



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ανάπτυξη διασταυρωμένων πολυμερών με ικανότητα ανακύκλωσης (βιτριμερών) μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παπασπύρος Ιωάννης

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Βουγιούκα Σ.
(Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

ΑΘΗΝΑ 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κ.ας Βουγιούκα Σταματίνας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Με την ολοκλήρωση της ολοκληρώνεται επιτυχώς και ο πενταετής κύκλος σπουδών μου στη Σχολή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Εργαστηρίου Πολυμερών κ.ο. Παπασπυρίδη Κωνσταντίνο, την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ.α. Βουγιούκα Σταματίνα και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ.ο. Πορφύρη Αθανάσιο για τις πολύτιμες συμβουλές τους και την καθοδήγηση τους κατά την διάρκεια της διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό και τους υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Πολυμερών για την επιτυχημένη συνεργασία και την συνεισφορά τους στην ολοκλήρωση των πειραμάτων.

Παπασπύρος Ιωάννης

Αθήνα 2020

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Περίληψη	
Abstract	
Θεωρητικό Μέρος.....	1
Κεφάλαιο 1: Βιτριμερή.....	1
1.1 Αναστρέψιμα ομοιοπολικά δίκτυα και βιτριμερή.....	1
1.2 Θερμομηχανικές Ιδιότητες Βιτριμερών	4
1.3 Εφαρμογές των θερμοαναστρέψιμων CANs	6
Κεφάλαιο 2: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP).....	9
2.1 Γενικά Στοιχεία	9
2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό του SSP	14
2.2.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας	14
2.2.2 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων	16
2.2.3 Η επίδραση της γεωμετρίας των σωματιδίων και του ρυθμού ροής του φέροντος αερίου	19
2.2.4 Η επίδραση της κρυσταλλικότητας	25
2.2.5 Η επίδραση της χρήσης καταλυτών	28
Κεφάλαιο 3: Στερεοσύμπλοκα PLA (PLA-Stereocomplexes).....	30
3.1 Σχηματισμός και ιδιότητες	30
3.2 Εφαρμογές.....	35
3.2.1 Βιοδιασπώμενες Μεμβράνες.....	35
3.2.2 Βιοδιασπώμενες Ίνες.....	36
3.2.3 Βιοδιασπώμενες Υδρογέλες.....	37
3.2.4 Παράγοντες Πυρηνογένεσης.....	38
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος	39
4.1 Αντιδραστήρια.....	39
4.2 Όργανα και Συσκευές.....	40
4.3 Πειραματική Διαδικασία παρασκευής βιτριμερών scPLA– Γλυκερίνης	41
4.3.1 Προετοιμασία Συστήματος Αντίδρασης.....	42
4.3.2 Ο αντιδραστήρας του SSP	44
4.3.3 1 ^ο Στάδιο: Ενσωμάτωση της Γλυκερίνης στο PLA (Αλκοόλυση του πολυμερούς).....	46
4.3.4 2 ^ο Στάδιο: Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP).....	46
4.4 Χαρακτηρισμός Προϊόντων	47
4.4.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων	47
4.4.2 Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος	48

4.4.3 Προσδιορισμός αδιαλυτότητας των βιτριμερών	53
4.4.4 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω TGA.....	55
4.4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω DSC	57
Κεφάλαιο 5: Συζήτηση Αποτελεσμάτων	60
5.1 Επίδραση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων στο μοριακό βάρος του scPLA.....	60
5.1.1 Μοριακό βάρος παρθένου scPLA και αρχικών συστημάτων αντίδρασης.....	60
5.1.2 Επίδραση θερμοκρασίας 1 ^{ου} σταδίου στο μοριακό βάρος.....	62
5.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο μοριακό βάρος για το 1 ^ο στάδιο	64
5.2 Επίδραση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων στην συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA	66
5.2.1 Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων παρθένου scPLA και αρχικών συστημάτων αντίδρασης	67
5.2.2 Επίδραση θερμοκρασίας 1 ^{ου} σταδίου στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων	70
5.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων για το 1 ^ο στάδιο	71
5.3 Προσδιορισμός της αδιαλυτότητας των βιτριμερών σε χλωροφόρμιο	73
5.4 Θερμικές ιδιότητες των πρώτων υλών	77
5.4.1 Θερμικές ιδιότητες του παρθένου scPLA.....	77
5.4.3 Θερμικές ιδιότητες της γλυκερίνης.....	79
5.4.2 Θερμικές ιδιότητες του καταλύτη μετεστεροποίησης Zn(acac) ₂	81
5.5 Επίδραση των συνθηκών θερμοκρασίας και συγκέντρωσης γλυκερίνης στις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων.....	84
5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο 1 ^ο στάδιο του SSP	84
5.5.2 Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού του 2 ^{ου} σταδίου.....	88
5.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο 2 ^ο στάδιο του SSP	94
5.5.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο 1 ^ο στάδιο του SSP.....	99
5.5.5 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο 2 ^ο στάδιο του SSP.....	102
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	107
Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	113
Βιβλιογραφία	115

Περίληψη

Τα βιτριμερή αποτελούν καινοτόμα πολυμερικά υλικά που συνδυάζουν την δυνατότητα επανεπεξεργασίας των θερμοπλαστικών με τις υψηλές θερμομηχανικές και χημικές αντοχές των θερμοσκληρυνόμενων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της δημιουργίας θερμικά αναστρέψιμων ομοιοπολικών δικτύων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στη σύνθεση βιτριμερών βάσεως πολυ(γαλακτικού οξέος) με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων φράγματος του συγκεκριμένου πολυμερούς (π.χ. μείωση διαπερατότητας σε CO₂), προκειμένου να επεκταθεί η χρήση του σε εφαρμογές συσκευασίας, λαμβάνοντας υπόψη και τον βιοδιασπώμενο χαρακτήρα του.

Πιο συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε ο σχηματισμός βιτριμερών αποτελούμενων από σύστημα στερεοσυμπλόκου PLA (stereocomplex PLA ή scPLA)–γλυκερίνης μέσω διεργασίας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) δύο σταδίων. Η γλυκερίνη χρησιμοποιείται ως μέσο ανάπτυξης διασταυρώσεων μεταξύ των άκρων των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA, ενώ για την επιτάχυνση της διαδικασίας χρησιμοποιείται και ο καταλύτης μετεστεροποίησης Zn(acac)₂, ο οποίος είναι ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο του ψευδαργύρου (II) και της 2,4-πεντανοδιόνης σε ένυδρη μορφή. Η πτητικότητα της γλυκερίνης σε υψηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην επιλογή της διεργασίας των δύο σταδίων, αφού ο ρυθμός ενσωμάτωσής της στο scPLA είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό εξάτμισής της.

Στο πρώτο στάδιο, το οποίο διαρκεί 24 ώρες και πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υπό πίεση 2.5 bar για την αποφυγή της εξάτμισης της γλυκερίνης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αλκοόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA από τα ελεύθερα υδροξύλια της γλυκερίνης. Στο δεύτερο στάδιο, το οποίο διαρκεί 3 ώρες και πραγματοποιείται υπό τη ροή φέροντος αζώτου 0.5L/min για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων, συντελούνται αντιδράσεις μετεστεροποίησης των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ομοιοπολικού δικτύου μεταξύ των άκρων των αλυσίδων του scPLA και των μορίων της γλυκερίνης.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως η δημιουργία βιτριμερών scPLA–γλυκερίνης με SSP αποτελεί καινοτομία στον τομέα της σύνθεσης πολυμερικών υλικών, σε σύγκριση με τις μεθόδους εκβολής με αντίδραση (reactive extrusion) που πρωτοχρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή βιτριμερών. Αν και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι εμπνευσμένη από την διεργασία σύνθεσης βιτριμερών PBT–γλυκερίνης με SSP, στην παρούσα διεργασία υιοθετήθηκαν χαμηλότερες θερμοκρασιακές συνθήκες από αυτές του PBT τόσο για το 1^ο όσο και για το 2^ο στάδιο, εξαιτίας της μεγαλύτερης υποβάθμισης που υπέστη το scPLA σε σχέση με το PBT κατά την αλκοόλυση του στο 1^ο στάδιο.

Για την βελτιστοποίηση της διεργασίας έγινε αρχικά μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο 1^ο στάδιο του SSP για τις θερμοκρασίες των 140°C, 150°C και 160°C με σταθερή συγκέντρωση γλυκερίνης 6.4% w/w. Για την αξιολόγηση του βαθμού αλκοόλυσης του scPLA κατά το 1^ο στάδιο πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί του μοριακού βάρους με ιξωδομετρία διαλύματος και της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση. Η αύξηση της θερμοκρασίας επέφερε αύξηση του βαθμού αλκοόλυσης του scPLA, η οποία αποτυπώθηκε από την σημαντική μείωση (άνω του 90%) που υπέστη το μοριακό του βάρος, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων (+328% για τους 140 °C και +1600% για τους 160 °C).

Στο 2^ο στάδιο της διεργασίας ως θερμοκρασία λειτουργίας χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι 180°C και για τα τρία δείγματα των τριών διαφορετικών θερμοκρασιών του 1^{ου} σταδίου. Ωστόσο και για τα τρία δείγματα σημειώθηκε μετάβαση από την στερεά κατάσταση στην κατάσταση τήγματος. Η θερμοκρασία των 180°C αποδείχθηκε πως ήταν πολύ υψηλή, αφού τα δείγματα είχαν ήδη υποστεί μεγάλη υποβάθμιση κατά την αλκοόλυση. Αυτό οδήγησε στην επιλογή της χαμηλότερης θερμοκρασίας των 160 °C για το 2^ο στάδιο.

Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο αρχικό σύστημα ετοιμάστηκαν δύο δείγματα συγκέντρωσης γλυκερίνης 6.4% και 3.3% w/w, για τα οποία χρησιμοποιήθηκε για το 1^ο στάδιο θερμοκρασία ίση με 140°C και για το 2^ο στάδιο θερμοκρασία ίση με 160°C. Η χαμηλότερη συγκέντρωση 3.3% επιλέχτηκε με σκοπό την ασθενέστερη αλκοόλυση του scPLA, άρα και την μικρότερη υποβάθμισή του.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού του αδιάλυτου πλέγματος scPLA-γλυκερίνης που δημιουργήθηκε στο 2^ο στάδιο της διεργασίας (μετεστεροποίηση) πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αδιαλυτότητας σε χλωροφόρμιο. Τα ποσοστά του αδιάλυτου πλέγματος των προϊόντων έλαβαν τιμές από 6.1% έως 20.8%, με το υψηλότερο ποσοστό να ανήκει στο δείγμα θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου: 150°C, 2^{ου} σταδίου: 180°C και συγκέντρωσης γλυκερίνης C6.4% w/w και το χαμηλότερο στο δείγμα θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου: 140°C 2^{ου} σταδίου: 160°C και συγκέντρωσης C3.3%. Παράλληλα, το δείγμα συγκέντρωσης 6.4% και αντίστοιχων θερμοκρασιών απέκτησε υπερδιπλάσιο ποσοστό πλέγματος (13.9%) από το δείγμα συγκέντρωσης 3.3%. Αυτό δείχνει πως η συγκέντρωση γλυκερίνης 6.4% w/w είναι ιδανικότερη της 3.3%. Αν και για τα περισσότερα δείγματα οι θερμικές ιδιότητες από το 1^ο στο 2^ο στάδιο παρέμειναν σταθερές, για το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό πλέγματος σημειώθηκε αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης κατά 4.6 °C.

Ως βέλτιστη θερμοκρασία 1^{ου} σταδίου επιλέχθηκαν οι 140°C, σαν θερμοκρασία που πραγματοποιείται η μικρότερη δυνατή υποβάθμιση του scPLA κατά την αλκοόλυση με ταυτόχρονη δημιουργία υψηλού αριθμού ακραίων καρβοξυλομάδων, ενώ για το 2^ο στάδιο επιλέχθηκαν οι 160°C ως θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται η δημιουργία του πλέγματος σταυροδεσμών με ταυτόχρονη αποφυγή της τήξης του υλικού και παραμονή σε συνθήκες πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

Λέξεις-κλειδιά: Στερεοσύμπλοκο PLA, γλυκερίνη, βιτριμερή, Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης.

Abstract

Vitrimers are innovative polymer materials that combine the reprocessability of thermoplastics with the high thermomechanical and chemical strength of thermosetting materials. This is achieved through the creation of thermally reversible covalent bond networks.

This diploma thesis focuses on the synthesis of vitrimers based on polylactic acid. The purpose of this effort is to improve the barrier properties of this specific polymer (e.g. CO₂ permeability), so that its usage can be expanded in packaging applications, considering its biodegradable nature.

Specifically, the aim of the experiments was to create a vitrimer composed of stereocomplex PLA (scPLA) and glycerin through a 2 step solid state polymerization process (SSP). Glycerin is used as a means of cross-linking between the ends of scPLA's polymeric chains. Additionally, a transesterification catalyst is being used for the acceleration of the process. This catalyst is Zn(acac)₂, which is a hydrated organometallic complex of Zinc (II) and 2,4-pentanedione. Glycerin's high volatility made the 2 step process essential, due to the fact that its evaporation rate is much higher than its incorporation rate to the mass of scPLA.

In order to counter glycerin's high volatility, the first stage, which had a duration of 24 hours took place in a pressurized closed vial (P=2.5 bar). There the alcoholysis of scPLA's polymeric chains took place, which was caused by glycerin's free hydroxyl groups. The second stage, which had a duration of 3 hours, took place under the flow of inert N₂ (0.5 L/min). This stage is where the transesterification of scPLA's carboxyl end groups occurs and where the cross-links between the molecules of glycerin and scPLA are formed. The flow of inert N₂ allows for the removal of transesterification's side products, thus promoting the rate of the reaction and the creation of the cross-linked network.

It should be noted that the creation of scPLA-glycerin vitrimers through a 2 step SSP process is an innovation in the field of polymer science, compared to the reactive extrusion methods that were used for the creation of the first vitrimers. Although the methodology of the process is inspired from the PBT-glycerin vitrimer synthesis through SSP, in this case lower

temperatures than those of PBT's process were adopted both for the first and for the second stage, due to the higher degradation scPLA endured during the alcoholysis of the first stage.

For the optimization of the process, the effect of temperature on the first stage was studied for the three temperatures of 140°C, 150°C and 160°C. Glycerin's content was kept constant at 6.4% w/w. Each sample's molecular weight and concentration of carboxyl end groups were calculated through solution viscometry and potentiometric titration respectively. These calculations assisted in the evaluation of the degree of alcoholysis of scPLA's chains.

In the first stage, the increase in temperature resulted in an increase of the degree of alcoholysis of scPLA's chains, which was noted due to the significant decrease (over 90%) of its molecular weight, in conjunction with the simultaneous increase of its carboxyl end group concentration, which ranged from 328% to 1600%.

The temperature of the second stage that was initially tested was 180°C for all three samples of the first stage. After the end of post-esterification, each sample's insolubility was tested in chloroform, in order to calculate the insoluble fraction of scPLA's mass, which represents the cross-linked network between the ends of scPLA's chains and glycerin's molecules. However, a transition from solid to melt state occurred during the second stage for all three samples. This showed that the initial temperature of 180°C was excessive and as a result a lower temperature was chosen for the second stage, that of 160°C.

Furthermore, two samples with different glycerin contents were prepared, in order to analyze the effect of glycerin content in the creation of the cross-linked network. The first had a glycerin content of 6.4% w/w and the second had a glycerin content of 3.3% w/w. Both samples underwent through the same temperature conditions of 140°C for the first stage and 160°C for the second. The purpose of choosing a lower glycerin content is to further minimize the reduction of the molecular weight that occurs in the first stage of alcoholysis.

The percentages of the insoluble network ranged from 6.1% to 20.8% for the products of the second stage. The sample that achieved the highest percentage of insoluble network equal to 20.8% was the sample that had 6.4% w/w glycerin content, 1st stage temperature equal to 150°C and 2nd stage temperature equal to 180 °C. The lowest percentage belonged

to sample C3.3% with 1st stage temperature equal to 140 °C and 2nd stage temperature equal to 160°C. It should also be reported that the sample with 6.4% glycerin content and the same temperature conditions as the 3.3% sample had the second largest insoluble percentage of all samples (13.9%) and almost double that of sample C3.3%. Therefore, the optimal glycerin content between the two is that of 6.4% w/w. Although the thermal properties for most samples remained unchanged from first to second stage, the sample with the highest insoluble content saw an increase of 4.6 °C in its temperature of degradation.

The preferred temperature for the first stage is that of 140°C, because it combines the creation of a substantial amount of carboxyl end groups with the lowest decrease in scPLA's molecular weight. For the second stage the preferred temperature is that of 160°C, since it results in the creation of the insoluble network, while avoiding the melting phenomena and remaining in solid state polymerization conditions.

Keywords: Stereocomplex PLA, glycerin, vitrimers, Solid State Polymerization.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Βιτριμερή

1.1 Αναστρέψιμα ομοιοπολικά δίκτυα και βιτριμερή

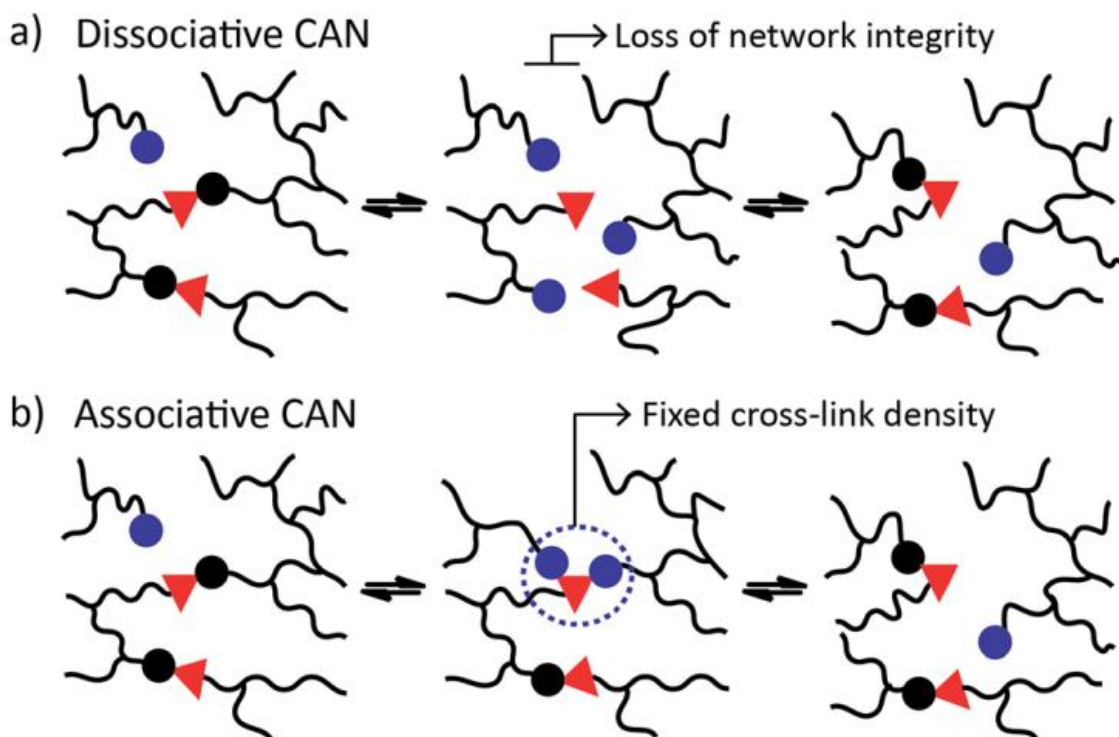
Τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά εξαιτίας της διαστασιακής τους σταθερότητας, των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής τους σε χημική προσβολή και σε φαινόμενα ερπυσμού αποτελούν τα υλικά επιλογής για πολυάριθμες εφαρμογές. Ωστόσο, λόγω της μόνιμης μοριακής τους αρχιτεκτονικής, τα υλικά αυτά δεν μπορούν να αναμορφωθούν ή να ανακυκλωθούν.

Μία ελκυστική χημική τεχνική που αποσκοπεί στην εισαγωγή της επαναπεξεργασιμότητας στα διασταυρωμένα πολυμερικά δίκτυα είναι η δημιουργία ανταλλάξιμων χημικών δεσμών, που οδηγούν σε δυναμικές διασυνδέσεις. Εάν οι χημικές διασυνδέσεις μπορούν να ανταλλάσσονται αποτελεσματικά και αξιόπιστα μεταξύ των διαφορετικών θέσεων των αλυσίδων του οργανικού πολυμερούς, τότε μπορεί να επιτευχθεί μακροσκοπική ροή χωρίς να παρουσιαστούν δομικές βλάβες ή μόνιμη απώλεια των ιδιοτήτων του. Τα πολυμερικά δίκτυα που περιέχουν τέτοιους εναλλάξιμους δεσμούς είναι επίσης γνωστά ως ομοιοπολικά προσαρμόσιμα δίκτυα ή CANs (Covalent Adaptable Networks). Τα δίκτυα αυτά μπορούν επίσης να ταξινομηθούν ανάλογα με τον μηχανισμό ανταλλαγής τους σε δύο ομάδες (Σχήμα 1.1).

Η πρώτη ομάδα των CANs χρησιμοποιεί έναν διαχωριστικό μηχανισμό ανταλλαγής σταυροειδών συνδέσεων (dissociative cross-link exchange mechanism). Σε αυτή την ανταλλαγή, οι χημικοί δεσμοί αρχικά διασπώνται και στη συνέχεια σχηματίζονται και πάλι σε άλλη θέση.

Η δεύτερη ομάδα CAN μπορεί να χρησιμοποιήσει ανταλλαγές προσεταιριστικών δεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (associative bond exchanges), στις οποίες η αρχική σταυρωτή σύνδεση διασπάται μόνο όταν έχει σχηματιστεί ένας νέος ομοιοπολικός δεσμός σε άλλη θέση.

Η αναστρέψιμη αντίδραση Diels-Alder μεταξύ φουρανίων και μαλεϊμιδίων σε οργανικά πολυμερικά δίκτυα αποτελεί ένα ευρέως μελετημένο σύστημα για το σχεδιασμό και τη σύνθεση διαχωριστικών CANs. Κατά την θέρμανση καθίσταται αναστρέψιμη μόνο η ήπια εξώθερμη αντίδραση διασύνδεσης Diels-Alder (5-10 kcal/mol), οδηγώντας έτσι σε αυξημένο ρυθμό διασπάσεων/μετασχηματισμών δεσμών και επίσης σε μείωση της πυκνότητας των σταυροδεσμών επειδή η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη πλευρά. Έτσι, τα υλικά αυτά μπορούν να επιτύχουν πολύ γρήγορες τοπολογικές αναδιατάξεις εξαιτίας της μείωσης της συνδεσιμότητας.



Σχήμα 1.1 : Τα CANs χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: (a) διαχωριστικά (dissociative) και (b) προσεταιριστικά (associative), βάσει την αντιδράσεων ανταλλαγής που πραγματοποιούνται και έχουν ως αποτέλεσμα απώλεια ή μη της πυκνότητας των σταυροδεσμών. Τα Βιτριμερή ανήκουν στην ομάδα των προσεταιριστικών CANs

Η προσωρινή αυτή απώλεια των σταυροδεσμών έχει συνήθως ως αποτέλεσμα μια απότομη πτώση του ιξώδους, όπως συνήθως παρατηρείται στα θερμοπλαστικά υλικά. Κατά την ψύξη, οι σταυροειδείς δεσμοί σχηματίζονται και πάλι, συνήθως στον ίδιο βαθμό όπως στο αρχικό υλικό, διατηρώντας έτσι ή επαναφέροντας τις επιθυμητές ιδιότητες των

θερμοσκληρυνόμενων υλικών όπως η ακαμψία και η αδιαλυτότητα. Με αυτόν τον τρόπο, οι δυναμικές διασυνδέσεις επιτρέπουν τη θερμική επανεπεξεργασία των πολυμερικών δικτύων.

Η δεύτερη κατηγορία CANs απαρτίζεται από πολυμερικά δίκτυα που βασίζονται σε προσεταιριστικούς μηχανισμούς ανταλλαγής (associative exchange mechanisms) και δεν αποπολυμερίζονται κατά τη θέρμανση, αλλά αντίθετα χαρακτηρίζονται από σταθερή πυκνότητα σταυροειδών δεσμών. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί σπάνε μόνο όταν δημιουργούνται νέοι, γεγονός που καθιστά τα δίκτυα αυτά μόνιμα και δυναμικά.

Το 2011, ο Leibler και οι συνεργάτες του επέκτειναν το πεδίο εφαρμογής των προσεταιριστικών CANs (associative CANs) με την προσθήκη ενός κατάλληλου καταλύτη μετεστεροποίησης στα συστήματα που βασίζονται σε πολυεστερικά δίκτυα εποξυ/οξέος ή εποξυ/ανυδρίτη. Αυτή η θερμικά ενεργοποιημένη αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης οδήγησε σε μόνιμα δίκτυα πολυεστέρα/πολυόλης που παρουσιάζουν σταδιακή μείωση του ιξώδους κατά τη θέρμανση - χαρακτηριστικό του υαλώδους πυριτίου, το οποίο ποτέ δεν είχε παρατηρηθεί σε οργανικά πολυμερή υλικά. Ως εκ τούτου οι συγγραφείς έδωσαν στα υλικά αυτά το όνομα βιτριμερή (vitrimers). Από τότε, έχουν διερευνηθεί αρκετές παραλλαγές και εναλλακτικές χημικές διεργασίες που μπορούν να προκαλέσουν την αξιοσημείωτη αυτή θερμική συμπεριφορά.

Για τον σχεδιασμό βιτριμερών, είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι δύο μεταπτώσεις και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες τους, T_g και T_v , οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν μέσω παραμέτρων όπως η πυκνότητα των σταυροδεσμών, η εγγενής ακαμψία των μονομερών, η κινητική της αντίδρασης ανταλλαγής (exchange reaction) (π.χ. το ζήτημα της φόρτισης του καταλύτη) και η πυκνότητα των ανταλλάξιμων δεσμών και ομάδων. Για τις περισσότερες εφαρμογές, τα βιτριμερή θα πρέπει να συμπεριφέρονται ως κλασικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερικά δίκτυα, δηλαδή χωρίς να παρουσιάζουν σημαντικό ερπυσμό, σε ένα αξιόλογο θερμοκρασιακό εύρος. Μόνο κατά την θέρμανση θα πρέπει να συντελείται η αναδιοργάνωση του πολυμερικού δικτύου. Τότε η μακροσκοπική συμπεριφορά του υλικού είναι ελεγχόμενη, χωρίς να εγκυμονεί ο κίνδυνος δομικών βλαβών. Μέσω της θερμικής επεξεργασίας μπορούν αποτελεσματικά να επισκευαστούν

ατέλειες στο προϊόν, γεγονός που παραπέμπει στον τρόπο επεξεργασίας κλασικών υλικών (μέταλλα ή γυαλί) [1].

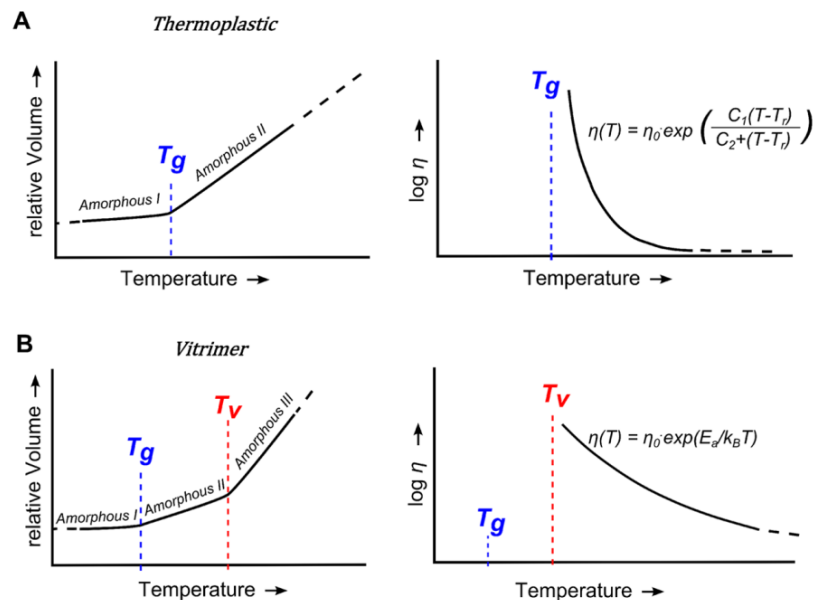
1.2 Θερμομηχανικές Ιδιότητες Βιτριμερών

Όταν ένα άμορφο τήγμα πολυμερούς ψύχεται, υφίσταται υαλώδη μετάπτωση. Στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , το πολυμερές σκληραίνει απότομα καθώς το ιξώδες του αυξάνεται κατά διάφορες τάξεις μεγέθους ακολουθώντας έναν νόμο όχι Arrhenius, αλλά Williams-Landel-Ferry (WLF). Η έννοια της ευθραυστότητας περιγράφει πόσο απότομη είναι η θερμοκρασιακή διακύμανση του ιξώδους πλησίον της υαλώδους μετάπτωσης. Τα πολυμερή όπως όλες οι άλλες οργανικές ενώσεις είναι εύθραυστες ουσίες που σχηματίζουν υάλους (fragile glass-formers). Αντίθετα, το οξειδίο του πυριτίου, το αρχέτυπο του γυαλιού και λίγες άλλες ανόργανες ενώσεις υφίστανται μια αρκετά βαθμιαία μεταβολή του ιξώδους που αντιστοιχεί σε μοντέλο Arrhenius κοντά στην T_g . Γι' αυτό και ονομάζονται ισχυροί σχηματιστές υάλου (strong glass-formers), όρος που εφευρέθηκε για να υπογραμμιστεί η μοναδική τους συμπεριφορά. Έτσι, καθίσταται δυνατή η επεξεργασία μέσω εμφύσησης του γυαλιού ή η εύκολη διαμόρφωση του με εφαρμογή τοπικής θέρμανσης χωρίς την ανάγκη ακριβούς θερμοκρασιακού ελέγχου ή χρήσης κάποιου καλουπιού, αφού το διοξειδίο του πυριτίου παρουσιάζει ισχυρό σχηματισμό υάλου (strong glass-former).

Πρόσφατα, ο Leibler και οι συνεργάτες του εισήγαγαν την έννοια των βιτριμερών, που είναι οργανικές ενώσεις που σχηματίζουν ισχυρούς υάλους. Τα βιτριμερή είναι κατασκευασμένα από άτομα που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα. Το δίκτυο που σχηματίζουν σχεδιαστικά βασίζεται σε αναστρέψιμο πάγωμα της τοπολογίας του δικτύου (reversible network topology freezing). Όταν το δίκτυο μπορεί να αλλάξει την τοπολογία του μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής δεσμών (bond exchange reactions), το υλικό υφίσταται χαλάρωση και ρέει παρόλο που ο συνολικός αριθμός των δεσμών παραμένει σταθερός στο χρόνο και δεν μεταβάλλεται.

Τα βιτριμερή συμπεριφέρονται ως ιξωδοελαστικά τήγματα, ενώ οι αντιδράσεις ανταλλαγής δεσμών ενεργοποιούνται θερμικά. Ως αποτέλεσμα, κατά την ψύξη, ο χρόνος

χαλάρωσης και το ιξώδες που ελέγχεται από την ταχύτητα αντιδράσεων ανταλλαγής μειώνονται με αργό ρυθμό και ακολουθούν τον νόμο Arrhenius. Σε κάποια θερμοκρασία T_v , ο χρόνος μηχανικής χαλάρωσης που ελέγχεται από τον ρυθμό των αντιδράσεων ανταλλαγής γίνεται μεγαλύτερος από την πειραματική κλίμακα του χρόνου και σε αυτή τη νέα χρονική κλίμακα, η τοπολογία του δικτύου είναι παγωμένη. Το υλικό φαίνεται να είναι ένα στερεό ελαστικό με μέτρο ελαστικότητας μεταξύ 1 MPa και 100 MPa, ανάλογα με την πυκνότητα των σταυροδεσμών. Όπως και για μια κλασική υαλώδη μετάπτωση, η τιμή της θερμοκρασίας μετάπτωσης σε 'παγωμένη' τοπολογία (T_v) εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης. Μάλιστα μέσω μετρήσεων της θερμικής διαστολής επιβεβαιώνεται η υαλώδης φύση των βιτριμερών και η εξάρτηση της μετάπτωσης T_v από τον ρυθμό ψύξης.



Σχήμα 1.2 : Διαγράμματα Σχετικού Όγκου – Θερμοκρασίας θερμοπλαστικών πολυμερών και Βιτριμερών

Όταν $T < T_g$ (Αμορφη 1) η φυσική κατάσταση συμβατικά καλείται κατάσταση υάλου.

Όταν $T > T_g$ (Αμορφη 2) ως ιξωδοελαστική (liquid) Για τα θερμοπλαστικά πάνω από το T_g το ιξώδες ακολουθεί νόμο WLF συναρτήσει της θερμοκρασίας

Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι η μετάβαση της τοπολογίας σε παγωμένη κατάσταση δεν είναι μία μετάβαση από ιξώδες σε ελαστικό τζέλ (viscous to elastic gel transition). Όταν πλησιάζει η μετάβαση στη γέλη, αυξάνονται τόσο ο αριθμός των δεσμών όσο και η συνδεσιμότητα των μορίων. Στο σημείο ζελαρίσματος (gel point), το σύστημα αποτελείται

από μια ευρεία κατανομή συνδεδεμένων συστάδων (linked clusters) με ένα μία από αυτές να θεωρείται "άπειρη" και να διαχέεται σε όλο το δείγμα. Τότε το σύστημα γίνεται ελαστικό. Στα βιτριμερή, η συνδεσιμότητα δεν αλλάζει και το δίκτυο είναι πάντα "άπειρο", πρόκειται δηλαδή για κατάσταση πέρα από το σημείο ζελαρίσματος (gel point).

Αν και το δίκτυο ρέει πάνω από την T_v , το υλικό είναι αδιάλυτο σε όλες τις θερμοκρασίες, καθώς ο αριθμός των δεσμών παραμένει σταθερός. Μετά την περαιτέρω ψύξη, κάτω από την T_v , τα βιτριμερή υφίστανται μια ακόμη πιο απότομη μετάβαση από ελαστικό σε σκληρό στερεό, δηλαδή ως ύαλος με μέτρο ελαστικότητας περίπου 1 GPa. Η μετάβαση αυτή από ελαστικό στερεό σε ένα σκληρό γυαλί είναι ανάλογη με την υαλώδη μετάπτωση που παρατηρείται στα κλασικά πολυμερή.

Το βιτριμερές παρουσιάζει δύο μεταπτώσεις. Η πρώτη είναι η κλασική T_g και η δεύτερη η T_v που αναφέρεται στο πάγωμα της τοπολογίας κατά την ψύξη. Το T_v ακολουθεί νόμο Arrhenius [2].

1.3 Εφαρμογές των θερμοαναστρέψιμων CANs

Οι εφαρμογές των CANs είναι εκείνες που απαιτούν τις μηχανικές ιδιότητες ενός ομοιοπολικού δικτύου αλλά ταυτόχρονα επωφελούνται και από την έλλειψη μονιμότητας της δομής (η μονιμότητα είναι χαρακτηριστικό ενός συμβατικού θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς). Ένα σχετικό πιθανό μειονέκτημα αυτών των υλικών που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η μακροπρόθεσμη συμπεριφορά τους στα φαινόμενα ερπυσμού που ανάλογα με την ειδική χημική φύση του CAN, μπορεί να οδηγήσει σε μακροπρόθεσμες αλλαγές στο σχήμα του υλικού, ιδιαίτερα για τα υλικά που υφίστανται τάσεις κατά τη διάρκεια της χρήσης τους.

Η δημιουργία ενός εύκολα ανακυκλώσιμου υλικού που διαθέτει τα χαρακτηριστικά των θερμοσκληρυνόμενων υπήρξε εξ' αρχής στόχος της έρευνας των θερμικά ελεγχόμενων CANs. Τα CANs έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης στις λεγόμενες εφαρμογές θερμής τήξης όπως σε μελάνες και κόλλες θερμής τήξης, όπου το υλικό υφίσταται επεξεργασία σε υγρή

θερμαινόμενη κατάσταση και στη συνέχεια ψύχεται για να παραχθεί ένα διασταυρωμένο στερεό.

Τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα συχνά περικλείονται από κάποιο θερμοσκληρυνόμενο περίβλημα (thermoset encapsulate) για να προστατευτούν από το περιβάλλον. Αν το εξάρτημα διαπιστωθεί ότι είναι ελαττωματικό μετά τον εγκλεισμό του σε κάψουλα, η επανεπεξεργασία του εξαρτήματος απαιτεί τη διάτμηση τόσο του εξαρτήματος όσο και του θερμοσκληρυνόμενου περιβλήματος.

Συνεπώς, η χρήση θερμοαναστρέψιμων υλικών τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα προσφέρει ευκαιρίες για χρήση εναλλακτικών περιβλημάτων, αλλά και γενικότερα για δημιουργία ηλεκτροαγώγιμων ανισοτροπικών κολλών. Μάλιστα σε τέτοιες εφαρμογές η αντίστροφη αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί μακριά από την ισορροπία με έκπλυση του υγρού κολλοειδούς κλάσματος (sol fraction) με διαλύτη. Έτσι, δεν είναι πλέον υποχρεωτικό το υλικό να υποστεί πλήρη αντιστροφή της γέλης (reverse gelation).

Τα θερμοαναστρέψιμα ομοιοπολικά δίκτυα έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης για την ευθυγράμμιση μη γραμμικών οπτικών δεντριτικών χρωμοφόρων με σκοπό την επίτευξη υψηλών ηλεκτρικών και οπτικών συντελεστών. Η εγκάρσια διασύνδεση (cross-linking) των δενδριμερών μειώνει τον ελεύθερο όγκο, βελτιώνοντας τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του υλικού. Επιπλέον, η αναστρέψιμη φύση της αντίδρασης Diels-Alder επιτρέπει στα υλικά να υποστούν σκλήρυνση μέχρι την επίτευξη της ευθυγράμμισης. Τα θερμοαναστρέψιμα υλικά έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως υλικά επένδυσης σε οδηγούς φωτός και σε άλλες ηλεκτροοπτικές συσκευές.

Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί υλικά τα οποία έχουν την ικανότητα της αυτο-ίασης και βασίζονται στην τεχνολογία των CANs. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να ανακτούν τις αρχικές μηχανικές τους ιδιότητες μετά από βλάβες. Σε μικρή κλίμακα στα πολυμερή, η επούλωση είναι σχεδόν καθολική λόγω της θερμικής κίνησης (reptation) των πολυμερικών αλυσίδων, ωστόσο το φαινόμενο αυτό είναι περιορισμένο στα δίκτυα διασυνδεδεμένων (cross-linked) πολυμερών. Παρόλα αυτά, η μακροσκοπική επούλωση των ρωγμών αποτελεί δύσκολη πρόκληση. Τα αυτόνομα συστήματα επούλωσης, όπου το

μονομερές είναι εγκλεισμένο σε σφαίρες ή ίνες και απελευθερώνεται κατά τη θραύση και ακολούθως πολυμερίζεται στη ρωγμή, αν και έχουν αποδειχτεί επιτυχημένα, υστερούν στο ότι ο αριθμός των κύκλων επούλωσης είναι περιορισμένος, εφόσον εξαντλείται το διαθέσιμο μονομερές. Τα πολυμερή ωστόσο που περιέχουν αναστρέψιμους δεσμούς αν και δεν επιτρέπουν την αυτόνομη μακροσκοπική επούλωση, προσφέρουν μια πιο απλή προσέγγιση του ζητήματος.

Σε ρωγμές όπου οι δύο επιφάνειες βρίσκονται σε στενή επαφή, η αναδιάταξη των δεσμών επιτρέπει την αυτο-επούλωση του υλικού. Ο Chen και οι συνεργάτες του συνέθεσαν πολυλειτουργικά μονομερή φουρανίου και μαλεϊμιδίου και απέδειξαν ότι για ένα υλικό πάνω από το σημείο ζελαρίσματος του, η ανάκτηση της αντοχής στη θραύση έφτασε το 50% μετά από το πρώτο πείραμα θραύσης και το 41% μετά από το δεύτερο. Υλικά δεύτερης γενεάς παρασκευασμένα από την ίδια ομάδα επέτυχαν ανάκτηση 80 % και 78% της αρχικής τους αντοχής σε θραύση μετά από δύο επακόλουθες δοκιμές και κύκλους επούλωσης αντίστοιχα. Αφού η αντιστροφή της γέλης στα CANs έχει σαν αποτέλεσμα την ροή του υλικού, καθίσταται δυνατή η πλήρης ανάκτηση της μηχανικής αντοχής υπό την προϋπόθεση ότι καταστέλλονται οι μη αναστρέψιμες παράπλευρες αντιδράσεις που είναι ιδιαίτερα συνήθεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Δυστυχώς, η αντιστροφή της γέλης (reverse gelation) οδηγεί επίσης σε παραμόρφωση του συνολικού σχήματος του υλικού και γι' αυτό για πολλές δομικές εφαρμογές είναι επιθυμητή η μερική αναστροφή της κατάστασης γέλης (near gel reversion) [3].

Κεφάλαιο 2: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP)

2.1 Γενικά Στοιχεία

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP) αποτελεί μια υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας (bulk polymerization) και χρησιμοποιείται τόσο για σταδιακούς, όσο και για αλυσωτούς πολυμερισμούς. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία και ιδιαίτερα στα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης. Η κύρια αρχή της τεχνικής αυτής περιλαμβάνει την θέρμανση του αρχικού υλικού παρουσία αδρανούς αερίου ή κενού σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης και υψηλότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Στον SSP μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ξηρά μονομερή, όσο και στερεά προπολυμερή, δηλαδή πολυμερή χαμηλού αρχικού μοριακού βάρους που προέρχονται από συμβατικές τεχνικές πολυμερισμού. Η πρώτη διαδικασία είναι γνωστή ως απευθείας SSP (direct SSP), όπου το μονομερές μετατρέπεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τα σημεία τήξης του μονομερούς και του πολυμερούς, ενώ η δεύτερη διαδικασία ως 'μετά' SSP (post SSP ή μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης).

Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται για την αύξηση του μοριακού βάρους και την βελτίωση της επεξεργασιμότητας και των τελικών ιδιοτήτων και των υλικών. Επομένως ο SSP μπορεί να αποτελέσει και μια τεχνική ανακύκλωσης, αφού προάγει την αύξηση του μοριακού βάρους του προς ανακύκλωση υλικού και σαν αποτέλεσμα επιτρέπει την επεξεργασία χωρίς σημαντική επιδείνωση στις ιδιότητες του υλικού.

Η επιλογή της θερμοκρασίας μεταξύ της περιοχής υαλώδους μετάπτωσης και της περιοχής τήξης επιτρέπει στις ακραίες ομάδες, οι οποίες είναι συγκεντρωμένες στις άμορφες περιοχές, να έχουν την κατάλληλη κινητικότητα ώστε να μπορούν να αντιδράσουν. Παράλληλα τα παραπροϊόντα απομακρύνονται από την ροή του φέροντος αδρανούς αερίου διαμέσου της αντιδρώσας μάζας ή μέσω της διατήρησης μειωμένης πίεσης [4].

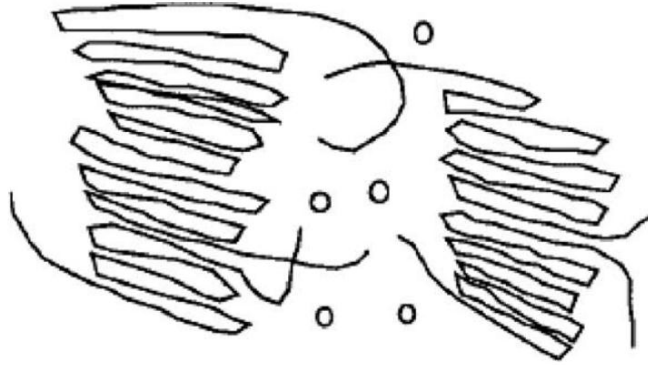
Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας αποτρέπονται ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η κυκλοποίηση των μονομερών. Επιπλέον, φαίνεται πως κατά τον SSP δημιουργούνται μόνο γραμμικές αλυσίδες και μάλιστα τα προϊόντα του SSP παρουσιάζουν υψηλότερη θερμική σταθερότητα στην κατάσταση τήγματος (σε σχέση με δείγματα που προέρχονται από πολυμερισμό τήγματος). Αντίθετα το ποσοστό των μονομερών και oligομερών στα προϊόντα του SSP είναι τόσο χαμηλό που δεν είναι απαραίτητη η απομάκρυνσή τους.

Επιπρόσθετα, η αύξηση του μοριακού βάρους κατά την διάρκεια του SSP συνοδεύεται από αυξημένη κρυσταλλικότητα και τελειοποίηση των κρυστάλλων, ενώ η ξήρανση του πολυμερούς αποτελεί σημαντικό βήμα στην όλη διαδικασία, αφού η υγρασία μπορεί να επηρεάσει την επεξεργασιμότητα κατά την παρασκευή νημάτων.

Επίσης, υπάρχει πρακτικά μηδενική περιβαλλοντική ρύπανση, αφού δεν χρειάζεται η χρήση κάποιου διαλύτη, ενώ η διαδικασία μπορεί να είναι συνεχής (continuous operation). Ωστόσο, ο ρυθμός της αντίδρασης κατά τον SSP είναι χαμηλότερος σε σχέση με αυτόν του πολυμερισμού τήγματος, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και εξαιτίας της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων και της αργής διάχυσης των παραπροϊόντων. Ακόμη, σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν αναφερθεί φαινόμενα συσσωμάτωσης των αντιδρώντων που σχετίζονται με το χαμηλό σημείο μαλακώματος (softening point) της αντιδρώσας μάζας και την κατακράτηση συμπυκνώματος στο σύστημα.

Ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης, ο SSP συνοδεύεται από σαφή μετάβαση της διαδικασίας από τη στερεή στην κατάσταση τήγματος (solid to melt state). Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή χαμηλού ή μεσαίου μοριακού βάρους σε θερμοκρασία κάτω από τα σημεία τήξης τους. Ο Zimmerman πρότεινε ένα «μοντέλο δύο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο πολυμερισμός πραγματοποιείται στις άμορφες περιοχές, όπου οι ακραίες ομάδες και οι ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους (συμπύκνωμα, oligομερή) αποκλείονται από τις κρυσταλλικές περιοχές. Η ισορροπία στις άμορφες περιοχές είναι η ίδια όπως για ένα εντελώς άμορφο ή τηγμένο πολυμερές στην ίδια θερμοκρασία. Αν και ο SSP μονομερών έχει περιοριστεί μέχρι σήμερα

σε εργαστηριακές μελέτες, ο SSP προπολυμερών έχει ήδη ενσωματωθεί στις βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής, συνήθως στο στάδιο τελικής επεξεργασίας.

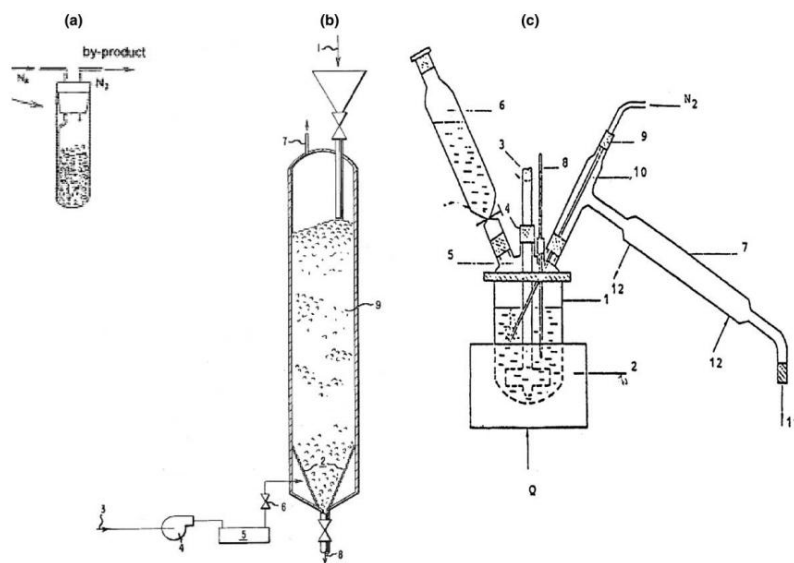


Σχήμα 2.1 : Αναπαράσταση του μοντέλου δύο φάσεων όπου με κύκλο 'ο' απεικονίζονται τα παραπροϊόντα ή τα ολιγομερή

Επιπλέον το αρχικό υλικό μπορεί να έχει διάφορα φυσικά σχήματα ή γεωμετρία. Ο 'SSP προεκβολής' (proextrusion SSP) προπολυμερών χρησιμοποιεί αρχικά υλικά με τη μορφή νιφάδων (ή τσιπ, μέσης διαμέτρου 0.1 mm) ή σκόνης (μέση διάμετρος 100 μm) και αποτελεί σύνηθες χαρακτηριστικό της παραγωγής πολυμερών για βιομηχανικές ίνες ή προϊόντα καλουπιών. Εάν ο SSP διεξάγεται μετά τη διαδικασία σχηματισμού του προπολυμερούς, π.χ. σε ίνες ή σε λεπτές μεμβράνες, ονομάζεται "SSP μετεκβολής" (postextrusion SSP). Η μέθοδος αυτή βρίσκεται ακόμη στο στάδιο της ανάπτυξης και μπορεί να προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον παραδοσιακό «SSP προεκβολής», διότι οι γεωμετρίες που χρησιμοποιούνται στον SSP μετεκβολής (ίνες ή λεπτά φιλμ) έχουν στην γεωμετρία τους τουλάχιστον μια διάσταση που είναι πολύ μικρότερη από αυτές των νιφάδων, με αποτέλεσμα να είναι αποτελεσματικότερη η απομάκρυνση των παραπροϊόντων.

Ο SSP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γυάλινους σωλήνες, αντιδραστήρες ρευστοποιημένης και σταθερής κλίσης, περιστρεφόμενες φιάλες, σε ένα αδρανές υγρό μέσο, σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με λεπίδες ανάδευσης, σε περιστρεφόμενους αναμικτήρες κλπ. Στα συστήματα SSP παρέχεται συνήθως μηχανική ανάδευση

προκειμένου να προαχθεί η καλή μεταφορά θερμότητας και μάζας και να προληφθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων, ειδικά για τις θερμοκρασίες άνω των 200°C. Ακόμη, έχει εφαρμοστεί και χρήση ενέργειας μικροκυμάτων για την αύξηση του ρυθμού του SSP μέσω της διέγερσης και θέρμανσης του συμπυκνώματος του πολυμερούς, άρα και της αύξησης των ρυθμών διάχυσης.



Σχήμα 2.2: Τυπικοί αντιδραστήρες SSP. (a) Γυάλινος σωλήνας, (b) ρευστοποιημένης κλίνης, (c) σε υγρό μέσο

Κατά τη διάρκεια του SSP τα παραπροϊόντα αφαιρούνται με εφαρμογή κενού ή μέσω απαγωγής που προκαλείται από το πέρασμα ενός αδρανούς αερίου από την αντιδρώσα μάζα, συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα oligομερή που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορούν να περάσουν μέσω εξάχνωσης στην αέρια φάση μαζί με το συμπύκνωμα. Συνεπώς, εάν το αδρανές αέριο ανακυκλώνεται, το σύστημα θα πρέπει να περιέχει διάταξη για την απομάκρυνση των ατμών των παραπροϊόντων αντίδρασης και οποιουδήποτε ατμοσφαιρικού οξυγόνου (π.χ. σακκόφιλτρα, σύστημα έκπλυσης αερίων, καθαρισμός με καταλυτικό φίλτρο).

Αν χρησιμοποιείται υψηλό κενό, η επιστροφή στην ατμοσφαιρική πίεση μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση και αποχρωματισμό του πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, ο Ma και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι για το PET, ο SSP προχωράει ταχύτερα υπό κενό, παρά

παρουσία αζώτου, ως αποτέλεσμα της ταχύτερης απομάκρυνσης των παραπροϊόντων και των σχηματιζόμενων κυκλικών ολιγομερών (κυρίως τριμερών), η εξάχνωση των οποίων παρέχει μια πρόσθετη οδό για την πρόοδο της αντίδρασης. Ακόμη, στην περίπτωση των μονομερών πολυαμιδίου έχει εφαρμοστεί SSP παρουσία υψηλής πίεσης (196-490 MPa) με αποτέλεσμα την δημιουργία καλά προσανατολισμένων πολυμερών. Ωστόσο, μια τέτοια τεχνική οδηγεί σε χαμηλές ταχύτητες πολυμερισμού, λόγω της αργής διάχυσης του νερού.

Μεταξύ των συστημάτων SSP, η ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed) καταναλώνει το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας και έτσι δεν αποτελεί οικονομική διεργασία. Αντίθετα, προτιμάται η εφαρμογή κενού για μικρή χωρητικότητα, ενώ η σταθερή κλίνη είναι ιδανική για συνεχείς διεργασίες. Η σταθερή κλίνη παρέχει μεγάλη χωρητικότητα, αλλά είναι δύσκολο να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση της θερμοκρασίας στις διάφορες περιοχές του αντιδραστήρα, οπότε η μέθοδος αυτή απαιτεί μεγάλη ποσότητα θερμού αζώτου διαδικασία που καταναλώνει ενέργεια. Ωστόσο, η αύξηση της παραγωγικής ισχύος καλύπτει το επενδυτικό-ενεργειακό κόστος.

Η χρήση του αδρανούς αερίου εξυπηρετεί τρεις κύριους στόχους: την απομάκρυνση του συμπυκνώματος, την αναστολή της οξειδωσης του πολυμερούς μέσω της αφαίρεσης του οξυγόνου από την ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα και τη θέρμανση της αντιδρώσας μάζας.

Τα αδρανή αέρια που χρησιμοποιούνται συχνότερα στις διεργασίες SSP είναι το άζωτο (N_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το ήλιο (He), ο υπέρθερμος ατμός και το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ($scCO_2$). Σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα χαρακτηριστικά του αδρανούς αερίου, καθώς ενδέχεται να επηρεάσουν τη διαδικασία του SSP. Για παράδειγμα, η χρήση εξαιρετικά ξηρού αερίου που χαρακτηρίζεται από σημείο δρόσου κάτω από $30^\circ C$ μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του ρυθμού SSP, ενώ ο ατμός του φέροντος αερίου μειώνει το συνολικό ρυθμό καταστέλλοντας επίσης την υποβάθμιση που οδηγεί σε χρωματισμένα προϊόντα.

2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό του SSP

Ο SSP αποτελεί περίπλοκη διεργασία αφού εξαρτάται τόσο από φυσικές όσο και από χημικές παραμέτρους όπως:

- Την εγγενή κινητική της χημικής αντίδρασης
- Την διάχυση των δραστικών ακραίων ομάδων
- Την διάχυση του συμπυκνώματος στην στέρεα αντιδρώσα μάζα (εσωτερική διάχυση)
- Την διάχυση του συμπυκνώματος από την επιφάνεια της αντιδρώσας μάζας στο αδρανές αέριο (επιφανειακή διάχυση)

Ο SSP εξαρτάται από έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων που επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό και καθορίζουν το κύριο βήμα. Αυτές είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, η γεωμετρία των σωματιδίων, η ροή του φέροντος αερίου και η κρυσταλλικότητα. Επίσης, η χρήση καταλυτών αποτελεί σημαντική παράμετρο της διεργασίας.

2.2.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι ίσως η σημαντικότερη παράμετρος του SSP, λόγω της αλληλεπίδρασής της με όλους σχεδόν τους άλλους παράγοντες της διεργασίας. Ο ρόλος της θερμοκρασίας είναι σημαντικός, καθώς μπορεί να επηρεάσει το περιοριστικό βήμα της διαδικασίας και μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στον μηχανισμό ελέγχου, με επακόλουθη αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο Walas επεσήμανε ότι όταν η επίδραση της αλλαγής της θερμοκρασίας αντίδρασης είναι έντονη, η χημική αντίδραση αποτελεί το ελέγχον στάδιο. Η σχέση της θερμοκρασίας αντίδρασης με την ενδογενή σταθερά ρυθμού SSP υποδεικνύεται από τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης SSP (E_a) που αναφέρθηκε ότι είναι μεταξύ 10.5-81.5 kcal/mol στην περίπτωση πολυαμιδίων και 15.0-42.5 kcal/mol για τους πολυεστέρες.

Για τα μονομερή η θερμοκρασία πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να διευκολύνεται η ανάπτυξη αλυσίδων αλλά όχι τόσο υψηλή ώστε να οδηγεί σε μερική τήξη με ταυτόχρονη

κόλληση, κυκλοποίηση ή άλλες παράπλευρες αντιδράσεις. Φυσικά, η αυξημένη θερμοκρασία συντομεύει το πρώτο στάδιο της αντίδρασης SSP, πέρα από το οποίο ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται εντονότερα. Για παράδειγμα στην περίπτωση του SSP που περιλαμβάνει αμινοξέα και πολυαμιδικά άλατα, ο ρυθμός διπλασιάζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά 2°C. Θεωρείται πως αυτός ο 'συντελεστής θερμοκρασίας SSP' μπορεί να σχετίζεται με τη μοριακή κινητικότητα του μονομερούς και τον αριθμό των ενεργών θέσεων, οι οποίες αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι όταν το σημείο τήξης (T_m) του μονομερούς είναι υψηλό, η περιοχή θερμοκρασίας του SSP γίνεται μεγαλύτερη, ο συντελεστής θερμοκρασίας SSP μειώνεται και έτσι μειώνεται και η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό του SSP. Όσον αφορά τα προπολυμερή, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας, λόγω της επιτάχυνσης της χημικής αντίδρασης μέσω της αύξησης της κινητικότητας των δραστικών ακραίων ομάδων, της διάχυσης των παραπροϊόντων και των αντίστοιχων ρυθμών μεταφοράς μάζας.

Σύμφωνα με τον Duh, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των αδρανών ακραίων ομάδων, δεδομένου ότι μερικές από αυτές απορρίπτονται από την άμορφη φάση ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Αν και υπάρχουν πολλές ασυμφωνίες στο θέμα της βέλτιστης θερμοκρασίας SSP, είναι γενικά αποδεκτό ότι η θερμοκρασία δεν πρέπει να είναι πολύ κοντά στην T_m για την πρόληψη της τήξης των σωματιδίων. Οι προτεινόμενες θερμοκρασίες SSP κυμαίνονται μεταξύ 20 και 160°C κάτω από την τιμή T_m , με τη συνήθη προτιμώμενη θερμοκρασία λίγο πιο κάτω από την T_m .

Σε πολλές περιπτώσεις, ο SSP διεξάγεται διαδοχικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Με τη στάθμιση αυτή της θερμοκρασίας, μπορεί να ξεπεραστεί το πρόβλημα της συσσωμάτωσης του πολυμερούς, επειδή η θερμοκρασία μαλακώματος (softening) του προπολυμερούς αυξάνεται έτσι και εμποδίζεται η προσκόλληση των σωματιδίων (sticking) στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Επιπλέον, μειώνονται τα προβλήματα που σχετίζονται με τον σχηματισμό ολιγομερών, την αρχική υγρασία και τις ακαθαρσίες στο προπολυμερές.

2.2.2 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων

Με βάση το προαναφερθέν «διφασικό μοντέλο» που προτάθηκε από τον Zimmerman, ο ρυθμός του SSP αναμένεται να είναι υψηλότερος από αυτόν που προκύπτει από τις εξισώσεις τήγματος στην ίδια θερμοκρασία λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει, κυρίως λόγω των περιορισμών στην διάχυση των ακραίων ομάδων, οι οποίοι δεν υπάρχουν στο τήγμα, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση είναι πολύ χαμηλότερη.

Έτσι, στην αρχή του SSP, η ενεργός κατανομή των ακραίων ομάδων στις θέσεις αντίδρασης είναι ομοιογενής όπως στην περίπτωση της διαδικασίας τήγματος και συνεπώς οι κινητικές και οι μηχανισμοί αντίδρασης είναι παρόμοιοι. Καθώς ο SSP προχωρά περαιτέρω, τα αντιδρώντα είδη που είναι το ένα πλησίον του άλλου αντιδρούν και η συγκέντρωσή τους και η κατανομή τους αλλάζουν τοπικά. Στη συνέχεια εμφανίζονται οι περιορισμοί στην διάχυση των ακραίων ομάδων και σε πολλές περιπτώσεις αυτό καταλήγει σε μείωση της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης, φθάνοντας σε ασυμπτωτική τιμή του μοριακού βάρους σε μεγάλους χρόνους αντίδρασης.

Η διάχυση των τελικών ομάδων συνιστά σε πολλές περιπτώσεις το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας, το οποίο συχνά επιβεβαιώνεται πειραματικά από την επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων των ακραίων ομάδων επί του ρυθμού της αντίδρασης. Συνεπώς παρατηρείται γενικά ότι όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (υψηλότερο αρχικό νούμερο μέσου μοριακού βάρους M_n^0), τόσο υψηλότερο είναι το μέσο αριθμού μοριακού βάρους M_n στο τέλος της αντίδρασης SSP.

Σύμφωνα με τον Gaymans, στην περίπτωση του SSP για το PA6, αυτό μπορεί να οφείλεται σε έναν πιο αποτελεσματικό περιορισμό της άμορφης φάσης και συνεπώς σε υψηλή συγκέντρωση και ομοιογενή κατανομή των αντιδρώντων ακραίων ομάδων στις μη κρυσταλλικές περιοχές των προπολυμερών με υψηλότερο M_n^0 . Ο ίδιος συγγραφέας σε προηγούμενη εργασία αποδίδει το αποτέλεσμα αυτό και στο γεγονός ότι τα

προπολυμερή με υψηλότερο M_n^0 έχουν μικρότερη τάση να κρυσταλλωθούν κατά τη διάρκεια του SSP, επομένως η κινητικότητα των ακραίων ομάδων είναι λιγότερο παρεμποδισμένη.

Μια παρόμοια εξήγηση δίνεται και από τον Duh, ο οποίος διαπιστώνει ότι σε ένα προπολυμερές με χαμηλότερο M_n^0 είναι ευκολότερο για τις αλυσίδες να ταιριάξουν στα κρυσταλλικά πλέγματα και να σχηματίσουν άκαμπτους (rigid) κρυστάλλους. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα αποτέλεσμα, ένας μεγαλύτερος αριθμός ακραίων ομάδων να παγιδευτεί και να καταστεί ανενεργός. Ωστόσο, οι ερευνητές αυτοί έχουν θεωρήσει τον SSP ως διαδικασία ενός σταδίου και έχουν μελετήσει την επίδραση του M_n^0 στον ρυθμό του SSP.

Μια διαφορετική προσέγγιση προτάθηκε από τον Li, ο οποίος διαχώρισε τον SSP για το PA6 σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο αντίδρασης, οι ακραίες ομάδες με τις μικρότερες αποστάσεις από άκρο σε άκρο αντιδρούν εύκολα χωρίς να χρειάζεται διάχυση. Έτσι, σε αυτό το αρχικό στάδιο, όσο χαμηλότερο είναι το M_n^0 των προπολυμερών, τόσο ταχύτερος είναι ο ρυθμός της αντίδρασης, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων. Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, η διάχυση των πολυμερικών αλυσίδων (τμηματική διάχυση – segmental diffusion) αρχίζει να αποτελεί το περιοριστικό βήμα, όπου και παρατηρείται ταχύτερη αύξηση του μοριακού βάρους για δείγματα με υψηλότερο M_n^0 για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Από την άλλη πλευρά στην περίπτωση του SSP δισφαινόλης Α-Πολυανθρακικού εστέρα με υπερκρίσιμο CO₂ ως φέρον αέριο, αναφέρθηκε ότι η κινητική είναι ανεξάρτητη από το αρχικό μοριακό βάρος, εφόσον η θερμοκρασία αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερη από την T_g .

Η επίδραση της επανάτηξης (remelting) στον ρυθμό του SSP σχετίζεται επίσης με τη διάχυση των ακραίων ομάδων και μπορεί να εξηγηθεί με βάση την προηγούμενη θεωρία: η διαδικασία επανάτηξης, μετά από κάποιο διάστημα μετά την έναρξη του SSP, ευρέθη ότι αυξάνει τον ρυθμό του πολυμερισμού. Η επίδραση αυτή θεωρείται ότι είναι αποτέλεσμα της ομογενοποίησης/ανακατανομής των ακραίων ομάδων και της μείωσης της περιεκτικότητας του προπολυμερούς σε νερό, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της επανάτηξης και διευκολύνει τη διάχυση των ακραίων ομάδων.

Εκτός από την επίδραση του αρχικού μοριακού βάρους του προπολυμερούς, σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και ο αρχικός λόγος των ακραίων ομάδων. Στην περίπτωση του SSP για τα πολυαμίδια και ειδικά όταν το αρχικό υλικό είναι άλας, η πτητική διαμίνη διαφεύγει μαζί με το νερό πολυσυμπύκνωσης και συνεπώς οι ακραίες ομάδες αμίνης θα πρέπει να είναι σε περίσσεια για να αντισταθμίσουν την απώλεια και να διατηρήσουν την στοιχειομετρική αναλογία. Οι προτεινόμενες αναλογίες της αρχικής αμίνης προς την συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων ($[NH_2]/[COOH]$) είναι στην περιοχή 1.2-2 και 0.6-1.1. Στην περίπτωση των πολυαμιδικών προπολυμερών, η παρατηρούμενη αυτοκαταλυτική επίδραση των ακραίων καρβοξυλομάδων στον SSP υποδηλώνει ότι τα πολυμερή με μεγάλη περίσσεια $-COOH$ έναντι $-NH_2$ πολυμερίζονται πολύ ταχύτερα απ' ό,τι στην αντίθετη περίπτωση.

Στην περίπτωση του PET, υποστηρίχθηκε από πολλούς ερευνητές ότι πρέπει να υπάρχει βελτιστοποιημένη αναλογία των αρχικών συγκεντρώσεων ακραίων καρβοξυλομάδων προς των υδροξυλομάδων ($[COOH]/[OH]$), επειδή οι κύριες αντιδράσεις εστεροποίησης (αντίδραση μεταξύ αλκοόλης και καρβοξυλικού οξέος) και μετεστεροποίησης (αντίδραση μεταξύ εστέρα και αλκοόλης) βρίσκονται σε ανταγωνισμό και τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται (νερό και αιθυλενογλυκόλη (EG) αντίστοιχα) εμφανίζουν διαφορετικούς συντελεστές διάχυσης D στο στερεό πολυμερές, π.χ. στους $230^\circ C$ $D_{EG}=3.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/s$ και $D_{H_2O}=5.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/s$. Έτσι, ο Chang και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν ότι η βελτιστοποιημένη αναλογία $[COOH]/[OH]$ εξαρτάται από τη γεωμετρία των αντιδρώντων σωματιδίων και θα πρέπει να ποικίλλει αντίστοιχα με αυτήν.

Στην περίπτωση του κονιοποιημένου PET προτιμάται υψηλή συγκέντρωση ακραίων υδροξυλίων, διότι έτσι γίνεται ευκολότερη η διάχυση του κύριου παραπροϊόντος (EG). Στην περίπτωση τσιπ μεγαλύτερου μεγέθους προτιμάται υψηλή συγκέντρωση καρβοξυλίου προκειμένου να ευνοηθεί η εστεροποίηση, καθώς η διάχυση του νερού είναι ευκολότερη σε σύγκριση με την διάχυση της EG.

Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξε και ο Duh, ο οποίος ανέλυσε πολλά λεπτομερή στοιχεία που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και έθεσε τις βέλτιστες τιμές για τις συγκεντρώσεις ακραίων καρβοξυλομάδων, ανάλογα με τον μηχανισμό

ελέγχου της αντίδρασης: σε SSP σφαιριδίων PET, η χαμηλότερη διάχυση του EG καθυστερεί τη μετεστεροποίηση και μετά από ένα ορισμένο χρόνο αντίδρασης παρατηρούνται μεγαλύτερες ταχύτητες σε προπολυμερή με υψηλότερο περιεχόμενο σε καρβοξύλια. Τέλος, ο λόγος $[OH]/[COOH]$ βρέθηκε να διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην περίπτωση του SSP του πολυ (βουτυλενίου τερεφθαλικού) (PBT). Όσο υψηλότερη είναι αυτή η αναλογία (>0.5), τόσο περισσότερο αυξάνεται το M_n , ενώ για μικρές αναλογίες η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε μικρές μόνο αυξήσεις στο M_n .

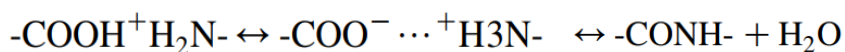
Ο ρόλος της διάχυσης των ακραίων ομάδων στον SSP έχει επίσης τονιστεί σε μοντέλα προσομοίωσης σε μοριακή βάση, μέσω του ορισμού του 'χαρακτηριστικού χρόνου μετανάστευσης των λειτουργικών ακραίων ομάδων (θ_t)', ο οποίος αφορά μια συγκεκριμένη αντίδραση. Γενικά, μια χαμηλή τιμή αυτής της παραμέτρου σημαίνει υψηλότερη διάχυση σε μικροκλίμακα του πολυμερικού μορίου στην αντιδρώσα μάζα προκαλώντας έτσι την αύξηση της σταθεράς ταχύτητας της σχετικής αντίδρασης. Σύμφωνα με τον Kulkarni και τον Gupta, πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρεις διαφορετικές τιμές θ_t κατά τη μοντελοποίηση του SSP για το PA6, δεδομένου ότι στο κινητικό του σχήμα εμπλέκονται τρεις κύριες αναστρέψιμες αντιδράσεις: το άνοιγμα του δακτυλίου, η πολυσυμπύκνωση και η πολυπροσθήκη, οπότε και παρατηρείται η επίδραση της αλλαγής αυτών των τριών θ_t επί του ρυθμού της αντίδρασης. Η ίδια προσέγγιση έγινε και από τον Li σε μελέτη σχετικά με το SSP του PA6,6.

2.2.3 Η επίδραση της γεωμετρίας των σωματιδίων και του ρυθμού ροής του φέροντος αερίου

Η παρουσία του παραπροϊόντος πολυσυμπύκνωσης στη μάζα της αντίδρασης μπορεί να προκαλέσει αντιδράσεις αποικοδόμησης που εξηγούν το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις SSP υπάρχει μέγιστη τιμή M_n (για μεγάλους χρόνους αντίδρασης) μετά την οποία το μοριακό βάρος φθάνει σε ασυμπτωτική τιμή ή αρχίζει να μειώνεται. Στην περίπτωση των πολυαμιδίων, αναμένεται ότι η αρχική περιεκτικότητα σε υγρασία των σφαιριδίων προπολυμερούς θα επηρεάσει το SSP: η αύξηση της περιεκτικότητας σε

υγρασία οδηγεί σε μείωση του βαθμού πολυμερισμού (degree of polymerization, DP) επειδή η υψηλότερη αρχική περιεκτικότητα σε νερό προωθεί την αναστρέψιμη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης προς τα αριστερά. Από την άλλη πλευρά, αναφέρθηκε ότι ο ρυθμός δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την υψηλή αρχική ποσότητα νερού, επειδή η τελευταία μειώνεται στο μηδέν κατά τα πρώτα στάδια του SSP λόγω της ταυτόχρονης ξήρανσης.

Όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης για την πολυαμιδίωση τήγματος, το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων στην αντιδρώσα μάζα εξηγείται με την παρακάτω εξίσωση :



Το πρώτο βήμα είναι παρόμοιο με την αντίδραση "δημιουργίας άλατος" και η δεύτερη αντίδραση είναι το βήμα ελέγχου της ταχύτητας. Το ελεύθερο νερό επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διηλεκτρική σταθερά του μίγματος της αντίδρασης λόγω της υψηλής πολικότητας του και η υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά καθιστά την αριστερή πλευρά της αντίδρασης "δημιουργίας άλατος" πιο σταθερή, ενώ μειώνει την ποσότητα του ενδιάμεσου προϊόντος που εμπλέκεται στο στάδιο ελέγχου της ταχύτητας. Ως εκ τούτου ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού.

Η επίδραση της διάχυσης των παραπροϊόντων στον ρυθμό SSP είναι γενικά πιο έντονη σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η χημική αντίδραση δεν είναι πια το στάδιο ελέγχου. Η επίδραση της διάχυσης των παραπροϊόντων μπορεί να ανιχνευθεί μέσω της μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων της αντιδράσης και του ρυθμού ροής του αδρανούς αερίου. Εάν ο ρυθμός του SSP ελέγχεται από την αντίδραση, ο DP είναι ανεξάρτητος από το μέγεθος των σωματιδίων. Αντίθετα, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει έντονα τη συνολική ταχύτητα όταν η διάχυση των παραπροϊόντων είναι το ελεγχον στάδιο, ενώ η επιρροή αυτή εξασθενεί όταν η διαδικασία ελέγχεται τόσο με διάχυση όσο και με αντίδραση.

Στην περίπτωση του SSP μονομερών, το μέγεθος των κρυστάλλων της αντιδρώσας μάζας, αγνοείται από τους περισσότερους ερευνητές, αφού η επίδραση του δεν είναι

σημαντική για μεγέθη κόκκων κάτω των 20-25 mesh. Στην περίπτωση των προπολυμερών είναι γενικά αποδεκτό ότι ένα μικρότερο μέγεθος σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο ρυθμό SSP και κατά συνέπεια σε μείωση του χρόνου παραμονής λόγω της μικρότερης απόστασης διάχυσης και της μεγαλύτερης σωματιδιακής επιφάνειας ανά μονάδα όγκου (λόγος S/V).

Κάτω από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας της αντίδρασης, ο ρυθμός SSP αυξάνεται όταν μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων του πολυμερούς, πράγμα που δείχνει ότι η διάχυση του παραπροϊόντος μέσω του στερεού πολυμερούς (εσωτερική μεταφορά μάζας) ελέγχει τον ρυθμό. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή του μηχανισμού, όπως παρατηρήθηκε στο SSP του PET από τους Huang and Walsh, όπου παρατηρήθηκε μετατόπιση από τον έλεγχο από την εσωτερική διάχυση στον έλεγχο από την επιφανειακή διάχυση εξαιτίας της μείωσης του μεγέθους του πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, οι περιορισμοί της διάχυσης παραπροϊόντος μπορεί να αγνοηθούν εντελώς όταν το ήμισυ πάχους (χ) του σωματιδίου που αντιδρά ακολουθεί την εξίσωση :

$$x < \sqrt{\frac{D_{\text{condens.}}}{kC_{\text{condens.}}}}$$

όπου k είναι η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης, χ είναι η απόσταση διάχυσης και $D_{\text{condens.}}$ και $C_{\text{condens.}}$ είναι η διαχυτότητα και η συγκέντρωση του παραπροϊόντος στο ημικρυσταλλικό πολυμερές, αντίστοιχα.

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στον ρυθμό SSP είναι πιο έντονη στην περίπτωση των προπολυμερών πολυεστέρων, ενώ στα πολυαμίδια ο ρυθμός αντίδρασης δεν αυξάνεται τόσο δραματικά με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του SSP για PET, η μείωση της διαμέτρου σωματιδίων από 0,266 σε 0,14 cm έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου παραμονής κατά 56%, ενώ η σχετική μείωση του SSP για το PA-6,6 είναι μόνο 3%. Αυτό αποδίδεται στην μεγαλύτερη

σταθερά ισορροπίας για την πολυαμιδοποίηση, η οποία επιτρέπει πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις συμπυκνώματος στο σωματίδιο χωρίς σοβαρή μείωση του ρυθμού.

Επιπλέον, η διάχυση του επιφανειακού παραπροϊόντος επηρεάζεται από τη ροή του αδρανούς αερίου. Η επιτάχυνση στη ροή του αερίου μπορεί να αυξήσει τις ταχύτητες μεταφοράς μάζας και θερμότητας στο σύστημα αερίου-στερεού και να μειώσει την αντίσταση στη διάχυση του παραπροϊόντος από την επιφάνεια των σωματιδίων στο κύριο μέρος της αέριας φάσης. Αναφέρεται ότι σε μια δεδομένη θερμοκρασία αντίδρασης η αύξηση της ταχύτητας ροής του αερίου στον SSP PET μικρού μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του περιορισμού σταδίου από τον έλεγχο λόγω επιφανειακής διάχυσης στον έλεγχο λόγω χημικής αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, η επίδραση του ρυθμού ροής του αερίου δεν είναι πολύ σημαντική σε περιπτώσεις όπου η διάχυση του συμπυκνώματος μέσα στα σωματίδια αποτελεί το στάδιο ελέγχου του ρυθμού.

Ο ρόλος της διάχυσης των παραπροϊόντων στη διεργασία του SSP έχει επίσης επισημανθεί σε μοντέλα προσομοίωσης, όπου εξετάζονται τρεις πιθανές γεωμετρικές καταστάσεις. Στο βαθμό που οι νιφάδες του πολυμερούς μοιάζουν με επίπεδα φύλλα (plain sheets) ή κυλίνδρους (cylinders) και οι κόκκοι του πολυμερούς μοιάζουν με σφαίρες (spheres). Τότε οι κύριες εξισώσεις διάχυσης παραπροϊόντων εκφράζονται ως:

$$\text{Plane sheets : } \frac{\partial C_{\text{condens.}}}{\partial t} = D_{\text{condens.}} \frac{\partial^2 C_{\text{condens.}}}{\partial x^2}$$

$$\text{Cylinders : } \frac{\partial C_{\text{condens.}}}{\partial t} = D_{\text{condens.}} \left[\frac{\partial^2 C_{\text{condens.}}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial C_{\text{condens.}}}{\partial x} \right]$$

$$\text{Spheres : } \frac{\partial C_{\text{condens.}}}{\partial t} = D_{\text{condens.}} \left[\frac{\partial^2 C_{\text{condens.}}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_{\text{condens.}}}{\partial x} \right]$$

όπου x : Η απόσταση στην κατεύθυνση της διάχυσης, ενώ $D_{\text{condens.}}$ και $C_{\text{condens.}}$ είναι η

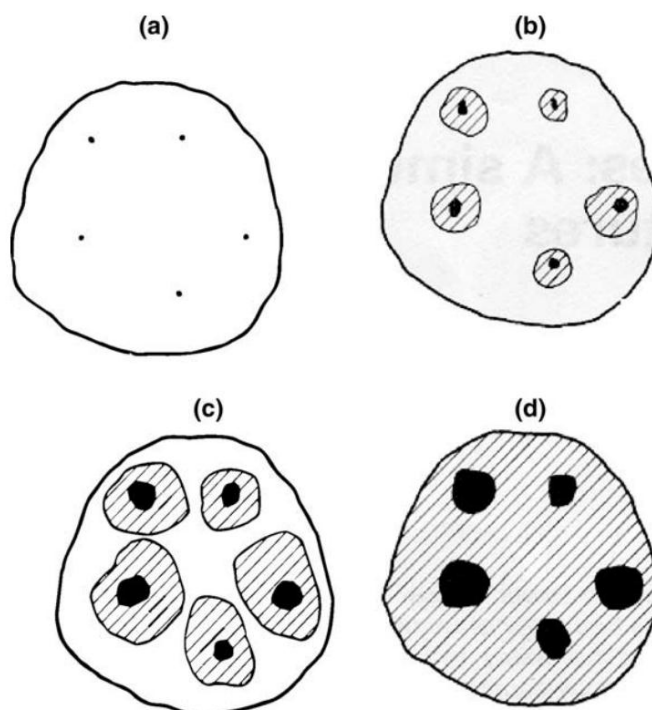
διάχυτοτητα και η συγκέντρωση του παραπροϊόντος στο ημικρυσταλλικό πολυμερές αντιστοίχως.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, κατά τη διάρκεια του SSP, δεν προσμετράται σε μεγάλο βαθμό η επίδραση της χημικής φύσης της αντιδρώσας μάζας στη διάχυση των παραπροϊόντων. Ωστόσο, ο Paraspyrides και οι συνεργάτες του υπογράμμισαν την επίδραση της υγροσκοπικής φύσης της μάζας αντίδρασης στον SSP για τα πολυαμίδια όπως προκύπτει από τον μηχανισμό ρόφησης νερού των πολυαμιδίων. Έτσι, ο ρόλος του νερού της πολυσυμπύκνωσης καθίσταται πολύ σημαντικός, δεδομένου ότι υποπτευόταν ότι το σχηματιζόμενο νερό δεν είχε τάση να διαχέεται έξω από την αντιδρώσα μάζα. Ειδικότερα, ο SSP διαφόρων πολυαμιδικών αλάτων διερευνήθηκε με διασπορά των σωματιδίων μονομερούς εντός ενός αδρανούς μη-διαλύτη και με τη χρήση ενός συγκροτήματος γυάλινου εξοπλισμού, το οποίο παρείχε συνεχή παρακολούθηση της φυσικής κατάστασης της αντιδρώσας μάζας.

Παρατηρήθηκε ότι ο SSP συνοδευόταν, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, από μια ξεχωριστή μετάπτωση της διεργασίας από την στερεά κατάσταση στην κατάσταση τήγματος 'Solid-Melt Transition', SMT), όπου λάμβανε χώρα μια ταχεία συσσωμάτωση των αντιδρώντων κόκκων. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε εύκολα μακροσκοπικά, αφού η ανάδευση απέτυχε να κρατήσει τα σωματίδια σε αιώρηση, ενώ μικροσκοπικά ήταν εμφανής ο μετασχηματισμός αιχμηρών ακανόνιστων κρυστάλλων σε σχεδόν σφαιρικά σωματίδια. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα πειραματικά ευρήματα και την υγροσκοπική φύση των πολυαμιδίων, έχει προταθεί ένας γενικευμένος μηχανισμός για την επίδραση του νερού πολυσυμπύκνωσης στην συμπεριφορά αντίδρασης. Η αντίδραση αρχίζει στις ελαττωματικές θέσεις της κρυσταλλικής δομής των μονομερών, που είναι τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης. Για τα ενεργά κέντρα πολύ κοντά στην επιφάνεια των κόκκων, το σχηματιζόμενο νερό μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί στο περιβάλλον μέσο θέρμανσης (surrounding heating medium), χωρίς να επηρεάζεται η αντιδρώσα μάζα.

Αντίθετα, στον εσωτερικό κόκκο το νερό δεν μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί και ενυδατώνει τις πολικές υδρόφιλες ομάδες της δομής του άλατος. Στην περίπτωση χαμηλών ρυθμών αντίδρασης (δηλ. χαμηλών ρυθμών σχηματισμού νερού) διεξάγεται

οργανωμένη προσχώρηση του παραπροϊόντος εντός της κρυσταλλικής δομής. Καθώς η συσσωρευμένη ποσότητα ύδατος αυξάνεται, μια «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή του μονομερούς περιβάλλει τα ενεργά κέντρα. Αυτή η «έντονα ενυδατωμένη» περιοχή έχει χαμηλότερο σημείο τήξης και σύντομα πέφτει στην κατάσταση τήξης. Μετά τον σχηματισμό αυτών των περιοχών τήξης, η αντίδραση προχωράει κυρίως στην κατάσταση τήξης, ο ρυθμός είναι σημαντικά αυξημένος και η συσσώρευση νερού οδηγεί σε αύξηση της συνολικής περιοχής τήγματος. Τελικά συμβαίνει μια αλληλεπικάλυψη αυτών των περιοχών τήγματος, πράγμα που εξηγεί την παρατηρούμενη μετάβαση της αντίδρασης από τη στερεά στην κατάσταση τήξης.



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση του φαινομένου μετάβασης από την στερεή στην κατάσταση τήγματος (SMT). Με τελείες απεικονίζονται οι ελαττωματικές κρυσταλλικές δομές, με σκούρο χρώμα οι αδιάλυτοι στο νερό πολυμερικοί πυρήνες, με σκιασμένο χρώμα η 'υψηλά ενυδατωμένες' και στο τέλος σε κατάσταση τήγματος περιοχές

Καθώς η αντίδραση προχωρά περαιτέρω, αυξάνεται το μοριακό βάρος, μειώνεται η υγροσκοπικότητα του συστήματος αντίδρασης και τελικά αποκαθίσταται ο στερεός χαρακτήρας του συστήματος. Σε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης, προτείνεται ότι ο διαθέσιμος χρόνος για μια ελεγχόμενη προσχώρηση του σχηματιζόμενου νερού είναι

πολύ περιορισμένος, με αποτέλεσμα την ταχύτερη διάσπαση της δομής του άλατος και στη συνέχεια την ταχύτερη εμφάνιση του φαινομένου SMT. Το προτεινόμενο αυτό μοντέλο συσσώρευσης-ενυδάτωσης-μετάβασης σε τήγμα βρέθηκε να υπερισχύει στα άλατα PA μέτριας δομικής οργάνωσης, ενώ απόκλιση από αυτό το μοντέλο μπορεί να συμβεί όταν το δίκτυο των πολικών ομάδων συντονισμού γίνεται περισσότερο άκαμπτο (π.χ., φουμαρικό αιθυλενοδιαμμώνιο).

2.2.4 Η επίδραση της κρυσταλλικότητας

Έχουν διατυπωθεί αντιφατικές απόψεις σχετικά με την αλλαγή της κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια του SSP. Σύμφωνα με τον Wu κ.ά. η κρυσταλλικότητα μπορεί να θεωρηθεί σταθερή στο SSP. Αντίθετα, ο Li κ.ά. και ο Mallon και ο Ray παρατήρησαν ότι η τελειότητα των κρυστάλλων ή/και το μέγεθος τους αυξάνονται σταδιακά κατά τη διάρκεια του SSP του PA-6,6 και του PET. Ο Kim και οι συνεργάτες του παρατηρήσαν ότι η κρυσταλλικότητα του PET αυξάνεται σημαντικά κατά τις πρώτες ώρες του SSP και στη συνέχεια σταθεροποιείται, παρουσιάζοντας μόνο μικρές παραλλαγές με αυξημένο χρόνο αντίδρασης.

Η κρυσταλλικότητα θεωρείται ότι επηρεάζει την ταχύτητα του SSP, επειδή ο ρόλος της είναι ουσιαστικός για τον έλεγχο των κρίσιμων παραμέτρων της αντίδρασης, όπως η τελική ομάδα και η διάχυση των παραπροϊόντων. Υποτίθεται ότι το μέγεθος και η τελειότητα των κρυσταλλικών στρωμάτων (lamellae) και η διαστρωμάτωση τους επηρεάζουν τη μοριακή κινητικότητα των τελικών ομάδων της αλυσίδας. Για παράδειγμα, σε καλά κρυσταλλωμένα ημικρυσταλλικά πολυμερή, η κίνηση των τμημάτων των αλυσίδων περιορίζεται από το γεγονός ότι σχεδόν όλα τους είναι προσδεμένα σε κρυστάλλους. Στην πραγματικότητα, η επίδραση της κρυσταλλικότητας στην ταχύτητα του SSP έχει δύο όψεις. Και πάλι κατά την αποδοχή του «μοντέλου δύο φάσεων», στο οποίο οι ακραίες ομάδες υποτίθεται ότι εκδιώχθηκαν στην άμορφη φάση, η αύξηση της κρυσταλλικότητας θα οδηγήσει σε υψηλότερη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων που απορρίφθηκαν στην άμορφη φάση και έτσι σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.

Από την άλλη πλευρά, καθώς ο SSP προχωράει, η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων πιστεύεται ότι μειώνεται λόγω της αύξησης της κρυσταλλικότητας, η οποία εμποδίζει επίσης τη διαφυγή των παραπροϊόντων από την μάζα αντίδρασης. Επομένως η διαχυτότητα μειώνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι υψηλός, ένα σημαντικό κλάσμα των μακρο-αλυσίδων είναι ακινητοποιημένο και προστατευμένο έναντι προσβολής από παραπροϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης, ενώ παράλληλα ευνοείται η αλληλεπίδραση μεταξύ των ακραίων ομάδων.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι αντικρουόμενες επιδράσεις της κρυσταλλικότητας μπορούν να γίνουν κατανοητές σε σχέση με τους κινητικούς μηχανισμούς του SSP: στις αντιδράσεις που ελέγχονται από την διάχυση των παραπροϊόντων, η υψηλή κρυσταλλικότητα μειώνει τον ρυθμό SSP επιβάλλοντας μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά μάζας, ενώ στις διεργασίες που ελέγχονται από την χημική αντίδραση, η υψηλή κρυσταλλικότητα οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού SSP λόγω της συγκέντρωσης των τελικών ομάδων στις άμορφες περιοχές. Έχει προταθεί ότι για την βέλτιστη συμπεριφορά, τα αντιδρώντα σωματίδια θα πρέπει να έχουν μια επαρκώς υψηλή κρυσταλλικότητα που θα απαγορεύσει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, ο Wu κ.ά. πρότειναν μια τιμή γύρω στο 40%.

Οι επιδράσεις της κρυσταλλικότητας συμπεριλαμβάνονται στα μοντέλα κινητικής του SSP και προσομοίωσης κυρίως μέσω εξισώσεων που βασίζονται στις συγκεντρώσεις των μη κρυσταλλωτικών συστατικών (π.χ. ακραίες ομάδες, παραπροϊόντα) και στη διάχυση των παραπροϊόντων:

$$[C_{\text{amorphous}}] = \frac{[C_{\text{overall}}]}{1 - x_c}$$

$$D_{\text{condens.}} = (1 - x_c)D_{0,\text{condens.}}$$

όπου το x_c είναι το κλάσμα μάζας της κρυσταλλικότητας, οι $[C_{\text{amorphous}}]$ και $[C_{\text{overall}}]$ είναι οι συγκεντρώσεις ενός συστατικού στην άμορφη φάση του πολυμερούς και στη συνολικής

μάζας του πολυμερούς, αντίστοιχα, και τα D_{condens} και D_0 , είναι οι διαχυτότητες του παραπροϊόντος στο ημικρυσταλλικό πολυμερές και στο εντελώς άμορφο πολυμερές αντίστοιχα.

Εκτός από τις επιδράσεις της κρυσταλλικότητας των προπολυμερών, η διεργασία του SSP μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τη μέθοδο με την οποία αναπτύσσεται η κρυστάλλωση. Τα κρυσταλλωμένα προπολυμερή παράγονται είτε με εξάτμιση διαλύτη είτε με ελεγχόμενη κρυστάλλωση από τήγμα. Στη δεύτερη τεχνική, οι δομές των θερμικά κρυσταλλωμένων πολυμερών επηρεάζονται έντονα από τη διεργασία κρυστάλλωσης και παρουσιάζουν μνήμη του θερμικού ιστορικού, δηλαδή θερμοκρασιών και χρόνων κρυστάλλωσης, ρυθμών ψύξης κλπ. Επομένως, στις περιπτώσεις SSP θερμικά κρυσταλλωμένων προπολυμερών, η πρόοδος της αντίδρασης μπορεί να επηρεαστεί από το ιστορικό κρυστάλλωσης, γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά της δομής των προϊόντων του SSP.

Όσον αφορά τις διεργασίες κρυστάλλωσης με διαλύτες, φαίνεται ότι προτιμώνται όταν τα σωματιδιακά χαρακτηριστικά είναι ύψιστης σημασίας. Έτσι, στις περιπτώσεις διεργασιών SSP που ελέγχονται από την διάχυση των παραπροϊόντων, για τις οποίες το μέγεθος των σωματιδίων αντιδράσης παίζει σημαντικό ρόλο, προτιμάται η τεχνική κρυστάλλωσης με διαλύτη, εφόσον μπορεί να δώσει μια συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους/σχημάτων κρυστάλλων και δομών προπολυμερούς. Το τελευταίο δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρως στην κρυστάλλωση με ψύξη τήγματος. Εδώ τα πολυμερικά μόρια παρουσιάζουν έντονο 'ανταγωνισμό' μεταξύ τους και προστίθενται ταυτόχρονα σε μια συγκεκριμένη κρυσταλλική επιφάνεια, καθιστώντας την κατάσταση πολύ πιο χαοτική. Από την άλλη πλευρά, όταν είναι απαραίτητη η καθαρότητα του προϊόντος SSP προτιμάται η κρυστάλλωση από τήγμα, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε μόλυνση του προϊόντος από τον διαλύτη.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα περιβαλλοντικά οφέλη του SSP είναι εμφανή για θερμικά κρυσταλλωμένα προπολυμερή, π.χ. για το PET, αλλά το πλεονέκτημα αυτό χάνεται για προπολυμερή που κρυσταλλώνονται με διαλύτη, όπως τα πολυανθρακικά. Πράγματι οι διαλύτες που είναι γνωστό ότι προκαλούν την κρυσταλλικότητα, π.χ. η

ακετόνη, είναι δύσκολο να χειριστούν σε ένα εργοστάσιο μεγάλης κλίμακας, ενώ η απομάκρυνσή τους είναι πολύ δύσκολη. Ωστόσο, η χρήση του κατάλληλου αερίου, π.χ. scCO_2 , μπορεί να αντισταθμίσει τη χρήση οργανικών διαλυτών προκαλώντας κρυστάλλωση στο πολυανθρακικό προπολυμερές.

2.2.5 Η επίδραση της χρήσης καταλυτών

Η παρουσία καταλυτών στην παρασκευή πολυαμιδίων και πολυεστέρων επιταχύνει τον ρυθμό του πολυμερισμού τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε κατάσταση τήγματος. Τα μειονεκτήματα του SSP ξεπερνούνται κατά κύριο λόγο με την χρήση καταλυτών, οι οποίοι στοχεύουν στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και στην αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων.

Ωστόσο, δεν υπάρχει ένας μοναδικός προτεινόμενος μηχανισμός εξήγησης της καταλυτικής δράσης στις διαδικασίες SSP. Για παράδειγμα, ο Khrirkon καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ο μη καταλυτικός SSP του άλατος PA-6.6 περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταξύ των ακραίων ομάδων των μονομερών και των αυξανόμενων πολυμερικών αλυσίδων με αντιδράσεις έναρξης και διάδοσης που διεξάγονται στα ελαττωματικά τμήματα των μικρών κρυστάλλων αλατιού. Σε καταλυτικές διεργασίες αναφέρεται η παρουσία γραμμικών ολιγομερών μετά από σύντομο χρονικό διάστημα αντίδρασης με SSP. Έτσι η αύξηση της αλυσίδας του πολυμερούς επιτυγχάνεται όχι μόνο με την αντίδραση μεταξύ του μονομερούς και της αυξανόμενης πολυμερικής αλυσίδας, αλλά και μεταξύ των ίδιων των ολιγομερών. Από την άλλη πλευρά, ο Paraspyrides συσχετίζει την επίδραση των καταλυτών με τον προτεινόμενο μηχανισμό της μετάπτωσης από στερεό σε τήγμα SMT στα άλατα PAs. Προτάθηκε ότι η παρουσία ενός καλού καταλύτη συμβάλλει στην ευκολότερη απομάκρυνση του νερού που σχηματίζεται κατά την αντίδραση.

Με άλλα λόγια, η ενυδάτωση φαίνεται να είναι περιορισμένη, με την διάχυση του νερού να ευνοείται έτσι ώστε να ενθαρρύνεται η αντίδραση προς τα δεξιά. Πρέπει να αναφερθεί ότι η χρήση καταλυτών SSP αποτελεί επί του παρόντος σημαντικό αντικείμενο έρευνας

καθώς δεν έχει προταθεί ακόμη ένας γενικός μηχανισμός κατάλυσης, ενώ οι περισσότεροι καταλύτες χρησιμοποιούνται εμπειρικά.

Οι αναφερόμενες τεχνικές για την ενσωμάτωση του καταλύτη στα αρχικά υλικά του SSP ποικίλουν, με την αποτελεσματικότητά τους να εξαρτάται από το εάν ο καταλύτης διασκορπίζεται διεξοδικά στην αντιδρώσα μάζα. Έτσι, ο καταλύτης μπορεί να προστεθεί σε ένα διάλυμα πολυαμιδικού άλατος κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του προπολυμερούς ή εναλλακτικά στο τήγμα του προπολυμερούς, με ανάμιξη με εκβολή σε τήγμα σχετικά χαμηλού ιξώδους πριν από τη μετατροπή του σε κόκκους. Άλλες τεχνικές προτείνουν την ενσωμάτωση στο προπολυμερές μέσω ενός διαλύματος καταλύτη ή με ανάμιξη τήγματος του προπολυμερούς σε μια κύρια παρτίδα (masterbatch) που περιέχει τον καταλύτη πριν από την εκτέλεση του SSP. Τέλος, στην περίπτωση του SSP πολυαμιδικών αλάτων προτείνεται μια τεχνική πυρήνωσης-συγκαταβύθισης, στην οποία ο καταλύτης εισάγεται στο διάλυμα των αντιδραστηρίων και καταβυθίζεται μαζί με το άλας PA [5].

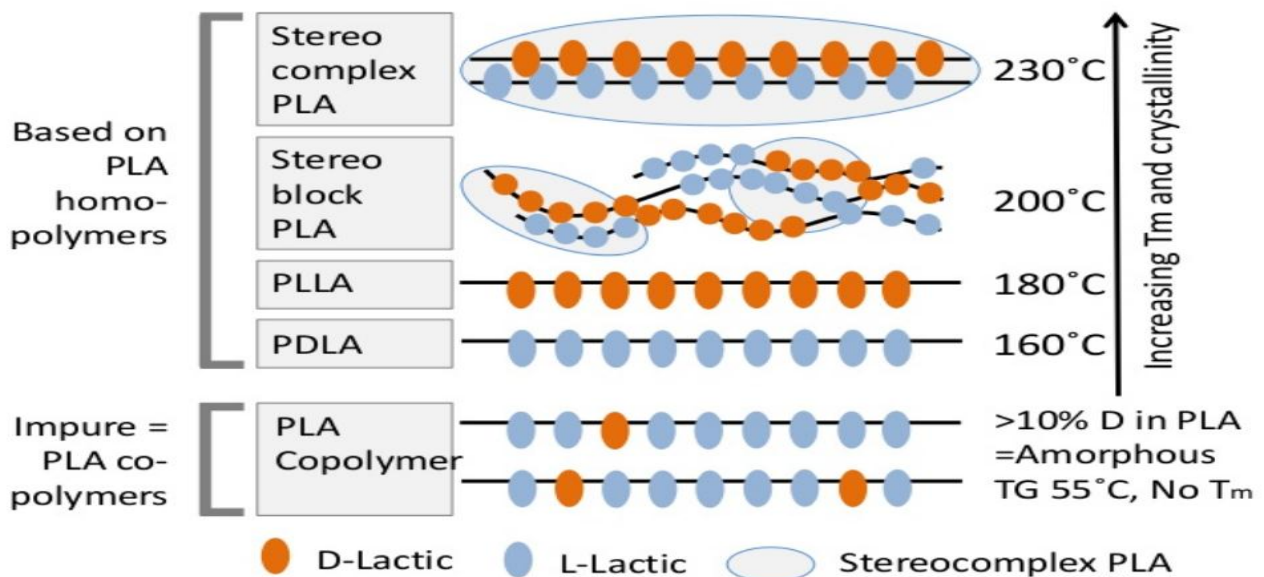
Κεφάλαιο 3: Στερεοσύμπλοκα PLA (PLA-Stereocomplexes)

3.1 Σχηματισμός και ιδιότητες

Όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερών που έχουν διαφορετικές τακτικότητες ή διαμορφώσεις επικρατεί αυτής μεταξύ πολυμερών με την ίδια τακτικότητα ή διαμόρφωση, τότε λαμβάνει χώρα μια στερεοεπιλεκτική σύνδεση του ζεύγους των πολυμερών. Μια τέτοια συσχέτιση περιγράφεται ως στερεοσυμπλοκοποίηση (stereocomplexation) ή σχηματισμός στερεοσυμπλόκων.

Ένα πολύ γνωστό και τυπικό παράδειγμα στερεοσυμπλοκοποίησης είναι αυτό μεταξύ ισοτακτικού και συνδιοτακτικού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA), το οποίο αναφέρθηκε αρχικά από τον Fox και τους συνεργάτες του το 1958. Το πρώτο παράδειγμα στερεοσυμπλοκοποίησης (στερεοεπιλεκτική συσχέτιση) για εναντιομερή πολυμερή δηλαδή μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων που έχουν διαμορφωθεί ως R- και S- (ή ως L- και D-διαμορφώσεις), αναφέρθηκε το 1953 από τους Pauling και Corey για ένα πολυπεπτίδιο, χωρίς ωστόσο να γίνει ενδελεχής μελέτη των ιδιοτήτων της δομής του.

Όσον αφορά τους οπτικά ενεργούς πολυεστέρες, οι Grenier και Prud'homme ανακάλυψαν το 1984 την στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ της εναντιομερικής πολυ(αμεθυλ-α-αιθυλ-β-προπιολακτόνης) S-PMEPL. Αργότερα, ο Ikada και οι συνεργάτες του μελέτησαν το 1987 την στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ εναντιομερών πολυλακτιδίου [δηλ. πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA)], του πολυ(L-λακτιδίου) [δηλ. πολυ(L-γαλακτικού οξέος) (PLLA)] και του πολυ(D-λακτιδίου) [δηλ. πολυ(D-γαλακτικού οξέος) (PDLA)]. Αν και οι πολυεστέρες αυτοί, το PMEPL και το PLA, είναι α-υποκατεστημένοι, οι Voyer και Prud'homme ανέφεραν στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ β-υποκατεστημένων πολυεστέρων, πολυ(β-προριολακτόνης), που έχουν διαφορετικές πλευρικές ομάδες (1,1-διχλωροαιθύλιο ή 1,1-διχλωροπροπύλιο).



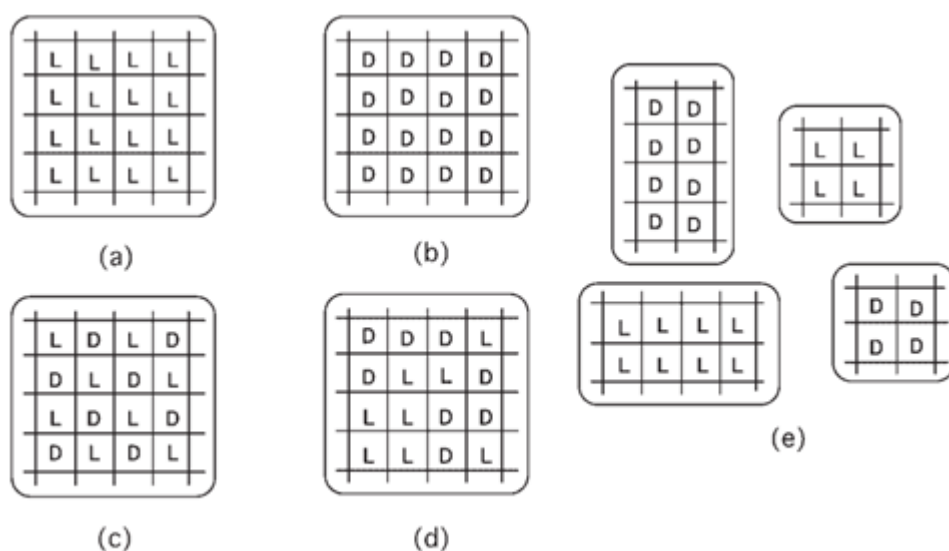
Σχήμα 3.1: Διαγραμματική απεικόνιση των διάφορων ειδών PLA και της διάταξης των αλυσίδων τους [6]

Η δημιουργία συμπλόκων πολυμερικών αλυσίδων μπορεί να λάβει χώρα μεταξύ ισοτακτικών και συνδιοτακτικών πολυμερών ή πολυμερών που έχουν λάβει R και S διαμορφώσεις και έχουν διαφορετικές χημικές δομές. Παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων είναι η στερεοδιάταξη μεταξύ ισοτακτικού PMMA και συνδιοτακτικού πολυ(μεθακρυλικού οξέος), μεταξύ ισοτακτικού PMMA και συνδιοτακτικού πολυ(μεθακρυλικού ισοβουτυλίου) και μεταξύ PDLA και L-διαμορφωμένων πεπτιδίων. Οι Slager και Domb περιγράφουν αυτού του είδους την στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ πολυμερών με διαφορετικές χημικές δομές ως «ετερο-στερεοσυμπλοκοποίηση» και την διακρίνουν από στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ πολυμερών που έχουν ταυτόσημες χημικές δομές («όμο-στεροσυμπλοκοποίηση»).

Η στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ του PLLA και του PDLA μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάλυμα, σε στερεή (bulk) κατάσταση από τήγμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού ή κατά τη διάρκεια της υδρολυτικής αποικοδόμησης, εφόσον συνυπάρχουν οι αλληλουχίες των μονάδων L-λακτιδίου (L-lactyl) και D-λακτιδίου (D-lactyl) σε σύστημα. Με άλλα λόγια η στερεοσυμπλοκοποίηση του PLA μπορεί να λάβει χώρα τόσο σε μείγματα πολυμερών που βασίζονται σε εναντιομερή PLA όσο και σε μη αναμειγμένα στερεομπλόκα PLA

(nonblended stereoblock PLA). Εδώ, η μονάδα λακτυλίου (lactyl) σημαίνει μία μονάδα μισού λακτιδίου (half lactide unit).

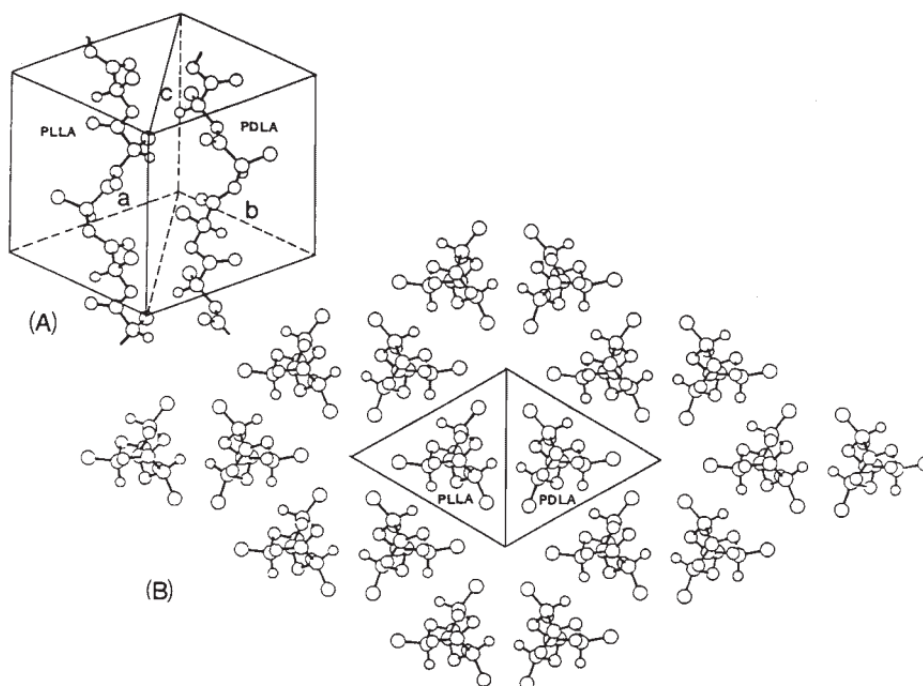
Ο οκτοϊκός κασσίτερος (II) (2-αιθυλεξανοϊκός κασσίτερος, Stannous octoate (stannous 2-ethylhexanoate) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ και η λαυρυλική αλκοόλη (1-δωδεκανόλη, lauryl alcohol (1-dodecanol)) έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά για τη σύνθεση ομοπολυμερών PLA ως εκκινητές και συν-εκκινητές, αντιστοίχως. Οι συνθετικές αυτές οδοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή συμπολυμερών που αποτελούνται από μονάδες L- ή D-λακτυλίου.



Σχήμα 3.2: Κρυσταλλικά μοντέλα για εναντιομερικά L- και D- πολυμερή : (a) Ομοκρυσταλλίτης που αποτελείται από L- πολυμερικές αλυσίδες, (b) Ομοκρυσταλλίτης που αποτελείται από D- πολυμερικές αλυσίδες , (c) στερεοσυμπλοκοποιημένος (ρακεμικός) κρυσταλλίτης όπου τα L- και D- πολυμερή βρίσκονται πακτωμένα το ένα δίπλα στο άλλο, (d) κρυσταλλίτης όπου τα L- και D- πολυμερή βρίσκονται σε τυχαία κατανομή , (e) μίγμα του (a) and (b)

Όταν σε ένα σύστημα υπάρχουν αλυσίδες L-ή/και D-αλυσίδες, τότε μπορούν να σχηματιστούν διάφοροι τύποι κρυσταλλιτών. Στην περίπτωση που στο σύστημα υπάρχουν είτε αλυσίδες L είτε D, και όχι και οι δύο, ονομάζουμε τους κρυσταλλίτες που δημιουργούνται "ομο-κρυσταλλικούς" και το σχηματισμό των ομο-κρυσταλλιτών "ομο-κρυσταλλωση".

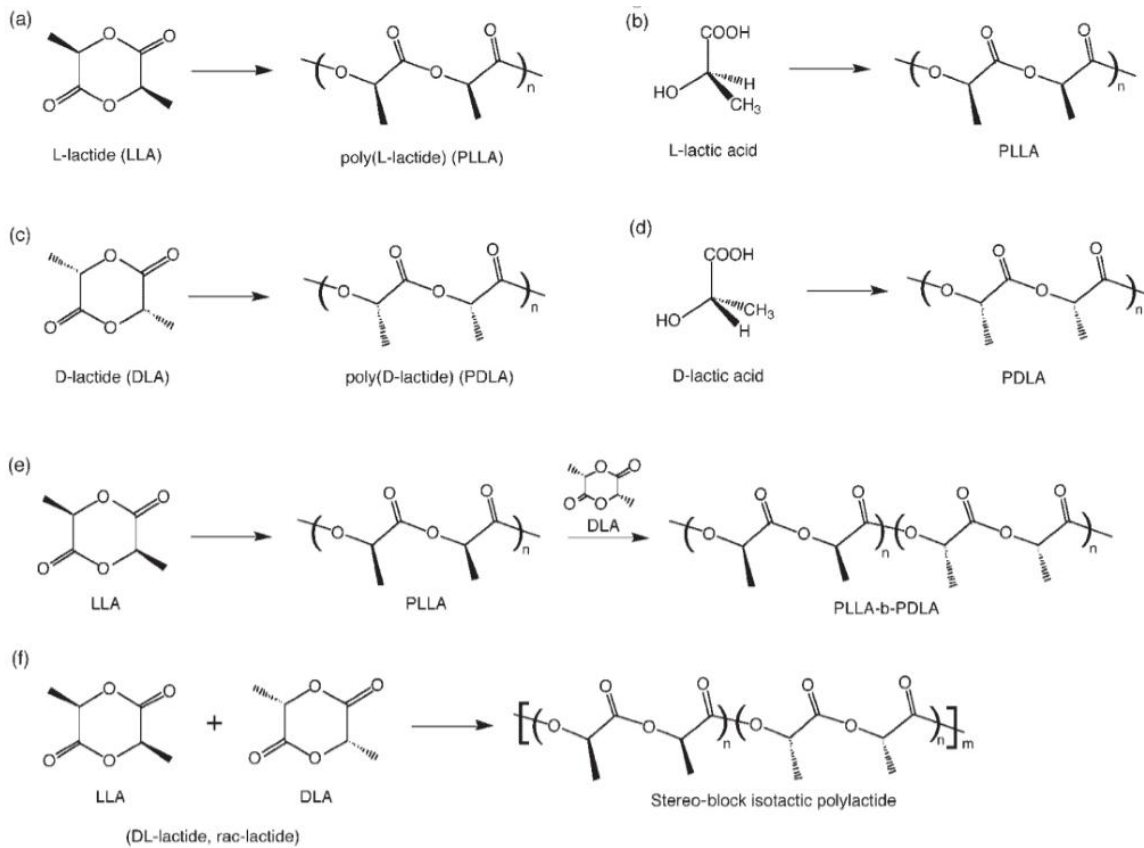
Ωστόσο, όταν υπάρχουν και τα δύο είδη αλυσίδων L και D σε ένα σύστημα, μπορούν να σχηματιστούν τρεις τύποι κρυσταλλιτών. Το σχήμα 3.1 (c) αντιπροσωπεύει κρυσταλλίτες στερεοσυμπλοκοποίησης (ή ρακεμικούς κρυσταλλίτες), όπου οι αλυσίδες L και D έχουν μια ιδιαίτερως ισχυρή αλληλεπίδραση σε σύγκριση με αυτή μεταξύ πανομοιότυπων διαμορφώσεων, όπου οι αλυσίδες L και D είναι συσκευασμένες η μία δίπλα στην άλλη. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πραγματικό σχήμα του πλέγματος μονάδων του στερεοσυγκρότημα PLA που δείχνει στο σχήμα 3.3 είναι διαφορετικό από αυτό που φαίνεται στο σχήμα 3.2(c).



Σχήμα 3.3: Κρυσταλλική Δομή του στερεοσυμπλόκου PLA

Όταν επικρατεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων που έχουν πανομοιότυπες διατάξεις έναντι εκείνης μεταξύ των πολυμερών με διαφορετικές διαμορφώσεις, τότε οι αλυσίδες L και D συναρμολογούνται ξεχωριστά και σχηματίζουν ομοκρυσταλλίτες. Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί σχηματισμός κρυσταλλικών ενώσεων όπου οι αλυσίδες L και D να είναι κατανομημένες τυχαία. Αυτή η μη-εκλεκτική κατανομή αναμένεται να συμβεί όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων με ίδιες και διαφορετικές διαμορφώσεις είναι ταυτόσημες. Στην περίπτωση του PLA, όταν οι αλυσίδες L- και D- δεν αναμειγνύονται

σε ισομοριακή αναλογία ή όταν οι αλυσίδες L- και D- έχουν σχετικά υψηλά μοριακά βάρη τότε σχηματίζονται ομο-κρυσταλλίτες καθώς και κρυσταλλίτες στερεοσυμπλόκων.



Σχήμα 3.4 : Αντιδράσεις σχηματισμού PLLA [(a) και b)] ,PDLA [(c) και (d)] και στερεο-μπλοκ ισοτακτικών πολυλακτιδίων [(e) και (f)]

Η δημιουργία συμπλόκων των πολυμερικών αλυσίδων του PLA συντελείται αποκλειστικά από μια διαδικασία κρυσταλλώσεως στερεοσυμπλόκων (ρακεμική κρυστάλλωση). Η διαδικασία αυτή έρχεται σε έντονη αντίθεση με την στερεοσυμπλοκοποίηση μεταξύ ισοτακτικού και συνδιοτακτικού PMMA, όπου η διεργασία συσχέτισης ισοτακτικού και συνδιοτακτικού PMMA ακολουθείται από κρυστάλλωση των συνδυασμένων ζευγών των αλυσίδων PMMA.

Όσον αφορά τη στερεοσυμπλοκοποίηση με βάση το PLA, η αναλογία κρυσταλλιτών στερεοσυμπλόκου/ομο-κρυσταλλιτών επηρεάζεται από αρκετές παραμέτρους, όπως από τα μοριακά βάρη και τις οπτικές καθαρότητες των πολυμερών, καθώς και από την αναλογία ανάμιξης των ισομερών αλυσίδων.



Σχήμα 3.5 : Το στερεοσύμπλοκο PLA (Biofront® grade J20) που χρησιμοποιήθηκε ως βάση των βιτριμερών scPLA-γλυκερίνης

3.2 Εφαρμογές

3.2.1 Βιοδιασπώμενες Μεμβράνες

Οι βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες στερεοσυμπλόκων με βάση το PLA μπορούν να παρασκευαστούν με τη μέθοδο χύτευσης σε διαλύμα (solution-casting method) με οργανικούς διαλύτες όπως χλωροφόρμιο και διχλωρομεθάνιο (methylene chloride). Σε αυτή τη μέθοδο οι κρίσιμες παράμετροι είναι τα μοριακά βάρη των μονάδων των αλληλουχιών του L-λακτυλίου και του D-λακτυλίου και ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη. Όταν τα μοριακά βάρη και η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη έχουν υπερβολικά υψηλές τιμές, διαταράσσουν τον σχηματισμό του στερεοσυμπλόκου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό φιλμ που περιέχουν σχετικά μεγάλη ποσότητα ομοκρυσταλλιτών ή έχουν χαμηλή κρυσταλλικότητα. Αν και οι μεμβράνες από scPLA μπορούν επίσης να

παρασκευαστούν με τη μέθοδο χύτευσης με τήξη (melt-molding method), θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα κρίσιμα μοριακά βάρη για τα PLLA και PDLA, κάτω από τα οποία σχηματίζονται μόνο κρυσταλλίτες στερεοσυμπλόκων, μειώνονται δραματικά σε σύγκριση με αυτά της μεθόδου χύτευσης διαλύματος. Αυτό υποδεικνύει τη δυσκολία στην παρασκευή υλικών PLA με υψηλό βαθμό στερεοσυμπλοκοποίησης και υψηλά μοριακά βάρη.

3.2.2 Βιοδιασπώμενες Ίνες

Οι Murdoch και Loomis παρασκεύασαν ίνες scPLA από ισομοριακό μείγμα PLLA και PDLA μέσω πλέξης τήγματος (melt-spun), ενώ ο Tsuji και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν ίνες scPLA από ισομοριακά διαλύματα χλωροφορμίου-PLLA και χλωροφορμίου-PDLA μέσω υγρής και ξηρής πλέξης (wet- and dry- spun fibers). Στην πρώτη μελέτη δεν πραγματοποιήθηκε εκτίμηση των κλασμάτων των κρυσταλλιτών στερεοσυμπλόκου-ομοκρυσταλλιτών, ενώ στην τελευταία μελέτη η εκτίμηση του κλάσματος που έγινε μέσω DSC έδειξε ότι η θερμή έλξη των ινών κατά το πλέξιμο μπορεί να αυξήσει την ποσότητα των κρυσταλλιτών στερεοσυμπλόκου και να μειώσει εκείνη των ομο-κρυσταλλιτών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ινών των οποίων το κύριο κρυσταλλικό είδος είναι το στερεοσύμπλοκο.

Αργότερα ο Takasaki και η ομάδα του ανακάλυψαν ότι η στερεοσυμπλοκοποίηση ευνοείται σε ίνες από περιέλιξη τήγματος (melt-spun fibers) που παρασκευάζονται από ισομοριακά μίγματα του PLLA και PDLA υπό συνθήκες περιέλιξης υψηλής αρχικής ταχύτητας και χαμηλότερης θερμοκρασίας εκβολής. Το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι οι συνθήκες αυτές μπορούν να ενισχύσουν την κρυστάλλωση εξαιτίας του προσανατολισμού του στερεοσυμπλόκου.

Επίσης, επιβεβαίωσαν ότι η περιέλιξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η ανόπτηση μεταξύ του T_m των κρυσταλλιτών στερεοσυμπλόκου και των ομοκρυσταλλιτών αυξάνει περαιτέρω την απόδοση της στερεοσυμπλοκοποίησης.

Η μέγιστη αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας κατά Young ήταν 530 MPa και 7.4 GPa αντιστοίχως για ίνες που προέκυψαν από την διαδικασία τήξης. Για τις ίνες που προήλθαν από την διαδικασία διαλύματος η μέγιστη αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο Young προέκυψαν 920 MPa και 8.6 GPa αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από τις τιμές των ινών PLLA (μέθοδος περιέλιξης τήγματος), οι οποίες είναι: μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 1.8 GPa και μέτρο Young ίσο με 14 GPa.

3.2.3 Βιοδιασπώμενες Υδρογέλες

Οι υδρογέλες από στερεοσύμπλοκο PLA μπορούν να παρασκευαστούν σε υδατικά μέσα με ανάμιξη υδρόφιλων τμημάτων και αλληλουχίων μονάδων L-λακτυλίου ή D-λακτυλίου. Οι υδρογέλες στερεοσυμπλόκων αναφέρθηκαν για τα εναντιομερή A-B και τα συμπολυμερή A-B-B του PLA (A) με PEG (B), για το πολυ [2-υδροξυαιθυλο μεθακρυλικό συμπολυμερές ολιγο (λακτίδιου)], για ολιγομερή γαλακτικού οξέος και για ολιγομερή και συμπολυμερή ρΗΡΜΑΜ-γαλακτικού οξέος.

Stereocomplexationable polymers

Isomeric type	Polymer type	Polymer	Reference
Syndiotactic and isotactic	Vinyl polymer	Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	Fox et al. ^[11]
Isotactic R- and S- (or L- and D-) (chiral center in the main chain)	Polyether	Poly(<i>tert</i> -butylethylene oxide)	Sakakihara et al. ^[10]
		Poly(epichlorohydrin)	Signfield and Brown ^[11]
	Polythioether	Poly(<i>tert</i> -butylethylene sulfide)	Dumas et al. ^[12]
		Polyketone	Poly(propylene-carbon monoxide)
	Polyamide (Polypeptidic)	Poly(1-butene-carbon monoxide)	Jiang et al. ^[13]
		Poly(allylbenzene-carbon monoxide)	Jiang et al. ^[13]
		Poly(γ -methyl glutamate)	Yoshida et al. ^[14]
	Polyamide (Non-polypeptidic)	Poly(γ -benzyl glutamate)	Tsuboi et al. ^[15]
		Polyester	Poly(hexamethylene-2,3-di-O-methyl-L-tartaramide)
	Isotactic R- and S- (or L- and D-) (chiral center in the side chain)	Vinyl polymer	Poly(α -methyl- α -ethyl- β -propiolactone) (PMEPL)
Poly[β -(1,1-dichloroethyl)- β -propiolactone]			Voyer and Prud'homme ^[5]
Poly[β -(1,1-dichloropropyl)- β -propiolactone]			Voyer and Prud'homme ^[5]
Poly(lactide, poly(lactic acid) (PLA)			Ikada et al. ^[4]
Poly(γ -methylbenzyl methacrylate)			Hatada et al. ^[17]
Poly(<i>N</i> -methacryloyl-L-leucine methyl ester)	Sanda et al. ^[18]		

Σχήμα 3.6: Κατάλογος πολυμερών που έχουν παρασκευαστεί μέσω διεργασιών στερεοσυμπλοκοποίησης

Επιπρόσθετα, οι Watanabe και Ishihara έχουν παρασκευάσει πορώδη στερεοσυμπλοκοποιημένα φιλμ PLA από ενοφθαλισμένα συμπολυμερή (graft copolymers) PMBLLA και PMBDLA, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία εκχύλισης με υδατοδιαλυτά σωματίδια NaCl. Κατόπιν διερεύνησαν την κυτταρική προσκόλληση και τη μορφολογία σε πορώδη ικρίωματα.

Παράλληλα ανακάλυψαν ότι ο αριθμός των προσκολλημένων κυττάρων συσχετίζεται με την περιεκτικότητα σε PLLA ή PDLA. Τα κύτταρα των ινοβλαστών προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια και εισήλθαν στα ικρίωματα μέσω των συνδεδεμένων πόρων μετά από 24 ώρες. Η μορφολογία των κυττάρων έγινε στρογγυλή λόγω της εξάπλωσης που συνέβη εξαιτίας του μειωμένου περιεχόμενου PLLA ή PDLA των ικρίωμάτων.

3.2.4 Παράγοντες Πυρηνογένεσης

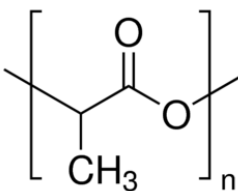
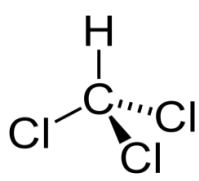
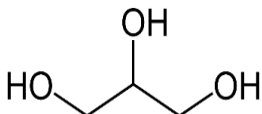
Οι Schmidt και Hillmyer ανέφεραν ότι οι κρυσταλλίτες στερεοσυμπλόκων που σχηματίζονται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων PDLA σε PLLA δρουν ως ετερογενή κέντρα πυρήνωσης για την κρυστάλλωση του PLLA, αφού οι ομοκρυσταλλίτες PLLA σχηματίζονται επιταξιακά (epitaxially) στους κρυσταλλίτες του στερεοσυμπλόκου. Αυτοί οι παράγοντες πυρηνογένεσης αυξάνουν τον αριθμό των σφαιρουλιτών PLLA ανά μονάδα όγκου και το συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης, αλλά δεν μεταβάλλουν τον ρυθμό ανάπτυξης (G) των σφαιρουλιτών. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε στην περίπτωση της κρυστάλλωσης τήγματος με αργή ψύξη του μίγματος PLLA/συμπολυμερούς πολυ(L-λακτίδιου-συν-D-λακτίδιου) αναλογίας 4/1 [7].

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος

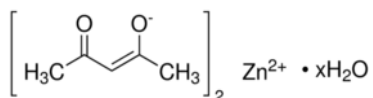
4.1 Αντιδραστήρια

Στον Πίνακα 4.1 απαριθμούνται τα αντιδραστήρια και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των βιτριμερών scPLA-γλυκερίνης. Ως διαλύτης στην ιξωδομετρία για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των δειγμάτων, στην παρασκευή των συστημάτων scPLA-γλυκερίνης-καταλύτη, αλλά και στα τεστ αδιαλυτότητας των βιτριμερών χρησιμοποιήθηκε το χλωροφόρμιο (CHCl_3), το οποίο είναι καλός διαλύτης του scPLA και χημικά αδρανές. Για τον καθαρισμό του ιξωδομέτρου και των σκευών χρησιμοποιήθηκε επίσης ακετόνη.

Πίνακας 4.1: Αντιδραστήρια παρασκευής – χαρακτηρισμού των βιτριμερών

Συγκεντρωτικός πίνακας αντιδραστηρίων παρασκευής και χαρακτηρισμού των βιτριμερών			
Αντιδραστήριο	Χημικός Τύπος	Προμηθευτής	Σχόλια
PLA Stereocomplex Biofront® grade J20		Teijin Ltd	Μορφή Κόκκων
Χλωροφόρμιο		Honeywell	Διαλύτης ≥99.8% καθαρότητας
Γλυκερίνη		Fluka AG. Buchs SG	Υγρή μορφή 99% καθαρότητας

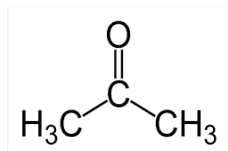
Καταλύτης Zinc
acetylacetonate hydrate
powder (Zn(Acac)₂)



Sigma-Aldrich

Λευκή, ένυδρη
σκόνη
καθαρότητας
≥ 99%

Ακετόνη



Sigma-Aldrich

Υγρός
διαλύτης
HPLC grade με
καθαρότητα
≥ 99%

4.2 Όργανα και Συσκευές

Στον Πίνακα 4.2 απαριθμούνται τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στην διεργασία της παρασκευής των βιτριμερών του PLA , όσο και στον χαρακτηρισμό τους.

Πίνακας 4.2 : Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των βιτριμερών

Συγκεντρωτικός πίνακας καταγραφής οργάνων και συσκευών

Όργανα και Συσκευές	Εταιρία	Μοντέλο
Ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής τύπου Ubbelohde	Cannon-Fenske	Calibrated UBC Series 9721-R53 Size 0C
Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων	Mettler Toledo	AB 104-5/FACT
Μύλος pulveriser	Fritsch-International	Pulverisette 14

Αντιδραστήρας SSP

Συσκευή TGA

Mettler Toledo

TGA/DSC 1 STAR^e System

Συσκευή DSC

Mettler Toledo

DSC 1 STAR^e System

Φούρνος κενού

Gallenkamp

Vacuum Oven

Συσκευή Τιτλοδότησης

Metrohm

716 DMS Titrino

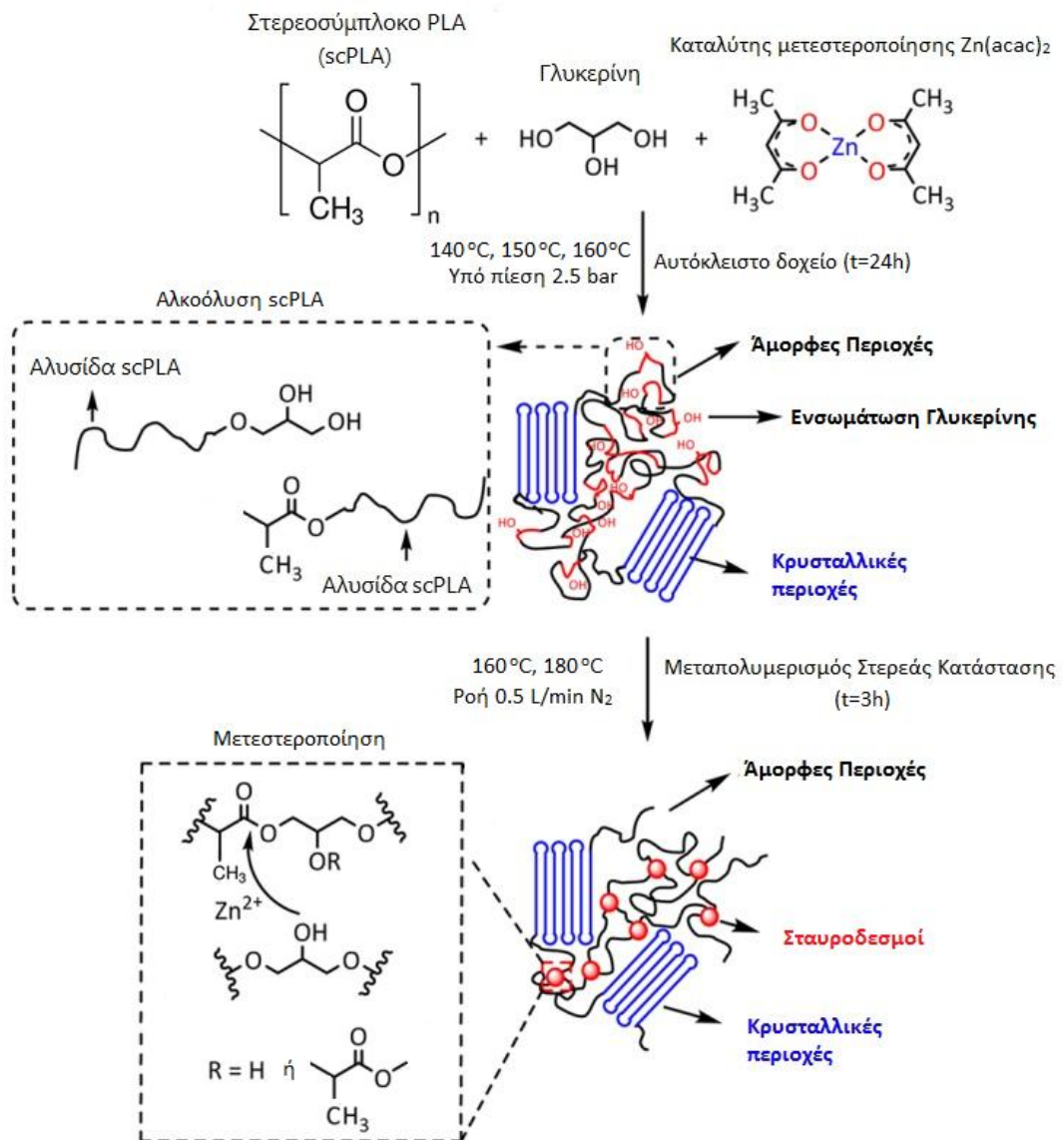
4.3 Πειραματική Διαδικασία παρασκευής βιτριμερών scPLA– Γλυκερίνης

Για την παρασκευή βιτριμερών scPLA – γλυκερίνης χρησιμοποιήθηκε πολυμερισμός στερεάς κατάστασης δύο σταδίων (two-step SSP). Η ακολουθία της πειραματικής διαδικασίας ήταν η εξής:

- Προετοιμασία του συστήματος αντίδρασης μέσω διαλυτοποίησης και εξάτμισης διαλύτη (scPLA–γλυκερίνης– καταλύτη)
- Διενέργεια 1^{ου} σταδίου (ενσωμάτωση γλυκερίνης στην μάζα του PLA – αλκοόλυση σε αυτόκλειστο σύστημα)
- Παραλαβή και χαρακτηρισμός δείγματος από το 1^ο στάδιο
- Διενέργεια 2^{ου} σταδίου (μεταπολυμερισμός – ανοιχτό σύστημα υπό ροή N₂)
- Παραλαβή και χαρακτηρισμός δείγματος από το 2^ο στάδιο

Την ίδια διαδικασία υπέστη και το παρθένο scPLA, ώστε να διαπιστωθεί η συμπεριφορά του κατά την παραπάνω πειραματική διαδικασία και να αποτελέσει σημείο αναφοράς και σύγκρισης για τα δημιουργούμενα βιτριμερή.

Η παραπάνω διεργασία μπορεί να αποδοθεί συνολικά ως εξής:



Σχήμα 4.1 : Διάγραμμα της διεργασίας σύνθεσης των βιτριμερών scPLA-γλυκερίνης μέσω SSP δύο σταδίων

4.3.1 Προετοιμασία Συστήματος Αντίδρασης

Αρχικά οι κόκκοι του scPLA μετατρέπονται σε σκόνη μέσω του μύλου άλεσης Fritsch Pulverisette 14 με ταυτόχρονη χρήση υγρού αζώτου ώστε να μην λιώσουν κατά την άλεση. Στην συνέχεια ακολουθεί ξήρανση της παραλειφθήσας σκόνης σε φούρνο ξήρανσης κενού στους 60 °C /400mbar κενό για 6h. Έπειτα για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιούνται δύο αναλογίες.

Πίνακας 4.3: Αναλογίες παρασκευής αρχικών συστημάτων αντίδρασης

Συγκεντρωτικός πίνακας αναλογιών παρασκευής των αρχικών συστημάτων αντίδρασης για τις δύο συγκεντρώσεις			
Όνομασία μείγματος	% w/w scPLA	% w/w γλυκερίνη	% w/w Zn(acac) ₂
C6.4	91.40%	6.40%	2.20%
C3.3	94.42%	3.31%	2.27%

Για την παρασκευή ενός μίγματος C6.4% συνολικής μάζας 10 g ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

Ζυγίζονται 9.14 g scPLA σε μορφή πούδρας, 0.64 g γλυκερίνης σε υγρή μορφή, και 0.22 g στερεού καταλύτη Zn(acac)₂. Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετείται η πούδρα του scPLA και του καταλύτη, ενώ η ποσότητα της γλυκερίνης προστίθεται σε 50 mL χλωροφορμίου και στην συνέχεια συνολικά το χλωροφόρμιο και η γλυκερίνη προστίθενται στο μίγμα scPLA – καταλύτη. Κατόπιν προστίθενται ακόμη 150 mL χλωροφορμίου στο μίγμα και ακολουθεί μαγνητική ανάδευση υπό θέρμανση (40 °C) μέχρις ότου το σύστημα να διαλυθεί στο χλωροφόρμιο.

Μετά την πλήρη διάλυση των στερεών στον διαλύτη, το διάλυμα αποχύνεται σε αλουμινένιο ταψί και αφήνεται σε απαγωγό θερμοκρασίας δωματίου για 48 h, ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.



Σχήμα 4.2 : Μύλος Άλεσης Fritsch Pulverisette 14 [8]

Το στερεό που παραλαμβάνεται υπόκειται σε άλεση μέσω του μύλου Pulverisette 14, ώστε να γίνει ομογενοποίηση του υλικού. Η σκόνη συλλέγεται και ξηραίνεται σε φούρνο ξήρανσης κενού στους 60°C /400mbar κενό για 6 h.

Για τα δείγματα C3.3% η διαδικασία είναι όμοια, μόνο που ζυγίζονται 9.14 g σκόνης scPLA 0.32 g γλυκερίνης και 0.22 g καταλύτη $Zn(Acac)_2$.

4.3.2 Ο αντιδραστήρας του SSP

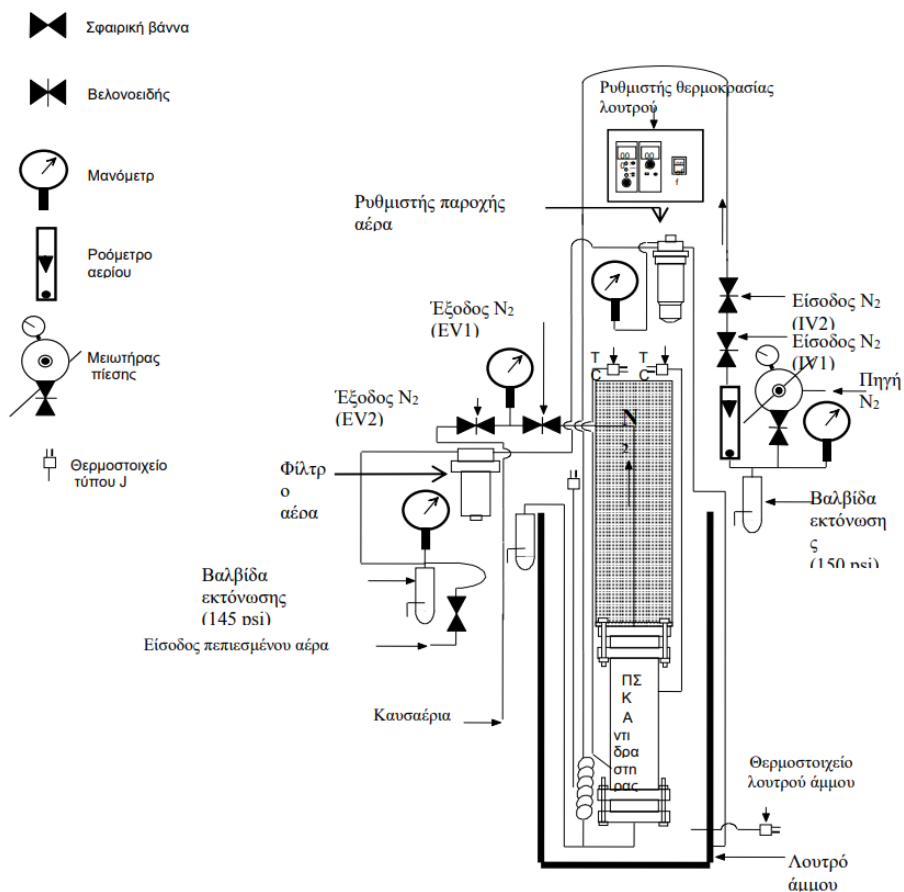
Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας στερεάς κατάστασης ανήκει στην κατηγορία των αντιδραστήρων στερεάς κλίνης και διαλείποντος έργου και χρησιμοποιείται σε πειράματα μεταπολυμερισμού, όπου δηλαδή η πρώτη ύλη είναι προπολυμερή.

Το κύριο σώμα του αντιδραστήρα είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος σε κάθε άκρο του στεγανοποιείται μέσω κατάλληλης φλάντζας. Στα τοιχώματα του κυρίως σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δύο θερμοστοιχεία τύπου J στο εσωτερικό του αντιδραστήρα: το ένα βρίσκεται κοντά στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και το άλλο κοντά στον πυθμένα. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρών σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για αέριο ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα πραγματοποιείται σε λουτρό, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600°C. Η ρύθμιση της 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 της ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Τέλος, στο παρακάτω σχήμα παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού

στερεάς κατάστασης. Στα αριστερά του σχήματος εμφανίζονται οι μηχανολογικές συνδεσμολογίες για την παροχή πεπιεσμένου αέρα στο αμμόλουτρο. Στα δεξιά παρουσιάζεται η μηχανολογική διάταξη για την παροχή αέριου ρεύματος (αζώτου) στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.3 : Μηχανολογική διάταξη του αντιδραστήρα SSP

Συνήθως στα συστήματα SSP παρέχεται μηχανική ανάδευση, με στόχο την ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας και μάζας και την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων των αντιδρώντων κόκκων, ειδικά σε θερμοκρασίες λειτουργίας υψηλότερες από 200°C. Επιπλέον παρουσιάζονται συχνά προβλήματα σχηματισμού αποθέσεων στις σωληνώσεις του φέροντος αερίου οι οποίες οφείλονται στα ολιγομερή παραπροϊόντα της αντίδρασης πολυμερισμού, τα οποία διαχέονται στην επιφάνεια του προπολυμερούς, εξαχνώνονται και μεταφέρονται στην αδρανή αέρια φάση. Στα σημεία της εγκατάστασης με χαμηλές θερμοκρασίες τα ολιγομερή συμπυκνώνονται και δημιουργούν αποθέσεις των οποίων το

μέγεθος αυξάνεται συνεχώς. Το φαινόμενο αυτό απαιτεί αφενός τον συχνό καθαρισμό των σωληνώσεων του αερίου ρεύματος στη γραμμή παραγωγής, αφετέρου, σε περίπτωση ανακύκλωσης του αδρανούς αερίου την ύπαρξη εξοπλισμού για τον καθαρισμό του αερίου ρεύματος από τα πτητικά παραπροϊόντα και από τυχόν ατμοσφαιρικό οξυγόνο που έχει διεισδύσει στον αντιδραστήρα [9].

4.3.3 1^ο Στάδιο: Ενσωμάτωση της Γλυκερίνης στο PLA (Αλκοόλυση του πολυμερούς)

Σε αυτό το στάδιο το μίγμα οδηγείται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης παρουσία αζώτου N_2 ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του υλικού, υπό σταθερή πίεση $p=2.5$ bar για την αποφυγή εξάτμισης της γλυκερίνης. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ρυθμίζεται με την βοήθεια αμμόλουτρου στο οποίο είναι βυθισμένος ο αντιδραστήρας.

Ο χρόνος παραμονής είναι 24h με σταθερή θερμοκρασία και οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν είναι $140^{\circ}C$, $150^{\circ}C$ και $160^{\circ}C$.

4.3.4 2^ο Στάδιο: Μεταπολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP)

Μετά το πέρας του πρώτου σταδίου και εφόσον έχει ληφθεί δείγμα από την μάζα του συστήματος για χαρακτηρισμό, το υπόλοιπο δείγμα τοποθετείται στον ίδιο αντιδραστήρα όπου αυτή την φορά το σύστημα είναι ανοιχτό με ροή αζώτου 0.5 L/min. Τότε πραγματοποιείται η αντίδραση μετεστεροποίησης και ο σχηματισμός των σταυροδεσμών (cross-linking), δηλαδή η δημιουργία του βιτριμερούς. Θα πρέπει να αναφερθεί πως η διάταξη είναι τέτοια που επιτρέπει την προθέρμανση του αζώτου πριν αυτό εισέλθει στον αντιδραστήρα, ενώ η ροή ρυθμίζεται από εξωτερικό ροόμετρο.

Ο χρόνος παραμονής ήταν 3h με σταθερή θερμοκρασία και οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν $160^{\circ}C$ και $180^{\circ}C$.

Μετά το πέρας των τριών ωρών ο αντιδραστήρας ψύχεται μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος και το παραγόμενο δείγμα τοποθετείται σε ξηραντήρα για 24h σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4 Χαρακτηρισμός Προϊόντων

Κύριος στόχος της εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των προϊόντων που προκύπτουν κατά την πειραματική διαδικασία της δημιουργίας των βιτριμερών. Συγκεκριμένα, για τα προϊόντα του 1^{ου} σταδίου γίνεται προσδιορισμός του μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος και προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Για τα προϊόντα του 2^{ου} σταδίου γίνεται προσδιορισμός της αδιαλυτότητας του σχηματισμένου πλέγματός των βιτριμερών. Παράλληλα, πραγματοποιείται μελέτη της θερμικής σταθερότητας και των θερμικών μεταπτώσεων των προϊόντων των δύο σταδίων μέσω ανάλυσεων TG/DSC. Στις ενότητες που ακολουθούν αναφέρονται οι βασικές αρχές κάθε μεθόδου.

4.4.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων

Η μέτρηση της συγκεντρώσεως των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA γίνεται με τη μέθοδο της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του προς μέτρηση διαλύματος και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα του δυναμικού συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου, μέσω των οποίων προσδιορίζεται το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης της εξουδετέρωσης [10].

Ως διαλύτης χρησιμοποιείται χλωροφόρμιο όγκου 50 mL. Ως τιτλοδότης χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium hydroxide) αραιωμένο σε βενζυλική αλκοόλη (TBAH/BeOH) με κανονικότητα $N=0.061$ meq/mL. Η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων* (meq/kg πολυμερούς) υπολογίζεται από τον τύπο :

$$[COOH] = \frac{1000 * N * V_{EP}}{m}$$

Όπου :

N η κανονικότητα του τιτλοδότη (0.061 meq/kg)

V_{EP} ο όγκος του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο

m η μάζα του τιτλοδοτούμενου δείγματος

4.4.2 Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος

Το μοριακό βάρος αποτελεί σημαντική ιδιότητα των πολυμερών και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Η μείωση του μοριακού βάρους μετά από κάποια καταπόνηση αποτελεί ένδειξη υποβάθμισης του πολυμερούς. Το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιοριστεί μέσω διαφόρων μεθόδων είτε χημικών είτε φυσικών όπως μέσω της ζεσεοσκοπίας, της κρυσκοπίας, της ωσμωμετρίας, του σκεδασμού φωτός, της ισορροπίας καταβύθισης και της ιξωδομετρίας διαλύματος. Η τελευταία αποτελεί δημοφιλή μέθοδο, εφόσον είναι εύκολα και πραγματοποιήσιμη και έχει χαμηλό κόστος.

Το ιξώδες ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς αποτελεί το μέτρο του μεγέθους ή της έκτασης των διαλυμένων μορίων του στο χώρο. Το απόλυτο ιξώδες (η) σχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille:

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4}{8VL} t \quad (4.1)$$

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,

ΔP : η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δύο άκρα του τριχοειδούς

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

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4}{8VL} t \quad (4.2)$$

Θέτοντας το κλάσμα ως σταθερά του ιξωδομέτρου η εξίσωση γράφεται ως :

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} t \rho \quad (4.3)$$

όπου :

η : το απόλυτο ιξώδες (Cp),

ρ : η πυκνότητα του υγρού (g/mL),

$K_{\text{ιξωδομέτρου}}$: η σταθερά του ιξωδομέτρου (mm^2/s^2),

t : ο χρόνος εκροής (s)

Η παραπάνω εξίσωση μαζί με τους χρόνους εκροής του διαλύτη (t_0) και του διαλύματος (t) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό διαφόρων εκφράσεων ιξώδους, οι οποίοι δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.4 : Εκφράσεις του ιξώδους και ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος

Συγκεντρωτικός πίνακας εκφράσεων ιξώδους		
Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$v = \frac{\eta}{\rho}$ (cSt) Όπου η το απόλυτο ιξώδες (cP) , ρ η πυκνότητα (g/mL)	Λόγος ιξώδους – πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$RV = \frac{\eta}{\eta_0}$ Όπου η το απόλυτο ιξώδες (cP) , η_0 το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη (g/mL)	Λόγος ιξώδους (Viscosity ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$$

Σχετική αύξηση ιξώδους

Ειδικό ιξώδες
(Specific viscosity)

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \text{ (dl/g)}$$

Αριθμός ιξώδους

Ανηγμένο ιξώδες
(Reduced
viscosity)

Όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος
(g/100 mL διαλύτη)

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{C} = \frac{\ln RV}{C} \text{ (dl/g)}$$

Λογαριθμικός αριθμός
ιξώδους

Συμφυές ιξώδες
(Inherent viscosity)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \text{ (dl/g)}$$

Οριακός αριθμός
ιξώδους
(Limiting viscosity
number)

Εσωτερικό ιξώδες
(Intrinsic viscosity)

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους $[\eta]$. Σε αραιά διαλύματα πολυμερών ($\eta_{sp} < 1$ και $[\eta]C < 1$) ο προσδιορισμός του $[\eta]$ μπορεί να γίνει μέσω της εξίσωσης Huggins όπου η αντίστοιχη σταθερά (k_H) είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους, εξαρτάται από το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη – θερμοκρασία και παίρνει τιμές από 0.3 (πλούσιος διαλύτης) έως 0.5 (φτωχός διαλύτης).

$$\text{Εξίσωση Huggins : } \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C + \dots \quad \mathbf{(4.4)}$$

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

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

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

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

$$\frac{\sqrt{1 + 1,5\eta_{sp}} - 1}{0,75C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C$$

$$\frac{\sqrt{1 + \frac{4\eta_{sp}}{3}} - 1}{0,67C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C$$

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

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

Σχήμα 4.4: Οι σχέσεις που προκύπτουν από την εξίσωση Huggins

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

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (4.5)$$

Όπου K και α σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Η σταθερά K κυμαίνεται συνήθως από $0.5 - 5 \cdot 10^{-4} (\text{dl/g})(\text{g/mol})^{-\alpha}$. Η σταθερά α κυμαίνεται από 0.5 (φτωχός διαλύτης) σε 0.8 (πλούσιος διαλύτης) [11].

Πειραματική διαδικασία

Δείγμα scPLA τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για την απομάκρυνση της υγρασίας (ξήρανση υπό κενό 400 mbar στους 60 °C για 6 h). Το δείγμα στην συνέχεια μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα (με αφυγραντικό υλικό Sicarent® P₂O₅) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Έπειτα, 125 mg δείγματος διαλύθηκαν σε κωνική φιάλη των 50 ml) σε 25ml CHCl₃ υπό ήπια μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η θερμοκρασία του υδατόλουτρου όπου βυθίστηκε το ιξωδόμετρο και πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι T = 30°C.

Για τις ιξωδομετρίες που έλαβαν χώρα κατά την πειραματική διαδικασία ισχύουν :

Πίνακας 4.5 : Συνθήκες Ιξωδομετρίας και τιμές των σταθερών Mark-Houwling- Sakurada

Συνθήκες Ιξωδομετρίας		
Cannon Fenske viscometer		
K = 0,002807 mm ² /s		
διαλύτης CHCl ₃ , 99%		
C = 0,5 % w/v , T = 30°C		
T (°C)	K [dL/g]	a
25	0.000545	0.73
30	0.000131	0.777

Με αντικατάσταση των τιμών στην εξίσωση **(4.5)** προκύπτει :

$$[\eta] = 0.000131M_v^{0.777} \quad \mathbf{(4.6)}$$

Το ιξωδόμετρο που επιλέχτηκε ήταν το Ubbelohde Cannon Calibrated UBC Series 9721-R53 Size 0C. Τόσο το δείγμα, όσο και ο καθαρός διαλύτης CHCl₃, έχουν χρόνο ροής >100 sec , ενώ η ροή είναι στρωτή, ασυμπίεστη και στατική (ισχύει η εξίσωση Poiseuille **4.1**).

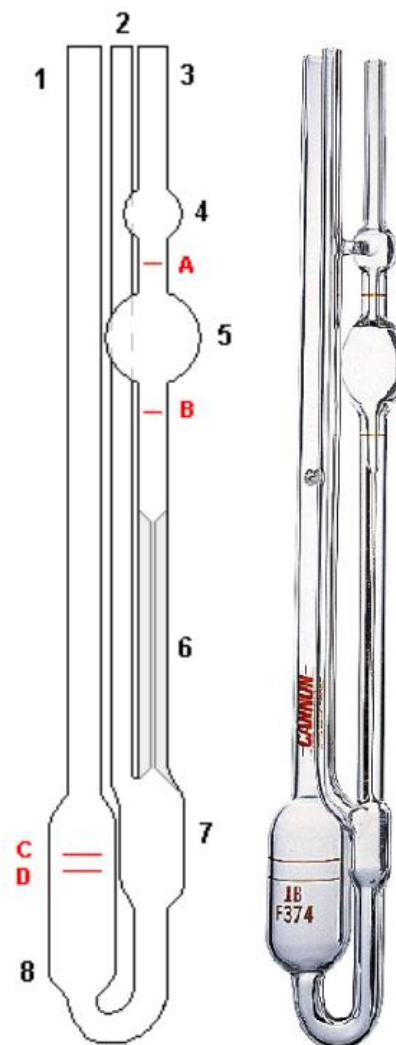
1. Σκέλος πλήρωσης
2. Βοηθητικό σκέλος
3. Σκέλος αναρρόφησης
4. Θάλαμος πριν την μέτρηση
5. Θάλαμος μετρήσεων
6. Τριχοειδές
7. Θάλαμος Εξομάλυνσης
8. Μεγάλος θάλαμος ιξωδόμετρου

A: Άνω χαραγή

B: Κάτω χαραγή

C: Ένδειξη max

D: Ένδειξη min



Σχήμα 4.5 : Διαγραμματική αναπαράσταση του ιξωδομέτρου τύπου Ubbelohde [12],[13]

4.4.3 Προσδιορισμός αδιαλυτότητας των βιτριμερών

Το κύριο χαρακτηριστικό των βιτριμερών είναι ότι εξαιτίας του πλέγματος των σταυροδεσμών που έχει δημιουργηθεί (cross-linking), ως ουσίες είναι αδιάλυτες στον διαλύτη του αρχικού υλικού. Δηλαδή, τα βιτριμερή στερεοσυμπλόκου PLA – γλυκερίνης είναι αδιάλυτα στο χλωροφόρμιο, που αποτελεί διαλύτη του scPLA.

Συγκεκριμένα ζυγίζεται ικανή ποσότητα του παραγόμενου βιτριμερούς (>200 mg) και τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 50 mL η οποία πληρώνεται με CHCl_3 και αφήνεται υπό μαγνητική ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου για 96 h. Οι κωνικές φιάλες κλείνονται ερμητικά με Parafilm ώστε να μην εξατμιστεί το CHCl_3 .

Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση του δείγματος υπό κενό. Μετά το τέλος της διήθησης ο ηθμός με το αδιάλυτο υπόλειμμα τοποθετούνται σε υάλο εντός ξηραντήρα για 48 ώρες.

Η συγκέντρωση του δείγματος είναι αρκετά χαμηλή (~0.5% w/v) και οι συνθήκες είναι στην ουσία τέτοιες για τις οποίες το παρθένο scPLA θα είχε διαλυθεί πλήρως στο CHCl₃. Αυτό επιτρέπει ασφαλή σύγκριση και προσδιορισμό του αδιάλυτου πλέγματος.

Το ποσοστό πηκτώματος (gel fraction) υπολογίζεται ως:

$$G_F(\%) = \frac{m_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}}{m_{\pi\rho\iota\nu}} * 100\%$$

Όπου :

$m_{\pi\rho\iota\nu}$: η συνολική αρχική μάζα του δείγματος που τοποθετείται στην φιάλη

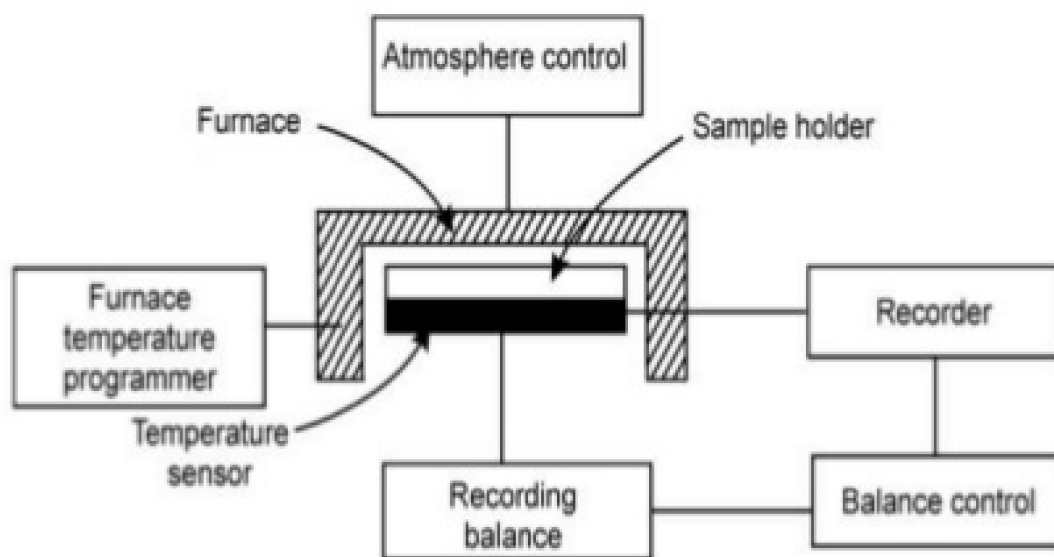
$m_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}}$: η ξηρή μάζα του δείγματος που είναι αδιάλυτη και συγκρατείται από το φίλτρο μετά την διήθηση



Σχήμα 4.6 : Λήψη κατά την διάρκεια της διήθησης όπου απεικονίζονται τα σχηματισμένα αδιάλυτα στερεά που απαρτίζονται από το πλέγμα σταυροδεσμών scPLA-γλυκερίνης

4.4.4 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω TGA

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική που καταγράφει τη μεταβολή της μάζας ενός 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).



Σχήμα 4.7: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διάταξης TGA [14]

Στην επιστήμη των πολυμερών, η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Τα αντίστοιχα πειράματα χρησιμοποιούνται για να διερευνηθεί κάθε διεργασία που έχει σαν αποτέλεσμα αλλαγή στο βάρος του δείγματος, όπως η θερμική διάσπαση, η οξείδωση, οι αντιδράσεις με αέρια ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε υγρασία ή διαλύτη, ο προσδιορισμός πτητικών ουσιών (όπως πλαστικοποιητές) κλπ.

Κατά την ανάλυση TG το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία κτλ.) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σε ένα τυπικό διάγραμμα παρουσιάζεται η αλλαγή του, το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σε

ένα τυπικό διάγραμμα παρουσιάζεται η αλλαγή του βάρους (w) συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο ρυθμός μεταβολής του βάρους (dw/dT). Η αρχική αλλαγή βάρους σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι συνήθως αποτέλεσμα εκρόφησης του διαλύτη όπως αλλαγή βάρους σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως π.χ. απώλειας υγρασίας γύρω στους 100°C. Η διάσπαση του πολυμερούς που ακολουθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να είναι ενός ή περισσότερων σταδίων. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης ορίζεται συχνά η θερμοκρασία όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους και το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα από το γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής του βάρους ως προς την θερμοκρασία.

Η θερμοσταθμική ανάλυση αποτελεί επίσης ένα εργαλείο για την παρακολούθηση αντιδράσεων πολυμερισμού, όπου το παραπροϊόν είναι πτητικό και απομακρύνεται από την αντιδρώσα μάζα στην θερμοκρασία της δοκιμής. Πρόκειται δηλαδή για ένα αντιδραστήρα σε μικρή κλίμακα όπου η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται μέσω σταθμικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης του σχηματιζομένου παραπροϊόντος (π.χ. ύδατος στην περίπτωση των πολυαμιδίων), το οποίο απομακρύνεται από την αντιδρώσα μάζα οδηγώντας σε ελάττωση αυτής. Το γράφημα της μάζας του δείγματος ή της ποσοστιαίας σχετικής απώλειας σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης παρέχει πληροφορίες για τη μετατροπή και το ρυθμό της αντίδρασης.

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. Τέλος σημαντική είναι και η πρόληψη για διόρθωση των μετρήσεων TGA λόγω της αλλαγής της πυκνότητας του αερίου, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (buoyancy correction). Ουσιαστικά, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μια μείωση της πυκνότητας του φέροντος αερίου και αυτό αποτυπώνεται σε αυξημένη μέτρηση κατά τη ζύγιση.

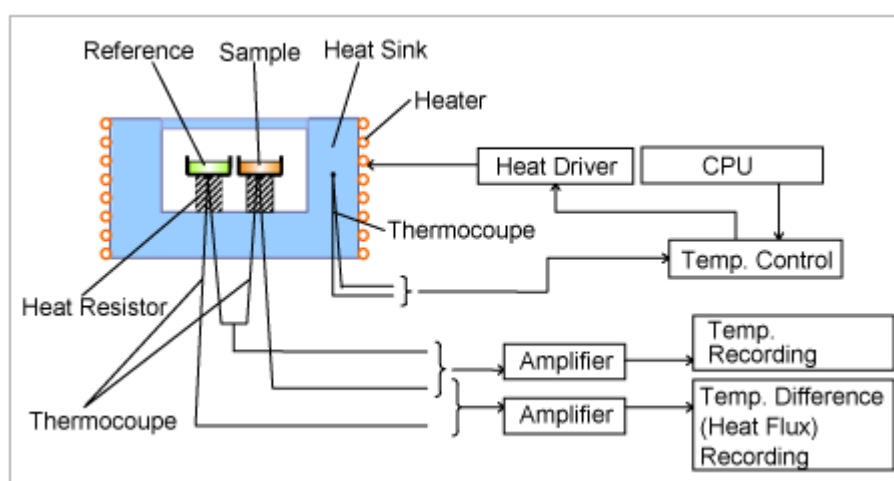
Πειραματική διαδικασία

Αρχικά ζυγίζονται τα κυλινδρικά καψίδια στα οποία θα τοποθετηθεί το δείγμα. Στην συνέχεια τοποθετείται μικρή ποσότητα του δείγματος σε αυτά (5-15 mg) και ακολουθεί

ζύγιση του καψιδίου μαζί με το μείγμα. Έτσι με αφαίρεση προκύπτει η μάζα του δείγματος. Στην συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στις θέσεις του δειγματοφορέα, ενώ ακολουθεί η δημιουργία του πειράματος στον Η/Υ με τις συγκεκριμένες συνθήκες για το κάθε δείγμα. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι η Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star^e System, η οποία μπορεί να δώσει πέρα από το γράφημα TGA και γράφημα DSC. Η μέτρηση πραγματοποιείται από τους 30°C μέχρι τους 400°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

4.4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω DSC

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) μελετά φυσικές ή χημικές αλλαγές σε ένα δείγμα ως συνέπεια της μεταβολής της θερμοκρασίας και συνδυάζει την ευκολία πραγματοποίησης με την ταχύτητα μετρήσεων. Η διάταξη «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Ουσιαστικά, γίνεται καταγραφή του ποσού θερμότητας που απαιτείται για διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας στο δείγμα και σε κατάλληλο δείγμα αναφοράς. Συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες αλουμινίου (pans). Η μια κυψελίδα περιέχει το δείγμα (sample), και η άλλη είναι συνήθως κενή, ως δείγμα αναφοράς (reference) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Σχήμα 4.8 : Απεικόνιση της διάταξης DSC [15]

Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενό τους και επομένως απαιτείται περισσότερη θερμότητα για να κρατηθεί ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του δείγματος ίσος με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



Σχήμα 4.9 : Το Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star[®] System που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων

Με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός χημικών και φυσικών μεταβολών σε ένα πολυμερές. Εξώθερμα και ενδόθερμα φαινόμενα απεικονίζονται ως κορυφές στα γραφήματα και τα αντίστοιχα εμβαδά καταγράφουν την εκλυόμενη ή απορροφούμενη θερμότητα αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του εκάστοτε δείγματος. Σε αυτές τις μεταβολές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία (T_d) και η ενθαλπία

κρυστάλλωσης (ΔH_c), η θερμοκρασία (T_m) και η ενθαλπία τήξης των κρυσταλλικών περιοχών (ΔH_m) καθώς και η θερμοκρασία θερμικής αποδόμησης (T_d). Επίσης μπορούν να μελετηθούν χημικές αλλαγές λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού ή αντιδράσεων σκλήρυνσης ρητινών.

Οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίζουν τις θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς και συσχετίζονται κατ' αρχήν με τις τεχνικές παραγωγής και επεξεργασίας των πολυμερών καθώς και με τον σχεδιασμό του τελικού προϊόντος καθώς επηρεάζουν σημαντικά κρίσιμες ιδιότητες, όπως θερμικές αντοχές, μηχανικές, οπτικές, ιδιότητες φράγματος κλπ. Και αυτό γιατί τα πολυμερή στη στερεά κατάσταση μπορεί να είναι άμορφα, κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά υλικά. Τα τελευταία αποτελούνται από άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές: ως άμορφες περιοχές χαρακτηρίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες διευθετούνται στο χώρο σε τυχαίες θέσεις, ενώ αντίθετα οι πιο οργανωμένες δομές καλούνται κρυσταλλικές περιοχές ή κρυσταλλίτες ή κρυσταλλικό πλέγμα ενός πολυμερούς (το κρυσταλλικό πλέγμα συγκρατείται με φυσικές δυνάμεις τύπου van der Waals ή/ και δεσμών υδρογόνου, ανάμεσα στις αλυσίδες εν αντιθέσει με το πλέγμα των διασταυρωμένων δομών, όπου οι διασταυρώσεις έχουν γίνει μετά από χημική αντίδραση) [16].

Κεφάλαιο 5: Συζήτηση Αποτελεσμάτων

5.1 Επίδραση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων στο μοριακό βάρος του scPLA

Η ιξωδομετρία διαλύματος χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος υπολογισμού του μοριακού βάρους μέσου ιξώδους (M_v) τόσο του παρθένου scPLA όσο και του αλκοολυμένου scPLA μετά το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, όπου λαμβάνει χώρα η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στην μάζα του πολυμερούς.

Ωστόσο εξαιτίας της δημιουργίας αδιάλυτων στερεών δεν χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα μετά το δεύτερο στάδιο του SSP, όπου με την απομάκρυνση των παραπροϊόντων λόγω ροής αδρανούς N_2 δημιουργήθηκαν τα βιτριμερή μέσω διασταυρώσεων των μονάδων του stereocomplex PLA και της γλυκερίνης.

5.1.1 Μοριακό βάρος παρθένου scPLA και αρχικών συστημάτων αντίδρασης

Αρχικά έγινε υπολογισμός του μοριακού βάρους του παρθένου scPLA όπως αυτό λήφθηκε μετά την ξήρανση της πούδρας που προήλθε από την άλεση των κόκκων του scPLA.

Επίσης, έγινε προσδιορισμός του μοριακού βάρους του scPLA μετά την διαδικασία προετοιμασίας των αρχικών συστημάτων scPLA-γλυκερίνης-καταλύτη, ώστε να επιβεβαιωθεί το ότι δεν υποβαθμίστηκε το μοριακό βάρος του scPLA κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

Ακόμη, για τον σωστό υπολογισμό του μοριακού βάρους του πολυμερούς στο μίγμα έγινε αφαίρεση του ποσοστού της γλυκερίνης και του καταλύτη από το μίγμα, οπότε και έγινε αναγωγή στο ποσοστό της μάζας του scPLA σε κάθε μίγμα, σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής και σύστασης του κάθε μίγματος.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας για τα αρχικά συστήματα αντίδρασης και το παρθένο scPLA.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για το αρχικό στερεοσύμπλοκο PLA και τα αρχικά συστήματα αντίδρασης συγκέντρωσης C3.3 % και C6.4 %

Συγκριτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για το αρχικό στερεοσύμπλοκο PLA και τα αρχικά συστήματα αντίδρασης C3.3 % και C6.4 %						
Δείγμα	m (mg)	C (g/dL)	t₀ (s)	t (s)	[η] (dL/g)	M_v (g/mol)
Αρχικό scPLA	146.35 ± 1.48	0.5047 ±0.0051	127.24 ± 0.05	238.06 ± 0.74	1.3706 ±0.0053	149030
Αρχικό Σύστημα C3.3 %	125.30 ± 0.28	0.5012 ± 0.0011	127.24 ± 0.05	237.39 ± 0.07	1.3730 ± 0.0049	149373
Αρχικό Σύστημα C6.4 %	125.35 ± 0.78	0.5014 ± 0.78	127.24 ± 0.78	237.57 ± 0.78	1.3743 ± 0.78	149555

Πράγματι το scPLA δεν υπέστη κάποια υποβάθμιση κατά την διάρκεια παρασκευής των αρχικών συστημάτων αντίδρασης, αφού δεν σημειώθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στο μοριακό του βάρος (149373 g/mol για το C3.3% και 149555 g/mol για το C6.4% έναντι 149030 του παρθένου scPLA). Η πλασματική αυτή αύξηση του μοριακού βάρους μπορεί να αποδοθεί στα ογκώδη μόρια της γλυκερίνης και του καταλύτη που επιβραδύνουν την ροή στο ιξωδόμετρο, αυξάνοντας έτσι τον χρόνο διέλευσης.

Έπειτα έγινε προσδιορισμός του μοριακού βάρους του παρθένου scPLA για τις συνθήκες:

- 160°C 24h , αυτόκλειστο, p =2.5 bar , ατμόσφαιρα N₂ (προσομοίωση 1^{ου} σταδίου SSP)
- 180°C 3h, ανοιχτή ροή 0.5 L/min N₂ (προσομοίωση 2^{ου} σταδίου SSP)

Εφόσον οι θερμοκρασίες του πρώτου και του δεύτερου σταδίου είναι αρκετά χαμηλότερες από την θερμοκρασία αποικοδόμησης του scPLA δεν αναμένεται υψηλή μεταβολή στο μοριακό βάρος. Από τις πειραματικές δοκιμές προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 5.2 : Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για την προσομοίωση του 1ου και του 2ου σταδίου για το παρθένο scPLA

Συγκριτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για το παρθένο stereocomplex PLA και τα δείγματα του για τις συνθήκες του 1^{ου} και του 2^{ου} σταδίου							
Δείγμα	m (mg)	C (g/dL)	t₀ (s)	t (s)	[η] (dL/g)	M_v (g/mol)	% μείωση
Αρχικό scPLA	146.35 ± 1.48	0.5047 ± 0.0051	127.24 ± 0.05	238.06 ± 0.74	1.3706 ± 0.0053	149030	-
1 ^ο στάδιο	129.90 ± 0.99	0.5196 ± 0.0040	127.24 ± 0.05	240.50 ± 0.29	1.3553 ± 0.0122	146901	-1.43%
2 ^ο στάδιο	127.15 ± 0.49	0.5086 ± 0.0020	127.24 ± 0.05	236.53 ± 0.32	1.3443 ± 0.0030	145362	-2.46%

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, το μοριακό βάρος του παρθένου scPLA δεν μεταβλήθηκε σημαντικά κατά την διεξαγωγή των δύο σταδίων. Η μικρή αυτή μείωση του μοριακού βάρους κατά 1.43 % για το 1^ο και 2.46 % για το 2^ο στάδιο μπορεί να αποδοθεί σε θερμική καταπόνηση του υλικού.

5.1.2 Επίδραση θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου στο μοριακό βάρος

Για το πρώτο στάδιο του SSP, το στάδιο όπου πραγματοποιείται η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στην μάζα του scPLA με ταυτόχρονη αλκοόλυση των πολυμερικών αλυσίδων μελετήθηκαν τρεις θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα έγιναν τρεις ξεχωριστές δοκιμές στους 140°C, στους 150°C και στους 160°C, ενώ ο χρόνος παραμονής για το 1^ο στάδιο ήταν 24 ώρες.

Σε αυτό το στάδιο η αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται να επιφέρει μείωση του μοριακού βάρους του scPLA, αφού συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας της αλκοόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA από την γλυκερίνη. Ο στόχος ήταν να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία η ενσωμάτωση της γλυκερίνης θα είναι επιτυχής, χωρίς όμως να υποβαθμιστεί το μοριακό βάρος σε επίπεδο ολιγομερούς. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί μέσω μίας περισσότερο ήπιας αλκοόλυσης.

Στον επόμενο πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος για τα αντίστοιχα δείγματα.

Πίνακας 5.3: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μοριακό βάρος του scPLA για το 1^ο στάδιο της αλκοόλυσης

Συγκριτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για το σύστημα συγκέντρωσης γλυκερίνης C6.4 % για τις τρεις θερμοκρασίες του 1^{ου} σταδίου – Επίδραση της θερμοκρασίας							
Δείγμα	m (mg)	C (g/dL)	t₀ (s)	t (s)	[η] (dL/g)	M_v (g/mol)	% μείωση
Αρχικό scPLA	146.35 ± 1.48	0.5047 ± 0.0051	127.24 ± 0.05	238.06 ± 0.74	1.3706 ± 0.0053	149030	-
C 6.4% 140 °C , 24 h	124.20 ± 0.99	0.4968 ± 0.0040	127.24 ± 0.05	139.84 ± 0.29	0.1925 ± 0.0122	11913	-92.01%
C 6.4% 150 °C , 24 h	126.50 ± 0.57	0.5060 ± 0.0023	127.24 ± 0.05	132.65 ± 0.23	0.0828 ± 0.0040	4024	-97.30%
C 6.4% 160 °C , 24 h	127.90 ± 0.85	0.5116 ± 0.0034	127.24 ± 0.05	130.13 ± 0.00	0.0441 ± 0.0005	1788	-98.80%

Παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση του μοριακού βάρους άνω του 90% σε σχέση με το αρχικό scPLA. Η θερμοκρασία των 140 °C η οποία είναι και η χαμηλότερη, είχε ως αποτέλεσμα αντίστοιχα και την χαμηλότερη μείωση κατά 92.01%. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C στους 150°C επέφερε επιπρόσθετη μείωση του μοριακού βάρους

κατά 97.30%. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί πως το μοριακό βάρος της θερμοκρασίας των 140 °C είναι υπερδιπλάσιο αυτού των 150 °C (11913 g/mol έναντι 4024 g/mol). Αντίστοιχα η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20°C από τους 140°C επιφέρει παρόμοια ποσοστιαία μείωση κατά 98.80%, όμως εδώ το μοριακό βάρος μειώνεται περίπου κατά 6.67 φορές (1788 g/mol έναντι 11913 g/mol) ενώ πάλι συγκριτικά από τους 150 °C μειώνεται κατά 2.25 φορές (1788 g/mol έναντι 4024 g/mol).

Αυτή η μείωση του μοριακού βάρους οφείλεται στις αντιδράσεις αλκοόλυσης που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας των ελεύθερων υδροξυλίων της γλυκερίνης. Η αύξηση της θερμοκρασίας κρατώντας σταθερό τον χρόνο παραμονής στις 24 h, αυξάνει τον ρυθμό της αλκοόλυσης με αποτέλεσμα μεγαλύτερη μείωση του μοριακού βάρους. Ακόμη αξίζει να σημειωθεί και η διαφορά της μείωσης του μοριακού βάρους του παρθένου PLA, από το αλκοολυμένο PLA στους 160°C, όπου στην πρώτη περίπτωση το παρθένο πολυμερές υφίσταται πολύ μικρότερη μείωση του μοριακού του βάρους εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης (κατά 1.43% με τελικό $M_n=146901$ g/mol), σε αντίθεση με το αλκοολυμένο εξαιτίας της παρουσίας της γλυκερίνης (98.80% με τελικό $M_n=1788$ g/mol).

Επομένως η έκταση των αντιδράσεων αλκοόλυσης που σηματοδοτούνται από την παρουσία της γλυκερίνης είναι μείζονος σημασίας και η μείωση του μοριακού βάρους που επιφέρουν είναι εξίσου σημαντική. Σαν βέλτιστη θερμοκρασία για το 1^ο στάδιο επιλέγεται αυτή των 140°C, εφόσον το μοριακό βάρος που επιτευχθηκε είναι ικανοποιητικό, εν αντιθέσει με τις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η αλκοόλυση ήταν πολύ εντονότερη με το υλικό να έχει φτάσει σε επίπεδο ολιγομερούς.

5.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο μοριακό βάρος για το 1^ο στάδιο

Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης στα τελικά αποτελέσματα της δημιουργίας των βιτριμερών, έγινε δοκιμή του πρώτου σταδίου του SSP με θερμοκρασία 140 °C (24 h) αυτή την φορά όμως με μειωμένη συγκέντρωση των άλλων δειγμάτων.

Δηλαδή ενώ στις προηγούμενες δοκιμές για την επίδραση της θερμοκρασίας η συγκέντρωση της γλυκερίνης στο σύστημα ήταν 6.4 % w/w, σε αυτή την δοκιμή η σύγκριση γίνεται με συγκέντρωση γλυκερίνης 3.3 % w/w. Σε αυτή την περίπτωση η μείωση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης αναμένεται να έχει ως αποτέλεσμα μείωση της έκτασης των αντιδράσεων αλκοόλυσης, άρα και χαμηλότερη μείωση του μοριακού βάρους του scPLA. Οι 140 °C επιλέχθηκαν, διότι σε αυτή την θερμοκρασία παρατηρήθηκε η μικρότερη μείωση του μοριακού βάρους, σε συνδυασμό με έναν ικανοποιητικό αριθμό ακραίων καρβοξυλομάδων, όπως θα αποδειχτεί στο επόμενο κεφάλαιο, που θα ευνοήσει τον σχηματισμό του βιτριμερούς στο μεταγενέστερο στάδιο.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών ιξωδομετρίας για τον προσδιορισμό του M_v συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

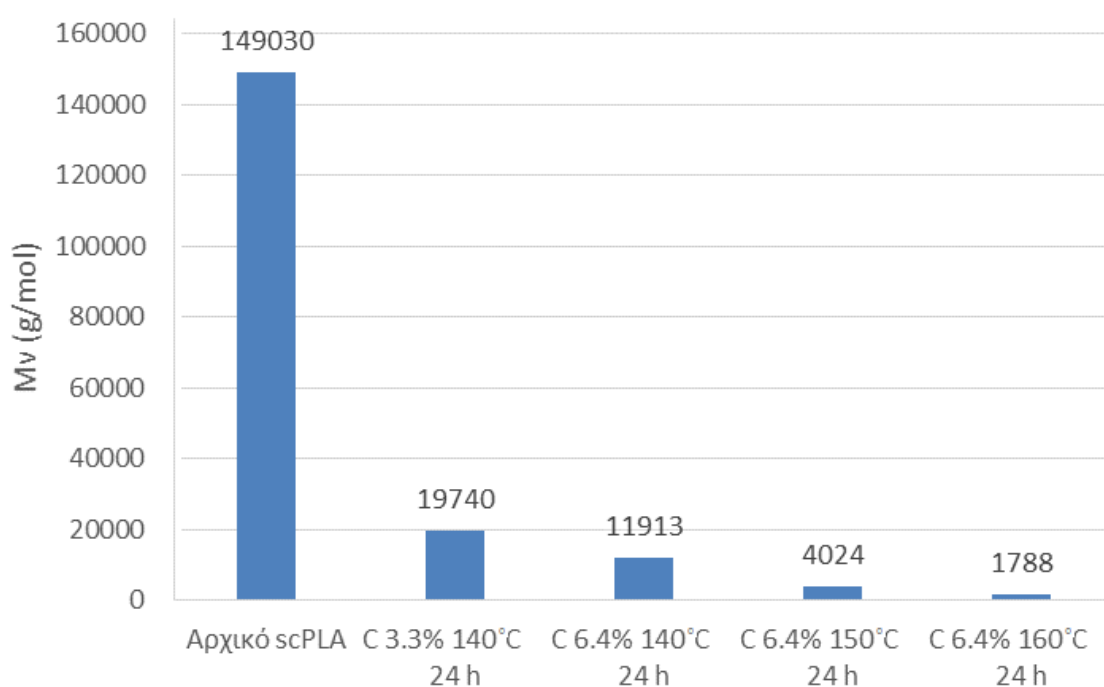
Πίνακας 5.4 : Η επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο μοριακό βάρος του scPLA για το 1^ο στάδιο της αλκοόλυσης

Συγκριτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για τα συστήματα συγκέντρωσης γλυκερίνης C6.4 % και C3.3 % για την θερμοκρασία των 140 °C του 1^{ου} σταδίου – Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης							
Δείγμα	m (mg)	C (g/dL)	t₀ (s)	t (s)	[η] (dL/g)	M_v (g/mol)	% μείωση
Αρχικό scPLA	146.35 ± 1.48	0.5047 ± 0.0051	127.24 ± 0.05	238.06 ± 0.74	1.3706 ± 0.0053	149030	-
C 6.4% 140 °C, 24 h	124.20 ± 0.99	0.4968 ± 0.0040	127.24 ± 0.05	139.84 ± 0.29	0.1925 ± 0.0122	11913	-92.01%
C 3.3% 140 °C, 24 h	125.90 ± 1.84	0.5036 ± 0.0074	127.24 ± 0.05	146.47 ± 0.22	0.2849 ± 0.0082	19740	-86.75

Σε αυτή την περίπτωση η μείωση του μοριακού βάρους είναι μικρότερη για το σύστημα συγκέντρωσης C 3.3% σε σχέση με το σύστημα συγκέντρωσης C 6.4% (86.75% έναντι

92.01%). Ωστόσο το μοριακό βάρος της C 3.3% είναι 1.66 φορές μεγαλύτερο αυτού της C 6.4%. Άρα η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης συνεπάγεται και περαιτέρω μείωση του μοριακού βάρους του scPLA, γεγονός που ποιοτικά μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης ελευθέρων υδροξυλίων από μέρους της γλυκερίνης. Η αύξηση αυτή της συγκέντρωσης των ελευθέρων υδροξυλίων ευνοεί της αντιδράσεις αλκοόλυσης που λαμβάνουν χώρα στις πολυμερικές αλυσίδες του scPLA.

Ακολουθεί συγκεντρικό διάγραμμα που απεικονίζει την μείωση του μοριακού βάρους με την αύξηση των συνθηκών θερμοκρασίας και συγκέντρωσης γλυκερίνης.

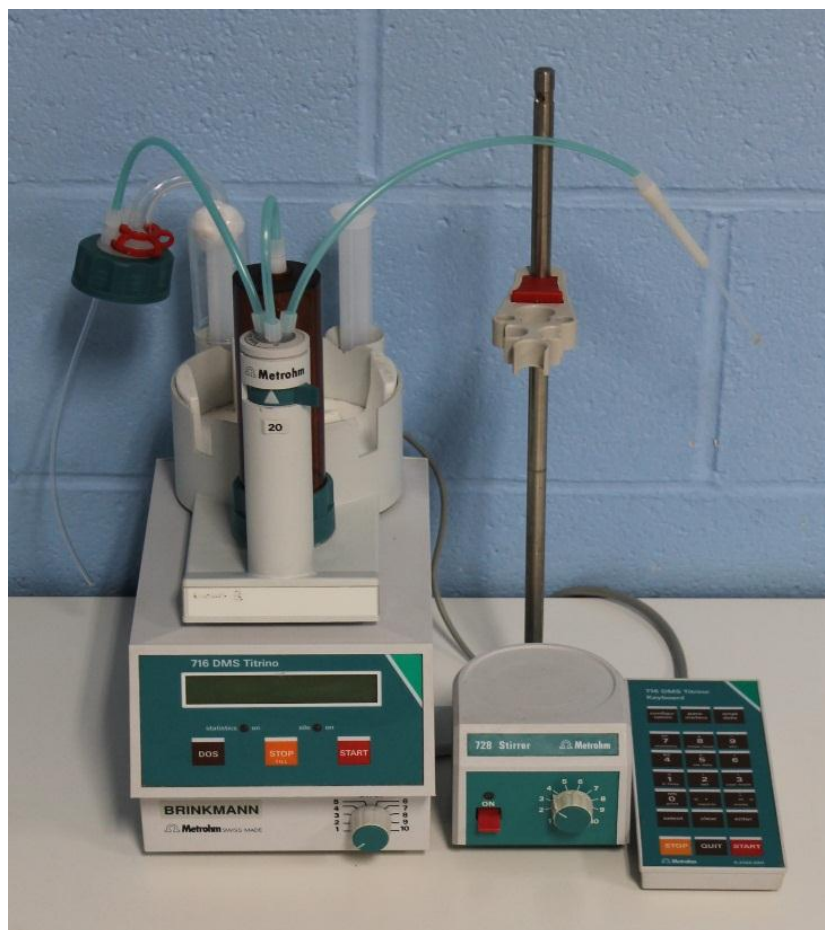


Σχήμα 5.1: Συγκριτικό διάγραμμα μοριακού βάρους – συνθηκών 1^{ου} σταδίου

5.2 Επίδραση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων στην συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA

Προκειμένου να αξιολογηθεί ο βαθμός της αλκοόλυσης του scPLA από την γλυκερίνη στο πρώτο στάδιο, έγινε χρήση ποτενσιομετρικού τιτλοδότη (μοντέλο 716 DMS Titrino της Metrohm), όπου προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA στο σύστημα scPLA, γλυκερίνης, καταλύτη για τις τρεις θερμοκρασίες του πρώτου

σταδίου ξεχωριστά, δηλαδή για 140°C, 150°C, 160°C, αλλά και για το παρθένο PLA στις θερμοκρασίες των 140 °C και 180°C , ώστε να υπάρχει σημείο αναφοράς και σύγκρισης.



Σχήμα 5.2: Ο ποτενσιομετρικός τιτλοδοτής 716 DMS Titrino της Metrohm [17]

5.2.1 Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων παρθένου scPLA και αρχικών συστημάτων αντίδρασης

Για να επαληθευτεί το γεγονός ότι κατά την διαδικασία παρασκευής του αρχικού συστήματος scPLA, γλυκερίνης, καταλύτη ψευδαργύρου $Zn(acac)_2$ δεν πραγματοποιείται κάποια ανεπιθύμητη αντίδραση η οποία να υποβαθμίζει το scPLA, έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων τόσο στο παρθένο scPLA, όσο και στα αρχικά συστήματα συγκέντρωσης C 3.3 % και C 6.4 % γλυκερίνης.

Πίνακας 5.5 : Αποτελέσματα τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων για το αρχικό scPLA και τα αρχικά συστήματα συγκέντρωσης C3.3 % και C6.4 %

Συγκριτικά αποτελέσματα τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων για το αρχικό στερεοσύμπλοκο PLA και τα αρχικά συστήματα C3.3 % και C6.4 %						
Δείγμα	m (g)	U₀ (mV)	N(meq/ml)	U_{EP} (mV)	EP (ml)	[-COOH]_{EP} (meq/kg)
Αρχικό scPLA	1.9669 ± 0.0080	122 ± 21	0.061 ± 0	-7 ± 8	0.939 ± 0.009	29.11 ± 0.17
Αρχικό σύστημα C3.3 %	1.9634 ± 0.0031	118 ± 15	0.061 ± 0	-9 ± 11	0.935 ± 0.004	29.03 ± 0.06
Αρχικό σύστημα C6.4 %	1.9469 ± 0.0203	97 ± 14	0.061 ± 0	-15 ± 20	0.930 ± 0.004	29.12 ± 0.19

Πράγματι, η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA τόσο στο αρχικό scPLA, όσο και στα αρχικά συστήματα C 3.3% Και C 6.4 % παρέμεινε στην περιοχή των 29.00 – 29.12 meq/kg πολυμερούς, άρα δεν μεταβλήθηκε σημαντικά κατά την διαδικασία παρασκευής των δύο αρχικών συστημάτων, επομένως επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι δεν έλαβε χώρα υποβάθμιση του scPLA. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να συνδυαστεί και με τα προηγούμενα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, όπου δεν παρουσιάστηκε αισθητή μεταβολή του μοριακού βάρους του scPLA κατά την δημιουργία των αρχικών συστημάτων.

Στην συνέχεια προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων των δειγμάτων αναφοράς του παρθένου PLA για την προσομοίωση του 1^{ου} (αυτόκλειστο παρουσία N₂, P<3 bar , 160°C , 24h) και του 2^{ου} σταδίου (post SSP, ροή 0.5 L/min N₂, 180°C ,3h) της πειραματικής διαδικασίας. Στα στάδια αυτά αναμένεται μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων, λόγω της απουσίας της γλυκερίνης– καταλύτη άρα και των αντιδράσεων αλκοόλυσης.

Πίνακας 5.6 : Αποτελέσματα τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων για την προσομοίωση του 1^{ου} και του 2^{ου} σταδίου για το παρθένο scPLA

Συγκριτικά αποτελέσματα τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων για το παρθένο stereocomplex PLA και τα δείγματα του για τις συνθήκες του 1^{ου} και του 2^{ου} σταδίου							
Δείγμα	m (g)	U₀ (mV)	N (meq/ml)	U_{EP} (mV)	EP (ml)	[-COOH]_{EP} (meq/kg)	% μεταβολή
Αρχικό scPLA	1.9669 ± 0.0080	122 ± 21	0.061 ± 0	-7 ± 8	0.939 ± 0.009	29.11 ± 0.17	
1 ^ο στάδιο	0.2101 ± 0.0078	-28 ± 5	0.061 ± 0	-158 ± 8	0.130 ± 0.011	37.57 ± 1.69	+29.08%
2 ^ο στάδιο	0.2144 ± 0.0018	-23 ± 1	0.061 ± 0	-155 ± 9	0.121 ± 0.001	34.43 ± 0.11	+18.29%

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του παρθένου scPLA από 29.11 meq/kg αυξήθηκε σε 37.57 meq/kg (αύξηση κατά 29.08%). Αυτό οφείλεται σε πιθανή θερμοκρασιακή καταπόνηση του υλικού η οποία επέφερε ψαλιδισμό των πολυμερικών αλυσίδων (chain scission).

Ωστόσο στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται μερική μείωση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε τυχόν αντιδράσεις πολυμερισμού που έλαβαν χώρα μεταξύ των ελεύθερων άκρων των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA εξαιτίας των επιπρόσθετων ακραίων ομάδων που δημιουργήθηκαν στο 1^ο στάδιο σε συνδυασμό με τις συνθήκες εντός του αντιδραστήρα. Δηλαδή η αυξημένη θερμοκρασία του 2^{ου} σταδίου, με ταυτόχρονη ροή φέροντος N₂, η οποία συνεισφέρει στην απομάκρυνση των παραπροϊόντων, ευνόησε την επανένωση ορισμένων πολυμερικών αλυσίδων που έσπασαν κατά το 1^ο στάδιο, οδηγώντας σε μεταπολυμερισμό του υλικού.

5.2.2 Επίδραση θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων

Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA για το πρώτο στάδιο της διαδικασίας δημιουργίας των βιτριμερών, λήφθηκαν δείγματα από τις ξεχωριστές δοκιμές στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 140°C, 150°C και 160°C αντίστοιχα. Η συγκέντρωση της γλυκερίνης στο σύστημα παρέμεινε ωστόσο σταθερή σε ποσοστό 6.4%. Η αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται να επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού των αντιδράσεων αλκοόλυσης. Παρακάτω δίνονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας 5.7: Η επίδραση της θερμοκρασίας της γλυκερίνης στις ακραίες καρβοξυλομάδες του scPLA για το 1^ο στάδιο του SSP

Συγκριτικά αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος για το σύστημα συγκέντρωσης γλυκερίνης C6.4 % για τις τρεις θερμοκρασίες του 1^{ου} σταδίου – Επίδραση της θερμοκρασίας							
Δείγμα	m (g)	U₀ (mV)	N(meq/ml)	U_{EP} (mV)	EP (ml)	[-COOH]_{EP} (meq/kg)	% μεταβολή
Αρχικό scPLA	1.9669 ± 0.0080	122 ± 21	0.061 ± 0	-7 ± 8	0.939 ± 0.009	29.11 ± 0.17	-
C 6.4% 140 °C, 24 h	0.4530 ± 0.0240	372 ± 10	0.061 ± 0	-66 ± 27	0.892 ± 0.025	120.19 ± 2.95	+312.88%
C 6.4% 150 °C, 24 h	0.3105 ± 0.0078	168 ± 22	0.061 ± 0	-197 ± 16	1.916 ± 0.062	376.28 ± 2.66	+1192.61%
C 6.4% 160 °C, 24 h	0.2164 ± 0.0017	412 ± 20	0.061 ± 0	-38 ± 5	1.752 ± 0.009	493.73 ± 1.28	+1596.08%

Σε αυτό το στάδιο παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA. Στην ηπιότερη θερμοκρασία εκ των τριών, στους 140°C η συγκέντρωση αυξήθηκε από 29.11 σε 120.19 meq/kg δηλαδή σχεδόν τετραπλασιάστηκε, ενώ στις άλλες δύο θερμοκρασίες αυξήθηκε σε 376.28 meq/kg (150°C) και 493.73 meq/kg (160°C). Η αύξηση αυτή συνδέεται άμεσα με τις αντιδράσεις αλκοόλυσης που προκαλούν τα ελεύθερα υδροξύλια της γλυκερίνης.

Επομένως η θερμοκρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πορεία των αντιδράσεων αλκοόλυσης, αφού η αύξηση της αυξάνει την ταχύτητα τους με αποτέλεσμα στον ίδιο χρόνο παραμονής (24 h) να παρατηρείται αυξανόμενος βαθμός αλκοόλυσης του scPLA. Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους του scPLA, αφού στα αντίστοιχα δείγματα παρατηρήθηκε υψηλή μείωση του μοριακού βάρους, λόγω της σχάσης των αλυσίδων του scPLA που προκάλεσε η αλκοόλυση (>90%).

5.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων για το 1^ο στάδιο

Σε αυτό το σημείο αξιολογήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης του συστήματος scPLA, γλυκερίνη, καταλύτη στην πορεία της αλκοόλυσης αλλά και στην δημιουργία των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA. Η μείωση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης συνεπάγεται και μειωμένη συγκέντρωση ελευθέρων υδροξυλίων, άρα και μειωμένη δημιουργία ακραίων καρβοξυλομάδων.

Στις δοκιμές αυτές, όπως και για το μοριακό βάρος προηγούμενως, τα δείγματα λήφθηκαν από την προσομοίωση του 1^{ου} σταδίου σε θερμοκρασία 140 °C (24h) και σε δύο συγκεντρώσεις γλυκερίνης 6.4 % και 3.3 % αντίστοιχα.

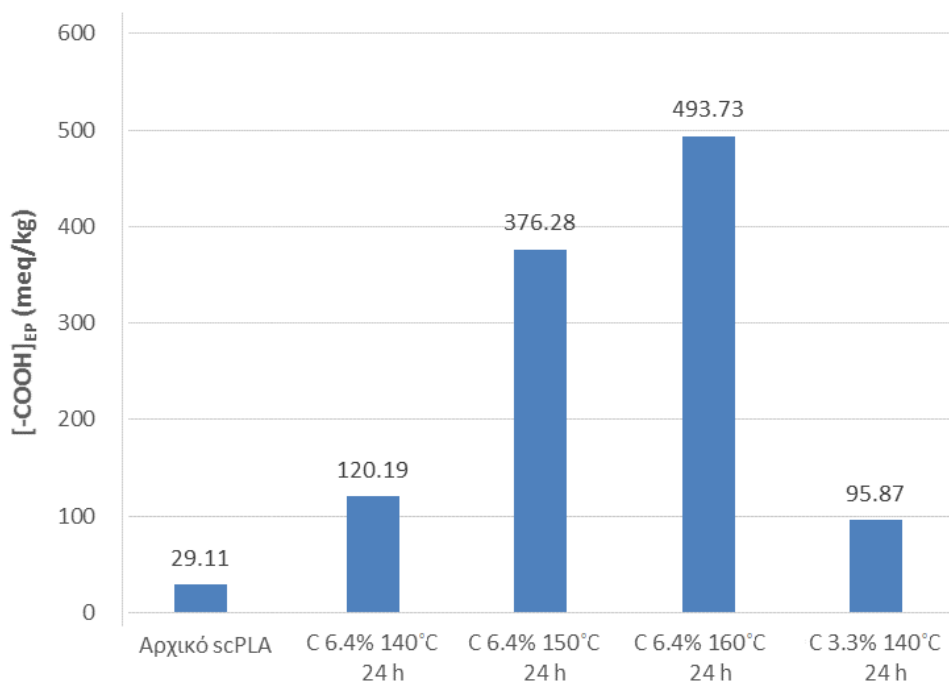
Στην συνέχεια δίνεται πίνακας που απεικονίζει τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA μετά το 1^ο στάδιο για τα δείγματα των δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων γλυκερίνης:

Πίνακας 5.8: Η επίδραση της θερμοκρασίας της γλυκερίνης στις ακραίες καρβοξυλομάδες του scPLA για το 1^ο στάδιο του SSP

Συγκριτικά αποτελέσματα τιτλοδότησης καρβοξυλομάδων για τα συστήματα συγκέντρωσης γλυκερίνης C6.4 % και C3.3 % για την θερμοκρασία των 140 °C του 1^{ου} σταδίου – Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης							
Δείγμα	m (g)	U₀ (mV)	N (meq/ml)	U_{EP} (mV)	EP (ml)	[-COOH]_{EP} (meq/kg)	% μεταβολή
Αρχικό scPLA	1.9669 ± 0.0080	122 ± 21	0.061 ± 0	-7 ± 8	0.939 ± 0.009	29.11 ± 0.17	-
C 6.4% 140 °C , 24 h	0.4530 ± 0.0240	372 ± 10	0.061 ± 0	-66 ± 27	0.892 ± 0.025	120.19 ± 2.95	+312.88%
C 3.3% 140 °C , 24 h	0.3344 ± 0.0061	-20 ± 16	0.061 ± 0	-268 ± 19	0.526 ± 0.005	95.87 ± 0.84	+229.34%

Σε αυτές τις δοκιμές παρατηρήθηκε και πάλι αύξηση των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA λόγω της παρουσίας της γλυκερίνης, ωστόσο η μείωση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στην αντιδρώσα μάζα είχε πράγματι ως αποτέλεσμα την μείωση της τελικής συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων από 120.19 σε 95.87 meq/kg. Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, αφού μειωμένη συγκέντρωση της γλυκερίνης κάτω από ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες επιφέρει μειωμένο βαθμό αλκοόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία και με το αποτέλεσμα της αντίστοιχης δοκιμής για την επίδραση στο μοριακό βάρος του scPLA, αφού η μείωση του ήταν μικρότερη για το δείγμα συγκέντρωσης C 3.3 % (19740 g/mol) γλυκερίνης έναντι του δείγματος C 6.4 % (11913 g/mol).

Ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει την αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων με την αύξηση των συνθηκών θερμοκρασίας και συγκέντρωσης γλυκερίνης.



Σχήμα 5.3: Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης ακραίων καρβοξυλομάδων – συνθηκών 1^{ου} σταδίου

5.3 Προσδιορισμός της αδιαλυτότητας των βιτριμερών σε χλωροφόρμιο

Το βασικό χαρακτηριστικό των βιτριμερών είναι ότι είναι αδιάλυτα στον διαλύτη του παρθένου πολυμερούς (εν προκειμένω στο χλωροφόρμιο), εξαιτίας του σχηματιζόμενου πλέγματος σταυροδεσμών.

Ο προσδιορισμός της αδιαλυτότητας γίνεται με τον προσδιορισμό του πηκτώματος από τον τύπο:

$$G_F(\%) = \frac{m_{\text{μετά}}}{m_{\text{πριν}}} * 100\%$$

Όπου :

$m_{\text{πριν}}$: η συνολική αρχική μάζα του δείγματος που τοποθετείται στην φιάλη

$m_{\text{πριν}}$: η ξηρή μάζα του δείγματος που είναι αδιάλυτη και συγκρατείται από το φίλτρο μετά την διήθηση

Κατά την διαδικασία αυτή το κλάσμα της μάζας του πολυμερούς στο οποίο δεν δημιουργήθηκε το δυναμικό πλέγμα σταυροδεσμών διαλύεται στον διαλύτη, ενώ το υπόλοιπο απομονώνεται με απομάκρυνση του χλωροφορμίου με διήθηση υπό κενό.

Στην ίδια διαδικασία υπεβλήθησαν και το παρθένο scPLA , αλλά και τα αρχικά συστήματα των δύο συγκεντρώσεων γλυκερίνης για να αποτελέσουν μέτρο σύγκρισης για τα παραγόμενα βιτριμερή. Στην συνέχεια ακολούθησε ζύγιση της μη διαλυτής μάζας που συνιστά το δυναμικό πλέγμα. Τα αποτελέσματα των ζυγίσεων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα των δοκιμών της αδιαλυτότητας σε χλωροφόρμιο

Συγκριτικά αποτελέσματα αδιαλυτότητας δειγμάτων σε χλωροφόρμιο					
Δείγμα	m_{αρχικό} (mg)	m_{φίλτρου} (mg)	m_{φίλτρου} (mg)	m_{αδιάλυτο} (mg)	G_F%
Παρθένο scPLA	251.2	364.8	365.3	0.5	0.2%
Αρχικό σύστημα C 6.4%	255.8	365.5	366.1	0.6	0.2%
Αρχικό σύστημα C 3.3%	230.8	328.1	329.4	1.3	0.6%
C 6.4% 140°C , 24h -> 180 °C, 3h	216.2	362.4	377.6	15.2	7.0%
C 6.4% 150°C , 24h -> 180°C, 3h	260.1	366.0	420.0	54.0	20.8%
C 6.4% 160°C , 24h -> 180°C, 3h	260.2	376.6	394.2	17.6	6.8%
C 6.4% 140°C , 24h -> 160°C, 3h	252.2	358.7	393.7	35.0	13.9%
C 3.3% 140 °C , 24h -> 160°C, 3h	205.8	383.9	396.5	12.6	6.1%

Τόσο το παρθένο scPLA όσο και τα αρχικά συστήματα παρουσίασαν αμελητέο ποσοστό αδιαλυτότητας κάτω του 1%. Ωστόσο όλα τα άλλα συστήματα μετά το πέρας του δευτέρου σταδίου παρουσίασαν σημαντικά αυξημένο ποσοστό πηκτώματος άνω του 6% ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αδιαλυτότητας που προέκυψε ήταν 20.8% και αντιστοιχεί στο δείγμα C 6.4% 150 °C, 24h -> 180 °C, 3h.

Το επόμενο υψηλότερο ποσοστό πηκτώματος είναι 13.9% και αντιστοιχεί στο δείγμα C 6.4% 140 °C, 24h -> 160 °C, 3h , ενώ το δείγμα C 3.3% 140 °C, 24h -> 160 °C, 3h που ουσιαστικά είναι ίδιων συνθηκών με μειωμένη συγκέντρωση γλυκερίνης, έχει σχεδόν υποδιπλάσιο ποσοστό πηκτώματος.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευθούν ως επακόλουθα του συνδυασμού της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων, του μοριακού βάρους, αλλά και της υψηλής θερμοκρασίας του 2^{ου} σταδίου.



Σχήμα 5.4: Λήψη των αδιάλυτων στερεών κατά την διήθηση του δείγματος 6.4% 150°C,24h->180°C,3h

Δηλαδή, το δείγμα C 6.4% 160 °C, 24 h -> 180°C, 3h είχε το μεγαλύτερο αρχικό αριθμό ακραίων καρβοξυλομάδων (493.7 meq/kg) αλλά ταυτόχρονα είχε υποστεί και την μεγαλύτερη υποβάθμιση στο μοριακό βάρος (μείωση κατά 98.80%) οπότε και δεν επωφελήθηκε από την υψηλή θερμοκρασία, καθώς υπέστη σημαντική καταπόνηση. Παράλληλα το δείγμα C 6.4% 140°C, 24h -> 180°C, 3h που είχε σημαντικά λιγότερες

ακραίες καρβοξυλομάδες (120.19 meq/kg) , αλλά υψηλότερο μοριακό βάρος στο 1^ο στάδιο υπέστη και αυτό καταπόνηση, ενώ οι λίγες καρβοξυλομάδες δεν του επέτρεψαν στον χρόνο των 3h να δημιουργήσει εκτεταμένο πλέγμα σταυροδεσμών.

Το δείγμα των C 6.4% 150 °C, 24h -> 180°C, 3h βρισκόταν σε μία μέση κατάσταση αριθμού ακραίων καρβοξυλομάδων – μοριακού βάρους, οπότε και σχημάτισε στο δεδομένο χρόνο των 3 ωρών το μεγαλύτερο πλέγμα.

Πρέπει να σημειωθεί πως για τα τρία δείγματα για τα οποία το 2^ο στάδιο του SSP πραγματοποιήθηκε στους 180°C υπήρξε μετάβαση από την στερεή στην κατάσταση τήγματος. Η θερμοκρασία αυτή αποδείχθηκε πως ήταν αρκετά υψηλή και οδήγησε στην τήξη του υλικού.



Σχήμα 5.5: Σύγκριση των προϊόντων της διεργασίας. Από αριστερά :

- A) Δείγμα C 6.4% μετά το 1^ο στάδιο της αλκοόλυσης (140°C, 24h) (μορφή σκόνης)
- B) Δείγμα C 6.4% 140°C, 24h -> 160°C, 3h (σκόνη με ελαφρά συσσωμάτωση χωρίς τήξη)
- C) Δείγμα C 6.4% 150°C, 24h -> 180°C, 3h (τήξη υλικού)

Γι' αυτό τον λόγο επιλέχθηκε μείωση της θερμοκρασίας τόσο του 1^{ου} όσο και του 2^{ου} σταδίου ώστε τόσο τα αποτελέσματα της αλκοόλυσης του 1^{ου} σταδίου, όσο και της μετεστεροποίησης του 2^{ου} σταδίου να είναι περισσότερο ελεγχόμενα, λόγω του μειωμένου ρυθμού των αντιδράσεων. Έτσι αν και τα δείγματα των 140°C, 24h -> 160°C, 3h παρέμειναν σε κατάσταση SSP με πολύ ελαφρά συσσωμάτωση, χωρίς δημιουργία

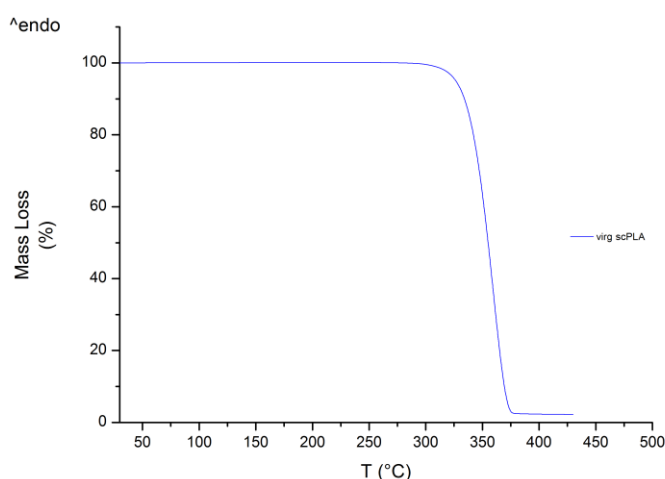
τηγμάτων, εντούτοις εξαιτίας του μειωμένου ρυθμού των αντιδράσεων λόγω χαμηλής θερμοκρασίας (η οποία γενικά είναι η πιο σημαντική παράμετρος ελέγχου του SSP αφού αλληλεπιδρά με τα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας) σχηματίστηκε ποσοτικά μικρότερος αριθμός διασταυρώσεων. Παράλληλα, η μείωση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης είχε ως φυσικό επακόλουθο τη μειωμένη δημιουργία πλέγματος (C 3.3 % vs C 6.4%).

5.4 Θερμικές ιδιότητες των πρώτων υλών

Η εφαρμογή της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), αλλά και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) επέτρεψε τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων τόσο του scPLA και της γλυκερίνης, όσο και του καταλύτη μετεστεροποίησης $Zn(acac)_2$, γεγονός που συμβάλει στην επιλογή των κατάλληλων θερμοκρασιακών συνθηκών τόσο για το 1^ο όσο και για το 2^ο στάδιο του SSP.

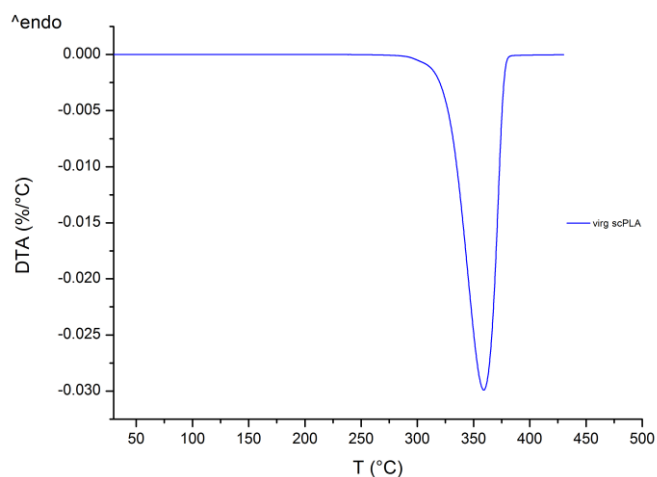
5.4.1 Θερμικές ιδιότητες του παρθένου scPLA

Κατά την ανάλυση TG καταγράφηκε το φαινόμενο της απώλειας μάζας κατά την αποικοδόμηση του scPLA.



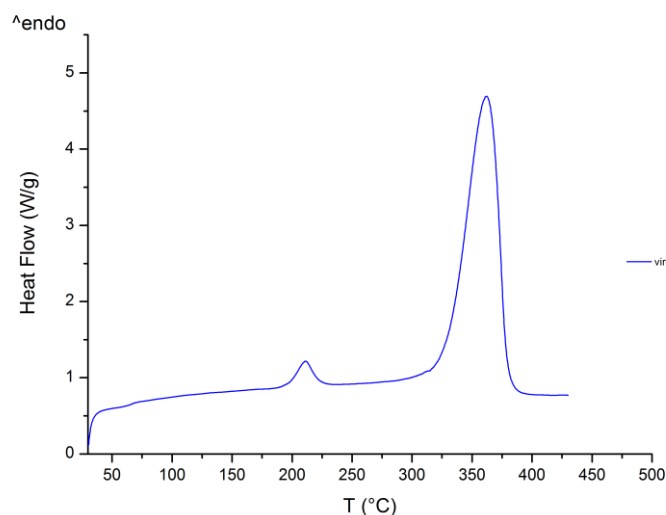
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα TGA του παρθένου scPLA

Συγκεκριμένα στους 326.3 °C έχει σημειωθεί απώλεια του 5% της μάζας του scPLA, ενώ η αποικοδόμηση του κορυφώνεται στους $T_d = 359^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα DTA του παρθένου scPLA

Εν συνεχεία, κατά την ανάλυση DSC σημειώθηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g ίση με $66\text{ }^\circ\text{C}$, αλλά και η θερμοκρασία τήξης T_m ίση με $211\text{ }^\circ\text{C}$. Στην πραγματικότητα οι τιμές αυτές δεν αντιπροσωπεύουν σημεία, αλλά θερμοκρασιακές περιοχές που λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω θερμικές μεταπτώσεις του πολυμερούς.



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα DSC του παρθένου scPLA

Πράγματι ως είδος το scPLA υπερτερεί σημαντικά των τυπικών PLA που έχουν σημεία τήξης από $150\text{ }^\circ\text{C}$ έως $160\text{ }^\circ\text{C}$. Η κρυσταλλικότητα του scPLA μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας την ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού scPLA ίση με 155 J/g [18].

$$\text{Οπότε το: } X_c (\%) = \frac{\Delta H_m \text{ δείγματος}}{\Delta H_m \text{ ολοκρυσταλλικού}} * 100\%$$

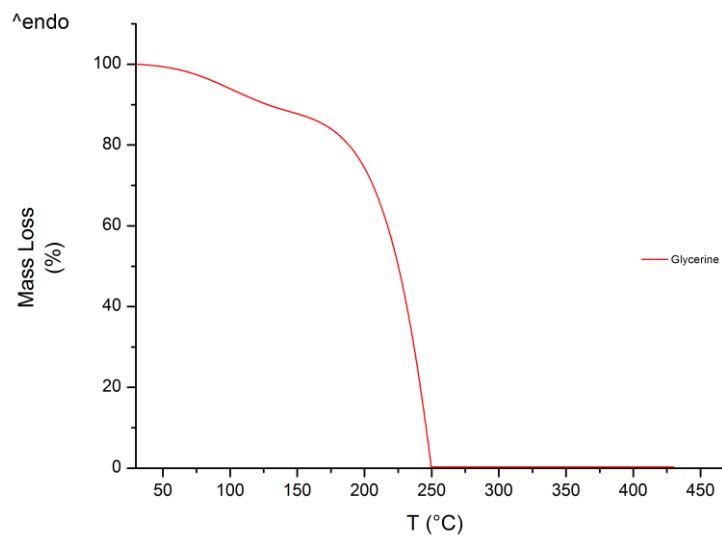
Εφόσον από τα δεδομένα του DSC προκύπτει πως η ενθαλπία τήξης του δείγματος είναι 34.3 J/g, τότε $X_c = 22.1\%$.

Πίνακας 5.10: Συγκεντρωτικός πίνακας θερμικών ιδιοτήτων του scPLA

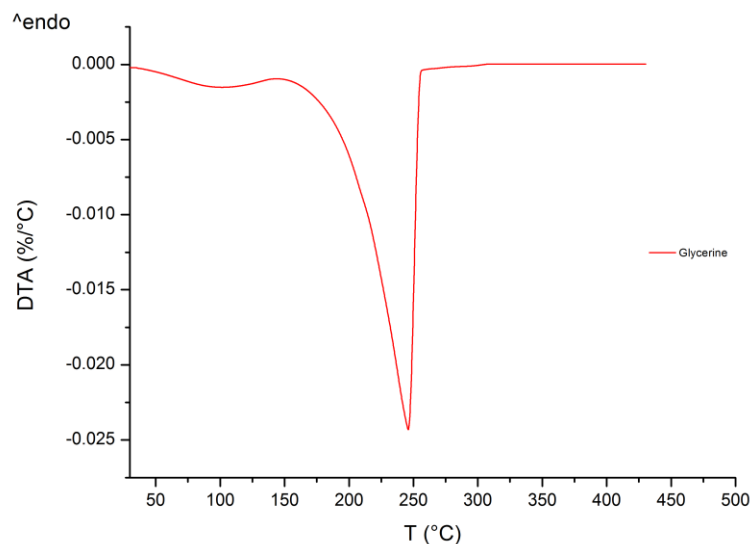
Θερμικές ιδιότητες του scPLA			
Δείγμα	T_m (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
scPLA	211.0	359.0	2.2 %

5.4.3 Θερμικές ιδιότητες της γλυκερίνης

Παρακάτω δίνονται τα γραφήματα TGA-DTA και DSC της γλυκερίνης που είναι η ουσία που αφενός στο 1^ο στάδιο αλκολύει τις πολυμερικές αλυσίδες του scPLA, αφετέρου στο 2^ο ενώνεται με τα άκρα των αλυσίδων του scPLA και σχηματίζει το αδιάλυτο δίκτυο των σταυροδεσμών.

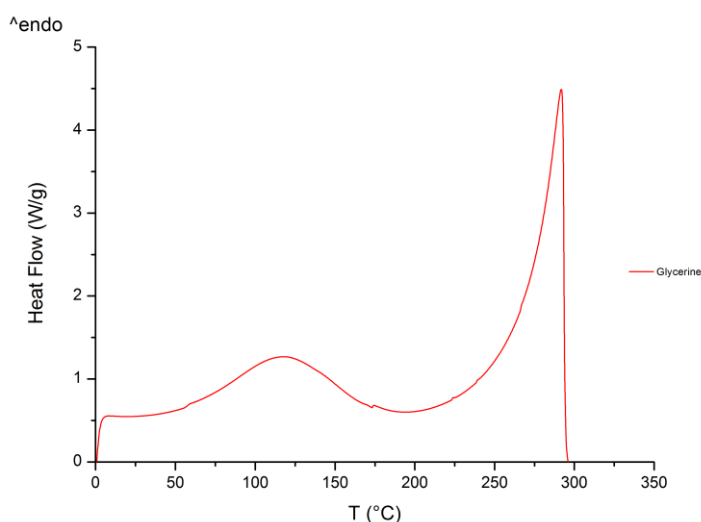


Σχήμα 5.9: Διάγραμμα TGA της γλυκερίνης



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα DTA της γλυκερίνης

Η γλυκερίνη ως ουσία βρίσκεται σε υγρή μορφή. Στο διάγραμμα TGA παρουσιάζεται απώλεια μάζας 16% μέχρι τους 160 °C. Το δεδομένο αυτό είναι σημαντικό και προκειμένου να αντιμετωπιστεί η πτητικότητα της γλυκερίνης, το 1^ο στάδιο του SSP, που είναι το στάδιο της αλκοόλυσης των αλυσίδων του scPLA από την γλυκερίνη, τελείται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υπό πίεση. Ο ρυθμός της απώλειας μάζας λόγω εξάτμισης της υγρής γλυκερίνης κορυφώνεται στην θερμοκρασία των 246°C



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα DSC της γλυκερίνης

Σύμφωνα με το διάγραμμα DSC παρατηρείται ενδόθερμη καμπύλη που κορυφώνεται στους 118°C και οφείλεται σε υγρασία, αφού η γλυκερίνη εξαιτίας των τριων υδροξυλίων

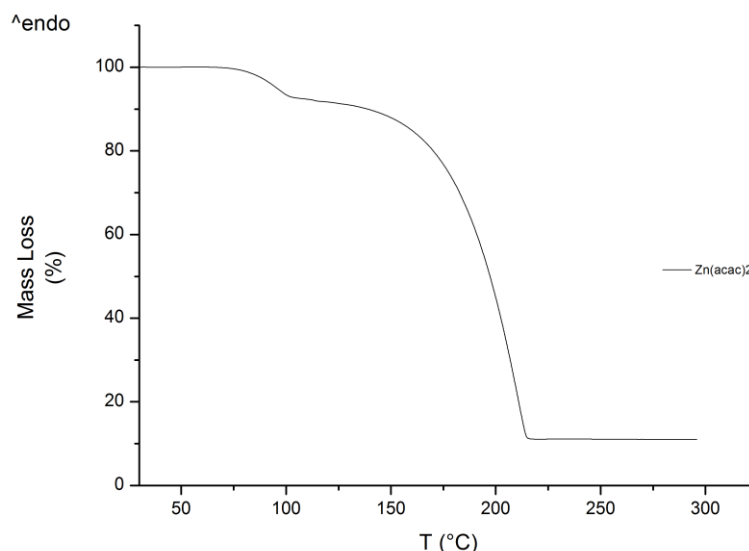
που περιέχει στην δομή της είναι υγροσκοπική ουσία. Επιπλέον, σε υψηλότερη θερμοκρασία ξεκινά και το εντονότερο ενδόθερμο φαινόμενο της εξάτμισης, με την κορυφή να βρίσκεται στους 289°C. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες TGA-DSC των θερμικών ιδιοτήτων της γλυκερίνης από την βιβλιογραφία, όπου η θερμοκρασία εξάτμισης της προσδιορίζεται στους 563K (290°C) [19].

Πίνακας 5.11: Συγκεντρωτικός πίνακας θερμικών ιδιοτήτων της γλυκερίνης

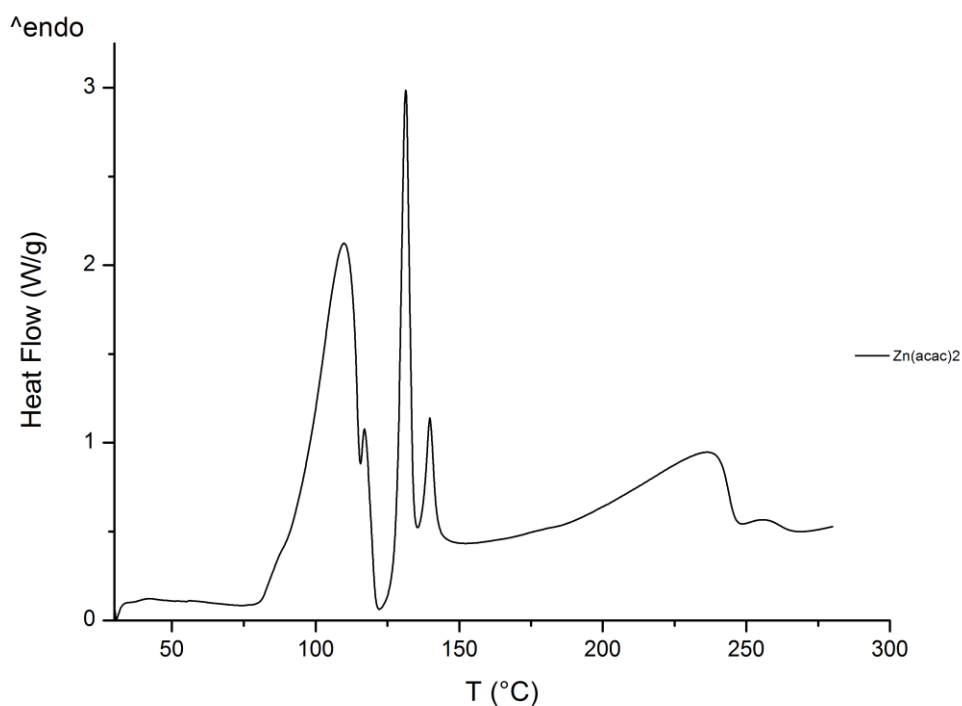
Θερμικές ιδιότητες της γλυκερίνης			
Δείγμα	T_{evap} (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
Γλυκερίνη	289.0	246.0	3.3 %

5.4.2 Θερμικές ιδιότητες του καταλύτη μετεστεροποίησης $\text{Zn}(\text{acac})_2$

Παρακάτω δίνονται τα γραφήματα TGA και DSC του $\text{Zn}(\text{acac})_2$, που είναι ο καταλύτης των αντιδράσεων μετεστεροποίησης του 2^{ου} σταδίου, προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες και η συμπεριφορά του.



Σχήμα 5.12: Διάγραμμα TGA του καταλύτη $\text{Zn}(\text{acac})_2$



Σχήμα 5.14: Διάγραμμα DSC του καταλύτη $Zn(acac)_2$

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το διάγραμμα DSC όπου παρατηρούνται 2 ενδόθερμες κύριες κορυφές η μία πλησίον της άλλης. Στην βιβλιογραφία, η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε αφυδάτωση του $Zn(acac)_2 \cdot nH_2O$ και η δεύτερη στην τήξη του $Zn(acac)_2$. Η κορυφή μεταξύ 200 και 250 °C αποδίδεται στην αποικοδόμηση του καταλύτη [21].

Πίνακας 5.12: Συγκεντρωτικός πίνακας θερμικών ιδιοτήτων του καταλύτη $Zn(acac)_2$

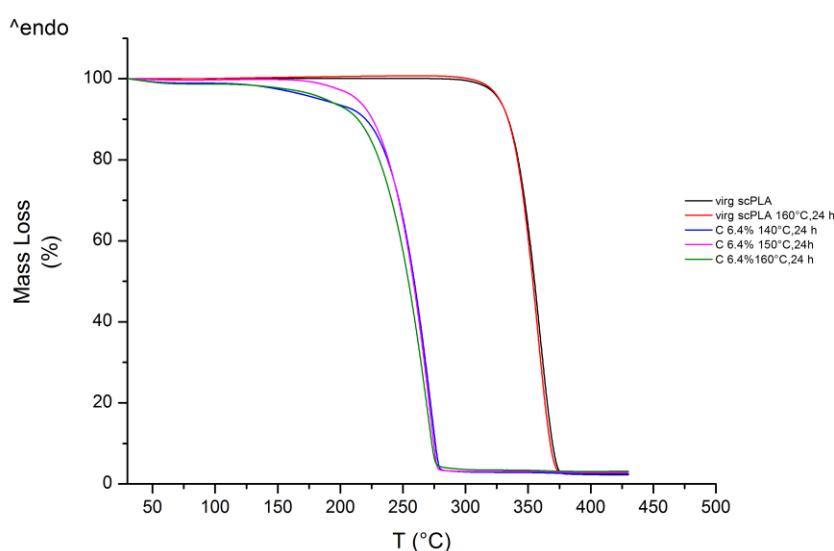
Θερμικές ιδιότητες του καταλύτη $Zn(acac)_2$			
Δείγμα	T_m (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
$Zn(acac)_2$	131.3	209.3	16.6 %

5.5 Επίδραση των συνθηκών θερμοκρασίας και συγκέντρωσης γλυκερίνης στις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων

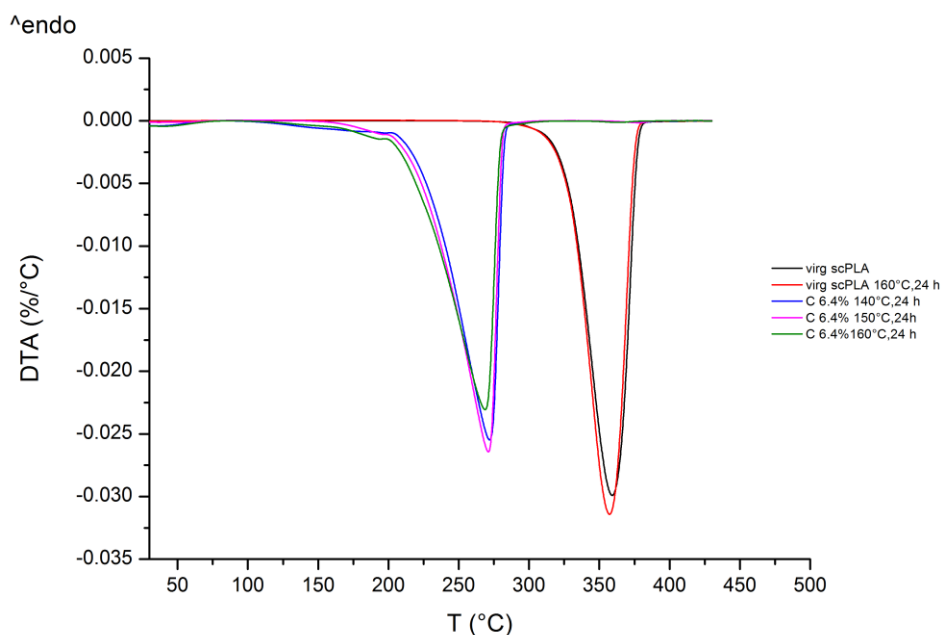
Με την χρήση του οργάνου TGA/DSC 1 STAR[®] System της Mettler Toledo διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας των δύο σταδίων και της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στις θερμικές ιδιότητες τόσο των ενδιάμεσων αλκοολυμένων προϊόντων, όσο και των βιτριμερών που είναι τα προϊόντα του δευτέρου σταδίου.

5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο 1^ο στάδιο του SSP

Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο 1^ο στάδιο του SSP για τις τρεις θερμοκρασίες λειτουργίας 140°C, 150°C και 160°C ξεχωριστά. Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα TG-DTA μεταξύ του αρχικού παρθένου scPLA, του παρθένου scPLA στους 160°C (προσομοίωση 1^{ου} σταδίου - δείγμα αναφοράς) και των τριών θερμοκρασιών 140°C, 150°C και 160°C του συστήματος scPLA, γλυκερίνης καταλύτη. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η μείωση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης με την αύξηση της θερμοκρασίας για το 1^ο στάδιο της αλκοόλυσης. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με την μείωση του μοριακού βάρους που διαπιστώθηκε κατά την ιξωδομετρία διαλύματος, αλλά και με την αύξηση των ακραίων καρβοξυλομάδων κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.



Σχήμα 5.15: Συγκριτικό γράφημα TGA για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)



Σχήμα 5.16: Αντίστοιχο συγκριτικό γράφημα DTA για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)

Πίνακας 5.13: Τιμές χαρακτηρισμού TGA-DTA για το 1^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας τιμών TGA-DTA για το 1^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

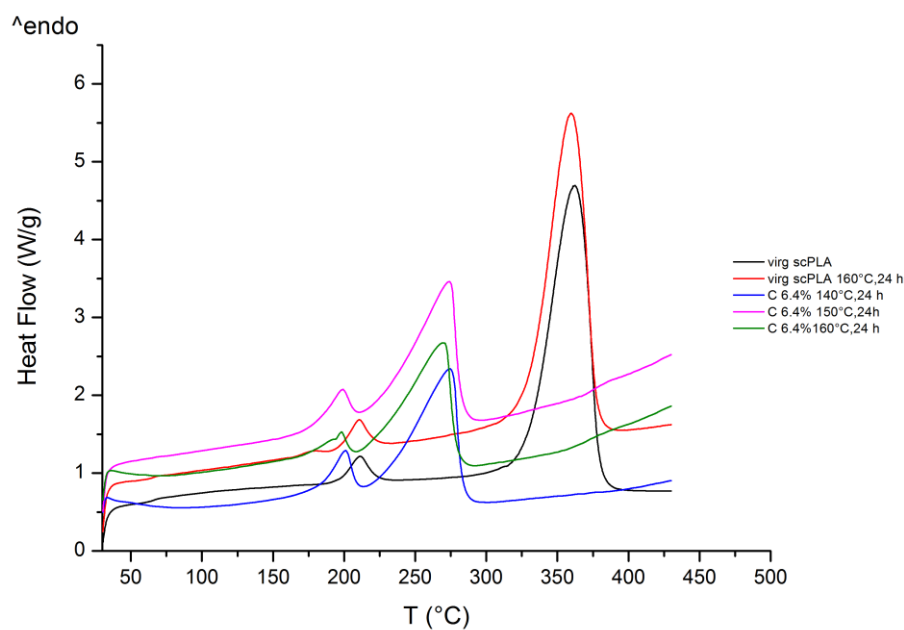
Α/Α	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	Θερμοκρασίας		Υπόλειμμα %
			T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	
1	virg scPLA	19.0	359.0	326.3	2.2
2	virg scPLA σε T=160 °C, 24 h	11.0	357.2	327.0	2.5
3	C 6.4 % T=140 °C, 24 h	13.9	272.0	183.8	2.4
4	C 6.4 % σε T=150 °C, 24 h	9.7	271.2	213.4	2.8
5	C 6.4 % σε T=160 °C, 24 h	11.5	268.7	187.8	3.1

Για το 1^ο στάδιο παρατηρείται πως το παρθένο scPLA δεν υφίσταται σημαντική υποβάθμιση στην θερμοκρασία των 160°C. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία αποικοδόμησης του μειώνεται από 359°C σε 357.17 °C. Πράγματι το παρθένο scPLA δεν υπέστη σημαντική μείωση του μοριακού του βάρους, ενώ οι ακραίες καρβοξυλομάδες παρουσίασαν μικρή αύξηση, ενδεικτική της χαμηλής θερμοκρασιακής καταπόνησης.

Αντίθετα τα συστήματα συγκέντρωσης γλυκερίνης C 6.4 % υποβαθμίζονται σημαντικά παρουσιάζοντας μεγάλη μείωση στην θερμοκρασία αποικοδόμησης. Ενδεικτικά η θερμοκρασία αποικοδόμησης για το παρθένο δείγμα αναφοράς των 160°C είναι 357.17°C ενώ για το αλκοολυμένο σύστημα αντίστοιχης θερμοκρασίας είναι 268.67°C. Δηλαδή παρατηρείται σημαντική μείωση κατά 88.5°C, αποτέλεσμα του υψηλού βαθμού αλκοόλυσης των αλυσίδων του scPLA.

Αν και οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης των συστημάτων για τις τρεις θερμοκρασίες δεν διαφέρουν όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, εντούτοις παρατηρείται μείωση της T_d ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας λειτουργίας. Μεταξύ 140°C και 150°C υπάρχει διαφορά μικρότερη του 1°C, αλλά μεταξύ 140°C και 160 °C παρατηρείται διαφορά περίπου 3.5°C. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ρυθμό της αλκοόλυσης άρα στον ίδιο χρόνο παραμονής των 24 ωρών παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του μοριακού βάρους.

Στην συνέχεια με την χρήση της ανάλυσης DSC προκύπτουν οι θερμοκρασιακές μεταπτώσεις των δειγμάτων. Κατά την παρακάτω ανάλυση διαπιστώθηκε μείωση της θερμοκρασίας τήξης των συστημάτων για τις τρεις θερμοκρασίες σε σύγκριση με το παρθένο scPLA. Το παρθένο δείγμα αναφοράς στους 160°C δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στην θερμοκρασία τήξης σε σχέση με το αρχικό παρθένο scPLA (Μείωση κατά 0.5 °C). Ωστόσο τα δείγματα των τριών θερμοκρασιών παρουσιάζουν σημαντική μείωση του σημείου τήξης άνω των 10°C.



Σχήμα 5.17: Συγκριτικά γραφήματα DSC για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)

Πίνακας 5.14: Τιμές χαρακτηρισμού DSC για το 1^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας τιμών DSC για το 1 ^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας						
Α/Α	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	Θερμοκρασίας		ΔH_m (J/g)	Xc (%)
			T_m (°C)	T_g (°C)		
1	virg scPLA	19.0	211.0	66.7	34.3	22.1%
2	virg scPLA σε T=160°C, 24h	11.0	210.5	65.0	40.3	22.1%
3	C 6.4 % T=140°C, 24h	14,0	200.8	-	52.2	26.0%

4	C 6.4 % σε T=150°C, 24h	9.7	198.5	-	53.19	33.7%
5	C 6.4 % σε T=160°C, 24h	11.5	198.2	-	45.1	34.3%

Συγκεκριμένα η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε για το δείγμα των 160 °C όπου από 211°C το T_m μειώθηκε στους 198°C. Ακόμη για το παρθένο scPLA παρατηρείται μικρή μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 1.7°C, ενδεικτική της μικρής θερμοκρασιακής υποβάθμισης του υλικού.

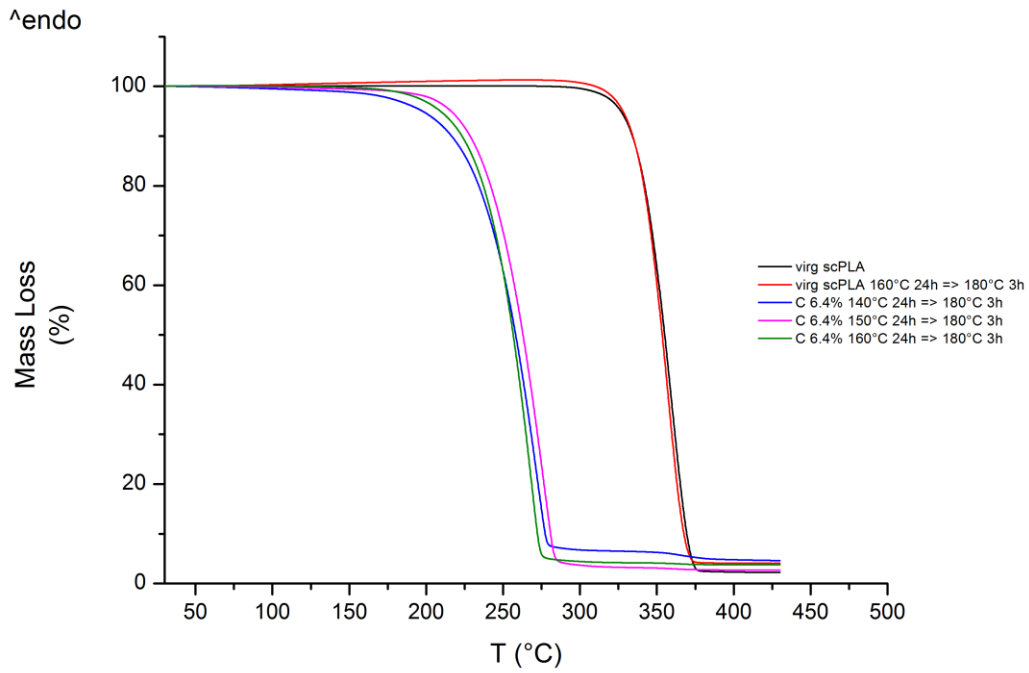
Ωστόσο παρατηρείται αύξηση στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων τόσο του παρθένου scPLA στους 160°C όσο και των δειγμάτων των τριών θερμοκρασιών εξαιρουμένου του δείγματος των 160°C, του οποίου ωστόσο και πάλι η κρυσταλλικότητα είναι υψηλότερη από αυτή του παρθένου scPLA.

Η αύξηση της κρυσταλλικότητας μπορεί να αποδοθεί στο ότι οι μικρότερες πολυμερικές αλυσίδες που δημιουργούνται εξαιτίας της αλκοόλυσης είναι ευκολότερο να αναδιαταχθούν λόγω υψηλότερης κινητικότητας και να σχηματίσουν κρυστάλλους ευνοούμενες και από την υψηλή θερμοκρασία. Παρόλα αυτά για το δείγμα των 160°C η θερμοκρασιακή καταπόνηση φαίνεται πως μείωσε την έκταση αυτού του φαινομένου.

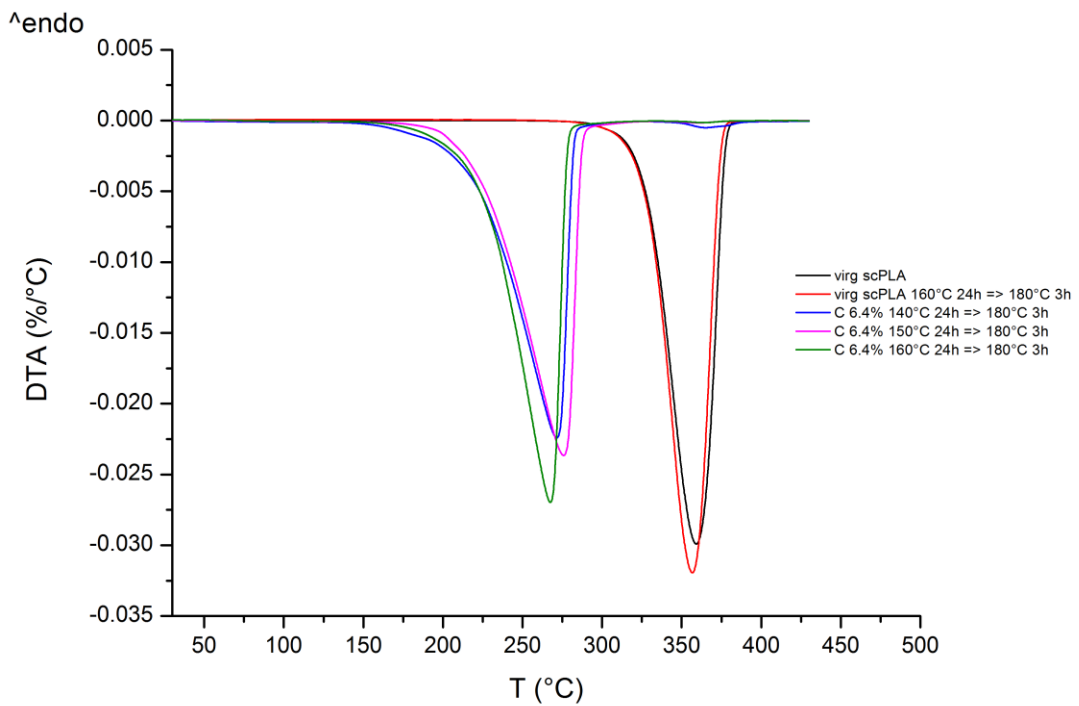
5.5.2 Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού του 2^{ου} σταδίου

Πέρα από τις ιδιότητες των δειγμάτων του πρώτου σταδίου, η θερμοκρασία λειτουργίας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και τις ιδιότητες των προϊόντων του δεύτερου σταδίου. Όσον αφορά τα αποτελέσματα των αναλύσεων TG-DTA για το παρθένο PLA διαπιστώθηκε αμελητέα μείωση της θερμοκρασίας αποδόμησης κάτω του 0.5 °C. Ωστόσο το δείγμα C6.4% 150°C, 24h -> 180°C, 3h, ήταν το μοναδικό που παρουσίασε αύξηση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης από 271.17°C σε 275.83 °C. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να

συνδεθεί με το γεγονός ότι το δείγμα αυτό παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος (20.8%).



Σχήμα 5.18 : Συγκριτικό γράφημα TGA για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)



Σχήμα 5.19 : Συγκριτικό γράφημα DTA για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)

Πίνακας 5.15: Τιμές χαρακτηρισμού TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας τιμών TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	θερμοκρασίας		
			T_d (°C)	T_{5%} (°C)	Υπόλειμμα %
1	virg scPLA	19.0	359.0	326.3	2.2
2	virg scPLA 1 ^ο στάδιο T=160°C, 24h 2 ^ο στάδιο 180°C, 3 h	9.2	356.7	328.0	4.1
3	C 6.4% 140°C , 24h -> 180°C , 3h	15.3	271.5	197.8	4.6
4	C 6.4% 150 °C , 24h -> 180°C , 3h	13.2	275.8	216.4	2.7
5	C 6.4% 160°C , 24 h -> 180°C , 3h	7.9	267.5	209.4	3.8

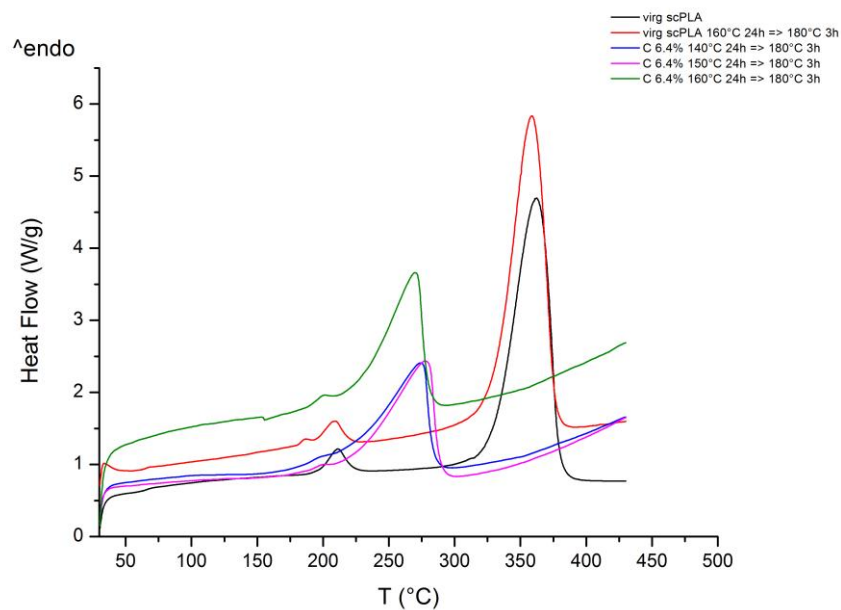
Για τα άλλα δύο δείγματα των 140°C και 160°C δεν σημειώθηκε μεγάλη μεταβολή στην θερμοκρασία αποικοδόμησης μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου (μείωση κατά 0.5-1°C). Ωστόσο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η θερμοκρασία απώλειας του 5% της μάζας του δείγματος αυξήθηκε σημαντικά και για τα δύο δείγματα. Για το δείγμα των 140°C αυξήθηκε από 183.82°C σε 197.77 °C και για το δείγμα των 160°C από 187.81°C σε 209.40°C δηλαδή αύξηση άνω των 20°C. Επομένως στην περίπτωση αυτή το μικρό ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος (~7%) βοήθησε στην αύξηση της θερμικής αντοχής των δειγμάτων

ωστόσο δεν ήταν αρκετό όπως στην περίπτωση του δείγματος των 150°C για να προκαλέσει ανύψωση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης.

Πίνακας 5.16: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	T_{απώλειας του 5%} (°C)	Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	T_{5%} (°C)
virg scPLA	359.0	326.3	virg scPLA	359.0	326.3
virg scPLA 1 ^ο στάδιο T=160°C, 24h	357.2	327.1	virg scPLA 2 ^ο στάδιο 180°C, 3h	356.7	328.0
C 6.4% 140°C, 24h	272.0	183.8	C 6.4% 140°C, 24h -> 180°C, 3h	271.5	197.8
C 6.4% 150°C, 24h	271.2	213.4	C 6.4% 150°C, 24h -> 180°C, 3h	275.8	216.4
C 6.4% 160°C, 24h	268.7	187.8	C 6.4% 160°C, 24h -> 180°C, 3h	267.5	209.4

Η ανάλυση DSC έδωσε επιπλέον στοιχεία για τις θερμικές ιδιότητες των προϊόντων του δευτέρου σταδίου . Οι θερμοκρασίες τήξης δεν μεταβλήθηκαν αισθητά για τα δείγματα ωστόσο παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων των τριών θερμοκρασιών από 1^ο σε 2^ο στάδιο.



Σχήμα 5.20: Συγκριτικά γραφήματα DSC για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας)

Πίνακας 5.17: Τιμές χαρακτηρισμού DSC για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας τιμών DSC για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	θερμοκρασίας		
			T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
1	virg scPLA	19.0	211.0	36.1	22.1%
2	virg scPLA 1 ^ο στάδιο T=160°C, 24h 2 ^ο στάδιο 180°C, 3h	9.2	209.2	47.6	30.7%
3	C 6.4% 140°C, 24h -> 180°C, 3h	15.3	197.5	5.9	3.8%

4	C 6.4% 150°C , 24h -> 180°C , 3h	13.2	199.0	9.2	5.9%
5	C 6.4% 160°C , 24 h -> 180°C , 3h	7.9	199.83	10.3	6.6%

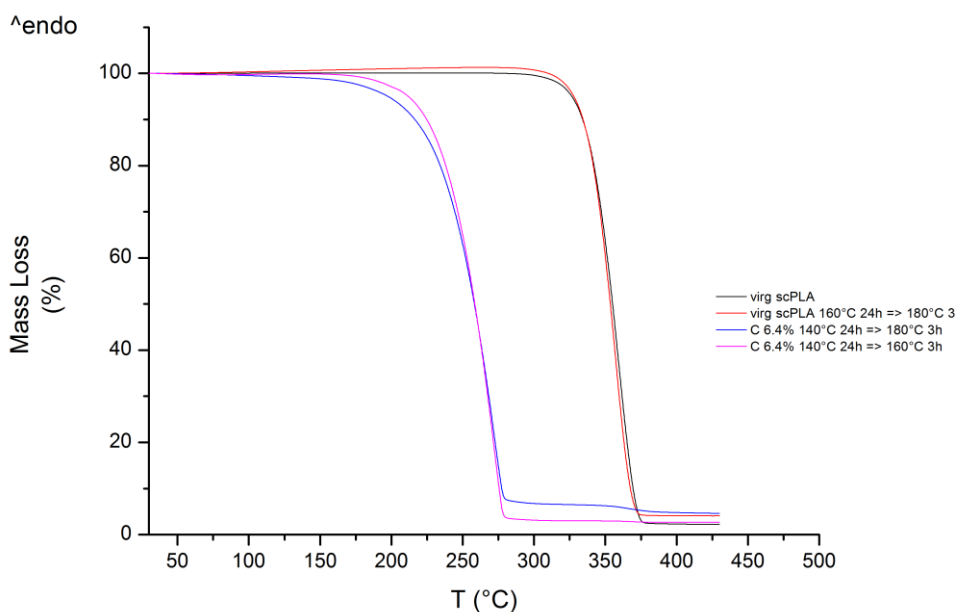
Πίνακας 5.18: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
Όνομα Δείγματος	T_m (°C)	X_c (%)	Όνομα Δείγματος	T_m (°C)	X_c (%)
virg scPLA	211.0	22.1%	virg scPLA	211.0	22.1%
virg scPLA 1 ^ο στάδιο T=160 °C, 24h	210.5	26.0%	virg scPLA 1 ^ο στάδιο T=160 °C, 24h 2 ^ο στάδιο 180°C, 3h	209.2	30.7%
C 6.4% 140 °C, 24h	200.7	33.7%	C 6.4% 140°C , 24h -> 180°C , 3h	197.5	3.8%
C 6.4% 150 °C, 24h	198.5	34.3%	C 6.4% 150°C , 24 h -> 180°C, 3h	199.0	5.9%
C 6.4% 160 °C, 24h	198.2	29.1%	C 6.4% 160 °C, 24 h -> 180 °C, 3h	199.8	6.6%

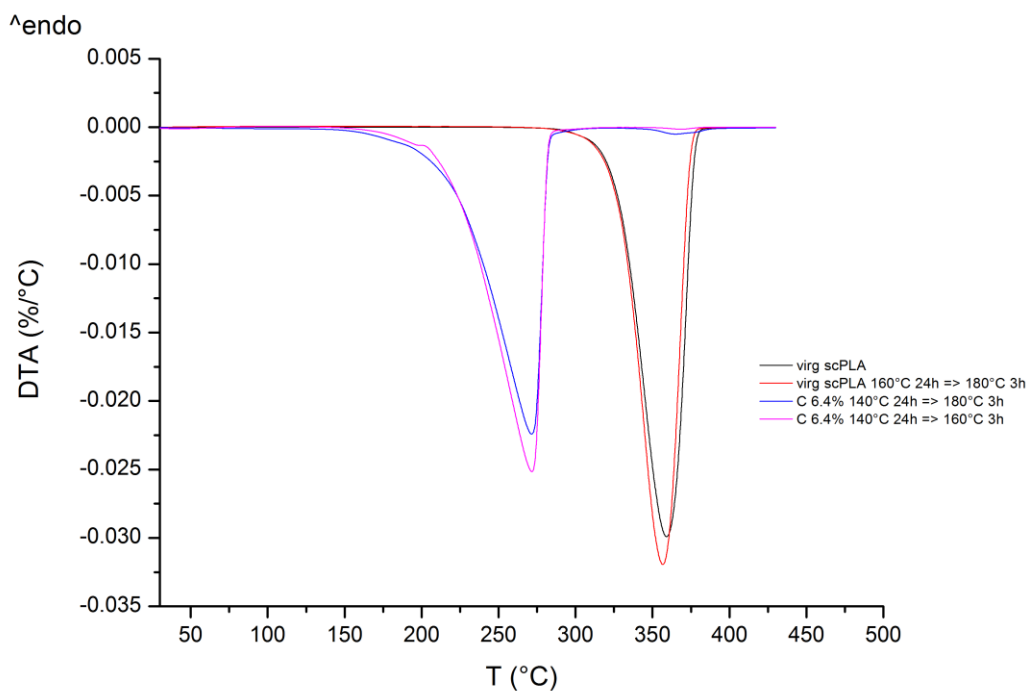
Συγκεκριμένα η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων των 140°C και 150°C παρουσίασε σημαντική μείωση άνω του 25% ενώ των 160 °C άνω του 20%. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μετάβαση των δειγμάτων από την στερεή κατάσταση στην κατάσταση τήγματος κατά την διάρκεια του 2^{ου} σταδίου εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας των 180°C. Αντίθετα η κρυσταλλικότητα του παρθένου scPLA κατά την προσομοίωση του 2^{ου} σταδίου αυξήθηκε κατά 4.7% , λόγω της περαιτέρω θερμοκρασιακής καταπόνησης που είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία περαιτέρω μικρότερων και ευκίνητων αλυσίδων οι οποίες μπορούν να διαταχθούν ευκολότερα σε κρυσταλλικό πλέγμα.

5.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο 2^ο στάδιο του SSP

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων C 6.4% 140°C, 24 h -> 180°C , 3h και C 6.4% 140°C , 24h -> 160°C, 3h όπου όλες οι παράμετροι παραμένουν σταθεροί εκτός από την θερμοκρασία του 2^{ου} σταδίου. Σύμφωνα με τα διαγράμματα TGA-DTA παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης και για τα δύο δείγματα σε σύγκριση με το παρθένο scPLA. Τα T_d και των δύο δειγμάτων έχουν σχεδόν ίδια τιμή στους 271.5°C .



Σχήμα 5.21: Συγκριτικό γράφημα TGA για το 2^ο στάδιο (160 °C vs 180 °C)



Σχήμα 5.22: Συγκριτικό γράφημα DTA για το 2^ο στάδιο (160 °C vs 180 °C)

Ωστόσο το δείγμα των 160°C παρουσιάζει $T_{\text{απώλειας του 5\%}}$ υψηλότερη κατά 15°C έναντι του δείγματος των 180°C. Η παράμετρος αυτή επηρεάστηκε πιθανότατα από το ότι στο δείγμα των 160°C δημιουργήθηκε σχεδόν το διπλάσιο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος (13.88% έναντι 7.03%).

Πίνακας 5.19: Αποτελέσματα TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP (θερμοκρασία 160 °C vs 180 °C)

Πίνακας τιμών TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας

A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Υπόλειμμα %
1	virg scPLA	19.0	359.0	326.3	2.2
2	virg scPLA 160°C 24h => 180°C 3h	9.2	356.7	328.0	4.1

3	C 6.4% 140°C 24h => 180°C 3h	15.3	271.5	197.8	4.6
4	C 6.4% 140 °C , 24 h -> 160 °C , 3 h	10,0	271. 7	212.1	2.7

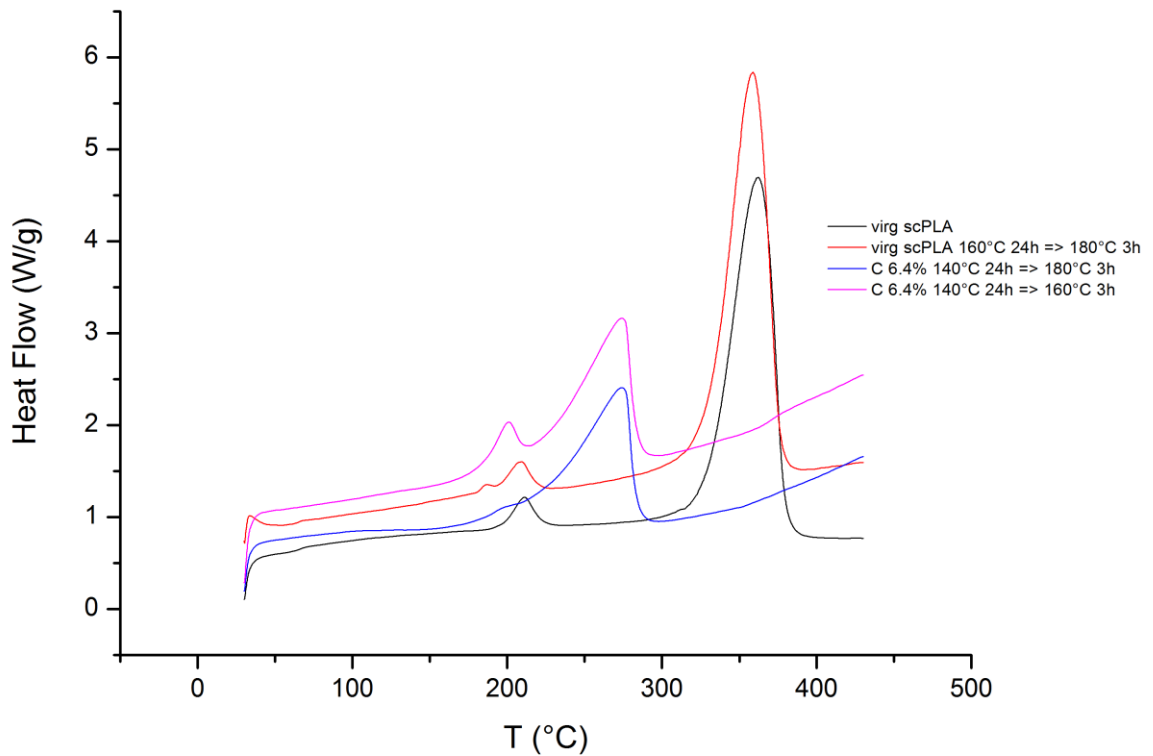
Από το 1^ο στο 2^ο στάδιο δεν πραγματοποιείται μεταβολή της θερμοκρασίας αποικοδόμησης τόσο για το δείγμα των 160 °C όσο και για το δείγμα των 180 °C. Παρόλα αυτά παρατηρείται αύξηση άνω των 10 °C της $T_{5\%}$ και για τα δύο δείγματα, ενώ για το δείγμα των 160°C η αύξηση αυτή είναι 28 °C. Η αύξηση αυτή μπορεί και πάλι να αποδοθεί στο σχηματιζόμενο πλέγμα σταυροδεσμών που αν και αποτελεί μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας των δειγμάτων, ενισχύει την αντοχή τους.

Πίνακας 5.20: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - (θερμοκρασία 160 °C vs 180°C)

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)
virg scPLA	359.0	326.3	virg scPLA	359.0	326.3
virg scPLA	357.2	327.01	virg scPLA	356.6	328.0
1 ^ο στάδιο T=160°C, 24h			2 ^ο στάδιο 180°C, 3h		
C 6.4% 140°C 24h	272.0	183.8	C 6.4% 140°C, 24 h -> 180°C, 3h	271.5	197.8

C 6.4% 140°C 24h	272.0	184.1	C 6.4% 140°C, 24 h -> 160°C, 3h	271.7	212.1
---------------------	-------	-------	---------------------------------------	-------	-------

Κατά την ανάλυση DSC διαπιστώθηκε πως το δείγμα των 160°C παρουσίασε ελαφρώς υψηλότερο σημείο τήξης κατά 2.5°C. Ωστόσο το δείγμα των 160°C έχει σημαντικά υψηλότερο ποσοστό κρυσταλλικότητας 24.4% έναντι του 3.8% του δείγματος των 180°C. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το τελευταίο δείγμα μετέβη σε κατάσταση τήγματος κατά την διεργασία του 2^{ου} σταδίου, ενώ το 1^ο παρέμεινε σε στερεή κατάσταση.



Σχήμα 5.23: Συγκριτικό γράφημα DSC για το 2^ο στάδιο (160 °C vs 180 °C)

Πίνακας 5.21: Αποτελέσματα DSC για το 2^ο στάδιο του SSP (θερμοκρασία 160 °C vs 180 °C)

Πίνακας τιμών DSC για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
1	virg scPLA	19.0	211.0	36.14	22.1%
2	virg scPLA 160°C 24h => 180°C 3h	9.2	209.2	47.6	30.7%
3	C 6.4% 140°C 24h => 180°C 3h	15.3	197.5	5.9	3.8%
4	C 6.4% 140°C , 24h - > 160 °C, 3h	10,0	200.7	37.8	24.4%

Από το 1^ο στο 2^ο στάδιο παρατηρείται διατήρηση των ιδιοτήτων των υλικών , εντούτοις το δείγμα των 180 °C υπέστη μικρή μείωση στην θερμοκρασία τήξης και μεγάλη μείωση στην κρυσταλλικότητα λόγω της υψηλής θερμοκρασιακής καταπόνησης που οδήγησε σε τήξη του.

Αντιθέτως για το δείγμα των 160°C η κρυσταλλικότητα μειώνεται λόγω της δημιουργίας του πλέγματος. Παράλληλα το ποσοστό της κρυσταλλικότητας του παραμένει κοντά στην τιμή του παρθένου scPLA, οπότε γενικότερα δεν υπάρχει υποβάθμιση της κρυσταλλικότητας κατά την δημιουργία του βιτριμερούς.

Πίνακας 5.22: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - (θερμοκρασία 160 °C vs 180 °C)

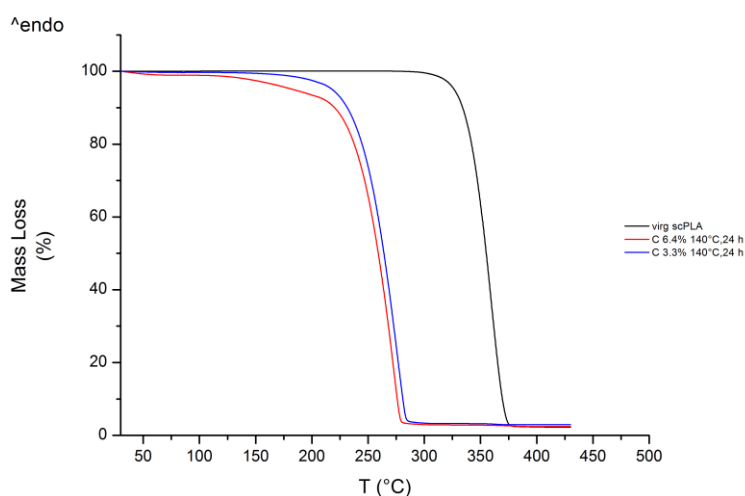
Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP –					
διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας					
Όνομα Δείγματος	T_m	X_c	Όνομα Δείγματος	T_m	X_c
	(°C)	(%)		(°C)	(%)
virg scPLA	211.0	22.1%	virg scPLA	211.0	22.1%
virg scPLA	210.5	26.0%	virg scPLA	209.2	30.7%
1 ^ο στάδιο T=160 °C, 24h			2 ^ο στάδιο T=180 °C , 24 h		
C 6.4% 140 °C, 24h	200.7	33.7%	C 6.4% 140 °C , 24 h -> 180 °C , 3 h	197.5	3.8%
C 6.4% 140 °C, 24 h	200.7	33.7%	C 6.4% 140 °C , 24 h -> 160 °C , 3 h	200.7	24.4%

5.5.4 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο 1^ο στάδιο του SSP

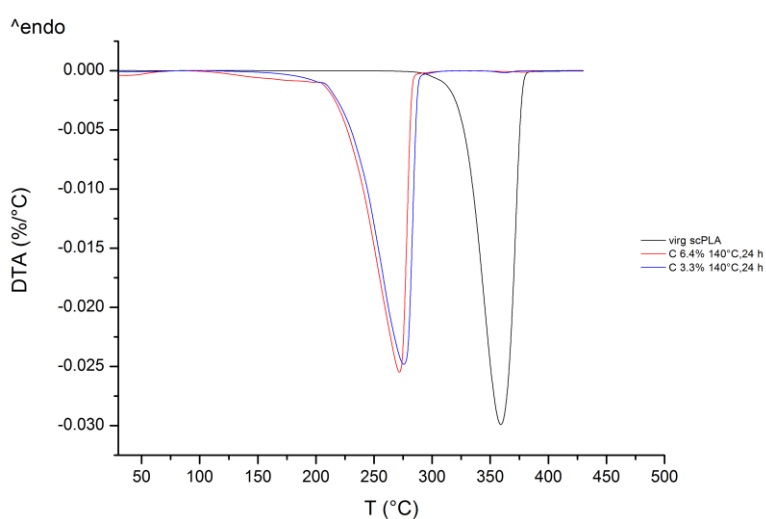
Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στις θερμικές ιδιότητες των προϊόντων του πρώτου σταδίου του SSP πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις TG/DTA και DSC σε δύο διαφορετικά δείγματα συγκέντρωσης γλυκερίνης C 6.4% w/w και C 3.3% w/w. Η θερμοκρασία του πρώτου σταδίου ήταν 140 °C και ο χρόνος παραμονής 24h και για τα δύο δείγματα.

Κατά την ανάλυση TG/DTA παρουσιάστηκε σημαντική μείωση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης και των δύο δειγμάτων έναντι του παρθένου scPLA. Συγκεκριμένα για το δείγμα C 6.4% η T_d μειώθηκε στους 272 °C, ενώ για το δείγμα C 3.3% η T_d μειώθηκε στους 275.67°C (T_d Παρθένου scPLA = 359°C) . Επομένως και για τα δύο δείγματα σημειώθηκε υψηλή

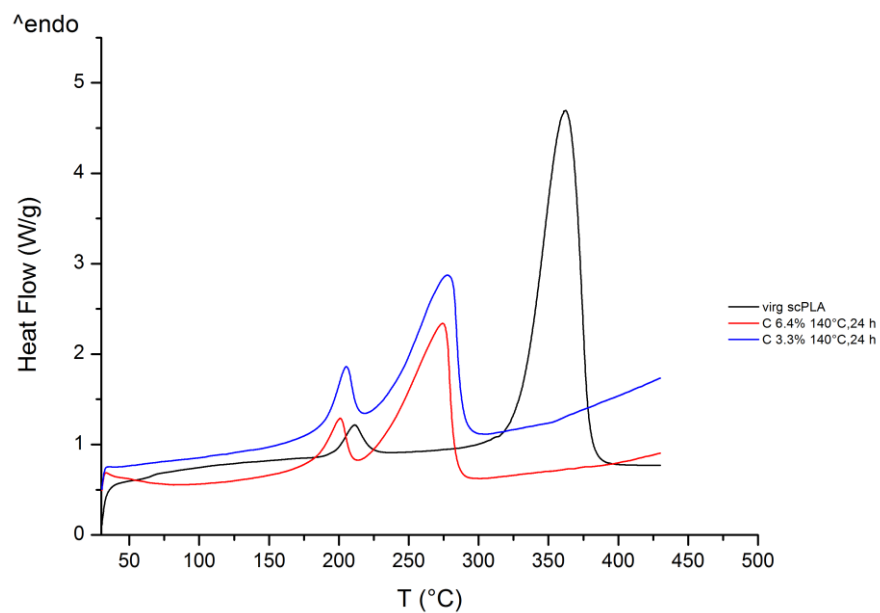
πτώση της θερμοκρασίας αποικοδόμησης άνω των 80°C, ωστόσο το δείγμα με την μικρότερη συγκέντρωση γλυκερίνης εμφάνισε καλύτερη θερμοκρασιακή αντοχή κατά περίπου 3.5°C. Επιπλέον αξίζει να αναφερθεί πως το δείγμα C 3.3% ξεκίνησε να αποικοδομείται σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία από το δείγμα C6.4%. Χαρακτηριστικά, η τιμή της $T_{5\%}$ για το C 3.3% είναι 218.37 °C έναντι του 184.15 °C του C6.4%. Δηλαδή το δείγμα μικρότερης συγκέντρωσης γλυκερίνης αρχίζει να αποικοδομείται σε θερμοκρασία υψηλότερη κατά 34°C , ενδεικτικό στοιχείο της υψηλότερης θερμοκρασιακής αντοχής λόγω του χαμηλότερου βαθμού αλκοόλυσης.



Σχήμα 5.24: Συγκριτικό γράφημα TGA για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)



Σχήμα 5.25: Συγκριτικό γράφημα DTA για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)



Σχήμα 5.26: Συγκριτικό γράφημα DSC για το 1^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)

Πίνακας 5.23: Τιμές χαρακτηρισμού TGA-DTA για το 1^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας τιμών TGA-DTA για το 1 ^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης					
A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
1	virg scPLA	19.0	359.0	326.7	2.2
2	C 6.4% 140 °C , 24 h	14,0	272.0	184.1	2.4
3	C 3.3% 160 °C , 24 h	13.0	275.7	218.4	2.9

Πίνακας 5.24: Τιμές χαρακτηρισμού DSC για το 1^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας τιμών DSC για το 1^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης					
A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
1	virg PLA	19.0	211.0	36.2	22.1%
2	C 6.4% 140 °C, 24 h	13.9	200.7	63.4	40.9%
3	C 3.3% 160 °C, 24 h	13.0	204.7	57.6	37.2%

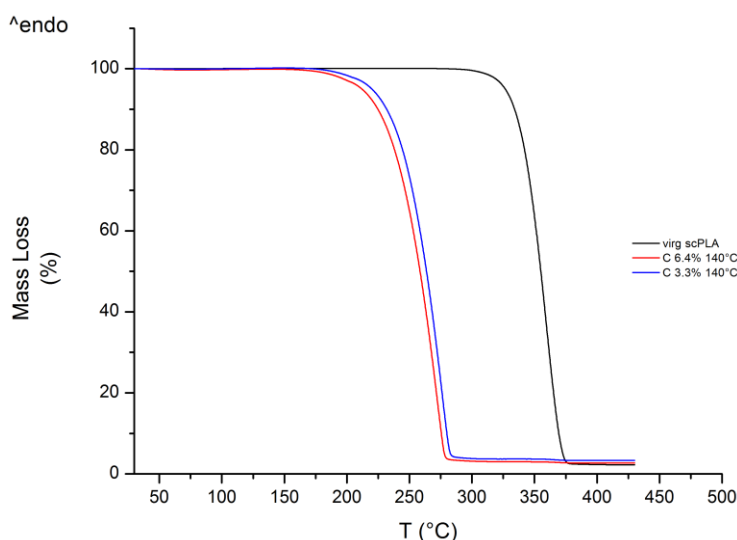
Κατά την ανάλυση DSC παρατηρήθηκε αφενός μείωση του T_m με την αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης, γεγονός που είναι επακόλουθο της αυξημένης αλκοόλυσης λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης των ελεύθερων υδροξυλίων της γλυκερίνης. Συγκεκριμένα, για το δείγμα C 6.4% η θερμοκρασία τήξης μειώνεται από 211 σε 200.67 °C ενώ για το C 3.3% από 211 σε 204.67 °C. Επομένως, η χαμηλότερη συγκέντρωση της γλυκερίνης έχει ως επακόλουθο μικρότερη μείωση του T_m . Όσον αφορά τα αποτελέσματα της κρυσταλλικότητας, το περισσότερο αλκοολυμένο δείγμα C 6.4% παρουσιάζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα άνω του 6% από το δείγμα C 3.3%, λόγω των περισσότερων ευκίνητων αλυσίδων στερεοσυμπλόκου PLA.

5.5.5 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στο 2^ο στάδιο του SSP

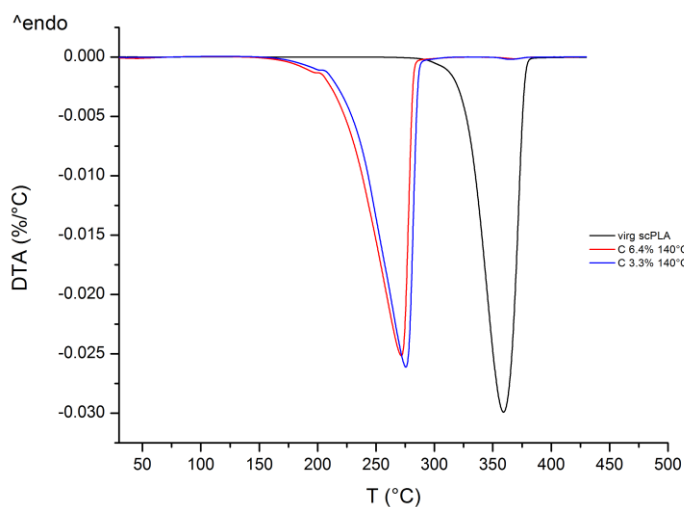
Στην συνέχεια διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης στις θερμικές ιδιότητες των προϊόντων του 2^{ου} σταδίου της διεργασίας, όπου γίνεται ο σχηματισμός του αδιάλυτου πλέγματος. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν και πάλι δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων C 3.3% και C 6.4%, ωστόσο κοινή παράμετρο αποτέλεσαν οι συνθήκες του 1^{ου} και του 2^{ου} σταδίου, όπου για το 1^ο η θερμοκρασία είναι 140 °C και

για το 2^ο 160°C , ενώ ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα ήταν και για τα δύο δείγματα 24h. Η θερμοκρασία των 160°C, χαμηλότερη δηλαδή των 180°C που χρησιμοποιήθηκε στα άλλα δείγματα της μελέτης, επιλέχθηκε με σκοπό την παραμονή σε στερεά κατάσταση με αποφυγή της μετάβασης σε κατάσταση τήγματος.

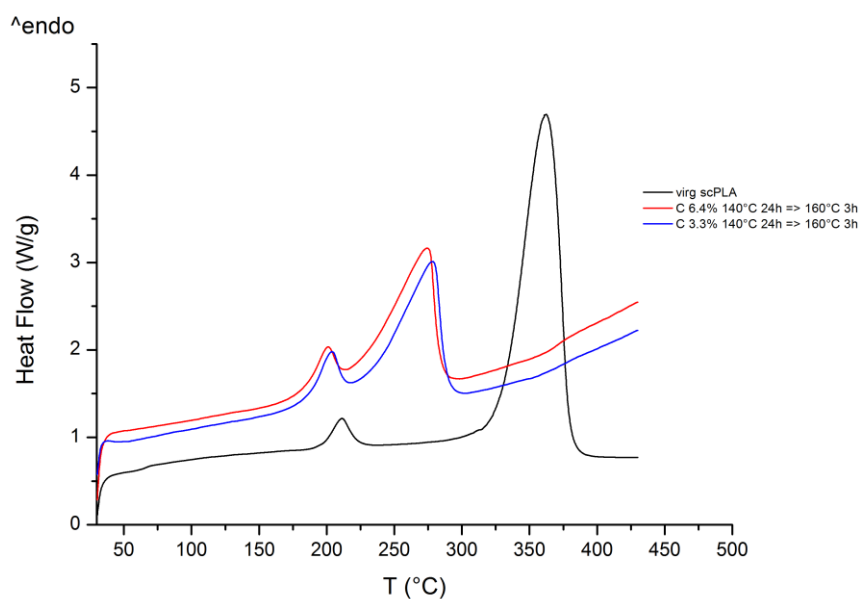
Η θερμοκρασία αποικοδόμησης παρέμεινε σχεδόν σταθερή και για τα δύο δείγματα από 1^ο σε 2^ο στάδιο, δηλαδή το δείγμα C 3.3% συνέχισε να παρουσιάζει βελτιωμένη αντοχή με $T_d = 275.50$ °C έναντι των 271.67 °C του C 6.4%.



Σχήμα 5.27: Συγκριτικό γράφημα TGA για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)



Σχήμα 5.28: Συγκριτικό γράφημα DTA για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)



Σχήμα 5.29: Συγκριτικό γράφημα DSC για το 2^ο στάδιο (διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης)

Πίνακας 5.25: Τιμές χαρακτηρισμού TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας τιμών TGA-DTA για το 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
1	virg PLA	19.0	359.0	326.7	2.2
2	C 6.4% 140°C, 24h -> 160°C, 3h	9.9	271.7	212.1	2.7
3	C 3.3% 140°C, 24 h -> 160°C, 3h	11.4	275.5	220.0	3.3

Πίνακας 5.26: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων TGA-DTA για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης					
Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Όνομα Δείγματος	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)
Παρθένο PLA	359.0	326.7	Παρθένο PLA	359.0	326.7
C 6.4% 140 °C, 24h	272.0	184.1	C 6.4% 140 °C , 24 h -> 160 °C , 3 h	271.7	212.1
C 3.3% 160 °C, 24h	275.7	218.4	C 3.3% 140°C, 24h -> 160°C , 3h	275.5	220.0

Ωστόσο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της $T_{5\%}$ για το δείγμα C 6.4% από 1^ο σε 2^ο στάδιο της διεργασίας. Για το 1^ο στάδιο ήταν 184.15 °C, ενώ στο 2^ο αυξήθηκε στους 212.06 °C. Η αύξηση αυτή των ~28 °C μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμένο αδιάλυτο πλέγμα το οποίο είναι το 13.9% της μάζας του δείγματος και αποτελεί και το δεύτερο υψηλότερο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος των τελικών δειγμάτων. Το δείγμα C 3.3% παρουσιάζει και αυτό αύξηση στην $T_{5\%}$, όμως η αύξηση αυτή είναι πολύ μικρότερη (~2°C). Πρέπει όμως να αναφερθεί πως το δείγμα αυτό παρουσίασε σχεδόν υποδιπλάσιο ποσοστό πλέγματος (6.1%) έναντι του δείγματος C 6.4%.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της αντίστοιχης ανάλυσης DSC, τα δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία τήξης από 1^ο σε 2^ο στάδιο, ωστόσο στο 2^ο στάδιο παρατηρήθηκε μείωση της κρυσταλλικότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία του αδιάλυτου πλέγματος σταυροδεσμών μεταξύ των ελεύθερων άκρων των αλυσίδων του scPLA και των μορίων της γλυκερίνης.

Πίνακας 5.27: Τιμές χαρακτηρισμού DSC για το 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας τιμών DSC για το 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης					
A/A	Κωδικός Δείγματος	Μάζα Δείγματος (mg)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
1	Παρθένο PLA	19.0	211.0	36.2	22.1%
2	C 6.4% 140°C, 24 h -> 160°C, 3h	10.0	200.7	37.8	24.4%
3	C 3.3% 140°C, 24 h -> 160°C, 3h	11.4	203.2	41.8	27.0%

Η υψηλότερη μείωση της κρυσταλλικότητας αντιστοιχεί στο δείγμα C 6.4 % (από 40.9% σε 24.4%) .Παράλληλα το ίδιο δείγμα παρουσίασε μεγαλύτερο ποσοστό πλέγματος έναντι του C 3.3%. Πρέπει επίσης να επισημανθεί πως εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας του 2^{ου} σταδίου (160 °C έναντι των 180 °C) δεν παρατηρήθηκε τήξη του υλικού, γεγονός που διατήρησε την κρυσταλλικότητα σε σχετικά υψηλά επίπεδα.

Πίνακας 5.28: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP - διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για το 1^ο vs 2^ο στάδιο του SSP – διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της γλυκερίνης					
Όνομα Δείγματος	T_m (°C)	X_c (%)	Όνομα Δείγματος	T_m (°C)	X_c (%)
virg PLA	211.0	22.1%	virg PLA	211.0	22.1%
C 6.4% 140 °C, 24h	200.7	40.9%	C 6.4% 140°C, 24h -> 160°C, 3h	200.7	24.4%
C 3.3% 160 °C, 24h	204.7	37.2%	C 3.3% 140 °C, 24 h ->160 °C, 3h	203.2	27.0%

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Τα βιτριμερή ως υλικά που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα τόσο των θερμοπλαστικών όσο και των θερμοσκληρυνόμενων υλικών αποτελούν πεδίο εξαιρετικού ερευνητικού ενδιαφέροντος. Η εποχή που διανύουμε χαρακτηρίζεται από την προσπάθεια του επιστημονικού και τεχνολογικού τομέα για απεξάρτηση από τις παραδοσιακές ρυπογόνες πηγές ενέργειας και υλικών και αντικατάστασή τους από εναλλακτικές φιλικότερες προς το περιβάλλον. Σε αυτή την προσπάθεια εντάσσεται και η έρευνα για την αντιμετώπιση του ζητήματος της ρύπανσης από τα πλαστικά, τα οποία αποτελούν βασικά προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας.

Για την αντικατάσταση των συμβατικών πλαστικών, έχουν αναπτυχθεί τα λεγόμενα βιοπολυμερή, με κύριο εκπρόσωπο το PLA. Ωστόσο προκειμένου να είναι επιτυχημένη η μεταστροφή αυτή προς τα βιοπολυμερή, απαιτείται η αναβάθμιση των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων προκειμένου να είναι ανταγωνιστικά και να αποτελέσουν αξιόλογη εναλλακτική για τις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Το scPLA αποτελεί έναν εξαιρετικά βελτιωμένο τύπο PLA, ο οποίος για παράδειγμα έχει σημείο τήξης τους 230°C έναντι των 160°C του συμβατικού PLA.

Σε αυτή την προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων των βιοπολυμερών μπορεί να συμβάλει καταλυτικά η εφαρμογή της τεχνολογίας των βιτριμερών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η πολύ πρόσφατη δημιουργία ενός 100% βιο-εποξειδικού βιτριμερούς που βασίζεται στην αντίδραση εποξειδικού ελαίου σόγιας (ESO= Epoxy Soybean Oil) και φουμαροπιμαρικού οξέος (FPA = Fumaropimaric Acid) [22].

Το σύστημα scPLA- γλυκερίνης συμβαδίζει με αυτή την κατεύθυνση, εφόσον και οι δύο ουσίες του είναι βιολογικής προέλευσης. Άλλωστε η γλυκερίνη αποτελεί ουσία σχετικά φθηνή που παράγεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής βιοντίζελ [23].

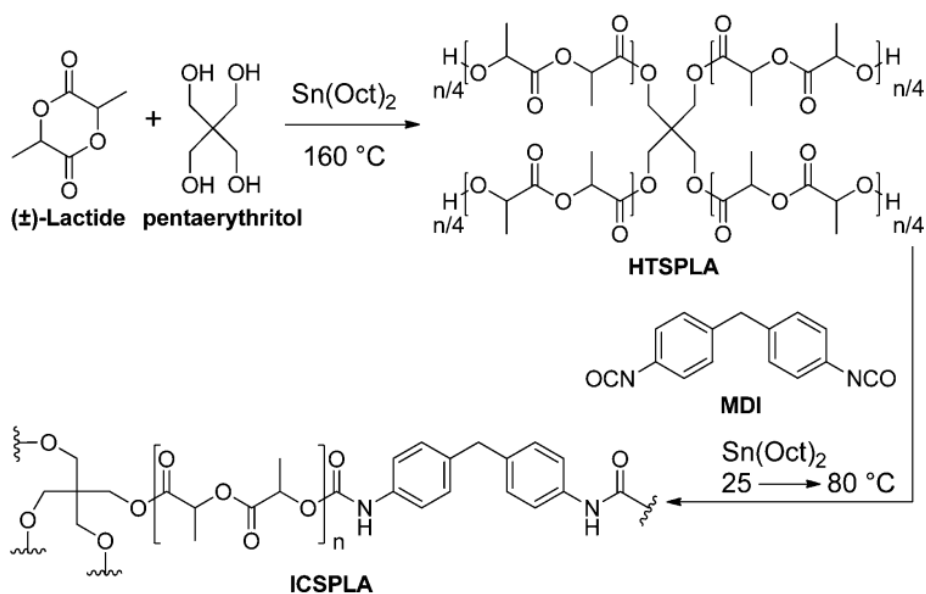
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η εφαρμογή της τεχνικής ανάπτυξης βιτριμερούς δομής για το σύστημα στερεοσυμπλόκου PLA-γλυκερίνης. Η τεχνική που ακολουθήθηκε ήταν γνωστή στη βιβλιογραφία αλλά και σε

προηγούμενη διπλωματική εργασία στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, και είχε εφαρμοστεί επιτυχώς στο σύστημα PBT-γλυκερίνης [24],[25]. Στην εργασία αυτή υιοθετήθηκε η παραπάνω τεχνική και προσαρμόστηκε στην περίπτωση του scPLA με την χρήση νέων θερμοκρασιών και για τα δύο στάδια.

Η τεχνική του SSP αποτελεί καινοτομία στον τομέα σύνθεσης βιτριμερών, σε σύγκριση με τις τεχνικές εκβολής με αντίδραση (reactive extrusion) που πρωτοχρησιμοποιήθηκαν ειδικά κατά τη δημιουργία του βιτριμερούς συστήματος εποξειδικής ρητίνης-PBT που αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη των βιτριμερών από τον Leibler [26].

Το scPLA επιλέχθηκε σκοπίμως, ως ένας τύπος PLA αναβαθμισμένων θερμικών ιδιοτήτων και μάλιστα παραπλήσιων αυτών του PBT. Οι αναβαθμισμένες του ιδιότητες το καθιστούν ακριβότερο έναντι των συμβατικών τύπων PLA. Με την εργασία αυτή ουσιαστικά διερευνήθηκε η εφικτότητα της εν λόγω τεχνικής στο εξεταζόμενο σύστημα (scPLA-γλυκερίνη), και τέθηκαν και τα αντίστοιχα θερμοκρασιακά όρια λειτουργίας της αντίδρασης δύο σταδίων, με βάση την προηγούμενη εμπειρία στο PBT.

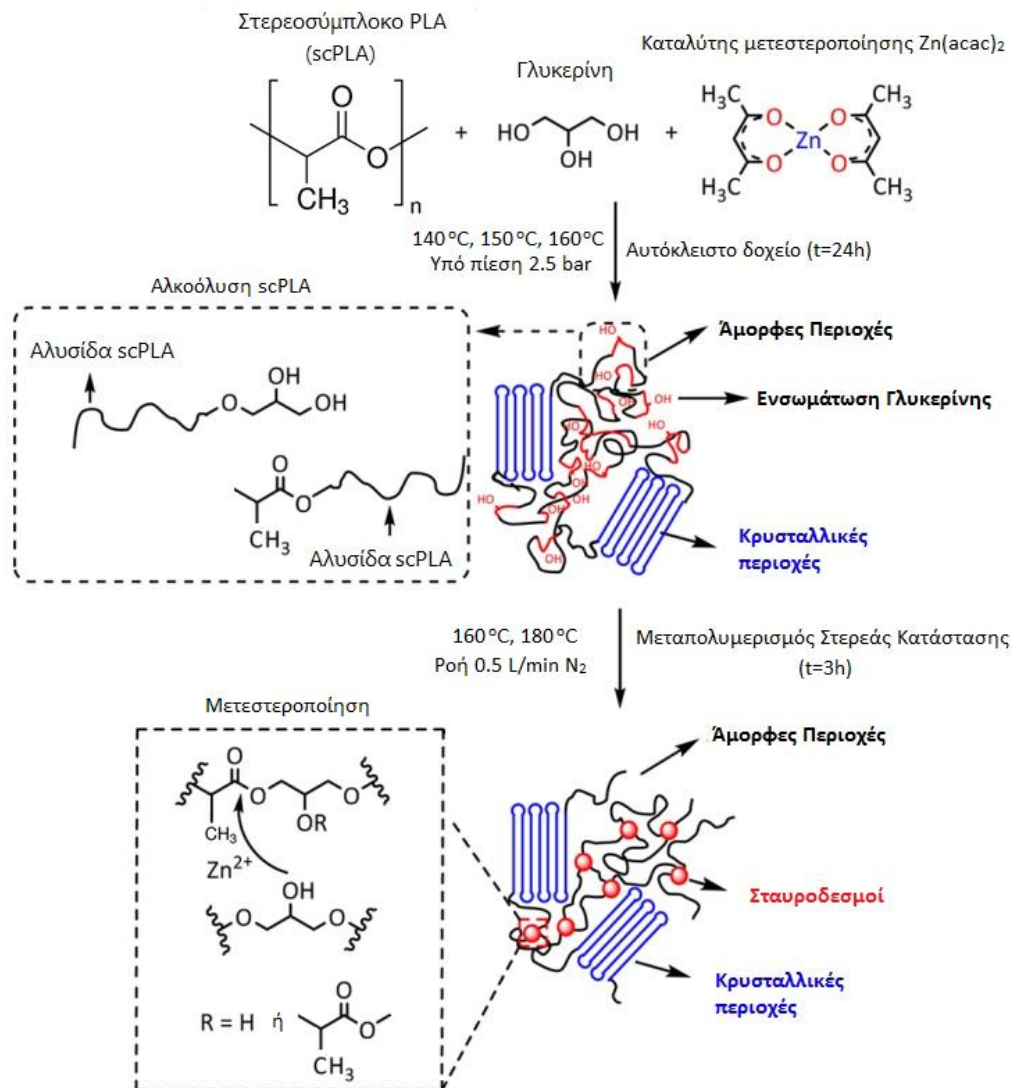
Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί ότι έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν σύνθεση βιτριμερούς υλικού βασισμένο σε συμβατικούς τύπους PLA, ακολουθώντας ωστόσο εντελώς διαφορετική μεθοδολογία παρασκευής που ξεκινά από το μονομερές λακτιδίου.



Σχήμα 6.1: Αναπαράσταση της δημιουργίας των βιτριμερών PLA από το μονομερές λακτιδίου (±)

Αναλυτικότερα, μονάδες λακτιδίου (L ή D) αντιδρούν αρχικά με πενταερυθριτόλη σχηματίζοντας ένα πολυλακτίδιο με 4 άκρα υδροξυλίου (HTSPLA = Hydroxyl Terminated 4-arm star shaped polylactide) το οποίο εν συνεχεία αντιδρά με MDI (Methylenediphenyl Diisocyanate=Διϊσοκυανικό Διφαινυλομεθάνιο) παρουσία καταλύτη κασσιτέρου (II) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (2-αιθυλεξανοϊκός κασσίτερος) σχηματίζοντας το βιτριμερές ICSPLA (Isocyanate star PLA) [27].

Όσον αφορά τη παρασκευή των βιτριμερών scPLA-γλυκερίνης, ως τεχνική επιλέχθηκε ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται ουσιαστικά μια προετοιμασία της αντιδρώσας μάζας όπου γίνεται η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στην μάζα του πολυμερούς.



Σχήμα 6.2: Αναπαράσταση της δημιουργίας των βιτριμερών scPLA-γλυκερίνης μέσω SSP δύο σταδίων

Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας της πτητικής φύσης της γλυκερίνης ο SSP πραγματοποιείται σε δύο στάδια, όπου στο πρώτο σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υπό πίεση 2.5 bar παρουσία N₂ συντελείται η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στην πολυμερική μάζα με ταυτόχρονη αλκοόλυση των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA. Η αλκοόλυση αυτή εξυπηρετεί τον σκοπό της παρασκευής του βιτριμερούς, διότι δημιουργούνται περισσότερα ελεύθερα άκρα για να σχηματιστεί μετέπειτα το δίκτυο των σταυροδεσμών.

Εν συνεχεία, κατά το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης του scPLA και σε καθορισμένο ποσοστό της μάζας του scPLA σχηματίζεται το δίκτυο των σταυροδεσμών, μεταξύ των καρβοξυλομάδων του πολυεστέρα και της τριδραστικής γλυκερίνης. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο καταλύτης μετεστεροποίησης Zn(acac)₂, προκειμένου να προάγει τις αντιδράσεις μεταξύ των υδροξυλίων της γλυκερίνης και των ακραίων καρβοξυλομάδων του scPLA.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο 1^ο στάδιο της αλκοόλυσης έγινε για τρεις θερμοκρασίες (140°C, 150°C, 160°C) και για το 2^ο στάδιο του μεταπολυμερισμού για δύο (160°C, 180°C). Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης (C6.4% και C3.3% κ.β.) ως προς την απόδοση της διεργασίας. Ο λόγος που επιλέχθηκε η συγκέντρωση των C3.3% ήταν η επίτευξη σχετικά μικρότερου βαθμού αλκοόλυσης επομένως και υψηλότερου μοριακού βάρους για το προϊόν του 1^{ου} σταδίου. Πράγματι στην συγκέντρωση αυτή το μοριακό βάρος ήταν 19740 g/mol, τιμή που είναι αρκετά υψηλότερη του μοριακού βάρους των άλλων δειγμάτων που έλαβε τιμές από 1788 έως 11913 g/mol.

Κατά το πρώτο στάδιο επετεύχθη τόσο η ενσωμάτωση της γλυκερίνης στη μάζα του στερεοσυμπλόκου PLA, όσο και η αλκοόλυση που προκάλεσαν τα ελεύθερα υδροξύλια στις αλυσίδες του scPLA, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την σημαντική μείωση του μοριακού βάρους του scPLA, αλλά και από την αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων λόγω σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων.

Στο δεύτερο στάδιο οι διαφορετικές συνθήκες, εν προκειμένω η ροή φέροντος αερίου N₂ 0.5 L/min σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας προήγαγαν την δημιουργία του

πλέγματος των σταυροδεσμών. Αφενός η ροή αζώτου απομάκρυνε τα παραπροϊόντα (όπως τα oligομερή που δημιουργούνται κατά την διεργασία), αφετέρου η χρήση υψηλότερης θερμοκρασίας αύξησε την ταχύτητα των αντιδράσεων μεταπολυμερισμού.

Πίνακας 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας ιδιοτήτων των προϊόντων του 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου

Ιδιότητες προϊόντων 1 ^{ου} και 2 ^{ου} σταδίου της διεργασίας								
Στάδιο	Δείγμα	M _n (g/mol)	[-COOH] (meq/kg)	T _m (°C)	T _{5%} (°C)	T _d (°C)	X _c (%)	G _f (%)
Αρχικά	virgin scPLA	149030	29.11	211,0	326.3	359,0	22.1%	
	scPLA 160 °C, 24h	146901	37.57	210.5	327.0	357.2	26.0%	
	C 6.4% 140°C, 24h	11913	120.19	200.7	183.8	272,0	33.7%	
	C 6.4% 150°C, 24h	4024	376.28	198.5	213.4	271.2	34.3%	Πλήρως διαλυτά
	C 6.4% 160°C, 24h	1788	493.73	198.2	187.8	268.7	29.1%	
	C 3.3% 140°C, 24h	19740	95.87	204.7	218.4	275.7	37.2%	
scPLA 160 °C, 24h -> 180 °C, 3h	145362	34.43	209.27	328.0	356.7	30.7%		
C 6.4% 140°C, 24h -> 180°C, 3h			197.5	197.8	271.5	3.8%	7.0%	
C 6.4% 150 °C, 24h ->180°C, 3h			199,0	216.4	275.8	5.9%	20.8%	
2 ^ο	C 6.4% 160°C, 24h -> 180°C, 3h	Αδιάλυτα		199.8	209.4	267.5	6.6%	6.8%
	C 6.4% 140°C, 24h -> 160°C, 3h			200.7	212.1	271.7	24.4%	13.9%
	C 3.3% 140°C, 24h ->160°C, 3h			203.2	220.0	275.5	27.0%	6.1%

Μετά το πέρας του 2^{ου} σταδίου τα προϊόντα της διεργασίας απέκτησαν σε ποσοστό της μάζας τους το ομοιοπολικό δίκτυο σταυροδεσμών γλυκερίνης-scPLA. Το πλέγμα αυτό παρουσιάζει αδιαλυτότητα στον διαλύτη του παρθένου πολυμερούς, ιδιότητα που είναι χαρακτηριστική των θερμοσκληρυνόμενων πλαστικών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος δημιουργήθηκε για το δείγμα συγκέντρωσης γλυκερίνης C 6.4%, θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου ίσης με 150°C και θερμοκρασίας 2^{ου} σταδίου ίσης με 180°C και ήταν 20.8%, ακολουθούμενο από το δείγμα συγκέντρωσης γλυκερίνης C 6.4%, θερμοκρασίας 1^{ου} σταδίου ίσης με 140°C και θερμοκρασίας 2^{ου} σταδίου ίσης με 160°C, για το οποίο καταγράφηκε ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος ίσο με 13.9%. Ωστόσο για το πρώτο δείγμα υπήρξε μετάβαση στην κατάσταση τήγματος μετά το πέρας του 2^{ου} σταδίου, ενώ το δεύτερο δείγμα χαμηλότερης θερμοκρασίας παρέμεινε σε συνθήκες στερεάς κατάστασης. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των υλικών, κατά το 1^ο στάδιο παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας

αποικοδόμησης για όλα τα δείγματα (πέραν του παρθένου scPLA), γεγονός που ήταν επακόλουθο της σημαντικής μείωσης του μοριακού βάρους.

Στο 2^ο στάδιο για τα περισσότερα δείγματα οι θερμικές συνθήκες παρέμειναν αμετάβλητες. Εντούτοις, για το δείγμα που απέκτησε το μεγαλύτερο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος παρατηρήθηκε αύξηση κατά 4.6°C στην θερμοκρασία αποικοδόμησης, ενώ σημαντική βελτίωση κατά 29°C σημειώθηκε στην $T_{5\%}$ για το δείγμα με το δεύτερο υψηλότερο ποσοστό πλέγματος. Αδιάλυτο πλέγμα απέκτησαν όλα τα δείγματα σε ποσοστό άνω του 6%. Το δείγμα υψηλότερης συγκέντρωσης γλυκερίνης απέκτησε αντίστοιχα υψηλότερο ποσοστό πλέγματος έναντι του δείγματος C3.3%. Συνεπώς, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερίνης οδήγησε σε υψηλότερο ποσοστό πλέγματος σταυροδεσμών, γεγονός που καθιστά την συγκέντρωση C6.4% ιδανικότερη της C3.3%.

Παράλληλα, η αύξηση της θερμοκρασίας αύξησε την ταχύτητα των αντιδράσεων τόσο της αλκοόλυσης του 1^{ου}, όσο και της μετεστεροποίησης του 2^{ου} σταδίου. Ωστόσο για την μείωση της υποβάθμισης του μοριακού βάρους κατά την αλκοόλυση, αλλά και για την αποφυγή των φαινομένων τήξης κατά το 2^ο στάδιο προτιμάται η υιοθέτηση χαμηλότερων θερμοκρασιών, δηλαδή των 140 °C για το 1^ο και των 160 °C για το 2^ο στάδιο.

Επιπλέον, από τους υπολογισμούς της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων προκύπτει πως ο σχηματισμός του βιτριμερούς είναι δυνατός με ταυτόχρονη διατήρηση ή και βελτίωση της κρυσταλλικότητας του αρχικού πολυμερούς, όπως στην περίπτωση του δείγματος με το δεύτερο υψηλότερο ποσοστό αδιάλυτου πλέγματος 13.9%. Για το δείγμα αυτό παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της κρυσταλλικότητας μετά το πέρας και του 2^{ου} σταδίου από 22.1%, που είναι η τιμή της κρυσταλλικότητας του παρθένου πολυμερούς, σε 24.4%.

Συμπερασματικά, το βιτριμερές scPLA-γλυκερίνης ως καινοτόμο υλικό συνδυάζει τις ιδιότητες ανακύκλωσης και επεξεργασιμότητας των θερμοπλαστικών με την αντοχή των θερμοσκληρυνόμενων σε διαλύτες. Επομένως, η τεχνολογία σύνθεσης βιτριμερών αποτελεί ένα ακόμα εργαλείο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση των ιδιοτήτων των βιοπολυμερών, προκειμένου να μπορέσουν να αντικαταστήσουν επαρκώς τα ήδη χρησιμοποιούμενα πολυμερή πετροχημικής προέλευσης.

Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στο πλαίσιο μελλοντικών ερευνών θα ήταν σημαντικό να διερευνηθούν περαιτέρω οι συνθήκες της διεργασίας, ώστε να προσαρμοστούν περισσότερο στο εν λόγω σύστημα. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να γίνουν δοκιμές αλκόλυσης (1^ο στάδιο της διεργασίας) σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 140°C ή/και για μικρότερο χρονικό διάστημα, π.χ. 12 ώρες αντί για 24. Με αυτόν τον τρόπο θα αντιμετωπιζόταν ακόμα περισσότερο η πτητικότητα της γλυκερίνης, αλλά και η σχάση των πολυμερικών αλυσίδων του scPLA λόγω αλκόλυσης θα ήταν μικρότερη, οδηγώντας σε ένα πιο διαχειρίσιμο αρχικό μοριακό βάρος της τάξης των 25000-30000 g/mol.

Αντίστοιχα, θα μπορούσε να τροποποιηθεί κατάλληλα και το 2^ο στάδιο του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, είτε θερμοκρασιακά με την χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών π.χ. 150°C, είτε χρονικά, δηλαδή μέσω της αύξησης του χρόνου SSP από 3 σε 6 ώρες, ώστε να μελετηθεί το αν επιτυγχάνεται ανάπτυξη πυκνότερης δομής βιτριμερούς με υψηλότερα ποσοστά αδιαλυτότητας.

Εν συνεχεία, η βελτιστοποιημένη αυτή τεχνική δημιουργίας βιτριμερούς PLA που χρησιμοποιεί χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας θα μπορούσε να εφαρμοστεί και σε συμβατικούς τύπους PLA χαμηλότερου κόστους.

Επιπρόσθετα, στα νέα υλικά θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν δοκιμές μηχανικής αντοχής, αλλά και δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) ώστε να υπολογιστεί το μέτρο χαλάρωσης και να μελετηθούν οι ιδιότητες αυτό-ίασης των βιτριμερών (self-healing properties), αλλά και το κατά πόσο αυτές διατηρούνται κατά την ανακύκλωση και την επανεπεξεργασία των υλικών [28],[29]. Ακόμη, μπορεί να διερευνηθεί το πώς η τροποποίηση των συνθηκών παρασκευής των βιτριμερών, αλλά και τα χαρακτηριστικά του αναστρέψιμου ομοιοπολικού δικτύου επιδρούν στις τελικές ιδιότητές τους, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του βιτριμερούς PBT-γλυκερίνης [30].

Επίσης θα μπορούσε να εξεταστεί και η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη ψευδαργύρου $Zn(acac)_2$ στην δημιουργία του πλέγματος των σταυροδεσμών. Για παράδειγμα, στο εποξειδικό βιτριμερές σύστημα τρικαρβοξυλικών λιπαρών οξέων που

μελετήθηκε από τον Leibler και τους συνεργάτες του, παρατηρήθηκε πως μέσω της μεταβολής της συγκέντρωσης του καταλύτη, αλλά και της χρήσης άλλων καταλυτών μετεστεροποίησης όπως της τριφαινυλοφωσφίνης (PPh₃) ή του τριαζοδικυκλοδεκανίου (TBD) μπορεί να ρυθμιστεί τόσο ο ρυθμός της μετεστεροποίησης, όσο και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του βιτριμερούς. Τα αποτελέσματα αυτά επιτρέπουν την επανεπεξεργασία αλλά και την αυτό-ίαση του συστήματος σε διευρυμένα θερμοκρασιακά όρια [2].

Παράλληλα μπορούν να γίνουν δοκιμές διαπερατότητας αερίων ή/και μολυντών, π.χ. σε μορφή φιλμ και να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης. Κατά αυτόν τον τρόπο θα διαπιστωθεί αν η ανάπτυξη βιτριμερούς δομής συμβάλλει σημαντικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων φράγματος του PLA και αν το καθιστά ανταγωνιστικό προς την ήδη εμπορικά εφαρμοσμένη λύση του πετροχημικού PET.

Εν κατακλείδι, η τεχνολογία των βιτριμερών ανοίγει πολλές νέες οδούς για την βελτίωση όχι μόνο των υπάρχοντων υλικών, προσδίδοντας τους νέες ιδιότητες, αλλά και για την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών που θα μπορέσουν να αξιοποιηθούν σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, παραδείγματος χάριν στη συσκευασία προϊόντων, στα ηλεκτρονικά και στην ιατρική.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Denissen, J. Winne, F. Prez. Vitrimers: permanent organic networks with glasslike fluidity. *Chem. Sci.* 2016; 7:30-38.
- [2] M. Capelot, M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler. Catalytic Control of the Vitriimer Glass Transition. *ACS Macro Lett.* 2012; 1:789-792.
- [3] C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, C. N. Bowman. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers. *Macromol.* 2010; 43:2643–2653.
- [4] C. Papaspyrides, S. Vouyiouka. Fundamentals of solid-state polymerization In: *Solid state polymerization*, Papaspyrides C, Vouyiouka S, Eds. John Wiley & Sons, New Jersey 2009.
- [5] S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides. Solid state polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30:10–37.
- [6] <https://www.slideshare.net/djhogg/biobased-engineered-plastic-solutions-for-oil-and-gas-applicaations> (03.02.2020)
- [7] H. Tsuji. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromol. Biosci.* 2005; 5:569 – 597.
- [8] <https://www.directindustry.com/prod/fritsch-gmbh-milling-sizing/product-15376-364932.html> (03.02.2020)
- [9] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης. In: *Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία-Πείραμα-Κατ'οίκον Εργασία)*. Εσωτερικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα. 2014.
- [10] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Παραγωγή Άλατος Πολυαμιδίου 6.6 και Χαρακτηρισμός. In: *Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία-Πείραμα-Κατ'οίκον Εργασία)*. Εσωτερικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα. 2014.
- [11] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερών με μετρήσεις ιξωδομετρίας. In: *Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία-Πείραμα-Κατ'οίκον Εργασία)*. Εσωτερικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα. 2014.
- [12] https://en.wikipedia.org/wiki/Ubbelohde_viscometer#/media/File:Ubbelohde_lepkosciomierz.PNG (03.02.2020)

- [13] <https://www.midlandsci.com/default.aspx?page=item+detail&itemcode=CANNON+9721-R59> (03.02.2020)
- [14] <https://www.slideshare.net/sureshselvaraj108/thermogravimetric-analysis> (03.02.2020)
- [15] <https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html> (03.02.2020)
- [16] Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Προσδιορισμός Θερμικών Ιδιοτήτων Πολυμερών μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA). In: Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία-Πείραμα-Κατ'οίκον Εργασία). Εσωτερικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα. 2014.
- [17] https://americanlaboratorytrading.com/lab/equipmentproducts/metrohmbrinkmann-716-dms-titrino-with-716-dms-keyboard-and-728-stirrer_10215 (03.02.2020)
- [18] D. Sawai, V. Tsugane, M. Tamada, T. Kanamoto, M. Sungil, S. Hyon. Crystal density and heat of fusion for a stereo-complex of poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid). *Journal of Pol. Sci.* 2007; 45(18):2632-2639.
- [19] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Type=TBOIL> (03.02.2020)
- [20] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/132306?lang=en®ion=GR> (03.02.2020)
- [21] Y. Chang, J. Hsieh, C. Wang, L. Hong. A Differential Scanning Calorimetry (DSC) Study on the Pyrolysis Mechanism of Zinc Oxide CVD Precursor, Zinc Acetylacetonate. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2003; 744:256-262.
- [22] X. Yang, L. Guo, S. Shang, H. Liu. A Fully Bio-based Epoxy Vitrimer: Self-Healing, Triple-Shape Memory and Reprocessing Triggered by Dynamic Covalent Bond Exchange. *Mater. Des.* 2020; 126:1082-1104.
- [23] M. Monteiro, C. Kugelmeier, R. Pinheiro, M. Batalhad, A. Césare. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Ren. Sust. En. Rev.* 2018; 88: 109-122.
- [24] Παναγιωτόπουλος Χ., Διπλωματική Εργασία: Ανάπτυξη έξυπνων διασταυρωμένων πολυμερών με ικανότητα ανακύκλωσης μέσω πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, Αθήνα 2019.

- [25] Y. Zhou, J. Goossens, R. Sijbesma, J. Heuts. Poly(butylene terephthalate)/Glycerol-based Vitrimers via Solid State Polymerization. *Macromol.* 2017; 50(17):6742-6751.
- [26] R. Groote, A. Demongeot, H. Goossens, T. Hoeks, F. Tournilhac, L. Leibler. Cross-Linking of Poly(butylene terephthalate) by Reactive Extrusion Using Zn(II) Epoxy-Vitrimer Chemistry. *Macromol.* 2017; 50(16):6117-6127.
- [27] J. Brutman, P. Delgado, M. Hillmyer. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett.* 2014; 3(7): 607-610.
- [28] J. Han, T. Liu, Cheng Hao, S. Zhang, B. Guo, J. Zhang. A Catalyst-Free Epoxy Vitrimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer. *Macromol.* 2018; 51(17): 6789-6799.
- [29] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. Winne, F. Prez. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* 2015; 25(16):2451-2457.
- [30] Y. Zhou, R. Groote, J. Goossens, R. Sijbesma, J. Heuts. Tuning PBT vitrimer properties by controlling the dynamics of the adaptable network. *Polym. Chem.* 2019; 10:136-144.