



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Παραγωγή πολυεστέρων από ανανεώσιμες
πρώτες ύλες: Ενζυμικός προπολυμερισμός και
μεταπολυμερισμός μάζας***

Δημήτρης Μαρκουλάκης

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021

Πρόλογος / Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021. Επιβλέπουσα, της εν λόγω εργασίας, ήταν η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π Κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, την οποία ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε, αλλά και για την καθοδήγηση που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα εκπόνησης τη εργασίας μου.

Το θέμα της διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή πολυεστέρων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, μέσω ενζυμικού προπολυμερισμού και εν συνεχεία μεταπολυμερισμού μάζας (SSP).

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια Δρ. Χριστίνα Γκουντέλα, για τη πολύτιμη θεωρητική, αλλά και τεχνική καθοδήγηση που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα και το αμείωτο ενδιαφέρον και εμπιστοσύνη που μου επέδειξε ώστε να ολοκληρώσω τη διπλωματική μου εργασία.

Φυσικά, από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσε να λείπει η οικογένεια μου και τα αγαπημένα μου πρόσωπα τα οποία με ενθάρρυναν και με στήριξαν, ώστε να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών για την πολύτιμη βοήθεια, άριστη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Περιεχόμενα

<i>Πρόλογος / Ευχαριστίες</i>	<i>ii</i>
<i>Περιεχόμενα</i>	<i>1</i>
<i>Κατάλογος Πινάκων</i>	<i>4</i>
<i>Κατάλογος Διαγραμμάτων</i>	<i>5</i>
<i>Κατάλογος Εικόνων</i>	<i>6</i>
<i>Περίληψη</i>	<i>8</i>
<i>Abstract</i>	<i>11</i>
Κεφάλαιο 1: Βιοπολυμερή: Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες και πολυεστέρες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες	13
1.1. Εισαγωγικά στοιχεία	13
1.2. Εφαρμογές βιοπολυμερών και μελλοντικές τάσεις παραγωγής.....	17
1.3. Πολυ (ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS)	19
1.3.1. Εισαγωγή στο PBS.....	19
1.3.2. Μονομερή για σύνθεση PBS.....	20
1.3.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PBS	23
1.4. Πολυ(φουρανοδικός βουτυλεστέρας) (PBF)	25
1.4.1. Εισαγωγή στο PBF.....	25
1.4.2. Μονομερή για σύνθεση PBF.....	25
1.4.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PBF	26
1.5. Πολυ (φουρανοδικός αιθυλεστέρας) (PEF)	27
1.5.1. Εισαγωγή στο PEF	27
1.5.2. Μονομερή για σύνθεση PEF.....	28
1.5.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PEF	30
1.6. Βιβλιογραφία	31
Κεφάλαιο 2: Ενζυμικός πολυμερισμός	33
2.1. Εισαγωγή στα ένζυμα.....	33
2.2. Δομή και ιδιότητες ενζύμων	33
2.3. Κατηγορίες ενζύμων	34
2.4. Παράγοντες δράσης των ενζύμων.....	35
2.5. Ενζυμικός πολυμερισμός	36
2.6. Βιβλιογραφική ανασκόπηση ενζυμικού πολυμερισμού PBS.....	38

2.7. Βιβλιογραφία	41
Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (Solid State Polymerization)	43
3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP)	43
3.2. Κατηγορίες και Τεχνικές SSP	44
3.3. Παράμετροι SSP	46
3.4. Διατάξεις SSP σε βιομηχανική κλίμακα	47
3.5. Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα SSP	48
3.6. Σκοπός διπλωματικής εργασίας	49
3.7. Βιβλιογραφία	50
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος.....	51
4.1. Ενζυμική σύνθεση PBS	51
4.1.1. Υλικά	51
4.1.2. Όργανα και συσκευές	52
4.1.3. Πειραματική διαδικασία	52
4.2. Ενζυμική σύνθεση PBF και PEF.....	57
4.2.1. Υλικά	57
4.2.2. Όργανα και συσκευές	57
4.2.3. Πειραματική διαδικασία	57
4.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και τελικών προϊόντων.....	58
4.3.1. Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	58
4.3.2. Φασματοσκοπία υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	62
4.3.2.1. Πειραματική διάταξη FTIR	64
4.3.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC	65
4.3.3.1. Πειραματική διαδικασία DSC.....	66
4.3.4. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA.....	67
4.3.4.1. Πειραματική διαδικασία TGA.....	69
4.3.5. Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος	69
4.3.5.1. Πειραματική διαδικασία ιξωδομετρίας	73
4.4. Βιβλιογραφία	75
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα ενζυμικής σύνθεσης PBS.....	77
5.1. Ενζυμική σύνθεση PBS σε μικροκλίμακα	77
5.1.1. Μακροσκοπική μορφολογία προϊόντων PBS ενζυμικού προπολυμερισμού.....	77
5.1.2. Αποδόσεις αντιδράσεων ενζυμικού προπολυμερισμού	79
5.1.3. Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος.....	81
5.1.4. Θερμικές ιδιότητες προϊόντων	84
5.1.5. Επαλήθευση αποτελεσμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού	92

5.2. Κλιμάκωση (scale up) ενζυμικού προπολυμερισμού PBS	94
5.2.1. ¹ H-NMR	95
5.2.2. FTIR	97
5.2.3. Μοριακό βάρος - Θερμικές ιδιότητες	97
5.3. Βιβλιογραφία	99
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) προπολυμερούς PBS.....	100
6.1. 1 ^ο στάδιο διεργασίας μεταπολυμερισμού	100
6.2. 2 ^ο στάδιο διεργασίας μεταπολυμερισμού	103
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα ενζυμικής σύνθεσης PBF και PEF (μικροκλίμακα)	108
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	111
8.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία	111
8.1.1. Ενζυμική σύνθεση PBS	111
8.1.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP).....	111
8.1.3. Ενζυμική σύνθεση PBF και PEF	112
8.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	113

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες PBS,PLA [11].....	24
Πίνακας 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση ενζυμικού πολυμερισμού PBS.....	40
Πίνακας 3: Αντιδραστήρια για την ενζυμική σύνθεση PBS	52
Πίνακας 4: Ονομασία υδρογόνων ανάλογα το "περιβάλλον" τους και η ένταση απορρόφηση τους	61
Πίνακας 5: Χρήσιμες εκφράσεις ιξώδους για την ιξωδομετρία διαλύματος.....	70
Πίνακας 6: Σταθερές K και α της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada	74
Πίνακας 7: Μαζικές αποδόσεις πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	80
Πίνακας 8: Θερμικές ιδιότητες πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού από DSC.....	88
Πίνακας 9: Θερμικές ιδιότητες πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού από TGA.....	91
Πίνακας 10: Αποτελέσματα θερμικών ιδιοτήτων και μοριακού βάρους του βέλτιστου πειράματος, του επαναληπτικού του και του blank.....	94
Πίνακας 11: Μοριακό βάρος και θερμικές ιδιότητες πειράματος scale up	99
Πίνακας 12: Θερμικές ιδιότητες (1 ^η θέρμανση) και μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 1 ^{ου} σταδίου SSP	102
Πίνακας 13: Θερμικές ιδιότητες (2 ^η θέρμανση) και μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 2 ^{ου} σταδίου SSP	105
Πίνακας 14: Μέσου-ιξώδους μοριακά βάρη προπολυμερών PBF, PEF.....	108
Πίνακας 15: Θερμικές ιδιότητες και μοριακό βάρος προπολυμερούς PBS πειράματος scale up και τελικού πολυμερούς PBS.....	112


Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μοριακό βάρος (M_w) πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της T στην ενζυμική σύνθεση των προπολυμερών.....	81
Διάγραμμα 2: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της P στους $90\text{ }^\circ\text{C}$	82
Διάγραμμα 3: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της P στους $95\text{ }^\circ\text{C}$	82
Διάγραμμα 4: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση του χρόνου στους $90\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar	83
Διάγραμμα 5: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση του χρόνου στους $95\text{ }^\circ\text{C}$, 200 mbar	83
Διάγραμμα 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μοριακών βαρών πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	84
Διάγραμμα 7: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	85
Διάγραμμα 8: Καμπύλη DSC (2η θέρμανση) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	86
Διάγραμμα 9: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	86
Διάγραμμα 10: Συσχέτιση M_w συναρτήσει T_m πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	89
Διάγραμμα 11: Συσχέτιση M_w συναρτήσει T_c πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	89
Διάγραμμα 12: Καμπύλη TGA πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	90
Διάγραμμα 13: Καμπύλη παραγωγού TGA πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	91
Διάγραμμα 14: Συσχέτιση M_w και $T_d,5\%$ πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS.....	92
Διάγραμμα 15: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση) πειράματος 90°C , 20 mbar , 2 h , επαναληπτικού και blank.....	93
Διάγραμμα 16: Καμπύλη DSC (2η θέρμανση) πειράματος 90°C , 20 mbar , 2 h , επαναληπτικού και blank.....	93
Διάγραμμα 17: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειράματος 90°C , 20 mbar , 2 h , επαναληπτικού και blank.....	94
Διάγραμμα 18: Καμπύλη FTIR πειράματος scale up.....	97
Διάγραμμα 19: Καμπύλη DSC πειράματος scaled up.....	98
Διάγραμμα 20: Καμπύλη TGA πειράματος scaled up.....	98
Διάγραμμα 21: Καμπύλη παράγωγου TGA πειράματος scaled up.....	99
Διάγραμμα 22: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP.....	100
Διάγραμμα 23: Καμπύλη DSC (2 ^η θέρμανση) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP.....	101
Διάγραμμα 24: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP.....	101
Διάγραμμα 25: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 1 ^{ου} σταδίου.....	101
Διάγραμμα 26: Μοριακά βάρη πειραμάτων 1ου σταδίου SSP.....	103
Διάγραμμα 27: Καμπύλη DSC (1 ^η θέρμανση) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP.....	104
Διάγραμμα 28: Καμπύλη DSC (2 ^η θέρμανση) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP.....	104
Διάγραμμα 29: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP.....	104
Διάγραμμα 30: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 2ου σταδίου (1 ^η θέρμανση).....	105
Διάγραμμα 31: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 2ου σταδίου (2η θέρμανση).....	105
Διάγραμμα 32: Μοριακά βάρη πειραμάτων 2ου σταδίου SSP.....	106
Διάγραμμα 33: Καμπύλη DSC ενζυμικού προπολυμερισμού PBF.....	109
Διάγραμμα 34: Καμπύλη DSC ενζυμικού προπολυμερισμού PEF.....	109

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Κυριότερα πολυμερή και κατηγορίες που χρησιμοποιούνται(1950-2015)[Πηγή: Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος,2019]	13
Εικόνα 2: Κατηγορίες βιοπολυμερών [3].....	14
Εικόνα 3: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2019-2025	17
Εικόνα 4: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2020(ανά εφαρμογή).....	18
Εικόνα 5: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2020 (ανά υλικό)	18
Εικόνα 6: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2025 (ανά υλικό)	19
Εικόνα 7: Δομή PBS.....	19
Εικόνα 8: Συμβατική μέθοδος σύνθεσης PBS μέσω δύο σταδίων και χρήση χημικού καταλύτη	20
Εικόνα 9: Δομή 1,4-BDO	21
Εικόνα 10: Δομή SA	22
Εικόνα 11: Λήψεις πολωτικού οπτικού μικροσκοπίου μορίων PBS που έχουν κρυσταλλωθεί στους α)70 και β)90°C	24
Εικόνα 12: Δομή PBF	25
Εικόνα 13: Δομή 2,5-FDCA.....	25
Εικόνα 14: Δομή PEF.....	27
Εικόνα 15: Βιώσιμη προσέγγιση PEF στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας [18].....	28
Εικόνα 16: Δομή EG	29
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση δράσης ενζύμων. Μοντέλο «κλειδιού-κλειδαριάς»	33
Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση αντιδράσεων πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές κατά τον SSP.	44
Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση του «μοντέλου των δύο φάσεων» για την περίπτωση των πολυαμιδίων, όπου ο: H ₂ O ή ολιγομερή).....	45
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση συνεχούς διεργασίας SSP.....	47
Εικόνα 21: Σχηματική απεικόνιση ασυνεχούς διεργασίας SSP.....	48
Εικόνα 22: Πειραματική διάταξη ενζυμικού προπολυμερισμού.....	53
Εικόνα 23: Μαγνητική ανάδευση για τη διάλυση του σχηματιζόμενου PBS στο χλωροφόρμιο	54
Εικόνα 24: Ένζυμο που έχει απομακρυνθεί μετά το πέρας της αντίδρασης	54
Εικόνα 25: Πειραματική διαδικασία ενζυμικής σύνθεσης PBS, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης.....	55
Εικόνα 26: Πειραματική διαδικασία SSP, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης... 56	56
Εικόνα 27: Πειραματική διαδικασία ενζυμικής σύνθεσης PBF/PEF, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης.....	58
Εικόνα 28: Δομή PBS	60
Εικόνα 29: Φάσμα ¹ H-NMR PBS	61
Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση φασματομέτρου FTIR με μονή δέσμη	64
Εικόνα 31: Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker	64
Εικόνα 32: Σχηματική απεικόνιση διάταξης TGA	67
Εικόνα 33: Διάταξη TGA	69
Εικόνα 34: Ιξωδόμετρο τοποθετημένο μέσα σε υδατόλουτρο	75
Εικόνα 35: Μορφολογία προϊόντος: Α) Πειράματος 90 °C, 20 mbar, 6 h, Β) Πειραμάτων επίδρασης T, Γ) Πειράματος 90 °C, 20 mbar, 2 h.....	78

Εικόνα 36: Μορφολογία τελικού προϊόντος πειραμάτων: 95 °C, 200 mbar, 6 h (αριστερά) και 90 °C ,20 mbar, 6 h (δεξιά).	78
Εικόνα 37: Μορφολογία ενζύμων πειραμάτων που εμφάνισαν κίτρινο χρώμα	79
Εικόνα 38: Εικόνες από τη πειραματική διάταξη και του τελικού προϊόντος του πειράματος αύξησης της κλίμακας (scale up).....	95
Εικόνα 39: Προϊόν ενζυμικού προπολυμερισμού PBF (αριστερά), PEF (δεξιά).....	108



Περίληψη

Η πλειοψηφία των βιοδιασπώμενων ή/και προερχόμενων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες πολυμερών (πχ οι πολυεστέρες PBS, PBF, PEF) συντίθενται μέσω συμβατικών μεθόδων πολυμερισμού, δηλαδή παρουσία χημικών καταλυτών και σε υψηλές θερμοκρασίες (200 °C). Στις συνθήκες αυτές όμως συχνά συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν σε ανεπιθύμητα φαινόμενα (πχ κιτρίνισμα τελικών προϊόντων). Παρουσιάζεται λοιπόν η ανάγκη για εύρεση και εγκαθίδρυση μιας πράσινης μεθόδου σύνθεσης αυτών των βιοπολυμερών, όπως είναι οι βιοπολυεστέρες. Παράδειγμα πράσινης μεθόδου είναι ο ενζυμικός πολυμερισμός όπου ως καταλύτες χρησιμοποιούνται ένζυμα. Τα ένζυμα υπερτερούν σε σχέση με τους χημικούς καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται, λόγω της εκλεκτικότητας και της αποτελεσματικότητας τους, ακόμα σε ήπιες συνθήκες π.χ. θερμοκρασία. Επιπλέον, μπορούν να ανακτηθούν καθώς και να απομακρυνθούν εύκολα από το τελικό προϊόν (παρόλο που δεν είναι ιδιαίτερα αυστηρή η απαίτηση για την απομάκρυνσή τους ακόμα και σε βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της μη-τοξικότητάς τους).

Από την άλλη πλευρά, περιορισμό του ενζυμικού πολυμερισμού αποτελεί το σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος που επιτυγχάνεται. Είναι λοιπόν σημαντικό να συνδυαστεί με κάποια μέθοδο αναβάθμισης των ιδιοτήτων των πολυμερών (μοριακό βάρος, θερμικές ιδιότητες). Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) είναι μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνική πολυμερισμού που επιτρέπει την αύξηση του μοριακού βάρους μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης στις άμορφες περιοχές των ημικρυσταλλικών πολυμερών, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τα σημεία τήξης τους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στον συνδυασμό της ενζυμικής σύνθεσης προπολυμερών (π.χ. PBS), με τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης και έχει ως στόχο την παραλαβή προϊόντων που δεν φέρουν υπολείμματα μεταλλικών καταλυτών ή τοξικών παραπροϊόντων και επομένως είναι φιλικά προς το περιβάλλον, έχουν ελεγχόμενο μοριακό βάρος και

κρυσταλλικότητα και είναι δυνητικά κατάλληλα για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές ή/και βιοεφαρμογές.

Στο πλαίσιο αυτό προτείνεται τελικώς μια εναλλακτική διεργασία παραγωγής του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS) παρουσία του ενζύμου Novozym 435, η οποία αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο που πραγματοποιείται στους 40°C, σε ατμοσφαιρική πίεση για 24 h και έχει ως στόχο την εκκίνηση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης χωρίς σημαντικές απώλειες της πτητικής διόλης. Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται παρουσία του ενζύμου στους 90°C, υπό κενό (20 mbar) για 2 h και έχει ως στόχο την περαιτέρω εξέλιξη της αντίδρασης. Σε αυτό το στάδιο διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση και χρόνος αντίδρασης) της διεργασίας με στόχο τη παραλαβή προϊόντος με όσο το δυνατό υψηλότερο μοριακό βάρος και βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες, το οποίο επρόκειτο να υποβληθεί σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

Έχοντας καταλήξει στις ιδανικές συνθήκες ενζυμικής σύνθεσης του PBS, πραγματοποιήθηκε κλιμάκωση του βέλτιστου πειράματος και ακολούθησε μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων και του μοριακού βάρους του προπολυμερούς PBS. Κατά τη διεργασία του μεταπολυμερισμού, εφαρμόστηκαν δύο διακριτά στάδια σε θερμοκρασίες 90°C και 100°C αντίστοιχα και διερευνήθηκε ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης του κάθε σταδίου.

Από τον ενζυμικό προπολυμερισμό του PBS, παραλήφθηκε ένα προπολυμερές η δομή του οποίου ταυτοποιήθηκε μέσω $^1\text{H-NMR}$ και FTIR. Το μοριακό του βάρος που προσδιορίστηκε μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος (\overline{M}_w) ήταν 4700 g/mol και οι θερμικές του ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω DSC και TGA (T_m 103°C, x_c 59%, T_d 387°C, $T_{d,5\%}$ 309, Υπόλειμμα 2,13). Η εφαρμογή μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης δύο σταδίων, που ακολούθησε, οδήγησε σε μικρή βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων (T_m 105°C, x_c 61%,) και σε αύξηση 11% του μοριακού βάρους του προπολυμερούς.

Επιπλέον, ελέγχθηκε η καθολικότητα της μεθόδου του ενζυμικού προπολυμερισμού, μέσω προσπάθειας σύνθεσης oligομερών PBF και PEF. Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν αυτή που προέκυψε από τη

διερεύνηση του ενζυμικού προπολυμερισμού του PBS με μικρές διαφοροποιήσεις λόγω της φύσης των μονομερών. Στην περίπτωση του PBF φάνηκε να σχηματίζεται ένα ολιγομερές \overline{M}_n 1000 g/mol, ενώ στην περίπτωση του PEF ενδεχομένως το μικρό μήκος της διόλης (αιθυλενογλυκόλη) δεν ευνόησε το σχηματισμό του ολιγομερούς.

Λέξεις κλειδιά

Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), ενζυμικός πολυμερισμός, μεταπολυμερισμός μάζας, ανανεώσιμες πρώτες ύλες, ήπιες συνθήκες, βιοδιασπασιμότητα, λιπάση B *Candida antarctica*, N435, Πολυ(φουρανοδικός βουτυλεστέρας) (PBF), Πολυ(φουρανοδικός αιθυλεστέρας) (PEF).

Abstract

The majority of biodegradable and / or renewable polymers (e.g., polyesters PBS, PBF, PEF) are synthesized by conventional polymerization methods i.e., in the presence of chemical catalysts at high temperatures (200 °C). In these conditions, side effects often occur (e.g., yellowing of finished products). Therefore, there is a need to find and establish a green method of synthesizing these biopolymers, like biopolyesters. An example of a green method is enzymatic polymerization, which uses enzymes as catalysts. Enzymes are superior to the chemical catalysts commonly used, due to their selectivity and effectiveness, in mild conditions e.g., temperature. In addition, they can be easily recovered and removed from the final product (although the requirement for their removal is not particularly strict even in biomedical applications due to their non-toxicity).

On the other hand, a significant limitation of enzymatic polymerization is the relatively low molecular weight achieved. It is therefore important to combine it with a method which upgrades the properties of the polymers (molecular weight, thermal properties). Solid state polymerization (SSP) is an environmentally friendly polymerization technique that allows the increase in molecular weight through polycondensation reactions in the amorphous regions of the semicrystalline polymers, at temperatures below their melting points.

The present diploma thesis focuses on the combination of enzymatic synthesis of prepolymers (e.g., PBS) with solid state post-polymerization and aims to obtain products that do not contain metal catalyst residues or toxic by-products and are therefore environmentally friendly, have a controlled molecular weight and crystallinity and are possibly suitable for use in biomedical applications and / or bio-applications.

In this context, an alternative production process of poly(electric butyl ester) (PBS) was suggested in the presence of the enzyme Novozym 435, which consists of two stages. The first stage is carried out at 40 ° C, at atmospheric pressure for 24 h and aims to the initiation of the transesterification reaction without significant losses of the volatile diol. The second stage, in the presence of the enzyme, takes place

at 90 ° C, under vacuum 20 mbar for 2 h and aims to further promote the reaction. At this stage, the optimal conditions (temperature, pressure and reaction time) of the process were investigated, to obtain a product with the highest possible molecular weight and thermal properties, which was to undergo solid state polymerization.

After we reached the ideal conditions of the enzymatic synthesis of PBS, the optimal experiment was scaled up and followed by solid state polymerization to improve the properties and molecular weight of PBS prepolymer. During the post-polymerization process, two separate steps were applied at 90 ° C and 100 ° C, respectively, and the optimal reaction time of each step was investigated.

From the enzymatic prepolymerization of PBS, a prepolymer was obtained whose structure was identified by ¹H-NMR and FTIR. Its molecular weight determined by dilution solution viscometry was \overline{M}_w 4700 g/mol and its thermal properties were studied by DSC and TGA (T_m 103 °C, x_c 59% T_d 387°C). The subsequent application of a two-step solid state polymerization resulted in a slight improvement in thermal properties (T_m 105 °C, x_c 61%) and an increase of 11% in the molecular weight of the prepolymer.

In addition, the universality of the enzymatic prepolymerization method was tested by attempting to synthesize PBF and PEF oligomers. The experimental procedure used was the one that resulted from the investigation of the enzymatic prepolymerization of PBS with small differences due to the nature of the monomers. In the case of PBF, an oligomer (\overline{M}_v 1000 g/mol) appeared to form, while in the case of PEF the short length of the diol (ethylene glycol) may not have favored the formation of the oligomer.

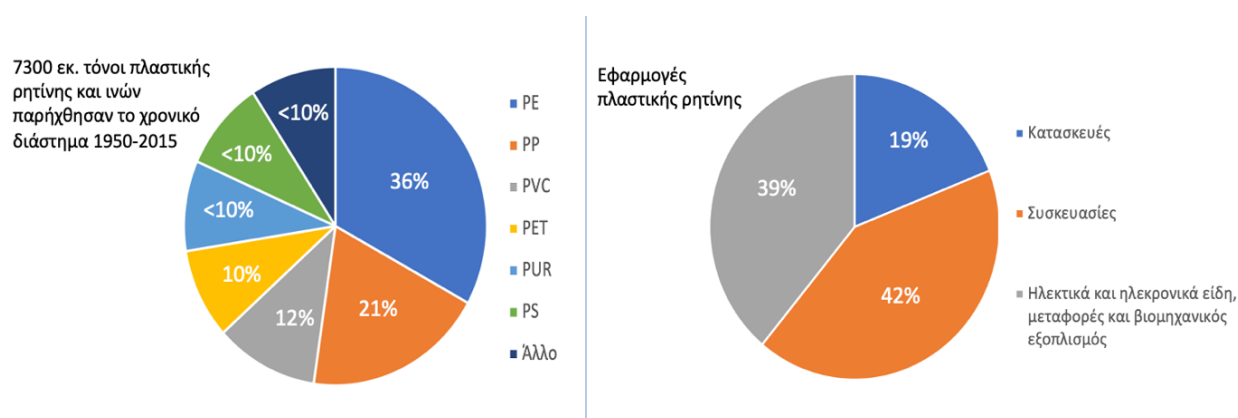
Keywords

Poly(butylene succinate) (PBS), enzymatic polymerization, solid state polymerization, renewable resources, mild conditions, biodegradability, lipase B *Candida antarctica*, Novozym 435, Poly(butylene furanoate) (PBF), Poly(ethylene furanoate) (PEF)

Κεφάλαιο 1: Βιοπολυμερή: Βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες και πολυεστέρες από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

1.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Στη σύγχρονη εποχή, όπου η τεχνολογική πρόοδος στα καύσιμα και τα πολυμερή με βάση το πετρέλαιο (fossil based polymers) είναι τεράστια, τα πλαστικά υλικά έχουν διεισδύσει σε όλους τους τομείς και αποτελούν αναπόσπαστο και απαραίτητο «εργαλείο» της καθημερινότητας μας. Η χρήση ορυκτών καυσίμων στην κατασκευή πλαστικών αντιπροσωπεύει περίπου το 7% του παγκόσμιου πετρελαίου και φυσικού αερίου [4]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν ο κλάδος των τροφίμων (συσκευασίες), η ιατρική, οι κατασκευές και πολλά ακόμη (Εικόνα 1).



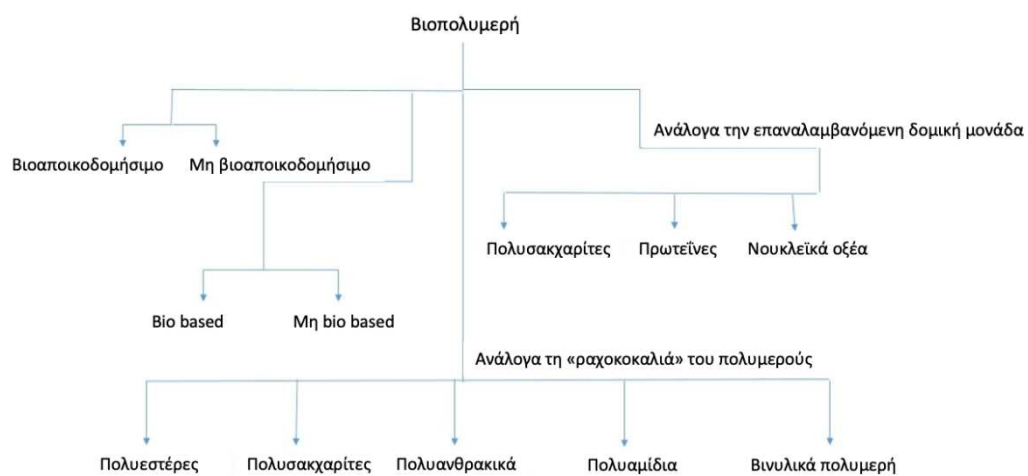
Εικόνα 1: Κυριότερα πολυμερή και κατηγορίες που χρησιμοποιούνται (1950-2015) [Πηγή: Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, 2019]

Ωστόσο, η τόσο εκτεταμένη και πολλές φορές σύντομη χρήση (μιας χρήσης) πλαστικών υλικών έχει οδηγήσει σε δύο πολύ σημαντικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν. Το πρώτο είναι, ότι οι πόροι πετρελαίου είναι πεπερασμένοι το οποίο πέρα από περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι και οικονομικό καθώς οδηγεί και στη συνεχή αύξηση των τιμών των προϊόντων με βάση το πετρέλαιο. Επιπροσθέτως, η παγκόσμια κλιματική αλλαγή, που

προκαλείται εν μέρει από τα πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον αλλά και από το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία καύσης ορυκτών καυσίμων, γίνεται όλο και πιο σημαντικό πρόβλημα το οποίο δημιουργεί ένα ακόμη μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Έτσι η επιστημονική κοινότητα, με στόχο την εξασφάλιση μιας παγκόσμιας βιώσιμης ανάπτυξης και τη δημιουργία κυκλικής οικονομίας, έχει στραφεί στην αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής και ειδών πολυμερών [1],[2].

Τα «νέα» αυτά, φιλικά προς το περιβάλλον πολυμερή, τα βιοπολυμερή διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2:

- Τα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (biodegradable polymers)
- Τα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (biobased polymers)



Εικόνα 2: Κατηγορίες βιοπολυμερών [3]

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή (biodegradable polymers) έχουν την ικανότητα να αποσυντίθεται μετά από μια περίοδο χρήσης τους, συνήθως μέσω της δράσης ζωντανών οργανισμών, όπως είναι για παράδειγμα τα βακτήρια. Κατά την αποικοδόμηση τους, σχηματίζονται φυσικά προϊόντα όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, βιομάζα και ανόργανα άλατα.

Με βάση τον μηχανισμό διάσπασης τους, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Βιοδιασπώμενα (biodegradable), όπου μετατρέπονται σε CO₂, νερό και βιομάζα
- Κομποστοποιημένα (compostable), τα οποία υποβάλλονται σε βιολογική αποσύνθεση υπό τις κατάλληλες συνθήκες και τοποθεσία κομποστοποίησης, ώστε το υλικό να μην είναι οπτικά διακριτό. Η διάσπαση τους οδηγεί σε CO₂, νερό, βιομάζα και ανόργανες ενώσεις.
- Υδρο-βιοδιασπώμενα (hydrobiodegradable), τα οποία αποικοδομούνται μέσω υδρόλυσης
- Φωτο-διασπώμενα (photodegradable), η διάσπαση των οποίων είναι αποτέλεσμα του φυσικού φωτός
- Φωτο-βιοδιασπώμενα (photobiodegradable), των οποίων η αποικοδόμηση βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπάστη» ο οποίος αρχικά «σπάει» τα μακρομόρια του πλαστικού σε μικρότερα και στη συνέχεια με τη βοήθεια βακτηρίων και μυκήτων ολοκληρώνεται η αποικοδόμηση.
- Οξο-διασπώμενα (oxodegradable), τα οποία αποικοδομούνται λόγω οξειδωσης
- Βιο-διαβρώσιμα (bioerodible), η αποικοδόμηση των οποίων οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες όπως η διάλυση σε νερό ή η παρουσία μικροοργανισμών.

Η αποικοδόμηση των βιοδιασπώμενων υλικών μπορεί να αξιολογηθεί ποιοτικά και ποσοτικά βάσει προτύπων όπως για παράδειγμα το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 13432 Industrial Compostability & Biodegradability (ASTM D6400), το οποίο ορίζει τις ελάχιστες προδιαγραφές σε ελεγχόμενο περιβάλλον ώστε ένα υλικό να θεωρείται βιοαποικοδομήσιμο.

Το πρακτικό πρόβλημα όμως που προκύπτει, το οποίο είναι ταυτόχρονα ένα σημαντικό μειονέκτημα των βιοδιασπώμενων υλικών, είναι ότι σε μη ελεγχόμενες συνθήκες (π.χ. χώροι υγειονομικής ταφής, θαλάσσιο περιβάλλον κτλ.) ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι πολύ μικρότερος. Αυτό έχει ως συνέπεια ο χρόνος διάσπασης τους να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αναμενόμενο προκαλώντας με αυτό το τρόπο περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν αποτελούν «πανάκεια» στα περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς το ότι αποικοδομούνται (σε ελεγχόμενες συνθήκες) δεν σημαίνει ότι μπορούμε να τα

απορρίπτουμε στο περιβάλλον (σε μη ελεγχόμενες συνθήκες) χωρίς συνέπειες. Συνεπώς, είναι επιτακτική η μηχανική ανακύκλωση και των βιοδιασπώμενων υλικών μετά την περίοδο χρήσης τους, το οποίο φυσικά δεν είναι εύκολο, καθώς απαιτείται η ενσωμάτωση των «νέων» αυτών υλικών στα ήδη υπάρχοντα συστήματα ανακύκλωσης, ο διαχωρισμός των επιμέρους υλικών από εφαρμογές όπου υπάρχει συνδυασμός βιοδιασπώμενων υλικών ενώ ταυτόχρονα υπάρχει έλλειψη συνεχούς τροφοδοσίας τους [5].

Ο όρος *biobased* πολυμερή χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα πολυμερή που παράγονται από φυσικούς ανανεώσιμους πόρους (βιομάζα), η οποία είναι η μόνη πηγή ανανεώσιμου άνθρακα. Τα *biobased* πολυμερή δεν είναι απαραίτητο ότι είναι και βιοαποικοδομήσιμα. Αρχικά τα *biobased* πολυμερή προέρχονταν από γεωργικά προϊόντα όπως το καλαμπόκι, οι πατάτες κτλ., αλλά τα τελευταία χρόνια έχουν απομακρυνθεί λίγο από τη πρώτη ύλη με βάση τα τρόφιμα, καθώς αυτά τα τρόφιμα καταναλώνονται ευρέως από τον άνθρωπο αλλά και λόγω της ανάπτυξης του τομέα της βιοτεχνολογίας. Το 2016 η παγκόσμια παραγωγή *biobased* πολυμερών έφτανε το 2% της παγκόσμιας αγοράς πολυμερών με προοπτικές περαιτέρω αύξησης [6].

Τα *biobased* πολυμερή κατηγοριοποιούνται σε 3 κατηγορίες:

- 1^η κατηγορία: Φυσικά πολυμερή τα οποία προέρχονται άμεσα από βιομάζα και συστατικών της όπως είναι η χιτίνη, η χιτοζάνη και η κυτταρίνη.
- 2^η κατηγορία: *Bio-engineering* πολυμερή, η σύνθεση των οποίων πραγματοποιείται μέσω μικροοργανισμών και φυτών όπως οι πολυ(υδρόξυ εστέρες) των αλκανοϊκών οξέων (PHAs).
- 3^η κατηγορία: Πολυμερή, τα μονομερή των οποίων προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, όπως ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS) και οι *bio*-πολυολεφίνες [6].

1.2. Εφαρμογές βιοπολυμερών και μελλοντικές τάσεις παραγωγής

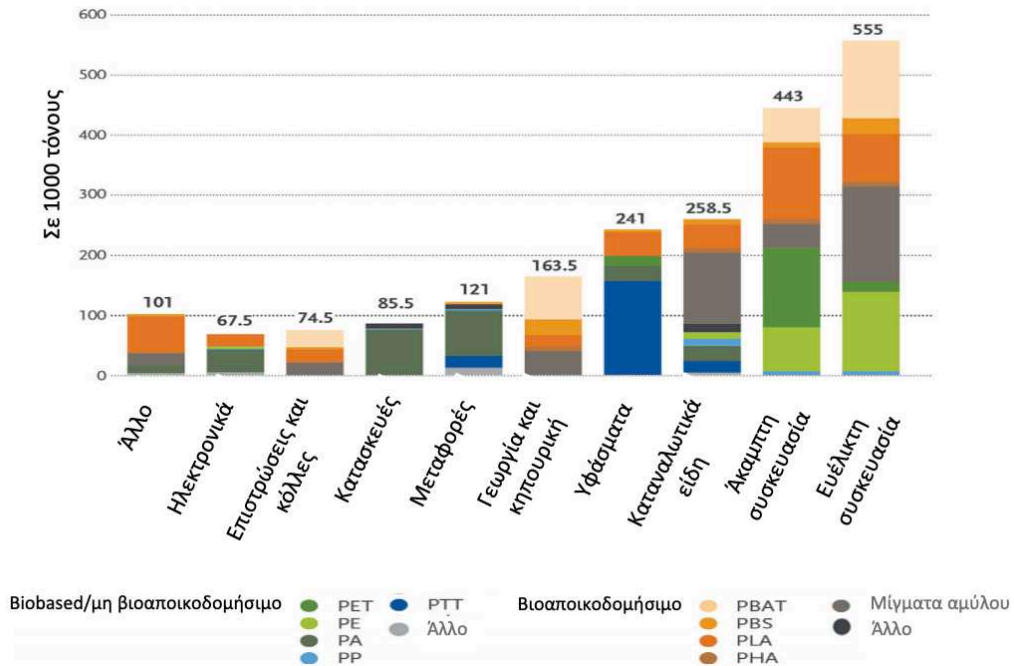
Τα βιοπλαστικά αποτελούν περίπου το 1% της ετήσιας παραγωγής πλαστικών η οποία είναι μεγαλύτερη από 368 εκατομμύρια τόνους. Αλλά με τη ζήτηση για προϊόντα φιλικότερα προς το περιβάλλον να είναι αυξανόμενη και με νέα προϊόντα που συνεχώς διαφοροποιούνται, η παραγωγή βιοπλαστικών αναμένεται να αυξηθεί στους 2,871 εκατομμύρια τόνους το 2025 από τους 2,111 εκατομμύρια τόνους το 2020, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3 [7].

Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών 2019-2025



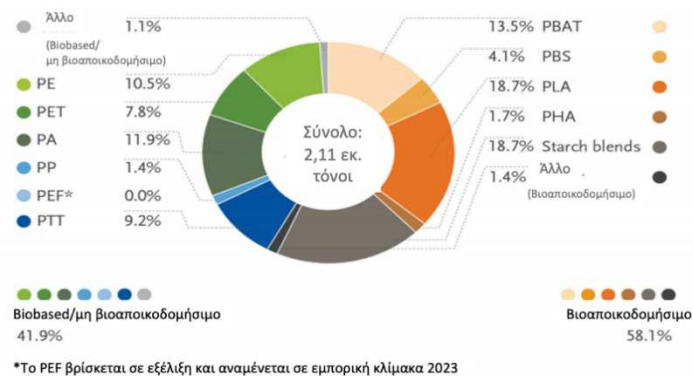
Εικόνα 3: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2019-2025

Τα βιοπολυμερή χρησιμοποιούνται για μια αυξανόμενη ποικιλία εφαρμογών όπως είναι οι συσκευασίες και τα καταναλωτικά προϊόντα, υφάσματα, ηλεκτρονικά είδη, αυτοκίνητα και πολλά ακόμη. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4, η παραγωγή συσκευασίας αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό (47%) της παραγωγής βιοπλαστικών για το 2020, ποσοστό το οποίο ισούται με παραγωγή σχεδόν 1 εκατομμύριο τόνους [7].

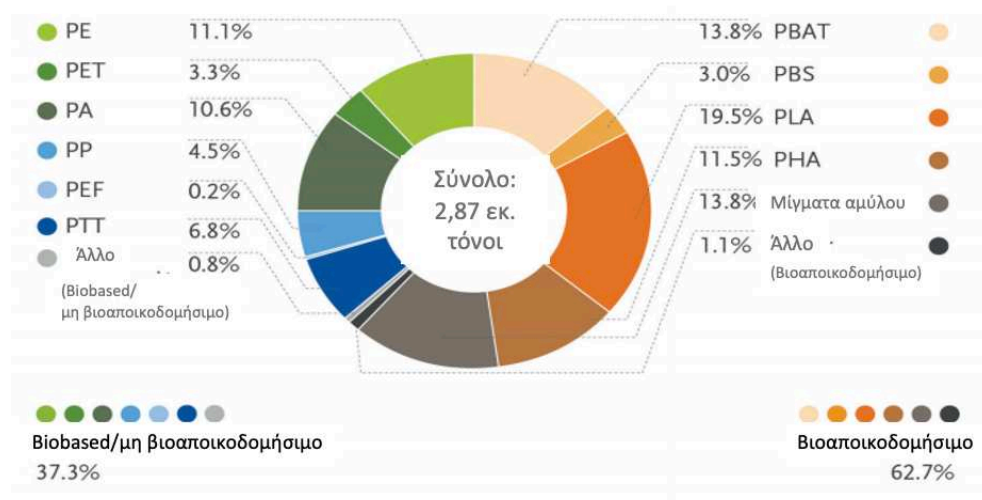


Εικόνα 4: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2020(ανά εφαρμογή)

Για κάθε σχεδόν συμβατικό πλαστικό υπάρχουν εναλλακτικές λύσεις βιοπλαστικών και αντίστοιχη εφαρμογή. Με την «είσοδο» νέων βιοπολυμερικών υλικών στην αγορά να είναι συνεχής και αυξανόμενη, όπως για παράδειγμα το πολυ (τερεφθαλικό οξύ) PEF, το bio-based πολυ (προπυλένιο) bio-PP και το πολυ (γαλακτικό οξύ) PLA, αναμένεται ότι η δυναμικότητα παραγωγής και η διαφοροποίηση των υλικών θα συνεχίσουν να αυξάνονται, όπως φαίνεται και στις Εικόνες 5 και 6.



Εικόνα 5: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2020 (ανά υλικό)

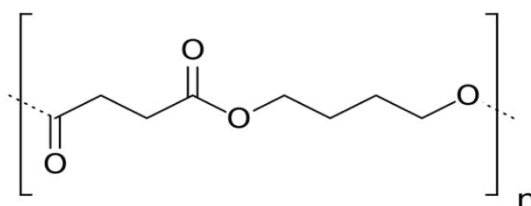


Εικόνα 6: Παγκόσμια δυναμικότητα παραγωγής βιοπλαστικών το 2025 (ανά υλικό)

1.3. Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS)

1.3.1. Εισαγωγή στο PBS

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) ή PBS ή αλλιώς PE4,4, είναι ένας πολύ σημαντικός βιοαποικοδομήσιμος αλειφατικός πολυεστέρας, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7. Ο χημικός τύπος του είναι $C_8H_{12}O_4$ και αναμένεται ότι στο μέλλον θα αντικαταστήσει το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και το πολυπροπυλένιο (PP) με τα οποία έχουν παρόμοιες ιδιότητες.

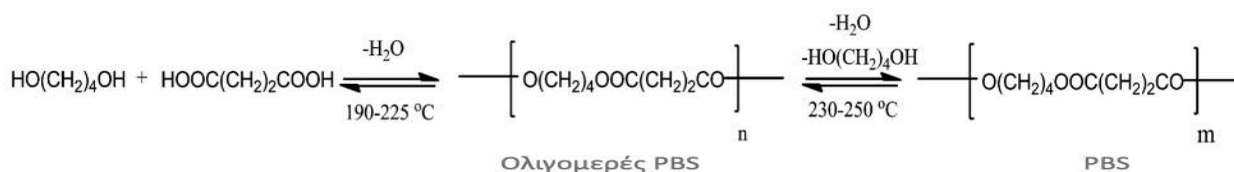


Εικόνα 7: Δομή PBS

Στην κύρια αλυσίδα της δομικής μονάδας του, το PBS διαθέτει μόνο κορεσμένους δεσμούς, γεγονός το οποίο το κατατάσσει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών υλικών. Επίσης, η ύπαρξη του εστερικού δεσμού στη δομική του μονάδα, του αποδίδει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών και ευελιξία.

Η σύνθεση του πραγματοποιείται όπως και στους υπόλοιπους πολυεστέρες με πολυσυμπύκνωση μεταξύ 2 μονομερών, ενός διοξέος (ή ενός παράγωγου διοξέος) και μιας διόλης. Τα μονομερή στην προκειμένη περίπτωση είναι το ηλεκτρικό οξύ (succinic acid,) και η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO).

Το PBS συμβατικά παρασκευάζεται μέσω πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (Εικόνα 8). Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η εστεροποίηση μεταξύ της 1,4-βουτανοδιόλη και του ηλεκτρικού οξέος συνήθως σε θερμοκρασίες από 190 έως 225°C σε γραμμομοριακή αναλογία 1,1:1. Στη συνέχεια, αφού απομακρυνθεί το σχηματιζόμενο νερό (παραπροϊόν) και υπό την παρουσία ενός αποτελεσματικού χημικού καταλύτη, τα oligομερή που έχουν δημιουργηθεί συμπυκνώνονται περαιτέρω σε υψηλότερες θερμοκρασίες 230-250°C υπό κενό, με αποτέλεσμα να παραλαμβάνεται PBS με υψηλότερο μοριακό βάρος, για παράδειγμα, με μέσου αριθμού μοριακό βάρος $\bar{M}_n=120.000$ g/mol. Συνηθέστερος χημικός καταλύτης για την συγκεκριμένη αντίδραση είναι οι ενώσεις τριβουτυλοκασιτέρου (TBT) [8].



Εικόνα 8: Συμβατική μέθοδος σύνθεσης PBS μέσω δύο σταδίων και χρήση χημικού καταλύτη

1.3.2. Μονομερή για σύνθεση PBS

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη υποενότητα, το PBS παράγεται μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης της 1,4-βουτανοδιόλης και του ηλεκτρικού οξέος (ή παραγώγων του). Ως παράγωγα του ηλεκτρικού οξέος, συνήθως, εννοούνται κάποιοι εστέρες του ηλεκτρικού οξέος, όπως ο διμεθυλεστέρας ή ο διαιθυλεστέρας του ηλεκτρικού οξέος. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η 1,4-βουτανοδιόλη αλλά και το ηλεκτρικό οξύ είναι μονομερή τα οποία προέρχονται από ορυκτές αλλά και από ανανεώσιμες πηγές.

⇒ **1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO)**

Η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO) είναι ένα άχρωμο, ιξώδες υγρό με χημικό τύπο $C_4H_{10}O_2$ (Εικόνα 9). Χρησιμοποιείται συνήθως, για την παραγωγή ινών. Η παγκόσμια παραγωγή του πλησιάζει τους δύο εκατομμύρια τόνους ετησίως και χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές όπως τα πλαστικά αυτοκινήτων, παπούτσια, μπάλες ποδοσφαίρου και άλλα [9].



Εικόνα 9: Δομή 1,4-BDO

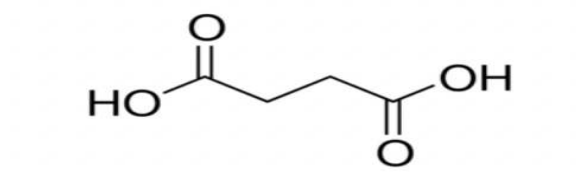
Οι συμβατικές εμπορικές διεργασίες για τη σύνθεση της BDO χρησιμοποιούν πετροχημικές πρώτες ύλες. Διάφορες βιομηχανικές διεργασίες αναπτύχθηκαν για τη σύνθεση της BDO με πιο διαδεδομένες τις ακόλουθες [10]:

- Η διεργασία Reppe, κατά την οποία πραγματοποιείται αντίδραση ακετυλενίου και φορμαλδεΐδης ακολουθούμενη από την υδρογόνωση του ενδιάμεσου. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 30' από τον Walter Reppe.
- Η τεχνολογία ακετοξυλίωσης Mitsubishi του 1,3-βουταδιενίου, κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τρία στάδια ακετοξυλίωσης, υδρογόνωσης και υδρόλυσης. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε τα τέλη της δεκαετίας του 70', και μέσω αυτής μπορεί να παραχθεί 1,4-BDO αλλά και τετραϋδροφουράνιο (THF)
- Η τεχνική Lyondell Basell, η οποία χρησιμοποιεί πολλαπλά στάδια χρησιμοποιώντας σαν βάση το οξείδιο του προπυλενίου (propylene oxide)
- Η τεχνολογία Davy Process, η οποία παράγει BDO με πρώτη ύλη μηλεϊνικό ανυδρίτη, ο οποίος μπορεί να ληφθεί με την οξείδωση βουτανίου ή βενζολίου.

Πέρα όμως από τις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης 1,4-BDO, έχουν αναπτυχθεί και άλλες βιο-διεργασίες σύνθεσης όπως είναι για παράδειγμα, η παραγωγή 1,4-BDO χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη ζάχαρη με την χρήση ενός γενετικά τροποποιημένου βακτηρίου E.Coli [9].

⇒ **Ηλεκτρικό οξύ (succinic acid, SA)**

Το ηλεκτρικό οξύ είναι μια πολύ σημαντική χημική ουσία που προέρχεται είτε από πετροχημικές είτε από βιολογικές πρώτες ύλες και μπορεί να μετατραπεί σε ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών και πολυμερή. Η αυξανόμενη ζήτηση για βιοαποικοδομήσιμο πολυ (ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) PBS έχει ανοίξει μια νέα αγορά ηλεκτρικού οξέος [11]. Ο χημικός τύπος του SA είναι $C_4H_6O_4$ και η δομή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10: Δομή SA

Υπάρχουν πολλές βιομηχανικές διεργασίες για την παραγωγή ηλεκτρικού οξέος [11]:

1. Με οξείδωση παραφινών σχηματίζεται ένα μείγμα διαφορετικών καρβοξυλικών οξέων, και στη συνέχεια διαχωρίζεται το ηλεκτρικό οξύ.
2. Με καταλυτική υδρογόνωση μηλεϊνικού οξέος ή trans-μηλεϊνικού οξέος
3. Με ηλεκτροχημική σύνθεση από μηλεϊνικό ανυδρίτη σε διπολική μεμβράνη
4. Με παραγωγή από ακετυλένιο, μονοξείδιο του άνθρακα και νερό με χρήση καταλύτη.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος από τις παραπάνω είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση, λόγω των πλεονεκτημάτων που διαθέτει, όπως την υψηλή απόδοση, το χαμηλό κόστος, την υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος και το χαμηλό ή καθόλου σχηματισμό αποβλήτων. Το ηλεκτρικό οξύ που παράγεται από αυτή τη μέθοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τρόφιμα και φαρμακευτικά προϊόντα.

Ένας επιπλέον τρόπος σύνθεσης SA είναι μέσω ζύμωσης από ανανεώσιμες πηγές, μέθοδος η οποία έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον τις

τελευταίες δεκαετίες για τη μείωση της εξάρτησης από ορυκτούς πόρους και της τιμής του προϊόντος αλλά και των ήπιων συνθηκών που απαιτούνται. Το ηλεκτρικό οξύ είναι ένα από τα ενδιάμεσα στο τη μεταβολική οδό των αναερόβιων και προσθετικών μικροοργανισμών. Επιπλέον έχουν αναφερθεί διάφοροι μικροοργανισμοί που παράγουν ηλεκτρικό οξύ, όπως τυπικά γαστρεντερικά βακτήρια και ορισμένα στελέχη γαλακτοβακίλλου. Καθοριστικό σημείο, στη μέθοδο της ζύμωσης αποτελεί το στάδιο του καθαρισμού του ηλεκτρικού οξέος το οποίο απαιτεί το 60-70% του συνολικού κόστους της μεθόδου [11].

1.3.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PBS

Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότερες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του PBS.

⇒ **Θερμικές ιδιότητες**

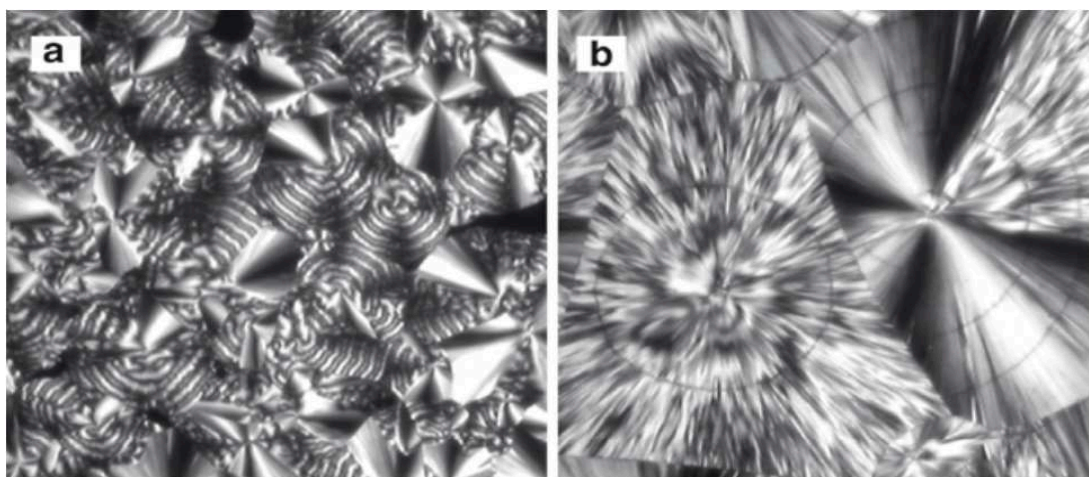
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), το σημείο τήξης (T_m), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), η θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή και την επεξεργασία ημικρυσταλλικών πολυμερών. Το ημικρυσταλλικό ομοπολυμερές PBS έχει T_m περίπου 112-116°C, ανάλογα από το μοριακό βάρος και τη θερμική ιστορία του υλικού [11]. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότερες μηχανικές ιδιότητες ενός εμπορικού PBS(από Bionolle) και ενός εμπορικού PLA (από LACEA) για λόγους σύγκρισης (Πίνακας 1).

⇒ **Μηχανικές ιδιότητες**

Το PBS είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας. Οι μηχανικές του ιδιότητες, όπως ο εφελκυσμός, η αντοχή σε κρούση, η ελαστικότητα, η διαφάνεια και η βιοαποικοδομησιμότητα εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας σε κάποιο βαθμό.

Η συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PBS είναι παρόμοια με εκείνη του πολυαιθυλενίου (PE): το πάχος των ελασμάτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και την πάχυνση του. Όταν κρυσταλλώνεται το PBS σχηματίζει σφαιρουλίτες όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11. Το

μέγεθος και η μορφολογία των σφαιρουλιτών επηρεάζεται κυρίως από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ορισμένοι σφαιρουλίτες παρουσιάζουν μια περίεργη φτερωτή περιοχή, η προέλευση της οποίας δεν είναι ακόμη σαφής και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.



Εικόνα 11: Λήψεις πολωτικού οπτικού μικροσκοπίου μορίων PBS που έχουν κρυσταλλωθεί στους α)70 και β)90°C

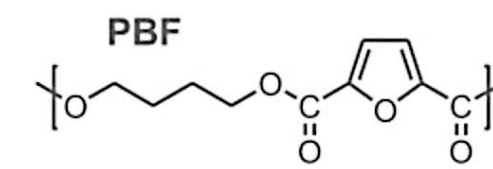
Πίνακας 1: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες PBS,PLA [11]

	PBS (Bionolle)	PLA (LACEA)
T_g (°C)	-32	55
T_m (°C)	114	170-180
Αντοχή εφελκυσμού (MPa)	34	66
Βαθμός κρυσταλλικότητας(%)	35-45	-
Izod αντοχή κρούσης(J/m)	300	29
Επιμήκυνση πριν τη θραύση (%)	560	4

1.4. Πολυ(φουρανοδικός βουτυλεστέρας) (PBF)

1.4.1. Εισαγωγή στο PBF

Το PBF αποτελεί έναν νέο πολυεστέρα ο οποίος παράγεται από ανανεώσιμες πηγές (biobased πολυεστέρας) και η δομή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 12. Τα μονομερή του είναι το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) και, όπως και στο PBS, η διόλη που χρησιμοποιείται είναι η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO). Και τα δύο αυτά μονομερή σχηματίζονται από σάκχαρα που προέρχονται από βιομάζα [12]. Το PBF αποτελεί την biobased «εκδοχή» του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενίου) (PBT), καθώς σύμφωνα με τους Zhu et al., η κρυσταλλική δομή και οι μηχανικές ιδιότητες του PBF είναι παρόμοιες με αυτές του PBT [13].



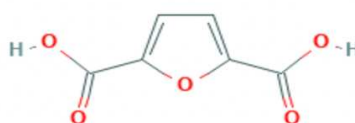
Εικόνα 12: Δομή PBF

1.4.2. Μονομερή για σύνθεση PBF

Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω υποενότητα τα μονομερή από τα οποία συντίθεται το PBF είναι η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO) και το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA). Παρακάτω δίνονται παραπάνω πληροφορίες μόνο για το οξύ(2,5-FDCA) καθώς η 1,4-BDO έχει αναλυθεί στην υποενότητα 1.3.2.

⇒ **2,5-FDCA**

Το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μονομερές και ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της δομής του είναι ο αρωματικός δακτύλιος (Εικόνα 13).



Εικόνα 13: Δομή 2,5-FDCA

Θεωρείται το biobased υποκατάστατο του τереφθαλικού οξέος, το οποίο αποτελεί τη βάση για την παραγωγή πολυεστέρων όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) και ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλεστέρας) (PPT). Οι εξής τρεις ενώσεις μάλιστα, θεωρούνται οι επόμενοι «γίγαντες» biobased πολυμερικών υλικών:

- 2,5-FDCA
- 5-υδροξυμεθυλ-φουρφουράλη (5-HMF)
- 2,5-διμεθυλοφουράνιο(2,5-DMF).

Το FDCA μπορεί να παραχθεί μέσω της καταλυτικής οξείδωσης της 5-υδροξυμεθυλφουρφουράλης (HMF), η οποία με τη σειρά της παράγεται από ,καταλυόμενη από οξύ, αφυδάτωση της φρουκτόζης [15].

Το HMF όμως είναι δύσκολο να παραχθεί σε εμπορική κλίμακα. Το κύριο εμπόδιο στην εμπορική παραγωγή HMF είναι ότι δεν είναι σταθερό υπό τις όξινες συνθήκες που απαιτούνται και ότι αντιδρά περαιτέρω σχηματίζοντας λεβουλινικό οξύ (LA) και μυρμηκικό οξύ (FA).

Το 2006, έγινε μια σημαντική ανακάλυψη από την Avantium Chemicals σχετικά με την πρόληψη της μη επιλεκτικής διάσπασης HMF σε LA και FA. Διαπιστώθηκε ότι το πρόβλημα της αποικοδόμησης HMF θα μπορούσε να κατασταλεί από τον *in situ* σχηματισμό αιθέρων HMF, οι οποίοι σχηματίζονται όταν χρησιμοποιείται μια αλκοόλη ως διαλύτης, διασφαλίζοντας έτσι καλές επιλεκτικότητες και αποδόσεις του HMF. Η Avantium χρησιμοποίησε τη μεθοδολογία της ετερογενούς κατάλυσης για να βελτιστοποιήσει τη διαδικασία. Η διαδικασία τους έχει σχεδιαστεί για να μεγιστοποιήσει την απόδοση αιθέρων HMF και HMF, αποτρέποντας την αποσύνθεση τους σε εστέρες LA και LA [15].

1.4.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PBF

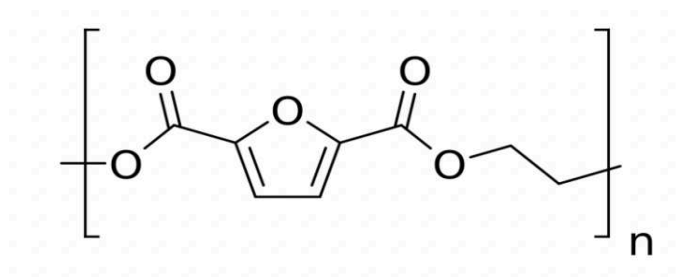
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης βρέθηκε να είναι 36°C, σχετικά μικρή σε σύγκριση με βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες και το σημείο τήξης είναι περίπου 170°C [13]. Η θερμοκρασία αποικοδόμησης υπολογίστηκε μέσω TGA στους 391°C [14]. Το PBF ως αρωματικός πολυεστέρας έχει πολύ καλές θερμικές, μηχανικές και ιδιότητες φραγής αερίου σε σύγκριση με άλλους βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες. Στις μέρες μας, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για

αρωματικά bio-based πολυμερή με ιδιότητες που μπορούν να καλύψουν τις απαιτήσεις για τις σύγχρονες εφαρμογές. Σημαντικό μειονέκτημα των αρωματικών πολυμερών όμως, είναι η μη βιοαποικοδομήσιμα λόγω του αρωματικού τους δακτυλίου.

1.5. Πολυ(φουρανοδικός αιθυλεστέρας) (PEF)

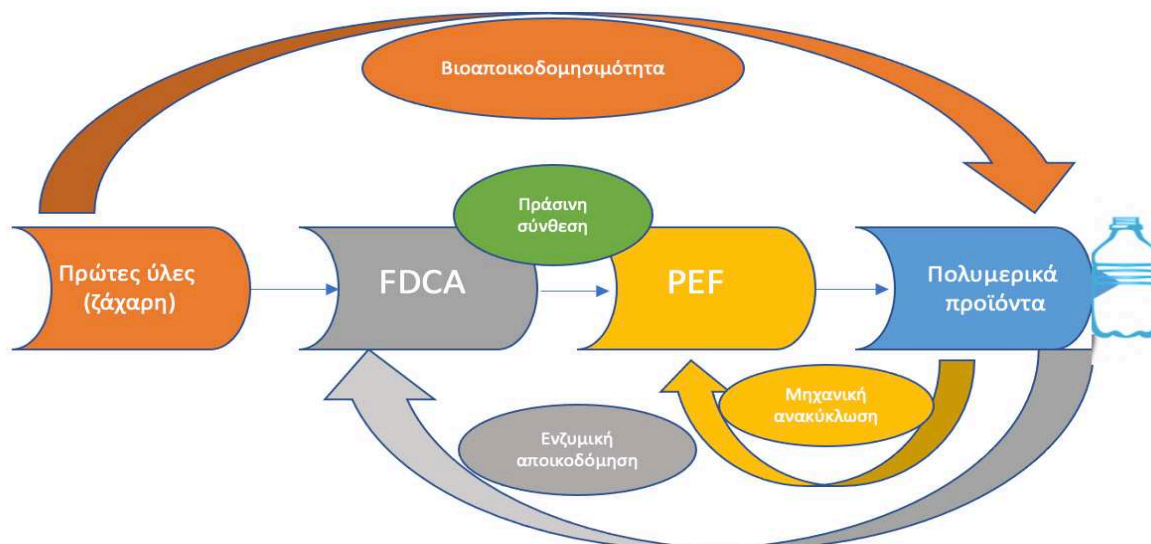
1.5.1. Εισαγωγή στο PEF

Το PEF είναι ένας αρωματικός πολυεστέρας ο οποίος παράγεται από ανανεώσιμες πηγές (biobased πολυεστέρας) και η δομή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 14. Τα μονομερή του είναι, όπως και στο PBF, το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) και η αλκοόλη που χρησιμοποιείται είναι η αιθυλενογλυκόλη (EG). Και τα δύο αυτά μονομερή έχουν τη δυνατότητα να προέρχονται από βιομάζα.



Εικόνα 14: Δομή PEF

Το PEF αποτελεί την biobased «εκδοχή» του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET). Το PET είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά με δημοφιλέστερη εφαρμογή του τα πλαστικά μπουκάλια νερού, αναψυκτικού κτλ.



Εικόνα 15: Βιώσιμη προσέγγιση PEF στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας [18]

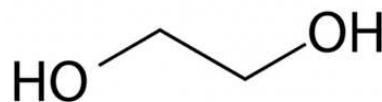
Σύμφωνα με ερευνητές, η παραγωγή PEF μπορεί να μειώσει το NREU (non-renewable energy use) περίπου 40% έως 50% ενώ οι εκπομπές των βλαβερών αερίων μπορούν να μειωθούν περίπου 45% σε 55%, σε σύγκριση με το PET. Αυτές οι μειώσεις είναι υψηλότερες από ότι για άλλα biobased πλαστικά, όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA). Με ετήσιο μέγεθος αγοράς περίπου 15 εκατομμύρια μετρικούς τόνους (Mt) φιαλών PET που παράγονται παγκοσμίως, η πλήρης αντικατάσταση φιαλών PET με PEF θα μας επιτρέψει να εξοικονομήσουμε μεταξύ 440 και 520 PJ μη ανανεώσιμης ενέργειας (NREU) και να μειώσουμε τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 20 έως 35 Mt. Εάν πραγματοποιηθεί επιπλέον, αντικατάσταση στις ίνες PET και στη βιομηχανία ταινιών με PEF, η εξοικονόμηση αυξάνεται ανάλογα [15].

1.5.2. Μονομερή για σύνθεση PEF

Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω υποενότητα τα μονομερή από τα οποία συντίθεται το PEF είναι η αιθυλενογλυκόλη (EG) και το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA). Παρακάτω δίνονται παραπάνω πληροφορίες μόνο για τη αιθυλενογλυκόλη (EG) καθώς το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) έχει αναλυθεί στην υποενότητα 1.4.2.

- **Αιθυλενογλυκόλη(EG)**

Η αιθυλενογλυκόλη είναι ένα διαυγές, άχρωμο, άοσμο υγρό με γλυκιά γεύση και είναι η πιο «απλή» διόλη (Εικόνα 16). Είναι υγροσκοπική και εντελώς αναμίξιμη με πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, αλκοόλες και ακετόνη. Η διαλυτότητά της είναι χαμηλή, ωστόσο, σε μη πολικούς διαλύτες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, διχλωροαιθάνιο και χλωροφόρμιο [16].



Εικόνα 16: Δομή EG

Η αιθυλενογλυκόλη είναι δύσκολο να κρυσταλλωθεί. Όταν ψύχεται, σχηματίζει μια πολύ παχύρρευστη μάζα που τελικά στερεοποιείται και παίρνει τη μορφή μιας γυάλινης ουσίας. Η αιθυλενογλυκόλη είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμη. Έτσι, η απόρριψη λυμάτων που περιέχουν αυτήν την ένωση δεν εμπεριέχει σημαντικά προβλήματα για το περιβάλλον.

Αν και η αιθυλενογλυκόλη είναι γνωστή από το 1859, δεν παρήχθη βιομηχανικά μέχρι τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο. Η σύνθεση της είχε βασιστεί στην υδρόλυση αιθυλενοξειδίου που παράγεται με τη διαδικασία χλωροϋδρίνης. Μια άλλη μέθοδος η οποία είχε εφαρμοστεί εμπορικά από το 1940 έως το 1963 είναι η παραγωγή από φορμαλδεΐδη και μονοξείδιο του άνθρακα. Καμία από αυτές τις μεθόδους δεν χρησιμοποιείται τώρα.

Επί του παρόντος, μόνο μία μέθοδος χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική παραγωγή αιθυλενογλυκόλης. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην υδρόλυση του αιθυλενοξειδίου, το οποίο λαμβάνεται με άμεση οξείδωση αιθυλενίου με αέρα ή οξυγόνο. Το οξείδιο του αιθυλενίου υδρολύεται θερμικά σε αιθυλενογλυκόλη χωρίς καταλύτη [16].

1.5.3. Χαρακτηριστικές ιδιότητες PEF

Το PEF έχει ένα ενδιαφέρον σύνολο ιδιοτήτων, συγκρίσιμες με αυτές «πετυχημένων» εμπορικών αρωματικών πολυεστέρων, όπως το PET ή το πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) (PBT). Οι κύριες διαφορές μεταξύ αυτών των πολυεστέρων σχετίζονται με τα μοναδικά χαρακτηριστικά του δακτυλίου FDCA. Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί ότι ο φουρανικός δακτύλιος έχει χαμηλότερη αρωματικότητα σε σύγκριση με τον δακτύλιο βενζολίου ή άλλους ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Από την άλλη πλευρά, ο διενικός (dienic) χαρακτήρας του φουρανικού δακτυλίου είναι πιο έντονος σε σύγκριση με άλλους αρωματικούς. Το οξυγόνο του φουρανικού δακτυλίου είναι sp^2 υβριδοποιημένο με ένα από τα «κενά» ζεύγη που εμπλέκονται στον συντονισμό με τους δύο π-δεσμούς. Το εναπομένον «κενό» ζεύγος οξυγόνου βρίσκεται σε ένα p-τροχιακό που προσδίδει στον φουρανικό δακτύλιο διπολική ροπή 0,70 Debye κατευθυνόμενο από τον δακτύλιο προς το ετεροάτομο. Αυτό ευνοεί τις διπολικές αλληλεπιδράσεις [17].

Η θερμική συμπεριφορά του PEF βρέθηκε να είναι σχετικά παρόμοια με του PET, καθώς το σημείο τήξης τόσο των πολυεστέρων PEF όσο και των PET, υπολογίστηκε περίπου 210–215°C, αντίστοιχα, για ημικρυσταλλικά δείγματα PEF με μέσου αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n ίσο με 4500-5500 g/mol. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπολογίστηκε 75-80°C, ελαφρώς υψηλότερη από το PET. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα τόσο του PEF όσο και του PET μετρήθηκε αρκετά υψηλή περίπου 350°C.

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του πολυμερούς PEF είναι αναμφίβολα, οι ιδιότητες φράγματος, καθώς από αυτές εξαρτάται η χρήση του PEF σε εφαρμογές συσκευασίας, ειδικά σε συσκευασίες τροφίμων και ποτών. Σχεδόν όλες οι έρευνες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία πάνω σε αυτό τονίζουν τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού του PEF τόσο από το PET αλλά και από το bio-PET, το PLA και το PBS [17].

Όσο για τη βιοδιασπασιμότητά του, μελέτες της Avantium έχουν δείξει γρηγορότερη αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες (58°C) από το PET, καθώς μετά από 9 μήνες σχεδόν όλη η ποσότητα του PEF έχει διασπαστεί, αντίθετα από το PET. Φυσικά, μελέτες θα πρέπει να γίνουν και σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες,

όσο πιο κοντά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος γίνεται, ώστε να έχουμε ρεαλιστικές συνθήκες και κατ' επέκταση ρεαλιστικά δεδομένα και αποτελέσματα για τη βιοαποικοδόμηση του [17].

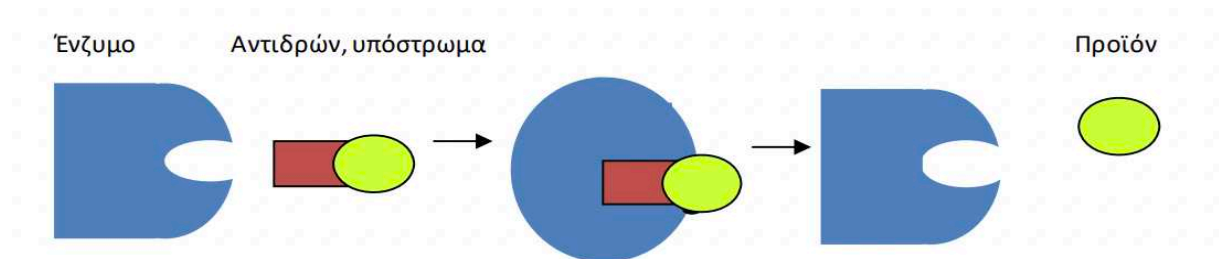
1.6. Βιβλιογραφία

- [1] Plastic & Climate The Hidden Costs of a Plastic Planet, Center for Environmental Law, www.ciel.org/plasticandclimate (25/6/2021).
- [2] X. S. Sun. Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability. In: Handbook of biopolymers and biodegradable plastics properties, processing, and applications. S. Ebnesajjad, Eds. UK: Elsevier 2013.
- [3] S. Mohan, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, S. P. Songca. Biopolymers—Application in Nanoscience and Nanotechnology. In: Recent Advances in Biopolymers. F.K. Perveen, Eds. UK: Intech 2016.
- [4] S. N. Vouyiouka, E. Topakas, A. Katsini, C. D. Papaspyrides, P. Christakopoulos. A green route for the preparation of aliphatic polyesters via lipase-catalyzed prepolymerization and low-temperature postpolymerization. *Macromol. Mater. Eng.* 2013; 298: 679–689.
- [5] Σ. Ν. Βουγιούκα, Δ. Μ. Κορρές. Εργαστηριακός οδηγός «Μηχανικής παραγωγής πολυμερικών υλικών». Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ 2020.
- [6] M. L. Di Lorenzo, R. Androsch. Thermal Properties of Bio-based Polymers, In: Advances in Polymer Science. M. L. Di Lorenzo, R. Androsch, Eds. Springer Nature Switzerland AG 2019.
- [7] European Bioplastics e.V. 2020. https://docs.european-bioplastics.org/conference/Report_Bioplastics_Market_Data_2020_short_version.pdf (20/5/2021).
- [8] C. D. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Joly, P. Dole. Feasibility of Solid-State Postpolymerization on Fossil- and Bio- Based Poly(butylene succinate) Including Polymer Upcycling Routes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016; 55(20): 5832-5842.
- [9] A. Burgard, M. J. Burk, R. Osterhout, S. V. Dien and H. Yim. Development of a commercial scale process for production of 1,4-butanediol from sugar. *Current Opinion in Biotechnology* 2016; 42:118–125.
- [10] J. Xu, B. H. Guo. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* 2010; 5: 1149–1163.
- [11] J. Xu, B. H. Guo. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. In: *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, H. Guo-Q. Chen, Eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

- [12] N. Pouloupoulou, G. Kantoutsis, D. N. Bikiaris, D. S. Achilias, M. Kapnisti, G. Z. Papageorgiou. Biobased Engineering Thermoplastics: Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) Blends. *Polymers* 2019; 937: 1-14.
- [13] J. Zhu, J. Cai, W. Xie, P. H. Chen, M. Gazzano, M. Scandola, R. A. Gross. Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure. *Macromolecules* 2013; 46: 796–804.
- [14] T. P. Kainulainen, T. I. Hukka, H. D. Özeren, J. A. Sirviö, M. S. Hedenqvist, J. P. Heiskanen. Utilizing Furfural-Based Bifuran Diester as Monomer and Comonomer for High-Performance Bioplastics: Properties of Poly(butylene furanoate), Poly(butylene bifuranoate), and Their Copolyesters. *Biomacromolecules* 2020; 21:743–752.
- [15] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M. K. Patel. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance. *Energy Environ. Sci.*, 2012; 5:6407–6422.
- [16] S. Rebsdatt, D. Mayer. Ethylene Glycol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002 pp 531-546.
- [17]** K. Loos, R. Zhang, I. Pereira, B. Agostinho, H. Hu, D. Maniar, A. F. Sousa. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Front. Chem.* 2020; 8:

2.1. Εισαγωγή στα ένζυμα

Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες, γλυκοπρωτεΐνες ή μόρια RNA που καταλύουν βιολογικά σημαντικά αντιδράσεις. Τα ένζυμα είναι πολύ αποτελεσματικοί, εξειδικευμένοι και πολύπλευρης χρήσης βιοκαταλύτες [1]. Έχουν τη δυνατότητα να καταλύουν όλες τις «in vivo» βιοσυνθετικές αντιδράσεις στα ζωντανά κύτταρα για τη διατήρηση της «ζωής» αλλά και πολλές in vitro αντιδράσεις φυσικών και τεχνητών υποστρωμάτων εφόσον οι επιλεγμένες συνθήκες αντίδρασης είναι οι κατάλληλες. Συνδέονται με τα μόρια του υποστρώματος, μοντέλο «κλειδιού-κλειδαριάς» (Εικόνα 17), και ελαττώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυόμενης αντίδρασης.



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση δράσης ενζύμων. Μοντέλο «κλειδιού-κλειδαριάς»

2.2. Δομή και ιδιότητες ενζύμων

Τα ένζυμα ως βιοκαταλύτες έχουν τις εξής ιδιότητες [4]:

- Επιταχύνουν με πολύ μεγάλο ρυθμό (10^8 - 10^{20}) αντιδράσεις οι οποίες χωρίς τα ένζυμα δεν πραγματοποιούνται καθόλου ή πραγματοποιούνται με πολύ αργό ρυθμό
- Δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες
- Μετά το πέρας την αντίδρασης διατηρούν ακέραια τη χημική και φυσική δομή τους και τις ενζυμικές τους ιδιότητες

Ως προς τη σύστασή τους, πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως με περίπλοκη τρισδιάστατη δομή και με μοριακά βάρη που μπορούν να φτάνουν έως και μερικά εκατομμύρια g/mol. Η ενεργότητα τους εξαρτάται από τη δομική διαμόρφωσή τους, από την οποία δημιουργείται το ενεργό κέντρο του ενζύμου, δηλαδή συγκεκριμένες περιοχές στην επιφάνεια του ενζύμου. Το υπόστρωμα (αντιδρών σύστημα) αντιδρά με το ένζυμο στο ενεργό του κέντρο δίνοντας τα εκάστοτε προϊόντα [4].

Η χρήση των ενζύμων ως βιοκαταλύτες παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα [4]:

- Ισχυρή επιτάχυνση αντίδρασης ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Συνήθως απαιτούνται ήπιες συνθήκες αντίδρασης
- Εμφανίζουν ενάντιο- και στερεό-εκλεκτικότητα
- Οι καταλύτες είναι ανακυκλώσιμοι
- Υπάρχει η δυνατότητα χρήσης με τεχνική μάζας (solvent-free)

2.3. Κατηγορίες ενζύμων

Τα ένζυμα διακρίνονται σε έξι κατηγορίες με βάση την αντίδραση που καταλύουν [2]:

- Οξειδοαναγωγάσες, ένζυμα που καταλύουν την οξείδωση ή αναγωγή του υποστρώματος



- Τρανσφεράσες, ένζυμα που καταλύουν τη μεταφορά ομάδας από το ένα μόριο σε άλλο.



- Υδρολάσες, ένζυμα που καταλύουν υδρολυτικές διασπάσεις (διάσπαση δεσμού παρουσία νερού).



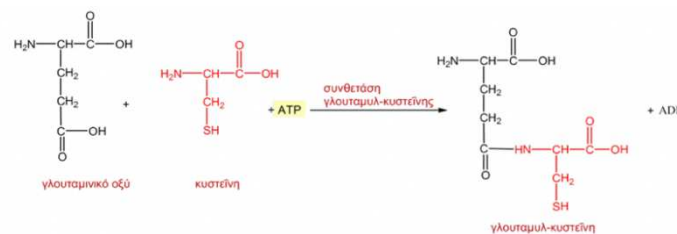
- Λυάσες, ένζυμα που καταλύουν τη δημιουργία διπλού δεσμού με απόσπαση μικρών μορίων



- Ισομεράσες, ένζυμα που καταλύουν ενδομοριακή μετακίνηση ομάδων ώστε το προϊόν που θα σχηματιστεί να είναι ισομερές με το υπόστρωμα.



- Συνθετάσες ή Λιγάσες, ένζυμα που καταλύουν την ένωση δύο μορίων, με ταυτόχρονη διάσπαση ATP.



2.4. Παράγοντες δράσης των ενζύμων

Για να μπορούν όμως τα ένζυμα να είναι λειτουργικά και αποδοτικά πρέπει να χρησιμοποιούνται με τις κατάλληλες συνθήκες. Κυρίως δύο παράγοντες επηρεάζουν ισχυρά τα ένζυμα: η θερμοκρασία και το pH.

- Επίδραση pH
Ορισμένα ένζυμα περιέχουν στα ενεργά τους κέντρα ιοντικές ομάδες, οι οποίες για να είναι λειτουργικές πρέπει να βρίσκονται στη κατάλληλη μορφή (όξινη ή βασική). Έτσι, οι μεταβολές στο pH του μέσου έχουν σαν

αποτέλεσμα αλλαγές της ιοντικής μορφής του ενεργού κέντρου, οπότε κατ' επέκταση μεταβολές και στη δραστικότητα του ενζύμου αλλά και στο ρυθμό της αντίδρασης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ιοντικές ομάδες μπορεί να περιέχει και το υποστρώμα οπότε τότε, το pH του μέσου επηρεάζει και τη συγγένεια του υποστρώματος με το ένζυμο. Τέλος, οι μεταβολές του pH μπορούν να μεταβάλλουν και τη τρισδιάστατη διαμόρφωση του ενζύμου. Για όλους αυτούς τους λόγους, τα ένζυμα είναι ενεργά μόνο σε ορισμένο εύρος τιμών pH [1].

- Επίδραση T
Γενικά, ο ρυθμός των ενζυμικά καταλυόμενων αντιδράσεων αυξάνεται με τη αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι ένα ορισμένο σημείο, μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, η ενζυμική δραστικότητα ελαττώνεται, λόγω της μετουσίωσης του ενζύμου. Άρα είναι πολύ σημαντικό, στις ενζυμικές αντιδράσεις να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του ενζύμου [1].
- Συγκέντρωση υποστρώματος
Η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί συνήθως σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Από ένα σημείο και πέρα όμως, περισσότερα μόρια υποστρώματος δεν οδηγούν σε μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης. Αυτό οφείλεται στην πλήρη κάλυψη από το υπόστρωμα του ενεργού κέντρου των διαθέσιμων μορίων του ενζύμου.
- Συγκέντρωση ενζύμου
Για δεδομένη συγκέντρωση υποστρώματος και για συγκεκριμένη τιμή του pH και της θερμοκρασίας, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του ενζύμου.

2.5. Ενζυμικός πολυμερισμός

Γενικά, η σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων πραγματοποιείται με τη βοήθεια συμβατικών ιοντικών ή μεταλλικών καταλυτών. Ωστόσο, σε πολλές

εφαρμογές (π.χ. βιοϊατρικές εφαρμογές) δεν είναι ανεκτά τα υπολείμματα αυτών των καταλυτών λόγω της τοξικότητάς τους [5].

Η καταλυτική δράση των ενζύμων κατά τον πολυμερισμό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, οπότε η χημική ισορροπία μπορεί να ελεγχθεί επιλέγοντας ανάλογα τις συνθήκες της αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο, οι υδρολάσες για παράδειγμα, οι οποίες είναι ένζυμα τα οποία γενικά καταλύουν την υδρόλυση δεσμών, κατά τον πολυμερισμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστροφα οδηγώντας στη σύνθεση πολυμερικών μορίων απουσία ύδατος. Μπορούμε δηλαδή με τις κατάλληλες συνθήκες, να ελέγξουμε τη χημική ισορροπία και να την μετατοπίσουμε προς τη συνθετική κατεύθυνση αντί της υδρολυτικής, οδηγώντας έτσι στη σύνθεση εστέρων, πεπτιδίων κτλ. Τα περισσότερα παραδείγματα πολυμερισμού στη διεθνή βιβλιογραφία εστιάζονται κυρίως στην καταλυόμενη εστεροποίηση από λιπάσες σε μη υδατικά μέσα, παρέχοντας έτσι μια φιλική μεθοδολογία προς το περιβάλλον [4].

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ενζυμικού πολυμερισμού

Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους όπου χρησιμοποιούνται χημικοί καταλύτες αντί για ένζυμα, ο ενζυμικός πολυμερισμός παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- Υψηλή καταλυτική δραστηριότητα
- Ήπιες συνθήκες αντίδρασης
- Ισχυρός έλεγχος της εναντιο-, χημειο- και αντι-επιλεκτικότητας
- Ελάχιστα παραπροϊόντα, οπότε «καθαρή» διαδικασία

Επομένως, ο ενζυμικός πολυμερισμός θεωρείται μια φιλική προς το περιβάλλον συνθετική διαδικασία για πολυμερή υλικά. Αποτελεί δηλαδή μια τεχνική που κατατάσσεται στην «πράσινη χημεία πολυμερών» [5].

Από την άλλη πλευρά, ο ενζυμικός πολυμερισμός απαιτεί συνήθως υψηλούς χρόνους αντίδρασης και χαρακτηρίζεται από αυστηρές απαιτήσεις για την απομάκρυνση παραπροϊόντων. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί επίσης το υψηλό κόστος των ενζύμων. Όλα αυτά, βέβαια οφείλονται εν μέρει στο ότι είναι μια νέα σχετικά τεχνική σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους και όσο οι

έρευνες πάνω σε αυτό τον τομέα αυξάνονται είναι πολύ πιθανό να βρεθούν λύσεις ή ενναλακτικές και σε αυτά τα προβλήματα.

2.6. Βιβλιογραφική ανασκόπηση ενζυμικού πολυμερισμού PBS

Το πλήθος των δημοσιεύσεων που καταγράφηκαν και οι ημερομηνίες δημοσίευσής τους οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η ενζυμική σύνθεση αποτελεί ένα ανοιχτό ερευνητικό πεδίο με περαιτέρω προοπτικές, ιδιαίτερα τη σημερινή εποχή όπου η αναζήτηση και εύρεση “πράσινων” μεθόδων είναι επιτακτική. Ο Πίνακας 2 συνοψίζει όλες τις δημοσιεύσεις που εντοπίστηκαν και οι οποίες αφορούν ενζυμική σύνθεση PBS. Στον ίδιο πίνακα αναγράφονται η πηγή, η τεχνική, η θερμοκρασία, το ένζυμο και τα αποτελέσματα, μοριακό βάρος και θερμικές ιδιότητες, του παραγόμενου PBS κάθε ερευνητικής ομάδας.

Κοινός παρονομαστής όλων των δημοσιεύσεων είναι η χρήση της 1,4-βουτανοδιόλης (BDO) ως ένα από τα δύο μονομερή. Ο Sugihara S. et al. χρησιμοποίησε ως δεύτερο μονομερές τον ηλεκτρικό διμεθυλεστέρα (dimethyl succinate)[8] , ενώ άλλοι το ηλεκτρικό οξύ (succinic acid) [6],[7] ή τον ηλεκτρικό διαιθυλεστέρα (diethyl succinate) [9]-[11],[13] .

Όσον αφορά το ένζυμο, όλοι οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ως ένζυμο μια λιπάση, και οι περισσότεροι επέλεξαν τη λιπάση με την εμπορική ονομασία Novozym 435. Το ποσοστό όμως του ενζύμου που πρόσθεσαν διέφερε, καθώς οι Azim H. et al., Jiang Y. et al. και Pellis A. et al. επέλεξαν 10 % wt. ([9],[10],[13],[14]), ενώ οι Vouyiouka S. et al., Ren L. et al. επέλεξαν 20 % wt. (σε σχέση με τη συνολική μάζα των μονομερών) [11],[12].

Μια άλλη σημαντική πειραματική παράμετρος είναι η θερμοκρασία. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας εξαρτάται ισχυρά από το ένζυμο, καθώς τα ένζυμα λόγω της πρωτεϊνικής φύσης τους υφίστανται διάφορες μεταβολές στη δομή τους ανάλογα με τη θερμοκρασία, όπως π.χ. μετουσίωση. Έτσι, είναι απαραίτητο η θερμοκρασία που θα επιλεγεί να βρίσκεται μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος όπου το ένζυμο δεν μετουσιώνεται και εμφανίζει μεγάλη δραστηριότητα. Η πλειοψηφία των ερευνών, οι οποίες χρησιμοποίησαν και το

εμπορικό ένζυμο N435, επέλεξαν θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 60-100 °C ([7],[9]-[13]), με εξαίρεση τον Sugihara S. et al., ο οποίος στην περίπτωση του πολυμερισμού μάζας επέλεξε θερμοκρασία 120 °C [8]. Από την άλλη πλευρά ο Linko Y. et al. επέλεξε θερμοκρασία 37 °C, καθώς το ένζυμο που χρησιμοποίησε δεν ήταν το εμπορικό N435 αλλά το R. Miehei lipase [6].

Σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ερευνών υπάρχει και στην τεχνική πολυμερισμού που έχει επιλεγεί (πολυμερισμός μάζας ή πολυμερισμός διαλύματος). Οι ερευνητές που διάλεξαν την δεύτερη τεχνική, χρησιμοποίησαν ως διαλύτη είτε το τολουόλιο [8],[12] είτε τον διφαινυλαιθέρα [6],[9]-[11].

Τέλος, όσον αφορά τα αποτελέσματα οι ερευνητές κατέληξαν σε αρκετά διαφορετικά μοριακά βάρη λόγω της διαφορετικής μεθόδου ή πειραματικών συνθηκών που επέλεξαν. Η πλειοψηφία των ερευνών, όμως, κατέληξαν σε σχετικά χαμηλά μοριακά βάρη όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2. Οι θερμικές ιδιότητες του ενζυμικά παραγόμενου PBS, σε όσες έρευνες παρουσιαζόταν, ήταν ικανοποιητικές [10],[11] και μάλιστα σύμφωνα με τους Vougiouka S. et. al., αν εφαρμοστεί ένα δεύτερο στάδιο πολυμερισμού στερεής κατάστασης (SSP), οι ιδιότητες αυτές βελτιώνονται σημαντικά [11],[14].

Πίνακας 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση ενζυμικού πολυμερισμού PBS

Πηγή	Τεχνική	Θερμοκρασία	Μονομερή	Ένζυμο	Μέσο Μοριακό Βάρος	Θερμικές Ιδιότητες
[6]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Διφαινυλαιθέρας)	37 °C	BDO, SA	<i>R. miehei</i> lipase	$M_w=2140$ g/mol	-
[7]	Πολυμερισμός μάζας	60 °C	BDO, SA	<i>Candida antarctica</i> lipase	$M_n=2900$ g/mol	-
[8]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Τολουένιο) (Direct Polycondensation)	100 °C	BDO, DMS	Novozym 435 (40 %)	PDI=3,7	-
	Πολυμερισμός μάζας (Ring-Opening Polymerization of Cyclic Oligomer)	120 °C			PDI=1,6	
[9]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Διφαινυλαιθέρας)	80, 95 °C	BDO, DES	Novozym 435 (10% wt.)	$M_w>35000$ g/mol	-
	Πολυμερισμός μάζας	60, 70, 80, 90 °C			$M_n=7000$ g/mol(80°C)	
[10]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Διφαινυλαιθέρας)	80 °C	BDO, DES	Novozym 435 (10% wt.)	PDI=1,91	$T_m=112,9$ °C
[11]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Διφαινυλαιθέρας)	75 °C	BDO, DES	Novozym 435 (20% wt.)	$M_n=3900$ g/mol	$T_c=56,4 \pm 2,7$ °C $T_m=92,6 \pm 2$ °C
[12]	Πολυμερισμός διαλύματος(δ/της: Τολουένιο)	60, 85, 95 °C	BDO, SA, Succinic (anhydride)	Novozym 435 (20% wt.)	$M_w=73000$ g/mol	-
[13]	Πολυμερισμός μάζας	85 °C	BDO, DES	Novozym 435 (10% wt.)	$M_n=851$ g/mol $M_w=1094$ g/mol	-
[14]	Πολυμερισμός μάζας	40 °C	BDO, DES	Novozym 435 (10% wt.)	$M_n=2750$ g/mol	-

2.7. Βιβλιογραφία

- [1] M. L. Shuler, F. Kargi. Συστήματα ακινητοποιημένων ενζύμων. In: Μηχανική Βιοδιεργασιών. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, 2005.
- [2] Ι. Σπηλιόπουλος, Ι. Βάκρος, Μ. Ξαπλαντέρη. Ένζυμα. In: Χημεία. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2015.
- [3] S. Kobayashi. Enzymatic Polymerization. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th edition. Herman F. Mark, Eds. US: John Wiley & Sons 2002.
- [4] Σ. Ν. Βουγιούκα. Διεργασίες Πολυμερισμού- Τεχνικές Πολυμερισμού. In: Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ 2014.
- [5] Y. Yanga, Y. Yua, Y. Zhanga, C. Liua, W. Shi, Q. Li. Lipase/esterase-catalyzed ring-opening polymerization: A green polyester synthesis technique. Process Biochemistry. Elsevier 46;2011: 1900-1908.
- [6] Y. Linko, M. Lämsä, X. Wu, E. Uosukainen, J. Seppälä, P. Linko, Biodegradable Products by Lipase Biocatalysis. Biotechnol. J., 1998; 66: 41-50.
- [7] H. Uyama, K. Inada, S. Kobayashi. Lipase-Catalyzed Synthesis of Aliphatic Polyesters by Polycondensation of Dicarboxylic Acids and Glycols in Solvent-Free System. Polym. J. 2000; 32:440-443.
- [8] S. Sugihara, K. Toshima, S. Matsumura. New Strategy for Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(Butylene Succinate) via Cyclic Oligomers. Macromol. Rapid Commun. 2006; 27:203-207.
- [9] H. Azim, A. Dekhterman, Z. Jiang, R. A. Gross, Candida Antarctica Lipase B Catalyzed Synthesis of Poly(Butylene Succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. ACS Symposium Series 2008; 999: 285-293.
- [10] Y. Jiang, A. J. J. Woortman, A. V. Ekenstein, K. Loos, Enzyme-Catalyzed Synthesis of Unsaturated Aliphatic Polyesters Based on Green Monomers from Renewable Resources. Biomolecules 2013; 3:461-480.
- [11] M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, E. Topakas, L. M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. Production of Biodegradable Polyesters via Enzymatic Polymerization and Solid State Finishing. J. Appl. Polym. Sci. 2014; 131:2-9.
- [12] L. Ren, Y. Wang, J. Ge, D. Lu, Z. Liu. Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(Butylene Succinate) and Its Copolymers. Macromol. Chem. Phys. 2015; 216:636-640.
- [13] A. Pellis, J. W. Comerford, A.J. Maneffa, M. H. Sipponen, J. H. Clark, T. J. Farmer. Elucidating Enzymatic Polymerisations: Chain-Length

Selectivity of *Candida Antarctica* Lipase B towards Various Aliphatic Diols and Dicarboxylic Acid Diesters. *Eur. Polym. J.* 2018; 106:79–84.

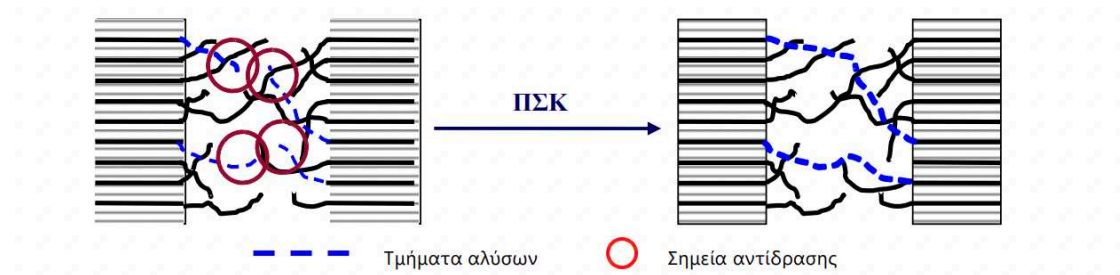
- [14] C. Gkountela, M. Rigopoulou, E. M. Barampouti, S. Vouyiouka. Enzymatic prepolymerization combined with bulk post-polymerization towards the production of bio-based polyesters: The case of poly(butylene succinate), *Eur. Polym. J.* 2021; 143:1-9.

Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (Solid State Polymerization)

3.1. Εισαγωγή στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP)

Τα πολυμερή συμπύκνωσης, όπως είναι για παράδειγμα τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες, παρασκευάζονται κυρίως μέσω τεχνικών πολυμερισμού μάζας ή/και διαλύματος. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις όμως, υπάρχει η απαίτηση εφαρμογής υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. για το PA 6,6: 250-270 °C, για το PET: 190-285 °C) για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας, και σε συνδυασμό με τους μεγάλους χρόνους παραμονής, ευνοούνται αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης το οποίο οδηγεί εν τέλει στην θερμική καταπόνηση και ποιοτική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος. Μια τεχνική η οποία μπορεί να βοηθήσει στην ποιοτική αναβάθμιση του τελικού προϊόντος είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (solid state polymerization, SSP) [1].

Ο SSP πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η συγκεκριμένη αυτή θερμοκρασία είναι υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) αλλά μικρότερη από το σημείο τήξης (T_m) του υλικού, ώστε να διατηρηθεί η στερεά κατάσταση του αντιδρώντος συστήματος. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η κινητικότητα των ακραίων ομάδων των μορίων (Εικόνα 18) οδηγώντας στον σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων, ενώ τα παραπροϊόντα απομακρύνονται από το διερχόμενο αδρανές αέριο ή λόγω της μειωμένης πίεσης που εφαρμόζεται [2].



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση αντιδράσεων πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές κατά τον SSP.

Οι χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης καθώς επίσης και η απουσία διαλύτη κατατάσσουν τον SSP στις «πράσινες» διεργασίες πολυμερισμού, καθώς συμβάλλει σημαντικά στην εξοικονόμηση συμβατικών ενεργειακών πόρων και περιλαμβάνει διαχείριση στερεάς αντιδρώσας μάζας, χωρίς να υπάρχει η απαίτηση μεταφοράς και ανάκτησης διαλυτών ή υγρών αποβλήτων, τα οποία ενδέχεται να είναι τοξικά [1].

3.2. Κατηγορίες και Τεχνικές SSP

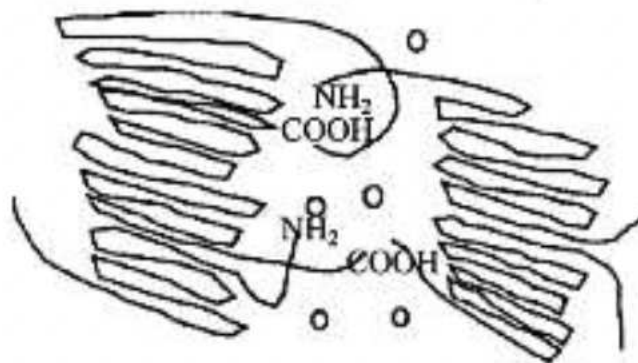
Η κατηγοριοποίηση του SSP εξαρτάται από το αν η πρώτη ύλη είναι μονομερές (άμεσος πολυμερισμός) ή προπολυμερές, δηλαδή πολυμερές μικρού ή μεσαίου μοριακού βάρους (μεταπολυμερισμός) [1].

⇒ Άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (direct solid state polymerization)

Στον άμεσο πολυμερισμό, το μονομερές μετατρέπεται σε πολυμερές μέσω μιας αντίδρασης που συμβαίνει εξολοκλήρου σε στερεά κατάσταση, καθώς η θερμοκρασία δεν ξεπερνά το σημείο τήξης (T_m) ούτε του μονομερούς, ούτε του σχηματιζόμενου πολυμερούς. Ουσιαστικά, πραγματοποιείται μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (solid-melt transition), η οποία οφείλεται στη δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, εξαιτίας της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος (νερού).

⇒ Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (solid state finishing/solid state post polymerization)

Σε αυτή την περίπτωση, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά ή άμορφα προπολυμερή, πολυμερή δηλαδή τα οποία έχουν μικρό ή μεσαίο μοριακό βάρος. Η θερμοκρασία, όπως και στον άμεσο πολυμερισμό, δεν ξεπερνά τη θερμοκρασία τήξης του προπολυμερούς και του τελικού πολυμερούς. Ο Zimmerman, έχει προτείνει το «μοντέλο των δύο φάσεων», σύμφωνα με το οποίο ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει η δυνατότητα κίνησης και διάχυσης τους (Εικόνα 19). Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης είναι παρόμοια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος [5].



Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση του «μοντέλου των δύο φάσεων» για την περίπτωση των πολυαμιδίων, όπου ο: H₂O ή ολιγομερή)

Ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης χρησιμοποιείται ευρέως σε διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής και συνήθως αποτελεί το στάδιο ολοκλήρωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παραγωγή πολυαμιδίου, και πιο συγκεκριμένα η περίπτωση του PA 6,6, ένα από τα πιο σημαντικά εμπορικά νάιλον, που αντιστοιχούν στο 40% της συνολικής

ζήτησης πολυαμιδίων. Η παραγωγή του αποτελείται από μια διαδικασία δύο ή τριών σταδίων, ανάλογα με το μοριακό βάρος που πρέπει να επιτευχθεί [4].

3.3. Παράμετροι SSP

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, καθώς περιλαμβάνει τόσο χημικά αλλά και φυσικά στάδια. Συνεπώς, η απόδοση της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Τα πιθανά ελέγχοντα στάδια της διεργασίας είναι [1]:

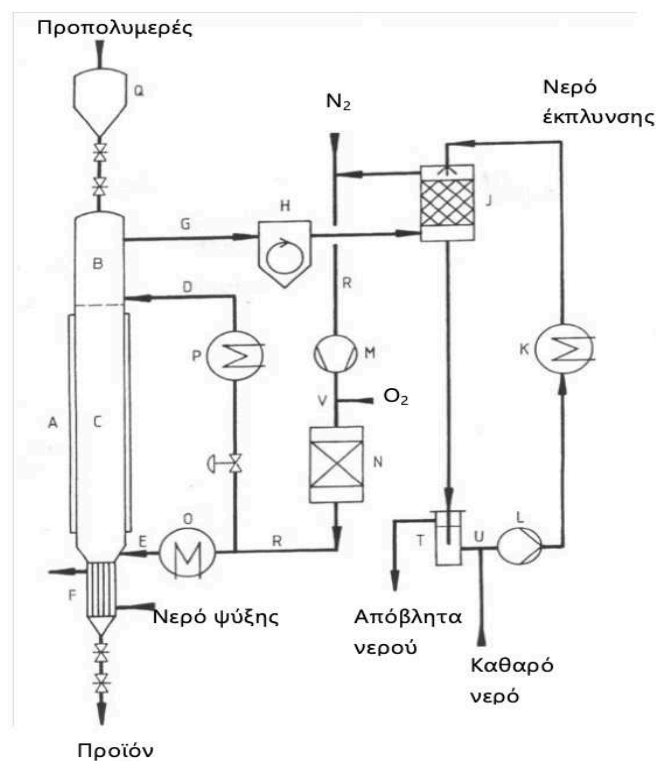
- Η χημική αντίδραση
- Η διάχυση των ακραίων δραστικών ομάδων στο στερεό πολυμερές
- Η διάχυση του παραπροϊόντος στο στερεό πολυμερές (εσωτερική διάχυση)
- Η διάχυση του παραπροϊόντος από την επιφάνεια του στερεού πολυμερούς προς την αέρια φάση του φέροντος αερίου (διάχυση επιφάνειας)

Καθένα από τα παραπάνω στάδια ενδέχεται να είναι σημαντικά βραδύτερο από τα άλλα, και έτσι να καθορίζει εκείνο το ρυθμό της όλης αντίδρασης.

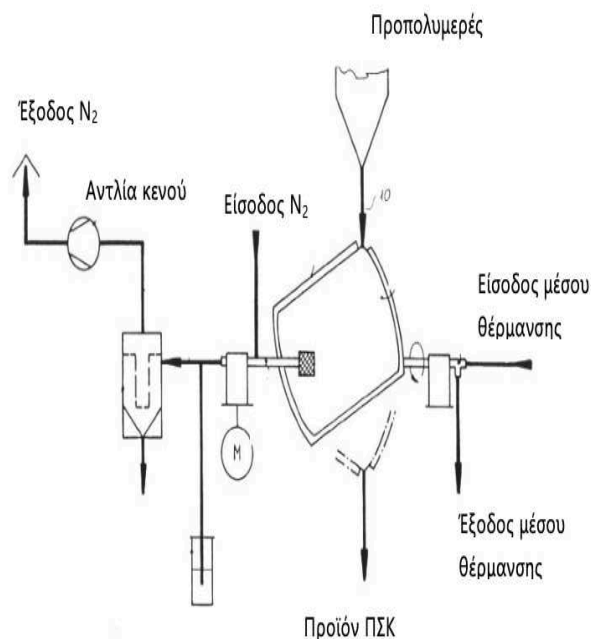
Στις περισσότερες μελέτες, η πιο κρίσιμη παράμετρος εμφανίζεται η θερμοκρασία αντίδρασης, λόγω της αλληλεπίδρασης της με όλα τα πιθανά ελέγχοντα στάδια καθώς παρεμβαίνει στη χημική αντίδραση, στην κινητικότητα των λειτουργικών τελικών ομάδων και στη διάχυση των παραπροϊόντων. Έχουν υπολογιστεί βελτιστοποιημένα εύρη θερμοκρασίας για μια ποικιλία πολυμερών, αλλά συνήθως το βέλτιστο είναι η θερμοκρασία να είναι λίγο κάτω από το T_m [6]. Σημαντική επίδραση έχει επίσης και το μοριακό βάρος του προπολυμερούς καθώς συνδέεται με υψηλή κρυσταλλικότητα, υψηλή συγκέντρωση και ομοιογενή κατανομή των δραστικών ομάδων στην άμορφη φάση. Έτσι, το υψηλό μοριακό βάρος επιδρά θετικά στην απόδοση του πολυμερισμού. Ομοίως, θετικά επιδρά η λεπτή κοκκομετρία της πρώτης ύλης σε συνδυασμό με υψηλούς ρυθμούς ροής του φέροντος αερίου. Τέλος, καθοριστική είναι και η χρήση καταλυτών (κυρίως ενώσεις φωσφόρου), εξαιτίας των οποίων αυξάνεται σημαντικά η απόδοση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης.

3.4. Διατάξεις SSP σε βιομηχανική κλίμακα

Σε βιομηχανική κλίμακα, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης πραγματοποιείται συνήθως είτε με συνεχή διεργασία σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (fixed bed) είτε με διεργασία διαλείποντος έργου σε περιστρεφόμενο δοχείο υπό κενό. Στην πρώτη περίπτωση, η πρώτη ύλη (ως μια μάζα στερεού), κινείται κατά μήκος της στήλης και αδρανές αέριο διαβιβάζεται κατά αντιστροφή (Εικόνα 20). Στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, η πρώτη ύλη εισάγεται σε ένα περιστρεφόμενο θερμαινόμενο δοχείο, ενώ ταυτόχρονα εφαρμόζεται κενό, και απομακρύνεται μετά την πάροδο του χρόνου αντίδρασης (Εικόνα 21) [1].



Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση συνεχούς διεργασίας SSP



Εικόνα 21: Σχηματική απεικόνιση ασυνεχούς διεργασίας SSP

Συνήθως, στις διεργασίες SSP εφαρμόζεται και μηχανική ανάδευση, με στόχο την ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας και μάζας σε όλο το σύστημα και την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων της αντιδρώσας πρώτης ύλης ειδικά σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 200°C [1].

3.5. Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα SSP

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, και ειδικότερα ο μεταπολυμερισμός, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα που καθιστούν τη χρήση του ελκυστική. Τα πολυμερή μεταπολυμερισμού έχουν συχνά βελτιωμένες ιδιότητες, επειδή οι ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις είναι περιορισμένες ή ακόμη και απουσιάζουν, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Τα προϊόντα εμφανίζουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες και αυξημένη κρυσταλλικότητα. Παρατηρείται επίσης, αύξηση του μοριακού βάρους. Επιπλέον, πρακτικά δεν υπάρχει περιβαλλοντική ρύπανση, καθώς δεν απαιτείται διαλύτης, και η διαδικασία μπορεί να είναι συνεχής.

Από την άλλη πλευρά, στον SSP ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία, και σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι σχετικά αργός σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος, λόγω της μειωμένης κινητικότητας των αντιδρώντων και της αργής διάχυσης των παραπροϊόντων [3],[8]. Έχει επίσης αναφερθεί, ότι κατά τη διάρκεια του SSP λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση των αντιδρώντων, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, το οποίο σχετίζεται με τη χαμηλή θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s) της αντιδρώσας μάζας και την κατακράτηση συμπυκνωμάτων στο σύστημα [3], [7].

3.6. Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στον συνδυασμό της ενζυμικής σύνθεσης, φιλικών προς το περιβάλλον, προπολυμερών (π.χ. PBS) με τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης με στόχο την αναβάθμιση των ιδιοτήτων τους (μοριακό βάρος και θερμικές ιδιότητες). Μέσω της μελέτης αυτής παραλαμβάνονται προϊόντα που δεν φέρουν υπολείμματα μεταλλικών καταλυτών ή παραπροϊόντα που προέρχονται από θερμική υποβάθμιση και επομένως είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές ή/και βιοεφαρμογές.

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την ενζυμική σύνθεση του PBS, αλλά και άλλων φιλικών προς το περιβάλλον πολυμερών όπως το PEF και το PBF είναι αρκετά περιορισμένη [9]-[12]. Ειδικά για το PBS, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην πλειοψηφία των διαθέσιμων ερευνητικών εργασιών πραγματοποιείται πολυμερισμός μέσω τεχνικής διαλύματος όπου επιλέγεται ως διαλύτης ο διαφαινυλεθέρας, η απομάκρυνση του οποίου είναι ιδιαίτερα δύσκολη λόγω του υψηλού σημείου βρασμού του (258°C). Επιπλέον, στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μεγάλος αριθμός διαλυτών για την ολοκλήρωση της διεργασίας και την παραλαβή του τελικού προϊόντος, γεγονός που δυσχεραίνει την κλιμάκωση της εκάστοτε διεργασίας. Διαπιστώνεται λοιπόν η αναγκαιότητα εύρεσης και ανάπτυξης μιας φιλικής προς το περιβάλλον διεργασίας παραγωγής ολιγομερών με ελεγχόμενο μοριακό βάρος και κρυσταλλικότητα, τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και σε εξειδικευμένες βιοϊατρικές εφαρμογές π.χ. σε

συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων, όπου απαιτούνται υψηλοί ρυθμοί αποικοδόμησης του πολυμερούς [13].

3.7. Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Ν. Βουγιούκα, Δ. Μ. Κορρές. Εργαστηριακός οδηγός «Μηχανικής παραγωγής πολυμερικών υλικών» Εσωτερικές Εκδόσεις ΕΜΠ 2020.
- [2] K. Ravindranath, R. A. Mashelkar. Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process. J. Appl. Polym. Sci. 1990; 39: 1325–1345.
- [3] S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani, C. D. Papaspyrides. Solid state polymerization. Prog. Polym. Sci. 2005; 30:10-37.
- [4] C. D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka. Fundamentals of Solid State Polymerization. In: Solid State Polymerization, C. D. Papaspyrides, S. N. Vouyiouka Eds. John Wiley & Sons, Inc. 2009.
- [5] J. Zimmerman. Equilibria in solid phase polyamidation. J. Polym. Lett. 1964; 10: 955-958.
- [6] J. F. McGehee, G. R. Boveri, P. A. Sechrist. Process and apparatus for cooling polymer in a reactor (UOP Llc). U.S. Patent 6,703,479, 2004 pp 1-11
- [7] R. K. Muerb. Device for granulating a thermoplastic, which is extruded from nozzles (Rieter Automatik GmbH). WO/2003/011547, 2006, pp.
- [8] C. D. Papaspyrides, Solid state polyamidation processes. Polym. Int. 1992; 29:293–298.
- [9] J. W. Comerford, F. P. Byrne, S. Weinberger, T. J. Farmer, G. M. Guebitz, L. Gardossi, A. Pellis. Thermal Upgrade of Enzymatically Synthesized Aliphatic and Aromatic Oligoesters. Materials 2020; 13:368.
- [10] J. C. Morales-Huerta, A. M. d. Ilarduya, S. Muñoz-Guerra. Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by Ring Opening Polymerization. Polymer 2016; 87:148-158.
- [11] A. J. J.E. Eerhart, M. K. Patel, Replacing fossil based PET with biobased PEF. Process analysis, energy and GHG balance. Energy Environ. Sci. 2012; 5:6407-6422.
- [12] Y. Jiang, D. Maniar, A. J. J. Woortman, G. O. R. Alberda van Ekenstein, K. Loos. Enzymatic Polymerization of Furan-2,5-Dicarboxylic Acid-Based Furanic- Aliphatic Polyamides as Sustainable Alternatives to Polyphthalamides. *Biomacromolecules* 2015; 16:3674–3685.
- [13] J. Zhou, X. Wang, K. Hua, C. Duan, W. Zhang, J. Ji, X. Yang, Enhanced mechanical properties and degradability of poly(butylene succinate) and poly(lactic acid) blends. Iranian Polym. J. (English Edition) 2013; 22:267–275.

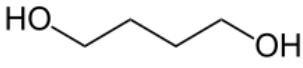
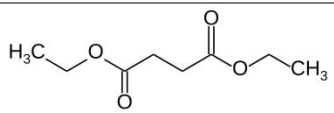
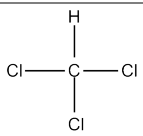
4.1. Ενζυμική σύνθεση PBS

Στη συγκεκριμένη ενότητα αναφέρονται οι πρώτες ύλες που επιλέχθηκαν και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και εν συνεχεία περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, καθώς και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν στα προϊόντα της διεργασίας.

4.1.1. Υλικά

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS) στο στάδιο του ενζυμικού προπολυμερισμού είναι η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO) και ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας (DES). Και τα δύο μονομερή βρίσκονται σε υγρή μορφή υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σημειώνεται ότι, σε αντίθεση με τη χημική κατάλυση της παραγωγής του PBS, για την ενζυμική σύνθεση επιλέχθηκε η χρήση του εστέρα του ηλεκτρικού οξέος, αντί για το ίδιο το οξύ, διότι το ένζυμο N435 έχει εξειδίκευση σε υποστρώματα εστέρων και όχι οξέων [1]. Ειδικά για το PBS έχει παρατηρηθεί ότι ο πολυμερισμός δεν καθίσταται δυνατός παρουσία του ηλεκτρικού οξέος. Το ένζυμο που χρησιμοποιήθηκε είναι η εμπορική λιπάση B του μύκητα *Candida antarctica* B (Novozym 435, N435) και ως διαλύτης του PBS χρησιμοποιήθηκε το χλωροφόρμιο. Βασικές πληροφορίες για τα αντιδραστήρια παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αντιδραστήρια για την ενζυμική σύνθεση PBS

	Αντιδραστήριο	Προμηθευτής	Δομή
ΜΟΝΟΜΕΡΗ	1,4-βουτανοδιόλη (BDO)	Alfa Aesar	
	Ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας (DES)	Alfa Aesar	
ΔΙΑΛΥΤΗΣ	Χλωροφόρμιο	Sigma Aldrich	
ΕΝΖΥΜΟ	Novozym 435	Novozymes	

4.1.2. Όργανα και συσκευές

Οι ενζυμικοί πολυμερισμοί των πειραμάτων PBS πραγματοποιήθηκαν στον περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buchi) (Εικόνα 22) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ. Για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε θερμόμετρο υδραργύρου το οποίο ήταν τοποθετημένο μέσα στο λουτρό. Η αντίδραση λάμβανε χώρα σε σφαιρική φιάλη των 10 ml, η οποία βρισκόταν σε συνεχή ήπια περιστροφή. Λόγω των μικρών ποσοτήτων, η διήθηση των προϊόντων πραγματοποιούνταν σε σύστημα μικροδιήθησης. Τέλος, για την ξήρανση των προϊόντων χρησιμοποιούνταν απαγωγός, καθώς και ξηραντήρας συνδεδεμένος με αντλία υψηλού κενού (Rotary pump RV5, Edwards Vacuum).

4.1.3. Πειραματική διαδικασία

Ενζυμικός πολυμερισμός

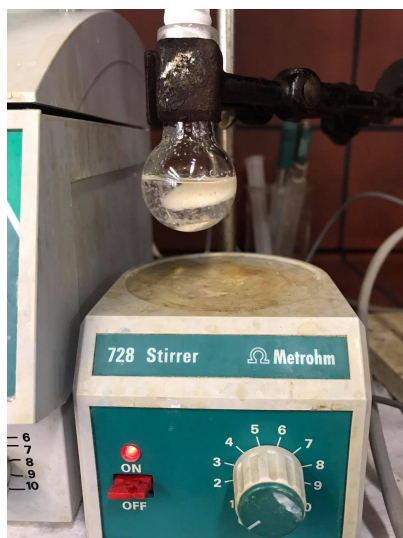
Αρχικά, ζυγιζόταν συγκεκριμένη ποσότητα μονομερών 1,4-BDO και DES ώστε να έχουμε στοιχειομετρική αναλογία 1 για ποσότητα 6 mmole. Τα μονομερή στη συνέχεια εισέρχονταν σε σφαιρική φιάλη των 10 ml, η οποία συνδεόταν στον

περιστροφικό εξατμιστήρα και πραγματοποιούνταν προανάδευση στους 40 °C για μία ώρα, ώστε να παραλαμβάνεται ένα ομοιογενές μίγμα μονομερών. Έπειτα, ακολουθούσε η προσθήκη του ενζύμου N435 σε ποσότητα ίση με το 10% του συνολικής μάζας των μονομερών. Από αυτή τη χρονική στιγμή ξεκινούσε η αντίδραση, η οποία πραγματοποιούνταν σε δύο στάδια: αρχικά στους 40 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση για 24 ώρες και στη συνέχεια στους 90°C, σε πίεση 20 mbar για 2 ώρες. Οι συνθήκες του δεύτερου σταδίου καθορίστηκαν μετά από σχετική διερεύνηση (80, 85, 90 και 95 °C, 20 και 200 mbar, 2 και 6 h). Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της αντίδρασης το μίγμα μετατρέποταν από ένα λεπτόρρευστο σε ένα παχύρρευστο υγρό. Το τελικό προϊόν του δεύτερου σταδίου, ήταν ένα λευκό στερεό που καταβυθιζόταν και συνυπήρχε με το ένζυμο. Προέκυψε λοιπόν βάσει αυτών των παρατηρήσεων το συμπέρασμα ότι η αντίδραση ξεκινούσε στο πρώτο στάδιο και προχωρούσε σημαντικά με την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου.



Εικόνα 22: Πειραματική διάταξη ενζυμικού προπολυμερισμού

Μετά το πέρας και του δεύτερου σταδίου, η σφαιρική φιάλη απομακρυνόταν από τον περιστροφικό εξατμιστήρα και προσθέταμε 10-12 ml χλωροφορμίου ώστε να διαλυθεί το PBS. Η διάλυση του προϊόντος στο διαλύτη πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια μαγνητικής ανάδευσης (Εικόνα 23).



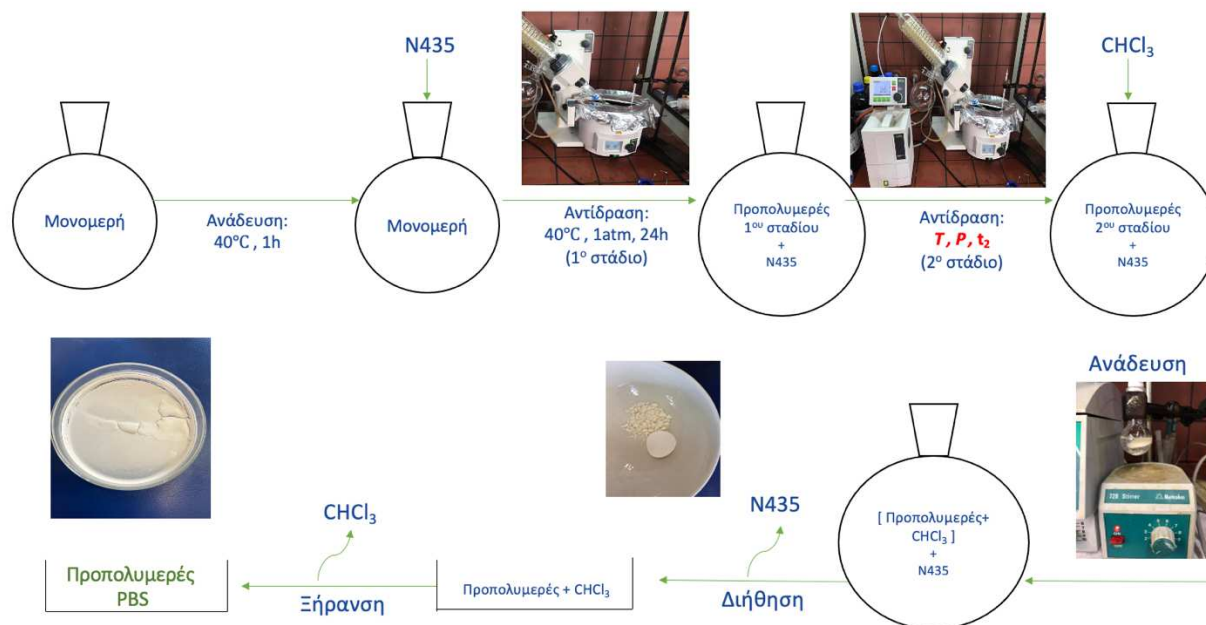
Εικόνα 23: Μαγνητική ανάδευση για τη διάλυση του σχηματιζόμενου PBS στο χλωροφόρμιο



Εικόνα 24: Ένζυμο που έχει απομακρυνθεί μετά το πέρας της αντίδρασης

Έπειτα, πραγματοποιούνται διήθηση υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί το ένζυμο από το διάλυμα χλωροφορμίου-προϊόντος (Εικόνα 24). Το διήθημα (διαλυμένο PBS σε χλωροφόρμιο) αφηνόταν στον απαγωγό ώστε να εξατμιστεί η μεγαλύτερη ποσότητα του χλωροφορμίου. Στη συνέχεια το δείγμα εισάγονταν σε ξηραντήρα στον οποίο εφαρμοζόταν υψηλό κενό με τη βοήθεια αντλίας υψηλού κενού μέχρι να απομακρυνθούν υπολειπόμενα ίχνη διαλύτη. Ο έλεγχος της διαδικασίας της ξήρανσης γινόταν σταθμικά, μέχρι να επιβεβαιωθεί ότι από το δείγμα δεν απομακρύνεται άλλο χλωροφόρμιο και επομένως η μάζα του να

παραμένει σταθερή. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται συνοπτικά στην Εικόνα 25.



Εικόνα 25: Πειραματική διαδικασία ενζυμικής σύνθεσης PBS, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης

Η μαζική/σταθμική απόδοση της ενζυμικής σύνθεσης των προπολυμερών υπολογιζόταν με βάση την Εξίσωση 1:

$$\text{Εξίσωση 1} \quad \text{μαζική απόδοση (\%)} = \frac{w_{\text{πειρ.}}}{w_{\text{θεωρ.}}} \cdot 100$$

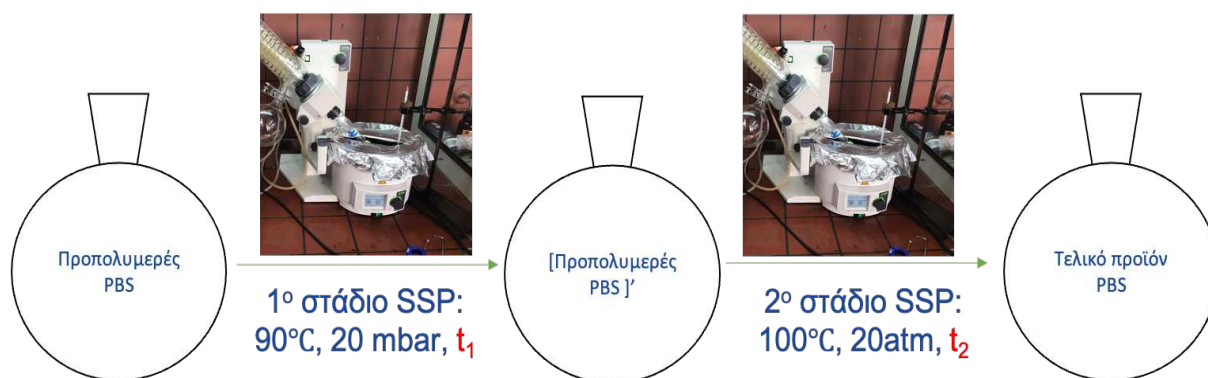
Όπου $w_{\text{πειρ.}}$ η παραλαμβανόμενη μάζα του προϊόντος (g) και $w_{\text{θεωρ.}}$ η θεωρητική μάζα του προϊόντος με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (g).

Για την κλιμάκωση της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες μονομερών (60 mmole, κλίμακα δεκαπλάσια της μικροκλίμακας) σε στοιχειομετρική αναλογία. Με την κλιμάκωση της πειραματικής διαδικασίας η θεωρητική μάζα του προϊόντος ήταν 10 g.

Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) προπολυμερών PBS

Ο μεταπολυμερισμός μάζας στερεάς κατάστασης (SSP) πραγματοποιήθηκε, όπως και ο ενζυμικός προπολυμερισμός, στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Ως προπολυμερές, χρησιμοποιήθηκε το προπολυμερές PBS που συντέθηκε κατά το πείραμα κλιμάκωσης στις βέλτιστες συνθήκες.

Ο SSP εφαρμόστηκε σε δύο διακριτά στάδια, για τα οποία διερευνήθηκε ο βέλτιστος χρόνος, υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Για το πρώτο στάδιο (90°C, 20mbar) δοκιμάστηκαν οι χρόνοι αντίδρασης 1, 2 και 3 h. Όλα τα προϊόντα αξιολογήθηκαν ως προς τις θερμικές του ιδιότητες και το μοριακό τους βάρος. Στο δείγμα το οποίο παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα εφαρμόστηκε στη συνέχεια το 2^ο στάδιο SSP κατά το οποίο εφαρμόστηκε υψηλότερη θερμοκρασία (100 °C) και εξετάστηκαν οι χρόνοι 4, 6 και 8 h. Σημειώνεται, ότι η θερμοκρασία 100 °C ήταν η υψηλότερη δυνατή, ώστε να πληρούνται οι προϋποθέσεις του SSP, δηλαδή να προσεγγίζεται το σημείο τήξης του υλικού, αλλά να εξασφαλίζεται ότι το δείγμα παραμένει σε στερεή κατάσταση. Η πειραματική διαδικασία του SSP παρουσιάζεται συνοπτικά στην Εικόνα 26.



Εικόνα 26: Πειραματική διαδικασία SSP, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης

4.2. Ενζυμική σύνθεση PBF και PEF

4.2.1. Υλικά

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBF) στο στάδιο του ενζυμικού προπολυμερισμού είναι η 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO) και ο 2,5-φουρανδικαρβοξυλικός διαιθυλεστέρας. Όσο αναφορά, την ενζυμική σύνθεση του πολυ(φουρανοδικού αιθυλεστέρα) (PEF) τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι η αιθυλενογλυκόλη (EG) και ο 2,5-φουρανδικαρβοξυλικός διαιθυλεστέρας. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε και στις δυο περιπτώσεις ήταν το διχλωρομεθάνιο (DCM).

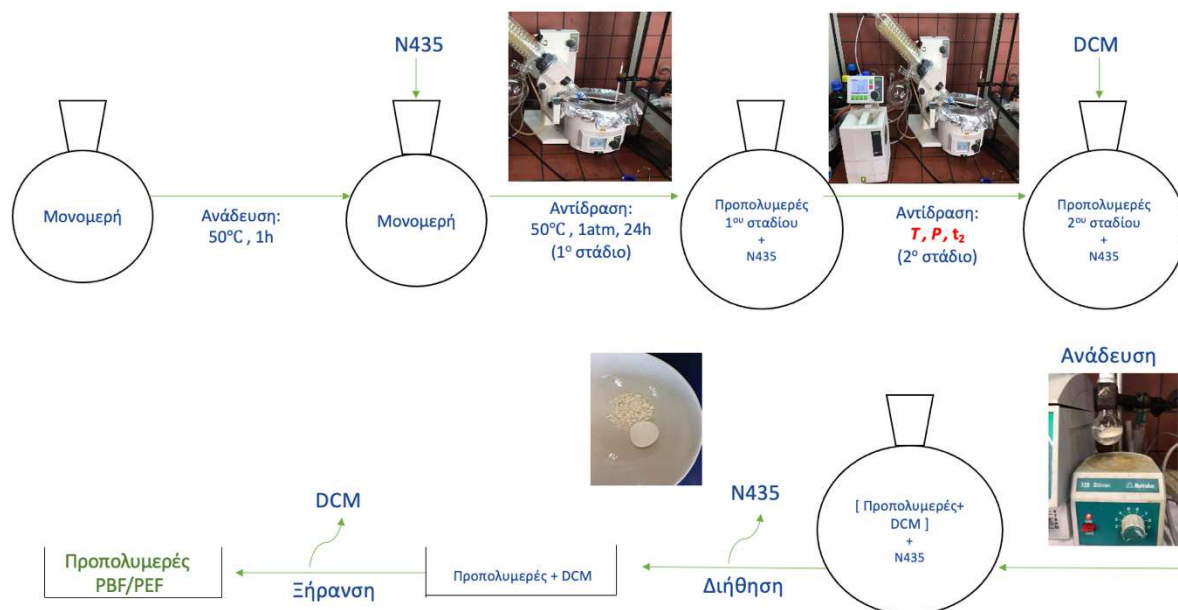
Σημειώνεται ότι επιλέχθηκε η χρήση του εστέρα του 2,5-φουρανδικαρβοξυλικού οξέος, αντί για το ίδιο το οξύ, διότι το ένζυμο N435 έχει εξειδίκευση σε υποστρώματα εστέρων και όχι οξέων [1].

4.2.2. Όργανα και συσκευές

Τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στον ενζυμικό προπολυμερισμό του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBF) είναι κοινά με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ενζυμική σύνθεση PBS (βλέπε υποενότητα 4.2.2)

4.2.3. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία των ενζυμικών προπολυμερισμών των PBF και PEF (Εικόνα 27) είναι επίσης κοινή με αυτή του PBS, με τη διαφοροποίηση της θερμοκρασίας του πρώτου σταδίου της αντίδρασης που ήταν οι 50 °C, αντί για 40 °C, καθώς ο 2,5-φουρανδικαρβοξυλικός διαιθυλεστέρας (2,5-FDCA) είναι στερεός και εμφανίζει σημείο τήξης 46-48 °C. Επιπλέον, ως διαλύτης των προπολυμερών χρησιμοποιήθηκε το διχλωρομεθάνιο (DCM).



Εικόνα 27: Πειραματική διαδικασία ενζυμικής σύνθεσης PBF/PEF, με κόκκινο χρώμα είναι οι παράμετροι βελτιστοποίησης

4.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού προπολυμερών και τελικών προϊόντων

4.3.1. Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) είναι ένα φαινόμενο απορρόφησης ενέργειας που λαμβάνει χώρα όταν πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων, οι οποίοι βρίσκονται σε στατικό μαγνητικό πεδίο, εκτεθούν σε δεύτερο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτή η απορρόφηση ενέργειας είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο συζευγμένο ή ελεύθερο και χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό του μορίου [9].

Πολλά είδη πυρήνων, θετικά φορτισμένων περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα και λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες αλληλεπιδρώντας συνεπώς με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα να αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ενδεικτικά ένας περιστρεφόμενος πυρήνας ^1H ή ^{13}C (και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό πρωτονίων και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό νετρονίων) όταν τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό ώστε το δικό του μικρό μαγνητικό πεδίο να διαταχθεί είτε παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο είτε

αντιπαράλληλα. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία και εξαιτίας αυτού προκύπτει ο όρος «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός».

Επίσης οι πυρήνες περιβάλλονται από ηλεκτρόνια και, όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό. Συνεπώς, οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε διαφορετικό ηλεκτρονικό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα. Έτσι λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα NMR για κάθε διακριτό πυρήνα άνθρακα ή υδρογόνου κάποιου μορίου.

Σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Εικόνα 34) ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το πραγματικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που υφίστανται οι πυρήνες, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε έναν χημικά διακριτό πυρήνα του μορίου [10].

Σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου και το δεξιό η πλευρά υψηλού πεδίου. Γενικά τα υδρογόνα δίπλα σε κορεσμένα κέντρα εμφανίζονται σε μικρές τιμές (δεξιά πλευρά φάσματος), λόγω της μεγαλύτερης προστασίας τους από τα περιβάλλοντα ηλεκτρόνια. Για το συντονισμό αυτών των υδρογόνων απαιτείται ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, τα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με

άνθρακες που έχουν δίπλα τους ηλεκτραρνητικά άτομα (π.χ. N, O) προστατεύονται λιγότερο αποτελεσματικά και χρειάζονται ασθενέστερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονισθούν και απορροφούν στην αριστερή πλευρά του φάσματος [11].

Το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή. Μετρώντας ηλεκτρονικά, δηλαδή ολοκληρώνοντας το εμβαδόν κάθε κορυφής, είναι δυνατό να μετρήσουμε τον σχετικό αριθμό των κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο.

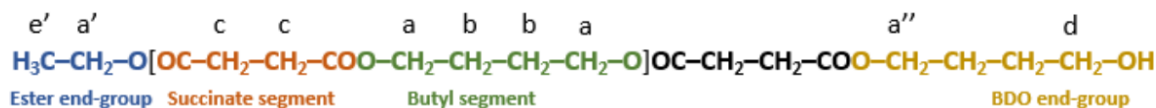
Συχνό φαινόμενο αποτελεί, ωστόσο, η απορρόφηση ενός πρωτονίου (μια κορυφή ενός πυρήνα) να διασπάται σε πολλές στενές κορυφές. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών spin γειτονικών χημικά ισοδύναμων ατόμων [11].

Συγκεντρωτικά, οι πληροφορίες που δίνει ένα φάσμα NMR είναι:

- Ο αριθμός των σημάτων: πόσα διαφορετικά είδη πρωτονίων υπάρχουν.
- Η θέση (χημική μετατόπιση) των σημάτων: είναι το πρωτόνιο θωρακισμένο ή αποπροστατευμένο.
- Η ένταση (ολοκλήρωση) του σήματος: ανάλογη του πλήθους πρωτονίων αυτού του είδους.
- Σχάση σήματος (πολλαπλότητα): ο αριθμός των γειτονικών πρωτονίων.

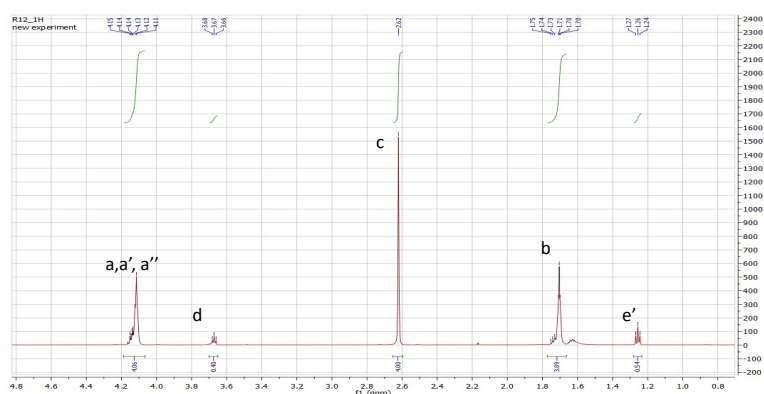
Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους μέσω H-NMR

Στην Εικόνα 28, παρουσιάζεται η δομή του PBS. Ανάλογα το «περιβάλλον» που βρίσκεται κάθε υδρογόνο, δηλαδή πόσα υδρογόνα υπάρχουν γύρω του, κάθε υδρογόνο έχει κατηγοριοποιηθεί σε μια από τις ομάδες: a, a', b, c, d, e, e' (Πίνακας 4).



Εικόνα 28: Δομή PBS

Στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 29) παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του PBS:



Εικόνα 29: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ PBS

Πίνακας 4: Ονομασία υδρογόνων ανάλογα το "περιβάλλον" τους και η ένταση απορρόφηση τους

Χαρακτηριστικά θέσης υδρογόνου	Θέση	Ονομασία υδρογόνων σύμφωνα με την Εικόνα 28.	δ (ppm)	Πολλαπλότητα κορυφής
Ανήκουν σε άτομο C που βρίσκεται δίπλα στον εστερικό δεσμό, εντός της δ.μ.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$	a	4,16	
Ανήκουν σε άτομο C της ακραία αιθυλομάδας, που συνδέεται με O, εκτός της δ.μ.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{O}C-$	a'		
Ανήκουν σε άτομο C που βρίσκεται δίπλα σε απλά άτομα C, εντός της δ.μ.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	b	1,70	
Ανήκουν στα εσωτερικά άτομα C της ακραίας βουτυλομάδας, εκτός της δ.μ.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	e		
Ανήκουν σε άτομο C που βρίσκεται δίπλα στον C του εστερικού δεσμού, εντός της δ.μ.	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$	c	2,62	
Ανήκουν σε άτομο C που βρίσκεται δίπλα στον εστερικό δεσμό, εκτός της δ.μ. και στον C που ενώνεται με το ακραίο $-\text{OH}$.	$-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	d	3,67	
Ανήκουν σε άτομο C της αιθυλομάδας που ενώνεται με άτομο O, εκτός της δ.μ.	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	e'	1,26	

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$\bar{M}_n = \frac{I_a - I_d - \frac{2}{3}I_{e'}}{4} \cdot M_a + \frac{I_c}{4} \cdot M_c + \frac{I_d}{2} \cdot M_d + \frac{I_{e'}}{3} \cdot M_{e'}$$

$$0,5 \cdot \left(\frac{I_d}{2} + \frac{I_{e'}}{3} \right)$$

όπου

- M_i = μοριακό βάρος της ομάδας που βρίσκεται το υδρογόνο i
- I_i = η ένταση απορρόφησης (ολοκλήρωμα) που αντιστοιχεί στην ομάδα i του άνθρακα, όπου $i = a, a', b, b', c, d, e, e'$

Επιπλέον, για τον υπολογισμό του ποσοστού των εστερικών ομάδων στο δείγμα μας, χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$\text{Ποσοστό ακραίων εστερικών ομάδων} = \frac{\frac{I_{e'}}{3}}{\frac{I_{e'}}{3} + \frac{I_d}{2}} \cdot 100$$

4.3.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Για την εξέταση της χημικής δομής αλλά και την ταυτοποίηση ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, η οποία ανήκει στις Φασματομετρικές τεχνικές και συγκεκριμένα κατατάσσεται στην μοριακή φασματομετρία, όπου η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μόνο με μόρια της ύλης. Επομένως, οι πληροφορίες που λαμβάνονται μετά το τέλος κάθε μέτρησης αφορούν τα μόρια του δείγματος.

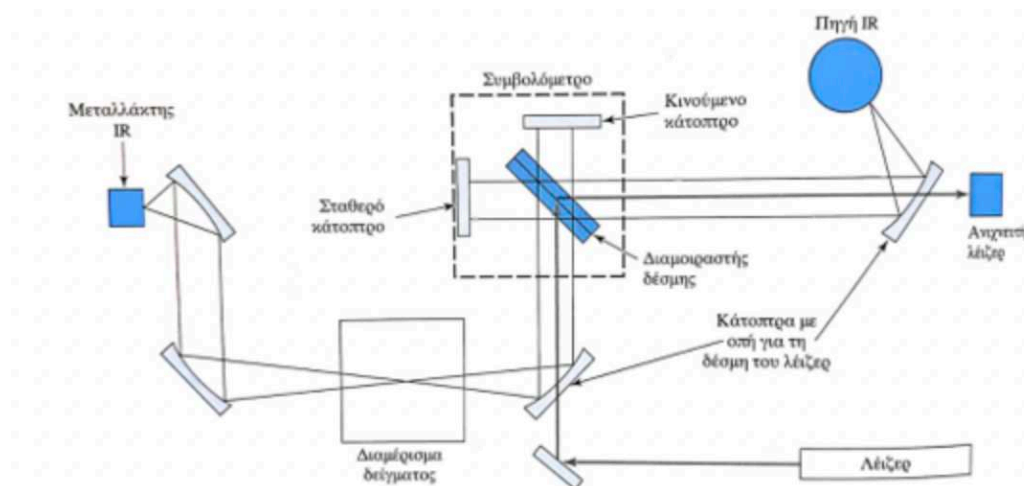
Με την υπέρυθη φασματοσκοπία στην ουσία μετρείται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα. Προϋπόθεση για να μπορεί ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία είναι να εμφανίζει διπολική ροπή. Με την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου.

Συνήθως στα μόρια συναντώνται οι ακόλουθοι βασικοί τύποι δονήσεων οι οποίοι είναι [13]:

A. Δονήσεις τάσης (stretching vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O – H είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (symmetric stretching) και ασύμμετρες (asymmetric stretching).

B. Δονήσεις κάμψης (bending vibrations) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:

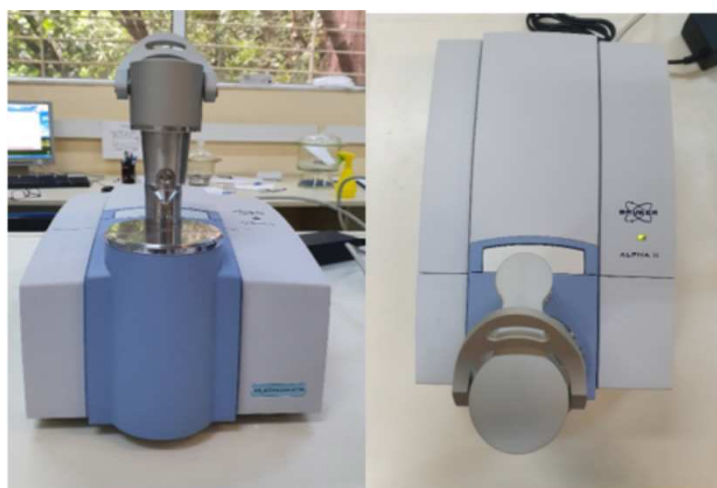
- Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.
- Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Δονήσεις σείσης (wagging vibrations) οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane).



Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση φασματομέτρου FTIR με μονή δέσμη

4.3.2.1. Πειραματική διάταξη FTIR-ATR

Μετά την παραλαβή του τελικού προπολυμερούς PBS από το πείραμα της μεγάλης κλίμακας, η χημική του δομή αναλύεται στο Platinum-ATR ALFA II Bruker (Εικόνα 31): Μια μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται πάνω στον κρύσταλλο του οργάνου και γίνεται η σάρωση του σε εύρος $400-4000\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 31: Όργανο Platinum-ATR ALFA II Bruker

4.3.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC

Η Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μία διαδεδομένη μέθοδο θερμικής ανάλυσης πολυμερικών υλικών για τη μελέτη των θερμικών μεταπτώσεών τους. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη εξαιτίας κυρίως της ταχύτητας, της ευκολίας πραγματοποίησης και της διαθεσιμότητάς της [2]. Μέσω της ανάλυσης DSC δύναται να προσδιοριστούν φυσικές ή χημικές αλλαγές σε ένα δείγμα ως συνέπεια της μεταβολής της θερμοκρασίας. Σε αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία (T_c) και η ενθαλπία (ΔH_c) κρυσταλλώσεως, η θερμοκρασία (T_m) και η ενθαλπία (ΔH_m) τήξης κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης (T_d).

Η διάταξη DSC πραγματοποιεί «σάρωση» μίας ορισμένης από το χρήστη θερμοκρασιακής περιοχής και μελετά τη συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Ειδικότερα, η διάταξη φέρει δύο θερμαινόμενους υποδοχείς στους οποίους τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες/ δειγματοφορείς/ καψίδια (pans) αλουμινίου. Η μία κυψελίδα περιέχει το δείγμα, ενώ η άλλη κυψελίδα ονομάζεται κυψελίδα αναφοράς (reference) και είναι συνήθως κενή. Το περιβάλλον των υποδοχέων είναι κλειστό και συνήθως αδρανές γεγονός που επιτυγχάνεται με ροή αζώτου ή ευγενών αερίων. Ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει ταυτόχρονα τους υποδοχείς που φέρουν τις κυψελίδες με ρυθμό θέρμανσης ορισμένο από το χρήστη. Η θερμοκρασία των υποδοχέων προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.

Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενό τους (φορτωμένο και κενό) και επομένως το φορτωμένο με δείγμα καψίδιο απαιτεί περισσότερη θερμότητα/ισχύ για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Η αρχή της DSC βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή/και τη θερμοκρασία, για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας, καθώς τα δύο δείγματα θερμαίνονται ή ψύχονται με το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα [2],[3]. Στα γραφήματα DSC οι ενδόθερμες διεργασίες, όπως η τήξη, καταγράφονται ως κορυφές, συνήθως θετικές και οι εξώθερμες, όπως η κρυστάλλωση, συνήθως ως αρνητικές κορυφές

ανάλογα τη ρύθμιση του υπολογιστή. Τα εμβαδά που περικλείονται στις κορυφές εκφράζουν την απορροφούμενη (για ενδόθερμες διεργασίες) ή εκλυόμενη (για εξώθερμες) θερμότητα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος που έχει χρησιμοποιηθεί (διαδικασία κανονικοποίησης) [3],[4].

4.3.3.1. Πειραματική διαδικασία DSC

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων των αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε την τοποθέτηση υλικού περίπου 10 mg σε κατάλληλα κυλινδρικά καψίδια (pans) αλουμινίου, ζύγιση των δειγμάτων και αεροστεγή σφράγιση των καψιδίων με μεταλλικά καλύμματα με τη βοήθεια ειδικής πρέσας. Στο κάλυμμα δημιουργήθηκε οπή εξαερισμού στο μέγεθος της μύτης βελόνας. Το μικρό μέγεθος του δείγματος προϋποθέτει μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του προϊόντος. Έπειτα, το εκάστοτε δείγμα είναι έτοιμο προς τοποθέτηση στον αντίστοιχο υποδοχέα της διάταξης DSC.

Οι θερμοκρασιακές συνθήκες πραγματοποίησης των μετρήσεων ήταν τέτοιες, ώστε να αναδεικνύονται οι θερμικές ιδιότητες των προϊόντων. Αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα υπεβλήθησαν σε θερμικούς κύκλους, περνώντας από θερμοκρασίες όπου συμβαίνουν θερμικές μεταπτώσεις. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργήθηκε αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου (20 ml min^{-1}). Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων PBS εφαρμόστηκε ο θερμικός κύκλος 1, που περιγράφεται παρακάτω με βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$:

Θερμικός κύκλος 1:

- $25 \rightarrow 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1^η θέρμανση)
- 2 min στους $150 \text{ }^\circ\text{C}$
- $150 \rightarrow -10 \text{ }^\circ\text{C}$ (ψύξη)
- 2 min στους $-10 \text{ }^\circ\text{C}$
- $-10 \rightarrow 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (2^η θέρμανση)

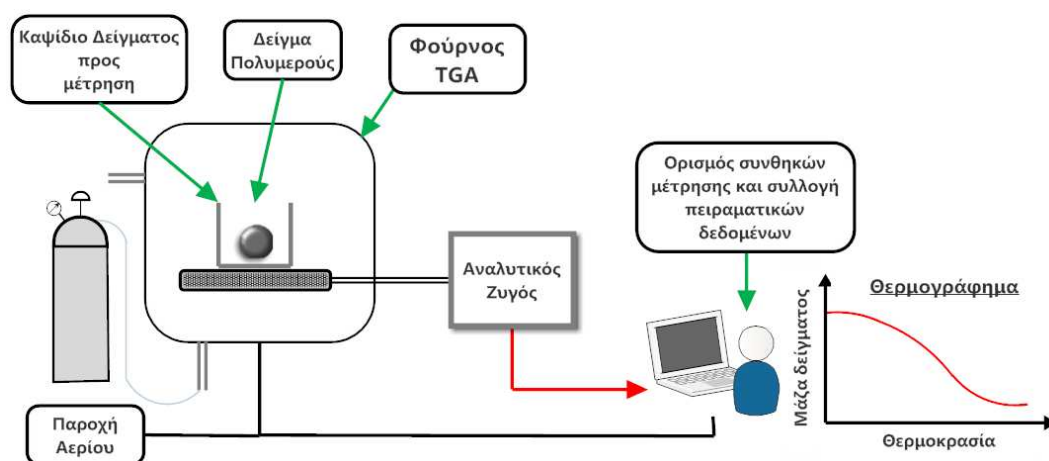
Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων PBF και PEF εφαρμόστηκε ο θερμικός κύκλος 2, που περιγράφεται παρακάτω με βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$:

Θερμικός κύκλος 2:

- 25 → 250 °C (1^η θέρμανση)
- 2 min στους 250 °C
- 250 → 25 °C (ψύξη)
- 2 min στους 25 °C
- 25 → 250 °C (2^η θέρμανση)

4.3.4. *Θερμοβαρουμετρική ανάλυση TGA*

Η θερμοσταθμική ή Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA) αποτελεί μία διαδεδομένη θερμική μέθοδο ανάλυσης. Η TGA είναι η τεχνική η οποία καταγράφει τη μάζα (βάρος) του δείγματος, καθώς αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το βασικότερο τμήμα του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μεγάλης ακρίβειας μέσα σε ένα φούρνο. Το όργανο καλείται και θερμοζυγός (thermobalance) εξαιτίας του ζυγού που φέρει. Τα κύρια τμήματα μίας σύγχρονης TGA διάταξης είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων/επεξεργασίας δεδομένων (Εικόνα 32) [3].



Εικόνα 32: Σχηματική απεικόνιση διάταξης TGA

Η θερμοσταθμική ανάλυση μελετά τη θερμική συμπεριφορά των υλικών και πιο συγκεκριμένα εφαρμόζεται συνήθως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητάς τους, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Η έκθεση του δείγματος σε ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οδηγεί στη συλλογή πληροφοριών για τις διεργασίες που έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στο βάρος του δείγματος. Αυτές οι διεργασίες δύναται να είναι θερμική διάσπαση του υλικού, οξείδωση του υλικού, αντιδράσεις με αέρια, αφαίρεση της υγρασίας ή διαλυτών και άλλες φυσικές ή χημικές διαδικασίες που σχετίζονται με αλλαγή στο βάρος του δείγματος. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση του υλικού [3].

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ορισμένες από το χρήστη συνθήκες ανάλυσης και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Οι σημαντικότερες παράμετροι του πειράματος είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [3]. Όσον αφορά το περιβάλλον αερίου δύναται να είναι αδρανές (π.χ. He, N₂, Ar), οξειδωτικό (π.χ. O₂, αέρας) ή αναγωγικό (π.χ. 8 – 10 % H₂ σε N₂) [4].

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζει συνήθως την αλλαγή στο βάρος (w) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και το ρυθμό μεταβολής του βάρους (dw/dT). Οι συχνά παρατηρούμενες απώλειες βάρους του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες οφείλονται συνήθως σε εκροφές συστατικών, όπως π.χ. της υγρασίας γύρω στους 100 °C. Η διάσπαση των πολυμερών που ακολουθεί συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες δύναται να είναι ενός ή περισσότερων σταδίων. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης/διάσπασης (T_d) ορίζεται συχνά η θερμοκρασία όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους. Το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα μέσω του γραφήματος της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους (dw) ως προς τη θερμοκρασία.

4.3.4.1. Πειραματική διαδικασία TGA

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση του θερμοζυγού TGA/DSC 1 STAR^e System της Mettler Toledo (Εικόνα 33). Τα δείγματα που τέθηκαν σε θερμική επεξεργασία, είχαν ξηραθεί προηγουμένως. Τα περισσότερα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 30 στους 600 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και ροή φέροντος αέριου αζώτου.



Εικόνα 33: Διάταξη TGA

Από το θερμογράφημα που προκύπτει εξάγονται με κατάλληλη επεξεργασία η T_d και το επί τοις εκατό υπόλειμμα μάζας (% Υ.Μ) το οποίο προκύπτει ως το % κλάσμα της τελικής μάζας που παραμένει στο θερμοζυγό προς την αρχική μάζα του δείγματος.

4.3.5. Ιξωδομετρία αραιού διαλύματος

Η ιξωδομετρία αραιού διαλύματος ανήκει στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, χωρίς δυνατότητα χημικής αντίδρασης με τον διαλύτη ή αντίδρασης αποπολυμερισμού, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας. Ουσιαστικά πρόκειται για μια τεχνική κατά την οποία συσχετίζεται ο χρόνος εκροής ενός διαλύτη με το χρόνο εκροής ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη και την ίδια

θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εκροής του διαλύματος τόσο μεγαλύτερο είναι και το μοριακό βάρος του πολυμερούς [5]. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι κυριότερες εκφράσεις ιξώδους.

Πίνακας 5: Χρήσιμες εκφράσεις ιξώδους για την ιξωδομετρία διαλύματος

Όρος	Μονάδες Μεγεθών	ISO (IUPAC)	BS 5168
$v = \frac{\eta}{\rho}$	η : σε cP ρ : σε $\frac{g}{ml}$ v : σε cSt	Λόγος Ιξώδους - Πυκνότητας	Κινηματικό Ιξώδες
$\eta_{rel} = RV = \frac{\eta}{\eta_0}$	η_0 : απόλυτο ιξώδες διαλύτη σε cP	Λόγος Ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό Ιξώδες (Relative Viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$	-	Σχετική Αύξηση Ιξώδους	Ειδικό Ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	C : συγκέντρωση διαλύματος σε (g/ 100ml) η_{red} : σε $\frac{dl}{g}$	Αριθμός Ιξώδους	Ανηγμένο Ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{C} = \frac{\ln RV}{C}$	η_{inh} : σε $\frac{dl}{g}$	Λογαριθμικός Αριθμός Ιξώδους	Συμφυές Ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$	$[\eta]$: σε $\frac{dl}{g}$	Οριακός Αριθμός Ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό Ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Το ιξώδες ενός αραιού διαλύματος πολυμερούς σχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς με μία γνησίως αύξουσα συμπεριφορά. Επιπλέον, το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού (t) και με τις διαστάσεις ενός τριχοειδούς ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [6],[8]. Επομένως, ο υπολογισμός του μοριακού βάρους του πολυμερούς δύναται να πραγματοποιηθεί έμμεσα με καταγραφή του χρόνου ροής ενός πολυμερικού διαλύματος από ένα τριχοειδές.

$$\text{Εξίσωση 2} \quad \eta = \frac{\Delta P \pi r^4}{8 V L} t$$

όπου:

η : το απόλυτο ιξώδες του ρευστού,

ΔP : η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δύο άκρα του τριχοειδούς,

r : η ακτίνα του τριχοειδούς,

t : ο χρόνος εκροής του ρευστού,

V : ο όγκος του εκρέοντος υγρού,

L : το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου.

Η εξίσωση του Poiseuille (Εξίσωση 2) μπορεί να γραφεί στην ακόλουθη μορφή [6],[8]:

$$\text{Εξίσωση 3} \quad \eta = K_V \rho t$$

όπου η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα του ρευστού (g ml^{-1}), K_V η σταθερά του ιξωδομέτρου ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$), που εξαρτάται από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά και t ο χρόνος εκροής (s).

Βάση της Εξίσωσης 3 προκύπτουν ορισμένες χρήσιμες εκφράσεις ιξώδους οι οποίες υπολογίζονται πειραματικά χρησιμοποιώντας το χρόνο εκροής τόσο του διαλύτη (t_0) όσο και του πολυμερικού διαλύματος (t) γνωστής συγκέντρωσης (C). Η σταθερά του ιξωδομέτρου είναι σταθερή και δεν είναι συνάρτηση της φύσης του εξεταζόμενου ρευστού, επομένως διάλυμα και διαλύτης έχουν ίδια τιμή σταθεράς ιξωδομέτρου K_V .

Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι καθώς η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, C , τείνει στο μηδέν, τότε η πυκνότητα του διαλύματος (ρ) τείνει να αποκτήσει την πυκνότητα του διαλύτη (ρ_0). Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί σε απλοποίηση των υπολογισμών αν τα παρασκευαζόμενα πολυμερικά διαλύματα θεωρηθούν αρκούντως αραιά ($\leq 1\% \text{ w/v}$) [6].

Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Για άπειρη αραιώση διαλύματος, δηλαδή όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διαλύτη τείνει στο μηδέν, τότε η τιμή του αριθμού ιξώδους (η_{red}) ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$. Σε αραιά διαλύματα πολυμερών, ($\eta_{sp} \ll 1, [\eta] C \ll 1$), ο προσδιορισμός του $[\eta]$ δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω της σειράς Huggins [6], [7]:

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C + \dots$$

όπου:

k_H : σταθερά Huggins, ανεξάρτητη του μοριακού βάρους, η οποία εξαρτάται από το σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας και λαμβάνει τιμές από 0,3 (πλούσιος διαλύτης) έως 0,5 (φτωχός διαλύτης).

Μία καλή εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους $[\eta]$ προκύπτει από μετρήσεις ιξώδους σε μία δεδομένη συγκέντρωση (single point determination) χρησιμοποιώντας πλήθος εκφράσεων [6], [7].

Τέλος, ο οριακός αριθμός ιξώδους $[\eta]$ συνδέεται με το μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης των Mark – Houwing – Sakurada [6]:

$$\text{Εξίσωση 4} \quad [\eta] = K M_V^a$$

όπου:

K : σταθερά για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη με τιμές συνήθως από 0,5 έως $5 \times 10^{-4} (dl g^{-1})(g mol^{-1})^{-a}$,

M_V : μέσου – ιξώδους μοριακό βάρος πολυμερούς ($g mol^{-1}$),

a : σταθερά για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη με τιμές από 0,5 (φτωχός διαλύτης) έως 0,8 (πλούσιος διαλύτης).

Για την εξασφάλιση της κατά το δυνατόν αξιοπιστίας των μετρήσεων τέθηκαν οι εξής προϋποθέσεις:

- Η καθαρότητα του ιξωδομέτρου, είναι απαραίτητη, διότι η ύπαρξη ακαθαρσιών μέσα σε αυτό μπορεί να παρεμποδίσει τη φυσιολογική ροή, αποτελώντας σημαντικό παράγοντα λανθασμένης διαδικασίας μέτρησης και σφαλμάτων. Έτσι, πριν τη χρήση του ιξωδομέτρου αυτό έπρεπε να ξεπλυθεί με ακετόνη και να ξηραθεί με χρήση αέρα. Επίσης, μετά τη χρήση έπρεπε να ξεπλυθεί με το χρησιμοποιούμενο διαλύτη για την απομάκρυνση υπολειμμάτων πολυμερούς και μετά με ακετόνη.
- Η κάθετη τοποθέτηση του ιξωδομέτρου κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι απαραίτητη, ώστε η δύναμη της βαρύτητας να είναι κοινή για όλα τα δείγματα και να μην αναλύεται σε συνιστώσες.
- Η απουσία φυσαλίδων ή ασυνεχών τμημάτων στο χώρο μεταξύ των δύο χαραγών ή στο τριχοειδές είναι, επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση.

Από κάθε διάλυμα λαμβάνονται 3 μετρήσεις, η απόκλιση των οποίων δεν πρέπει να ξεπερνά το 2 % [6]. Ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

4.3.5.1. Πειραματική διαδικασία ιξωδομετρίας

Για την περίπτωση της ιξωδομετρίας των διαλυμάτων PBS, επιλέχθηκε το χλωροφόρμιο (CHCl_3) ως διαλύτης ενώ για τα δείγματα PBF και PEF επιλέχθηκε ως διαλύτης μίγμα φαινόλης και τετραχλωροαιθανίου (1/1, w/w).

Αρχικά, ζυγίστηκαν συγκεκριμένες ποσότητες για κάθε δείγμα. Ακολούθησε η διάλυσή τους σε συγκεκριμένη ποσότητα χλωροφόρμιου σε εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 10 ml. Η τελική συγκέντρωση των διαλυμάτων ήταν 0,2 (ή 0,5) % w/v. Τα δείγματα αφέθηκαν για μισή ώρα στις φιάλες με χρήση πώματος υπό ήπια μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να διασφαλιστεί η διάλυση των πολυμερών στο διαλύτη. Ακόμη, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του υδατόλουτρου όπου θα βυθιστεί το ιξωδομέτρο. Η επιλογή της θερμοκρασίας έγινε λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς του πειράματος (π.χ. πτητικότητα διαλύτη), αλλά και την τιμή θερμοκρασίας για την οποία υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για τις σταθερές K και α της εξίσωσης των Mark – Houwing – Sakurada (Εξίσωση 4) για το εξεταζόμενο σύστημα διαλύτη-πολυμερούς. Στον Πίνακα καταγράφονται οι τιμές των σταθερών, που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα χλωροφορμίου – PBS στους 25 °C και για τα

συστήματα PBF και PEF – μίγμα φαινόλης/ τετραχλωροαιθανίου (1/1, w/w). Επομένως, η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ρυθμίστηκε στους 25 °C.

Πίνακας 6: Σταθερές K και α της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada

Διαλύτης	Πολυμερές	Θερμοκρασία (°C)	$K ((dl/g)(g/mol)^{-a})$	a
Χλωροφόρμιο	PBS	25	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,78
Μίγμα φαινόλης/ τετραχλωροαιθανίου	PBF/PEF	25	$4,68 \cdot 10^{-4}$	0,68

Ο προσδιορισμός του οριακού αριθμού ιξώδους $[\eta]$ για το υπό μελέτη σύστημα πραγματοποιείται μέσω της εξίσωσης των Solomon Ciuta:

$$\text{Εξίσωση 5} \quad [\eta] = \frac{1}{C} \cdot \sqrt{2 \cdot (\eta_{sp} - \ln(\eta_r))}$$

Το ιξωδόμετρο πρέπει να ικανοποιεί την προϋπόθεση ότι το δείγμα και ο καθαρός διαλύτης του θα πρέπει να έχουν χρόνους ροής $t > 100 \text{ sec}$ [6]. Έτσι, λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους και των χαμηλών συγκεντρώσεων, επιλέχθηκε ιξωδόμετρο με αρκετά λεπτό τριχοειδές για το PBS, το Cannon-Ubbelohde Semi-Micro με σταθερά $K = 0,002 \text{ cS/s}$ και το Ubbelohde με σταθερά $K = 0,095 \text{ cS/s}$ για τα PBF και PEF.

Εξάλλου, όπως προκύπτει από τις παραπάνω εξισώσεις, αύξηση της σταθεράς του ιξωδόμετρου K_V συνοδεύεται από μείωση στο χρόνο εκροής του ρευστού. Το ιξωδόμετρο της πειραματικής διαδικασίας ικανοποιούσε τις χρονικές προϋποθέσεις που προαναφέρθηκαν.

Η ιξωδομέτρηση ενός δείγματος απαιτεί τον προσεκτικό καθαρισμό του χρησιμοποιούμενου ιξωδομέτρου και την ξήρανση αυτού με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Η τοποθέτηση του διαλύματος στο ιξωδόμετρο έγινε με χρήση διηθητικού χαρτιού, ώστε να μην εισέλθουν ακαθαρσίες. Το εκάστοτε δείγμα αποχύνεται και πληρώνει το μεγάλο θάλαμο του ιξωδομέτρου, φτάνοντας λίγο πάνω από τη μέση της 1^{ης} χαραγής. Πριν από κάθε μέτρηση το πληρωμένο με δείγμα ιξωδόμετρο παραμένει επί 5 λεπτά περίπου μέσα στο υδατόλουτρο (Εικόνα 34)

ώστε να αποκτήσει την απαιτούμενη θερμοκρασία, εν προκειμένω τους 25 °C. Στη συνέχεια προσαρμόζεται πουάρ στο σκέλος του τριχοειδούς και το δείγμα αναρροφάται μέχρι να ξεπεράσει κατά 1 με 2 cm την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου. Η διαδικασία της αναρρόφησης προϋποθέτει ταυτόχρονα το κλείσιμο του χαρακτηριστικού βοηθητικού σκέλους των τύπου Ubbelohde ιξωδομέτρων, ώστε να γίνει αναρρόφηση. Ακολούθως, ανοίγεται το βοηθητικό σκέλος και διακόπτεται η αναρρόφηση του ρευστού οπότε το υγρό αφήνεται να ρεύσει υπό την επίδραση της βαρυτικής δύναμης. Ο χρόνος εκροής αντιστοιχίζεται στο χρόνο που χρειάζεται το ρευστό, διαλύτης ή πολυμερικό διάλυμα, να διέλθει από την άνω χαραγή έως την κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου.



Εικόνα 34: Ιξωδόμετρο τοποθετημένο μέσα σε υδατόλουτρο

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων αποτελούνταν από:

- Εσμυρισμένες κωνικές φιάλες των 10 mL
- Φίλτρα και χωνί διήθησης
- Ποτήρι ζέσεως των 250 mL
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας για την εμβάπτιση του ιξωδομέτρου
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-2} sec

4.4. Βιβλιογραφία

- [1] Strem Chemicals Inc. Catalog. 06-3120.
https://www.strem.com/uploads/technical_notes/06-3120tech.pdf
(20/5/21)

- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. Principles of Instrumental Analysis. 7th edition. US: CENGAGE Learning 2016.
- [3] Α. Παππά. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: χρωματογραφικές, θερμικές, ηλεκτρομετρικές, φασματομετρία μάζας. Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2004.
- [4] B. Wunderlich. Thermal analysis of polymers. 1st edition. Berlin: Springer-Verlag 2005.
- [5] Α. Πορφύρης. Μελέτη Παραγωγής Πολυαμιδίων Υψηλού Αλειφατικού Περιεχομένου. Διπλωματική Εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [6] Ε. Τ. Πολυμερών, Επιλογή εργαστηριακών ασκήσεων κατεύθυνσης πολυμερών (Θεωρία - Πείραμα - Κατ' οίκον Εργασία). Αθήνα: Εσωτερικές εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2014.
- [7] F. W. Billmeyer. Methods for estimating intrinsic viscosity. J. Polym. Sci. 1949; 4:83–86.
- [8] R. J. Young and P. A. Lovell. Introduction to polymers. 3rd edition . US: CRC Press. 1991.
- [9] Α. Μοροπούλου. Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2010.
- [10] J. Mc Murry. Οργανική χημεία Τόμος Ι. Ηράκλειο (Κρήτης): Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2005.
- [11] Μ. Όξεκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 1987.
- [12] L. Ragupathy, U. Ziener, R. Dyllick-Brenzinger, B. Von Vacano, K. Landfester. Enzyme- catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. J. Mol. Catal. B Enzym. 2012; 76:94-105.
- [13] Μ. Κουή. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. 2015

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα ενζυμικής σύνθεσης PBS

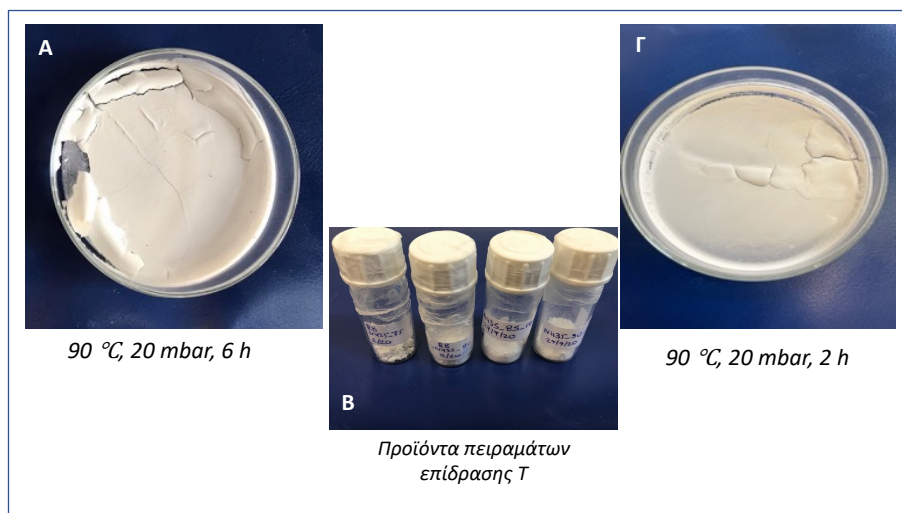
Κατά τον ενζυμικό προπολυμερισμό του PBS, όπως έχει ήδη αναφερθεί, διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος) του 2^{ου} σταδίου της αντίδρασης. Αρχικά εξετάστηκαν οι θερμοκρασίες 80, 85, 90 και 95 °C με την εφαρμογή κενού 200 mbar για 2 h. Από τα πειράματα αυτά, καταλήξαμε ότι ιδανικότερες θερμοκρασίες είναι οι 90 και 95 °C, και για αυτό το λόγο σε αυτές τις θερμοκρασίες εφαρμόσαμε υψηλότερο κενό 20 mbar για 2 h. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου, και έτσι πραγματοποιήσαμε το 2^ο στάδιο της αντίδρασης για 6 h στα πειράματα τα οποία είχαν εμφανίσει τα καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή στις συνθήκες 90°C, 20 mbar και 95°C, 200 mbar.

Συμπερασματικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης, και δόθηκε επιπλέον χρόνος στο σύστημα ώστε να διερευνηθεί αν η παράμετρος αυτή επηρεάζει το τελικό προϊόν.

5.1. Ενζυμική σύνθεση PBS σε μικροκλίμακα

5.1.1. Μακροσκοπική μορφολογία προϊόντων PBS ενζυμικού προπολυμερισμού

Η μορφολογία των προϊόντων του ενζυμικού πολυμερισμού συσχετίζεται με τις ιδιότητές τους (πχ μοριακό βάρος). Τα χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερή είναι συνήθως ιξώδη υγρά, σε αντίθεση με τα υψηλότερου μοριακού βάρους, τα οποία βρίσκονται σε στερεή μορφή [1]. Η μορφολογία των προϊόντων PBS που συντέθηκαν μέσω ενζυμικού προπολυμερισμού στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογείται ως ικανοποιητική, δεδομένου ότι ήταν στην πλειοψηφία τους λευκά στερεά, που μετατράπηκαν εύκολα σε ελευθέρως ρέουσα σκόνη (free-flowing powder). Ενδεικτικά παρουσιάζεται η μορφολογία των προϊόντων που συντέθηκαν ενζυμικά σε συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου 90 °C, 20 mbar, 6 h και 2h αντίστοιχα (Εικόνα 35).

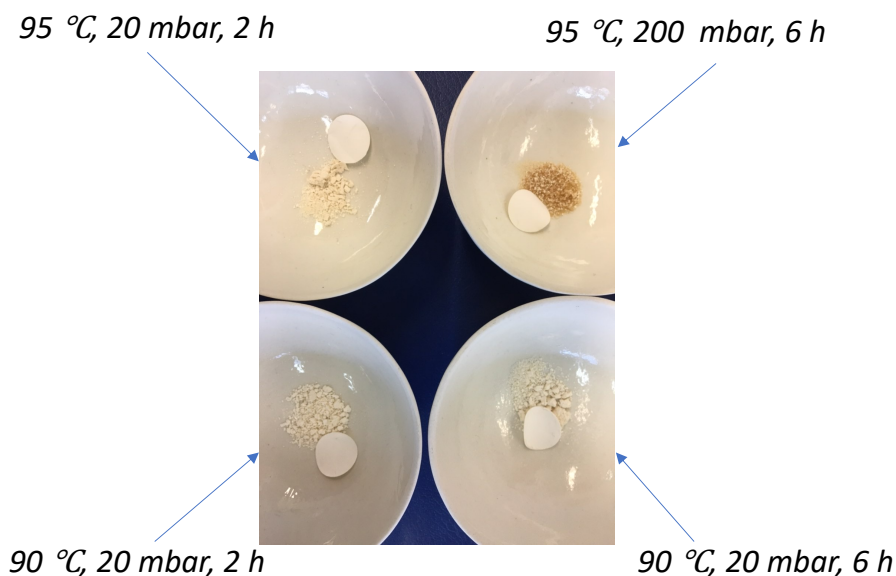


Εικόνα 35: Μορφολογία προϊόντος: Α) Πειράματος 90 °C, 20 mbar, 6 h, Β) Πειραμάτων επίδρασης T, Γ) Πειράματος 90 °C, 20 mbar, 2 h

Υπήρξαν όμως κάποιες περιπτώσεις, όπου η μορφολογία των πειραμάτων ήταν διαφορετική. Για την ακρίβεια στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες 95 °C, 20 mbar, 2 h και 95 °C, 200 mbar, 6 h το προϊόν δεν ήταν λευκό στερεό, αλλά διαφανές και ιδιαίτερα κολλώδες (sticky) συγκριτικά με τα προϊόντα που συντέθηκαν στα υπόλοιπα πειράματα (Εικόνα 36) . Επιπλέον, στις δύο αυτές περιπτώσεις μετά το πέρας της αντίδρασης το ένζυμο εμφάνισε ένα υποκίτρινο και ένα έντονο κίτρινο χρώμα αντίστοιχα (Εικόνα 37).



Εικόνα 36: Μορφολογία τελικού προϊόντος πειραμάτων: 95 °C, 200 mbar, 6 h (αριστερά) και 90 °C, 20 mbar, 6 h (δεξιά).



Εικόνα 37: Μορφολογία ενζύμων πειραμάτων που εμφάνισαν κίτρινο χρώμα

Βάσει αυτών των πειραματικών παρατηρήσεων φαίνεται ότι η υψηλότερη θερμοκρασία που ελέγχθηκε (95°C) ενδεχομένως μειώνει την απόδοση του ενζύμου ή και να το αποικοδομεί σημαντικά με αποτέλεσμα να σχηματίζονται χαμηλότερου μοριακού βάρους ολιγομερή συγκριτικά με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

5.1.2. Αποδόσεις αντιδράσεων ενζυμικού προπολυμερισμού

Μετά το πέρας κάθε πειραματικής δοκιμής, το παραλαμβανόμενο προϊόν, ξηραινόταν σε 2 στάδια: πρώτα στον απαγωγό και στην συνέχεια σε ξηραντήρα συνδεδεμένο με αντλία υψηλού κενού. Μετά την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, το προϊόν ζυγίζοταν και ακολουθούσε ο υπολογισμός της μαζικής απόδοσης της διεργασίας.

Η θεωρητική μάζα του προϊόντος προκύπτει υπολογίζοντας τα γραμμομόρια των μονομερών που ζυγίστηκαν. Το μονομερές που κατά τη ζύγιση βρίσκεται σε έλλειμμα (λόγω σφαλμάτων στη χρήση των οργάνων) θα καθορίσει τη θεωρητική μάζα του προϊόντος. Για τον υπολογισμό της θεωρητικής μάζας γίνεται η παραδοχή ότι όλη η ποσότητα των μονομερών καταναλώνεται προς παραγωγή μορίων PBS και αιθανόλης, δηλαδή ότι η μετατροπή της αντίδρασης

είναι $p = 1$. Οπότε, η θεωρητική μάζα του προϊόντος είναι όση η μάζα του μονομερούς σε έλλειμα και η στοιχειομετρικά ανάλογη μάζα του μονομερούς σε περίσσεια πλην τη μάζα της παραγόμενης αιθανόλης. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μαζικές αποδόσεις όλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη μελέτη του ενζυμικού προπολυμερισμού του PBS σε μικροκλίμακα.

Πίνακας 7: Μαζικές αποδόσεις πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

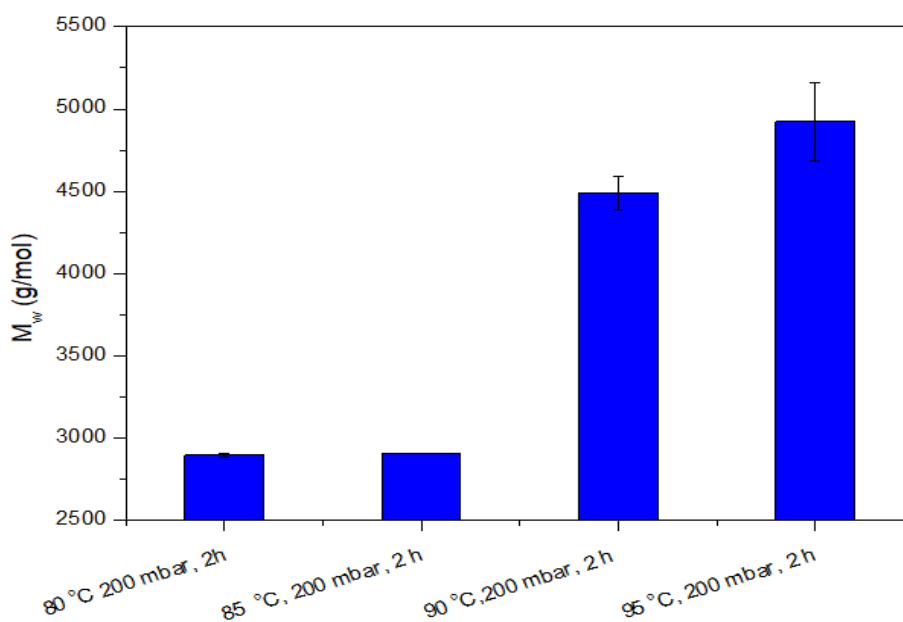
Πείραμα	Μαζική απόδοση (%)
80 °C, 200 mbar, 2 h	56%
85 °C, 200 mbar, 2 h	84%
90 °C, 200 mbar, 2 h	75%
95 °C, 200 mbar, 2 h	91%
90 °C, 20 mbar, 2 h	81%
95 °C, 20 mbar, 2 h	70%
90 °C, 20 mbar, 6 h	83%
95 °C, 200 mbar, 6 h	94%

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7, οι μαζικές αποδόσεις όλων των πειραμάτων είναι αρκετά υψηλές. Για την ακρίβεια, κυμαίνονται από 70-94% σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από την περίπτωση του πειράματος 80 °C, 200 mbar, 2 h, το οποίο πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι υπήρξε απώλεια μικρής ποσότητας προϊόντος κατά το στάδιο της διήθησης για την απομάκρυνση του ενζύμου. Στα πειράματα επίδρασης της θερμοκρασίας παρατηρείται ότι την υψηλότερη απόδοση εμφανίζει το πείραμα στους 95 °C (91%). Όσο αναφορά την επίδραση της πίεσης στην μαζική απόδοση, στους 90 °C η εφαρμογή υψηλότερου κενού οδήγησε σε μια μικρή αύξηση (από 75% σε 81%), ενώ στους 95 °C σε μια σημαντική πτώση (από 91% σε 70%). Η μεταβολή του χρόνου του δεύτερου σταδίου της αντίδρασης οδήγησε και στην περίπτωση των 90 °C και των 95 °C, σε μια μικρή αύξηση της μαζικής απόδοσης (από 81% σε 83% και από 91% σε 94% αντίστοιχα).

5.1.3. Προσδιορισμός μοριακού βάρους μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος

Τα αποτελέσματα των μοριακών βαρών σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται κατηγοριοποιημένα ανάλογα με το ποια παράμετρος εξεταζόταν, ώστε να είναι ευκολότερη η κατανόηση της επίδρασης κάθε παραμέτρου στο τελικό μοριακό βάρος. Στο τέλος της ενότητας, παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα (Διάγραμμα 6) που περιέχει τα μοριακά βάρη όλων των πειραμάτων.

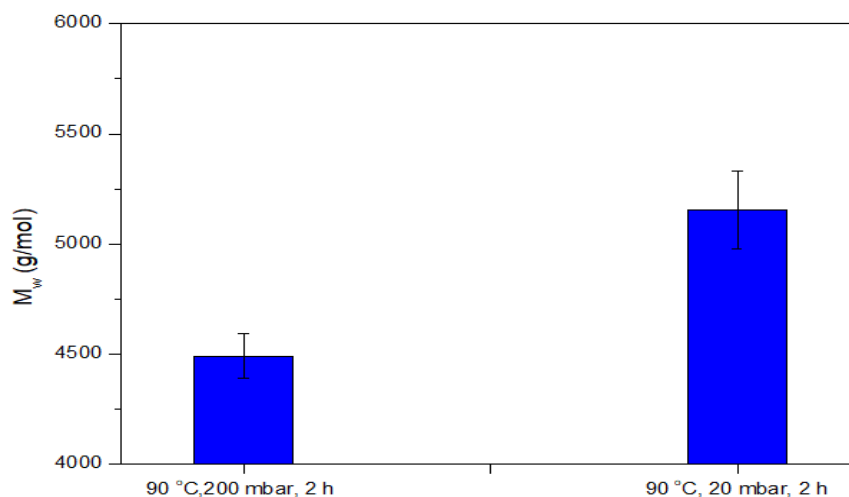
Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (T) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 1, όπου διαπιστώνεται ότι οι θερμοκρασίες 90 °C και 95 °C εμφανίζουν τα υψηλότερα μοριακά βάρη (περίπου 4.500 g/mol) για σταθερές συνθήκες πίεσης και χρόνου (200 mbar, 2 h).



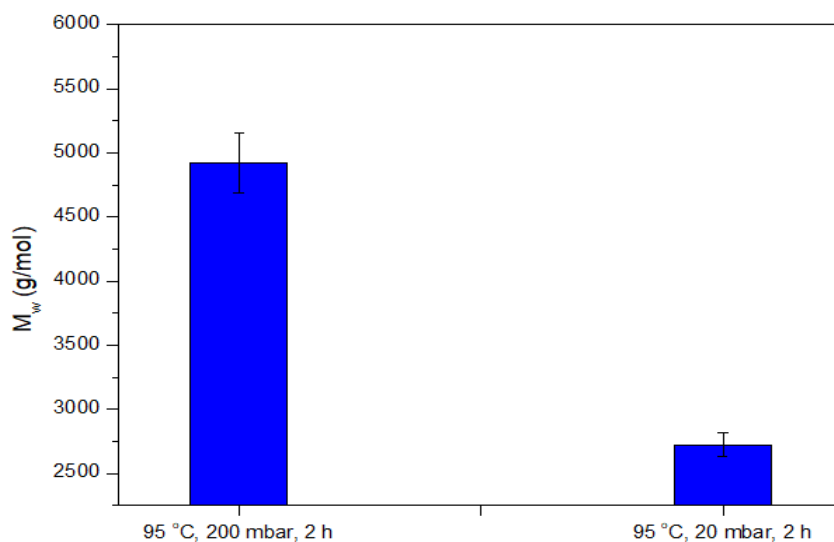
Διάγραμμα 1: Μοριακό βάρος (\overline{M}_w) πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της T στην ενζυμική σύνθεση των προπολυμερών

Στη συνέχεια, δεδομένου ότι τα προϊόντα με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη συντέθηκαν στις θερμοκρασίες 90 και 95 °C, μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης (P) σε αυτές τις δύο θερμοκρασίες, όπου εφαρμόστηκε υψηλότερο κενό (από τα 200 στα 20 mbar). Στην περίπτωση των 90 °C (Διάγραμμα 2), η εφαρμογή χαμηλότερης πίεσης ευνόησε την αύξηση του μοριακού βάρους του προϊόντος (από 4.500 σε 5.200 g/mol). Από την άλλη, στην περίπτωση των 95 °C (Διάγραμμα 3), η εφαρμογή υψηλότερου κενού είχε το αντίθετο αποτέλεσμα καθώς το

μοριακό του βάρος μειώθηκε σημαντικά. Αυτό, πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι στους 95 °C το ένζυμο εμφανίζει μειωμένη απόδοση (γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από το κιτρίνισμά του) σχηματίζοντας έτσι ολιγομερή σημαντικά χαμηλότερου μοριακού βάρους, τα οποία παρασύρονται από το υψηλό κενό.

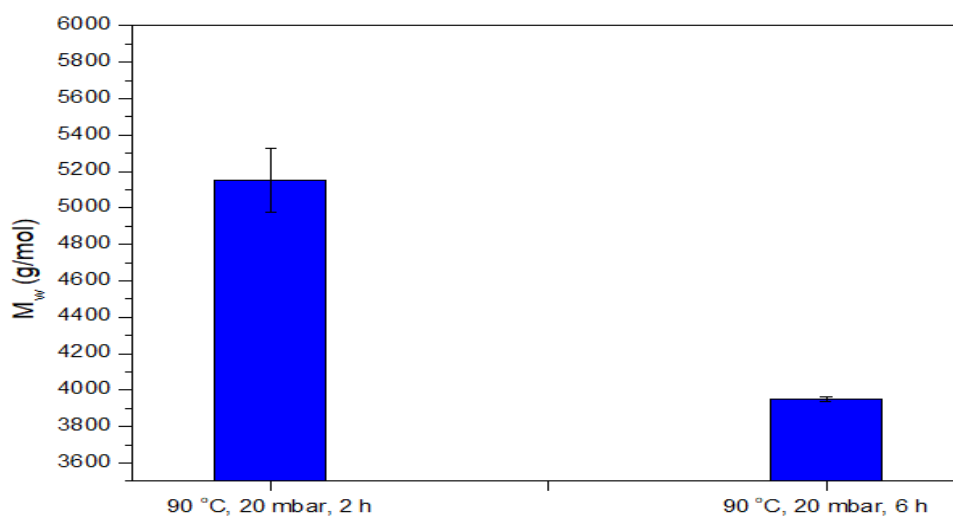


Διάγραμμα 2: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της P στους 90 °C

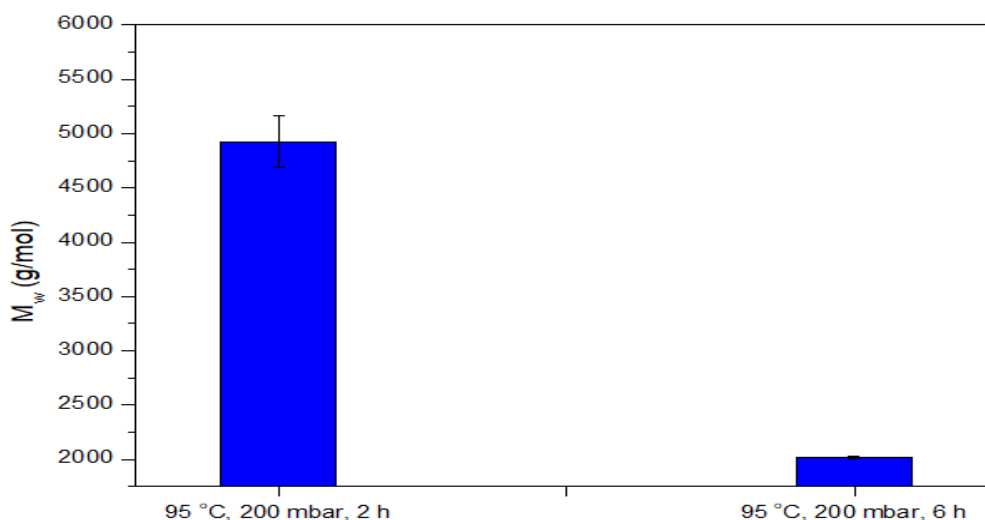


Διάγραμμα 3: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση της P στους 95 °C

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, τα υψηλότερα μοριακά βάρη εμφάνισαν τα προϊόντα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στις συνθήκες 90°C, 20 mbar, 2 h και 95°C, 200 mbar, 2 h. Έτσι, για την μελέτη της επίδρασης του χρόνου της αντίδρασης (t) στην ενζυμική σύνθεση προπολυμερών, δόθηκε στο σύστημα περισσότερος χρόνος (6 h) για τις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Και στις δύο περιπτώσεις όμως, η αύξηση του χρόνου του δεύτερου σταδίου της αντίδρασης δεν ευνόησε την αύξηση του μοριακού βάρους του προϊόντος (Διάγραμμα 4 και 5).

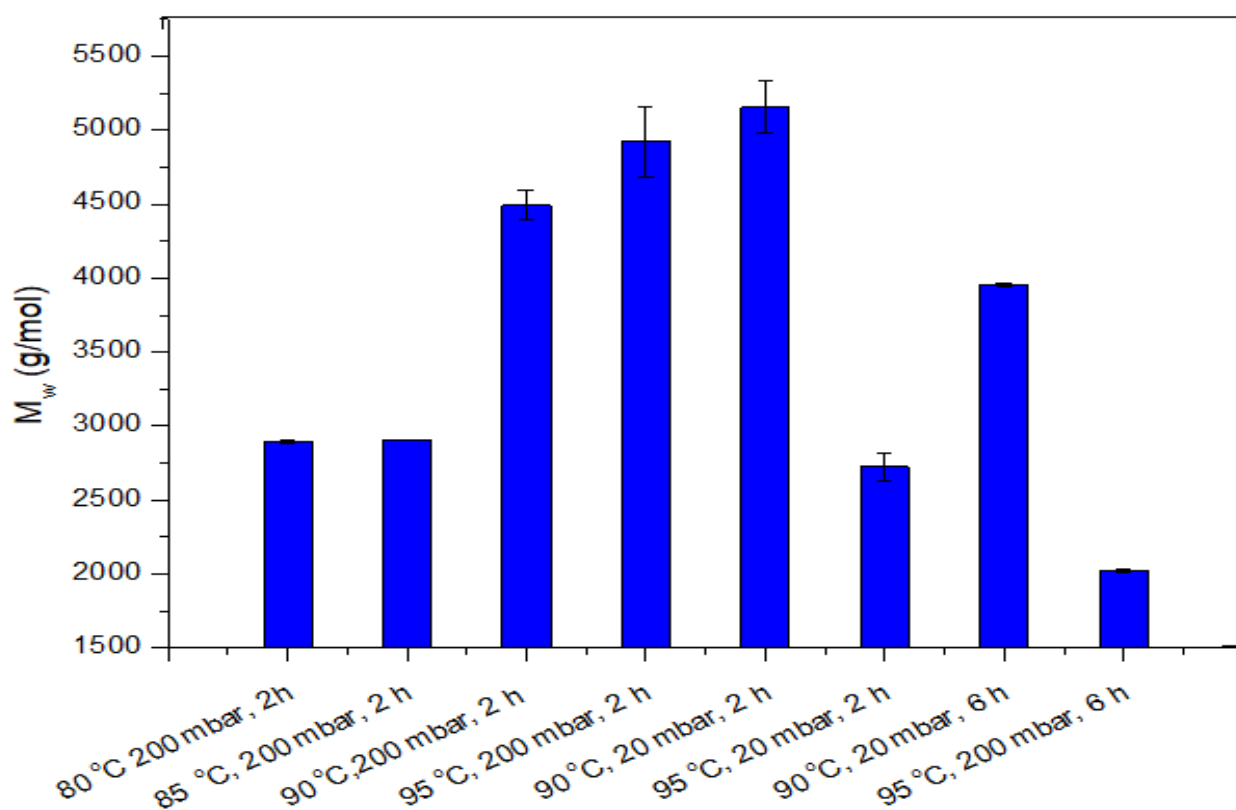


Διάγραμμα 4: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση του χρόνου στους 90 °C, 20 mbar



Διάγραμμα 5: Μοριακό βάρος πειραμάτων όπου εξετάζεται η επίδραση του χρόνου στους 95 °C, 200 mbar

Συνολικά, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, το υψηλότερο μοριακό βάρος παρουσιάζεται στο προϊόν του πειράματος 90°C, 20 mbar, 2 h. Αξίζει να αναφερθεί, ότι και το προϊόν του πειράματος 95°C, 200 mbar, 2 h εμφανίζει αρκετά υψηλό μοριακό βάρος, ωστόσο λόγω του κιτρινίσματος του ενζύμου που παρουσιάστηκε στα πειράματα των 95 °C ορίστηκαν ως βέλτιστες για τον ενζυμικό προπολυμερισμό οι συνθήκες 90°C, 20 mbar, 2 h.



Διάγραμμα 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μοριακών βαρών πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

5.1.4. Θερμικές ιδιότητες προϊόντων

Αποτελέσματα DSC

Στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 7, 8 και 9) παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC, των πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS στη μικροκλίμακα.

Όπως παρατηρείται στα Διαγράμματα 7 και 8, στην 1^η και τη 2^η θέρμανση τα προϊόντα των πειραμάτων:

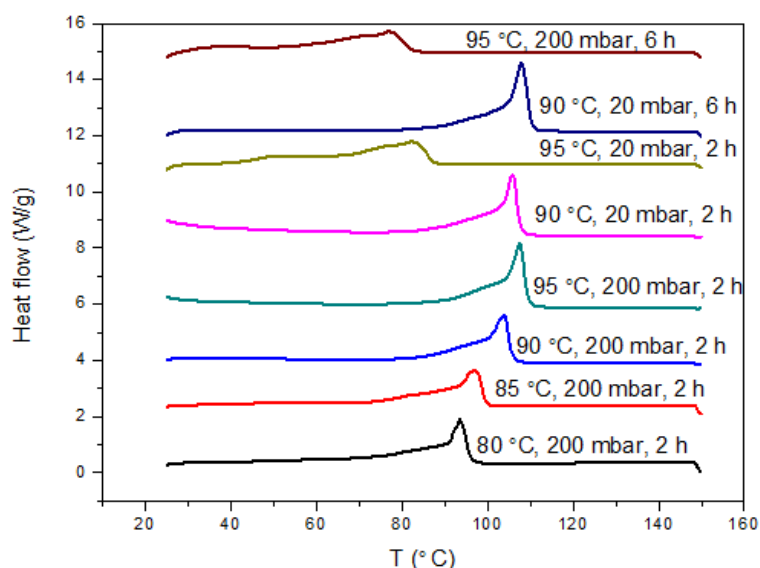
- 90 °C, 20 mbar, 2 h, $T_m=106$ °C (1^η θέρμανση), $T_m=105$ °C (2^η θέρμανση)
- 90 °C, 20 mbar, 6 h, $T_m =108$ °C (1^η θέρμανση), $T_m=107$ °C (2^η θέρμανση)
- 95 °C, 200 mbar, 2 h, $T_m=107$ °C (1^η θέρμανση), $T_m=107$ °C (2^η θέρμανση)

παρουσίασαν τα υψηλότερα σημεία τήξεως και αρκετά έντονες, οξείες κορυφές. Επιπλέον, η κρυστάλλωσή τους κατά την ψύξη ολοκληρώθηκε γρηγορότερα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα προϊόντα (Διάγραμμα 9).

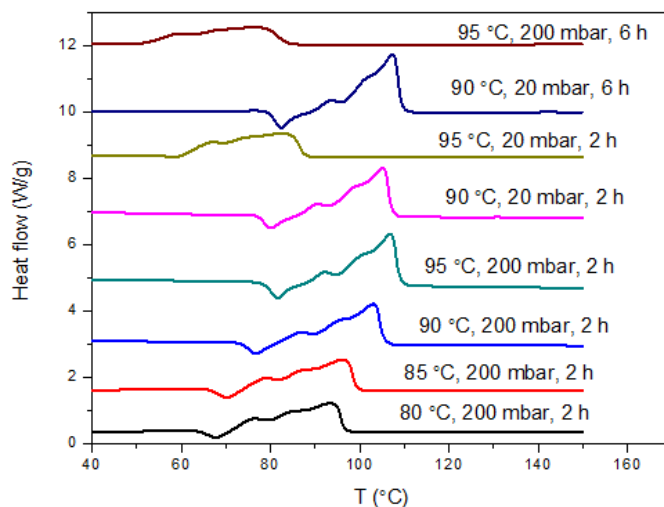
Αξίζει να αναφερθεί ότι τα κολλώδη προϊόντα που συντέθηκαν σε συνθήκες :

- 95°C, 20 mbar, 2 h, $T_m=82$ °C (1^η θέρμανση), $T_m=83$ °C (2^η θέρμανση)
- 95°C, 200 mbar, 6 h, $T_m=77$ °C (1^η θέρμανση), $T_m=76$ °C (2^η θέρμανση)

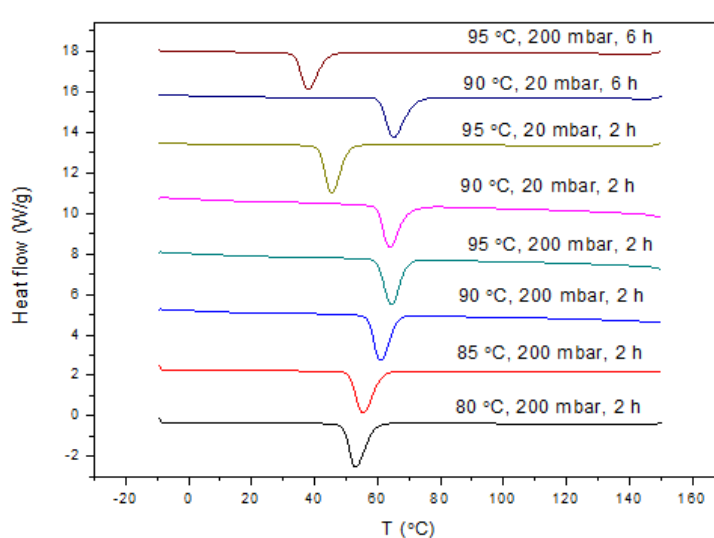
παρουσίασαν πολύ χαμηλότερα σημεία τήξεως και ευρείες κορυφές με μεγάλη διασπορά (Διαγράμματα 7 και 8). Επιπροσθέτως, η κρυστάλλωσή τους χαρακτηρίζεται σημαντικά αργότερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα προϊόντα.



Διάγραμμα 7: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS



Διάγραμμα 8: Καμπύλη DSC (2η θέρμανση) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS



Διάγραμμα 9: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι κατά τη δεύτερη θέρμανση τα περισσότερα προϊόντα, κρυσταλλώνουν σε μικρό βαθμό πριν ξεκινήσει η διεργασία της τήξης. Πρόκειται για ένα μέρος του δείγματος που δεν έχει «προλάβει» να κρυσταλλώσει κατά την ψύξη. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει και το γεγονός ότι κατά τη 2^η θέρμανση, έπειτα από τη μικρή κρυστάλλωση, εμφανίζονται 3

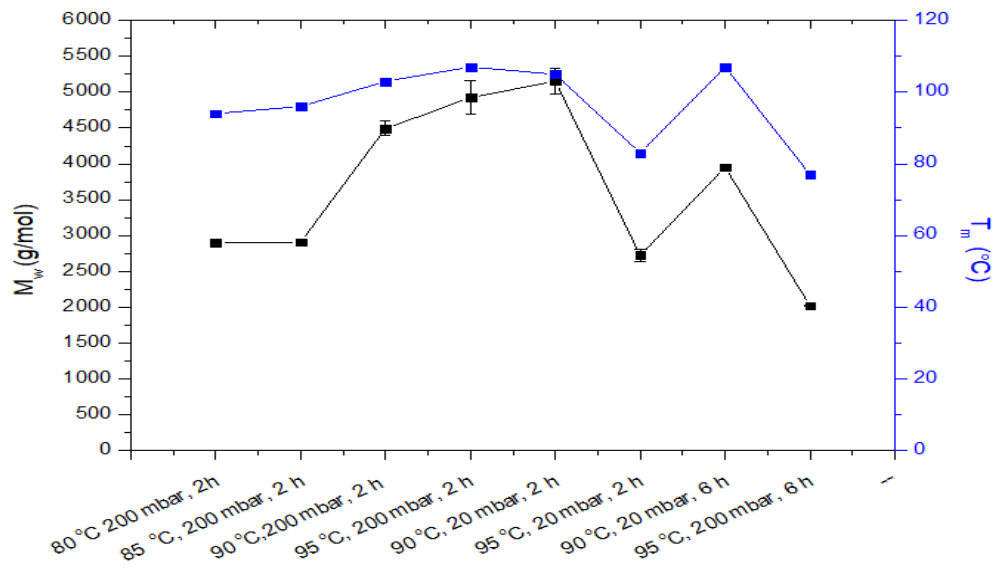
σημεία τήξης (peaks). Η τρίτη κορυφή (T_{m3}) που παρατηρείται στην υψηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στην ανακρυστάλλωση των μερικώς λιωμένων κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της 2^{ης} θέρμανσης, ενώ οι πρώτες δύο κορυφές (T_{m1} και T_{m2}) οφείλονται πιθανώς στην τήξη του πραγματικού κρυστάλλου [2]. Στον Πίνακα 8 εμφανίζονται αναλυτικά όλες οι θερμικές ιδιότητες των προϊόντων.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται συσχέτιση ορισμένων από τις θερμικές ιδιότητες των προπολυμερών με το μοριακό τους βάρος. Παρουσιάζονται λοιπόν τα γραφήματα $\overline{M}_w - T_m$ (Διάγραμμα 10) και $\overline{M}_w - T_c$ (Διάγραμμα 11). Από τα διαγράμματα αυτά, συμπεραίνεται ότι το βέλτιστο συνδυασμό $\overline{M}_w - T_m - T_c$ παρουσιάζει το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στις συνθήκες 90°C, 20 mbar, 2 h. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα Διαγράμματα 10 και 11, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, όπως αναμενόταν, ότι τα μεγέθη $\overline{M}_w - T_m$ και $\overline{M}_w - T_c$ είναι ανάλογα, καθώς αύξηση/μείωση του \overline{M}_w συνοδεύεται από αύξηση/μείωση του T_m και του T_c αντίστοιχα, και το αντίστροφο.

Πίνακας 8: Θερμικές ιδιότητες πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού από DSC

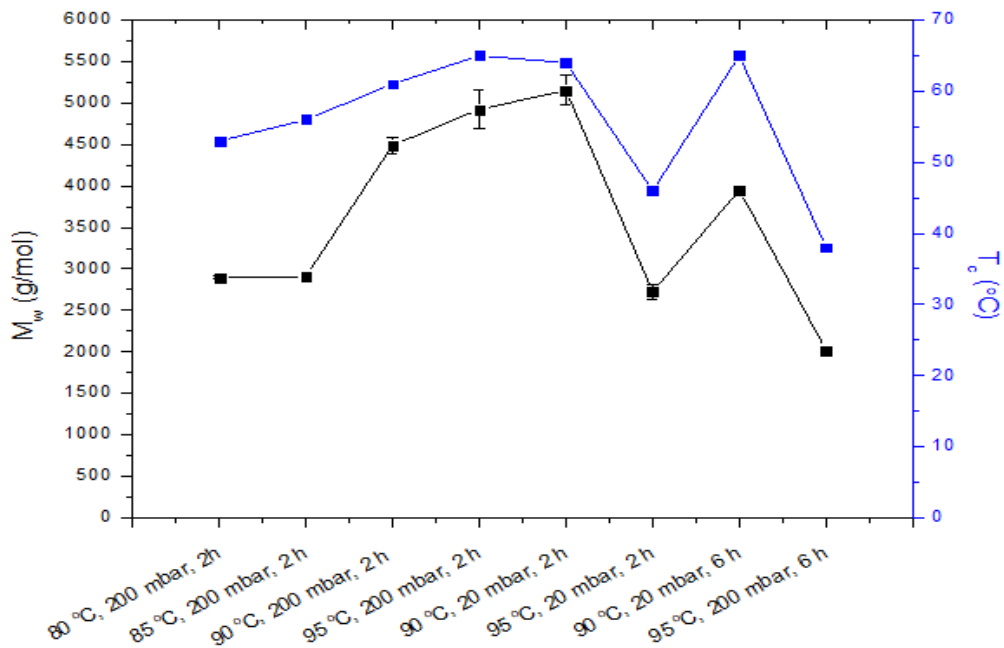
ΠΕΙΡΑΜΑ	1 ^η Θέρμανση		Ψύξη		2 ^η Θέρμανση						
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	X_c (%)
80 °C, 200 mbar, 2 h	93	104	53	80	77	84	93	68	81	4	70
85 °C, 200 mbar, 2 h	97	101	55	82	79	88	96	70	81	6	68
90 °C, 200 mbar, 2 h	104	88	61	81	87	95	103	77	88	8	73
95 °C, 200 mbar, 2 h	107	99	64	81	92	100	107	81	86	12	67
90 °C, 20 mbar, 2 h	106	95	64	81	91	99	105	80	87	10	70
95 °C, 20 mbar, 2 h	82	111	45	84	67	75	83	58	72	2	63
90 °C, 20 mbar, 6 h	108	107	65	85	94	101	107	82	91	14	70
95 °C, 200 mbar, 6 h	77	64	38	73	60	69	76	50	62	0	56

Γράφημα $\overline{M}_w - T_m$



Διάγραμμα 10: Συσχέτιση \overline{M}_w συναρτήσει T_m πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

Γράφημα $\overline{M}_w - T_c$



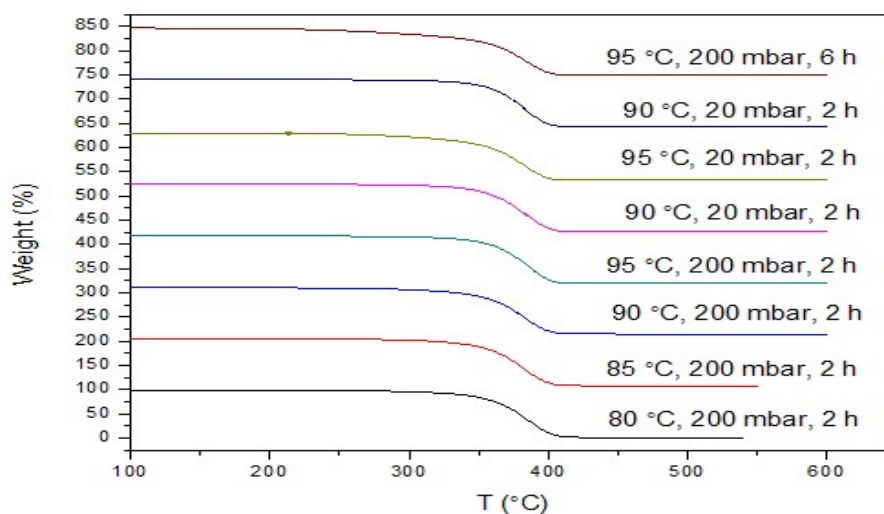
Διάγραμμα 11: Συσχέτιση \overline{M}_w συναρτήσει T_c πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

Ιδιαίτερα για τη συσχέτιση $\overline{M}_w - T_m$ η παρατηρούμενη τάση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, οι αλυσίδες του

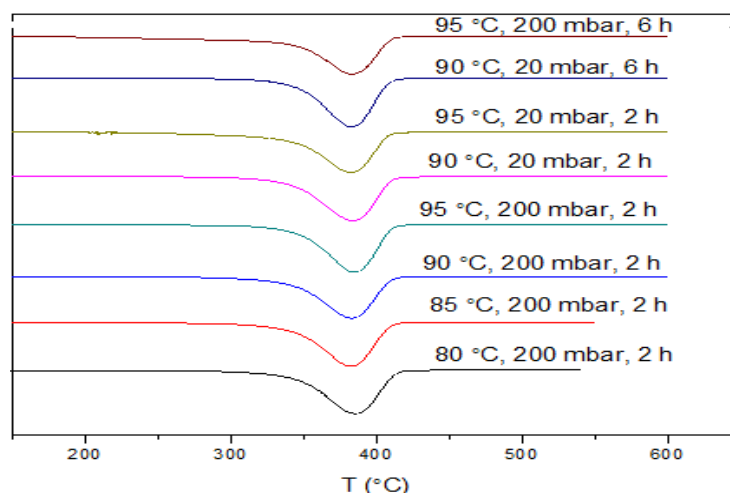
προπολυμερούς είναι μακρύτερες και επομένως αναδιπλώνονται ευκολότερα με αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να γίνεται πιο εύκολα και γρήγορα σε σχέση με τα χαμηλότερου μοριακού βάρους προπολυμερή. Επιπλέον, τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους προπολυμερή διαθέτουν λιγότερες ακραίες ομάδες οι οποίες πιθανόν παρεμποδίζουν και καθυστερούν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης [1].

Αποτελέσματα TGA

Στα Διαγράμματα 12 και 13 παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA των προϊόντων PBS του ενζυμικού προπολυμερισμού, στα οποία φαίνεται ότι η αποικοδόμηση του PBS πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο. Στον Πίνακα 9, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι θερμικές ιδιότητες που λήφθηκαν από την ανάλυση TGA.



Διάγραμμα 12: Καμπύλη TGA πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS



Διάγραμμα 13: Καμπύλη παραγώγου TGA πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

Πίνακας 9: Θερμικές ιδιότητες πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού από TGA

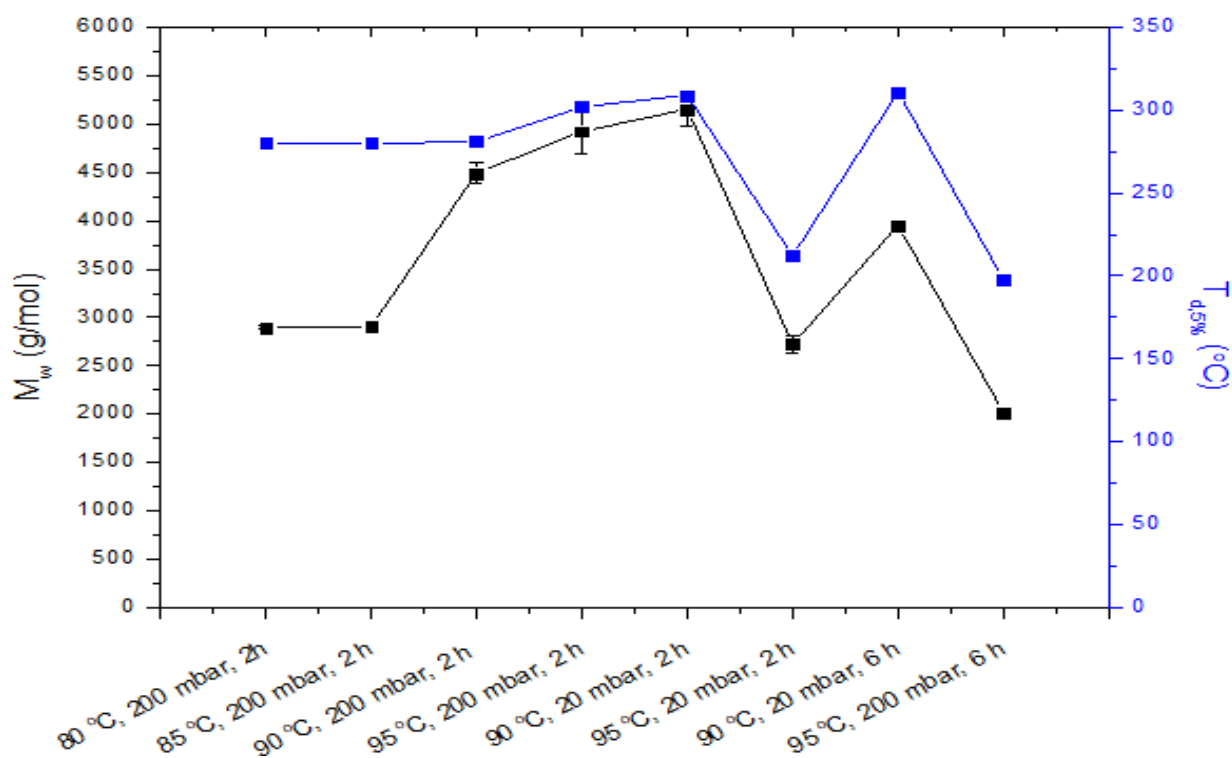
Πείραμα	$T_{d,5\%}$ (°C)	T_d (°C)	Υπόλειμμα (%)
80 °C, 200 mbar, 2 h	280	398	1,39
85 °C, 200 mbar, 2 h	280	383	2,42
90 °C, 200 mbar, 2 h	281	396	3,83
95 °C, 200 mbar, 2 h	302	385	1,84
90 °C, 20 mbar, 2 h	309	384	2,13
95 °C, 20 mbar, 2 h	212	383	1,67
90 °C, 20 mbar, 6 h	311	383	2,29
95 °C, 200 mbar, 6 h	198	383	1,09

Σημειώνεται ότι στη διεθνή βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι εμπορικό PBS μοριακού βάρους \overline{M}_n 75000 g/mol αποικοδομείται κατά την ανάλυση TGA σε ένα μόνο στάδιο [3].

Στη συνέχεια, συσχετίζεται η θερμοκρασία απώλειας μάζας 5%, ένα μέγεθος που παρουσιάζει σημαντική ευαισθησία, με το μοριακό βάρος των προπολυμερών. Παρουσιάζεται λοιπόν το γράφημα $\overline{M}_w - T_{d,5\%}$ (Διάγραμμα 14), από το οποίο συμπεραίνεται ότι το βέλτιστο συνδυασμό $\overline{M}_w - T_{d,5\%}$ παρουσιάζει το πείραμα

που πραγματοποιήθηκε στις συνθήκες 90°C, 20 mbar, 2 h. Αξίζει να σημειωθεί κάτι, όπως και προηγουμένως, η αύξηση/μείωση του \overline{M}_w συνοδεύεται από αύξηση/μείωση του $T_{d,5\%}$ αντίστοιχα, και το αντίστροφο.

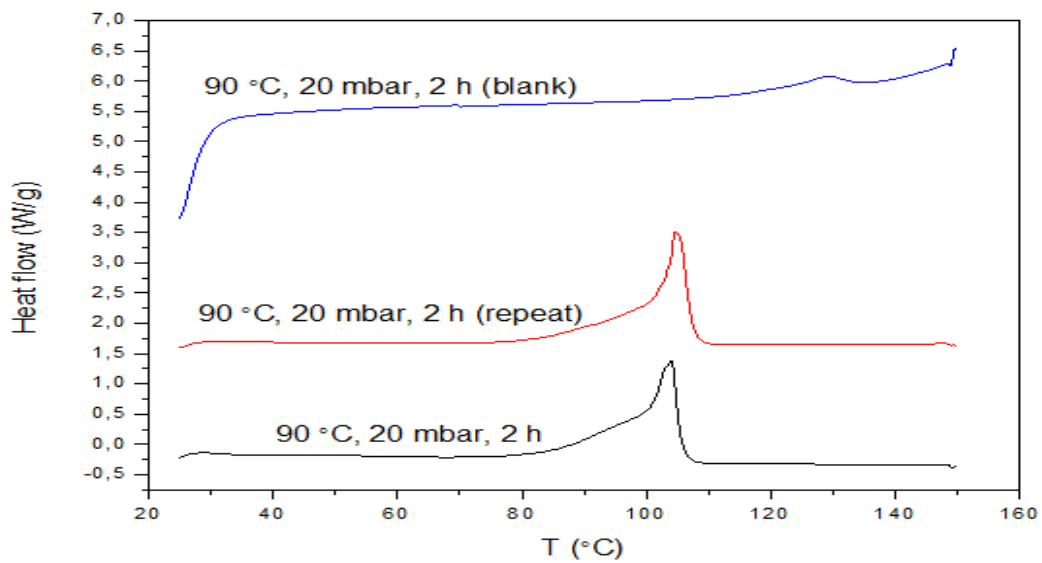
Γράφημα $\overline{M}_w - T_{d,5\%}$



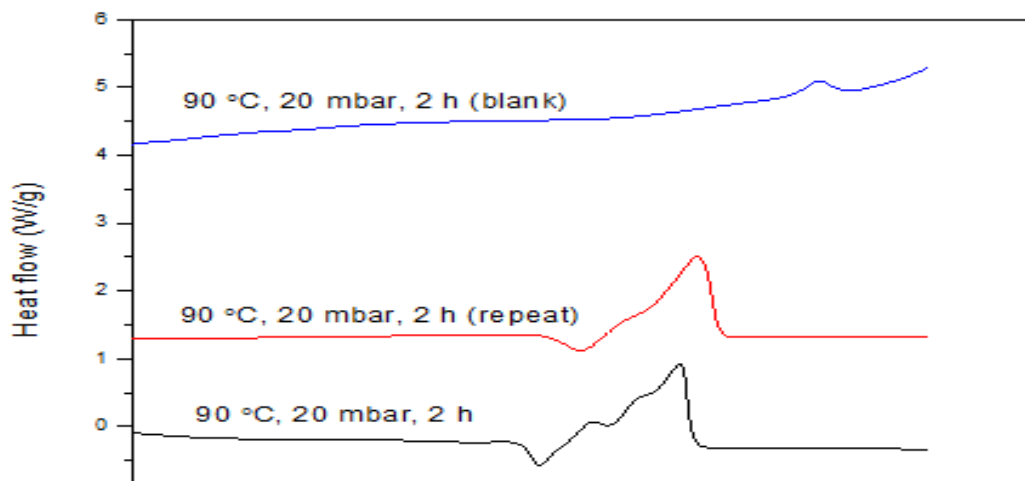
Διάγραμμα 14: Συσχέτιση \overline{M}_w και $T_{d,5\%}$ πειραμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

5.1.5. Επαλήθευση αποτελεσμάτων ενζυμικού προπολυμερισμού

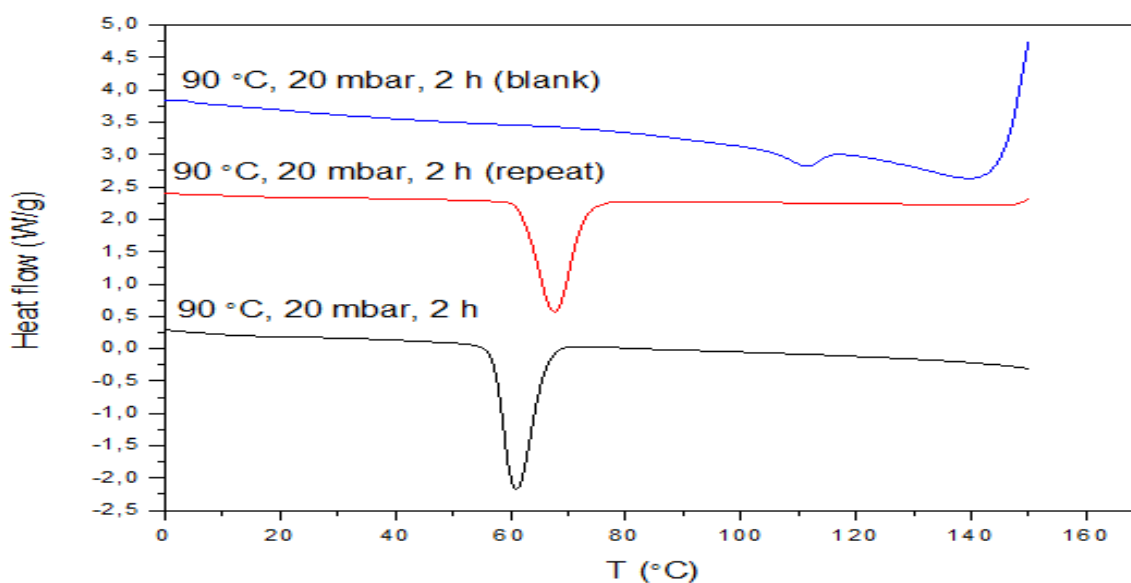
Στα Διαγράμματα 15, 16 και 17 παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC, του πειράματος στις βέλτιστες συνθήκες, του επαναληπτικού του και του blank του, δηλαδή του πειράματος που πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες αλλά απουσία ενζύμου. Όπως συμπεραίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα αλλά και από τον Πίνακα 10, όπου παρουσιάζονται αναλυτικά οι βασικές θερμικές ιδιότητες και τα μοριακά βάρη, στο πείραμα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε ένζυμο (blank) δεν έχει σχηματιστεί προπολυμερές PBS, ενώ τα άλλα δυο πειράματα εμφανίζουν καλή επαναληψιμότητα..



Διάγραμμα 15: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση)πειράματος 90°C, 20mbar, 2h, επαναληπτικού και blank



Διάγραμμα 16: Καμπύλη DSC (2η θέρμανση)πειράματος 90°C, 20mbar, 2h, επαναληπτικού και blank



Διάγραμμα 17: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειράματος 90°C, 20mbar, 2h, επαναληπτικού και blank

Πίνακας 10: Αποτελέσματα θερμικών ιδιοτήτων και μοριακού βάρους του βέλτιστου πειράματος, του επαναληπτικού του και του blank

Πείραμα	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	\overline{M}_w (g/mol)
90°C, 20mbar, 2h	64	81	105	87	5200 ± 175
90°C, 20mbar, 2h(επαναληπτικό)	68	74	106	76	6100 ± 368
blank	-	-	-	-	-

5.2. Κλιμάκωση (scale up) ενζυμικού προπολυμερισμού PBS

Η κλιμάκωση του ενζυμικού προπολυμερισμού PBS, πραγματοποιήθηκε στην ίδια διάταξη (Rotary Evaporator) και με τις ίδιες πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της μικροκλίμακας (Εικόνα 38). Η ποσότητα των μονομερών αυξήθηκε από 6 σε 60 mmole, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε η δεκαπλάσια ποσότητα (κλίμακα 10 g τελικού προϊόντος). Η μαζική απόδοση που επιτεύχθηκε ήταν ιδιαίτερα υψηλή (99%) και είχε σημαντική διαφορά από την απόδοση του αντίστοιχου πειράματος της μικροκλίμακας (81%). Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς συμπεραίνεται ότι η αύξηση τη κλίμακας οδήγησε σε

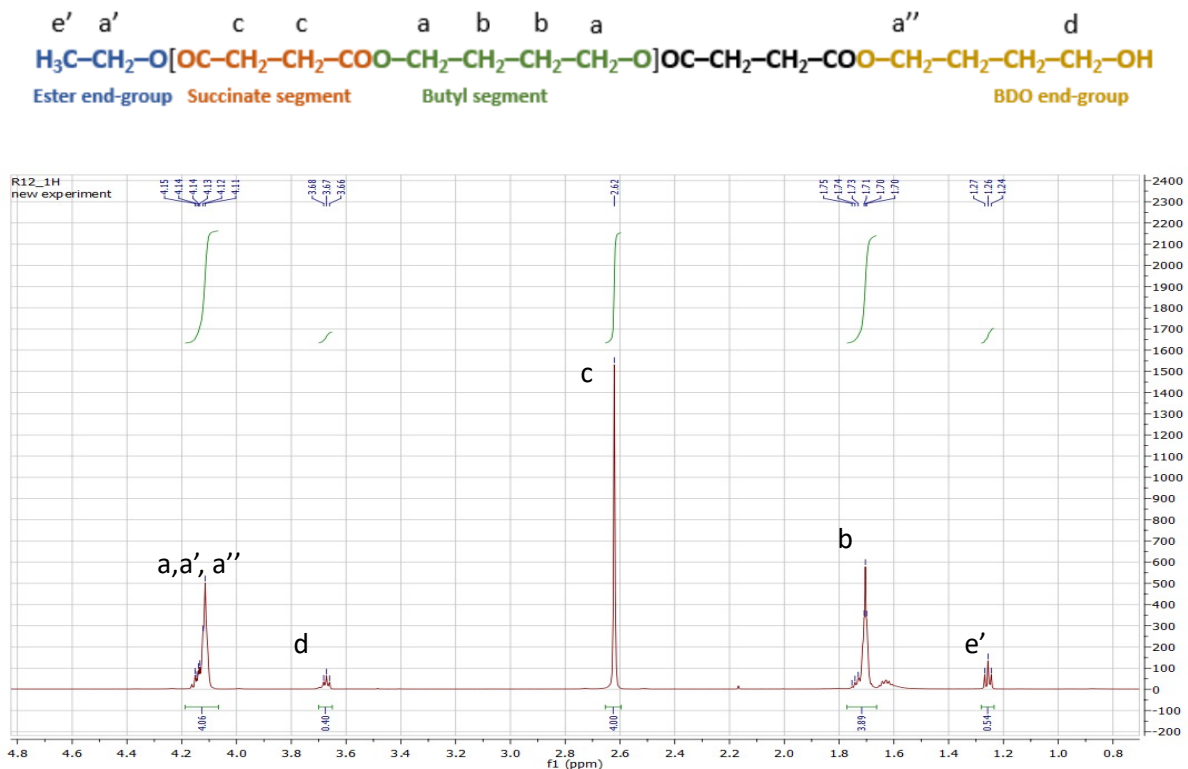
ποσότητα προϊόντος σχεδόν ίση με τη θεωρητικά αναμενόμενη (βάσει στοιχειομετρίας), γεγονός το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου που χρησιμοποιήθηκε συγκριτικά με τη μικροκλίμακα. Τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 38: Εικόνες από τη πειραματική διάταξη και του τελικού προϊόντος του πειράματος αύξησης της κλίμακας (scale up)

5.2.1. $^1\text{H-NMR}$

Ακολουθώς παρατίθεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του προϊόντος PBS από τον ενζυμικό προπολυμερισμό του πειράματος scale up. Όπως φαίνεται, τα υδρογόνα που βρίσκονται στη θέση a και αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$) εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,11 – 4,15 ppm, με ένταση απορρόφησης 4,06. Τα υδρογόνα που βρίσκονται στη θέση c ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$) εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας παρουσιάζουν απορρόφηση στα 2,62 ppm και ένταση απορρόφησης 4, όπως ρυθμίστηκε. Τα υδρογόνα b εμφανίζουν απορρόφηση στα 1,70 – 1,75 ppm και ένταση απορρόφησης 3,89. Επίσης, τα σήματα χαμηλής έντασης των κορυφών στα 3,66 – 3,68 ppm και στα 1,24 – 1,27 ppm αντιστοιχούν στα υδρογόνα d ($-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) και e' ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), αντίστοιχα, που ανήκουν έξω από τη δομική μονάδα. Έξω από τη δομική μονάδα βρίσκονται επίσης και τα υδρογόνα a', a'' τα οποία μοιράζονται την ίδια κορυφή με τα υδρογόνα a.



Παρατηρείται ότι οι ολοκληρώσεις στις κορυφές a,a',a'' και b πλησιάζουν κοντά στο 4, κάτι που συμφωνεί με τον αριθμό των υδρογόνων τύπου a και τύπου b που διαθέτει η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα και επιβεβαιώνει την ταυτοποίηση μορίων PBS.

Χρησιμοποιώντας τον τύπο για την εύρεση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (βλέπε υποενότητα 4.4.5) και αντικαθιστώντας τις τιμές των μοριακών βαρών και καταλήγουμε στον τύπο:

$$\bar{M}_n = \frac{I_a - I_d - \frac{2}{3}I_{e'}}{4} \cdot 88,1 + \frac{I_c}{4} \cdot 84,07 + \frac{I_d}{2} \cdot 89,11 + \frac{I_{e'}}{3} \cdot 45,06$$

$$\bar{M}_n = \frac{0,5 \cdot \left(\frac{I_d}{2} + \frac{I_{e'}}{3}\right)}{0,5 \cdot \left(\frac{I_d}{2} + \frac{I_{e'}}{3}\right)}$$

Αντικαθιστώντας και τις τιμές των εντάσεων απορρόφησης, υπολογίζεται το μέσο-αριθμού μοριακό βάρος \bar{M}_n ίσο με 1000 g/mol. Όπως παρουσιάζεται στην υποενότητα 5.2.3, το \bar{M}_w του πειράματος scale up υπολογίστηκε 4700 g/mol, άρα το προϊόν παρουσιάζει έναν υψηλό δείκτη πολυδιασποράς (PDI=4,7) το οποίο δείχνει ότι υπάρχουν πολλά μόρια PBS με διαφορετικό μοριακό βάρος στο προϊόν.

Τέλος, χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο και αντικαθιστώντας τις τιμές των εντάσεων απορρόφησης υπολογίζεται το ποσοστό των ακραίων εστερικών ομάδων του προϊόντος στο 47%.

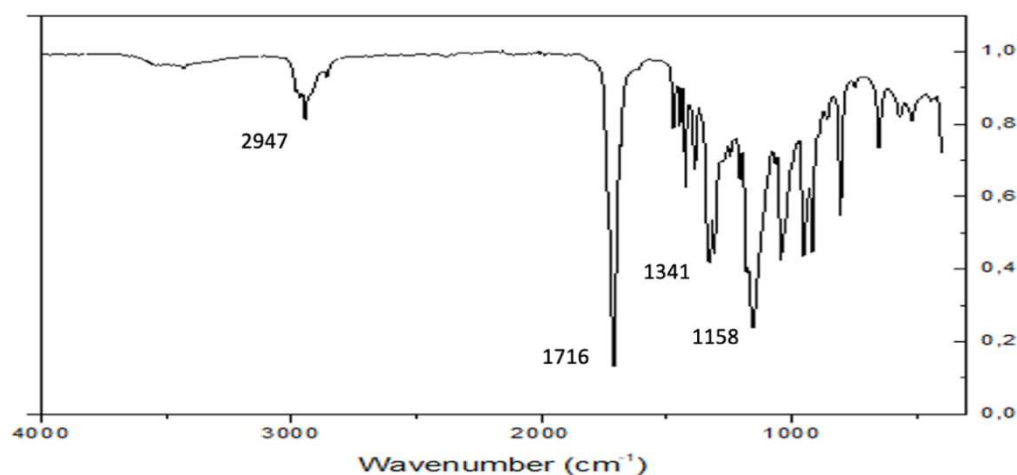
$$\text{Ποσοστό ακραίων εστερικών ομάδων} = \frac{\frac{I_{e'}}{3}}{\frac{I_{e'}}{3} + \frac{I_d}{2}} \cdot 100$$

5.2.2. FTIR

Στη συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα FTIR (Διάγραμμα 18) του πειράματος scale up. Σε αυτό, χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές που εντοπίζονται στα:

- 2947 ppm που αντιστοιχεί στην τάση του δεσμού C-H
- 1716 ppm που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O
- 1341 ppm που αντιστοιχεί στην τάση του δεσμού -COO-
- 1158 ppm που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O-C

Και επομένως γίνεται ταυτοποίηση της χημικής δομής του PBS.

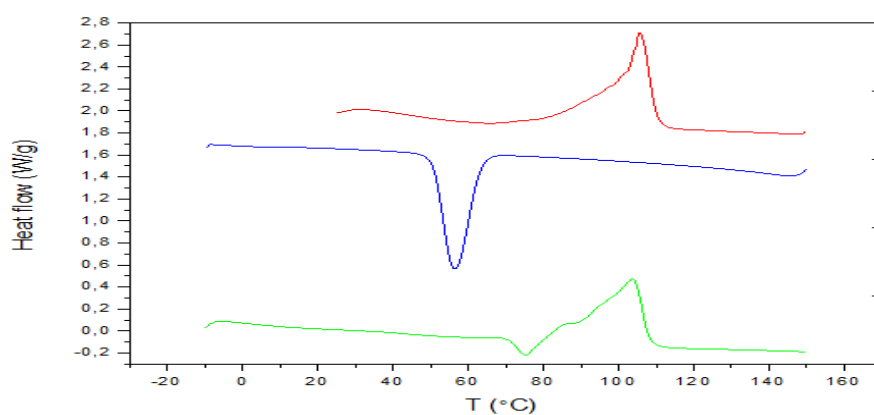


Διάγραμμα 18: Καμπύλη FTIR πειράματος scale up

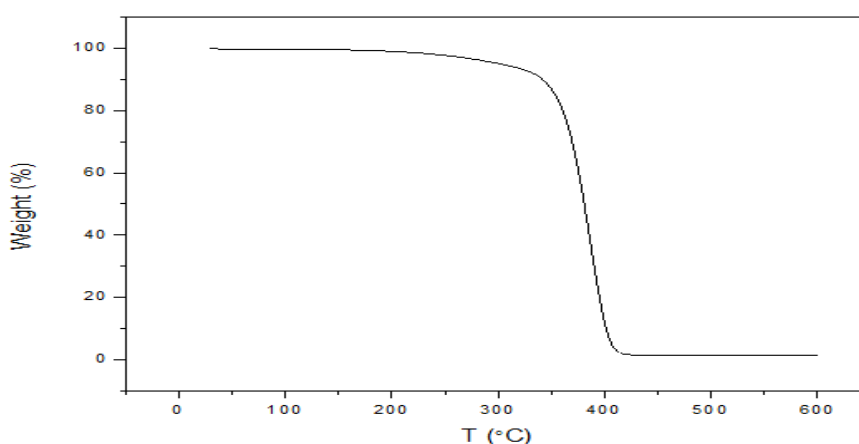
5.2.3. Μοριακό βάρος - Θερμικές ιδιότητες

Στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 19, 20 και 21) παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC και TGA που λήφθηκαν για το scaled-up πείραμα. Στον Πίνακα 11, παρουσιάζονται οι βασικές θερμικές ιδιότητες και το μοριακό βάρος του

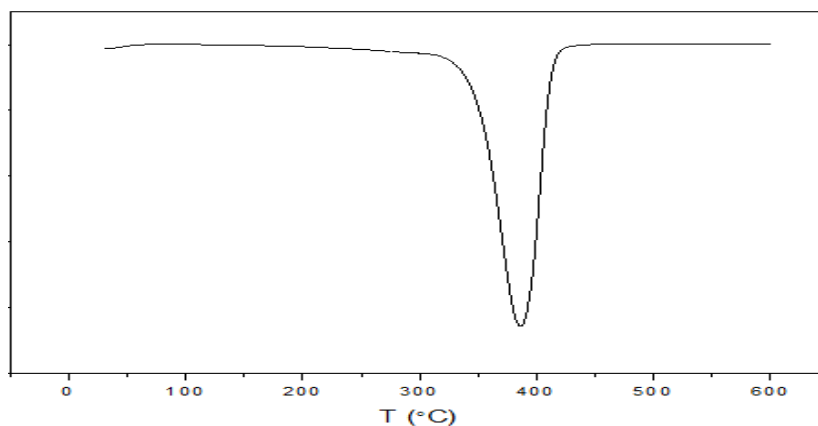
προϊόντος. Το σημείο τήξης (103°C) και το μοριακό βάρος (4700 g/mol) του προϊόντος είναι ελαφρώς χαμηλότερα από τα αντίστοιχα του προϊόντος της μικροκλίμακας (104°C και 5200 g/mol αντίστοιχα). Αξίζει να αναφερθεί ότι το \overline{M}_n που υπολογίστηκε με βάση το $^1\text{H-NMR}$ προέκυψε 1000 g/mol , επομένως διαπιστώθηκε ότι το προπολυμερές που προέκυψε παρουσιάζει υψηλό δείκτη πολυδιασποράς άρα είναι ιδιαίτερα ετερογενές. Σημειώνεται ότι στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται επιπλέον το σημείο τήξης από την 1^η θέρμανση $T_{m,1}$, καθώς αυτή η θερμοκρασία αποτελεί το άνω όριο, για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης που θα εφαρμοστεί στη συνέχεια.



Διάγραμμα 19: Καμπύλη DSC πειράματος scaled up



Διάγραμμα 20: Καμπύλη TGA πειράματος scaled up



Διάγραμμα 21: Καμπύλη παράγωγου TGA πειράματος scaled up

Πίνακας 11: Μοριακό βάρος και θερμικές ιδιότητες πειράματος scale up

	¹ H-NMR	Ιξωδομετρία	DSC			TGA		
			1 ^η θέρμανση	2 ^η θέρμανση	ψύξη	T _{d,5%}	T _d	Υπόλειμμα
Πείραμα	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	T _m (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	(°C)	(°C)	(%)
90 °C, 20 mbar, 2 h (Scaled up)	1000	4700	104	103	57	258	387	1,44

5.3. Βιβλιογραφία

- [1] C. Gkountela, M. Rigoroulou, E. M. Barampouti, S. Vouyiouka. Enzymatic prepolymerization combined with bulk post-polymerization towards the production of bio-based polyesters: The case of poly (butylene succinate), Eur. Polym. J. 2021; 143:1-9.
- [2] Z. Liang, P. Pan, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue. Mechanical and Thermal Properties of Poly(butylene succinate)/Plant Fiber Biodegradable Composite. J. Appl. Polym. Sci. 2009; 115:3559-3567.
- [3] C. D. Papaspyrides, S. Vouyiouka, I. N. Georgousopoulou, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Joly, P. Dole. Feasibility of Solid-State Postpolymerization on Fossil- and Bio- Based Poly(butylene succinate) Including Polymer Upcycling Routes. Ind. Eng. Chem. Res. 2016; 55:5832–5842.

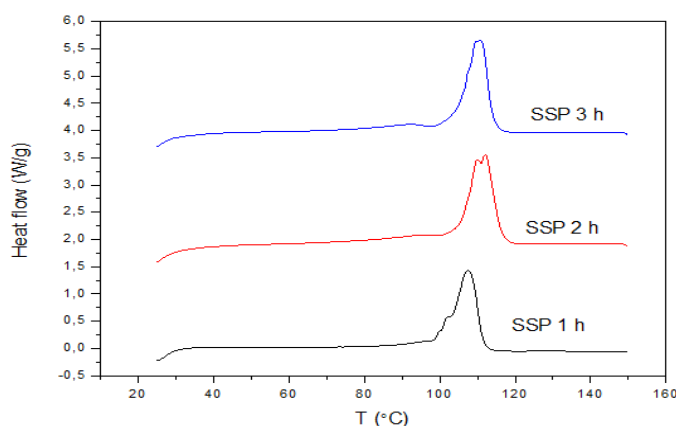
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) προπολυμερούς PBS

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) του προπολυμερούς που έχει συντεθεί ενζυμικά στο scale up πείραμα. Ο SSP εφαρμόστηκε σε δυο στάδια, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στο μοριακό βάρος και στις θερμικές ιδιότητες του προπολυμερούς PBS.

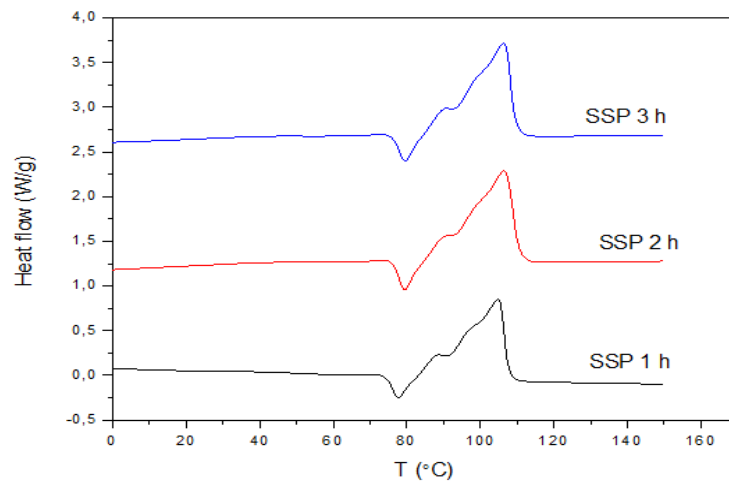
6.1. 1^ο στάδιο διεργασίας μεταπολυμερισμού

Το πρώτο στάδιο του SSP πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης 90 °C και 20 mbar αντίστοιχα. Σε αυτές τις συνθήκες λοιπόν εξετάστηκαν οι χρόνοι 1, 2 και 3 h.

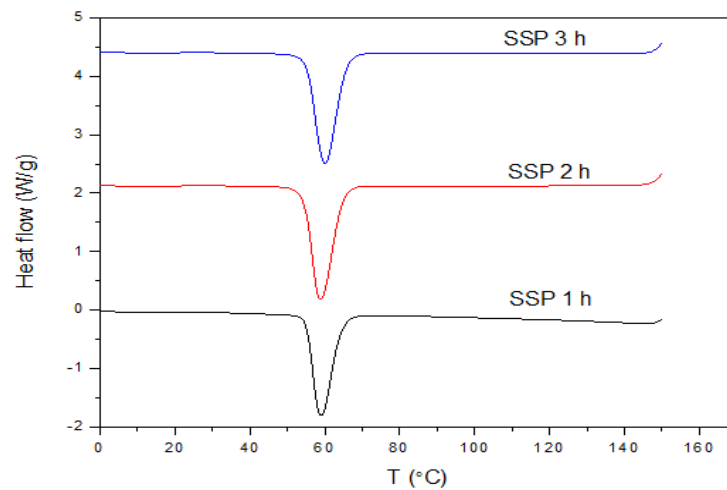
Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα DSC (Διάγραμμα 22, 23 και 24) των περαμάτων SSP 1^{ου} σταδίου και στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα T_m - χ_c , με βάση τις τιμές που προέκυψαν από την 1^η θέρμανση των δειγμάτων, δεδομένου ότι επρόκειτο να ακολουθήσει και δεύτερο στάδιο SSP (Διάγραμμα 25).



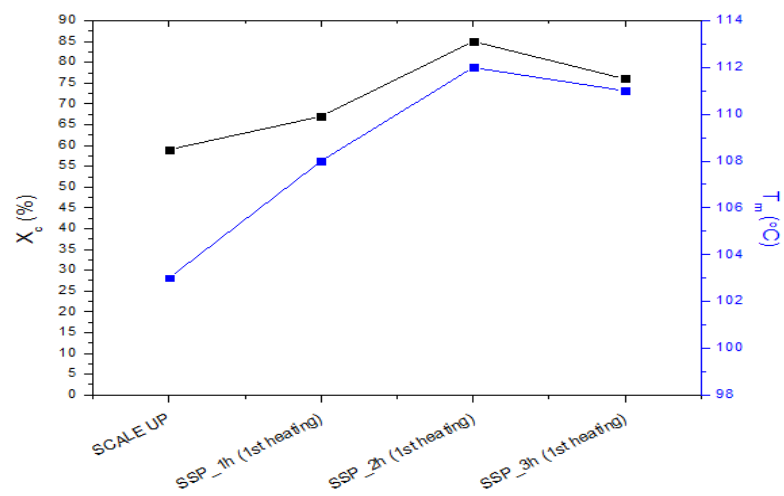
Διάγραμμα 22: Καμπύλη DSC (1η θέρμανση) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP



Διάγραμμα 23: Καμπύλη DSC (2^η θέρμανση) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP



Διάγραμμα 24: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων 1ου σταδίου SSP



Διάγραμμα 25: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 1^{ου} σταδίου

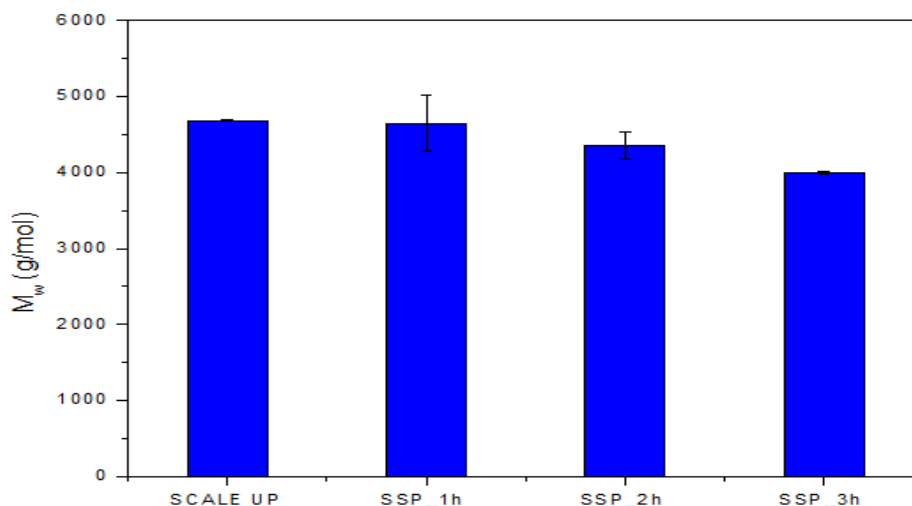
Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι θερμικές ιδιότητες και το μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 1^{ου} σταδίου SSP.

Πίνακας 12: Θερμικές ιδιότητες (1^η θέρμανση) και μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 1^{ου} σταδίου SSP

Χρόνος 1^{ου} σταδίου SPP	T_m (°C)	x_c (%)	\overline{M}_w (g/mol)
0 h (Scaled up)	103	59	4700±15
1 h	108	67	4700±370
2 h	112	85	4400±170
3 h	111	76	4000±15

Από τον Πίνακα 12 και από το Διάγραμμα 25, παρατηρείται ότι η εφαρμογή του 1^{ου} σταδίου αυξάνει το σημείο τήξης και την κρυσταλλικότητα των προπολυμερών. Κατά την εφαρμογή του πρώτου σταδίου SSP για 1 h παρατηρείται αύξηση του T_m κατά 5 °C, για 3 h κατά 8 °C και η μέγιστη αύξηση παρουσιάζεται στο πείραμα των 2 h, όπου το σημείο τήξης αυξάνεται από τους 103 στους 112 °C. Αντίστοιχη τάση παρατηρείται και για την κρυσταλλικότητα, η οποία παρουσιάζει τη μέγιστη αύξηση από 59 σε 85% μετά από 2 h. Επιτεύχθηκε λοιπόν ο στόχος του πρώτου σταδίου του SSP, δηλαδή η προκρυστάλλωση του προπολυμερούς.

Στο Διάγραμμα 26 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των πειραμάτων 1^{ου} σταδίου SSP από το οποίο, σε συνδυασμό με τον Πίνακα 12, συμπεραίνεται ότι για κανέναν από τους τρεις χρόνους που εξετάστηκαν δεν παρουσιάστηκε αύξηση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς. Και για τους τρεις χρόνους που εφαρμόστηκαν τα μοριακά βάρη κυμαίνονται στο διάστημα 4000-4700 g/mol, τιμές παραπλήσιες με το μοριακό βάρος του αρχικού, scaled up προπολυμερούς (4700 g/mol). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι δεν αντέδρασαν οι ακραίες ομάδες των αλυσίδων του πολυμερούς ώστε να αυξηθεί το μοριακό βάρος, όμως πραγματοποιήθηκε ανόπτηση (annealing), διατάχθηκαν δηλαδή καλύτερα στο χώρο οι αλυσίδες σχηματίζοντας πιο τέλειους κρυστάλλους.



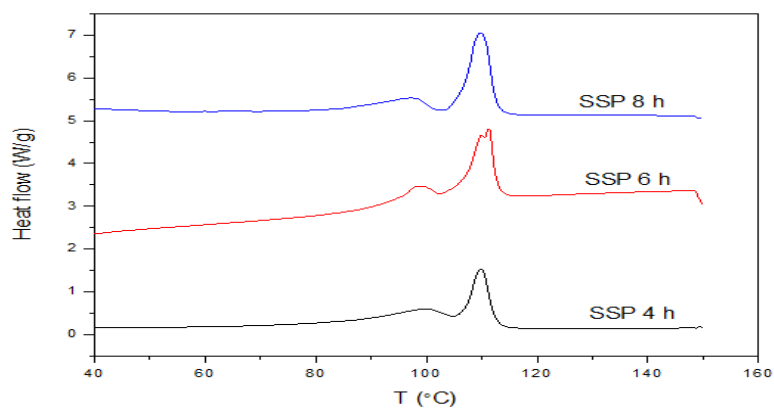
Διάγραμμα 26: Μοριακά βάρη πειραμάτων 1ου σταδίου SSP

Συμπερασματικά, πραγματοποιήθηκε το πρώτο στάδιο του SSP σε συνθήκες 90 °C και 20 mbar για 2 h χωρίς να επέρχεται αύξηση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς, προάγοντας όμως έτσι την ανόπτησή του (annealing), δηλαδή την αναδιάταξη των κρυσταλλικών περιοχών του, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης του.

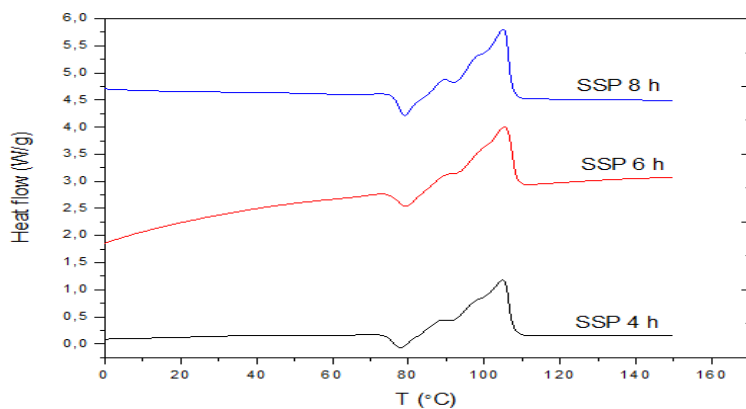
6.2. 2^ο στάδιο διεργασίας μεταπολυμερισμού

Το 2^ο στάδιο του SSP πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης 100°C και 20 mbar αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκαν οι χρόνοι 4, 6 και 8 h. Το προπολυμερές στο οποίο μελετήθηκε η επίδραση 2^{ου} σταδίου SSP, ήταν το τελικό προϊόν του 1^ο σταδίου (90 °C, 20 mbar, 2 h). Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι οι 100°C που εφαρμόστηκαν ήταν η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία το δείγμα μακροσκοπικά διατηρούσε τη στερεά του κατάσταση.

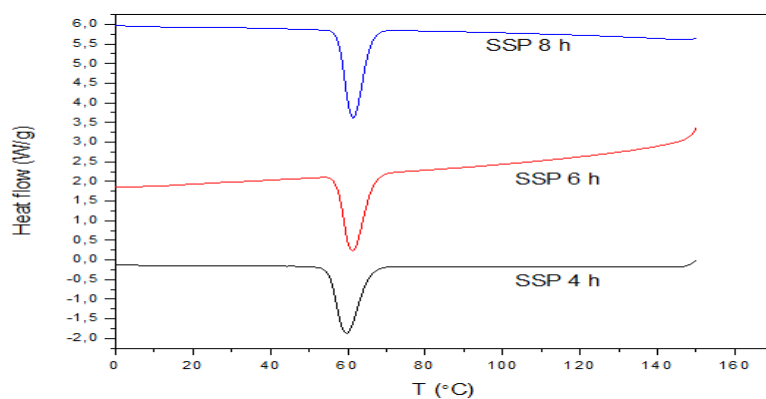
Παρατίθενται αρχικά, τα διαγράμματα DSC (Διάγραμμα 27, 28 και 29) των πειραμάτων SSP 2^{ου} σταδίου και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα T_m - x_c της πρώτης (Διάγραμμα 30) και της δεύτερης θέρμανσης (Διάγραμμα 31).



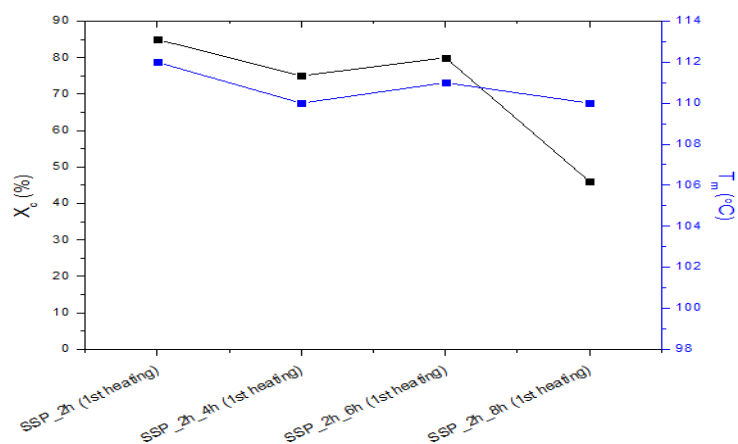
Διάγραμμα 27: Καμπύλη DSC (1^η θέρμανση) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP



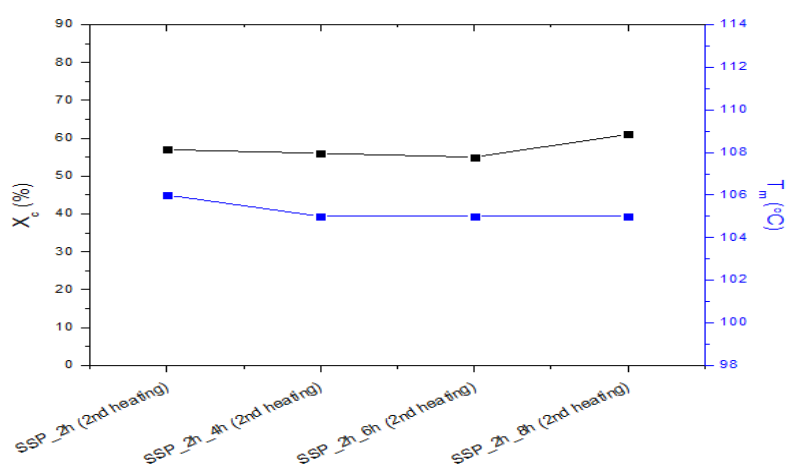
Διάγραμμα 28: Καμπύλη DSC (2^η θέρμανση) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP



Διάγραμμα 29: Καμπύλη DSC (ψύξη) πειραμάτων 2ου σταδίου SSP



Διάγραμμα 30: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 2ου σταδίου (1^η θέρμανση)



Διάγραμμα 31: Συσχέτιση T_m - X_c πειραμάτων SSP 2ου σταδίου (2^η θέρμανση)

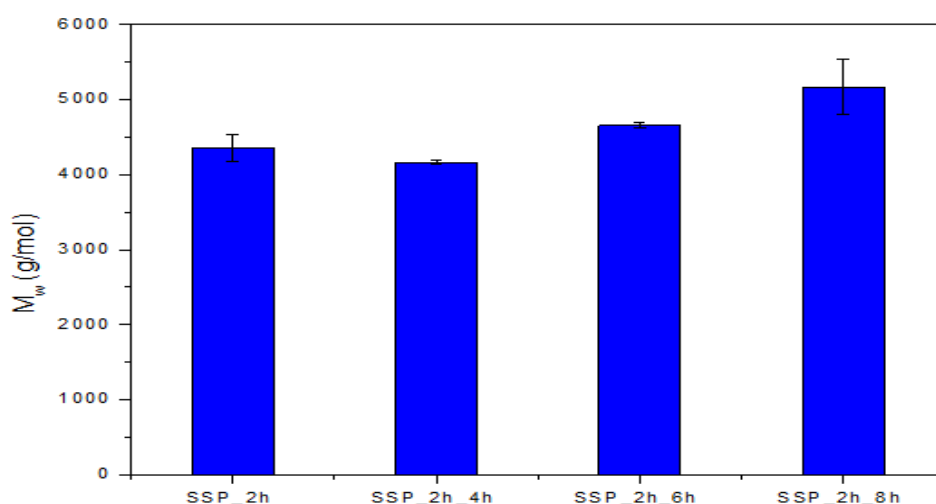
Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται οι θερμικές ιδιότητες και το μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 2^{ου} σταδίου SSP.

Πίνακας 13: Θερμικές ιδιότητες (2^η θέρμανση) και μοριακό βάρος των προπολυμερών έπειτα από την εφαρμογή του 2^{ου} σταδίου SSP

Χρόνος 2 ^{ου} σταδίου SPP	T_m (°C)	x_c (%)	\overline{M}_w (g/mol)
0 h [SSP 2 h (1 ^ο στάδιο)]	106	57	4400±170
4 h	105	56	4200±35
6 h	105	55	4700±40
8 h	105	61	5200±370

Όπως παρατηρείται από τα Διαγράμματα 30 και 31 και τον Πίνακα 13, σε αντίθεση με το 1^ο στάδιο SSP, στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρήθηκε βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων των ολιγομερών για κανέναν από τους εξεταζόμενους χρόνους καθώς το T_m μειώνεται κατά 1 °C (από τους 106 °C στους 105 °C) ενώ η κρυσταλλικότητα (x_c) παραμένει στο διάστημα 55-61 %.

Στο διάγραμμα 32 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των πειραμάτων 2^{ου} σταδίου SSP όπως προσδιορίστηκαν μέσω ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος. Βάσει αυτού και του Πίνακα 13, συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή του 2^{ου} σταδίου SSP προκαλεί αύξηση του μοριακού βάρους του υπό εξέταση ολιγομερούς. Η μέγιστη αύξηση καταγράφεται στο πείραμα των 8 h SSP (2^ο στάδιο), όπου το μοριακό βάρος υπολογίστηκε 5200 g/mol. Η αύξηση αυτή του μοριακού βάρους από το αρχικό προπολυμερές PBS του πειράματος της κλιμάκωσης (4700 g/mol) ισοδυναμεί με ποσοστό αύξησης 11%.



Διάγραμμα 32: Μοριακά βάρη πειραμάτων 2ου σταδίου SSP

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP)

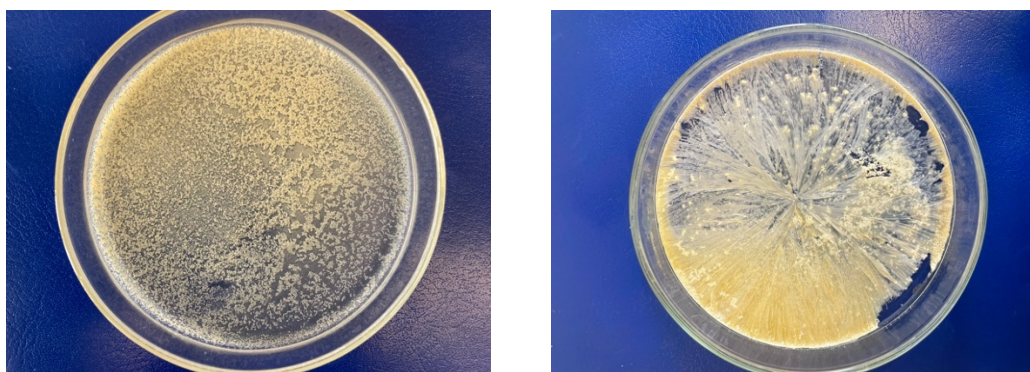
Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι το 1^ο στάδιο SSP παρουσίασε θετική επίδραση στις θερμικές ιδιότητες των προπολυμερών, προκαλώντας την αναδιάταξη των κρυσταλλικών περιοχών του ολιγομερούς στο χώρο και δημιουργώντας έτσι πιο «τέλειους» κρυστάλλους. Από το 1^ο στάδιο SSP, το πείραμα που καταγράφηκαν οι καλύτερες θερμικές ιδιότητες ήταν αυτό των 2 h ($T_m = 112$ °C, $x_c = 85\%$) και

για αυτό το λόγο, το συγκεκριμένο προϊόν αποτέλεσε το αρχικό υλικό του 2^{ου} σταδίου SSP.

Στο 2^ο στάδιο SSP καταγράφηκε αύξηση του μοριακού βάρους, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι οι ακραίες ομάδες στις άμορφες περιοχές του ολιγομερούς αντέδρασαν μεταξύ τους. Η σημαντικότερη αύξηση εμφανίστηκε στο πείραμα των 8 h, όπου το μοριακό βάρος αυξήθηκε κατά 11%.

Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα ενζυμικής σύνθεσης PBF και PEF (μικροκλίμακα)

Για την ενζυμική σύνθεση προπολυμερών PBF και PEF εφαρμόστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν κατά τη διερεύνηση του ενζυμικού προπολυμερισμού του PBS, δηλαδή 90 °C, 20 mbar, 2 h. Η μορφολογία των προπολυμερών PBF και PEF παρουσιάζεται στην Εικόνα 39.



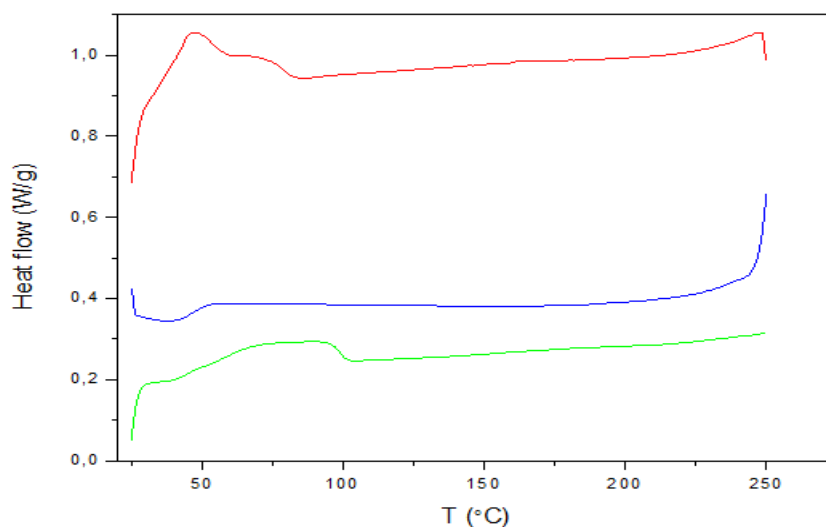
Εικόνα 39: Προϊόν ενζυμικού προπολυμερισμού PBF (αριστερά), PEF (δεξιά)

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα μέσου-ιξώδους μοριακά βάρη που υπολογίστηκαν μέσω ιξωδομετρίας για τα προϊόντα του ενζυμικού προπολυμερισμού PBF και PEF.

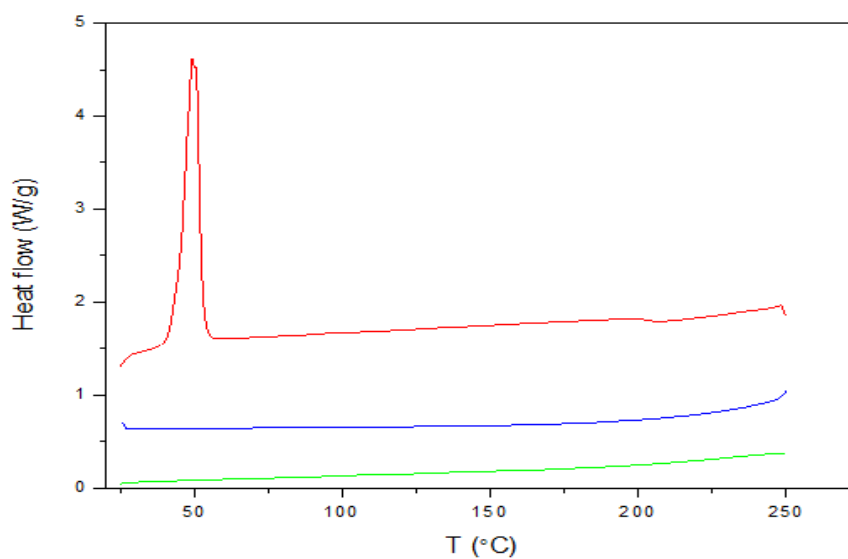
Πίνακας 14: Μέσου-ιξώδους μοριακά βάρη προπολυμερών PBF, PEF

Προπολυμερές	\overline{M}_v (g/mol)
PBF	1000 \pm 3
PEF	600 \pm 11

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα DSC των προπολυμερών PBF και PEF.



Διάγραμμα 33: Καμπύλη DSC ενζυμικού προπολυμερισμού PBF



Διάγραμμα 34: Καμπύλη DSC ενζυμικού προπολυμερισμού PEF

Από το Διάγραμμα 33, συμπεραίνεται πως κατά τον ενζυμικό προπολυμερισμό PBF πιθανότατα σχηματίστηκαν ολιγομερή με πολύ μικρό μοριακό βάρος καθώς το σημείο τήξης που εμφανίζει το προϊόν ($T_m=73^\circ\text{C}$) είναι πολύ μικρότερο από αυτό που έχει βρεθεί βιβλιογραφικά για το PBF ($T_m=165^\circ\text{C}$).

Όσον αφορά το προϊόν ενζυμικής σύνθεσης PEF, από το Διάγραμμα 34 φαίνεται πως πιθανότατα δεν έχει σχηματιστεί προπολυμερές PEF, καθώς η καμπύλη DSC που έχει ληφθεί παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τη καμπύλη DSC του διεστέρα. Συνεπώς, πιθανότατα στο τελικό προϊόν υπάρχουν ακόμα τα μονομερή του PEF.

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

8.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία

8.1.1. Ενζυμική σύνθεση PBS

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη μελέτη του ενζυμικού προπολυμερισμού PBS παρουσίασαν στην πλειοψηφία τους λευκή, στερεή και συμπαγή μορφολογία, εκτός από δύο περιπτώσεις (95°C) όπου το προπολυμερές ήταν κολλώδες και ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε κιτρίνισμα του ενζύμου. Αυτό αποδόθηκε στη μείωση της απόδοσης του ενζύμου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι μαζικές αποδόσεις των πειραμάτων ήταν αρκετά υψηλές (70-94%). Το πείραμα το προϊόν του οποίου παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα πραγματοποιήθηκε στις συνθήκες 90°C, 20 mbar, 2 h. Συγκεκριμένα, το προϊόν παρουσίασε $\overline{M}_w = 5200 \text{ g/mol}$, $T_m = 104 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_c = 61\%$, $T_{d,5\%} = 309 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_d = 384 \text{ }^\circ\text{C}$ και **υπόλειμμα = 2,13 %**.

Αυξάνοντας τη κλίμακα του πειράματος και διατηρώντας τις ίδιες συνθήκες, το τελικό προπολυμερές παρουσίασε $\overline{M}_w = 4700 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$, $T_m = 103 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_c = 59\%$, $T_{d,5\%} = 258 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_d = 387 \text{ }^\circ\text{C}$ και **υπόλειμμα = 1,44 %**.

8.1.2. Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP)

Η εφαρμογή του 1^{ου} σταδίου SSP αύξησε το σημείο τήξης και την κρυσταλλικότητα των προπολυμερών, με τη μέγιστη αύξηση να παρουσιάζεται στο πείραμα των 2 h, όπου το σημείο τήξης αυξάνεται από τους 103 στους 112 °C, ενώ η κρυσταλλικότητα αυξάνεται από 61 σε 85%. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή του 2^{ου} σταδίου SSP επέδρασε θετικά στην αύξηση του μοριακού βάρους. Η μέγιστη αύξηση καταγράφεται στο πείραμα των 8 h SSP (2^ο στάδιο),

όπου το μοριακό βάρος αυξάνεται από 4700 σε 5200 g/mol (+11%). Οι αλλαγές στις θερμικές ιδιότητες και το μοριακό βάρος που επιτεύχθηκαν μέσω και των δύο σταδίων του SSP παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Θερμικές ιδιότητες και μοριακό βάρος προπολυμερούς PBS πειράματος scale up και τελικού πολυμερούς PBS

Πείραμα	T_m (°C)	x_c (%)	\overline{M}_w (g/mol)
Scale up	103	59	4700
1° στάδιο SSP (2 h)			
+	105	61	5200
2° στάδιο SSP (8 h)			

Συμπερασματικά, με υλικό αναφοράς το PBS, πραγματοποιήθηκε μια ενιαία, πράσινη πειραματική διαδικασία που συνδυάζει ενζυμικό πολυμερισμό με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Με το πέρας της σχηματίστηκαν ολιγομερή που δεν φέρουν υπολείμματα μεταλλικών καταλυτών ή παραπροϊόντα θερμικής υποβάθμισης, έχουν ελεγχόμενο μοριακό βάρος και κρυσταλλικότητα και είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές ή/και βιοεφαρμογές.

8.1.3. Ενζυμική σύνθεση PBF και PEF

Ο ενζυμικός προπολυμερισμός PBF οδήγησε στον σχηματισμό ολιγομερών με πολύ μικρό μοριακό βάρος το οποίο συμπεραίνεται από το πολύ χαμηλό σημείο τήξης ($T_m=73^\circ\text{C}$) αλλά και από το χαμηλό μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) που υπολογίστηκε στα 1000 g/mol. Όσο αναφορά το προϊόν ενζυμικής σύνθεσης PEF, δεν επιτεύχθηκε η ενζυμική σύνθεση προπολυμερούς PEF, καθώς όπως φάνηκε από την ανάλυση DSC στο τελικό προϊόν υπάρχουν ακόμα τα μονομερή. Το αποτέλεσμα αυτό, πιθανότατα οφείλεται στην αιθυλενογλυκόλη, το μικρό μήκος της οποίας δεν ευνόησε στην σύνθεση προπολυμερούς PEF.

8.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σε συνέχεια των ευρημάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, θα μπορούσε ο συνδυασμός του ενζυμικού πολυμερισμού με τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP) να μελετηθεί περαιτέρω σε αρκετά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα:

- Στον ενζυμικό προπολυμερισμό προτείνεται να δοκιμαστούν και άλλα ένζυμα, συμπεριλαμβανομένων και των μη εμπορικών, πχ *Humicola insolens*.
- Η εφαρμογή του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP) να πραγματοποιηθεί σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. αζώτου, N₂) αντί για την εφαρμογή κενού, οδηγώντας ενδεχομένως σε βελτιωμένα ως προς τις θερμικές ιδιότητες και το μοριακό βάρος προϊόντα (μειωμένη απώλεια ολιγομερών χαμηλού μοριακού βάρους λόγω υψηλού κενού).
- Δοκιμή του ενζυμικού προπολυμερισμού και για άλλα προπολυμερή, με τη χρήση κάποιας μεγαλύτερου μήκους αλκοόλης, όπως είναι για παράδειγμα η 1,8-οκτανοδιόλη για τη σύνθεση POF.
- Δοκιμή διαφοροποίησης συνθηκών ενζυμικού προπολυμερισμού PBF, ώστε το τελικό προπολυμερές να εμφανίζει βελτιωμένες ιδιότητες. Με αυτή την προϋπόθεση, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η εφαρμογή SSP στο προπολυμερές του για την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων του.