aspx>
- http://www.organic-market.info/web/News_in_brief/Other_Topics/Bioplastics/176/200/0/4786.html
- <http://www.technica.net/NF/NF3/biodegradable.htm>
- <http://www.zfsinc.com/default.aspx>
- Ikada Y, Tsuji H. Macromolecular Rapid Communications. 2000, 21:117-132
- Jahno Vanusca Dalosto, Chemical. Wiley Periodicals. 2007
- John Mc Murry, Οργανική χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης. 2005, 560-587
- Jong S, E Arias, D Rijkers, C. van Nostrum, J Kettenes-van den Bosch, W Hennink, Polymer 42. 2001, 2795-2802
- Katiyar V, M Sharada Shaama, H Nanavati, Journal of Applied Polymer Science, in press. 2011
- Katiyar V, Nanavati H, Polymer Composites. 2011
- Kirwan M, J Strawbridge. Food Packaging Technol. 2003: 174-240
- Kolybaba M, Tabil L, Panigrahi S, Crerar W, Powell T, Wang B. Depart of Agricul and Biores Engin, University of Saskatchewan. 2003
- Lakshmi S, Nair C, T Laurencin, Adv Biochem Engin/Biotechnol. 2006
- Lassalle V, Ferreira M. Chem Technol and Biotechnol. 2008, 83:1493–1502
- Maharana T, B Mohanty, Y Negi. Progress in Polymer Science 34. 2009, 99–124
- Mitrus M, A Wojtowicz, L Moscicki. Chapter 1, In: Thermoplastic Starch: A green Material for Various Industries, edited by L Janssen, L Moscicki. 2009
- Mizerovskii L, Kuznetsov A, Bazarov Y, Bykov A. Polym. Sci. U.S.S.R. 1982, 24(6):1310-1326
- Moon S, C Lee, I Taniguchi, M Miyamoto, Y Kimura. Polymer. 2001, 42:5059–5062
- Moon S, I Taniguchi, M Miyamoto, Y Kimura, C Lee. High Perform. Polym. 13. 2001, S189–S196

- Morawetz H. J. Polym. Sci. 1966, Part C(12): 79-88
- Mueller D, Krobjilowski A. Int. Nonwovens J. 2001, 10(1):11
- Nagata M, Kiyotsukuri T, Eur. Polym. J. 1994, 11:1277
- Nampoothiri K, N Nair, R John. Biores. Technol. 2010, 101: 8493-8501.
- Nanavati H, Katiyar V. Patent Cooperation Treaty, WO, 007989 A2. 2009
- Narayan R. Abstract BIOPOL 2011
- National Corn Growers Association Annual Report 2007
- Orozco V, A Vargas, B Lopez. Macromol. Symp. 2007, 258: 45-52
- Papaspyrides C. Polym. Int. 1992, 29:293-298
- Papaspyrides C. Polymer 1984, 25:791-796
- Papaspyrides C. Polymer 1988, 29:114-117
- Papaspyrides C. Salamone JC, ed. The Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press, Inc. 1996, 7819-7831
- Papaspyrides C, S Vouyiouka, Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey. 2009
- Perego Gabriele, Process for the synthesis of lactic acid polymers in the solid state and products thus obtained, European Patent Specification 1997
- Pilati F. Pergamon, ed. Comprehensive Polymer Science, 1989, 5:201-216
- Ramesh N, Anitha N, Hema R. Advanced Biotech. 2010, 11:9
- Rasala R, A Janorkarc, D Hirta. Prog. Polym. Sci. 2010, 35: 338-356
- Ravindranath K, Mashelkar R. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39:1325-1345
- Roerdink E, Warnier J. Polymer. 1985, 26:1582
- Schmack G, Jehnichen D, Vogel R, Tandler B, Beyreuther R, Jacobsen S, Fritz H. Journal of Biotechnology. 2001, 86:151–160
- Shih C. Pharmaceutical Research. 1995, 12:12
- Shinno K. Macromolecules. 1997, 30:6438-6444
- Siracusa V, P Rocculi, S Romani, M Dalla Rosa. Trends Food Sci. Technol. 2008, 19:634-643
- Snell K, O Peoples. Biofuels, Bioprod. Bioref. 2009, 3:456-467
- Sodegard A, M Stolt. Prog. Polym. Sci. 2002, 27: 1123-116
- Solaiman D, R Ashby, T Foglia, W Marmer. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 71:783-789
- Srinivasan R, Desai P, Abhiraman A, Knorr R. Appl. Polym. Sci. 1994, 53:1731-1743
- Vila A, Sanchez A, Tobio M, Calvo P, Alonso M. Journal of controlled release. 2002, 78:15-24
- Vouyiouka S, Karakatsani E, Papaspyrides C. Prog. Polym. Sci. 2005, 30(1):10-37

- Vouyiouka S, V Filgueiras, C Papaspyrides, E Lima, J Pinto, Morphological Changes of Poly(ethylene terephthalate-coisophthalate) During Solid State Polymerization, Journal of Applied Polymer Science, in press, 2011
- Vouyiouka S, Papaspyrides C, SSP in Encyclopedia of Polymer Science, in press, 2011
- Wu L, Hou H. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 115:702-708
- Young R, P Lovell, Introduction to Polymers, London: Chapman & Hall ed. 1991, 176-178, 195-200, 267
- Zhang X, M Espiritu, A Bilyk, L Kurniawan. Polymer Degradation and Stability 93. 2008, 1964–1970
- Zimmerman J, Kohan M. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2001, 39:2565-2570
- Zimmerman J. Polym. Lett. 1964, 2:955-958
- Βουγιούκα Σ. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004
- Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009, 44 - 47
- Καμπούρης Ε. Τεχνολογία Πολυμερών, Διεργασίες Πολυμερισμού, Τόμος Ι, Αθήνα 2003
- Καμπούρης Ε, Παπασυρίδης Κ. Τεχνολογία πολυμερών: δομή-ιδιότητες πολυμερών, εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 1998, 5-15, 95
- Μπούσια Α. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2011, Κεφ 2, 29- 31
- Όξεκιουν-Πετροπούλου Μ. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1987
- Σκουλικίδης Θ, Φυσικοχημεία ΙΙΙβ, ΙΙ. Αριστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών, Ι. Ενεργειακή αριστοποίηση, Β. Θεωρητική ηλεκτροχημεία, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα 1984, 239-244