



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ-ΝΕΚΤΑΡΙΑ Χ. ΓΕΩΡΓΟΥΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016

«Η έγκριση διδακτορικής διατριβής υπό της Ανώτατης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλοί αποδοχήν των γνωμών του συγγραφέως.»
(Ν. 5343/1932, άρθρο 202, §2)

***Στους γονείς μου που είναι πάντα
δίπλα μου σε κάθε μου βήμα...***

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Τομέα IV (Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Κωνσταντίνου Δ. Παπασπυρίδη. Αντικείμενο μελέτης του παρόντος συγγράμματος ήταν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή μηχανισμού συμπύκνωσης, και ειδικότερα ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), με στόχο την ανάπτυξη μιας αιεφόρου πλαστικής συσκευασίας τροφίμων. Το σύνολο της ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του FP7 ευρωπαϊκού προγράμματος “SUCCIPACK: Development of active, intelligent and sustainable food Packaging using PolybutyleneSUCCInate” (Grant Agreement 289196). Η εκπόνηση της εν λόγω διατριβής αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα και πιο δύσκολα μέχρι στιγμής επιτεύγματα της ζωής μου, ενώ η ολοκλήρωση αυτής αποδείχθηκε ιδιαίτερα επίπονη αλλά παράλληλα δημιουργική και επιμορφωτική διαδικασία. Θα ήθελα ως εκ τούτου να ευχαριστήσω από καρδιάς κάποιους ανθρώπους οι οποίοι με βοήθησαν και μου συμπαράσταθηκαν κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Πρώτα απ’ όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Κωνσταντίνο Δ. Παπασπυρίδη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ μαζί του και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή, εντάσσοντάς με στην ομάδα του SUCCIPACK και δίνοντάς μου έτσι τη μοναδική ευκαιρία να εργαστώ σε ένα ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Σταματίνα Ν. Βουγιούκα για την αγαστή συνεργασία, την εμπιστοσύνη και υποστήριξή της καθ’ όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου. Η καθοδήγησή της και οι συμβουλές- ειδικά κατά τις πολλές δύσκολες περιόδους στη διάρκεια του διδακτορικού ήταν καθοριστικές ώστε να μπορέσω να ολοκληρώσω τη διατριβή μου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής για τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθειά τους. Ένα θερμό ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω ακόμη στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Ταραντίλη, για όλη της τη βοήθεια και την όμορφη συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια των Εργαστηρίων για το μάθημα κατεύθυνσης «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II». Δυο από τους πιο σπουδαίους ανθρώπους και επιστήμονες που είχα την τιμή να συνεργαστώ και θα ήταν παράλειψη να μη τους ευχαριστήσω είναι ο Δρ. Patrice Dole και η Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου της Lyon Catherine Joly, καθώς οι συμβουλές τους και η ανταλλαγή ιδεών κατά τη διάρκεια του προγράμματος άνοιξαν νέους ορίζοντες στον τρόπο σκέψης και εργασίας μου, ενώ αποτέλεσαν έμπνευση και ισχυρό κίνητρο να προσπαθώ για το καλύτερο αποτέλεσμα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Fouzia Bijloux

και τον Δρ. Sinisa Marinkovic, για τη συνεργασία και την τεχνική συνεισφορά τους στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Ξεχωριστή ήταν η βοήθεια και η στήριξη του Δρ. Δημήτρη Κορρέ, ΕΔΙΠ και νοιώθω μεγάλη ευγνωμοσύνη καθώς διευκόλυνε ιδιαίτερα την προσπάθειά μου, δημιουργώντας ένα πολύ ευχάριστο κλίμα συνεργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια Αναστασία Δέτση και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ευαγγελία Παυλάτου, για την πολύτιμη βοήθειά τους, τις συμβουλές τους και τις αναλύσεις $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ και Raman, αντίστοιχα. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τις συναδέλφους μου Δρ. Μαριάννα Τριάντου και τις υποψήφιες διδάκτορες Γεωργιάννα Αθανασούλια, Στέλλα Παλκοπούλου, και Αλίκη Δούκα με τις οποίες είχα τη χαρά να συνεργαστώ, καθώς επίσης και τον Δρ. Σώζοντα Βασιλάκο και τον υποψήφιο διδάκτορα Θάνο Πορφύρη. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Διπλωματούχους Χημικούς Μηχανικούς Ε.Μ.Π. Γιώργο Αδάμη, Σοφία Φιλιπώνη και Κωνσταντίνο Γεωργαντά με τους οποίους συνεργάστηκα ιδιαίτερα ευχάριστα κατά τη διάρκεια εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών Ε.Μ.Π. Η αλληλεπίδραση και η ανταλλαγή ιδεών που είχαμε κατά τη συνεργασία μας είναι από τις πιο όμορφες και πιο εκπαιδευτικές στιγμές που έζησα κατά τη διάρκεια της εργασίας μου στο Εργαστήριο.

Κλείνοντας, το μεγαλύτερο και πιο εγκάρδιο ευχαριστώ θα ήθελα να το πω στους γονείς μου! Χωρίς την αγάπη τους, τη βοήθειά τους, την υποστήριξή τους-οικονομική και ψυχολογική, χωρίς τη θετική τους ενέργεια, την υπομονή και την αμέριστη συμπαράστασή τους στις επιλογές μου το παρόν διδακτορικό θα ήταν ανέφικτο. Είναι οι φάροι της ζωής μου και χάρη στις θυσίες, στους αγώνες τους και τη συνεχή ενθάρρυνσή τους στα εγχειρήματά μου κατάφερα να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Τους χρωστάω τα πάντα!

Αθήνα, Νοέμβριος 2016

Ιωάννα-Νεκταρία Χ. Γεωργουσοπούλου

Περίληψη

Τα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας πλαστικών, αφού αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση στα συμβατικά μη-διασπώμενα πλαστικά. Ανάμεσά τους ξεχωρίζει ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), ένα σχετικά καινούριο υλικό, με ιδιότητες ανταγωνιστικές άλλων συμβατικών πλαστικών, το οποίο βρίσκει πεδίο εφαρμογών σε φιλμ προστασίας καλλιεργειών, στην παραγωγή κομποστοποιήσιμων τσαντών για συλλογή οργανικών αποβλήτων, στη συσκευασία τροφίμων, καθώς επίσης και στα συστήματα αποδέσμευσης φαρμακευτικών ουσιών. Ο λόγος για τον οποίο το εν λόγω πολυμερές προσελκύει ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον της βιομηχανίας είναι διότι τα προσεχή χρόνια αναμένεται πλήρης απεξάρτηση της παραγωγικής του διαδικασίας από την πετροχημική βιομηχανία, αφού υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής του ηλεκτρικού οξέος από πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης καθώς και της βουτανοδιόλης μέσω αντιδράσεων αφυδρογόνωσης από το βιοσυνθετικό ηλεκτρικό οξύ.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε μελέτη του κύκλου ζωής του PBS, από την παραγωγή μέχρι την ανάπτυξη τεχνικών ανακύκλωσης αυτού, με απώτερο σκοπό την επερχόμενη καθιέρωση μιας αειφόρου και φιλικής προς το περιβάλλον πλαστικής συσκευασίας τροφίμων, προς αντιμετώπιση του προβλήματος της συσσώρευσης των πλαστικών αποβλήτων. Ως εκ τούτου, η παρούσα εργασία προσπάθησε να απαντήσει σε δύο πολύ βασικά ερωτήματα: εάν μπορεί να βελτιωθεί η γραμμή παραγωγής του PBS και εάν μπορεί να βρεθεί μια αποτελεσματική και βιομηχανικά εφαρμόσιμη τεχνολογία ανακύκλωσης για τον πολυεστέρα αυτό.

Το πρώτο ερευνητικό θέμα που προσεγγίστηκε στα πλαίσια της διδακτορικής αυτής διατριβής ήταν η εξεύρεση του βέλτιστου προφίλ παραγωγής του PBS. Οι παρατεταμένοι χρόνοι παραμονής σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και κενού, καθώς επίσης και η δυσκολία στη διαχείριση φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας και το υψηλό ιξώδες τήγματος που αναπτύσσεται κατά τη σύνθεση του πολυεστέρα ευνοούν συνδυαστικά τις αντιδράσεις αποικοδόμησης, οι οποίες ενδεχομένως να υποβαθμίσουν σημαντικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του πολυεστέρα. Για το λόγο αυτό επιστρατεύτηκε η τεχνολογία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (solid state polymerization, SSP) και μελετήθηκαν οι πιο κρίσιμες παράμετροι που εμπλέκονται στη διεργασία όπως είναι για παράδειγμα η θερμοκρασία αντίδρασης, η στοιχειομετρία ακραίων δραστικών ομάδων, το μοριακό βάρος προπολυμερούς κλπ. Σύμφωνα με τις αρχές που διέπουν τον SSP όλες οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε στερεή κατάσταση, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης του προπολυμερούς αλλά πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης,

προκειμένου να υπάρχει η απαιτούμενη κινητικότητα των ακραίων ομάδων να διαχυθούν και να αντιδράσουν προς το σχηματισμό νέων εστερικών δεσμών. Τα πλεονεκτήματα της προσέγγισης αυτής είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η απλότητα του εξοπλισμού και η παραγωγή τελικών προϊόντων με αναβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών SSP χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες προπολυμερή PBS πετροχημικής προέλευσης και προπολυμερή PBS από μονομερή προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Αποδείχθηκε ότι ο SSP μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους και των θερμικών χαρακτηριστικών του PBS, ενώ τα πιο επιτυχημένα αποτελέσματα λήφθηκαν μετά από διεργασία δύο σταδίων (F2_118C_24h_2S) σε ένα θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας το οποίο ρυθμίστηκε κατά προσέγγιση 3 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς. Συγκεκριμένα σημειώθηκε τριπλασιασμός του αρχικού μέσου-βάρους μοριακού βάρους (\overline{M}_w), με την τελική τιμή να είναι ίση με 58300 g mol⁻¹, ενώ παράλληλα προκλήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση στο σημείο τήξης του PBS ($\Delta T_m \sim 13$ °C) και στο βαθμό κρυσταλλικότητας. Πέρα από τη θερμοκρασία αντίδρασης, η πιο κρίσιμη παράμετρος για την επιτυχία της διεργασίας βρέθηκε να είναι η απόκλιση από την στοιχειομετρική αναλογία των ακραίων δραστικών ομάδων στην πλειονότητα των περιπτώσεων και η παρουσία περίσσειας αλυσίδων με ακραίες ομάδες ενός τύπου, δηλαδή ακραίες καρβοξυλομάδες (COOH). Το τελευταίο εκδηλώθηκε ιδιαίτερα στην περίπτωση του βιολογικής προέλευσης PBS, λόγω των επιπρόσθετων «παγιδευμένων» ακαθαρσιών όξινης φύσης του ηλεκτρικού οξέος (SA) προερχόμενου από βιολογικές πρώτες ύλες οι οποίες με τη σειρά τους συντέλεσαν στην εμφάνιση προβλημάτων συσσωμάτωσης κατά τη διάρκεια του SSP. Έγιναν διάφορες απόπειρες προκειμένου να διορθωθεί η στοιχειομετρία των προπολυμερών, οι οποίες βελτίωσαν ελαφρώς τα αποτελέσματα των δοκιμών SSP, κάτι που δείχνει με σαφήνεια την ανάγκη για καθιέρωση πιο ήπιων συνθηκών πολυμερισμού έτσι ώστε να αποφεύγεται η κατανάλωση ακραίων υδροξυλομάδων (OH).

Επίσης στα πλαίσια της εργασίας αυτής για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν φθορίζοντα μόρια (9-2-carboxy-2-cyanovinyl)julolidine, CCVJ) προκειμένου να παρακολουθηθεί η πρόοδος της διεργασίας του SSP. Το CCVJ είναι μια μοριακή μηχανή, η οποία ενσωματώθηκε στη μάζα του PBS σε συγκέντρωση 100 ppm για να μπορέσει να γίνει φθορίζουσα ιχνηθέτηση των διεργασιών μεταπολυμερισμού. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα βέλτιστα αποτελέσματα ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους καταγράφηκαν στη διεργασία δύο σταδίων (μέχρι και 4.2 φορές το \overline{M}_{w0}), ενώ παράλληλα αναβαθμίστηκαν σημαντικά τα θερμικά χαρακτηριστικά του πολυεστέρα. Το ιχνηθετημένο (labelled) PBS σημείωσε μείωση της έντασης του φθορισμού των ιχνηθετών CCVJ, το οποίο οδήγησε σε σημαντική μετατόπιση του μήκους κύματος (μπλε μετατόπιση, blue shift) συναρτήσει του χρόνου SSP. Σύμφωνα με τη βαθμονόμηση του CCVJ, αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη αύξηση του μοριακού βάρους και στην αντίστοιχη μείωση του δείκτη οξύτητας κατά τη διάρκεια του SSP. Από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών αποδείχθηκε ότι

το CCVI είναι ένας αξιόπιστος ιχνηθέτης ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά σαν μοριακή μηχανή, όπως επίσης και σαν σολβατοχρωμικός ιχνηθέτης (solvatochromic probe) ο οποίος μπορεί να εντοπίσει τυχόν αλλαγές στο μοριακό βάρος και στην πολικότητα του πολυεστέρα κατά τον μεταπολυμερισμό.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας διαπιστώθηκε ότι το PBS είναι ένα πολυμερές ιδιαίτερα επιδεκτικό σε υδρόλυση ακόμα και κατά τη φύλαξή/αποθήκευσή του σε εργαστηριακές συνθήκες. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να διερευνηθεί η υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε γήρανση του υλικού σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας, ενώ παράλληλα εξετάστηκε και η επίδραση της προέλευσης του πολυεστέρα στην εξέλιξη του φαινομένου. Τα δεδομένα που προέκυψαν προσαρμόστηκαν σε υπάρχοντα μοντέλα κινητικής προκειμένου να γίνει πρόρρηση της διάρκειας ζωής του PBS και να μπορεί να γνωρίζει μια βιομηχανία τον χρονικό ορίζοντα μέχρι τον οποίο το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί άφοβα για μορφοποίηση και επεξεργασία. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι στις πιο έντονες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 80 °C και 100% RH το πετροχημικό δείγμα PBS σημείωσε μείωση του μοριακού βάρους κατά 92%, μετά από 5 εβδομάδες έκθεσης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, η οποία και επιτάχυνε σημαντικά την εξέλιξη του φαινομένου. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC, όπου καταγράφηκε απότομη πτώση του σημείου τήξης και της ενθαλπίας τήξης της τάξεως του 34% και 16% αντίστοιχα μετά το πέρας των 5 βδομάδων. Όσον αφορά στην πρόρρηση της διάρκειας ζωής του PBS, τα δεδομένα παρουσίασαν πολύ καλή προσαρμογή στην εξίσωση του Bellenger, η οποία δεν λαμβάνει υπόψη όμως τον αυτοκαταλυτικό χαρακτήρα του φαινομένου:

$$\ln\left(1 - \frac{86 * [\text{COOH}]_0 * (1 - x)}{x * M_{n0}}\right) = -3.67 * 10^8 \exp\left(-\frac{24436}{RT}\right) * \frac{\text{RH} * t}{100}$$

όπου \overline{M}_{n0} (g mol⁻¹) το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, x το κλάσμα $\overline{M}_n / \overline{M}_{n0}$, $[\text{COOH}]_0$ (mol g⁻¹) η αρχική συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων, R (cal mol⁻¹ K⁻¹) η σταθερά των ιδανικών αερίων, T (K) η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, RH (%) η υγρασία του περιβάλλοντος, t (ημέρες) ο χρόνος έκθεσης.

Στα πλαίσια του παρόντος ερευνητικού θέματος και του κύκλου ζωής του PBS δε θα μπορούσε να λείπει η διερεύνηση των τεχνικών ανακύκλωσής του. Ως εκ τούτου εξετάστηκε η εφικτότητα της τεχνολογίας του SSP ώστε να επιδιορθώσει το μοριακό βάρος και τα θερμικά χαρακτηριστικά των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS. Προς την κατεύθυνση αυτή διάφορες ποιότητες PBS υπεβλήθησαν σε γήρανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, προκειμένου να προετοιμαστούν οι αναγκαίες ποιότητες προπολυμερών. Κατόπιν, οι ποιότητες αυτές υπεβλήθησαν σε δοκιμές SSP για διάφορους χρόνους αντίδρασης, αξιοποιώντας το βέλτιστο προφίλ διεργασίας, όπως αυτό προέκυψε έπειτα από πλήθος δοκιμών SSP σε

δείγματα PBS πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης. Και στην περίπτωση αυτή τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά από πλευράς αναβάθμισης του μοριακού βάρους και των θερμικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα.

Τέλος εξετάστηκε η θερμο-μηχανική αποικοδόμηση του PBS, υποβάλλοντας τον πολυεστέρα σε πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής. Σε αντίθεση με άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες όπως είναι για παράδειγμα το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) και το συμπολυμερές του πολυ(3-υδροξυ βουτυρικού) εστέρα (poly (3-hydroxyalkanoate)) PHB με το βαλερικό εστέρα (PHBV), η αποικοδόμηση του PBS βρέθηκε να προοδεύει μέσω αντιδράσεων δημιουργίας διακλαδώσεων/ανασυνδυασμού, οδηγώντας σε αύξηση του ιώδους διαλύματος και τήγματος, του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους και του δείκτη πολυδιασποράς, και πρακτικά σταθερή συγκέντρωση καρβοξυλίων. Ο συνολικός χαρακτηρισμός των προϊόντων εκβολής υπέδειξε το σχηματισμό αραιών διακλαδώσεων μεγάλου μήκους και η έκταση της αποικοδόμησης (δηλαδή της δημιουργίας διακλαδώσεων) εξαρτιόταν από τη θερμοκρασία επανεπεξεργασίας: αύξηση της τελευταίας οδήγησε σε πιο έντονη δημιουργία διακλαδώσεων, ενώ η έκθεση του πολυεστέρα για δυο εβδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50% RH δεν άσκησε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στο προφίλ της αποικοδόμησης. Τυπικά αντιοξειδωτικά αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικά για να σταθεροποιήσουν θερμο-μηχανικά τη δομή του PBS υποδεικνύοντας κατ'αυτό τον τρόπο το μηχανισμό ελευθέρων ριζών για τις αντιδράσεις αποικοδόμησης. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις, τα σημεία τήξης και η θερμική σταθερότητα των προϊόντων εκβολής έμειναν πρακτικά σταθερά, αποκαλύπτοντας έτσι τη μεγάλη επιδεκτικότητα επεξεργασίας του PBS, χαρακτηριστικό το οποίο καθιστά τον πολυεστέρα κατάλληλο να επαναχρησιμοποιηθεί και να ανακυκλωθεί. Οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων προτείνονται σαν ένα επόμενο στάδιο έρευνας προκειμένου να αξιολογηθεί η μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα του PBS (long-term thermal stability) και να γίνει πρόρρηση του χρόνου ζωής και χρήσης του επανεπεξεργασμένου/ανακυκλωμένου πολυεστέρα.

Abstract

In the recent years there is a lot of research going on to develop the biodegradable polymers, since they constitute an interesting alternative to the conventional non-degradable plastics. Among them, poly(butylene succinate) (PBS), being a relatively new material in the field of plastic packaging, possesses competitive properties compared to other commercial plastics and its wide application range includes mulching films, compostable bags, food packaging articles as well as drug delivery systems. The reason why this polyester attracts even more the interest of the industry is the estimated growth of bio-based succinic acid monomer which would result in partially or wholly renewable PBS grades.

In the present doctoral thesis a detailed study is conducted regarding the life-cycle of poly(butylene succinate): from the production to the development of recycling technologies, aiming to establish a sustainable and environmentally friendly food plastic packaging, so as to deal with plastic waste accumulation. Therefore, this experimental work dealt with two critical questions: whether the production scheme of PBS can be improved, and whether the establishment of an effective and industrially applicable recycling technology is feasible.

The first topic in the present doctoral study was the development of an optimized PBS production route. The prolonged reaction times under extreme reaction conditions, as well as the difficulty in the dissipation of heat and mass transfer phenomena and the increased melt viscosity favor collectively undesirable side reactions, which may result in deterioration of the end product quality. Therefore solid state polymerization technology (SSP) was herein thoroughly studied, focusing on the role of the most critical process parameters, such as reaction temperature, reactive end group stoichiometry and prepolymer molecular weight etc. According to the SSP principles, all reactions take place in the solid state, at temperatures lower than the prepolymer melting point but higher than the glass transition temperature, so that there is sufficient mobility for the end groups to diffuse and react to form new ester bonds. The advantages of this approach include low/mild reaction temperatures, simplicity of equipment and the manufacture of end products of refined quality. For the conduction of SSP runs both fossil and bio-based PBS prepolymers were utilized.

SSP was found in both cases to effectively increase the molecular weight and the thermal properties of PBS and the most successful results were obtained for a two-step process (F2_118C_24h_2S) for an operating temperature window fixed approximately at 3 °C below the prepolymer melting point. In particular, the achieved weight-average molecular weight (\overline{M}_w) at the end of the process ($\sim 58300 \text{ g mol}^{-1}$) was three times the initial value, whereas the highest melting point ($\Delta T_m \sim 13 \text{ °C}$) and crystallinity enhancement were also

achieved. Apart from the reaction temperature, the most critical process parameter was found to be the end group imbalance in the majority of prepolymers and the presence mainly of COOH-capped macromolecules. The latter was particularly evident in the case of bio-based PBS prepolymers, due to the “entrapped” acid nature impurities of bio-based succinic acid (SA), which in turn imparted sintering/sticking phenomena during SSP runs. Attempts were made towards repairing the prepolymer stoichiometry, with slightly however ameliorated results implying the need for milder melt polymerization conditions so as to avoid hydroxyl group consumption. Finally, the origin of PBS prepolymers (fossil- vs. bio-based grades) revealed different SSP behavior and end product properties, such as sintering phenomena and multiple melting of bio-based SSP products. The latter results indicated the need to differentiate the SSP process when dealing with true bio-based starting materials.

Moreover, in the frame of this experimental work, for the first time fluorescent ((9-2-carboxy-2-cyanovinyl)julolidine) (CCVJ) probes were employed in order to monitor the whole PBS solid state polymerization process. For the purposes of fluorescent labelling, CCVJ was incorporated in the PBS coil at a concentration of 100 ppm. As expected, the best results in terms of molecular weight build-up and thermal properties improvement were obtained for the two-step SSP process. More specifically, CCVJ labelled PBS presented up to 4.2 times increase of the initial molecular weight (\overline{M}_{w0}) along with a decrease of CCVJ fluorescence intensity and a respective significant blue shift with SSP time. According to CCVJ calibration, the latter behavior was ascribed to the resultant MW increment and decrease of acidic index (AI) during SSP. Taking into account the above, it can be concluded that CCVJ is a reliable molecular rotor/solvatochromic probe towards monitoring the molecular weight changes as well as the polarity changes in the course of PBS SSP process.

During this doctoral thesis, it was observed that PBS is markedly susceptible to hydrolysis even during storage at laboratory conditions. For this reason it was decided to study in depth the effect of hydrolytic degradation on the PBS properties. In particular, accelerated ageing was carried out under controlled temperature and humidity conditions, along with the examination of its composition effect upon the hydrolysis progress. The resultant data were fitted to existing kinetic models so as to predict the PBS lifetime and provide the industry directions concerning the modification and processing of the polyester. From the analysis performed it was observed that, under severe conditions of hydrolytic degradation i.e. at 80 °C and 100% RH, the commercial fossil-based grade (F6) presented a decrease in molecular weight by 92%, after 5 weeks, due to the applied high temperature which accelerated the degradation of the polymer. This result was confirmed additionally by the results of the Differential Scanning Calorimetry method (DSC), which showed a sharp drop from the 2nd week onwards, in enthalpy of fusion (ΔH_f) and melting point (T_m) of the sample reaching 34% and 16% respectively, at the end of the 5th week. Concerning the PBS lifetime

prediction, the data presented good fitting to the Bellenger equation neglecting however the auto-catalytic character of the phenomenon:

$$\ln\left(1 - \frac{86 * [\text{COOH}]_0 * (1-x)}{x * \overline{M}_{n0}}\right) = -3.67 * 10^8 \exp\left(-\frac{24436}{RT}\right) * \frac{\text{RH} * t}{100}$$

where \overline{M}_{n0} (g mol⁻¹) the initial number-average molecular weight, x the fraction $\overline{M}_n / \overline{M}_{n0}$, $[\text{COOH}]_0$ (mol g⁻¹) the initial carboxyl group concentration, R (cal mol⁻¹ K⁻¹) the ideal gas constant, T (K) the ambient temperature, RH (%) the relative humidity and t (days) the exposure time.

In addition to the above, the development of PBS recycling techniques was regarded as mandatory. Therefore, for the purposes of this doctoral thesis the feasibility of SSP as a recycling technique for the hydrolyzed PBS structures was evaluated. To this direction various PBS qualities were submitted to hydrolytic ageing cycles under controlled temperature and humidity conditions, so as to prepare the necessary precursors for the subsequent SSP runs. Next, the resultant grades were submitted to SSP runs at various reaction times, using the optimized SSP recipe. Indeed, in this case, too the results were very satisfactory on molecular weight and thermal properties upgrade basis.

Finally, in the last part of the experimental work, the thermo-mechanical degradation was investigated via subjecting PBS to five successive extrusion runs. In contrast with other aliphatic polyesters, like for instance PLA and the copolymer of poly(3-hydroxyalkanoate) PHB with valerate, PHBV, the PBS degradation progressed via branching/recombination reactions, resulting in increase of the solution and melt viscosity of the number-average molecular weight and the polydispersity index and a practically stable carboxyl group concentration. The total characterization of the extrudates indicated the formation of sparse long-chain branches and the extent of degradation (i.e. branching formation) was dependent on the reprocessing temperature: increase of the latter resulted in more intense branching formation, while the exposure of the polyester at a humidity environment of 50% RH did not exert any particular influence on the degradation profile. The use of typical anti-oxidants proved to be effective so as to stabilize thermo-mechanically the PBS structure, indicating in this sense the radical character of the degradation reactions. Finally, in all cases the melting points and the thermal stability of the extrudates remained intact, revealing in this sense the high processability of PBS, which renders the polyester suitable to be reused and recycled. Mechanical properties testing was suggested as a next step so as to evaluate the long-term thermal stability of PBS and predict the lifetime of the reprocessed/recycled polyester.

Πίνακας Περιεχομένων

Εισαγωγή.....	22
Κεφάλαιο 1.....	25
Δομή και ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	25
1.1 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS).....	25
1.2 Εμπορικές ποιότητες και κυριότεροι παραγωγοί του PBS.....	28
1.3 Η κρυσταλλική δομή PBS.....	30
1.4 Ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	33
1.4.1 Θερμικές ιδιότητες του PBS.....	33
1.4.2 Ιδιότητες που αφορούν στην επεξεργασία του PBS	38
1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS	39
1.5 Αποικοδόμηση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	41
1.5.1 Υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS	41
1.5.2 Ενζυμική αποικοδόμηση του PBS	42
1.5.3 Βιοαποικοδόμηση του PBS	44
1.5.4 Θερμική αποικοδόμηση του PBS	47
1.6 Βιβλιογραφία	49
Κεφάλαιο 2.....	53
Διεργασίες παραγωγής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)	53
2.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής τήγματος.....	53
2.2 Κινητική σύνθεσης ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής τήγματος.....	58
2.3 Σύνθεση ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής διαλύματος	60
2.4 Η καταλυτική σύνθεση ομοπολυμερούς PBS.....	60
2.4.1 Σύνθεση PBS με χημική κατάλυση	60
2.4.2 Σύνθεση PBS με βιοκατάλυση (ενζυμικός πολυμερισμός).....	65
2.4.3 Σύνθεση PBS με επιμήκυνση αλυσίδας	66
2.4.4 Κατάλυση με μικροκύματα	71
2.5 Σύνθεση των πιο αντιπροσωπευτικών συμπολυμερών του PBS	71
2.5.1 Σύνθεση συμπολυμερούς του PBS με αδιπικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA).....	72

2.5.2	Σύνθεση συμπολυμερούς PBS με τερεφθαλικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST).....	74
2.5.3	Σύνθεση συμπολυμερούς PBS με φουμαρικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) (PBSF)	75
2.5.4	Σύνθεση διάφορων συμπολυμερών του PBS	76
2.6	Βιβλιογραφία	84
	Κεφάλαιο 3.....	87
	Ο κύκλος ζωής ενός βιοδιασπώμενου πολυμερούς από ανανεώσιμες πρώτες ύλες: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση	87
3.1	Βασικές αρχές του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP)	87
3.2	Ο SSP ως τεχνολογία ανακύκλωσης.....	89
3.3	Ο SSP σε βιοδιασπώμενους πολυεστέρες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	91
3.4	Η ανακύκλωση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	93
3.4.1	Μηχανική ανακύκλωση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	94
3.5	Βιβλιογραφία	96
	Κεφάλαιο 4.....	99
	Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία.....	99
4.1	Πρώτες ύλες	99
4.2	Σύνθεση προπολυμερών PBS μέσω πολυμερισμού τήγματος.....	100
4.3	Επεξεργασία των πρώτων υλών PBS	104
4.3.1	Κοκκοποίηση πρώτων υλών πειραματικής διαδικασίας.....	104
4.3.2	Ιχνηθέτηση των ποιοτήτων PBS	105
4.3.3	Διόρθωση της απόκλισης από την στοιχειομετρία των ποιοτήτων PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.....	105
4.3.4	Προ-συντήρηση (preconditioning).....	106
4.4	Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επεξεργασίας	107
4.4.1	Σύστημα αντιδραστήρων στερεάς κλίνης χωρητικότητας 10 g.....	107
4.4.2	Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g.....	108
4.4.3	Διάταξη εφαρμογής κενού.....	110
4.4.4	Διάταξη υδραυλικής θερμοπρέσας.....	111
4.4.5	Διάταξη δικόχλιου συστήματος εκβολής.....	112
4.5	Μέθοδοι χαρακτηρισμού δειγμάτων PBS.....	114
4.5.1	Προσδιορισμός ρεολογικών χαρακτηριστικών και μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος.....	114

4.5.1.1	Γενικές αρχές	114
4.5.1.2	Πειραματική διαδικασία	117
4.5.2	Ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)	119
4.5.2.1	Γενικές αρχές	119
4.5.2.2	Πειραματική διαδικασία	120
4.5.3	Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC)	122
4.5.3.1	Γενικές αρχές	122
4.5.3.2	Πειραματική διαδικασία	123
4.5.4	Φασματομετρία φθορισμού	124
4.5.4.1	Γενικές αρχές	124
4.5.4.2	Πειραματική διαδικασία	124
4.5.5	Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI)	124
4.5.5.1	Γενικές αρχές	124
4.5.5.2	Πειραματική διαδικασία	125
4.5.6	Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) ...	125
4.5.6.1	Γενικές αρχές	125
4.5.6.2	Πειραματική διαδικασία	127
4.5.7	Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA).....	128
4.5.7.1	Γενικές αρχές	128
4.5.7.2	Πειραματική διαδικασία	129
4.5.8	Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$).....	130
4.5.8.1	Γενικές αρχές	130
4.5.8.2	Πειραματική διαδικασία	130
4.5.9	Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	130
4.5.9.1	Γενικές αρχές	130
4.5.9.2	Πειραματική διαδικασία	131
4.5.10	Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Raman	131
4.5.10.1	Γενικές αρχές	131
4.5.10.2	Πειραματική διαδικασία	132
4.6	Βιβλιογραφία.....	132
	Κεφάλαιο 5.....	134
	Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε πετροχημικής προέλευσης PBS ως μέθοδος παραγωγής.....	134

5.1	Εισαγωγή	134
5.2	Γενικές παρατηρήσεις επί του συνόλου των δοκιμών SSP	138
5.3	Μελέτη κρίσιμων παραμέτρων διεργασίας SSP	142
5.3.1	Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης	142
5.3.2	Η επίδραση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς	143
5.3.3	Η επίδραση της στοιχειομετρίας των ακραίων δραστικών ομάδων	143
5.3.4	Η επίδραση του σταδίου της προκρυστάλλωσης	145
5.3.5	Η επίδραση της μορφολογίας των παραπροϊόντων	145
5.3.5.1	Επίδραση της θερμοκρασίας	146
5.3.5.2	Επίδραση του χρόνου αντίδρασης	147
5.3.5.3	Επίδραση της τεχνικής απομάκρυνσης παραπροϊόντος	148
5.4	Συμπεράσματα	150
5.4	Βιβλιογραφία	150
	Κεφάλαιο 6.....	153
	Παρακολούθηση του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης του PBS με την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης (intelligent labelling).....	153
6.1	Εισαγωγή	153
6.2	Βαθμονόμηση απόκρισης του ιχνηθέτη CCVJ σε διάφορες ποιότητες PBS.....	155
6.3	Δοκιμές μεταπολυμερισμού σε ιχνηθετημένες ποιότητες PBS	159
6.3.1	Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόκριση του ενσωματωμένου ιχνηθέτη CCVJ στο PBS 160	
6.3.2	Παρακολούθηση της διεργασίας του SSP χρησιμοποιώντας το CCVJ	161
6.3.2.1	Διεργασία SSP ενός σταδίου	161
6.3.2.2	Διεργασία SSP δύο σταδίων	163
6.4	Συμπεράσματα	167
6.5	Βιβλιογραφία	167
	Κεφάλαιο 7.....	169
	Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ως μέθοδος παραγωγής.....	169
7.1	Εισαγωγή	169
7.2	Μελέτη SSP σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	171
7.2.1	Γενικές παρατηρήσεις επί του συνόλου των δοκιμών SSP	171
7.2.1	Δοκιμές προκρυστάλλωσης προς βελτίωση της θερμικής ομοιογένειας του PBS 174	
7.2.2	Δοκιμές διόρθωσης της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία	176

7.3	Συμπεράσματα.....	181
7.4	Βιβλιογραφία	182
	Κεφάλαιο 8.....	184
	Μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS και της αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης υδρολυμένων δομών	184
8.1	Εισαγωγή	184
8.2	Μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS	188
8.2.1	Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS	189
8.2.2	Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του PBS... ..	193
8.3	Ανάπτυξη μοντέλου πρόρρησης διάρκειας ζωής του PBS	198
8.4	Διερεύνηση δυνατότητας αξιοποίησης του SSP σαν τεχνολογία ανακύκλωσης του υδρολυμένου PBS	202
8.5	Συμπεράσματα.....	206
8.6	Βιβλιογραφία	207
	Κεφάλαιο 9.....	209
	Μελέτη της μηχανικής ανακύκλωσης του PBS μέσω τεχνολογίας ανάτηξης-ανασταθεροποίησης.....	209
9.1	Εισαγωγή	209
9.2	Θερμο-μηχανική αποικοδόμηση μη-σταθεροποιημένου PBS	212
9.2.1	Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στη χημική δομή του PBS	213
9.2.2	Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS ..	215
9.2.3	Επίδραση της θερμομηχανικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του PBS 220	
9.3	Θερμο-μηχανική αποικοδόμηση σταθεροποιημένου PBS.....	223
9.3.1	Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του σταθεροποιημένου PBS	223
9.3.2	Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου PBS	225
9.3.3	Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του σταθεροποιημένου PBS.....	228
9.4	Συμπεράσματα.....	231
9.5	Βιβλιογραφία	232
	Γενικά συμπεράσματα	236
	Προτάσεις για τη συνέχεια της έρευνας.....	241
	Πίνακας συντομεύσεων	243
	Ευρετήριο εικόνων.....	248
	Ευρετήριο πινάκων	253

Δημοσιεύσεις που προήλθαν από την παρούσα διατριβή 255

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι προσπάθειες της ερευνητικής κοινότητας και της βιομηχανίας έχουν επικεντρωθεί σε δύο κατευθύνσεις: στην ελαχιστοποίηση της εξάρτησης από πετροχημικές πρώτες ύλες και στον περιορισμό του όγκου των πλαστικών αποβλήτων που προέρχονται από τη συσκευασία. Για το λόγο αυτό οι αλειφατικοί πολυεστέρες έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών και ενδιαφέρουσα εναλλακτική έναντι των συμβατικών μη-διασπώμενων πολυμερών. Ανάμεσά τους ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS) ξεχωρίζει λόγω του ασυνήθιστου συνδυασμού καλών ιδιοτήτων και των σχετικά υψηλά επιτυγχανόμενων μοριακών βαρών χρησιμοποιώντας συμβατικές πορείες σύνθεσης πολυμερισμού τήγματος. Το κυριότερο ανταγωνιστικό πλεονέκτημά του όμως είναι ότι και τα δύο μονομερή από τα οποία παράγεται, δηλαδή το ηλεκτρικό οξύ (SA) και η 1,4 βουτανοδιόλη (BDO) μπορούν να προέλθουν από βιολογικές οδούς, αξιοποιώντας τις τελευταίες εξελίξεις στις διεργασίες ζύμωσης.

Ο στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη του κύκλου ζωής του PBS, από τη σύνθεση μέχρι την ανακύκλωση, προκειμένου να γίνει εφικτή η ένταξη του PBS προερχόμενου από ανανεώσιμες πηγές (bio-based PBS) στην ευρωπαϊκή βιομηχανία και η αξιοποίησή του ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην αντιμετώπιση της συσσώρευσης των πλαστικών αποβλήτων προερχόμενων από την πλαστική συσκευασία. Η διατριβή αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού FP7 προγράμματος SUCCIPACK: Active, Intelligent and Sustainable food packaging using poly(butylene succinate) (Grant Agreement 289196), στόχος του οποίου ήταν η ανάπτυξη νέων ποιοτήτων PBS και νέων τεχνικών επεξεργασίας και ανακύκλωσης, προσαρμοσμένων και βελτιστοποιημένων για την εκάστοτε συσκευασία τροφίμου.

Ο πρώτος άξονας πάνω στον οποίο κινήθηκε η παρούσα πειραματική εργασία είναι η εξεύρεση μιας εναλλακτικής και φιλικής προς το περιβάλλον συνθετικής οδού προς παραγωγή ποιοτήτων PBS υψηλού μοριακού βάρους. Επί του παρόντος, η συνήθης πορεία σύνθεσης του PBS περιλαμβάνει αντιδράσεις μετεστεροποίησης δύο σταδίων, κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και κενού, οι οποίες ευνοούν τυχόν αντιδράσεις αποικοδόμησης και κατ' επέκταση την υποβάθμιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του πολυεστέρα. Ως εκ τούτου, η εργασία αυτή διερεύνησε την εφικτότητα αξιοποίησης της τεχνολογίας του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) σαν ένα τελικό στάδιο επεξεργασίας, έτσι ώστε ο πολυμερισμός τήγματος να διακόπτεται τη στιγμή που τα προβλήματα διαχείρισης φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας κάνουν την εμφάνισή τους και να συνεχίζεται η διαδικασία πολυμερισμού σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν πετροχημικά δείγματα PBS αλλά και δείγματα PBS προερχόμενα από ανανεώσιμες πηγές. Μια τέτοια προσέγγιση μελετάται για πρώτη φορά, καθώς μέχρι πρότινος η ερευνητική κοινότητα υπήρξε διστακτική

απέναντι στην εφικτότητα της διεργασίας, κυρίως λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης και κατ' επέκταση του χαμηλού ρυθμού αντίδρασης. Ειδικά η περίπτωση του PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες αναφέρεται ελάχιστα στη βιβλιογραφία και ό,τι δημοσιεύσεις υπάρχουν επικεντρώνονται στο κομμάτι της παραγωγής του ηλεκτρικού οξέος μέσω των διεργασιών ζύμωσης, αμελώντας το κομμάτι της σύνθεσης ποιοτήτων PBS βιολογικής προέλευσης με ικανοποιητικά ποιοτικά χαρακτηριστικά και τυχόν επιπτώσεις που ενδέχεται να έχουν στην ποιότητα των τελικών προϊόντων ο αναποτελεσματικός διαχωρισμός του SA από τα υπόλοιπα οξέα της δεξαμενής ζύμωσης.

Στο δεύτερο άξονα της παρούσας διδακτορικής διατριβής δίνεται έμφαση στην υδρολυτική και θερμο-μηχανική αποικοδόμηση του PBS. Η μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS πραγματοποιήθηκε με στόχο την πρόρρηση του εύρους χρήσης και κύκλου ζωής του πολυεστέρα, αφού εργαστηριακά είχε διαπιστωθεί η μεγάλη επιδεκτικότητα του υλικού σε υδρόλυση, ακόμα και κατά τη φύλαξη/αποθήκευσή του υπό εργαστηριακές συνθήκες. Ο στόχος της μελέτης αυτής είναι η παροχή οδηγιών προς τη βιομηχανία για τις συνθήκες φύλαξης του πολυεστέρα, αλλά και για το εύρος χρήσης του για μορφοποίηση και επεξεργασία σε προϊόντα συσκευασίας. Όσον αφορά στη θερμο-μηχανική αποικοδόμηση του PBS, για πρώτη φορά επιχειρείται ταυτοποίηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία του πολυεστέρα με διαδοχικούς κύκλους εκβολής, κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας, προκειμένου να γίνει εκτίμηση της φθοράς που υφίσταται το υλικό κατά τη διάρκεια της μορφοποίησής του σε βιομηχανική κλίμακα. Στα πλαίσια αυτού και αποσκοπώντας στην ανάπτυξη τεχνικών ανακύκλωσης, διερευνήθηκε η δυνατότητα ανασταθεροποίησης του PBS με τη βοήθεια τυπικών βιομηχανικών προσθέτων, προκειμένου να διευρυνθεί το εύρος χρήσης του υλικού. Τέλος, μελετήθηκε και η εφικτότητα αξιοποίησης της τεχνολογίας του SSP ως τεχνολογία ανακύκλωσης, προκειμένου να αναβαθμιστούν οι ιδιότητες των υδρολυμένων ποιοτήτων του PBS, για παράδειγμα έπειτα από παρατεταμένο χρόνο αποθήκευσης.

Έτσι στο **Κεφάλαιο 1** γίνεται μια εισαγωγή στη δομή και τις ιδιότητες του PBS, με έμφαση στην αποικοδομησιμότητά του. Στο **Κεφάλαιο 2** παρουσιάζονται οι διάφορες διεργασίες παραγωγής που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς και των κυριότερων συμπολυμερών του PBS, με τα διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που έχει η καθεμιά. Κατόπιν, το **Κεφάλαιο 3** πραγματεύεται τις βασικές αρχές που διέπουν τον SSP, ενώ γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των πιο αντιπροσωπευτικών πειραματικών εργασιών με αντικείμενο μελέτης τον SSP ως τεχνική παραγωγής και ως τεχνική ανακύκλωσης, δίνοντας έμφαση στα βιοδιασπώμενα πολυμερή. Περνώντας στο πειραματικό μέρος, αρχικά στο **Κεφάλαιο 4** παρουσιάζονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες και οι τεχνικές ανάλυσης που επιστρατεύτηκαν για τον χαρακτηρισμό των διάφορων ποιοτήτων PBS.

Το **Κεφάλαιο 5** επικεντρώνεται στη μελέτη του SSP και των πιο κρίσιμων παραμέτρων που εμπλέκονται στη διεργασία χρησιμοποιώντας δείγματα PBS πετροχημικής προέλευσης, σε μορφή κόκκων και λεπτών

φύλλων. Έμφαση δόθηκε στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης, της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory και στο αρχικό μοριακό βάρος των προπολυμερών. Προς την εξεύρεση των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής SSP επιστρατεύτηκε για πρώτη φορά η τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης (intelligent labelling) προκειμένου να καταγραφεί η πρόοδος της διεργασίας αλλά και οι αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στη δομή του πολυεστέρα (**Κεφάλαιο 6**).

Κατόπιν, στο **Κεφάλαιο 7**, έχοντας βρει το βέλτιστο προφίλ διεργασίας SSP για τις πετροχημικές ποιότητες PBS, γίνεται προεκβολή στις ποιότητες PBS που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Λόγω της ιδιάζουσας φύσης των ποιοτήτων αυτών και συγκεκριμένα της μειωμένης θερμικής τους σταθερότητας αλλά και της ύπαρξης ακαθαρσιών όξινης φύσης από το SA βιολογικής προέλευσης, γίνεται αρχικά επισταμένη μελέτη του σταδίου της προκρυστάλλωσης προς βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του υλικού και δυνατότητας διεξαγωγής της διεργασίας σε αυξημένη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, έγιναν διάφορες απόπειρες διόρθωσης της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory: μέσω καθαρισμού του πολυεστέρα και μέσω ενσωμάτωσης ολιγομερών με περίσσεια υδροξυλικών απολήξεων προκειμένου να διορθωθεί το πλεόνασμα σε καρβοξύλια.

Περνώντας στο **Κεφάλαιο 8** γίνεται συστηματική μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS, πραγματοποιώντας πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Τα δεδομένα που προέκυψαν από τις αναλύσεις προσαρμόστηκαν εν συνεχεία σε υπάρχοντα κινητικά μοντέλα, προκειμένου να γίνει πρόρρηση του εύρους χρήσης και ζωής του PBS. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε επίσης η ενδεχόμενη αξιοποίηση του SSP σαν εργαλείο αναβάθμισης των χαρακτηριστικών των υδρολυμένων ποιοτήτων έπειτα από παρατεταμένους χρόνους αποθήκευσης.

Τέλος στο **Κεφάλαιο 9** επιχειρείται η χαρτογράφηση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS, όταν αυτό επεξεργάζεται με διαδοχικούς κύκλους εκβολής, κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας. Η εργασία αυτή γίνεται για πρώτη φορά, καθώς μέχρι πρότινος δινόταν έμφαση στη μελέτη διαφορετικών ειδών αποικοδόμησης όπως είναι για παράδειγμα η θερμική, η θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση κτλ. Ακολούθως, και έχοντας ταυτοποιήσει το μηχανισμό θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης, τυπικά πρωτογενή και δευτερογενή αντιοξειδωτικά ενσωματώθηκαν στη μάζα του PBS, προκειμένου να διαπιστωθεί η δυνατότητα ανασταθεροποίησης του πολυεστέρα.

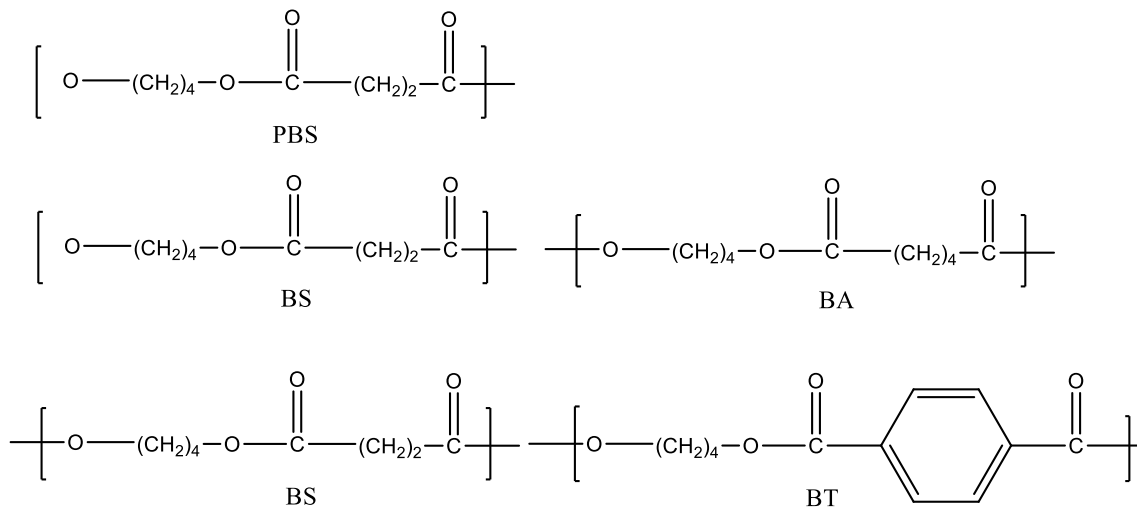
Κεφάλαιο 1.

Δομή και ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται κάποια γενικά στοιχεία για τον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS) και τα μονομερή από τα οποία παράγεται, δηλαδή το ηλεκτρικό οξύ και την 1,4 βουτανοδιόλη. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην παρουσίαση των ιδιοτήτων του PBS, όπως είναι για παράδειγμα οι θερμικές, οι μηχανικές, και οι φυσικές του ιδιότητες ενώ η εκάστοτε ανάλυση γίνεται με γνώμονα την επίδραση που ασκεί η δομή του πολυεστέρα σε αυτές. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του πολυμερούς αυτού, πέρα από την δυνατότητα της εξ ολοκλήρου παραγωγής του από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι η εξαιρετική βιοαποικοδομησιμότητά του, μεγάλο μέρος του κεφαλαίου αυτού επικεντρώνεται στην παρουσίαση των πειραματικών εργασιών που αφορούν στα διάφορα είδη αποικοδόμησης του PBS και τις επιπτώσεις της στη δομή του.

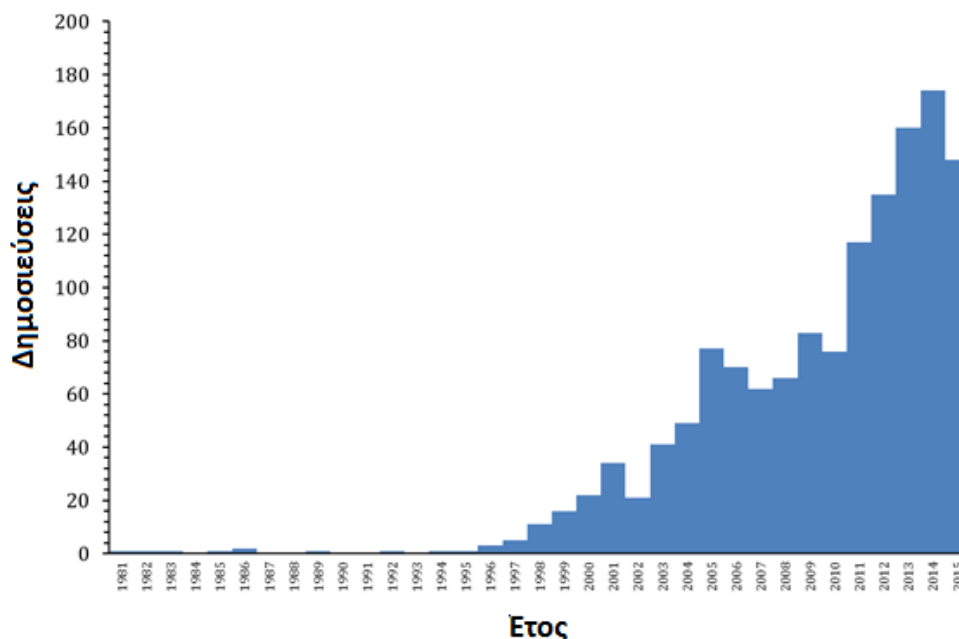
1.1 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PBS)

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται στροφή της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας πλαστικών προς τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, με στόχο την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που πηγάζουν από την αλόγιστη χρήση των συμβατικών πολυμερών στην πλαστική συσκευασία [1-3]. Ανάμεσά τους ξεχωρίζει ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS). Πρόκειται για ένα γραμμικό πολυεστέρα, του οποίου το συμβατικό σχήμα παραγωγής περιλαμβάνει μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ του ηλεκτρικού οξέος (SA) και της 1,4-βουτανοδιόλης (BDO) με τεχνική τήγματος [4-5]. Το PBS διαθέτει εξαιρετική βιοαποικοδομησιμότητα, σχετικά εύκολη επεξεργασία/μορφοποίηση και φυσικές ιδιότητες ανταγωνιστικές αυτές των πολυολεφινών, αποκλίνοντας παράλληλα από τον ψαθυρό χαρακτήρα του πολυ(γαλακτικού οξέος) (PLA) ($T_g > 50$ °C) [4-5], το οποίο αποτελεί σημαντικό τροχοπέδη στην εμπορευματοποίηση του πολυμερούς στο χώρο της πλαστικής συσκευασίας [1] (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Η δομή του ομοπολυμερούς του PBS και των συμπολυμερών αυτού, PBSA και PBST

Επί του παρόντος το σύνηθες σχήμα παραγωγής του PBS στηρίζεται σε μονομερή πετροχημικής προέλευσης, των οποίων η πρώτη ύλη είναι ο μαλεϊκός ανυδρίτης. Πρόσφατα, το 2004, το U.S. Department of Energy (DOE) ανακήρυξε το SA σαν μια από τις δέκα κορυφαίες δομικές χημικές ενώσεις-«πλατφόρμα», η οποία μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πρώτες ύλες βιομηχανικά και να αποτελέσει ακρογωνιαίο λίθο για την παραγωγή μιας μεγάλης γκάμας χημικών προϊόντων [6]. Το τελευταίο χαρακτηριστικό έχει ενισχύσει ακόμα περισσότερο το κίνητρο για την έρευνα του PBS, αφού ο εν λόγω πολυεστέρας μπορεί τελικά να παραχθεί εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, αξιοποιώντας τις σύγχρονες εξελίξεις στη βιοτεχνολογία. Το εντατικοποιημένο ενδιαφέρον γύρω από την έρευνα του PBS μπορεί να γίνει αντιληπτό επίσης μέσω του ιστογράμματος (Εικόνα 1.2) των σχετικών δημοσιεύσεων και πατέντων, όπου το 69% του συνόλου της βιβλιογραφίας φαίνεται να συγκεντρώνεται στα τελευταία 8 χρόνια, ενώ παράλληλα η παγκόσμια παραγωγή του να φτάνει το 1 εκατομμύριο t γ⁻¹ [3].



Εικόνα 1.2: Ιστόγραμμα της σχετικής βιβλιογραφίας για το PBS (1979-2016) [7]

Το PBS αξιοποιείται κυρίως στο γεωργικό τομέα, αλλά εκτιμάται ότι μέχρι το 2020 η πλαστική συσκευασία θα αποτελεί το κυριότερο πεδίο εφαρμογής του. Ο λόγος για τον οποίο επιλέγεται το PBS στον γεωργικό τομέα είναι η εξαιρετική βιοαποικοδομησιμότητά του, ενώ προτιμώνται κατά κύριο λόγο παράγωγα του PBS με βάση το άμυλο (για παράδειγμα μίγματα του PBS με άμυλο), η παραγωγή των οποίων μπορεί να γίνει με πολύ χαμηλό κόστος. Οι πλαστικές μεμβράνες που παράγονται με βάση την ανωτέρω ποιότητα PBS χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή θερμοκηπίων και για την προστασία των καλλιεργειών. Τα φιλμ προστασίας καλλιεργειών προστατεύουν το φυτό κατά την ανάπτυξή του, βοηθώντας στη διατήρηση του pH, της θερμοκρασίας και της υγρασίας του εδάφους στα επιθυμητά επίπεδα, ενώ στο τέλος της ζωής τους αποικοδομούνται πλήρως σε ολιγομερείς μη τοξικές ενώσεις οι οποίες βελτιώνουν ακόμα περισσότερο τις ιδιότητες του εδάφους, και έτσι δεν υπάρχει επιπλέον χρηματική επιβάρυνση για την απόρριψή τους [4-6].

Ένα άλλο πολύ σημαντικό πεδίο χρήσης του PBS είναι η παραγωγή κομποστοποιήσιμων τσαντών για τη συλλογή οργανικών αποβλήτων, ενώ οι εφαρμογές συσκευασίας τροφίμου όπως είναι οι κομποστοποιήσιμες θήκες (compostable pouches), οι δικτυωτοί και αφρώδεις δίσκοι (netting and foam trays) για τη συσκευασία φρούτων, λαχανικών και κρέατος, και πρόσφατα η παραγωγή μαχαίροπίρουνων, πιάτων, άκαμπτων δοχείων και φιαλών (rigid containers and bottles) αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο εφαρμογών. Επιπρόσθετα, στον ιατροτεχνολογικό τομέα, το PBS θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, με συγκεκριμένο ρυθμό και για προκαθορισμένο χρόνο. Ειδικότερα,

το ομοπολυμερές του PBS θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην αποκατάσταση οστών και χόνδρων, ενώ τα συμπολυμερή και τα μίγματά του με το PLA ή τον πολυ(3-υδροξυ βουτυρικό) εστέρα (poly (3-hydroxyalkanoate) (PHB) θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή ιατρικών συσκευών και πλήθους υλικών [8-9]. Σε περιπτώσεις μη ικανοποιητικής βιοσυμβατότητας μπορεί να γίνει επιφανειακή τροποποίηση του PBS μέσω τεχνολογίας πλάσματος.

1.2 Εμπορικές ποιότητες και κυριότεροι παραγωγοί του PBS

Η πρώτη απόπειρα για τη σύνθεση του PBS έγινε το 1931 από τον Carothers. Το πολυμερές που παράχθηκε ήταν χαμηλού μοριακού βάρους, μικρότερο από 5000, με μεγάλη ψαθυρότητα και υποβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Κατόπιν, το 1994, η ιαπωνική εταιρεία Showa Denko ήταν η πρώτη εταιρεία που αναφέρει τη σύνθεση υψηλού μοριακού βάρους PBS, με την εμπορική ονομασία Bionolle®. Οι διάφορες ποιότητες Bionolle® συντέθηκαν μέσω πολυμερισμού τήγματος, ακολουθούμενου από ένα δεύτερο στάδιο επιμήκυνσης αλυσίδας, χρησιμοποιώντας περισσότερο από 60% σε άμυλο σαν πρώτη ύλη. Το τελικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n ήταν της τάξεως του 20000-200000 g mol⁻¹, ενώ το μέσου-βάρους μοριακό βάρος \overline{M}_w ήταν της τάξεως του 40000-100000 g mol⁻¹ [10-12]. Ανάμεσα στις διάφορες ποιότητες Bionolle® που υπάρχουν περιλαμβάνονται το ομοπολυμερές PBS (σειρά #1000) και το συμπολυμερές με τον αδιπτικό βουτυλεστέρα, (PBSA) (σειρά #3000) (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων των εμπορικών ποιοτήτων Bionolle® [10,13]

Ιδιότητες	PBS		PBSA		
Πυκνότητα (g mL ⁻¹)	1.260		1.230		
Θερμότητα καύσης (kJ g ⁻¹)	23.6		23.9		
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (στα 0.45 MPa) (°C)	97		69		
Βαθμός κρυσταλλικότητας (%)	35-45		41		
Σημείο τήξης, T _m (°C)	114-115		114		
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T _g (°C)	-32		-45		
Ποιότητες	Γραμμικό PBS		PBS με διακλαδώσεις μεγάλου μήκους	Γραμμικό PBSA	
	1001MD	1020MD		3001MD	3020MD
MFI (190°C, 2.16kg) (g 10min ⁻¹)	1.5	25	4.5	1.4	25
Θερμοκρασία κρυστάλλωσης (°C)	75	76	88	50	53
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	660	640	690	320	340
Μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (MPa)	32	34	39	19	19
Αντοχή σε θραύση (MPa)	57	21	35	47	34
Επιμήκυνση σε εφελκυσμό (%)	700	320	50	900	400

Το 2003, η Mitsubishi Chemical, μια εταιρεία του ομίλου Mitsubishi Chemical Holdings Group λάνσαρε στην αγορά το GS Pla[®] [14]. Το SA (από διεργασίες ζύμωσης της γλυκόζης), η BDO και το γαλακτικό οξύ που αποτέλεσαν το αντιδρόν μίγμα, οδήγησαν στο σχηματισμό PBS μέσω μιας αντίδρασης άμεσης αφυδάτωσης πολυσυμπύκνωσης (direct dehydration polycondensation) [15]. Το GS Pla[®] διαθέτει εξαιρετική ελαστικότητα και ευκολία στην επεξεργασία (Πίνακας 1.2) και επομένως αποτελεί την ιδανική πρώτη ύλη για πλήθος διεργασιών μορφοποίησης, όπως είναι για παράδειγμα η εκβολή, η έγχυση και η εκβολή με φύσημα, ενώ παρουσιάζει εξαιρετική συμβατότητα με άλλα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.

Πίνακας 1.2: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων των εμπορικών ποιοτήτων GS Pla[®] grades [16]

Ιδιότητες	Ποιότητες GS Pla [®]			
	FZ91P	AZ91T	AD92W	GZ95T
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	1.26	1.26	1.24	1.51
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g (°C)	-22	-24	-36	-24
Σημείο τήξης, T_m (°C)	115	110	88	110
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	40	55	50	33
Επικήκυνση σε εφελκυσμό (%)	250	450	800	5
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	650	550	300	1.800
Izod αντοχή σε κρούση (kJ m ⁻¹)	9	10	35	5

Τρία χρόνια αργότερα, η εταιρεία Anqing Hexing Chemical co., ltd παρήγαγε PBS με την τεχνική του άμεσου πολυμερισμού τήγματος και το 2007, η εταιρεία Xinfu Pharmaceutical κατασκεύασε μια γραμμή παραγωγής PBS, με τεχνολογία πολυμερισμού ενός σταδίου [17]. Η κορεάτικη εταιρεία SK Chemicals, έχει δημοσιεύσει στοιχεία που αφορούν σε μια πιλοτική μονάδα παραγωγής PBS και PBSA, υπό την εμπορική ονομασία SkyGreen BDP[®] (Πίνακας 1.3). Η σειρά προϊόντων SkyGreen BDP[®] περιλαμβάνει αλειφατικούς και ημιαρωματικούς συμπολυεστέρες οι οποίοι αποικοδομούνται προς νερό και διοξείδιο του άνθρακα, υπό την επίδραση μικροοργανισμών. Η σύνθεση του προϊόντος αυτού στηρίχθηκε κυρίως στο υπάρχον προϊόν της εταιρείας SK Chemicals PET και έτσι στην μακροαλυσίδα υπάρχουν μόνο εστερικοί δεσμοί [18].

Πίνακας 1.3: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων της εμπορικής ποιότητας SkyGreen BDP [18]

Ιδιότητες	SkyGreen BDP
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	1.27
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	26
Επιμήκυνση στη θραύση (%)	70
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	2150
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (στους 0.45 MPa) (°C)	74
Σημείο τήξης, T_m (°C)	110

Η εταιρεία IRE Chemical Ltd έχει και αυτή με τη σειρά της δραστηριοποιηθεί στην παραγωγή PBS. Το εμπορικό της προϊόν με την ονομασία EnPol παράγεται μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης της γλυκόλης και των δικαρβοξυλικών οξέων, αξιοποιώντας την τεχνογνωσία και τους καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί

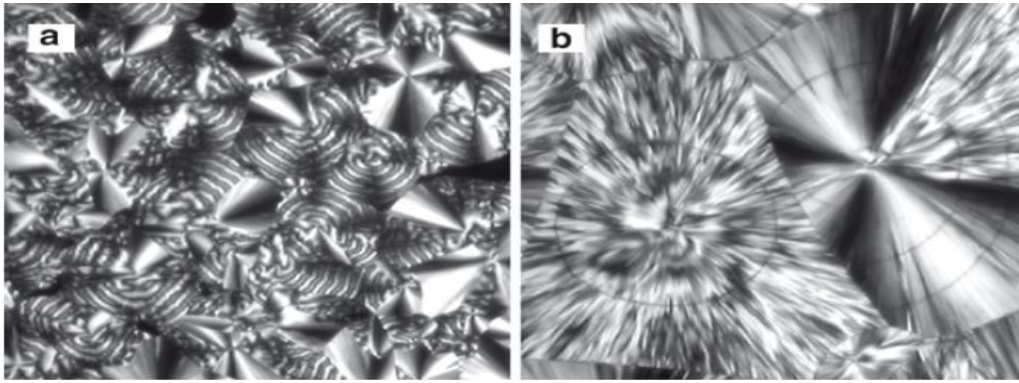
στα πλαίσια της εταιρείας IRE's [19]. Το προϊόν EnPol είναι σταθερό στην ατμόσφαιρα και αποσυντίθεται δίνοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα, ενώ δεν οδηγεί στον σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων.

Στην οικογένεια υλικών EnPol περιλαμβάνονται διάφορες ποιότητες PBS όπως είναι αντιπροσωπευτικά το EnPol G4560 και το EnPol G4560J, με το δεύτερο να επιδεικνύει μεγαλύτερη τιμή MFI. Τέλος, η εταιρεία China Materials Holding Ltd παράγει υψηλού μοριακού βάρους PBS από BDO και SA, παρουσία καταλύτη μέσω i) τεχνικής που περιλαμβάνει σε τελικό στάδιο επιμήκυνση αλυσίδας και ii) τεχνικής άμεσης πολυσυμπύκνωσης, για την οποία έχει υποβληθεί σχετική πατέντα στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο Φυσικής και Χημείας της Κινέζικης Ακαδημίας Επιστημών (IPCCAS). Το Δεκέμβριο του 2009, η εταιρεία έλαβε επίσημη άδεια τεχνολογίας από το IPCCAS, βάσει της οποίας η εταιρεία είχε τη μη αποκλειστική άδεια να χρησιμοποιήσει τις τεχνολογίες και τις εγκαταστάσεις για την παραγωγή του PBS.

1.3 Η κρυσταλλική δομή PBS

Οι μηχανικές ιδιότητες του PBS, όπως παρατηρείται άλλωστε και για το σύνολο των βιοαποικοδομήσιμων αλειφατικών πολυεστέρων, επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να τροποποιηθεί με μεταβολή στην θερμοκρασία και την πίεση [4-5,20-21]. Ο μηχανισμός κρυστάλλωσης του PBS είναι παρόμοιος με αυτόν του πολυαιθυλενίου: το πάχος των φυλλιδίων του κρυστάλλου εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ενώ η αύξηση του πάχους των φυλλιδίων λαμβάνει χώρα κατά την ανόπτηση [4-5].

Όταν το PBS κρυσταλλώνεται από τήγμα σχηματίζει σφαιρουλίτες, όμοιους με αυτούς που απεικονίζονται στην Εικόνα 1.3. Το μέγεθος και η μορφολογία των σφαιρουλιτών επηρεάζονται πρωτίστως από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται ακτινωτά από το κέντρο προς τα έξω, σχηματίζοντας τελικώς το χαρακτηριστικό σχήμα του σταυρού της Μάλτας. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι σφαιρουλίτες αποτελούνται από φωτεινές, γκρι και διπλοθλαστικές ζώνες. Όταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται, πέρα από τη φυσιολογική μορφολογία, ορισμένοι σφαιρουλίτες εμφανίζουν κάποιες πτερυγοειδείς μορφές, η δημιουργία των οποίων είναι ακόμα υπό μελέτη [4-5].

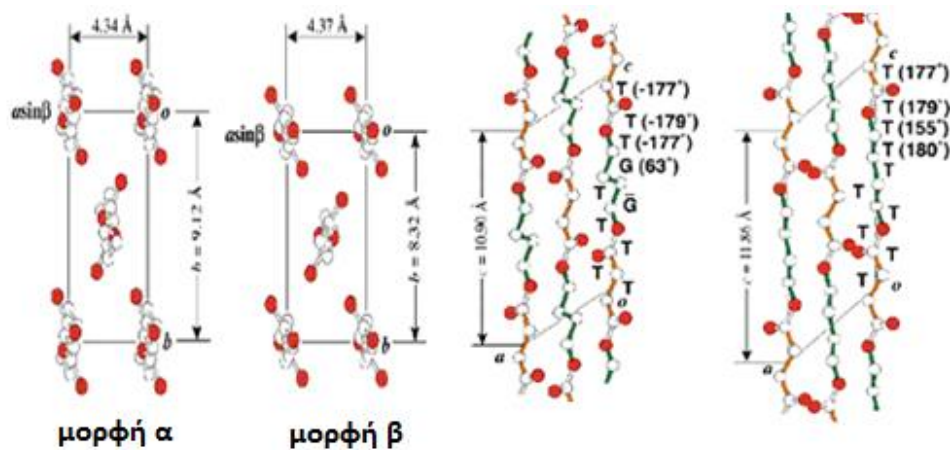


Εικόνα 1.3: PBS το οποίο κρυσταλλώνεται στους a) 70 °C και b) 90 °C. Οι εικόνες λήφθηκαν με την βοήθεια πολωμένου οπτικού μικροσκοπίου (POM)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φιλμ PBS με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης έδειξαν ότι οι σφαιρουλίτες παρουσιάζουν ακτινική ανάπτυξη, οι οποίοι επεκτείνονται και σχηματίζουν διακλαδώσεις, καλύπτοντας όλο το χώρο που έχουν στη διάθεσή τους. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει ότι η συνδυαστική συστροφή των πεταλοειδών κρυστάλλων οδηγεί τελικά στο σχηματισμό ζωνών σφαιρουλιτών [4-5].

Το πάχος των φυλλιδίων του PBS είναι άρρηκτα συνδεδεμένο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης οδηγεί σε αύξηση του πάχους των κρυσταλλικών περιοχών και αντίστοιχη μείωση του πάχους των άμορφων περιοχών του PBS, ενώ παράλληλα ο βαθμός κρυσταλλικότητας παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος [4-5].

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X αποκάλυψε τις δυο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες του PBS: τη μορφή α και β. Η μορφή που θα πάρουν οι κρύσταλλοι του PBS εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες γίνεται η κρυστάλλωση. Η μορφή α παρατηρείται όταν το PBS κρυσταλλώνεται από τήγμα, ενώ η μορφή β παρατηρείται μόνο όταν το PBS υφίσταται συγκεκριμένη μηχανική καταπόνηση. Η μορφή β έχει μια συνολικά trans δομή. Τα ταυτοτικά μήκη των αλυσίδων είναι για τις μορφές α και β 10,9 Å και 11,9 Å αντίστοιχα. Στην Εικόνα 1.4 απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή από τη μοριακή σκοπιά και κατά μήκος του άξονα b, όπου και γίνεται αντιληπτό ότι το “πακετάρισμα” των αλυσίδων είναι το ίδιο με αυτό του πολυαιθυλενίου [4-5,20-22].

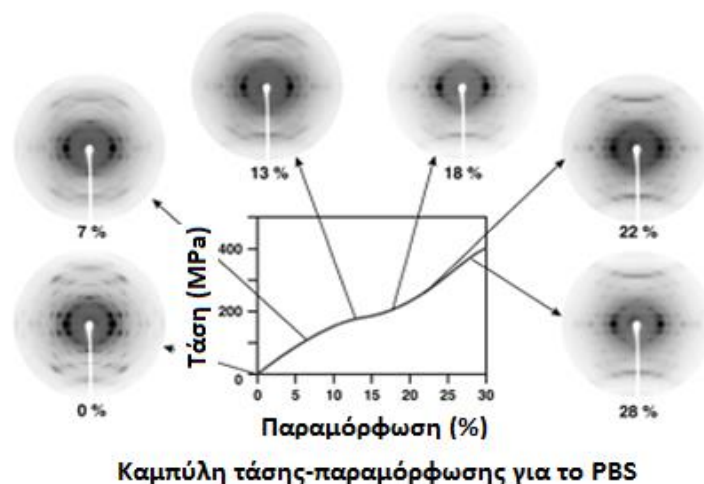


Εικόνα 1.4: Η κρυσταλλική μορφή του PBS από τη μοριακή σκοπιά. Δεξιά, η κρυσταλλική μορφή του PBS κατά μήκος του άξονα b

Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής και των μηχανικών ιδιοτήτων για διάφορα δείγματα ινών PBS με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας και έντονο διαξονικό προσανατολισμό. Για παραμόρφωση 0-7%, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης είναι γραμμική και παρατηρείται μόνο η μορφή α. Για παραμόρφωση 13-18%, στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σχηματίζεται ένα πλατώ, και στην περιοχή αυτή και οι δυο μορφές μπορεί να εμφανιστούν. Για παραμορφώσεις μεγαλύτερες από 22%, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης γίνεται και πάλι γραμμική και παρατηρείται μόνο η μορφή β. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται και στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα) (PBT). Σε αυτή τη συμπεριφορά ακριβώς οφείλεται η εξαιρετική αντοχή στην καταπόνηση του PBT και το ίδιο ακριβώς αναμένεται και για το PBS [23].

Στην περίπτωση των συμπολυμερών του PBS, σε γενικές γραμμές, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου του PBS σε μονάδες συν-μονομερούς, όταν η περιεκτικότητα αυτή είναι μικρότερη από 30 %mol, όπως γίνεται για παράδειγμα στην περίπτωση του συμπολυμερούς του PBS με το αδιπικό οξύ [24]. Η μείωση της κρυσταλλικότητας των συμπολυμερών αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών αφού η ανάπτυξή τους είναι περιορισμένη λόγω της μείωσης της συμμετρίας παρουσία των συν-μονομερών ομάδων [24].

Στην περίπτωση του διακλαδωμένου PBS, οι Wang et al. [25] όταν συνέθεσαν PBS με μεγάλη περιεκτικότητα σε διακλαδώσεις μεγάλου μήκους παρατήρησαν ότι η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς επηρεάστηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του πολυμερούς σε 1,2,4-βουταντριόλη (1,2,4-butanetriol, 1,2,4-BT) επιτάχυνε την κρυστάλλωση του PBS, ενεργώντας σαν αντιδραστήριο πυρήνωσης, ενώ παράλληλα ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώθηκε x_c (%).



Εικόνα 1.5: Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής του PBS και των μηχανικών ιδιοτήτων [23]

1.4 Ιδιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Σε σχέση με το PLA ($T_g > 50$ °C), το PBS έχει χαμηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = -32$ °C), καθιστώντας τη δομή του περισσότερο ελαστική και πιο εύκολη σε επεξεργασία/μορφοποίηση και τροποποίηση [26]. Οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το βαθμό κρυσταλλικότητας και τη δομή των κρυστάλλων [27] και είναι παρεμφερείς με εκείνες του PP και του LDPE [28], ενώ η δομή του μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα μέσω της κατάλληλης επιλογής μονομερών [26].

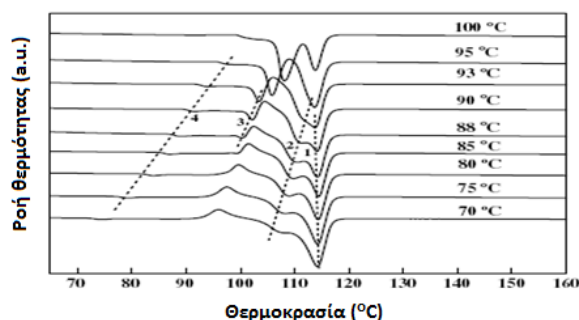
1.4.1 Θερμικές ιδιότητες του PBS

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξης, το σημείο θερμικής αποικοδόμησης και η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (heat-distortion temperature) κλπ., είναι πολύ σημαντικές παράμετροι και καθορίζουν το πεδίο εφαρμογών και τον τρόπο επεξεργασίας των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Για τη μελέτη των θερμικών παραμέτρων επιστρατεύονται τεχνικές, όπως είναι αντιπροσωπευτικά η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA), η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA), κλπ. [5].

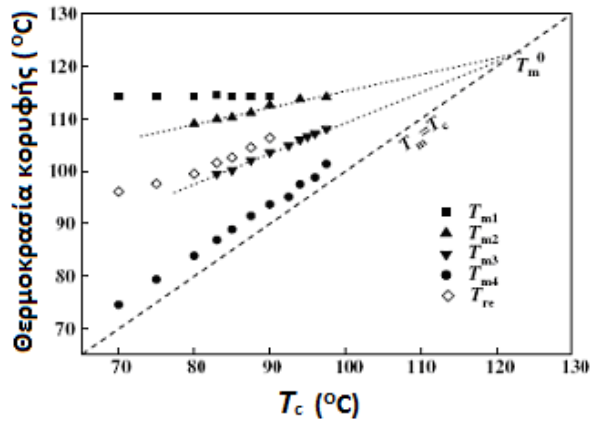
Πρώτοι οι Yoo και Im [29] μελέτησαν τη συμπεριφορά του PBS όταν κρυσταλλώνεται ισοθερμοκρασιακά με τη βοήθεια της ανάλυσης DSC και περίθλασης ακτίνων X, διαπιστώνοντας το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης (μέχρι και τρεις). Το φαινόμενο αυτό είναι σύνηθες στα ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως είναι π.χ. ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), το ισοτακτικό πολυστυρένιο (iPS), το πολυ(σουλφονικό φαινυλένιο) (PPS), είτε αυτά κρυσταλλώνονται ισοθερμοκρασιακά είτε μη ισοθερμοκρασιακά.

Βιβλιογραφικά μέχρι στιγμής η ύπαρξη πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης αποδίδεται είτε σε μια πιθανή ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος [30-31]. είτε στην ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα [29].

Οι Wang et al. [31] προσπάθησαν να εξηγήσουν την αιτία δημιουργίας των πολλαπλών ενδόθερμων τήξης, απορρίπτοντας το ενδεχόμενο οι πολλαπλές κορυφές τήξης να οφείλονται σε διαφορετικές κρυσταλλικές διαμορφώσεις, αφού η β-μορφή εμφανίζεται μόνο υπό την επιβολή μηχανικής καταπόνησης. Η Εικόνα 1.6 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από την ανάλυση DSC των δειγμάτων PBS που κρυσταλλώθηκαν ισοθερμοκρασιακά σε διάφορες θερμοκρασίες. Κατά τη θέρμανση μπορεί να προκύψουν τρεις (όταν η T_c είναι μεγαλύτερη από τους 95 °C ή μικρότερη από τους 75°C) ή τέσσερις (όταν η T_c είναι ανάμεσα στους 80 και 93 °C) ενδόθερμες κορυφές και μια εξώθερμη κορυφή (όταν η T_c είναι μικρότερη από τους 93 °C). Στην ανάλυση που ακολουθεί οι T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} αντιπροσωπεύουν τις κορυφές τήξης από τις υψηλές στις χαμηλές θερμοκρασίες και η T_{re} αντιπροσωπεύει την κορυφή κρυστάλλωσης μεταξύ των κορυφών T_{m2} και T_{m3} . Η μικρότερη κορυφή που παρατηρείται στα γραφήματα DSC είναι η «κορυφή ανόπτησης» (annealing peak) T_{m4} και η θέση της είναι πάντα ορισμένους °C μεγαλύτερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η T_{m3} εμφανίζεται μόνο για θερμοκρασία κρυστάλλωσης μεγαλύτερη των 80 °C και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται καθώς και το μέγεθος της κορυφής αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η T_{m2} κάνει την εμφάνισή της για θερμοκρασία κρυστάλλωσης 70 °C και παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπως η T_{m3} . Η θέση της T_{m1} , η οποία εμφανίζεται στην υψηλότερη θερμοκρασία, μένει σχεδόν αμετάβλητη. Όταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι πάνω από 90 °C, τότε σταδιακά οι T_{m1} και T_{m2} συγχωνεύονται. Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c παρουσιάζεται στο γράφημα της Εικόνα 1.7. Από το γράφημα καθίσταται φανερό ότι οι T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} , T_{re} , εμφανίζονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όσο αυξάνει η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ η T_{m1} μένει πρακτικά σταθερή στους 114.6 °C [31].

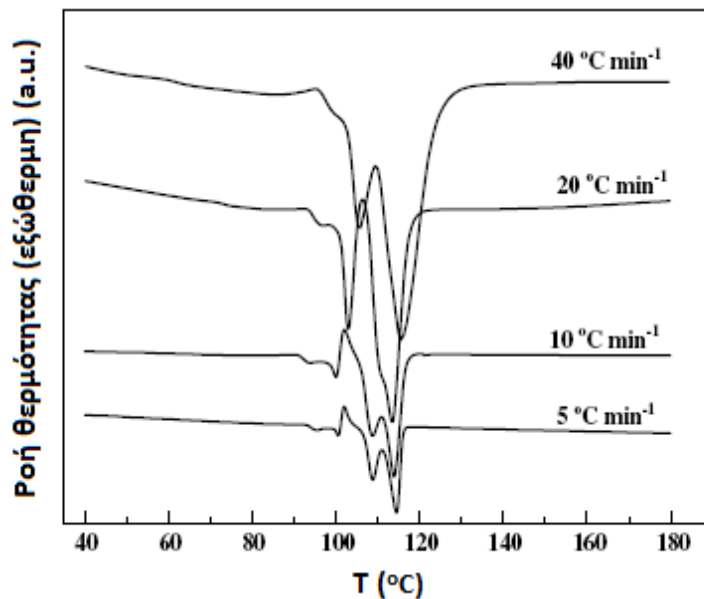


Εικόνα 1.6: Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10 °C min⁻¹. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [31]



Εικόνα 1.7: Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c [31]

Για να εξακριβωθεί αν όντως ισχύει το μοντέλο της «τήξης και ανακρυστάλλωσης», τα δείγματα του PBS, τα οποία κρυσταλλώθηκαν από τήγμα, υπόκεινται σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η Εικόνα 1.8 δείχνει τις καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C.

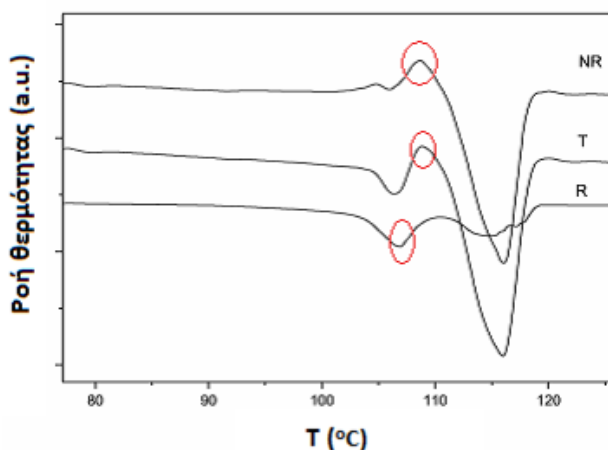


Εικόνα 1.8: Οι καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία αυτή, γιατί μόνο τότε οι ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές είναι ξεκάθαρα διαχωρισμένες [31]

Γίνεται αντιληπτό, ότι αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης, αυξάνεται το μέγεθος της κορυφής T_{m3} . Παράλληλα η T_{m2} προσεγγίζει ολοένα και περισσότερο την T_{m1} , μέχρι ο ρυθμός θέρμανσης να γίνει ίσος με 40 °C min⁻¹, όπου τότε οι δυο κορυφές συνδυάζονται πλήρως. Τα ανωτέρω ευρήματα επιβεβαιώνουν την ισχύ του μοντέλου «τήξης και ανακρυστάλλωσης» (melting and recrystallization model). Οι κρύσταλλοι που αντιστοιχούν στην κορυφή T_{m3} έλιωσαν και κρυσταλλώθηκαν εκ νέου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του

δείγματος, σχηματίζοντας πιο σταθερούς κρυστάλλους. Έτσι οι τρεις κορυφές τήξης T_{m1} , T_{m2} και T_{m3} αποδίδονται στην ύπαρξη δυο διαφορετικών ειδών φυλλιδίων (lamellae) με διαφορετική θερμική σταθερότητα (T_{m1} και T_{m2}) και στην ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση (T_{m3}). Επιπροσθέτως, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η δομή ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς μπορεί να ερμηνευτεί καλύτερα με τη χρήση του «τριφασικού μοντέλου». Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το πολυμερές αποτελείται από μια ολοκρυσταλλική περιοχή, μια άμορφη περιοχή, όπου οι αλυσίδες έχουν μεγάλη κινητικότητα και μια άμορφη περιοχή, όπου οι αλυσίδες είναι «παγωμένες». Έτσι μπορεί να ερμηνευτεί η δημιουργία της «κορυφής ανόπτωσης». Κατά την ανόπτωση σε θερμοκρασία ίση ή και μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αλλά μικρότερη από το σημείο τήξης, ολόένα και περισσότερες άμορφες περιοχές με κινητικότητα «παγώνουν». Τότε παρατηρείται αύξηση του μεγέθους της T_{m4} και της θερμοκρασίας στην οποία αυτή εμφανίζεται [31]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την εργασία των Yasuniwa et al. [32-33].

Για να επιβεβαιωθεί η ισχύς του μηχανισμού «τήξης-ανακρυστάλλωσης» τα δείγματα του PBS υποβάλλονται επίσης σε ανάλυση TMDSC. Η TMDSC είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική θερμικής ανάλυσης κατά την οποία εφαρμόζεται μια «θερμική ταλάντωση» (sinusoidal thermal oscillation) σε ένα κύκλο ψύξης-θέρμανσης DSC. Έτσι η ροή θερμότητας διαιρείται σε δυο ξεχωριστά τμήματα: το αντιστρεπτό, που σχετίζεται με τη θερμοχωρητικότητα και το αναντίστρεπτο, που σχετίζεται με τη μελέτη της κινητικής. Η TMDSC είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο που βοηθά στο διαχωρισμό των εξώθερμων φαινομένων (συμπεριλαμβανομένων της κρυστάλλωσης και της ανακρυστάλλωσης) από την υαλώδη μετάπτωση, την αντιστρεπτή τήξη ή άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμοχωρητικότητα [30].



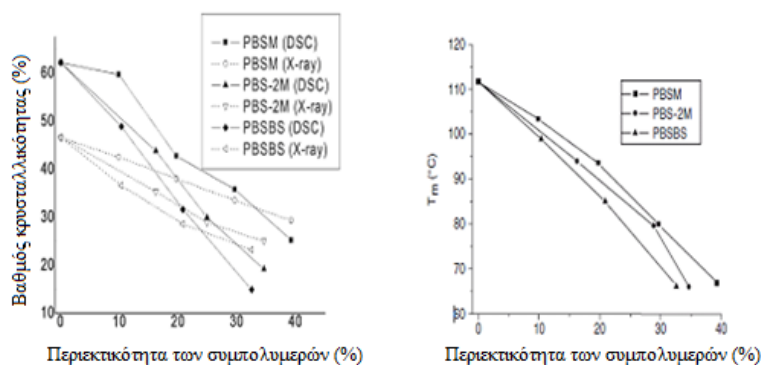
Εικόνα 1.9: Γράφημα ανάλυσης TMDSC για δείγματα PBS τα οποία κρυσταλλώθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά με ρυθμό ψύξης $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ [30]

Στο γράφημα της ανάλυσης TMDSC, στη συνολική καμπύλη (T) η εξώθερμη καμπύλη κρυστάλλωσης, που βρίσκεται ανάμεσα στις δυο ενδόθερμες κορυφές τήξης διακρίνεται με σαφήνεια, αφού με ρυθμό ψύξης 2

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ο χρόνος ήταν αρκετός, ώστε οι κρυσταλλίτες μικρής θερμικής σταθερότητας να λιώσουν και να κρυσταλλωθούν εκ νέου. Στη μη αντιστρεπτή καμπύλη, η εξώθερμη καμπύλη κρυστάλλωσης διακρίνεται πιο καθαρά, αλλά εξαφανίζεται η ενδόθερμη καμπύλη τήξης χαμηλότερης θερμοκρασίας. Αντίθετα, στην αντιστρεπτή καμπύλη, φαίνονται μόνο οι δυο ενδόθερμες καμπύλες τήξης, με κυρίαρχη αυτή της χαμηλότερης θερμοκρασίας. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν ότι οι διπλές κορυφές τήξης για το PBS που κρυσταλλώνεται μη ισοθερμοκρασιακά από τήγμα με σταθερό ρυθμό ψύξης, οφείλονται στην τήξη και ανακρυστάλλωση των κρυσταλλιτών μικρής θερμικής σταθερότητας. Η ενδόθερμη καμπύλη τήξης υψηλότερης θερμοκρασίας συνδέεται με την τήξη των κρυσταλλιτών υψηλής θερμικής σταθερότητας που σχηματίζονται από την ανακρυστάλλωση του τήγματος των κρυσταλλιτών μικρής θερμικής σταθερότητας [30].

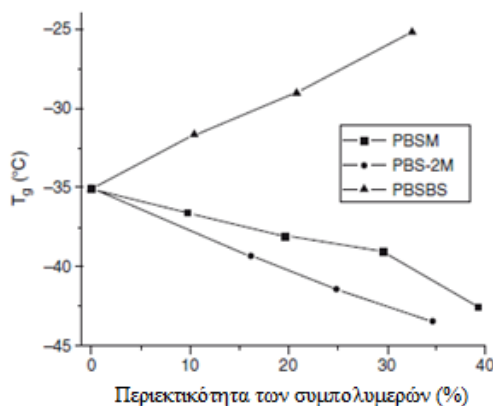
Στην περίπτωση του PBS χαμηλού μοριακού βάρους, το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης παρουσιάζεται σε πιο έντονο βαθμό και για μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, σε σχέση με το PBS υψηλότερου μοριακού βάρους, αφού οι κρυσταλλίτες έχουν περιθώριο να αναδιαταχθούν με μεγαλύτερη ευκολία. Η ανάλυση TGA κατέγραψε απώλεια βάρους για το PBS για θερμοκρασία 325, 400 και 424 $^{\circ}\text{C}$ ίση με αντίστοιχα 5, 50 και 90%, στον αέρα. Το εύρημα αυτό όμως δεν υποδεικνύει ότι οι αλυσίδες του PBS είναι θερμικά σταθερές μέχρι τη θερμοκρασία των 325 $^{\circ}\text{C}$. Αντιθέτως, το PBS όταν εκβάλλεται στη θερμοκρασία των 200 $^{\circ}\text{C}$ αποικοδομείται θερμικώς, κάτι που υποδεικνύεται και από τη μείωση του ιξώδους διάτμησης με αυξημένο χρόνο παραμονής [4-5].

Όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών του PBS, η σύσταση του συμπολυμερούς παίζει και εδώ πολύ σημαντικό ρόλο. Το σημείο τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνονται όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες συν-μονομερούς είναι μικρότερη από 30 %mol (Εικόνα 1.10). Όταν η περιεκτικότητα όμως είναι μικρότερη από 15 %mol τότε και πάλι το σημείο τήξης ξεπερνά τους 100 $^{\circ}\text{C}$, όμως η σύσταση αυτή θεωρείται καταλληλότερη για πρακτικές εφαρμογές [4-5].



Εικόνα 1.10: Η εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης των συμπολυμερών του PBS με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από τη χημική δομή [1]

Η εξάρτηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης από τη σύσταση του συμπολυμερούς έχει άμεση συνάφεια με τη χημική δομή των μονάδων συν-μονομερούς. Ο συμπολυμερισμός με μέθυλο-ηλεκτρικό οξύ, διμέθυλο ηλεκτρικό οξύ, αδιπικό οξύ και προπανοδιόλη οδηγεί σε ταπείνωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ενώ ο συμπολυμερισμός με βενζυλο-ηλεκτρικό οξύ και τερεφθαλικό οξύ οδηγεί σε αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (Εικόνα 1.11) [4-5].

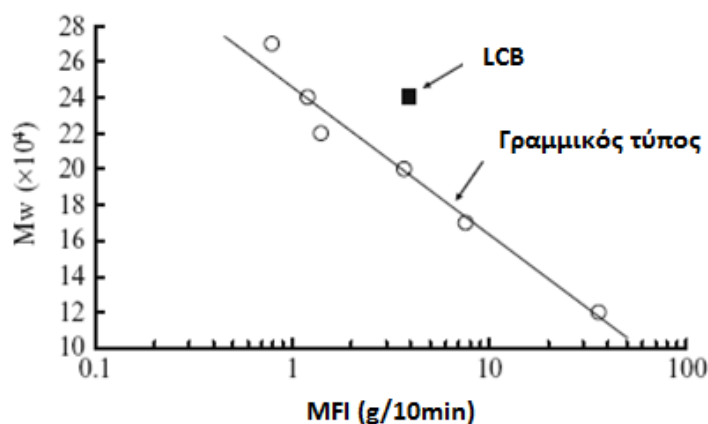


Εικόνα 1.11: Η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών του PBS από τη χημική δομή [4-5]

1.4.2 Ιδιότητες που αφορούν στην επεξεργασία του PBS

Η δυνατότητα επεξεργασίας των θερμοπλαστικών πολυμερών σε γενικές γραμμές εξαρτάται από τις ρεολογικές τους ιδιότητες. Το PBS είναι ένα κοινό θερμοπλαστικό πολυμερές και η επεξεργασία του μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως είναι η εκβολή, η μόρφωση με έγχυση, η εκβολή φυσητού φιλμ, η ινοποίηση και η θερμομόρφωση. Τα τελικά προϊόντα που λαμβάνονται είναι ποικίλης φύσεως, όπως π.χ., φυσητά, πολυστρωματικά ή μονοστρωματικά νήματα, προϊόντα έγχυσης, φιλμ, πολυστρωματικό χαρτί, φύλλα και ταινίες για εφαρμογές στις βιομηχανίες υφαντουργίας, ιματισμού και πλαστικών. Παρουσιάζει λέπτυνση τήγματος, κάτι που ισοδυναμεί με μείωση του ιξώδους όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται και ο μη-νευτωνικός δείκτης του είναι ίσος με 0.7. Στην περίπτωση εκβολής φυσητού φιλμ, όπου είναι αναγκαίο το ιξώδες εφελκυσμού (tensile viscosity) να βελτιώνεται με το ρυθμό διάτμησης, είναι πάγια τακτική η ενσωμάτωση διακλαδώσεων μεγάλου μήκους στην αλυσίδα του PBS [4-5,25]. Το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό και από το παρακάτω γράφημα, το οποίο παρουσιάζει την εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος του Bionolle® από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος ($T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w=2.16\text{ kg}$). Οι τιμές του δείκτη ροής τήγματος (MFI) κυμαίνονται από $1\text{ g }10\text{min}^{-1}$ μέχρι $50\text{ g }10\text{min}^{-1}$, ανάλογα με τη χημική του δομή. Το διακλαδωμένο Bionolle® (Εικόνα 1.12, LCB) φαίνεται να έχει μεγαλύτερο \overline{M}_w από το γραμμικό Bionolle, για την ίδια τιμή MFI, ενώ το δείγμα με $\text{MFI}=1$ που παρουσιάζει το υψηλότερο \overline{M}_w , είναι περισσότερο

επιδεικτικό σε επεξεργασία και παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, καθιστώντας το κατάλληλο για παραγωγή φουσητού φιλμ [4-5,23,25].



Εικόνα 1.12: Η εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος στη θερμοκρασία των 190 °C και για φορτίο 2.16 kg από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος (\overline{M}_w) [23]

1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS

Οι μηχανικές ιδιότητες του PBS είναι παρεμφερείς με αυτές των πολυολεφινών, όπως είναι για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο. Το PBS έχει ικανοποιητική αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε κρούση, και μέτρια σκληρότητα και ακαμψία. Στον Πίνακα 1.4 γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων διάφορων ποιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες των πιο συνηθισμένων πολυολεφινών στη βιομηχανία, ενώ στον Πίνακα 1.5 που ακολουθεί παρατίθενται αντιπροσωπευτικά οι μηχανικές ιδιότητες του PBS για διάφορα μοριακά βάρη.

Πίνακας 1.4: Σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες του PP, του LDPE και του HDPE [5]

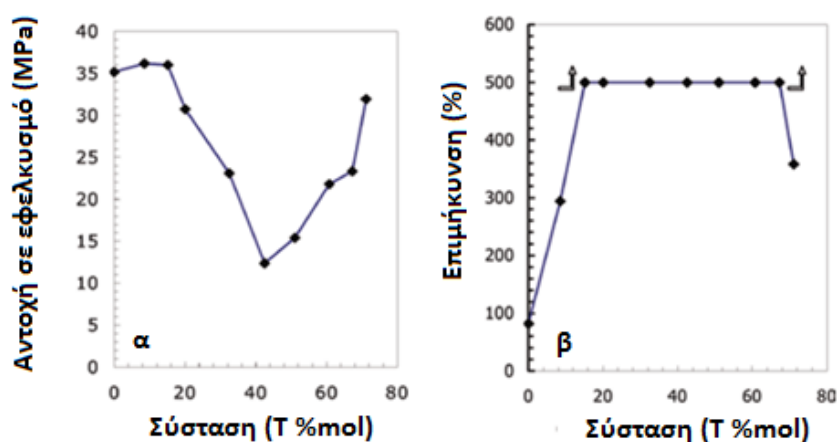
Ιδιότητες	Bionolle [®]		Συμβατικά Πλαστικά		
	Σειρά 1000	Σειρά 3000	PP	HDPE	LDPE
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	1.26	1.23	0.9	0.95	0.92
Θερμότητα Καύσης (kJ g ⁻¹)	23.6	23.9	43.9	46	46
Βαθμός Κρυσταλλικότητας (x _c %)	35-45	20-35	56	69	49
T _m (°C)	114	94	164	130	108
T _g (°C)	-32	-45	5	-120	-120

Από τα δεδομένα του πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι το αυξημένο μοριακό βάρος βελτιώνει την αντοχή σε εφελκυσμό αλλά και τη δυνατότητα επιμήκυνσης μέχρι να επέλθει θραύση.

Πίνακας 1.5: Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [5]

\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (Elongation)(%)
79000	37.6	35.5
57000	35.7	22.1
40600	35.0	16.7
32500	34.0	25.2

Ο συμπολυμερισμός είναι ένας εύκολος τρόπος για να αποκτήσει το PBS τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Όταν το περιεχόμενο σε συν-μονομερή είναι μικρότερο από 30 %mol, η κρυσταλλική δομή των συμπολυμερών προσομοιάζει αυτή του ομοπολυμερούς του PBS με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Έτσι, τα συμπολυμερή αυτά εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό και ενισχυμένη αντοχή σε επιμήκυνση και κρούση (Πίνακας 1.6 και Πίνακας 1.7) [5]. Στην περίπτωση του συσταδικού συμπολυμερούς του PET με το PBS, το PBS χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την αποικοδοσιμότητα του PET. Στην Εικόνα 1.13 που ακολουθεί γίνεται συσχέτισμός της περιεκτικότητας του PBS σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος και των μηχανικών ιδιοτήτων του. Μια γενικότερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι η αντοχή σε εφελκυσμό, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος είναι μικρότερη από 40 %mol, είναι μειωμένη, ενώ μετά το σημείο αυτό σημειώνει απότομη αύξηση. Η επιμήκυνση στη θραύση αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε PBS, πιθανόν λόγω του πολύ μεγάλου βαθμού κρυσταλλικότητας που έχει το PBS [34].



Εικόνα 1.13: Μηχανικές ιδιότητες του PBST: α) Αντοχή σε εφελκυσμό, β) Επιμήκυνση [5]

Πίνακας 1.6: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα [5]

Συμπο- λυμερές	10^{-4} M_n	10^{-4} M_w	Αντοχή σε Εφέλκυσ- μό (MPa)	Επιμή- κυνση (%)	T_m (K) (DSC)	T_g (K) (DMA)	ΔH_m (J/g)	ΔH_m^0 (J/g)	x_c (%) (DSC)	x_c (%) (WAXD)
PBS	3.09	5.86	35.17	82	385	255	67.4	110.3	61.1	39.66
PBST-10	3.08	5.04	36.17	294	379	256	79.1	110.3	71.7	48.77
PBST-15	2.16	3.98	36.01	>500	372	261	61.2	110.3	55.5	42.82
PBST-20	2.94	5.17	30.73	>500	363	264	57.0	110.3	51.7	41.57
PBST-30	2.94	5.70	23.11	>500	359	261	16.4	121.7	13.5	32.68
PBST-40	1.25	2.42	12.34	>500	405	257	9.7	145.5	6.7	28.01
PBST-50	1.32	2.53	15.42	>500	411	266	8.9	145.5	6.1	29.63
PBST-60	1.26	2.71	21.79	>500	427	280	17.4	145.5	12.0	30.99
PBST-65	1.72	4.04	23.33	>500	439	290	34.3	145.5	23.6	32.68
PBST-70	1.47	4.91	31.95	358	449	293	26.3	145.5	18.1	40.79
PBT					495	313	50.1	145.5	34.4	

Πίνακας 1.7: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον ηλεκτρικό προπυλεστέρα [5]

Πολυμερές	T_m (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	T_c (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	x_c (%)(DSC) ¹	x_c (%)(WAXD)	T_d (°C)
PBS	113	69.8	76	-30.0	132	63.2	52.8	404
PBSPS-5	111	57.2	69	-31.3	124	51.8	49.9	385
PBSPS-10	105	56.0	60	-3.9	118	50.7	49.3	377
PBSPS-15	100	49.7	56	-33.5	114	45.0	47.7	368
PBSPS-20	96	43.4	52	-33.9	108	39.3	46.0	374
PBSPS-30	84	39.8	40	-34.8	103	36.0	43.9	371
PBSPS-40	76	37.3	39	-35.1	99	33.8	40.2	362
PBSPS-50	63	20.9	-	-35.5	89	18.9	37.3	361
PPS	50	36.4	-	36	-	-	44.6	378 ¹

¹Στον πίνακα 1.7, ο υπολογισμός του x_c % με τη μέθοδο DSC έγινε θεωρώντας ότι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS ισούται με 110.5 Jg⁻¹.

1.5 Αποικοδόμηση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

1.5.1 Υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS

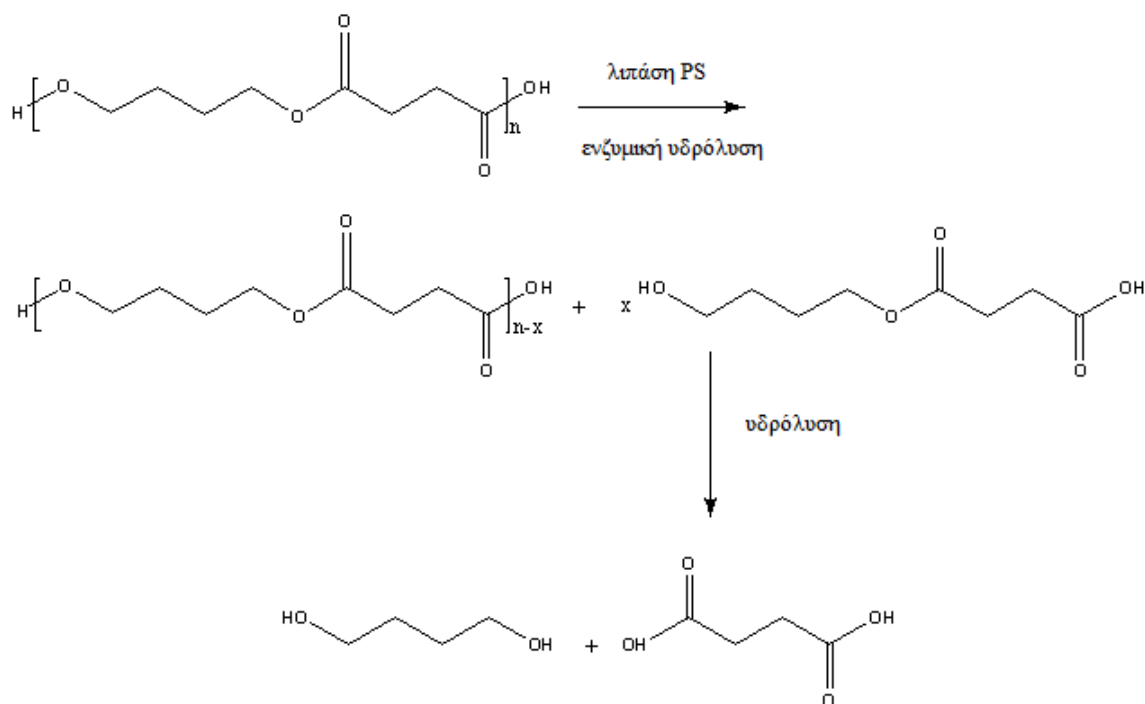
Ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS εξαρτάται από την στερεοχημεία, την υδροφιλικότητα την ελαστικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και κυρίως τη μορφολογία των κρυσταλλιτών. Κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση έχει αποδειχθεί ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας των υδρολυμένων ποιοτήτων αυξάνεται ταχύτατα στην αρχή και κατόπιν η αύξηση προοδεύει αλλά με αισθητά χαμηλότερο ρυθμό, λόγω της εξάλειψης των άμορφων περιοχών, αφού είναι οι πρώτες οι οποίες προσβάλλονται από τα μόρια νερού [35-36]. Για το λόγο αυτό, στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης εκδηλώνουν οι ποιότητες με χαμηλότερο αρχικό βαθμό κρυσταλλικότητας, αφού έχουν μεγαλύτερη αρχική περιεκτικότητα σε άμορφες περιοχές [37-39].

Οι Cho et al. [37] μελέτησαν σε βάθος την επίδραση της κρυσταλλικής μορφολογίας του PBS στο ρυθμό υδρολυτικής αποικοδόμησης, όταν αυτό εμβαπτίζεται σε αλκαλικό διάλυμα. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν δύο ποιότητες: PBS το οποίο είχε τηχθεί και ψύχθηκε απότομα, και PBS το οποίο είχε κρυσταλλωθεί ισοθερμοκρασιακά. Συγκρίνοντας δείγματα ίδιου βαθμού κρυσταλλικότητας, μέσω της ανάλυσης SEM διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός υδρολυτικής αποικοδόμησης της ποιότητας που είχε κρυσταλλωθεί ισοθερμοκρασιακά στους 60 °C ήταν υψηλότερος σε σχέση με εκείνο του δείγματος που κρυσταλλώθηκε έπειτα από τήξη και απότομη ψύξη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κρύσταλλοι κατά την ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση είναι πιο χαλαρά διατεταγμένοι, ενώ από την κρυστάλλωση έπειτα από τήξη και απότομη ψύξη σχηματίζονται πιο λεπτοί και «στενοί» σχηματισμοί. Με άλλα λόγια η μορφολογία των κρυσταλλιτών είναι καθοριστικής σημασίας για την πρόοδο της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS.

Μια άλλη πολύ ενδιαφέρουσα εργασία έγινε από τους Tsuji et al. [38], οι οποίοι μελέτησαν την υδρολυτική αποικοδόμηση του ομοπολυμερούς PBS και του συμπολυμερούς του με το αδιπικό οξύ, PBSA, σε κατάσταση τήγματος, υπό ατμόσφαιρα αργού. Η ομάδα αυτή βρήκε ότι η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή των 180–300 °C, και για θερμοκρασίες αποικοδόμησης 250-300 °C, η ανάκτηση των SA, AA και BDO έγινε με αντίστοιχη απόδοση 65-80% και 30%. Επίσης στα πλαίσια της διεργασίας υπολογίστηκαν και οι σταθερές του ρυθμού αποικοδόμησης (k) καθώς επίσης και οι τιμές της ενέργειας αποικοδόμησης (E_a). Στη θερμοκρασιακή περιοχή των 180-220 °C οι τιμές της E_a για το PBS και το PBSA βρέθηκαν πρακτικά στο ίδιο επίπεδο, ίσες με 64.0 και 58.0 kJ mol⁻¹, αντίστοιχα, κάτι που έδειξε ότι η ενσωμάτωση των μονάδων αδιπικού οξέος σε περιεκτικότητα 10 wt% επηρέασε ελάχιστα την E_a . Οι τιμές αυτές ήταν αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για το PET, κάτι το οποίο καταδεικνύει ακόμα πιο πολύ την επιδεκτικότητα των δομών αυτών σε υδρόλυση. Αντίστοιχα οι τιμές k για το PBS και το PBSA ήταν αντίστοιχα $k = 1.41 \times 10^6 \exp(-7.70 \times 10^3/T)$ και $k = 2.79 \times 10^5 \exp(-6.97 \times 10^3/T)$ [38].

1.5.2 Ενζυμική αποικοδόμηση του PBS

Η ενζυμική αποικοδόμηση είναι μια ετερογενής διεργασία, κατά την οποία τα ένζυμα προσδένονται πάνω στο αδιάλυτο υπόστρωμα και η υδρόλυση προχωρά καταστρέφοντας την επιφάνεια. Για το PBS και τα συμπολυμερή του, η διάβρωση της επιφάνειας προχωρά σε βάθος 0.22 μm [22].



Εικόνα 1.14: Ο μηχανισμός υδρόλυσης του PBS υπό την επίδραση ενζύμων [22]

Η ενζυμική αποικοδόμηση είναι ο συνδυασμός ενός μηχανισμού δύο σταδίων. Στην αρχή η σχάση των εστερικών δεσμών ξεκινά κατά προτεραιότητα από τις άμορφες περιοχές μέσω του ένδο-μηχανισμού (endo type). Η υδρόλυση είναι ταχύτερη τις πρώτες 10-15 μέρες και σημειώνεται απότομη απώλεια μοριακού βάρους. Η ανάλυση ακραίων ομάδων στο διάστημα αυτό δείχνει αύξηση των καρβοξυλομάδων και υδροξυλομάδων. Μετά την καταστροφή των άμορφων περιοχών, σειρά έχουν πλέον οι κρυσταλλικές περιοχές. Ο ρυθμός υδρόλυσης μειώνεται αισθητά, καθώς το νερό δυσκολεύεται να διαχυθεί, λόγω των τέλειων κρυσταλλικών δομών και των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Στο σημείο αυτό σημειώνεται η μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο. Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα μόνο στα άκρα των κρυστάλλων και το μοριακό βάρος του πολυμερούς σταθεροποιείται ή σημειώνει ελαφρά μείωση [22].

Η ενζυμική αποικοδόμηση των αλειφατικών πολυεστέρων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη χημική δομή, σε επίπεδο ισορροπίας υδρόφιλων-υδρόφοβων τμημάτων μέσα στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, αλλά και από τη στερεοχημική διάταξη και το βαθμό κρυσταλλικότητας [4-5]. Σε επίπεδο προσανατολισμού, αντιπροσωπευτικά αξίζει να αναφερθεί ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης των ινών του PBS είναι μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο των φιλμ, καθώς οι ίνες του PBS έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας και οι κρύσταλλοί τους είναι περισσότερο προσανατολισμένοι [40]. Συγκεκριμένα, όταν οι ίνες και τα φιλμ του PBS, παρέμειναν για 2 βδομάδες, στους 50 °C, σε pH 6.0, υπό την επίδραση της λιπάσης Lipase PS®, παρουσίασαν απώλεια βάρους της τάξεως των 6 και 76%, αντίστοιχα [40].

Διάφορες πειραματικές εργασίες που έχουν διερευνήσει την ενζυμική αποικοδόμηση του PBS έδειξαν ότι η αποικοδόμηση μπορεί να γίνει παρουσία λιπάσεων όπως είναι για παράδειγμα η *Rhizopus delemar*, η *Rhizopus arrhizus*, η *Mucor miehei*, η *Pseudomonas sp.*, η *Aspergillus niger*, η *Chromobacterium viscosum*, η *Rhizopus orizae* και η *Rhizopus niveus* [41]. Όπως ακριβώς στην περίπτωση της μη-ενζυμικής υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS, έτσι και στην περίπτωση αυτή ο βαθμός κρυσταλλικότητας και το σημείο τήξης παίζουν μεγάλο ρόλο. Πιο αναλυτικά, όσο υψηλότερο είναι το T_m τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός ενζυμικής αποικοδόμησης του πολυεστέρα [42]. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογήσει την επίδραση των αρωματικών συν-μονομερών μονάδων στον ρυθμό ενζυμικής αποικοδόμησης του PBST, όπου παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού όταν αυξήθηκε το περιεχόμενο σε τερεφθαλικό οξύ [43]. Όσον αφορά στα αλειφατικά συμπολυμερή του PBS, το PBSA και το PES, εκείνα με το χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας παρουσίασαν και τον υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης [4-5].

Η ενζυμική αποικοδόμηση δεν φάνηκε να επηρεάζεται από το αρχικό μοριακό βάρος των αλειφατικών πολυεστέρων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι λιπάσεις δρουν ως ενδο-ένζυμα, τα οποία σπάνε τους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας σε τυχαία σημεία. Ως εκ τούτου, οι διαφορετικοί ρυθμοί ενζυμικής αποικοδόμησης δεν μπορούν να αποδοθούν στα διαφορετικά μοριακά βάρη [4-5].

1.5.3 Βιοαποικοδόμηση του PBS

Το PBS και τα συμπολυμερή αυτού μπορούν να αποικοδομηθούν σε διάφορες συνθήκες, όπως είναι για παράδειγμα το υδάτινο περιβάλλον, η ενεργή ιλύς, τα κομπόστ, οι χωματερές κλπ. Στον πίνακα που ακολουθεί αντιπαραβάλλεται η βιοαποικοδομησιμότητα των ποιοτήτων Bionolle® (PBS, PBSA) με εκείνη του πολυ(ηλεκτρικού αιθυλεστέρα) (PES), σε διαφορετικές συνθήκες αποικοδόμησης (Πίνακας 1.8). Τα αποτελέσματα του πίνακα δείχνουν ότι το PES αποικοδομείται πιο γρήγορα σε φυσικό νερό παρά σε θαλασσινό νερό, ενώ αντιθέτως το PBS παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό αποικοδόμησης τόσο σε φυσικό νερό όσο και στο θαλασσινό νερό [5]. Όσον αφορά στα αρωματικά συμπολυμερή του PBS (όπως είναι για παράδειγμα το PBST), η βιοαποικοδομησιμότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο σε αρωματικές μονάδες συν-μονομερούς, ενώ για τα αλειφατικά συμπολυμερή του PBS, η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα σε βιοαποικοδόμηση συνήθως παρατηρείται για περιεχόμενο συν-μονομερούς της τάξεως του 30-50 %mol, αφού για αυτή τη σύσταση εντοπίζεται ο χαμηλότερος βαθμός κρυσταλλικότητας [44].

Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης στο έδαφος έχει άμεση συνάφεια με τους οργανισμούς αποικοδόμησης που υπάρχουν στο περιβάλλον. Στην περίπτωση του PBS, έχει εκτιμηθεί ότι τα βακτήρια που το αποικοδομούν αποτελούν περίπου το 0.2-6.0% του συνόλου των βακτηρίων αποικοδόμησης, με τα πιο ενεργά από αυτά να σχετίζονται φυλογενετικά με το γένος *Roseateles*. Τα φιλμ PBS έπειτα από ταφή τους σε χωματερές

μπορούν να απωλέσουν βάρος με ρυθμό $0.2-1 \text{ mg cm}^{-2}$, το οποίο μεταφράζεται σε ποσοστό της τάξεως του 0.5%, μετά από αποικοδόμηση 30 ημερών [45]. Επιπροσθέτως, το \overline{M}_w του εναπομείναντος φιλμ παρέμεινε σταθερό κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης, δείχνοντας ότι η αποικοδόμηση ξεκινά από την επιφάνεια και όχι από το εσωτερικό του φιλμ [5].

Πίνακας 1.8: Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle [5]

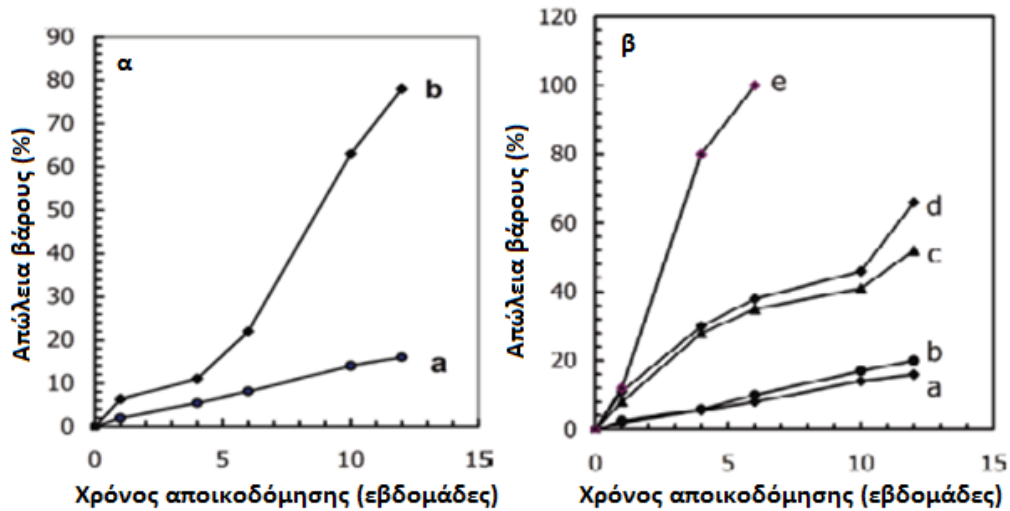
Δοκιμές Βιοαποικοδόμησης	PBS	PBSA	PES
Σε θερμό κομπόστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Σε υγρό κομποστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Στη θάλασσα	Χαμηλός	Γρήγορος	Χαμηλός
Σε νερό με ενεργή ιλύ	Χαμηλός	Χαμηλός	Γρήγορος

Η βιοαποικοδόμηση του PBS και των συμπολυμερών του είναι ταχύτερη στην περίπτωση της ενεργού ιλύος απ' ό,τι στην ταφή στις χλωματερές. Ειδικά στα φιλμ PBS γίνεται αντιληπτή σημαντική αλλαγή στη μορφολογία τους, μετά από τη βύθισή τους στην ενεργή ιλύ για 2 εβδομάδες, ενώ μετά από 10 εβδομάδες αποικοδόμησης δημιουργούνται μεγάλες τρύπες. Το μοριακό βάρος στην περίπτωση της αποικοδόμησης του PBS σε ενεργή ιλύ ασκεί σημαντική επίδραση στην πρόοδο της διεργασίας. Αντιπροσωπευτικά αξίζει να αναφερθεί ότι μετά από αποικοδόμηση 12 εβδομάδων, καταγράφηκε απώλεια βάρους του PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.05 dL g^{-1} ίση με 80%, η οποία ξεπερνά κατά πολύ εκείνη του PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.79 dL g^{-1} (απώλεια βάρους ίση με 16%).

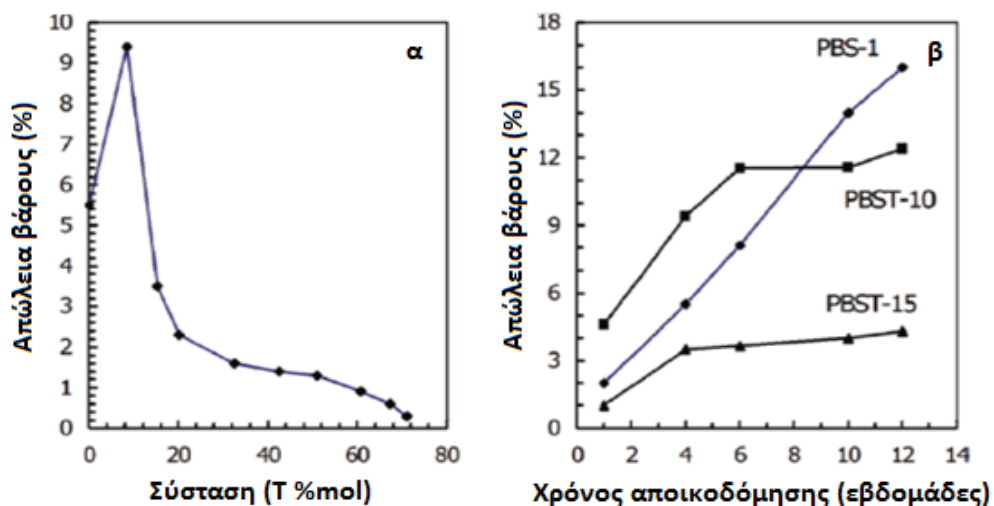
Και στην περίπτωση της βιοαποικοδόμησης σε ενεργή ιλύ ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τη χημική δομή των πολυεστέρων. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος βελτιώνεται όταν η περιεκτικότητα σε αδιπικό βουτυλεστέρα κυμαίνεται μεταξύ του 0-20 %mol. Το PBSA με περιεκτικότητα 20 %mol σε αδιπικό βουτυλεστέρα βρέθηκε ότι σπάει σε μικρά κομμάτια μετά από χρόνο αποικοδόμησης 6 εβδομάδων. Για το συμπολυμερές του PBS με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλεστέρα (PBSM), η βιοαποικοδομησιμότητα ενισχύθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από 0 σε 40 %mol, λόγω της μείωσης του βαθμού κρυσταλλικότητας. Εξετάζοντας τα συμπολυμερή του PBS, για περιεκτικότητα σε μονομερές 10 και 20 %mol ο ρυθμός αποικοδόμησης ακολουθεί την εξής σειρά: PBSM > PBS2M > PBSA > PBSBS > PBS (Εικόνα 1.15) [46].

Όσον αφορά στο συμπολυμερές PBST, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες τερεφθαλικού βουτυλεστέρα αυξάνεται, τότε η αποικοδομησιμότητα αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται απότομα, με το PBST-10 να επιδεικνύει ταχύτερο ρυθμό αποικοδόμησης από το ομοπολυμερές του PBS. Από το γράφημα της

Εικόνα 1.16, καθίσταται φανερό ότι η απώλεια βάρους του PBS αυξάνεται με σταθερό ρυθμό, όσο προχωρά η αποικοδόμηση, ενώ οι αντίστοιχες των συμπολυμερών του PBS με 10 και 15 %mol περιεκτικότητα σε τερεφθαλικό οξύ εξισώνονται μετά από την πάροδο των 4-6 εβδομάδων. Αυτό υποδεικνύει ότι οι αρωματικές μονάδες δεν είναι τόσο επιδεκτικές της βιοαποικοδόμησης [5].

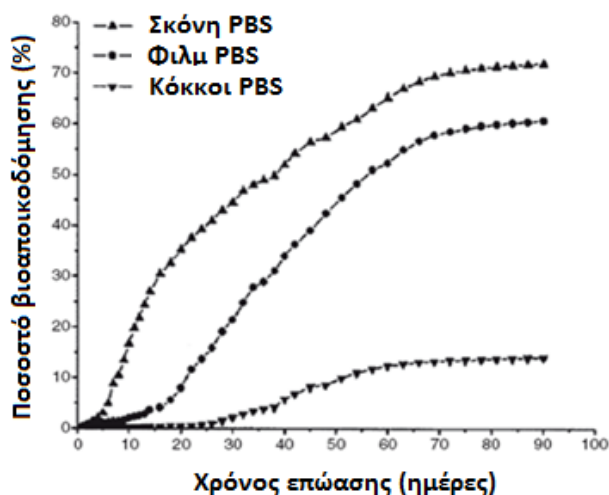


Εικόνα 1.15: α) Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.793 dL g^{-1} και b PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.049 dL g^{-1} . β) Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS, b συμπολυμερές του PBS με 5 %mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού οξέος (PBSA-5), c συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού οξέος (PBSA-10), d PBSA-15, e PBSA-20 [46]



Εικόνα 1.16: Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBST μετά από βιοαποικοδόμηση σε ενεργή ιλύ: α) η εξάρτηση της απώλεια βάρους από τη σύσταση των συμπολυμερών μετά από 4 εβδομάδες αποικοδόμησης και β) τα προφίλ της βιοαποικοδόμησης του PBS και των συμπολυμερών του PBST συναρτήσεϊ του χρόνου [46]

Η βιοαποικοδόμηση στα κομπόστ είναι μια πρότυπη μέθοδος αξιολόγησης της επιδεκτικότητας ενός πλαστικού σε βιοαποικοδόμηση. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS στα κομπόστ εξαρτάται ιδιαίτερα από το σχήμα και το μέγεθος των δειγμάτων. Η σκόνη του PBS έχει περίπου τον ίδιο ρυθμό αποικοδόμησης με τα φιλμ PBS, ενώ οι κόκκοι του PBS αποικοδομούνται πιο αργά και η τελική απώλεια βάρους τους είναι περίπου ίση με 15% μετά από αποικοδόμηση σε κομπόστ για περίοδο 3 μηνών (Εικόνα 1.17). Αντιθέτως, η σκόνη του PBSA έχει σχεδόν τον ίδιο ρυθμό αποικοδόμησης με το φιλμ PBSA.



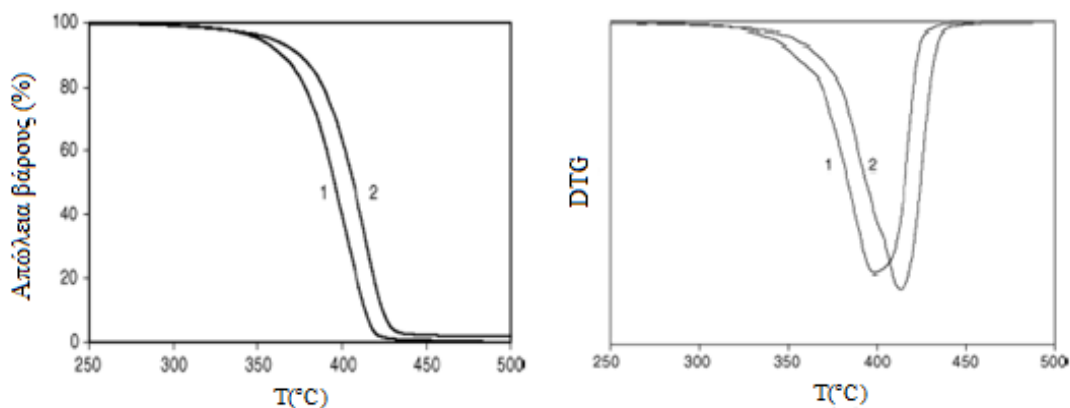
Εικόνα 1.17: Η βιοαποικοδόμηση των δειγμάτων του PBS διαφορετικού σχήματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες κομποστοποίησης, στους 60 °C [5]

Αντιπαραβάλλοντας το PBSA με το PBS, το πρώτο παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης. Συγκεκριμένα, η απώλεια βάρους του PBSA και του PBS είναι γύρω στο 90 και 55% μετά από χρόνο αποικοδόμησης 3 μηνών, στους 60 °C. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS σε κομπόστ θερμοκρασίας 30 °C είναι επίσης μικρότερος από αυτόν του PBSA, λόγω της μικρότερης μοριακής κινητικότητας που έχει. Το PBSA με περιεκτικότητα 60 %mol σε μονάδες αδιπικού βουτυλενίου παρουσίασε τη μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα, λόγω του μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας που επιδεικνύει αυτή η σύσταση του συμπολυμερούς [5].

1.5.4 Θερμική αποικοδόμηση του PBS

Οι Chrissafis et al. [28] μελέτησαν την επίδραση της χημικής δομής στη θερμική αποικοδόμηση του PBS σε αντιπαραβολή με το PES, αξιοποιώντας τη Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι δύο πολυεστέρες έχουν πολύ καλή θερμική σταθερότητα μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C αφού μέχρι τη θερμοκρασία αυτή η απώλεια μάζας ήταν μόλις 0.8% για το PES και 0.5% για το PBS. Η θερμοκρασία

στην οποία το 2 wt% της αρχικής ποσότητας του εκάστοτε δείγματος αποικοδομήθηκε θερμικά και καταστράφηκε ήταν οι 329 °C και οι 326 °C για το PBS και για το PES, αντίστοιχα.

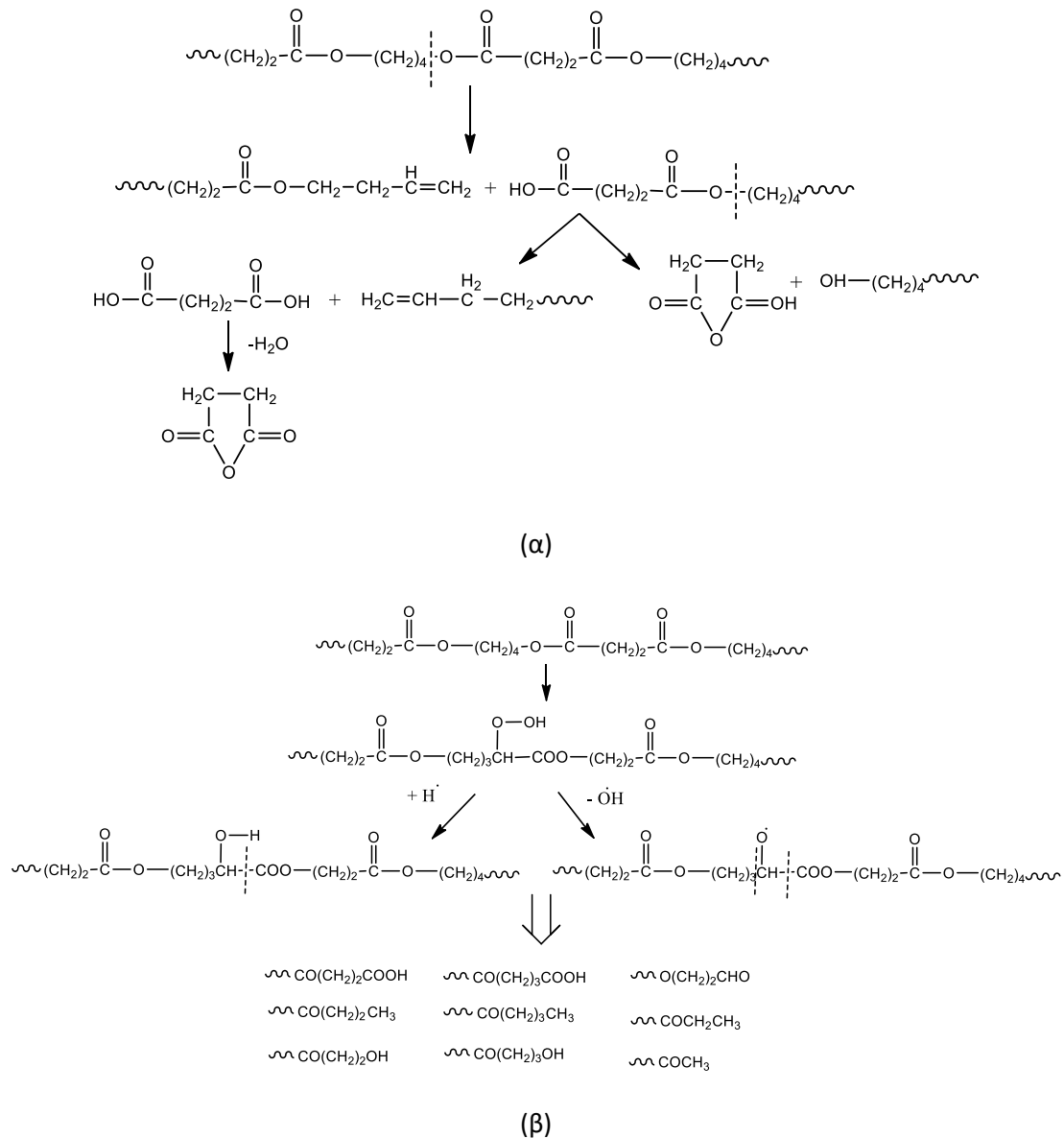


Εικόνα 1.18: Η απώλεια μάζας με ρυθμό 10 °C/min για το (1) PBS και (2) για το PES. Δεξιά, το γράφημα DTG [28]

Από το γράφημα DTG της Εικόνα 1.18 καταδεικνύεται ότι η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, όπως και στην περίπτωση του PET. Κατά το πρώτο στάδιο της αποικοδόμησης σημειώνεται μια μικρή απώλεια βάρους, η οποία αποδίδεται στην εξάτμιση κάποιων μικρών πτητικών μορίων, υπολειμμάτων καταλύτη, της 1,3- προπανοδιόλης και του διοξειδίου του άνθρακα. Το SA αποικοδομείται γύρω στους 200 °C, ενώ η αιθυλενογλυκόλη και η BDO αποικοδομούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία όμως δεν ξεπερνά τους 300 °C. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι η πρώτη αποικοδόμηση οφείλεται στην αποικοδόμηση κάποιων oligομερών. Μετά από τη θερμοκρασία αυτή η αποικοδόμηση των πολυεστέρων συνεχίζεται με μεγαλύτερο ρυθμό όπου και χάνεται σχεδόν όλο το βάρος τους, με το PBS να χάνει το 99.5 wt% μέχρι τους 460 °C και το PES να χάνει το 98 wt% μέχρι τους 470 °C. Ο υψηλότερος ρυθμός αποικοδόμησης παρατηρήθηκε για το PBS στη θερμοκρασία των 399 °C, ενώ για το PES στη θερμοκρασία των 413 °C. Σύμφωνα με τη θεωρία του Buxbaum για τους πολυεστέρες, κατά την αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σχάση του εστερικού δεσμού σε τυχαία σημεία της πολυμερικής αλυσίδας λόγω της β-CH μετάθεσης υδρογόνου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ακραίων ομάδων καρβοξυλίου και βινυλίου. Η τάση για σχάση των αλυσίδων ενισχύεται όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των μονομερών των πολυεστέρων σε ομάδες μεθυλενίου. Με άλλα λόγια όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των πολυεστέρων σε ομάδες μεθυλενίου, τόσο μειώνεται η θερμική σταθερότητα [28].

Οι Rizzarelli et al. [47] επιβεβαίωσαν τις αντιδράσεις β-CH μετάθεσης υδρογόνου όταν διερεύνησαν το μηχανισμό θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του PBS μέσω της ανάλυσης MALDI-TOF. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν σημαντική μείωση του μοριακού βάρους των πολυεστέρων, κάτι το οποίο ευνόησε το σχηματισμό oligομερών PBS με διαφορετικές ακραίες ομάδες. Πιο αναλυτικά, το H από την β-CH

μετάθεση υδρογόνου προσκολλήθηκε στο καρβονυλικό οξυγόνο του διοξέος και η μετάθεσή του οδήγησε σε επιλεκτική σχάση των δεσμών $-O-CH_2-$ με σχηματισμό δύο τύπων ιόντων: το πρώτο έφερε στο μόριο του καρβοξυλικές ακραίες ομάδες και το δεύτερο ομάδες $CH_2=CH(CH_2)_2OCO-$ (Εικόνα 1.19).



Εικόνα 1.19: Οι αντιδράσεις (α) θερμικής και (β) θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του PBS, όπως καταγράφηκαν από τους Rizzarelli et al. [47]

1.6 Βιβλιογραφία

1. S.Y. Hwang, E.S. Yoo, S.S. Im. Polym. J. 2012; 44: 1179-1190.
2. U.S. Department of Energy (DOE), Top value added chemicals from biomass Volume I-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, 2004.

3. M.A. Sanz, L. Scholz, C. Michael. Market study on Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards. 2020, Nova-Institut GmbH.
4. J. Xu, B.H. Guo. *Biotechnol. J.* 2010; 5: 1149–1163.
5. J. Xu, B.H. Guo. Microbial Succinic Acid, Its Polymers, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural functions and applications.* 2002;14:347-384.
6. S.Y. Hwang, M.J. Ham, S.S. Im. *Polym. Degrad. Stab.* 2010; 95: 1313-1320.
7. www.scopus.com
8. P.B. Malafaya, G.A. Silva, R.L. Reis. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2007; 59 : 207–233.
9. H. Wang, J. Ji, W. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Z. Wu, S. Pu, P.K. Chu. *Acta Biomaterialia* 2009; 5(1): 279-287.
10. T. Fujimaki. *Polym. Degrad. Stab.* 1998; 59: 209-214.
11. E. Takiyama, T. Fijimaki, S. Seki, T. Hokari, Y. Hatano. Method for manufacturing biodegradable high molecular aliphatic polyester. US Patent No. 5310782, 1994.
12. E. Takiyama, Y. Hatano, T. Fujimaki, S. Seki, T. Hokari, T. Hosogane, N. Harigai. Method of producing a high molecular weight aliphatic polyester and film thereof. U.S. Patent 5436056, 1995.
13. Showa Highpolymer, <http://www.sshp.com.cn/en/index.html>
14. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya. *Macromol.* 1997; 30: 7403–7407.
15. Mitsubishi Chemical, http://www.m-kagaku.co.jp/index_en.htm
16. Mitsubishi Chemical, product data sheet
17. Xinfu Pharmactical, <http://www.xinfuchina.com/>
18. SK Chemicals, <http://www.skchemicals.com/korean/main/main.asp>
19. N. Honda, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Macromol. Biosci.* 2003; 3: 189–197.
20. Y. Ichikawa, J. Suzuki, J. Washiyama, Y. Moteki, K. Noguchi, K. Okuyama. *Polymer* 1994; 35(15): 3338-3339.
21. Y. Ichikawa, H. Kondo, Y. Igarashi, K. Noguchi, K. Okuyama, J. Washiyam. *Polymer* 2000; 41: 4719–4727.
22. D. Bikiaris, G. Papageorgiou, D. Achilias. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 31-43.

23. Y. Ichikawa. *Adv. Polym. Sci.* 2012; 245: 285–314.
24. V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, C. Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 367-376.
25. G. Wang, B. Guo, R. Li. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 124: 1271–1280.
26. Babu RP, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials* 2013; 2:8; doi:10.1186/2194-0517-2-8.
27. J. Nicolas, F. Floriane, F. Francoise, R. Alan, P.P. Jean PP, F. Patrick, S.L. Rene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2011; 49: 5301-5312.
28. K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, D. Bikiaris. *Thermochimica Acta* 2005; 435: 142-150.
29. E.S. Yoo, S.S. Im. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1999; 37: 1357.
30. Z. Qiu Z, M. Komura, T. Ikehara, T. Nishi. *Polymer* 2003; 44: 7781-7785.
31. X. Wang, J. Zhou, L. Li. *Europ. Polym. J.* 2007; 43: 3163-3170.
32. M. Yasuniwa, T. Satou. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2002; 40: 2411-2420.
33. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, T. Satou, K. Iura. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2005; 43: 2039–2047.
34. D.P. Kint, A. Alla, E. Deloret, J. Campos, S. Guerra. *Polym.* 2003;44: 1321-1330.
35. M.S. Reeve, S.P. McCarthy, M.J. Downey, R.A. Gross. *Macromolecules* 1994; 27: 825.
36. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya. *Macromolecules* 1997; 30: 7403.
37. K. Cho, J. Lee, K. Kwon. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 79: 1025–1033.
38. H. Tsuji, Y. Yamamura, T. Ono, T. Saeki, H. Daimon, K. Fujie. *Macromol. React. Eng.* 2008; 2: 522–528.
39. H.S. Kim, H.J. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1544–1553.
40. I. Taniguchi, S. Nakano, T. Nakamura, A. El-Salmawy, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Macromol. Biosci.* 2002; 2(9): 447-455.
41. H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka. *Appl. Environ. Microbiol.* 1995; 61: 1828–1832.
42. N. Honda, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Macromol. Biosci.* 2003; 3: 189–197.
43. F.X. Li, X.J. Xu, J.Y. Yu, A. Cao. *Polym. Degrad. Stab.* 2007; 92:1053–1060.
44. H. Shinoda, Y. Asou, T. Kashima, T. Kato, Y. Tseng, T. Yagi. *Polym. Degrad. Stab.* 2003; 80: 241-250.
45. N. Ishii, Y. Innoue, T. Tagaya, H. Mitomo, D. Nagai, K.I. Kasuya. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 883-888.

46. M. Ding, M. Zhang, J. Yang, J.-H. Qiu. *Biodegrad.* 2012; 23:127–132.

47. P. Rizzarelli, S. Carroccio. *Polym. Degrad. Stab.* 2009; 94: 1825–1838.

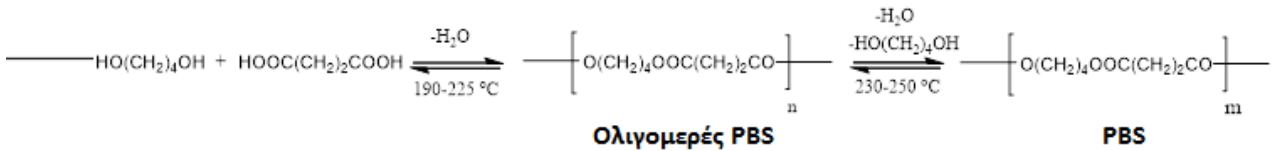
Κεφάλαιο 2.

Διεργασίες παραγωγής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των πειραματικών εργασιών που έχουν γίνει ως προς τη σύνθεση του PBS. Για κάθε τεχνική που παρουσιάζεται γίνεται αναλυτική παρουσίαση των αντίστοιχων συνθηκών, όπως θερμοκρασία και χρόνοι αντίδρασης, τεχνική απομάκρυνσης παραπροϊόντος, χρήση καταλύτη/πολυδραστικού αντιδραστήριου και αξιολόγηση της απόδοσης σε επίπεδο μοριακού βάρους και τελικών θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων. Τέλος, στα πλαίσια του κεφαλαίου αυτού, παρουσιάζονται επιλεκτικά οι πειραματικές εργασίες που έχουν γίνει στα πιο αντιπροσωπευτικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμπολυμερή του PBS.

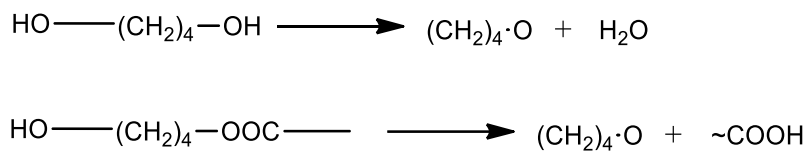
2.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής τήγματος

Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία αναφέρονται δύο πορείες παραγωγής του PBS: η τεχνική του άμεσου πολυμερισμού τήγματος και η τεχνική του πολυμερισμού διαλύματος. Η σύνθεση μέσω πολυμερισμού τήγματος πραγματοποιείται συνήθως σε δύο στάδια: αρχικά γίνεται μια αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ του SA (ή παραγώγων αυτού, όπως ο διμεθυλεστέρας και διαιθυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος) και της BDO σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ των 150 και 200 °C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, παρουσία ή μη τετραβουτοξειδίου του τιτανίου (titanium butoxide, TBT) ως καταλύτη (Εικόνα 2.1) [1-6]. Η εισαγωγή του TBT στο μίγμα της αντίδρασης πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή, αφού οι καταλύτες τιτανίου είναι ευαίσθητοι στην παρουσία υγρασίας και μπορεί να χάσουν τη δραστικότητά τους σε περίπτωση που έρθουν σε επαφή με το νερό [4-5]. Κατόπιν, τα ολιγομερή τα οποία σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, αντιδρούν περαιτέρω μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης (μετεστεροποίηση) υπό την επίδραση υψηλού κενού και υψηλότερων θερμοκρασιών, για παράδειγμα 220–240°C, έτσι ώστε όλα τα παραπροϊόντα, όπως είναι το νερό και η BDO, να απομακρυνθούν από το σύστημα της αντίδρασης και να παραχθεί με τον τρόπο αυτό PBS υψηλού μοριακού βάρους [6].



Εικόνα 2.1: Τυπικό σχήμα παραγωγής PBS μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (τεχνική τήγματος)

Λόγω της αυξημένης πιθανότητας πραγματοποίησης παράπλευρων αντιδράσεων, όπως είναι αντιπροσωπευτικά η αφυδάτωση της BDO προς σχηματισμό τετραϋδροφουρανίου (THF) (Εικόνα 2.2), καθώς επίσης και η απώλεια της πτητικής BDO ειδικά κατά την αρχή του δεύτερου σταδίου, όπου εφαρμόζεται το ισχυρό κενό, συνήθως η BDO προστίθεται σε μικρή περίσσεια σε σχέση με το SA (SA:BDO=1:1.1 σε μοριακή αναλογία) [6-10].



Εικόνα 2.2: Οι αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό THF, λόγω της αφυδάτωσης της BDO [11]

Το πρώτο στάδιο της εστεροποίησης πραγματοποιείται υπό ροή αζώτου και υπό συνεχή ανάδευση, προκειμένου να εξασφαλιστεί η απομάκρυνση ιχνών οξυγόνου, τα οποία θα μπορούσαν να ευνοήσουν τυχόν αντιδράσεις αποικοδόμησης, οι οποίες ενδεχομένως να υποβάθμιζαν τα τελικά χαρακτηριστικά του παραχθέντος πολυεστέρα [6-14]. Το παραπροϊόν της αντίδρασης είναι το νερό, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως μονομερές το SA ή η μεθανόλη, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως μονομερές ο διμεθυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος, και πρέπει να απομακρυνθεί από το μίγμα της αντίδρασης. Σε εργαστηριακή κλίμακα, η απομάκρυνση των παραπροϊόντων της αντίδρασης μπορεί να γίνει μέσω απόσταξης [8,10,15] ή μέσω μιας διάταξης, όπως αυτή που προτείνουν οι Gunther και Zachmann [9]. Αυτή η διάταξη δρα σαν παγίδα (stopper), παγιδεύοντας τη γλυκόλη, ενώ το πτητικό νερό μπορεί να περάσει μέσω αυτής και να απομακρυνθεί από τον αντιδραστήρα [9]. Σε βιομηχανική κλίμακα όμως συνήθως επιλέγεται η εφαρμογή κενού για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων [16].

Μόλις απομακρυνθεί η στοιχειομετρική ποσότητα του νερού από το σύστημα της αντίδρασης, η αντίδραση μετεστεροποίησης (πολυσυμπύκνωση) λαμβάνει χώρα σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία 220-240 °C και σε ακόμα πιο ισχυρό κενό. Η βαθμιδωτή εφαρμογή ισχυρού κενού θεωρείται αναγκαία προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα έντονου αφρισμού και εξάχνωσης ολιγομερών, τα οποία θα μπορούσαν να

αποδειχθούν προβληματικά για την πορεία της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης [8-9,13,15]. Για να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα πραγματοποίησης ανεπιθύμητων αντιδράσεων στην αρχή της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης προστίθεται πολυφωσφορικό οξύ (PPA) ως θερμικός σταθεροποιητής [9,17-18].

Μια γενική παρατήρηση που θα μπορούσε να γίνει είναι ότι οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης και οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι αναπόφευχτες για την παραγωγή PBS υψηλού μοριακού βάρους. Όμως, συχνά στη βιβλιογραφία παραβλέπονται οι δυσμενείς επιδράσεις των συνθηκών αυτών στην εξέλιξη της αντίδρασης (για παράδειγμα η αποσύνθεση της γλυκόλης προς σχηματισμό αλδεϋδικών προϊόντων) ή στην ποιότητα των τελικών προϊόντων (για παράδειγμα η θερμική αποικοδόμηση αυτών) [19]. Πρόσφατα, οι Kong et al. [19] πραγματοποίησαν εκτεταμένη μελέτη της επίδρασης της «υπερ-θέρμανσης» (overheating) με τη βοήθεια της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA). Βρέθηκε ότι το PBS άρχισε να αποσυντίθεται στους 230 °C χάνοντας το 5% της μάζας του μέχρι τους 300 °C, το οποίο με τη σειρά του σημαίνει ότι η εφαρμογή ακραίων θερμοκρασιών αντίδρασης πιθανόν ευθύνεται για τις χαμηλές τιμές μοριακού βάρους των προϊόντων PBS που αναφέρονται συνήθως στη βιβλιογραφία. Η εκτίμησή τους επιβεβαιώθηκε, αφού όταν συνέθεσαν PBS κάτω από πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή για $T < 200$ °C, χωρίς τη χρήση επιμηκυντή αλυσίδας, πέτυχαν τιμές \overline{M}_n οι οποίες έφτασαν και το επίπεδο των 116000 g mol^{-1} , το οποίο είναι 5-10 φορές υψηλότερο από αυτό το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία για συνήθεις θερμοκρασίες μετεστεροποίησης $T > 230$ °C.

Όσον αφορά στη σύνθεση PBS από εν μέρει/ή εξ ολοκλήρου ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι πολύ σημαντικό το SA που χρησιμοποιείται να έχει καθαρότητα πάνω από 98%, προκειμένου τα τελικά προϊόντα να είναι υψηλής ποιότητας. Ως εκ τούτου, το πιο πολύπλοκο κομμάτι στο σύνολο της διεργασίας είναι ο αποτελεσματικός διαχωρισμός του SA από το μίγμα ζύμωσης, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής του και της αφθονίας σε παραπροϊόντα, όπως είναι για παράδειγμα το γαλακτικό οξύ, το οξικό οξύ και το μυρμηγκικό οξύ. Προς αυτή την κατεύθυνση, οι Wang et al. [20] χρησιμοποιώντας μια διεργασία ζύμωσης και διαχωρισμού η οποία στηρίζεται σε μεμβράνες υπερ-διήθησης (ultrafiltration membranes) κατόρθωσαν να αυξήσουν τη συγκέντρωση του SA στο μίγμα ζύμωσης από 53 σε 73 g L^{-1} και να φτάσουν μια τελική καθαρότητα της τάξεως του 99.4%. Ακολουθώντας το συμβατικό σχήμα παραγωγής δύο σταδίων, το \overline{M}_w του PBS που σχηματίστηκε ήταν ίσο με 150000 g mol^{-1} , ενώ το \overline{M}_n ήταν αντίστοιχα ίσο με 58300 g mol^{-1} . Οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες από τις αντίστοιχες που αναφέρονται συνήθως στις πειραματικές εργασίες σύνθεσης PBS πετροχημικής προέλευσης, ακολουθώντας την ίδια συνθετική πορεία. Από την άλλη μεριά οι Tachibana et al. [21] συνέθεσαν PBS εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, στηριζόμενοι στην φουρφουράλη από μη φαγώσιμα κυτταρινικά απόβλητα. Ειδικότερα, το φουμαρικό οξύ υδρογονώθηκε παρουσία καταλύτη παλλαδίου/άνθρακα (5%) προς παραγωγή SA (160 °C, 13 MPa, 10 h,

98% απόδοση) και παρουσία καταλύτη παλλαδίου-ρηνίου/άνθρακα προς παραγωγή BDO (160 °C, 13 MPa, 10 h, 63% απόδοση). Τα αποτελέσματα του Επιταχυντή Φασματομετρίας Μάζας (Accelerator Mass Spectroscopy, AMS) έδειξαν ότι τα μονομερή περιείχαν μόνο βιομάζα άνθρακα. Ακολούθως, η σύνθεση του PBS έγινε μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων μεταξύ του βιολογικού SA και της βιολογικής BDO παρουσία καταλύτη ισοπροποξειδίου του τιτανίου (titanium isopropoxide, $Ti(i-PrO)_4$) (1^ο βήμα: 243 °C, 1 mmHg, 2h/ 2^ο βήμα: 215 °C, 10 Pa, 4h), με την τιμή του \overline{M}_w στο τέλος της αντίδρασης να είναι ίση με 85000 g mol^{-1} και το PDI να είναι ίσο με 2.6. Ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τις εργασίες που μελετούν τον πολυμερισμό μάζας/τήγματος προς παραγωγή PBS πετροχημικής προέλευσης και PBS προερχόμενο από ανανέωσιμες πρώτες ύλες.

Πίνακας 2.1: Σύνοψη των πειραματικών εργασιών σύνθεσης πετροχημικού και προερχόμενου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες PBS μέσω πολυμερισμού τήγματος

	Πρώτες ύλες	Συνθήκες λειτουργίας	Ιδιότητες μοριακού βάρους		PDI
			\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	
PBS πετροχημικής προέλευσης					
Bikiaris et al. [7,9]	1.4 mol SA, BDO (1: 1.2 αναλογία mol), TBT (3×10^{-4} mol TMT mol SA ⁻¹), PPA (5×10^{-4} mol PPA mol SA ⁻¹)	Εστεροποίηση: 190 °C, Ar Μετεστεροποίηση: +PPA, 210-245 °C, 5.0 Pa (σε 30 min), 15min-3h	1260-12960	-	-
Ghassemi et al. [24]	DMS (2 mol), BDO (4.2 mol), TBT (100 mg)	Εστεροποίηση: 110-190 °C, 1h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 190-215 °C, 500-200 mtorr	23200	45500	1.96
Kong et al. [19]	SA (0.05 mol), BDO (0.055 mol), TBT (0.25 %mol SA)	Εστεροποίηση: 160 °C, 1h, N ₂ + 180 °C, 2h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 200 °C, 12h, N ₂	116000	197200	1.7
Garin et al. [5]	0.15 mol SA, BDO, TBT (4 mmol mol SA ⁻¹)	Εστεροποίηση: 120–200 °C, 1h, N ₂ + 200 °C, 1h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 200 °C, 2h, κενό + 200-220 °C, κενό, 2.5h	63600	178800	2.8
PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες					
Tachibana et al. [21]	SA (30 mmol), BDO (33 mmol), Ti(i-PrO) ₄ (1.0 μmol)	Άμεση πολυσυμπύκνωση: 243 °C, 1h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 215 °C, 4h, 10 Pa + 200-220 °C	85000	221000	2.6
Wang et al. [20]	SA (0.10 mol), BDO (0.4378 mol), TBT	Εστεροποίηση: 145 °C, N ₂ (απομάκρυνση νερού) Μετεστεροποίηση: +TBT, 220 °C, 2h, N ₂	58300	150000	2.6

2.2 Κινητική σύνθεσης ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής τήγματος

Η κινητική της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης για την παραγωγή PBS καθώς επίσης και η μοντελοποίηση αυτής έχει μελετηθεί από ελάχιστους ερευνητές. Πρώτοι οι Park et al. [22] χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Flory με κινητική τρίτης τάξης, προκειμένου να περιγράψουν τη μη καταλυτική αντίδραση άμεσης εστεροποίησης, με πολύ ικανοποιητική προσαρμογή. Στην περίπτωση της καταλυτικής διεργασίας παρουσία μονοβουτυλικού οξειδίου του τιτανίου (monobutyl tin oxide, MBTO) οι ερευνητές επέλεξαν ένα σύνθετο μοντέλο να περιγράψουν την αυτοκατάλυση και την εξωτερική κατάλυση. Αποδείχθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη αυξήθηκε με την θερμοκρασία ανεξάρτητα από το είδος της κατάλυσης (αυτοκατάλυση ή εξωτερική κατάλυση). Ακολούθως οι Bikiaris και Achilias [7,9] εξέτασαν τη μοντελοποίηση των αντιδράσεων εστεροποίησης και μετεστεροποίησης για τρεις διαφορετικούς πολυ(ηλεκτρικούς αλκυλεστέρες) (poly(alkylene succinate)s) των οποίων η σύνθεση γίνεται χρησιμοποιώντας διόλη και ηλεκτρικό οξύ: το PBS, τον πολυ(ηλεκτρικό προπυλεστέρα) (PPS) και τον πολυ(ηλεκτρικό αιθυλεστέρα) (PES), εφαρμόζοντας το μοντέλο των Ma et al. [23], το οποίο αναπτύχθηκε αρχικά για τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP) του PET. Στην πειραματική τους εργασία έκαναν την παραδοχή ότι η αντίδραση πολυμερισμού λαμβάνει χώρα μεταξύ δυο δραστικών ομάδων ενώ η πραγματοποίηση παράπλευρων αντιδράσεων δεν λαμβάνεται υπόψη. Βρέθηκε ότι η χρήση του TBT μειώνει την δράση του αυτοκαταλυόμενου οξέος. Η σταθερά της αντίδρασης εστεροποίησης παρουσίασε ικανοποιητική προσαρμογή με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του καταλύτη και η τιμή της ήταν αρκετά υψηλότερη σε σχέση με εκείνη της αντίδρασης μετεστεροποίησης, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των καρβοξυλίων σε σχέση με τα υδροξύλια στο τελευταίο στάδιο της αντίδρασης.

Οι προαναφερθείσες πειραματικές εργασίες ασχολήθηκαν με την κινητική της σύνθεσης χαμηλού μοριακού βάρους PBS ($\overline{M}_n \leq 22370 \text{ g mol}^{-1}$). Στον αντίποδα, οι Garin et al. [5] εργάστηκαν πάνω στην ελεγχόμενη σύνθεση υψηλού μοριακού βάρους PBS ($\overline{M}_w \leq 180000 \text{ g mol}^{-1}$ μετά από 6.5 h αντίδρασης), εφαρμόζοντας την παραδοσιακή θεωρία του Flory σχετικά με τα πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού και δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση της απώλειας της πτητικής BDO ($T_{bp} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$) και της αφυδάτωσης της σε THF στο σύνολο της κινητικής της αντίδρασης πολυμερισμού. Τα αποτελέσματα των ερευνητών έδειξαν πολύ καλή προσαρμογή όταν χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρική αναλογία των δραστικών ειδών. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει συνοπτικά τις μέχρι τώρα εργασίες που αφορούν στην κινητική της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης του PBS (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2: Τα δεδομένα κινητικής της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης για τη σύνθεση PBS

	Πρώτες ύλες	Συνθήκες λειτουργίας	Σταθερές κινητικής	Ενέργεια ενεργοποίησης
Park et al. [22]	SA, 1,4 BDO, MBTO	Άμεση εστεροποίηση: 170–190 °C, αυτόκλειστο	Αυτό-καταλυόμενη: $K_{app}=0.33-1.90 \times 10^2 (L^2 mol^{-2} min^{-1})$ Καταλυόμενη από MBTO: $K_{app}=1.01-4.97 \times 10^2 (L^2 mol^{-2} min^{-1})$	Αυτό-καταλυόμενη: $149 kJ mol^{-1}$ Καταλυόμενη από MBTO: $136 kJ mol^{-1}$
Bikiaris et al. [7,9]	1.4 mol SA, BDO (1: 1.2 αναλογία mol), TBT ($3 \times 10^{-4} mol TMT mol SA^{-1}$), PPA ($5 \times 10^{-4} mol PPA mol SA^{-1}$)	Εστεροποίηση: 190 °C, Ar Μετεστεροποίηση: +PPA, 210-245 °C, 5.0 Pa (σε 30 min), 15min-3h	Εστεροποίηση: $k=28-60 \times 10^{-4} (kg meq^{-1} h^{-1})$ Μετεστεροποίηση: $k=5-20 \times 10^{-4} (kg meq^{-1} h^{-1})$	Εστεροποίηση: $47.4 kJ mol^{-1}$ Μετεστεροποίηση: $85.7 kJ mol^{-1}$
Garin et al. [5]	0.15 mol SA, BDO, TBT (1,2,4 mmol mol SA ⁻¹)	Εστεροποίηση: 120–200 °C, 1h, N ₂ + 200 °C, 1h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 200 °C, 2h, κενό + 200-220 °C, κενό	Αυτό-καταλυόμενη: $k= 11-26 \times 10^5 (kg^2 mol^{-2} s^{-1})$ Καταλυόμενη από TBT: $k= 10-263 \times 10^5 (kg^2 mol^{-2} s^{-1})$	Δε δίδεται τιμή

2.3 Σύνθεση ομοπολυμερούς PBS μέσω τεχνικής διαλύματος

Ο πολυμερισμός διαλύματος του SA και της BDO αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση σύνθεσης PBS, κατά την οποία τα μονομερή και οι καταλύτες πολυμερισμού διαλύονται σε κάποιο κοινό διαλύτη, όπως είναι για παράδειγμα το ξυλόλιο και η δεκαϋδروναφθαλίνη [4,5]. Οι Zhu et al. [25] επέλεξαν να χρησιμοποιήσουν για την εργασία τους διμέθυλο βενζόλιο σαν διαλύτη και αφυγραντικό αντιδραστήριο, και SnCl_2 για την κατάλυση του συνόλου της διεργασίας. Το πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, αφού η χρήση διαλύτη στο μίγμα της αντίδρασης διευκολύνει σημαντικά την απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Κατ' επέκταση, η θερμική οξείδωση ή αποικοδόμηση του PBS που παράγεται μπορεί να αποφευχθεί. Παρ' όλα αυτά για την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλοί χρόνοι αντίδρασης. Το νερό που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εστεροποίησης απομακρύνθηκε πρώτα μέσω αζεοτροπικής απόσταξης του διμέθυλο βενζολίου με το νερό και έπειτα με τη βοήθεια παγίδας Dean-Stark ή με χρήση μοριακών κοσκίνων της τάξεως των 4-Å. Το στάδιο αυτό ήταν νευραλγικό για την απόδοση της αντίδρασης και οδήγησε στην παραγωγή PBS με \overline{M}_n της τάξεως του 24800 g mol^{-1} μετά από 70 h αντίδρασης.

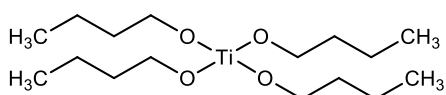
2.4 Η καταλυτική σύνθεση ομοπολυμερούς PBS

2.4.1 Σύνθεση PBS με χημική κατάλυση

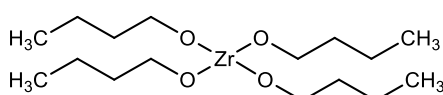
Η ενσωμάτωση ενός δραστικού καταλύτη κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, όπως είναι για παράδειγμα το SnCl_2 , το δικασσιτεροζάνιο (distannoxane), οι τριφλικές λανθανίδες (lanthanide triflates), το *p*-τολουοσουλφονικό οξύ, το τετραβουτοξείδιο του τιτανίου (tetrabutyl titanate), και το τετραϊσοπροξείδιο του τιτανίου (tetraisopropyl titanate), είναι απαραίτητες για την παραγωγή πολυεστέρων με υψηλό μοριακό βάρος [4]. Οι Bikiaris et al. [6-7] πραγματοποιώντας μια αντίδραση πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων παρουσία καταλύτη TBT βρήκαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ενίσχυσε το ρυθμό πολυσυμπύκνωσης και την κινητικότητα των αλυσίδων, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό PBS με \overline{M}_n της τάξεως του 3500 g mol^{-1} και 22000 g mol^{-1} , για θερμοκρασίες αντίδρασης $170 \text{ }^\circ\text{C}$ και $250 \text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα.

Οι Jacquet et al. [4] αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα διάφορων καταλυτών μετεστεροποίησης για τη σύνθεση του PBS. Οι διάφορες ποιότητες PBS συντέθηκαν μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων σε κατάσταση τήγματος. Αρχικά, επιχείρησαν να βελτιστοποιήσουν τον τρόπο ενσωμάτωσης του καταλύτη. Τα αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν ότι η χρήση των αλκοξειδίων των μετάλλων (Εικόνα 2.2), όπως είναι για παράδειγμα το TBT, είναι η πλέον ενδεδειγμένη, και η προσθήκη τους στο μίγμα της αντίδρασης θα πρέπει να γίνεται μετά το στάδιο της εστεροποίησης, προκειμένου να μην

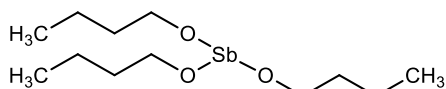
απενεργοποιηθούν από την παρουσία νερού. Από την άλλη μεριά, τα οξείδια των μετάλλων, όπως είναι το GeO_2 και το Sb_2O_3 , θα πρέπει να εισάγονται στο σύστημα της αντίδρασης μαζί με τα μονομερή από την αρχή της αντίδρασης. Η ερευνητική ομάδα κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αποτελεσματικότητα των καταλυτών μετάλλων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής: $\text{Ti} > \text{Ge} > \text{Zr} \sim \text{Sn} > \text{Hf} > \text{Sb} > \text{Bi}$. Με άλλα λόγια, τα αλκοξείδια του τιτανίου, όπως είναι το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (titanium (IV) isopropoxide), το ισοβουτοξείδιο του τιτανίου (titanium (IV) isobutoxide) και το n-βουτοξείδιο του τιτανίου (titanium (IV) n-butoxide) σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις ($\text{Ti}=200\text{-}400$ ppm) είναι οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες μετεστεροποίησης για την παραγωγή PBS υψηλού μοριακού βάρους. Παρ'όλα αυτά, η χρήση τους θα πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή, καθώς ενδέχεται να προκαλέσουν κάποιο υποκίτρινο χρωματισμό ή κάποια αντίδραση αποικοδόμησης, υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του τελικού προϊόντος.



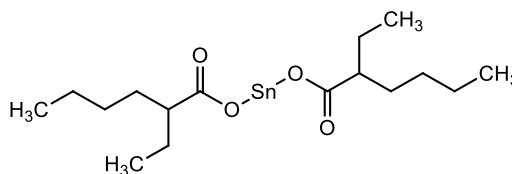
a. Titanium (IV) butoxide ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$)



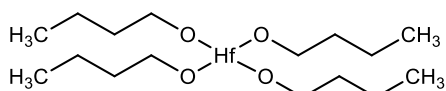
b. Zirconium (IV) butoxide



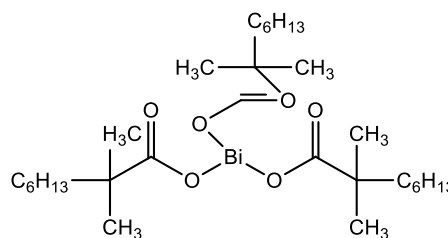
c. Antimony (III) butoxide



d. Tin(II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)



e. Hafnium (IV) butoxide ($\text{Hf}(\text{OBu})_4$)



f. Bismuth (III) neodecanoate

Εικόνα 2.2: Οι χημικές δομές των οργανομεταλλικών καταλυτών, όπως παρουσιάστηκαν στην πειραματική εργασία των Jacquel et al. [4]

Προκειμένου να διατηρηθεί η ενεργότητα του καταλύτη σε υψηλά επίπεδα, είναι απαραίτητη η σταθερότητά του ενάντια στο νερό. Προς αυτή την κατεύθυνση οι Takasu et al. [26] ανέφεραν τη σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων μέσω μιας διεργασίας ενός σταδίου παρουσία τριφθορομεθανοσουλφονικού σκανδίου (scandium trifluoromethanesulfonate, $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$) και τριφθορομεθανοσουλφονιμιδίου του σκανδίου (scandium trifluoromethanesulfonimide $[\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3]$), αφού οι ανωτέρω καταλύτες είναι γνωστοί για τη χαμηλή σταθερά υδρόλυσης που διαθέτουν. Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του SA και της BDO,

στους 160 και 180 °C, παρουσία καταλύτη $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.1 %mol), για 10 h χρόνο αντίδρασης οδήγησαν στην παραγωγή PBS με \overline{M}_n της τάξεως του 20900 g mol^{-1} και 30700 g mol^{-1} , αντίστοιχα [26]. Προκειμένου να ελαττωθεί η θερμοκρασία αντίδρασης, οι ερευνητές προσπάθησαν να πραγματοποιήσουν μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ του διμεθυλεστέρα του ηλεκτρικού οξέος (MSA) και της BDO, παρουσία καταλύτη $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ (0.3 %mol) στους 35 °C για 90 h, καταλήγοντας στην παραγωγή PBS με \overline{M}_n της τάξεως των 12200 g mol^{-1} . Η μεγαλύτερη ενεργότητα του καταλύτη $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ επιβεβαιώθηκε περαιτέρω όταν η αντίδραση σύνθεσης PBS με καταλύτη $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ πραγματοποιήθηκε στην ίδια θερμοκρασία, με περιεκτικότητα σε καταλύτη 0.3 %mol, καταλήγοντας σε \overline{M}_n της τάξεως των 5900 g mol^{-1} . Από τα παραπάνω καθίσταται φανερό ότι η επιλογή χαμηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης αναπόφευκτα οδήγησε σε μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Όμως, παρά το γεγονός αυτό, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι οι προαναφερθέντες καταλύτες μπορούν να ανακτηθούν με μεγάλη ευκολία μέσω διάλυσης σε χλωροφόρμιο (CHCl_3) και ακόλουθης εκχύλισης με νερό, προκειμένου να μπορέσουν να επαναχρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση των πολυεστέρων [26].

Οι Buzin et al. [27] στην πειραματική τους εργασία εξέτασαν την κατάλυση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης χρησιμοποιώντας τριφλικά του βισμούθιου, του νατρίου, του μαγνησίου, του αλουμινίου, του ψευδαργύρου, του κασσιτέρου (II), του σκανδίου και του αφνίου (triflates of bismuth, sodium, magnesium, aluminum, zinc, tin (II), scandium, and hafnium). Αντιπαραβάλλοντας την αποτελεσματικότητα του $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ σε σχέση με το $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, το δεύτερο έδωσε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, οδηγώντας στο σχηματισμό PBS με \overline{M}_n της τάξεως των 10000-20000 g mol^{-1} , όταν η αντίδραση διεξήχθη στους 80 °C για 24 h, αποφεύγοντας το σχηματισμό THF σαν παραπροϊόν της αντίδρασης. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι τα ιόντα Bi^3 έχουν λιγότερη τοξικότητα σε σχέση με τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ιατρικές και γεωργικές εφαρμογές καθώς επίσης και για τον τομέα της πλαστικής συσκευασίας, δηλαδή σε πεδία εφαρμογών όπου το θέμα της βιοασφάλειας είναι κρίσιμο. Όμως, στη θερμοκρασία των 80 °C, η διάλυση του SA είναι προβληματική. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός αυτό, οι Yashiro et al. [28] διερεύνησαν τη σύνθεση PBS μέσω αντίδρασης του ανυδρίτη του ηλεκτρικού οξέος (SuAh) με τη BDO, σε κατάσταση τήγματος, παρουσία καταλυτών τριφλικών μετάλλων, με έμφαση στα άλατα του βισμούθιου. Επέλεξαν το SuAh αντί του SA, αφού ο ανυδρίτης αντιδρά ταχύτερα με τις διόλες στους 100 °C. Σε πρώτο στάδιο το SuAh αντέδρασε με τη BDO στη θερμοκρασία των 120 °C και ακολούθως το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε περαιτέρω στους 200-210 °C με αναρροή δεκαλίνης για την αζεοτροπική απομάκρυνση νερού που σχηματίστηκε και τη διατήρηση του διφασικού συστήματος αντίδρασης. Το μοριακό βάρος του προϊόντος που σχηματίστηκε βελτιώθηκε σημαντικά όταν η όλη διεργασία έλαβε χώρα παρουσία καταλύτη SnCl_2 (

$\overline{M}_n = 41000 \text{ g mol}^{-1}$), ενώ αντίθετα η χρήση καταλυτών τριφλικού βισμούθιου και BiCl_3 οδήγησε στην παραγωγή PBS με $\overline{M}_n = 17000 \text{ g mol}^{-1}$ και 19000 g mol^{-1} , αντίστοιχα.

Οι Lahcini et al. [29] επέλεξαν μια παρόμοια προσέγγιση με αυτή που προτείνεται από τους Yashiro et al. [28], αντικαθιστώντας τα άλατα του βισμούθιου με τις εξής ενώσεις: ZnCl_2 , Zn-triflate, MgCl_2 , Mg-triflate και CaCl_2 , μεταβάλλοντας κάθε φορά την αναλογία μονομερούς-καταλύτη. Από το σύνολο των πειραματικών τους δοκιμών και τους καταλύτες που εξέτασαν βρέθηκε ότι το BiCl_3 είναι ο πιο δραστικός και θα πρέπει να εισάγεται στο μίγμα της αντίδρασης με αναλογία μονομερούς/ BiCl_3 ίση με 1000/1. Παρόλα αυτά, το μοριακό βάρος που προέκυψε ήταν αρκετά χαμηλό ($\overline{M}_n = 41000 \text{ g mol}^{-1}$). Επίσης, ένα γενικό συμπέρασμα που βγήκε από την εν λόγω εργασία είναι ότι οι καταλύτες ZnCl_2 , Zn-triflate, MgCl_2 , Mg-triflate και CaCl_2 έχουν χαμηλή ενεργότητα.

Τέλος, πιο πρόσφατα, οι Ferreira et al. [30] ερεύνησαν και αυτοί με τη σειρά τους τη δράση των πιο τυπικών μεταλλικών καταλυτών για την παραγωγή PBS, όπως είναι για παράδειγμα το SnOct_2 , το SnOct_2 και το TBT. Παρά τη σχετικά υψηλή τιμή του TBT σε σχέση εκείνη των άλλων δύο (36 \$/ 100g vs. 24 και 35 \$/100g), η χρήση του προτείνεται ιδιαίτερα αφού μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση πολυεστέρων με \overline{M}_w μέχρι και $(1.7 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, δηλαδή σε τιμές μοριακού βάρους συγκρίσιμες με εκείνες της πιο ευρέως χρησιμοποιούμενης εμπορικής ποιότητας PBS, Bionolle® ($10^4 - 10^5 \text{ g mol}^{-1}$). Παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του καταλύτη μπορεί να οδηγήσει στην πραγματοποίηση ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων όπως είναι αντιπροσωπευτικά ο σχηματισμός βινυλικών ομάδων, και έτσι θα πρέπει κανείς να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός στην επιλογή των παραμέτρων αντίδρασης. Ο Πίνακας 2.3 παρακάτω συνοψίζει το σύνολο των εργασιών που έχουν μελετήσει τη σύνθεση PBS μέσω χημικής κατάλυσης.

Πίνακας 2.3: Συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών εργασιών που αφορούν στην χημική κατάλυση PBS μέσω τεχνικής τήγματος

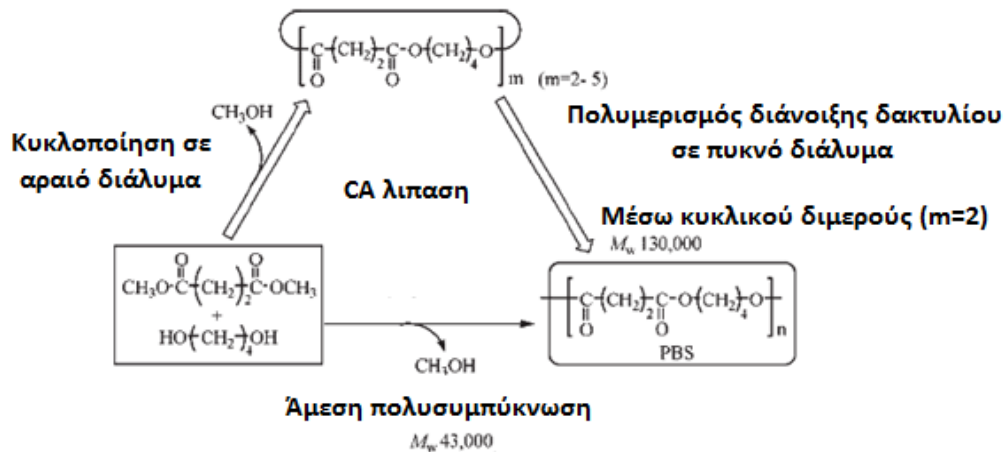
	Καταλύτης	Πρώτες ύλες	Συνθήκες αντίδρασης	Ιδιότητες μοριακού βάρους		
				\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	PDI
Jacquel et al. [4]	Ti, Zr, Sn, Hf, Bi-based και Ge, Sb-metal oxide based	16 mol SA, 16.8 mol BDO (5 %mol περίσσεια BDO), καταλύτης	Εστεροποίηση: 225 °C, 2 bar N ₂ , 150 rpm Μετεστεροποίηση: 230 °C, 0.7 mbar (σε 120 min)	21400-52900	42800-63480	1.8-3.3
Takasu et al. [26]	[Sc(OTf) ₃], [Sc(NTf ₂) ₃]	MSA, BDO (4.2 mol), [Sc(OTf) ₃]/[Sc(NTf ₂) ₃] BDO (1.4 %mol/0.5 %mol)	Άμεση πολυσυμπύκνωση: 35 °C, 0.3-30 mmHg, 96 h/ 97 h	12400/10000	17360/17000	1.4/1.7
Yashiro et al. [28]	Bi-Triflate	SuAh (50 mmol), BDO(50 mmol), Bi-Triflate (0.25 mmol)	Εστεροποίηση: 80 °C, 1h, N ₂ Μετεστεροποίηση: 120 °C, 21 h, 20 mbar + 22h 1 mbar	17000	38250	2.25
Lahcini et al. [29]	αναρροή δεκαλίνης, BiCl ₃	SuAh (60 mmol), BDO (60 mmol), BiCl ₃ (0.12 mmol), δεκαλίνη (60 mL)	Άμεση πολυσυμπύκνωση: 120 °C, 1h, N ₂ +δεκαλίνη, 215-220 °C, 24h	11500	34000	1.7
Ferreira et al. [30]	SnOct ₂ , SnOct ₂ , TBT (0.1-0.3 %mol)	SA (0.304 mol), BDO (0.304 mol), SnOct ₂ , SnOct ₂ , TBT (0.1 wt%)	Εστεροποίηση: 135 °C, 6h, με/χωρίς N ₂ (απομάκρυνση νερού) Μετεστεροποίηση: +καταλύτης, 150-200 °C, 12 h	21000	19000	9.0

2.4.2 Σύνθεση PBS με βιοκατάλυση (ενζυμικός πολυμερισμός)

Η ενζυμική σύνθεση του PBS εμφανίστηκε σχετικά πρόσφατα, αποσκοπώντας στην αποφυγή κάποιων σημαντικών μειονεκτημάτων που παρουσιάζει η τεχνική του πολυμερισμού τήγματος, για παράδειγμα η παρουσία υπολειμμάτων καταλυτών μετάλλου, η οποία καθιστά τη χρήση του PBS που προκύπτει από αυτό το σχήμα παραγωγής ανέφικτη για εφαρμογές στον ιατρικό τομέα. Η σύνθεση του PBS παρουσία λιπάσης μπορεί να λάβει χώρα μέσω άμεσης πολυσυμπύκνωσης της διόλης και του διοξέος ή των παραγώγων του, ή μέσω της παραγωγής αρχικά του ολιγομερούς του κυκλικού βουτυλεστέρα και ακολούθως του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου αυτού [31-32].

Οι Azim et al. [31] πραγματοποίησαν σύνθεση PBS μέσω μιας διεργασίας δύο σταδίων χρησιμοποιώντας τη λιπάση *Candida Antarctica* Lipase B (CALB, Novozym 435, N435) ως βιοκαταλύτη. Προκειμένου το σύστημα της αντίδρασης να παραμείνει μονοφασικό και να επιτευχθεί αποτελεσματική διάχυση μεταξύ των αντιδρώντων, το ηλεκτρικό οξύ αντικαταστάθηκε από διαιθυλεστέρα του ηλεκτρικού οξέος (DES) Το DES και η BDO αντέδρασαν σε μοριακή αναλογία 1:1, παρουσία ακινητοποιημένης CALB (10 wt%), κάτω από ήπιες θερμοκρασιακές συνθήκες (<100 °C) μέσω τεχνικής τήγματος και διαλύματος. Τα βέλτιστα αποτελέσματα σε επίπεδο μοριακού βάρους επιτεύχθηκαν για θερμοκρασία και χρόνο αντίδρασης 80 °C και 24 h, αντίστοιχα, και διφαινυλαιθέρα ως οργανικό διαλύτη. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης οδήγησε σε μείωση του μοριακού βάρους. Επίσης, η εν λόγω πειραματική δοκιμή πραγματοποιήθηκε και σε δύο διακριτά στάδια, όπου αρχικά η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 80 °C για 21 h, παρουσία κενού της τάξεως του 1.8-2.2 mmHg, οδηγώντας στην παραγωγή PBS με $\overline{M}_w > 35000 \text{ g mol}^{-1}$ και κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 95 °C, όπου παρατηρήθηκε επιπλέον αύξηση μοριακού βάρους του PBS μέσα σε συνολικό χρόνο αντίδρασης ίσο με 50 h ($\overline{M}_w = 38000 \text{ g mol}^{-1}$). Καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης οι τιμές του δείκτη πολυδιασποράς (PDI) διατηρήθηκαν σε τιμές χαμηλότερες του 1.8, κάτι το οποίο πιθανόν αποδίδεται στην εκλεκτικότητα της λιπάσης. Το τελευταίο χαρακτηριστικό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της εν λόγω διεργασίας σε σχέση με άλλες υπάρχουσες προσεγγίσεις σταδιακού πολυμερισμού, όπου οι τιμές του PDI που καταγράφονται ξεπερνούν συνήθως την τιμή του 1.8.

Στη συνέχεια, οι Sugihara et al. [32] πρότειναν την τεχνική πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROP) των κυκλικών ολιγομερών PBS, η οποία καταλύεται από λιπάση. Η υιοθέτηση αυτής της προσέγγισης οδήγησε στο σχηματισμό PBS ακόμα μεγαλύτερου μοριακού βάρους $\overline{M}_w = 130000 \text{ g mol}^{-1}$ και με PDI ίσο με 1.6. Αρχικά, το PBS και η CALB, σε αναλογία μαζών 1:1 διαλύθηκαν σε τολουόλιο (100 mL) και το αραιό διάλυμα που προέκυψε διατηρήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία της τάξεως των 100 °C για 24 h. Το κυκλικό ολιγομερές BS που προέκυψε ($\overline{M}_n = 390 \text{ g mol}^{-1}$) πολυμερίστηκε παρουσία λιπάσης CA (40 wt%) στους 120 °C, για 24 h



Εικόνα 2.3: Παραγωγή PBS μέσω: άμεσης πολυσυμπύκνωσης και κυκλοποίησης με διαδοχικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του κυκλικού ολιγομερούς [32]

Προφανώς, οι πιο κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος είναι η συγκέντρωση των κυκλικών ολιγομερών, η συγκέντρωση ενζύμου, η θερμοκρασία, και το μέγεθος του δακτυλίου του κυκλικού ολιγομερούς. Για την εξακρίβωση της επίδρασης του μεγέθους του δακτυλίου, η ίδια ερευνητική ομάδα σε επόμενη δημοσίευσή της [33] διεξήγαγε την τεχνική ROP, χρησιμοποιώντας κυκλικά ολιγομερή BS (διμερή και τριμερή), παρουσία λιπάσης CALB στους 120 °C. Τα αποτελέσματα της ερευνητικής τους εργασίας έδειξαν ότι η χρήση κυκλικού διμερούς ήταν η καλύτερη επιλογή για την παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους PBS. Αυτό που αξίζει να τονιστεί είναι ότι μέσω της τεχνικής αυτής το PBS που παράχθηκε είχε ένα μοριακό βάρος \overline{M}_w της τάξεως του 172000 g mol⁻¹ (PDI=1.9), κάτι το οποίο δεν είχε επιτευχθεί ποτέ μέσω συμβατικών τεχνικών πολυμερισμού.

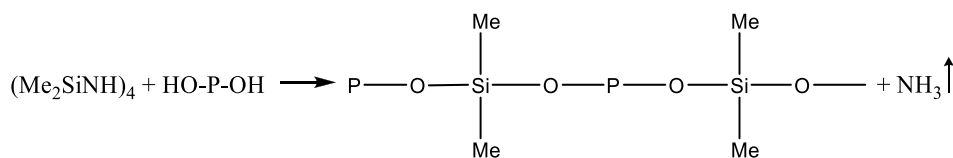
Τέλος, πιο πρόσφατα, οι Kanelli et al. [34] συνδύασαν τον ενζυμικό πολυμερισμό (παρουσία CALB σαν βιοκαταλύτη, σε διφαινυλαιθέρα για 4 h υπό κενό) με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης, σαν ένα τελικό στάδιο επεξεργασίας στην παραγωγή του PBS, με τα τελικά μοριακά βάρη που προέκυψαν να κυμαίνονται ανάμεσα στο 3800-8000 g mol⁻¹ αντίστοιχα.

2.4.3 Σύνθεση PBS με επιμήκυνση αλυσίδας

Η επιμήκυνση αλυσίδας είναι μια διεργασία η οποία πολύ συχνά χρησιμοποιείται ως τελικό στάδιο, στο σχήμα παραγωγής PBS υψηλού μοριακού βάρους, αμέσως μετά από τον πολυμερισμό τήγματος. Συνήθως, οι επιμηκυντές αλυσίδας έχουν διαφορετικές ακραίες ομάδες (OH- ή COOH-τύπου) και η επιλογή τους εξαρτάται από τις ακραίες ομάδες που φέρει στο μόριό του το προπολυμερές του PBS, PrePBS (OH- ή COOH-

terminated). Η εισαγωγή του επιμηκυντή αλυσίδας γίνεται σε κατάσταση τήγματος, μετά τη σύνθεση του PrePBS, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ των 180 και 250 °C, υπό ροή αζώτου και ατμοσφαιρική πίεση. Η επιλογή του επιμηκυντή αλυσίδας που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να γίνει με πολύ μεγάλη προσοχή, έτσι ώστε οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος να είναι στα επιθυμητά επίπεδα. Επίσης ένα άλλο κρίσιμο σημείο που πρέπει κανείς να προσέξει κατά την επιλογή επιμηκυντή αλυσίδας είναι η διατήρηση της βιοαποικοδομησιμότητας και της βιοασφάλειας του υλικού [35].

Οι Zhao et al. [36], έχοντας ως πρώτη ύλη PBS με άκρα OH (HO-terminated PBS, HO-PBS-OH) χαμηλού μοριακού βάρους, χρησιμοποίησαν σαν επιμηκυντή αλυσίδας το οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλαζάνιο (octamethylcyclotetrasilazane, OMCT) και το εξαφαινυλοκυκλοτρισιλαζάνιο (hexaphenylcyclotrisilazane, HPCT), με τη σύνθεση PBS με άκρα OH να γίνεται μέσω μιας τυπικής αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Η προσθήκη του OMCT και του HPCT έλαβε χώρα στους 100-140 °C, με ροή αζώτου και με μοριακή αναλογία HO-terminated PBS/—SiR₂—NH—, όπου R είναι το Me ή το Ph, να κυμαίνεται από 1:1.0 μέχρι 1:1.8 (Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Η αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας παρουσία OMCT [36]

Το γενικό συμπέρασμα που εξήχθη από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών είναι ότι όταν η μοριακή αναλογία HO-terminated PBS/—SiR₂—NH— μειώθηκε από 1:1.0 σε 1:1.8 το \overline{M}_n αυξήθηκε από 9823 σε 39873 g mol⁻¹. Παράλληλα, το PDI άγγιξε την τιμή του 4.2, κάτι το οποίο υποδεικνύει υποβάθμιση του βαθμού κρυσταλλικότητας και της κανονικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, λόγω του αυξημένου ιξώδους τήγματος κατά το στάδιο της επιμήκυνσης αλυσίδας.

Οι Zhao et al. [37], εξέτασαν επίσης και τη χρήση δυο ουσιών βάσεως αδιπικού ή τερεφθαλικού οξέος και δικαπρολακτάμης (adipoyl (ABC)- και terephthaloyl (TBC)- bicaprolactamate). Αρχικά, το ABC και το TBC συντέθηκαν μέσω μιας αντίδρασης μεταξύ του διχλωριδίου του αδιπικού και του τερεφθαλικού οξέος με τη δικαπρολακτάμη (bicaprolactam) σε THF στους 0-5 °C, παρουσία τριαιθυλαμίνης για την εξουδετέρωση του σχηματισθέντος HCl, αντίστοιχα. Ακολούθως, το HO-terminated PBS και το ABC ή το TBC αντέδρασαν σε κατάσταση τήγματος, σε διάφορες μοριακές αναλογίες στους 200-240 °C, σε ατμόσφαιρα αζώτου, για περίπου 30 min. Στα πλαίσια της πειραματικής τους εργασίας εξετάστηκε επίσης η επιμήκυνση αλυσίδας παρουσία καταλύτη p-TSA ή οξέος κατά Lewis.

Από το σύνολο των πειραμάτων τους αποδείχθηκε ότι η μη-καταλυτική επιμήκυνση αλυσίδας του HO-terminated PBS με τη βοήθεια του TBC στους 200 °C είναι πιο αποτελεσματική για την επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους, αφού το εσωτερικό ιξώδες (IV) του HO-terminated PBS αυξήθηκε από 0.37 dL g⁻¹ σε 1.07 dL g⁻¹ (ιξωδομετρία διαλύματος στους 30 °C, με διαλύτη χλωροφόρμιο) για χρόνο αντίδρασης ίσο με 40 min. Παρά τα πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα που είχε η επιμήκυνση αλυσίδας του PBA παρουσία καταλύτη p-TSA, όπου η «πρωτονίωση-συμπλοκοποίηση» (“protoniation-complexation”) της καρβονυλικής ομάδας του p-TSA με το ABC οδήγησε σε σημαντική αύξηση του IV, η αντίστοιχη διεργασία για το PBS ευνόησε την πραγματοποίηση κάποιων παράπλευρων αντιδράσεων, όπως είναι για παράδειγμα η θερμική αποικοδόμηση του πολυεστέρα.

Από την άλλη μεριά, οι Huang et al. [38] διερεύνησαν περαιτέρω την επιμήκυνση αλυσίδας του COOH-terminated PrePBS, χρησιμοποιώντας 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) (PBOX) σαν επιμηκυντή αλυσίδας και p-TSA σαν καταλύτη. Το p-TSA (0.05-0.10 wt%) και το PBOX προστέθηκαν στο σύστημα σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες στους 180-200 °C, υπό ροή αζώτου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την ιξωδομετρία διαλύματος, το IV σημείωσε εντυπωσιακή αύξηση από 0.21-0.38 dL g⁻¹ σε 0.62-0.82 dL g⁻¹ (ιξωδομετρία διαλύματος στους 30 °C, με διαλύτη χλωροφόρμιο). Η προσθήκη του p-TSA και η επιλογή της θερμοκρασίας αντίδρασης πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή, αφού μια λανθασμένη επιλογή μπορεί να οδηγήσει στην πραγματοποίηση αντιδράσεων δημιουργίας σταυροδεσμών. Πέραν τούτου, πρέπει να σημειωθεί ότι το εν λόγω σχήμα παραγωγής ευνοεί τη δημιουργία δαικλαδώσεων και την αύξηση της τιμής του PDI, κάτι που καταστρέφει την κανονικότητα των κρυστάλλων. Το μειονέκτημα της διεργασίας εντοπίζεται στο γεγονός ότι από τη στιγμή που έχει ενσωματωθεί το PBOX στο PBS, η κρυστάλλωση του πολυεστέρα εμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό. Αυτό οφείλεται στις δομικές μονάδες του αμιδικού διεστέρα (diester amide), οι οποίες δρουν σαν ακαθαρσίες στην πολυμερική αλυσίδα.

Πρόσφατα, οι Xu et al. [35] πραγματοποίησαν «συνδυαστική» επιμήκυνση αλυσίδας του PBS, παρουσία PBOX και ABC. Οι εν λόγω επιμηκυντές αλυσίδας προστέθηκαν σε μοριακή αναλογία της τάξεως του 0.5PBOX/-COOH = 1.0 και του 0.5ABC/-OH = 1.0, στους 180-240 °C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, για 30 min και υπό μειωμένη πίεση της τάξεως των 2 mmHg για 6 h. Αυτό το ευέλικτο σχήμα παραγωγής έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την ξεχωριστή χρήση του ABC ή του PBOX, αφού η συνδυαστική τους δράση βοήθησε το σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού εστερικών δεσμών. Συγκεκριμένα το IV αυξήθηκε από την τιμή των 0.64 dL g⁻¹ στο 0.99 dL g⁻¹ (ιξωδομετρία διαλύματος στους 30 °C, με διαλύτη χλωροφόρμιο). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι ανεξάρτητα από τις ακραίες ομάδες που φέρει στο μόριό του το PBS, η αύξηση του μοριακού βάρους είναι εξασφαλισμένη. Και πάλι, μια μικρή μείωση στην κανονικότητα της δομής δεν ήταν εφικτό να αποφευχθεί, όμως αυτή τη φορά δεν ήταν καταστρεπτική για τις θερμικές ιδιότητες του PBS που έχει υποστεί επιμήκυνση αλυσίδας,

αποτελώντας τροχοπέδη για την περαιτέρω επεξεργασία του. Ο Πίνακας 2.4 που παρατίθεται παρακάτω συνοψίζει τις πειραματικές εργασίες που μελετούν την επιμήκυνση αλυσίδας του PBS.

Πίνακας 2.4: Σύνοψη των πειραματικών εργασιών που διερευνούν την παραγωγή PBS με επιμήκυνση αλυσίδας

	Επιμηκυντές αλυσίδας	Πρώτες ύλες	Συνθήκες λειτουργίας	Ιδιότητες μοριακού βάρους		
				\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
				(g mol ⁻¹)	(g mol ⁻¹)	
Xu et al. [35]	PBOX και ABC	0.137 mol SA, 0.137 mol BDO 0.097 g Bu ₂ SnO, 0.03 g H ₃ PO ₃	Εστεροποίηση: 150-160 °C, N ₂ (μέχρι να συλλεχθούν 4 mL H ₂ O) + 200 °C, 4h, 2 mmHg +4h Αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας: 5 g PrePBS + (1/2)PBOX/-COOH = 1.0 και (1/2) ABC/-OH = 1.0, 0.5 h, 760 mmHg + 2 mmHg, 2.5 h	IV αυξήθηκε από 0.37 σε 0.83–1.25 dL g ⁻¹		
Zhao et al. [36]	OMCT, HPCT	0.30 mol SA, 0.35 mol BDO 0.22 g οξείδιο διβουτυλικού κασσιτέρου, 0.08 g H ₃ PO ₃	Εστεροποίηση: 150-190 °C, N ₂ (μέχρι να συλλεχθούν 8 mL H ₂ O) + 190 °C, 3h, 3 mmHg Αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας: 10 g (OH-PBS) +OMCT ή HPCT 100-140 °C, 10 h, N ₂	9823-39873	18823-137192	1.92-3.44
Zhao et al. [37]	ABC, TBC	0.34 mol SA, 0.41 mol BDO 0.26 g οξείδιο διβουτυλικού κασσιτέρου, 0.17 g φωσφορικό οξύ	Εστεροποίηση: 150-160 °C, N ₂ (μέχρι να συλλεχθούν 10 mL H ₂ O) + 200 °C, 6h, 1 mmHg Αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας: 5g (OH-PBS) +ABC or TBC 200-240 °C, 30 min, N ₂ + 1h, μειωμένη πίεση	IV αυξήθηκε από 0.37 σε 0.83–1.25 dL g ⁻¹		
Huang et al. [38]	PBOX	0.342 mol SA, 0.335 mol BDO 0.24 g Bu ₂ SnO	Εστεροποίηση: 150-160 °C, N ₂ (μέχρι να συλλεχθούν 10 mL H ₂ O) + 200 °C, 4h, 2 mmHg Αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας: 5g (HOOC-PBS) + PBOX 180-220 °C+ p-TSA (0-0.15 wt%)	IV αυξήθηκε από 0.21-0.38 σε 0.62–0.82 dL g ⁻¹		

2.4.4 Κατάλυση με μικροκύματα

Η καταλυτική σύνθεση του PBS με μικροκύματα είναι μια σχετικά καινούρια προσέγγιση και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας, καθώς αποτελεί μια τεχνική με χαμηλό κόστος, περιβαλλοντικά φιλική, η οποία εξοικονομεί χρόνο και ενέργεια, οδηγώντας σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης και υψηλότερους βαθμούς απόδοσης. Μέχρι στιγμής, η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία για τη σύνθεση αρωματικών πολυεστέρων. Οι Velmathi et al. [39] ήταν οι πρώτοι που εργάστηκαν πάνω στη σύνθεση PBS καταλυόμενη από μικροκύματα, παρουσία καταλύτη 1,3 διχλωρο-1,1,3,3 τετραβουτυλοδιστανοζανίου (1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrabutyl-distannoxane). Όταν η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης πραγματοποιήθηκε σε κατάσταση τήγματος, η θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 220 °C, η στοιχειομετρική αναλογία SA και BDO στο 1:1.2 και η χρονική διάρκεια έκθεσης στα μικροκύματα στα 20 min, ο ρυθμός της αντίδρασης ενισχύθηκε σημαντικά. Η επιλογή των προαναφερθέντων συνθηκών οδήγησε στην παραγωγή PBS με \overline{M}_w ίσο με $2.35 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ και απόδοση ίση με 81.3%. Η αξιοσημείωτη αύξηση στο ρυθμό της αντίδρασης μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματική αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων με το νερό το οποίο απομακρυνόταν από το μίγμα της αντίδρασης, μεταθέτοντας την ισορροπία προς την αντίδραση πολυμερισμού.

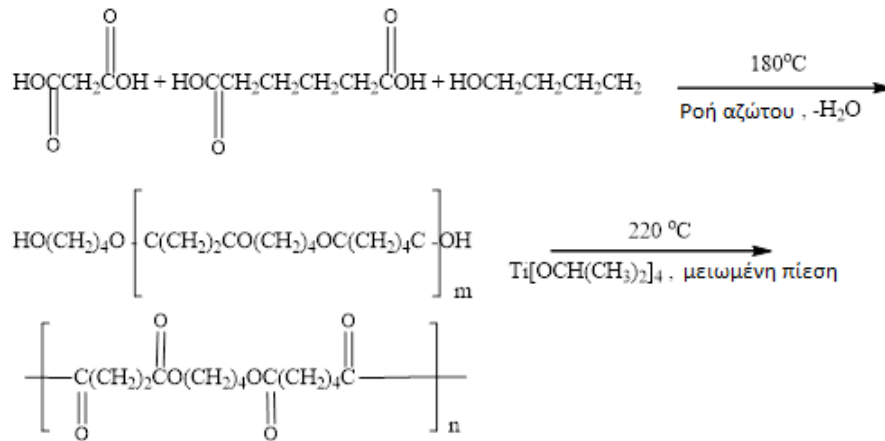
2.5 Σύνθεση των πιο αντιπροσωπευτικών συμπολυμερών του PBS

Το PBS, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, διαθέτει μια δομή η οποία μπορεί να τροποποιηθεί με πολύ μεγάλη ευκολία δίνοντας μια πολύ μεγάλη οικογένεια υλικών. Ανάμεσά τους, τα συμπολυμερή του PBS έχουν συγκεντρώσει μεγάλο μερίδιο του ενδιαφέροντος, καθόσον βοηθούν στην ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής, την αναβάθμιση στοχευμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών του υλικού και κατ' επέκταση ευνοούν την εμπορευματοποίηση του υλικού. Η επιλογή της κατάλληλης μονάδας συν-μονομερούς είναι καθοριστική για τη σύνθεση συμπολυμερών PBS με βιοαποικοδομησιμότητα και βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [1,40]. Μια γενική παρατήρηση που θα μπορούσε να γίνει επί του συνόλου των εργασιών είναι ότι η επιλογή αρωματικών συν-μονομερών οδηγεί σε αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και ταπείνωση της αποικοδόμησης, ενώ η επιλογή αλειφατικών συν-μονομερών βελτιώνει σημαντικά την αποικοδομησιμότητα μέσα από τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας [41].

2.5.1 Σύνθεση συμπολυμερούς του PBS με αδιπικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA)

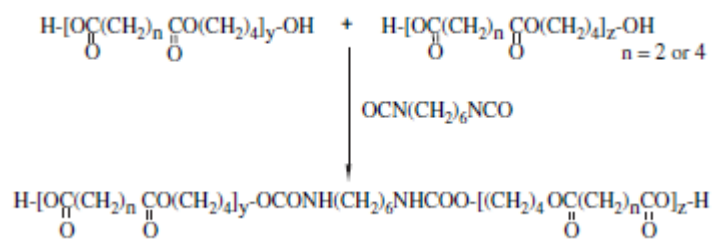
Ανάμεσα σε όλες τις κατηγορίες συμπολυμερών του PBS, το PBSA (poly(butylene succinate-co-butylene adipate)) αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα περίπτωση, με πολύ μεγάλο περιθώριο εμπορευματοποίησης. Η εισαγωγή συν-μονομερών μονάδων αδιπικού οξέος προκαλεί μείωση του σημείου τήξης και ενίσχυση της ελαστικότητας του υλικού, καθιστώντας την επεξεργασία τήγματος μέσω εκβολής και μορφοποίησης με έγχυση πιο εύκολη [42-43]. Επιπροσθέτως, συνήθως καταγράφονται χαμηλοί βαθμοί κρυσταλλικότητας, κάτι που καθιστά το συμπολυμερές περισσότερο ευάλωτο σε ενζυμική αποικοδόμηση, και οδηγεί σε ενισχυμένο ρυθμό βιοαποικοδόμησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά παράλληλα με την ικανοποιητική αντοχή σε κρούση και τη θερμική και χημική αντίσταση προσδίδουν συνδυαστικά στο PBSA ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την εκβολή φουσητού φιλμ [40,44].

Οι Nikolic et al. [45] ανέφεραν ότι η σύνθεση του PBSA μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης (τεχνική τήγματος) παρουσία καταλύτη TBT, σύμφωνα με την οποία ο διμεθυλεστέρας του αδιπικού οξέος (DMS) και η BDO αντέδρασαν στους 150 °C για 20 min αρχικά και ακολούθως στους 200 °C παρουσία κενού, έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια γλυκόλης και να γίνει επιμήκυνση αλυσίδας. Όταν η σύσταση αδιπικού βουτυλεστέρα (BA)/ ηλεκτρικού βουτυλεστέρα (BS) μεταβλήθηκε από 75/25 σε 25/75, το μοριακό βάρος των συμπολυμερών που συντέθηκαν μεταβλήθηκε από 18000 σε 13500 g mol⁻¹ και αντίστοιχα ο δείκτης πολυδιασποράς από 2.3 μέχρι 3.4. Από το σύνολο των ποιοτήτων που συντέθηκαν βρέθηκε ότι το PBSA με σύσταση σε 75 %mol σε μονάδες ηλεκτρικού οξέος είχε τις πιο καλές τελικές ιδιότητες, αφού δεν παρατηρήθηκε σημαντική ταπείνωση της βιοαποικοδομησιμότητας. Από την άλλη μεριά, οι Tserki et al. [43] επικέντρωσαν τη μελέτη τους στη σχέση μεταξύ της σύστασης του PBSA (με τη σύσταση σε μονάδες ηλεκτρικού οξέος (SA)/αδιπικού οξέος (AA) να κυμαίνεται από 80/20 μέχρι 20/80) και των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων. Η παραγωγή του PBSA έλαβε χώρα μέσω μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης δύο σταδίων, όπως αναφέρθηκε στην εργασία των Nikolic et al. [45] με τη μόνη διαφορά ότι η εστεροποίηση έλαβε χώρα στους 180 °C για 3h (Εικόνα 2.5). Τα συμπολυμερή που παράχθηκαν με αυτή την τεχνική είχαν μοριακό βάρος το οποίο κυμάνθηκε από 46700 μέχρι 27100 g mol⁻¹, όταν το περιεχόμενο σε μονάδες αδιπικού οξέος αυξήθηκε από 50 σε 80 %mol. Κατά την εν λόγω μεταβολή στη σύσταση παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και παράλληλα αύξηση στην επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση.



Εικόνα 2.5: Η πορεία παραγωγής των συμπολυμερών PBSA, σύμφωνα με την εργασία των Nikolic et al. [45]

Από το σύνολο των συστάσεων, το PBSA με περιεχόμενο 20 %mol σε μονάδες AA επέδειξε τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και βιοαποικοδομησιμότητα, και έτσι, αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Από την ίδια ερευνητική ομάδα, για την ίδια σύσταση σε μονάδες AA (20 %mol), μελετήθηκε και η επιμήκυνση αλυσίδας παρουσία εξαμεθυλενοδιισοκυανικού εστέρα (hexamethylene diisocyanate, HMD) με στόχο την περαιτέρω αναβάθμιση του μοριακού βάρους και των μηχανικών ιδιοτήτων (Εικόνα 2.6) [46]. Το PBSA το οποίο είχε υποβληθεί σε επιμήκυνση αλυσίδας παρουσίασε αυξημένες τιμές μοριακού βάρους, οι οποίες κυμάνθηκαν από 33000 σε 72000 g mol⁻¹ μετά από μόλις 45 min αντίδρασης, όταν χρησιμοποιήθηκε διπλάσια ποσότητα HMD από τη στοιχειομετρικά υπολογισμένη. Οι θερμικές ιδιότητες του συμπολυμερούς επηρεάστηκαν αρνητικά από τα τμήματα του επιμηκυντή αλυσίδας. Πιο αναλυτικά, η αύξηση της ποσότητας του HMD προκάλεσε μείωση στο σημείο τήξης και την ενθαλπία τήξης, παράλληλα με αύξηση στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης και μείωση της κρυσταλλοσιμότητας του υλικού.



Εικόνα 2.6: Η αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας του PBSA, όπως πραγματοποιήθηκε στην εργασία των Tserki et al. [46]

Παρά το γεγονός, ότι μέσω της αντίδρασης επιμήκυνσης αλυσίδας προστέθηκαν στη δομή του πολυμερούς δεσμοί ουρεθάνης (urethane bonds), ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης βελτιώθηκε ελαφρώς, αφού τα διάφορα τμήματα του HMD έδρασαν σαν αντιδραστήριο πυρήνωσης και οδήγησαν στον σχηματισμό λιγότερο

τέλειων κρυστάλλων. Επίσης η αντοχή σε εφελκυσμό αυξήθηκε, ενώ η ελαστικότητα μέχρι να επέλθει θραύση μειώθηκε.

2.5.2 Σύνθεση συμπολυμερούς PBS με τερεφθαλικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST)

Τα αλειφαρωματικά συμπολυμερή του PBS έχουν και αυτά με τη σειρά τους μελετηθεί εκτεταμένα, αφού συνδυάζουν την ικανοποιητική αποικοδομησιμότητα με τις ισορροπημένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [47-48]. Όπως θα ανέμενε κανείς, η ενσωμάτωση τερεφθαλικών μονάδων περιορίζει την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, οδηγώντας σε μονότονη αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης και μείωση στο βαθμό κρυσταλλικότητας [47-48].

Όσον αφορά στην περίπτωση του PBST, συνήθως επιλέγεται η τεχνική του άμεσου πολυμερισμού τήγματος, όπου η γραμμή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα περιλαμβάνει το DMS ή το SA, το διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος (dimethyl terephthalate, DMT) ή το τερεφθαλικό οξύ (TPA), BDO και έναν αποτελεσματικό καταλύτη [40,47-49]. Οι Nagata et al. [47] αξιολόγησαν την επίδραση του περιεχόμενου του συμπολυμερούς σε τερεφθαλικές μονάδες (T) στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς επίσης και στον ρυθμό ενζυμικής αποικοδόμησης. Όταν το περιεχόμενο σε T ήταν μικρότερο από 60 %mol, η κατάλυση της αντίδρασης έγινε παρουσία τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου (TTiPO) (0.5 wt% επί της συνολικής ποσότητας μονομερών), ενώ όταν το περιεχόμενο σε T ήταν μεγαλύτερο από 70 %mol, για την κατάλυση της αντίδρασης επιλέχθηκε οξικός ψευδάργυρος (zinc acetate), ενώ στην όλη διεργασία προστέθηκε ακόμα ένα στάδιο υπό κενό στους 250-260 °C. Όταν το περιεχόμενο του συμπολυμερούς PBST σε μονάδες T ρυθμίστηκε στο 30 %mol, η τιμή του ειδικού ανηγμένου ιξώδους (reduced specific viscosity) έφτασε τα 0.83 dL g⁻¹ (χλωροφόρμιο, 30 °C). Όταν το περιεχόμενο σε T αυξήθηκε από 0 σε 70 %mol, σημειώθηκε μια μικρή μείωση στην αντοχή σε εφελκυσμό και μια σημαντική μείωση στο μέτρο Young, παράλληλα με μείωση της ελαστικότητας. Κάτι το οποίο είναι ενδιαφέρον να τονιστεί είναι ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης πρακτικά έμεινε ανέπαφος, παρά την ανθεκτικότητα των μονάδων T απέναντι στην αποικοδόμηση, αφού καταγράφηκε αισθητή μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Ομοίως, οι Honda et al. [40] πραγματοποίησαν την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης σε κατάσταση τήγματος, παρουσία καταλύτη οξικού ψευδαργύρου και τριοξειδίου του αντιμονίου (antimony trioxide), παράγοντας συμπολυμερή με \overline{M}_n της τάξεως των 16000 g mol⁻¹ και PDI της τάξεως του 3.0, όταν το περιεχόμενο σε T ήταν ίσο με 33 %mol. Όμως όταν πρόκειται για επικαλυπτικές εφαρμογές με φιλμ, τέτοιες τιμές μοριακού βάρους είναι σχετικά χαμηλές.

Οι Luo et al. [47] επιχείρησαν να βελτιστοποιήσουν τη σύνθεση του PBST σε επίπεδο αναβάθμισης μοριακού βάρους και θερμικών ιδιοτήτων, επιλέγοντας την τεχνική άμεσης εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης,

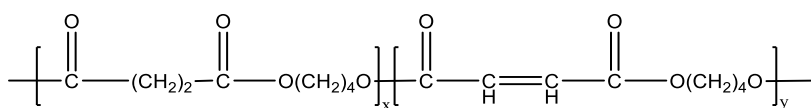
παρουσία καταλύτη ΤΤiPO. Προκαθορισμένες ποσότητες τερεφθαλικού οξέος, BDO, SA και ΤΤiPO φορτώθηκαν στον αντιδραστήρα. Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 210 °C για 2 h, και έπειτα η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 250 °C, παρουσία κενού χαμηλότερου από 50 Pa. Καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, ο σχηματισμός του THF ήταν υπό πλήρη έλεγχο, αφού θα μπορούσε να έχει δυσμενή επίδραση στην αύξηση του μοριακού βάρους. Μια μοριακή αναλογία BDO:(SA+TPA) η οποία κυμαίνεται ανάμεσα στο 1.3 και το 1.5 και για συγκέντρωση καταλύτη (1/3000) mol ήταν ο συνδυασμός συνθηκών που οδήγησε στην παραγωγή PBST με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και \overline{M}_w της τάξεως του 85100 g mol⁻¹. Η ενσωμάτωση του οξειδίου του κασσιτέρου και του διοξειδίου του γερμανίου (B) διερευνήθηκε επίσης, και εξετάστηκε η επίδραση αυτών στις θερμικές ιδιότητες και τη σταθερότητα των συμπολυμερών. Τα δείγματα PBST τα οποία προέκυψαν από συνδυαστική κατάλυση των ΤΤiPO/A και ΤΤiPO/B είχαν υψηλότερο \overline{M}_w (143800 g mol⁻¹ και 135400 g mol⁻¹ αντίστοιχα) σε σχέση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή η σύνθεση των οποίων έγινε απουσία καταλύτη.

Πιο πρόσφατα οι Tsai et al. [49] συνέθεσαν PBST μέσω μια αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης (τεχνική τήγματος) τριών σταδίων (εστεροποίηση, μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση). Διαφορετικές μοριακές αναλογίες των DMT, BDO, SA και TBT αντέδρασαν στους 210 °C, παρουσία αζώτου, με παράλληλη απομάκρυνση μεθανόλης και νερού. Η πολυσυμπύκνωση πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία, υπό ισχυρό κενό χαμηλότερο του 0.5 mm Hg. Όταν η μοριακή αναλογία των αντιδρώντων ρυθμίστηκε στο επίπεδο των BDO/(SA+DMT)= 1.2 mol/mol και SA/(SA+DMT) = 50 %mol, η συγκέντρωση του καταλύτη TBT στα 0.97 mmol/ SA+DMT mol και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 250 °C, για 1.5 h, προέκυψαν τα καλύτερα αποτελέσματα σε επίπεδο μοριακού βάρους ($\overline{M}_n = 52000$ g mol⁻¹). Ακόμη παρατηρήθηκε ότι η αναλογία SA/(SA+DMT) άσκησε μεγαλύτερη επίδραση στις θερμικές ιδιότητες του συμπολυμερούς, απ' ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, αφού με αύξηση της εν λόγω αναλογίας καταγράφηκε απότομη μείωση στο σημείο τήξης. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στην παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού γραμμικών τμημάτων SA σε σχέση με την κυκλική δομή του DMT.

2.5.3 Σύνθεση συμπολυμερούς PBS με φουμαρικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) (PBSF)

Το συμπολυμερές του PBS με το φουμαρικό οξύ (poly(butylene succinate-co-butylene fumarate), PBSF) (Εικόνα 2.7) αναμένεται μελλοντικά να προσελκύσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας, αφού όπως το ηλεκτρικό οξύ έτσι και το φουμαρικό οξύ έχει ανακηρυχθεί από το US Department of Energy ως μια από τις κορυφαίες χημικές ενώσεις-πλατφόρμα για την παραγωγή νέων χημικών προϊόντων [1]. Το πλεονέκτημα

χρήσης αυτού του συν-μονομερούς είναι οι άκαμπτοι διπλοί δεσμοί που φέρει στο μόριό του, οι οποίοι συνιστούν σημεία για την εκκίνηση αντιδράσεων διακλαδώσεων και διασταυρώσεων [50].



Εικόνα 2.7: Η δομή του PBSF [50]

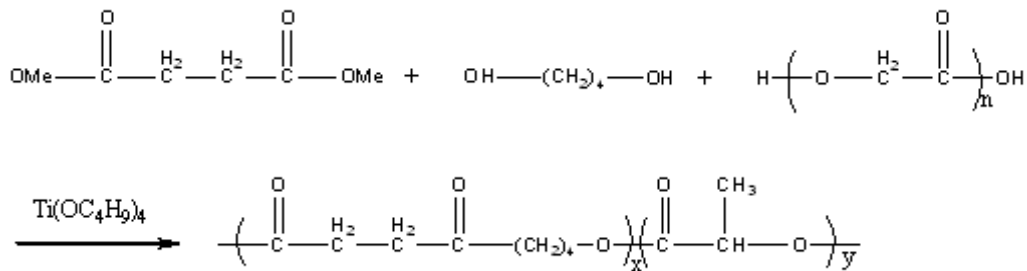
Οι Nikolic et al. [50] συνέθεσαν PBSF μέσω μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης δύο σταδίων, με τεχνική τήγματος. Το μίγμα της αντίδρασης συνίστατο από DMS, από διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος (dimethyl fumarate, DMF) και BDO σε περίσσεια 25 %mol, παρουσία καταλύτη TBT. Το μίγμα της αντίδρασης διατηρήθηκε υπό κενό για 20 h, στους 200 °C, έτσι ώστε να αποτραπεί οποιαδήποτε αντίδραση των διπλών δεσμών του φουμαρικού οξέος. Τα συμπολυμερή PBSF παρουσίασαν ενισχυμένη σκληρότητα, ελαφρώς υψηλότερα σημεία τήξης και θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αλλά μειωμένη θερμική σταθερότητα και βαθμό κρυσταλλικότητας. Όμως, αυτή τη φορά, ο χαμηλότερος βαθμός κρυσταλλικότητας δεν ευνόησε την βιοαποικοδομησιμότητα σε σχέση με τα άλλα δυο συμπολυμερή που αναλύθηκαν παραπάνω.

Οι Ye et al. [51] εμβάθυναν στην συμπεριφορά του PBSF κατά την κρυστάλλωση, αναφέροντας για πρώτη φορά γραμμική αύξηση των σημείων τήξης των συμπολυμερών με αύξηση του περιεχομένου σε BF και πρακτικά σταθερή ενθαλπία τήξης, κάτι που ανταποκρίνεται στην απαίτηση για αυστηρό ισομορφισμό, δηλαδή μοναδική τροποποίηση κρυστάλλου για όλο το εύρος των συστάσεων, κάτι το οποίο δεν έχει παρατηρηθεί αντίστοιχα στην περίπτωση του PBSA, του PBST και άλλων κοινών συμπολυμερικών δομών του PBS. Η εισαγωγή των φουμαρικών μονάδων στο PBS έδρασε σαν αντιδραστήριο πυρήνωσης, ενισχύοντας τον ρυθμό κρυστάλλωσης και το ρυθμό ακτινικής ανάπτυξης των σφαιρουλιτών σημαντικά. Βάσει των ανωτέρω, το PBF και το PBSF θα μπορούσαν κάλλιστα να αξιοποιηθούν σαν αντιδραστήρια πυρήνωσης για το PBS και τα συμπολυμερή του.

2.5.4 Σύνθεση διάφορων συμπολυμερών του PBS

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν υπάρχουν αρκετές πειραματικές εργασίες που αναφέρουν ότι τα συμπολυμερή του PBS έχουν χαμηλούς βαθμούς κρυσταλλικότητας και βελτιωμένη βιοαποικοδομησιμότητα. Οι Tan et al. [52] συνέθεσαν μια σειρά από συμπολυμερή του PBS με το DL-λακτίδιο, με στόχο οι καλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του PBS να συγκεραστούν με την απουσία τοξικότητας, την ικανοποιητική βιοσυμβατότητα και τη χαμηλή ανοσογονικότητα του PLA. Για τη σύνθεση των συμπολυμερών αυτών έλαβε χώρα μια διεργασία πολυσυμπύκνωσης σε κατάσταση τήγματος σε δύο στάδια, όπου η BDO και το DMS, σε μοριακή αναλογία 1.2:1, το DL-ολιγο(λακτικό οξύ) (OLA) και το TBT (0.05 %mol επί του συνόλου των

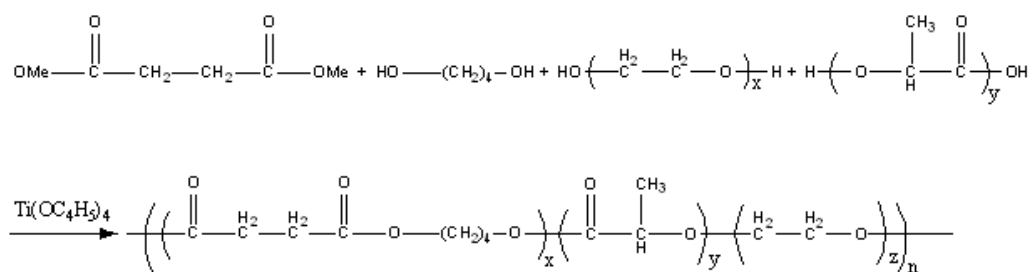
αντιδρώντων) αντέδρασαν στους 180 °C για 2 h σε ατμόσφαιρα αζώτου και στη συνέχεια στους 230 °C υπό κενό για ακόμη 6 h (Εικόνα 2.8).



Εικόνα 2.8: Το σχήμα παραγωγής των συμπολυμερών PBSLA [52]

Η ενσωμάτωση των μονάδων OLA στην κύρια πολυμερική αλυσίδα προκάλεσε μείωση στο \overline{M}_n σε σχέση με το ομοπολυμερές ανάλογό του ($\overline{M}_n = 15600 \text{ g mol}^{-1}$, το PBSLA vs. $\overline{M}_n = 23400 \text{ g mol}^{-1}$, το PBS) και μείωση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, προσδίδοντας με τον τρόπο αυτό αυξημένο ελαστικό χαρακτήρα στις πολυμερικές αλυσίδες. Όπως θα ήταν αναμενόμενο η ενσωμάτωση των μονάδων λακτιδίου (LA) ανέστειλε το σχηματισμό τέλειων κρυσταλλιτών, αφού οι μονάδες LA μείωσαν τη συμμετρία του συμπολυμερούς.

Παρόμοια ευρήματα καταγράφηκαν και για τη σύνθεση των συμπολυμερών του PBS με το αιθυλενοξείδιο και το λακτίδιο, poly(butylene succinate-co-ethyleneoxide-co-DL-lactide). Οι Tan et al. [53] εξέτασαν τα συμπολυμερή του PBS με την πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG) και το ολίγο(λακτικό οξύ) (OLA), με στόχο τη βελτίωση της υδροφιλικότητας και του ρυθμού αποικοδόμησης του PBS. Οι συνθήκες αντίδρασης που εφαρμόστηκαν ήταν ίδιες με την περίπτωση του PBSLA, εξαιρουμένου του γεγονότος ότι ο καταλύτης προστέθηκε στην έναρξη κάθε σταδίου (0.025 %mol επί του συνόλου των χημικών) (Εικόνα 2.9).

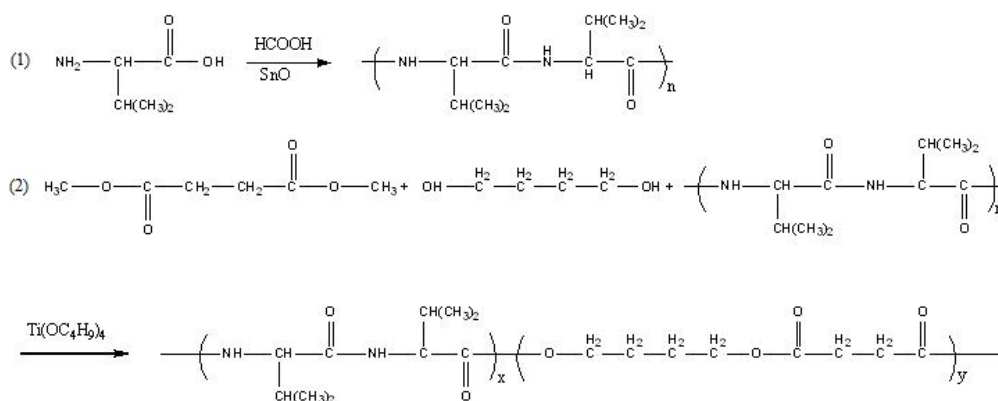


Εικόνα 2.9: Το σχήμα παραγωγής των συμπολυμερών PBSGLA [53]

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, η προσθήκη των τμημάτων LA και EG βελτίωσε την ελαστικότητα μέχρι να επέλθει θραύση και αύξησε την ελαστικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά ελάττωσε την

αντοχή σε εφελκυσμό των συμπολυεστέρων. Επίσης, παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση της υδροφιλικότητας με την εισαγωγή των τμημάτων EG.

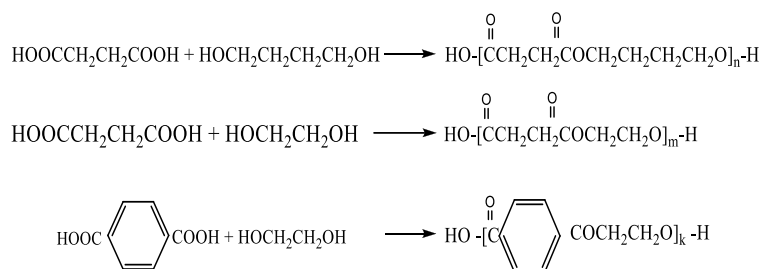
Μια ακόμη ενδιαφέρουσα περίπτωση συμπολυμερούς είναι εκείνη του συμπολυμερούς PBS με την ολιγο-L-βαλίνη (oligo(L-valine), OVL), την οποία μελέτησαν οι Ye et al. [54]. Η ενσωμάτωση των αμινοξέων της OVL στην πολυμερική αλυσίδα του PBS αναμενόταν να βελτιώσει τις ιδιότητες του πολυεστέρα. Ειδικότερα, ο συνδυασμός της υδρολύσιμης εστερικής ομάδας (-COO-) και του ισχυρές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις του δεσμού υδρογόνου των αμιδικών ομάδων (-NHCO-) αναμενόταν να ενισχύσει ακόμη περισσότερο τις ήδη ικανοποιητικές ιδιότητες του πολυεστέρα. Για τους παραπάνω λόγους πραγματοποιήθηκε μια άμεση διεργασία πολυσυμπύκνωσης παρουσία καταλύτη TBT χρησιμοποιώντας DMS, BDO και OVL σαν αντιδραστήρια (Εικόνα 2.10). Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε μείωση στην αντοχή σε εφελκυσμό και στην ελαστικότητα μέχρι να επέλθει θραύση, παράλληλα με μια αύξηση στο μέτρο εφελκυσμού.



Εικόνα 2.10: Η αντίδραση σύνθεσης της ολιγο(L-βαλίνης) (OVL) και των συμπολυμερών PBSVAL [54]

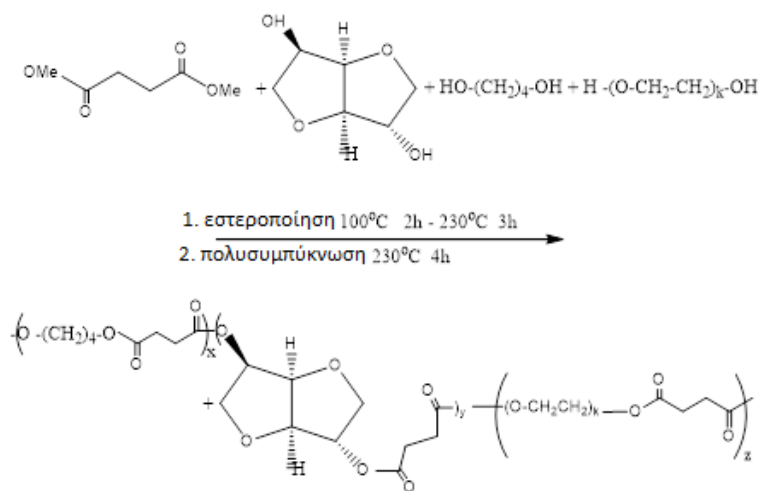
Οι Deng et al. [55] ήταν η πρώτη ερευνητική ομάδα που εργάστηκε στη σύνθεση του συμπολυμερούς του PBS με τον ηλεκτρικό αιθυλεστέρα και τον τερεφθαλικό αιθυλεστέρα (poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate), PBEST) μέσω μιας διεργασίας άμεσης πολυσυμπύκνωσης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η σύνθεση βιοαποικοδομήσιμων συμπολυμερών με ενισχυμένη ελαστικότητα μέχρι να επέλθει θραύση και μέτρο ελαστικότητας, καθώς επίσης και με ικανοποιητικές θερμικές ιδιότητες. Αρχικά το PET έλιωσε στους 243 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Κατόπιν, το PES και το PBS κάτω από καθορισμένες μοριακές αναλογίες, παρουσία καταλύτη TBT, πλήρωσαν τον αντιδραστήρα και θερμάνθηκαν στους 235 °C, υπό κενό για 3-8.5 h. Με την αύξηση του περιεχομένου σε PES αυξήθηκε και ο χρόνος αντίδρασης, κάτι που δείχνει ότι το TBT για τη συγκεκριμένη αντίδραση δεν ήταν ιδιαίτερα δραστήριος καταλύτης (Εικόνα 2.11). Η μεγαλύτερη τιμή ιξώδους ($IV = 0.86 \text{ dL g}^{-1}$) επιτεύχθηκε όταν στη γραμμή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα εισήχθησαν τα μονομερή PET/PES/PBS σε μοριακή αναλογία ίση

με 50/39.0/11.0. Το T_m και η ΔH παρουσίασαν παρόμοιες διακυμάνσεις: οι τιμές τους μειώθηκαν με αύξηση των τμημάτων τερεφθαλικού αιθυλεστέρα (ET) στις πολυμερικές αλυσίδες, περνώντας από ένα ελάχιστο, όταν η σύσταση σε ET ήταν ίση με 30 %mol ενώ με αύξηση του περιεχομένου σε ET αυξήθηκαν περαιτέρω. Τα σημεία τήξης για τις ποιότητες αυτές ήταν υψηλότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των συμπολυμερών PBES, κάτι το οποίο διευρύνει το περιθώριο επεξεργασίας τους. Επιπλέον το σημείο υαλώδους μετάπτωσης των ενώσεων αυτών αυξήθηκε από τους $-18.7\text{ }^\circ\text{C}$ στους $22.7\text{ }^\circ\text{C}$ με την αύξηση του περιεχομένου σε PET.



Εικόνα 2.11: Η πορεία σύνθεσης του PBEST [55]

Πιο πρόσφατα, οι Tan et al. [56] μελέτησαν τη σύνθεση βιοαποικοδομήσιμων συμπολυμερών του PBS με το ισοσορβίδιο, (poly(butylene succinate-co-isosorbide succinate-co-polyethyleneoxide succinate), $\text{PB}_x\text{I}_y\text{E}_z\text{S}$), η οποία έλαβε χώρα μέσω μια συμβατικής αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε κατάσταση τήγματος. Ο αντιδραστήρας πληρώθηκε με DMS, BDO, ισοσορβίδιο (ISO) και πολυ(αιθυλενο γλυκόλη) (PEG) σε διάφορες μοριακές αναλογίες. Η αντίδραση διεξήχθη στους $230\text{ }^\circ\text{C}$ σε κατάσταση τήγματος, παρουσία TBT ως καταλύτη (Εικόνα 2.12). Αποδείχθηκε ότι ο συνδυασμός τριών διαφορετικών ειδών διόλης (BDO, ISO, PEG) ευνόησε την παραγωγή πολυεστέρων υψηλού μοριακού βάρους. Λόγω της μεγάλης στερεοχημικής παρεμπόδισης των ενσωματωμένων ισοσορβιδικών μονάδων, τα συμπολυμερή $\text{PB}_x\text{I}_y\text{E}_z\text{S}$ παρουσίασαν μειωμένο βαθμό κρυσταλλικότητας και θερμοκρασία κρυστάλλωσης, και λιγότερο τέλειες κρυσταλλικές περιοχές, οι οποίες έλιωσαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όμως το σημείο υαλώδους μετάπτωσης αυξήθηκε σημαντικά, καθιστώντας των πολυεστέρα κατάλληλο για επικαλυπτικές εφαρμογές. Ο Πίνακας 2.5 που ακολουθεί συνοψίζει τις πιο αντιπροσωπευτικές εργασίες που έχουν γίνει πάνω στη σύνθεση των διάφορων συμπολυμερών του PBS.



Εικόνα 2.12: Η αντίδραση σύνθεσης των συμπολυμερών PB_xI_yE_zS [56]

Πίνακας 2.5: Σύνοψη της βιβλιογραφίας που μελετά τα πιο αντιπροσωπευτικά συμπολυμερή του PBS

	Εύρος σύστασης	Πρώτες ύλες	Συνθήκες αντίδρασης	Ιδιότητες μοριακού βάρους		PDI
				\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	
PBSA	(SA/AA)					
Nikolic et al. [45]	25/75-75/25	για 75 %mol SA: 0.173 mol DMS, 0.287 mol BDO, 0.0575 mol DMAAd, 0.294 mol TBT	Εστεροποίηση: 150 °C σε 20 min, 200 °C (μέχρι να συλλεχθεί 85-95 %mol MeOH) Μετεστεροποίηση: 200 °C, <1.5 mm Hg, 20 h	13500-18000	41000-46000	2.3-3.4
Tserki et al. [43]	80/20-20/80	DMS, BDO, DMAAd (διάφορες αναλογίες), TBT 0.05 %mol επί των μονομερών	Εστεροποίηση: 180 °C, για 3 h, N ₂ , 500 rpm Μετεστεροποίηση: από 180 °C στους 200 °C, 3 h, 0.15 mbar	46700-42500	86400-82900	1.85-1.95
Tserki et al. [46]	80/20	DMS, BDO, DMAAd (BDO:δικαρθοξυλικός εστέρας =1.3:1.0), TBT 0.05 %mol επί των μονομερών, HMD	Εστεροποίηση: 180 °C, για 3 h, N ₂ , 500 rpm Μετεστεροποίηση: από 180 °C στους 200 °C, 3 h, 0.3 mbar Επιμήκυνση αλυσίδας: 140 °C, 1h, N ₂ (δειγματοληψία στα 0,15,30,45 και 60 min)	~62000 (60min, θεωρητική ποσότητα HMD); 72000 (45 min, διπλάσια ποσότητα HMD)	-	-
PBST	(SA/T)					
Nagata et al. [48]	10/90-90/10	Για T < 60 %mol: 10 mmol SA, 10 mmol DMT, 11 mmol BDO, TTiPO (0.5 wt% of συνολικής μάζας μονομερών)	Εστεροποίηση: 190-200 °C για 2 h σε ατμό N ₂ Μετεστεροποίηση: 220-230 °C για 3h σε 0.1-0.5 Torr	$\eta_{sp} \in [0.63, 0.83]$ dL g ⁻¹	-	-
Luo et al. [47]	27.9/72.1, 28.7/71.3, 28.5/71.5	TPA (0.70 mol), BDO (1.3, 1.4, 1.5, 1.7, 2.0 %mol επί του συνόλου των διοξέων), SA (0.30 mol) και TTiPO	Εστεροποίηση: 210 °C, 80 rpm, για 2 h Μετεστεροποίηση: 210 °C, < 50 Pa	44300-58600	85100-13540	1.92-2.31
Tsai et al. [49]	30, 40, 60, 80 (SA/SA+DMT)	DMT, BDO, SA, TBT (προκαθορισμένες ποσότητες)	Εστεροποίηση: 210 °C, 500 rpm, N ₂ , MeOH και H ₂ O συλλέγονται Μετεστεροποίηση:	38000-62000	-	-

Κεφάλαιο 2. Διεργασίες παραγωγής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

PBSF	(SA/F)		210 °C, < 0.5 mm Hg, μέχρι να σημειωθούν μέγιστες ροπές			
Nikolic et al. [50]	95/5-80/20	Για F= 5 %mol: 0.218 mol DMS, 0.0115 mol DMF, 0.287 mol BDO, TBT (0.147 mmol)	Εστεροποίηση: 150-200 °C, N ₂ (μέχρι να συλλεχθεί 81-95 %mol MeOH) Μετεστεροποίηση: 200 °C για 20 h υπό κενό	IV ∈ [44.1, 74.2] cm ³ g ⁻¹	-	-
Διάφορα						
Tan et al. [52]	90.9/9.1; 83.3/16.7; 76.9/23.1; 71.4/28.6 (BS/LA)	DMS, BDO (1:1.2 %mol), OLA, TBT (0.05 %mol επί του συνόλου των αντιδρώντων)	Εστεροποίηση: 180 °C, 2h, N ₂ (μέχρι τη συλλογή της MeOH) Μετεστεροποίηση: 50 Pa, για πάνω από 30 min, 230 °C για 6 h, 50 Pa	10500-17700	13800-51200	1.3-2.9
Tan et al. [53]	1.0/1.2/0/0.5; 1.0/1.2/0.1/0.4; 1.0/1.2/0.25/0.25; 1.0/1.2/0.4/0.1; 1.0/1.2/0.5/0.0; 1.0/1.2/0.8/0.2; 1.0/1.2/1.2/0.3.; (DMS/BDO/PEG/OLA)	DMS, BDO (1:1.2 %mol), OLA, PEG, TBT (0.025 %mol επί του συνόλου των αντιδρώντων)	Εστεροποίηση: 180 °C, 2h, N ₂ (μέχρι τη συλλογή των παραπροϊόντων) Μετεστεροποίηση: +TBT, 50 Pa, πάνω από 30 min, 230 °C για 3 h, 50 Pa	75600-121100	108500-191700	1.44-1.58
Ye et al. [54]	90/10 (PBS/VAL)	DMS, BDO (1:1.2 %mol), OVL, TBT (0.1 %mol επί του συνόλου των αντιδρώντων)	Εστεροποίηση: 180 °C, 2h + 230 °C, 3h N ₂ (μέχρι να συλλεχθεί το παραπροϊόν) Μετεστεροποίηση: 230 °C για 3 h, 50 Pa	29000	49000	1.68
Deng et al. [55]	10/70.2/19.8; 20/62.4/17.6; 30/54.6/15.4; 40/46.8/13.2; 50/39.0/11.0; 60/31.2/8.8 (PET/PES/PBS)	PET, PES, PBS, TBT	Άμεση εστεροποίηση: 243 °C (PET σε κατάσταση τήγματος) + TBT (10 min αργότερα), 235 °C, 3-8.5 h, 0.5 mm Hg	IV ∈ [0.64, 74.2] dL g ⁻¹	-	-

Κεφάλαιο 2. Διεργασίες παραγωγής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)

Tan et al. [56]	1.0/0.96/0.24/0;	PEG, BDO+ISO/DMS (1.2:1 %mol), TBT (0.025 %mol επί του συνόλου των αντιδρώντων)	Εστεροποίηση: 180 °C, 2h, N ₂ (μέχρι να συλλεχθούν τα παραπροϊόντα)	18500-86300	30895- 151025	1.62- 1.86
	1.0/0.24/0.96/0;					
	1.0/0/1.2/0;					
	1.0/0.96/0.24/0.2;					
	1.0/0.96/0.24/0.5;					
1.0/0.96/0.24/0.8; (DMS/BDO/ISO/PEG)	Μετεστεροποίηση: +TBT (0.025 %mol επί του συνόλου των χημικών) 230 °C για 3 h, 50 Pa					

2.6 Βιβλιογραφία

1. R.P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram. *Prog. Biomat.* 2013; 2: 8; doi:10.1186/2194-0517-2-8.
2. E. Adamopoulou. Poly(butylene succinate): A promising biopolymer. Master thesis. University of Piraeus, Department of industrial management and technology-National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering. Athens 2012, pp. 15.
3. A. Takasu, Y. Iio, Y. Oishi, Y. Narukawa, T. Hirabayashi. *Macromol.* 2005; 38: 1048-1050.
4. N. Jacquél, F. Freyermouth, F. Fenouillot, A. Rousseau, J.P. Pascault, P. Fuertes, R. Saint Loup. *J. Polym. Sci.* 2011; 49: 5301-5312.
5. M. Garin, L. Tighzert, I. Vroman, S. Marinkovic, B. Estrine. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI: 10.1002/app.40639.
6. D.N. Bikiaris, D.S. Achilias. *Polymer* 2006; 47: 4851–4860.
7. D. Bikiaris, G. Papageorgiou, D. Achilias. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 31-43.
8. G. Papageorgiou, D. Achilias, D. Bikiaris. *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 1250-1264.
9. D.N. Bikiaris, D.S. Achillias. *Polymer* 2008; 49: 4851-4860.
10. S. Fakirov. *Solid state reactions in linear polycondensates.* Pentice-Hall Inc. 1990 p. 10-15.
11. L. Hu, L. Wu, F. Song, B.G. Li. *Macromol. React. Eng.* 2010; 4: 621–632.
12. J. Xu, B.H. Guo. *Biotechnol. J.* 2010; 5: 1149–1163.
13. J. Xu, B.H. Guo. *Microbial Succinic Acid, Its Polymers, Poly(butylene succinate), and Applications.* *Plastics from Bacteria: Natural functions and applications.* 2002;14:347-384.
14. S.Y. Hwang, E.S. Yoo, S.S. Im. *Polym. J.* 2012; 44: 1179-1190.
15. X. Wang, J. Zhou, L. Li. *Europ. Polym. J.* 2007; 43: 3163-3170.
16. T. Yashiro, H. R. Kricheldorf, S. Huijser. *Macromol. Chem. Phys.* 2009; 210: 1607–1616.
17. C.D. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I.N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, C. Joly, P. Dole. *Ind. Chem. Eng. Res.* **2016**; 55 (20): 5832–5842.
18. K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, D. Bikiaris. *Thermochim. Act.* 2005; 435: 142-150.
19. X. Kong, H. Qi, J.M. Curtis. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI 10.1002/APP.40579.

20. C. Wang, W. Ming, D. Yan, C. Zhang, M. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, B. Guo, Y. Wan, J. Xing. *Biores. Techn.* 2014; 156: 6-13.
21. Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, M. Kunioka. *Biomacrom.* 2010; 11: 2760-2765.
22. S.S. Park, H.W. Jun, S.S. Im. *Polym. Eng. Sci.* 1998; 38(6): 905-913.
23. Y. Ma, U.S. Agarwal, D.J. Sikkema, P.J. Lemstra. *Polym.* 2004; 44: 4085-4096.
24. H. Ghassemi, D.A. Schiraldi. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI:10.1002/APP39825.
25. C.Y. Zhu, Z.Q. Zhang, Q.P. Liu, Z.P. Wang, J. Jin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 90: 982-990.
26. A. Takasu, Y. Iio, Y. Oishi, Y. Narukawa, T. Hirabayashi. *Macromol.* 2005; 38: 1048-1050.
27. P. Buzin, M. Lahcini, G. Schwarz, H.R. Kricheldorf. *Macromol.* 2008; 41: 8491-8495.
28. T. Yashiro, H.R. Kricheldorf, S. Huijser. *Macromol. Chem. Phys.* 2009; 210: 1607-1616.
29. M. Lahcini, H. Qayouh, T. Yashiro, P. Simon, H.R. Kricheldorf. *J. Macromol. Sci.* 2010; 47: 503-509.
30. L.P. Ferreira, A.N. Moreira, J.C. Pinto, F.G. de Souza Jr. *Polym. Eng. Sci.* 2014; DOI 10.1002/pen/
31. H. Azim, A. Dekhterman, Z.Z. Jiang, R.A. Gross. *Biomacromol.* 2006; 7:3093-3097.
32. S. Sugihara, K. Toshima, S. Matsumura. *Macromol. Rapid. Commun.* 2006; 27:203-207.
33. A. Kondo, S. Sugihara, M. Kuwahara, K. Toshima, S. Matsumura. *Macromol. Biosci.* 2008; 8:533-539.
34. M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides, E. Topakas, L.M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. *J Appl Polym Sci* 2014; 131(19) DOI: 10.1002/app.40820.
35. S. Xu, Y. Shi, J. Zhao, S. Jiang, W. Yang. *Polym Adv Technol* 2011; 22: 2360-2367.
36. J. Zhao, K. Li, W. Yang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; 92: 3333-3337.
37. J. Zhao, K. Li, W. Yang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 106: 590-598.
38. C. Huang, S. Luo, S. Xu, J. Zhao, S. Jiang, W. Yang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010; 115: 1555-1565.
39. S. Velmathi, R. Nagahata, J.I. Sugiyama, K. Takeuchi. *Macromol. Rapid. Commun.* 2005; 26:1163-1167.
40. N. Honda, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Macromol. Biosci.* 2003; 3: 189-197.
41. L. Tan, Y. Chen, W. Zhou, J. Wei, S. Ye. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011; 121: 2291-2300.
42. H. Eslami, G. Miroslav, C. Dubois, P. Lafleur. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2010;48:832-839.
43. V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, C. Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 367-376.

44. M. Ren, J. Song, C. Song, H. Zhang, X. Sun, Q. Chen, H. Zhang, Z. Mo. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2005; 43:3231–3241.
45. M. Nikolic, J. Djonlagic. *Polym. Degrad. Stab.* 2001; 74: 263–270.
46. V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, C. Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91:377-384.
47. S. Luo, F. Li, J. Yu, A. Cao. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010; 115: 2203–2211.
48. M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, N. Tsutsumi. *Polym.* 2000; 41: 4373–4376.
49. P.H. Tsai, C.H. Wang, L.S. Kan, C. Chen. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2012; 7 (Suppl. 1): 88-94.
50. M.S. Nikolic, D. Poleti, J. Djonlagic. *Europ. Polym. J.* 2003; 39: 2183–2192.
51. H.M. Ye, R.D. Wang, J. Liu, J. Xu, B.H. Guo. *Macromol.*
52. L. Tan, Y. Chen, W. Zhou, H. Nie, F. Li, X. He. *Polym. Degrad. Stab.* 2010; 95: 1920-1927.
53. L. Tan, Y. Chen, W. Zhou, H. Nie, S. Ye. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 123: 2272–2282.
54. S. Ye, L. Tan, Y. Chen, J. Wei, W. Zhou. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 1-8.
55. L.M. Deng, Y.Z. Wang, K.K. Yang, X.L. Wang, Q. Zhou, S.D. Ding. *Acta Materialia* 2004; 52: 5871–5878.
56. L. Tan, Y. Chen, W. Zhou, J. Wei, S. Ye. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011; 121: 2291–2300.

Κεφάλαιο 3.

Ο κύκλος ζωής ενός βιοδιασπώμενου πολυμερούς από ανανεώσιμες πρώτες ύλες: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

Η δομή του κεφαλαίου αυτού έχει ως γνώμονα τον ενδεχόμενο κύκλο ζωής μιας αειφόρου και φιλικής προς το περιβάλλον συσκευασίας τροφίμων, βασισμένη σε βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, εγκοιλιώνοντας με τον τρόπο αυτό τη συλλογιστική πορεία των πειραμάτων που ακολουθήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, προς την ανάπτυξη πλαστικής συσκευασίας τροφίμων με βάση το PBS: από την παραγωγή μέχρι την απόρριψη και ανακύκλωση αυτού. Συγκεκριμένα, το κεφάλαιο ξεκινά με την παρουσίαση της τεχνολογίας του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP), τις βασικές αρχές που τον διέπουν και την επίδραση των πιο κρίσιμων παραμέτρων στην απόδοση της διεργασίας σε επίπεδο μοριακού βάρους και αναβάθμισης θερμικών ιδιοτήτων. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ανάλυση των πειραματικών εργασιών του PLA SSP, μιας και αποτελεί το μοναδικό βιοδιασπώμενο πολυμερές προερχόμενο από ανανεώσιμες πρώτες ύλες στο οποίο έχει γίνει μελέτη της διεργασίας μεταπολυμερισμού. Σε επόμενο στάδιο παρουσιάστηκαν οι πειραματικές εργασίες που αφορούν στην ανακύκλωση των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δίνοντας έμφαση και πάλι στην περίπτωση του PLA.

3.1 Βασικές αρχές του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP)

Ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP) ανήκει στις τεχνικές πολυμερισμού μάζας και εφαρμόζεται σε πολυμερή σταδιακού μηχανισμού, όπως είναι για παράδειγμα τα πολυαμίδιο 66 (PA 66), το πολυαμίδιο 6 (PA 6) και το PET [1-3]. Πάγια βιομηχανική τακτική για τη διεξαγωγή του SSP είναι η χρήση ενός χαμηλού μοριακού βάρους προπολυμερούς σαν πρώτη ύλη, το οποίο παράγεται με συμβατικές τεχνικές πολυμερισμού, προκειμένου να αυξηθεί περαιτέρω το μοριακό του βάρος. Κατά τον SSP το προπολυμερές θερμαίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία αρκετά υψηλότερα από το T_g αλλά χαμηλότερα από

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

το T_m και όλες οι αντιδράσεις σχηματισμού νέων αλυσίδων λαμβάνουν χώρα στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού πολυμερούς όπου υπάρχει η απαιτούμενη κινητικότητα για τις ακραίες δραστικές ομάδες να διαχυθούν και να αντιδράσουν [5-14]. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με διαβίβαση αδρανούς αερίου ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης. Το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η διεξαγωγή του πολυμερισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες, η χρήση απλού εξοπλισμού και η αποφυγή προβλημάτων όπως το υψηλό ιξώδες τήγματος στην τεχνική διαλύματος. Από την άλλη μεριά, ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και η πιθανή συσσωμάτωση της αντιδρώσας μάζας συνιστούν συνήθη προβλήματα του SSP [12].

Ο SSP αποτελεί μια πολυσύνθετη διεργασία, καθώς λαμβάνουν χώρα φυσικές και χημικές δράσεις. Πολλοί παράγοντες ασκούν επίδραση στο ρυθμό του SSP, καθορίζοντας το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Η θερμοκρασία αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων, ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η επιλογή του καταλύτη είναι ορισμένοι από αυτούς [12-14].

Η **θερμοκρασία αντίδρασης** αποτελεί ενδεχομένως την πιο καθοριστική παράμετρο, λόγω της εμπλοκής της σε διάφορα στάδια του SSP. Είναι αυτή που καθορίζει τα όρια εφαρμογής της τεχνικής και που δύναται να αλλάξει το ελέγχον στάδιο. Συνήθως όταν η επίδραση που ασκεί η αλλαγή της θερμοκρασίας είναι έντονη, η διεργασία ελέγχεται από τη χημική αντίδραση. Για την ομαλή διεξαγωγή του SSP, η θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται σε τέτοιο επίπεδο ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν την απαιτούμενη κινητικότητα για να σχηματίσουν νέους δεσμούς, αλλά παράλληλα θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μη λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συσσωμάτωσης. Με άλλα λόγια κατά κανόνα προτιμάται η θερμοκρασία του SSP να είναι ελάχιστα μικρότερη από το σημείο τήξης του πολυμερούς [12-14].

Μια άλλη πολύ σημαντική παράμετρος είναι η **αρχική συγκέντρωση των δραστικών ομάδων**. Σε γενικές γραμμές, όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (δηλαδή όσο υψηλότερο είναι το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, \overline{M}_{n0}), τόσο μεγαλύτερο θα είναι το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, \overline{M}_n του τελικού προϊόντος του SSP. Ειδικά στην περίπτωση των πολυεστέρων, η σχετική αναλογία μεταξύ των δραστικών ομάδων $[\text{COOH}]/[\text{OH}]$, αναδεικνύεται πολύ σημαντική, καθόσον οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης έχουν να ανταγωνιστούν το σχηματισμό παραπροϊόντων (π.χ. νερό) [11]. Στον αντίποδα υπάρχει η θεωρία των Li et al., οι οποίοι αναφέρουν ότι χαμηλότερες τιμές αρχικού \overline{M}_{n0} οδηγούν σε υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης ακραίων δραστικών ομάδων [12-14].

Ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να ευνοεί τους αυξημένους ρυθμούς SSP είναι η μείωση του **σωματιδιακού μεγέθους προπολυμερούς**. Η μείωση της **κοκκομετρίας** φαίνεται να οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς SSP, αφού διευκολύνεται σημαντικά η διάχυση των παραπροϊόντων, λόγω της μικρότερης απόστασης που έχουν να διανύσουν στο εσωτερικό του κόκκου για να διαχυθούν προς την επιφάνεια. Η επίδραση του σωματιδιακού μεγέθους είναι ιδιαίτερα έντονη στην περίπτωση των πολυεστέρων, όπως είναι το PET, και γενικά σε πολυμερή με χαμηλές τιμές σταθεράς ισορροπίας. Επίσης, η απομάκρυνση των παραπροϊόντων διευκολύνεται και από την **αυξημένη ροή αδρανούς αερίου**, αφού ενισχύονται σημαντικά οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Σε περίπτωση που το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στο εσωτερικό του κόκκου, οποιαδήποτε διακύμανση στην ταχύτητα ροής του αδρανούς αερίου δεν ασκεί ιδιαίτερη επίδραση [12-14].

Ένας παράγοντας για τον οποίο έχει αναπτυχθεί πλήθος θεωριών είναι η **κρυσταλλικότητα**, η οποία είναι άμεσα συνυφασμένη με την κινητικότητα των αλυσίδων. Στην περίπτωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών, η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας συμβάλλει στην αυξημένη συγκέντρωση δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές, λόγω της «απόρριψης» των άκρων από τις κρυσταλλικές περιοχές. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται. Από την άλλη μεριά, λόγω της αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τον SSP, εμποδίζεται η διάχυση των παραπροϊόντων από το αντιδρόν σύστημα και έτσι ευνοείται η αντίδραση μεταξύ των ακραίων δραστικών ομάδων [16].

Τέλος, η **επιλογή καταλύτη** είναι κρίσιμη για την επιτυχή διεξαγωγή των αντιδράσεων εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. Ασκεί έντονη επίδραση στο χρώμα, στην αντοχή και στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος και η επιλογή του πρέπει να γίνει πολύ προσεκτικά, αφού μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης και να ευνοήσει κάποιες ανεπιθύμητες αντιδράσεις ή ακόμα και να προκαλέσει τυχόν αποικοδόμηση του τελικού προϊόντος παράλληλα με την ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης. Για παράδειγμα οι καταλύτες τιτανίου οδηγούν σε χαμηλότερο ρυθμό μεταπολυμερισμού, σε σύγκριση με τους καταλύτες αντιμονίου. Όμως η βιομηχανία πλαστικών φαίνεται να τους προτιμά, καθόσον επιτυγχάνονται γρήγοροι ρυθμοί πολυσυμπύκνωσης, χρησιμοποιώντας μικρές ποσότητες [17].

3.2 Ο SSP ως τεχνολογία ανακύκλωσης

Ο SSP εκτός από τεχνική πολυμερισμού αξιοποιείται και ως τεχνολογία ανακύκλωσης υλικών συσκευασίας, κυρίως στην περίπτωση του PET, αλλά και ως τεχνική απομάκρυνσης των επιμολύνσεων που πιθανόν να έχουν υποστεί τα υλικά αυτά. Πιο αναλυτικά, η απομάκρυνση επιμολύνσεων περιλαμβάνει την αφαίρεση οποιασδήποτε χημικής ουσίας που μπορεί να έχει διεισδύσει στο υλικό του PET μέσω διάχυσης κατά το χρόνο χρήσης και απόρριψής του. Το βήμα αυτό της απομάκρυνσης επιμολύνσεων αποτελεί αναπόσπαστη

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

διαδικασία των κύκλων ανακύκλωσης του PET, λόγω της μεγάλης ποσότητας και ποικιλίας χημικών ενώσεων που έρχονται σε επαφή με τις συσκευασίες PET, όπως είναι αντιπροσωπευτικά τα λάδια και τα οικιακά χημικά. Επίσης απαιτείται καθαρότητα του υλικού από τη νομοθεσία όταν αυτό πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως συσκευασία τροφίμων [4].

Πριν την εφαρμογή του SSP, πρέπει να διενεργηθούν διαδικασίες για τον καθαρισμό της επιφάνειας των ανακυκλώσιμων φιαλών PET. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν πλύση με διάλυμα νερού και καυστικής σόδας 2-3%, μετατροπή των φιαλών σε νιφάδες και εκ νέου τήξη του πολυμερούς με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών από την επιφάνεια του υλικού. Αυτή η διαδικασία αποτελεί την συμβατική μέθοδο ανακύκλωσης [4].

Οι παραπάνω ενέργειες όμως δεν επαρκούν ώστε οι νιφάδες του PET να χρησιμοποιηθούν άμεσα στη συσκευασία τροφίμων, αφού αφορούν μόνο τον καθαρισμό της επιφάνειας του υλικού. Για την υπερπήδηση του προβλήματος αυτού οι νιφάδες του υποβάλλονται σε SSP σε θερμοκρασία 210 °C για χρόνο αντίδρασης 1-6 h, ανάλογα το πόσες φορές έχει ανακυκλωθεί το υλικό. Με την εφαρμογή του SSP οι ακαθαρσίες που έχουν εισχωρήσει στο εσωτερικό του PET εξωθούνται στην επιφάνεια του υλικού καθώς αυξάνεται η κρυσταλλικότητα, και εν συνεχεία απομακρύνονται με τη διέλευση αδρανούς αερίου ή την εφαρμογή κενού. Ταυτόχρονα, με τον SSP επιτυγχάνεται η αναβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του PET, γεγονός που είναι απαραίτητο για την χρήση του στη συσκευασία τροφίμων [4].

Οι Cruz et al. [18] εφαρμόζοντας τον SSP σε αστικό υπόλειμμα PET, παρατήρησαν ότι το εσωτερικό ιξώδες των προϊόντων μεταπολυμερισμού κατάφερε να φτάσει την τιμή εκείνη του παρθένου υλικού (0.78 dL g^{-1}) και να ελαττώσει τη συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων. Οι Rieckmann et al. [19] από την άλλη μεριά ανέπτυξαν ένα μοντέλο το οποίο περιγράφει την ανακύκλωση κλειστού κύκλου (closed-loop) φιαλών PET. Η μελέτη τους έδειξε ότι μετά από ένα κύκλο ανακύκλωσης όλες οι εμπλεκόμενες ποιοτικές παράμετροι έφτασαν τις επιθυμητές προδιαγραφές μέσω της επιλογής της κατάλληλης θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής και επιφάνειας για απαέρωση (degassing).

Όσον αφορά στην περίπτωση των βιοπολυμερών, η μοναδική εργασία που έχει γίνει στα πλαίσια αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης ήταν για το PLA [20], όπου υδρολυμένα δείγματα PLA υπεβλήθησαν σε SSP σε θερμοκρασίες της τάξεως των 2.5-25 °C κάτω από το σημείο τήξης τους, με αποτέλεσμα την επίτευξη αύξησης μοριακού βάρους μέχρι και 1.7 φορές πάνω από την αρχική τιμή.

3.3 Ο SSP σε σε βιοδιασπώμενους πολυεστέρες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Η ενσωμάτωση του SSP στο σχήμα παραγωγής των βιοδιασπώμενων πολυμερών προερχόμενα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και η εμπορευματοποίησή του θα συνέβαλλε ακόμα περισσότερο στην ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού του αποτυπώματος και την ενίσχυση του «πράσινου» και φιλικού προς το περιβάλλον χαρακτήρα τους. Παρόλα αυτά, επί του παρόντος στην βιβλιογραφία σχετικές ερευνητικές εργασίες έχουν γίνει μόνο στην περίπτωση του PLA, όπου ο SSP αξιοποιείται τόσο σαν τεχνική ανακρυστάλλωσης όσο και σαν τελικό στάδιο για την παραγωγή PLA υψηλού MW αλλά με αρκετά χαμηλότερο κόστος [20]. Μάλιστα στην περίπτωση του PBS, η ερευνητική κοινότητα υπήρξε διστακτική ως προς την δυνατότητα διεξαγωγής του SSP, λόγω του χαμηλού T_m του πολυεστέρα ($T_m \sim 114$ °C) [21].

Πιο αναλυτικά, στη βιομηχανία η παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους PLLA πραγματοποιείται με τη βοήθεια του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROP) του L-λακτιδίου ή μέσω άμεσης αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης του L-λακτικού οξέως [22-23]. Εν γένει, για την ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης πολυμερισμού επιστρατεύονται καταλύτες κασσιτέρου σε συνδυασμό με το p-τολουοσουλφονικό οξύ (p-TSA) ή ξεχωριστά, ενώ για τη δέσμευση του νερού που σχηματίζεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης χρησιμοποιούνται μοριακά κόσκινα και καταλύτες με ανθεκτικότητα στο νερό [23].

Όσον αφορά στην τεχνική ROP, το τελικό προϊόν το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης περιέχει κάποια ποσότητα από το κυκλικό μονομερές, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πολυμερισμού. Αυτό το «υπόλειμμα» υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος και προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό μορφοποίησης, ενώ παράλληλα αυξάνει την επιδεκτικότητα του PLLA σε αποικοδόμηση [4].

Το «υπόλειμμα» αυτό μπορεί να απομακρυνθεί από τη μάζα του PLLA, ενσωματώνοντας τον SSP στο σχήμα παραγωγής του και κατ'επέκταση αξιοποιώντας το ρόλο του σαν τεχνική ανακρυστάλλωσης αλλά και καθαρισμού. Με πιο απλά λόγια, κατά τον SSP οι πολυμερικές αλυσίδες λόγω της κινητικότητας που έχουν μπορούν να αναδιαταχθούν, ωθώντας τις δραστικές ακραίες ομάδες και το υπόλειμμα μονομερούς στις άμορφες περιοχές, από όπου διαφεύγει με αποτέλεσμα ο βαθμός μετατροπής να φτάσει και το 100% [20]. Ένα άλλο πλεονέκτημα της αξιοποίησης του SSP σαν τεχνική ανακρυστάλλωσης είναι η ενίσχυση του σημείου τήξης του PLA, καθώς επίσης και η προώθηση του καταλύτη πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς [3,20-22].

Το T_m του PLLA είναι περίπου ίσο με 175 °C, δηλαδή αρκετά υψηλότερο σε σχέση για παράδειγμα με εκείνο του PBS (~ 114 °C), εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό μια ευελιξία ως προς τη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης αλλά και στην επιλογή κατάλληλου καταλύτη πολυμερισμού. Για την επίτευξη υψηλού

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

μοριακού βάρους PLLA λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας διεργασίας σε σχέση με τον ROP, και κατ' επέκταση της χαμηλότερης κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων προς σχηματισμό νέων χημικών δεσμών, οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης είναι αναγκαίοι. Παρόλα αυτά η αύξηση του μοριακού βάρους του PLLA με τη βοήθεια του SSP ξεπερνά εκείνη που καταγράφεται κατά τη διεξαγωγή τεχνικής τήγματος ή διαλύματος, ενώ παράλληλα αποφεύγονται φαινόμενα θερμικής και οξειδωτικής αποικοδόμησης [24-25].

Οι Moon et al. [26] αξιοποιώντας τον SSP σαν τελικό στάδιο επεξεργασίας, έπειτα από την τεχνική τήγματος, παρουσία καταλύτη $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/p\text{-TSA}$, συνέθεσαν PLLA με μοριακό βάρος ίσο με $6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Στην αρχή σχηματίστηκε ένα προπολυμερές μοριακού βάρους της τάξεως των $2 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ μέσω τεχνικής τήγματος, το οποίο θερμάνθηκε στους $105 \text{ }^\circ\text{C}$, προκειμένου να λάβει χώρα ανακρυστάλλωση και κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους $140\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ για $10\text{--}30 \text{ h}$, ώστε να πραγματοποιηθεί η κύρια διεργασία SSP. Η προσέγγιση αυτή οδήγησε σε υψηλή απόδοση της τάξεως του 90%, ενώ το μοριακό βάρος, το οποίο ξεπέρασε το φράγμα των $5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ επιτεύχθηκε μέσα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα ($\sim 40 \text{ h}$). Το εν λόγω τελικό μοριακό βάρος είναι συγκρίσιμο με εκείνο που επιτυγχάνεται βιομηχανικά μέσω της τεχνικής ROP.

Η επίδραση της κρυστάλλωσης που πραγματοποιείται κατά τον SSP του PLLA μελετήθηκε σε βάθος από τους Xu et al. [27]. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ρυθμίστηκε στους $105 \text{ }^\circ\text{C}$, για διάφορους χρόνους κρυστάλλωσης ($15\text{--}90 \text{ min}$) και κατόπιν ο SSP διεξήχθη στους $135 \text{ }^\circ\text{C}$ για $15\text{--}50 \text{ h}$. Τα βέλτιστα αποτελέσματα για προπολυμερές PLLA μοριακού βάρους 18000 g mol^{-1} καταγράφηκαν για χρόνο κρυστάλλωσης 30 min στους $105 \text{ }^\circ\text{C}$ και SSP στους $135 \text{ }^\circ\text{C}$ για 35 h . Μεγαλύτεροι χρόνοι κρυστάλλωσης άσκησαν αρνητική επίδραση στον ρυθμό SSP, λόγω του σχηματισμού κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους, και κατά συνέπεια των ισχυρότερων περιορισμών σε επίπεδο διάχυσης παραπροϊόντων της αντίδρασης. Από την άλλη μεριά, μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης SSP οδήγησαν σε μειωμένες τιμές MW, αφού έλαβαν χώρα αντιδράσεις αποικοδόμησης.

Η χρήση πλαστικοποιητών μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την κινητικότητα των ακραίων δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές και κατά συνέπεια να ενισχύσουν το ρυθμό της αντίδρασης SSP. Στην περίπτωση του PLA, ο πλαστικοποιητής κρίνεται αποτελεσματικός όταν είναι πλήρως αναμίξιμος με τον πολυεστέρα, σχηματίζοντας ένα ομοιογενές μίγμα μέσω των πολικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται. Ακόμη, ο πλαστικοποιητής δε θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα πτητικός, ώστε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας οι υψηλές θερμοκρασίες να μην εξατμιστεί, ενώ παράλληλα δε θα πρέπει να είναι επιδεκτικός σε μετανάστευση, καθώς η επιμόλυνση των υλικών που θα έρθουν σε επαφή με το πλαστικοποιημένο PLA είναι ανεπιθύμητη. Όλα τα παραπάνω επιθυμητά χαρακτηριστικά συγκεντρώνει η πολυ(αιθυλενο γλυκόλη) (PEG). Επίσης πέρα από την χρήση πλαστικοποιητών έχει καταγραφεί και η χρήση

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

εποξειδικών φυσικών ελαίων σαν αντιδραστήριο δημιουργίας διακλαδώσεων, προς ελάττωση του ιξώδους τήγματος, με στόχο την πιο εύκολη διεξαγωγή της επεξεργασίας του πολυμερούς [23].

3.4 Η ανακύκλωση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Η παγκόσμια κατανάλωση των πλαστικών ξεπερνά τους 200 εκ. τόνους ετησίως, σημειώνοντας ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης γύρω στο 5%, το οποίο εκπροσωπεί το μεγαλύτερο πεδίο διοχέτευσης του αργού πετρελαίου. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει την πολύ μεγάλη εξάρτηση της βιομηχανίας πλαστικών από το πετρέλαιο καθώς επίσης και την μεγάλη επίδραση που ασκεί η τιμή του πετρελαίου στην πλαστική συσκευασία. Ως εκ τούτου, καθίσταται επιτακτική ανάγκη η αντικατάσταση του πετρελαίου από εναλλακτικές πρώτες ύλες, ειδικά στον τομέα της πλαστικής συσκευασίας τροφίμων [28-31].

Μέχρι στιγμής, στην πλαστική συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο το PET, το πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS) και το πολυαμίδιο (PA), λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής και των πολύ καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων, όπως είναι η αντοχή σε θραύση και σε εφελκυσμό, οι καλές ιδιότητες φράγματος οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και αρωματικών ενώσεων, καθώς επίσης και λόγω της ευκολίας με την οποία μπορεί να γίνει η θερμική συγκόλλησή τους [29-31].

Δεδομένης της εξάντλησης των αποθεμάτων πετρελαίου κρίνεται απαραίτητη η ορθολογιστική διαχείρισή τους και στα πλαίσια αυτής η ανακυκλώσιμη πλαστική συσκευασία από ανανεώσιμες πρώτες ύλες θα πρέπει να λάβει κυρίαρχη θέση, τουλάχιστον στην πλαστική συσκευασία τροφίμων. Τα πιο διαδεδομένα βιοδιασπώμενα υλικά είναι τα μίγματα πολυμερών με το θερμοπλαστικό αμύλο (TPS) και οι αλειφατικοί/αρωματικοί πολυεστέρες, όπως είναι για παράδειγμα το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL), ο πολυ(αδιπικός τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBAT) και ο πολυ(υδροξυ βουτυρικός) εστέρας (PHB) [32]. Σε επίπεδο εμπορευματοποίησης ξεχωρίζει το PLA αφού μπορεί να προέλθει εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, διαθέτει ικανοποιητικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, ενώ η επεξεργασία του μπορεί να γίνει σχετικά εύκολα και να αποικοδομηθεί πλήρως σε κομπόστ [32,33-35]. Επίσης, τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει αισθητή την εμφάνισή τους τα βιοσύνθετα του PLA, δηλαδή PLA στο οποίο χρησιμοποιούνται φυσικές ίνες ως μέσο ενίσχυσης. Αυτή η οικογένεια υλικών είναι πολλά υποσχόμενη, αφού τόσο η πολυμερική μήτρα όσο και το μέσο ενίσχυσης είναι αποικοδομήσιμα και από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όμως αυτό και μόνο δεν αρκεί για να πιστοποιηθεί η ανακυκλωσιμότητα του υλικού. Με άλλα λόγια, ακόμα και στην περίπτωση των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι απαραίτητη

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

η διερεύνηση και η καθιέρωση τεχνολογιών ανακύκλωσης, καθώς μόνο τότε ένα βιοδιασπώμενο πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά φιλικό προς το περιβάλλον [32].

3.4.1 Μηχανική ανακύκλωση βιοδιασπώμενων πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Η αξιολόγηση της δυνατότητας μηχανικής ανακύκλωσης ενός βιοδιασπώμενου πολυμερούς ξεκινάει μέσω της διεξαγωγής διαδοχικών κύκλων εκβολής, ενώ για την εξακρίβωση του εύρους χρήσης του πραγματοποιούνται επιταχυμένοι κύκλοι θερμικής και υγροθερμικής γήρανσης. Τα αποτελέσματα των προσεγγίσεων αυτών οδηγούν στη βαθύτερη κατανόηση των επιπτώσεων της θερμικής και θερμομηχανικής αποικοδόμησης στη δομή και τις ιδιότητες ενός πολυμερούς [32-35].

Όσον αφορά στο PLA, οι Piemonte et al. [36] στην πειραματική τους εργασία αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα της μηχανικής ανακύκλωσης σε σύγκριση με την καύση, την κομποστοποίηση και την αναερόβια ζύμωση. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι η μηχανική ανακύκλωση είναι μακράν η πιο συμφέρουσα προσέγγιση ανακύκλωσης, τόσο σε επίπεδο απόδοσης, όσο και σε επίπεδο περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Οι Zenkiewicz et al. [37] υπέβαλαν το PLA σε δέκα διαδοχικούς κύκλους εκβολής με τη βοήθεια ενός δικόχλιου εκβολέα και κατόπιν τα προϊόντα της εκβολής μορφοποιήθηκαν με την τεχνική της έγχυσης για την προετοιμασία των κατάλληλων δοκιμών. Από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών βρέθηκε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό σημείωσε μείωση μόλις 5.2% μετά την εκτέλεση δέκα διαδοχικών κύκλων εκβολής. Επιπροσθέτως, η επιμήκυνση στη θραύση μειώθηκε μόλις κατά 2.2-2.4%, υποδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό ότι η αντοχή σε εφελκυσμό επιδεικνύει μικρή εξάρτηση από τον αριθμό των κύκλων εκβολής. Αντιθέτως, η αντοχή σε κρούση μειώθηκε σημαντικά (-20.2% μετά από δέκα κύκλους εκβολής) ενώ ο δείκτης ροή τήγματος πήρε τριπλάσια τιμή από την αρχική με την ολοκλήρωση της διεργασίας. Σε επίπεδο θερμικών ιδιοτήτων σημειώθηκε σχετική υποβάθμιση, με τη θερμική σταθερότητα, τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης εν ψυχρώ και τα σημεία τήξης να μειώνονται ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης έμεινε πρακτικά ανέπαφη [37].

Οι Pillin et al. [38] από την άλλη μεριά εξέτασαν την εξέλιξη των ρεολογικών και μηχανικών ιδιοτήτων του PLA συναρτήσει των κύκλων έγχυσης (μέχρι και επτά). Με την ολοκλήρωση των κύκλων έγχυσης έγινε αντιληπτό ότι μόνο το μέτρο εφελκυσμού διατηρήθηκε σε σταθερά επίπεδα, ενώ η τάση μέχρι να επέλθει θραύση, οι ρεολογικές ιδιότητες, καθώς επίσης και το μέτρο σκληρότητας μειώθηκαν αισθητά. Αξίζει να σημειωθεί μάλιστα ότι μετά την εκτέλεση ενός μόλις κύκλου έγχυσης, το ιξώδες του PLA μειώθηκε από την τιμή των 3960 Pa s στην τιμή των 713 Pa s, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού χειροτέρευσαν σε τέτοιο επίπεδο, ώστε να το καταστήσουν ακατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε

στην σημαντική μείωση του μοριακού βάρους λόγω των πολυσύνθετων διεργασιών αποικοδόμησης που λαμβάνουν χώρα. Προκειμένου να κατανοηθούν σε βάθος οι αντιδράσεις αποικοδόμησης, ενσωματώθηκαν στο PLA δύο διαφορετικά πρόσθετα: η κινόνη (PLA-Q) και η τροπολόνη (PLA-T). Η κινόνη αποδείχθηκε ένας αποτελεσματικός σταθεροποιητής ενάντια στις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται κατά την αποικοδόμηση, διατηρώντας το μοριακό βάρος σε σταθερά επίπεδα για το σύνολο των θερμοκρασιών στις οποίες έγινε η μορφοποίηση. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η αποικοδόμηση του PLA προοδεύει κυρίως λόγω των σχηματισθέντων ελευθέρων ριζών και όχι λόγω των μορίων νερού και της αποικοδόμησης που προκαλούν [38].

Η πρόσφατη έρευνα των Badia et al. [39] επιβεβαίωσε τη θεωρία των Pillin et al. [38] περί εκδήλωσης μηχανισμού σχάσης αλυσίδας κατά τη θερμομηχανική αποικοδόμησή του, αφού ενώ το PLA παρέμεινε άμορφο καθ' όλη τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων επεξεργασίας, καταγράφηκε κρυστάλλωση εν ψυχρώ κατά τη διάρκεια της ανάλυσης DSC και των μετρήσεων DMTA, με την ενθαλπία κρυστάλλωσης εν ψυχρώ να αυξάνεται με τον κύκλο επεξεργασίας του υλικού [40].

Σε επόμενη εργασία των Badia et al. [41] έγινε διερεύνηση των επιπτώσεων των κύκλων υγροθερμικής γήρανσης χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη PLA το οποίο έχει επανεπεξεργαστεί τρεις φορές. Στο επίκεντρο της έρευνάς τους βρέθηκε η κινητική διάχυσης των μορίων νερού και οι φυσικο-χημικές αλλαγές που προκαλούνται από την υγροθερμική αποικοδόμηση. Αποδείχθηκε ότι με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας και της θερμοκρασίας υγροθερμικής γήρανσης, ενισχύθηκε ο ρυθμός διάχυσης του νερού. Και πάλι, η αποικοδόμηση του PLA προκλήθηκε από αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών. Παράλληλα όμως, η παρουσία μορίων νερού στην πολυμερική μήτρα ευνόησε τις αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας υδρολυτικού χαρακτήρα, με τις επιπτώσεις της υγροθερμικής γήρανσης να είναι περισσότερο εμφανείς στις υψηλότερες θερμοκρασίες επανεπεξεργασίας και για PLA το οποίο έχει επανεπεξεργαστεί περισσότερο από μια φορά [41].

Σε γενικές γραμμές, τα χαρακτηριστικά του επεξεργασμένου PLA εξαρτώνται έντονα από τη στερεοχημεία και την σχετική αναλογία L- και D-εναντιομερών. Μια χαμηλή περιεκτικότητα σε D-εναντιομερή (< 1.5 wt%) μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τον ρυθμό κρυστάλλωσης για παράδειγμα. Επίσης η σχετική αναλογία L- και D-εναντιομερών μπορεί να επηρεάσει την πιθανότητα δημιουργίας κρυσταλλικής φάσης μετά από δεδομένο αριθμό κύκλων επεξεργασίας, λόγω του decoupling των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών που λαμβάνει χώρα, κάτι το οποίο περιορίζει την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας και μεταβάλλει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς με την πρόοδο των κύκλων επανεπεξεργασίας [40].

Στην περίπτωση των υπόλοιπων πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες έχουν γίνει ελάχιστες εργασίες πάνω στη μηχανική ανακύκλωσή τους. Αντιπροσωπευτικά, η περίπτωση του PHB αποτελεί

Κεφάλαιο 3. Ο κύκλος ζωής ενός βιοπολυμερούς: από τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (SSP) μέχρι την ανακύκλωση

πρόκληση, αφού παρά την εξαιρετική βιοαποικοδομησιμότητά του είναι αρκετά ακριβό και έχει πολύ έντονο ψαθυρό χαρακτήρα, με αποτέλεσμα να προτιμώνται κατά κύριο λόγο τα μίγματα αυτού. Η οικογένεια υλικών των PHAs είναι επιδεκτική σε μηχανική ανακύκλωση και με την ολοκλήρωση της διεργασίας συνήθως καταγράφεται υποβάθμιση των τιμών μοριακού βάρους και των μηχανικών ιδιοτήτων [32].

Οι Zaverl et al. [42] μελέτησαν την ανακύκλωση του συμπολυμερούς του PHB με το βαλερικό εστέρα (PHBV), καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι το PHBV είναι ανακυκλώσιμο με δυνατότητα επανεπεξεργασίας έως και πέντε φορές, αφού οι μηχανικές ιδιότητες έμειναν πρακτικά ανέπαφες (αντοχή σε εφελκυσμό, ελαστικότητα, αντοχή σε θραύση) μετά την εκτέλεση τεσσάρων διαδοχικών κύκλων εκβολής. Μόνο μετά την ολοκλήρωση και του πέμπτου κύκλου εκβολής σημείωσαν μικρή πτώση (7.1%). Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC, το μοριακό βάρος μειώθηκε ελαφρώς μετά την εκτέλεση του τρίτου, του τέταρτου και του πέμπτου κύκλου εκβολής (8.7%, 13.5%, και 16.6% αντίστοιχα), ενώ η ανάλυση FT-IR έδειξε ότι η δομή του συμπολυμερούς έμεινε αμετάβλητη καθ' όλη τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας.

Τέλος, όσον αφορά στην περίπτωση του PBS, υπάρχει μόνο μια πειραματική εργασία από τους Kanemura et al. [43] και Nakashima et al. [44], οι οποίοι μελέτησαν την επανεπεξεργασία του PBS με τη βοήθεια υδραυλικής θερμοπρέσσας (140-200 °C), προκειμένου να αξιολογήσουν την επίδραση της επανεπεξεργασίας στις μηχανικές ιδιότητες και κατ'επέκταση την επιδεκτικότητα σε ανακύκλωση. Ενώ το PBS λόγω της αλειφατικής φύσης του θα ανέμενε κανείς ότι θα εκδήλωνε μηχανισμό σχάσης αλυσίδας, παρατηρήθηκαν κάποιες αντιδράσεις μετα-πολυμερισμού, οι οποίες κατά τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας του υλικού συντέλεσαν στην ανάκτηση της απώλειας του μοριακού βάρους και την αύξηση της αντοχής σε κάμψη.

Βάσει των ανωτέρω και βάσει των εξαιρετικών ιδιοτήτων του PBS, διαπιστώνεται ένα κενό στη βιβλιογραφία σχετικά με την παραγωγή του PBS κάτω από πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης αλλά και σχετικά με το μηχανισμό θερμομηχανικής αποικοδόμησης.

3.5 Βιβλιογραφία

1. US 2172374 (1939), E.I. Du Pont de Nemours and Company, inv.: P. Flory
2. US 3031433 (1962), E.I. Du Pont de Nemours and Company, inv.: G. Monroe
3. V. Filgueiras, S.N. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides, E.L. Lima, J.C. Pinto. *Macrom. Mat. Eng.* 2011; 296: 113-121.

4. S. Vouyiouka, C. Papaspyrides. Solid state polymerization. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th edition. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2011, pp.1-32.
5. B. Duh. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 89: 3188-3200.
6. C. Papaspyrides, E. Kampouris. Polymer 1984; 25: 791-796.
7. C. Papaspyrides, E. Kampouris. Polymer 1986; 27: 1437-1440.
8. C. Papaspyrides. Polymer 1988; 29: 114-117.
9. C. Papaspyrides. Polymer 1990; 31(3): 490-495.
10. C. Papaspyrides. Solid state polyamidation processes. Polym. Int. 1992; 29: 293-298.
11. C.D. Papaspyrides CD. Solid State Polyamidation. In: The polymeric materials encyclopedia (ed. J.C. Salamone), CRC Press, Inc. 1996; 7819-7831.
12. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides. Prog. Polym. Sci. 2005; 30(1): 10 – 37.
13. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, I.V. Bletsos. Polymer 2006; 47: 1020-1027.
14. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Editors. Solid state polymerization. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2009.
15. J. Zhang, X.J. Shen, L.F. Feng, J.J. Wang. 2013; DOI: 10.1002/APP.37660.
16. Y.J. Kim, J. Kim, S.G. Oh. Ind. Eng. Chem. Res. 2012; 51: 2904-2912.
17. I. Vroman, L. Tighzert. Biodegradable Polymers. Materials 2009; 2: 307-344.
18. S.A. Cruz, M. Zanin. J. Appl. Polym. Sci. 2006; 99: 2117-2123.
19. T. Rieckmann, F. Frei, S. Volker. Macromol. Symp. 2011; 302: 34–45.
20. S. Vouyiouka, P. Theodoulou, A. Symeonidou, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. Polym. Degrad. Stab. 2013; 98: 2473-2481.
21. D. Bikiaris, G. Papageorgiou, D. Achilias. Polym. Degrad. Stab. 2006; 91: 31-43.
22. Y. Harshe, G. Storti, M. Morbidelli, S. Gelosa, D. Moscatelli. Macromol. React. Eng. 2007; 1: 611-621.
23. T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi. Prog. Polym. Sci. 2009; 34: 99–124.
24. H.A. Pohl. J. Am. Chem. Soc. 1951; 73: 5660–1.
25. L.H. Buxbaum. Angew. Chem. Int. Ed. 1968; 7: 182–90.
26. S.I. Moon, C.W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. Polymer 2001; 42: 5059–62.
27. H. Xu, M. Luo, M. Yu, C. Teng, S. Xie. J. Macromol. Sci. Part B: Phys 2006; 45: 681-687.
28. F. Welle. Pack. Techn. Sci. 2013, DOI: 10.1002/pts.2013
29. V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M.D. Rosa. Trends in Food Sci. Tech. 2008; 19: 634-643.
30. www.european-bioplastics.org
31. A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria. Trends in Food Sci. Tech. 2007; 18: 84-95.
32. A. Soroudi, I. Jakubowicz. Europ. Polym. J. 2013; 49: 2839-2858.
33. C. Bastioli. Handbook of biodegradable polymers. Rapra Technology Limited; 2005.
34. R. Pfaendner. Polym. Degrad. Stab. 2006; 91: 2249-2256.

35. H. Zweifel. *Plastics Additives Handbook*. 5th ed. Hanser, 2000, p. 24.
36. V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi. *J. Polym. Environ.* 2013; 21: 640–647.
37. M. Zenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyn´ska, T. Karasiewicz. *Polym. Test.* 2009; 28: 412–418.
38. I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 321-328.
39. J.D. Badia, E. Stroemberg, S. Karlsson, A-Ribes-Greus. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97(4): 670-8.
40. J.D. Badia, I. Santonja-Blasco, A. Martinez-Felipe, A-Ribes-Greus. *Bioresour. Technol.* 2012; 114: 622-8.
41. J.D. Badia, I. Santonja-Blasco, A. Martinez-Felipe, A-Ribes-Greus. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97: 1881-1890.
42. M. Zaverl, M.O. Seydibeyođlu, M. Misra, A. Mohanty. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 125: 324–33.
43. C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97: 972-980.
44. S. Nakashima, A. Hotta, S. Somiya. Effect of reprocessing on the mechanical properties of poly(butylene-succinate). Paper presented at the XIth International Congress and Exposition June 2-5, 2008 Orlando, Florida USA ©2008 Society for Experimental Mechanics Inc.

Κεφάλαιο 4.

Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναλυτική παρουσίαση των πρώτων υλών, της πορείας σύνθεσης αυτών και της επεξεργασίας που υπέστησαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) και της μηχανικής ανακύκλωσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά αλλά και συνθετικά προπολυμερή PBS, πετροχημικής προέλευσης και από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, σε μορφή κόκκων και λεπτών φύλλων. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται οι βασικότερες αρχές των μεθόδων παρασκευής, ανάλυσης, μορφοποίησης και επεξεργασίας των προπολυμερών καθώς επίσης και των προϊόντων SSP και εκβολής. Όσον αφορά στα προϊόντα SSP έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και των θερμικών χαρακτηριστικών τους, ενώ όσον αφορά στα προϊόντα εκβολής δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στην καταγραφή των αλλαγών στη δομή και τη ρεολογική τους συμπεριφορά.

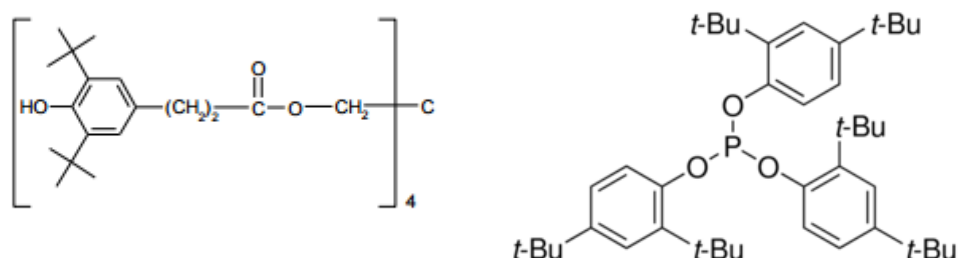
4.1 Πρώτες ύλες

Η σύνθεση του συνόλου των προπολυμερών PBS έλαβε χώρα στα εργαστήρια της εταιρείας ARD (Pomacle, Γαλλία). Για την παραγωγή των πετροχημικών ποιοτήτων PBS χρησιμοποιήθηκε πετροχημικό ηλεκτρικό οξύ (SA) και 1,4 βουτανοδιόλη (BDO), η προμήθεια των οποίων έγινε από τις εταιρείες Gadiv και Brenntag, αντίστοιχα. Η σύνθεση των προπολυμερών PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες έγινε χρησιμοποιώντας SA βιολογικής προέλευσης από την εταιρεία BioAmber. Σε όλες τις περιπτώσεις ο καταλύτης πολυμερισμού τήγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετραβουτοξειδίου του τιτανίου (tetra n-butoxyde titanium, TBT) της εταιρείας Sigma-Aldrich.

Προκειμένου να παρακολουθηθεί η διεργασία μεταπολυμερισμού, διάφορα εμπορικά και συνθετικά δείγματα PBS ιχνηθετήθηκαν με την ουσία 9-(2-carboxy-2-cyanovinyl)julolidine (CCVJ) (CAS 72301), η οποία παρασχέθηκε από την εταιρεία Sigma και ενσωματώθηκε στην πολυμερική μήτρα με αναλογία ιχνηθέτη/PBS της τάξεως των 100 ppm (κατά βάρος).

Για τη μελέτη της σταθεροποίησης του PBS, τα αντιοξειδωτικά που επιλέχθηκαν ήταν το Irganox[®] 1010 (I1010) και το Irgafos[®] 168 (I168) των οποίων η προμήθεια έγινε από την εταιρεία BASF SE Ludwigshafen (Γερμανία) και ενσωματώθηκαν με τη μορφή masterbatch συγκέντρωσης σε πρόσθετα ίση με 10 wt% έτσι

ώστε η τελική τους συγκέντρωση στο PBS να είναι ίση με 0.1 και 0.5 wt%. Για την παρασκευή του masterbatch σε δικόχλιο σύστημα εκβολής το θερμοκρασιακό προφίλ που επιλέχθηκε ήταν το εξής: 120-125-130-130-130 °C, με ταχύτητα περιστροφής κοχλίων τα 350 rpm. Οι χημικοί τύποι και οι ιδιότητες των προσθέτων αυτών απεικονίζονται στην Εικόνα 4.1 και στον Πίνακα 4.1.



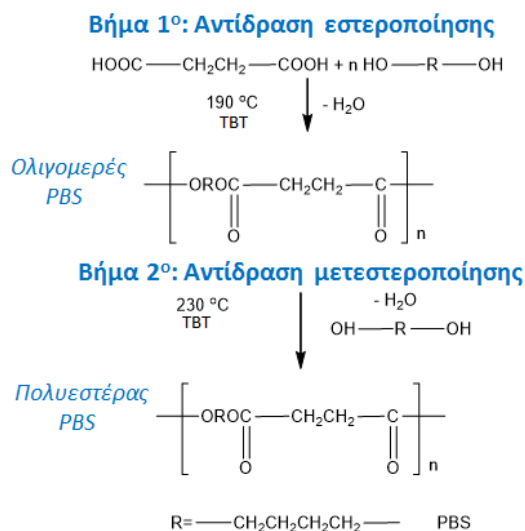
Εικόνα 4.1: Μοριακή δομή του Irganox[®] 1010 (I1010) (αριστερά) και του Irgafos[®] 168 (I168) (δεξιά)

Πίνακας 4.1: Ιδιότητες του Irganox[®] 1010 και του Irgafos[®] 168

	Irganox[®] 1010 (I1010)	Irgafos[®] 168 (I168)
Συνώνυμο	Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
Μοριακός τύπος	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	C ₄₂ H ₆₃ O ₃ P
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	1178	646.92

4.2 Σύνθεση προπολυμερών PBS μέσω πολυμερισμού τήγματος

Για τη σύνθεση των διάφορων ποιοτήτων PBS χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του πολυμερισμού τήγματος, η οποία έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Σε γενικές γραμμές, κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας πραγματοποιείται μια αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ του SA και της BDO, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό χαμηλού μοριακού βάρους PBS ($\overline{M}_w < 10000 \text{ g mol}^{-1}$). Κατόπιν, μέσω μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης τα oligομερή PBS πολυμερίζονται προς σχηματισμό υψηλού μοριακού βάρους PBS (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Σχήμα παραγωγής προπολυμερών PBS

Πιο αναλυτικά, σε έναν αντιδραστήρα χωρητικότητας 1 L ο οποίος είναι εξοπλισμένος με μηχανική ανάδευση, θερμαντικό μανδύα, είσοδο και έξοδο αζώτου, ψυκτικό σύστημα νερού και πλάγιο ψυκτήρα (Εικόνα 4.3), εισήχθη το μίγμα της αντίδρασης σε γραμμομοριακή αναλογία διόλης : διοξέος ίση με 1.1 : 1 (BDO: 657 g; 5.5 mol και SA: 551 g; 5.5 mol). Καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας υπήρχε ροή αζώτου, για την εξασφάλιση αδρανούς ατμόσφαιρας. Αρχικά, η θερμοκρασία του μίγματος ρυθμίστηκε στους 175°C παραμένοντας στο επίπεδο αυτό για μία ώρα και έπειτα αυξήθηκε σταδιακά στους 200°C, για 2 ώρες. Το σύνολο της ποσότητας του νερού που συλλέγεται κατά το στάδιο αυτό και αποτελεί το παραπροϊόν της αντίδρασης, ξεπερνούσε κάθε φορά το 90-95% της στοιχειομετρικά υπολογισμένης ποσότητας.

Για το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης μετεστεροποίησης, στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκαν στάγδην 0.2 %mol καταλύτη TBT επί της ποσότητας του διοξέος που χρησιμοποιήθηκε (3.78 g; 11.0 mmol), παρουσία αζώτου, στους 200°C. Η πίεση ελαττώθηκε σταδιακά στο 1 mbar και η θερμοκρασία του μίγματος αντίδρασης αυξήθηκε στους 225°C, παραμένοντας στο επίπεδο αυτό για 6 ώρες. Στο τέλος της διεργασίας σύνθεσης, διαβιβάστηκε άζωτο στο σύστημα και το προϊόν του πολυμερισμού συλλέχθηκε σε ένα μεταλλικό πιάτο.



Εικόνα 4.3: Ο αντιδραστήρας πολυμερισμού τήγματος της εταιρείας ARD, στον οποίο έλαβε χώρα η σύνθεση των ποιοτήτων PBS.

Η ίδια διεργασία χρησιμοποιήθηκε επακριβώς και για την παραγωγή προπολυμερών PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, αντικαθιστώντας το SA πετροχημικής προέλευσης με SA βιολογικής προέλευσης. Όσον αφορά στη σύνθεση ολιγομερών PBS με περίσσεια υδροξυλομάδων, η οποία έγινε στα πλαίσια της πειραματικής εργασίας για τη διόρθωση της απόκλισης των προπολυμερών PBS από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory, η μόνη τροποποίηση που έγινε στη διεργασία ήταν ότι χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη περίσσεια BDO (σε μοριακή αναλογία 1.25:1.00) και μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης (ποιότητα ολιγομερών).

Όλα τα προπολυμερή PBS που παράχθηκαν ήταν αδιαφανή, τυχαίου σχήματος και μεγέθους, με το χρώμα τους να κυμαίνεται από λευκό (για χαμηλού MW PBS) μέχρι σκούρο καφέ (για υψηλού MW PBS) (Εικόνα 4.4).

Εκτός από τα συνθετικά δείγματα PBS, για τα οποία ακολουθήθηκε η ανωτέρω διαδικασία, εμπορικές ποιότητες PBS χρησιμοποιήθηκαν για τις προκαταρκτικές δοκιμές μεταπολυμερισμού (ποιότητα F1), για την παρακολούθηση της διεργασίας με την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης (ποιότητα A) και για τη μελέτη του μηχανισμού θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης και επιδεκτικότητας σε μηχανική ανακύκλωση (ποιότητα F6). Οι προαναφερθείσες ποιότητες ήταν σε μορφή στερεών κυλινδρικών κόκκων, διαστάσεων 3 mm, λευκού χρώματος (Εικόνα 4.5b). Σε μορφή κόκκων ήταν και η ποιότητα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (ποιότητα B1), με τη μόνη διαφορά ότι ήταν υποκίτρινου χρώματος, το οποίο οφείλεται πιθανόν στις ακαθαρσίες του βιολογικού SA που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή του.

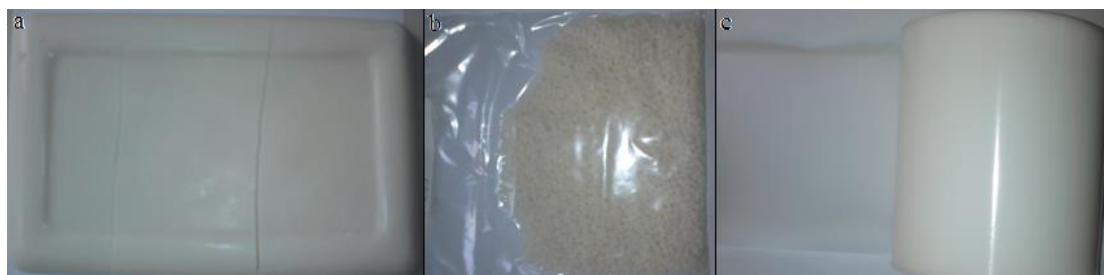
Το σύνολο των δειγμάτων PBS που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας φυλασσόταν σε ξηραντήρες με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5), για να είναι προφυλαγμένα από την υγρασία.

Κεφάλαιο 4. Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία



Εικόνα 4.4: Τα διάφορα προπολυμερή PBS της εταιρείας ARD για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών SSP

Για τις δοκιμές μεταπολυμερισμού παρασκευάστηκε επίσης φύλλο ομοπολυμερούς PBS μήκους 6 m με την τεχνική της εκβολής, από την εταιρεία CTCPA (Γαλλία) (Εικόνα 4.5c). Για τη διεξαγωγή των δοκιμών SSP υπό κενό, το φύλλο αυτό κόπηκε σε δείγματα μεγέθους 2.5 cm x 7.5 cm x 375 mm.



Εικόνα 4.5: Δείγμα PBS α) σε μορφή μεγάλων ορθογώνιων πλακών, β) σε κοκκώδη μορφή και γ) σε μορφή λεπτού φύλλου

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες των διάφορων ποιοτήτων PBS που εξετάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής.

Πίνακας 4.2: Οι ιδιότητες των διάφορων δειγμάτων PBS που εξετάστηκαν

Δείγμα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	PDI	Ποιότητα
PBS πετροχημικής προέλευσης				
F1	34800	68100	1.96	εμπορικό
F2	10400	18000	1.74	εμπορικό
F3	16700	28700	1.72	εμπορικό

Κεφάλαιο 4. Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία

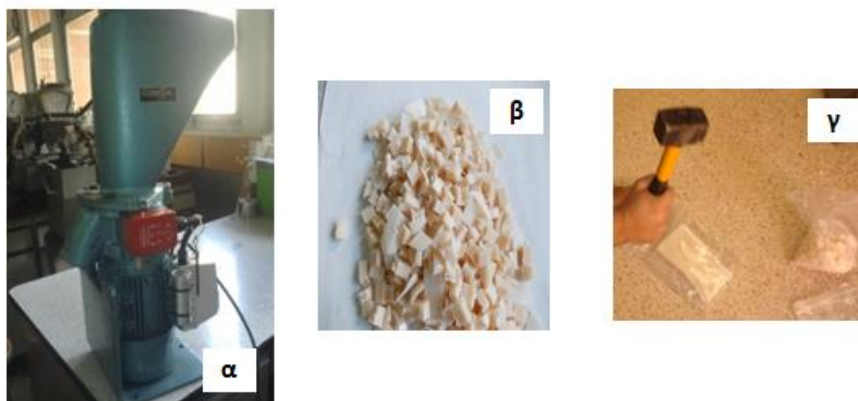
F4	26200	46500	1.78	συνθετικό
F5	46000	85700	1.86	συνθετικό
Ολιγομερές	2022	3892	1.92	συνθετικό
Foils	52072	112294	2.16	συνθετικό
F6	24270	66340	2.70	εμπορικό
F7	41622	81090	1.90	συνθετικό
A	25430	54000	2.16	εμπορικό
B	9000	10000	1.11	συνθετικό
C	12650	23310	1.84	συνθετικό
PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες				
B1	37260	70000	1.88	συνθετικό

4.3 Επεξεργασία των πρώτων υλών PBS

4.3.1 Κοκκοποίηση πρώτων υλών πειραματικής διαδικασίας

Προκειμένου να υποβαθμιστεί το μέγεθος των δειγμάτων PBS από μεγάλες ορθογώνιες πλάκες σε κοκκώδη μορφή, γινόταν σε πρώτο στάδιο εμβάπτιση των εκάστοτε ορθογώνιων πλακιδίων σε υγρό άζωτο, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να προσεγγίσει το σημείο υαλώδους μετάπτωσης και έτσι ο θρυμματισμός τους να γίνει πολύ εύκολα με την άσκηση φορτίου. Τα μικρά πλακίδια PBS που προέκυψαν οδηγήθηκαν κατόπιν σε συσκευή άλεσης (grinder) της εταιρίας Kayeness, όπου παρουσία υγρού αζώτου για αποφυγή τυχόν αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης λόγω της ανάπτυξης θερμότητας στο χώρο κοπής, πήραν κοκκώδη μορφή (Εικόνα 4.6).

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια κοσκίνων 1.4, 1.7 και 2.5 mm διαχωρίστηκαν ανάλογα με το μέγεθός τους σε τέσσερις κατηγορίες; σε κόκκους PBS μικρότερου του 1.4 mm, κόκκους με διάμετρο 1.4-1.7 mm, 1.7-2.5 mm και κόκκους με διάμετρο μεγαλύτερη του 2.5 mm. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν κατόπιν σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5), για την προφύλαξή τους από την υγρασία του περιβάλλοντος.



Εικόνα 4.6: (α) Grinder Kayeness Inc., a dynisco company model: MINI_GRAN. (β) Κομμένο δείγμα PBS ορθογώνιου πλακιδίου σε μικρότερο μέγεθος (γ) Άσκηση φορτίου σε εμβαπτισμένο δείγμα PBS σε υγρό άζωτο, αριστερά και δείγματα μικρού μεγέθους δειγμάτων PBS ύστερα από την άσκηση φορτίου, δεξιά

Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα δείγματα του PBS ξηραίνονταν σε φούρνο στους 80 °C για 5 h, σύμφωνα με τις υποδείξεις της εταιρείας NaturePlast.

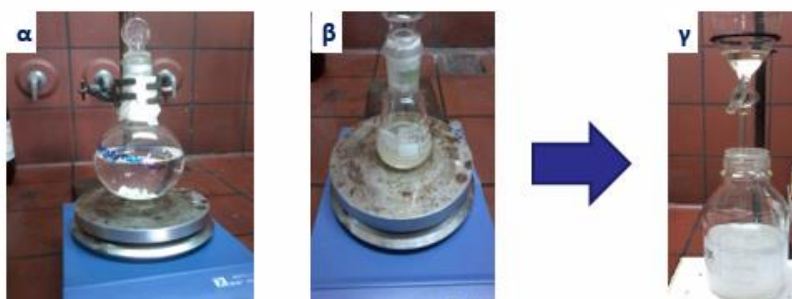
4.3.2 Ιχνηθέτηση των ποιοτήτων PBS

Για την παρακολούθηση της διεργασίας μεταπολυμερισμού του PBS μέσω της τεχνικής της έξυπνης ιχνηθέτησης (intelligent labelling) (βλέπε Κεφάλαιο 6), στα διάφορα δείγματα PBS ενσωματώθηκε ο ιχνηθέτης CCVJ σε αναλογία CCVJ/PBS ίση με 100 ppm κατά βάρος. Προς αυτή την κατεύθυνση αρχικά διαλύθηκαν 5 mg CCVJ σε 100 mL διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) ώστε να παραχθεί ένα διάλυμα σταθερής συγκέντρωσης (stock solution) ίσης με 0.05 mg mL^{-1} . Από το διάλυμα αυτό, 2 mL αναμίχθηκαν με 1 g PBS και στο διάλυμα που προέκυψε (ιχνηθέτη + PBS) προστέθηκαν ακόμη 6 mL CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου, και ακολούθησε ανάδευση για 12 ώρες. Φιλμ πολυμερούς προετοιμάστηκαν στη συνέχεια με την τεχνική διάλυσης-εξάτμισης (casting) μέχρι να εξατμιστεί όλο το CH_2Cl_2 , και για την επίτευξη ομοιόμορφου πάχους ($\sim 400 \mu\text{m}$) χρησιμοποιήθηκε πρέσα (hot press) στους 120 °C.

4.3.3 Διόρθωση της απόκλισης από την στοιχειομετρία των ποιοτήτων PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Προκειμένου να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες όξινης φύσεως του βιολογικού SA, οι οποίες επίτειναν το πρόβλημα της απόκλισης από την ιδανική κατά-Flory στοιχειομετρία, η ποιότητα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (ποιότητα B1) υπεβλήθη σε καθαρισμό. Εξετάστηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις καθαρισμού: (I) αιώρηση σε μεθανόλη για 2 μέρες (ποιότητα $B1_{p1}$) και (II) διάλυση του πολυμερούς και ανακρουστάλλωση αυτού σε μεθανόλη (ποιότητα $B1_{p2}$). Κατά τη δεύτερη προσέγγιση το PBS διαλύθηκε σε

χλωροφόρμιο (1g πολυμερούς ανά 15mL διαλύτη) και καταβυθίστηκε σε παγωμένη, υπό έντονη ανάδευση μεθανόλη (10 φορές η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου χλωροφορμίου). Ακολούθησε φιλτράρισμα του ιζήματος, έκπλυση αυτού με μεθανόλη και ξήρανση υπό μειωμένη πίεση σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Διαδικασία καθαρισμού PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες: α) αιώρηση για 2 μέρες σε μεθανόλη β) διάλυση σε χλωροφόρμιο και καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη, υπό έντονη ανάδευση (γ)

Μια εναλλακτική προσέγγιση στην διόρθωση της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία ήταν η ενσωμάτωση ολιγομερών στην ποιότητα B1 μέσω της τεχνικής διαλύματος σε διαλύτη χλωροφόρμιο (ποιότητα B1_{olig}). Κατά την τεχνική αυτή, παρασκευάστηκαν 20 g της ποιότητας B1_{olig} και προς αυτή την κατεύθυνση προκαθορισμένες ποσότητες των ποιοτήτων B1 και ολιγομερών αναμίχθηκαν με 85 mL χλωροφορμίου. Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε προς εξάτμιση χρησιμοποιώντας ελαφριά θέρμανση στους 50 °C, με στόχο την εξάτμιση του χλωροφορμίου. Κατόπιν το δείγμα B1_{olig} συλλέχθηκε από τη σφαιρική φιάλη και οδηγήθηκε προς κοκκοποίηση παρουσία αζώτου.

4.3.4 Προ-συντήρηση (preconditioning)

Για τη μελέτη του μηχανισμού της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS μέσω της εκτέλεσης διαδοχικών κύκλων εκβολής, χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικό δείγμα της εταιρίας Natureplast (Caen, France) (ποιότητα F6). Το υλικό υπεβλήθη σε πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 190 μέχρι 210 °C, επί ξηρής βάσης αλλά και με ποσοστό υγρασίας 48.5-53.5%, για να εξεταστεί η επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης στην επανεπεξεργασία και να “προσομοιωθούν” οι τυπικές συνθήκες φύλαξης σε συνθήκες περιβάλλοντος, αντίστοιχα.

Για να εξασφαλιστεί το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας πραγματοποιήθηκε μια «προ-συντήρηση» (preconditioning) του πολυμερούς σε φούρνο στον οποίο τοποθετείται υπέρκορο διάλυμα νιτρικού μαγνησίου (MgNO₃). Για 3 kg πολυμερούς που τοποθετήθηκαν στο φούρνο διαλύθηκαν 420 g άλατος

μαγνησίου σε 1 L νερό (Εικόνα 4.8). Πριν από την έναρξη των κύκλων εκβολής έγινε ξήρανση του υλικού σε φούρνο στους 80 °C για 5 ώρες.



Εικόνα 4.8: Η προσυντήρηση του PBS σε φούρνο με υπέρκορο διάλυμα $MgNO_3 \cdot (x \cdot 6H_2O)$

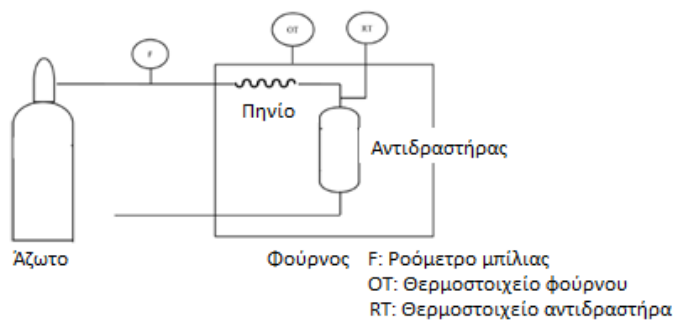
4.4 Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και επεξεργασίας

4.4.1 Σύστημα αντιδραστήρων στερεάς κλίνης χωρητικότητας 10 g

Για τις δοκιμές μεταπολυμερισμού των δειγμάτων PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS προς διερεύνηση της εφικτότητας αξιοποίησης του SSP σαν τεχνική ανακύκλωσης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αντιδραστήρων στερεάς κλίνης, το οποίο κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών (Αθήνα).

Ειδικότερα οι δοκιμές SSP έλαβαν χώρα σε δύο μικρούς αντιδραστήρες κυλινδρικού σχήματος από ανοξείδωτο χάλυβα με μήκος 120 mm και διάμετρο 12.5 mm, χρησιμοποιώντας περίπου 1 g προπολυμερούς (Εικόνα 4.9). Το σύστημα του αντιδραστήρα συνδέεται με παροχή αζώτου (καθαρότητας 99.999%), η οποία ρυθμίζεται μέσω ενός βαθμονομημένου ροομέτρου στο επίπεδο των 900 mL min⁻¹. Η θέρμανση του συστήματος των αντιδραστήρων γίνεται με τη βοήθεια του φούρνου mrc oven 1425/1445/1465 και η παρακολούθηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου γίνεται μέσω ενός θερμοστοιχείου το οποίο συνδέεται με το σύστημα του φούρνου. Προκειμένου η θερμοκρασία του αζώτου να είναι ίση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης όταν εισέρχεται στο σύστημα των αντιδραστήρων, έχει κατασκευαστεί σπείρωμα στη σωλήνωση εισόδου, ώστε το αζώτο να διανύει μεγαλύτερη διαδρομή και έτσι να προλαβαίνει να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία [9-10].

Με την ολοκλήρωση της δοκιμής μεταπολυμερισμού, η ψύξη του συστήματος γίνεται με παροχή αζώτου, μέχρι η θερμοκρασία στο περιβάλλον του φούρνου να γίνει ίση με 60 °C. Έπειτα, το σύστημα των αντιδραστήρων αποσυνδέεται προσεκτικά και τα προϊόντα του SSP συλλέγονται σε αεροστεγείς θήκες, όπου και ψύχονται περαιτέρω με την εμφύσησή τους σε παγόλουτρο και τελικά φυλάσσονται σε ξηραντήρα για την προφύλαξή τους από την υγρασία.

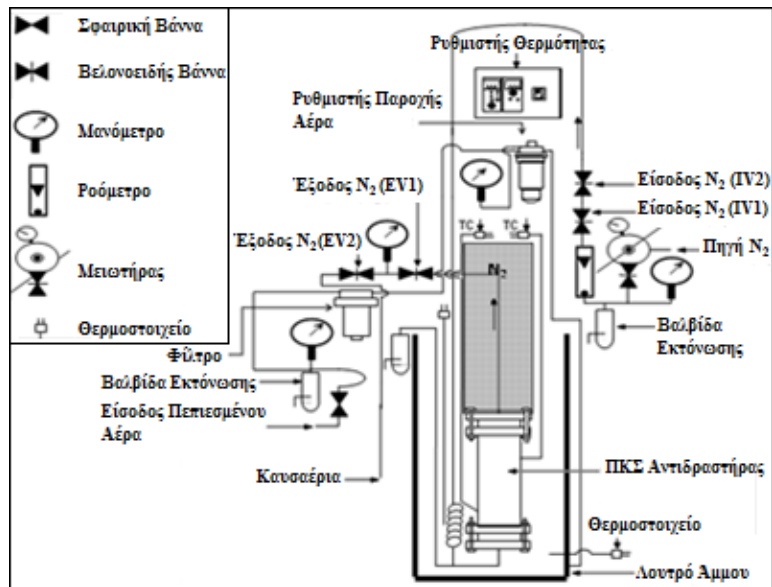


Εικόνα 4.9: Σχηματική διάταξη του συστήματος αντιδραστήρων στερεάς κλίνης

4.4.2 Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g

Για τη διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε κλίμακα 5 g χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας στερεάς κλίνης διαλείποντος έργου. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος στεγανοποιείται σε κάθε άκρο με τη βοήθεια φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εξωτερικό του αντιδραστήρα: το ένα βρίσκεται στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (T_{upper}). Το άλλο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και δείχνει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς (T_{lower}) κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για το αέριο ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα με τη βοήθεια πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπροσθέτως, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon, για τη στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ασάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm, με τη βοήθεια της οποίας εμφυπίζεται στο λουτρό θέρμανσης. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Στην εικόνα που

ακολουθεί παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Εικόνα 4.10 και Εικόνα 4.11).



Εικόνα 4.10: Διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης



Εικόνα 4.11: Η διάταξη του αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π.) και ο αντιδραστήρα στερεάς κλίνης με το πορώδες μεταλλικό φίλτρο και το κοκκοποιημένο δείγμα στο εσωτερικό του

Η ροή του φέροντος αζώτου είναι σταθερή και ελεγχόμενη και ρυθμίζεται με ένα ροόμετρο αερίων (ball rheometer). Η βαθμονόμηση του ροομέτρου έγινε με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροομέτρου και οι μετρήσεις που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.3: Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου N₂

Θέση μεταλλικής μπίλιας (ball rheometer)	Ένδειξη ηλεκτρονικού ροομέτρου (mL min ⁻¹)
0	19
1	25.2
2	35.3
3	45.5
4	61.2
5	76.9
6	93.2
7	110
8	127
9	144
10	167
11	186
12	205
13	224
14	246
14.5	256
15	263

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

4.4.3 Διάταξη εφαρμογής κενού

Οι δοκιμές SSP των φύλλων PBS (Foil) πραγματοποιήθηκαν σε φούρνο της εταιρίας mrc (μοντέλο 1425/1445/1465), στον οποίο τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε μια διάταξη, η οποία εξασφαλίζει ότι δεν θα έρθουν σε επαφή μεταξύ τους και ότι θα είναι σε κάθετη θέση (Εικόνα 4.12).



Εικόνα 4.12: Φούρνος mrc oven 1425/1445/1465 αριστερά και εσωτερικό του φούρνου με κατάλληλη διάταξη στήριξης δειγμάτων και θερμομέτρα ελέγχου θερμοκρασίας αντίδρασης, δεξιά

Για την διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών, γίνεται προθέρμανση του φούρνου στην θερμοκρασία αντίδρασης, η οποία ρυθμίζεται 3°C χαμηλότερα από το T_m του δείγματος και η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία κενού (60 mbar), για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Με την ολοκλήρωση του πειράματος, τα δείγματα ψύχονται παρουσία φέροντος αζώτου (600 mL min^{-1}). Ο λόγος για τον οποίο καθιερώθηκε ο συγκεκριμένος τρόπος ψύξης ήταν διότι σε προκαταρκτικές δοκιμές μεταπολυμερισμού στη διάταξη κενού, στο τέλος της διεργασίας όταν η διακοπή κενού γινόταν χωρίς παράλληλη ροή αζώτου, τα προϊόντα είχαν αποκτήσει ένα ελαφρύ ερυθρό χρωματισμό στα άκρα, λόγω αντιδράσεων θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης (Εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.13: Φύλλα PBS έπειτα από δοκιμή SSP

4.4.4 Διάταξη υδραυλικής θερμοπρέσας

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας, η πρέσσα χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή φιλμ PBS προκειμένου αυτά να μελετηθούν με τις φασματομετρικές μεθόδους FT-IR και Raman. Για την παρασκευή φιλμ PBS πάχους 0.4 mm , 4 g ξηραμένου κοκκοποιημένου PBS τοποθετήθηκαν στο επικαλυμμένο με τεφλόν καλούπι διαστάσεων $12 \times 12\text{ cm}$. Το καλούπι με το υλικό τοποθετούνταν στην

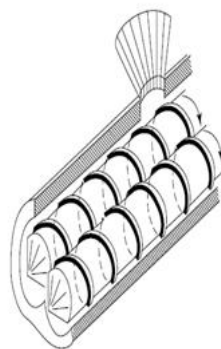
πρέσα εντός των θερμαινόμενων στους 120 °C πλακών, όπου και παρέμενε για 4 min υπό πίεση 180 bar. Ακολουθούσε ψύξη του φιλμ μέχρι τους 30 °C και τέλος η αφαίρεσή του από το καλούπι.

4.4.5 Διάταξη δικόχλιου συστήματος εκβολής

Η εκβολή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) πραγματοποιήθηκε σε έναν δικόχλιο ομόστροφο εκβολέα Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific Inc (Εικόνα 4.14). Οι κοχλίες του εκβολέα έχουν διάμετρο 16 mm ο καθένας και ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο του κοχλίου L/D είναι ίσος με 25:1. Μπορεί να επεξεργαστεί από 200 g μέχρι 5 kg υλικού ανά ώρα.

Το σύστημα της εκβολής ελέγχεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, μέσω του λογισμικού της εταιρείας Haake. Από το λογισμικό ρυθμίζεται η θερμοκρασία της κάθε ζώνης, δηλαδή της ζώνης τροφοδοσίας, της ζώνης τήξης, και της ζώνης δοσιμετρίας καθώς επίσης και η θερμοκρασία της κεφαλής. Επίσης καταγράφεται η πίεση στη μήτρα μορφοποίησης, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών (rpm) και η ροπή που αναπτύσσεται στους κοχλίες ($N\ m^{-1}$).

Το προϊόν τήκεται, συμπιέζεται και εξέρχεται μέσω της μήτρας εκβολής κυλινδρικού σχήματος. Μετά την έξοδο από τη μήτρα ακολουθεί ψύξη του εκβαλλόμενου πολυμερούς, η οποία γίνεται με τη βοήθεια ενός υδατόλουτρου. Τέλος, το προϊόν της εκβολής κόβεται σε κόκκους μεγέθους 3 mm με τη βοήθεια του κοκκοποιητή Grabender, ώστε να ακολουθήσει αργότερα ο χαρακτηρισμός του και η περαιτέρω επεξεργασία του (Εικόνα 4.15).



Εικόνα 4.14: Ο δικόχλιος ομόστροφος εκβολέας Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific Inc.



Εικόνα 4.15: Η εκβολή του PBS και η ψύξη του σε υδατόλουτρο. Ακολουθεί η κοπή του με τον κοκκοποιητή Brabender

Πριν από την έναρξη κάθε κύκλου εκβολής γίνεται προσεκτικός καθαρισμός του εκβολέα, στον οποίο εκβάλλεται παρθένο PBS για να εξαλειφθούν τυχόν υπολείμματα άλλων πολυμερών, ενώ κάθε υπό εξέταση ποιότητα ξηραίνεται σε φούρνο στους 80 °C για 5 ώρες. Κάθε σετ εκβολής ξεκινούσε με αρχική ποσότητα 3 kg πολυμερούς, καθώς είχε εκτιμηθεί ότι σε κάθε κύκλο που πραγματοποιείται σημειώνονται απώλειες υλικού της τάξεως των 300 g. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιλεχθείσες συνθήκες λειτουργίας του εκβολέα, για τα 6 διαφορετικά σετ εκβολών των 5 κύκλων το καθένα, στους 190, 200 και 210 °C, επί ξηρής βάσης ή με ποσοστό υγρασίας 48.5-53.5% αντίστοιχα.

Πίνακας 4.4: Οι συνθήκες εκβολής που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία

Ζώνες Εκβολής	Θερμοκρασία (°C)	Θερμοκρασία (°C)	Θερμοκρασία (°C)
	(εκβολή στους 190 °C)	(εκβολή στους 200 °C)	(εκβολή στους 210 °C)
Τροφοδοσία	185	185	185
Ζώνη συμπίεσης 1	190	200	210
1 ^η ανάμειξη	190	200	210
Ζώνη συμπίεσης 2	190	200	210
2 ^η ανάμειξη	190	200	210
Μήτρα	190	200	210
Λειτουργικά χαρακτηριστικά εκβολέα			
Ρυθμός περιστροφής κοχλίων (rpm)	100	100	100
P(bar)	10-25	10-25	10-25
Ροπές (N/m)	20-50	20-50	20-50

4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού δειγμάτων PBS

4.5.1 Προσδιορισμός ρεολογικών χαρακτηριστικών και μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος

4.5.1.1 Γενικές αρχές

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους. Η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος είναι μια ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδος εκτίμησης του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς ή των σχετικών αλλαγών αυτού, καθώς είναι απλή και γρήγορη στην εφαρμογή της, ενώ δίνει πληροφορίες ακόμα και για το μέγεθος και το σχήμα των μακρομορίων στο διάλυμα. Μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση που τα πολυμερή μπορούν να διαλυθούν πλήρως, χωρίς να συμμετέχουν σε αντιδράσεις και σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C [10-16].

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

$$\eta = \frac{P \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (\text{εξ. 4.1})$$

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, P η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς [15-16].

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

$$\eta = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (\text{εξ. 4.2})$$

Ορίζοντας το κλάσμα $\frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$, η εξίσωση (4.2) μπορεί να γραφεί ως εξής:

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

όπου η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του διαλύματος (g mL^{-1}), $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$) και t ο χρόνος εκροής του διαλύματος πολυμερούς (s).

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, χρησιμοποιείται η απλοποιημένη μορφή του Poiseuille για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους, τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής (Πίνακας 4.5).

Πίνακας 4.5: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [8]

Εξίσωση	Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168	Μονάδες μέτρησης
(4.4)	$\nu = \frac{\eta}{\rho}$	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες	ν [cSt] η [cP] ρ [g mL ⁻¹]
(4.5)	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$	Λόγος ιξώδους	Σχετικό ιξώδες	-
(4.6)	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες	-
(4.7)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες	η_{rel} [dL g ⁻¹]
(4.8)	$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες	η_{rel} [dL g ⁻¹]
(4.9)	$IV = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red}$	Οριακός αριθμός ιξώδους	Εσωτερικό ιξώδες	IV [dL g ⁻¹]

* όπου η , το απόλυτο ιξώδες και η_0 , το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη

Η τιμή του αριθμού ιξώδους όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν σε άπειρη δηλαδή αραιώση, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες (IV). Μια καλή μέθοδος εκτίμησης του οριακού αριθμού ιξώδους είναι η μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μιας μοναδικής συγκέντρωσης κάνοντας χρήση των εξισώσεων του Πίνακα 4.6, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins, θεωρώντας τη σταθερά Huggins (k_H) ίση με 1/3 ή 3/8 και μηδέν τους όρους στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το IV:

Πίνακας 4.6: Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους [10-16]

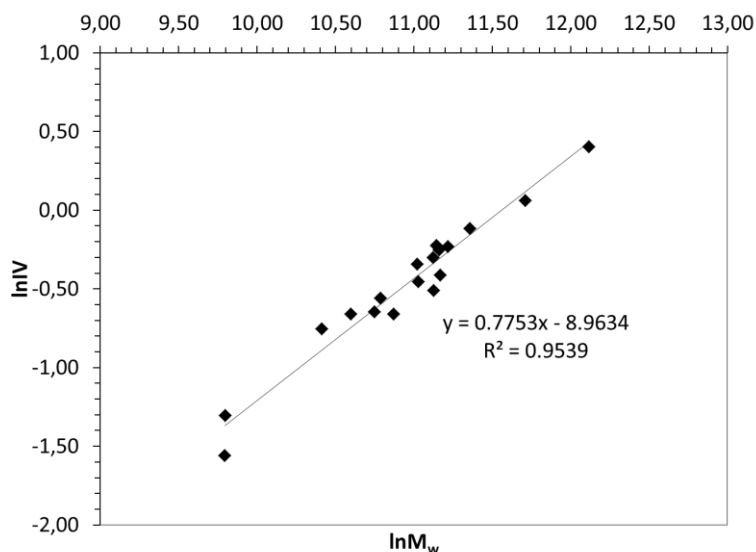
Εξίσωση	Όρος
(4.10)	$\frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} = IV + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) IV^2 C + \dots$
(4.11)	$\frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = IV + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) IV^2 C + \dots$
(4.12)	$\frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = IV + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) IV^2 C + \dots$
(4.13)	$\frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = IV + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) IV^2 C + \dots$
(4.14)	$\frac{(1 + 1,5\eta_{sp})^{0,5} - 1}{0,75C} = IV + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) IV^2 C + \dots$
(4.15)	$\frac{(1 + \frac{4}{3}\eta_{sp})^{0,5} - 1}{0,67C} = IV + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) IV^2 C + \dots$
(4.16)	$\frac{4}{C} (\eta_{rel}^{\frac{1}{4}} - 1) = IV + \left(k_H - \frac{3}{8}\right) IV^2 C + \dots$
(4.17)	$\frac{3}{C} (\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1) = IV + \left(k_H - \frac{1}{3}\right) IV^2 C + \dots$

Στην παρούσα εργασία, για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 4.10. Το σχετικό (η_{rel}) και το ειδικό ιξώδες (η_{sp}) υπολογίζεται από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς, διαιρεμένο με το χρόνο εκροής του χλωροφορμίου, αφού η σταθερά του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρείται ίση με αυτή του διαλύτη, εφόσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

Επίσης, ο οριακός αριθμός ιξώδους μπορεί να συνδεθεί με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος, μέσω της εξίσωσης των Mark-Houwling-Sakurada. Επειδή δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία δεδομένα για το PBS για τις σταθερές της εξίσωσης K και α , βάσει του συνόλου των μετρήσεων της ιξωδομετρίας που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, για διαλύματα PBS σε διαλύτη χλωροφόρμιο (25 °C), η εξίσωση των Mark-Houwling-Sakurada διαμορφώνεται ως εξής:

$$IV = 1.28 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.78} \quad (\text{εξ. 4.18})$$

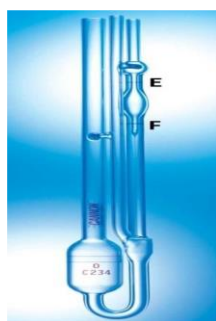
Τα δεδομένα ιξωδομετρίας παρουσίασαν ικανοποιητική γραμμική προσαρμογή στην εξίσωση 4.18 ($R^2 = 0.9539$) (Εικόνα 4.16) και έτσι η εξίσωση αυτή χρησιμοποιήθηκε για να γίνει εκτίμηση του μέσου-βάρους μοριακού βάρους (\overline{M}_w), όταν η διεξαγωγή της ανάλυσης SEC δεν ήταν εφικτή.



Εικόνα 4.16: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος στην εξίσωση των Mark-Houwling-Sakurada

4.5.1.2 Πειραματική διαδικασία

Η διεξαγωγή των μετρήσεων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος έγινε με τη βοήθεια ενός ιξωδομέτρου τύπου Ubbelohde 0c σταθεράς $K = 0.002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$, το οποίο και παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.17.



Εικόνα 4.17: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde

Πριν τη μέτρηση γίνεται ενδεδειγμένος καθαρισμός του ιξωδομέτρου με χρήση ακετόνης και πεπιεσμένου αέρα, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα διαλύματα πολυμερούς και σκόνης. Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας, όλες οι μετρήσεις του χρόνου εκροής πραγματοποιούνται στους $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, σε διαλύματα PBS συγκέντρωσης 0.2% w/v σε χλωροφόρμιο (CHCl_3).

Πριν την παρασκευή των διαλυμάτων γίνεται ξήρανση του εκάστοτε δείγματος PBS σε φούρνο στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 ώρες. Ζυγίζονται 0.05g PBS από το εκάστοτε ξηραμένο δείγμα, τα οποία διαλύονται σε 25 mL χλωροφορμίου σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη, ώστε να παρασκευαστούν διαλύματα συγκέντρωσης 0.2%

w/v διαλύτη. Μεγάλη προσοχή δίνεται στη στεγανοποίηση της κωνικής φιάλης με επιπρόσθετη ταινία Teflon, καθόσον το χλωροφόρμιο είναι ένας ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης. Η κωνική φιάλη τίθεται υπό έντονη ανάδευση και για τη διευκόλυνση της διαλυτοποίησης το διάλυμα θερμαίνεται ελαφρώς σε θερμοκρασία περίπου ίση με τους 50 °C, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο.

Στην περίπτωση των προϊόντων μεταπολυμερισμού, όπου κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυξάνεται συνήθως αρκετά ο βαθμός κρυσταλλικότητας ($x_c \sim 80\%$, μετά το πέρας του SSP) δυσχεραίνοντας τη διάλυση του δείγματος, χρησιμοποιείται η τεχνική τήξης-απότομης ψύξης (melting-quenching). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το προζυγισμένο προς διάλυση δείγμα τήκεται με τη βοήθεια ενός θερμοστατημένου ελαιόλουτρου στους 120 °C (λίγους βαθμούς πάνω από το σημείο τήξης του πολυεστέρα), για 1-2 λεπτά και μόλις επέλθει πλήρης τήξη του δείγματος ακολουθεί απότομη ψύξη αυτού με εμβάπτιση σε παγόλουτρο. Έτσι «καταστρέφονται» οι κρυσταλλικές περιοχές του PBS και διευκολύνεται η διαλυτοποίηση [6] (Εικόνα 4.18).



Εικόνα 4.18: Η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) προς περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας

Έπειτα, το προς μέτρηση διάλυμα διηθείται εις διπλούν με τη βοήθεια κοινού χωνιού και φίλτρων διήθησης, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία δυσχεραίνουν την ορθή διεξαγωγή της ιξωδομετρίας. Το διαυγές πλέον διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο ώστε να βρίσκεται 1-2 cm πάνω από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου, το οποίο είναι τοποθετημένο σε λουτρό 25 °C. Ακολουθεί η διεξαγωγή των μετρήσεων, όπου καταγράφεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος από την άνω στην κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα PBS λαμβάνονται 3 μετρήσεις με την μικρότερη τυπική απόκλιση, η οποία δεν ξεπερνά το 2% και σαν τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων από κάθε δείγμα PBS παρασκευάζονται δύο διαλύματα.

4.5.2 Ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)

4.5.2.1 Γενικές αρχές

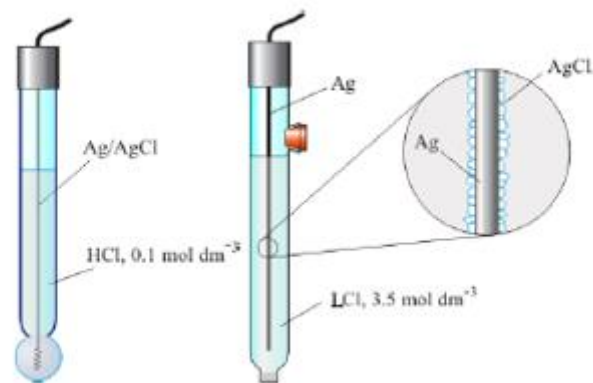
Η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μια συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ομάδων -COOH και -OH στους πολυεστέρες. Χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της ιξοδομετρίας αραιού διαλύματος για τον έμμεσο προσδιορισμό του μοριακού βάρους, καθώς θεωρείται αξιόπιστη για πολυμερή με μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) μέχρι 25000. Η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών πολυμερών συμπύκνωσης [15-18].

Στην παρούσα πειραματική εργασία, η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση γίνεται με χρήση του αυτόματου τιτλοδότη (716 DMS Titrimo, Brinkman Instruments, INC.). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο των 10ml και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειϊκό ασβέστιο (CaSO₄) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck) (Εικόνα 4.19).



Εικόνα 4.19: Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrimo της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων -COOH

Το δυναμικό στο προς μέτρηση διάλυμα προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υδραργύρου Ag/AgCl Li⁺ Cl⁻ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (EtOH). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από ένα σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Μέσα στη γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0.1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag/AgCl/H₃O⁺Cl⁻/γυαλί (Εικόνα 4.20).



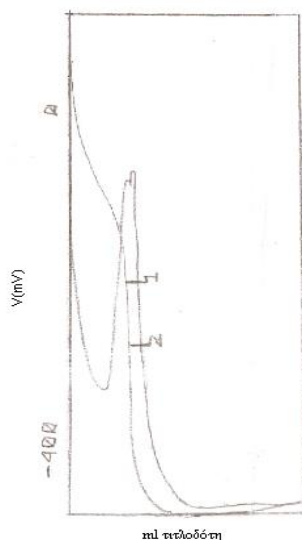
Εικόνα 4.20: Ηλεκτρόδιο υάλου (μέτρησης) και αργύρου (αναφοράς)

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με τη χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [19].

4.5.2.2 Πειραματική διαδικασία

Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με χρήση διαλύματος ΤΒΑΗ/ΒεΟΗ. Η προετοιμασία του εκάστοτε δείγματος είναι η ίδια με την ιξωδομετρία. Ειδικότερα ζυγίζεται ποσότητα της τάξεως του 1g PBS και διαλυτοποιείται σε 40 mL χλωροφορμίου. Το εκάστοτε διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην περίπτωση των δειγμάτων του μεταπολυμερισμού στερεής κατάστασης που διαλύονται δύσκολα, και στο σώμα των διαλυμάτων παρατηρούνται πολλά αδιάλυτα και αιωρούμενα σωματίδια, προσδίδοντας θολερότητα στο διάλυμα, η διαλυτοποίηση υποβοηθάται με θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία (~50 °C) ή σε υψηλότερη θερμοκρασία με αντιρροή του διαλύτη (reflux). Διαφορετικά, αν και πάλι παρατηρηθούν αδιάλυτα σωματίδια χρησιμοποιείται η μέθοδος τήξης-απότομης ψύξης, όπως στην περίπτωση των διαλυμάτων της ιξωδομετρίας. Αντίθετα, τα δείγματα της εκβολής του PBS διαλύονται μέσα σε διάστημα λίγων μόνο ωρών, χωρίς να παρατηρούνται τα προαναφερθέντα φαινόμενα σε τόσο έντονο βαθμό. Τα σχηματιζόμενα διαλύματα είναι διαφανή και τις περισσότερες φορές στο σώμα τους υπάρχουν διάφορα αιωρούμενα ινίδια, τα οποία πιθανόν οφείλονται στη μέθοδο σύνθεσης και αποθήκευσης του PBS. Στην προκειμένη περίπτωση τα αιωρούμενα σωματίδια δεν αποτελούν εμπόδιο στην ορθή διεξαγωγή της τιτλοδότησης.

Λίγο πριν την έναρξη της τιτλοδότησης, το διάλυμα τίθεται για λίγα λεπτά σε ολιγόλεπτη ανάδευση, μέχρι να επέλθει πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Επιλέγεται από τη μνήμη μεθόδων του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη η μέθοδος ACIDPOLY. Παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού και μόλις σταθεροποιηθεί σχετικά αρχίζει η τιτλοδότηση. Για λόγους που δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PBS, καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία. Όμως παρακολουθώντας την καμπύλη της πρώτης παραγωγού, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος. Επίσης, συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Η απόκλιση μεγαλώνει όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος (ή το ιξώδες) του εκάστοτε δείγματος. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθόσον όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μέθοδος αυτή χάνει την αξιοπιστία της για μοριακά βάρη μεγαλύτερα των 25000. Στην Εικόνα 4.21 απεικονίζεται ένα τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των mL του τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά τη διεξαγωγή της ανάλυσης.



Εικόνα 4.21: Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των mL τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)

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

$$[\text{COOH}] = \frac{1000 \cdot (EP1 - EP_{\text{τυφλού}}) \cdot N_{\text{τιτλοδότη}}}{m_{\text{δείγματος}}} \quad (\text{εξ. 4.20})$$

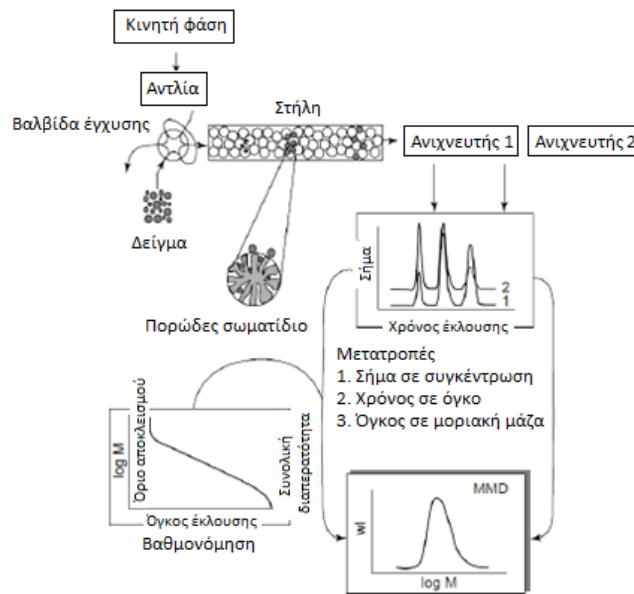
Για τα προϊόντα του SSP η μέθοδος κρίνεται αξιόπιστη για τον έμμεσο προσδιορισμό των μοριακών βαρών. Όμως δεν ισχύει το ίδιο για τα προϊόντα της εκβολής επειδή ταυτόχρονα με τη σχάση των αλυσίδων παρατηρούνται φαινόμενα δημιουργίας διακλαδώσεων.

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

4.5.3.1 Γενικές αρχές

Η χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών αλλά και της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυεστέρων (MWD) [18-20]. Στην περίπτωση του PBS έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για την ανίχνευση σχηματισθέντων διακλαδώσεων ή τυχόν μη αντιδρώντων αντιδραστηρίων. Για παράδειγμα οι Kim et al. [21] ανίχνευσαν τη δημιουργία διακλαδώσεων μεγάλου μήκους όταν διεξάγοντας την ανάλυση GPC παρατήρησαν αύξηση του (\overline{M}_w) και παράλληλα μείωση των τιμών του (\overline{M}_n) (αύξηση του PDI), με αύξηση της ποσότητας του αντιδραστηρίου δημιουργίας διακλαδώσεων. Από την άλλη, οι Zhu et al. [22] εντόπισαν μη αντιδρασθέντα συστατικά κατά τη διάρκεια της σύνθεσης multiblock συμπολυμερών PBS με συμμοномерείς ομάδες PES βάσει της μονοδιάσπαρτης κορυφής που καταγράφηκε στις καμπύλες GPC.

Η SEC στηρίζεται στην αρχή ότι η ταχύτητα κίνησης των ουσιών στη στήλη εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και συνεπώς από το μοριακό τους βάρος. Ως εκ τούτου κρίνεται κατάλληλη για διαχωρισμούς συνθετικών πολυμερών. Η διάταξη της SEC δε διαφέρει από ένα κοινό σύστημα HPLC. Όταν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ως κινητή φάση τότε ορίζεται ως χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Η GPC βασίζεται στη διαφορετική διείσδυση των προς διαχωρισμό ουσιών στους πόρους διαστάσεων 4-500 nm του πληρωτικού υλικού. Με άλλα λόγια το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι παρόμοιο με το μέγεθος των ουσιών προς χρωματογραφικό διαχωρισμό. Για τους διαχωρισμούς των συνθετικών πολυμερών χρησιμοποιούνται λιπόφιλες στατικές φάσεις, όπως είναι για παράδειγμα συμπολυμερή του στυρενίου με διβυνολοβενζόλιο που συνδυάζονται με οργανικούς διαλύτες, όπως THF ή χλωροφόρμιο [20] (Εικόνα 4.22).



Εικόνα 4.22: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών αρχών της ανάλυσης GPC

4.5.3.2 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, το σύνολο των αναλύσεων GPC διεξήχθησαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD χρησιμοποιώντας διαλύτη χλωροφόρμιο, ο οποίος είναι καλός διαλύτης του PBS. Για τα μεν δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης προηγήθηκε τήξη και απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (melting-quenching) για να περιοριστεί η δυνατότητα ανάπτυξης κρυσταλλικότητας και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS. Για τα δείγματα της εκβολής, δεν παρουσιάστηκαν προβλήματα διαλυτότητας του PBS στο χλωροφόρμιο και ακολουθήθηκε η συνήθης διαδικασία.

Όλες οι μετρήσεις GPC πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 20 °C σε μια διάταξη η οποία αποτελούταν από έναν αυτόματο εγχυτήρα δείγματος τύπου ASI-100 (Dionex), μια αντλία HPLC τύπου P680 (Dionex), δυο PLgel MIXED-D στήλες (Varian, διαστάσεων 300 x 7.5 mm, εσωτερικής διαμέτρου 3 μm), ένα διαθλασίμετρο (RI-101, Shodex) και ένα θερμοστάτη (τμήμα θερμοστατημένης στήλης TCC-100). Η κινητή φάση παρασκευάστηκε από χλωροφόρμιο (Chromasolv®, Sigma Aldrich) και ο ρυθμός ροής ήταν 1 ml min⁻¹. Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα πολυστενίου (Varian).

4.5.4 Φασματομετρία φθορισμού

4.5.4.1 Γενικές αρχές

Η φασματομετρία φθορισμού αποτελεί ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής φασματομετρίας η οποία αναλύει τον φθορισμό μιας ουσίας. Περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, συνήθως υπεριώδες, το οποίο διεγείρει τα ηλεκτρόνια των μορίων μιας συγκεκριμένης ένωσης και έτσι προκαλεί την εκπομπή φωτός; συνήθως ορατού φωτός. Συμπληρωματικά της τεχνικής αυτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φασματομετρία απορρόφησης [12].

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας η φασματομετρία φθορισμού επιστρατεύτηκε για την παρακολούθηση της διεργασίας SSP και των αλλαγών στο MW και την πολικότητα του PBS, με τη βοήθεια του ιχνηθέτη CCVJ (9-(2-carboxy-2-cyanovinyl)julolidine), λόγω της κινητικότητας και της πολικότητας που διαθέτει.

4.5.4.2 Πειραματική διαδικασία

Τα φάσματα φθορισμού των ιχνηθετημένων ποιοτήτων PBS καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο φθορισμού τύπου Perkin Elmer LS 55 το οποίο ήταν εξοπλισμένο με μια ειδική διάταξη οπτικών ινών η οποία έχει τη δυνατότητα να κάνει απομονωμένες μετρήσεις. Το μήκος κύματος διέγερσης (excitation wavelength) ήταν στα 390 nm και το φάσμα εκπομπής φθορισμού μετρήθηκε από τα 410 μέχρι και τα 600 nm.

Αντίστοιχα, οι ανηγμένες στο χρόνο μετρήσεις διάσπασης έντασης (time resolved intensity decays) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα ελεγκτή διάρκειας έντασης φθορισμού υψηλής διακίνησης μονής μέτρησης πρωτονίων DH-HT (high throughput Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) controller fluorescence lifetime instrument) (DeltaHub, Horiba scientific). Για τη διέγερση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μια πηγή διέγερσης NanoLED η οποία είχε ρυθμιστεί στα 373 nm.

4.5.5 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI)

4.5.5.1 Γενικές αρχές

Ένα πολύ χρήσιμο μέγεθος που επιτρέπει την πειραματική διερεύνηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών του τήγματος του πολυμερούς είναι ο δείκτης ροής τήγματος (melt flow index). Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του είναι το ροόμετρο τριχοειδούς και πιο συγκεκριμένα ο δεικτομετρητής τήγματος (melt indexer). Το πολυμερές τοποθετείται σε ένα θερμαινόμενο κυλινδρικό δοχείο και το τήγμα αυτού εξωθείται μέσα από μήτρα εκβολής προκαθορισμένων διαστάσεων, υπό την επίδραση προκαθορισμένου βάρους, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM. Το MFI εκφράζει την ποσότητα μάζας

του πολυμερούς η οποία εξέρχεται από τον τριχοειδή κύλινδρο ανά 10 λεπτά, υπό την άσκηση πρότυπου βάρους [12].

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας το MFI λειτουργεί συμπληρωματικά των μετρήσεων της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος και της ανάλυσης ακραίων ομάδων για την ταυτοποίηση του μηχανισμού της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS όταν αυτό επεξεργάζεται με διαδοχικούς κύκλους εκβολής.

4.5.5.2 Πειραματική διαδικασία

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων του δείκτη ροή τήγματος (MFI) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρίας Dynisco (4004 Kayeness) (Εικόνα 4.23). Πριν από τη μέτρηση MFI γινόταν προσεκτική ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο στους 80 °C για 5 h, για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Όλες οι μετρήσεις MFI έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D1238-73. Συγκεκριμένα, για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 5 g κοκκοποιημένου PBS, σε θερμοκρασία εργασίας ίση με 190 °C, με βάρος εμβόλου 2.16 kg, ενώ η κοπή του υλικού γινόταν ανά 10 sec ή 20 sec, ανάλογα με τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού.



Εικόνα 4.23: Στιγμιότυπο από τη διεξαγωγή των μετρήσεων του MFI για τα δείγματα της εκβολής. Στο στιγμιότυπο αυτό είναι έκδηλη η μεγάλη κρυσταλλωσιμότητα του PBS

4.5.6 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

4.5.6.1 Γενικές αρχές

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

μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα [19].

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

Τα δυο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από τον αισθητήρα, ο οποίος ξεκινά μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [23].

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH_f) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_0), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση [19,23]:

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \cdot 100\%$$

Ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας έγινε θεωρώντας ότι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS ΔH_0 είναι ίση με 110.5 J g^{-1} , όπως αυτή υπολογίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο συνεισφοράς των ομάδων (group contribution method) [24].

Επικεντρωνόμενοι στην περίπτωση του PBS και των παραγώγων του, η ανάλυση DSC για παράδειγμα έχει χρησιμοποιηθεί από τον Zhang και την ομάδα του [25] για να εξηγήσει την ταπείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συσταδικών συμπολυμερών PEGT/PBS, λόγω της συν-κρυστάλλωσης των τμημάτων της αλυσίδας PBT και PBS. Από την άλλη μεριά, η ανάλυση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για να διαπιστωθεί

η αναμειξιμότητα ή μη των μιγμάτων και μπορεί να επιβεβαιωθεί από την αποκλειστική εξάρτηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης από το σύνολο των συστάσεων, όπως στην περίπτωση των μιγμάτων PBS/ πολυ(οξειδικού αιθυλενίου) (PEO) blends, όπως έχει αναφερθεί από τους Qiu et al. [26].

4.5.6.2 Πειραματική διαδικασία

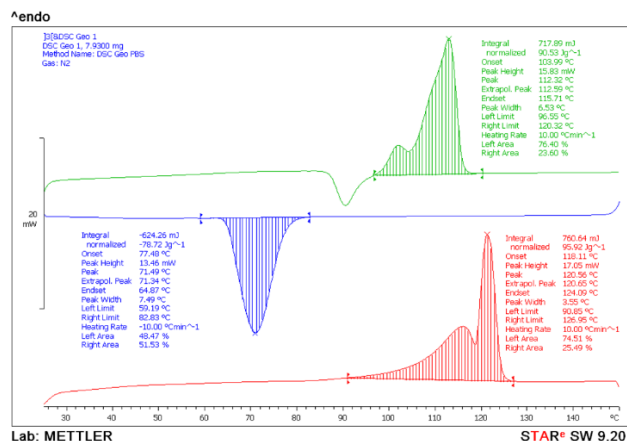
Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις ήταν της εταιρίας Mettler DSC 1STARe System (Εικόνα 4.24).



Εικόνα 4.24: Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις

Κόκκοι μάζας 5-6 mg τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Κάθε κύκλος DSC για τη μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων των δειγμάτων PBS περιλάμβανε μια πρώτη θέρμανση του δείγματος από τους 25 στους 150 °C, με ρυθμό +10 °C min⁻¹, έτσι ώστε να εξαιρεθεί το θερμικό ιστορικό του δείγματος, παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 2 min, ψύξη στους 25 °C με ρυθμό -10 °C min⁻¹, παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 2 min και δεύτερη θέρμανση από τους 25 στους 150 °C, με ρυθμό +10 °C min⁻¹. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ροή αζώτου 20 mL min⁻¹.

Επίσης, όσον αφορά στα δείγματα PBS που συντέθηκαν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και τα οποία είχαν παρουσιάσει ανομοιογένεια στα σημεία τήξης αλλά και μειωμένη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα πετροχημικά δείγματα PBS, πραγματοποιήθηκαν διάφορες ισόθερμες δοκιμές για την εξεύρεση της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία η στερεά κατάσταση παραμένει αναλλοίωτη. Ειδικότερα κόκκοι μάζας 5-6 mg τοποθετούνταν σε ανοικτό καψίδιο αλουμινίου και θερμαίνονταν με ρυθμό +10 °C min⁻¹, σε θερμοκρασίες 3-10 °C χαμηλότερες από το εκάστοτε σημείο τήξης του δείγματος και παρέμεναν στη θερμοκρασία αυτή για χρόνους που κυμαίνονταν από 30 min-8 h.



Εικόνα 4.25: Αντιπροσωπευτικό γράφημα DSC ομοπολυμερούς PBS, μετά από μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

4.5.7 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA)

4.5.7.1 Γενικές αρχές

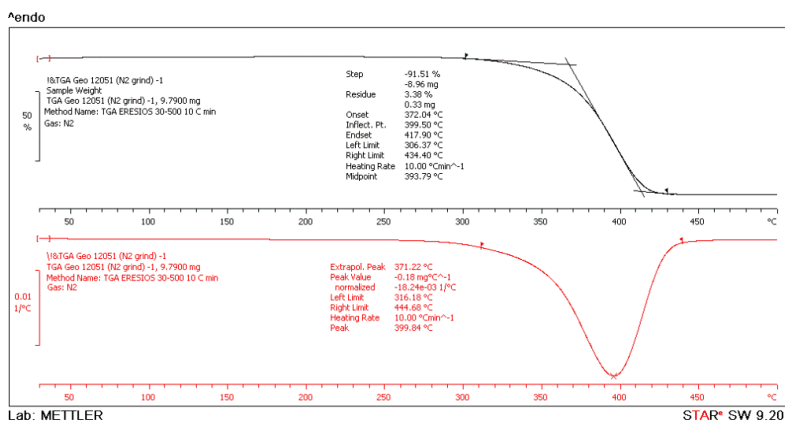
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική ανάλυσης που καταγράφει τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον, με τη βοήθεια ενός αναλυτικού ζυγού, ο οποίος βρίσκεται σε ένα φούρνο. Η τεχνική αυτή αξιοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TGA ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία, κλπ.) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σημαντικές παράμετροι στην ανάλυση TGA είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος. Τα συμπεράσματα από τις αναλύσεις TGA βασίζονται στη μελέτη των TG γραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του (Εικόνα 4.26)[19].

Όσον αφορά στο PBS, η θερμική του σταθερότητα κρίνεται ικανοποιητική σε σχέση με άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες. Στη βιβλιογραφία συνήθως γίνεται θέρμανση του πολυεστέρα μέχρι 600-700 °C, προκειμένου να προσδιοριστεί η θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης. Πέρα από τον υπολογισμό της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης, τα θερμογραφήματα TGA μπορούν να ανιχνεύσουν την παρουσία

Κεφάλαιο 4. Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία

λιγότερο σταθερών συστατικών, όπως έγινε για παράδειγμα στα θερμογραφήματα των βιο-σύνθετων δειγμάτων PBS με ίνες μεταξιού, τα οποία επέδειξαν μειωμένη θερμική σταθερότητα λόγω των λιγότερο θερμικά σταθερών ινών μεταξιού ($T_d \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$) [27]. Επίσης, βιβλιογραφικά η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για να αξιολογηθεί η ικανότητα επιβράδυνσης καύσεως του PBS [28].



Εικόνα 4.26: Θερμογράφημα της ανάλυσης TGA για πετροχημική ποιότητα PBS

4.5.7.2 Πειραματική διαδικασία

Το σύνολο των μετρήσεων έγιναν στο θερμοζυγό της εταιρείας Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. (Εικόνα 4.27).



Εικόνα 4.27: Πειραματική διάταξη TGA

Κόκκοι μάζας $\sim 10 \text{ mg}$ τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια, προκειμένου να μελετηθεί η θερμική τους σταθερότητα. Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων ήταν από 30 έως $500 \text{ }^\circ\text{C}$, με ρυθμό θέρμανσης $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, σε φέρον άζωτο 50 mL min^{-1} . Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις προκειμένου να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

4.5.8 Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$)

4.5.8.1 Γενικές αρχές

Κατά τη φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία.

Η φασματομετρία NMR χρησιμοποιείται συμπληρωματικά άλλων φασματομετρικών μεθόδων για την ταυτοποίηση της δομής ακόμη και εξαιρετικά πολύπλοκων μορίων. Επιπλέον συμβάλλει στην στερεοχημική ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων παρέχοντας τη συγκεκριμένη στερεοχημική διάταξη του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σ'ένα οργανικό μόριο, δεδομένου ότι οι πυρήνες που εξετάζονται κατά κύριο λόγο είναι το υδρογόνο (^1H) και ο άνθρακας (^{13}C) [19].

4.5.8.2 Πειραματική διαδικασία

Τα φάσματα ^1H - and ^{13}C - NMR καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα φασματόμετρο της εταιρείας Bruker DRX 400, το οποίο ήταν εξοπλισμένο με έναν διπλό αντίστροφο ευρύ αισθητήρα (probe) 5 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ με συχνότητα λειτουργίας στα 400 MHz. Δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) και τετραμεθυλενοσιλανόλη χρησιμοποιήθηκαν σαν διαλύτης και σταθερά αναφοράς αντίστοιχα. Τα προϊόντα εκβολής του PBS διαλύθηκαν σε CDCl_3 σε συγκέντρωση 5% (w/v).

4.5.9 Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

4.5.9.1 Γενικές αρχές

Η φασματομετρία υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπλού.

Σε γενικές γραμμές το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο. Επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπάρχοντων μορίων, το φάσμα IR μας δίνει πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του εν λόγω συστατικού [19].

Επικεντρωνόμενοι στην περίπτωση του PBS, η ανάλυση FT-IR έχει χρησιμοποιηθεί από τον Kuan και την ομάδα του [29] για την ανίχνευση του σχηματισμού δεσμών $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si-O-Si-}$ κατά τη διάρκεια δημιουργίας σταυροδεσμών υπό την επίδραση νερού, κάτι το οποίο βελτίωσε αισθητά την διεπιφανειακή πρόσφυση των ινών ξύλου και της υδροφοβικής μήτρας PBS. Από την άλλη, οι Hwang et al. [30] αξιοποίησαν την ανάλυση FT-IR για να καταγράψουν τις αλλαγές στη χημική δομή των ιοντομερών POBS, κατά τη διάρκεια ενζυμικής αποικοδόμησης. Η εξάλειψη της κορυφής στα 1550 cm^{-1} υπέδειξε την αποβολή των τμημάτων SPEG από τις κρυσταλλικές περιοχές και έτσι κατέστησαν τα ιοντομερή περισσότερο ευάλωτα στην ενζυμική υδρόλυση.

4.5.9.2 Πειραματική διαδικασία

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin Elmer System 2000 για τη μελέτη των αλλαγών στη δομή του μη-σταθεροποιημένου PBS όταν αυτό επεξεργάστηκε με πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα αξιολογήθηκε η δράση των αντιοξειδωτικών στο σταθεροποιημένο PBS. Η λήψη των φασμάτων FT-IR έγινε σε φιλμ PBS πάχους 0.05 mm, για εύρος φάσματος $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, όπου και καταγράφηκαν οι σχετικές απορροφήσεις. Το φάσμα FTIR παρουσίασε χαρακτηριστικές ζώνες κεντραρισμένες στα $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 έκταση, stretching), 1472 cm^{-1} (C=O έκταση), 1447 cm^{-1} (CH_2 ψαλίδισμα, scissor), 1425 cm^{-1} (CH_2 ασύμμετρη κάμψη), 1388 cm^{-1} (CH_2 συμμετρική κάμψη), 1151 cm^{-1} (ασύμμετρη έκταση C-O), 1045 cm^{-1} (συμμετρική έκταση C-O).

4.5.10 Προσδιορισμός των αλλαγών στη δομή μέσω Φασματομετρίας Raman

4.5.10.1 Γενικές αρχές

Η φασματομετρία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας IR πάνω στα μόρια του αναλυτή και στη μετατόπιση ενός μικρού κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή συμβαίνει λόγω αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα

μόρια και της διέγερσης των δονητικών τους ενεργειακών επιπέδων, που εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν σκέδαση. Λόγω του ότι η φασματομετρία Raman καλύπτει όλη την υπέρυθη φασματική περιοχή από $3600-10\text{ cm}^{-1}$, δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες και την ταυτοποίηση όλου του μορίου (fingerprint). Δεσμοί μεταξύ των ατόμων $-C-S$, $-S-S$, $-C=C-$ που απορροφούν ελάχιστα στο φάσμα IR, αλλά πολώνονται εύκολα με τη διέγερσή τους με λέιζερ, δίνουν έντονες απορροφήσεις στο φάσμα Raman [19,31].

4.5.10.2 Πειραματική διαδικασία

Συμπληρωματικά της ανάλυσης FT-IR, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση Raman για την ανίχνευση των αλλαγών στη δομή των προϊόντων εκβολής του PBS. Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν επίσης σε φιλμ PBS πάχους 0.05 mm σε ένα σύστημα ομοεστιακού μικροσκοπίου Raman, το οποίο ήταν εξοπλισμένο με δυο λέιζερ που εκπέμπουν στα 532 nm/633 nm και ένα πολυδιαυλικό ανιχνευτή (CCD). Το λέιζερ των 532 nm επιλέχθηκε για εκπομπή 10%. Πριν από κάθε μέτρηση, κρύσταλλοι σιλικόνης με σταθερή θέση κορυφών στα 520 cm^{-1} χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση των μετατοπίσεων κατά Raman. Τα φάσματα συλλέχθηκαν σε σταθμό εργασίας WIRE3, καλύπτοντας όλη τη φασματική περιοχή από $100-3,200\text{ cm}^{-1}$.

4.6 Βιβλιογραφία

1. R. Diaz, J. Katsarava, J. Puiggali. Int. J. Mol. Sci. 2014; 15: 7064-7123.
2. J. Xu, B.H. Guo. In *Plastics from Bacteria*; Chen G-Q, ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; 14 p. 347.
3. M. Garin, L. Tighzert, I. Vroman, S. Marinkovic, B. Estrine. J. Appl. Polym. Sci. 2014, DOI: 10.1002/APP.40639.
4. R.P. Babu RP, K. O Connor, R. Seeram. Biomaterials 2013; 2: 8.
5. J. Xu, B.H. Guo. Biotechnol. J. 2010; 5: 1149–1163.
6. SUCCIPACK FP 7 Project, www.succipack.eu
7. Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
8. Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009, σελ. 44-47, 83-87.
9. V. Filgueiras, S. Vougiouka, C. Papaspyrides, E. Lima, J. Pinto. Macromol. Mater. Eng. 2011; 296: 113-121.

10. S. Vougiouka, P. Theodoulou, A. Symeonidou, C. Papaspyrides, R. Pfaendner. *Polym. Degrad. Stab.* 2013; 98: 2473-2481.
11. Α.Γ. Ανδρεόπουλος, Π.Α. Ταραντίλη, Σημειώσεις Μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008, σελ 91-92, 172-173.
12. Σ. Βουγιούκα, Σημειώσεις του μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, σελ. 166-170.
13. Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου Μ, «Φυσικές Μέθοδοι ανάλυσης- Οπτικές Μέθοδοι», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1987 σελ. 321-329.
14. ASTM D 2857-70 Dilute Solution viscosity of Polymers
15. A.D. Jenkins, *Polymer Science*, North-Holland Publishing Company, 1972, p. 149-153.
16. P.C. Painter, M.M. Coleman. *Fundamentals of Polymer Science: An introduction Test*, Lancaster Parel Technomic. 343-352.
17. O.F. Solomon, I.Z. Ciuta. *J. Appl. Polym. Sci.* 1962; 6: 683.
18. *Encyclopedia of Polymer Science*, Vol 05 263-285, Vol 07 504-510.
19. Α. Παππά. «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004. σελ. 74-78, 142-154, 158-159, 213-215.
20. S.J. Ferrito. *Encyclopedia of Chromatography*, Second Edition, CRC Press 2005, p.1312-1314.
21. E.K. Kim, J.S. Bae, S.S. Im, B.C. Kim, Y.K. Han. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 80: 1388-1394.
22. Q.Y. Zhu, Y.S. He, J.B. Zeng, Q. Huang, Y.Z. Wang. *Mater. Chem. Phys.* 2011;130:943-949.
23. Ι. Ν. Γεωργουσοπούλου, Ανάπτυξη διεργασιών μεταπολυμερισμού και ανακύκλωσης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα). Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα 2012.
24. G. Bogdanic. Group contribution methods for estimating the properties of polymer systems. *Hem. Ind.* 2006; 60: 287-305.
25. Y. Zhang, Z.G. Feng, A.Y. Zhang. *Polym. Int.* 2003; 58: 1351-1358.
26. Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi. *Polym.* 2003; 44: 3095–3099.
27. S.M. Lee, D. Cho, W.H. Park, S.G. Lee, S.O. Han, L.T. Drzal. *Comp. Sci. Techn.* 2005; 65: 647–657.
28. Y.F. Shih, W.C. Lee, R.J. Jeng, C.M. Huang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006; 99: 188–199.
29. C.F. Kuan, C.C.M. Ma, H.C. Kuan, H.L. Wu, Y.M. Liao. *Compos. Sci. Techn.* 2006; 66: 2231-2241.
30. S.Y. Hwang, X.Y. Jin, E.S. Yoo, S.S. Im. *Polym.* 2011; 52: 2784-2791.
31. D.I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, 2002, p. 39-50.

Κεφάλαιο 5.

Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε πετροχημικής προέλευσης PBS ως μέθοδος παραγωγής

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μελέτη του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) σε δείγματα PBS πετροχημικής προέλευσης. Στόχος ήταν η παραγωγή τελικών προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους και αναβαθμισμένων θερμικών χαρακτηριστικών, αξιοποιώντας παράλληλα το ρόλο του SSP σαν διεργασία ανακρυστάλλωσης (post-crystallization process). Για την εξεύρεση του κατάλληλου προφίλ SSP διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης, της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory, του αρχικού μοριακού βάρους και της μορφολογίας προπολυμερούς (SSP σε λεπτά φύλλα PBS) στο ρυθμό της διεργασίας. Έτσι, διάφορες ποιότητες PBS πετροχημικής προέλευσης υπεβλήθησαν σε δοκιμές SSP πλησίον του σημείου τήξης του πολυεστέρα ($[T_m - T_{SSP}] = 2-10 \text{ }^\circ\text{C}$), για χρόνους αντίδρασης μέχρι και 29 h, παρουσία ροής αζώτου ή με εφαρμογή κενού [1]

5.1 Εισαγωγή

Είναι γενικώς αποδεκτό ότι οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης είναι περισσότερο πολύπλοκες από τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού σε επίπεδο επίτευξης υψηλών μοριακών βαρών, αφού προκειμένου να επιτευχθούν οι απαιτούμενοι υψηλοί βαθμοί μετατροπής μονομερούς (98-99%), επιλέγονται παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης και υψηλές θερμοκρασίες. Κατά κανόνα, για την παραγωγή πολυεστέρων με $\overline{M}_n > 30000 \text{ g mol}^{-1}$, η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης πραγματοποιείται σε δυο στάδια [2]. Ειδικότερα για την περίπτωση των αλειφατικών πολυεστέρων, το PBS είναι ένα εμπορευματοποιημένο βιοπολυμερές του οποίου η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης οδηγεί σε $\overline{M}_n > 35000 \text{ g mol}^{-1}$, όταν στο σχήμα παραγωγής του περιλαμβάνεται ένα τελικό στάδιο επιμήκυνσης αλυσίδας. Ελάχιστες δημοσιεύσεις αναφέρουν τη σύνθεση PBS υψηλού μοριακού βάρους χωρίς επιμήκυνση αλυσίδας, και για το λόγο αυτό είναι αναπόφευκτοι οι μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης και η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών [3-6].

Όμως η εστεροποίηση/μετεστεροποίηση αποτελεί μια θερμοδυναμικά αντιστρεπτή αντίδραση και η επιλογή ακραίων θερμοκρασιών και μεγάλων χρόνων αντίδρασης δρα ευνοϊκά στην πραγματοποίηση

κάποιων παράπλευρων αντιδράσεων όπως είναι για παράδειγμα η αποσύνθεση της γλυκόλης προς σχηματισμό αλδεϋδικών προϊόντων [7], η θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς προς σχηματισμό oligομερών, H₂O και CO₂ μέσω αποικοδόμησης σε τυχαία σημεία των εστερικών αλυσίδων [8-9] και το χαρακτηριστικό κιτρίνισμα στα τελικά προϊόντα πολυσυμπύκνωσης λόγω της χρήσης καταλυτών τιτανίου [10-13]. Ειδικά για την περίπτωση του PBS, οι υψηλές θερμοκρασίες εστεροποίησης/μετεστεροποίησης παράλληλα με την εφαρμογή κενού ευνοούν ιδιαίτερα την απώλεια της BDO ($T_b = 230\text{ }^\circ\text{C}$), την αντίδραση αφυδάτωσής της που οδηγεί σε σχηματισμό τετραϋδροφουρανίου (THF) [14-16] και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις, οι οποίες συνδυαστικά δρουν καταστρεπτικά στην στοιχειομετρική ισορροπία των ακραίων δραστικών ομάδων και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους όπως είναι για παράδειγμα η υδρολυτική σταθερότητα [17-18], ενώ πολλές φορές οδηγούν σε υποβάθμιση του επιτυγχανόμενου μοριακού βάρους [19].

Τα προαναφερθέντα προβλήματα θα μπορούσαν να ελαχιστοποιηθούν με την επιλογή πιο ήπιων συνθηκών πολυμερισμού. Μια εναλλακτική προσέγγιση παραγωγής του PBS κάτω από ήπιες συνθήκες αντίδρασης αποτελεί ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (SSP) [20-31]. Ο SSP εντάσσεται στις τεχνικές πολυμερισμού μάζας (απουσία διαλύτη). Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε στερεή κατάσταση, στις άμορφες περιοχές ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς, καθώς στις περιοχές αυτές υπάρχει η απαιτούμενη κινητικότητα των αλυσίδων και των δραστικών ειδών ώστε να λάβουν χώρα αντιδράσεις αύξησης μοριακού βάρους. Βιομηχανικά ο SSP αξιοποιείται για την παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους πολυαμιδίων, όπως είναι για παράδειγμα το PA 66, και άλλων θερμοπλαστικών πολυεστέρων, όπως είναι το PET και το PBT [32-34]. Παρά την απλότητα της διεργασίας όσον αφορά στον απαιτούμενο εξοπλισμό, ορισμένες φορές είναι ιδιαίτερα δύσκολη η διατήρηση της στερεής κατάστασης, ειδικά στην περίπτωση των πολυαμιδίων (PAs), παρόλο που η θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, μια ευδιάκριτη μετάβαση από τη στερεή κατάσταση σε κατάσταση τήγματος (SMT) παρατηρείται, η οποία ευνοείται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Το φαινόμενο SMT έχει μελετηθεί εκτεταμένα από τους Paraspyrides et al. και συσχετίστηκε με τη συσσώρευση του ύδατος που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, οδηγώντας με τον τρόπο αυτό σε ενυδατωμένες («πλαστικοποιημένες») περιοχές οι οποίες λιώνουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [20-30]. Προκειμένου να αποφευχθούν τέτοιου είδους φαινόμενα προτείνεται ένα στάδιο προκρυστάλλωσης πριν από την κύρια διαδικασία SSP, κάτι το οποίο εφαρμόζεται εκτεταμένα στην περίπτωση του PET [34] και ερευνάται ακόμα στην περίπτωση του PLA [35].

Η εφαρμογή του SSP σε βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες συνιστά ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας, για το οποίο όμως υπάρχει μικρός αριθμός επιστημονικών εργασιών. Στην περίπτωση του PLA ο SSP έχει εφαρμοστεί σαν τεχνική αναδιοργάνωσης κρυσταλλικών περιοχών,

απομάκρυνσης μονομερών και σαν τελικό στάδιο επεξεργασίας [29-30], ενώ πρόσφατα εφαρμόστηκε συνδυαστικά με τον ενζυμικό πολυμερισμό [36] (Πίνακας 5.1).

Επί του παρόντος αντίστοιχη εργασία δεν έχει γίνει για την περίπτωση του PBS και μάλιστα η επιστημονική κοινότητα υπήρξε διστακτική απέναντι στην εφαρμοσιμότητα της διεργασίας για το πολυμερές αυτό. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (<114 °C) σε σύγκριση με το PET ($T_m = 260$ °C) ή ακόμα και με το PLA ($T_m = 150-160$ °C), οι οποίες με τη σειρά τους αναμένεται να οδηγήσουν σε πιο αργούς ρυθμούς αντίδρασης [24]. Αν όμως κανείς λάβει υπόψη του το γεγονός ότι οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού λαμβάνουν χώρα στις άμορφες περιοχές ενός προπολυμερούς, η εφικτότητα της διεργασίας του SSP εξαρτάται κυρίως από τη τιμή του T_g και από τα χαρακτηριστικά του προπολυμερούς, π.χ. κρυσταλλικότητα, αναλογία ακραίων δραστικών ομάδων, σωματιδιακό μέγεθος, κτλ. [26-29].

Με βάση τα παραπάνω, ο βασικός σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η μελέτη για πρώτη φορά της εφικτότητας της διεργασίας του SSP για την περίπτωση του PBS πετροχημικής προέλευσης (εμπορικά και συνθετικά δείγματα). Προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός εξετάστηκε αναλυτικά η επίδραση των πιο κρίσιμων παραμέτρων (θερμοκρασία αντίδρασης, αρχικό μοριακό βάρος προπολυμερούς, απόκλιση ακραίων ομάδων από την ιδανική στοιχειομετρία, μορφολογία προπολυμερούς) στην απόδοση της διεργασίας.

Πίνακας 5.1: Συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών εργασιών που έχουν γίνει πάνω στον PLA SSP

Βιβλιογραφία	Προπολυμερές	Προ-επεξεργασία (Pretreatment)	Καταλύτης	Πειραματικές Συνθήκες	Αρχικό~Τελικό \overline{M}_w
[38]	PLLA	Θερμική επεξεργασία για 1 h, 105°C, 0.5 Torr	0.3% SnCl ₂ 2H ₂ O/TSA	P=0.5 Torr, t=10~55h, T=130~155°C	15000~290000
[39]		Θερμική επεξεργασία για 1~2 h, 105°C, 0.5 Torr	SnCl ₂ 2H ₂ O/p- TSA=1.0	P=0.5 Torr, t=10~30h, T=140~155°C	13000~670000
[40]	PLLA			Κενό, t=15~50h, T=135°C	18000~80000
			0.1 mol % 2-αιθυλοεξανοϊκός κασσίτερος	Κενό, t=35 h, T=136°C	28000~80000
[41]	PLA		Οκτανοϊκός κασσίτερος	t=5~12h, T=150°C	26000~228000
[42]	pre-PLACN	Πολυμερισμός τήγματος & SSP	Cloisite οργανική άργιλλος (2% w/w)	t=5~25h, T=150~160°C	21000~138000
	pre-PLACN	Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου & SSP	1% w/w C20A άργιλλος σε μίγμα L-λακτιδίου-αργίλλου	t=5~10h, T=150~160°C	27900~127000
[43]	PLLA, PDLA (1:1 wt %)	Κονιορτοποίηση (150 μm), Ξήρανση υπό κενό	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=130°C	36000~202000
[44]		Κονιορτοποίηση (150μm), Ξήρανση υπό κενό, Θερμική επεξεργασία για 1h, N ₂ , 140°C	SnCl ₂ /TSA	P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C	31000~202000
[45]	PLLA		Bu ₂ Sn(OBu) ₂ (0.02% wt %)	Κενό & N ₂ , t = 240 h, T=130~170°C	2500~25000

5.2 Γενικές παρατηρήσεις επί του συνόλου των δοκιμών SSP

Όλες οι δοκιμές SSP που έλαβαν χώρα στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g (Ενότητα 4.4.2) και εξετάζονται στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 5 g ξηραμένου προπολυμερούς κάθε φορά (80 °C, 5 h), σε θερμοκρασία πλησίον του σημείου τήξης του πολυεστέρα ($[T_m - T_{SSP}] = 2-10$ °C), για χρόνους αντίδρασης που έφτασαν μέχρι και τις 29 h, σε ροή αζώτου που κυμάνθηκε μεταξύ των 500 ή 900 mLmin⁻¹, η οποία αντιστοιχούσε σε ταχύτητα 0.007 ή 0.012 m s⁻¹, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 5.2 και Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι ιδιότητες των προπολυμερών πετροχημικής προέλευσης και οι πειραματικές συνθήκες για τη διεξαγωγή των δοκιμών μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.2: Ιδιότητες των προπολυμερών των δοκιμών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης)

	Ποιότητα	Μορφολογία	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI	[COOH]	T_{m1}	T_d
			(g mol ⁻¹)	(g mol ⁻¹)		(meq kg ⁻¹)	(°C)	(°C)
F1	Εμπορική	Κόκκοι	34800	68100	1.96	61.42 ± 3.15	113.2 ± 0.8	393.7 ± 4.1
F2	Συνθετική	Νιφάδες	10400	18000	1.74	143.45 ± 1.23	115.5 ± 0.7	395.8 ± 4.0
F3	Συνθετική	Νιφάδες	16700	28700	1.72	357.26 ± 0.32	115.2 ± 0.2	395.7 ± 2.0
F4	Συνθετική	Νιφάδες	26200	46500	1.78	159.35 ± 0.61	116.6 ± 0.0	395.3 ± 0.5
F5	Συνθετική	Νιφάδες	46000	85700	1.86	101.36 ± 0.38	117.4 ± 0.2	399.1 ± 1.0
ολιγομερές	Συνθετική	Νιφάδες	2022	3892	1.92	58.64 ± 2.93	103.1 ± 0.5	Δε μετρήθηκε

Πίνακας 5.3: Σύνοψη των πειραματικών συνθηκών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g)

Ποιότητα	Αριθμός σταδίων	T_{SSP} (°C)	t (h)	N ₂ (mL min ⁻¹)
F1_105C_24h_1S	1	105	24	500
F1_110C_24h_1S	1	110	24	500
F2_113C_24h_1S	1	113	24	900
F2_118C_24h_2S	2	1 ^ο στάδιο: 113	5	900
		2 ^ο στάδιο: 118	24	900
F3_112C_24h_1S	1	112	24	900
F4_114C_24h_1S	1	114	24	900
F5_114C_24h_1S	1	114	24	900

X_YC_Zh_VS, όπου X = η ποιότητα PBS, Y = η θερμοκρασία αντίδρασης (°C), Z = ο χρόνος αντίδρασης (h), V = ο αριθμός σταδίων

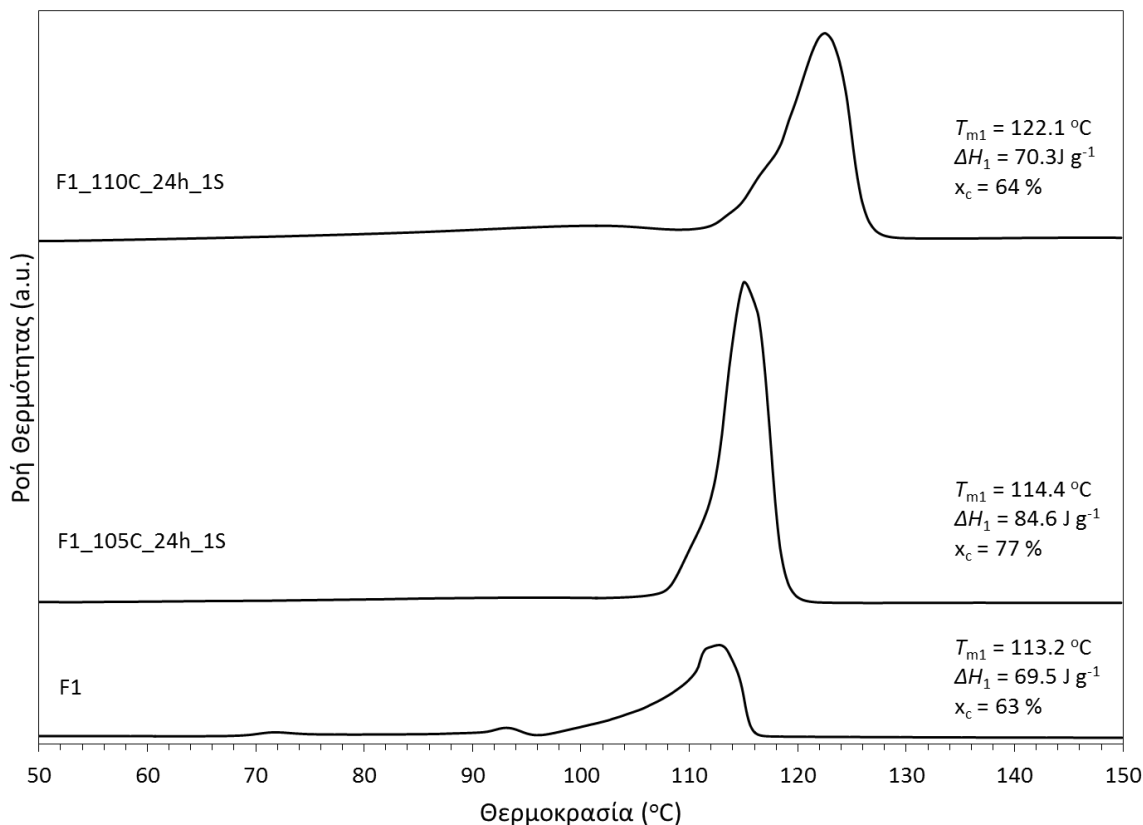
Με μια πρώτη ανάγνωση των αποτελεσμάτων (Πίνακας 5.4), ο SSP μπορεί να επιφέρει σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους μέχρι 169% σε προπολυμερή δείγματα PBS, συνδυαστικά με την κατανάλωση ομάδων [COOH] και την αύξηση των τιμών IV. Είναι σημαντικό επίσης να σημειωθεί ότι φαινόμενα συσσωμάτωσης-επίτηξης (sintering) δεν παρατηρήθηκαν, παρά το γεγονός ότι όλες οι αντιδράσεις SSP έλαβαν χώρα πολύ κοντά στο αρχικό σημείο τήξης των προπολυμερών ($[T_m-T_{SSP}] = 3-10$ °C), αποκλίνοντας κατά τον τρόπο αυτό από τις συνήθεις συνθήκες πολυμερισμού που επιλέγονται για τα PAs [25-26,29], το PET [11-13] και το PLA [29,33], όπου οι τιμές της διαφοράς $[T_m-T_{SSP}]$ είναι αρκετά υψηλότερες και κυμαίνονται μεταξύ των 20 και 30 °C.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης

	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	PDI	[COOH] (meq kg ⁻¹)	IV (dL g ⁻¹)
F1	34800	68100	1.96	61.42 ± 3.15	0.70 ± 0.01
F1_105C_24h_1S	36800	74400	2.02	57.71 ± 0.89	0.79 ± 0.02
F1_110C_24h_1S	86200	183300	2.12	20.09 ± 1.15	1.49 ± 0.03
F2	10400	18000	1.73	143.45 ± 1.23	0.21 ± 0.00
F2_113C_24h_1S	15500	29500	1.89	68.50 ± 0.48	0.56 ± 0.01
F2_118C_24h_2S	26100	58300	2.23	41.90 ± 4.38	0.72 ± 0.04
F3	16700	28700	1.72	357.26 ± 0.32	0.33 ± 0.01
F3_112C_24h_1S	15000	30100	2.00	271.82 ± 2.64	0.40 ± 0.01
F4	26200	46500	1.78	159.35 ± 0.61	0.52 ± 0.01
F4_114C_24h_1S	32700	56200	1.72	41.90 ± 4.38	0.89 ± 0.04
F5	46000	85700	1.86	101.36 ± 0.38	0.89 ± 0.03
F5_114C_24h_1S	51500	92400	1.78	101.36 ± 0.38	0.89 ± 0.03

Πέρα από την αύξηση του μοριακού βάρους, παρατηρήθηκε ότι οι θερμικές ιδιότητες αναβαθμίστηκαν σημαντικά μετά το πέρας της διεργασίας SSP, σαν αποτέλεσμα της αναδιάταξης των κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς παράλληλα με την αποβολή των ατελειών από το κρυσταλλικό πλέγμα και/ή την

πάχυνση των κρυστάλλων [35-46]. Ενδεικτικά για την ποιότητα F1 (Εικόνα 5.1), το προπολυμερές πριν τη διεργασία SSP παρουσίαζε το φαινόμενο των διπλών κορυφών τήξης, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα συνηθισμένο για την περίπτωση του PET, των πολυαμιδίων και των πολυολεφινών [12,33] και αποδίδεται συνήθως στην ύπαρξη αλυσίδων χαμηλότερης θερμικής σταθερότητας [47-48].



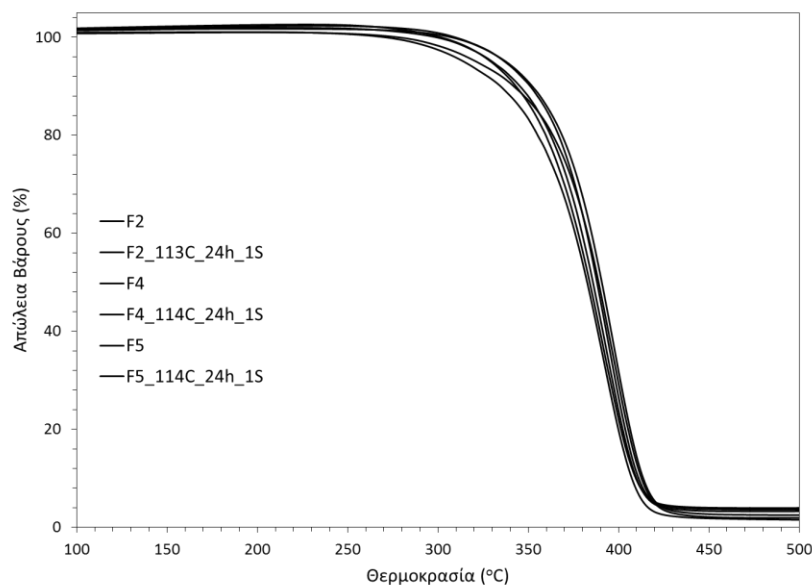
Εικόνα 5.1: Καμπύλες 1^{ης} θέρμανσης της ποιότητας F1 πριν και μετά την διεργασία μεταπολυμερισμού

Μετά τον SSP, η χαμηλότερη κορυφή τήξης στους $\sim 95\text{ °C}$ εξαλείφθηκε και αντ' αυτού έμεινε μόνο μια ενδόθερμη κορυφή, η οποία για υψηλότερες θερμοκρασίες SSP (110 °C) προκάλεσε ακόμα μεγαλύτερη μετατόπιση του σημείου τήξης των προϊόντων SSP από τους 113.2 στους 122.1 °C , προσεγγίζοντας εκείνο του HDPE ($T_m = 130\text{ °C}$). Όμοια, όλες οι υπόλοιπες ποιότητες (Πίνακας 5.5) παρουσίασαν αύξηση του T_{m1} (μέχρι τους 128 °C) και του x_c (μέχρι το 87%). Επιπρόσθετα, τα σημεία τήξης της δεύτερης θέρμανσης DSC (T_{m2}) επέστρεψαν σε τιμές πολύ κοντά στα επίπεδα του αρχικού σημείου τήξης, υποδεικνύοντας τον αντιστρεπτό χαρακτήρα της ανόπτησης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας SSP.

Πίνακας 5.5: Θερμικές ιδιότητες πετροχημικών ποιοτήτων PBS πριν και μετά τη διεργασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης

	T_{m1}	ΔH_1	x_c	T_c	ΔH_c	T_{m2}	ΔH_2	T_d
	(°C)	(J g ⁻¹)	(%)	(°C)	(J g ⁻¹)	(°C)	(J g ⁻¹)	(°C)
F2	115.5±0.7	71.7±11.5	65	71.9±0.1	73.5±4.0	113.8±0.4	87.0±1.1	395.8±4.0
F2_113C_24h_1S	125.9±0.8	90.1±5.2	82	71.1±0.0	64.5±3.7	115.6±0.2	72.6±4.2	392.5±1.4
F2_118C_24h_2S	128.1±0.6	95.5±5.2	87	71.1±0.2	67.8±1.1	115.6±0.2	76.3±1.2	396.6±2.9
F3	115.2±0.2	76.8±4.4	69	69.2±0.1	72.0±2.9	114.1±0.1	81.2±3.4	395.7±2.0
F3_112C_24h_1S	121.7±1.9	79.6±5.1	72	69.7±0.2	64.4±4.4	114.7±0.5	71.1±3.5	396.4±2.3
F4	116.6±0.0	73.5±4.2	67	69.8±0.3	67.0±0.5	114.5±0.2	77.4±0.4	395.3±0.5
F4_114C_24h_1S	124.3 ± 2.1	85.7±1.4	75	71.0±1.9	70.2±1.6	114.7±0.0	77.7±3.7	399.1±1.0
F5	117.4±0.2	62.7±9.4	57	71.3±0.7	61.0±2.9	114.8±0.4	66.9±2.7	396.8±0.7
F5_114C_24h_1S	123.2±1.3	80.5±2.8	73	73.0±0.1	61.1±2.8	114.3±0.2	67.0±2.6	392.5±1.4

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης από το τήγμα βρέθηκε ίση περίπου με τους 70 °C για το σύνολο των ποιοτήτων PBS. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η έκθεση του προπολυμερούς σε χρόνους αντίδρασης που δεν ξεπερνούν τις 24 h δεν οδηγεί σε εμφανή θερμική αποικοδόμηση, η οποία θα επηρέαζε την κινητική κρυστάλλωσης του πολυεστέρα, όπως για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί στις διακλαδωμένες αποικοδομημένες δομές του PBS [65]. Τέλος, τα αποτελέσματα από την ανάλυση TGA, έδειξαν ότι η θερμική αποικοδόμηση όλων των προϊόντων του SSP πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο (single step degradation), με τη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης (T_d) να κυμαίνεται ανάμεσα στους 392.5 και 399.1 °C και τα υπολείμματα ανάμεσα στο 1.95 μέχρι 3.91%, αντίστοιχα (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2: Θερμογραφήματα TGA των ποιοτήτων F2, F4 και F5 πριν και μετά την διεργασία μεταπολυμερισμού

Στηριζόμενοι στα ανωτέρω δεδομένα, η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης, του μοριακού βάρους του προπολυμερούς και της αναλογίας των ακραίων δραστικών ομάδων στην εφικτότητα και την απόδοση της διεργασίας SSP αξιολογήθηκαν περαιτέρω, έτσι ώστε να βρεθεί το κατάλληλο προφίλ λειτουργίας για τις πετροχημικές ποιότητες PBS.

5.3 Μελέτη κρίσιμων παραμέτρων διεργασίας SSP

5.3.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης

Για την αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης στην απόδοση του SSP αξιοποιήθηκαν τα δεδομένα από τις δοκιμές SSP της ποιότητας F1 (Πίνακας 5.4). Όταν η διεργασία SSP πραγματοποιήθηκε στους 105 °C, δηλαδή 8.2 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς, δεν προκλήθηκε σημαντική αύξηση στο MW ($\Delta \overline{M}_w = 9\%$). Όταν όμως η θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 110 °C, δηλαδή 3.2 °C κάτω από το T_m του προπολυμερούς, το \overline{M}_w αυξήθηκε κατά 169%, φτάνοντας την τιμή των 183300 g mol⁻¹. Παράλληλα, και για τις δυο πειραματικές δοκιμές, ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) παρέμεινε πρακτικά σταθερός, κάτι που υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια του μεταπολυμερισμού σχηματίστηκαν μόνο γραμμικές και όχι διακλαδωμένες αλυσίδες [50].

Στις χαμηλές θερμοκρασίες SSP (105 °C), η αύξηση του T_m συνοδεύτηκε και από αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας (Εικόνα 5.1) υποδεικνύοντας πάχυνση των κρυστάλλων, ενώ στις υψηλότερες

Θερμοκρασίες SSP παρατηρήθηκε αποκλειστικά τελειοποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος αφού η ΔH_1 (και κατ' επέκταση το x_c) διατηρήθηκαν σταθερά. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να συσχετισθεί επιπρόσθετα με την παράλληλη αύξηση του MB, καθώς ενδεχομένως η πάχυνση των κρυστάλλων να παρεμποδίσθηκε από το μεγάλο μήκος των μακρομορίων.

5.3.2 Η επίδραση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς

Μια άλλη καθοριστική παράμετρος του SSP η οποία μελετάται κατά κόρον προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της διεργασίας είναι το αρχικό μοριακό βάρος του προπολυμερούς. Προς αυτή την κατεύθυνση τρεις διαφορετικές ποιότητες PBS πετροχημικής προέλευσης, χαμηλού (ποιότητα F2), μεσαίου (ποιότητα F4), και υψηλού μοριακού βάρους (MW) (ποιότητα F5), με παραπλήσια αρχική συγκέντρωση σε καρβοξύλια COOH, υπεβλήθησαν σε δοκιμές SSP, σε θερμοκρασία περίπου 3.0 °C κάτω από το εκάστοτε T_m του προπολυμερούς για 24 h. Από το σύνολο των δοκιμών καταγράφηκε μεγαλύτερη απόδοση μεταπολυμερισμού για το δείγμα χαμηλού MW (F2), το οποίο σημείωσε αύξηση του \overline{M}_w ίση με 64%, σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση της τάξεως του 21% για την ποιότητα μεσαίου MW (F4) και του 8% για την ποιότητα υψηλού MW (F5) (Πίνακας 5.4). Παρόμοιο προφίλ μεταπολυμερισμού έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του SSP του PLA [33,50], όπου οι πιο ενισχυμένοι ρυθμοί SSP σημειώθηκαν για χαμηλού MB προπολυμερή λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ακραίων δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, οι οποίες με τη σειρά τους προκάλεσαν αύξηση του ελεύθερου όγκου, της κινητικότητας της πολυμερικής αλυσίδας καθώς επίσης και της διάχυσης των παραπροϊόντων [33,50].

5.3.3 Η επίδραση της στοιχειομετρίας των ακραίων δραστικών ομάδων

Η αναλογία των δραστικών ακραίων ομάδων σε ένα προπολυμερές ($r=[OH]/[COOH]$), εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις επιλεχθείσες συνθήκες για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού τήγματος, οι οποίες συχνά ευνοούν την απώλεια της πτητικής BDO [50-52]. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής η αναλογία r συσχετίστηκε με την απόδοση του SSP. Προς αυτή την κατεύθυνση, δυο ποιότητες PBS παρόμοιου αρχικού \overline{M}_n (F2 και F3), αλλά με διαφορετική αρχική συγκέντρωση [COOH] υπεβλήθησαν σε δοκιμές SSP, σε θερμοκρασία περίπου 3 °C κάτω από το T_m του προπολυμερούς, για 24 h. Όπως ήταν αναμενόμενο, η ποιότητα F3 που είχε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση [COOH] παρουσίασε χαμηλή απόδοση SSP δηλαδή 5% αύξηση στην τιμή του \overline{M}_w , σε σύγκριση με την πιο ισορροπημένη στοιχειομετρικά ποιότητα F2 (64% αύξηση στην τιμή του \overline{M}_w) (Πίνακας 5.4).

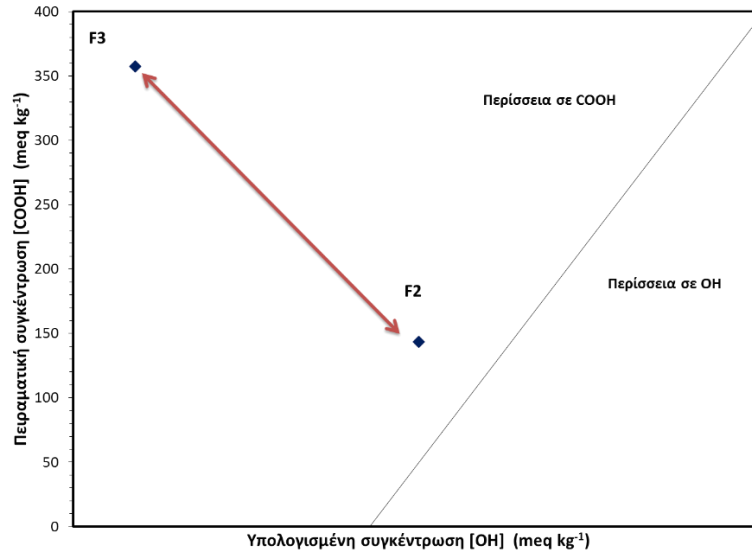
Επιπρόσθετα, επιχειρήθηκε να γίνει εκτίμηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων ([OH], meq kg⁻¹), χρησιμοποιώντας για τον θεωρητικό υπολογισμό τους την παρακάτω εξίσωση (εξ. 5.1), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές σε εργασίες που αφορούν την κινητική μελέτη του SSP [17]:

$$[\text{OH}] = \frac{2 \times 10^6}{M_n} - [\text{COOH}] \quad (\text{εξ. 5.1})$$

όπου [COOH] (meq kg⁻¹) είναι η τιμή της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων όπως καταγράφεται από την ανάλυση ακραίων ομάδων (εξ. 4.20) και \overline{M}_n (g mol⁻¹) η τιμή του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους, όπως καταγράφεται από την ανάλυση GPC ή την ανάλυση ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος, με την παραδοχή ότι ο δείκτης πολυδιασποράς είναι ίσος με 2 (εξ. 4.18).

Πράγματι, όταν υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των OH στις περιπτώσεις πολυμερικών αλυσίδων με περίσσεια σε καρβοξυλικές ακραίες ομάδες, οι υπολογισμοί οδηγούν σε αρνητικές τιμές συγκέντρωσης υδροξυλομάδων, οι οποίες προφανώς και είναι αυθαίρετες. Όμως παρέχουν ένδειξη σχετικά με την επιδεκτικότητα του πολυμερούς σε SSP. Πιο αναλυτικά, μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory ($r = 1$, όπου $r = [\text{OH}]/[\text{COOH}]$) συνεπάγεται χαμηλότερη αναμενόμενη επιδεκτικότητα πολυμερισμού κατά τη διάρκεια του SSP.

Έτσι, για τις ποιότητες F2 και F3 όταν ποσοτικοποιήθηκε η απόκλισή τους από την στοιχειομετρική ισορροπία ($r=1$) κατέστη έκδηλο ότι η ποιότητα F3 παρουσίασε μεγαλύτερη περίσσεια σε ακραίες ομάδες COOH, οι οποίες αναστέλλουν την επιδεκτικότητα του πολυμερούς για περαιτέρω πολυμερισμό (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3: Ποσοτικοποίηση της επιδεκτικότητας των προπολυμερών PBS σε SSP

5.3.4 Η επίδραση του σταδίου της προκρυστάλλωσης

Στοχεύοντας στη βέλτιστη επιτυγχανόμενη απόδοση SSP επιλέχθηκε η πετροχημική ποιότητα χαμηλού μοριακού MB F2, η οποία ήταν πιο κοντά στην ιδανική στοιχειομετρία ($r=1$) σε σχέση με τα υπόλοιπα προπολυμερή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω, ο SSP για 24 h οδήγησε σε αντιστρεπτή βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων των προπολυμερών PBS. Αξιοποιώντας την προκληθείσα από τον SSP αύξηση του T_m , πραγματοποιήθηκε μια διεργασία SSP δύο σταδίων, συνολικής διάρκειας 29 h, με το πρώτο στάδιο (5 h) να εξυπηρετεί ως στάδιο προκρυστάλλωσης, όπως εφαρμόζεται για την παραγωγή του PET και του PLA [12,33], και το δεύτερο στάδιο να μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία έτσι ώστε να ευνοηθούν οι αντιδράσεις αύξησης του MB (F2_118C_24h_2S) (Πίνακας 5.4). Στην περίπτωση μας, η υψηλότερη θερμοκρασία του δεύτερου σταδίου (118 °C) βελτίωσε ακόμα περισσότερο το ρυθμό SSP, οδηγώντας σε \overline{M}_w με τιμή τριπλάσια από αυτή του αρχικού (ίση με 58300 g mol⁻¹). Ακόμη, τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC έδειξαν ότι η διεργασία SSP δύο σταδίων προκάλεσε τη μεγαλύτερη αύξηση στο σημείο τήξης του πολυεστέρα ($\Delta T_m \sim 13$ °C) και στο βαθμό κρυσταλλικότητας (Πίνακας 5.5).

5.3.5 Η επίδραση της μορφολογίας του προπολυμερούς

Η απόδοση του SSP επηρεάζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του προπολυμερούς. Όταν το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση του παραπροϊόντος μέσα στο σωματίδιο (εσωτερική διάχυση), το σωματιδιακό μέγεθος επηρεάζει το συνολικό ρυθμό, αλλά η επίδραση αυτή εξασθενεί σε περίπτωση που η διεργασία ελέγχεται και από τη διάχυση και από τη χημική αντίδραση.

Έχει αποδειχθεί μάλιστα πως ελαττώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του προπολυμερούς ενισχύεται ο ρυθμός SSP [26,28-29].

Με βάση τα παραπάνω διεξήχθησαν δοκιμές SSP σε λεπτά φύλλα PBS μορφοποιημένα με εκβολή (foils) στη διάταξη του φούρνου (Ενότητα 4.4.3) και σε κενό 60 mbar. Σκοπός των δοκιμών αυτών ήταν να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί αντίδρασης, χωρίς την επίδραση των φαινομένων διάχυσης, τα οποία επιβραδύνουν τη μεταφορά του παραπροϊόντος από το εσωτερικό του πολυμερούς προς την επιφάνειά του. Για τη μελέτη της επίδρασης της γεωμετρίας του προπολυμερούς στην επιδεκτικότητα σε μεταπολυμερισμό έγινε αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου αντίδρασης και της τεχνικής απομάκρυνσης παραπροϊόντος.

Σε πρώτο στάδιο ήταν αναγκαίο να διαπιστωθεί η ομοιόμορφη διεξαγωγή της αντίδρασης μεταπολυμερισμού στην περίπτωση των λεπτών φύλλων PBS, μέσω της ανάλυσης ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος. Αντιπροσωπευτικά, για το προϊόν Foils_108C_6h_vac (108 °C, 6h, διάταξη κενού) για τη μέτρηση του IV πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε τρία τυχαία σημεία του, κατά το μήκος, το πλάτος και το κέντρο του δείγματος. Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.6 καταδεικνύεται ότι οι αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων είναι αμελητέες και δεν ξεπερνούν τη διαφορά των 3 dL g⁻¹, επιβεβαιώνοντας την ομοιόμορφη διεξαγωγή του SSP σε όλη τη μάζα των δειγμάτων.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος του προϊόντος μεταπολυμερισμού Foils_108C_6h_vac, με βάση το σημείο δειγματοληψίας

Δείγμα	IV (dL g ⁻¹)	IV _{mean} (dL g ⁻¹)
Foils_108C_6h_vac-center	1.05 ± 0.01	
Foils_108C_6h_vac-side	1.06 ± 0.00	1.05 ± 0.02
Foils_108C_6h_vac-bottom	1.03 ± 0.00	

5.3.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Για τη μελέτη της επίδρασης της μεταβολής της θερμοκρασίας στην απόδοση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του Πίνακα 5.7. Όταν η αντίδραση μεταπολυμερισμού πραγματοποιήθηκε στους 108 °C, για 6 h και κενό 60 mbar, δηλαδή 9.4 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς, δεν προκλήθηκε σημαντική αύξηση στο MW ($\Delta \overline{M}_w = 11.5\%$). Ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία ακόμα πιο κοντά στο σημείο τήξης του πολυεστέρα, δηλαδή 3.4 °C κάτω από το T_m του προπολυμερούς (Foils_114C_6h_vac), η απόδοση δεν σημείωσε κάποια βελτίωση σε επίπεδο MW ($\Delta \overline{M}_w = 10.5\%$). Ο δείκτης πολυδιασποράς επίσης και στις δυο πειραματικές δοκιμές παρέμεινε πρακτικά σταθερός, κάτι που υποδεικνύει ότι κατά τη

διάρκεια του μεταπολυμερισμού σχηματίστηκαν μόνο γραμμικές και όχι διακλαδωμένες αλυσίδες [50]. Ομοίως, η μεταβολή του ιξώδους διαλύματος και της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων δε σημείωσε ιδιαίτερη διακύμανση και κινείται στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού, και κατ' επέκταση η αύξηση της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων και του ρυθμού SSP, δεν επηρέασε στην περίπτωση αυτή την απόδοση της αντίδρασης. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο υψηλό μοριακό βάρος του προπολυμερούς, καθώς επίσης και την απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory [50].

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού των λεπτών φύλλων PBS στη διάταξη κενού (60 mbar)

Δείγμα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	$\Delta(\overline{M}_n)$ (%)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	$\Delta(\overline{M}_w)$ (%)	PDI	IV (dL g ⁻¹)	[COOH] (meq kg ⁻¹)
Foils	52072	-	112294	-	2.16	0.94 ± 0.00	46.33 ± 0.31
Foils_108C_6h_vac	58047	11.5	115023	2.4	1.98	1.05 ± 0.02	53.75 ± 1.48
Foils_114C_6h_vac	57526	10.5	114118	1.5	1.98	0.97 ± 0.04	48.24 ± 1.16
Foils_114C_8h_vac	52620	1	111346	0.8	2.12	1.00 ± 0.01	50.48 ± 1.96
Foils_114C_10h_vac	56391	8.2	116128	3.4	2.05	1.03 ± 0.05	51.30 ± 1.99
Foils_114C_24h_vac	-	-	-	-	-*	1.02 ± 0.04	44.02 ± 1.09

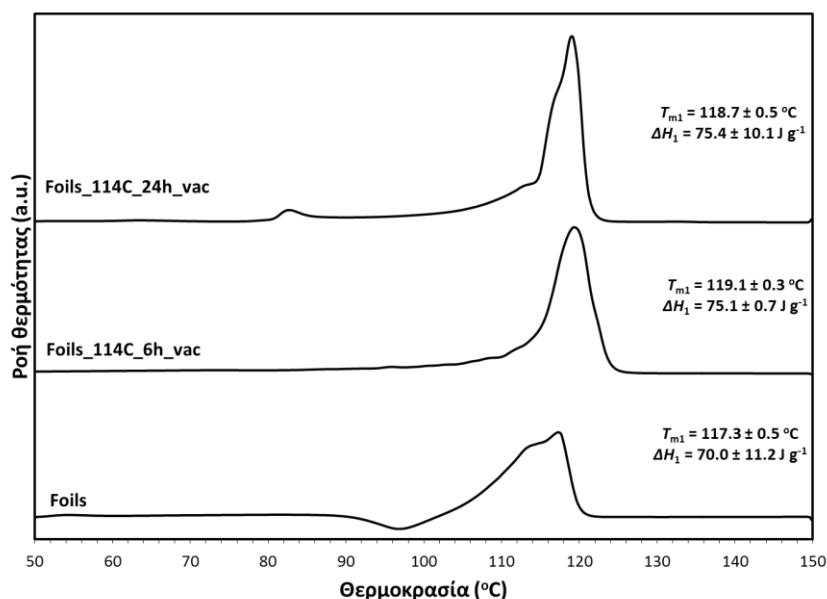
*για την ποιότητα Foils_114C_24h_vac δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση GPC

5.3.5.2 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές SSP στη διάταξη εφαρμογής κενού, στους 114 °C, για 6, 8, 10 και 24 ώρες. Από τον Πίνακα 5.7 φαίνεται ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα σε επίπεδο αύξησης ιξώδους και συγκέντρωσης καρβοξυλομάδων καταγράφηκαν για χρόνο αντίδρασης 24 h (Δ (IV) = 8.5% και Δ [COOH] = 5.0%). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρεται ότι στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης είναι απαραίτητοι για την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών, ώστε να αυξηθεί η πιθανότητα οι ακραίες δραστικές ομάδες να «βρεθούν» και να σχηματίσουν νέους εστερικούς δεσμούς. Παρόλα αυτά, η επιτευχθείσα αύξηση μοριακού βάρους δεν μπορεί να θεωρηθεί σημαντική.

Όσον αφορά τα θερμικά χαρακτηριστικά των προϊόντων SSP, στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά τα αποτελέσματα της 1^{ης} θέρμανσης της ανάλυσης DSC για το δείγμα αναφοράς και τα προϊόντα μεταπολυμερισμού με θερμοκρασία αντίδρασης 114 °C, στη διάταξη υπό κενό, μετά από 6 και 24 ώρες. Με μια πρώτη ανάγνωση, η καμπύλη του δείγματος αναφοράς (Foils) παρουσιάζει το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης [47-48], σε αντίθεση με τα προϊόντα SSP των οποίων η μορφολογία των καμπυλών DSC είναι σχετικά βελτιωμένη. Επιπρόσθετα, το σημείο τήξης T_{m1} και ο βαθμός κρυσταλλικότητας

του Foils_114C_24h_vac ενισχύθηκαν κατά 2°C και 6.5%, αντίστοιχα. Βάσει των παραπάνω καθίσταται φανερό ότι και στην περίπτωση του μεταπολυμερισμού των λεπτών φύλλων PBS ο SSP έδρασε σαν τεχνολογία ανακρυστάλλωσης και αναδιάταξης των κρυστάλλων μικρότερης θερμικής σταθερότητας σε πιο τέλεια κρυσταλλικά πλέγματα, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις δοκιμές πολυμερισμού στα δείγματα PBS κοκκώδους μορφής [12]. Σε αυτό το θερμικό προφίλ ενδεχομένως να έπαιξε ρόλο το αρκετά υψηλότερο μοριακό βάρος του εξεταζόμενου προπολυμερούς, το οποίο περιορίζει σημαντικά την επιδεκτικότητα των κρυστάλλων σε αναδιοργάνωση [42].



Εικόνα 5.4: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος PBS Foils, πριν και μετά τον SSP

5.3.5.3 Επίδραση της τεχνικής απομάκρυνσης παραπροϊόντος

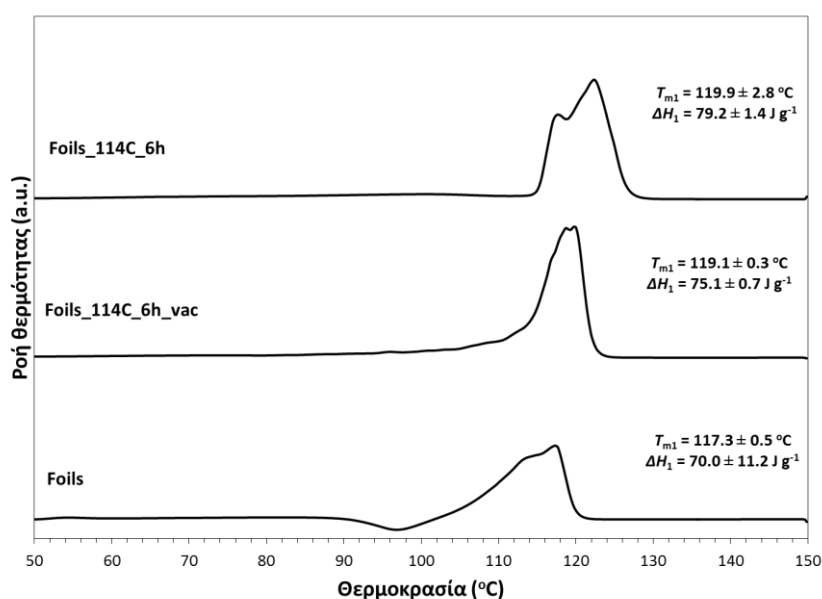
Στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση της τεχνικής απομάκρυνσης παραπροϊόντος στον μεταπολυμερισμό λεπτών φύλλων PBS, δίνοντας έμφαση στα θερμικά χαρακτηριστικά των προϊόντων SSP. Προς αυτή την κατεύθυνση, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές SSP στους 114 °C, για 6 ώρες και μεταβλητό παράγοντα την τεχνική απομάκρυνσης του παραπροϊόντος. Έτσι, τα πειράματα που θα αναλυθούν στη συνέχεια διεξήχθησαν στη διάταξη κενού (60 mbar) και στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (παροχή αζώτου 10.8 m³ kg⁻¹ h⁻¹).

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού των λεπτών φύλλων PBS

Δείγμα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	$\Delta(\overline{M}_n)$ (%)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	$\Delta(\overline{M}_w)$ (%)	PDI	IV (dL g ⁻¹)	[COOH] (meq kg ⁻¹)
Foils	52072	-	112294	-	2.16	0.94 ± 0.00	46.33 ± 0.31
Foils_114C_6h_vac	57526	11.5	114118	2.4	1.98	0.99 ± 0.04	48.24 ± 1.16
Foils_114C_6h	41823	-0.19	112162	0.0	2.68	0.99 ± 0.03	55.15 ± 0.24

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.8 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι και στις δύο περιπτώσεις το ιξώδες και η κατανάλωση σε καρβοξύλια σημειώνουν μικρή αύξηση η οποία βρίσκεται στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Η ανάλυση GPC έρχεται να επιβεβαιώσει τα παραπάνω, με τα αποτελέσματα της δοκιμής στη διάταξη υπό κενό να είναι ελαφρώς βελτιωμένα σε σχέση με τα αποτελέσματα από τη δοκιμή στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης. Πιο αναλυτικά, το Foils_114C_6h_vac σημείωσε αύξηση στο \overline{M}_w ίση με 2.4%, σε σχέση με το Foils_114C_6h του οποίου το \overline{M}_w έμεινε σταθερό. Με άλλα λόγια, η τεχνική απομάκρυνσης παραπροϊόντος δεν επέδρασε σημαντικά στην τελική απόδοση σε επίπεδο μοριακού βάρους.

Η ελαφρώς βελτιωμένη απόδοση SSP του Foils_114C_6h_vac σε σχέση με το Foils_114C_6h αποτυπώθηκε και σε επίπεδο θερμικών ιδιοτήτων (Εικόνα 5.5), με το δεύτερο να παρουσιάζει μεγάλη τυπική απόκλιση του σημείου τήξης (stdev = 2.8 °C) και πολλαπλές κορυφές τήξης, πιθανόν λόγω της ανακρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του SSP.



Εικόνα 5.5: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος PBS Foils, πριν και μετά τον SSP

5.4 Συμπεράσματα

Ο στόχος των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό ήταν σε πρώτο επίπεδο να εξεταστεί η εφικτότητα της διεργασίας πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) σαν επέκταση της διεργασίας πολυμερισμού τήγματος για την παραγωγή PBS. Η μελέτη εστιάστηκε στην αξιολόγηση της επίδρασης των πιο κρίσιμων παραμέτρων που εμπλέκονται στη διεργασία, όπως είναι για παράδειγμα η θερμοκρασία αντίδρασης, το αρχικό μοριακό βάρος του προπολυμερούς, η απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία και η μορφολογία του προπολυμερούς.

Αποδείχθηκε ότι ο SSP μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ενίσχυση του μοριακού βάρους και των θερμικών ιδιοτήτων, με τα καλύτερα αποτελέσματα να προκύπτουν μετά από διεργασία δύο σταδίων, σε θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της τάξεως των 3 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς, για χαμηλού μοριακού βάρους προπολυμερή. Πέρα από τη θερμοκρασία αντίδρασης, η πιο κρίσιμη παράμετρος για την επιτυχία της διεργασίας βρέθηκε να είναι η απόκλιση από την στοιχειομετρική αναλογία των ακραίων δραστικών ομάδων. Η απόκλιση αυτή και συγκεκριμένα η περίσσεια σε καρβοξύλια δημιούργησε σημαντικές δυσχέρειες στην επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών.

Όσον αφορά στην μορφολογία του προπολυμερούς, στα πλαίσια της οποίας διεξήχθη για πρώτη φορά SSP σε λεπτά φύλλα PBS τα οποία είχαν μορφοποιηθεί με εκβολή, βρέθηκε ότι η αύξηση της επιφάνειας απομάκρυνσης παραπροϊόντος δεν ενίσχυσε ιδιαίτερα το ρυθμό SSP. Περισσότερο ευεργετική υπήρξε η επίδραση του SSP στα θερμικά χαρακτηριστικά των προϊόντων αυτών, αφού οδήγησε σε ελαφριά ενίσχυση του σημείου τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας, παράλληλα με βελτίωση της μορφολογίας της ενδοθέρμου. Βάσει αυτού, θα μπορούσε ο SSP στη διάταξη κενού να χρησιμοποιηθεί ενδεχομένως σαν μια γρήγορη και εύκολη λύση αναβάθμισης των θερμικών ιδιοτήτων υδρολυμένων μορφοποιημένων αντικειμένων SSP έπειτα από παρατεταμένο χρόνο αποθήκευσης για παράδειγμα.

5.4 Βιβλιογραφία

1. C.D. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I.N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Joly, P. Dole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016; 55(20): 5832-5842.
2. A. A. Tracton. *Coatings Technology Handbook*; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2006, Chapter 50.
3. D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 31.
4. G. Montaudo, Rizzarelli. *P. Polym. Degrad. Stab.* 2000; 70: 305.
5. G. Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris. *Biomacromolecules* 2007; 8: 2437.

6. G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, D.S. Achilias, S. Nanaki, N. Karagiannidis. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2010; 48: 672.
7. R. Hill. *Fibres from Synthetic Polymers*; Elsevier Pub. Co.: New York, 1953, Chapter 6.
8. D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Montaudo. *Macromolecules* 1986; 19: 1643.
9. G. Liu, X. Kong, H. Wan, S. Narine. *Biomacromolecules* 2008; 9: 949.
10. N. Jacquel, F. Freyermouth, F. Fenouillot, A. Rousseau, J.P. Pascault, P. Fuertes, R. Saint-Loup. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011; 49: 5301–5312.
11. F.J. Medellin-Rodriguez, R. Lopez-Guillen, M.A. Waldo-Mendoza. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 75: 78-86.
12. V. Filgueiras, S.N. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides, E.L. Lima, J.C. Pinto. *Macrom. Mat. Eng.* 2011; 296: 113-121.
13. B. Duh. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 89: 3188-3200.
14. J. Xu, B.H. Guo. In *Plastics from Bacteria*; Chen G-Q, ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; 14: 347.
15. M. Garin, L. Tighzert, I. Vroman, S. Marinkovic, B. Estrine. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, DOI: 10.1002/APP.40639.
16. J. Xu, B.H. Guo. *Biotechnol. J.* 2010; 5: 1149–1163.
17. Y. Ye, K.Y. Choi. *Polymer* 2008; 49: 2817-2824.
18. J.M. Gooijer, M. Scheltus, M.A.G. Jansen, C.E. Koning. *Polymer* 2003; 44: 2201-2211.
19. X. Kong, H. Qi, J.M. Curtis. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, DOI: 10.1002/app.40579.
20. C. Papaspyrides, E. Kampouris. *Polymer* 1984; 25: 791-796.
21. C. Papaspyrides, E. Kampouris. *Polymer* 1986; 27 : 1437-1440.
22. C. Papaspyrides, Solid state polyamidation of nylon salts. *Polymer* 1988; 29: 114.
23. C. Papaspyrides. *Polymer* 1990; 31(3): 490-495.
24. C. Papaspyrides. Solid state polyamidation processes. *Polym. Int.* 1992; 29: 293-298.
25. C.D. Papaspyrides CD. Solid State Polyamidation. In: *The polymeric materials encyclopedia* (ed. J.C. Salamone), CRC Press, Inc. 1996; 7819-7831.
26. S. Vouyiouka, E. Karakatsani, C. Papaspyrides. *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30(1): 10 – 37.
27. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, I.V. Bletsos. *Polymer* 2006; 47: 1020-1027.
28. C. Papaspyrides, S. Vouyiouka, Editors. *Solid state polymerization*. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2009.
29. S. Vouyiouka, C. Papaspyrides. Solid state polymerization. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 4th edition. NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2011; 1-32.
30. J. Zhang, X.J. Shen, L.F. Feng, J.J. Wang. 2013; DOI: 10.1002/APP.37660.
31. Y.J. Kim, J. Kim, S.G. Oh. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012; 51: 2904-2912.
32. J.B. McKinlay, C. Vieille, J.G. Zeikus. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007; 76: 727–740.

33. S. Vouyiouka, P. Theodoulou, A. Symeonidou, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *Polym. Degrad. Stab.* 2013; 98: 2473-2481.
34. T.Y. Kim, E.A. Lofgren, S.A. Jabarin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 89: 197-212.
35. G. Bogdanic. *Hem. Ind.* 2006; 60: 287-305.
36. M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides, E. Topakas, L.M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/app.40820.
37. K. Shinno, M. Miyamoto, Y. Kimura, Y. Hirai, H. Yoshitome. *Macromol.* 1997; 30(21): 6438-6444.
38. S.I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C. W. Lee. *High Perform. Polym.* 2001; 13: 189-196.
39. S.I. Moon, C. W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Polymer* 2001; 42: 5059-5062.
40. H. Xu, M. Luo, M. Yu, C. Teng, S. Xie. *J. Macromol. Sci. Part B: Phys* 2006; 45: 681-687.
41. H. Nanavati, V. Katiyar. WO 2009/007989 A2.
42. V. Katiyar, H. Nanavati. *Polym. Comp.* 2011; 32: 497-509.
43. K. Fukushima, M. Hirata, Y. Kimura. *Macromolecules* 2007; 40: 3049-3055.
44. K. Fukushima, Y. Kimura. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008; 46: 3714-3722.
45. G. Perego, G.D. Cella: Mechanical properties. in 'Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications' (eds.: Auras R., Lim L-T., Selke S., Tsuji H.) Wiley, Hoboken, 141-153 (2010). DOI: 10.1002/9780470649848.ch11
46. B. Culbert, A. Christel. Continuous solid state polycondensation of polyesters. In: Scheirs J, Long T, Editors. *Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters.* NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2003.
47. M. Yasunniwa, S. Tsubakihara, T.J. Satou, K. Iura. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2005; 43: 2039-2047.
48. M. Yasunniwa, T.J. Satou. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2002; 40: 2411-2420.
49. I. N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, P. Dole, C.D. Papaspyrides. *Polym. Degrad. Stab.* 2016; 128: 182-192.
50. V. Katiyar, M.S. Shaama, H.J. Nanavati. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011; 122(5): 2966-2980.
51. R.J. Young, P.A. Lovell. *Introduction to polymers.* CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
52. P.C. Hiemenz, T.P. Lodge. *Polymer Chemistry.* CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.

Κεφάλαιο 6.

Παρακολούθηση του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης του PBS με την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης (intelligent labelling)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται για πρώτη φορά η τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης για την παρακολούθηση της πορείας του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP) του PBS. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά φθορίζουσα μοριακή μηχανή (fluorescent probe) (9-2-carboxy-2-cyanoethyljulolidine CCVJ), η οποία ενσωματώθηκε στην μάζα του PBS σε συγκέντρωση 100 ppm, προκειμένου να καταγραφούν οι αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο μικρο-περιβάλλον του πολυεστέρα κατά τη διάρκεια του SSP. Οι δοκιμές μεταπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν σε ένα ή δύο στάδια, έχοντας ως πρώτες ύλες εμπορικές και συνθετικές ποιότητες PBS. Στα πλαίσια των δοκιμών αυτών έγινε συσχετισμός των αλλαγών στο μοριακό βάρος, την πολικότητα του περιβάλλοντος μέσου και των θερμικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα με την ένταση φθορισμού, ενώ αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του CCVJ ως μοριακή μηχανή και ως σολβατοχρωμικός ιχνηθέτης. Τα αποτελέσματα της μεθόδου συνέβαλλαν σημαντικά στην βαθύτερη κατανόηση των αλλαγών που λαμβάνουν χώρα στο μικρο-περιβάλλον του PBS και στην ανάπτυξη του βέλτιστου προφίλ διεργασίας [1].

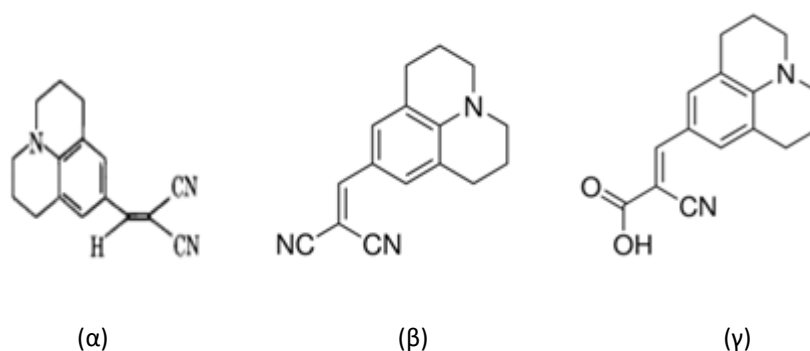
6.1 Εισαγωγή

Τα φθορίζοντα μόρια (fluorescent molecules) χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την παρακολούθηση της πολυμερικής δομής, των ιδιοτήτων και των διεργασιών, λόγω της εύκολης εφαρμογής τους και της μεγάλης ευαισθησίας που διαθέτουν [2]. Τυπικά πεδία εφαρμογής της φασματομετρίας φθορισμού περιλαμβάνουν την παρακολούθηση της κινητικής πολυμερισμού [3-4], των αλλαγών του μικρο-περιβάλλοντος [5-6], της κινητικότητας της πολυμερικής αλυσίδας [7-8], και των διαπλοκών (entanglements) αυτής [9-10], των θερμικών μεταπτώσεων [11] και των μεταπτώσεων φάσης [12-13], των μηχανικών καταπονήσεων [14], της γήρανσης [15-16], και της αποικοδόμησης [17-18]. Η χρήση της φασματομετρίας φθορισμού για την *in situ* παρακολούθηση της κινητικής των αντιδράσεων πολυμερισμού, στηρίζεται συνήθως στις αλλαγές στην ένταση φθορισμού (fluorescent quantum yield), του χρόνου ζωής και του χρώματος εκπομπής [2]. Ο φθορισμός αποτελεί ένα φωτοφυσικό φαινόμενο, κατά το οποίο μια ουσία εκπέμπει φως έπειτα από

απορρόφηση φωτός ή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το εκπεμπόμενο φως έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος, και κατά συνέπεια ενέργεια, σε σχέση με την ακτινοβολία που απορροφήθηκε. Όμως, όταν η απορροφημένη ακτινοβολία είναι ισχυρή, είναι πιθανόν ένα ηλεκτρόνιο να απορροφήσει δύο φωτόνια. Τα πιο θεαματικά παραδείγματα φθορισμού συμβαίνουν όταν η ακτινοβολία είναι στην υπεριώδη περιοχή του φωτός και άρα είναι αόρατη, ενώ το εκπεμπόμενο φως είναι στην ορατή περιοχή [19-20].

Με βάση τα παραπάνω και έχοντας ως στόχο την εξεύρεση ενός βελτιστοποιημένου προφίλ παραγωγής PBS, το οποίο αξιοποιεί τον SSP σαν τελικό στάδιο, επιστρατεύτηκε για πρώτη φορά η τεχνική της «έξυπνης ιχνηθέτησης» (intelligent labelling). Μέχρι στιγμής συνήθειες τεχνικές που επιλέγονται για την παρακολούθηση της πορείας του SSP είναι η ιζοδομετρία αραιού διαλύματος, η φασματομετρία $^1\text{H-NMR}$ [21], η φασματομετρία στερεάς κατάστασης ^{23}Na και ^{13}C NMR [22], η φασματομετρία FT-IR [23], η χρωματογραφία διαπερατότητας πηγματος (GPC) [21], η *in situ* ανάλυση χρόνου περίθλασης ακτίνων X (XRD) [24] και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) [25].

Η τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης στηρίζεται στην επιλογή του κατάλληλου φθορίζοντος ιχνηθέτη (fluorescent probe). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η φασματομετρία φθορισμού (fluorescent spectroscopy) είναι μια τεχνική με ευαισθησία η οποία ενδείκνεται για τη μελέτη της κινητικής πολυμερισμού [26-27]. Η ενσωμάτωση των ιχνηθετών γίνεται είτε τυχαία στην πολυμερική μάζα είτε πάνω στο σκελετό του πολυμερούς, ανάλογα με τη φύση του ιχνηθέτη. Παραδείγματος χάρη, οι μοριακές μηχανές julolidine malononitrile έχουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα όταν ενσωματώνονται στην πολυμερική μάζα τυχαία (Εικόνα 6.1).



Εικόνα 6.1: Χημική δομή των μοριακών μηχανών α) julolidine malononitrile β) DCVJ (9-(2,2-Dicyanovinyl)julolidine) και γ) FCVJ (farnesyl-(2-carboxy-2-cyanovinyl)-julolidine)

Η εγγενής περιστροφική χαλάρωσή των ιχνηθετών (intrinsic rotational relaxation) (ένθετο Εικόνας 6.2), μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες σχετικά με την τοπική κινητικότητα του περιβάλλοντος μέσου. Πιο αναλυτικά, η ένταση φθορισμού των μοριακών μηχανών με δυνατότητα περιστροφής συσχετίζεται με το

ιξώδες (ή την κινητικότητα) του τοπικού περιβάλλοντος. Μια περιοχή με μεγάλη κινητικότητα και κατ' επέκταση με αυξημένη ελευθερία περιστροφής των δοτών ηλεκτρονίων και των τμημάτων των ιχνηθετών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων οδηγεί σε μείωση της έντασης φθορισμού [28]. Στη βιβλιογραφία τέτοιοι ιχνηθέτες έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με μεγάλη επιτυχία για την παρακολούθηση της προόδου των αντιδράσεων πολυμερισμού [29] αφού η κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας σχετίζεται συχνά με το μοριακό βάρος [30]. Για παράδειγμα, η ένταση φθορισμού της μοριακής μηχανής DCVJ (9-(2,2-Dicyanovinyl)julolidine) και των παραγώγων αυτής, όπως είναι το FCVJ (ένας υδρόφοβος εστέρας του (2-carboxy-2-cyanovinyl)-julolidine ή farnesyl-(2-carboxy-2-cyanovinyl)-julolidine), αυξάνεται σημαντικά με το μοριακό βάρος κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού του πολυστυρενίου (Εικόνα 6.1) [30-31]. Η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης φθορισμού αποδίδεται στη μείωση του ελεύθερου όγκου, η οποία παρεμποδίζει την εσωτερική μοριακή περιστροφή του ιχνηθέτη.

Κάτι άλλο που αξίζει να υπογραμμιστεί είναι ότι η μέγιστη ένταση φθορισμού των ιχνηθετών julolidine malononitrile σημείωσε μια ενδιαφέρουσα μετατόπιση όταν η διηλεκτρική σταθερά του μέσου άλλαξε. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να ερμηνευτεί στα πλαίσια της αλλαγής χρώματος της ουσίας λόγω της αλλαγής της πολικότητας (σολβατοχρωμικής επίδρασης, solvatochromic effect) και να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της πολικότητας του περιβάλλοντος μέσου του ιχνηθέτη [32]. Σύμφωνα με τους Rumble et al. [33] το CCVJ δεν είναι μια απλή μοριακή μηχανή, αλλά είναι και ένας σολβατοχρωμικός ιχνηθέτης. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι το CCVJ έχει χαμηλή κινητικότητα σε περιβάλλον μέσο με υψηλό ιξώδες, κάτι το οποίο προκαλεί αύξηση της έντασης φθορισμού [34]. Ακόμη, το CCVJ παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στην πολικότητα του διαλύτη, η οποία αποτυπώνεται με αλλαγή του χρώματος σε μπλε (blue shift) σε ένα οργανικό διαλύτη όπως είναι για παράδειγμα η μεθανόλη και η αιθανόλη [35]. Αντιθέτως, η συμπεριφορά του CCVJ στην αιθυλενογλυκόλη οδήγησε σε χρώμα κόκκινο (red shift) και σε πιο στενά φάσματα εκπομπής [33]. Βάσει των ανωτέρω, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές SSP σε ιχνηθετημένες με CCVJ πετροχημικές ποιότητες PBS και καταγράφηκαν οι αντίστοιχες αλλαγές στο μοριακό βάρος και στην πολικότητά του, εκμεταλλευόμενοι την κινητικότητα και την αλλαγή χρώματος του ιχνηθέτη.

6.2 Βαθμονόμηση απόκρισης του ιχνηθέτη CCVJ σε διάφορες ποιότητες PBS

Αποσκοπώντας στη συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης φθορισμού με τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο PBS κατά τη διάρκεια της διεργασίας SSP, έγινε βαθμονόμηση της απόκρισης του ιχνηθέτη CCVJ συναρτήσεως του μέσου-βάρους μοριακού βάρους του συγκεκριμένου πολυμερούς και του δείκτη οξύτητας ο οποίος αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων και επομένως στην

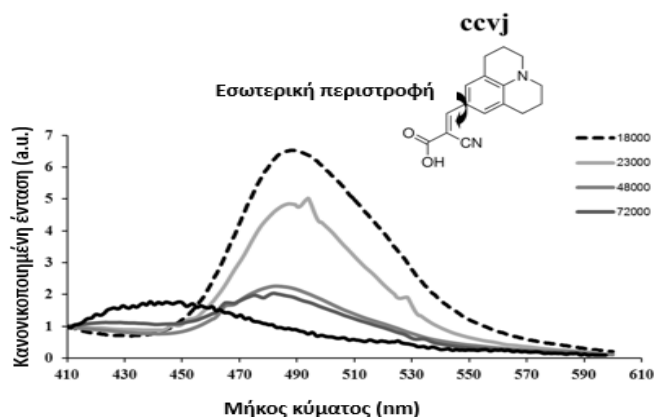
πολικότητα του περιβάλλοντος όπου βρίσκεται η μοριακή μηχανή. Για το λόγο αυτό το CCVJ ενσωματώθηκε σε διάφορες ποιότητες PBS με διαφορετικά μοριακά βάρη και δείκτη οξύτητας (Πίνακας 6.1), τα οποία κυμαίνονταν από 18000 μέχρι 136000 g mol^{-1} και από 2.7 μέχρι 10 mg KOH g^{-1} , αντίστοιχα.

Πίνακας 6.1: Τα μοριακά βάρη των ποιοτήτων PBS που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του CCVJ

	AI (mgKOH g⁻¹)	\overline{M}_n (g mol⁻¹)	\overline{M}_w (g mol⁻¹)	PDI
Συνθετικό PBS-1	5.6	44000	72000	1.64
Συνθετικό PBS-2	9.0	29000	48000	1.67
Συνθετικό PBS-3	10.0	17000	23000	1.46
Συνθετικό PBS-4	8.0	11000	18000	1.69
Εμπορικό PBS*	2.7	36000	136000	3.70

*Εμπορική ποιότητα PBS (από τη Natureplast)

Στην Εικόνα 6.2, απεικονίζεται το φάσμα εκπομπής φθορισμού του CCVJ για τις διάφορες ποιότητες PBS στις οποίες έχει ενσωματωθεί, συναρτήσει του μήκους κύματος. Γίνεται αντιληπτό ότι η εκπομπή φθορισμού του CCVJ παρουσιάζει μέγιστη ένταση για μικρού μοριακού βάρους αλυσίδες: με άλλα λόγια, όσο αυξάνεται το \overline{M}_w του πολυεστέρα τόσο μειώνεται η ένταση φθορισμού. Τα αποτελέσματα αυτά δεν ήταν αναμενόμενα με μια πρώτη ματιά, αφού δεν συμφωνούν με τα ευρήματα του Loufty και της ομάδας του [32], σχετικά με τα άμορφα πολυμερή. Ο Loufty συγκεκριμένα αναφέρει ότι η υψηλή ένταση φθορισμού των μοριακών μηχανών συνδέεται με υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή, των οποίων οι αλυσίδες έχουν μικρότερη κινητικότητα (ή ισοδύναμα υπάρχει λιγότερος διαθέσιμος ελεύθερος όγκος για να γίνει η χαλάρωση του ιχνηθέτη) σε σύγκριση με τα πολυμερή των οποίων οι αλυσίδες είναι μικρότερου μήκους και άρα περισσότερο ευκίνητες.



Εικόνα 6.2: Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού του CCVJ το οποίο έχει ενσωματωθεί σε ποιότητες PBS με διαφορετικά μοριακά βάρη και η δομή του CCVJ στην έναρξη της διεργασίας

Όσον αφορά στο ημι-κρυσταλλικό PBS, είναι πολύ πιθανό οι ενσωματωμένοι ιχνηθέτες CCVJ να είναι συγκεντρωμένοι στις άμορφες περιοχές των δειγμάτων (αφού κατά τη διάρκεια της ψύξης, τους «αποβάλλουν» οι κρυσταλλίτες). Έτσι οι μοριακές μηχανές εκπέμπουν ακτινοβολία χαμηλότερης έντασης. Η μείωση της έντασης ακτινοβολίας που παρατηρήθηκε στη μελέτη αυτή φαίνεται επίσης να συνδέεται και με την κρυστάλλωση του PBS η οποία αποτελεί ένα πολυσύνθετο φαινόμενο άρρηκτα συνδεδεμένο με το μοριακό βάρος του πολυμερούς [36]. Όντως, ο Garin και η ομάδα του [36] όταν μελέτησαν τις θερμικές ιδιότητες του PBS σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους του πολυεστέρα παρατήρησαν μείωση της ενθαλπίας τήξης με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυεστέρα, μέχρι αυτό να πιάσει μια κρίσιμη τιμή, η οποία συνδέεται με την επίδραση των διαπλοκών της αλυσίδας (chain entanglements). Με πιο απλά λόγια, η ποσότητα των ιχνηθετών που είναι συγκεντρωμένη στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς αποκτά μεγαλύτερη σημασία όταν το μοριακό βάρος του PBS αυξάνεται, αφού τότε καταγράφονται χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας από το CCVJ.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι επίσης ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς και κατ' επέκταση το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας τόσο μειώνονται και γίνονται περισσότερο ασθενείς οι αλληλεπιδράσεις του CCVJ με τις ακραίες ομάδες, αφού μειώνεται ο αριθμός των διαθέσιμων πολικών σημείων προς ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων. Παρά το γεγονός ότι μια τέτοια βαθμονόμηση χρήζει εκτενούς μελέτης, τα δυο αυτά φαινόμενα (αλληλεπιδράσεις μεταξύ ακραίων δραστικών ομάδων/ιχνηθετών και εγκατάσταση ιχνηθετών στην άμορφη περιοχή) οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές έντασης με την αύξηση του \overline{M}_w . Εφόσον μάλιστα κατά τον SSP όλες οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις άμορφες περιοχές των προπολυμερών [37-39], όπου υπάρχει επαρκής κινητικότητα των ακραίων ομάδων να διαχυθούν και να αντιδράσουν μεταξύ τους, η παρουσία του CCVJ σε αυτή την περιοχή κρίνεται ιδιαίτερα κατάλληλη για να

δώσει πληροφορίες για το μικρο-περιβάλλον. Επιπροσθέτως, η μέγιστη ένταση ακτινοβολίας του CCVJ κυμαίνεται ανάμεσα στα 440 και 500 nm, ανάλογα με το \overline{M}_w της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας (Εικόνα 6.2). Πιο συγκεκριμένα, όταν το \overline{M}_w αυξάνεται, παρατηρείται μια ισχυρή μπλε μετατόπιση. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην αλλαγή της πολικότητας του μικρο-περιβάλλοντος του CCVJ.

Για την αξιολόγηση των αλλαγών πολικότητας του μικρο-περιβάλλοντος του CCVJ υπολογίστηκαν ο δείκτης οξύτητας των υπό μελέτη ποιοτήτων από την εξής σχέση:

$$AI = \frac{[COOH]}{1000} \times 56.1 \quad (\text{εξ. 6.1})$$

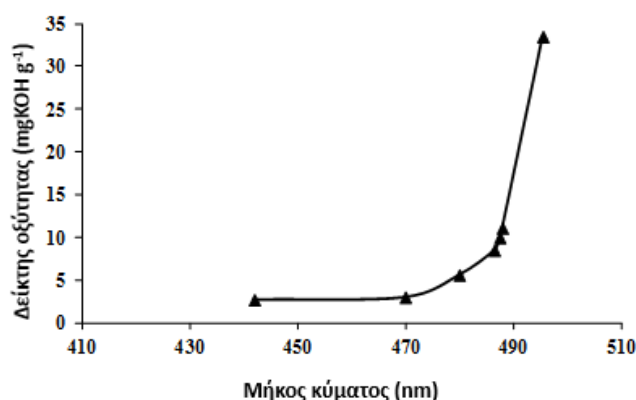
όπου [COOH] το περιεχόμενο σε καρβοξύλια [COOH] (meq kg⁻¹) όπως μετρήθηκε από την ανάλυση ακραίων ομάδων.

Παρατηρώντας τις τιμές του AI των διαφόρων ποιοτήτων PBS (Πίνακας 6.2), είναι προφανές ότι όσο μικραίνει το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, τόσο αυξάνεται η τιμή του AI και κατ' επέκταση η πολικότητα του μικρο-περιβάλλοντος του CCVJ.

Πίνακας 6.2: Η εξέλιξη του μοριακού βάρους και του δείκτη οξύτητας για τη διεργασία SSP στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου)

Ποιότητα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)		\overline{M}_w (g mol ⁻¹)		AI (mgKOH g ⁻¹)	
	t ₀	Μετά από 28 h	t ₀	Μετά από 28 h	t ₀	Μετά από 28 h
A	25430	36700	54000	62000	4.15 ± 0.20	2.99 ± 0.16
B	12650	16300	23000	28000	11.48 ± 0.25	9.16 ± 0.20

Η Εικόνα 6.3 που ακολουθεί καταγράφει την εξέλιξη του AI συναρτήσει του μέγιστου κυματηριθμού εκπομπής. Βρέθηκε ότι η αύξηση του AI οδήγησε σε έντονη αλλαγή του χρώματος σε κόκκινο. Συνοπτικά λοιπόν, το ενσωματωμένο CCVJ στην πολυμερική μήτρα του PBS μας έδωσε δυο κρίσιμες πληροφορίες από την αύξηση του μοριακού του βάρους: τη μείωση της έντασης φθορισμού και την αλλαγή χρώματος σε μπλε. Τα ανωτέρω ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το CCVJ αποτελεί κατάλληλο ιχνηθέτη για την παρακολούθηση της διεργασίας μεταπολυμερισμού.



Εικόνα 6.3: Συσχέτιση του δείκτη οξύτητας και του μήκους κύματος εκπομπής φθορισμού

6.3 Δοκιμές μεταπολυμερισμού σε ιχνηθετημένες ποιότητες PBS

Τα προπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές μεταπολυμερισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Η ποιότητα A είναι ένα εμπορικό πολυμερές, ενώ οι ποιότητες B και C συντέθηκαν ακολουθώντας τη διαδικασία που παρατίθεται στην Ενότητα 4.2. Οι δοκιμές SSP πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις καταληκτικές συνθήκες θερμοκρασίας-χρόνου, όπως αυτές παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5. Πιο αναλυτικά, το εκάστοτε ιχνηθετημένο φιλμ PBS (ενότητα 4.3.2) τοποθετήθηκε σε φούρνο στον οποίο διαβιβαζόταν άζωτο με ροή 1800 mL min⁻¹. Πριν από κάθε φάσμα, το φιλμ PBS ψυχόταν σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min (Πίνακας 6.4).

Πίνακας 6.3: Ιδιότητες των προπολυμερών PBS που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης

Ποιότητα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	PDI	T _{m1} (°C)
A	25430	54000	2.16	113.2 ± 0.8
B	9000	10000	1.11	113.9 ± 0.7
C	12650	23310	1.84	114.1 ± 0.2

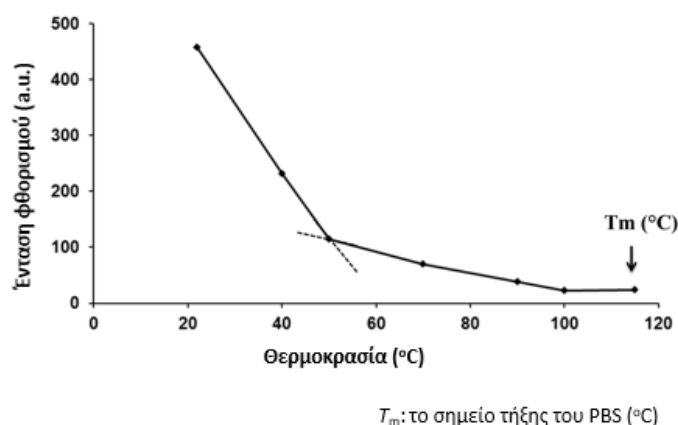
Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών μεταπολυμερισμού του PBS

Ποιότητα	Μορφή	Αριθμός Σταδίων	T _{SSP} (°C)	t (h)	N ₂ (mL min ⁻¹)
A_110_1S	φιλμ	1	110	2-28	1800
B_110_1S	φιλμ	1	110	2-28	1800
B_113_2S	φιλμ	2	1 ^ο βήμα: 113	5	1800
			2 ^ο βήμα: 118	24	1800
C_113_2S	φιλμ	2	1 ^ο βήμα: 113	5	1800
			2 ^ο βήμα: 118	24	1800

X_Y_VS, όπου X = η ποιότητα του PBS, Y = η θερμοκρασία αντίδρασης, VS = ο αριθμός των βημάτων

6.3.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόκριση του ενσωματωμένου ιχνηθέτη CCVJ στο PBS

Προκειμένου να γίνει μελέτη της απόκρισης του CCVJ σε υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του SSP, οι ιχνηθετημένες (labelled) ποιότητες PBS θερμάνθηκαν προοδευτικά και καταγράφηκε η απόκριση του ιχνηθέτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Από την Εικόνα 6.4 καθίσταται φανερό ότι η ένταση φθορισμού μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μάλιστα από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών βρέθηκε ότι η μείωση της έντασης φθορισμού ήταν διπλάσια όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 20 στους 40 °C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην προκειμένη περίπτωση η μείωση της έντασης φθορισμού συναρτήσεως της θερμοκρασίας μπορεί να εξηγηθεί μέσω της μείωσης του ιξώδους του μικρο-περιβάλλοντος του ιχνηθέτη [37-38].



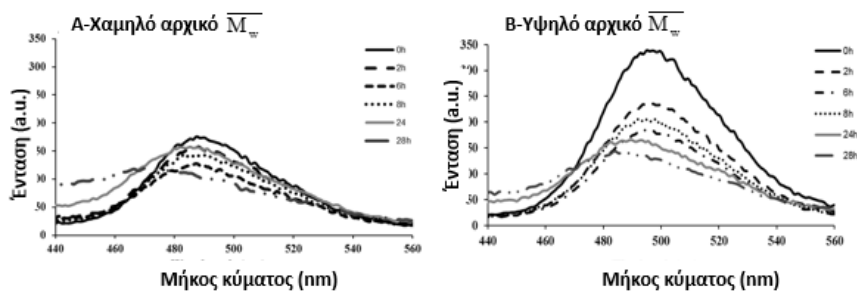
Εικόνα 6.4: Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης του φθορισμού του CCVJ από τη θερμοκρασία

Αντιπροσωπευτικά αναφέρεται η περίπτωση του συνδιοτακτικού PMMA, όπου ο Loufty και η ομάδα του [32] βρήκαν ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 20 στους 110 °C, η ένταση φθορισμού του DCVJ μειώθηκε 10 φορές σε σχέση με την αρχική τιμή, αφού το ιξώδες του περιβάλλοντος μέσου μειώθηκε ή αντίστοιχα ο ελεύθερος όγκος αυξήθηκε. Επιπλέον, μια μείωση στην ένταση φθορισμού έλαβε χώρα στους 50 °C (Εικόνα 6.4) η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή της διάταξης των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά είναι κάτι του οποίου η αιτία παραμένει ακόμα ασαφής. Παρεμφερές προφίλ έχει καταγραφεί επίσης από τον Loufty και την ομάδα του [32] στο ισοτακτικό PMMA στο οποίο είχε ενσωματωθεί ένα παράγωγο του CCVJ. Οι ερευνητές παρατήρησαν μείωση της έντασης φθορισμού στους 43°C αρκετά μακριά από το T_g και την απέδωσαν στην αλλαγή της φύσης της κίνησης του πολυμερούς. Συνοπτικά δηλαδή θα μπορούσε να πει κανείς σύμφωνα με την προαναφερθείσα μελέτη ότι η μείωση στην ένταση φθορισμού αντιστοιχεί σε ενίσχυση του ελαστικού χαρακτήρα του περιβάλλοντος μέσου του ιχνηθέτη (δηλαδή της πολυμερικής μήτρας). Ακόμη, από την Εικόνα 6.4 γίνεται αντιληπτό ότι σε θερμοκρασία πάνω από τους 100 °C η ένταση φθορισμού χαμηλώνει αισθητά προσεγγίζοντας ένα πλατό. Αυτό είχε σαν άμεσο επακόλουθο η on line παρακολούθηση του SSP να είναι ανέφικτη. Έτσι προστέθηκε ένα ενδιάμεσο στάδιο ψύξης σε ελεγχόμενη θερμοκρασία πριν να γίνει η παραλαβή του φάσματος (διεργασία σε βαθμίδες, *stepwise approach*). Σύμφωνα με τον Loufty [32], αν είχαν επιστρατευτεί ιχνηθέτες με μεγαλύτερο μέγεθος θα μπορούσε να γίνει κανονικά on line καταγραφή της διεργασίας.

6.3.2 Παρακολούθηση της διεργασίας του SSP χρησιμοποιώντας το CCVJ

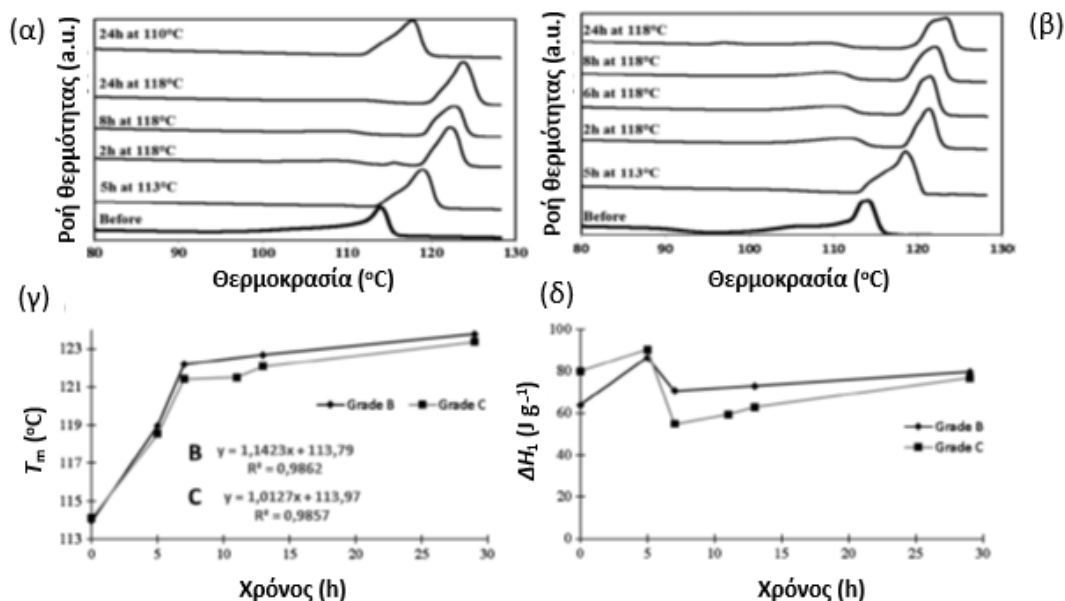
6.3.2.1 Διεργασία SSP ενός σταδίου

Φιλμ υψηλού (ποιότητα A) και χαμηλού (ποιότητα B) \overline{M}_w υπεβλήθησαν σε SSP στη διάταξη φούρνου, παρουσία φέροντος αζώτου, δηλαδή 3-4 °C χαμηλότερα από το σημείο τήξης του προπολυμερούς, με σκοπό να καταγραφεί η βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του PBS μέσω της φασματομετρίας φθορισμού. Η Εικόνα 6.5 δείχνει ότι η ένταση του CCVJ πριν τις δοκιμές μεταπολυμερισμού ήταν 2 φορές χαμηλότερη για την ποιότητα A, σε σύγκριση με εκείνη της ποιότητας B. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προαναφερθείσας βαθμονόμησης του ιχνηθέτη CCVJ, τέτοια συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο μοριακό βάρος του προπολυμερούς A (Πίνακας 6.3).



Εικόνα 6.5: Φάσματα φθορισμού των ιχνηθετημένων με CCVJ φιλμ PBS A (α) και B (β) για διαφορετικούς χρόνους μεταπολυμερισμού στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου)

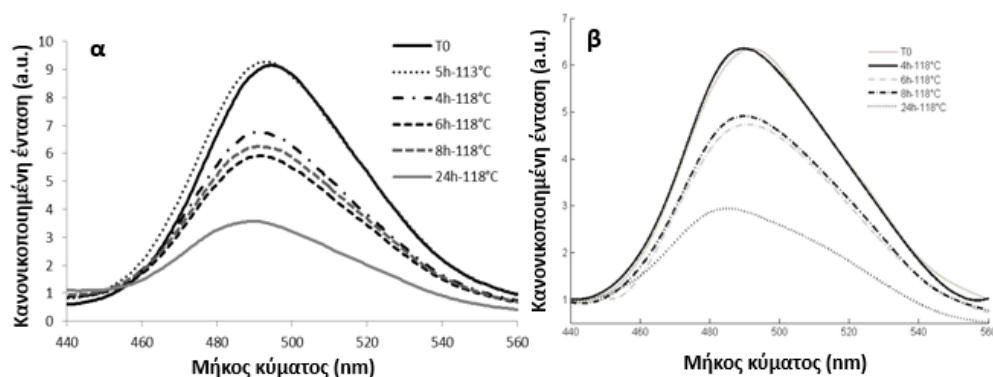
Στην ίδια εικόνα, μπορεί να δει κανείς επίσης ότι κατά τη διάρκεια του SSP έλαβε χώρα μια σημαντική ταπείνωση της έντασης φθορισμού καθώς επίσης και μια μετατόπιση του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην μέγιστη ένταση φθορισμού τόσο στα προπολυμερή με αλυσίδες μεγάλου μήκους όσο και στα προπολυμερή με αλυσίδες μικρού μήκους. Το αρχικό μήκος κύματος (λ) στη μέγιστη έντασης του CCVJ ήταν 487.5 nm και 495 nm για τις ποιότητες A και B, αντίστοιχα. Μετά τις δοκιμές SSP, το μήκος κύματος μετατοπίστηκε κατά 17.5 nm και 11 nm για το προπολυμερές με τις αλυσίδες μεγάλου μήκους (ποιότητα A) και μικρού μήκους (ποιότητα B), αντίστοιχα. Αυτή η σημαντική μετατόπιση του λ αποδόθηκε στην αλλαγή της πολικότητας του πολυμερούς, η οποία επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από τη μείωση στις τιμές AI που καταγράφηκε (Πίνακας 6.3). Αρκετές μελέτες πάνω στον πολυμερισμό έδειξαν ότι το φάσμα φθορισμού σημειώνει αλλαγή χρώματος σε μπλε με την αύξηση του βαθμού μετατροπής [27,29]. Πιο συγκεκριμένα ο Zhang και η ομάδα του [27] απέδειξαν ότι η αλλαγή χρώματος της εκπομπής φθορισμού από κίτρινη σε μπλε κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού οφειλόταν στην μετατροπή του γαλακτικού οξέος σε PLA. Η μείωση της έντασης μπορεί να συσχετισθεί επίσης με την αλλαγή του \overline{M}_w στην μήτρα του PBS. Και οι δυο ποιότητες παρουσίασαν αύξηση στο \overline{M}_w μετά το πέρας της διεργασίας SSP, φτάνοντας την τιμή των 62000 g mol⁻¹ (ποιότητα A, $\Delta \overline{M}_w = 15\%$) και 28000 g mol⁻¹ (ποιότητα B, $\Delta \overline{M}_w = 22\%$). Όσον αφορά στην επίδραση του SSP στις θερμικές ιδιότητες του PBS, έγινε αντιληπτό ότι μετά από 24 h αντίδρασης στους 110 °C, σημειώθηκε μια μικρή αύξηση του T_m (Εικόνα 6.6α). Συγκεκριμένα, για το δείγμα μικρού μοριακού βάρους B, μετά το πέρας του SSP το T_m αυξήθηκε από τους 113.9 °C στους 117.7°C, ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξήθηκε από 58% σε 96%.



Εικόνα 6.6: Αποτελέσματα της ανάλυσης DSC για τα προπολυμερή B (α) και C (β), η μεταβολή των σημείων τήξης (γ) του βαθμού κρυσταλλικότητας (δ) για τις ποιότητες B και C κατά τη διάρκεια των δοκιμών SSP

6.3.2.2 Διεργασία SSP δύο σταδίων

Προκειμένου να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο η απόδοση της διεργασίας, οι ιχνηθετημένες ποσότητες B και C υπεβλήθησαν σε διεργασία μεταπολυμερισμού δύο σταδίων (1^ο στάδιο: 5 h στους 113 °C και 2^ο στάδιο: 24 h στους 118 °C) και έγινε καταγραφή του συνόλου της διεργασίας με τη βοήθεια της φασματομετρίας φθορισμού. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν μικρή μετατόπιση του μήκους κύματος λ (Εικόνα 6.7) και καμία μείωση στην ένταση φθορισμού στο τέλος του πρώτου σταδίου. Όμως, στο δεύτερο στάδιο, το φάσμα φθορισμού υπέστη σημαντική μετατόπιση του λ η οποία συνοδεύτηκε από μείωση στην ένταση φθορισμού κατά τη διάρκεια του SSP. Αυτή η μείωση αποδόθηκε στην αύξηση του μοριακού βάρους που έλαβε χώρα κατά τον SSP, η οποία επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEC (Πίνακας 6.5).



Εικόνα 6.7: Φάσματα φθορισμού για τα ιχνηθετημένα με CCVJ φιλμ Β (α) και C (β) για διαφορετικούς χρόνους SSP (διεργασία δύο σταδίων)

Η διεργασία δύο σταδίων στην περίπτωση αυτή προκάλεσε αύξηση του MW κατά 2.75 και 4.2 φορές για τα προπολυμερή Β και C, αντίστοιχα. Παράλληλα, καταγράφηκε μείωση του AI (Πίνακας 6.5), η οποία εξηγεί τη μετατόπιση του λ κατά τον SSP.

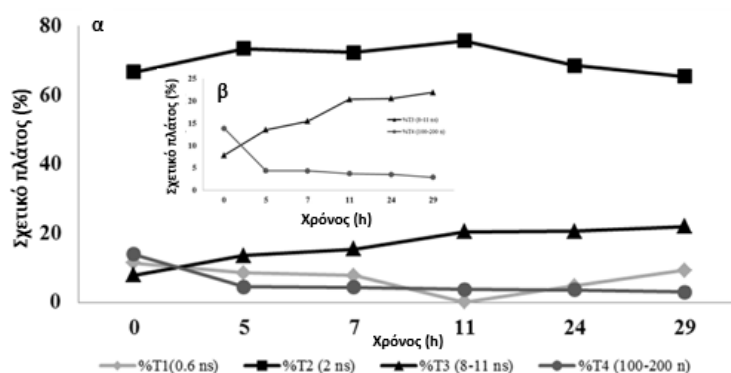
Πίνακας 6.5: Η εξέλιξη του μοριακού βάρους και του δείκτη οξύτητας για τη διεργασία SSP στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου)

Ποιότητα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)		\overline{M}_w (g mol ⁻¹)		AI (mgKOH g ⁻¹)	
	t ₀	2 ^ο στάδιο 118C_24h	t ₀	2 ^ο στάδιο 118C_24h	t ₀	2 ^ο στάδιο 118C_24h
B	17000	25000	20000	55000	10.20 ± 1.53	5.72 ± 1.06
C	9000	33000	10000	42000	11.47 ± 0.31	6.56 ± 0.58

X_Y, όπου X = η θερμοκρασία αντίδρασης, Y = χρόνος αντίδρασης

Τα θερμογραφήματα DSC (Εικόνα 6.6α και β) των προπολυμερών Β και C από τις δοκιμές SSP δύο σταδίων επιβεβαιώνουν την απόδοση της διεργασίας σε επίπεδο βελτίωσης θερμικών ιδιοτήτων. Και για τις δυο ποιότητες τα σημεία τήξης αυξήθηκαν με το χρόνο αντίδρασης, επιδεικνύοντας μια γρήγορη αύξηση στα αρχικά στάδια της διεργασίας, ακολουθούμενη από μια πιο αργή αύξηση, κάτι που ενδεχομένως αποδίδεται σε σφάλμα του DSC (Εικόνα 6.5γ). Συγκεκριμένα, το T_m βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο SSP κατά τη διάρκεια των πρώτων 7 h φτάνοντας τιμές που ξεπερνούσαν τους 121 °C. Παρόμοιο προφίλ αύξησης του σημείου τήξης με το χρόνο SSP έχει βρεθεί για το PET [39], παραπέμποντας σε μια γραμμική αύξηση της ακτίνας των σφαιρουλιτών συναρτήσει του χρόνου SSP για μια δεδομένη θερμοκρασία αντίδρασης [40]. Μετά από 7 h SSP, ο ρυθμός αύξησης του σημείου τήξης μειώθηκε αισθητά, λόγω της αύξησης του MW, η οποία δρα παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη πιο τέλειων/μεγαλύτερου πάχους κρυστάλλων (περισσότερες εμπλοκές αλυσίδας εις βάρος των αναδιπλώσεων αυτής). Παρόμοια συμπεριφορά έχει καταγραφεί κατά τον SSP του PLA [40], όπου το υπολογισμένο σημείο τήξης σε κατάσταση ισορροπίας (T_m^0) του PLA από τα δεδομένα του SSP βρέθηκε χαμηλότερο από τα δεδομένα

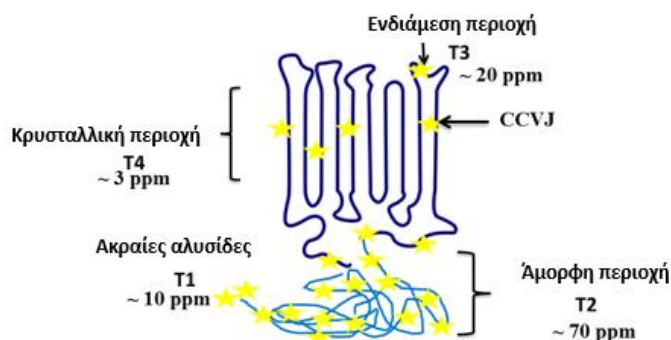
ψυχρής κρυστάλλωσης του PLA (cold crystallization) που είναι γνωστά στη βιβλιογραφία και για τα οποία το MW θεωρείται σταθερό. Όταν εξετάστηκε η μεταβολή της κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια του SSP του PBS (Εικόνα 6.6δ), θα μπορούσε να συμπεράνει κανείς με μια πρώτη ματιά ότι ο μέγιστος βαθμός κρυσταλλικότητας σημειώνεται στα πρώτα στάδια της διεργασίας και κατόπιν έχει την τάση να μειωθεί λόγω της απώλειας σταθερότητας (disturbing). Όμως, οι μέγιστες τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας θα μπορούσαν ενδεχομένως να οφείλονται σε σφάλμα του οργάνου όπως αναφέρεται εξάλλου και από τον Bashir και την ομάδα του [40], οι οποίοι θεώρησαν ότι η κρυσταλλικότητα παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια του SSP και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία αντίδρασης, κάτι το οποίο αποτελεί κοινή παραδοχή για την εξαγωγή σωματιδιακών μοντέλων SSP για το PET και τα πολυαμίδια [41-42]. Με λίγα λόγια, οι αποκρίσεις του ιχνηθέτη CCVJ μπορούν να συσχετισθούν με τις αλλαγές που γίνονται κατά τη διάρκεια του SSP τόσο σε επίπεδο μοριακού βάρους όσο και σε επίπεδο τιμής AI. Προκειμένου να γίνει μια συνολική ερμηνεία της απόκρισης του ιχνηθέτη, καταγράφηκαν οι διάρκειες ζωής φθορισμού του ιχνηθέτη ο οποίος είχε ενσωματωθεί στο προπολυμερές B σαν συνάρτηση του SSP (διεργασία δύο σταδίων). Στη βιβλιογραφία, η διάρκεια ζωής φθορισμού χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία προκειμένου να παρακολουθηθούν οι αλλαγές στο ιξώδες κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού [32,43]. Ο Nolle και η ομάδα του [43] πρόσφατα ιχνηθέτησαν τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλίου, στηριζόμενοι στην εργασία του Loufty [32] και ταυτοποίησαν δυο διαφορετικούς χρόνους ζωής για το PMMA οι οποίοι αυξάνονταν με την πρόοδο του πολυμερισμού, αλλά οι μεγάλοι χρόνοι ζωής αυξήθηκαν γρηγορότερα. Για τη μελέτη αυτή, όλες οι καμπύλες μείωσης φθορισμού (fluorescence decay) έδειξαν καλή προσαρμογή με ένα εκθετικό μοντέλο ($\chi^2 = 1$): αυτό σημαίνει ότι το CCVJ θα είχε 4 διαφορετικούς χρόνους ζωής με την ενσωμάτωσή του στο ημι-κρυσταλλικό PBS, κάτι που συνεπάγεται ότι ο ιχνηθέτης αυτός μπορεί να ανιχνεύσει 4 διαφορετικά μικρο-περιβάλλοντα τα οποία συσχετίζονται με την τοπική πυκνότητα του PBS (οι μικρότεροι χρόνοι ζωής καταγράφηκαν στις λιγότερο πυκνές περιοχές) (Εικόνα 6.8).



Εικόνα 6.8: Σχετική μεταβολή του εύρους των διαφορετικών χρόνων ζωής, όπως έχουν ληφθεί για το ενσωματωμένο στο PBS CCVJ (α) δίνοντας επίσης έμφαση στα αποτελέσματα T3 και T4 (β)

Μια ενδεχόμενη ομαδοποίηση η οποία στηρίζεται στους χρόνους ζωής επιτρέπει τον προσδιορισμό των σχετικών ευρών (ή ποσοστών) του πληθυσμού των CCVJ η οποία ανταποκρίνεται στους χρόνους ζωής τους. Θα μπορούσε να γίνει η υπόθεση λοιπόν ότι ο μικρότερος χρόνος ζωής T1 (0.8-1 ns) αντιστοιχεί στα μόρια CCVJ που βρίσκονται στις λιγότερο «οργανωμένες» περιοχές (πιθανόν κοντά στα άκρα των αλυσίδων του PBS). Ακολούθως, σύμφωνα με τον Tan και την ομάδα του [44], ο χρόνος ζωής T2 (2 ns) υποδεικνύει με τη σειρά του κάποιο άλλο τμήμα του ιχνηθέτη το οποίο και αυτό είναι παγιδευμένο στις άμορφες περιοχές, ενώ ο χρόνος ζωής T3 (8-11 ns) αντιστοιχεί στους ιχνηθέτες που είναι εγκατεστημένοι στη διεπιφάνεια άμορφων-κρυσταλλικών περιοχών (ενδιάμεση περιοχή) και τέλος ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής T4 (100-200 ns) προκύπτει από τα μόρια του CCVJ που βρίσκονται στις άκαμπτες κρυσταλλικές περιοχές. Η Εικόνα 6.8 απεικονίζει την χωροθέτηση των ιχνηθετών, η οποία όμως αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση και χρήζει περαιτέρω μελέτης, αφού δεν έχει μελετηθεί επαρκώς στη βιβλιογραφία και χρειάζεται πιο εξειδικευμένη έρευνα του ανηγμένου στον χρόνο φθορισμού στη μάζα του πολυμερούς και όχι αποκλειστικά και μόνο του φθορισμού σε υγρό μέσο μεταβαλλόμενου ιξώδους [45].

Βρέθηκε ότι το σχετικό εύρος του T4 μειώθηκε με την αύξηση του σχετικού εύρους T3, δείχνοντας ότι το CCVJ απορρίφθηκε εκτός των κρυσταλλικών περιοχών και αναδιατάχθηκε κοντά στη διεπιφάνεια της κρυσταλλικής-άμορφης περιοχής (αύξηση του T3). Ακόμα και αν τέτοια αποτελέσματα απαιτούν «βαθμονόμηση» με γνωστές σταθερές του πολυμερούς, ένα τέτοιο εύρημα είναι σε συμφωνία με τις γενικές αρχές που διέπουν τον SSP, όπου παρατηρείται αναδιοργάνωση των αλυσίδων του πολυμερούς σε στερεά κατάσταση. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του SSP, οι αλυσίδες του πολυμερούς αποκτούν μεγαλύτερο μήκος και αναδιατάσσονται, πιθανόν λόγω της απόρριψης τμημάτων των μορίων του CCVJ σε λιγότερο πυκνές περιοχές οι οποίες επιδεικνύουν μεγαλύτερη κινητικότητα.



Εικόνα 6.9: Προτεινόμενη κατανομή των 100 ppm CCVJ ενσωματωμένων στο PBS μετά το πέρας της διεργασίας SSP

6.4 Συμπεράσματα

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού ήταν η μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης της φασματομετρίας φθορισμού για την παρακολούθηση της διεργασίας μεταπολυμερισμού. Η μοριακή μηχανή που επιλέχθηκε για να γίνει η ιχνηθέτηση των ποιοτήτων του PBS, καθώς επίσης και η μελέτη των αποκρίσεων της όταν ενσωματώθηκε στη μάζα του πολυεστέρα ήταν το CCVJ. Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι η ένταση φθορισμού του CCVJ μειώθηκε όταν το μοριακό βάρος του PBS αυξήθηκε ενώ η μέγιστη εκπομπή είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πολικότητα του μέσου (σολβατοχρωμικές ιδιότητες). Η κινητικότητα και η πολικότητα του CCVJ κατέστησαν εφικτή την παρακολούθηση της προόδου της κινητικής και της απόδοσης της διεργασίας SSP. Τέλος, οι χρόνοι ζωής του CCVJ θα μπορούσαν να δώσουν μια σαφή εικόνα όσον αφορά στην κατανομή του ιχνηθέτη στην πολυμερική μήτρα αλλά χρειάζεται εκτενέστερη μελέτη για να κατανοηθεί σε βάθος ο τρόπος με τον οποίο κατανέμεται ο ιχνηθέτης στη μάζα του πολυμερούς.

6.5 Βιβλιογραφία

1. F. Jbilou, I. N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, S. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, B. Estrine, P. Dole, A. Cottaz, C. Joly. *Europ. Polym. J.* 2016; 78: 61–71.
2. B. Paula, C. Fernando, C. Teresa, P. Carmen. *Chem.-Eur. J.* 2005; 11: 4314–4325.
3. J. Paczkowski, D.C. Neckers. *Macromol.* 1991; 24: 3013–3016.
4. C. Peinado, P. Bosch, V. Martin, T. Corrales. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006; 44: 5291–5303.
5. R.O. Loutfy, D.M. Teegarden. *Macromol.* 1983; 16: 452–456.
6. D.A. Holden, A. Safarzadeh-Amiri, C.P. Sloan, P. Martin. *Macromol.* 1989; 22: 315–322.
7. S. Tazuke, R.K. Guo, R. Hayashi. *Macromol.* 1988; 21: 1046–1051.
8. D.Y. Chu, J.K.Thomas. *Macromol.s* 1990; 23: 2217–2222.
9. R.O. Loutfy. *Macromol.* 1985; 16: 678–680.
10. D. Zhu, M.A. Haidekker, J.S. Lee, Y.Y. Won, J.C.M. Lee. *Macromol.* 2007; 40: 7730–7732.
11. S.G. Turrion, D. Olmos, N. Ekizoglou, J. Gonzalez-Benito. *Polymer* 2005; 46: 4023–4031.
12. C.L. Zhao, M.A. Winnik, G. Riess, M.D. Croucher. *Langmuir* 1990; 6: 514–516.
13. J. Xu, Z. Zhu, S. Luo, C. Wu, S. Liu. *Phys. Rev. Lett.* 2006; 96: 027802.
14. A. Pucci, F. Di Cuia, F. Signori, G. Ruggeri. *J. Mater. Chem.* 2007; 17: 783–790.
15. O. van den Berg, W.F. Jager, D. Cangialosi, J. van Turnhout, P. J. T. Verheijen, M. Wubbenhorst, S.J. Picken, *Macromol.* 2005; 39: 224–231.
16. (a) J. S. Royal, J.M. Torkelson. *Macromol.* 1990; 23: 3536–3538. (b) J. S. Royal, J. M. Torkelson. *Macromol.*1993; 26: 5331–5335.
17. Y. Lee, H. Mo, H. Koo, J.Y. Park, M.Y. Cho, G.W. Jin, J.S. Park *Bioconjugate Chem.* 2006; 18: 13–18.

18. W. Chen, C.J. Durning, N.J. Turro. *Macromol.* 1999; 32: 4151–4153.
19. R.O. Loutfy. *Pure Appl. Chem.* 1986; 9: 1239–1248.
20. Ν. Χατζηγηρηγορίου. Μελέτη ιδιοτήτων φράγματος πολυαμιδικών ρητινών. Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2010, σελ. 101.
21. P. Kucharczyk, I. Poljansek, V. SedLarik, J. *Macrom. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 49 (2012) 795–805.
22. A.E. Aliev, L. Elizabe, B.M. Kariuki, H. Kirschnick, J.M. Thomas, M. Epple, K.D.M. Harris, *Chem. Eur. J.* 6 (7) (2000) 1120–1126.
23. S.G. Kim, E.A. Lofgren, S.A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, <http://dx.doi.org/10.1002/APP.37796>.
24. I.I. Müller, S.O. Svensson, J. Birch, A. Kvick, *Inorg. Chem.* 1997; 36: 1488–1494.
25. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, I.V. Bletsos. *Polymer* 2006; 47: 1020–1027.
26. S.G. Turrión, D. Olmos, N. Ekizoglou, J. Gonzalez-Benito, *Polymer* 2005; 46: 4023–4031.
27. G. Zhang, S. Xu, A.G. Zestos, R.E. Evans, J. Lu, C.L. Fraser, *Appl. Mater. Interfaces* 2010; 2: 3069–3074.
28. M.A. Haidekker, E.A. Theodorakis, *J. Biol. Eng.* 2010; 4(11): 1–14.
29. J. Paczkowski, D.C. Neckers, *Macromolecul.* 1992; 25: 548–553.
30. R.O. Loutfy, *Macromolecul.* 1983; 16(4): 678–680.
31. D. Zhu, M.A. Haidekker, J.S. Lee, Y.Y. Won, C.M.L. James, *Macromolecul.* 2007; 40(21): 7730–7732.
32. R.O. Loutfy, *Pure Appl. Chem.* 1986; 58: 1239–1248.
33. C. Rumble, K. Rich, G. He, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A* 2012; 116: 10786–10792.
34. M.A. Haidekker, T.P. Brady, D. Lichlyter, E.A. Theodorakis, *Bioorg. Chem.* 2005; 33: 415–425.
35. A. Hawe, V. Filipe, W. Jiskoot, *Pharm. Res.* 2010; 27: 314–326.
36. M. Garin, L. Tighzert, I. Vroman, S. Marinkovic, B. Estrine, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; 131: 40639.
37. S. Howell, M. Dakanali, E.A. Theodorakis, M.A. Haidekker, *J. Fluoresc.* 2012; 22: 457–465.
38. G. Wang, B. Guo, R. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 124: 1271–1280.
39. S. Vouyiouka, V. Filgueiras, C. Papaspyrides, E.L. Lima, J.C. Pinto, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 124: 4457–4465.
40. Z. Bashir, A.L. Aloush, A.L. Raqibah, M. Ibrahim, *J. Polym. Eng. Sci.* 2000; 40: 2242.
41. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers-Kinetics and Mechanisms*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
42. F. Mallon, W. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; 69: 1233.
43. J.M. Nolle, C. Jüngst, A. Zumbusch, D. Woll, *Polym. Chem.* 2014; 5: 2700–2703.
44. L.T. Tan, W.G. Holthoff, J.M. Steves, F.V. Bright, *Appl. Spectrosc.* 2010; 104(64): 359–364.
45. J.A. Levitt, P.H. Chung, M.K. Kuimova, G. Yahioglu, Y. Wang, J. Qu, K. Suhling, *Chem. Phys. Chem.* 2011; 12: 662–672.
46. O.F. Solomon, I.Z. Ciuta. *J Appl Polym Sci* 1962; 6: 683.

Κεφάλαιο 7.

Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ως μέθοδος παραγωγής

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Βάσει της προηγηθείσας μελέτης του SSP σε πετροχημικές ποιότητες PBS και της παρακολούθησης του συνόλου της διεργασίας με την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης, επιχειρήθηκε να εφαρμοστεί η επιτυχημένη «συνταγή» μεταπολυμερισμού και στις ποιότητες PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Προκαταρκτικές δοκιμές έδειξαν ότι τα εν λόγω δείγματα έχουν μειωμένη θερμική σταθερότητα και εμφανίζουν ακόμα πιο έντονα το πρόβλημα της απόκλισης από την ιδανική κατά Flory στοιχειομετρία. Έτσι, ο πειραματικός σχεδιασμός στο παρόν κεφάλαιο κινήθηκε προς δύο κατευθύνσεις: στην αναβάθμιση της θερμικής σταθερότητας και θερμικής ομοιογένειας των ποιοτήτων PBS που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες μέσω δοκιμών προκρυστάλλωσης στη διάταξη του DSC και στη διόρθωση της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία. Όσον αφορά στο δεύτερο σκέλος, διερευνήθηκε τόσο ο καθαρισμός των ποιοτήτων PBS από τις ακαθαρσίες όξινης φύσης, αλλά και η ενσωμάτωση ολιγομερών PBS με πλεόνασμα σε υδροξύλια. Ακολούθως έγινε συσχέτιση αυτών με την απόδοση του μεταπολυμερισμού σε επίπεδο μοριακού βάρους, αλλά κυρίως με την αναβάθμιση των θερμικών ιδιοτήτων [1].

7.1 Εισαγωγή

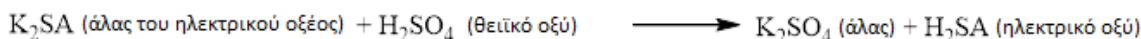
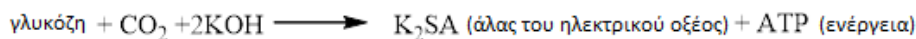
Η παραγωγή και απόρριψη της πλαστικής συσκευασίας και ειδικά της πλαστικής συσκευασίας τροφίμων αποτελεί σημαντική πηγή συσσώρευσης πλαστικών αποβλήτων, καθώς επί του παρόντος οι πρώτες τους ύλες είναι παράγωγα της πετροχημικής βιομηχανίας και τα τελικά προϊόντα που παράγονται είναι μη βιοδιασπώμενα. Καθίσταται φανερό λοιπόν, ότι η εισαγωγή των βιοπλαστικών και βιοδιασπώμενων πολυμερών, τα οποία είναι πλήρως απαγκιστρωμένα από την πετροχημική βιομηχανία, θα συνέβαλε αποτελεσματικά στην ελαχιστοποίηση του όγκου των πλαστικών αποβλήτων και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των πλαστικών.

Όσον αφορά στο PBS, και τα δυο μονομερή από τα οποία παράγεται, δηλαδή το SA και η BDO, μπορούν να παραχθούν από βιολογικές οδούς, αξιοποιώντας τις εξελίξεις στον τομέα των διεργασιών ζύμωσης.

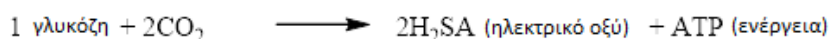
Εστιάζοντας στην περίπτωση του βιολογικού SA (λόγω του ότι στη μελέτη που ακολουθεί παρακάτω χρησιμοποιούνται δείγματα PBS, τα όποια έχουν παραχθεί από βιολογικό SA), το 2004, το U.S. Department of Energy (DOE) [2] το ανακύρηξε σαν μια δομική ένωση-πλατφόρμα για την παραγωγή πλήθους χημικών προϊόντων. Τα παράγωγα του SA καταλαμβάνουν το 55% της βιομηχανίας πλαστικών, με το 20% να αντιστοιχεί στην βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών, το 15% να αντιστοιχεί στη βιομηχανία τροφίμων και το 10% στη φαρμακευτική βιομηχανία [3-4]. Το συνολικό μέγεθος της αγοράς του SA ξεπερνά σε χρηματική αξία ετησίως το ποσό των \$ 400,000,000, το οποίο αντιστοιχεί σε χρήση παγκοσμίως περίπου 20,000–30,000 t γ⁻¹, με ρυθμό αύξησης της τάξεως του 10% το χρόνο [4-5]. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, μέχρι το 2020 αναμένεται αύξηση του ρυθμού παραγωγής σε 2,000,000 t το χρόνο, με την Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική να είναι οι κυριάρχοι παίκτες της αγοράς, καταλαμβάνοντας το 66% της συνολικής ζήτησης SA [6-9].

Το ηλεκτρικό οξύ μπορεί να παραχθεί μέσω της ζύμωσης (bio-SA) του αμύλου ή των ολιγοσακχαριτών (C-5, C-6 σάκχαρα) (Εικόνα 7.1), και οι πιο συνήθεις μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του είναι οι *Actinobacillus succinogenes* [10-12], *Anaerobiospirillum succiniciproducens* [13], *Mannheimia succiniciproducens* [14], *Escherichia coli* [15], *Enterococcus faecalis RKY1* [16] και *Enterococcus Sp. RKY1* [17-18].

Παραγωγή ηλεκτρικού οξέος με τη βοήθεια μικροοργανισμών



Παραγωγή ηλεκτρικού οξέος μέσω ζύμωσης



Εικόνα 7.1: Παραγωγή του SA μέσω διεργασιών ζύμωσης

Μέχρι στιγμής έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για την ανάκτηση και τον καθαρισμό του SA [19-21], με το κόστος των διεργασιών αυτών να αποτελεί το 60% της παραγωγής του bio-SA και να χρήζει περαιτέρω μελέτης και βελτιστοποίησης. Αντιπροσωπευτικά αναφέρεται η εργασία των Datta et al. [22], οι οποίοι χρησιμοποίησαν την τεχνική της καταβύθισης σαν μια απλή τεχνική ανάκτησης του SA. Πιο αναλυτικά, το SA φιλτράρεται και καθαρίζεται περαιτέρω χρησιμοποιώντας εναλλάκτες οξέων και ιόντων, δίνοντας SA καθαρότητας 95%. Ο Huh και η ομάδα του, από την άλλη μεριά [23], πρότειναν για την ανάκτηση του SA την τεχνική της εκχύλισης που στηρίζεται στην αμίνη (amine-based extraction method). Η μέθοδος αυτή είναι επίσης πολλά υποσχόμενη αφού ο διαχωρισμός μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και

ατμοσφαιρική πίεση, και έτσι δεν απαιτείται κάποια περαιτέρω προεργασία πριν την εκχύλιση. Τέλος, η νανοδιήθηση (nanofiltration) είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική, η οποία χρησιμοποιεί διάφορες μεμβράνες νανοδιήθησης προκειμένου να ανακτηθεί SA ικανοποιητικής καθαρότητας, με αρκετά υψηλή απόδοση [24-25].

Παρόλα αυτά, όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές δεν έχουν βελτιστοποιηθεί σε επίπεδο κόστους, απόδοσης και καθαρότητας του ανακτημένου SA, κάτι το οποίο αποτελεί εμπόδιο για την επερχόμενη βιομηχανοποίησή τους. Ιδίως η μη ικανοποιητική καθαρότητα του ανακτημένου SA είναι ιδιαίτερα προβληματική, αφού η ένωση αυτή αποτελεί θεμέλιο λίθο για την παραγωγή πλήθους χημικών.

Βάσει των παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι και στην περίπτωση του PBS, το οποίο μπορεί να παραχθεί από bio-SA, η ύπαρξη ακαθαρσιών μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα τόσο κατά τη σύνθεσή του μέσω της τεχνικής τήγματος, όσο και κατά τη διάρκεια του μεταπολυμερισμού, η απόδοση του οποίου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα του προπολυμερούς.

Ως εκ τούτου, ο βασικός σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη για πρώτη φορά της διεργασίας μεταπολυμερισμού σε δείγματα PBS από bio-SA. Σε πρώτο στάδιο εξετάζεται η εφικτότητα της διεργασίας και ακολούθως γίνονται οι απαραίτητες διορθωτικές κινήσεις για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης μεταπολυμερισμού σε επίπεδο μοριακού βάρους και θερμικών ιδιοτήτων. Έτσι, η συγκεκριμένη πειραματική εργασία κινήθηκε σε δύο άξονες: (i) στην εύρεση των κατάλληλων συνθηκών πραγματοποίησης του σταδίου της προκρυστάλλωσης προς βελτίωση της θερμικής ομοιογένειας του υλικού και (ii) στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών όξινης φύσης του bio-SA από τη μάζα του PBS και στη διόρθωση της στοιχειομετρίας του με την εισαγωγή ολιγομερών με OH απολήξεις.

7.2 Μελέτη SSP σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

7.2.1. Γενικές παρατηρήσεις επί του συνόλου των δοκιμών SSP

Η ποιότητα B1, που χρησιμοποιήθηκε πρακτικά για το σύνολο των δοκιμών μεταπολυμερισμού του κεφαλαίου αυτού, είναι συνθετικό δείγμα PBS που προέρχεται από bio-SA. Συντέθηκε στο εργαστήριο της ARD, σύμφωνα με τις συνθήκες που παρατίθενται στο υποκεφάλαιο 4.2 και ο μεταπολυμερισμός έγινε στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g (Πίνακας 7.1).

Πίνακας 7.1: Σύνοψη των πειραματικών συνθηκών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης χωρητικότητας 50 g)

Ποιότητα	Αριθμός σταδίων	T _{SSP} (°C)	t (h)	N ₂ (mL min ⁻¹)
B1_110C_24h_1S	1	110	24	900
B1_114C_24h_2S	2	1 ^ο στάδιο: 110	4	900
		2 ^ο στάδιο: 114	24	900
B1 _{p1} _114C_24h_2S	2	1 ^ο στάδιο: 110	4	900
		2 ^ο στάδιο: 114	24	900
B1 _{p2} _114C_24h_2S	2	1 ^ο στάδιο: 110	4	900
		2 ^ο στάδιο: 114	24	900
B1 _{olig} _114C_24h_2S	2	1 ^ο στάδιο: 110	4	900
		2 ^ο στάδιο: 114	24	900

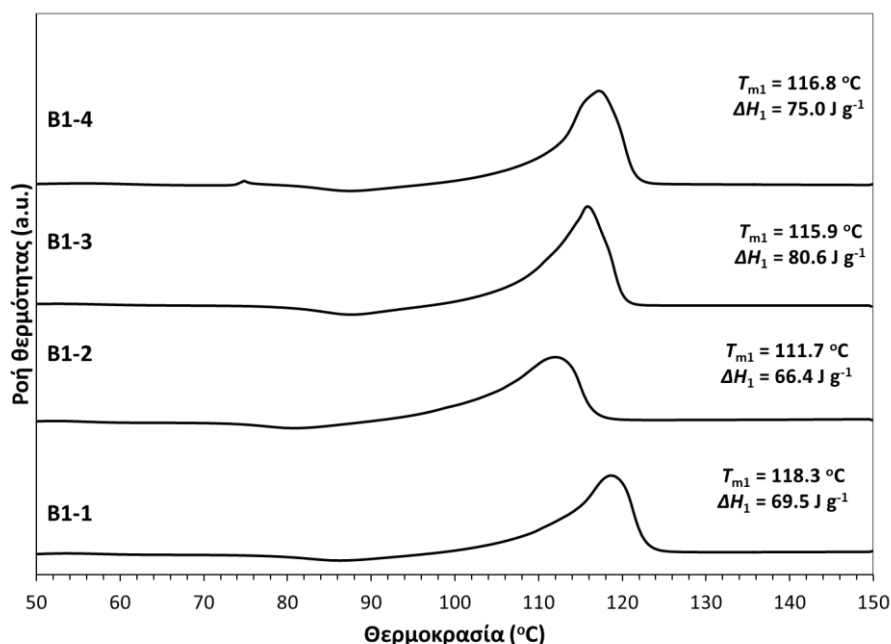
X_YC_Zh_VS, όπου *X* = η ποιότητα PBS, *Y* = η θερμοκρασία αντίδρασης (°C), *Z* = ο χρόνος αντίδρασης (h), *V* = ο αριθμός σταδίων

Ξεκινώντας με τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης, από το γράφημα της Εικόνας 7.2 με μια πρώτη ανάγνωση γίνεται αντιληπτή η μεγάλη θερμική ανομοιογένεια του δείγματος αυτού, αφού η απόκλιση των σημείων τήξης έφτασε μέχρι και τους 2.9 °C. Κάτι αντίστοιχο δεν είχε παρατηρηθεί για κάποια από τις πετροχημικές ποιότητες PBS και μπορεί να αποδοθεί στις ακαθαρσίες του bio-SA, οι οποίες μπορεί να προέρχονται για παράδειγμα από το οξικό οξύ ή από διάφορες ολιγομερικές ενώσεις με καρβοξυλικά άκρα, τα οποία καταστρέφουν την ομοιογένεια του υλικού.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ευρήματα από τις δοκιμές SSP σε πετροχημικές ποιότητες PBS και ειδικά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού πρέπει να πραγματοποιηθούν μόλις 2-3 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική απόδοση σε επίπεδο αύξησης μοριακού βάρους και ενίσχυσης των θερμικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα, καθίσταται φανερό ότι η ανομοιογένεια του σημείου τήξης είναι σημαντικό τροχοπέδη για την διεξαγωγή των δοκιμών μεταπολυμερισμού χρησιμοποιώντας ως προπολυμερές την ποιότητα B1.

Πράγματι, κατά την πρώτη δοκιμή μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, όταν εφαρμόστηκε το βέλτιστο προφίλ SSP των πετροχημικών ποιοτήτων PBS ($T_m - T_{SSP} = 3$ °C, 24 h, ροή αζώτου 900 mL min⁻¹), για πρώτη φορά παρατηρήθηκε συσσωμάτωση-επίτηξη των κόκκων του προπολυμερούς (sintering), η οποία και αποδόθηκε στην θερμική ανομοιογένεια του υλικού και κατ' επέκταση στις ακαθαρσίες του bio-SA. Επιπρόσθετα, για πρώτη φορά υπήρξε ασυμφωνία των αποτελεσμάτων των

αναλύσεων μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους ($\Delta(IV) = 14\%$) και κατανάλωση των καρβοξυλομάδων ($\Delta[\text{COOH}] = -27\%$), η ανάλυση GPC κατέγραψε μείωση του μοριακού βάρους (Πίνακας 7.2). Παρά τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα σε επίπεδο μοριακού βάρους, η ανάλυση DSC κατέγραψε σημαντική αύξηση του σημείου τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας της ποιότητας B1, καθώς επίσης και εξάλειψη των μετασταθών κορυφών τήξης, επιβεβαιώνοντας και στην περίπτωση του PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες τον ρόλο του SSP ως τεχνική ανακρυστάλλωσης (Εικόνα 7.3).

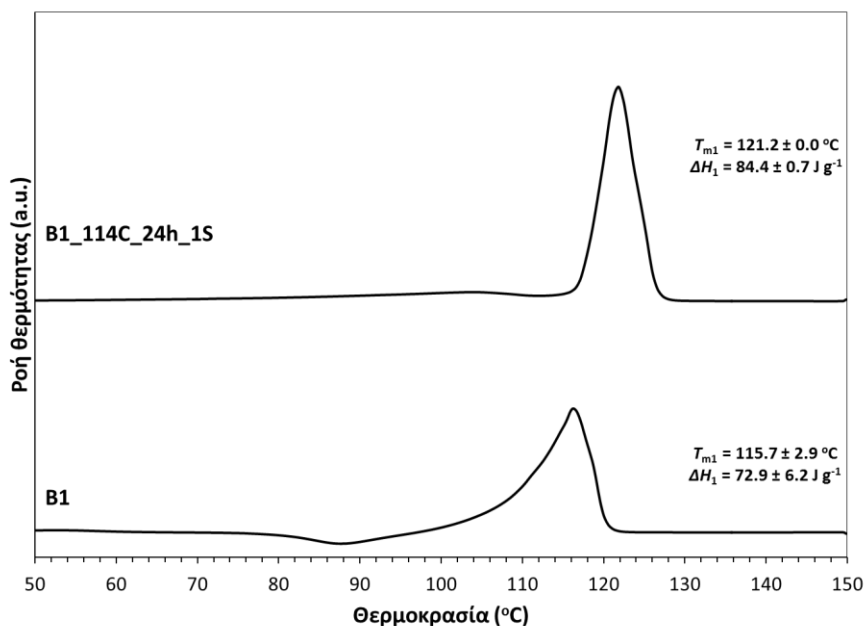


Εικόνα 7.2: Γράφημα DSC πρώτης θέρμανσης της ποιότητας B1 για τέσσερις επαναλήψεις

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα δοκιμής μεταπολυμερισμού ποιότητας B1 χρησιμοποιώντας το βέλτιστο προφίλ SSP των πετροχημικών ποιοτήτων PBS

Δείγμα	\overline{M}_n (g mol^{-1})	\overline{M}_w (g mol^{-1})	PDI	IV (dL g^{-1})	[COOH] (meq kg^{-1})
B1	37260	70000	1.88	0.77 ± 0.02	122.95 ± 0.82
B1_110C_24h_1S	27401	60851	2.22	0.88 ± 0.02	89.60 ± 0.11

$X_YC_Zh_VS$, όπου $X = \eta$ ποιότητα PBS, $Y = \eta$ θερμοκρασία αντίδρασης ($^{\circ}\text{C}$), $Z = \eta$ χρόνος αντίδρασης (h), $V = \eta$ αριθμός σταδίων



Εικόνα 7.3: Θερμογράφημα DSC της ποιότητας B1, πριν και μετά τη δοκιμή μεταπολυμερισμού (B1_114C_24h_1S)

Βάσει των παραπάνω, για την ποιότητα B1 η πρώτη πρόκληση που έπρεπε να αντιμετωπιστεί ήταν η εξασφάλιση της διατήρησης της στερεής κατάστασης κατά τη διάρκεια των δοκιμών μεταπολυμερισμού. Για το λόγο αυτό ακολούθησε μελέτη της προκρυστάλλωσης του δείγματος B1 στη διάταξη του DSC προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής του σταδίου και να ενσωματωθεί με επιτυχία στο σχήμα παραγωγής του PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

7.2.1 Δοκιμές προκρυστάλλωσης προς βελτίωση της θερμικής ομοιογένειας του PBS

Η ενσωμάτωση ενός σταδίου προκρυστάλλωσης πριν από την κύρια διεργασία μεταπολυμερισμού αποτελεί πάγια τακτική στην περίπτωση του PET, όπου τα φαινόμενα συσσωμάτωσης-επίτηξης κόκκων είναι αρκετά συνηθισμένα. Το άμορφο PET θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = 78 \text{ } ^\circ\text{C}$) και το υλικό υφίσταται ανόπτηση (annealing) [26-28]. Κατ' αντιστοιχία, η τεχνική της προκρυστάλλωσης εφαρμόστηκε με επιτυχία στα δείγματα PBS πετροχημικής προέλευσης, προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο SSP σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί αντίδρασης (παράγραφος 5.3.4).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, καθώς επίσης και τη θερμική ανομοιογένεια της πρώτης ύλης πραγματοποιήθηκε μελέτη του σταδίου της προκρυστάλλωσης για την ποιότητα B1, στη διάταξη DSC, για

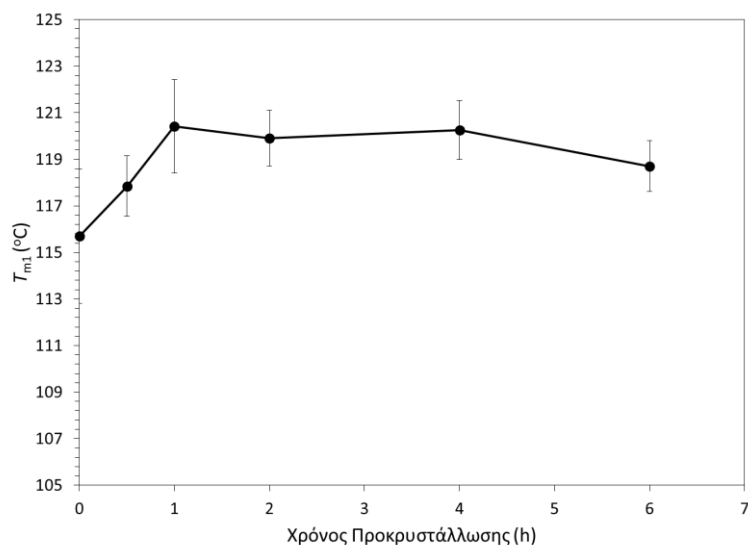
διάφορα χρονικά διαστήματα. Όλες οι δοκιμές προκρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν για λόγους επαναληψιμότητας και με κανονικοποιημένη ροή αζώτου ίση με $10.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, όπως άλλωστε ρυθμίζεται για τις δοκιμές μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης. Ο σκοπός των δοκιμών αυτών ήταν να βρεθεί η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία προκρυστάλλωσης, κατά τη διάρκεια της οποίας η στερεά κατάσταση διατηρείται, επιτρέποντας παράλληλα στις πολυμερικές αλυσίδες να αναδιαταχθούν προς σχηματισμό κρυστάλλων μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας.

Από το σύνολο των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, βρέθηκε ότι η υψηλότερη θερμοκρασία προκρυστάλλωσης στην οποία διατηρείται η στερεή κατάσταση ήταν η θερμοκρασία των $110 \text{ }^\circ\text{C}$, δηλαδή περίπου $6 \text{ }^\circ\text{C}$ κάτω από το σημείο τήξης του πολυεστέρα. Για μικρότερη θερμοκρασιακή διαφορά παρατηρήθηκε τήξη της μάζας του δείγματος, ενώ για μεγαλύτερη θερμοκρασιακή διαφορά οι θερμικές ιδιότητες της ποιότητας B1 έμειναν πρακτικά αμετάβλητες.

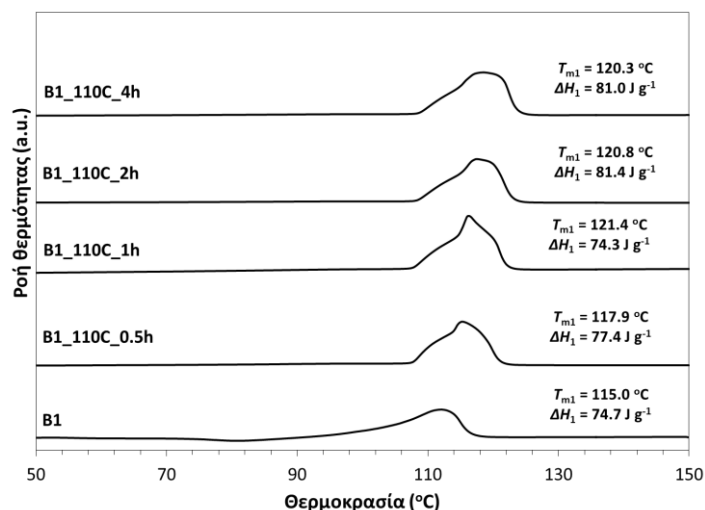
Το γράφημα της Εικόνας 7.4 απεικονίζει τη διακύμανση του σημείου τήξης συναρτήσει του χρονικού διαστήματος προκρυστάλλωσης, όταν η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Παρατηρώντας το γράφημα, μπορεί να διαπιστώσει κανείς ότι το σημείο τήξης αυξάνεται κατά $4 \text{ }^\circ\text{C}$ μετά από μόλις 1h προκρυστάλλωση, φτάνοντας το επίπεδο των $121 \text{ }^\circ\text{C}$. Μετά το σημείο αυτό το σημείο τήξης μειώνεται ελαφρώς και τελικά σταθεροποιείται στο επίπεδο των $120 \text{ }^\circ\text{C}$ κατά προσέγγιση. Η μη προοδευτική αύξηση του σημείου τήξης θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στη θερμική ανομοιογένεια του υλικού και κατ'επέκταση στην τυχαιότητα της δειγματοληψίας.

Επιπρόσθετα από το γράφημα της Εικόνας 7.5, στο οποίο απεικονίζονται οι ενδόθερμες καμπύλες 1^{ns} θέρμανσης DSC των προκρυσταλλωμένων ποιοτήτων B1 καταδεικνύεται ότι παράλληλα με την αύξηση του σημείου τήξης αυξάνεται ελαφρώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, φτάνοντας το επίπεδο του 73%, λόγω της αναδιάταξης των πολυμερικών αλυσίδων σε κρυστάλλους μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας.

Συμπερασματικά, για τις δοκιμές μεταπολυμερισμού που θα παρουσιαστούν στο επόμενο υποκεφάλαιο, το στάδιο της προκρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις στους $110 \text{ }^\circ\text{C}$, για 4 h, με ροή αζώτου ίση με $10.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, έτσι ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν αρκετό χρονικό διάστημα να αναδιαταχθούν και να σχηματίσουν πιο τέλειες κρυσταλλικές δομές που θα εγγυηθούν τη διατήρηση της στερεάς κατάστασης στο κυρίως στάδιο του SSP.



Εικόνα 7.4: Δοκιμές προκρυστάλλωσης για την ποιότητα B1 στη διάταξη DSC



Εικόνα 7.5: Ενδόθερμες καμπύλες 1^{ης} θέρμανσης DSC των προκρυσταλλωμένων ποιότητων B1

7.2.2 Δοκιμές διόρθωσης της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία

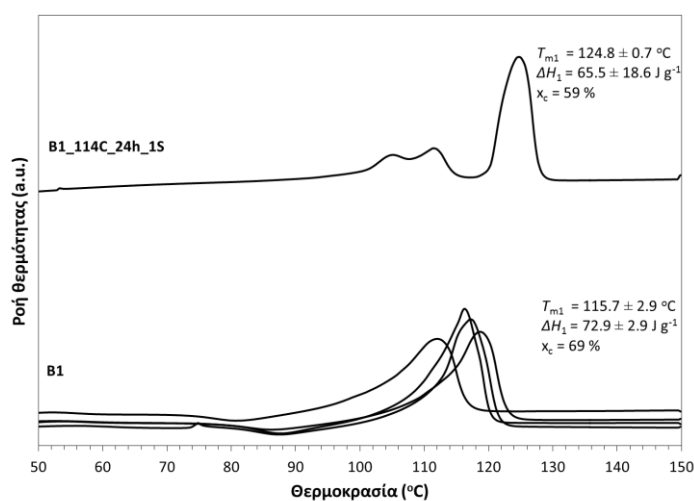
Στηριζόμενοι στα προαναφερθέντα αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκε δοκιμή μεταπολυμερισμού δύο σταδίων, στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, με το πρώτο στάδιο της προκρυστάλλωσης να λαμβάνει χώρα στους 110 °C για 4 h και στο δεύτερο στάδιο μεταπολυμερισμού η θερμοκρασία του SSP να αυξάνεται στους 114 °C για επιπλέον 24 h, χωρίς να σημειωθούν προβλήματα συσσωμάτωσης-επίτηξης. Η διεργασία αυτή οδήγησε σε αύξηση του \overline{M}_w της τάξεως του 23% (Πίνακας 7.3), η οποία όμως ήταν αρκετά χαμηλότερη σε

σχέση με την ανάλογη αύξηση που σημειώθηκε για τα προπολυμερή πετροχημικής προέλευσης με παρόμοιο αρχικό \overline{M}_w (Πίνακας 7.4, ποιότητα F4_114C_24h_1S).

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα δοκιμών μεταπολυμερισμού με ποιότητες PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI	IV	[COOH]
	[g mol ⁻¹]	[g mol ⁻¹]		[dL g ⁻¹]	[meq kg ⁻¹]
B1	33300	61800	1.78	0.72 ± 0.01	111.86 ± 0.86
B1_114C_24h_2S	37400	76000	2.03	0.75 ± 0.00	75.20 ± 0.11
B1 _{p1}	26400	52800	2.00	0.62 ± 0.01	83.50 ± 0.34
B1 _{p1} _114C_24h_2S	35800	70700	1.98	0.67 ± 0.03	69.41 ± 0.05
B1 _{p2}	25300	50600	2.00	0.60 ± 0.01	75.17 ± 0.19
B1 _{p2} _114C_24h_2S	32100	62300	1.94	0.76 ± 0.00	101.81 ± 0.11
B1 _{olig}	18800	49200	2.61	0.49 ± 0.00	139.11 ± 0.76
B1 _{olig} _114C_24h_2S	23800	49800	2.09	0.64 ± 0.02	106.61 ± 5.82

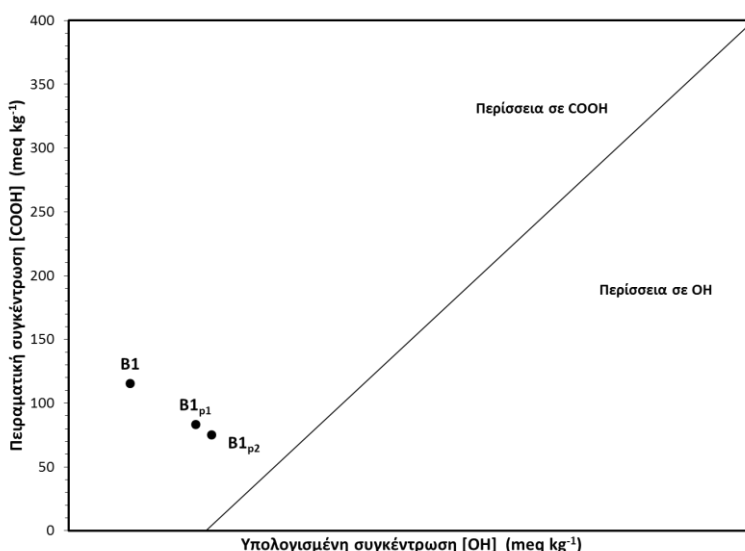
Σε επίπεδο θερμικών ιδιοτήτων, το T_m της ποιότητας B1 αυξήθηκε και πάλι μέχρι και τους 124.8 °C μετά από 28 h συνολικού χρόνου SSP. Όμως, για πρώτη φορά μετά τη διεργασία SSP, παρατηρήθηκε το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης (Εικόνα 7.6). Ενδεχομένως, οι ακαθαρσίες του bio-SA να έδρασαν παρεμποδιστικά στην αναδιάταξη των κρυσταλλικών περιοχών, παρά την ανακρυστάλλωση που σημειώθηκε κατά τη διάρκεια του SSP.



Εικόνα 7.6: Οι καμπύλες πρώτης θέρμανσης DSC για την ποιότητα B1 και το αντίστοιχο προϊόν μεταπολυμερισμού (B1_114C_24h_2S)

Προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση SSP για την ποιότητα B1, δοκιμάστηκε να διορθωθεί η απόκλιση από τη στοιχειομετρία και να διατηρηθεί η αναλογία r κοντά στο 1. Ειδικότερα, αποδείχθηκε ότι και η ποιότητα B1 παρουσίασε περίσσεια σε καρβοξύλια (Εικόνα 7.7), περιορίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την επιδεκτικότητα του πολυεστέρα για αύξηση του MW κατά τη διάρκεια του SSP. Αυτή η απόκλιση από την $r=1$ προφανώς οφείλεται στην απώλεια της πτητικής βουτανοδιόλης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού τήγματος [29], αλλά ενδεχομένως μπορεί να οφείλεται ακόμη στις ακαθαρσίες όξινης φύσης του βιολογικής προέλευσης SA [30-34].

Ως εκ τούτου, επιχειρήθηκε να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες μέσω καθαρισμού της ποιότητας B1, ακολουθώντας δυο διαφορετικές προσεγγίσεις: (i) αιώρηση σε μεθανόλη για 2 μέρες ($B1_{p1}$) και (ii) διάλυση σε χλωροφόρμιο και ανακρυστάλλωση σε μεθανόλη ($B1_{p2}$). Τα προϊόντα καθαρισμού $B1_{p1}$ και $B1_{p2}$ παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές MW και ομάδων COOH (Πίνακας 7.3), ενώ οι θερμικές ιδιότητες αναβαθμίστηκαν σε επίπεδο ομοιογένειας σημείου τήξης (απόκλιση μέχρι και ± 0.5 °C). Η αναλογία ακραίων ομάδων (r) όμως συνέχισε να αποκλίνει από το 1.0 ακόμα και μετά τη διαδικασία καθαρισμού (Εικόνα 7.7), προφανώς λόγω των καρβοξυλικών ακραίων ομάδων της πλειονότητας των μακρομορίων, και αυτό είχε σαν αποτέλεσμα στη διαδικασία μεταπολυμερισμού δύο σταδίων των ποιοτήτων $B1_{p1}$ και $B1_{p2}$ (4 h στους 110 °C + 24 h στους 114 °C) η απόδοση να ενισχυθεί (μέχρι και 33% $\overline{\Delta M_w}$) σε σύγκριση με τη μη καθαρισμένη ποιότητα B1 (23%). Όμως, το τελικά επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος δεν βελτιώθηκε ιδιαίτερα έπειτα από τη διαδικασία καθαρισμού έτσι ώστε να δικαιολογεί την προσθήκη του σταδίου καθαρισμού στην συνήθη πορεία μεταπολυμερισμού.



Εικόνα 7.7: Ποσοτικοποίηση της επιδεκτικότητας των βιολογικών προπολυμερών PBS σε SSP

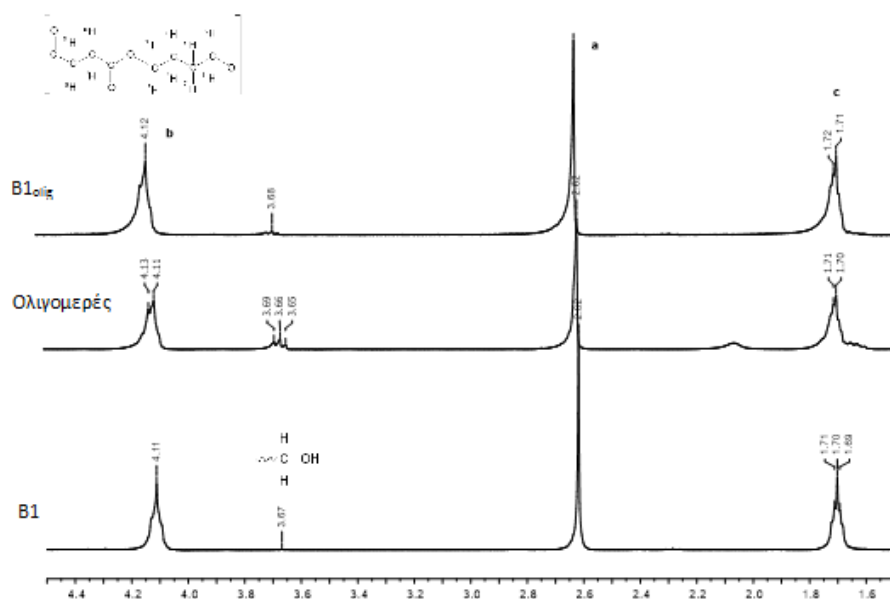
Η δεύτερη προσέγγιση προκειμένου το r να γίνει ίσο με 1 για την ποιότητα B1 ήταν να βελτιστοποιηθεί η δραστικότητα του δείγματος αναμιγνύοντας τον πολυεστέρα με ολιγομερή πλούσια σε ακραίες ομάδες OH, μέσω τεχνικής διαλύματος σε χλωροφόρμιο και εξάτμισης αυτού, ώστε το ολιγομερές να δράσει ως «επιμηκυντής αλυσίδας». Το κατάλληλο κλάσμα βάρους του αρχικού πολυμερούς (W_I^*) το οποίο πρέπει να διατηρείται για $r=1$ προκύπτει από την εξ. 7.1 [35]:

$$W_I^* = \frac{[\text{COOH}]_{II} - [\text{OH}]_{II}}{([\text{OH}]_I - [\text{OH}]_{II}) - ([\text{COOH}]_I - [\text{COOH}]_{II})} \quad (\text{εξ. 7.1})$$

όπου, I είναι η ποιότητα B1, II αναφέρεται στο ολιγομερές που είναι πλούσιο σε ακραίες OH

$\{[\text{COOH}]_I > [\text{OH}]_I \text{ και } [\text{COOH}]_{II} < [\text{OH}]_{II}\}$.

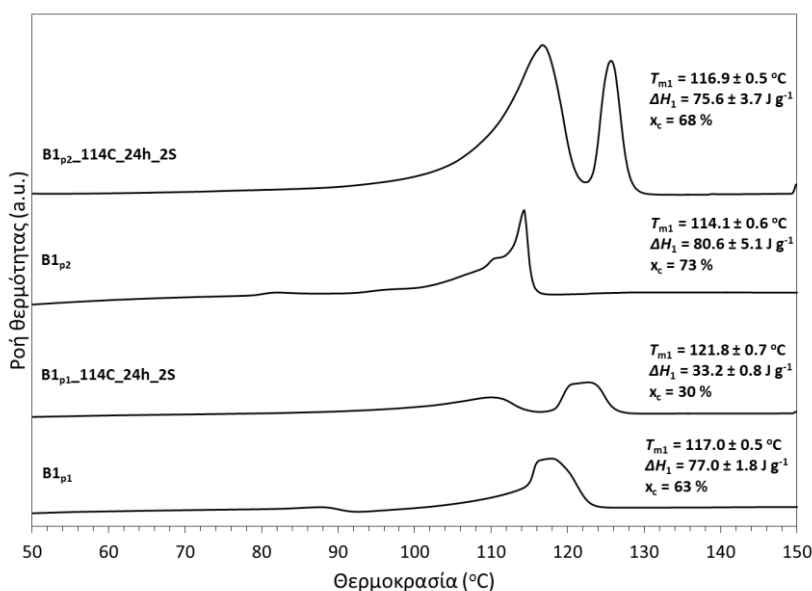
Το ολιγομερές PBS, το οποίο συντέθηκε σύμφωνα με τη συνήθη διαδικασία (Παράγραφος 4.2, $\overline{M}_n = 2022 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 3892 \text{ g mol}^{-1}$, $I_p = 1.86$) και η παρουσία αλυσίδων με περίσσεια ακραίων OH επιβεβαιώθηκε μέσω της ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$: η τριπλή κορυφή στα 3.65-3.69 ppm αποδόθηκε στην ομάδα $-\text{CH}_2\text{OH}$ (Εικόνα 7.8). Το ολιγομερές ενσωματώθηκε στην ποιότητα B1 σε συγκέντρωση 7.2% (wt) στηριζόμενοι στην εξίσωση 7.1 ($B1_{\text{olig}}$). Η αποτελεσματική ενσωμάτωση των ολιγομερών μπορεί να επιβεβαιωθεί από την αύξηση της έντασης της τριπλής κορυφής της ομάδας $-\text{CH}_2\text{OH}$ σε σύγκριση με τη μη τροποποιημένη ποιότητα (B1), η οποία όμως ήταν χαμηλότερης έντασης σε σχέση με την αντίστοιχη του ολιγομερούς.



Εικόνα 7.8: Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ποιότητας B1, του ολιγομερούς και της ποιότητας $B1_{\text{olig}}$

Επιπλέον, η ενσωμάτωση των oligομερών οδήγησε σε μείωση του MW και αύξηση του PDI της ποιότητας B1, όπως άλλωστε ήταν και αναμενόμενο (Πίνακας 7.3). Από την άλλη μεριά, η αντίστοιχη ανάλυση DSC (Εικόνα 7.9) έδειξε ότι η ενδόθερμη κορυφή των oligομερών δεν ήταν έκδηλη στην ποιότητα B1_{olig}; το τελευταίο υποδεικνύει ότι οι νέες ομάδες OH τοποθετήθηκαν κατά κύριο λόγο στις άμορφες περιοχές του πολυεστέρα και οι κρυσταλλικές περιοχές έμειναν πρακτικά ανέπαφες. Η ποιότητα B1_{olig} υπεβλήθη ακολούθως σε SSP δύο σταδίων (110 °C για 4 h + 24 h στους 114 °C). Ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση η προσθήκη του σταδίου της προκρυστάλλωσης δεν ήταν ικανή να αποτρέψει την εμφάνιση προβλημάτων συσσωμάτωσης-επίτηξης. Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της ανάλυσης SEC (Πίνακας 7.3), δεν παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή του \overline{M}_w , ενώ το \overline{M}_n σημείωσε αύξηση της τάξεως του 27% παράλληλα με τη μείωση του PDI. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να συνδεθεί με τον τύπο των αντιδράσεων πολυμερισμού που πραγματοποιήθηκαν. Η αύξηση του \overline{M}_n συνδέεται με την αντίδραση των oligομερών μεταξύ τους χωρίς αυτά όμως να αποτελέσουν την σύνδεση μεταξύ των μεγαλύτερων αλυσίδων. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την διατήρηση της τιμής του \overline{M}_w .

Επιπλέον, οι αντιδράσεις των oligομερών μεταξύ τους οδήγησαν σε χαμηλού-MW είδη τα οποία κρυσταλλώθηκαν στις άμορφες περιοχές του προπολυμερούς, όπως υποδεικνύουν και τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC για την τροποποιημένη ποιότητα B1_{olig} (Εικόνα 7.9): δυο διαφορετικής θερμικής σταθερότητας πληθυσμοί εμφανίστηκαν μετά τον SSP, υποδεικνύοντας την ύπαρξη δυο διαφορετικών ποιοτήτων κρυστάλλων.



Εικόνα 7.9: Οι καμπύλες πρώτης θέρμανσης DSC για την ποιότητα B1, το oligομερές και το αντίστοιχο προϊόν μεταπολυμερισμού (B1_{olig}_114C_24h_2S)

7.3 Συμπεράσματα

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού ήταν η μελέτη του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης των ποιοτήτων PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Βασικό αντικείμενο προβληματισμού, ήταν η θερμική ανομοιογένεια και η μειωμένη θερμική σταθερότητα των ποιοτήτων αυτών, καθόσον για πρώτη φορά σημειώθηκαν κατά τη διάρκεια της διεργασίας προβλήματα συσσωμάτωσης και επίτηξης των αντιδρώντων κόκκων. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού μελετήθηκε η προκρυστάλλωση του PBS για διάφορους συνδυασμούς χρόνου και θερμοκρασίας, προκειμένου να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός που οδηγεί σε αναβάθμιση του σημείου τήξης, της θερμικής ομοιογένειας και του βαθμού κρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Από το σύνολο των δοκιμών βρέθηκε ότι η προκρυστάλλωση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα στους 110 °C, για 4h, με κανονικοποιημένη ροή αζώτου ίση με $10.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η εμφάνιση προβλημάτων επίτηξης κόκκων.

Η ποιότητα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες εμφάνισε χαμηλότερη απόδοση SSP σε σύγκριση με τα αποτελέσματα SSP των πετροχημικών ποιοτήτων PBS. Στο γεγονός αυτό σημαντικό ρόλο ενδέχεται να παίζει η ύπαρξη ακαθαρσιών όξινης φύσεως του bio-SA, η οποία συμβάλλει στην απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία των ακραίων δραστικών ομάδων. Για τη διόρθωση της απόκλισης διερευνήθηκαν δύο ξεχωριστές πορείες εργασίας: αρχικά, ο καθαρισμός του δείγματος PBS μέσω (i) αιώρησης σε μεθανόλη για 2 μέρες (B1_{p1}) και (ii) διάλυσης πολυμερούς σε χλωροφόρμιο και ανακρυστάλλωσης σε μεθανόλη (B1_{p2}) και η ενσωμάτωση ολιγομερών με περίσσεια υδροξυλικών απολήξεων μέσω τεχνικής διαλύματος σε χλωροφόρμιο και εξάτμισης αυτού (B1_{olig}).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ελαφριά βελτίωση της απόδοσης SSP σε επίπεδο μοριακού βάρους, τα οποία όμως δεν δικαιολογούν την ενσωμάτωση ενός επιπρόσθετου στάδιου καθαρισμού ή ενσωμάτωσης ολιγομερών πριν την κύρια διεργασία SSP. Εκτιμάται ότι η απόδοση της διεργασίας SSP σε δείγματα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες θα ήταν πολύ καλύτερη, αν είχαν χρησιμοποιηθεί κατά τη σύνθεση του πολυμερούς i) bio-SA υψηλής καθαρότητας και ii) η τεχνική τήγματος για τη σύνθεση των προπολυμερών γίνονταν σε πιο ήπιες συνθήκες ώστε να περιοριστεί όσο το δυνατόν η απώλεια της BDO.

Επίσης, κατέστη έκδηλο το γεγονός ότι το στάδιο της προκρυστάλλωσης είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για τη διατήρηση της στερεάς κατάστασης των δειγμάτων PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες κατά τη διάρκεια του μεταπολυμερισμού και την ελαχιστοποίηση φαινομένων συσσωμάτωσης-επίτηξης κόκκων (sintering), ενώ οι διεργασίες καθαρισμού και ενσωμάτωσης ολιγομερών με περίσσεια OH βελτιώνουν ελαφρώς την απόκλιση από τη στοιχειομετρία και κατ' επέκταση την απόδοση του SSP.

7.4 Βιβλιογραφία

1. C.D. Papaspyrides, S. Vougiouka, I.N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Joly, P. Dole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016; 55(20): 5832-5842.
2. U.S. Department of Energy (DOE), Top value added chemicals from biomass Volume I-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, 2004.
3. R.P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomat.* 2013; 2:8; doi:10.1186/2194-0517-2-8.
4. China New Materials Holding Limited, Global Offering, CCB International et Piper Jaffray, 2010
5. H. Kidwell. <http://www.in-pharmatechnologist.com/Materials-Formulation/Bio-succinic-acid-to-go-commercial>, 2008.
6. J.G. Zeikus, M.K. Jain, P. Elankovan. *Appl. Environ. Microb.* 1999; 51: 545–552.
7. DSM N.V. : <http://www.dsm.com/en>
8. BioAmber, Confidential overview, 2012
9. Purac : <http://www.purac.com/>
10. E. Adamopoulou E. Poly(butylene succinate): A promising biopolymer. Master thesis. University of Piraeus, Department of industrial management and technology-National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering. Athens 2012, pp. 15.
11. M.V. Guettler, M.K. Jain, B.K. Soni. Process for making succinic acid, microorganisms for use in the process and methods of obtaining the microorganisms. US Patent 5504004, 1996.
12. M. Guettler, K. Mahendra, B. Soni. Process for making succinic acid, microorganisms for use in the process and methods of obtaining the microorganisms. US patent US5723322, 1998.
13. M.J. Van der Werf, M.V. Guettler, M.K. Jain, J.G. Zeikus. *Microbiol.* 1997; 167: 332-342.
14. S.Y. Lee, J.M. Kim, H. Song, J.W. Lee, T.Y. Kim, Y. Jang. *Appl. Environ. Microb.* 2008; 79: 11-22.
15. P.C. Lee, S.Y. Lee, S.H. Hong, H.N. Chang. *Appl. Microb. Biotechnol.* 2003; 58: 663-668.
16. I. Goldberg, K. Lonberg-Holm, E.A. Bagley, B. Stieglitz. *Appl. Environ. Microbiol.* 1983; 45(6): 1838–1847.
17. H.W. Ryu, Y.J. Wee. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2001; 91: 525–535.
18. H.W. Ryu, K.H. Kang, J.S. Yun. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1999; 78: 511–520.
19. Y.J. Wee, J.S. Yun, K.H. Kang, H.W. Ryu. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2002; 98: 1093–1104.
20. S. Raja, R. Dhanasekar. *Inter. J. Chem.Tech. Res.* 2011; 3(4): 1926-1931.
21. D.A. Glassner, R. Datta. Process for the production and purification of succinic acid. US Patent 5,143,834, 1992
22. Y.K. Hong, W.H. Hong. *Separ. Pur. Techn.* 2005; 42: 151-157.
23. R. Datta, D.A. Glassner, M.K. Jain, R. Vick, R. John. SA07/372,721, 1992.

24. Y.S. Huh, Y.K. Hong, W.H. Hong, H.N. Chang. *Biotechnol. Let.* 2004; 26: 1581-1584.
25. I. Bechthold, B. Karlheinz, K. Stephan, K. Rodion, S. Andrea. *Chem. Eng. Techn.* 2008; 31: 647–654.
26. S.H. Kang, Y.K. Chang. *J. Memb. Sci.* 2005; 246: 49-57.
27. Z. Bashir, I. AL-Aloush, I. AL-Raqibah, M. Ibrahim. *J. Polym. Eng. Sci.* 2000; 40: 2442.
28. R. Roberts. *Polymer* 1969; 10: 117.
29. R. Wellen, M. Rabello. *J. Mater. Sci.* 2005; 40: 6099.
30. L. Hu, L. Wu, F. Song, B.G. Li. *Macromol. React. Eng.* 2010; 4: 621-632.
31. J.B. McKinlay, C. Vieille, J.G. Keikus. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007; 76: 727-740.
32. H. Song, S.Y. Lee. *Enzyme Microb. Technol.* 2006; 39: 352-361.
33. J.G. Zeikus, M.K. Jain, P. Elankovan. *Microbiol. Biotechnol.* 1999; 51: 545-552
34. S. Varadarajan, D.J. Miller. *Biotechnol. Prog.* 1999; 15: 845-854.
35. H. Antheunis H, J.C. van der Meer, M. de Geus, A. Heise, C.O. Koning. *Biomacrom.* 2010; 11; 1118–1124.
36. Y. Ye, K.Y. Choi. *Polymer* 2008; 49: 2817-2824.

Κεφάλαιο 8.

Μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS και της αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης υδρολυμένων δομών

Το παρόν κεφάλαιο καταπιάνεται με το πρόβλημα της επιδεκτικότητας του PBS σε υδρόλυση, όταν αυτό αποθηκεύεται για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, ακόμα και σε εργαστηριακές συνθήκες. Προς αυτή την κατεύθυνση και έχοντας ως στόχο την δημιουργία «οδηγίων» προς τη βιομηχανία σχετικά με την αποθήκευση και το ενδεδειγμένο εύρος χρήσης και επεξεργασίας του υλικού, επιχειρήθηκε η δημιουργία μοντέλου πρόρρησης διάρκειας ζωής του PBS. Για τη συλλογή των απαραίτητων δεδομένων βάσει των οποίων θα γινόταν η εξαγωγή του μαθηματικού μοντέλου, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από πειράματα αποικοδόμησης του υλικού σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας και αξιολογήθηκαν οι επιπτώσεις της υδρολυτικής αποικοδόμησης στη δομή, το μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής έγινε παράλληλα αξιολόγηση της παρουσίας τυπικού αντιοξειδωτικού/προσθέτου επεξεργασίας (Irganox 1010) στην υδρόλυση του πολυεστέρα. Σε ένα επόμενο στάδιο μελέτης, για πρώτη φορά εξετάστηκε η εφικτότητα αξιοποίησης του SSP σαν τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής του PBS. Τα αποτελέσματα των δοκιμών SSP έδειξαν σημαντική αναβάθμιση των ιδιοτήτων του PBS, με το μοριακό βάρος να επιστρέφει πρακτικά στα επίπεδα του προπολυμερούς ή ακόμα και να το ξεπερνά σε κάποιες περιπτώσεις, και τις θερμικές ιδιότητες να αναβαθμίζονται αισθητά [1].

8.1 Εισαγωγή

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι η προβλέψιμη και ελεγχόμενη αποικοδόμησή τους. Πολλές ερευνητικές εργασίες της βιομηχανίας και της επιστημονικής κοινότητας έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη των μηχανισμών αποικοδόμησης που τα διέπουν [2–5]. Ειδικά για τους αλειφατικούς πολυεστέρες υπάρχει πλήθος εργασιών, με πιο συνήθεις αυτές που αφορούν στη μελέτη υδρολυτικής αποικοδόμησης με εμβάπτιση σε υδατικό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή το νερό διαπερνά μόνο τις άμορφες περιοχές του πολυμερούς, ενώ οι κρυσταλλικές παραμένουν ανέπαφες, εφόσον υπάρχουν [6]. Η διάχυση του νερού στο πολυμερές είναι πιο γρήγορη από το ρυθμό υδρόλυσης των

εστερικών δεσμών [7] και έτσι θεωρείται ότι η αποικοδόμηση ενός αλειφατικού πολυεστέρα είναι μια διεργασία η οποία «διαβρώνει» την πολυμερική μάζα (bulk erosion process) [8-10]. Παρουσία νερού και καταλύτη, μπορεί να λάβει χώρα τυχαία υδρόλυση των εστερικών δεσμών του πολυμερούς στις άμορφες περιοχές, μειώνοντας σε μέγεθος τις πολυμερικές αλυσίδες και σχηματίζοντας υδροξυλικά και καρβοξυλικά άκρα. Η υδρόλυση ενός εστερικού δεσμού κάτω από ήπιες συνθήκες μπορεί να λάβει χώρα εφόσον καταλύεται από κάποιο οξύ ή βάση, και όχι μόνο από την παρουσία νερού [11]. Τα σχηματισθέντα καρβοξυλικά άκρα της πολυμερικής μήτρας καταλύουν περαιτέρω την υδρόλυση (αυτοκαταλυόμενη αντίδραση), και στην περίπτωση που ο πολυεστέρας έχει ήδη υψηλό αρχικό περιεχόμενο σε καρβοξύλια, η υδρόλυση καταλύεται από τα πρώτα κιάλας στάδια [12]. Όσο μεγαλύτερο το χρονικό διάστημα έκθεσης, τα τμήματα της αλυσίδας είναι αρκετά μικρά σε μήκος ώστε να διαλυθούν με ευκολία στο υδατικό μέσο και έτσι η πολυμερική μάζα αρχίζει να χάνει βάρος [13-15].

Το PBS, ως πολυεστέρας είναι ιδιαίτερα επιδεκτικός στην υδρόλυση όταν εκτίθεται σε περιβάλλον υγρασίας. Η βιοαποικοδόμησή του ξεκινά από τους εστερικούς δεσμούς που φέρει στην αλυσίδα του και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το ποσοστό υγρασίας, η θερμοκρασία και η ατμοσφαιρική πίεση. Πιο αναλυτικά, οι Cho et al. [16] μελετώντας την υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS σε αλκαλικό διάλυμα, επικεντρώθηκαν στην επίδραση που ασκεί η μορφολογία των κρυστάλλων και το θερμικό ιστορικό των δειγμάτων στην πρόοδο της διεργασίας. Τα αποτελέσματα της εργασίας τους έδειξαν ότι η εγγενής μορφολογία των σφαιρουλιτών καθορίζει το ρυθμό υδρολυτικής αποικοδόμησης, αφού μια πιο χαλαρή και αραιή διάταξη των ινιδίων των σφαιρουλιτών (fibrils), όπως παρατηρείται στην περίπτωση της ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης, ευνοεί την ανάπτυξη υψηλών ρυθμών υδρολυτικής αποικοδόμησης, σε σχέση με μια πιο πυκνή κατανομή, όπως στην περίπτωση κρυστάλλωσης από τήγμα με απότομη ψύξη.

Το pH είναι μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της αποικοδόμησης του PBS μέσω υδρόλυσης. Όσο μεγαλύτερο το pH τόσο μεγαλύτερος και ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Για pH 13, το PBS μπορεί να χάσει 3-8% του αρχικού του βάρους, έπειτα από 9 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 10.6, η απώλεια βάρους του PBS μπορεί να φτάσει μέχρι και το 23%, έπειτα από 27 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 7.2, η απώλεια βάρους είναι μικρότερη από 10%, έπειτα από 9 εβδομάδες αποικοδόμησης, αλλά στην περίοδο που ακολουθεί η αποικοδόμηση επιταχύνεται πολύ γρήγορα, με το PBS να χάνει το 75% του αρχικού του βάρους μετά από τις 15 εβδομάδες. Σημειώνεται ότι στην υδρολυτική αποικοδόμηση, το μοριακό βάρος μειώνεται σταθερά με το χρόνο, γεγονός που υποδεικνύει ότι προχωρά μέσω τυχαίων σχάσεων αλυσίδας [17]

Μια ενδιαφέρουσα και εναλλακτική προσέγγιση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS έγινε από τον Tsuji και την ομάδα του [18], οι οποίοι μελέτησαν τη δυνατότητα ανάκτησης των μονομερών του PBS μετά

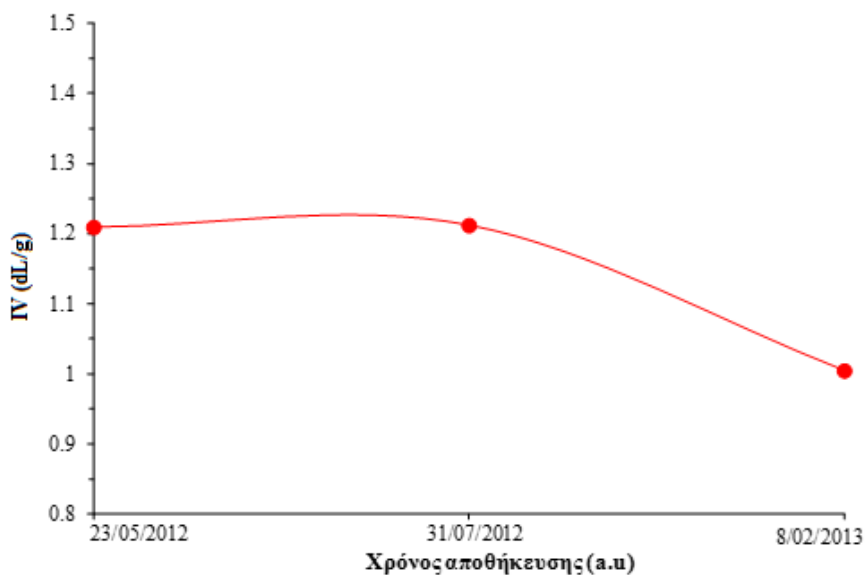
τη χρήση του. Για να ξεπεράσουν το πρόβλημα των χαμηλών ρυθμών υδρολυτικής αποικοδόμησης σε στερεά κατάσταση, λόγω της μεγάλης αντίστασης σε υδρόλυση που παρουσιάζουν οι κρυσταλλικές περιοχές, ανέπτυξαν μια πρωτοποριακή μέθοδο μη καταλυτικής υδρολυτικής αποικοδόμησης σε κατάσταση τήγματος, για θερμοκρασίες της τάξεως των 180-300 °C και για χρόνο έκθεσης ίσο με 30 min. Τα αποτελέσματα της εργασίας τους έδειξαν ικανοποιητική ανάκτηση του SA της τάξεως του 65-80%, ενώ για τη BDO το ποσοστό ήταν μόλις 30%, λόγω της αποσύνθεσής της.

Όσον αφορά στην μελέτη των επιπτώσεων της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS, οι μέχρι τώρα πειραματικές εργασίες επικεντρώθηκαν στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες [19]. Ανάμεσά τους ξεχωρίζει η εργασία των Kanemura et al. [20] οι οποίοι εξέτασαν τη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων δειγμάτων PBS συναρτήσει του χρόνου βύθισής τους σε νερό θερμοκρασίας 25 °C, 50 °C και 75 °C. Η αντοχή σε κάμψη των δειγμάτων που βυθίστηκαν σε νερό θερμοκρασίας 25 °C βρέθηκε σχεδόν σταθερή συναρτήσει του χρόνου, ενώ αντιθέτως στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε συνθήκες 50 °C και 75 °C, μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου και πολύ πιο απότομα στην τελευταία περίπτωση, καθώς αυξανόμενης της θερμοκρασίας η αποικοδόμηση του υλικού ήταν πιο έντονη. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την υγροθερμική γήρανση τα μόρια του νερού «επιτέθηκαν» στις εστερομάδες του PBS με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ρωγμών με ταυτόχρονη απώλεια υλικού. Οι ρωγμές αυτές επεκτείνονται στην πολυμερική μήτρα όταν η απώλεια υλικού γίνεται εντονότερη και παρατηρείται παράλληλη μείωση του \overline{M}_n και του \overline{M}_w .

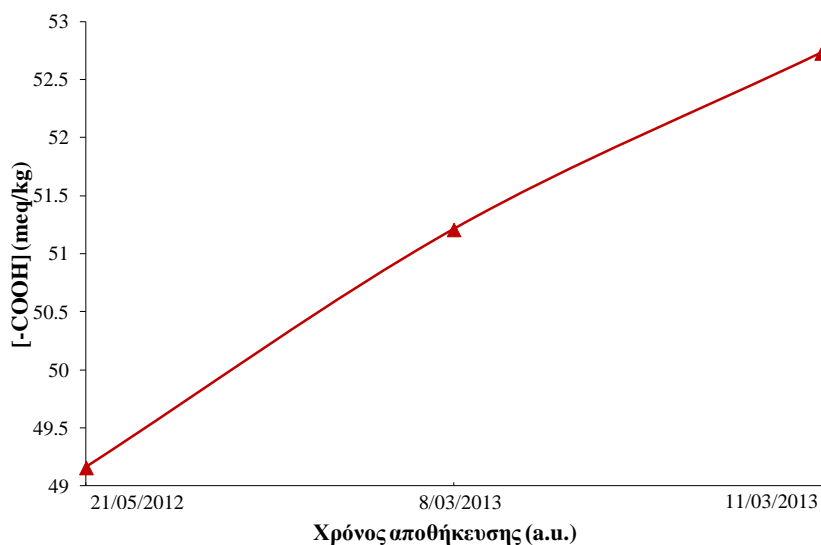
Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση του γραμμικού PBS ελευθερώνονται ορισμένα προϊόντα, όπως βρέθηκε σε μια μελέτη των Lindstroem et al. [21] για δείγματα PBS που βυθίστηκαν σε νερό θερμοκρασίας 70 °C για 12 εβδομάδες. Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας έδειξαν ότι τα βασικά προϊόντα της υδρόλυσης του PBS (δηλαδή αυτά με τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία) είναι τα αυθεντικά μονομερή, δηλαδή η BDO και το SA. Επίσης κατά την όλη διαδικασία της γήρανσης ανιχνεύονται διμερή και τριμερή όπως ο υδροξυβουτυλικός ηλεκτρικός εστέρας (hydroxybutyl succinate) (BS), ο δι(υδροξυβουτυλικός) ηλεκτρικός εστέρας (di(hydroxybutyl)succinate) (BSB) και ο υδροξυβουτυλικός-δι-ηλεκτρικός εστέρας (hydroxybutyl disuccinate) (SBS) [21].

Η επιδεκτικότητα του PBS σε υδρόλυση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες διαπιστώθηκε και εργαστηριακά, όταν κατά το χαρακτηρισμό ενός εμπορικού δείγματος PBS, το οποίο παραλήφθηκε το Μάιο του 2012, σημειώθηκε σημαντική μείωση στο ιξώδες και αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων σε βάθος ενός έτους (Εικόνα 8.1 και Εικόνα 8.2). Το γεγονός αυτό υπήρξε αντικείμενο προβληματισμού, μιας και σε βιομηχανικό επίπεδο, η αλλοίωση των ιδιοτήτων του πολυεστέρα έπεται από παρατεταμένη αποθήκευση, χωρίς να λαμβάνεται μέριμνα για προφύλαξη από την υδρασία, θα καθιστούσε την επεξεργασία του και τη μορφοποίησή του προβληματική. Επίσης, είναι πολύ πιθανό τα τελικά προϊόντα που θα προέκυπταν να

είχαν υποβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, κυρίως λόγω του αυξημένου περιεχομένου σε COOH, το οποίο μπορεί να δράσει αυτοκαταλυτικά και να επιταχύνει τη διαδικασία της υδρόλυσης.



Εικόνα 8.1: Μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης σε εργαστηριακές συνθήκες για εμπορική ποιότητα PBS



Εικόνα 8.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης σε εργαστηριακές συνθήκες για εμπορική ποιότητα PBS

Με βάση τα παραπάνω, ο βασικός σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η δημιουργία «οδηγίων» προς τη βιομηχανία σχετικά με το εύρος χρήσης του PBS. Προς αυτή την κατεύθυνση πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης υδρολυτικής αποικοδόμησης σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και ποσοστού υγρασίας, με στόχο: (i) τη μελέτη των επιπτώσεων της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS

στη δομή και τις ιδιότητές του και (ii) τη «δημιουργία» δεδομένων βάσει των οποίων θα καταστρωθεί το μοντέλο πρόρρησης διάρκειας ζωής και εύρους χρήσης του PBS.

Κατόπιν, κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η εφικτότητα αξιοποίησης του SSP σαν εργαλείο «αναζωογόνησης» των ιδιοτήτων των υδρολυμένων δομών του PBS, έπειτα από παρατεταμένο χρόνο αποθήκευσης, όπως εφαρμόζεται ήδη στην περίπτωση του PET και του PLA. Ειδικά για την ανακύκλωση και απορρύπανση του PET (decontamination), ο SSP οδηγεί στην παραγωγή ανακυκλωμένων προϊόντων υψηλής ποιότητας από πλευράς μοριακού βάρους, χρώματος, χαμηλού περιεχομένου σε ακεταλδεΐδη και απουσία άλλων ακαθαρσιών [22-29]. Αντιπροσωπευτικά, οι Cruz et al. [27] εφάρμοσαν SSP σε αστικά απόβλητα PET και παρατήρησαν ότι το εσωτερικό ιξώδες των προϊόντων μεταπολυμερισμού κατάφερε να φτάσει την τιμή του παρθένου υλικού (0.78 dL g^{-1}) με αντίστοιχη ελάττωση και στη συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων. Οι Rieckmann et al. [29] από την άλλη μεριά ανέπτυξαν ένα μοντέλο το οποίο περιγράφει την ανακύκλωση κλειστού κύκλου (closed-loop) φιαλών PET. Η μελέτη τους έδειξε ότι μετά από ένα κύκλο ανακύκλωσης όλες οι εμπλεκόμενες ποιοτικές παράμετροι έφτασαν τις επιθυμητές προδιαγραφές μέσω της επιλογής της κατάλληλης θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής και επιφάνειας για απαέρωση (degassing). Η εφικτότητα του SSP σαν τεχνολογία ανακύκλωσης έχει εφαρμοστεί ακόμη και στην περίπτωση του PLA [26], όπου υδρολυμένα δείγματα PLA υπεβλήθησαν σε SSP σε θερμοκρασίες της τάξεως των 2.5-25 °C κάτω από το σημείο τήξης τους, με αποτέλεσμα την επίτευξη αύξησης μοριακού βάρους μέχρι και 1.7 φορές πάνω από την αρχική τιμή.

Συγκεφαλαιώνοντας, τα αποτελέσματα της έρευνας που διεξάγεται στο κεφάλαιο αυτό καταπιάνονται με σημαντικά προβλήματα που μπορούν να ανακύψουν σε μια βιομηχανία που ασχολείται με τη μορφοποίηση του PBS και προσπαθεί να προσφέρει εφαρμόσιμες και απλές λύσεις προκειμένου: (i) να γνωρίζει το εύρος χρήσης του υλικού και (ii) να μπορεί να επιδιορθώσει τις υδρολυμένες αλυσίδες του υλικού έπειτα από καθορισμένο χρόνο αποθήκευσης.

8.2 Μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS

Για τη διεξαγωγή των επιταχυνόμενων πειραμάτων υδρόλυσης επιλέχθηκαν να εξεταστούν τρεις ποιότητες PBS: οι πετροχημικές ποιότητες F6 και F7 (0.15% wt αντιοξειδωτικό Irganox® 1010), καθώς επίσης και η ποιότητα B1 από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (Πίνακας 4.2, κεφάλαιο 4.2). Στον Πίνακα 8.1 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες υδρολυτικής αποικοδόμησης για τις τρεις ποιότητες υλικού, καθώς επίσης και η χρονική στιγμή δειγματοληψίας. Πριν την διεξαγωγή οποιασδήποτε ανάλυσης γινόταν ξήρανση στους 80 °C για πέντε ώρες, για την απομάκρυνση της ανεπιθύμητης υγρασίας.

Πίνακας 8.1: Σύνοψη πειραματικών συνθηκών κύκλων υδρόλυσης και χρονική στιγμή δειγματοληψίας

Ποιότητα	T (°C)	RH (%)	t _{δειγματοληψίας για προσδιορισμό MB (εβδομάδες)}	t _{δειγματοληψίας για ανάλυση DSC (εβδομάδες)}	t _{δειγματοληψίας για ανάλυση TGA (εβδομάδες)}
F6	37	100	1 - 6, 8	1, 2, 8	5, 8
	60	70	1 - 5	5	-
	80	100	1 - 6	1 - 4, 6	5, 6
B1	37	100	1 - 5	5	5
	60	70	1-5	5	-
F7	60	70	1-5	5	5

8.2.1 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS

Από το σύνολο των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της επίδρασης της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS, η γενικότερη εικόνα που προέκυψε είναι όπως ήταν αναμενόμενο, μείωση του ιξώδους διαλύματος και επομένως του μοριακού βάρους, παράλληλα με την αύξηση της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων.

Πιο αναλυτικά, στον Πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αναλύσεων ιξωδομετρίας και ακραίων ομάδων για τις υδρολυμένες ποιότητες PBS, μετά το πέρας της 5^{ης} εβδομάδας έκθεσης, ενώ ο Πίνακα 8.3 συνοψίζει τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων μοριακού βάρους, όπως προέκυψαν από την ανάλυση GPC.

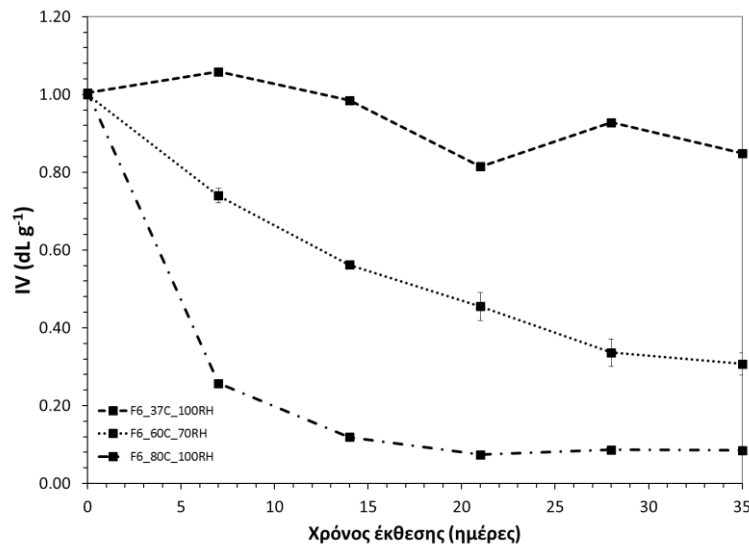
Πίνακας 8.2: Σύνοψη των αποτελεσμάτων ιξωδομετρίας και ανάλυσης ακραίων ομάδων των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS μετά από πέντε εβδομάδες υδρολυτικής αποικοδόμησης

Ποιότητα	IV (dL g ⁻¹)	ΔIV (%)	[COOH] (meq kg ⁻¹)	Δ[COOH] (%)
F6	1.00 ± 0.01	-	53.89 ± 2.85	-
F6_37C_100RH	0.85 ± 0.02	-16%	67.88 ± 0.07	25.97
F6_60C_70RH	0.31 ± 0.03	-69%	207.17 ± 3.33	201.61
F6_80C_100RH	0.08 ± 0.00	-92%	2864.19±843.78	5215.06
B1	0.77 ± 0.00	-	126.92 ± 0.85	-
B1_37C_100RH	0.52 ± 0.01	-23%	146.83 ± 0.90	15.69
B1_60C_70RH	0.25 ± 0.01	-63%	392.94 ± 3.33	209.6
F7	0.85 ± 0.00	-	110.33 ± 0.53	-
F7_60C_70RH	0.21 ± 0.00	-76%	469.95 ± 5.65	325.95

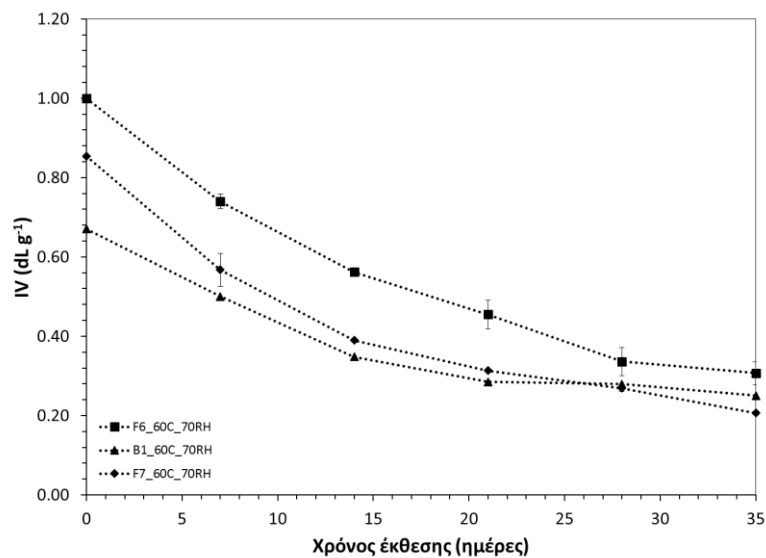
Πίνακας 8.3: Αποτελέσματα της ανάλυσης GPC των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS

Ποιότητα	Εβδομάδες	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	PDI
F6	0	24270	66340	2.7
	3	23780	49500	2.1
F6_37C_100RH	5	35950	58960	1.6
	8	22850	40390	1.8
F6_60C_70RH	-	-	-	-
	1	6481		
F6_80C_100RH	3	1421	4188	2.9
	5	1855	5487	3.0
B1	0	37260	70000	1.9
	1	16900	27180	1.6
B1_37C_100RH	3	19460	27250	1.4
	5	21770	29530	1.4
B1_60C_70RH	-	-		
F7	0	41622	81090	1.9
	1	15110	22640	1.5
F7_60C_70RH	3	8785	12780	1.5
	5	38820	68330	1.8

Με μια πρώτη ανάγνωση των δεδομένων από τους δύο πίνακες και εστιάζοντας στις ποιότητες των οποίων η υδρολυτική αποικοδόμηση πραγματοποιήθηκε στους 37 °C και για 100% RH (F6_37C_100RH και B1_37C_100RH) καθίσταται φανερό ότι η υγρασία δεν επηρεάζει πρακτικά τον ρυθμό υδρόλυσης αφού το φαινόμενο εξελίσσεται αργά. Αντιθέτως, λαμβάνοντας υπόψη και το γράφημα της Εικόνας 8.3, βλέπει κανείς ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παράλληλα με το ποσοστό σχετικής υγρασίας, ο ρυθμός υδρόλυσης ενισχύεται σημαντικά, ανεξάρτητα από την προέλευση του δείγματος (πετροχημική ή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες). Η ποιότητα F6_80C_100RH ήταν εκείνη που επέδειξε την πιο απότομη μείωση ιξώδους, λόγω των ακραίων συνθηκών αποικοδόμησης, με την ποσοστιαία μεταβολή του ιξώδους να ανέρχεται στο – 92% μετά από 5 εβδομάδες έκθεσης. Επιπροσθέτως, από το γράφημα της Εικόνας 8.4 και για έκθεση σε περιβάλλον με 60 °C και 70% RH, και στις τρεις ποιότητες PBS παρατηρείται εντονότερη πτώση ιξώδους και κατ' επέκταση του μοριακού βάρους μέχρι την 3^η εβδομάδα, ενώ στην περίπτωση των 80 °C και 100% υγρασίας ακολουθεί επιπλέον μια σχετική σταθεροποίηση η οποία οφείλεται στην εκτεταμένη πλέον σχάση των αλυσίδων του πολυμερούς.



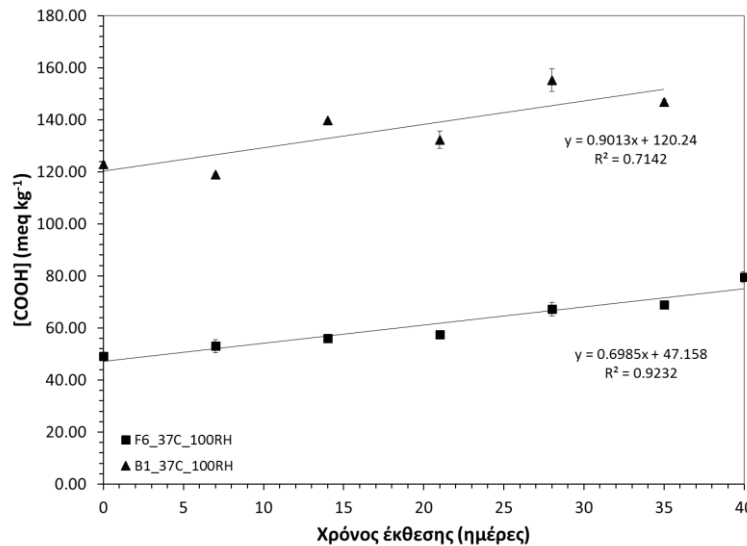
Εικόνα 8.3: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για την πετροχημική ποιότητα F6



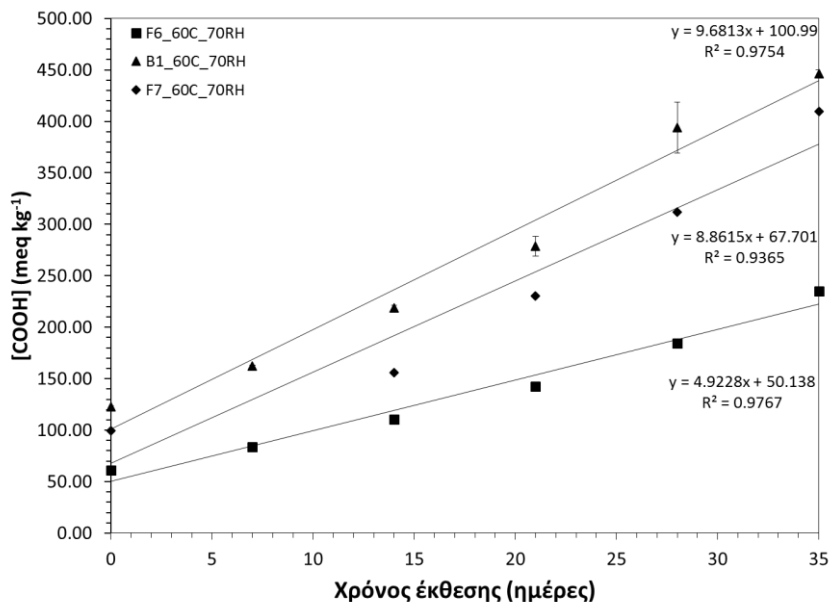
Εικόνα 8.4: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70% RH

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης ακραίων ομάδων, μια γενική παρατήρηση που θα μπορούσε να γίνει βάσει των γραφημάτων της Εικόνας 8.5 και της Εικόνας 8.6 είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων σε όλες τις συνθήκες αποικοδόμησης και ανεξαρτήτως προέλευσης του PBS βρέθηκε γραμμικά ανάλογη με το χρόνο έκθεσης, με αρκετά ικανοποιητική προσαρμογή ($R^2 \sim 0.97$) σύμφωνα και με την κινητική της υδρόλυσης. Από την ικανοποιητική γραμμική προσαρμογή αποκλίνει η ποιότητα F6_37C_100RH, λόγω των ήπιων συνθηκών γήρανσης, προτάσσοντας την ανάγκη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έκθεσης και μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μεταξύ των δειγματοληψιών.

Επίσης από τα γραφήματα καθίσταται φανερό ότι η κλίση της γραμμής τάσης αυξάνεται όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες υδρόλυσης: στις συνθήκες των 37 °C και 100% υγρασίας η κλίση της ευθείας είναι σχετικά μικρή, αφού η αύξηση των ακραίων ομάδων δεν είναι τόσο μεγάλη, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες γήρανσης είναι σχετικά ήπιες ή ο χρόνος έκθεσης περιορισμένος. Στον ίδιο λόγο μπορεί να αποδοθεί και η πολύ μικρή πτώση της τάξης του 6% του μοριακού βάρους του δείγματος υπό αυτές τις συνθήκες την 8^η πλέον εβδομάδα γήρανσης [20].



Εικόνα 8.5: Μεταβολή της συγκέντρωσης καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70% RH



Εικόνα 8.6: Μεταβολή της συγκέντρωσης καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70% RH

Όσον αφορά στις ακραίες συνθήκες των 80 °C και σε 100% υγρασία γίνεται εμφανής η ραγδαία αύξηση των ακραίων ομάδων του πολυμερούς, καθώς η τιμή της κλίσης της γραμμής τάσης είναι πολύ υψηλή, ενώ το μοριακό του βάρος μειώθηκε περίπου κατά 92%, την 6^η εβδομάδα της γήρανσης, όπου πραγματοποιήθηκε η ανάλυση GPC, γεγονός που φανερώνει τον εκφυλισμό πλέον του υλικού (Πίνακας 8.3).

Για την περίπτωση της ποιότητας B1, από τα γραφήματα της μεταβολής του ιξώδους διαλύματος και της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων στην Εικόνα 8.4, Εικόνα 8.5 και Εικόνα 8.6 αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, γίνεται αντιληπτό, όπως και στην περίπτωση της ποιότητας F6, ότι το ιξώδες και το μοριακό βάρος των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε γήρανση μειώνεται, με την πρόοδο της υδρόλυσης. Συγκεκριμένα, η ποιότητα B1_60C_100RH παρουσιάζει πιο έντονη μείωση ιξώδους σε σχέση με την B1_37C_70RH, με τη μεταβολή ιξώδους του πρώτου την 5^η εβδομάδα έκθεσης να είναι πάνω από τη διπλάσια από αυτή του δεύτερου (Πίνακας 8.2). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι όταν η γήρανση λαμβάνει χώρα στους 60 °C και 70% RH, η ποιότητα B1 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κλίση γραμμής τάσης (Εικόνα 8.6) σε σχέση με τις άλλες δύο πετροχημικές ποιότητες PBS. Σε αυτό ενδεχομένως να έπαιξαν ρόλο για μια ακόμη φορά οι ακαθαρσίες του bio-SA παράλληλα με τα τυχόν σχηματισθέντα ολιγομερή με καρβοξυλικές απολήξεις λόγω της αποικοδόμησης, οι οποίες έδρασαν αυτοκαταλυτικά, επιταχύνοντας την υδρόλυση του πολυεστέρα.

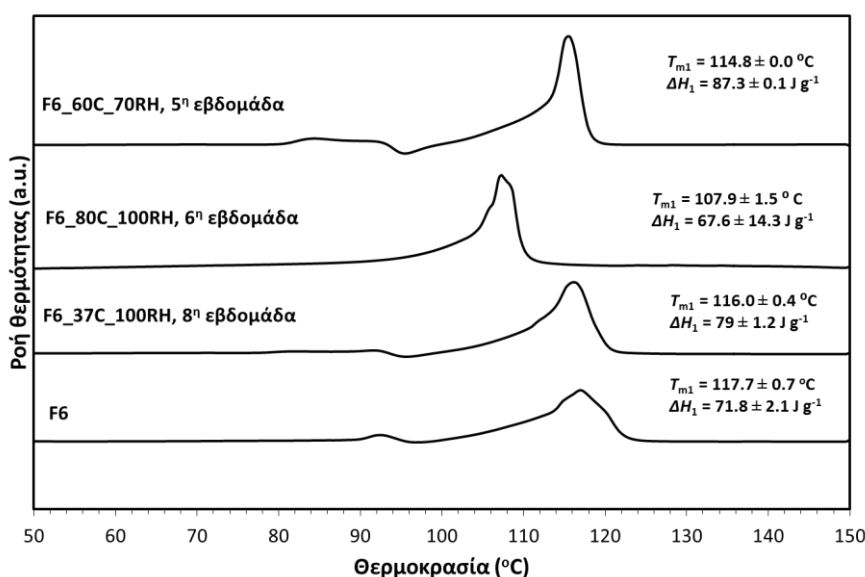
Τέλος, για συνθήκες γήρανσης 60 °C και 70% RH, εστιάζοντας στις πετροχημικές ποιότητες F6 και F7, με τη δεύτερη να περιέχει 0.15 wt% αντιοξειδωτικό, γίνεται αντιληπτό από το γράφημα της Εικόνας 8.6 και τα δεδομένα του Πίνακα 8.2 ότι η ύπαρξη προσθέτου στη μάζα του πολυεστέρα δεν έδρασε προστατευτικά ενάντια στην υδρολυτική αποικοδόμηση. Αντιθέτως, η ποιότητα F7 σημείωσε εντονότερη αύξηση της συγκέντρωσης ακραίων ομάδων σε σχέση με την ποιότητα F6 (Εικόνα 8.6), η οποία μπορεί να αποδοθεί σε δύο πιθανούς λόγους i) σε καταλυτική δράση του προσθέτου στην υδρόλυση του PBS και ii) στο διπλάσιο αρχικό περιεχόμενο της ποιότητας F7 ($[\text{COOH}] = 110.33 \pm 0.53 \text{ meq kg}^{-1}$) σε σχέση με την ποιότητα F6 ($[\text{COOH}] = 53.89 \pm 2.85 \text{ meq kg}^{-1}$), το οποίο όπως έχουν αναφέρει και οι Antenius et al. [15] επιταχύνει κατά πολύ το ρυθμό υδρολυτικής αποικοδόμησης από τα πρώτα κίολας στάδια. Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα ποσοστά μεταβολής του ιξώδους, καθώς εκείνο της ποιότητας F6_60C_70RH ανέρχεται στο -69% ενώ το αντίστοιχο της F7_60C_70RH στο -76%.

8.2.2 Επίδραση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του PBS

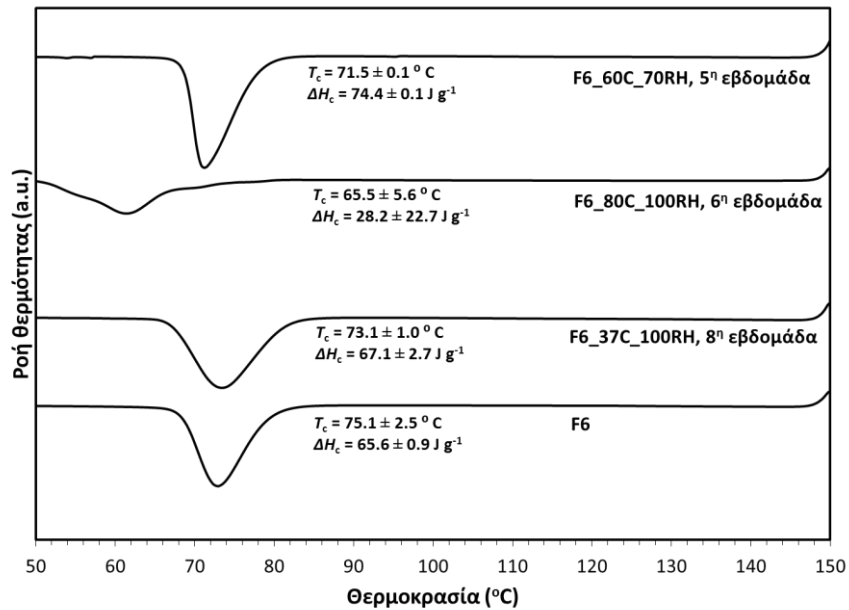
Για την αξιολόγηση της επίδρασης της υδρολυτικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του PBS, η ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται αρχικά στην εμπορική ποιότητα F6, λόγω του εύρους συνθηκών

υδρολυτικής αποικοδόμησης που μελετήθηκαν. Σε ένα πρώτο επίπεδο, από το γράφημα της Εικόνας 8.7 καθίσταται φανερό ότι όσο πιο ακραίες γίνονται οι συνθήκες γήρανσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταπείνωση της κύριας κορυφής τήξης T_m του πολυμερούς λόγω της μείωσης του μοριακού βάρους που σημειώνεται κατά την αποικοδόμηση. Παράλληλα με τη μείωση του T_m του πολυμερούς καταγράφηκε και μια μικρότερη ενδόθερμη κορυφή κατά την εξέλιξη της υδρολυτικής αποικοδόμησης, περίπου 10 °C πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ($T_c = 75.1 \pm 2.5$ °C) και πιθανότατα οφείλεται στην τήξη κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους και χαμηλότερης θερμικής σταθερότητας από τους αυθεντικούς [30-31].

Όσον αφορά στην ψύξη των ποιοτήτων F6 για τις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας (Εικόνα 8.8) γίνεται αντιληπτή η αύξηση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_c σε σχέση με την τιμή του παρθένου, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποικοδόμησή τους. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της υδρολυτικής διάσπασης που έλαβε χώρα, η οποία είχε ως συνέπεια τη μείωση του μοριακού βάρους, οι αποικοδομημένες πολυμερικές αλυσίδες είχαν μεγαλύτερη ευκινησία και κατ' επέκταση αυξημένη τάση για κρυστάλλωση. Στις πιο ακραίες συνθήκες γήρανσης των 80 °C και 100% υγρασίας, η ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης για το F6 αποδίδεται στον εκφυλισμό του υλικού και στη μειωμένη πλέον τάση του για κρυστάλλωση [16].

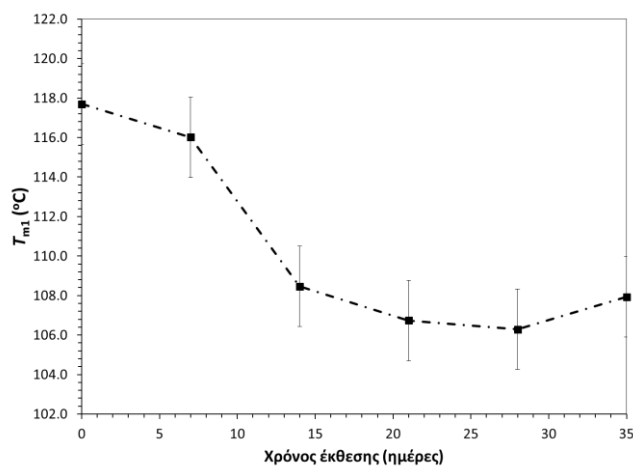


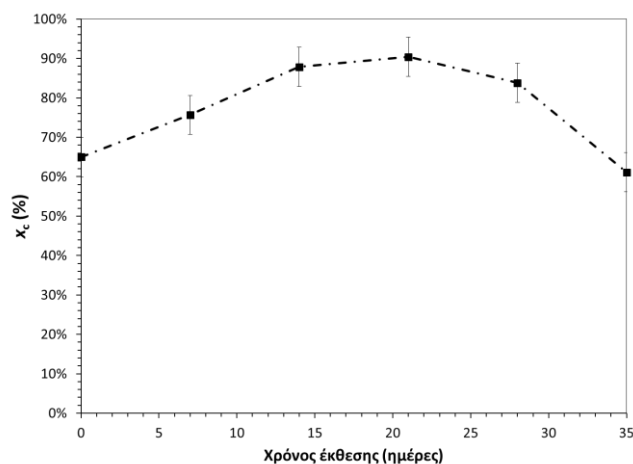
Εικόνα 8.7: Θερμογραφήματα DSC (1^η θέρμανση) των υδρολυμένων ποιοτήτων F6, για διάφορες συνθήκες υδρολυτικής αποικοδόμησης



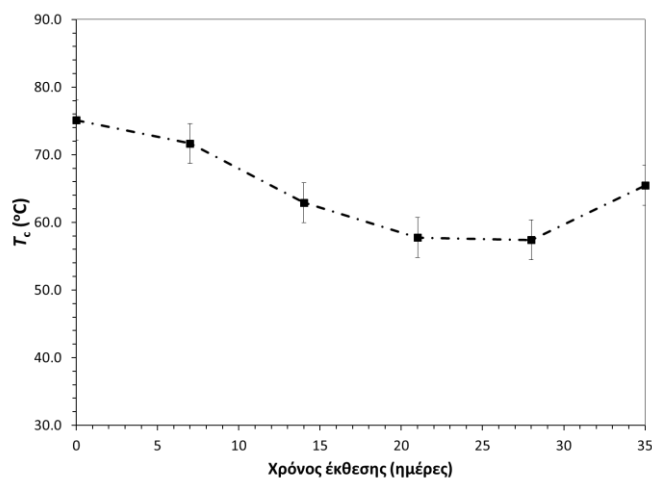
Εικόνα 8.8: Θερμογραφήματα DSC (ψύξη) των υδρολυμένων ποιοτήτων F6, για διάφορες συνθήκες υδρολυτικής αποικοδόμησης

Σε επόμενο στάδιο η ανάλυση επικεντρώθηκε στην ποιότητα F6_80C_RH, λόγω των ακραίων συνθηκών αποικοδόμησης, οι οποίες είχαν το μεγαλύτερο αντίκτυπο στις ιδιότητες μοριακού βάρους και τη δομή του πολυεστέρα. Αρχικά, από το γράφημα της Εικόνας 8.9 (α) και της Εικόνας 8.9 (β) είναι έκδηλη η μείωση του σημείου τήξης και η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, αντίστοιχα, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Λόγω της υδρολυτικής διάσπασης το μοριακό βάρος ελαττώνεται, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να γίνονται πιο ευκίνητες και να μπορούν πιο εύκολα να αναδιαταχθούν και να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η απαίτηση του υλικού σε θερμότητα με συνέπεια την αύξηση της ενθαλπίας τήξης και κατ'επέκταση του βαθμού κρυσταλλικότητας x_c .





(β)



(γ)

Εικόνα 8.9: Μεταβολή (α) του σημείου τήξης (β) βαθμού κρυσταλλικότητας (γ) θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για την ποιότητα F6_80C_100RH

Επίσης, από το γράφημα της Εικόνας 8.9 (γ) στο οποίο απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης της ποιότητας F6_80C_100RH συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, παρατηρείται μείωση της T_c των υδρολυμένων ποιοτήτων σε σχέση με την ποιότητα F6, αφού δεδομένης της υδρολυτικής διάσπασης το μοριακό βάρος ελαττώνεται με αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των αλυσίδων και κατ' επέκταση την αυξημένη τάση τους για κρυστάλλωση [30-31]. Κάτι το οποίο δεν έχει αποσαφηνιστεί είναι η εκ νέου ανοδική τάση που εκδηλώνει η T_c του F6_80C_100RH μετά τις 35 ημέρες αποικοδόμησης, η οποία ενδεχομένως οφείλεται στο μοντέλο πυρήνωσης-ανάπτυξης κατά την κρυστάλλωση.

Στη συνέχεια, προκειμένου να γίνει συσχετισμός της σύστασης του πολυεστέρα με τις επιπτώσεις της υδρολυτικής αποικοδόμησης στις θερμικές του ιδιότητες, εξετάστηκε η δεύτερη θέρμανση των δειγμάτων

F6, F7 και B1 ιδιότητες υπό τις κοινές συνθήκες των 60 °C και 70% υγρασίας, έχοντας εξαλείψει το θερμικό τους ιστορικό.

Πίνακας 8.4: Σύγκριση θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων F6, F7 και B1, μετά από υδρολυτική διάσπαση 5 εβδομάδων υπό 60 °C και 70% υγρασία (2^η θέρμανση DSC)

Ποιότητα	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J g ⁻¹)	x_c (%)
F6	114.0 ± 0.0	67.0 ± 1.8	61.0 ± 0.0
F6_60C_70RH	114.1 ± 0.2	82.4 ± 0.3	67.0 ± 0.0
B1	113.8 ± 0.2	75.4 ± 2.0	68.0 ± 0.0
B1_60C_70RH	111.7 ± 0.3	86.6 ± 0.1	78.0 ± 0.0
F7	114.3 ± 0.1	70.2 ± 0.2	63.0 ± 0.0
F7_60C_70RH	111.7 ± 0.1	83.7 ± 0.1	76.0 ± 0.0

Από τον Πίνακα 8.4 φαίνεται η μειωμένη θερμοκρασία και η αυξημένη ενθαλπία τήξης της ποιότητας B1 μετά από 5 εβδομάδες έκθεσης υπό συνθήκες 60 °C και 70% υγρασία, σε σχέση με αντίστοιχες τιμές για την ποιότητα F6, γεγονός που δείχνει την πιο έντονη υδρολυσιμότητα της ποιότητας B1, η οποία αποτυπώνεται και σε μεγαλύτερη μείωση του σημείου τήξης αλλά και σε εντονότερη αύξηση της κρυσταλλικότητας. Παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά της ποιότητας F7, για την οποία η ενισχυμένη υδρολυσιμότητά της σε σχέση με το δείγμα F6 μπορεί να αποδοθεί όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην καταλυτική δράση του προσθέτου και στο υψηλό αρχικό περιεχόμενό της σε καρβοξύλια.

Όσον αφορά στη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης (T_d) των υδρολυμένων ποιοτήτων, από την ανάλυση TGA και τον Πίνακα 8.5, με μια πρώτη ματιά είναι εμφανή τα ευρήματα των Crissafis et al. [32], οι οποίοι κατέγραψαν μια μικρή απώλεια μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ των 200 – 300 °C. Οι ερευνητές απέδωσαν την απώλεια αυτή στην αποικοδόμηση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι η BDO και το SA, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατέγραψαν μια απότομη μεταβολή βάρους, το ποσοστό της οποίας ανέρχεται περίπου στο -99.5 wt% μέχρι τους 460 °C. Οι ερευνητές ανέφεραν επίσης ότι η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης (T_d) είναι οι 399.9 °C, τιμή που ταυτίζεται με εκείνη του Πίνακα 8.5 που προέκυψε από την ανάλυση της ποιότητας F6 στην παρούσα εργασία.

Πιο αναλυτικά για την ποιότητα F6, όταν η υδρολυτική αποικοδόμηση έλαβε χώρα στους 37 °C και 100% R.H. παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της T_d σε χαμηλότερη θερμοκρασία της τάξης του 0.6% σε σχέση με εκείνη του παρθένου, η οποία αποδίδεται στις ήπιες συνθήκες αποικοδόμησης. Αντίθετα, στην περίπτωση της ποιότητας F6_80C_100RH, η T_d ελαττώνεται κατά 6.4 °C ενώ η θέρμανσή της από τους 140

Κεφάλαιο 8. Μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS και της αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής

°C και μετά προκάλεσε μια αξιοσημείωτη απώλεια βάρους, η οποία επιβεβαιώνει περαιτέρω τον εκφυλισμό της δομής του πολυεστέρα.

Πίνακας 8.5: Αποτελέσματα της θερμοκρασίας αποικοδόμησης κάθε δείγματος, μετά την ανάλυση TGA

Ποιότητα	T _d (° C)
F6	399.9 ± 1.3
F6_37C_100RH	397.4 ± 0.5
F6_80C_100RH	393.5 ± 4.0
B1	398.5 ± 0.1
B1_37C_100RH	398.7 ± 0.4
F7	400.3 ± 1.3
F7_60C_70RH	411.7 ± 0.4

8.3 Ανάπτυξη μοντέλου πρόρρησης διάρκειας ζωής του PBS

Έχοντας συλλέξει δεδομένα μοριακού βάρους, μέσω της πραγματοποίησης επιταχυνόμενων πειραμάτων υδρόλυσης σε διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας, κρίθηκε ικανή η εξαγωγή ενός μοντέλου πρόρρησης διάρκειας ζωής και χρήσης του PBS. Η εξαχθείσα μοντελοποίηση στηρίχθηκε στην εργασία των Bellenger et al. [33] οι οποίοι συζητούν την εξαγωγή αντίστοιχων μοντέλων πρόρρησης διάρκειας ζωής γραμμικών και διασταυρωμένων πολυεστέρων.

Για την εξαγωγή του μοντέλου έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές:

- η υδρόλυση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως ως προς τους εστερικούς δεσμούς
- η υδρόλυση γίνεται σε τυχαία σημεία της πολυμερικής αλυσίδας (random chain scission)
- η συγκέντρωση του νερού (W) στη μάζα του πολυμερούς είναι σταθερή, ομοιόμορφη και δεν ελέγχεται από τη διάχυση
- η σταθερά υδρόλυσης k εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία (Arrhenius) και δε μεταβάλλεται με την μετατροπή (δεν λαμβάνεται υπόψη η αυτοκατάλυση). Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την γραμμική αύξηση των ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (κινητική μηδενικής τάξης ως προς τις COO)
- η αντίστροφη διεργασία εστεροποίησης είναι αμελητέα

Βάσει των ανωτέρω παραδοχών, ορίστηκαν τα εξής μεγέθη:

- n_t (mol g⁻¹), ο αριθμός «σχάσεων αλυσίδας» ανά μονάδα μάζας
- E_0 (mol g⁻¹), η αρχική συγκέντρωση εστερικών δεσμών

Έτσι ο ο αριθμός «σχάσεων αλυσίδας» ανά μονάδα μάζας σε χρόνο t δίνεται από την εξίσωση 8.1:

Κεφάλαιο 8. Μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS και της αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής

$$\frac{dn_t}{dt} = k(E_0 - n_t)W = kE_0 W \left(1 - \frac{n_t}{E_0}\right) = K \left(1 - \frac{n_t}{E_0}\right) \quad (8.1)$$

Για τα γραμμικά πολυμερή ισχύουν επίσης οι εξισώσεις 8.2 και 8.3:

$$n_t = \frac{1}{M_{n_t}} - \frac{1}{M_{n_0}} \quad (8.2)$$

$$(dn_t)_{t=0} = \frac{dM_{n_t} / M_{n_0}}{M_{n_0}} \quad (8.3)$$

Από τις εξισώσεις 8.1 και 8.2 μπορεί να εξαχθεί μια έκφραση $\overline{M}_n = f(t)$ μέσω ολοκλήρωσης (εξίσωση 8.4):

$$1 - \frac{n_t}{E_0} = \exp(-kWt) \quad (8.4)$$

Αν στην εξίσωση 8.4 θεωρηθεί ότι:

- ο αριθμός «σχάσεων αλυσίδας» ανά μονάδα μάζας συσχετίζεται με τη συγκέντρωση σε καρβοξύλια

με την ακόλουθη σχέση: $n_t = \frac{1}{M_{n_t}} - \frac{1}{M_{n_0}} = 10^6 \cdot ([\text{COOH}] - [\text{COOH}]_0)$

- η αρχική συγκέντρωση εστερικών δεσμών είναι ίση με $E_0 = 2 \times \frac{M_{n_0}}{m_0}$, όπου m_0 το μοριακό βάρος της

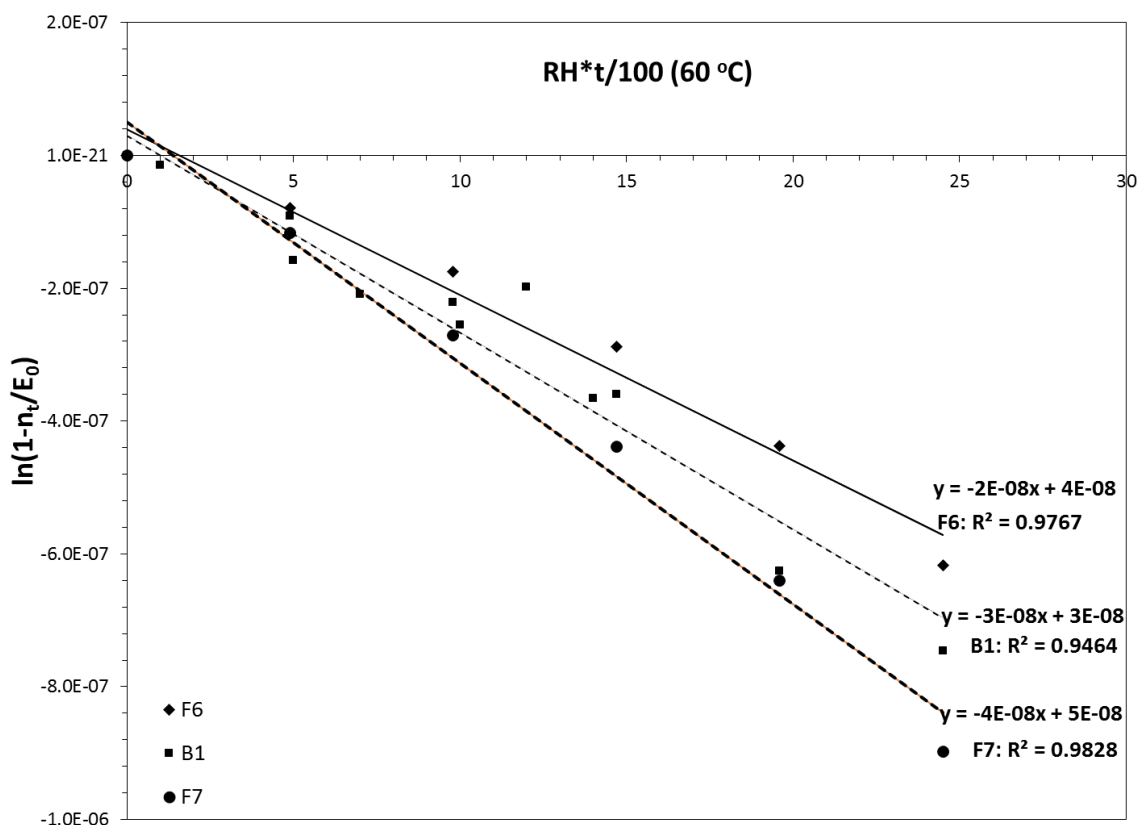
επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του PBS ($m_0=172 \text{ g mol}^{-1}$)

- η συγκέντρωση του νερού (W) υπακούει στο νόμο Henry: $W = S \cdot \frac{RH}{100}$, με τους κατάλληλους

μετασχηματισμούς εξάγεται η εξίσωση 8.5:

$$\ln\left(1 - \frac{n_t}{E_0}\right) = -K \frac{RHt}{100} \quad (8.5)$$

Έτσι, αντικαθιστώντας στην ανωτέρω εξίσωση τους διάφορους συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας στους οποίους έλαβε χώρα η υδρολυτική αποικοδόμηση, από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται για τις εκάστοτε συνθήκες το αντίστοιχο K . Αντιπροσωπευτικά, για τις ποιότητες F6, F7 και B1 στην Εικόνα 8.10 πλοτάρονται τα δεδομένα της υδρολυτικής αποικοδόμησης στους 60 °C, επιδεικνύοντας πολύ καλή γραμμική προσαρμογή ($R^2 \in [0.9464, 0.9828]$).



Εικόνα 8.10: Προσαρμογή των δεδομένων των υδρολυμένων ποιοτήτων F6,F7 και B1 στην εξ. 8.5

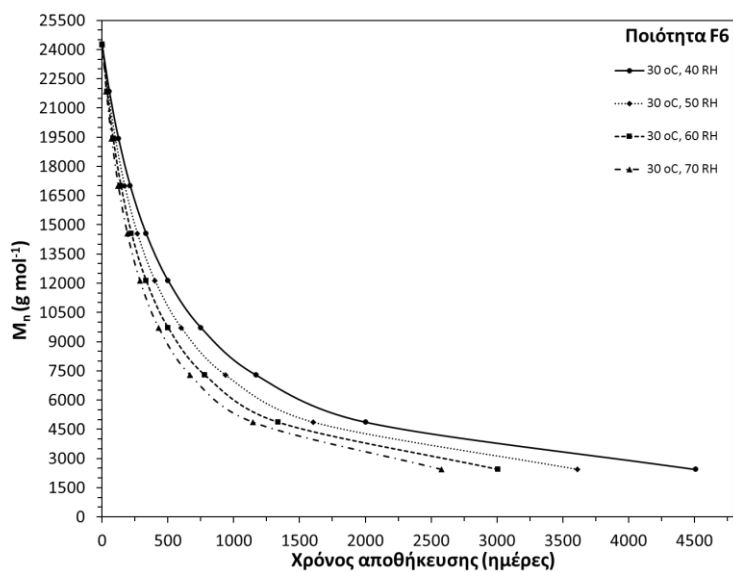
Έπειτα από τον προσδιορισμό του K, καταστρώνονται οι αντίστοιχες εξισώσεις εξάρτησης από την θερμοκρασία – τύπου Arrhenius, και η τελική έκφραση διαμορφώνεται ως εξής:

$$\ln\left(1 - \frac{86 * [\text{COOH}]_0 * (1 - x)}{x * M_{n0}}\right) = -3.67 * 10^8 \exp\left(-\frac{24436}{RT}\right) * \frac{\text{RH} * t}{100}$$

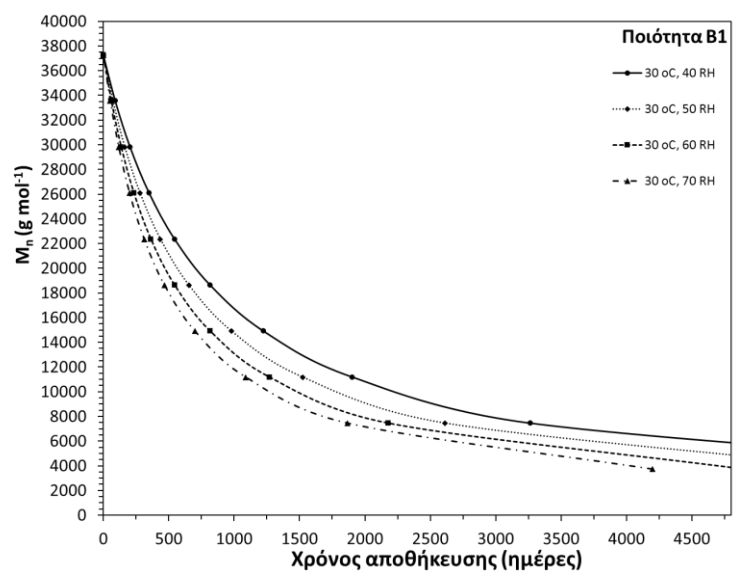
όπου \overline{M}_{n0} (g mol^{-1}) το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, x το κλάσμα $\overline{M}_n / \overline{M}_{n0}$, $[\text{COOH}]_0$ (mol g^{-1}) η αρχική συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων, R ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) η σταθερά των ιδανικών αερίων, T (K) η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, RH (%) η υγρασία του περιβάλλοντος, t (ημέρες) ο χρόνος έκθεσης. Βάσει της εξίσωσης αυτής τα αποτελέσματα των συσχετισμών αυτών για τα δείγματα F6, F7, και B1, για τις πιο συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες στον ελλαδικό χώρο παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.11.

Με τον τρόπο αυτό, μια βιομηχανία θα μπορεί με τη βοήθεια του μοντέλου αυτού, αν γνωρίζει τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και το αρχικό \overline{M}_n του εκάστοτε δείγματος PBS και έχει δεδομένα ($[\text{COOH}]$) για κάθε χρονική στιγμή, να προβλέπει μετά από πόσο χρονικό διάστημα το μοριακό βάρος θα ελαττωθεί στο μισό, και έτσι να έχει μια εκτίμηση της φθοράς του υλικού.

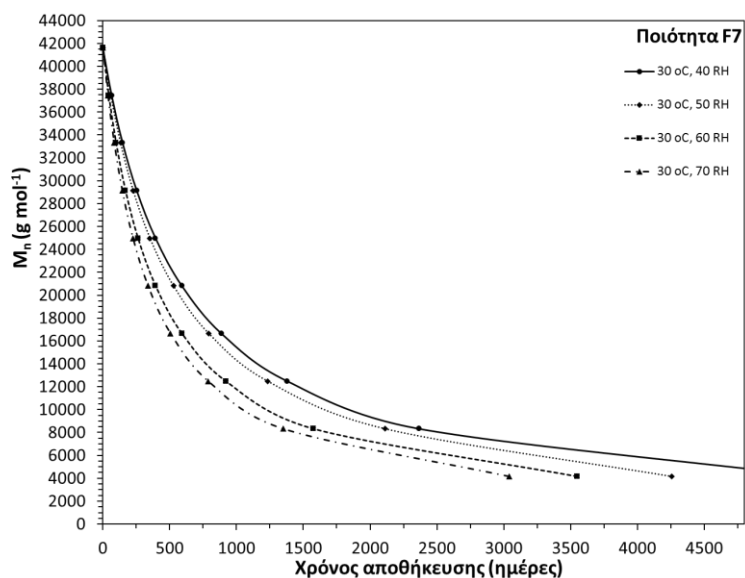
Κεφάλαιο 8. Μελέτη της υδρολυτικής σταθερότητας του PBS και της αξιοποίησης του SSP ως τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 8.11: Καμπύλες συσχέτισης \overline{M}_n συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, για διάφορους συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας

8.4 Διερεύνηση δυνατότητας αξιοποίησης του SSP σαν τεχνολογία ανακύκλωσης του υδρολυμένου PBS

Για τη μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης του SSP σαν τεχνολογία ανακύκλωσης των υδρολυμένων δομών του PBS επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι πετροχημικές ποιότητες F2 και F3, καθώς επίσης και η ποιότητα B1 από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Σε πρώτο στάδιο οι επιλεχθείσες ποιότητες PBS υπεβλήθησαν σε επιταχυνόμενη υδρολυτική αποικοδόμηση μέσω έκθεσης στους 60 °C και 100% RH, για δυο εβδομάδες, προκειμένου να προετοιμαστούν τα προπολυμερή του SSP. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες των υδρολυμένων ποιοτήτων, με την ποιότητα hF3 να επιδεικνύει τον υψηλότερο ρυθμό υδρόλυσης ($\Delta IV = -51\%$) σε σύγκριση με την ποιότητα hF2 ($\Delta IV = -13\%$) λόγω του ενισχυμένου αρχικού περιεχομένου σε COOH, όπως έχει βρεθεί από την εργασία των Antenius et al. [15].

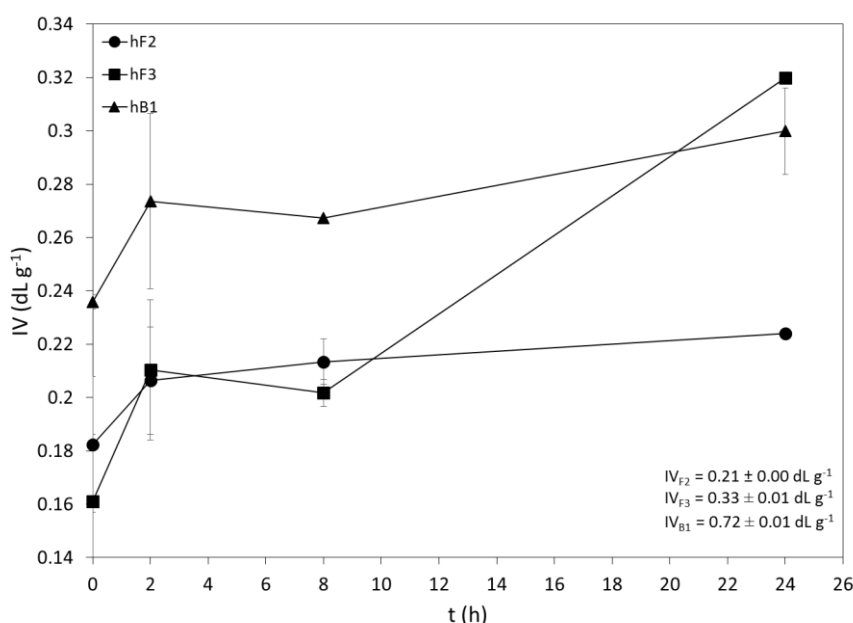
Πίνακας 8.6: Οι ιδιότητες των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS

Ποιότητα	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	IV (dL g ⁻¹)	[COOH] (meq kg ⁻¹)	T _{m1} (°C)	ΔH ₁ (J g ⁻¹)	x _c (%)
hF2	5500	11000	0.18 ± 0.03	382.40 ± 3.31	112.9 ± 0.6	86.0 ± 1.9	78
hF3	4700	9400	0.16 ± 0.03	718.04 ± 20.50	112.4 ± 0.7	87.5 ± 1.6	79
hB1	7640	15300	0.24 ± 0.00	335.09 ± 8.76	115.2 ± 0.5	79.8 ± 7.0	72

Όπως είδαμε και παραπάνω, μπορεί να διαπιστώσει κανείς και πάλι πως η υδρολυμένη ποιότητα PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες hB1 επέδειξε τη μεγαλύτερη μείωση ιξώδους ($\Delta IV = -67\%$) σε σύγκριση με τις πετροχημικές ποιότητες. Πιθανόν, στο γεγονός αυτό να έπαιξε και εδώ ρόλο η παρουσία ακαθαρσιών όξινης φύσεως του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος (bio-SA).

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC, η επίδραση της υδρόλυσης στην ημικρυσταλλική δομή του PBS ήταν ιδιαίτερα εμφανής. Το σημείο τήξης ελαττώθηκε μέχρι και $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ η έκθεση σε υδρατμούς πλαστικοποίησε την υδρολυμένη δομή PBS και την κατέστησε περισσότερο ευκίνητη και πιο γρήγορα κρυσταλλώσιμη, κάτι το οποίο αποτυπώθηκε και στο βαθμό κρυσταλλικότητας, ο οποίος έφτασε στο επίπεδο του 79% από 69%.

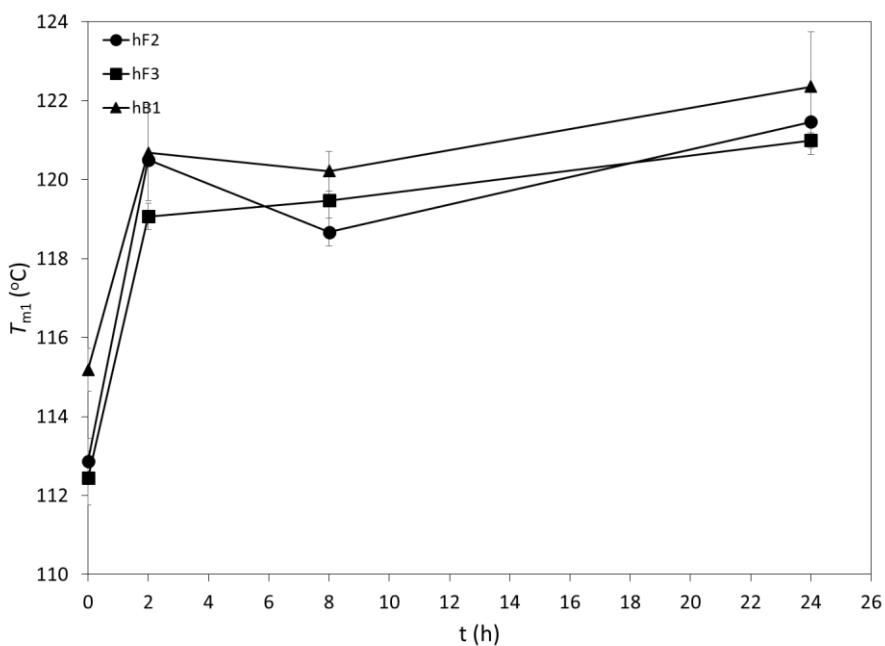
Στη συνέχεια, οι υδρολυμένες ποιότητες PBS υπεβλήθησαν σε δοκιμές SSP στο σύστημα αντιδραστήρων στερεάς κλίνης χωρητικότητας 10 g (παράγραφος 4.4.1), $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ κάτω από το σημείο τήξης του εκάστοτε προπολυμερούς, με ροή αζώτου ίση με 900 mL min^{-1} , για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (2, 8, 24 h), έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν ο SSP μπορεί να βελτιώσει ή ακόμα και να επαναφέρει τις ιδιότητες των υδρολυμένων δομών στα αρχικά επίπεδα. Η Εικόνα 8.12 απεικονίζει τη διακύμανση του IV συναρτήσει του χρόνου SSP. Από το γράφημα γίνεται αντιληπτό ότι τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς αύξησης μοριακού βάρους προέκυψαν για χρόνο αντίδρασης ίσο με 24 h, χωρίς να σημειωθούν προβλήματα συσσωμάτωσης-επίτηξης.



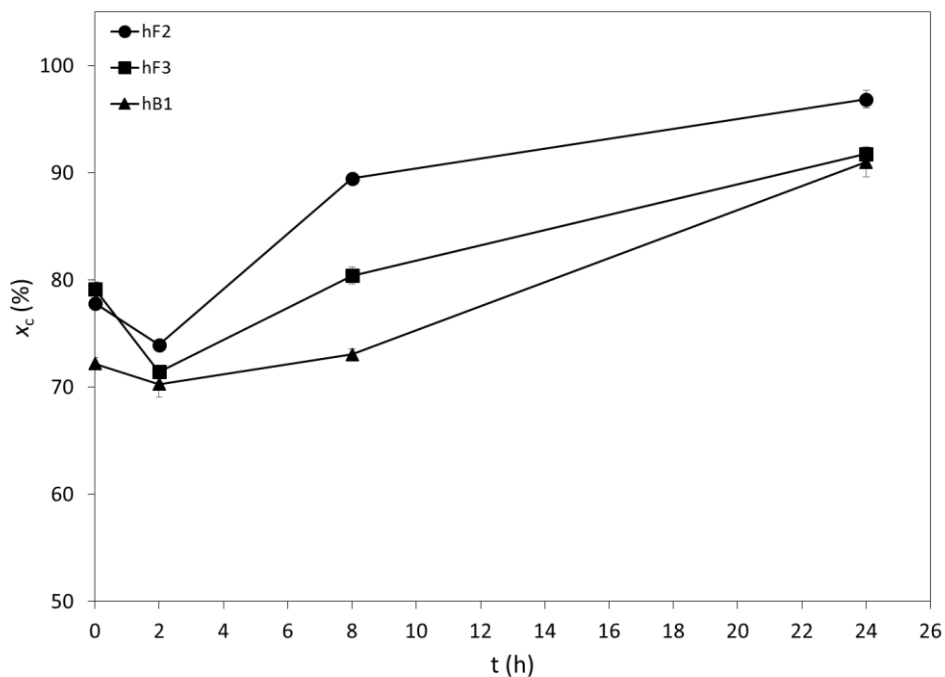
Εικόνα 8.12: Διακύμανση του εσωτερικού ιξώδους των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού

Εξετάζοντας πιο προσεκτικά την περίπτωση των πετροχημικών ποιοτήτων hF2 και hF3, η δεύτερη παρουσίασε μεγαλύτερη απόδοση SSP, με την τιμή του IV να γίνεται ίση με $0.32 \pm 0.02 \text{ dL g}^{-1}$, δηλαδή πολύ κοντά στην τιμή IV της ποιότητας πριν την υδρόλυση (ποιότητα F3). Παράλληλα, η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων μειώθηκε αντίστοιχα κατά 35% και 29% για τις ποιότητες hF3 και hF2. Πολύ καλά ήταν τα αποτελέσματα και για την ποιότητα hB1, η οποία παρουσίασε επίσης αύξηση IV της τάξεως του 27% και παράλληλα κατανάλωση καρβοξυλίων ίση με 22%, ενώ κατά τη διεξαγωγή δοκιμών SSP δεν παρατηρήθηκαν προβλήματα συσσωμάτωσης κόκκων.

Σε επίπεδο θερμικών ιδιοτήτων, στην Εικόνα 8.13 και στην Εικόνα 8.14 απεικονίζεται η διακύμανση του σημείου τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας των ποιοτήτων hF2, hF3 και hB1 συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού, αντίστοιχα. Από τα δυο αυτά γραφήματα καθίσταται φανερό ότι ήδη μετά από μόλις 2 h αντίδρασης, το σημείο τήξης ενισχύθηκε σημαντικά κατά $8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου, ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώθηκε ελαφρώς κατά 3-10% περίπου για το ίδιο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 8.13: Διακύμανση του σημείου τήξης των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού



Εικόνα 8.14: Διακύμανση του βαθμού κρυσταλλικότητας των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού

Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι υπάρχουν περισσότερες ακραίες ομάδες στις παρυφές των κρυσταλλικών περιοχών, λόγω της προηγηθείσας υδρολυτικής αποικοδόμησης αλλά και του σύντομου σχετικά χρόνου μεταπολυμερισμού (2 h), ο οποίος ενδεχομένως δεν ήταν επαρκής για την αναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων προς σχηματισμό κρυσταλλικών περιοχών μεγαλύτερου πάχους. Για μεγαλύτερους χρόνους SSP η τιμή του βαθμού κρυσταλλικότητας βελτιώθηκε περαιτέρω, φτάνοντας μέχρι και το ~ 90%.

Τέλος, όσον αφορά τη θερμική αποικοδόμηση των ανακυκλωμένων μέσω SSP ποιοτήτων PBS, σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης αυξήθηκε από τους 396 °C στους 405 °C, επιστρέφοντας με τον τρόπο αυτό στις τιμές του παρθένου υλικού.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο SSP αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία για την αποκατάσταση των υδρολυμένων δομών PBS και επιπρόσθετη μελέτη κρίνεται απαραίτητη έτσι ώστε να ενισχυθεί ακόμα περισσότερο η απόδοση της διεργασίας. Μάλιστα στα πλαίσια της μελέτης αυτής προτείνεται η αξιοποίηση της τεχνικής της έξυπνης ιχνηθέτησης, για να καταγραφούν οι αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στην πολικότητα της υδρολυμένης δομής του PBS.

8.5 Συμπεράσματα

Ο στόχος των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς του PBS κατά την υδρολυτική του αποικοδόμηση κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Τα δεδομένα μοριακού βάρους που προέκυψαν από την πειραματική αυτή εργασία χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή μοντέλου πρόρρησης εύρους χρήσης και διάρκειας ζωής του PBS.

Εστιάζοντας σε πρώτο επίπεδο στην επίπτωση της υδρολυτικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος και τις θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα, βρέθηκε ότι στις πιο έντονες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης των 80 °C και 100% υγρασίας παρατηρείται εκφυλισμός του υλικού με μείωση ιξώδους η οποία μπορεί να φτάσει και το 92%, και ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων μετά από 5 εβδομάδες έκθεσης. Από την άλλη μεριά, τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC κατέγραψαν από τη δεύτερη εβδομάδα και μετά απότομη πτώση του T_m κατά 11 °C περίπου και αύξηση της x_c στο επίπεδο του 90%, στο τέλος της 5^{ης} εβδομάδας, ενώ η ανάλυση TGA έδειξε σημαντική μείωση της T_d κατά 16 °C περίπου αλλά και μια υπολογίσιμη απώλεια βάρους που άρχισε από τους 120 °C και μεγιστοποιήθηκε στο επίπεδο της T_d . Σε πιο ήπιες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης (37 °C και 100% R.H.) η φθορά του υλικού δεν ήταν τόσο έντονη οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η επίδραση υψηλού ποσοστού υγρασίας σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μικρή.

Κάτι που είναι σημαντικό να τονιστεί είναι ότι ανεξάρτητα από τις συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης, την προέλευση (πετροχημική ή βιολογική) και τη σύσταση του PBS (ύπαρξη αντιοξειδωτικού ή όχι), παρατηρήθηκε γραμμική εξάρτηση της αύξησης της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων με το χρόνο έκθεσης. Όσο πιο έντονη ήταν η υδρολυτική διάσπαση του υλικού, τόσο μεγαλύτερη κλίση είχε η γραμμή τάσης. Η προέλευση και η σύσταση του πολυεστέρα βέβαια επηρέασαν το ρυθμό υδρολυτικής διάσπασης. Συγκεκριμένα, υπό κοινές συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης στους 60 °C και 70% υγρασία, αντιπαραβάλλοντας τους ρυθμούς υδρολυτικής διάσπασης των ποιοτήτων F6, F7 και B1, γίνεται αντιληπτή η πιο γρήγορη αποικοδόμηση της ποιότητας B1, λόγω ενδεχομένως των ακαθαρσιών όξινης φύσης του bio-SA. Από την άλλη, η ποιότητα F7 (0.15 wt% αντιοξειδωτικό), και αυτή με τη σειρά της παρουσιάζει πιο επιταχυμένη αποικοδόμηση σε σχέση με την ποιότητα F6, με την οποία πρακτικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο μοριακού βάρους, λόγω του διπλάσιου αρχικού περιεχομένου σε COOH αλλά και πιθανόν λόγω της παρουσίας του προσθέτου.

Βάσει των δεδομένων αυτών καταστρώθηκε με επιτυχία μαθηματική σχέση, στην οποία με δεδομένα το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος του PBS και τη συγκέντρωση σε COOH για κάθε χρονική στιγμή, μπορεί να γίνει πρόρρηση της χρονικής στιγμής στην οποία το μοριακό βάρος ελαττώνεται στο μισό, για διάφορους συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας.

Τέλος, για πρώτη φορά εξετάστηκε η εφικτότητα αξιοποίησης του SSP σαν τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής του PBS και παράτασης του εύρους χρήσης και ζωής του PBS. Τα αποτελέσματα των δοκιμών SSP ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, δείχνοντας σημαντική αναβάθμιση των ιδιοτήτων του PBS, με το μοριακό βάρος να επιστρέφει πρακτικά στα επίπεδα του προπολυμερούς ή ακόμα και να το ξεπερνά σε κάποιες περιπτώσεις, και τις θερμικές ιδιότητες να αναβαθμίζονται αισθητά.

8.6 Βιβλιογραφία

1. C.D. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I.N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Joly, P. Dole. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016; 55(20): 5832-5842.
2. K.E. Uhrich, S.M. Cannizzoro, R.S. Langer, K.M. Shakesheff. *Chem. Rev.* 1999; 99: 3181–3198.
3. A. Goepferich. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 1996; 42: 1–11.
4. J. Siepmann, A. Goepferich. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2001; 48: 229–247.
5. M. Hakkarainen, M. *Adv. Polym. Sci.* 2002; 157: 113–138.
6. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner. *Kolloid-Z. Polym.* 1973; 251: 980–990.
7. F. Von Burkersroda, L. SchedL, A. Goepferich. *Biomaterials* 2002; 23: 4221–4231.
8. J.A. Tamada, R. Langer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1993; 90: 552–556.
9. R.A. Kenley, M.O. Lee, T.R. Mahoney, L.M. Sanders, *Macromolecules* 1987; 20: 2398–2403.
10. M. Hakkarainen, A.C. Albertsson, S. Karlsson. *Polym. Degrad. Stab.* 1996; 52: 283–299.
11. J. March. *Advanced organic chemistry, reactions, mechanisms and structures*, 4th ed; John Wiley & Sons: New York, 1992; pp 378-383.
12. M.A. Tracy, Y. Zhang, S.L. Verdon, N. Dong, M.G.I. Riley. *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioact. Mater.* 1997; 24: 623–624.
13. T.G. Park. *Biomaterials* 1995; 16: 1123–1130.
14. S. Li, S. McCarthy. *Biomaterials* 1999; 20: 35–44.
15. H. Antheunis, J-C Meer, M. de Geus, A. Heise, C. E. Koning. *Biomacromolecules* 2010; 11: 1118–1124.
16. K. Cho, J. Lee, K. Kwon. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 79: 1025–1033.
17. J. Xu, B.H. Guo. *Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications.* 2002; 14: 347-384.
18. H. Tsuji, Y. Yamamura, T. Ono, T. Saeki, H. Daimon, K. Fujie. *Macromol. React. Eng.* 2008; 2: 522–528.
19. H-S. Kim, H.-J. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1544–1553.
20. C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97: 972-980.

21. A. Lindstroem, A.C. Albertsson, M. Hakkarainen. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 83: 487–493.
22. www.buhlergroup.com
23. S. Wadekar, U. Agarwal, W. Boon, V. Nadkarni. In: *Solid state polymerization*. Papaspyrides C, Vouyiouka S, Eds, N.J: John Wiley & Sons, 2009, Chapter 8.
24. U. Thiele in 4th China International Recycled Polyester Fiber Market & Tech Forum, Hangzhou, People's Republic of China, 2-4 Sept. 2008.
25. F. Welle. *Res. Conserv. Rec.* 2011, 55, 865–875.
26. F. Awaja, D. Pavel. *Europ. Polym. J.* 2005, 41, 1453–1477.
27. S.A. Cruz, M. Zanin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 2117-2123.
28. F. Welle. *Pack. Techn. Sci.* 2013, DOI: 10.1002/pts.2013
29. T. Rieckmann, F. Frei, S.Volker. *Macromol. Symp.* 2011, 302, 34–45.
30. E. S. Yoo, S. S. Im. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics.* 1999; 37: 1357-1366.
31. M. Yasuniwa, T. Satou. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; 40: 2411-2420.
32. K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris. *Thermochimica Acta.* 2005; 435:142–150.
33. V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, J. Verdu. *Polym. Degrad. Stab.* 1995; 49: 91-97.

Κεφάλαιο 9.

Μελέτη της μηχανικής ανακύκλωσης του PBS μέσω τεχνολογίας ανάτηξης-ανασταθεροποίησης

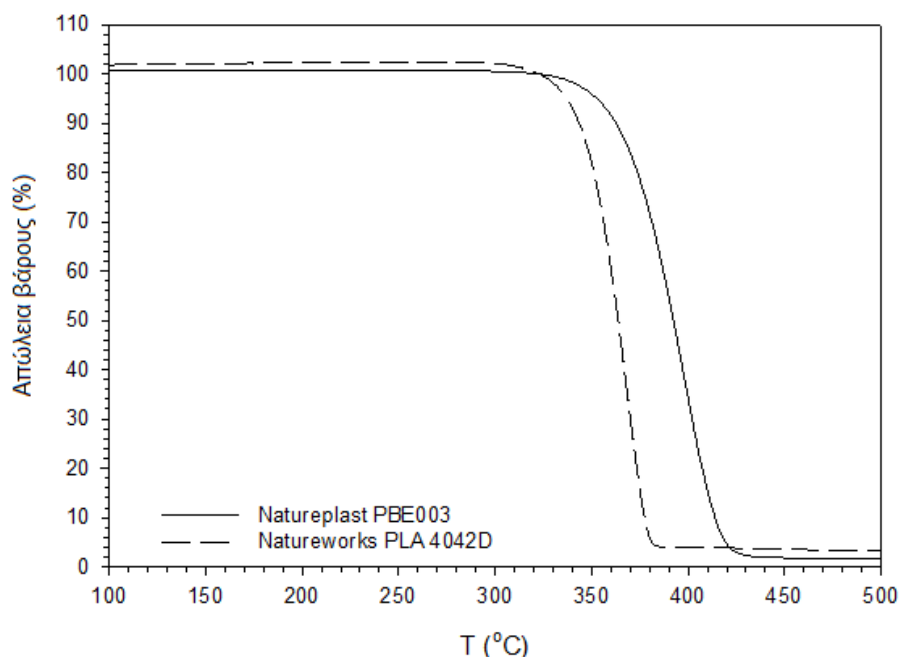
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται διερεύνηση του μηχανισμού της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS, καθώς επίσης και της επιδεκτικότητάς του σε μηχανική ανακύκλωση, μέσω της εκτέλεσης διαδοχικών κύκλων εκβολής, έτσι ώστε να προσομοιωθούν οι συνθήκες επανεξεργασίας που εφαρμόζονται βιομηχανικά. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι τόσο η ταυτοποίηση του μηχανισμού θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS, όσο και η ενσωμάτωση και αποτελεσματικότητα τυπικών αντιοξειδωτικών προσθέτων (Irganox® 1010, Irgafos® 168) στα πλαίσια εφαρμογής της τεχνολογίας ανάτηξης-ανασταθεροποίησης για την μηχανική ανακύκλωση του, είναι κάτι που γίνεται για πρώτη φορά σε επίπεδο διεθνούς βιβλιογραφίας [1].

9.1 Εισαγωγή

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες αντιπροσωπεύουν μια πολύ μεγάλη κατηγορία πολυμερικών υλικών, οι ιδιότητες των οποίων ρυθμίζονται καταλλήλως έτσι ώστε να ανταποκρίνονται σε πλήθος εφαρμογών όπως είναι π.χ. οι ίνες, τα φιλμ, τα επικαλυπτικά επιφανειών και οι συσκευασίες τροφίμων και αναψυκτικών [2]. Αυτή τη στιγμή, η πλειοψηφία των υλικών αυτών είναι πετροχημικής προέλευσης, κάτι το οποίο συνδυαστικά με τη μη-αποικοδομήσιμη φύση τους επιτείνει το πρόβλημα της συσσώρευσης πλαστικών αποβλήτων και της εξάντλησης των πετροχημικών αποθεμάτων [1-4]. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας και της βιομηχανίας πλαστικών στους βιοδιασπώμενους πολυεστέρες όπως είναι για παράδειγμα το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL) και ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS) [5-6] για την παραγωγή συσκευασίας τροφίμων. Το μεγάλο πλεονέκτημα του PBS, το οποίο διευκολύνει σημαντικά την ενδεχόμενη εμπορευματοποίησή του είναι το χαμηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = -32\text{ }^\circ\text{C}$) σε σύγκριση με το PLA ($T_g = 50\text{ }^\circ\text{C}$) καθώς επίσης και οι ισορροπημένες μηχανικές του ιδιότητες [7-12].

Πολλές επιστημονικές εργασίες έχουν ασχοληθεί με την αποικοδόμηση του PBS, εστιάζοντας στην υδρολυτική [13-16], την ενζυμική [17-21], τη βιολογική [22-24] και τη γήρανση του πολυεστέρα [25]. Στην εκάστοτε μελέτη γίνεται συσχετισμός των αλλαγών που παρατηρούνται με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες

του πολυμερούς, όπως είναι το μοριακό βάρος, η κατανομή μοριακών βαρών, η κρυσταλλικότητα, η πάχυνση των στοιβάδων, η σύσταση σε συν-μονομερή, το μακροσκοπικό σχήμα των μορφοποιημένων αντικειμένων όπως επίσης και οι συνθήκες αποικοδόμησης [10-11]. Κρίσιμο ρόλο στην επεξεργασία, το πεδίο εφαρμογών και την επαναχρησιμοποίηση/ανακύκλωση του PBS παίζουν επίσης η θερμική και η θερμο-οξειδωτική σταθερότητα. Από το σύνολο των εργασιών που καταπιάνονται με αυτό το θέμα [17,26-29], αποδεικνύεται ότι το PBS είναι ένα θερμικά σταθερό πολυμερές υπό ροή αζώτου, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 220 °C, με ρυθμό απώλειας μάζας ο οποίος φτάνει το μέγιστο στους ~ 390 °C [26,28,30], επιδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό μεγαλύτερη σταθερότητα από αυτή του PLA (μέγιστο στους ~ 365-368 °C) (Εικόνα 9.1).



Εικόνα 9.1: Ενδεικτικά γραφήματα TGA των εμπορικών ποιοτήτων PBS (Natureplast PBE003, $\overline{M}_n = 75000 \text{ g mol}^{-1}$) και PLA (NatureWorks PLA 4042D, $\overline{M}_n = 120000 \text{ g mol}^{-1}$)

Συγκεκριμένα, η θερμική αποικοδόμηση του PBS μελετήθηκε υπό ροή αζώτου, σε θερμοκρασιακό εύρος της τάξεως των 250-260 °C, στο πλαίσιο της οποίας έλαβαν χώρα αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας προς σχηματισμό ανυδρίτη (dominant gas), ολεφίνης, εστέρων (όπως είναι ο μεθυλεστέρας) και με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι το κυρίαρχο από τα εμπλεκόμενα αέρια [26,28-29]. Οι αντιδράσεις αποικοδόμησης περιλάμβαναν μεταξύ άλλων απόσπαση του β-υδρογόνου από τον εστερικό δεσμό, παράλληλα με σχάση του ασθενούς δεσμού O-CH₂ προς σχηματισμό ηλεκτρικού οξέος και/ή αλυσίδων με απολήξεις τμημάτων αλκενυλίου και καρβοξυλικών ακραίων ομάδων. Η ακραία ομάδα του ηλεκτρικού οξέος αποσυντέθηκε πλήρως σε ακραίες ομάδες ανυδρίτη μέσω αντίδρασης αφυδάτωσης. Όταν η μελέτη της θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης έλαβε χώρα σε ατμοσφαιρικό αέρα στην θερμοκρασιακή περιοχή των 170 °C παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση σημαντική απώλεια μάζας, η οποία με τη σειρά της δημιούργησε

τις κατάλληλες συνθήκες για το σχηματισμό ολιγομερών PBS με διαφορετικές ακραίες ομάδες [26]. Έγινε η υπόθεση ενός μηχανισμού απαγωγής α-H ο οποίος οδήγησε στο ελέγχον στάδιο του ρυθμού της αντίδρασης, αυτό δηλαδή του σχηματισμού υδροϋπεροξειδικών ενδιάμεσων (ROOH), τα οποία στη συνέχεια αποικοδομήθηκαν περαιτέρω σε εστέρες υδροξυλίου (ROH), περοξειδία (ROO•), αλκύλια (R•) και αλκοξειδικές ρίζες (RO•).

Αποσκοπώντας στη μηχανική ανακύκλωση, πέρα από τη θερμική και θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση, η θερμο-μηχανική σταθερότητα κατά τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας είναι υψίστης σημασίας, αφού είναι γνωστό ότι τα πολυμερή αποικοδομούνται κατά τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, των διατμητικών τάσεων και της αναπόφευκτης παρουσίας οξυγόνου [31]. Συνήθως πραγματοποιούνται στο εργαστήριο διαδοχικοί κύκλοι εκβολής προκειμένου να αξιολογηθεί η σταθερότητα τήγματος όπως επίσης και η αποτελεσματικότητα των επιλεχθέντων σταθεροποιητών επεξεργασίας (π.χ. αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές έναντι της υδρόλυσης) έτσι ώστε να καθιερωθεί η κατάλληλη τεχνολογία ανάτηξης-ανασταθεροποίησης [31-39]. Κατά τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας, αποδείχθηκε ότι λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας ριζικού και/ή μη ριζικού χαρακτήρα στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου (PP) [40-42], του PET [43], του PLA [44-46], του PHBV [47], οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση του μοριακού βάρους, του βαθμού κρυσταλλικότητας και της αδιαφάνειας καθώς επίσης και την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Ειδικά σε προηγούμενες μελέτες της ίδιας ερευνητικής ομάδας [37-39], όταν αστικό υπόλειμμα από καρέκλες PP υπεβλήθη σε διαδοχικούς κύκλους εκβολής οι αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας περιορίστηκαν σημαντικά μέσω της προσθήκης τριών συστημάτων σταθεροποίησης (Recyclostab 451[®], Recyclossorb 550[®], Recycloblend 660[®]).

Όμοια με το PLA, το PBS είναι ένας αλειφατικός πολυεστέρας ο οποίος είναι ιδιαίτερα επιδεκτικός σε υδρόλυση και για το λόγο αυτό θα ήταν αναμενόμενο κατά την επανεπεξεργασία του να σημειωθούν αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας. Όμως δυο πρόσφατες δημοσιεύσεις [48-50], οι οποίες διερεύνησαν την επανεπεξεργασία του PBS με μόρφωση σε θερμό-πρεσσα στους 140-200 °C κατέγραψαν απόκλιση από την υδρολυτική αποικοδόμηση και παρατηρήθηκαν αντιδράσεις πολυμερισμού κατά τη διάρκεια της επανεπεξεργασίας, οι οποίες ακολούθως οδήγησαν σε ανάκτηση του μοριακού βάρους και αύξηση της αντοχής σε κάμψη.

Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά του PBS είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για να μελετηθεί στο πλαίσιο διαδοχικών κύκλων εκβολής, όπου η μηχανική και θερμική καταπόνηση είναι εντονότερες σε σύγκριση με την επεξεργασία σε διαδοχικούς κύκλους μόρφωσης σε θερμο-πρέσα. Οι συνθήκες εκβολής επηρεάζουν σημαντικά το προφίλ των αντιδράσεων θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης όπως είναι για παράδειγμα οι αντιδράσεις αλκυλικών ριζών, ενώ αυτή η διεργασία υψηλών διατμητικών τάσεων προσομοιάζει τη μηχανική ανακύκλωση που λαμβάνει χώρα σε βιομηχανική κλίμακα. Ως εκ τούτου στην παρούσα

πειραματική εργασία ο σκοπός ήταν να μελετηθεί για πρώτη φορά η εφικτότητα της επανεπεξεργασίας του PBS προκειμένου να καθιερωθεί μια τεχνολογία ανακύκλωσης, μέσω εκτέλεσης διαδοχικών κύκλων εκβολής κάτω υπό ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και διατμητικών τάσεων και να εξεταστεί λεπτομερώς οποιαδήποτε αντίδραση αυτή επιφέρει στη δομή του πολυμερούς και του μοριακού βάρους συμπεριλαμβανομένων και των θερμικών ιδιοτήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση, επιστρατεύτηκε ένας ομόστροφος δικόχλιος εκβολέας προκειμένου να εκτελεστούν πέντε διαδοχικοί κύκλοι εκβολής.

Η χρήση πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών εξετάστηκε επίσης σαν ένας τρόπος να σταθεροποιηθεί θερμικά το PBS και το τήγμα αυτού κατά την επεξεργασία του, καθώς επίσης και να κατανοηθεί σε βάθος ο αντίστοιχος μηχανισμός αποικοδόμησης. Η καθιέρωση του κατάλληλου τρόπου ανακύκλωσης μέσω ανάτηξης-ανασταθεροποίησης αναμένεται να προσφέρει μια πρακτική, εφαρμόσιμη και απλή λύση προκειμένου να αναπτυχθεί μια αειφόρος πλαστική συσκευασία η οποία στηρίζεται στο PBS.

9.2 Θερμο-μηχανική αποικοδόμηση μη-σταθεροποιημένου PBS

Στον Πίνακα 9.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι διάφορες ποιότητες PBS που μελετήθηκαν καθώς επίσης και οι επιλεχθείσες πειραματικές συνθήκες. Το αρχικό υλικό ήταν ένα εμπορικό δείγμα της εταιρείας Natureplast (F6), το οποίο ενδείκνεται για μορφοποίηση με εκβολή (κεφάλαιο 4.4.5). Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δυο διαφορετικές ποιότητες υλικού: σε ξηραμένο PBS (dF6) και σε δείγμα το οποίο είχε εκτεθεί σε συνθήκες προσυντήρησης (preF6) (κεφάλαιο 4.3.4). Για την παραγωγή της δεύτερης ποιότητας το υλικό τοποθετήθηκε σε θερμοστατημένο φούρνο στους 25 ± 1.0 °C και 50% RH, για δύο εβδομάδες. Οι εν λόγω συνθήκες προσυντήρησης επιλέχθηκαν προκειμένου να προσομοιάσουν συνθήκες αποθήκευσης του υλικού σε ένα εργαστήριο ή μια βιομηχανία και να διαπιστωθεί αν ασκούν κάποια επίδραση στο μηχανισμό θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης.

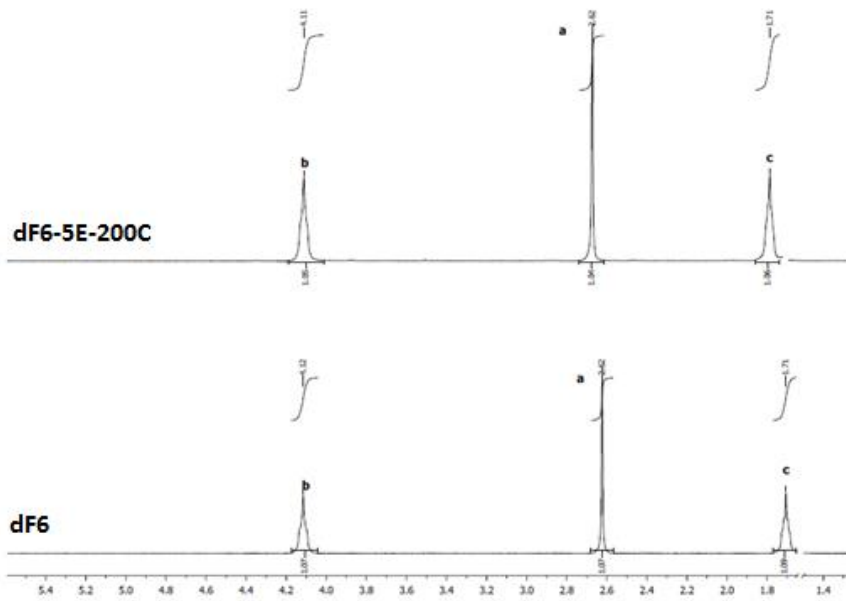
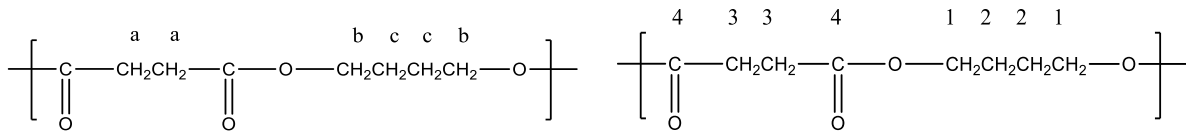
Πίνακας 9.1: Ποιότητες PBS και συνθήκες θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης

	\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI	IV	[COOH]
	(g mol ⁻¹)	(g mol ⁻¹)		(dL g ⁻¹)	(meq kg ⁻¹)
F6	173000	75000	2.3	1.209±0.045	49.159±1.586
Συνθήκες πολλαπλών κύκλων εκβολής					
	Σταθεροποιητές (% w/w)	Προετοιμασία δειγμάτων	T (°)	Αριθμός Εκβολών	
Μη σταθεροποιημένο PBS					
			190	5	
dF6	0	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
			210	3	
preF6	0	Δυο βδομάδες έκθεση στους 25 °C & 50% RH, ξήρανση	190	5	
			200	5	
Σταθεροποιημένο PBS					
0.1% I1010	0.1% Irg1010	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
0.1% I168	0.1% Irg168	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
0.1% (I1010+I168)	0.05% Irg1010 + 0.05% Irg168	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
0.5% I1010	0.5% Irg1010	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
0.5% I168	0.5% Irg168	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	
0.5% (I1010+I168)	0.25% Irg1010 + 0.25% Irg168	Ξηραμένο, 80 °C, 5h	200	5	

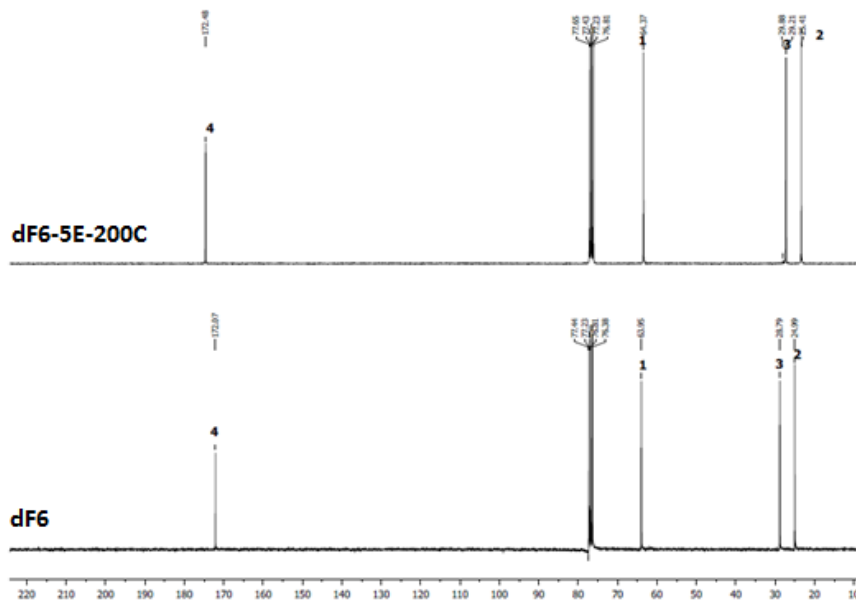
dF6: Ξηραμένο PBS, preF6: δείγμα PBS κατόπιν έκθεσης σε συνθήκες προσυντήρησης, Irg1010: Irganox® 1010, Irg168: Irgafos® 168

9.2.1 Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στη χημική δομή του PBS

Η χημική δομή του παρθένου και των αποικοδομημένων θερμομηχανικά ποιοτήτων PBS εξετάστηκε με τη βοήθεια των αναλύσεων ¹H-NMR και ¹³C-NMR (Εικόνα 9.2). Για το παρθένο PBS, τα σχετικά φάσματα που λήφθηκαν επιβεβαίωσαν την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα:



(α)



(β)

Εικόνα 9.2: Τα φάσματα (α) ^1H -NMR και (β) ^{13}C -NMR για το PBS πριν και μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών εκβολών στους 200 °C

*dF6-XE-YC, όπου X = αριθμός κύκλων εκβολής και Y = θερμοκρασία εκβολής (°C)

Συγκεκριμένα, το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρουσίασε χαρακτηριστική κορυφή στα 2.62 ppm, η οποία οφείλεται στο πρωτόνιο από το τμήμα του ηλεκτρικού οξέος, μια πολλαπλή κορυφή στα 1.71 ppm η οποία αποδόθηκε στα πρωτόνια c και μια τριπλή κορυφή στα 4.12 ppm η οποία αποδόθηκε στα b πρωτόνια. Όσον αφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης $^{13}\text{C-NMR}$, οι δυο χημικές μετατοπίσεις στα 69.95 (C1) και 24.99 (C2) ppm συσχετίζονται με τους άνθρακες των μεθυλενίων οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με το οξυγόνο του εστέρα στην ομάδα του βουτυλενίου. Η χημική μετατόπιση των ανθράκων από το κλάσμα του ηλεκτρικού οξέος έδωσαν κορυφές στα 28.79 (C3) και στα 172.07 (C4) ppm.

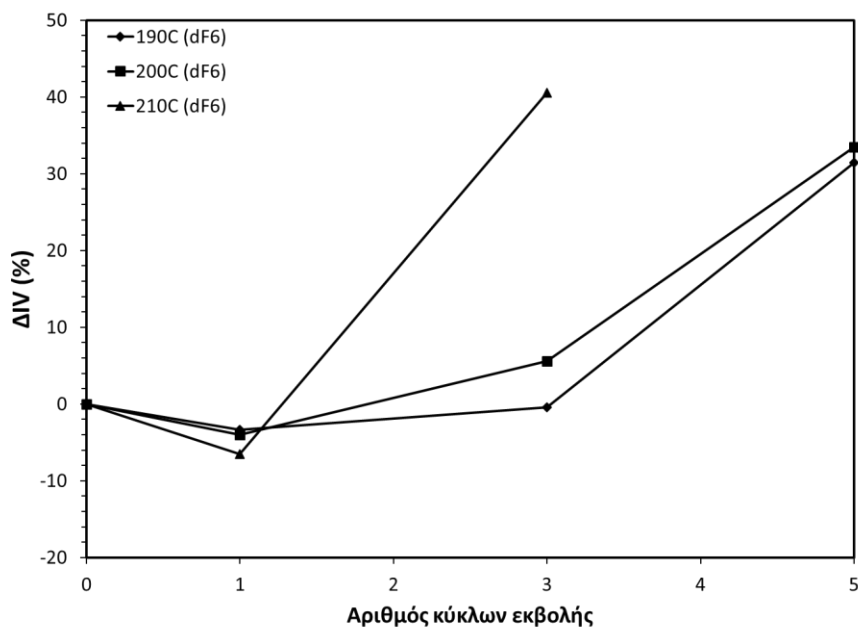
Μετά την εκτέλεση των πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής και τη σχετική αποικοδόμηση που προκλήθηκε, τα φάσματα ήταν πανομοιότυπα με τα αρχικά χωρίς εμφανείς μεταβολές στις μετατοπίσεις τους, κάτι που υποδεικνύει ότι η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PBS έμεινε ανέπαφη. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι σε άλλες ερευνητικές εργασίες που μελετούν αποικοδόμηση του PBS, καταγράφησαν πρόσθετες κορυφές στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αποικοδομημένης δομής του PBS, οι οποίες αποδόθηκαν παραδείγματος χάρη στην παρουσία ακραίων ομάδων ανυδρίτη [51], μυρμηγκικού οξέος από την υδρόλυση των ομάδων ανυδρίτη (8.06 ppm) [26], και στην αύξηση των ακραίων πρωτονίων ($-\text{CH}_2\text{OH}$) (3.6 ppm) στην περίπτωση αποικοδόμησης μέσω σχάσης αλυσίδας [52]. Από την άλλη μεριά, όσον αφορά στις διακλαδωμένες μορφές του PBS, όπως ανέφεραν οι McKee et al. στη δημοσίευσή τους που συνοψίζει τις τελευταίες εξελίξεις πάνω στη σύνθεση και τις ιδιότητες των διακλαδωμένων δομών [53], η ευαισθησία των φασματομετρικών τεχνικών $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ περιορίζεται σε πολυμερικές δομές οι οποίες φέρουν στο σκελετό τους διακλαδώσεις μικρού μήκους. Έτσι μπορούν να καταγράψουν την ύπαρξη διακλαδώσεων μόνο στην περίπτωση που παρατηρείται 1 σημείο διακλάδωσης ανά 10000 άτομα άνθρακα.

9.2.2 Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του PBS

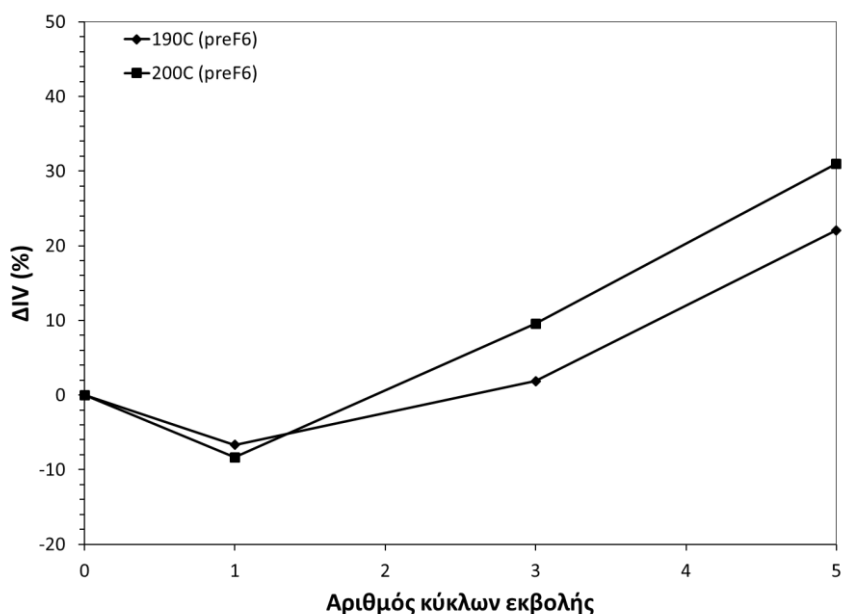
Εκτός από τις φασματομετρικές μεθόδους, επιστρατεύτηκε και η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος προκειμένου να εξεταστεί με ακόμα μεγαλύτερη λεπτομέρεια η αποικοδομημένη θερμομηχανικά δομή του μη-σταθεροποιημένου PBS. Στο γράφημα της Εικόνας 9.3 απεικονίζεται η μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους (ΔIV , %) συναρτήσεως των κύκλων εκβολής για τις επιλεγμένες θερμοκρασίες διεξαγωγής των διαδοχικών κύκλων εκβολής.

Όσον αφορά στην ξηρή ποιότητα PBS (Εικόνα 9.3α), μετά από την εκτέλεση ενός μόνο κύκλου εκβολής, το ιξώδες σημείωσε μείωση, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά στο προφίλ της θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του PBS [26] και του PLA [45]. Η σχετική μείωση ήταν της τάξεως του 3-8%, σημαντικά υψηλότερη από το σφάλμα μετρήσεων της ιξωδομετρίας (0.5-1.6% Σχετική

Τυπική Απόκλιση, RSD). Σε μεγαλύτερο αριθμό κύκλων εκβολής (3), η αύξηση του IV άρχισε να γίνεται έκδηλη και έγινε εντονότερη μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής. Η μεταβολή του ιξώδους συγκεκριμένα άγγιξε το 31%, υποδεικνύοντας την πραγματοποίηση αντιδράσεων δημιουργίας διακλαδώσεων/ανασυνδυασμού, χωρίς όμως να καταλήγουν σε αντιδράσεις δημιουργίας διασταυρώσεων, αφού όλες οι αποικοδομημένες ποιότητες μπορούσαν να διαλυθούν στο CHCl_3 χωρίς πρόβλημα.



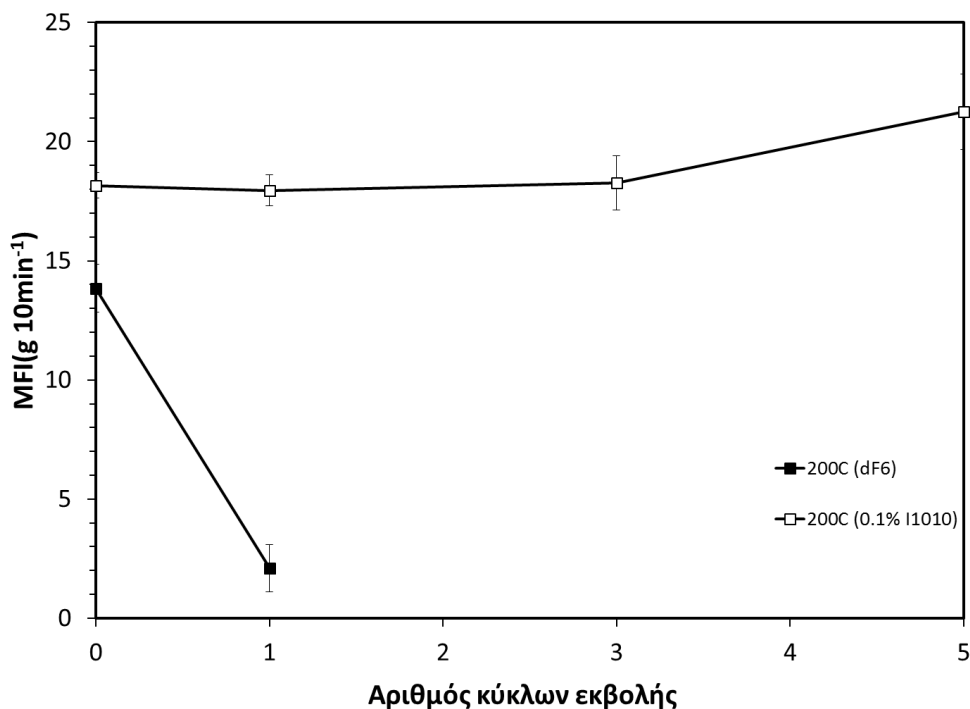
(α)



(β)

Εικόνα 9.3: Η μεταβολή του IV (ΔIV , %) συναρτήσει των κύκλων εκβολής για (α) ξηρή ποιότητα PBS (dF6), (β) ποιότητα PBS (preF6) κατόπιν έκθεσης σε συνθήκες προσυντήρησης.

Αντίστοιχη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους αναφέρεται επίσης στην περίπτωση της θερμικής αποικοδόμησης των πολυαμιδίων, όπου παρατηρείται κατά κόρον δημιουργία διακλαδώσεων και ακολούθως δημιουργία σταυροδεσμών [54]. Επιχειρήθηκε ακόμη να γίνει ανάλυση MFI, αλλά η μείωση του MFI ήταν τόσο απότομη που δε μπορούσε να γίνει μέτρηση αυτού ακόμα και μετά από ένα μόνο κύκλο εκβολής (dF6, Εικόνα 9.4).



Εικόνα 9.4: Η μεταβολή του MFI συναρτήσει των κύκλων εκβολής για μη-σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PBS, σε θερμοκρασία επανεπεξεργασίας 200 °C

Θα πρέπει να τονιστεί όμως ότι αυτό το αποτέλεσμα MFI έρχεται σε αντιδιαστολή με την προαναφερθείσα μείωση στην τιμή του IV η οποία ήταν της τάξεως του 3-8% για την ποιότητα dF6 για τον πρώτο κύκλο εκβολής. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη διαφορετική ευαισθησία των συγκεκριμένων αναλυτικών τεχνικών για την παρακολούθηση της δημιουργίας διακλαδώσεων. Συγκεκριμένα στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ύπαρξη λιγότερο της μιας διακλάδωσης μεγάλου μήκους κατά μήκος του σκελετού του πολυμερούς μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ρεολογικές του ιδιότητες [53], όπως είναι για παράδειγμα η τιμή του MFI. Αντιθέτως, οι αραιά διατεταγμένες διακλαδώσεις βρίσκονται συχνά κάτω από τα όρια ευαισθησίας τεχνικών όπως είναι η ανάλυση ακραίων ομάδων και η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, ειδικά όταν γραμμικές και διακλαδωμένες αλυσίδες συνυπάρχουν [53].

Για τη μελέτη των διακυμάνσεων στο μοριακό βάρος επιστρατεύτηκε η ανάλυση GPC. Μετά από την εκτέλεση πέντε κύκλων εκβολής καταγράφηκε αύξηση στο μέσου-βάρους μοριακό βάρος \overline{M}_w και στο

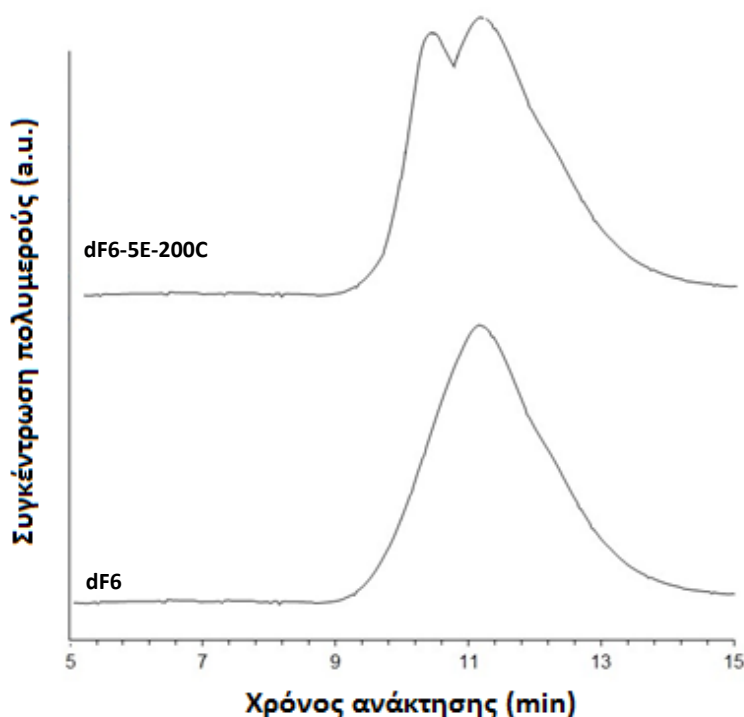
δείκτη πολυδιασποράς (PDI), παράλληλα με μείωση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους \overline{M}_n (Πίνακας 9.2). Τα δεδομένα αυτά αποκλείουν την αύξηση του ιξώδους να οφείλεται σε πραγματοποίηση αντιδράσεων μεταπολυμερισμού γιατί αυτές θα οδηγούσαν σε παράλληλη αύξηση των δυο μέσων τιμών μοριακού βάρους (\overline{M}_w και \overline{M}_n).

Πίνακας 9.2: Μεταβολή των ιδιοτήτων μοριακού βάρους ($\Delta \overline{M}_w$, \overline{M}_n , PDI) μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής για ξηρή ποιότητα PBS (dF6) και για PBS το οποίο έχει εκτεθεί για δυο εβδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50% (preF6)

	T (°C)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	$\Delta \overline{M}_w$ (%)	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	$\Delta \overline{M}_n$ (%)	PDI	Δ PDI (%)
F6		173000		75000		2.3	
dF6	190	206011	18.9	67070	-10.9	3.1	33.4
dF6	200	218873	26.4	67250	-10.6	3.3	41.4
preF6	190	197177	13.8	66558	-11.5	3.0	28.7
preF6	200	214349	23.7	67216	-10.7	3.2	38.5

dF6: ξηραμένο PBS, preF6: PBS το οποίο έχει εκτεθεί για δυο εβδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50%

Επιπρόσθετα, η καμπύλη κατανομής του μοριακού βάρους των αποικοδομημένων ποιοτήτων PBS παρουσίασε μια μικρή κορυφή στην περιοχή μεγάλου μοριακού βάρους (Εικόνα 9.5). Παρόμοιο προφίλ GPC έχει βρεθεί από τους Kim et al. [55] και Wang et al. [56], κατά τη σύνθεση PBS με διακλαδώσεις μεγάλου μήκους, με αύξηση της ποσότητας του μέσου διακλάδωσης. Οι συγγραφείς απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή στην αύξηση των διαπλοκών/διασυνδέσεων αλυσίδας και της πυκνότητας του διακλαδωμένου πολυμερούς σε σύγκριση με το γραμμικό ανάλογό του, το οποίο οδήγησε σε μικρότερο υδροδυναμικό όγκο.



Εικόνα 9.5: Σχηματική απεικόνιση του χρωματογραφήματος GPC των ποιοτήτων PBS

Εξετάζοντας την επίδραση της θερμοκρασίας επανεπεξεργασίας στην κατάσταση αποικοδόμησης του PBS, ήταν αναμενόμενο η αύξηση της θερμοκρασίας εκβολής να ευνοεί τις αντιδράσεις αποικοδόμησης. Όντως, στην υψηλότερη θερμοκρασία εκβολής (210 °C, Εικόνα 9.3α), η δημιουργία διακλαδώσεων έγινε σε μεγαλύτερο βαθμό, και το μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης ιξώδους ΔIV (31%) σημειώθηκε με τη διεξαγωγή μόλις τριών κύκλων εκβολής. Παρομοίως, στην περίπτωση των άλλων δύο χαμηλότερων θερμοκρασιών, η εκβολή στους 200 °C προκάλεσε μεγαλύτερη αύξηση του IV, \overline{M}_w , και PDI (Πίνακας 9.2) μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής. Στηριζόμενοι στα ίδια δεδομένα, είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί η επίδραση της προηγηθείσας έκθεσης του PBS σε περιβάλλον υγρασίας 50% (Εικόνα 9.3β). Πρώτα απ' όλα, πριν από την επανεπεξεργασία, η τιμή IV της ποιότητας preF6 (1.22 dL g⁻¹) διατηρήθηκε πρακτικά στα ίδια επίπεδα με την αντίστοιχη τιμή του dF6 (1.21 dL g⁻¹), δείχνοντας έτσι ότι καμία απώλεια βάρους δεν έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της προ-συντήρησης (pre-conditioning). Επιπροσθέτως, η ανάλυση DSC για την ποιότητα preF6 δεν κατέγραψε κάποια ενδόθερμη καμπύλη κατά τη διάρκεια της πρώτης θέρμανσης η οποία να οφείλεται σε εξάτμιση υγρασίας. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η ξήρανση μετά την προ-συντήρηση ήταν επαρκής προκειμένου να απομακρυνθεί το απορροφημένο νερό και να μην επηρεάσει την ακόλουθη επανεπεξεργασία. Και όντως, ακόμη και για την περίπτωση του preF6, οι τιμές των IV, \overline{M}_w , και

PDI βρέθηκαν να αυξάνονται μετά το πέρας πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής, με τη δημιουργία διακλαδώσεων να επικρατεί έναντι της υδρολυτικής αποικοδόμησης.

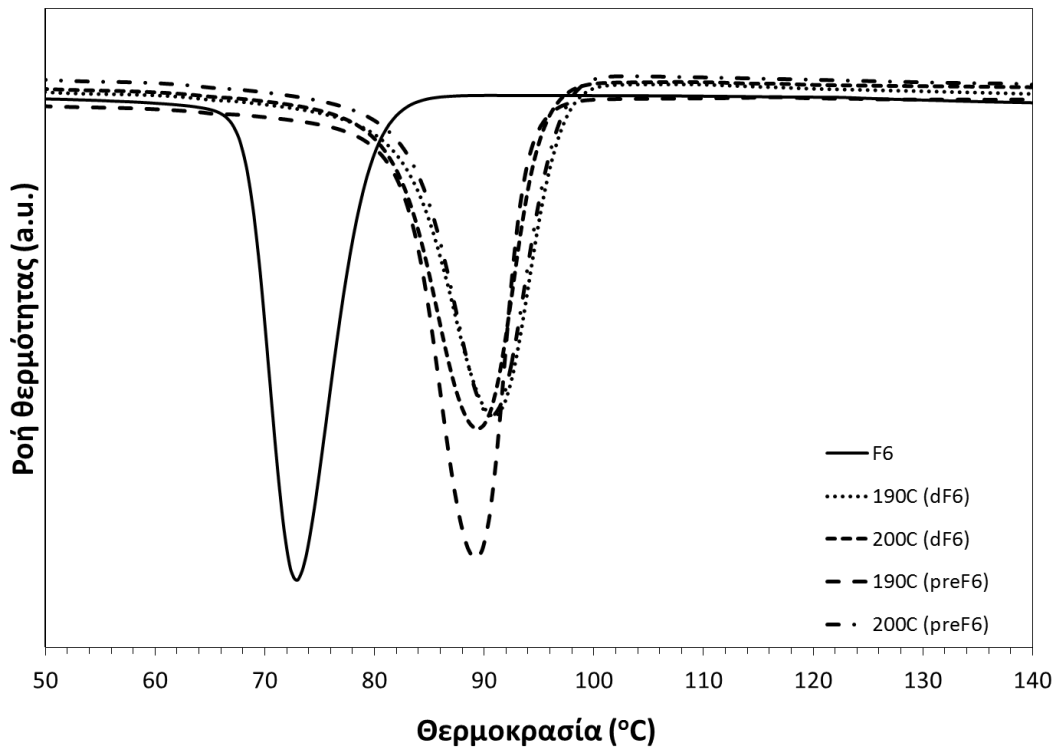
9.2.3 Επίδραση της θερμομηχανικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του PBS

Για την ανάλυση της επίδρασης της θερμομηχανικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες και το βαθμό κρυσταλλικότητας των προϊόντων εκβολής PBS χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση DSC. Παρατηρώντας προσεκτικά τα αποτελέσματα για το δεύτερο κύκλο θέρμανσης γίνεται αντιληπτό ότι δε σημειώθηκαν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στα T_{m2} μεταξύ του παρθένου και των μη-σταθεροποιημένων προϊόντων εκβολής PBS, ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώθηκε σε κάποιες περιπτώσεις, προφανώς λόγω του σχηματισμού διακλαδώσεων οι οποίες δρούσαν αρνητικά κατά την πορεία κρυστάλλωσης του υπόψυκτου τήγματος (Πίνακας 9.3).

Πίνακας 9.3: Θερμικές ιδιότητες των ποιοτήτων PBS μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής (2^η θέρμανση)

	T (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J g ⁻¹)	x_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_d (°C)
F6		114.0±0.1	67.0±1.8	61	75.1±2.5	65.7±0.9	399.9±1.3
Μη σταθεροποιημένο PBS							
dF6	190	116.8±2.7	50.7±22.7	46	91.5±0.5	48.2±22.1	399.0±0.9
dF6	200	117.0±1.1	61.0±3.4	55	90.0±0.6	63.6±0.8	401.1±2.6
dF6	210	114.8±0.3	60.1±3.0	55	90.5±0.5	62.4±1.3	397.9±3.5
preF6	190	115.9±1.2	67.4±0.2	61	90.0±0.6	67.3±0.6	399.1±0.7
preF6	200	117.1±0.6	63.3±0.4	58	91.1±0.3	60.7±1.8	402.3±0.2
Σταθεροποιημένο PBS							
0.1% I1010	200	115.2±1.0	57.9±1.4	52	87.9±0.6	62.0±1.8	406.4±3.1
0.1% I168	200	115.7±0.6	63.2 ±4.9	57	86.3±0.3	63.3±0.2	392.4±6.1
0.1% (I1010+I68)	200	115.5±0.1	60.8±0.7	56	86.0±0.2	63.3±3.0	399.1±2.3
0.5% I1010	200	115.3±0.1	64.7±2.0	59	86.3±0.1	63.7±0.2	398.5±0.2
0.5% I168	200	115.2±0.6	61.0±1.1	55	86.0±0.1	62.1±0.6	399.1±0.3
0.5% (I1010+I168)	200	114.4±0.4	64.4±0.3	58	86.6±0.1	66.2±0.2	396.5±0.3

Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί στην περίπτωση του LDPE από τους Jin et al. [57], οι οποίοι παρατήρησαν τη δημιουργία διακλαδώσεων όταν το υλικό υπεβλήθη σε δέκα διαδοχικούς κύκλους εκβολής, όπως επίσης και στην περίπτωση των Wang et al. [56] όταν συνέθεσαν PBS με διακλαδώσεις μεγάλου μήκους. Η συμπεριφορά του PBS κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα άλλαξε επίσης λόγω της προκληθείσας αποικοδόμησης: παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) μέχρι και 16.4 °C στα μη-σταθεροποιημένα προϊόντα εκβολής του PBS (Εικόνα 9.6).



Εικόνα 9.6: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την ψύξη του δείγματος F6 πριν μετά την εκτέλεση πέντε κύκλων εκβολής

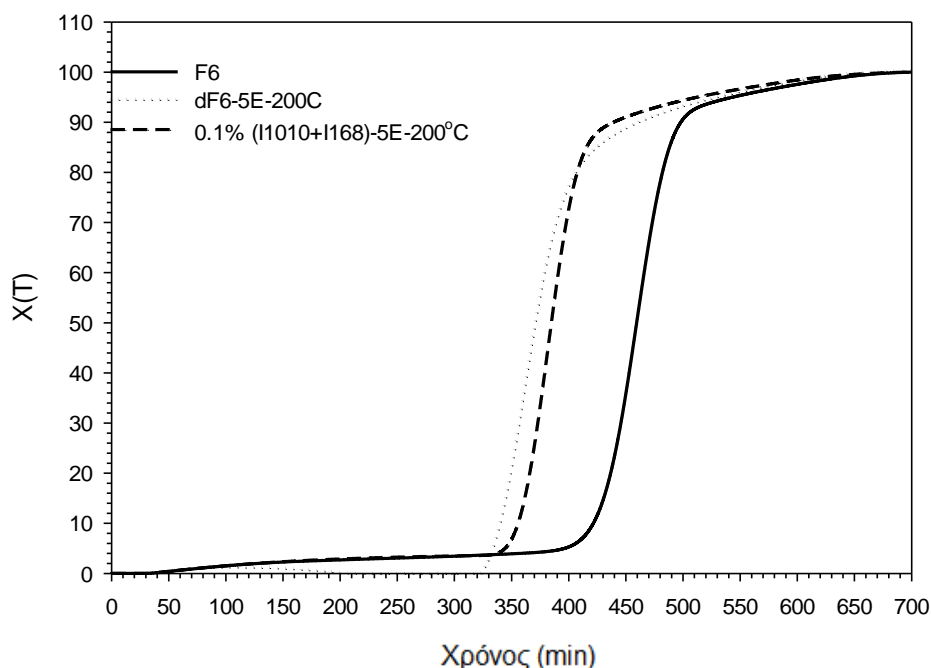
Η κινητική κρυστάλλωσης από τήγμα εξετάστηκε χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 9.1 και 9.2, όπου η σχετική κρυσταλλικότητα $\{X(T)\}$ μπορεί να υπολογιστεί σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στηριζόμενοι στα δεδομένα των εξώθερμων κορυφών.

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \quad (9.1)$$

$$t = \frac{(T_0 - T)}{a} \quad (9.2)$$

όπου, T_0 και T_∞ είναι οι θερμοκρασίες στις οποίες ξεκινά και σταματά η κρυστάλλωση, dH_c/dT είναι ο ρυθμός ροής θερμότητας, T είναι η θερμοκρασία στον χρόνο κρυστάλλωσης t , και a ο ρυθμός ψύξης.

Η αξιοσημείωτη αύξηση των 16.4 °C που καταγράφηκε για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) οδήγησε με τη σειρά της σε μεγαλύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης από το τήγμα (Εικόνα 9.7), ο οποίος μπορεί και πάλι να αποδοθεί στην παρουσία διακλαδώσεων οι οποίες λειτούργησαν σαν σημεία πυρήνωσης τα οποία έδρασαν παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη των κρυσταλλικών περιοχών και μείωσαν τον συνολικό βαθμό κρυσταλλικότητας [56-64].



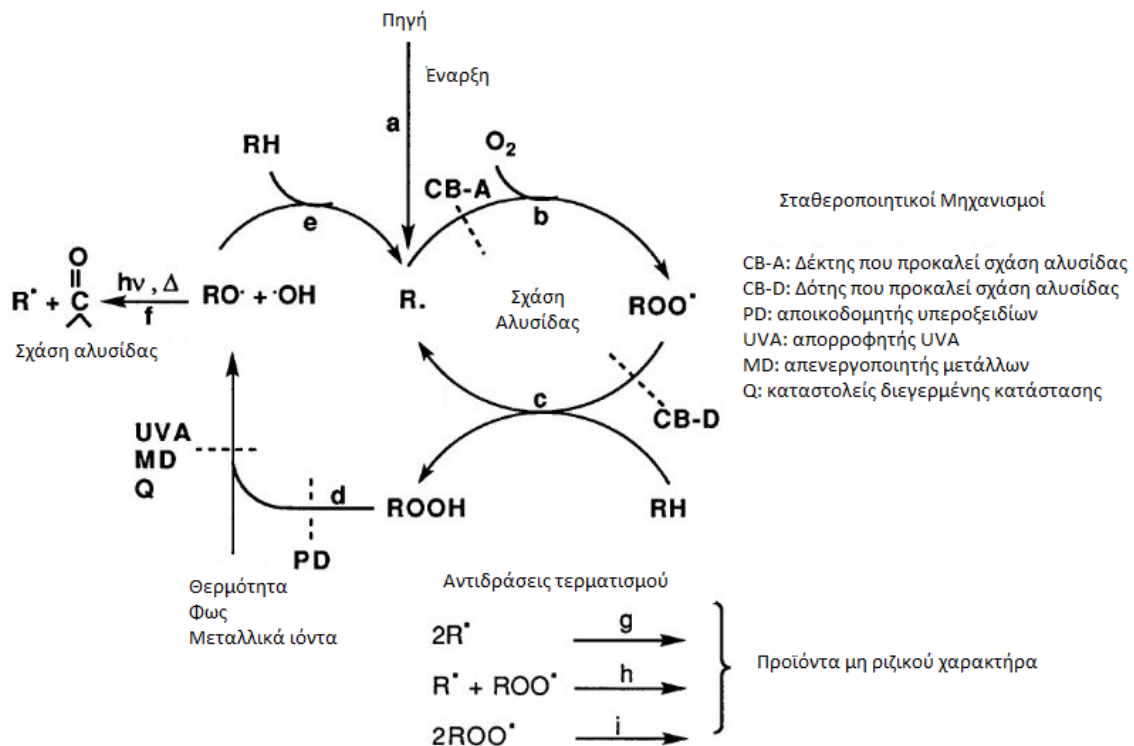
Εικόνα 9.7: Μεταβολή της σχετικής κρυσταλλικότητας $\{X(T)\}$ συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης

Τέλος, το παρθένο PBS και οι αποικοδομημένες μη-σταθεροποιημένες ποιότητες υπέστησαν απώλεια μάζας ενός σταδίου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης TGA, και η θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης παρουσίασε αμελητέα αύξηση της τάξεως μόλις των 1-2 °C μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής.

9.3 Θερμο-μηχανική αποικοδόμηση σταθεροποιημένου PBS

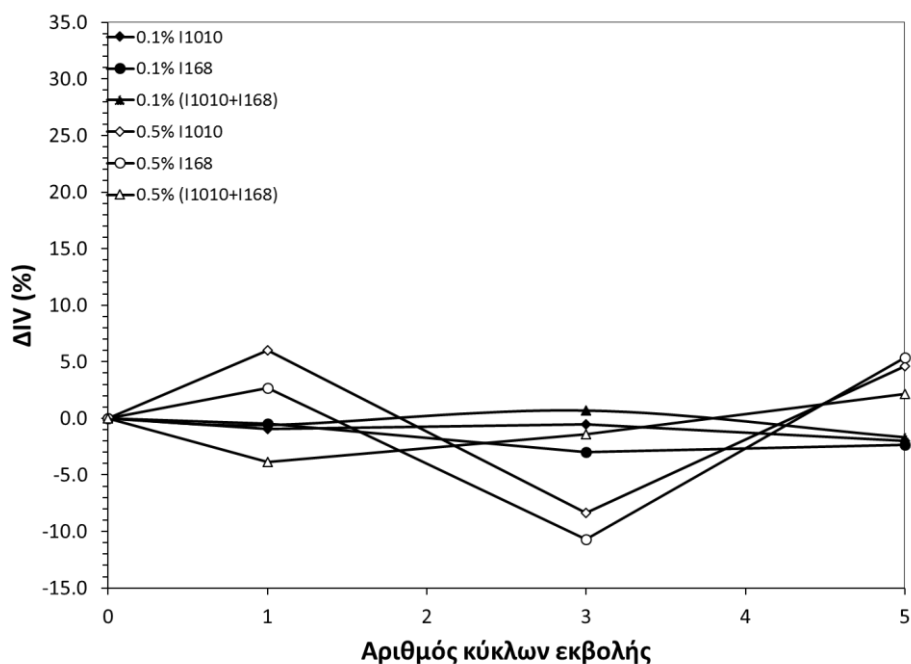
9.3.1 Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στο μοριακό βάρος του σταθεροποιημένου PBS

Επιδιώκοντας την ελαχιστοποίηση της φθοράς από την επανεπεξεργασία του πολυεστέρα, στο υποκεφάλαιο αυτό εξετάζεται η ενσωμάτωση τυπικών σταθεροποιητών επεξεργασίας, και συγκεκριμένα πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών [44-45,65-69](Εικόνα 9.8). Στην περίπτωση του PLA το οποίο υπεβλήθη σε διαδοχικούς κύκλους έγχυσης, η κινόνη βρέθηκε να είναι ένας σταθεροποιητής ο οποίος θα μπορούσε να δεσμεύσει αποτελεσματικά τις ελεύθερες ρίζες και να διατηρήσει σταθερό το μοριακό βάρος, δείχνοντας έτσι ότι η αποικοδόμηση/σχάση αλυσίδων προοδεύει κυρίως μέσω ελευθέρων ριζών και όχι λόγω της υδρόλυσης που προκαλείται από την παρουσία υγρασίας. Από την άλλη πλευρά, όταν η επεξεργασία του PLA έγινε σε μονοκόχλιο εκβολέα και χρησιμοποιήθηκαν σταθεροποιητές Irganox® 1010, Irganox® 1076 και Irgafos® 168 σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.2-0.8% (w/w) αποδείχθηκε ότι δεν παρουσίασαν σταθεροποιητική δράση, γεγονός που αποδόθηκε στο ότι επικράτησαν αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας μη ριζικού χαρακτήρα. Στην αντίστοιχη εργασία υπογραμμίστηκε δε η αναγκαία χρήση σταθεροποιητών έναντι της υδρόλυσης για τη μηχανική ανακύκλωση του PLA [44].



Εικόνα 9.8: Ο κύκλος αυτο-οξείδωσης των προσθέτων επεξεργασίας

Στην περίπτωση του PBS, η χρήση του Irganox® 1010 (I1010) και του Irgafos® 168 (I168) περιόρισε σημαντικά τη θερμο-μηχανική αποικοδόμηση του PBS σε κάθε κύκλο εκβολής (Εικόνα 9.9) ενώ η μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους (ΔIV) διατηρήθηκε επιτυχώς – μέχρι και 5% - ακόμα και μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής. Προφανώς, ενώ το PBS είναι ένας αλειφατικός πολυεστέρας επιδεικτικός σε υδρόλυση, οι αντιδράσεις αποικοδόμησης μέσω ελευθέρων ριζών επικράτησαν και η χρήση πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών βρέθηκε να είναι αποτελεσματική. Επιπροσθέτως, αποδείχθηκε ότι όταν οι σταθεροποιητές ενσωματώθηκαν σε χαμηλή συγκέντρωση (0.1%) είχαν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με την υψηλότερη συγκέντρωση (0.5%) (Εικόνα 9.9). Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί επίσης στο λεγόμενο «προ-οξειδωτικό φαινόμενο» (“pro-oxidant effect”) δηλαδή την πρόκληση παράπλευρων αντιδράσεων λόγω μιας κρίσιμα υψηλής συγκέντρωσης αντιοξειδωτικών η οποία ευνοεί την αποικοδόμηση του πολυμερούς [44]. Στη χαμηλή συγκέντρωση σταθεροποιητών του 0.1%, το μίγμα των πρωτογενών (I1010) και των δευτερογενών (I168) σταθεροποιητών {0.1%(I1010+I168)} επέδειξε ελαφρώς βελτιωμένη απόδοση, υπογραμμίζοντας με τον τρόπο αυτό την ανάγκη αδρανοποίησης των ελευθέρων ριζών (R^\bullet , ROO^\bullet) και των σχηματισθέντων υδρουπεροξειδίων ($ROOH$) σύμφωνα με τις γνωστές αρχές της παρεμπόδισης της θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης [31] (Εικόνα 9.8).



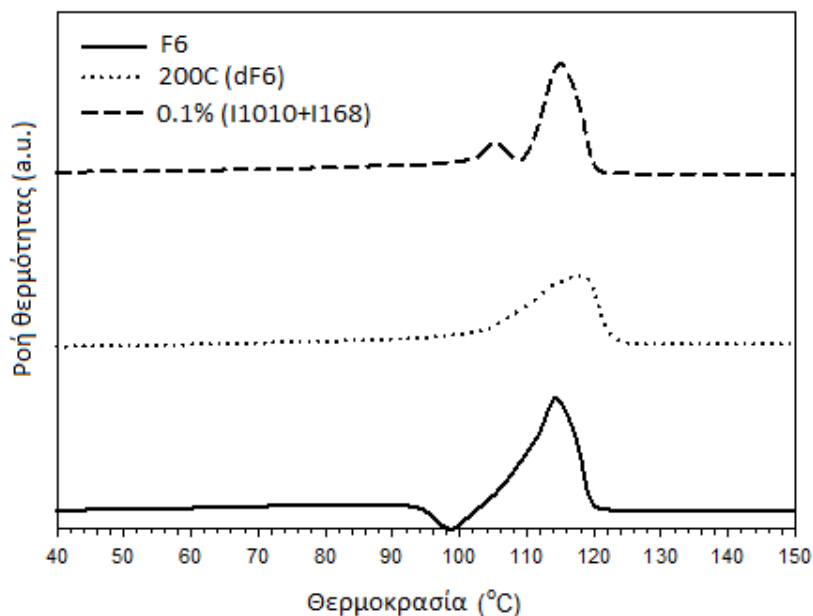
Εικόνα 9.9: Η μεταβολή του IV (ΔIV , %) συναρτήσει των κύκλων εκβολής για σταθεροποιημένο PBS επανεπεξεργασμένο στους 200 °C

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση MFI συμπληρωματικά επιβεβαίωσαν την σταθεροποιητική δράση των χρησιμοποιηθέντων αντιοξειδωτικών (Εικόνα 9.4). Οι τιμές του MFI διατηρήθηκαν πρακτικά αμετάβλητες συναρτήσει των κύκλων εκβολής με τη διακύμανσή τους να μην ξεπερνά την τιμή των 2 g /10 min.

9.3.2 Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στις θερμικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου PBS

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC, μετά τη δεύτερη θέρμανση, τα σημεία τήξης των σταθεροποιημένων ποιοτήτων βρέθηκαν στο ίδιο επίπεδο με εκείνα του παρθένου υλικού και των μη-σταθεροποιημένων προϊόντων εκβολής, ανάμεσα στους 114 και 117 °C (Πίνακας 9.3).

Διαφοροποιήσεις όμως παρατηρήθηκαν στην μορφολογία των καμπυλών DSC της δεύτερης θέρμανσης (Εικόνα 9.10). Όσον αφορά στο παρθένο F6, παρουσιάστηκε μια εξώθερμη κορυφή πριν την κύρια ενδόθερμη κορυφή τήξης, η οποία αποδόθηκε στην κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Από την άλλη μεριά, τα αποικοδομημένα μη-σταθεροποιημένα δείγματα παρουσίασαν μόνο μια ευρεία ενδόθερμη, υποδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό μια ευρεία κατανομή και αταξική δομή στους σχηματισθέντες κρυσταλλίτες.



Εικόνα 9.10: Οι καμπύλες DSC των ποιοτήτων PBS κατά τη δεύτερη θέρμανση

Οι διακλαδωμένες δομές όπως επίσης και η ταχύτερη κρυστάλλωση από το τήγμα, ενδεχομένως συντέλεσαν στο σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού κρυσταλλιτών ανομοιογενούς μεγέθους, με μικρότερη επιδεκτικότητα κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης DSC. Από την άλλη μεριά, όσον αφορά στα σταθεροποιημένα δείγματα, κατά την θέρμανση του DSC καταγράφησαν δυο ενδόθερμες κορυφές, με την

κύρια κορυφή να είναι παρεμφερούς εύρους με εκείνη του παρθένου PBS. Αυτή η κατανομή δυο κορυφών αποδόθηκε στην ενδεχόμενη δράση των προσθέτων σαν αντιδραστήρια πυρήνωσης και όχι σε διαφοροποίηση της χημικής δομής του πολυμερούς.

Η τελευταία υπόθεση επιβεβαιώθηκε μέσα από την κινητική μη-ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης των διάφορων ποιοτήτων. Στην περίπτωση αυτή κατά κανόνα επιστρατεύεται η εξίσωση Avrami (εξ. 9.3) για την περιγραφή της εξαρτώμενης από τη θερμοκρασία σχετικής κρυσταλλικότητας X_T [60-64]:

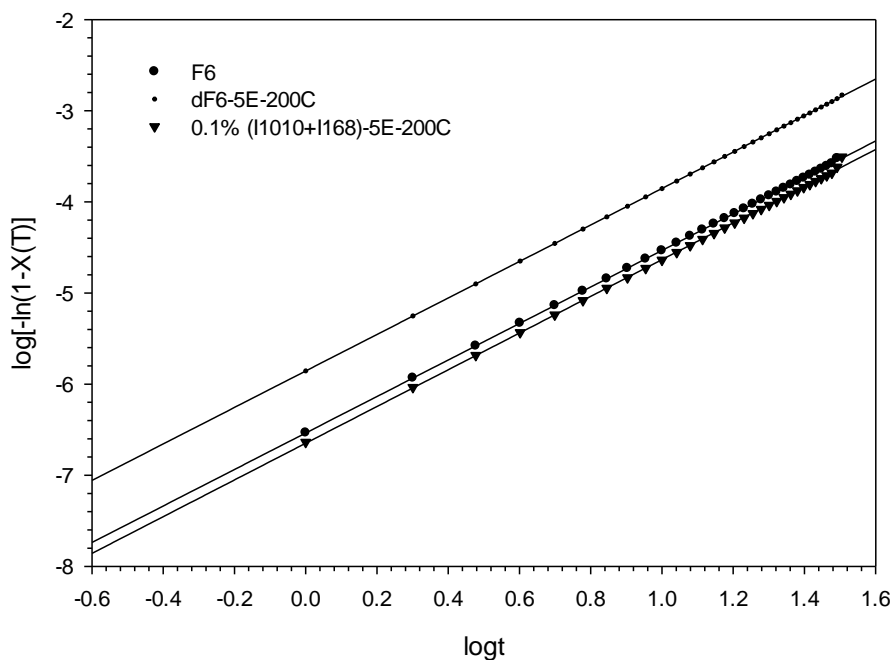
$$\log[-\ln(1 - X_T)] = \log Z_t + n \log t \quad (9.3)$$

όπου n , η ο εκθέτης Avrami και Z_t η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης.

Οι ανωτέρω μεταβλητές δεν έχουν την ίδια φυσική σημασία όπως η ισόθερμη κρυστάλλωση, λόγω της σταθερής μεταβολής της θερμοκρασίας όταν λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση υπόψυκτου τήγματος, όπως στην περίπτωση της συγκεκριμένης μελέτης. Ως εκ τούτου, ο Jeziorny [61] πρότεινε την παράμετρο Z_c (εξ.9.4) προκειμένου να χαρακτηρίσει την κινητική της μη-ισο-θερμοκρασιακής κρυστάλλωσης:

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{a} \quad (9.4)$$

όπου, a είναι ο ρυθμός κρυστάλλωσης.



Εικόνα 9.11: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Avrami για τη μη-ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση

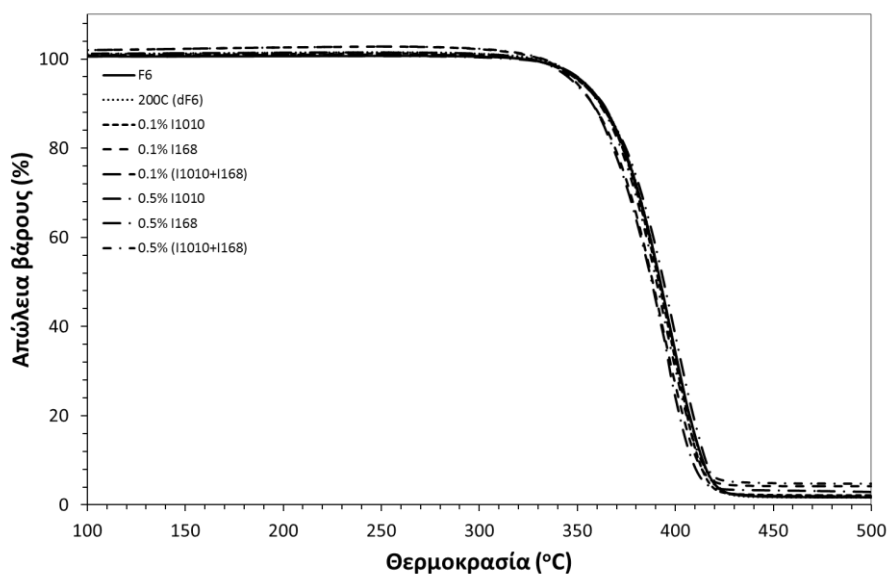
Ο Πίνακας 9.4 συνοψίζει επιγραμματικά τις τιμές των παραμέτρων Avrami, όπως αυτές έχουν υπολογιστεί από την προσαρμογή των δεδομένων στην εξ. 4.6 (Εικόνα 9.11).

Πίνακας 9.4: Παράμετροι μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης, όπως έχουν υπολογιστεί βάσει της τροποποιημένης έκφρασης Avrami

	T (°C)	Αριθμός Εκβολών	n	logZ _t	Z _t (min ⁻¹)	Z _c (min ⁻¹)
F6	-	-	2.003	-6.536	1.7x10 ⁻⁵	0.334
dF6	200	5	2.002	-5.855	8.4x10 ⁻⁵	0.391
0.1% (I1010+I68)	200	5	2.015	-6.648	1.4x10 ⁻⁵	0.326

Ο συντελεστής συσχέτισης, R², βρέθηκε μεγαλύτερος του 0.999, δείχνοντας με τον τρόπο αυτό ότι η τροποποιημένη μέθοδος Avrami μπορεί να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη ακρίβεια στον συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης των 10 °C min⁻¹. Ο εκθέτης Avrami είναι γνωστό ότι εξαρτάται από το μοριακό βάρος, το είδος της πυρήνωσης, τη δευτερογενή κρυστάλλωση και γενικά δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία. Οι τιμές του για όλα τα δείγματα ήταν πλησίον του 2, κάτι το οποίο παραπέμπει σε μηχανισμό ομογενούς πυρήνωσης ανεξάρτητα από την αποικοδόμηση και τους σταθεροποιητές. Από την άλλη μεριά, η σταθερά κρυστάλλωσης, Z_c, για το αποικοδομημένο μη-σταθεροποιημένο PBS ήταν υψηλότερη σε σχέση με εκείνη του παρθένου και των σταθεροποιημένων δειγμάτων PBS, η οποία ήταν στο ίδιο επίπεδο. Όπως έχει ήδη ειπωθεί, η διακλαδωμένη δομή του αποικοδομημένου μη-σταθεροποιημένου PBS ευνοεί τους γρηγορότερους ρυθμούς κρυστάλλωσης, ενώ η προσθήκη σταθεροποιητών δρα ανασταλτικά στο φαινόμενο αυτό, επιβεβαιώνοντας έτσι για άλλη μια φορά την αποτελεσματική τους δράση στην προστασία της πολυμερικής δομής από την αποικοδόμηση.

Τέλος, όσον αφορά στην επίδραση της επανεπεξεργασίας στη θερμική σταθερότητα των ανασταθεροποιημένων ποιοτήτων PBS, από την ανάλυση TGA βρέθηκε ότι όλες οι ποιότητες σημείωσαν απώλεια μάζας σε ένα στάδιο και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης κυμάνθηκε μεταξύ των 396.5 και 399.1 °C.



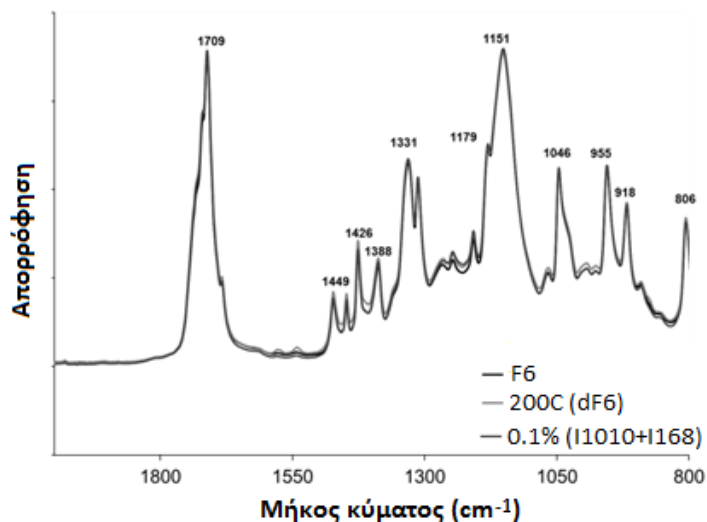
Εικόνα 9.12: Θερμογράφηματα του παρθένου δείγματος F6 και των μη-σταθεροποιημένων και σταθεροποιημένων ποιοτήτων μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής

9.3.3 Επίδραση της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης στη συγκέντρωση των ακραίων καρβοξυλομάδων του σταθεροποιημένου PBS

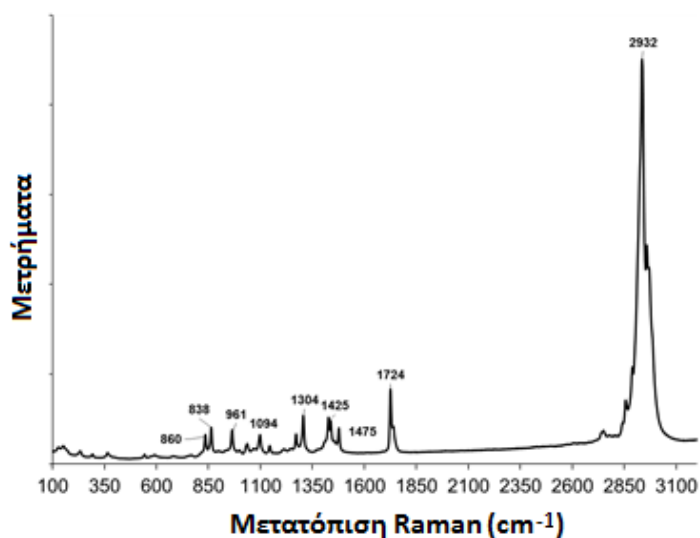
Το PBS ως πολυμερές πολυσυμπύκνωσης συνίσταται από αλυσίδες των οποίων τα άκρα καταλήγουν σε υδροξυλομάδες και καρβοξυλομάδες, με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις $\{[OH], [COOH]\}$ να εξαρτώνται άμεσα από τις συνθήκες πολυμερισμού. Πιθανές αντιδράσεις, όπως έχουν αναφερθεί σε μελέτες που αφορούν στη μελέτη της θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του PBS, περιλαμβάνουν κυρίως αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας παράλληλα με το σχηματισμό βινυλικών ομάδων και ακραίων καρβοξυλομάδων.

Στοχεύοντας στην ταυτοποίηση των δομικών αλλαγών του μη-σταθεροποιημένου και σταθεροποιημένου PBS μετά την επανεπεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά οι φασματομετρικές αναλύσεις FT-IR και Raman. Όσον αφορά στο φάσμα FT-IR, οι κύριες κορυφές του PBS βρέθηκαν ως εξής: 1709 cm^{-1} , C=O δονήσεις έκτασης (stretching vibrations); 1151 cm^{-1} , C-O κατάσταση έκτασης (stretching mode); 1046 cm^{-1} , $O(CH_2)_4O$ δόνηση; 955 cm^{-1} , C-O συμμετρική κατάσταση έκτασης (symmetric stretching mode); και 806 cm^{-1} , CH_2 στο $OC(CH_2)_2CO$ in-plane κατάσταση κάμψης [70-72]. Από την Εικόνα 9.13α μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι η ένταση των ζωνών (bands) στα 1709 (οι οποίες προέρχονται από καρβονυλικές ενώσεις) [70] και στα 952 και 914 cm^{-1} (οι οποίες προέρχονται από βινυλικές ενώσεις) [70,72] δεν αυξήθηκαν μετά την επανεπεξεργασία, κάτι το οποίο υπογράμμισε για μια ακόμη φορά τον χαρακτήρα των αντιδράσεων αποικοδόμησης ελευθέρων ριζών. Παρομοίως, τα φάσματα Raman (Εικόνα 9.13β) κατέγραψαν τις κύριες

κορυφές του PBS στα 838, 860, 961, 1032, 1094, 1268, 1304, 1425, 1475, 1724, 2855 και 2932 cm^{-1} , σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [72], και τις αντίστοιχες εντάσεις των κορυφών να μένουν πρακτικά αμετάβλητες μετά την επανεπεξεργασία.



(α)

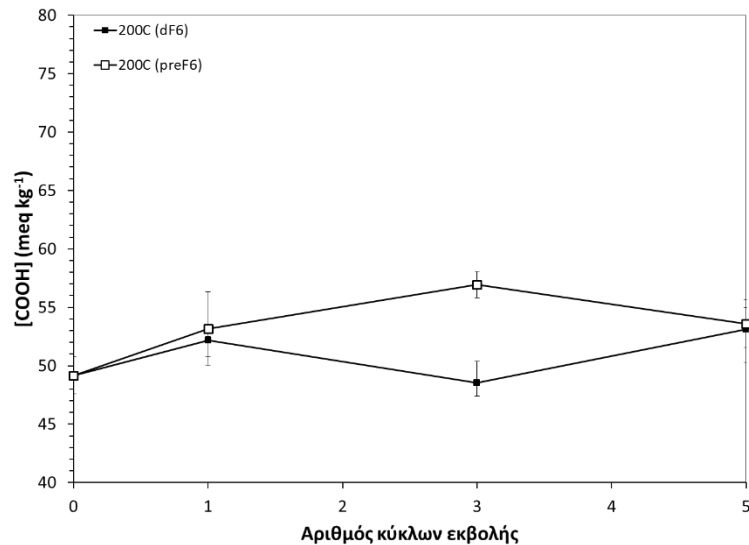


(β)

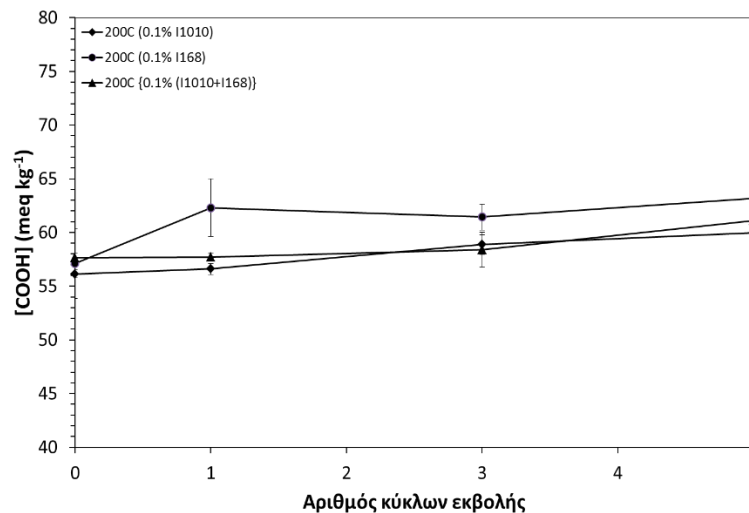
Εικόνα 9.13: Σχηματική απεικόνιση του φάσματος PBS πριν και μετά την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής μέσω (α) FT-IR ανάλυσης και (β) ανάλυσης Raman

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση πραγματοποιήθηκε επίσης προκειμένου να παρακολουθηθεί η μεταβολή του περιεχομένου των ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εκβολής. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 9.14, το προφίλ της μεταβολής του περιεχομένου σε COOH ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας και της φασματοσκοπίας. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στις μη-

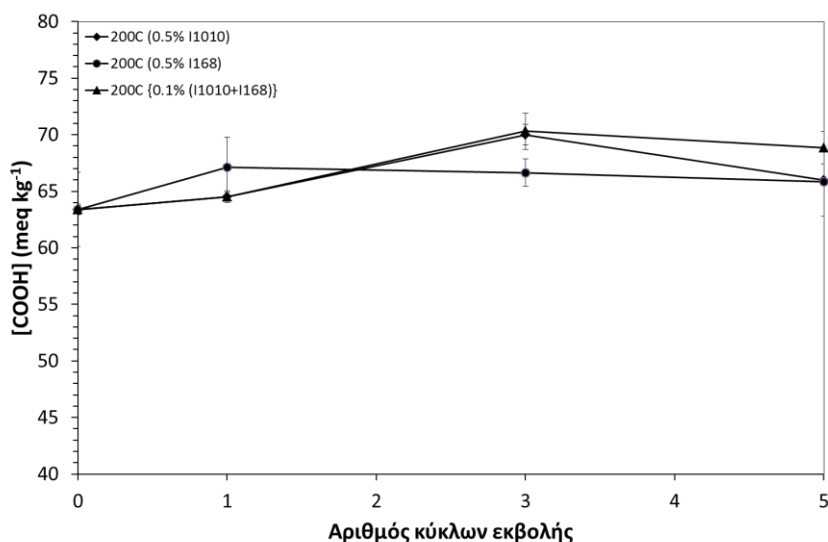
σταθεροποιημένες ποιότητες PBS (dF6 και preF6), αυξήθηκαν ελαφρώς μετά την εκτέλεση ενός κύκλου εκβολής, κάτι το οποίο συμφωνεί με την καταγραφείσα μείωση στο IV. Όμως, το περιεχόμενο των [COOH] μετά το πέρας πέντε κύκλων εκβολής μεταβλήθηκε σε μικρό βαθμό για το μη σταθεροποιημένο PBS (Εικόνα 9.14α), κάτι το οποίο φαίνεται και από το φάσμα FT-IR. Οι σχετικές τιμές διατηρήθηκαν πιο αποτελεσματικά στην περίπτωση των σταθεροποιημένων ποιτήτων (Εικόνα 9.14β και Εικόνα 9.14γ) και οι διακυμάνσεις που καταγράφηκαν ήταν μέσα στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος (λιγότερο από 5%), ειδικά για την περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης σε πρόσθετα (0.1%).



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 9.14: Συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων συναρτήσει των κύκλων εκβολής για τις α) μη σταθεροποιημένες ποιότητες PBS, β) σταθεροποιημένες ποιότητες PBS οι οποίες περιέχουν σταθεροποιητές σε συγκέντρωση 0.1%, γ) σταθεροποιημένες ποιότητες PBS οι οποίες περιέχουν σταθεροποιητές σε συγκέντρωση 0.5%

9.4 Συμπεράσματα

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού ήταν η μελέτη της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS, υποβάλλοντας τον πολυεστέρα σε πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής. Σε αντίθεση με άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες όπως είναι για παράδειγμα το PLA και το PHBV, η αποικοδόμηση του PBS προοδεύει μέσω αντιδράσεων δημιουργίας διακλαδώσεων/ανασυνδυασμού, οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους διαλύματος και τήγματος, του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους και του δείκτη πολυδιασποράς, και πρακτικά σταθερή συγκέντρωση καρβοξυλίων. Ο συνολικός χαρακτηρισμός των προϊόντων εκβολής υπέδειξε το σχηματισμό αραιών διακλαδώσεων μεγάλου μήκους και η έκταση της αποικοδόμησης έδειξε στενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία επανεπεξεργασίας: αύξηση της τελευταίας οδήγησε σε πιο έντονη δημιουργία διακλαδώσεων, ενώ η έκθεση του πολυεστέρα για δυο εβδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50% RH δεν άσκησε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στο προφίλ της αποικοδόμησης. Τυπικά αντιοξειδωτικά αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικά για να σταθεροποιήσουν θερμο-μηχανικά τη δομή του PBS υποδεικνύοντας κατ'αυτό τον τρόπο τον ριζικό χαρακτήρα των αντιδράσεων αποικοδόμησης (αποικοδόμηση με ελεύθερες ρίζες). Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις, τα σημεία τήξης και η θερμική σταθερότητα των προϊόντων εκβολής έμειναν πρακτικά σταθερά, αποκαλύπτοντας έτσι τη μεγάλη επιδεκτικότητα επεξεργασίας του PBS, χαρακτηριστικό το οποίο καθιστά τον πολυεστέρα κατάλληλο να επαναχρησιμοποιηθεί και να ανακυκλωθεί.

9.5 Βιβλιογραφία

1. I. N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, P. Dole, C.D. Papaspyrides. *Polym. Degrad. Stab.* 2016; 128: 182-192.
2. H. Ghassemi, D.A. Schiraldi. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI:10.1002/APP.39815.
3. H.S. Kim, H.J. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1544-1553.
4. A.S.F. Santos, J.A.M. Agnelli, D.W. Trevisan, T.S. Manrich. *Polym. Degrad. Stab.* 2002; 77: 441-447.
5. S. Vouyiouka, P. Theodoulou, A. Symeonidou, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *Polym. Degrad. Stab.* 2013; 98(1): 2473-2481.
6. X. Kong, H. Qi, J.M. Curtis. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI: 10.1002/APP.40579.
7. R.P. Babu, K.O. O'Connor, R. Seeram. *Prog. Biomat.* 2013; DOI:10.1186/2194-0517-2-8.
8. Y. Tachibana, N.T.T. Giang, F. Ninomiya, M. Funabashi, M. Kunioka. *Polym. Degrad. Stab.* 2010; 95: 1406-1413.
9. J. Li, X. Luo, X. Lin. *Mater. Des.* 2013; 46: 902-909.
10. J. Xu, B.H. Guo. *Biotechn. J.* 2010; 5: 1149–1163.
11. J. Xu, B.H. Guo. Microbial succinic acid, its polymer poly(butylene succinate) and applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. In: Chen GQ (Ed.) *Microbiology Monographs*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010; 14: DOI 10.1007/978-3-642-03287_5_14.
12. M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides, E. Topakas, L.M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; 131: DOI: 10.1002/APP.40820.
13. K. Cho, J. Lee, K. Kwon. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 79: 1025-1033.
14. H.S. Kim, H.J. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1544-1553.
15. A. Lindström, A.C. Albertsson, M. Hakkarainen. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 83: 487-493.
16. H. Tsuji, Y. Yamamura, T. Ono, T. Saeki, H. Daimon, K. Fujie. *Macromol. React. Eng.* 2008; 2: 522-528.
17. F.X. Li, X.J. Xu, J.Y. Yu, A. Cao. *Polym. Degrad. Stab.* 2007; 92: 1053–1060.
18. I. Taniguchi, S. Nakano, T. Nakamura, A. El-Salmawy, M. Miyamoto, Y. Kimura. *Macromol. Biosci.* 2002; 2: 447–455.

19. M. Ding, M. Zhang, J. Yang, J. H. Qiu. *Biodegrad.* 2012; 23: 127-132.
20. C.W. Lee, Y. Kimura, J.D. Chung. *Macromol. Res.* 2008; 16(7): 651-658.
21. F. Jbilou, P. Dole, P. Degraeve, C. Joly. *Europ. Polym. J.* 2015; 68: 207-215.
22. K.I. Kasuya, K. Takagi, S.I. Ishiwatari, Y. Yoshidab, Y. Doi. *Polym. Degrad. Stab.* 1998; 59: 321-332.
23. H.S. Yang, J.S. Yoon, M.N. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2005; 87: 131-135.
24. J.H. Zhao, X.Q. Wang, J. Zeng, G. Yang, F.H Shi, Q. Yan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005; 97: 2273–2278.
25. I.N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, C.D. Papaspyrides. Unpublished data.
26. P. Rizzarelli, S. Carroccio. *Polym. Degrad. Stab.* 2009; 94: 1825–1838.
27. K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris. *Thermochim. Act.* 2005; 435: 142-150.
28. S.F. Lu, M. Chen, C.H. Chen. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 123: 3610–3619.
29. D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 31-43.
30. F. Li, X. Xu, Q. Li, Y. Li, H. Zhang, J. Yu, A. Cao. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 1685-1693.
31. H. Zweifel. *Plastics Additives Handbook*. 5th ed. Hanser, 2000, p. 24.
32. R. Pfaendner, H. Herbst, K. Hoffmann, F. Sitek. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1995; 232(4140): 193-227.
33. R. Pfaendner. How will additives shape the future of plastics. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 2249-2256.
34. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner, K. Hoffman, H. Herbst. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; 73(9): 1775-1785.
35. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner, K. Hoffman, H. Herbst. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 77(5): 1118-1127.
36. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *Polym. Degrad. Stab.* 2000; 70(2): 189-197.
37. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; 86: 2472–2485.
38. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 88: 3033–3044.
39. C. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 89: 1311–1318.

40. V. Ambroggi, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, P. Persico. *Polym. Degrad. Stab.* 2011; 96: 2152-2158.
41. E. Conde, M. Castro López, A. Moure, J.M. Lopez Vilariño, H. Domínguez, M.J. Abad López, V.G. Rodríguez. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 126: 1852–1858.
42. M.D. Samper, E. Fages, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; DOI: 10.1002/APP.38871.
43. M.A. Silva Spinacé, M.A. De Paoli. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 80(1): 20–25.
44. N.S.Q.S. Amorin, G. Rosa, J. Fernandes Alves, S.P.C. Goncalves, S.M.M. Franchetti, G.J.M. Fehine. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; DOI:10.1002/APP.40023.
45. I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 321-328.
46. M. Zenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczynska, T. Karasiewicz. *Polym. Test.* 2009; 28: 412–418.
47. M. Zaverl, M.O. Seydibeyoğlu, M. Misra, A. Mohanty. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 125: 324–333.
48. C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97: 972-980.
49. S. Nakashima, A. Hotta, S. Somiya. Effect of reprocessing on the mechanical properties of poly(butylene-succinate). Paper presented at the XIth International Congress and Exposition June 2-5, 2008 Orlando, Florida USA ©2008 Society for Experimental Mechanics Inc.
50. L. Greenspan. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Phys. Chem.* 1977; 81(A): 90-96.
51. H.S. Kim, H.J. Kim. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1544-1553.
52. A. Lindstroem, A.C. Albertsson, M. Hakkarainen. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 83(3): 487-493.
53. M.G. McKee, S. Unal, G.L. Wilkes, T.E. Long. *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30: 507-539.
54. B.J. Holland, J.N. Hay. *Polym. Inter.* 2000; 49: 943-948.
55. E.K. Kim, J.S. Bae, S.S. Im, B.C. Kim, Y.K. Han. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 80: 1388-1394.
56. G. Wang, B. Guo, R. Li. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012; 124: 1271-1280.
57. Jin H, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič, E. Igor. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97: 262-2272.
58. F.H. Su, H.X. Huang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 113: 2126–2135.

59. G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias, D.N. Bikiaris. *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 1250–1264.
60. B. Tan, J.P. Qu, L.M. Liu, Y.H. Feng, S.X. Hu, X.C. Yin. *Thermochim. Act.* 2011; 525: 141– 149.
61. A. Jeziorny. *Polym.* 1978; 19: 1142–1144.
62. M. Yasuniwa, T. Satou. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* 2002; 40: 2411-2420.
63. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, S. Tadashi, K. Iura. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* 2005; 43: 2039-2047.
64. E.S. Yoo, S.S. Im. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1999; 37: 1357-1366.
65. Ciba® Technical datasheet for Irganox 1010®.
66. Ciba® Technical datasheet for Irgafos 168®.
67. R. Pfaendner, J. Fink, D. Simon, C. Papaspyrides, S. Vougiouka. Process for the preparation of polyamides in the presence of a phosphonate. (Ciba Specialty Chemicals Lampertheim GmbH) WO2007/006647, 2007, pp.36
68. A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley. *Compos. Part. Appl. Sci. Manuf.* 2008; 39: 1471–1478.
69. S. Michielsen. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994; 52: 1081-1089.
70. M.Z. Ahmad Thirmizir, Z.A. Mohd Ishak, R. Mat Taib, S. Rahim, S. Mohamad Jani. *J. Polym. Environ.* 2011; 19:263–273.
71. H.S. Kim, H.J. Kim, J.W. Lee, I.G. Choi. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 1117-1127.
72. Y.Cai, J. Lv, J. Feng. *J. Polym. Environ.* 2013; 21:108–114.

Γενικά συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας αυτή τη διδακτορική διατριβή κρίνεται αναγκαίο να γίνει ανασκόπηση των πιο βασικών ευρημάτων που προέκυψαν κατά την εκπόνησή της. Σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη του κύκλου ζωής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα): από τη σύνθεσή του μέχρι την ανακύκλωσή του, με στόχο την ανάπτυξη και καθιέρωση μιας αειφόρου, βιοδιασπώμενης και φιλικής προς το περιβάλλον συσκευασίας τροφίμου.

Όσον αφορά στη σύνθεση του PBS, λόγω του ότι το πλέον διαδεδομένο βιομηχανικό σχήμα παραγωγής περιλαμβάνει αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μέσω της τεχνικής τήγματος, κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης, αλλά και τη χρήση επιμηκυντών αλυσίδας, οι οποίοι επηρεάζουν αρνητικά τη βιοαποικοδομησιμότητα ενός πολυμερούς, η πρόκληση ήταν να βρεθεί μια εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον πορεία σύνθεσης. Προς αυτή την κατεύθυνση επιστρατεύτηκε η τεχνολογία του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης (SSP).

Ο SSP αν και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του πλήθους των πλεονεκτημάτων που έχει, όπως είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η απουσία διαλυτών και η απλότητα του εξοπλισμού, δεν είχε εξεταστεί μέχρι πρότεινος από την ερευνητική κοινότητα για το PBS, αφού το σημείο τήξης είναι αρκετά χαμηλό. Ως εκ τούτου, πρωταρχικός στόχος της διατριβής αυτής ήταν η διερεύνηση της εφικτότητας της διεργασίας σαν τελικό στάδιο του πολυμερισμού τήγματος, προς την παραγωγή ποιοτήτων PBS με υψηλό μοριακό βάρος. Πιο αναλυτικά, ο στόχος ήταν η διεργασία τήγματος να διακόπτεται πριν να κάνουν την εμφάνισή τους προβλήματα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, τα οποία ευνοούν τη διεξαγωγή παράπλευρων αντιδράσεων και τη θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς, υποβαθμίζοντας τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην κατανόηση της επίδρασης των πιο κρίσιμων παραμέτρων που εμπλέκονται στη διεργασία, όπως είναι για παράδειγμα η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, η στοιχειομετρία, το αρχικό μοριακό βάρος καθώς επίσης και η μορφολογία των προπολυμερών.

Για τη διερεύνηση της εφικτότητας της διεργασίας μεταπολυμερισμού χρησιμοποιήθηκαν προπολυμερή PBS πετροχημικής προέλευσης. Σε πρώτο επίπεδο διαπιστώθηκε ότι ο SSP αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο αναβάθμισης μοριακού βάρους (MW) και θερμικών χαρακτηριστικών του PBS. Συγκεκριμένα, τα πιο εντυπωσιακά αποτελέσματα και στους δύο άξονες επιτεύχθηκαν για χαμηλού μοριακού βάρους PBS (ποιότητα F2), όταν αυτό υπεβλήθηκε σε διεργασία μεταπολυμερισμού δύο σταδίων, με θερμοκρασία αντίδρασης 3 °C κάτω από το σημείο τήξης του προπολυμερούς (F2_118C_24h_2S). Στην προκειμένη περίπτωση σημειώθηκε τριπλασιασμός του αρχικού \overline{M}_w , με την τελική τιμή να είναι ίση με 58300 g mol⁻¹,

ενώ παράλληλα προκλήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση στο σημείο τήξης του PBS ($\Delta T_m \sim 13$ °C) και στο βαθμό κρυσταλλικότητας.

Η απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory, και ειδικότερα η συστηματική περίσσεια σε καρβοξύλια που καταγράφηκε για την πλειοψηφία των ποιοτήτων PBS που εξετάστηκαν αποτέλεσε σημαντικό τροχοπέδη, τόσο για την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών κατά τον SSP όσο και κατά την αποθήκευση του υλικού σε περιβάλλον υγρασίας, αφού τα καρβοξύλια κατέστησαν το υλικό περισσότερο επιρρεπές σε υδρόλυση.

Όσον αφορά στη μορφολογία του προπολυμερούς, για πρώτη φορά εξετάστηκε ο SSP σε λεπτά φύλλα PBS, τα οποία είχαν μορφοποιηθεί με εκβολή. Σκοπός της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων ήταν να διαπιστωθεί σε πρώτο επίπεδο εάν η αύξηση της επιφάνειας απομάκρυνσης παραπροϊόντος ευνοεί το ρυθμό αντίδρασης και οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές MW και σε δεύτερο επίπεδο, αν μπορεί για παράδειγμα μια βιομηχανία, η οποία έχει μορφοποιημένα αντικείμενα PBS αποθηκευμένα για αρκετό χρονικό διάστημα υποβάλλοντάς τα σε SSP να βελτιώσει το μοριακό βάρος και τα θερμικά χαρακτηριστικά των προϊόντων αυτών. Από το σύνολο των πειραμάτων διαπιστώθηκε και πάλι η ευεργετική δράση του SSP στα θερμικά χαρακτηριστικά των προϊόντων μεταπολυμερισμού, όμως η αύξηση MW που καταγράφηκε ήταν πρακτικά αμελητέα. Η χαμηλή απόδοση της διεργασίας σε επίπεδο μοριακού βάρους αποδόθηκε και αυτή τη φορά στις υψηλές τιμές MW προπολυμερούς ($\overline{M}_w = 112294$ g mol⁻¹) και κατ'επέκταση στη χαμηλή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων αλλά κυρίως στην απόκλιση από την στοιχειομετρία. Εκτιμάται λοιπόν ότι ο SSP στη διάταξη κενού σε λεπτά φύλλα PBS είναι μια πολλά υποσχόμενη, γρήγορη και εύκολη λύση αναβάθμισης των θερμικών ιδιοτήτων υδρολυμένων μορφοποιημένων αντικειμένων SSP έπειτα από παρατεταμένο χρόνο αποθήκευσης, παρουσιάζει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον και θα μπορούσε να μελετηθεί περαιτέρω χρησιμοποιώντας φύλλα PBS χαμηλότερου μοριακού βάρους με μικρότερη απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία κατά Flory για πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Επιδιώκοντας τη βαθύτερη κατανόηση της διεργασίας μεταπολυμερισμού αλλά και την επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων σε επίπεδο μοριακού βάρους επιστρατεύτηκε η φασματομετρία φθορισμού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την παρακολούθηση της διεργασίας SSP του PBS και για την επιλογή του κατάλληλου ιχνηθέτη εξετάστηκε πλήθος μοριακών μηχανών. Από το σύνολό τους επιλέχθηκε το CCVJ, αφού αποτελεί μια μοριακή μηχανή, η οποία μπορεί να ανιχνεύσει επίσης αλλαγές στην πολικότητα του μικρο-περιβάλλοντος των πολυμερικών αλυσίδων. Αποδείχθηκε ότι η ένταση φθορισμού του CCVJ μειώθηκε με την αύξηση του MW του PBS και ότι η μέγιστη εκπομπή είναι συνυφασμένη με την πολικότητα του μέσου (σολβατοχρωμικές ιδιότητες). Η έξυπνη ιχνηθέτηση μπορεί να αποτελέσει ένα πολύτιμο εργαλείο για την παρακολούθηση της κινητικής και της απόδοσης της διεργασίας

SSP, ενώ οι χρόνοι ζωής του CCVJ μπορούν να δώσουν πολλές πληροφορίες σχετικά με την κατανομή του ιχνηθέτη στην πολυμερική μήτρα, κάτι το οποίο χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Σε επόμενο επίπεδο, οι απόπειρες SSP επικεντρώθηκαν σε προπολυμερή PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, έτσι ώστε να ενισχυθεί ακόμα περισσότερο ο πράσινος χαρακτήρας της διεργασίας και να μειωθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της πλαστικής συσκευασίας που στηρίζεται στον εν λόγω πολυεστέρα. Παρά τα πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα του SSP σε πετροχημικές ποιότητες PBS, όταν το βέλτιστο προφίλ διεργασίας εφαρμόστηκε στο βιολογικής προέλευσης PBS αντιμετωπίστηκαν σοβαρές δυσχέρειες στη διατήρηση της στερεής κατάστασης του βιοπολυμερούς, οι οποίες αποδόθηκαν στη θερμική ανομοιογένεια του υλικού από τις ακαθαρσίες όξινης φύσης του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος. Η ενσωμάτωση του σταδίου της προκρυστάλλωσης έδωσε λύση στο πρόβλημα αυτό και βρέθηκε ότι το σημείο τήξης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η θερμική ομογένεια του υλικού μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά όταν το στάδιο αυτό διεξάγεται στους 110 °C, για 4h, με κανονικοποιημένη ροή αζώτου ίση με $10.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, και έτσι η κύρια αντίδραση μεταπολυμερισμού να πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και απουσία προβλημάτων επίτηξης κόκκων ή συσσωμάτωσης.

Παρά την επιτυχή ενσωμάτωση του σταδίου προκρυστάλλωσης, το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων των δομικών SSP με PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες δεν ήταν ικανοποιητικό σε επίπεδο MW. Η μέτρια απόδοση SSP αποδόθηκε στις ακαθαρσίες όξινης προέλευσης του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος, οι οποίες επίτειναν ακόμα περισσότερο το πρόβλημα της απόκλισης από την ιδανική στοιχειομετρία. Για τη διόρθωση της περίσσειας των καρβοξυλομάδων επιχειρήθηκε λοιπόν αρχικά να γίνει καθαρισμός του B1 μέσω αιώρησης σε μεθανόλη για 2 μέρες (B1_{p1}) και διάλυσης πολυμερούς σε χλωροφόρμιο και ανακρυστάλλωση σε μεθανόλη (B1_{p2}). Το περιεχόμενο σε COOH των δειγμάτων B1_{p1} και B1_{p2} μειώθηκε ελαφρώς και το πρόβλημα της θερμικής ανομοιογένειας βελτιώθηκε αισθητά. Όμως, όταν υπεβλήθησαν σε δοκιμές μεταπολυμερισμού (4 h στους 110 °C + 24 h στους 114 °C), και πάλι η αύξηση του MW δεν ξεπέρασε το επίπεδο του 30%. Με άλλα λόγια, ο καθαρισμός δεν αρκεί προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση SSP.

Εναλλακτικά επιχειρήθηκε η ενσωμάτωση ολιγομερών με περίσσεια υδροξυλικών απολήξεων μέσω τεχνικής διαλύματος σε χλωροφόρμιο και εξάτμισης αυτού (B1_{olig}). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι τα ολιγομερή τοποθετήθηκαν στις άμορφες περιοχές του PBS. Όταν το δείγμα B1_{olig} υπεβλήθη σε SSP δύο σταδίων (110 °C για 4 h + 24 h στους 114 °C), τα προβλήματα συσσωμάτωσης εμφανίστηκαν εκ νέου, ενώ η απόδοση της διεργασίας ήταν μέτρια ($\Delta \overline{M}_n \sim 27\%$ και $\overline{M}_w \sim$ σταθερό). Βάσει αυτού εκτιμήθηκε ότι τα ολιγομερή προτίμησαν να αντιδράσουν μεταξύ τους και όχι με τα καρβοξύλια προς σχηματισμό νέων εστερικών δεσμών.

Συγκεκριαλιώνοντας τις απόπειρες μεταπολυμερισμού σε PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, εκτιμάται ότι για την επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων της διεργασίας αλλά και την αποφυγή των προβλημάτων συσσωμάτωσης θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί βιολογικό SA μεγαλύτερης καθαρότητας με πιο προσεκτικό έλεγχο του σταδίου του πολυμερισμού τήγματος, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση από την ιδανική στοιχειομετρία. Όσον αφορά την ενσωμάτωση των ολιγομερών θα μπορούσε και εδώ να αξιοποιηθεί η τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης, προκειμένου να αποκτήσουμε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή τους αλλά και τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

Η συστηματική περίσσεια καρβοξυλομάδων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δημιούργησε αρκετές δυσχέρειες σε όλο το φάσμα της πειραματικής αυτής εργασίας. Μια από αυτές ήταν η αποθήκευση των προπολυμερών, αφού η περίσσεια σε καρβοξύλια τα κατέστησε ευάλωτα σε υδρολυτική αποικοδόμηση ακόμα και κάτω από εργαστηριακές συνθήκες. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, ώστε να καταστρωθεί μοντέλο πρόρρησης και εύρους χρήσης του βιοπολυμερούς.

Από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών βρέθηκε ότι οι πιο ακραίες συνθήκες υδρολυτικής διάσπασης στους 80 °C και 100% υγρασία ήταν οι πιο καταστρεπτικές για το υλικό, οδηγώντας σε ραγδαία μείωση του ιξώδους και αύξηση των καρβοξυλομάδων, καθώς επίσης και σε σημαντική υποβάθμιση των θερμικών ιδιοτήτων και της ελαστικότητας του υλικού. Ανεξαρτήτως των συνθηκών υδρολυτικής αποικοδόμησης και της προέλευσης ή σύστασης των υπό εξέταση πρώτων υλών, αποδείχθηκε ότι η συγκέντρωση των καρβοξυλίων αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Όταν οι διάφορες ποιότητες υπεβλήθησαν σε υδρολυτική διάσπαση υπό κοινές συνθήκες, στους 60 °C και 70% υγρασίας, βρέθηκε ότι η βιολογική ποιότητα B1 αποικοδομήθηκε με πιο γρήγορο ρυθμό λόγω των ακαθαρσιών του βιολογικού ηλεκτρικού οξέος, οι οποίες έδρασαν αυτοκαταλυτικά. Επιπρόσθετα, η παρουσία αντιοξειδωτικού (0.15 wt% αντιοξειδωτικό Irganox 1010®), δεν έδρασε παρεμποδιστικά στην εξέλιξη του φαινομένου.

Συνδυάζοντας όλα τα δεδομένα υδρόλυσης καταστρώθηκε μαθηματικό μοντέλο για την πρόρρηση του εύρους χρήσης του PBS. Στο εν λόγω μοντέλο αν κάποιος γνωρίζει το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος του PBS και τη συγκέντρωση σε COOH για κάθε χρονική στιγμή, μπορεί να προβλέψει την ελάττωση του μοριακού βάρους για τη χρονική στιγμή που επιθυμεί.

Στα πλαίσια επίσης αυτού του κύκλου πειραμάτων, εξετάστηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα αξιοποίησης του SSP σαν τεχνική ανακύκλωσης της υδρολυμένης δομής του PBS και παράτασης του εύρους χρήσης και ζωής του PBS. Τα πειραματικά αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά και σε επίπεδο MW και σε επίπεδο αναβάθμισης θερμικών ιδιοτήτων, καθόσον η τιμή του εσωτερικού ιξώδους επέστρεφε στα αρχικά επίπεδα ή την ξεπερνούσε σε αρκετές περιπτώσεις.

Τέλος, κλείνοντας με τον κύκλο ζωής του PBS μελετήθηκε ο μηχανισμός της θερμο-μηχανικής του αποικοδόμησης, μέσα από την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής, κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Αποδείχθηκε ότι στην αποικοδόμηση του PBS κυριαρχούν αντιδράσεις δημιουργίας διακλαδώσεων/ανασυνδυασμού οι οποίες προκαλούν αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και ιξώδους τήγματος, του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους και του δείκτη πολυδιασποράς, και πρακτικά σταθερή συγκέντρωση καρβοξυλίων. Οι διακλαδώσεις μεγάλου μήκους που σχηματίζονται διευθετούνται αραιά και ο βαθμός αποικοδόμησης συνδέεται άρρηκτα με τη θερμοκρασία επανεπεξεργασίας. Αύξηση της τελευταίας ευνοεί ιδιαίτερα τη δημιουργία διακλαδώσεων, ενώ έκθεση σε περιβάλλον υδρασίας 50% RH δεν άσκησε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στο φαινόμενο.

Για τη σταθεροποίηση της δομής του PBS βρέθηκε ότι η ενσωμάτωση πρωτογενούς και δευτερογενούς αντιοξειδωτικού ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική, υπογραμμίζοντας με τον τρόπο αυτό τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών των αντιδράσεων αποικοδόμησης. Τα σημεία τήξης και η θερμική σταθερότητα των προϊόντων εκβολής έμειναν πρακτικά σταθερά, υποδεικνύοντας ότι ο πολυεστέρας είναι μπορεί να ακακυκλωθεί μηχανικά. Σαν επιστέγασμα της μελέτης αυτής προτείνεται επίσης η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων, ώστε να αξιολογηθεί η μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα του PBS.

Προτάσεις για τη συνέχεια της έρευνας

Στο τέλος αυτής της διδακτορικής διατριβής θα παρουσιαστούν θέματα τα οποία προτείνονται ως πιθανή συνέχεια της συγκεκριμένης έρευνας. Στα πλαίσια της διατριβής, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, εξετάστηκε ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης του πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης PBS, ως μια προσπάθεια να διεξαχθεί η σύνθεση του βιοπολυμερούς κάτω από πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Εκ παραλλήλου το σύνολο της διεργασίας παρακολουθήθηκε για πρώτη φορά με την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης και συγκεκριμένα με τη βοήθεια του σολβατοχρωμικού ιχνηθέτη CCVJ, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση του SSP και να κατανοηθεί σε βάθος η διεργασία. Πέραν τούτου, έλαβε χώρα μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS με επιστέγασμα την κατάστρωση μαθηματικού μοντέλου πρόρρησης εύρους χρήσης του πολυεστέρα, ενώ διερευνήθηκε η δυνατότητα επιδιόρθωσης των υδρολυμένων ποιοτήτων με την τεχνολογία του SSP. Τέλος, διερευνήθηκε ο μηχανισμός θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS με την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής αλλά και η δυνατότητα ανακύκλωσής του, αξιοποιώντας τυπικά βιομηχανικά πρόσθετα επεξεργασίας.

Ανεξαρτήτως της προέλευσης του PBS (πετροχημικής ή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες), κρίνεται αναγκαία η βελτιστοποίηση του πολυμερισμού τήγματος προς τη σύνθεση των κατάλληλων προπολυμερών. Το μεγαλύτερο εμπόδιο στη διεργασία SSP και η ουσιαστική αιτία για τις μέτριες αποδόσεις σε επίπεδο μοριακού βάρους ήταν η συστηματική περίσσεια σε καρβοξυλομάδες. Ως εκ τούτου, κατά τον πολυμερισμό τήγματος θα πρέπει να περιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η απώλεια της πτητικής BDO και η διεργασία να διεξάγεται σε όσο το δυνατόν πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής λοιπόν προτείνεται η διεργασία πολυμερισμού να διακόπτεται τη στιγμή που το MW είναι της τάξεως των 10000 g mol^{-1} , αφού για το σύνολο των πειραματικών δοκιμών SSP τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με χαμηλού MW προπολυμερή PBS.

Εστιάζοντας στην περίπτωση του βιολογικής προέλευσης PBS είναι απαραίτητη η χρήση βιολογικού ηλεκτρικού οξέος μεγαλύτερης καθαρότητας, έτσι ώστε να αποφευχθεί το χαρακτηριστικό κιτρίνισμα των προϊόντων πολυμερισμού, η θερμική ανομοιογένεια αλλά και η μεγάλη επιδεκτικότητα σε υδρολυτική αποικοδόμηση. Μάλιστα, για ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις προτείνεται και εδώ η χρήση προπολυμερών με MW στο επίπεδο των 10000 g mol^{-1} , αφού μέχρι στιγμής υπήρχε η δυνατότητα να εξεταστεί μόνο μία ποιότητα PBS με μέτριο MW ($\sim 30000 \text{ g mol}^{-1}$). Επίσης, στην ίδια φιλοσοφία θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να εξεταστεί και ο πολυμερισμός τήγματος PBS από εξ ολοκλήρου ανανεώσιμες πρώτες ύλες, κάτι το οποίο απουσιάζει επί του παρόντος από τη βιβλιογραφία.

Πέραν της βελτιστοποίησης του πολυμερισμού τήγματος θα πρέπει να γίνουν διορθωτικές κινήσεις και στη διεργασία του SSP αυτή καθ' εαυτή, και συγκεκριμένα στην ιδιαίτερα αυξημένη ροή αζώτου αλλά και των

παρατεταμένων χρόνων αντίδρασης, προκειμένου η τεχνολογία αυτή να γίνει περισσότερο ελκυστική και ανταγωνιστική έναντι άλλων τεχνικών παραγωγής που έχουν καθιερωθεί στη βιομηχανία. Στον άξονα αυτό προτείνεται να γίνει συστηματική μελέτη της επίδρασης της ροής αζώτου και του χρόνου αντίδρασης στις επιτυγχανόμενες αποδόσεις σε επίπεδο MW. Στον ίδιο άξονα θα μπορούσε να εξεταστεί και η ενσωμάτωση τυπικών αντιοξειδωτικών, τόσο με την τεχνική τήγματος όσο και με την τεχνική διαλύματος, με στόχο την ενίσχυση του ρυθμού αντίδρασης και την ενδεχόμενη ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας και επιδεκτικότητας των προϊόντων μεταπολυμερισμού σε περαιτέρω μορφοποίηση και επεξεργασία.

Η τεχνολογία της έξυπνης ιχνηθέτησης που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την παρακολούθηση της διεργασίας SSP του PBS θα μπορούσε να αποτελέσει ένα πολύτιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ιδανικών προπολυμερών PBS. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητο να διερευνηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια οι πληροφορίες που δίνουν οι χρόνοι ζωής και η κατανομή του CCVJ στην πολυμερική μήτρα. Εναλλακτικά η έξυπνη ιχνηθέτηση θα μπορούσε να αξιοποιηθεί και για την παρακολούθηση της υδρολυτικής αποικοδόμησης του PBS, αφού είναι ένα φαινόμενο κατά τη διάρκεια του οποίου αλλάζει η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων και κατ' επέκταση η πολικότητα του μικροπεριβάλλοντος. Προτείνεται επίσης, σαν επόμενο βήμα της πειραματικής αυτής εργασίας η μελέτη διαφορετικών ιχνηθετών σε επίπεδο μεγέθους και χημικής συγγένειας ώστε μεταβάλλοντας τις σταθερές του πολυμερούς να κατανοηθεί σε βάθος η συμπεριφορά του περιβάλλοντος μέσου δηλαδή της πολυμερικής μήτρας.

Όσον αφορά την ανακύκλωση του PBS μέσω της ανάτηξης-ανασταθεροποίησης, οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων προτείνονται σαν ένα επόμενο στάδιο έρευνας προκειμένου να αξιολογηθεί η μακράς διάρκειας θερμική σταθερότητα του PBS (long-term thermal stability) και να γίνει πρόρρηση του χρόνου ζωής και χρήσης του επανεπεξεργασμένου/ανακυκλωμένου πολυεστέρα. Ακόμη προτείνεται να γίνει ενδεδειγμένη μελέτη της μετανάστευσης των προσθέτων, της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας του υλικού σε ανακύκλωση, έτσι ώστε να καθιερωθεί στο χώρο της πλαστικής συσκευασίας. Τέλος, όσον αφορά στην ανακύκλωση του PBS μέσω της τεχνολογίας του SSP θα μπορούσε να γίνει αξιολόγηση της επίδρασης διάφορων αντιοξειδωτικών και του σταδίου της προκρυστάλλωσης στην απόδοση της διεργασίας σε επίπεδο μοριακού βάρους.

Πίνακας συντομεύσεων

PBS	πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας)
SSP	solid state polymerization
\overline{M}_w	μέσου-βάρους μοριακό βάρος
T_m	σημείο τήξης
COOH	ακραίες καρβοξυλομάδες
SA	ηλεκτρικό οξύ
OH	ακραίες υδροξυλομάδες
CCVJ	9-2-carboxy-2-cyanovinyl)julolidine
\overline{M}_{w0}	αρχικό μέσου-βάρους μοριακό βάρος
% RH	% σχετική υγρασία
DSC	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
\overline{M}_{n0}	αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος
x	το κλάσμα $\overline{M}_n / \overline{M}_{n0}$
R	η σταθερά των ιδανικών αερίων
T	η θερμοκρασία
t	ο χρόνος έκθεσης
PLA	πολυ(γαλακτικό οξύ)
PHB	poly (3-hydroxyalkanoate)
ΔH	ενθαλπία τήξης
BDO	1,4 βουτανοδιόλη
PBSA	συμπολυμερές του PBS με το αδιπικό οξύ

Πίνακας συντομεύσεων

PET	πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)
MFI	δείκτης ροής τήγματος
POM	πολωμένο οπτικό μικροσκόπιο
PBT	πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας)
1,2,4-BT	1,2,4-βουταντριόλη
PP	πολυπροπυλένιο
LDPE	πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
T_g	σημείο υαλώδους μετάπτωσης
DMA	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση
TGA	Θερμοβαρμετρική Ανάλυση
iPS	ισοτακτικό πολυστυρένιο
PPS	πολυ(σουλφονικό φαινυλένιο)
T_c	θερμοκρασία κρυστάλλωσης
SEM	ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
AA	αδιπικό οξύ
k	σταθερά ρυθμού αποικοδόμησης
E_a	ενέργεια αποικοδόμησης
PES	πολυ(ηλεκτρικός αιθυλεστέρας)
TBT	τετραβουτοξειδίου του τιτανίου
THF	τετραϋδροφουράνιο
PPA	πολυφωσφορικό οξύ
AMS	Επιταχυντής Φασματομετρίας Μάζας
Ti(i-PrO) ₄	ισοπροποξειδίο του τιτανίου

PDI	δείκτης πολυδιασποράς
MBTO	μονοβουτυλικό οξείδιο του τιτανίου
T_{bp}	σημείο βρασμού
[Sc(OTf) ₃]	τριφθορομεθανοσουλφονικό σκάνδιο
[Sc(NTf ₂) ₃]	τριφθορομεθανοσουλφονιμίδιο του σκανδίου
MSA	διμεθυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος
CHCl ₃	χλωροφόρμιο
SuAh	ανυδρίτης του ηλεκτρικού οξέος
CALB	<i>Candida Antarctica</i> Lipase B
DES	διαιθυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος
ROP	πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου
PBT	poly(butylene terephthalate)
PrePBS	προπολυμερές του PBS
OMCT	οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλαζάνιο
HPCT	εξαφαινυλοκυκλοτρισιλαζάνιο
ABC	adipoyl bicaprolactamate
TBC	terephthaloyl bicaprolactamate
HCl	υδροχλωρικό οξύ
p-TSA	p-τολουοσουλφονικό οξύ
PBOX	2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline)
DMS	διμεθυλεστέρας του αδιπικού οξέος
HMD	εξαμεθυλενοδιισκυανικός εστέρας

DMT	διμεθυλεστέρας του τереφθαλικού οξέος
TPA	τερεφθαλικό οξύ
PBST	συμπολυμερές του PBS με το τереφθαλικό οξύ
PBSF	συμπολυμερές του PBS με το φουμαρικό οξύ
DMF	διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος
OLA	DL-ολιγο(λακτικό οξύ)
PBSLA	συμπολυμερές του PBS με το DL-λακτίδιο
LA	μονάδες λακτιδίου
PEG	πολυ(αιθυλενογλυκόλη)
PBSGLA	poly(butylene succinate-co-ethyleneoxide-co-DL-lactide)
OVL	ολιγο-L-βαλίνη
PBSVAL	συμπολυμερές του PBS με την ολιγο-L-βαλίνη
PBEST	συμπολυμερές του PBS με τον ηλεκτρικό αιθυλεστέρα και τον τереφθαλικό αιθυλεστέρα
PB _x lyE ₂ S	poly(butylene succinate-co-isosorbide succinate-co-polyethyleneoxide succinate)
PA 66	πολυαμίδιο 6,6
PA 6	πολυαμίδιο 6
MW	μοριακό βάρος
PVC	πολυ(βινυλο χλωρίδιο)
TPS	θερμοπλαστικό αμύλο
PCL	πολυκαπρολακτόνη
PHB	πολυ(υδροξυ βουτυρικός) εστέρας
PLA-Q	PLA με ενσωματωμένη κίνηση

Πίνακας συντομεύσεων

PLA-T	PLA με ενσωματωμένη τροπολόνη
I1010	Irganox® 1010
I168	Irgafos® 168
CH ₂ Cl ₂	διχλωρομεθάνιο
SMT	ευδιάκριτη μετάβαση από τη στερεή κατάσταση σε κατάσταση τήγματος
x _c	βαθμός κρυσταλλικότητας
DCVJ	9- (2,2-Dicyanovinyl)julolidine
FCVJ	farnesyl-(2-carboxy-2-cyanovinyl)-julolidine
BS	υδροξυβουτυλικός ηλεκτρικός εστέρας
SBS	υδροξυβουτυλικός-δι-ηλεκτρικός εστέρας
BSB	δι(υδροξυβουτυλικός) ηλεκτρικός εστέρας

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1.1: Η δομή του ομοπολυμερούς του PBS και των συμπολυμερών αυτού, PBSA και PBST.....	26
Εικόνα 1.2: Ιστόγραμμα της σχετικής βιβλιογραφίας για το PBS (1979-2016) [7]	27
Εικόνα 1.3: PBS το οποίο κρυσταλλώνεται στους α) 70 °C και β) 90 °C. Οι εικόνες λήφθηκαν με την βοήθεια πολωμένου οπτικού μικροσκοπίου (POM)	31
Εικόνα 1.4: Η κρυσταλλική μορφή του PBS από τη μοριακή σκοπιά. Δεξιά, η κρυσταλλική μορφή του PBS κατά μήκος του άξονα b.....	32
Εικόνα 1.5: Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής του PBS και των μηχανικών ιδιοτήτων [23]	33
Εικόνα 1.6: Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10 °C min ⁻¹ . Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [31]	34
Εικόνα 1.7: Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , T_{m4} από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c [31]	35
Εικόνα 1.8: Οι καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία αυτή, γιατί μόνο τότε οι ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές είναι ξεκάθαρα διαχωρισμένες [31]	35
Εικόνα 1.9: Γράφημα ανάλυσης TMDSC για δείγματα PBS τα οποία κρυσταλλώθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά με ρυθμό ψύξης 2 °C min ⁻¹ [30]	36
Εικόνα 1.10: Η εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης των συμπολυμερών του PBS με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από τη χημική δομή [1]	37
Εικόνα 1.11: Η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών του PBS από τη χημική δομή [4-5].....	38
Εικόνα 1.12: Η εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος στη θερμοκρασία των 190 °C και για φορτίο 2.16 kg από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος (\bar{M}_w) [23]	39
Εικόνα 1.13: Μηχανικές ιδιότητες του PBST: α) Αντοχή σε εφελκυσμό, β) Επιμήκυνση [5].....	40
Εικόνα 1.14: Ο μηχανισμός υδρόλυσης του PBS υπό την επίδραση ενζύμων [22].....	43
Εικόνα 1.15: α) Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού υλός: a PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.793 dL g ⁻¹ και b PBS με εσωτερικό ιξώδες 1.049 dL g ⁻¹ . β) Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού υλός: a PBS, b συμπολυμερές του PBS με 5 %mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού οξέος (PBSA-5), c συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού οξέος (PBSA-10), d PBSA-15, e PBSA-20 [46]	46
Εικόνα 1.16: Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBST μετά από βιοαποικοδόμηση σε ενεργή λύ: α) η εξάρτηση της απώλεια βάρους από τη σύσταση των συμπολυμερών μετά από 4 εβδομάδες αποικοδόμησης και β) τα προφίλ της βιοαποικοδόμησης του PBS και των συμπολυμερών του PBST συναρτήσει του χρόνου [46]	46
Εικόνα 1.17: Η βιοαποικοδόμηση των δειγμάτων του PBS διαφορετικού σχήματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες κομποστοποίησης, στους 60 °C [5].....	47
Εικόνα 1.18: Η απώλεια μάζας με ρυθμό 10 °C/min για το (1) PBS και (2) για το PES. Δεξιά, το γράφημα DTG [28]	48
Εικόνα 1.19: Οι αντιδράσεις (α) θερμικής και (β) θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του PBS, όπως καταγράφηκαν από τους Rizzarelli et al. [47]	49
Εικόνα 2.1: Τυπικό σχήμα παραγωγής PBS μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (τεχνική τήγματος)	54
Εικόνα 2.2: Οι χημικές δομές των οργανομεταλλικών καταλυτών, όπως παρουσιάστηκαν στην πειραματική εργασία των Jacquiel et al. [4]	61
Εικόνα 2.3: Παραγωγή PBS μέσω: άμεσης πολυσυμπύκνωσης και κυκλοποίησης με διαδοχικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του κυκλικού ολιγομερούς [32].....	66
Εικόνα 2.4: Η αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας παρουσία OMCT [36]	67

Εικόνα 2.5: Η πορεία παραγωγής των συμπολυμερών PBSA, σύμφωνα με την εργασία των Nikolic et al. [45]	73
Εικόνα 2.6: Η αντίδραση επιμήκυνσης αλυσίδας του PBSA, όπως πραγματοποιήθηκε στην εργασία των Tserki et al. [46]	73
Εικόνα 2.7: Η δομή του PBSF [50].	76
Εικόνα 2.8: Το σχήμα παραγωγής των συμπολυμερών PBSLA [52].	77
Εικόνα 2.9: Το σχήμα παραγωγής των συμπολυμερών PBSGLA [53].	77
Εικόνα 2.10: Η αντίδραση σύνθεσης της ολιγο(L-βαλίνης) (OVL) και των συμπολυμερών PBSVAL [54].	78
Εικόνα 2.11: Η πορεία σύνθεσης του PBEST [55]	79
Εικόνα 2.12: Η αντίδραση σύνθεσης των συμπολυμερών $PB_{xI_{y}E_{z}S}$ [56].	80
Εικόνα 4.1: Μοριακή δομή του Irganox [®] 1010 (I1010) (αριστερά) και του Irgafos [®] 168 (I168) (δεξιά)	100
Εικόνα 4.2: Σχήμα παραγωγής προπολυμερών PBS	101
Εικόνα 4.3: Ο αντιδραστήρας πολυμερισμού τήγματος της εταιρείας ARD, στον οποίο έλαβε χώρα η σύνθεση των ποιοτήτων PBS	102
Εικόνα 4.4: Τα διάφορα προπολυμερή PBS της εταιρείας ARD για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών SSP	103
Εικόνα 4.5: Δείγμα PBS α) σε μορφή μεγάλων ορθογώνιων πλακών, β) σε κοκκώδη μορφή και γ) σε μορφή λεπτού φύλλου	103
Εικόνα 4.6: (α) Grinder Kayeness Inc., a dynisco company model: MINI_GRAN. (β) Κομμένο δείγμα PBS ορθογώνιου πλακιδίου σε μικρότερο μέγεθος (γ) Άσκηση φορτίου σε εμβαπτισμένο δείγμα PBS σε υγρό άζωτο, αριστερά και δείγματα μικρού μεγέθους δειγμάτων PBS ύστερα από την άσκηση φορτίου, δεξιά	105
Εικόνα 4.7: Διαδικασία καθαρισμού PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες: α) αιώρηση για 2 μέρες σε μεθανόλη β) διάλυση σε χλωροφόρμιο και καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη, υπό έντονη ανάδευση (γ)	106
Εικόνα 4.8: Η προσυντήρηση του PBS σε φούρνο με υπέρκορο διάλυμα $MgNO_3$ (x 6H ₂ O)	107
Εικόνα 4.9: Σχηματική διάταξη του συστήματος αντιδραστήρων στερεάς κλίνης	108
Εικόνα 4.10: Διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης	109
Εικόνα 4.11: Η διάταξη του αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π.) και ο αντιδραστήρα στερεάς κλίνης με το πορώδες μεταλλικό φίλτρο και το κοκκοποιημένο δείγμα στο εσωτερικό του	109
Εικόνα 4.12: Φούρνος mrc oven 1425/1445/1465 αριστερά και εσωτερικό του φούρνου με κατάλληλη διάταξη στήριξης δειγμάτων και θερμομέτρα ελέγχου θερμοκρασίας αντίδρασης, δεξιά	111
Εικόνα 4.13: Φύλλα PBS έπειτα από δοκιμή SSP	111
Εικόνα 4.14: Ο δικόχλιος ομόστροφος εκβολέας Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific Inc.	112
Εικόνα 4.15: Η εκβολή του PBS και η ψύξη του σε υδατόλουτρο. Ακολουθεί η κοπή του με τον κοκκοποιητή Brabender	113
Εικόνα 4.16: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος στην εξίσωση των Mark-Houwling-Sakurada	117
Εικόνα 4.17: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde	117
Εικόνα 4.18: Η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) προς περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας	118
Εικόνα 4.19: Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrino της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων -COOH	119
Εικόνα 4.20: Ηλεκτρόδιο υάλου (μέτρησης) και αργύρου (αναφοράς)	120
Εικόνα 4.21: Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)	121
Εικόνα 4.22: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών αρχών της ανάλυσης GPC	123

Εικόνα 4.23: Στιγμιότυπο από τη διεξαγωγή των μετρήσεων του MFI για τα δείγματα της εκβολής. Στο στιγμιότυπο αυτό είναι έκδηλη η μεγάλη κρυσταλλωσιμότητα του PBS	125
Εικόνα 4.24: Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις	127
Εικόνα 4.25: Αντιπροσωπευτικό γράφημα DSC ομοπολυμερούς PBS, μετά από μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης	128
Εικόνα 4.26: Θερμογράφημα της ανάλυσης TGA για πετροχημική ποιότητα PBS	129
Εικόνα 4.27: Πειραματική διάταξη TGA.....	129

Εικόνα 5.1: Καμπύλες 1 ^{ης} θέρμανσης της ποιότητας F1 πριν και μετά την διεργασία μεταπολυμερισμού	140
Εικόνα 5.2: Θερμογραφήματα TGA των ποιοτήτων F2, F4 και F5 πριν και μετά την διεργασία μεταπολυμερισμού	142
Εικόνα 5.3: Ποσοτικοποίηση της επιδεκτικότητας των προπολυμερών PBS σε SSP.....	145
Εικόνα 5.4: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος PBS Foils, πριν και μετά τον SSP.....	148
Εικόνα 5.5: Θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης του δείγματος PBS Foils, πριν και μετά τον SSP.....	149

Εικόνα 6.1: Χημική δομή των μοριακών μηχανών α) julolidine malononitrile β) DCVJ (9- (2,2-Dicyanovinyl)julolidine) και γ) FCVJ (farnesyl-(2-carboxy-2-cyanovinyl)-julolidine)	154
Εικόνα 6.2: Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού του CCVJ το οποίο έχει ενσωματωθεί σε ποιότητες PBS με διαφορετικά μοριακά βάρη και η δομή του CCVJ στην έναρξη της διεργασίας	157
Εικόνα 6.3: Συσχέτιση του δείκτη οξύτητας και του μήκους κύματος εκπομπής φθορισμού	159
Εικόνα 6.4: Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης του φθορισμού του CCVJ από τη θερμοκρασία ...	160
Εικόνα 6.5: Φάσματα φθορισμού των ιχνηθετημένων με CCVJ φιλμ PBS A (α) και B (β) για διαφορετικούς χρόνους μεταπολυμερισμού στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου).....	162
Εικόνα 6.6: Αποτελέσματα της ανάλυσης DSC για τα προπολυμερή B (α) και C (β), η μεταβολή των σημείων τήξης (γ) του βαθμού κρυσταλλικότητας (δ) για τις ποιότητες B και C κατά τη διάρκεια των δοκιμών SSP	163
Εικόνα 6.7: Φάσματα φθορισμού για τα ιχνηθετημένα με CCVJ φιλμ B (α) και C (β) για διαφορετικούς χρόνους SSP (διεργασία δύο σταδίων)	164
Εικόνα 6.8: Σχετική μεταβολή του εύρους των διαφορετικών χρόνων ζωής, όπως έχουν ληφθεί για το ενσωματωμένο στο PBS CCVJ (α) δίνοντας επίσης έμφαση στα αποτελέσματα T3 και T4 (β).....	165
Εικόνα 6.9: Προτεινόμενη κατανομή των 100 rpm CCVJ ενσωματωμένων στο PBS μετά το πέρας της διεργασίας SSP	166

Εικόνα 7.1: Παραγωγή του SA μέσω διεργασιών ζύμωσης.....	170
Εικόνα 7.2: Γράφημα DSC πρώτης θέρμανσης της ποιότητας B1 για τέσσερις επαναλήψεις.....	173
Εικόνα 7.3: Θερμογράφημα DSC της ποιότητας B1, πριν και μετά τη δοκιμή μεταπολυμερισμού (B1_114C_24h_1S)	174
Εικόνα 7.4: Δοκιμές προκρυστάλλωσης για την ποιότητα B1 στη διάταξη DSC	176
Εικόνα 7.5: Ενδόθερμες καμπύλες 1 ^{ης} θέρμανσης DSC των προκρυσταλλωμένων ποιοτήτων B1.....	176
Εικόνα 7.6: Οι καμπύλες πρώτης θέρμανσης DSC για την ποιότητα B1 και το αντίστοιχο προϊόν μεταπολυμερισμού (B1_114C_24h_2S)	177
Εικόνα 7.7: Ποσοτικοποίηση της επιδεκτικότητας των βιολογικών προπολυμερών PBS σε SSP	178
Εικόνα 7.8: Το φάσμα ¹ H-NMR της ποιότητας B1, του ολιγομερούς και της ποιότητας B1 _{olig}	179
Εικόνα 7.9: Οι καμπύλες πρώτης θέρμανσης DSC για την ποιότητα B1, το ολιγομερές και το αντίστοιχο προϊόν μεταπολυμερισμού (B1 _{olig} _114C_24h_2S).....	180

Εικόνα 8.1: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης σε εργαστηριακές συνθήκες για εμπορική ποιότητα PBS.....	187
---	-----

Εικόνα 8.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης σε εργαστηριακές συνθήκες για εμπορική ποιότητα PBS.....	187
Εικόνα 8.3: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για την πετροχημική ποιότητα F6 .	191
Εικόνα 8.4: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70 % RH	191
Εικόνα 8.5: Μεταβολή της συγκέντρωσης καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70 % RH	192
Εικόνα 8.6: Μεταβολή της συγκέντρωσης καρβοξυλίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για υδρολυτική αποικοδόμηση στους 60 °C και 70 % RH	192
Εικόνα 8.7: Θερμογραφήματα DSC (1 ^η θέρμανση) των υδρολυμένων ποιοτήτων F6, για διάφορες συνθήκες υδρολυτικής αποικοδόμησης	194
Εικόνα 8.8: Θερμογραφήματα DSC (ψύξη) των υδρολυμένων ποιοτήτων F6, για διάφορες συνθήκες υδρολυτικής αποικοδόμησης	195
Εικόνα 8.9: Μεταβολή (α) του σημείου τήξης (β) βαθμού κρυσταλλικότητας (γ) θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης για την ποιότητα F6_80C_100RH.....	196
Εικόνα 8.10: Προσαρμογή των δεδομένων των υδρολυμένων ποιοτήτων F6,F7 και B1 στην εξ. 8.5	200
Εικόνα 8.11: Καμπύλες συσχέτισης \overline{M}_n συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, για διάφορους συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας	202
Εικόνα 8.12: Διακύμανση του εσωτερικού ιξώδους των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού	203
Εικόνα 8.13: Διακύμανση του σημείου τήξης των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού	204
Εικόνα 8.14: Διακύμανση του βαθμού κρυσταλλικότητας των υδρολυμένων ποιοτήτων συναρτήσει του χρόνου μεταπολυμερισμού	205
Εικόνα 9.1: Ενδεικτικά γραφήματα TGA των εμπορικών ποιοτήτων PBS (Natureplast PBE003, $\overline{M}_n = 75000 \text{ g mol}^{-1}$) και PLA (NatureWorks PLA 4042D, $\overline{M}_n = 120000 \text{ g mol}^{-1}$)	210
Εικόνα 9.2: Τα φάσματα (α) ¹ H-NMR και (β) ¹³ C-NMR για το PBS πριν και μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών εκβολών στους 200 °C.....	214
Εικόνα 9.3: Η μεταβολή του IV (ΔIV, %) συναρτήσει των κύκλων εκβολής για (α) ξηρή ποιότητα PBS (dF6), (β) εκτεθειμένο για δυο βδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50 % PBS (preF6)	216
Εικόνα 9.4: Η μεταβολή του MFI συναρτήσει των κύκλων εκβολής για μη-σταθεροποιημένο και σταθεροποιημένο PBS, σε θερμοκρασία επανεπεξεργασίας 200 °C	217
Εικόνα 9.5: Σχηματική απεικόνιση του χρωματογραφήματος GPC των ποιοτήτων PBS	219
Εικόνα 9.6: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την ψύξη του δείγματος F6 πριν μετά την εκτέλεση πέντε κύκλων εκβολής	221
Εικόνα 9.7: Μεταβολή της σχετικής κρυσταλλικότητας {X(T)} συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης.....	222
Εικόνα 9.8: Ο κύκλος αυτό-οξειδωσης των προσθέτων επεξεργασίας.....	223
Εικόνα 9.9: Η μεταβολή του IV (ΔIV, %) συναρτήσει των κύκλων εκβολής για σταθεροποιημένο PBS επανεπεξεργασμένο στους 200 °C.....	224
Εικόνα 9.10: Οι καμπύλες DSC των ποιοτήτων PBS κατά τη δεύτερη θέρμανση.....	225
Εικόνα 9.11: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην τροποποιημένη εξίσωση Avrami για τη μη-ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση	226
Εικόνα 9.12: Θερμογράφηματα του παρθένου δείγματος F6 και των μη-σταθεροποιημένων και σταθεροποιημένων ποιοτήτων μετά την εκτέλεση πέντε διαδοχικών κύκλων εκβολής.....	228
Εικόνα 9.13: Σχηματική απεικόνιση του φάσματος PBS πριν και μετά την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής μέσω (α) FT-IR ανάλυσης και (β) ανάλυσης Raman	229
Εικόνα 9.14: Συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων συναρτήσει των κύκλων εκβολής για τις α) μη σταθεροποιημένες ποιότητες PBS, β) σταθεροποιημένες ποιότητες PBS οι οποίες περιέχουν	

σταθεροποιητές σε συγκέντρωση 0.1%, γ) σταθεροποιημένες ποιότητες PBS οι οποίες περιέχουν σταθεροποιητές σε συγκέντρωση 0.5%..... 231

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1.1: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων των εμπορικών ποιοτήτων Bionolle® [9,12] .	28
Πίνακας 1.2: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων των εμπορικών ποιοτήτων GS Pla® grades [16]	29
Πίνακας 1.3: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικών ιδιοτήτων της εμπορικής ποιότητας SkyGreen BDP [18]	29
Πίνακας 1.4: Σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες του PP, του LDPE και του HDPE [5]	39
Πίνακας 1.5: Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [5]	40
Πίνακας 1.6: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα [5]	41
Πίνακας 1.7: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον ηλεκτρικό προπυλεστέρα [5]	41
Πίνακας 1.8: Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle [5]	45
Πίνακας 2.1: Σύνοψη των πειραματικών εργασιών σύνθεσης πετροχημικού και προερχόμενου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες PBS μέσω πολυμερισμού τήγματος	57
Πίνακας 2.2: Τα δεδομένα κινητικής της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης για τη σύνθεση PBS	59
Πίνακας 2.3: Συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών εργασιών που αφορούν στην χημική κατάλυση PBS μέσω τεχνικής τήγματος	64
Πίνακας 2.4: Σύνοψη των πειραματικών εργασιών που διερευνούν την παραγωγή PBS με επιμήκυνση αλυσίδας	70
Πίνακας 2.5: Σύνοψη της βιβλιογραφίας που μελετά τα πιο αντιπροσωπευτικά συμπολυμερή του PBS....	81
Πίνακας 4.1: Ιδιότητες του Irganox® 1010 και του Irgafos® 168.....	100
Πίνακας 4.2: Οι ιδιότητες των διάφορων δειγμάτων PBS που εξετάστηκαν	103
Πίνακας 4.3: Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου N ₂	110
Πίνακας 4.4: Οι συνθήκες εκβολής που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία	113
Πίνακας 4.5: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [8].....	115
Πίνακας 4.6: Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους [10-16]	116
Πίνακας 5.1: Συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών εργασιών που έχουν γίνει πάνω στον PLA SSP ..	137
Πίνακας 5.2: Ιδιότητες των προπολυμερών των δοκιμών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης).....	138
Πίνακας 5.3: Σύνοψη των πειραματικών συνθηκών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης)	138
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης	139
Πίνακας 5.5: Θερμικές ιδιότητες πετροχημικών ποιοτήτων PBS πριν και μετά τη διεργασία μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης	141
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος του προϊόντος μεταπολυμερισμού Foils_108C_6h_vac, με βάση το σημείο δειγματοληψίας	146
Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού των λεπτών φύλλων PBS στη διάταξη κενού (60 mbar).....	147
Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα των δοκιμών μεταπολυμερισμού των λεπτών φύλλων PBS	149
Πίνακας 6.1: Τα μοριακά βάρη των ποιοτήτων PBS που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του CCVJ	156
Πίνακας 6.2: Η εξέλιξη του μοριακού βάρους και του δείκτη οξύτητας για τη διεργασία SSP στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου)	158
Πίνακας 6.3: Ιδιότητες των προπολυμερών PBS που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνική της έξυπνης ιχνηθέτησης.....	159
Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών μεταπολυμερισμού του PBS.....	160

Πίνακας 6.5: Η εξέλιξη του μοριακού βάρους και του δείκτη οξύτητας για τη διεργασία SSP στους 110 °C (διεργασία ενός σταδίου)	164
Πίνακας 7.1: Σύνοψη των πειραματικών συνθηκών SSP (αντιδραστήρας στερεάς κλίνης)	172
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα δοκιμής μεταπολυμερισμού ποιότητας B1 χρησιμοποιώντας το βέλτιστο προφίλ SSP των πετροχημικών ποιοτήτων PBS	173
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα δοκιμών μεταπολυμερισμού με ποιότητες PBS από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	177
Πίνακας 8.1: Σύνοψη πειραματικών συνθηκών κύκλων υδρόλυσης και χρονική στιγμή δειγματοληψίας	189
Πίνακας 8.2: Σύνοψη των αποτελεσμάτων ιξωδομετρίας και ανάλυσης ακραίων ομάδων των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS μετά από πέντε εβδομάδες υδρολυτικής αποικοδόμησης.....	189
Πίνακας 8.3: Αποτελέσματα της ανάλυσης GPC των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS	190
Πίνακας 8.4: Σύγκριση θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων F6, F7 και B1, μετά από υδρολυτική διάσπαση 5 εβδομάδων υπό 60 °C και 70% υγρασία (2 ^η θέρμανση DSC)	197
Πίνακας 8.5: Αποτελέσματα της θερμοκρασίας αποικοδόμησης κάθε δείγματος, μετά την ανάλυση TGA198	
Πίνακας 8.6: Οι ιδιότητες των υδρολυμένων ποιοτήτων PBS	202
Πίνακας 9.1: Ποιότητες PBS και συνθήκες θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης.....	213
Πίνακας 9.2: Μεταβολή των ιδιοτήτων μοριακού βάρους (\overline{M}_w , \overline{M}_n , PDI) μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής για ξηρή ποιότητα PBS (dF6) και για PBS το οποίο έχει εκτεθεί για δυο εβδομάδες σε περιβάλλον υγρασίας 50 % (preF6)	218
Πίνακας 9.3: Θερμικές ιδιότητες των ποιοτήτων PBS μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής (2 ^η θέρμανση)	220
Πίνακας 9.4: Παράμετροι μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης, όπως έχουν υπολογιστεί βάσει της τροποποιημένης έκφρασης Avrami	227

Δημοσιεύσεις που προήλθαν από την παρούσα διατριβή

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές

- 1 **“Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate)”**. Polymer Degradation and Stability 2016; 128: 182–192.
Ioanna-Nektaria Georgousopoulou, Stamatina Vouyiouka, Patrice Dole, Constantine D. Papaspyrides
- 2 **“Intelligent monitoring of solid state polymerization via molecular rotors: the case of poly(butylene succinate)”**. European Polymer Journal 2016; 78: 61–71.
Fouzia Jbilou, Ioanna-Nektaria Georgousopoulou, Sinisa Marinkovic, Stamatina Vouyiouka, Constantine D. Papaspyrides, Boris Estrine, Patrice Dole, Amandine Cottaz, Catherine Joly
- 3 **“Feasibility of solid state post-polymerization on fossil- and bio-based poly(butylene succinate) including polymer upcycling routes”**. Industrial and Engineering Chemistry Research 2016; 55 (20): 5832–5842.
Constantine D. Papaspyrides, Stamatina Vouyiouka, Ioanna-Nektaria Georgousopoulou, Sinisa Marinkovic, Boris Estrine, Catherine Joly, Patrice Dole

Υποβολή προς δημοσίευση

- 1 **“Recapping poly(butylene succinate): A review”**, υπό προετοιμασία
Ioanna-Nektaria Georgousopoulou, E. Adamopoulou Stamatina Vouyiouka, Constantine D. Papaspyrides
- 2 **“Hydrolytic degradation mechanism of poly(butylene succinate)”**, υπό προετοιμασία
Ioanna-Nektaria Georgousopoulou, Stamatina Vouyiouka, Patrice Dole, Constantine D. Papaspyrides

Προφορικές ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια με Κριτές

- 1 **11th Hellenic Polymer Society International Conference, Crete, Greece**, 03/11-05/11/2016:
“Study of solid state polymerization for promising biopolyesters: The case of PBS”
I.N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides
- 2 **8th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt), Portorož, Slovenia**, 31/08-04/09/2014:

- 3 ***“Mechanical recycling of poly(butylene succinate) through the remelting-restabilization technique”***
I. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, P. Dole, C. Joly
15th International Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC), Timisoara, Romania, 10/06-13/06/2014:
- 4 ***“Implementation of a solid-state polymerization step in the production scheme of poly(butylene succinate)”***
I. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, Sinisa Marinkovic, B. Estrine, P. Dole, C. Joly
DSM Mini-Symposium, The Netherlands, 12/02-13/02/2014:
- 5 ***“Solid state polymerization of poly(butylene succinate): Toward the establishment of SSP as a finishing step in the production of high MW PBS”,***
Constantine Papaspyrides, Stamatina Vouyiouka, Patrice Dole, Catherine Joly, Sinisa Marinkovic, Ioanna Georgousopoulou
- 6 ***“LCA of vegetarian burger packed in biobased polybutylene succinate”***
Leo Breedveld, Silvia Fontana, Claudio Miserocchi, Lucia Vannini, Constantine D. Papaspyrides, Stamatina Vouyiouka, Ioanna Georgousopoulou, Patrice Dole
- 7 ***“Assessment of solid state polymerization effectiveness for poly(butylene succinate) production”***
I-N. Georgousopoulou, S.Vouyiouka, C. Papaspyrides, S. Marinkovic, B. Estrine, P. Dole, C. Joly

Προφορικές ανακοινώσεις σε Ελληνικά Συνέδρια με Κριτές

- 1 **10^o Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα, 04/06-06/06/2015:**
«Μελέτη της υδρολυτικής αποικοδόμησης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)» I. Γεωργουσοπούλου, Σ. Φιλιπώνη, Κ. Γεωργαντάς, Σ. Βουγιούκα, Κ. Παπασπυρίδης
- 2 **9th Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα, 23/05-25/05/2013:**
“Solid state polymerization of poly(butylene succinate): molecular weight and reaction temperature effect” I-N. Georgousopoulou, S.Vouyiouka, C. Papaspyrides