



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Δυναμική και θερμικές μεταβάσεις σε βιοαποικοδομήσιμα
συμπολυμερή πολυγαλακτικού οξέος και πολυ(αδιπικού
προπυλεστέρα)**

Dynamics and thermal transitions in biodegradable copolymers
based on polylactide and poly(propylene adipate)

Αλεξάνδρα Ευαγγελοπούλου

Επιβλέπων: Απόστολος Κυρίτσης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποσκοπεί στη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και της μοριακής κινητικότητας βιοαποικοδομήσιμων συσταδικών συμπολυμερών πολυγαλακτικού οξέος (PLA) και πολυ(αδιπικού προπυλεστέρα) (PPAd). Επιχειρείται μεταξύ άλλων η αξιολόγηση του αντίκτυπου της κρυστάλλωσης στη δυναμική και στη θερμική συμπεριφορά των συμπολυμερών, η μελέτη της υαλώδους μετάπτωσης και των μηχανισμών αποκατάστασης της κίνησης τους. Την ίδια στιγμή, μελετάται ο τρόπος με τον οποίο περιβάλλοντα διαφορετικής σχετικής υγρασίας επηρεάζουν τη μάζα των υλικών, αξιολογείται η επίδραση της υδάτωσης στις θερμικές τους μεταβάσεις και ο βιοαποικοδομήσιμος χαρακτήρας τους.

Αντικείμενα της πειραματικής διαδικασίας είναι τρία είδη συμπολυμερών, στα οποία PLA και PPAd συμμετέχουν σε διαφορετικές αναλογίες μάζας. Παράλληλα, μελετώνται τα καθαρά PLA και PPAd, ούτως ώστε να εξακριβωθεί ο τρόπος με τον οποίο η συμμετοχή τους στα συμπολυμερή επηρεάζει τις ιδιότητές των τελευταίων.

Οι πειραματικές τεχνικές που ακολουθήθηκαν συμπεριλαμβάνουν τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, την Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου και τις Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία. Η προσέγγιση της μελέτης των συμπολυμερών με διαφορετικές πειραματικές τεχνικές εξασφαλίζει μία πληρέστερη εικόνα για τη συμπεριφορά τους και για τις διαδικασίες που εξετάζονται.

Τα αποτελέσματα της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας αποτέλεσαν μέρος του επιστημονικού άρθρου “Revisiting Non-Conventional Crystallinity-Induced Effects on Molecular Mobility in Sustainable Diblock Copolymers of Poly(propylene adipate) and Polylactide”, που δημοσιεύτηκε στο περιοδικό Molecules MDPI, με μερικά από αυτά να παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η επιτάχυνση - δηλαδή η εκκίνηση και ολοκλήρωση σε μικρότερες θερμοκρασίες - της υαλώδους μετάπτωσης που παρατηρήθηκε στα κρυσταλλωμένα συμπολυμερή, έναντι των υψηλότερων θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης που καταγράφηκε για τα υλικά στην άμορφη φάση τους, είναι ένα από τα πραγματικά αξιοσημείωτα αποτελέσματα.

Ευρύτερος στόχος και κοινός παρονομαστής των ανωτέρω, είναι η συμβολή στη μελέτη και ανάπτυξη νέων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών, τα οποία θα καταφέρουν να αντικαταστήσουν τα πετρελαιϊκής προέλευσης πολυμερή που κατακλύζουν κάθε έκφανση της σύγχρονης ζωής. Είναι δεδομένο πλέον πως οι λύσεις στα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει η γενιά μας είναι σύνθετες και απαιτούν πολυπαραγοντική συνεργασία. Η επιστήμη θα παίξει πρωταγωνιστικό ρόλο σε αυτήν την προσπάθεια - όπως και σε κάθε μεγάλη κρίση που έχει αντιμετωπίσει ο σύγχρονος άνθρωπος -, και ο συναρπαστικός κόσμος των πολυμερών μπορεί να συμβάλλει καθοριστικά σε αυτήν.

ABSTRACT

The present Diploma Thesis explores the topic of thermal transitions and molecular mobility of biodegradable copolymers based on polylactide (PLA) and poly(propylene adipate) (PPAd). The impact of crystallization on the dynamics and the thermal behavior of the block copolymers is assessed, as well as the glass transition and the relaxation mechanisms. Furthermore, the mass loss of the materials due to their exposure at environments of different levels of relative humidity is investigated, and the hydration impact on their thermal transitions and biodegradability rate is evaluated.

We've been studying three different types of block copolymers, where PLA and PPAd participate in different mass rates. At the same time, neat PLA and PPAd samples are studied, in order to determine the way that these two impact the copolymers' properties.

The experimental techniques followed, include the Differential Scanning Calorimetry (DSC), the Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS, also known as Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) and the Equilibrium Water Sorption Isothermal (ESI) process. By combining the three foresaid techniques, we pursue a more holistic study of the block copolymers.

The results of the present Diploma Thesis contributed to the scientific article "Revisiting Non-Conventional Crystallinity-Induced Effects on Molecular Mobility in Sustainable Diblock Copolymers of Poly(propylene adipate) and Polylactide", which was published at the Molecules MDPI Journal, with some of them being of particular interest. One of them, the observation that the glass transition temperature of the crystalline copolymers drops well below the glass transition temperature of the copolymers at amorphous state, is a truly remarkable outcome.

Looking at the bigger picture, the end goal of this Diploma Thesis is to contribute to the research and development of biodegradable polymers that will be able to replace the petroleum based polymers that are taking over every aspect of modern life. It is absolutely certain that the enormous climate and sustainability challenges that our generation will have to face are complex and can only be solved cooperatively. Science will play a leading role in this effort - like it does at every crucial challenge that our modern societies have ever known -, and the fascinating world of polymers can contribute significantly to this.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της Διπλωματικής μου Εργασίας σηματοδοτεί την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Είναι συγκινητικό για έναν φοιτητή να συνειδητοποιεί πως ο κύκλος των φοιτητικών του χρόνων κλείνει και η υπογράφοσα ξεκινάει μάλλον να το συνειδητοποιεί καθώς πληκτρολογεί αυτές τις γραμμές.

Θα ήθελα να αξιοποιήσω την ευκαιρία που μου δίνεται για να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση των σπουδών μου, ξεκινώντας φυσικά με τον Καθηγητή του ΕΜΠ και επιβλέποντα της Διπλωματικής μου Εργασίας, κο Απόστολο Κυρίτη. Το γεγονός πως μου ανέθεσε ένα θέμα τόσο ενδιαφέρον αλλά και σχετικό με τις ακαδημαϊκές και προσωπικές μου ανησυχίες ήταν για εμένα το καύσιμο για τον τελευταίο σχεδόν 1,5 χρόνο αλλά και η πυξίδα για τον προσανατολισμό μου στα πρώτα βήματα αυτού του νέου κεφαλαίου της ζωής μου που ξεκινά. Η ακούραστη καθοδήγηση, η συνεχής υποστήριξη του και οι γνώσεις που μου μετέφερε ήταν πραγματικά ανεκτίμητες. Τον ευχαριστώ θερμά για όλα, μα περισσότερο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου όλο το προηγούμενο διάστημα.

Αναπόσπαστο κομμάτι της Διπλωματικής μου Εργασίας είναι ο μεταδιδασκτορικός ερευνητής, κος Παναγιώτης Κλώνος, στον οποίο θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ. Υπήρξε ο καλύτερος αρωγός κατά τη διάρκεια της προσπάθειάς μου. Τον ευχαριστώ για την υποστήριξη, τις συμβουλές, τις ιδέες και τα ερωτήματά του που πάντα είχαν ως στόχο την κατάκτηση της γνώσης.

Δε θα μπορούσα να κλείσω αυτό το σημείωμα χωρίς να αναφερθώ στους γονείς μου, δίχως την υποστήριξη και την ενθάρρυνση των οποίων, η ολοκλήρωση των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο θα ήταν ειλικρινά αδύνατη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ, 2

ABSTRACT, 3

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ, 4

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ, 7

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ, 8

2.1 Πολυμερή, 8

2.1.1 Γενικά, 8

2.1.2 Ταξινόμηση των πολυμερών, 9

2.2 Συμπολυμερή, 13

2.2.1 Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers), 14

2.3 Προβλήματα των πολυμερών, 15

2.3.1 Η εξάντληση των ορυκτών πόρων του πλανήτη, 15

2.3.2 Η διαχείριση των πολυμερών
μετά την απόρριψή τους, 15

2.3.5 Η ανάγκη για βιώσιμες λύσεις, 16

2.4 Βιοβασισμένα & βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, 17

2.4.1 PLA, 17

2.4.2 PPA_d, 19

2.4.3 Συσταδικό συμπολυμερές
(block copolymer) PLA/PPA_d, 19

2.5 Κρυσταλλικότητα και άμορφη φάση των πολυμερών, 19

2.6 Υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη πολυμερών, 22

2.7 Πειραματικές Τεχνικές, 24

2.7.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), 24

2.7.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία
Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), 25

2.7.2.1 Στοιχεία θεωρίας διηλεκτρικών υλικών, 25

2.7.2.2 Μηχανισμοί αποκατάστασης
μοριακής κινητικότητας, 26

2.7.3 Ισόθερμη Υδάτωση σε Ισορροπία (ESI), 26

2.8 Ανοιχτά ερωτήματα, 27

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ, 28

3.1 Υλικά, 28

3.2 Πειραματικές Μέθοδοι & Διατάξεις, 30

3.2.1 Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία (ESI), 30

3.2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), 37

3.2.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), 43

- 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ, 48**
 - 4.1 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), 48
 - 4.1.1 Άμεσα αποτελέσματα (raw data), 49
 - 4.1.2 Συγκριτικά διαγράμματα (composition effects), 66
 - 4.1.3 Evaluation plots, 68
 - 4.2 Αποτελέσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), 74
 - 4.2.1 Άμεσα αποτελέσματα (raw data), 74
 - 4.2.2 Συγκριτικά διαγράμματα των μηχανισμών αποκατάστασης, 80
 - 4.2.3 Συγκριτικά διαγράμματα ημικρυσταλλικών και άμορφων πολυμερών, 83
 - 4.3 Αποτελέσματα Ισόθερων Υδατώσεων σε Ισορροπία (ESI), 88
 - 4.3.1 Επίδραση της υδάτωσης στη μάζα των πολυμερών, 88
 - 4.3.2 Επίδραση της υδάτωσης στις θερμοκές μεταβάσεις, 90
- 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, 93**
- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ, 95**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πολυμερή αποτελούν μία από τις πιο ευρέως διαδεδομένες κατηγορίες υλικών στον πλανήτη, με πληθώρα εφαρμογών από την ιατρική μέχρι τις ανάγκες της καθημερινής ζωής λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων. Ωστόσο την ίδια στιγμή ως προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης θέτουν σήμερα σοβαρά ζητήματα σε σχέση με τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι μία αναγκαία και ελπιδοφόρα λύση για την αντιμετώπιση των σύγχρονων προβλημάτων των πολυμερών.

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και της μοριακής κινητικότητας βιοαποικοδομήσιμων συσταδικών συμπολυμερών πολυγαλακτικού οξέος (PLA) και πολυ(αδιπικού προπυλεστέρα) (PPAd). Στο Κεφάλαιο 2 παρατίθενται τα απαραίτητα στοιχεία θεωρίας για τα πολυμερή γενικώς και τα συμπολυμερή ειδικότερα, για τα βιοβασισμένα και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, για το PLA και το PPAd, ενώ συζητούνται και κάποια από τα βασικά προβλήματα των πολυμερών. Το κομμάτι της θεωρίας κλείνει με την παράθεση στοιχείων για τις θερμικές μεταβάσεις και την μοριακή κινητικότητα των πολυμερών, όπως και για τις πειραματικές τεχνικές οι οποίες ακολουθήθηκαν: η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) και οι Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία (ESI).

Στο Κεφάλαιο 3 παρατίθενται λεπτομέρειες σχετικές με τις πειραματικές διαδικασίες, ενώ το Κεφάλαιο 4 είναι αφιερωμένο στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων, μέσα από τα οποία προκύπτουν συμπεράσματα για τις θερμικές μεταβάσεις των υλικών και την επίδραση που έχει σε αυτές η συμμετοχή του PPAd, η κρυστάλλωση και η υδάτωση, για τους μηχανισμούς αποκατάστασης της κίνησης και για την επίδραση των υδατώσεων στη βιοδιάσπαση των υλικών. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται συνοπτικά βασικά συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

2.1 Πολυμερή

2.1.1 Γενικά

Με τον όρο **πολυμερή** αναφερόμαστε στα υλικά εκείνα που αποτελούνται από “πολλά μέρη”, και πιο συγκεκριμένα στις οργανικές ενώσεις μορίων οι οποίες απαρτίζονται από επαναλαμβανόμενα μικρότερα μέρη. Αυτά είναι μόρια που συνδέονται εσωτερικά μεταξύ τους με **ομοιοπολικούς δεσμούς**, ονομάζονται **μονομερή** και αποτελούν συνήθως τις **δομικές μονάδες** των πολυμερών. Οι έννοιες “μονομερές” και “δομική μονάδα” δεν ταυτίζονται απαραίτητως, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια. Τα μονομερή υποβάλλονται στη χημική **διαδικασία του πολυμερισμού**, μέσω της οποίας σχηματίζονται οι **πολυμερικές αλυσίδες**, δηλαδή τα μεγαλύτερα μόρια που θα συνθέσουν το τελικό πολυμερές. Οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με **ασθενείς δεσμούς Van der Waals**.

Οι πολυμερικές αλυσίδες των πολυμερών ονομάζονται επίσης και **μακρομόρια**, λόγω του πολύ μεγάλου μήκους τους, το οποίο αντιστοιχεί σε εντυπωσιακά μεγάλα μοριακά βάρη. Το **μοριακό βάρος** είναι μεταξύ άλλων ένα μέτρο έκφρασης του τεράστιου μήκους των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ ορθότερη είναι η αναφορά σε **μέσο μοριακό βάρος**, καθώς κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού δεν αναπτύσσονται όλες οι πολυμερικές αλυσίδες στο ίδιο μήκος, με το αποτέλεσμα να είναι μία κατανομή των μηκών των μακρομορίων. Το μεγάλο μοριακό βάρος των πολυμερών είναι υπεύθυνο για πολλές από τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους, όπως για παράδειγμα το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή τους: όλες εξαιρετικά σημαντικές για τις εφαρμογές των πολυμερών.

Ο **βαθμός πολυμερισμού (DP)** είναι ένας άλλος τρόπος έκφρασης του μέσου μεγέθους των πολυμερικών αλυσίδων, και αποτυπώνει το μέσο αριθμό των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων στην πολυμερική αλυσίδα.

Το **μοριακό σχήμα** του πολυμερούς εξαρτάται από τη δυνατότητα του μεγάλου αριθμού των πολυμερικών αλυσίδων που αυτό διαθέτει, να κάμπτονται, να περιελίσσονται και να διπλώνονται. Το αποτέλεσμα αυτών των κινήσεων είναι ένα περίπλοκο τελικό προϊόν, στο οποίο οι γειτονικές αλυσίδες περιπλέκονται και διεισδύουν η μία μέσα στην άλλη. Αυτή η διαδικασία έχει σημαντικό αντίκτυπο σε αρκετές ιδιότητες του πολυμερούς, μεταξύ των οποίων κάποιες μηχανικές και θερμικές, οι οποίες εξαρτώνται συγκεκριμένα από την ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων να περιστρέφονται τμηματικά, έπειτα από την εφαρμογή τάσεων ή θερμικών δονήσεων στο υλικό. Παράλληλα, η ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων να περιστρέφονται, συνεπώς και το ίδιο το μοριακό σχήμα, εξαρτώνται από τη χημεία και τη δομή της δομικής μονάδας.

2.1.2 Ταξινόμηση των πολυμερών

Η ταξινόμηση των πολυμερών μπορεί να γίνει με βάση πολλαπλά κριτήρια.

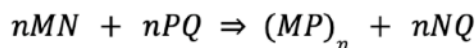
Μία από τις πιο απλές κατηγοριοποιήσεις είναι αυτή σε **φυσικά και συνθετικά πολυμερή**:

- Τα **φυσικά πολυμερή** είναι αυτά τα οποία συναντάμε στη φύση, όπως για παράδειγμα το ξύλο, το βαμβάκι και το μετάξι. Παράλληλα, φυσικά πολυμερή όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες, λαμβάνουν μέρος σε εξαιρετικά σημαντικές βιολογικές διαδικασίες, καθιστώντας τα πολυμερή αναπόσπαστο κομμάτι της ίδιας της ζωής.
- Τα **συνθετικά πολυμερή** είναι το αποτέλεσμα της επιστημονικής έρευνας να μιμηθεί τη φύση και να αναπτύξει οργανικές ενώσεις με επιθυμητές ιδιότητες. Τα συνθετικά πολυμερή γνώρισαν εντυπωσιακή άνθιση μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου.

Το **πλήθος των ειδών των μονομερών** ή πιο αυστηρά **το πλήθος των ειδών των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην πολυμερική αλυσίδα** είναι ένα δεύτερο κριτήριο ταξινόμησης των πολυμερών. Στην περίπτωση που το πολυμερές αποτελείται από ένα είδος δομικών μονάδων ονομάζεται **ομοπολυμερές**, εάν οι πολυμερικές αλυσίδες του απαρτίζονται από δύο είδη δομικών μονάδων το παραγόμενο πολυμερές ονομάζεται **συμπολυμερές**, ενώ στην περίπτωση των τριών δομικών μονάδων το προϊόν ονομάζεται **τριπολυμερές**.

Οι έννοιες “δομικές μονάδες” και “μονομερή” όπως γίνεται αντιληπτό, δεν ταυτίζονται αναγκαστικά, καθώς κατά τον πολυμερισμό υπάρχει περίπτωση άτομα από το αρχικό μονομερές να “χαθούν”, με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα να διαφέρει τελικά από αυτό. Ωστόσο, στο πλαίσιο της Εισαγωγής της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, οι έννοιες “δομικές μονάδες” και “μονομερή” χρησιμοποιούνται με εναλλάξιμο τρόπο. Η διαφορά ή η ταύτιση του αρχικού μονομερούς και της δομικής μονάδας είναι απόρροια του **τρόπου πολυμερισμού**, ο οποίος αποτελεί ένα άλλο κριτήριο ταξινόμησης των πολυμερών. Συγκεκριμένα, διακρίνονται οι τρόποι:

- **Πολυμερισμός αλυσίδας ή πολυμερισμός προσθήκης**: οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται πολύ γρήγορα (π.χ. 1000 δομικές μονάδες/0,001s), ενώ δομική μονάδα και αρχικό μονομερές ταυτίζονται. Για το διάστημα που διαρκεί ο πολυμερισμός, ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνεται σταθερά, ενώ το μήκος τους δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Με πολυμερισμό προσθήκης παράγονται μερικά από τα πιο γνωστά πολυμερή, όπως τα PE, PP, PVC, PS κ.α.
- **Πολυμερισμός κατά βαθμίδα ή πολυμερισμός συμπύκνωσης**: η αντίδραση του πολυμερισμού συμπύκνωσης εκφράζεται από τον ακόλουθο γενικό τύπο.



Τα ίδια ή διαφορετικά μονομερή (MN, PQ) λειτουργούν ως ενεργοποιητές της αντίδρασης πολυμερισμού, έχοντας αρχικά την ίδια πιθανότητα να συνδυαστούν και να σχηματίσουν αλυσίδες μικρού μήκους. Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης είναι μία πιο χρονοβόρα διαδικασία σε σχέση με τον πολυμερισμό προσθήκης, ενώ μία ακόμη διαφορά έγκειται στην παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων (nNQ), πέραν του βασικού πολυμερικού προϊόντος. Με τον πολυμερισμό προσθήκης παράγουμε πολυμερή όπως η φορμαλδεΐδη, οι πολυεστέρες και το νάυλον.

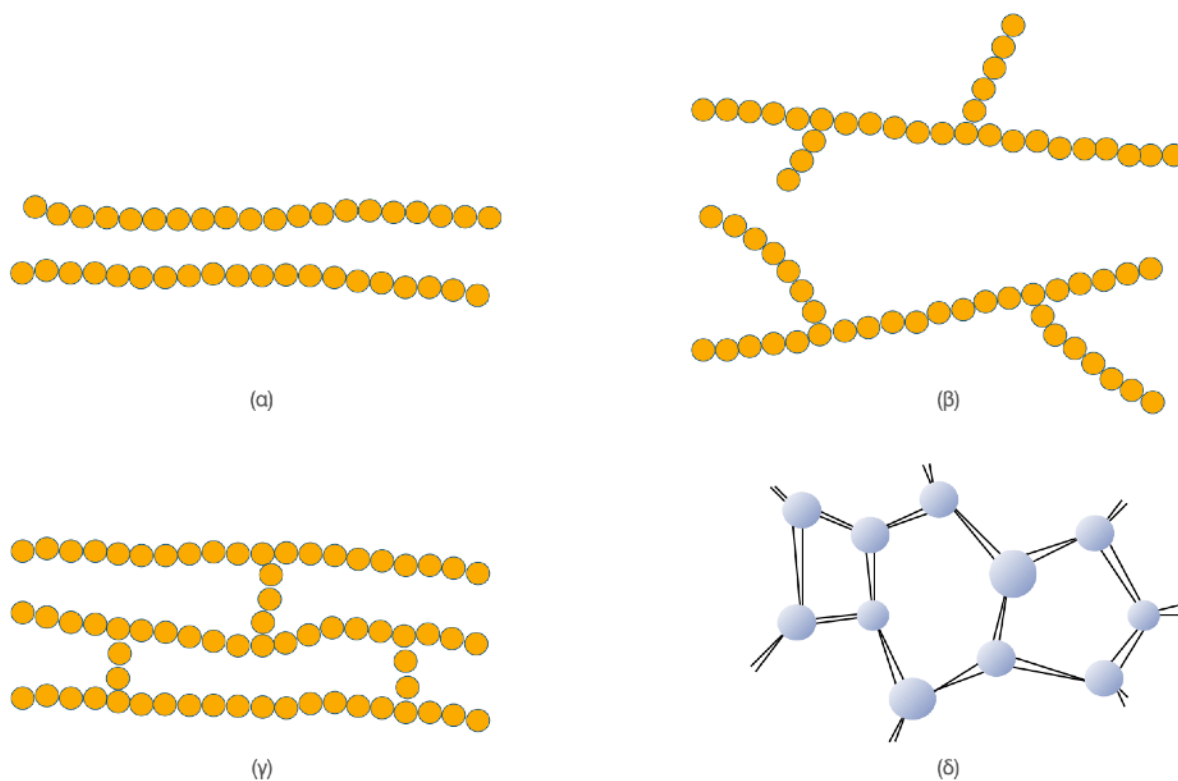
Εκτός του τρόπου πολυμερισμού, μία ακόμη κατηγοριοποίηση των πολυμερών μπορεί να γίνει βάση της **μεθόδου ή τεχνικής πολυμερισμού** με την οποία αυτά παράγονται. Οι διάφορες τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την αντιμετώπιση πληθώρας προβλημάτων που ανακύπτουν κατά τη διαδικασία, ενώ ακολουθώντας την κατάλληλη μέθοδο μπορούμε να ελέγξουμε και να ελέγξουμε τις συνθήκες πολυμερισμού, όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία, το ιξώδες και την πίεση, με σκοπό την παραγωγή του ζητούμενου προϊόντος. Παράλληλα, μπορούμε να ελέγξουμε την παρουσία και συγκέντρωση των αντιδρώντων, καθώς η ιδιαίτερη φύση των πολυμερών συνεπάγεται την συμμετοχή των υλικών που είναι παρόντα κατά την έναρξη της διαδικασίας του πολυμερισμού και στο τελικό προϊόν. Την ίδια στιγμή, με την κατάλληλη μέθοδο πολυμερισμού μπορούμε να ελέγξουμε την πυκνότητα του συστήματος η οποία αυξάνεται κατά τον πολυμερισμό, αλλά και το γεγονός πως κάποια μονομερή είναι τοξικά ή εύφλεκτα. Αυτά και άλλα πιο ειδικά προβλήματα, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη των μεθόδων του **πολυμερισμού μάζας, διαλύματος, αιωρήματος και γαλακτώματος**.

Σε συνέχεια των παραπάνω, οι τεχνικές πολυμερισμού μας επιτρέπουν επίσης να ελέγξουμε τη δομή των πολυμερικών αλυσίδων του τελικού προϊόντος, η οποία μάλιστα αποτελεί ακόμη ένα κριτήριο με βάση το οποίο μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πολυμερή. Έτσι, με βάση τη **μοριακή δομή** τους, μπορούμε να διακρίνουμε τα πολυμερή σε:

- **Γραμμικά πολυμερή**, τα οποία χαρακτηρίζονται από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες, δηλαδή οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες τους συνδέονται μεταξύ τους σε απλές αλυσίδες. Αυτές χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευκαμψία και κατά κύριο λόγο συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Χαρακτηριστικά παραδείγματα γραμμικών πολυμερών είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το νάιλον και το πολυστυρένιο.
- **Διακλαδισμένα πολυμερή**, που εμφανίζουν διακλαδώσεις ή αλλιώς κλάδους στην πολυμερική αλυσίδα. Οι διακλαδώσεις αυτές είναι στην ουσία πλευρικές αλυσίδες, οι οποίες συνδέονται με τις κύριες, και θεωρούνται τμήματα του βασικού κορμού του μορίου. Οι πλευρικές αλυσίδες σχηματίζονται κατά τη διαδικασία σύνθεσης του πολυμερούς, λόγω διαφόρων δευτερευόντων αντιδράσεων που μπορεί να λαμβάνουν ταυτόχρονα χώρα. Χαρακτηριστικό της

ύπαρξης πλευρικών αλυσίδων είναι η μείωση της πυκνότητας του πολυμερούς.

- **Διασταυρωμένα πολυμερή**, τα οποία διαθέτουν πλευρικές αλυσίδες, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς σε διάφορες θέσεις. Η δομή της διασταύρωσης δημιουργείται είτε κατά τη σύνθεση είτε κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αναστρέψιμες. Διασταυρωμένα πολυμερή θα συναντήσει κανείς στην οικογένεια των ελαστικών υλικών.
- **Δικτυωμένα πολυμερή**, τα οποία αποτελούνται από τρισδιάστατα δίκτυα μονομερών τριών ή περισσότερων ενεργών ομοιοπολικών δεσμών. Σε αυτήν την κατηγορία συγκαταλέγονται οι πολυουρεθάνες και τα πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης. Τα δικτυωμένα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση μοριακών δομών. (α) Γραμμικό, (β) Διακλαδισμένο, (γ) Διασταυρωμένο, (δ) Δικτυωμένο πολυμερές. Σε όλα τα σχήματα, οι κύκλοι αναπαριστούν τις επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες.

Κατά κανόνα, τα πολυμερή δεν έχουν αλυσίδες μοναδικής δομής, αλλά αντιθέτως στην ίδια πολυμερική αλυσίδα συνυπάρχουν περισσότερες δομές. Ο χαρακτηρισμός γίνεται με βάση την κυρίαρχη δομή, αυτήν δηλαδή που παρατηρείται σε μεγαλύτερο ποσοστό.

Ένα ακόμη κριτήριο ταξινόμησης των πολυμερών είναι η απόκρισή τους στην **αύξηση της θερμοκρασίας**, ιδιότητα που αποτελεί απόρροια της μοριακής τους δομής. Έτσι, με βάση τις θερμοκτικές τους ιδιότητες, τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται σε:

- **Θερμοπλαστικά**, τα οποία είναι γενικώς μαλακά υλικά που με την αύξηση της θερμοκρασίας μαλακώνουν ακόμη περισσότερο. Αυτή η συμπεριφορά είναι το μακροσκοπικό αποτέλεσμα της αυξημένης μοριακής κινητικότητας που δημιουργείται λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Η αυξημένη μοριακή κινητικότητα συνεπάγεται τη χαλάρωση των δεσμών μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων και τη διευκόλυνση της κίνησης τους. Αντιθέτως κατά την ψύξη τα θερμοπλαστικά σκληραίνουν, γεγονός που υποδηλώνει περιορισμένη μοριακή κινητικότητα. Οι διαδικασίες θέρμανσης και ψύξης είναι αναστρέψιμες, εκτός από την περίπτωση θέρμανσης σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ήδη τηγμένου θερμοπλαστικού. Τα θερμοπλαστικά είναι κυρίως γραμμικά πολυμερή, και χαρακτηριστικά τους παραδείγματα είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρένιο, όπως και τα περισσότερα άλλα γραμμικά πολυμερή.
- **Θερμοσκληρυνόμενα**, τα οποία είναι σκληρά υλικά που δε μαλακώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι δικτυωμένα πολυμερή και διαθέτουν ομοιοπολικούς δεσμούς διασταύρωσης μεταξύ των γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίοι συγκρατούν τη μοριακή δομή και το σχήμα του υλικού κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, αποτρέποντας την κινητικότητα των περίπλοκων δικτυωμένων δομών. Μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται σημαντική κίνηση των αλυσίδων, η οποία είναι καταστροφική για τους δεσμούς διασταύρωσης και για το πολυμερές. Χαρακτηριστικά παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι οι εποξικές κόλλες και τα φαινολικά πολυμερή.
- **Ελαστομερή**, τα οποία είναι άμορφα* υλικά με χαμηλή θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης* και σχετικά χαλαρούς διαμοριακούς δεσμούς. Είναι συνήθως διακλαδισμένα πολυμερή, χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη εφελκυστική ικανότητα, γρήγορη αποφόρτιση και πλήρη, γραμμική επαναφορά στο αρχικό τους σχήμα. Ενδεικτικά παραδείγματα ελαστομερών είναι το καουτσούκ και διάφορες σιλικόνες.

**Οι έννοιες άμορφα υλικά και ναλώδης μετάβαση εξηγούνται αναλυτικά στη συνέχεια.*

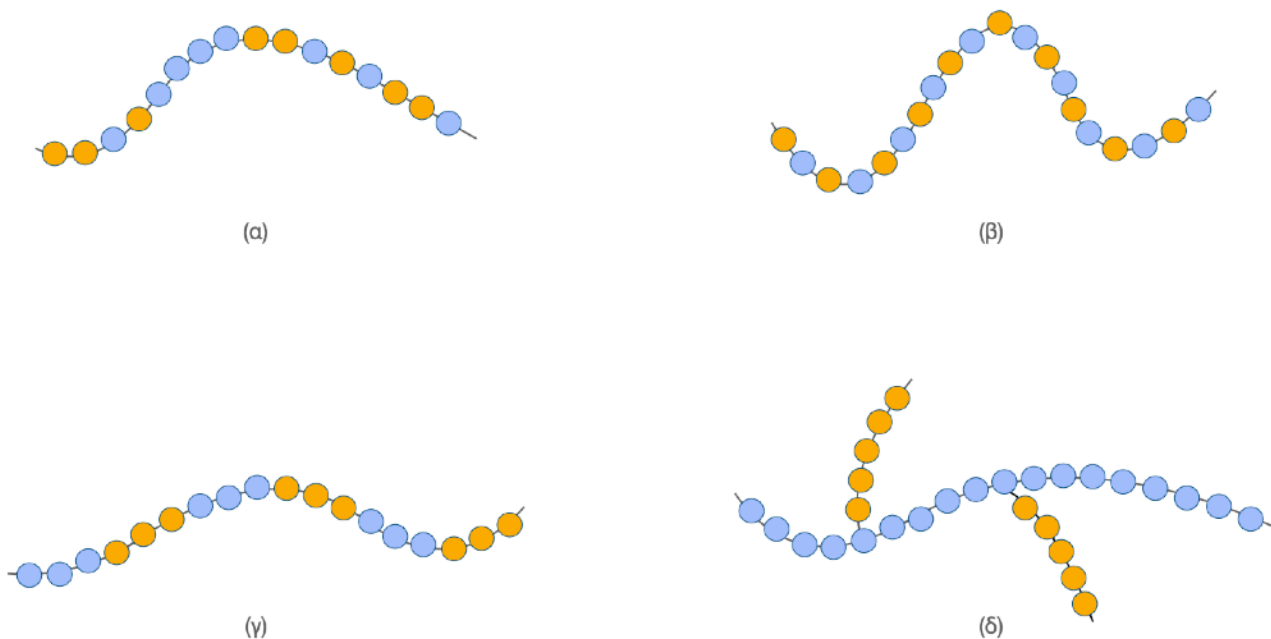
2.2 Συμπολυμερή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πολυμερή στα οποία συμμετέχουν **δύο είδη μονομερών ή δομικών μονάδων** ονομάζονται **συμπολυμερή**, ή πιο συγκεκριμένα **δισυσταδικά συμπολυμερή (diblocks ή diblock copolymers)**. Με τη συμμετοχή δύο μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα, οι επιστήμονες αποσκοπούν στη δημιουργία υλικών με ενισχυμένες ιδιότητες, οι οποίες θα είναι το συνδυαστικό αποτέλεσμα των καλών ιδιοτήτων των δύο δομικών τους μονάδων. Αυτό είναι εφικτό, εάν πραγματοποιηθεί ένας εξαρχής σωστός χημικός συνδυασμός των πολυμερών που θα συμμετάσχουν στο συμπολυμερές, και όχι μία απλή ανάμειξη δύο διαφορετικών ομοπολυμερών. Με την απλή ανάμειξη δύο διαφορετικών ομοπολυμερών, τα αποτελέσματα είναι πολύ κατώτερα των προσδοκιών, διότι τα πολυμερή γενικώς δεν αναμειγνύονται, και αντί για ενισχυμένες, προκύπτουν ανεπαρκείς ιδιότητες.

Τα συμπολυμερή εμφανίζουν διαφορές στην κρυστάλλωση και στην υαλώδη μετάβασή τους σε σχέση με τις αντίστοιχες διαδικασίες των μονομερών που τα απαρτίζουν. Οι διαφορές αυτές έχουν να κάνουν μεταξύ άλλων με το ποσοστό συμμετοχής του κάθε μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα, και θα εξηγηθούν στη συνέχεια εκτενέστερα.

Διακρίνονται οι εξής τέσσερις κατηγορίες συμπολυμερών:

- **Τυχαία ή τυχαίας δομής ή στατιστικά συμπολυμερή**, στα οποία οι δομικές μονάδες κατανέμονται με τυχαίο τρόπο στην πολυμερική αλυσίδα, απουσία συγκεκριμένου μοτίβου.
- **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή**, στα οποία οι δύο δομικές μονάδες διαδέχονται η μία την άλλη εναλλάξ στην πολυμερική αλυσίδα.
- **Συσταδικά ή αδρομερή συμπολυμερή ή συμπολυμερή κατά συστάδες (block copolymers)**, των οποίων οι πολυμερικές αλυσίδες απαρτίζονται από εναλλασσόμενα blocks ή συστάδες των δομικών τους μονάδων.
- **Ενοφθαλμισμένα ή συμπολυμερή εμβολισμού**, τα οποία αποτελούνται από μία κύρια αλυσίδα που απαρτίζεται από μία δομική μονάδα, στην οποία ενοφθαλμιάζονται πλευρικές αλυσίδες διαφορετικής δομικής μονάδας, ως διακλαδώσεις.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων ειδών συμπολυμερών. (α) Τυχαίο, (β) Εναλασσόμενο, (γ) Συσταδικό (block copolymer), και (δ) Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές.

2.2.1 Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers)

Τα **συσταδικά συμπολυμερή** αποτελούνται από δύο διαφορετικά μονομερή, ή πιο σωστά από δύο είδη δομικών μονάδων, που εναλλάσσονται μεταξύ τους υπό τη μορφή blocks (συστάδων). Εναλλακτικά, τα συσταδικά συμπολυμερή μπορούν να περιγραφούν ως blocks πολυμερικών αλυσίδων διαφορετικών δομικών μονάδων. Οι δεσμοί μεταξύ των blocks επιβάλλουν συγκεκριμένους περιορισμούς στη μορφολογία και στη δομή των συσταδικών συμπολυμερών. Αν και η παραγωγή των block copolymers είναι πιο απαιτητική και περίπλοκη από εκείνη άλλων συμπολυμερών, οι ενισχυμένες και οι νέες (μηχανικές, θερμικές κ.α.) ιδιότητες των προϊόντων της, ωθούν τους επιστήμονες στη μελέτη και την παραγωγή τους.

Τα συσταδικά συμπολυμερή συντίθενται με βάση το δομικό μοτίβο (AAAAA)-(BBBBB)-(AAAAA)-...-...-(BBBBB)-..., καταλήγοντας στη δημιουργία τεράστιων δομών πολλών συστάδων $\{A-B\}_n$, όπου τα A και B αναπαριστούν τις δομικές μονάδες. Ο σχηματισμός αυτών των δομών απαιτεί μεγάλη προσοχή και τη χρήση εξειδικευμένων τεχνικών, με τις οποίες είναι δυνατός ο έλεγχος της έναρξης του συμπολυμερισμού, της καθαρότητας και των ενδιάμεσων προϊόντων που μπορούν πιθανώς να λειτουργήσουν ως αντιδρώντα χημικών αντιδράσεων άσχετων με τη διαδικασία. Συχνά χρησιμοποιείται πληθώρα τεχνικών και μεθόδων για τη δημιουργία των διαφορετικών τμημάτων των συμπολυμερών.

Τυπικά, τα συμπολυμερή μπορούν να αποτελούνται και από τριών ειδών εναλασσόμενες δομικές μονάδες (A, B, C). Τότε, αποκαλούνται τρισυσταδικά συμπολυμερή (triblocks ή triblock copolymers).

2.3 Προβλήματα των πολυμερών

Αν και η πρόοδος που έχει συντελεστεί σήμερα στην επιστήμη των πολυμερών είναι αλματώδης και τα έχει αναδείξει σε υλικά με πληθώρα εφαρμογών, υπάρχουν βασικά προβλήματα τα οποία δημιουργούν ανησυχία γύρω από την καθολική αποδοχή και περαιτέρω χρήση τους. Τα συνθετικά πολυμερή, τα οποία κυριαρχούν σε κάθε έκφανση της σύγχρονης ζωής, είναι οργανικές ενώσεις, δηλαδή **προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης**, και ως εκ τούτου θέτουν ζητήματα σε σχέση τόσο με την **εκμετάλλευση και εξάντληση των ορυκτών πόρων του πλανήτη**, όσο και με τη **μόλυνση του φυσικού περιβάλλοντος**.

2.3.1 Η εξάντληση των ορυκτών πόρων του πλανήτη

Τα πετροχημικά είναι σήμερα υπεύθυνα για το 12% της παγκόσμιας ζήτησης πετρελαίου, σύμφωνα με την έκθεση του International Energy Agency (IEA) για το μέλλον των πετροχημικών, με τη ζήτηση για τα πλαστικά να παραμένει σταθερή την τελευταία εικοσαετία και το 2019 να ξεπερνάει τα 9 εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου ημερησίως. Παρά το γεγονός πως η συνολική ενέργεια για την σύνθεση και την παραγωγή των πολυμερών είναι μικρότερη συγκριτικά με τις ενεργειακές ανάγκες της παραγωγής άλλων υλικών, όπως το γυαλί, οι προβλέψεις σε σχέση με τις πετρελαϊκές ανάγκες υποδεικνύουν πως εάν η ζήτηση για τα πολυμερή συνεχιστεί με τους ίδιους ρυθμούς, το 2050 θα χρειάζονται 20 και το 2060 23 εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου ημερησίως για την κάλυψη των αναγκών της παραγωγής πλαστικών.

2.3.2 Η διαχείριση των πολυμερών μετά από την απόρριψή τους

Παράλληλα, το ζήτημα της διαχείρισης των πολυμερών μετά το τέλος της ζωής τους είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό και περίπλοκο πρόβλημα και άμεσα συνδεδεμένο με τις δεσμεύσεις της παγκόσμιας κοινότητας για ένα καθαρό, βιώσιμο, πράσινο μέλλον, όπως για παράδειγμα με τους στόχους για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη του ΟΗΕ, με χρονικό ορίζοντα το 2030.

Η χημική αδράνεια των πολυμερών, δηλαδή το χαρακτηριστικό εκείνο που αποτελεί το συγκριτικό τους πλεονέκτημα σε πληθώρα εφαρμογών, είναι το ίδιο στοιχείο που καθιστά τα πολυμερή επικίνδυνα για τον πλανήτη σε περίπτωση μη ενδεδειγμένης απόρριψής τους. Οι τόνοι πετρελαϊκής προέλευσης πλαστικού που καταλήγουν ετησίως στη Γη χωρίς να μπορούν να βιοαποικοδομηθούν, παραμένουν στα χερσαία και στα υδάτινα οικοσυστήματα για δεκαετίες, μολύνοντάς τα και θέτοντας σε κίνδυνο τη βιοποικιλότητα, το φυσικό περιβάλλον, τις κοινότητες που εξαρτώνται άμεσα από αυτά, και τον άνθρωπο σε κάθε γωνιά του πλανήτη, όσο μακριά και εάν νομίζει ότι βρίσκεται.

Η προφανής απάντηση στην αντιμετώπιση τόσο του προβλήματος των αυξημένων πετρελαϊκών αναγκών για την παραγωγή πλαστικών, όσο και της απόρριψής τους είναι η ανακύκλωση. Η υπεύθυνη στάση πολιτών και βιομηχανιών, η ενίσχυση αυτής της προσπάθειας σε πολιτικό επίπεδο με την παροχή των κατάλληλων μέσων και τη νομοθέτηση που υποστηρίζει έμπρακτα την ανακύκλωση

με θετικά ή αρνητικά κίνητρα, αλλά και η τεχνολογική εξέλιξη στον τομέα της επεξεργασίας των πλαστικών μετά το τέλος της ζωής τους, μπορούν να γίνουν αρωγοί σε αυτήν τη διπλή προσπάθεια. Τα οφέλη της σωστής ανακύκλωσης των πλαστικών μάλιστα δε σταματούν εκεί, καθώς η πρακτική μπορεί να συμβάλλει στην έως και 9% μείωση των εκπομπών CO₂ παγκοσμίως σε σχέση με τα σημερινά επίπεδα, “εξοικονομώντας” διοξείδιο του άνθρακα που δε θα παραχθεί ποτέ και συμβάλλοντας στην επίτευξη του Net Zero σεναρίου έως το 2050.

Ωστόσο, τα στοιχεία σε σχέση με την ανακύκλωση των πλαστικών είναι αποκαρδιωτικά, καθώς μόλις το 10% των πλαστικών που χρησιμοποιείται ετησίως ανακυκλώνεται, γεγονός που υπογραμμίζει το μέγεθος του υπέρογκου προβλήματος. Την ίδια στιγμή, υπάρχουν φωνές που αμφισβητούν το τρέχον μοντέλο ανακύκλωσης, υποστηρίζοντας πως ο τρόπος επεξεργασίας των πετρελαϊκής προέλευσης προϊόντων μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους μολύνει τους φυσικούς πόρους που εμπλέκονται στη διαδικασία της απόρριψής τους (όπως το νερό) και πως το σημερινό μοντέλο επεξεργασίας τους πρέπει να αλλάξει.

2.3.5 Η ανάγκη για βιώσιμες λύσεις

Η ανακύκλωση, που ως πρακτική ακολουθείται κυρίως στον δυτικό κόσμο, δεν μπορεί από μόνη της να λύσει το πρόβλημα, όταν τόνοι πλαστικών σκουπιδιών συσσωρεύονται στα εδάφη και στα νερά αναπτυσσόμενων χωρών, οι πολίτες των οποίων πολλές φορές δεν έχουν τα μέσα αλλά ούτε και τη γνώση για το πώς να ανακυκλώσουν, ενώ προτεραιότητές τους αποτελούν άλλα, πολύ πιο πρακτικά για την καθημερινή τους επιβίωση ζητήματα. Η πλειοψηφία του παγκόσμιου πληθυσμού ζει δέσμη της περιβαλλοντικής μόλυνσης λόγω των πλαστικών, βλέπει τις κοινότητές της να υποβαθμίζονται και στερείται της δίκαιης ευκαιρίας που αξίζει για ένα πραγματικά βιώσιμο και καθαρό μέλλον. Την ίδια στιγμή τα στοιχεία για το μέλλον των πλαστικών, δείχνουν πως η ζήτησή τους θα ακολουθήσει σταθερά ανοδική πορεία στα επόμενα χρόνια, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τους στόχους και τις δεσμεύσεις της παγκόσμιας κοινότητας σε σχέση με το περιβάλλον και το κλίμα. Εκτός αυτών, νέα προβλήματα, όπως αυτό των μικροπλαστικών, αναδύονται και δημιουργούν παγκόσμια ανησυχία, καθώς η παγκόσμια κοινότητα φαίνεται απροετοίμαστη να τα αντιμετωπίσει. Αυτά τα πολύ μικρά τμήματα πλαστικών με διαστάσεις μικρότερες των 5mm, ταξιδεύουν παντού μέσω της ατμόσφαιρας και των θαλάσσιων συστημάτων, ενώ έχουν εντοπιστεί ακόμη και στον ανθρώπινο οργανισμό, χωρίς κανείς να μπορεί να προβλέψει τι συνέπειες θα έχει το γεγονός πως πετρελαϊκά προϊόντα διεισδύουν με αυτόν τον τρόπο στο σώμα και στα φυσικά οικοσυστήματα.

Συνεπώς, το πρόβλημα δεν μπορεί να λυθεί ούτε στο στάδιο της απόρριψης, αλλά ούτε και στο στάδιο της παραγωγής εφόσον η πρώτη ύλη εξακολουθεί να είναι το πετρέλαιο. Μπορούμε όμως να κάνουμε ένα βήμα πίσω, να ξανασκεφτούμε και να ξενασχεδιάσουμε την ίδια την πρώτη ύλη, και αυτή δε θα είναι άλλη από τα βιοβασισμένα και βιοδιασπώμενα πολυμερή.

2.4 Βιοβασισμένα & βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Οι όροι **βιοβασισμένα** και **βιοαποικοδομήσιμα** (ή **βιοδιασπώμενα**) **πολυμερή** περιγράφουν τις δύο “άκρες” του νήματος των βιώσιμων πολυμερών, στα οποία η επιστημονική έρευνα οφείλει να στραφεί. Η ανάγκη για σύνθεση και ευρεία χρήση φιλικών απέναντι στο περιβάλλον, μη πετρεαλαϊκής προέλευσης πλαστικών γίνεται ολοφάνερη από τα ζητήματα που καταγράφονται στην προηγούμενη παράγραφο.

Τα **βιοβασισμένα πολυμερή (biobased polymers)** είναι υλικά που συντίθενται αποκλειστικά ή κατά ένα μεγάλο μέρος τους από βιομάζα. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μπορεί να προέρχεται από φυτά χερσαίων ή υδάτινων οικοσυστημάτων, βιολογικές καλλιέργειες, βιολογικά ή άλλα απορρίματα. Συνηθισμένη είναι η χρήση της κυτταρίνης και της βακτηριακής κυτταρίνη (όπου η πρώτη ύλη προέρχεται από μικροοργανισμούς). Μία μεγάλη κατηγορία των βιοβασισμένων πολυμερών είναι τα συνθετικά πολυμερή από μονομερή βιομάζας, στα οποία συγκαταλέγεται το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), που εξετάζεται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

Τα **βιοδιασπώμενα πολυμερή (biodegradable polymers)** είναι τα υλικά εκείνα που μπορούν να διασπαστούν με φυσικό (βιολογικό) τρόπο, δηλαδή να βιοαποικοδομηθούν, ενώ η διάσπασή τους συνοδεύεται από μείωση του μοριακού τους βάρους. Η βιοδιάσπαση των πολυμερών ελέγχεται με τους εξής δύο τρόπους:

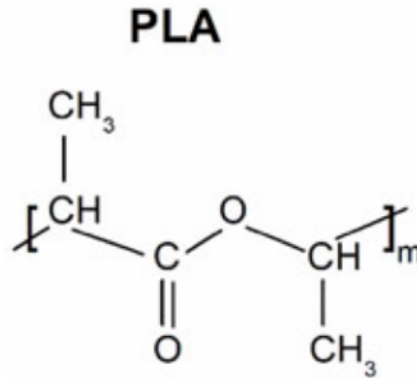
- A. με τη μέτρηση της απώλειας μάζας του υλικού, με απλή υδρόλυση ή παρουσία ενζύμων,
- B. με την παρατήρηση της επιφάνειας του υλικού, σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Ο βαθμός βιοδιάσπασης ενός υλικού εξαρτάται από χαρακτηριστικά όπως η χημική δομή του, το πόσο υδρόφιλο είναι, το σημείο τήξης του, η κρυσταλλικότητα και το μοριακό του βάρος.

Τα βιοδιασπώμενα υλικά είναι η πρώτη επιλογή για εφαρμογές που το πλαστικό που χρησιμοποιείται δεν μπορεί να μειωθεί, να επαναχρησιμοποιηθεί ή να ανακυκλωθεί.

2.4.1 PLA

Το **πολυγαλακτικό οξύ (poly(lactic acid) ή polylactide, PLA)** είναι ένα **βιοβασισμένο θερμοπλαστικό πολυμερές**, το οποίο ανήκει στην οικογένεια των αλιφατικών πολυεστέρων και αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοβασισμένο πολυμερές στον κόσμο, γεγονός που οφείλεται στο ότι είναι βιοσυμβατό, βιοαπορροφούμενο και φιλικό απέναντι στο περιβάλλον.



Σχήμα 2.3: Η χημική ένωση του PLA (Dynamics of Composite Materials - Schoenhals A. - Szymoniak P., “Molecular Mobility in Nanocomposites Based on Renewable Semicrystalline Polyesters”).

Τα μονομερή του παράγονται από μη τοξικές πρώτες ύλες, όπως βιώσιμες καλλιέργειες ζαχαρότευτλου, σίτου, καλαμποκιού ή ρυζιού. Συνιστά ένα υλικό ασφαλές ταυτόχρονα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το PLA έχει πολύ σημαντικές βιοϊατρικές εφαρμογές και εφαρμογές στη βιομηχανία της συσκευασίας τροφίμων, αντικαθιστώντας τα πετρελαϊκής προέλευσης πολυμερή όπου αυτό είναι δυνατόν. Ο Αμερικανικός Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων (United States Food and Drug Administration, FDA) έχει αναγνωρίσει και εγκρίνει το PLA ως ασφαλές υλικό που μπορεί να έρχεται σε επαφή με βιολογικά υγρά, και να χρησιμοποιείται στις συσκευασίες τροφίμων.

Ως προς τις βιοϊατρικές του εφαρμογές, το PLA αποτελεί κορυφαίο υλικό και ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα βιοπολυμερή. Ως βιοσυμβατό, δεν παράγει τοξίνες, δεν είναι καρκινογενές, ούτε παρεμποδίζει ή παρεμβάλλεται με κάποιον τρόπο στη διαδικασία αποκατάστασης των ιστών του ανθρώπινου σώματος.

Το PLA θεωρείται φιλικό απέναντι στο περιβάλλον, καθώς συγκεντρώνει μερικά μοναδικά χαρακτηριστικά: κατά την παραγωγή του δεν παράγεται αλλά αντιθέτως καταναλώνεται CO₂, ανακυκλώνεται και κομποστοποιείται. Παράλληλα, το PLA χρειάζεται 25-55% λιγότερη ενέργεια για να παραχθεί, συγκριτικά με αντίστοιχα πετρελαϊκής προέλευσης πολυμερή, με περιθώρια οι ενεργειακές ανάγκες για την παραγωγή του να μειωθούν περαιτέρω κατά 10% στο προσεχές μέλλον.

Ωστόσο, το PLA έχει κάποια προβληματικά χαρακτηριστικά που περιορίζουν τη χρήση του. Σε αυτά, συγκαταλέγεται η ευθραυστότητα του, η οποία δεν επιτρέπει ευκαμψία των αλυσίδων μεγαλύτερη του 10%. Την ίδια στιγμή, ο ρυθμός αποσύνθεσής του είναι αργός, γεγονός που αποτελεί πρόβλημα τόσο για τις βιοϊατρικές εφαρμογές στις οποίες ζητούμενη είναι η εντός συγκεκριμένων χρονικών ορίων αποσύνθεσή του, όσο και για το περιβάλλον, καθώς το PLA δεν είναι πρακτικά βιοδιασπώμενο σε ελεύθερο περιβάλλον. Οι ελεύθερες μεθυλομάδες του καθυστερούν τόσο πολύ τη βιοδιάσπασή του, με τρόπο που ουσιαστικά να την απαγορεύουν.

Η αποσύνθεση του PLA πραγματοποιείται μέσω ενζυματικής υδρόλυσης των εστερικών του ομάδων, όμως η υδρόλυση είναι μία χρονοβόρα, ενώ επίσης το PLA

είναι υδρόφοβο. Έτσι, συνήθως υποβάλλεται σε διαδικασίες βιομηχανικής κομποστοποίησης για να διασπασθεί.

Παρά τα προαναφερθέντα προβλήματα, τα “πράσινα” χαρακτηριστικά του σε συνδυασμό με τον διεξοδικό βαθμό στον οποίο έχει μελετηθεί, καθιστούν το PLA βασικό υποψήφιο αντικαταστάτη των πετρελαιοειδών προέλευσης πολυμερών στις εφαρμογές που αυτό κρίνεται δυνατό.

2.4.2 PPA_d

Ο πολυ(αδιπικός προπυλεστέρας) ή αλλιώς πολυ(προπυλικό αδιπικό οξύ (poly(propylene adipate), PPA_d) είναι ένα είδος βιοδιασπώμενου αλιφατικού πολυεστέρα που βασίζεται στο αδιπικό οξύ (AdA). Συντέθηκε για πρώτη φορά το 2007 από την ομάδα του Καθηγητή Δημήτρη Ν. Μπικιάρη, στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Το PPA_d κρυσταλλώνεται γρήγορα και έχει ξεχωριστές ιδιότητες, οι οποίες συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Επιμήκυνση αλυσίδας	~400%
Εφελκυστική Αντοχή	11,5 MPa
Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T _g	-57°C
Θερμοκρασία τήξης, T _m	29°C
Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T _{cc}	-8°C

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες του πολυ(αδιπικού προπυλεστέρας), PPA_d.

2.4.3 Συσταδικό συμπολυμερές (block copolymer) PLA /PPA_d

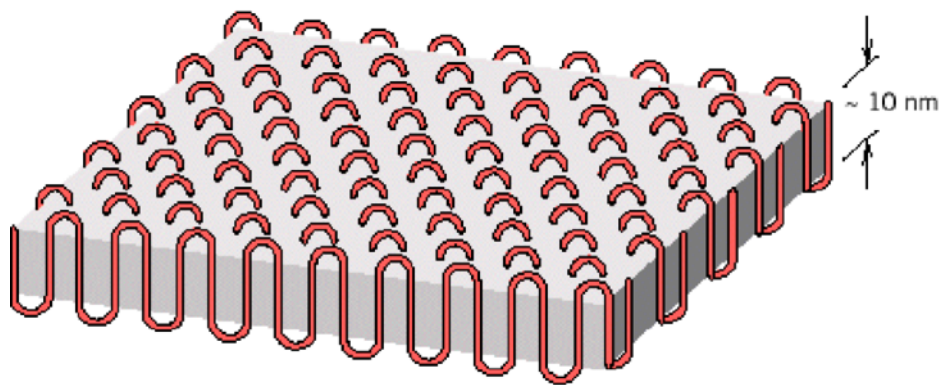
Με σκοπό τη βελτίωση των ήδη καλών ιδιοτήτων του PLA, τη “διόρθωση” των προβληματικών (σε σχέση με τις επιθυμητές εφαρμογές) χαρακτηριστικών του, και την αξιοποίηση των επίσης καλών ιδιοτήτων του PPA_d, συντίθεται και εξετάζεται το συσταδικό συμπολυμερές (block copolymer) PLA/PPA_d, σε διάφορες αναλογίες μάζας των δύο. Ο συνδυασμός του βιοβασισμένου PLA και του βιοδιασπώμενου PPA_d, στοχεύει στη δημιουργία ενός νέου υλικού με ενισχυμένες τις καλές ιδιότητές τους (θερμικές, μηχανικές, βιοδιάσπαση).

2.5 Κρυσταλλικότητα και άμορφη φάση των πολυμερών

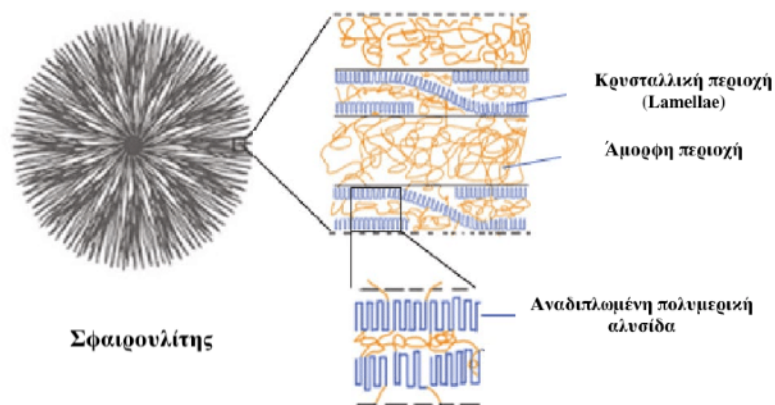
Με βάση τη δυνατότητα τους να κρυσταλλώνονται και το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε **κρυσταλλικά**, **ημικρυσταλλικά** και **άμορφα**. Η κρυσταλλικότητα των πολυμερών μπορεί να περιγραφεί ως η επιστοιβασία των μοριακών τους αλυσίδων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την οργανωμένη τους διάταξη. Η ταξινόμηση των πολυμερών με βάση την κρυσταλλικότητά τους αποτελεί μία πιο λεπτομερή περιγραφή των διαφορετικών εκφάνσεων της στερεάς φάσης τους.

Τα **κρυσταλλικά πολυμερή** περιγράφουν μία ιδανική κατάσταση υλικού. Πρακτικά κανένα πολυμερές δεν έχει απόλυτα κρυσταλλική δομή, γεγονός που οφείλεται στο γιγαντιαίο μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων και στην περίπλοκη γεωμετρία τους (διακλαδώσεις, διασταυρώσεις κλπ.). Έτσι, ως κρυσταλλικά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν τα πολυμερή που παρουσιάζουν υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, στα οποία εναλλακτικά μπορούμε να αναφερθούμε με τον όρο **ημικρυσταλλικά πολυμερή μεγάλης πυκνότητας**. Σε αυτά τα πολυμερή οι πολυμερικές αλυσίδες χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό επιστοιβάσης και αναδίπλωσης, γεγονός που περιορίζει τη μοριακή τους κινητικότητα και δημιουργεί οργανωμένη κρυσταλλική διάταξη. Ως απόρροια της πυκνής διάταξης των αλυσίδων τους, τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν μικρότερο όγκο και μεγαλύτερη πυκνότητα συγκριτικά με τα ημικρυσταλλικά και τα άμορφα. Οι προσεκτικά αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες των κρυσταλλικών πολυμερών σχηματίζουν οργανωμένα “πακέτα”, γνωστά ως δομές Lamellae.

Ως **ημικρυσταλλικά** περιγράφονται τα πολυμερή που διαθέτουν τόσο κρυσταλλικές όσο και άμορφες περιοχές, οι οποίες παρεμβάλλονται ανάμεσά τους. Οι μικρές κρυσταλλικές περιοχές των ημικρυσταλλικών πολυμερών ονομάζονται **κρυσταλλίτες** και μοιάζουν με πλακίδια πάχους μερικών nm. Οι κρυσταλλίτες συχνά επιστοιβάζονται. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή συναντώνται επίσης **σφαιρουλίτες**, δηλαδή δομές με σφαιρικό σχήμα, αποτελούμενες από ένα κεντρικό συσσωμάτωμα κρυσταλλιτών. Οι σφαιρουλίτες με κέντρο το συσσωμάτωμα, επεκτείνονται ακτινικά προς τα έξω. Η ύπαρξη σφαιρουλιτών επηρεάζει την αντοχή, την σκληρότητα και την οπτική καθαρότητα του πολυμερούς. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως στην αγορά και έχουν ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον.



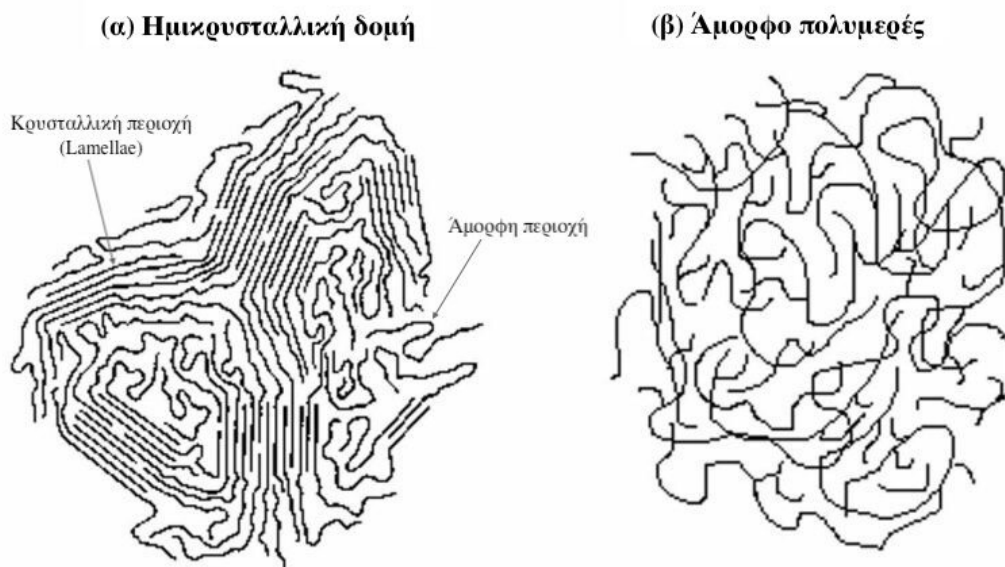
Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλίτη. Διακρίνεται η αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση σφαιρουλίτη.

Τα **άμορφα πολυμερή** χαρακτηρίζονται από την έλλειψη της περιοδικής τάξης μακράς εμβέλειας που περιγράφεται στα κρυσταλλικά. Οι πολυμερικές αλυσίδες των άμορφων πολυμερών δεν ευθυγραμμίζονται, ούτε ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη οργάνωση, ενώ είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με χαλαρούς δεσμούς. Οι αλυσίδες είναι τυχαία παρατεταγμένες και μπερδεμένες, ενώ οι θέσεις των δομικών μονάδων είναι και αυτές σε διάφορες αποστάσεις εν αντιθέσει με το τι συμβαίνει στα κρυσταλλικά πολυμερή. Τέλος, οι πολυμερικές αλυσίδες των άμορφων υλικών δε λιώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρά σε πολύ υψηλές πλέον θερμοκρασίες. Αντιθέτως, ξεκινούν σταδιακά να κινούνται με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται μαλακό και εύπλαστο.

Το άμορφο τμήμα του υλικού είναι αυτό που συνεισφέρει στη διαδικασία της υαλώδους μετάπτωσης, η οποία και περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.



Σχήμα 2.6: Σχηματικές αναπαραστάσεις (α) δομής ημικρυσταλλικού πολυμερούς, όπου διακρίνονται οι κρυσταλλικές περιοχές (πακέτα Lamellae) και οι άμορφες περιοχές που παρεμβάλλονται, (β) δομής άμορφου πολυμερούς.

2.6 Υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη πολυμερών

Η υαλώδης μετάβαση ή μετάπτωση (glass transition) είναι μία χαρακτηριστική διαδικασία των άμορφων πολυμερών. Η υαλώδης μετάβαση παίρνει το όνομά της από τη συμπεριφορά του γυαλιού σε συνθήκες αύξησης της θερμοκρασίας, το οποίο αν και δεν είναι πολυμερές, είναι άμορφο υλικό. Πρόκειται για μία διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, δηλαδή καθώς στο υλικό προσδίδεται θερμότητα. Ως εκ τούτου, η υαλώδης μετάβαση είναι μία **ενδόθερμη διαδικασία**.

Η υαλώδης μετάβαση παρατηρείται στα διαγράμματα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας ως ένα χαρακτηριστικό “σκαλοπάτι”. Ακριβώς αυτό το “σκαλοπάτι” είναι και ο λόγος για τον οποίο αναφερόμαστε σε μετάβαση, καθώς πρόκειται για μία διαδικασία που χρειάζεται χρόνο για να ολοκληρωθεί, και δεν είναι στιγμιαία. Χαρακτηριστικό μέγεθος της υαλώδους μετάβασης είναι η **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g** , ενώ στη διαδικασία αντιστοιχεί **μεταβολή της θερμοχωρητικότητας c_p** του υλικού, Δc_p . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g αντιστοιχεί στο σημείο εκείνο του σκαλοπατιού, στο οποίο σημειώνεται η κατά το ήμισυ αύξηση της θερμοχωρητικότητας.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_g , το άμορφο πολυμερές βρίσκεται στην υαλώδη φάση του, δηλαδή είναι σκληρό, άκαμπτο και εύθραυστο γυαλί. Μέσω της υαλώδους μετάπτωσης περνάει σε μία φάση που οι αλυσίδες του “ξυπνούν” σταδιακά και κατά τμήματα, με αποτέλεσμα το πολυμερές να γίνεται εύκαμπτο και πιο “μαλακό”.

Η T_g μπορεί να “προσαρμοστεί” για να εξυπηρετεί τις εφαρμογές στις οποίες θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε το πολυμερές. Η τροποποίηση αυτή συμβαίνει κατά τη φάση σύνθεσης του πολυμερούς, και ειδικά για τα συμπολυμερή οι αναλογίες μάζας των διαφορετικών πολυμερών που συμμετέχουν στο τελικό προϊόν είναι το καθοριστικό σημείο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης. Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του PPA_d στο συμπολυμερές PLA/PPA_d είναι ένα από τα ερωτήματα στα οποία επιχειρεί να απαντήσει η παρούσα Διπλωματική Εργασία.

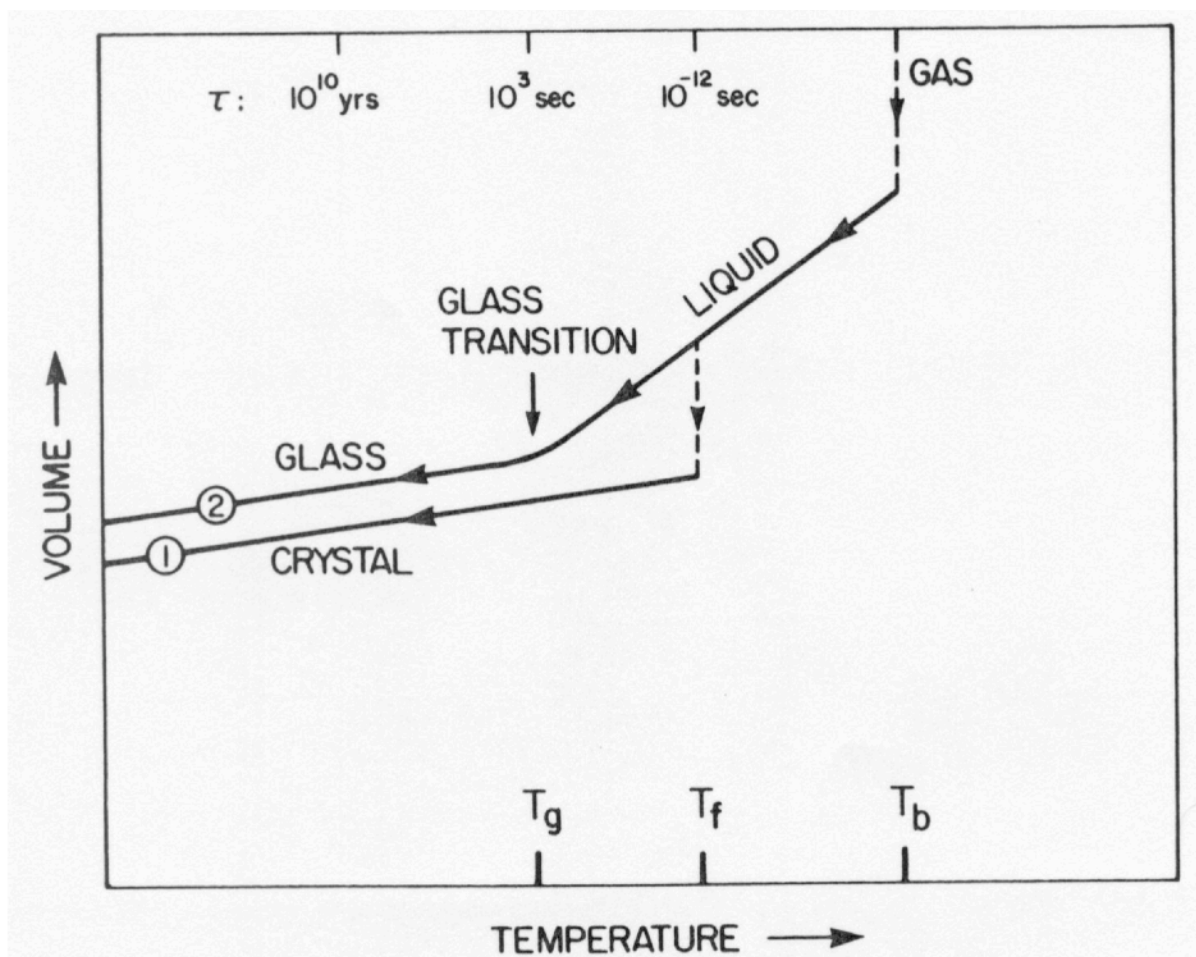
Η **κρυστάλλωση** είναι μία διαδικασία κατά την οποία στο πολυμερές σχηματίζονται κρύσταλλοι και το υλικό αποκτάει μία πιο οργανωμένη δομή. Διακρίνονται:

- Η **ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization)**, όπου υποβάλλοντας το υλικό σε έναν κύκλο θέρμανσης - ψύξης, λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση, και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g . Είναι μία **εξώθερμη διαδικασία**, με χαρακτηριστικό μέγεθος τη **θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc}** .
- Η **θερμή κρυστάλλωση (melt crystallization)**, ή απλώς **κρυστάλλωση**, όπου υποβάλλοντας το υλικό σε έναν κύκλο θέρμανσης - ψύξης, λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη. Είναι μία **εξώθερμη διαδικασία**, και το αντίστοιχο χαρακτηριστικό της μέγεθος είναι η **θερμοκρασία (θερμής) κρυστάλλωσης, T_{mc}** .

Στο πλαίσιο της κρυστάλλωσης, οφείλουμε να αναφέρουμε και μερικά στοιχεία της **κινητικής** ή αλλιώς της **δυναμικής της κρυστάλλωσης**:

- **Γρήγορη κρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία** συνεπάγεται υψηλή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων.
- **Αργή κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία** συνεπάγεται μικρή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων.
- Ο όρος **ανόπτηση (annealing)** ή **ανόπτηση της κρυστάλλωσης (annealing crystallization)** αναφέρεται στην ισόθερμη θερμική διεργασία κρυστάλλωσης. Η ανόπτηση λαμβάνει χώρα καθώς το υλικό παραμένει σε συγκεκριμένη θερμοκρασία κατά την θέρμανση του, ενώ αμέσως μετά ψύχεται για να τροποποιηθούν οι ιδιότητές του. Η ανόπτηση μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς.

Τέλος, η **τήξη** του πολυμερούς λαμβάνει χώρα στη χαρακτηριστική **θερμοκρασία τήξης, T_m** , και είναι μια **ενδόθερμη** διαδικασία.



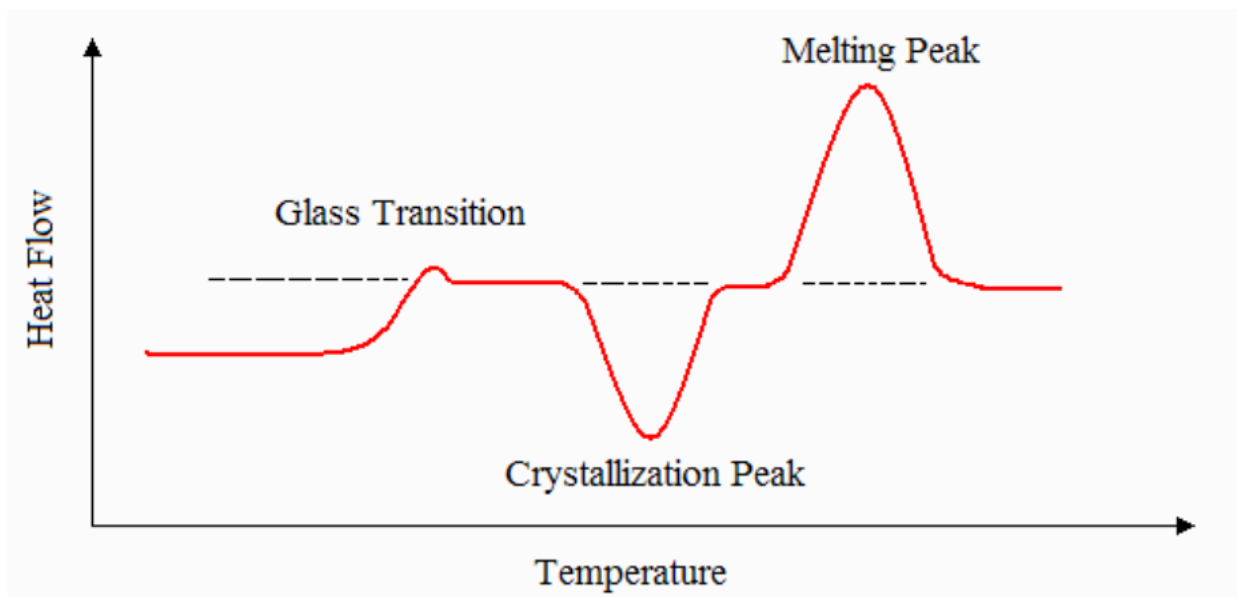
Σχήμα 2.7: Τυπική καμπύλη αλλαγής φάση πολυμερούς (όγκος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου). Ακολουθώντας τη διαδρομή 1 το πολυμερές κρυσταλλώνεται. Ακολουθώντας τη διαδρομή 2, το υλικό περνάει από τη φάση της υαλώδους μετάπτωσης και γίνεται γυαλί (άμορφη κατάσταση).

2.7 Πειραματικές Τεχνικές

2.7.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί μία βασική τεχνική θερμικής ανάλυσης, με την οποία είναι δυνατή η μελέτη της συμπεριφοράς πολυμερικών υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο κατάλληλος χαρακτηρισμός τους. Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης καταγράφει τη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας c_p ενός υλικού συναρτήσει των θερμοκρασιακών αλλαγών στις οποίες υποβάλλεται, τις διαδικασίες υαλώδους μετάβασης, τήξης και κρυστάλλωσης. Έτσι, λαμβάνουμε μία εικόνα για τις θερμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού, χωρίς να προβαίνουμε σε μικροσκοπική ανάλυση.

Με την τεχνική του DSC υποβάλλουμε ένα δείγμα υλικού σε κύκλους θέρμανσης και ψύξης, “σαρώνοντας” μία περιοχή θερμοκρασιών την οποία έχουμε εκ των προτέρων καθορίσει, και καταγράφουμε την υαλώδη μετάβαση, την τήξη και την κρυστάλλωση του υλικού. Ακολουθώντας κατάλληλα πρωτόκολλα, θερμαίνουμε και ψύχουμε το υλικό με συγκεκριμένο ρυθμό (Kelvin/min). Έτσι, λαμβάνουμε το **διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (θερμόγραμμα)**, από το οποίο μπορούμε να μελετήσουμε τις διαδικασίες που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 2.8: Ένα τυπικό, σχηματικό διάγραμμα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας, που λαμβάνουμε από τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. Διακρίνονται το “σκαλοπάτι” της υαλώδους μετάπτωσης, και οι κορυφές της ψυχρής κρυστάλλωσης και της τήξης κατά τη θέρμανση. Οι κορυφές προς τα πάνω αντιστοιχούν σε ενδόθερμες διαδικασίες, ενώ οι κορυφές προς τα κάτω εξώθερμες.

2.7.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS ή Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) είναι η πειραματική διηλεκτρική φασματοσκοπική τεχνική με την οποία στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας μελετάμε τη μοριακή κινητικότητα και δυναμική των πολυμερών. Με το DRS καταγράφουμε τις κινήσεις των πλευρικών αλυσίδων και των μεγάλων πολυμερικών αλυσίδων των πολυμερών, παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, σε πληθώρα θερμοκρασιών, σαρώνοντας για κάθε θερμοκρασία ένα εύρος συχνοτήτων αλλαγής πεδίου, από πολύ μικρές έως και πολύ μεγάλες συχνότητες.

2.7.2.1 Στοιχεία θεωρίας διηλεκτρικών υλικών

Τα πολυμερή, ως διηλεκτρικά υλικά, επιτρέπουν στο ηλεκτρικό πεδίο να τα διαπεράσει. Η εικόνα του πολυμερούς για τον διηλεκτρικό φασματοσκόπο δεν είναι οι διατεταγμένες ή μπερδεμένες πολυμερικές αλυσίδες (ανάλογα με το εάν το πολυμερές είναι κρυσταλλικό ή άμορφο) που είναι για τον χημικό, αλλά ένα νέφος μικρών και μεγαλύτερων διπόλων. Τα δίπολα αυτά μπορεί να είναι ακίνητα ή να κινούνται, ανάλογα τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το πολυμερές. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που το πολυμερές είναι ακόμη στην υαλώδη του φάση ή διαθέτει κρυστάλλους, το πεδίο “βρίσκει εμπόδια” και δεν μπορεί να διαπεράσει το υλικό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αρχικά τα μικρά δίπολα (οι μικρότερες αλυσίδες) και στη συνέχεια οι μεγάλες πολυμερικές αλυσίδες ξεκινούν να κινούνται, διευκολύνοντας τις δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου να διαπεράσουν το πολυμερές.

Δύο μεγέθη που οφείλουμε να εξηγήσουμε στο πλαίσιο της διηλεκτρικής μελέτης και με βάση τα οποία θα ερμηνεύσουμε την κινητικότητα των πολυμερών, είναι η **διηλεκτρική επιτρεπτικότητα**, ϵ' , και η **κατανάλωση ενέργειας στο διηλεκτρικό υλικό**, ϵ'' , που συνιστούν το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης, αντίστοιχα:

$$\epsilon^*(f, T) = \epsilon'(f, T) - i \cdot \epsilon''(f, T)$$

- Η **διηλεκτρική επιτρεπτικότητα ή επιδεκτικότητα (permittivity')**, ϵ' , είναι η συνάρτηση η οποία δείχνει το κατά πόσο το υλικό σε δεδομένη θερμοκρασία και συχνότητα εναλλασσόμενου πεδίου επιτρέπει σε αυτό να το διαπεράσει. Αναφέρεται στην ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό.
- Η **κατανάλωση ή απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό υλικό (permittivity'')**, ϵ'' , είναι η συνάρτηση την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για να διαβάσουμε την κινητικότητα και τη μοριακή δυναμική των αλυσίδων συναρτήσει της συχνότητας εναλλαγής του πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Είναι ένα μέγεθος έκφρασης της διαφοράς φάσης της εναλλασσόμενης συχνότητας του πεδίου και της κίνησης των διπόλων.

2.7.2.2 Μηχανισμοί αποκατάστασης μοριακής κινητικότητας

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του πολυμερούς, αρχικά οι μικρές πλευρικές αλυσίδες, και στη συνέχεια οι μεγαλύτερες κύριες αλυσίδες, θερμαίνονται και ξεκινούν να κινούνται. Τα μικρότερα τμήματα των αλυσίδων ξεκινούν να κινούνται πρώτα λόγω του μικρού μεγέθους τους, που διευκολύνει την κίνηση, συγκριτικά με τις μεγάλες πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες ως πιο δύσκαμπτες χρειάζεται να λάβουν μεγαλύτερα ποσά θερμότητας για να κινηθούν. Αυτές οι κινήσεις των πλευρικών και κύριων αλυσίδων συνεισφέρουν στην κινητικότητα του υλικού και περιγράφονται από τους **μηχανισμούς αποκατάστασης**:

- **Μηχανισμός α:** παρατηρείται σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού. Πρόκειται για το διηλεκτρικό ανάλογο της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης. Αποτυπώνει την κίνηση των μεγάλων πολυμερικών αλυσίδων και είναι ο **κύριος μηχανισμός αποκατάστασης της μοριακής κινητικότητας** του υλικού. Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενός πολυμερούς, αναμένουμε να εντοπίσουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του μηχανισμού α σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στην T_g .
- **Μηχανισμός β:** είναι ο **δευτερεύων μηχανισμός** που αντιστοιχεί στην κίνηση των μικρότερων διπόλων. Για τα συσταδικά συμπολυμερή PLA/PPAd που μελετώνται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, παρατηρείται σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, καθώς όπως εξηγήθηκε τα πιο μικρά και πλευρικά τμήματα του πολυμερούς θερμαίνονται ευκολότερα σε σχέση με τις κύριες αλυσίδες, με αποτέλεσμα ο μηχανισμός β να παρατηρείται πρώτα από τον α. Κάποιες από τις κινήσεις που συνεισφέρουν στον μηχανισμό β είναι οι περιστροφές των πλευρικών ομάδων ή οι τμηματικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας. Στα διαγράμματα ϵ'' - συχνότητας εναλλαγής πεδίου f , ο μηχανισμός β εμφανίζεται ως κορυφές σε μικρότερες θερμοκρασίες.

Είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και άλλες, ακόμη πιο μικρές κινήσεις οι οποίες εμφανίζονται ως ένας ακόμη πιο ανίσχυρος μηχανισμός γ. Ο μηχανισμός γ λαμβάνει χώρα σε ακόμη μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον μηχανισμό β, συνεπώς παρατηρείται πρώτος.

2.7.3 Ισόθερμη Υδάτωση σε Ισορροπία (ESI)

Η τελευταία τεχνική με την οποία ασχολούμαστε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι αυτή των **Ισόθερμων Υδατώσεων σε Ισορροπία (Equilibrium Water Sorption Isothermal, ESI)** των πολυμερών. Σκοπός των υδατώσεων είναι η μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα πολυμερή απορροφούν υγρασία σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας αυξάνοντας τη μάζα τους, ούτως ώστε να προκύψουν συμπεράσματα σε σχέση με τη βιοδιάσπαση τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση των δειγμάτων σε απομονωμένα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας, διατήρησής τους σε αυτά για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, και ακολούθως μέτρησης της μάζας τους.

2.8 Ανοιχτά ερωτήματα

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία επιχειρεί να απαντήσει σε ερωτήματα σχετικά με τις θερμικές μεταβάσεις των συσταδικών συμπολυμερών PLA/PPAd, όπως το πώς η αυξανόμενη συμμετοχή του PPAd στα δείγματα επηρεάζει την υαλώδη μετάβαση και την κρυστάλλωση τους, ή πώς η κρυστάλλωση επηρεάζει την υαλώδη μετάβαση. Παράλληλα, η Εργασία αποσκοπεί στο να μελετήσει την επίδραση της κρυσταλλικότητας των συμπολυμερών στην μοριακή κινητικότητα και να εξακριβώσει τον αντίκτυπο της αυξανόμενης συμμετοχής του PPAd σε αυτήν.

Τέλος, η παρούσα μελέτη στοχεύει στην αξιολόγηση του τρόπου με τον οποίο τα υλικά απορροφούν υγρασία και τον αντίκτυπο της συμμετοχής του PPAd σε αυτόν, ούτως ώστε να προκύψουν συμπεράσματα σχετικά με την ικανότητα βιοδιάσπησης των συμπολυμερών.

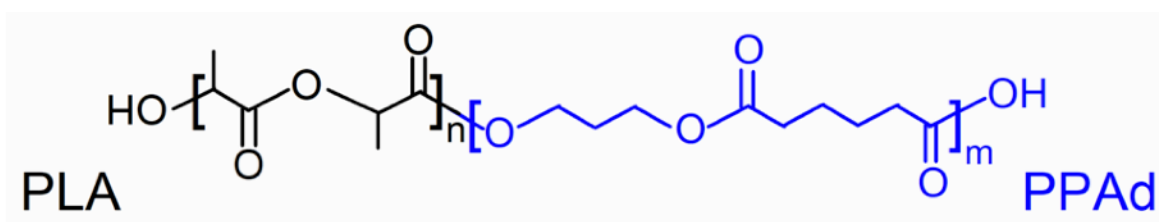
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Υλικά

Τα υλικά που μελετώνται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι δισυσταδικά συμπολυμερή με βάση το PLA και περιεκτικότητα σε PPA_d 5, 15 και 25%. Εξετάζονται επίσης το καθαρό PLA και το σκέτο PPA_d, για να συγκρίνουμε τις μεταβολές και στις δικές τους ιδιότητες σε επίπεδο μοριακής κινητικότητας και θερμοκών μεταβάσεων. Τα συμπολυμερή συντέθηκαν από την ομάδα του Καθηγητή Δημήτρη Ν. Μπικιάρη, στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, το οποίο συνεργάζεται με το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ο πολυμερισμός του PLA έλαβε χώρα μέσω της διαδικασίας ανοιχτού δακτυλίου, παρουσία PPA_d μικρού μοριακού βάρους ($M_n \sim 6\text{kg/mol}$) κατά την έναρξη της διαδικασίας. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός diblock συμπολυμερών διαφορετικών αναλογιών μάζας PLA(%) / PPA_d(%): 95/5, 85/15, 75/25. Το σκέτο PPA_d που εξετάζεται είναι μέρος του ίδιου υλικού που χρησιμοποιήθηκε και στα συμπολυμερή, ενώ το PLA έχει παραχθεί με παρόμοιο τρόπο με το αντίστοιχο υλικό που συμμετείχε στα συμπολυμερή. Με αυτόν τον τρόπο, περιορίζονται τα περιθώρια αντικρουόμενων αποτελεσμάτων στις μετρήσεις λόγω ανομοιομορφίας των υλικών. Οι δικλίδες ασφαλείας και τα πρωτόκολλα σχετικά με την ομοιομορφία των υλικών, των δειγμάτων και την κοινή πειραματική προσέγγιση είναι εξαιρετικά σημαντικές, καθώς περιορίζουν τα λάθη, και μας προσφέρουν τη σιγουριά πως οποιαδήποτε αποτελέσματα, αντικρουόμενα ή αναμενόμενα, ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα και δεν αντανακλούν λάθη και παραλείψεις κατά τη διαδικασία.

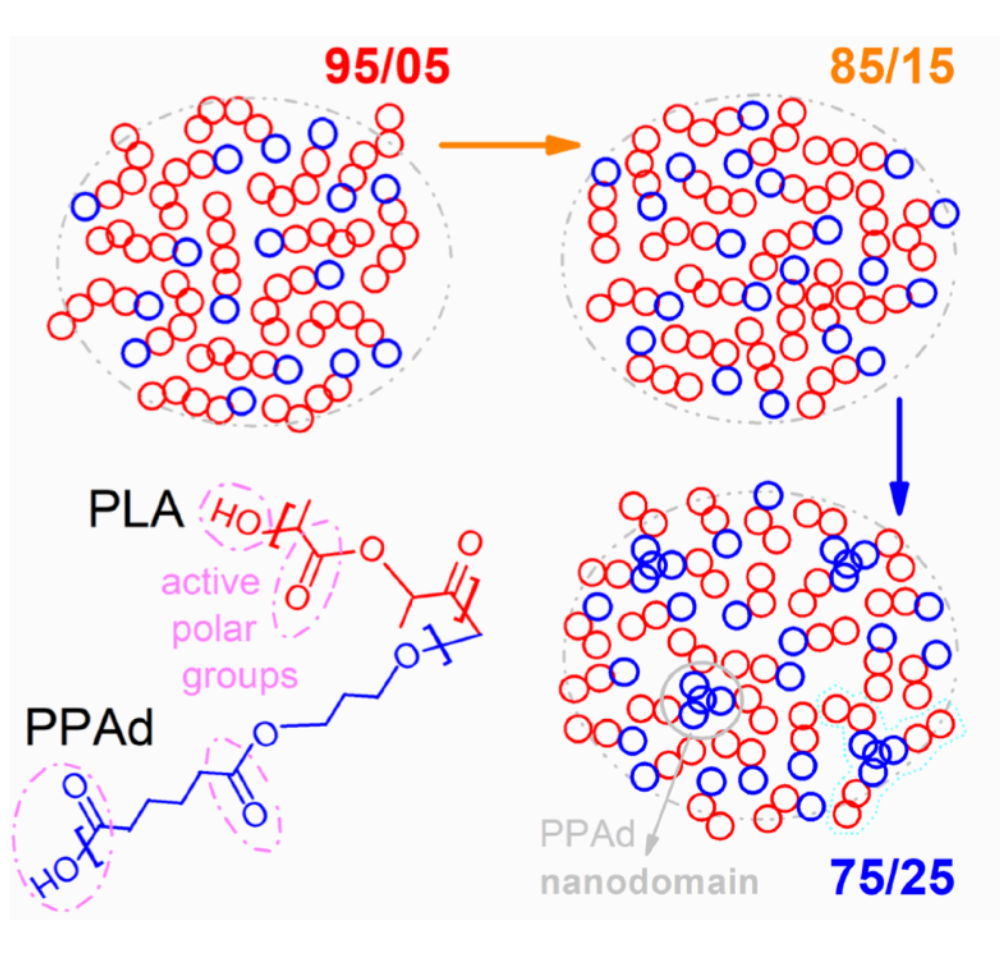


Σχήμα 3.1: Η χημική δομή του υπό μελέτη δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυγαλακτικού οξέος/ πολυ(αδιπικού προπυλεστέρα), PLA/PPAd.

Δείγμα	Κωδική Ονομασία	Ποσοστό συμμετοχής PPAAd
PLA (neat)	PLA	0%
PLA95_b_PPAAd05	95/05	5%
PLA85_b_PPAAd15	85/15	15%
PLA75_b_PPAAd25	75/25	25%
PPAd (initial)	PPAd	100%

Πίνακας 2 : Συγκεντρωτικός πίνακας με τα υπό μελέτη υλικά.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2, στο οποίο αποτυπώνονται σχηματικά τα υπό μελέτη δισυσταδικά συμπολυμερή καθώς αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής του PPAAd, όταν αυτό αυξηθεί αρκετά και φτάσει το 25% αποτυπώνεται σχηματισμός νανοφάσης (nanodomain) PPAAd στο υλικό. Το κατά πόσο αυτή όντως δημιουργείται θα εξεταστεί.



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση των υπό μελέτη δισυσταδικών συμπολυμερών, με αναλογίες μάζας PLA/PPAd 95/5, 85/15 και 75/25 (Soft Matter, 2022, 18, 3725-3737).

3.2 Πειραματικές Μέθοδοι & Διατάξεις

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι που ακολουθήσαμε και οι διατάξεις που χρησιμοποιήσαμε κατά την πειραματική διαδικασία, για κάθε πειραματική τεχνική: τις Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία (ESI), τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλασσόμενου Πεδίου (DRS).

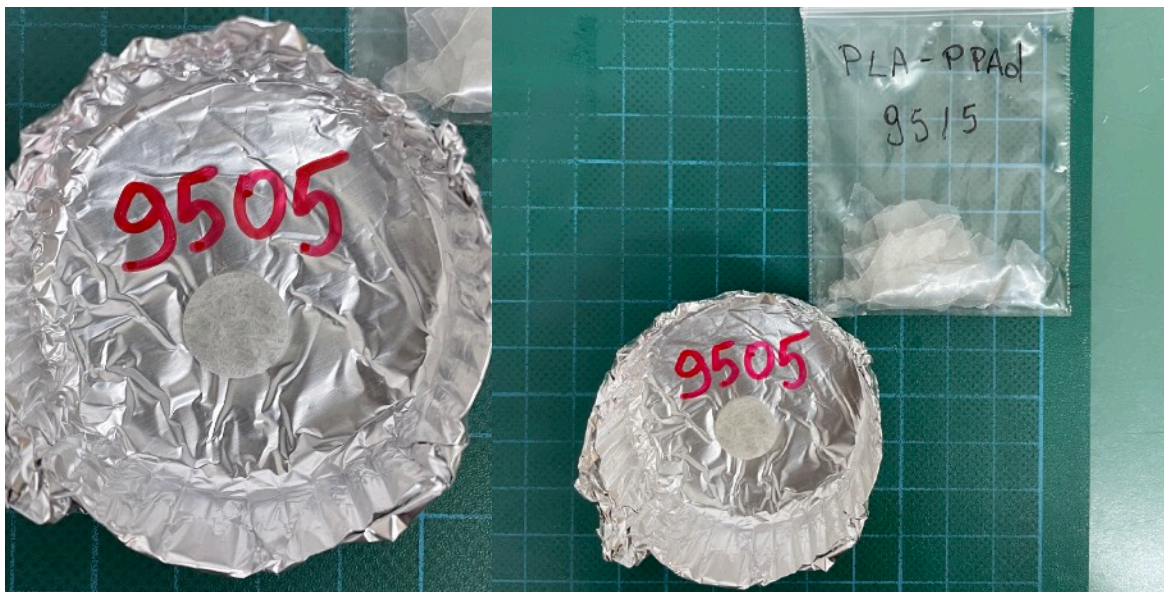
3.2.1 Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία (ESI)

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων μάζας κατά τις ισόθερμες υδατώσεις, αρχικά έπρεπε να κατασκευάσουμε με πανομοιότυπο τρόπο 5 δείγματα/δισκία αναφοράς, ένα για κάθε πολυμερές που επρόκειτο να μελετήσουμε. Ο τρόπος προετοιμασίας των δειγμάτων ήταν πολύ σημαντικό να είναι κοινός και βάση συγκεκριμένων βημάτων, ούτως ώστε να αποφύγουμε οποιαδήποτε “εισαγόμενα” λάθη και ανακρίβειες που θα επηρέαζαν τεχνητά τις πειραματικές μας μετρήσεις, με αποτέλεσμα αυτές να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Η διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν η εξής:

- Φτιάξαμε 5 μικρές βάσεις (“pans”) από αλουμινόχρωτο, μία για κάθε δείγμα πολυμερούς που θα φτιάχναμε στη συνέχεια. Σημειώσαμε στον πάτο της κάθε βάσης το υλικό για το οποίο προοριζόταν.
- Ζυγίσαμε τις βάσεις στην ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας του εργαστηρίου και σημειώσαμε τα αποτελέσματα σε πίνακα.
- Επρόκειτο να χρησιμοποιήσουμε λαβίδα και την πρέσα του εργαστηρίου για την παρασκευή των δειγμάτων. Πριν από κάθε χρήση, είχαμε φροντίσει να καθαρίσουμε με αιθανόλη λαβίδα και πρέσα (όλα τα σημεία της φόρμας που θα έρχονταν σε επαφή με το υλικό), ούτως ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματα από προηγούμενα υλικά και να πάρουμε όσο το δυνατόν καθαρότερα δείγματα.
- Με καθαρή πλέον λαβίδα, λάβαμε μικρές ποσότητες θραυσμάτων από το πρώτο υλικό (καθαρό PLA), από το αντίστοιχο σφραγισμένο σακουλάκι, όπως αυτό είχε αποσταλεί από το εργαστήριο του ΑΠΘ. Τοποθετήσαμε τα θραύσματα του PLA στην καθαρή πλέον πρέσα του εργαστηρίου, και δημιουργήσαμε το μικρό δισκίο αναφοράς.
- Μεταφέραμε το δισκίο του PLA στην αντίστοιχη βάση με τη λαβίδα, και ζυγίσαμε το σύστημα βάση - δισκίο στην ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας, στην οποία προηγουμένως είχαμε ζυγίσει τις βάσεις. Καταγράψαμε την τιμή της μάζας.
- Επαναλάβαμε τα παραπάνω βήματα για όλα τα υλικά (κατά σειρά για τα 95/5, 85/15, 75/25 και το σκέτο PPA).



Φωτογραφία 3.1: Αριστερά, το δισκίο του PLA πάνω σε εξάρτημα της πρέσας, αμέσως μετά την κατασκευή του. Μπορούμε να διακρίνουμε πως πρόκειται για ένα σχετικά ημιδιαφανές υλικό. Δεξιά, το δισκίο του PLA στη βάση του.



Φωτογραφία 3.2: Αριστερά, το δισκίο του πρώτου συμπολυμερούς που κατασκευάσαμε, του PLA95/PPAd5 (ή απλούστερα και με βάση την κωδική ονομασία, του 95/05) στη βάση του. Δεξιά, διακρίνονται και τα θραύσματα του υλικού, όπως στάλθηκαν από το εργαστήριο του ΑΠΘ.



Φωτογραφία 3.3: Αριστερά, το δισκίο του 85/15 στη βάση του. Δεξιά, μαζί με θραύσματα του υλικού.



Φωτογραφία 3.4: Αριστερά, το δισκίο του 75/25 στη βάση του. Το δισκίο όπως διακρίνεται έσπασε κατά τη δημιουργία του λόγω άσκησης δύναμης από την πρέσα, γεγονός που δεν επηρεάζει τις μετρήσεις, καθώς το μέγεθος που ενδιαφέρει είναι η συνολική μάζα. Δεξιά, διακρίνονται και τα θραύσματα του υλικού, όπως στάλθηκαν από το εργαστήριο του ΑΠΘ.



Φωτογραφία 3.5: Αριστερά, το δισκίο του PPAAd στη βάση του και θραύσματα του υλικού. Δεξιά, το δισκίο πάνω σε εξάρτημα της πρέσας.

Μπορούμε εξ αρχής να παρατηρήσουμε με “γυμνό μάτι”, πως με την αύξηση της συμμετοχής του PPAAd στο υλικό, αυτό γίνεται οπτικά περισσότερο αδιαφανές. Το σκέτο PPAAd μάλιστα είναι σχεδόν απολύτως οπτικά συμπαγές.

Από τη στιγμή που μεταφέραμε τα δισκία στις βάσεις τους, δεν ακουμπήσαμε ξανά τα υλικά, για να ελαχιστοποιήσουμε τις πιθανότητες επιρροής των μαζών τους. Τα αποτελέσματα από τα ζυγίσματα, όπως αυτά περιγράφονται παραπάνω, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα, όπως και οι μάζες των δισκίων.

Δείγμα	Μάζα βάσης [mg]	M_{total} [mg]	$M_{δισκίου}$ [mg]
PLA	339,86	530,42	190,56
95/5	315,60	491,20	175,60
85/15	306,96	653,11	346,15
75/25	316,62	467,20	150,58
PPAd	381,68	775,59	393,91

Πίνακας 3: Συγκενρωτικά στοιχεία με τις μάζες των βάσεων, των συστημάτων βάση - δισκίο και των δισκίων, όπως μετρήθηκαν με ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας αμέσως μετά την προετοιμασία τους.

Σκοπός των πειραμάτων των ισόθερμων υδατώσεων ήταν η μέτρηση των αλλαγών στη μάζα των υλικών σε διάφορα **σχετικής υγρασίας (Relative Humidity, RH)**. Αυτά τα διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας δημιουργήθηκαν στο αεροστεγές, απομονωμένο περιβάλλον μιας σφραγισμένης γυάλας στο εργαστήριο. Στο εσωτερικό της γυάλας, τοποθετούνταν ένα γυάλινο δοχείο ζέσεως, το οποίο πρώτα είχαμε καθαρίσει πολύ καλά με αιθανόλη, και το οποίο περιείχε τον χημικό παράγοντα που θα δημιουργούσε το επιθυμητό περιβάλλον. Στη συνέχεια, τοποθετούσαμε στη γυάλα τα δισκία μέσα στις βάσεις τους, σφραγίζαμε αεροστεγώς τη γυάλα και τα αφήναμε εκεί για διάστημα μίας εβδομάδας. Με το πέρας της μίας εβδομάδας ανοίγαμε τη γυάλα, μετρούσαμε γρήγορα το βάρος των συστημάτων βάση - δισκίο στην ίδια ζυγαριά που κάναμε και τις αρχικές μετρήσεις και καταγράφαμε τα αποτελέσματα. Οι μετρήσεις ξεκινούσαν από το PPA_d, καθώς είναι το πιο ευαίσθητο σε αλλαγές υγρασίας. Οι μετρήσεις έπρεπε να γίνουν γρήγορα για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, π.χ., από τον αέρα του εργαστηρίου. Αλλάζαμε τον χημικό παράγοντα, σφραγίζαμε τη γυάλα με αυτόν και τα δείγματα στο εσωτερικό της, και την επόμενη εβδομάδα επαναλαμβάναμε την ίδια διαδικασία. Συνολικά σε διάστημα 11 εβδομάδων, καταγράψαμε τις αλλαγές στα βάρη των πολυμερών σε 11 διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας, ξεκινώντας από το πολύ ξηρό, σχεδόν μηδενικής υγρασίας περιβάλλον του πεντοξειδίου του φωσφόρου, P₂O₅, που δημιούργησε ποσοστό σχετικής υγρασίας στο εσωτερικό της γυάλας 2%, μέχρι και περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%, που δημιουργήθηκε παρουσία θειικού καλίου. Αφήσαμε επίσης τα υλικά σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% για 8 εβδομάδες, για να καταγράψουμε περαιτέρω αλλαγές στη μάζα τους.

Στον ακόλουθο πίνακα καταγράφονται οι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν, οι χημικοί τους τύποι και τα αντίστοιχα ποσοστά σχετικής υγρασίας που δημιούργησαν στο περιβάλλον της γυάλας.

Χημικός παράγοντας	Χημικός τύπος	Ποσοστό σχετικής υγρασίας (Relative Humidity, RH)
Phosphorus pentoxide	P ₂ O ₅	2%
Lithium chloride	LiCl	11%
Calcium bromide	CaBr ₂	19%
Magnesium chloride	MgCl ₂	33%
Pottasium carbonate	K ₂ CO ₃	43%
Magnesium nitrate	Mg(NO ₃) ₂	54%
Cobalt chloride	CoCl ₂	64%
Sodium chloride	NaCl	75%
Potassium chloride	KCl	85%
Pottasium nitrate	KNO ₃	95%
Pottasium sulfate	K ₂ SO ₄	98%

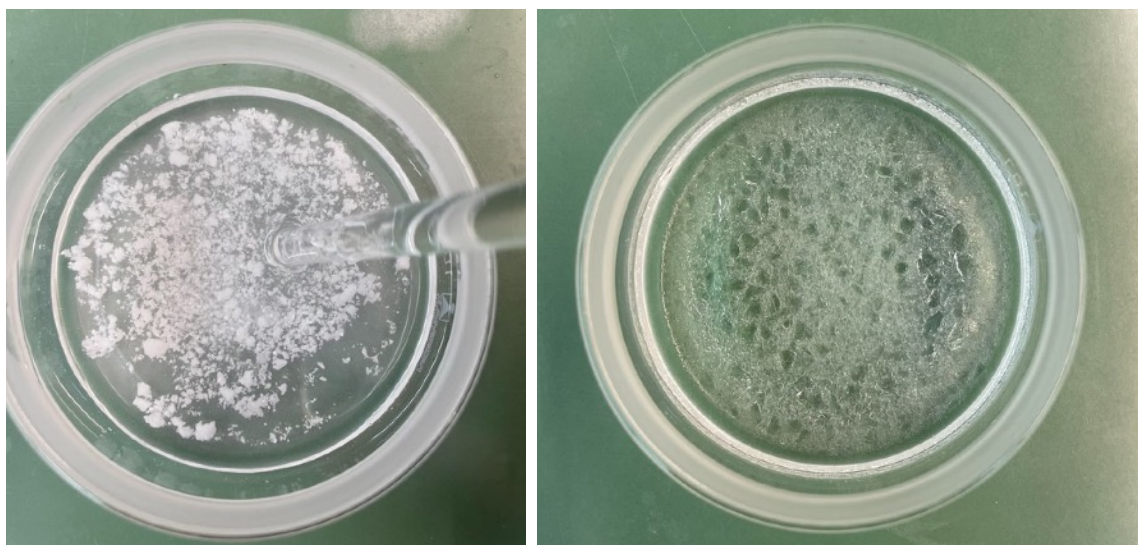
Πίνακας 4: Οι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των διαφορετικών συνθηκών σχετικής υγρασίας, και τα αντίστοιχα ποσοστά σχετικής υγρασίας, RH%.



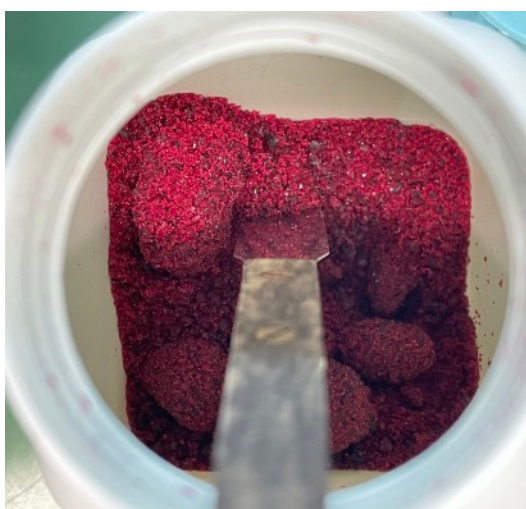
Φωτογραφία 3.6 & 3.7: Το εσωτερικό της γυάλας στην αρχή (αριστερά) και στο τέλος (δεξιά) της πρώτης εβδομάδας των πειραμάτων των υδατώσεων. Στην αριστερή εικόνα διακρίνεται το P₂O₅ στο δοχείο ζέσεως σε μορφή άσπρης σκόνης, το οποίο και δημιουργεί το πιο ξηρό περιβάλλον που είναι δυνατόν να δημιουργηθεί (2% RH), δηλαδή συνθήκες υγρασίας όσο το δυνατόν κοντινότερες στο 0%. Στην δεξιά εικόνα διακρίνεται το P₂O₅ μία εβδομάδα μετά. Είχε παραμείνει σκόνη στο μεγαλύτερο μέρος του, όμως στην πάνω επιφάνεια είχε σχηματιστεί μια λεπτή στρώση τζελ, γεγονός που αναμέναμε.

Παρατηρήσεις για κάποιους από τους υπόλοιπους χημικούς παράγοντες:

- Για την επίτευξη περιβάλλοντος σχετικής υγρασίας 11%, χρησιμοποιήσαμε χλωριούχο λίθιο, LiCl , με απεσταγμένο νερό. Το ζητούμενο ήταν η δημιουργία ενός κορεσμένου διαλύματος, το οποίο και πετύχαμε με την παρατήρηση ιζήματος. Το απεσταγμένο νερό και το άλας πραγματοποίησαν εξώθερμη αντίδραση, η οποία έγινε αντιληπτή από την ανάπτυξη θερμοκρασίας στον πάτο του δοχείου ζέσεως. Γενικώς, τα άλατα που δημιουργούν ξηρό περιβάλλον, αντιδρούν εξώθερμα με το νερό. Μετά από μία εβδομάδα, το διάλυμα ήταν ακόμη κορεσμένο.
- Για περιβάλλον σχετικής υγρασίας 19%, χρησιμοποιήσαμε βρωμιούχο ασβέστιο CaBr_2 . Προσθέσαμε επιπλέον ποσότητα βρωμιούχου ασβεστίου σε σκόνη, για να πετύχουμε κορεσμένο διάλυμα.
- Τα διαλύματα που ήταν κορεσμένα και μετά το πέρας της μίας εβδομάδας ήταν ένδειξη του ότι τα δείγματα απορρόφησαν την υγρασία και το επιθυμητό περιβάλλον διατηρήθηκε.



Φωτογραφία 3.8 & 3.9: Στα αριστερά, στιγμιότυπο από τη διαδικασία παρασκευής του διαλύματος βρωμιούχου ασβεστίου, CaBr_2 . Στα δεξιά, το διάλυμα του χλωριούχου μαγνησίου, MgCl_2 , μετά το πέρας της μίας εβδομάδας, όπου διακρίνονται κρυσταλλικά υπολείματα: ενδείξεις του ότι το διάλυμα εξακολουθεί να είναι κορεσμένο.



Φωτογραφία 3.10: Προετοιμασία του διαλύματος του χλωριούχου κοβαλτίου, CoCl_2 , όπου το άλας έχει το χαρακτηριστικό βυσσινί χρώμα.

3.2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Όπως και για τις υδατώσεις, έτσι για τις πειραματικές μετρήσεις της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, προετοιμάσαμε τα 5 δισκία που θα μελετούσαμε, ένα για κάθε υλικό (PLA, 95/5, 85/15, 75/25, PPA_d). Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήσαμε θραύσματα των υλικών από τα δείγματα του ΑΠΘ, τα οποία είχαμε προηγουμένως αφήσει σε κλειστή γυάλα με περιβάλλον σχετικής υγρασίας 2% (P₂O₅), για διάρκεια 2 εβδομάδων.

Πρώτο προετοιμάσαμε το δείγμα του PLA, το οποίο και υποβάλλαμε αμέσως σε πείραμα. Όλα τα δείγματα για το DSC σφραγίζονται μέσα σε ειδικό καψίδιο, το οποίο αποτελείται από 2 μέρη: τη βάση (“pan”) και το καπάκι (“lid”). Η διαδικασία της προετοιμασίας των δειγμάτων συνοψίζεται στα επόμενα βήματα:

- Ξεκινήσαμε την προετοιμασία, μεταφέροντας το σύστημα pan - lid σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας με ειδική λαβίδα για να καταγράψουμε τη μάζα του.
- Ισορροπήσαμε τη ζυγαριά, η οποία πλέον έδειχνε ως 0 το αρνητικό βάρος του καψιδίου.
- Αφαιρώντας το pan από τη ζυγαριά, τοποθετήσαμε με τη λαβίδα πολύ μικρά κομμάτια PLA στο εσωτερικό του.
- Επανατοποθετώντας το γεμάτο με PLA πλέον pan στη ζυγαριά, είχαμε μία πρόχειρη μέτρηση της μάζας του δείγματος. Για το DSC θέλουμε η μάζα του υλικού να βρίσκεται εντός των ορίων των 6-8 mg (± 2 mg). Επιζητούμε τη μικρή, αλλά επαρκή, μάζα των δειγμάτων, ούτως ώστε η απόκριση στις θερμοκρασιακές μεταβολές στις οποίες αυτά θα υποβληθούν κατά τη διάρκεια του DSC να είναι γρήγορη.
- Εφόσον η μάζα του υλικού βρισκόταν εντός των επιθυμητών ορίων, μεταφέραμε το pan σε ειδική βάση. Αφαιρέσαμε το καπάκι από τη ζυγαριά και το τοποθετήσαμε όσο πιο κεντρικά πάνω του.
- Έπειτα μεταφέραμε το σύστημα στην ειδική πρέσα του DSC και σφραγίσαμε το καψίδιο. Πλέον το δείγμα του PLA ήταν ασφαλισμένο στο εσωτερικό του καψιδίου.
- Ζυγίσαμε εκ νέου το σφραγισμένο καψίδιο στην ισορροπημένη ζυγαριά, και έτσι μετρήσαμε την ακριβή μάζα του υλικού στο εσωτερικό του. Αυτό συνέβη, διότι λόγω των πολύ μικρών θραυσμάτων του υλικού, η μέτρηση σε ανοιχτό καψίδιο μπορεί να εμπεριέχει σφάλματα (π.χ., λόγω του αέρα στο εργαστήριο).
- Τοποθετήσαμε το καψίδιο σε σακουλάκι, καταγράφοντας όλες τις πληροφορίες για το υλικό. Για να μην αλλοιώσουμε τις μετρήσεις, όλες οι μεταφορές του καψιδίου από εκεί κι έπειτα έγιναν με την ειδική λαβίδα, συμπεριλαμβανομένης της μεταφοράς του καψιδίου στο μηχάνημα του DSC για το πείραμα.

Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για όλα τα πολυμερή. Στον ακόλουθο πίνακα καταγράφονται οι μάζες των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

Πολυμερές	Μάζα δείγματος, m [mg]
PLA	6,85
95/5	8,14
85/15	10,78
75/25	6,96
PPAd	10,97

Πίνακας 5 : Μάζες των δειγμάτων των συμπολυμερών, για το DSC.



Φωτογραφία 3.11 & 3.12 : Στα αριστερά, κλειστό καψίδιο πάνω σε ειδική βάση της πρέσας. Στα δεξιά η πρέσα.

Αφού προετοιμάσαμε τα δείγματα, περάσαμε στις μετρήσεις του DSC, ξεκινώντας από τις μετρήσεις του PLA. Η διάταξη του DSC φαίνεται στην επόμενη φωτογραφία.



Φωτογραφία 3.13: Η μονάδα του DSC σε εργαστήριο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Κτήριο Φυσικής, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 2022).

Το μηχάνημα του εργαστηρίου στο οποίο πραγματοποιήσαμε τα πειράματα είναι το TA Q200 Heat Flux Calorimeter, της TA Instruments, με έδρα τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν με το λογισμικό TA Universal Analysis Software, της ίδιας εταιρείας. Στη φωτογραφία της διάταξης διακρίνονται αριθμημένα κάποια επιπλέον στοιχεία. Αυτά είναι:

1. Το βαρέλι με το υγρό άζωτο,
2. το πάνελ με τις βαλβίδες και τα ηλεκτρονικά στοιχεία, ακριβώς πάνω από το βαρέλι του υγρού αζώτου,
3. η μονωτική φουσούνα,
4. η μπουκάλα με αέριο άζωτο καθαρότητας 99,9995%,
5. και ο θάλαμος που θα υποδεχτεί το δείγμα (αλλιώς φούρνος, chamber).

Το σύστημα του υγρού αζώτου και του πάνελ συνιστούν το **Σύστημα Ελέγχου Υγρού Αζώτου (Liquid Nitrogen Control System, LNCS)**. Με αυτό ελέγχουμε την παροχή αζώτου στο θάλαμο. Το υγρό άζωτο συνδέεται με το θάλαμο μέσω της μονωτικής φουσούνας, η οποία περιβάλλει δύο σωλήνες: έναν ο οποίος στέλνει υγρό άζωτο στο θάλαμο, και έναν δεύτερο που στέλνει πίσω στο βαρέλι υγρό άζωτο που περισσεύει από το θάλαμο.

Πριν την έναρξη των μετρήσεων οφείλουμε να καλιμπράρουμε το πρόγραμμα και τη διάταξη. Αυτό γίνεται με ένα υλικό ελέγχου, το οποίο επιλέγουμε να είναι το ινδίο (In), και ένα κενό καψίδιο ελέγχου. Ο έλεγχος γίνεται επιβεβαιώνοντας τη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης του ινδίου ($T_g(\text{In}) \sim 150^\circ\text{C}$), μετά από μία γρήγορη σάρωση ενός εύρους θερμοκρασιών που ξέρουμε πως εμπεριέχει την T_g του (π.χ., $120\text{-}170^\circ\text{C}$).

Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, τοποθετούμε το υπό μελέτη υλικό στο θάλαμο, που όπως περιγράφηκε αναλυτικά νωρίτερα είναι σφραγισμένο μέσα σε καψίδιο. Για να διεξάγουμε το πείραμα “τρυπάμε” το καπάκι του καψιδίου με μία καρφίτσα, ούτως ώστε το υγρό άζωτο να μπορεί να αλληλεπιδράσει με το υλικό. Ανοίγουμε το θάλαμο μόνο όταν η θερμοκρασία του βρίσκεται σε επίπεδα περιβάλλοντος ($20\text{-}40^\circ\text{C}$).

Η μπουκάλα του αερίου αζώτου που φαίνεται στη φωτογραφία διαθέτει βαλβίδες, με τις οποίες ελέγχουμε τη ροή του προς το θάλαμο. Χρησιμοποιούμε αέριο άζωτο για να αδρανοποιήσουμε την ατμόσφαιρα στο θάλαμο, καθώς διαφορετικά τα αέρια της ατμόσφαιρας του εργαστηρίου και κυρίως το CO_2 θα αλλοίωναν το πολυμερές σε υψηλές θερμοκρασίες, π.χ., μέσω διαδικασιών οξειδωσης. Το αποτέλεσμα θα ήταν να μελετάμε άλλο υλικό. Για να προχωρήσουμε στο πείραμα, πρέπει να έχουμε ροή υγρού και αερίου αζώτου προς το θάλαμο.

Καθορίζουμε τις **θερμικές διεργασίες** στις οποίες θέλουμε να υποβάλλουμε το πολυμερές, δηλαδή καταγράφουμε το πρωτόκολλο των μετρήσεων. Για το PLA το πρωτόκολλο αυτό συνοψίζεται στα παρακάτω βήματα.

Πρωτόκολλο θερμικών διεργασιών, PLA

1. Equilibrate at -10°C : το υλικό ισορροπεί σε θερμοκρασία πολύ μικρότερη της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης του, T_g , η οποία για το PLA γνωρίζουμε πως είναι κοντά στους $50^\circ\text{C}\text{-}60^\circ\text{C}$.
2. Isothermal for 1.00 min: ισόθερμη μετάβαση για 1'. Στο γράφημα που λαμβάνουμε εμφανίζεται ως κάθετος.
3. Ramp $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 200°C : η 1η θέρμανση του PLA, με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Όλοι οι κύκλοι θέρμανσης-ψύξης πραγματοποιούνται με αυτόν το ρυθμό. Με αυτή την 1η θέρμανση, από τους -10°C στους 200°C , σκοπός είναι η αναίρεση της θερμικής ιστορίας του υλικού.
4. Isothermal for 1.00 min
5. Ramp $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to -110°C : η 1η ψύξη, με την οποία καθορίζουμε το εάν και πώς θα κρυσταλλωθεί το υλικό. Από την καμπύλη εντοπίζουμε τη θερμοκρασία (θερμής) κρυστάλλωσης, T_{mc} .
6. Isothermal for 1.00 min
7. Ramp $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 200°C : η 2η θέρμανση, στην οποία καταγράφεται το τι έχει συμβεί κατά την 1η ψύξη, δηλαδή καταγράφεται το πόσο έχει κρυσταλλωθεί το υλικό και το πόσο άμορφο είναι.
8. Isothermal for 1.00 min
9. Jump to -110°C : από τη λιωμένη κατάσταση στους 200°C , εξαναγκάζουμε το PLA σε όσο το δυνατόν πιο γρήγορη ψύξη, καταφέροντας με αυτόν τον τρόπο να

μην κρυσταλλωθεί. Με την εντολή “jump” δεν αφήνουμε χρόνο στο υλικό να κρυσταλλωθεί. Το αποτέλεσμα είναι το PLA να γίνει άμορφο γυαλί.

10. Isothermal for 5.00 min
11. Ramp 10°C/min to 200°C: η 3η θέρμανση. Βλέπουμε τα αποτελέσματα της γρήγορης ψύξης και της απουσίας κρυστάλλων, δηλαδή τί συμβαίνει στο υλικό όταν είναι καθαρό γυαλί. Από αυτήν την καμπύλη εντοπίζουμε τη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} .
12. Isothermal for 1.00 min
13. Ramp 10°C/min to 128°C: θερμή κρυστάλλωση σε διαδικασία ψύξης, μέχρι τους 128°C, όπου γνωρίζουμε πως το PLA μπορεί να κρυσταλλωθεί (θερμά). Για την ώρα, το PLA σε αυτό το βήμα χαρακτηρίζεται από πεπλεγμένες πολυμερικές αλυσίδες.
14. Isothermal for 40.00 min: επιτρέπουμε στο PLA να κρυσταλλωθεί (θερμά) για 40', δίνοντάς του επαρκή χρόνο για να είμαστε βέβαιοι πως θα έχουμε κρυστάλλωση. Το PLA κρυσταλλώθηκε μόλις στα 10', αλλά αυτό δεν μπορούσαμε να το γνωρίζουμε εκ των προτέρων.
15. Ramp 10°C/min to -20°C: ψύξη (melt crystallization) μέχρι τους -20°C,
16. Isothermal for 1.00 min
17. Ramp 10°C/min to 200°C: θέρμανση του PLA, το οποίο βρίσκεται πλέον σε άμορφη κατάσταση με πολύ λίγους κρυστάλλους. Στους 200°C, το υλικό βρίσκεται ξανά στη μορφή πεπλεγμένων πολυμερικών αλυσίδων.
18. Isothermal for 1.00 min
19. Jump to -40°C: ψύξη, όσο πιο γρήγορα γίνεται. Το PLA μετατρέπεται σε γυαλί. Δεν του αφήνουμε χρόνο να κρυσταλλωθεί. Θέλουμε να παραμείνει άμορφο κατά την ψύξη και να κρυσταλλωθεί αργότερα ψυχρά.
20. Isothermal for 4.00 min
21. Ramp 10°C/min to 75°C: θέρμανση μέχρι θερμοκρασία μεγαλύτερη της T_g , για να ξεκινήσει η ψυχρή κρυστάλλωση. Οι 75°C είναι θερμοκρασία λίγο μικρότερη της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} .
22. Isothermal for 40.00 min: σε αυτό το βήμα πραγματοποιείται η ψυχρή κρυστάλλωση.
23. Ramp 10° C/min to -40° C: διαδικασία ψύξης.
24. Isothermal for 1.00 min
25. Ramp 10° C/min to 205° C: η τελευταία θέρμανση. Το υλικό πλέον βρίσκεται στην άμορφη, υαλώδη κατάσταση. Παρατηρούμε ένα “σκαλοπάτι” T_g και τήξης.

Τις θερμοκρασίες θερμής και ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{mc} και T_{cc} αντίστοιχα, τις εντοπίζουμε για το κάθε υλικό ως εξής:

- **Θερμοκρασία (θερμής) κρυστάλλωσης, T_{mc} :** η (θερμή) κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα εν μέσω διαδικασίας ψύξης. Μετά την 1η θέρμανση και την αναίρεση της θερμικής ιστορίας του υλικού, ακολουθεί η 1η ψύξη στην οποία εντοπίζεται κορυφή. Η θερμοκρασία T_{mc} είναι η θερμοκρασία ακριβώς πριν την έναρξη της ψύξης.

- **Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} :** η θερμοκρασία εντοπίζεται στην καμπύλη που αντιστοιχεί στη διαδικασία της 3ης θέρμανσης, πριν ξεκινήσει η ψυχρή κρυστάλλωση.

Η σωστή ερμηνεία των καμπυλών και συνεπώς, η σωστή επιλογή των θερμοκρασιών θερμής και ψυχρής κρυστάλλωσης είναι πολύ σημαντική, καθώς εάν διαλέξουμε λάθος θερμοκρασίες (π.χ., μεγαλύτερη θερμοκρασία T_{cc}), χάνουμε ένα μέρος της κρυστάλλωσης.

Αντίστοιχα βήματα ακολουθήσαμε για την διεξαγωγή των πειραμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για όλα τα πολυμερή, εκτός του PPA_d που ακολουθήθηκε τροποποιημένο πρωτόκολλο, καθώς δεν θα είχε σημασία να μετρήσουμε ίδιους κύκλους θέρμανσης - ψύξης. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για το PPA_d συνοψίζονται ακολούθως.

Πρωτόκολλο θερμικών διεργασιών, PPA_d

1. Equilibrate at -110°C
2. Isothermal for 1 min
3. Ramp 10°C/min to 100°C
4. Isothermal for 1 min
5. Ramp 10°C/min to -110°C
6. Isothermal for 1 min
7. Ramp 10°C/min to 100°C
8. Isothermal for 1 min
9. Jump to -110°C
10. Isothermal for 5 min
11. Ramp 10°C/min to 200°C

Οι χαρακτηριστικές τιμές θερμοκρασίας των πολυμερών συγκεντρώνονται στον επόμενο πίνακα.

Πολυμερές	Θερμοκρασία (θερμής) κρυστάλλωσης, T_{mc} [°C]	Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} [°C]
PLA	128	75
95/5	125	69
85/15	118	50
75/25	116	34

Πίνακας 6: Θερμοκρασίες θερμής και ψυχρής κρυστάλλωσης των πολυμερών.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων DSC για όλα τα δείγματα, πραγματοποιήσαμε έναν δεύτερο κύκλο μετρήσεων DSC στα ενυδατωμένα δοκίμια που βρέθηκαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% κατά τη διάρκεια των πειραμάτων των ισόθερων υδατώσεων σε ισορροπία, όπως αυτά περιγράφονται στην παράγραφο 3.2.1, με σκοπό τη μελέτη του αντίκτυπου που έχουν οι υδατώσεις στις θερμικές μεταβάσεις των υλικών.

3.2.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Η διάταξη του DRS φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί. Το μηχάνημα με το οποίο πραγματοποιήσαμε τα πειράματα είναι το Novocontrol BDS setup (Alpha Frequency Response Analyser combined with Quatro Liquid Nitrogen Cryosystem), της Γερμανικής εταιρείας Novocontrol GmbH, το οποίο διαθέτει το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



Φωτογραφία 3.14: Η μονάδα του DRS στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Κτήριο Φυσικής, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 2022).

Αριθμημένα στη φωτογραφία, διακρίνονται κάποια στοιχεία της διάταξης:

1. Το βαρέλι του υγρού αζώτου, σε θερμοκρασία χαμηλότερη των -190°C ,
2. το σύστημα ψύξης, από το οποίο ελέγχουμε τη μεταφορά του αερίου αζώτου στο δείγμα με σκοπό την ψύξη του,
3. ο κρουστάτης, στον οποίο τοποθετείται το δείγμα,
4. το σύστημα ηλεκτρονικής ρύθμισης της θερμοκρασίας (Quatro),
5. και ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας (Frequency Response Analyser, FRA).

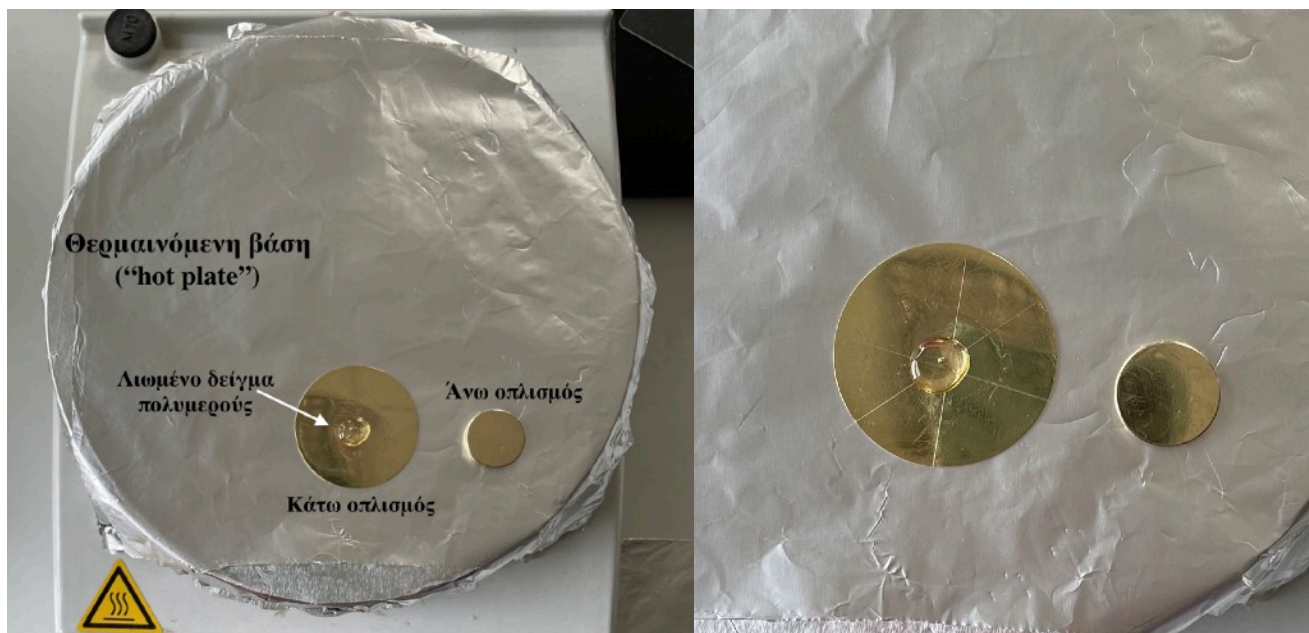
Εντός του κρουστάτη, τοποθετείται η εξαιρετικά ευαίσθητη κυψελίδα: σε αυτήν τοποθετείται ένας πυκνωτής, αποτελούμενος από έναν μεγαλύτερης επιφάνειας και πιο λεπτό οπλισμό/ηλεκτρόδιο, στον οποίο λιώνουμε το πολυμερές όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια, και από έναν πιο μικρό και παχύ οπλισμό. Μεταξύ των δύο βρίσκεται το πολυμερές. Ο κρουστάτης έχει τον πολύ σημαντικό ρόλο της διατήρησης της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψελίδας. Σκοπός του είναι να θωρακίζει την κυψελίδα, και συνεπώς το δείγμα, από τη θερμοκρασία του

εξωτερικού περιβάλλοντος. Γι αυτό το λόγο, διαθέτει διπλά τοιχώματα, στον ενδιάμεσο χώρο των οποίων υπάρχει κενό. Η κυψελίδα της μέτρησης, που αποτελεί το εσωτερικό του κρουστάτη, ονομάζεται επίσης και DRS shell και είναι κατασκευασμένη από ανοξειδωτο ατσάλι, χρυσό και quartz. Το υργό άζωτο προστατεύεται σε βαρέλι με διπλά τοιχώματα, για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες.

Όπως και με τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφηκαν νωρίτερα, έτσι και με τα πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου πρώτο βήμα είναι η προετοιμασία των δειγμάτων, η οποία περιγράφεται ακολούθως:

- Χρησιμοποιήσαμε τους δύο οπλισμούς που περιγράφονται παραπάνω. Τοποθετήσαμε τους οπλισμούς σε μία θερμενόμενη βάση (“hot plate”), στην οποία και ανεβάσαμε τη θερμοκρασία
- Με μία λαβίδα, τοποθετήσαμε θραύσματα του υπό μελέτη πολυμερούς στον κάτω (μεγαλύτερης επιφάνειας, λεπτότερο) οπλισμό, με σκοπό να τα “ψήσουμε”. Στο μεταξύ, οι δύο οπλισμοί και το δείγμα είχαν ξεκινήσει να θερμαίνονται. Το hot plate λειτουργεί ως η επιφάνεια στην οποία ψήνουμε το πολυμερές και παρασκευάζουμε το δείγμα.
- Όταν το πολυμερές ξεκίνησε να λιώνει, τοποθετήσαμε στη λιωμένη του επιφάνεια 3 “κλωστές” silica (silica fibers), με τέτοιο τρόπο ώστε να διασταυρώνονται μεταξύ τους.
- Έπειτα, τοποθετήσαμε με την λαβίδα τον μικρό οπλισμό πάνω στο λιωμένο δείγμα, όσο το δυνατόν πιο κεντρικά για να καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του πολυμερούς, με τέτοιο τρόπο ώστε όταν πιέσαμε ελαφρώς τον οπλισμό, το πολυμερές ξεχύθηκε λίγο από το κέντρο του.
- Τέλος, μεταφέραμε το δείγμα σε καθαρή επιφάνεια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιώντας με αυτόν τον τρόπο μία γρήγορη ψύξη.
- Κάποια τεχνικά στοιχεία για τα δείγματα: διάμετρος = 14mm, πάχος = 0,1mm.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα πολυμερή, προτού υποβληθούν στα πειράματα DRS.

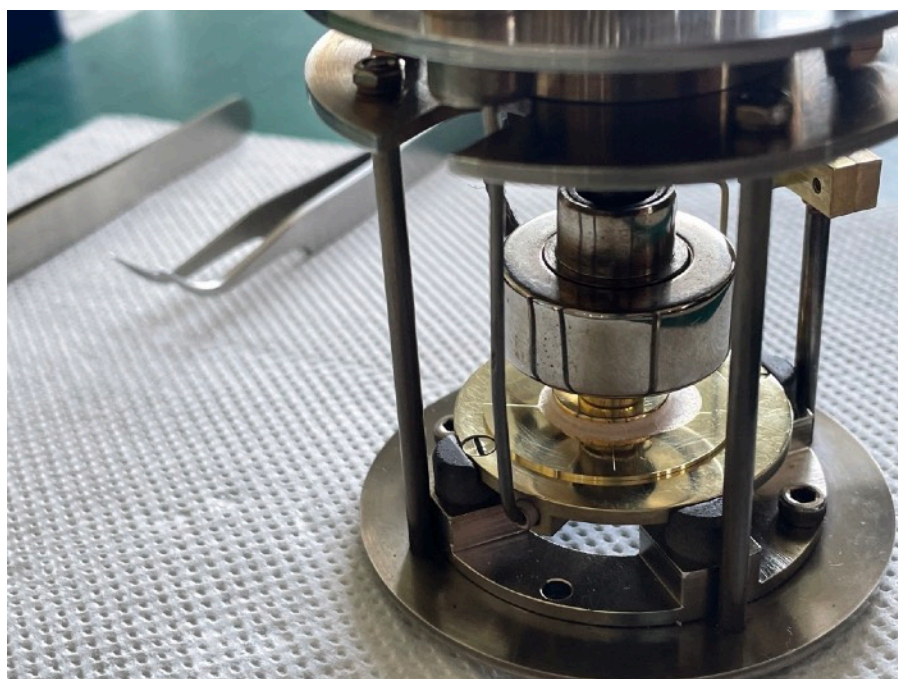


Φωτογραφίες 3.15 & 3.16 : Αριστερά, στιγμότυπο από τη διαδικασία προετοιμασίας ενός δείγματος στη θερμαινόμενη βάση. Δεξιά, silica fibers στο λιωμένο δείγμα πάνω στον κάτω οπλισμό.

Το δείγμα πλέον ήταν έτοιμο και επόμενο βήμα ήταν η τοποθέτηση του στην κυψελίδα. Η κυψελίδα της μέτρησης αφαιρέθηκε από τον κρουοστάτη με πολύ μεγάλη προσοχή, καθώς πρόκειται για πολύ ευαίσθητο όργανο. Το έτοιμο δείγμα τοποθετήθηκε με λαβίδα στην κυψελίδα, και ασφαλίστηκε από τις βαλβίδες της. Η κυψελίδα με το δείγμα τοποθετήθηκε πίσω στον κρουοστάτη. Αφού ανοίξαμε το DRS και συνδέσαμε με κατάλληλο τρόπο τα καλώδια για τη θερμοκρασία και τις συχνότητες, ξεκίνησαν οι μετρήσεις.



Φωτογραφία 3.17 & 3.18: Αριστερά, η κυψελίδα του DRS (DRS shell). Δεξιά, ο κρουοστάτης.



Φωτογραφία 3.19: Κοντινή άποψη της κυψελίδας, όπου διακρίνεται το πολυμερές. Η φωτογραφία έχει ληφθεί μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, γι αυτό και η όψη του πολυμερούς δεν είναι η λωμένη που φαίνεται στις προηγούμενες φωτογραφίες. Παρόλα αυτά, διακρίνονται οι σπλισμοί, το υλικό και τα silica fibers.

Οι μετρήσεις έγιναν με το πρόγραμμα Novocontrol WinDeta Software. Πάντα προηγείτο μία δοκιμαστική μέτρηση - σάρωση των συχνοτήτων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Έπειτα, το πρώτο βήμα ήταν η επιβολή θερμοκρασίας στο δείγμα πολύ μικρότερης της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασής του. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίσαμε πως όλες οι κύριες πολυμερικές αλυσίδες αλλά και μικρότερες οι πλευρικές ομάδες ήταν απολύτως παγωμένες. Όταν το μηχάνημα έφτανε σε αυτήν την πολύ χαμηλή θερμοκρασία, ξεκινούσε να “σαρώνει” ένα πολύ μεγάλο εύρος συχνοτήτων, από την πολύ μεγάλη 10^6 Hz, έως και την πολύ μικρή 10^{-1} Hz, τιμές οι οποίες μπορούν να καταγραφούν στο παράθυρο της μέτρησης. Τα σημεία που λάβαμε ήταν 10 ανά τάξη μεγέθους, δηλαδή 10 συχνότητες.

Αφού ολοκληρώθηκε η σάρωση της πρώτης θερμοκρασίας, η ίδια διαδικασία σάρωσης συχνοτήτων επαναλήφθηκε για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, με βήμα 10°C , και με βήμα 5°C κοντά στην περιοχή της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς. Καθώς αυξάναμε τη θερμοκρασία, αρχικά οι πλευρικές ομάδες και τα μικρά τμήματα των αλυσίδων, και στη συνέχεια οι μεγαλύτερες πολυμερικές αλυσίδες, θερμαίνονταν και ξεκινούσαν να κινούνται. Στο παράθυρο των μετρήσεων καταγράψαμε στον αριστερό άξονα τη διηλεκτρική επιτρεπτότητα ϵ' και στον δεξί τις απώλειες ϵ'' , σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της συχνότητας του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, f [Hz]. Παρατηρήσαμε και καταγράψαμε τα αποτελέσματα σε σχέση με τους μηχανισμούς αποκατάστασης α και β της μοριακής κινητικότητας. Όπως αναμένεται, ο μηχανισμός β εμφανιζόταν πρώτος στο παράθυρο της μέτρησης. Μετά τον μηχανισμό α , δηλαδή σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης, παρατηρήθηκαν φαινόμενα αγωγιμότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

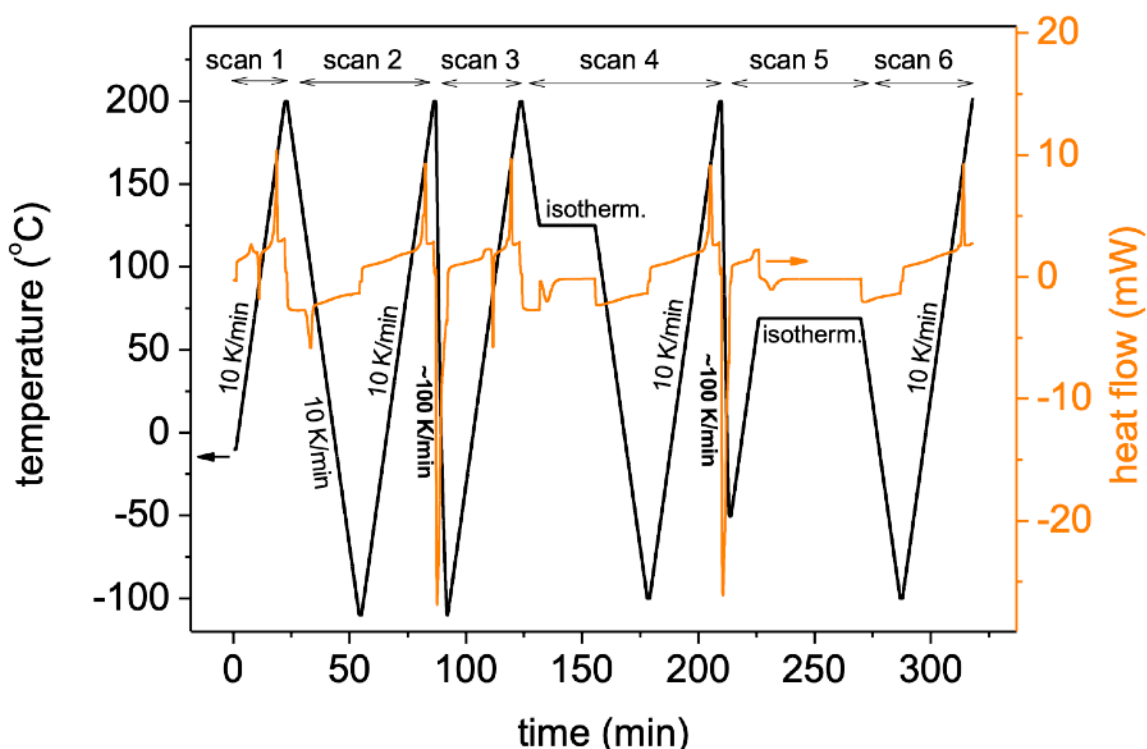
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων του DSC πραγματοποιήθηκε με το software ανάλυσης δεδομένων Origin. Δημιουργήθηκαν τριών ειδών διαγράμματα:

1. Άμεσων αποτελεσμάτων (raw data), δεδομένων δηλαδή που λάβαμε απευθείας από τους κύκλους θέρμανσης - ψύξης και τα πρωτόκολλα κρυστάλλωσης των υλικών, για κάθε υλικό ξεχωριστά,
2. Συγκριτικά διαγράμματα των υλικών, ανά θερμική διαδικασία και
3. Διαγράμματα στα οποία αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζονται συγκεκριμένα μεγέθη συναρτήσει της συμμετοχής του PPAδ στα συμπολυμερή (evaluation plots).

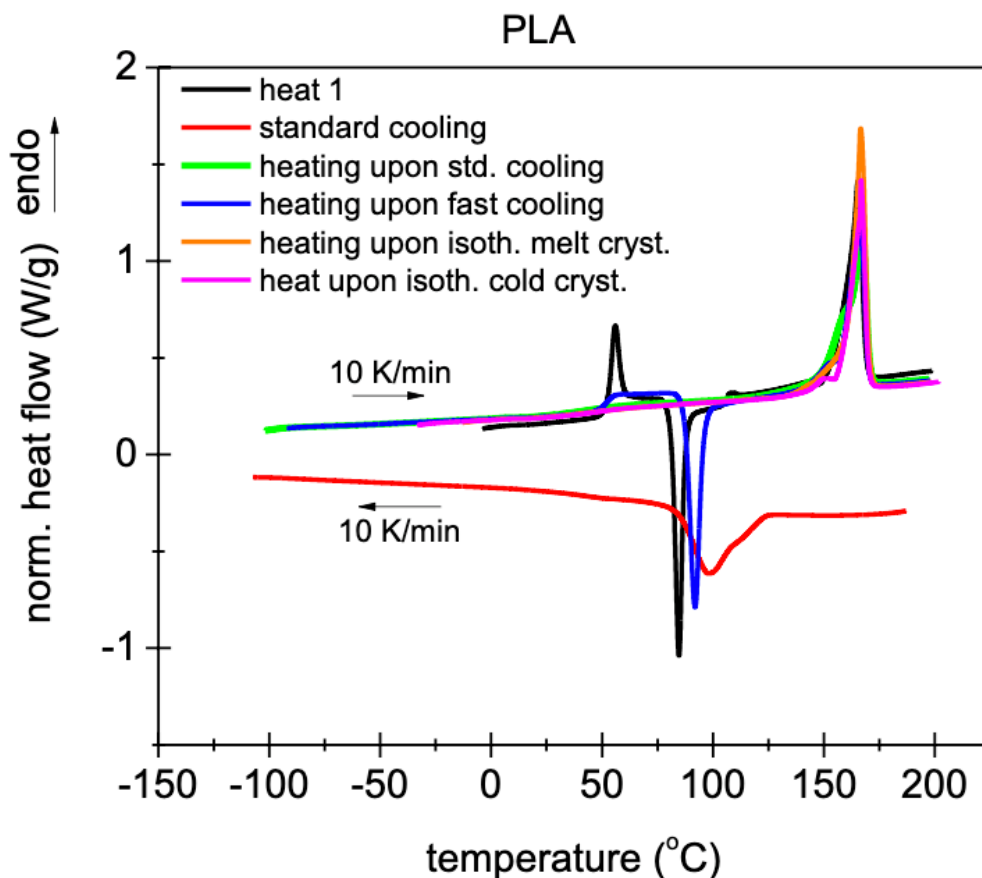
Παραθέτουμε το ακόλουθο διάγραμμα, το οποίο αποτυπώνει σχηματικά το θερμικό πρωτόκολλο που περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.2 αλλά και τη ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.1: Πρωτόκολλο κρυστάλλωσης και ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου.

4.1.1 Άμεσα αποτελέσματα (raw data)

A. PLA



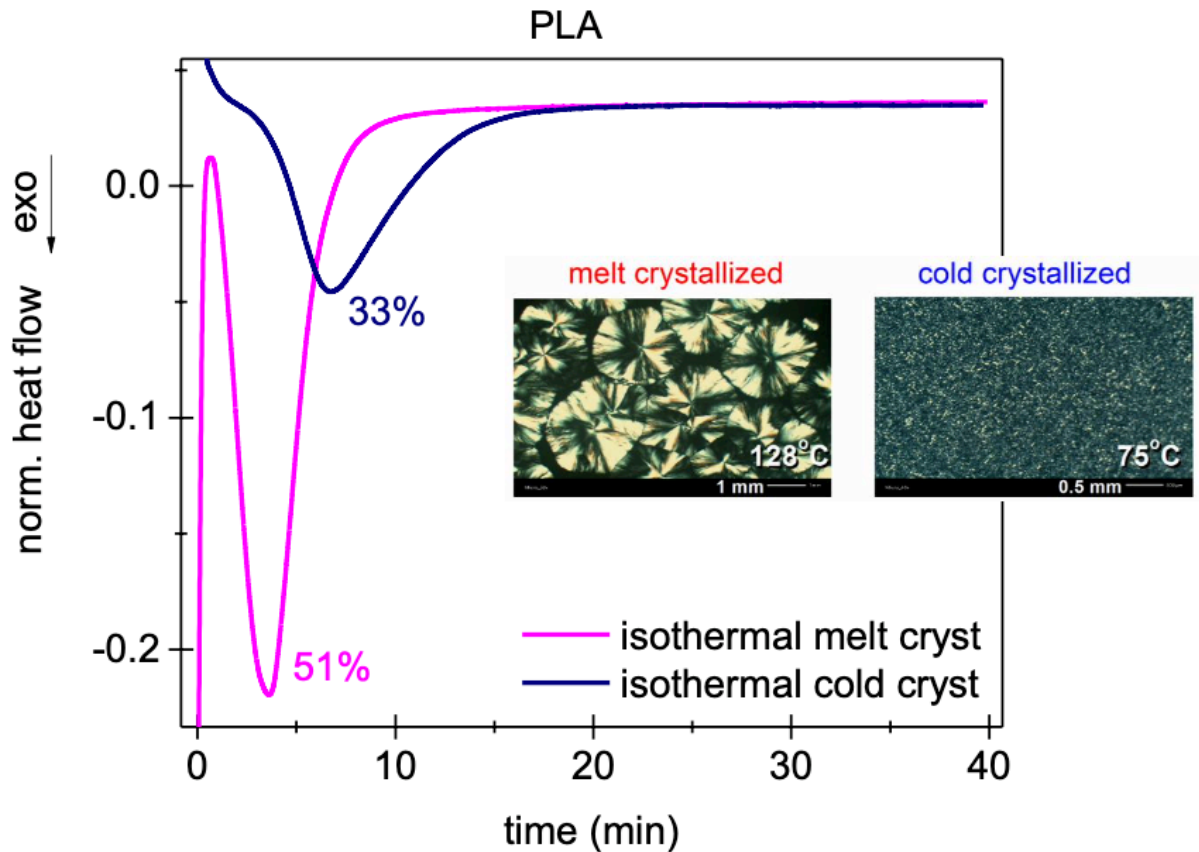
Διάγραμμα A.1: Οι θερμάνσεις και η βασική ψύξη (standrad cooling) στις οποίες υποβλήθηκε το PLA, αποτυπωμένες σε διάγραμμα κανονικοποιημένης θερμικής ροής - θερμοκρασίας.

Στο υπόμνημα του διαγράμματος εξηγείται ο χρωματικός κώδικας των καμπυλών. Διακρίνεται επίσης ο ρυθμός των θερμικών διεργασιών, ο οποίος είναι για όλες ίσος με 10K/min. Οι ενδόθερμες ανιδράσεις αποτυπώνονται με κορυφές και “σκαλοπάτια” προς τα πάνω, ενώ οι εξώθερμες με κορυφές και “σκαλοπάτια” προς τα κάτω.

Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στην 1η θέρμανση, με την οποία επιτυγχάνεται η αναίρεση της θερμικής ιστορίας του PLA. Σε αυτήν παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή εντός του θερμοκρασιακού εύρους της υαλώδους μετάβασης, και μία εξώθερμη κορυφή που αντιστοιχεί σε ψυχρή κρυστάλλωση.

Η βασική ψύξη συνοδεύεται με μία εξώθερμη διαδικασία θερμής κρυστάλλωσης, η οποία παρατηρείται ως η κορυφή στην κόκκινη καμπύλη του standrad cooling.

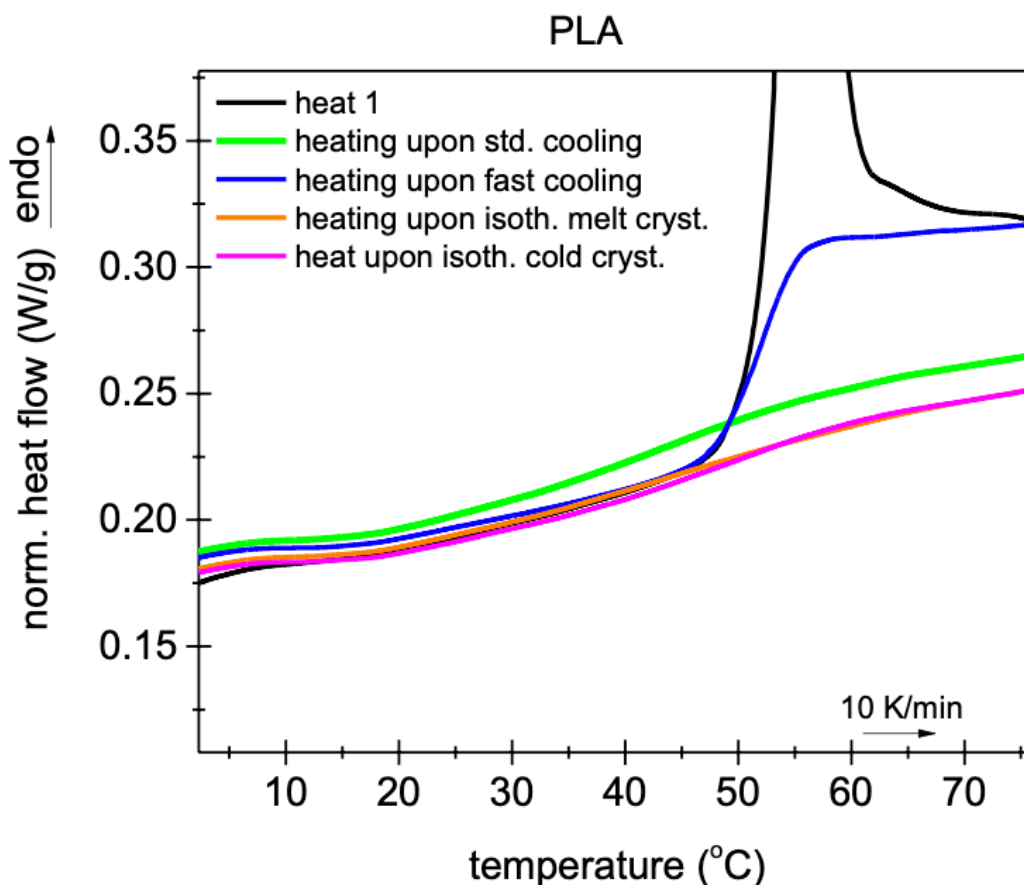
Κατά τις υπόλοιπες θερμάνσεις (2η, 3η, 4η & 5η), παρατηρείται ταύτιση των κορυφών τήξης του PLA, παρά τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους το υλικό έχει φτάσει εκεί. Οι κορυφές τήξης, όπως και οι υαλώδεις μεταβάσεις, μελετώνται λεπτομερέστερα σε επόμενα διαγράμματα.



Διάγραμμα Α.2: Ισόθερμη θερμή & ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PLA, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Κατά την ισόθερμη θερμή κρυστάλλωση (melt crystallization), το PLA κρυσταλλώθηκε σε βαθμό 51%, με τη διαδικασία να ολοκληρώνεται στο αρκετά σύντομο χρονικό διάστημα των περίπου 10 λεπτών. Κατά την ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization), το PLA κρυσταλλώθηκε σε βαθμό 33%, και η διαδικασία χρειάστηκε σχεδόν διπλάσιο χρόνο για να ολοκληρωθεί. Και οι δύο διαδικασίες είναι εξώθερμες.

Παρατίθενται 2 εικόνες από την παρατήρηση του PLA σε πολωτικό μικροσκόπιο (polarized-light microscope, PLM), στις ημικρυσταλλικές του φάσεις όπως αυτές περιγράφονται παραπάνω, και στις αντίστοιχες θερμοκρασίες θερμής και ψυχρής κρυστάλλωσης, $T_{mc} = 128^{\circ}\text{C}$, $T_{cc} = 75^{\circ}\text{C}$. Η εικόνα του θερμά κρυσταλλωμένου PLA χαρακτηρίζεται από κρυστάλλους (σφαιρουλίτες) μεγαλύτερου μεγέθους, ενώ στην εικόνα του ψυχρά κρυσταλλωμένου PLA διακρίνονται πολύ μικρότεροι κρύσταλλοι σε μορφή κόκκων.

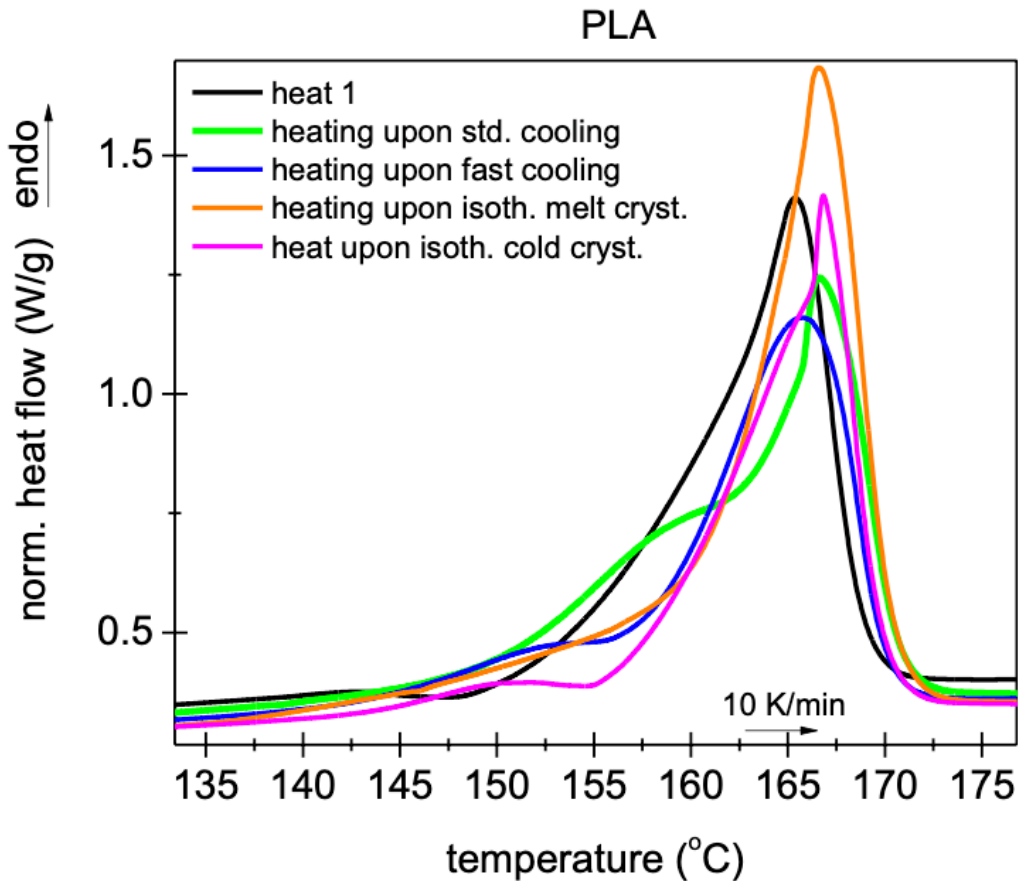


Διάγραμμα A.3: Εστίαση στην υαλώδη μετάβαση του PLA κατά τις διάφορες θερμάνσεις, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο Διάγραμμα A.3 παρατηρείται πως το PLA κατά την 1η και την 3η θέρμανση (μετά την γρήγορη ψύξη) παρουσιάζει υψηλότερο “σκαλοπάτι” υαλώδους μετάβασης, εν αντιθέσει με το “σκαλοπάτι” που παρατηρείται για τις υπόλοιπες θερμάνσεις.

Το μεγάλο σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης της 3ης θέρμανσης επιβεβαιώνει το γεγονός πως το PLA μετά τη γρήγορη ψύξη είναι σε μεγάλο βαθμό άμορφο. Η γρήγορη ψύξη δεν αφήνει επαρκή χρόνο στο υλικό να κρυσταλλωθεί. Μεγάλο σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης αντιστοιχεί σε άμορφα υλικά.

Αντίστοιχα, μεγάλο σκαλοπάτι εμφανίζεται και στην 1η καμπύλη όπου ακόμη το PLA δεν έχει υποβληθεί σε καμία θερμική διεργασία. Με αυτήν την 1η θέρμανση αναιρείται η θερμική ιστορία του υλικού και οι κορυφές είναι ενδεικτικές του τρόπου με τον οποίο έχει παρασκευασθεί. Καθώς το PLA δεν έχει συντεθεί με βάση συγκεκριμένο πρωτόκολλο κρυστάλλωσης, είναι λογικό να είναι αρχικά ημικρυσταλλικό: να συνυπάρχουν δηλαδή σε αυτό κρυσταλλικά και άμορφα τμήματα. Το μεγάλο σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης που παρατηρείται, αντιστοιχεί λοιπόν στο άμορφο τμήμα του υλικού. Παρατηρείται και μία ψηλή κορυφή μέσα στο σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης.



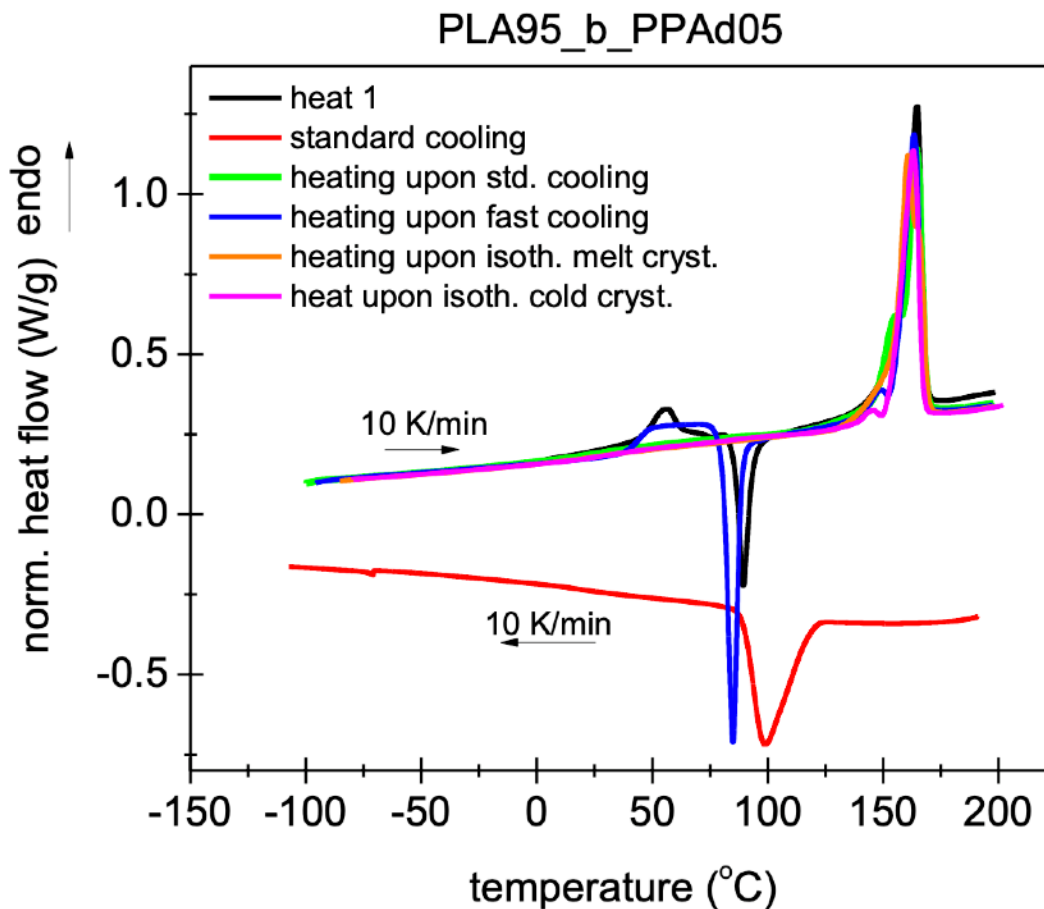
Διάγραμμα Α.4: Εστίαση στην τήξη του PLA κατά τις διάφορες θερμάνσεις, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στην λαχανί καμπύλη που αντιστοιχεί στη 2η θέρμανση μετά τη βασική ψύξη, παρατηρείται σύνθετη κορυφή τήξης: εκτός από την βασική κορυφή που εντοπίζεται σε θερμοκρασία 167°C, προηγείται ένα σκαλοπάτι καθαρά εκτός της περιοχής της υαλώδους μετάβασης. Οι σύνθετες κορυφές τήξης μπορεί να αποτυπώνουν την τήξη “χειρότερων” τύπων κρυστάλλων, την αποδόμηση κρυστάλλων που ίσως είναι μικρότεροι ή λιγότερα πυκνά διατεταγμένοι, και η οποία ξεκινάει σε θερμοκρασίες λίγο μικρότερες της θερμοκρασίας τήξης που έχουμε καταγράψει για τους καλύτερης ποιότητας και πυκνότερης διάταξης, βασικούς κρυστάλλους του συμπολυμερούς. Μικρότερα ή μεγαλύτερα αντίστοιχα σκαλοπάτια παρατηρούνται και στις θερμάνσεις 3, 4 & 5.

Όλες οι κορυφές τήξης του PLA, όπως προέκυψαν κατά τις διάφορες θερμάνσεις, παρατηρείται πως βρίσκονται μεταξύ 160°C - 170°C.

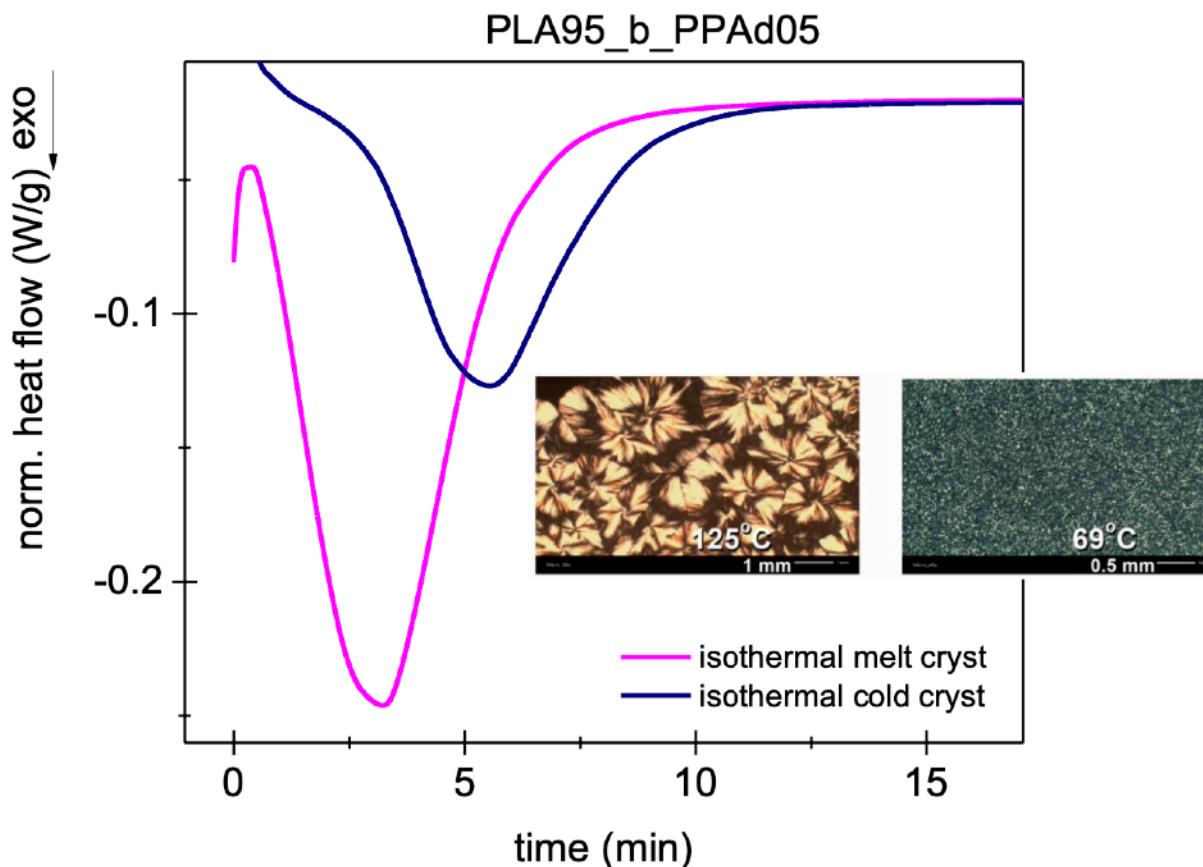
B. PLA95_b_PPAd05

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα για το συμπολυμερές PLA95_b_PPAd05.



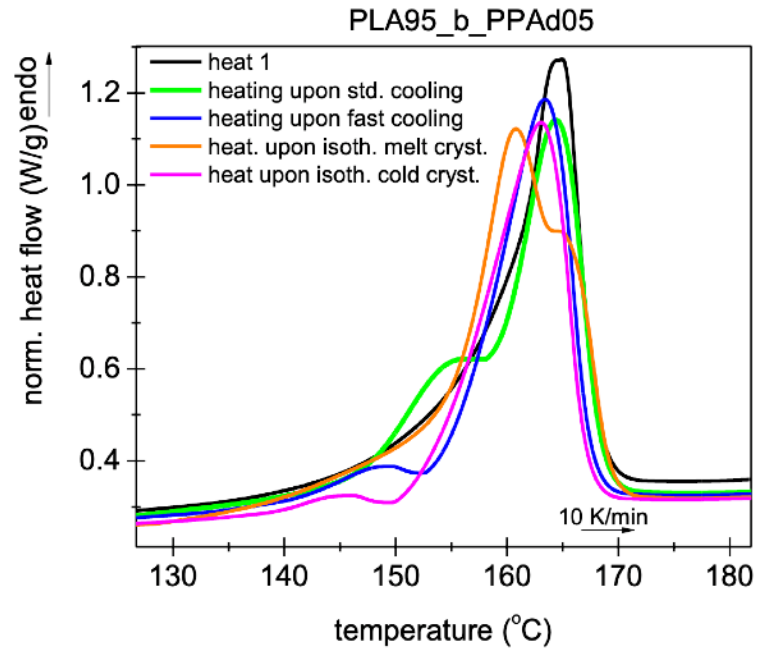
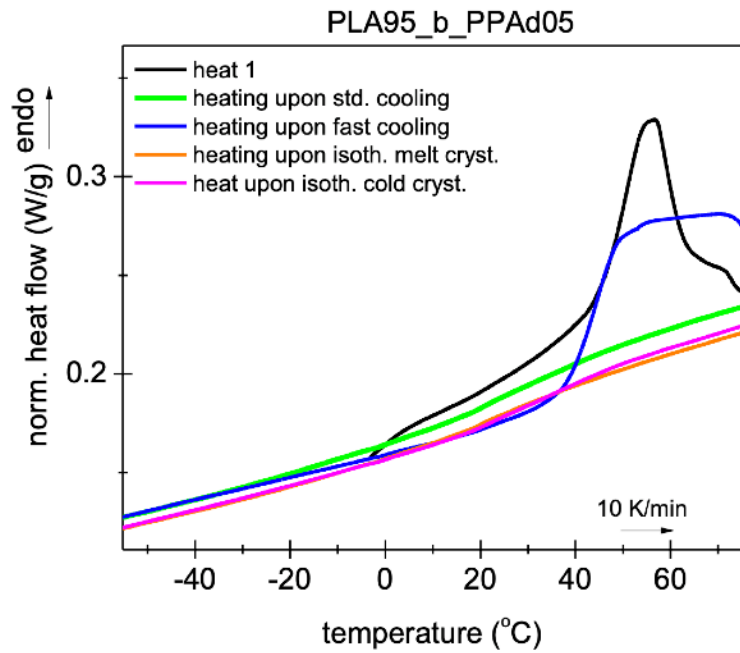
Διάγραμμα B.1: Οι θερμάνσεις και η βασική ψύξη (standrad cooling) στις οποίες υποβλήθηκε το PLA95/PPAd05, αποτυπωμένες σε διάγραμμα κανονικοποιημένης θερμικής ροής - θερμοκρασίας.

Οι παρατηρήσεις είναι αντίστοιχες με εκείνες για το διάγραμμα του PLA: εντοπίζονται δύο εξώθερμες κορυφές που αντιστοιχούν σε ψυχρές κρυσταλλώσεις μετά τις υαλώδεις μεταβάσεις κατά την 1η & την 3η θέρμανση, και μία εξώθερμη θερμή κρυστάλλωση κατά τη βασική ψύξη. Η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης κατά την 3η θέρμανση του PLA95/PPAd05, δηλαδή κατά την θέρμανση που πραγματοποιήθηκε μετά τη γρήγορη ψύξη, είναι μεγαλύτερη, γεγονός που εξηγείται ακριβώς επειδή κατά τη γρήγορη ψύξη δεν δόθηκε επαρκής χρόνος στο συμπολυμερές να κρυσταλλωθεί. Έτσι, το 95/05 βρίσκει αυτόν το χρόνο κρυστάλλωσης κατά την θέρμανση που ακολουθεί.



Διάγραμμα Β.2: Ισόθερμη θερμή & ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PLA95/PPAd05, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο διάγραμμα αποτυπώνεται η κανονικοποιημένη ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου, και οι καμπύλες αντιστοιχούν στην ισόθερμη (θερμή) και ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PLA95/PPAd05. Και οι δύο διαδικασίες είναι εξώθερμες, ενώ η κορυφή της θερμής κρυστάλλωσης είναι μεγαλύτερη, συνεπώς κατά τότε το συμπλυμερές κρυσταλλώνεται περισσότερο. Οι πιο μεγάλες κορυφές κρυστάλλωσης αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, οι πιο κοντές σε μικρότερο. Η ισόθερμη (θερμή) κρυστάλλωση φαίνεται να ολοκληρώνεται λίγο πιο σύντομα από την ψυχρή. Οι φωτογραφίες από το πολωτικό μικροσκόπιο, στην θερμοκρασία (θερμής) κρυστάλλωσης $T_{mc} = 125^{\circ}\text{C}$ και ψυχρής κρυστάλλωσης $T_{cc} = 69^{\circ}\text{C}$ του συμπολυμερούς PLA95/PPAd05, αποτυπώνουν εικόνα αντίστοιχη με εκείνη του PLA: μεγαλύτεροι κρύσταλλοι τύπου σφαιρουλίτες αναπτύσσονται κατά τη θερμή κρυστάλλωση, και μικρότεροι κρύσταλλοι σαν κόκκοι κατά την ψυχρή.



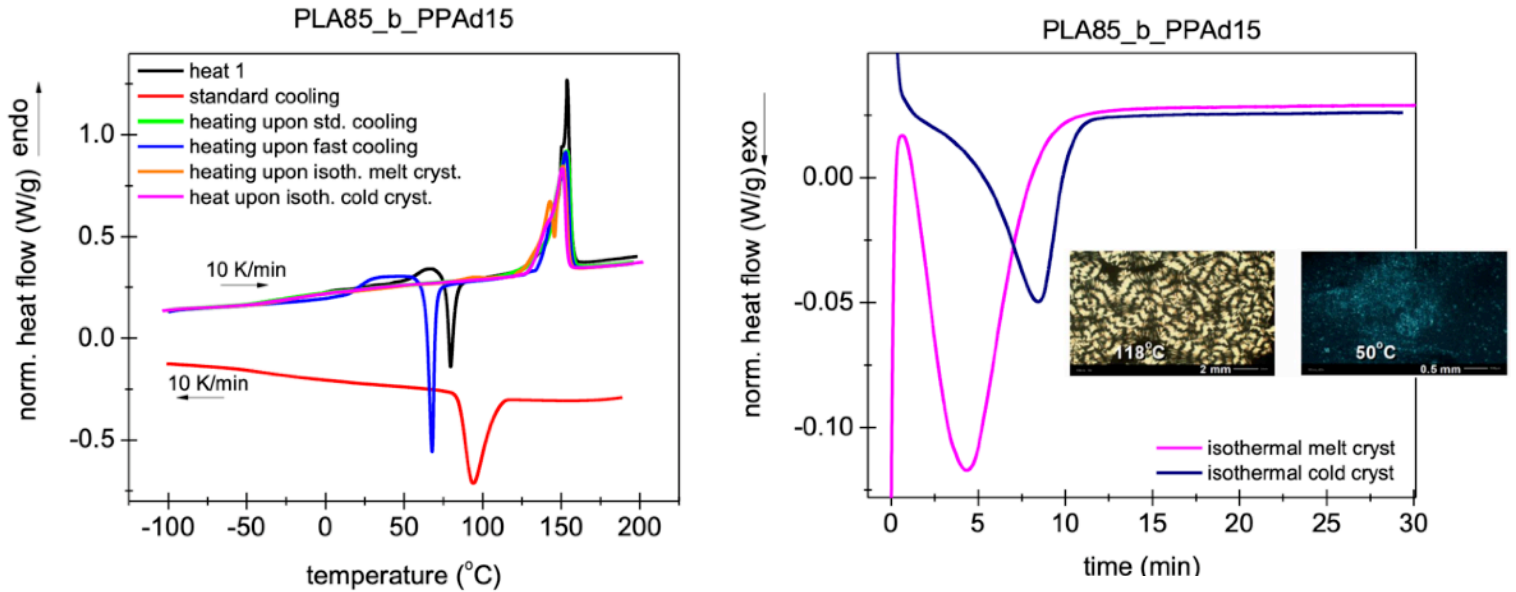
Διαγράμματα B.3 & B.4: Υαλώδεις μεταβάσεις (αριστερά) και τήξεις (δεξιά) του 95/05 κατά τις διάφορες διαδικασίες θέρμανσης, σε διαγράμματα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο Διάγραμμα B.3 με τις υαλώδεις μεταβάσεις του PLA95/PPAd05 παρατηρούνται μεγάλα σκαλοπάτια κατά την 1η και 3η θέρμανση, γεγονός που αποδίδεται στο άμορφο ποσοστό του συμπολυμερούς κατά τις δύο αυτές θερμάνσεις. Στις υπόλοιπες θερμάνσεις καταγράφονται μικρότερα σκαλοπάτια. Το υλικό τότε ήταν περισσότερο κρυσταλλικό.

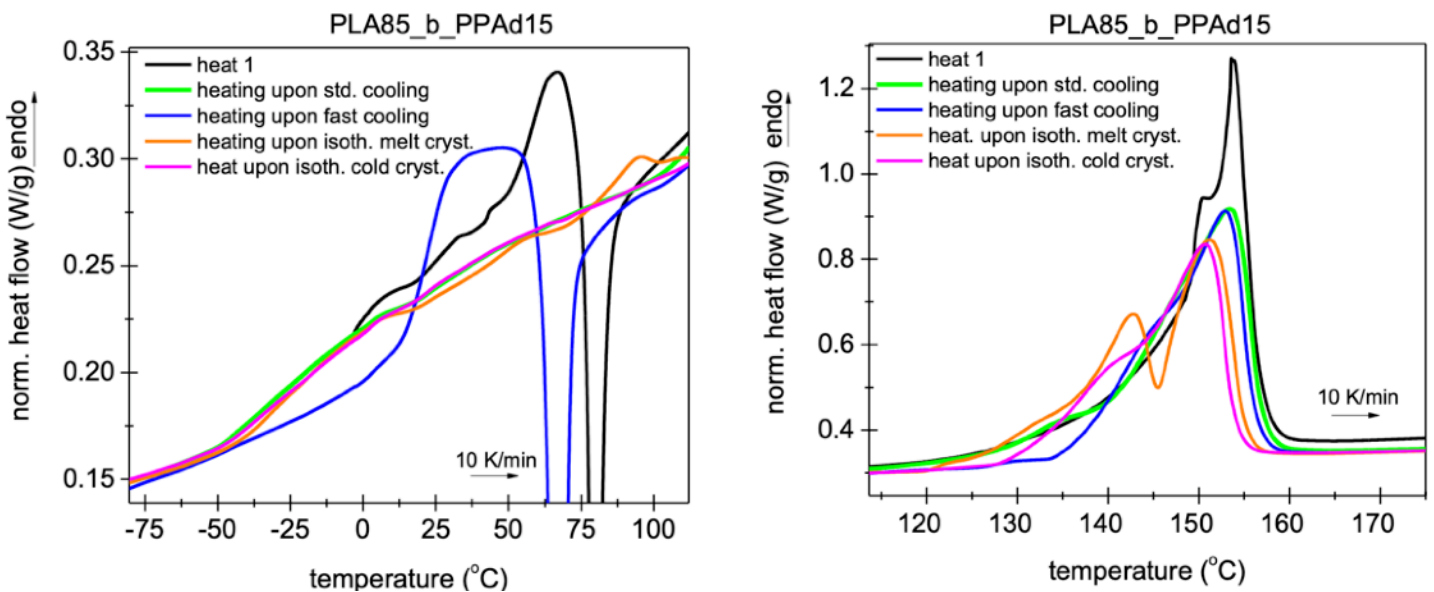
Στο Διάγραμμα B.4 των τήξεων, παρατηρούνται σύνθετες κορυφές σε όλες τις θερμάνσεις. Σε σύγκριση με τα στοιχεία από το αντίστοιχο Διάγραμμα A.4 του PLA, σημειώνεται πως οι κορυφές είναι ελαφρώς μετατοπισμένες προς μικρότερες θερμοκρασίες (μετατοπίσεις της τάξης μερικών βαθμών °C).

C. PLA85_b_PPAd15

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν για το block copolymer PLA85_b_PPAd15, προκύπτουν πολύ παρόμοιες παρατηρήσεις με αυτές που προέκυψαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα για το καθαρό PLA και το συμπολυμερές PLA95_b_PPAd05.



Διαγράμματα C.1 & C.2: Αριστερά, οι θερμάνσεις και η βασική ψύξη (standard cooling) του PLA85/PPAd15, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης θερμικής ροής - θερμοκρασίας και δεξιά, η ισόθερμη θερμή & η ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

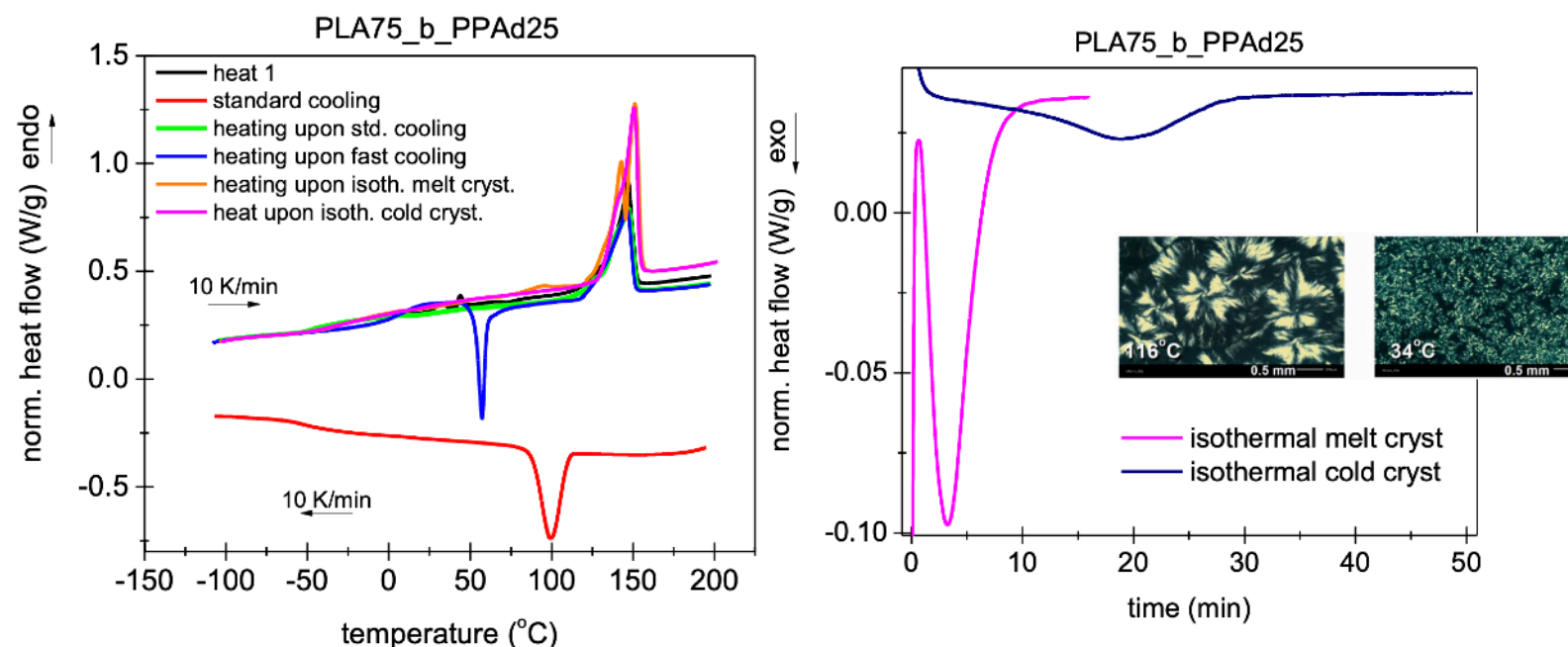


Διαγράμματα C.3 & C.4: Υαλώδεις μεταβάσεις (αριστερά) και τήξεις (δεξιά) του 85/15 κατά τις διάφορες διαδικασίες θέρμανσης, σε διαγράμματα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο Διάγραμμα C.3 παρατηρείται ένα περίεργο σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης κατά την 1η θέρμανση, το οποίο έχει να κάνει με τον τρόπο παρασκευής του συμπολυμερούς PLA85/PPAd15. Όπως έχει εξηγηθεί και νωρίτερα, τόσο η υαλώδης μετάβαση όσο και η τήξη του υλικού κατά την 1η θέρμανσή του, μπορεί να παρουσιάσουν ανωμαλίες, οι οποίες αντανακλούν το γεγονός πως τα υλικά δεν έχουν παρασκευασθεί βάσει συγκεκριμένου πρωτοκόλλου κρυστάλλωσης. Συνεπώς, τα υλικά διαθέτουν τυχαία κρυσταλλωμένες και άμορφες περιοχές. Παρατηρούνται όμως επίσης σκαλοπάτια υαλώδους μετάβασης για το υλικό και κατά 2η, 3η, 4η και 5η θέρμανση, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στα προηγούμενα υλικά.

Στο Διάγραμμα C.4 των τήξεων παρατηρούνται σύνθετες κορυφές, όπως π.χ., κατά την 4η θέρμανση, η οποία λαμβάνει χώρα μετά από την ισόθερμη θερμή κρυστάλλωση. Στην αντίστοιχη καμπύλη αποτυπώνονται καθαρά δύο κορυφές τήξης και όχι ένα σύνθετο σκαλοπάτι και μια κορυφή όπως έχουμε δει έως τώρα. Η τήξη για το 85/15 παρατηρείται σε δύο θερμοκρασίες.

D. PLA75_b_PPAd25

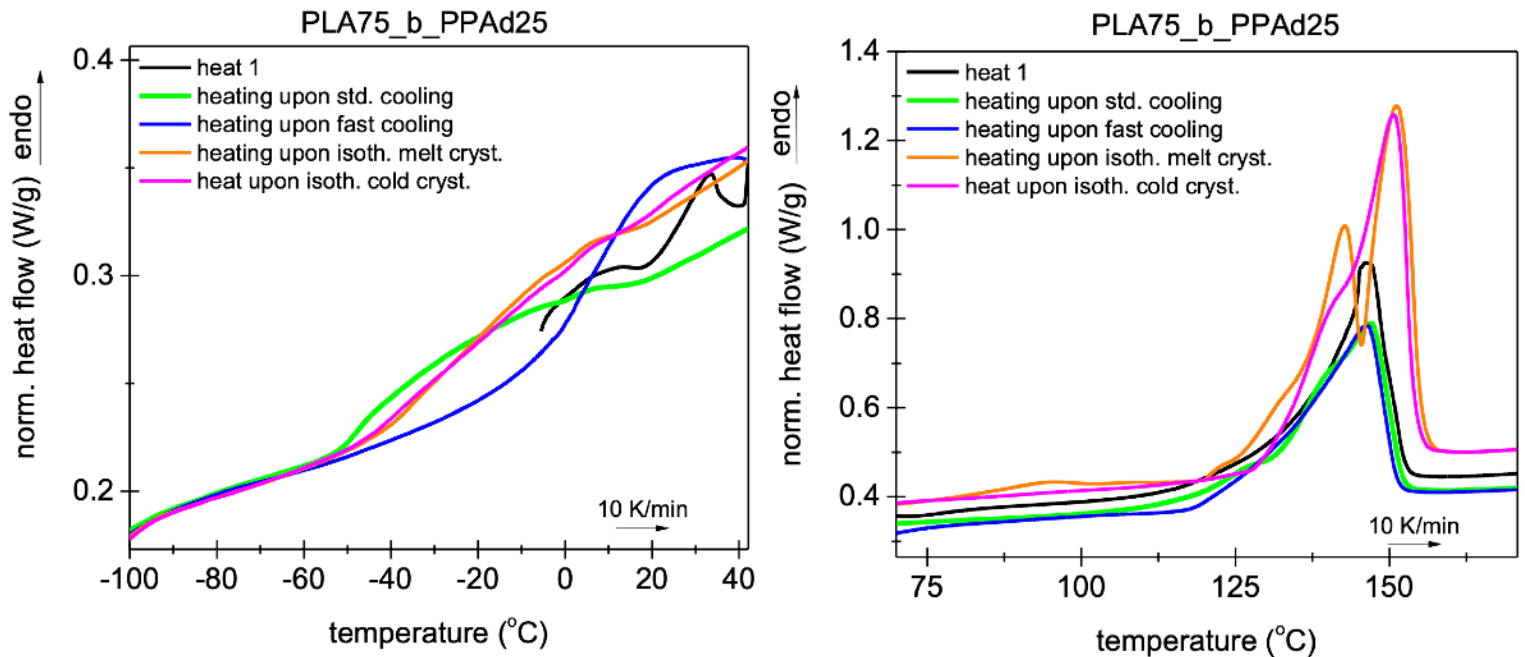


Διαγράμματα D.1 & D.2: Αριστερά, οι θερμάνσεις και η βασική ψύξη (standard cooling) του PLA75/PPAd25, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης θερμικής ροής - θερμοκρασίας και δεξιά, η ισόθερμη θερμή & η ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού, σε διάγραμμα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Οι καμπύλες δείχνουν τις αντίστοιχες μεταβάσεις που έχουν συζητηθεί και για στα διαγράμματα των προηγούμενων υλικών. Στο Διάγραμμα D.1, κατά την 1η θέρμανση δεν παρατηρείται εξώθερμη κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, γεγονός που

έχει να κάνει με τον τρόπο με τον οποίο έχει συντεθεί το υλικό. Η απουσία ψυχρής κρυστάλλωσης κατά την αναίρεση της θερμικής ιστορίας μπορεί να σημαίνει πως αρχικά το υλικό ήταν ήδη κρυσταλλωμένο σε μεγάλο βαθμό.

Στο Διάγραμμα D.2 αποτυπώνεται η αρκετά γρήγορη διαδικασία της ισόθερμης θερμής κρυστάλλωσης, η οποία ολοκληρώνεται σε σχεδόν 10', και η αρκετά πιο αργή διαδικασία της ψυχρής κρυστάλλωσης, που χρειάζεται σχεδόν 30' για να ολοκληρωθεί. Κατά την θερμή κρυστάλλωση το συμπολυμερές κρυσταλλώνεται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από,τι κατά την ψυχρη κρυστάλλωση, όπως μαρτυρά το πολύ μικρό σκαλί της τελευταίας.



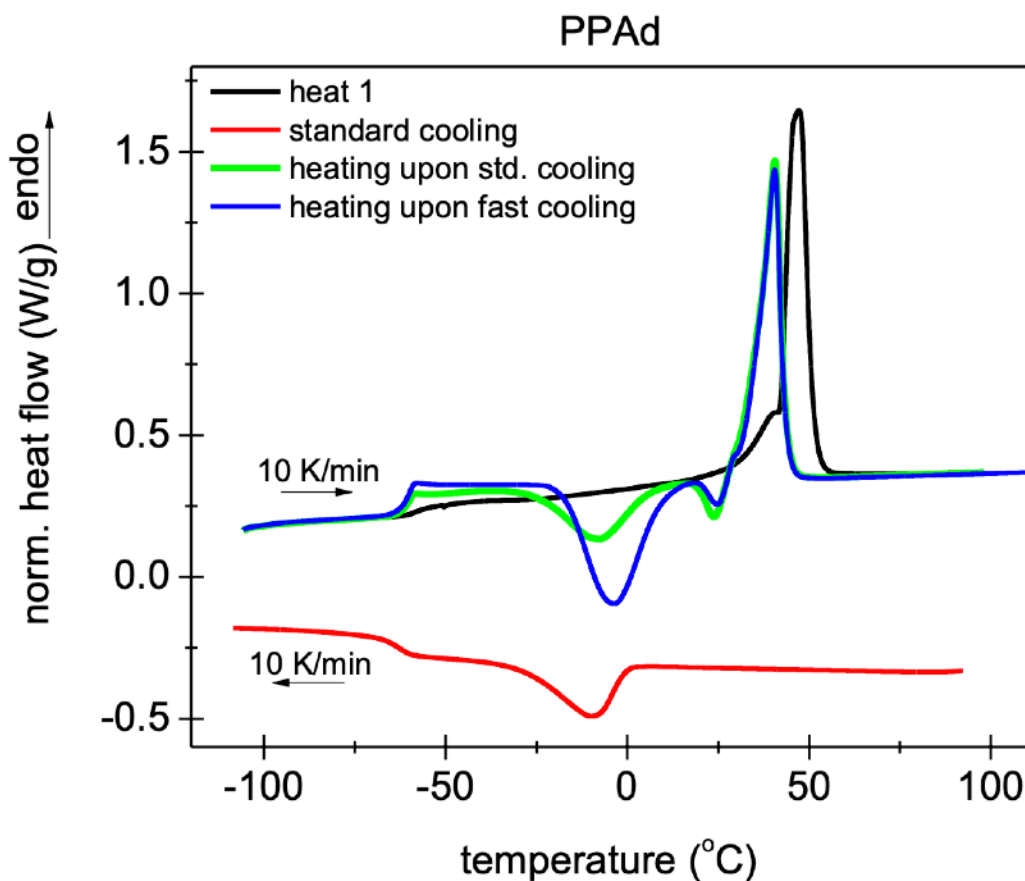
Διαγράμματα D.3 & D.4: Υαλώδεις μεταβάσεις (αριστερά) και τήξεις (δεξιά) του 75/25 κατά τις διάφορες διαδικασίες θέρμανσης, σε διαγράμματα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο Διάγραμμα D.3 με τις υαλώδεις μεταβάσεις του 75/25 σε όλες τις θερμάνσεις, παρατηρείται ένα μεγάλο σκαλοπάτι κατά την 3η θέρμανση που λαμβάνει χώρα μετά τη γρήγορη ψύξη, όπως παρατηρήθηκε και για τα PLA, 95/05 & 85/15, παρατηρούνται όμως έντονα σκαλοπάτια και σε όλες τις υπόλοιπες θερμάνσεις. Αυτά είναι μεν μικρότερα και πιο πεπλασιασμένα, ωστόσο υπάρχουν παρά το γεγονός πως στο συμπολυμερές έχει δοθεί ο χρόνος για να κρυσταλλωθεί. Αυτά τα σκαλοπάτια μάλιστα είναι μεγαλύτερα από αυτά που παρατηρήθηκαν στο Διάγραμμα C.3 για το 85/15. Έτσι, φαίνεται πως η αύξηση της συμμετοχής του PPAδ στο υλικό μπορεί να δυσχαιρένει την κρυστάλλωσή του.

Στο Διάγραμμα D.4 παρατηρούνται σύνθετες κορυφές τήξης του 75/25. Διακρίνεται η καθαρή διπλή κορυφή κατά την 4η θέρμανση μετά από τη θερμή κρυστάλλωση του υλικού και το σκαλοπάτι που προηγείται της κορυφής τήξης τη 5ης θέρμανσης.

E. PPA_d

Ακολουθούν τα διαγράμματα για το σκέτο PPA_d, το οποίο υποβλήθηκε σε πειράματα DSC διαφοροποιημένου πρωτοκόλλου κύκλων θέρμανσης - ψύξης.



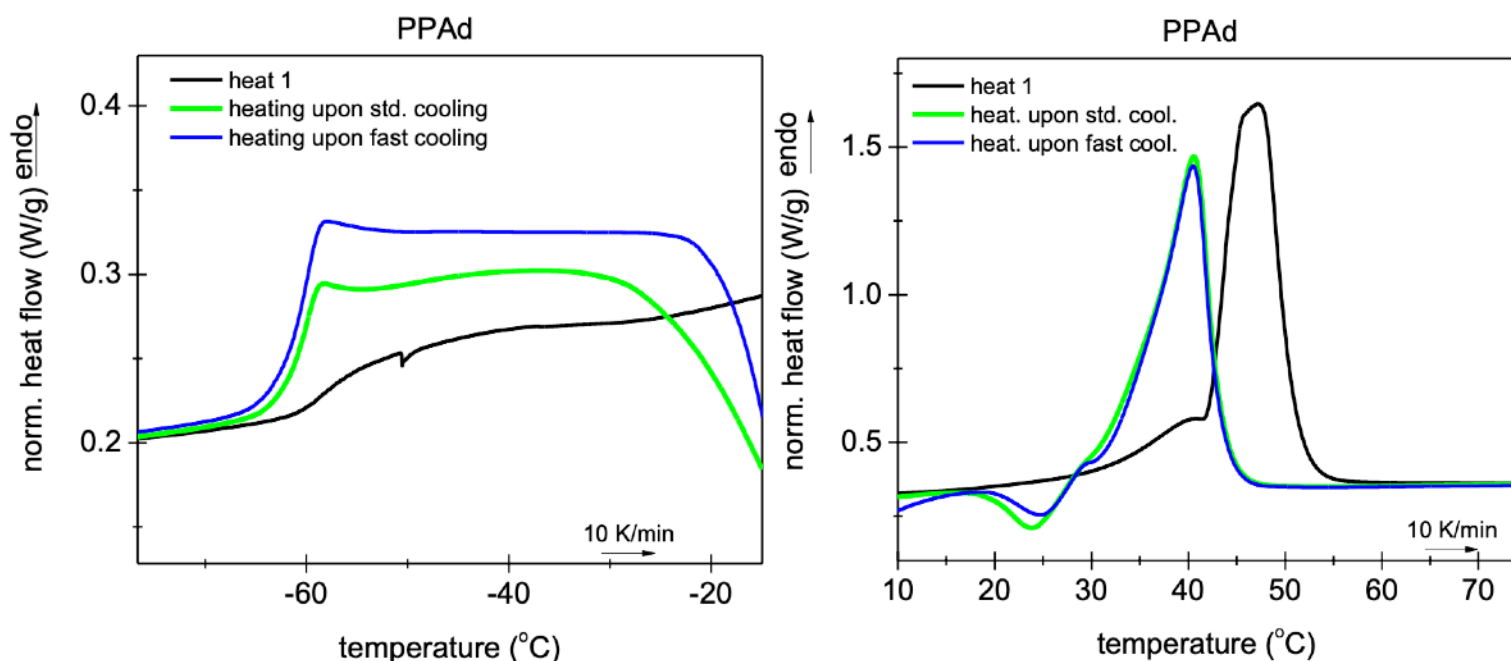
Διάγραμμα E.1: Οι θερμάνσεις και η βασική ψύξη (standard cooling) στις οποίες υποβλήθηκε το σκέτο PPA_d, αποτυπωμένες σε διάγραμμα κανονικοποιημένης θερμικής ροής - θερμοκρασίας.

Στο Διάγραμμα E.1 αποτυπώνονται οι καμπύλες θέρμανσης του σκέτου PPA_d και η καμπύλη της βασικής ψύξης, στην οποία καταγράφεται εξώθερμη κορυφή θερμής κρυστάλλωσης, όπως και στα προηγούμενα υλικά. Αποτυπώνονται επίσης εξώθερμες κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης τόσο για την 3η, όσο και για τη 2η θέρμανση, δηλαδή για τη θέρμανση του PPA_d όχι μόνο μετά από γρήγορη ψύξη, αλλά και μετά από τη βασική ψύξη. Αυτό δεν παρατηρήθηκε σε κανένα από τα αντίστοιχα διαγράμματα των προηγούμενων υλικών, όπου ψυχρή κρυστάλλωση λάμβανε χώρα μόνο για τη θέρμανση μετά από γρήγορη ψύξη. Αυτό το αποτέλεσμα υπονοεί πως το υλικό ακόμη και μετά από κανονική ψύξη που θα έπρεπε να έχει κρυσταλλωθεί, διατηρεί άμορφη φάση. Αυτό αποτυπώνεται επίσης και στο σκαλοπάτι της ναλώδους μετάβασης που εμφανίζεται για την ίδια διαδικασία θέρμανσης, και που αποτυπώνεται καλύτερα στο Διάγραμμα E.2. Το γεγονός πως το PPA_d παραμένει σε σημαντικό ποσοστό άμορφο, ούτως ώστε να εμφανίζει σκαλοπάτια ναλώδους μετάβασης, ακόμη και μετά από υποβολή του σε διαδικασίες

που θα έπρεπε να το κρυσταλλώνουν, εξηγεί και τα δεδομένα που είδαμε νωρίτερα στα διαγράμματα C.3 & D.3, όπου με την αύξηση της συμμετοχής του PPAδ στα συμπολυμερή παρατηρούνταν πιο έντονα σκαλοπάτια υαλώδους μετάβασης μετά από διαδικασίες κρυστάλλωσης.

Παράλληλα, κατά τη 2η και 3η θέρμανση, παρατηρούνται οι κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης για την κάθε διαδικασία.

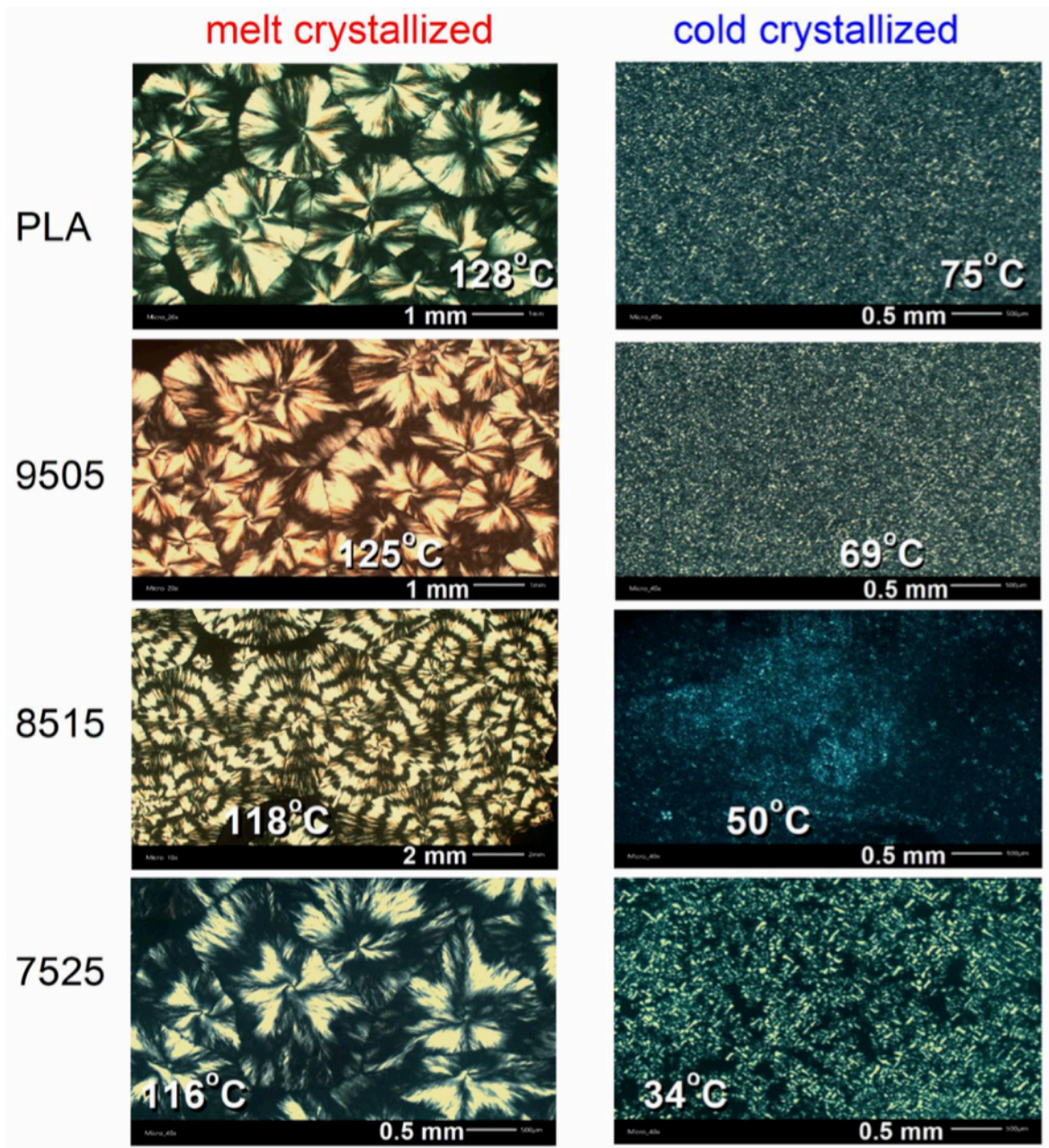
Κατά την 1η θέρμανση δεν παρατηρείται ψυχρή κρυστάλλωση, ενώ το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης είναι μικρότερο από τα άλλα δύο.



Διάγραμμα E.2 & E.3: Υαλώδεις μεταβάσεις (αριστερά) και τήξεις (δεξιά) του σκέτου PPAδ κατά τις διάφορες διαδικασίες θέρμανσης, σε διαγράμματα κανονικοποιημένης ροής θερμότητας - χρόνου.

Στο Διάγραμμα E.2 παρατηρούνται καλύτερα σε σχέση με το Διάγραμμα E.1 τα υψηλά σκαλοπάτια της υαλώδους μετάβασης κατά τις θερμάνσεις μετά από κανονική και γρήγορη ψύξη. Επιβεβαιώνεται συνεπώς η ύπαρξη σημαντικής άμορφης φάσης στο PPAδ, έπειτα και από τους δύο διαφορετικούς τρόπους ψύξης.

Ακολούθως παρατίθενται συγκεντρωτικά οι εικόνες των PLA, PLA95/PPAd05, PLA85/PPAd15 & PLA75/PPAd25, που έχουμε ήδη δει στα διαγράμματα κρυστάλλωσης όπως αυτές προέκυψαν από τη μελέτη σε πολωτικό μικροσκόπιο των ισόθερμων θερμών και ψυχρών μεταβάσεών τους. Καταγράφονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες θερμής και ψυχρής κρυστάλλωσης των υλικών και αποτυπώνονται οπτικά οι διαφορές στους κρυστάλλους τους. Οι εικόνες αποτελούν μέρος της μελέτης του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών του ΑΠΘ.



Εικόνα 4: Οι κρύσταλλοι των PLA, 95/05, 85/15, 75/25, όπως προκύπτουν από τη θερμή και την ψυχρή τους κρυστάλλωση, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών, ΑΠΘ.

Τέλος, στον επόμενο πίνακα καταγράφονται συγκεντρωτικά κάποια σημαντικά μεγέθη που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα, βάση των οποίων προκύπτουν τα evaluation plots της ενότητας 4.1.3.

# heat	Πολυμερές	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	ΔH _{c,n} [J/g]	CF _c [wt]	T _g [°C]	ΔC _p [J/gK]	ΔC _{p,n} [J/gK]
2	PLA	98	44	44	47%	43	0,31	0,58
	9505	98	43	45	49%	39	0,30	0,59
	8515	94	38	45	48%	-25	0,35	0,67
	7525	99	33	44	47%	-42	0,24	0,45
	PPAd	-10	20	20	-	-61	0,43	-
3	PLA	-	0	0	0	51	0,67	0,67
	9505	-	0	0	0	44	0,52	0,52
	8515	-	0	0	0	23	0,53	0,53
	7525	-	0	0	0	11	0,53	0,53
	PPAd	-	0	0	0	-61	0,64	0,64
4	PLA	128	47	47	51%	45	0,25	0,51
	9505	125	42	44	48%	21	0,15	0,29
	8515	118	36	42	46%	-34	0,25	0,46
	7525	116	28	37	40%	-31	0,22	0,37
	PPAd	-	-	-	-	-	-	-
5	PLA	75	31	31	33%	48	0,24	0,36
	9505	69	27	28	31%	34	0,20	0,29
	8515	50	18	21	23%	-18	0,44	0,57
	7525	34	12	16	17%	-15	0,45	0,54
	PPAd	-	-	-	-	-	-	-

# heat	Πολυμερές	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc}	CF _{cc}	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	ΔH _m	ΔH _{m,n}	CF _m
2	PLA	-	0	0	!	167	56	56	60%
	9505	-	0	0	156	164	52	55	59%
	8515	-	0	0	!	153	46	54	58%
	7525	19	1	-	!	147	36	48	52%
	PPAd	-7 & 24	25	-	!	41	49	49	-
3	PLA	92	50	54%	154	166	46	46	50%
	9505	85	44	50%	149	163	44	46	50%
	8515	68	35	44%	!	153	38	45	48%
	7525	57	27	39%	-	146	33	44	47%
	PPAd	-4 & 25	47	-	!	41	49	49	-
4	PLA	-	0	0	!	167	63	63	68%
	9505	-	0	0	161	165	59	62	67%
	8515	-	0	-	146	154	46	54	58%
	7525	-	0	-	137	147	34	45	49%
	PPAd	-	-	-	-	-	-	-	-
5	PLA	-	0	0	151	167	48	48	52%
	9505	-	0	-	146	163	46	48	52%
	8515	-	0	-	!	153	35	41	44%
	7525	62	7	10%	-	146	32	43	46%
	PPAd	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 7: Τιμές θερμοδυναμικών μεγεθών και μεγεθών κρυστάλλωσης για όλα τα πολυμερή και για τις διαδικασίες θέρμανσης 2, 3, 4 & 5, όπως αυτά προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων των raw data.

Ο υπολογισμός αυτών των μεγεθών έγινε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των θερμογραμμάτων με το TA Universal Analysis Software. Παρακάτω εξηγούνται τα μεγέθη και πώς αυτά προέκυψαν.

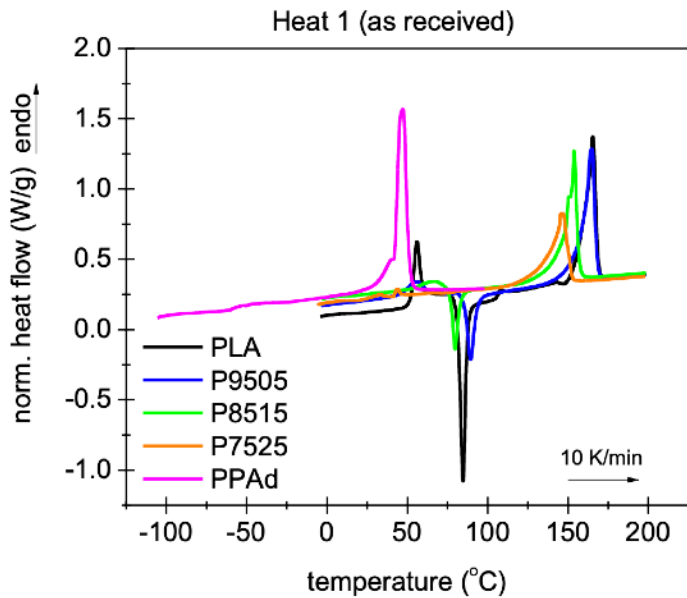
Μέγεθος	Ονομασία	Τύπος	Σχόλια
T_c	Θερμοκρασία (θερμής) Κρυστάλλωσης	-	-
ΔH_c	Μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω κρυστάλλωσης	-	Ισούται με το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής
$\Delta H_{c,n}$	Κανονικοποιημένη μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω κρυστάλλωσης	$\Delta H_{c,n} = \frac{\Delta H_c}{\% (PLA)}$	Κανονικοποίηση ως προς το % ποσοστό συμμετοχής του PLA στο συμπολυμερές
CF_c	Βαθμός κρυσταλλικότητας	$CF_c = \frac{\Delta H_{c,n}}{\Delta H(100\% PLA)}$	$\Delta H(100\% PLA) = \Delta H$ εάν το PLA ήταν 100% κρυσταλλικό
T_g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης	-	-
Δc_p	Μεταβολή της θερμοχωρητικότητας	-	-
$\Delta c_{p,n}$	Κανονικοποιημένη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας	$\Delta c_{p,n} = \frac{\Delta c_p}{100 - CF}$	Κανονικοποίηση ως προς το άμορφο ποσοστό του υλικού, καθώς αυτό συνεισφέρει στη διαδικασία της υαλώδους μετάβασης
T_{cc}	Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης	-	-
ΔH_{cc}	Μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης	-	Ισούται με το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής
$\Delta H_{cc,n}$	Κανονικοποιημένη μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης	$\Delta H_{cc,n} = \frac{\Delta H_{cc}}{\% (PLA)}$	Κανονικοποίηση ως προς το % ποσοστό συμμετοχής του PLA στο συμπολυμερές
CF_{cc}	Βαθμός κρυσταλλικότητας λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης	$CF_{cc} = \frac{\Delta H_{cc,n}}{\Delta H(100\% PLA)}$	$\Delta H(100\% PLA) = \Delta H$ εάν το PLA ήταν 100% κρυσταλλικό
T_{m1}	Θερμοκρασία τήξης (1η κορυφή)	-	-
T_{m2}	Θερμοκρασία τήξης (2η κορυφή)	-	-

Μέγεθος	Ονομασία	Τύπος	Σχόλια
ΔH_m	Μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω τήξης	-	Υπολογίζεται από το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής
$\Delta H_{m,n}$	Κανονικοποιημένη μεταβολή της ενθαλπίας, λόγω τήξης	$\Delta H_{m,n} = \frac{\Delta H_m}{\% (PLA)}$	Κανονικοποίηση ως προς το % ποσοστό συμμετοχής του PLA στο συμπολυμερές
CF_m	Βαθμός κρυσταλλικότητας λόγω τήξης	$CF_m = \frac{\Delta H_{m,n}}{\Delta H(100\% PLA)}$	$\Delta H(100\% PLA) = \Delta H$ εάν το PLA ήταν 100% κρυσταλλικό

Πίνακας 8: Επεξήγηση μεγεθών.

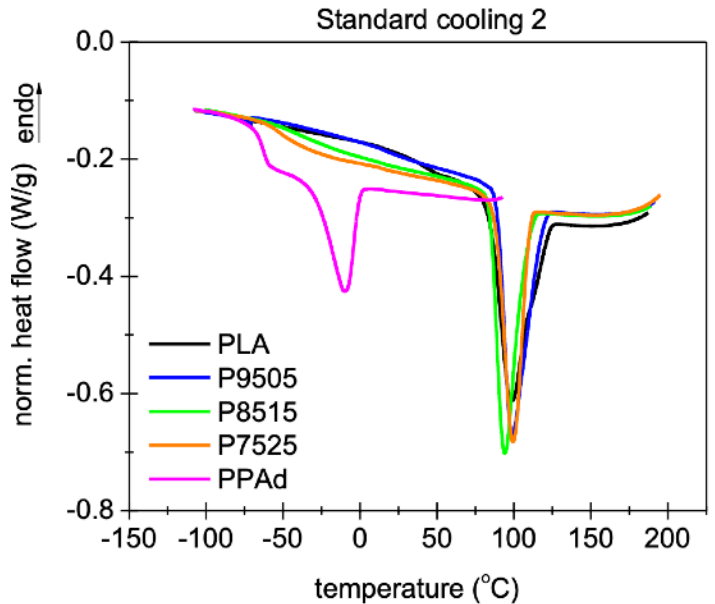
4.1.2 Συγκριτικά διαγράμματα (composition effects)

Στα συγκριτικά διαγράμματα που ακολουθούν, παρατίθενται συγκεντρωτικά και ανά διάγραμμα οι καμπύλες της ίδιας θερμικής διεργασίας για όλα τα πολυμερή που μελετάμε. Έτσι, προκύπτουν συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο η σύνθεση των υλικών - και πιο συγκεκριμένα το ποσοστό συμμετοχής του PPAδ σε αυτά - επηρεάζει, τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά κρυσταλλώνονται, υποβάλλονται σε υαλώδη μετάβαση και τήξη.



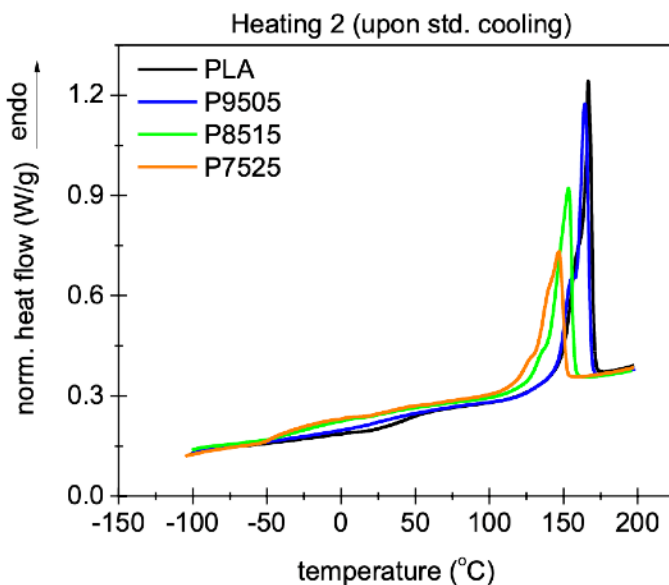
Διάγραμμα 4.1.2.1

1η θέρμανση, αναίρεση της θερμικής ιστορίας των υλικών.



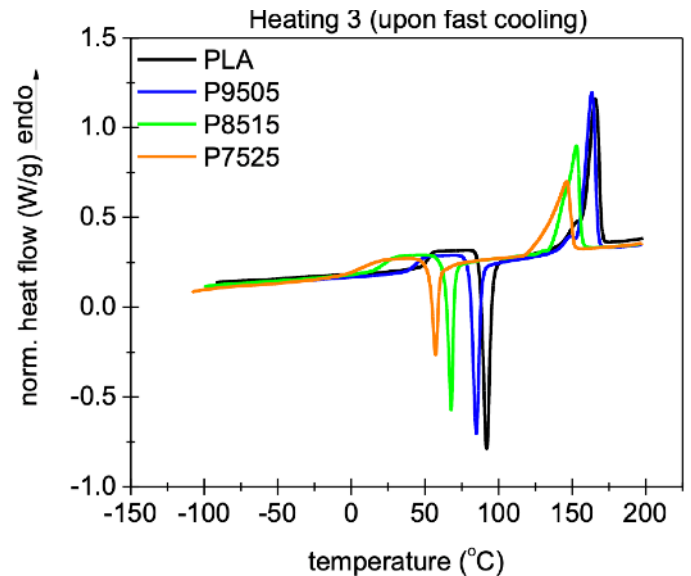
Διάγραμμα 4.1.2.2

Βασική ψύξη.



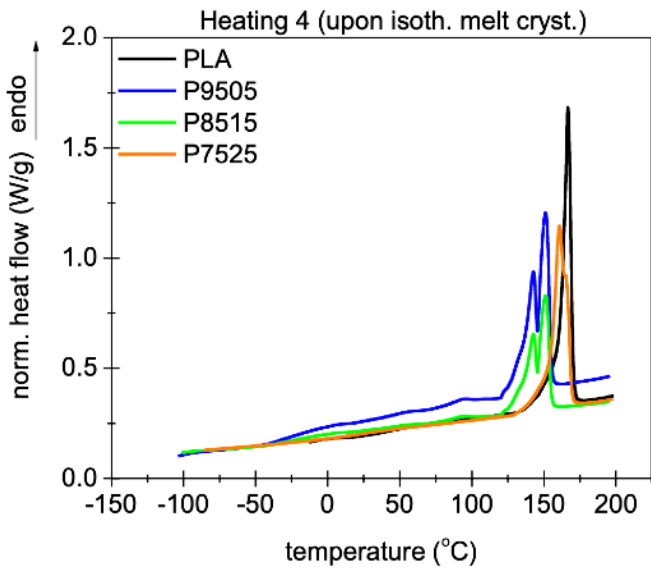
Διάγραμμα 4.1.2.3

2η θέρμανση, μετά από τη βασική ψύξη



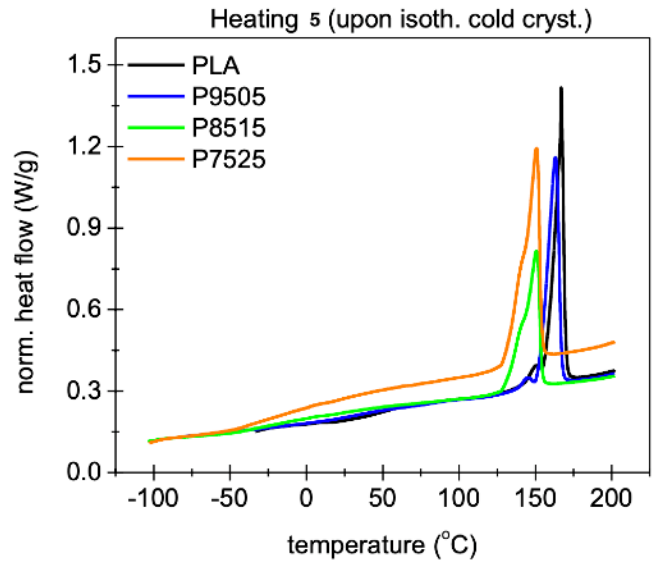
Διάγραμμα 4.1.2.4

3η θέρμανση, μετά από τη γρήγορη ψύξη



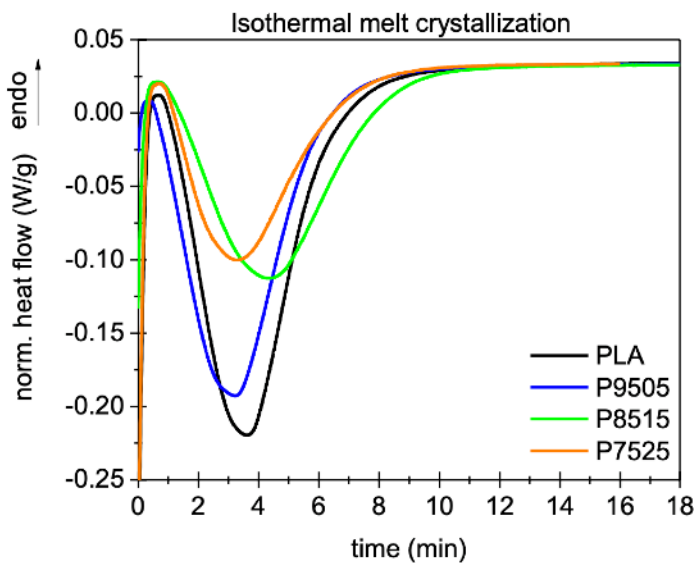
Διάγραμμα 4.1.2.5

4η θέρμανση, μετά από την ισόθερμη θερμή κρυστάλλωση



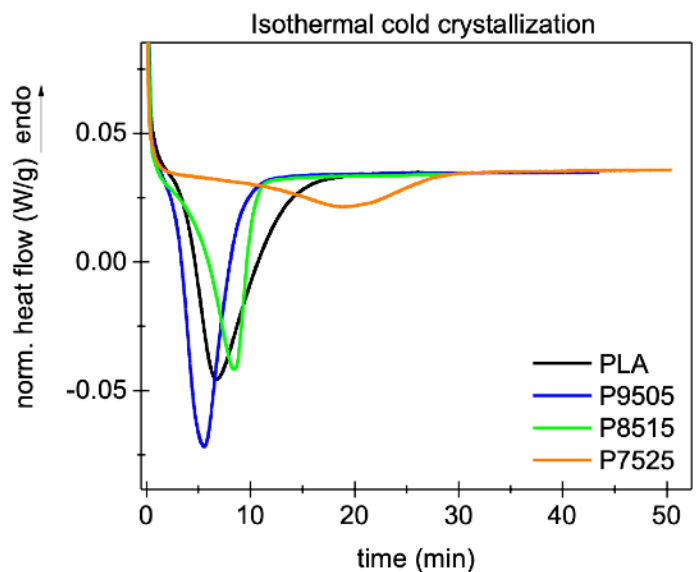
Διάγραμμα 4.1.2.6

5η θέρμανση, μετά από την ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση



Διάγραμμα 4.1.2.7

Ισόθερμη θερμή κρυστάλλωση



Διάγραμμα 4.1.2.8

Ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση

Οι καμπύλες του PPAδ συμπεριλαμβάνονται μόνο στα δύο πρώτα διαγράμματα 4.2.1.1 & 4.2.1.2 και σε κανένα από τα επόμενα, καθώς στόχος είναι η μελέτη του τρόπου με τον οποίο η συμμετοχή του PPAδ επηρεάζει τις θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών σε σχέση με το καθαρό PLA, παρά η μελέτη των αντίστοιχων ιδιοτήτων του PPAδ. Όλες οι διαδικασίες για το PPAδ λαμβάνουν χώρα σε μικρότερες θερμοκρασίες.

Στο Διάγραμμα 4.1.2.1 αποτυπώνεται η αναίρεση της θερμοκίνης ιστορίας των υλικών. Για όλα εκτός του PLA75/PPAd25 εμφανίζεται εξώθερμη κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, γεγονός ενδεικτικό του τρόπου σύνθεσης των πολυμερών.

Στο Διάγραμμα 4.1.2.2 των βασικών ψύξεων παρατηρείται πως οι κορυφές θερμοκίνης κρυστάλλωσης όλων των συμπολυμερών και του PLA συμπίπτουν θερμοκρασιακά, ενώ το PPAd κρυσταλλώνεται σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία.

Στο Διάγραμμα 4.1.2.3 με τις καμπύλες της 2ης θέρμανσης, ξεκινάει να αποτυπώνεται η τάση που θα παρατηρηθεί και στα επόμενα διαγράμματα: η αύξηση της συμμετοχής του PPAd στο συμπολυμερές μειώνει τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα διάφορα φαινόμενα, συμπαρασέρνοντας όλο και περισσότερο τα συμπολυμερή προς το χαρακτήρα του PPAd, το οποίο εκδηλώνει υαλώδη μετάπτωση, τήξη και ψυχρή κρυστάλλωση σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες αυτών του PLA. Έτσι, όσο αυξάνεται η συμμετοχή του PPAd, παρατηρείται στο διάγραμμα μείωση της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται η κορυφή της τήξης, με μικρότερη θερμοκρασία τήξης να εμφανίζει το PLA75/PPAd25, στους 147°C. Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρούνται μεγαλύτερα σκαλοπάτια υαλώδους μετάβασης για τα PLA75/PPAd25 και PLA85/PPAd15.

Κατ' αντίστοιχο τρόπο, στο Διάγραμμα 4.1.2.4 με τις θερμάνσεις των συμπολυμερών και του PLA μετά από γρήγορη θέρμανση, οι υαλώδεις μεταβάσεις, οι ψυχρές κρυσταλλώσεις και οι κορυφές τήξης εντοπίζονται σε μικρότερη θερμοκρασία κατά αύξουσα σειρά για τα 75/25, 85/15, 95/05 και PLA.

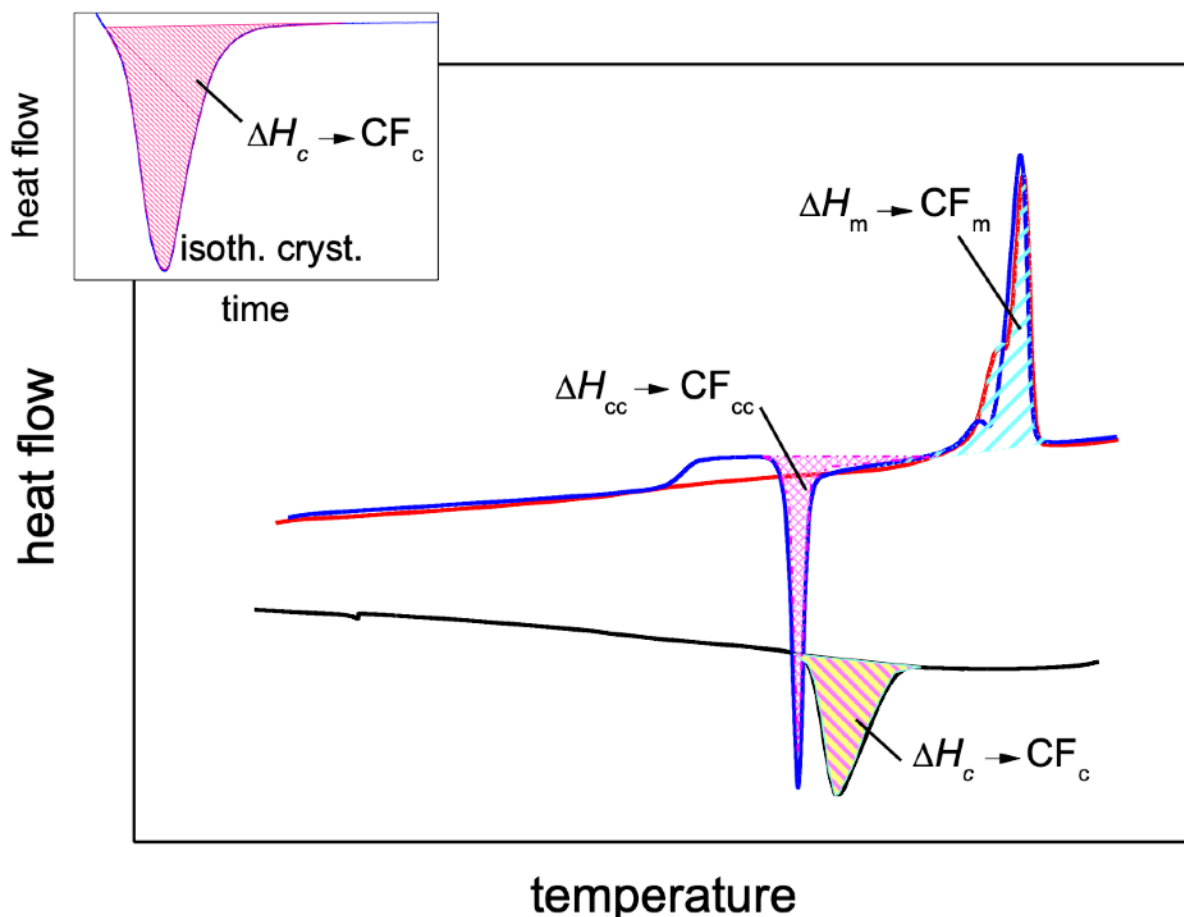
Στο Διάγραμμα 4.1.2.5 με τις θερμάνσεις μετά από ισόθερμη θερμή κρυστάλλωση, η τήξη του 75/25 εντοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το 95/05 και 85/15.

Στο Διάγραμμα 4.1.2.6 τα δεδομένα αποτυπώνονται με τον αναμενόμενο. Καθαρά φαίνεται το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης του συμπολυμερούς PLA75/PPAd25, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη άμορφου ποσοστού στο υλικό.

Τέλος, στα Διαγράμματα 4.1.2.7 και 4.1.2.8 αποτυπώνονται αντίστοιχα οι καμπύλες των ισόθερμων θερμών και ισόθερμων ψυχρών κρυσταλλώσεων για όλα τα συμπολυμερή και το PLA. Παρατηρείται πως το 85/15 απαιτεί τον περισσότερο χρόνο για να κρυσταλλωθεί (γύρω στα 12'), ενώ ξεκινάει τη διαδικασία πιο αργά σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή. Για την ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση, τον περισσότερο χρόνο χρειάζεται το 75/25 (σχεδόν 30', ενώ τα υπόλοιπα πολυμερή ολοκληρώνουν τη διαδικασία σε χρόνο μικρότερο των 20').

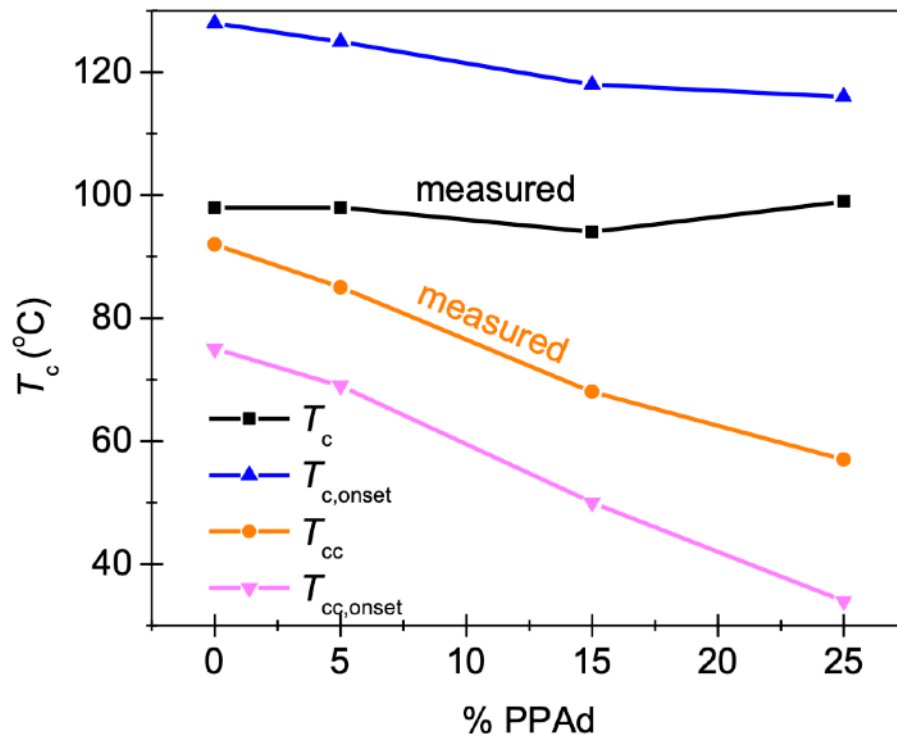
4.1.3 Evaluation plots

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται σημαντικά θερμοκρασιακά μεγέθη και μεγέθη κρυστάλλωσης των συμπολυμερών συναρτήσει του ποσοστού συμμετοχής του PPAδ σε αυτά, ανά διάφορες διαδικασίες θέρμανσης και κρυστάλλωσης. Τα διαγράμματα προέκυψαν με χρήση των δεδομένων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 της παραγράφου 4.1.1.



Διάγραμμα 4.1.3.1

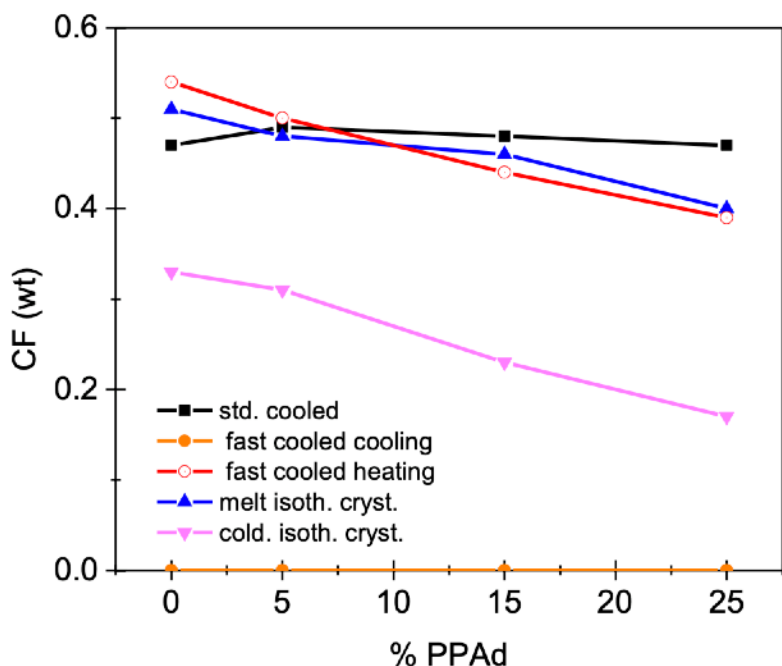
Στο εισαγωγικό θεωρητικό Διάγραμμα 4.1.3.1, αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο σχετίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας με το βαθμό κρυσταλλικότητας. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης, τήξης και θερμής κρυστάλλωσης (την οποία θα αποκαλούμε στην παρούσα παράγραφο απλώς κρυστάλλωση), προκύπτει από τη μεταβολή της ενθαλπίας ΔH λόγω της εκάστοτε διαδικασίας, η οποία ισούται με το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής.



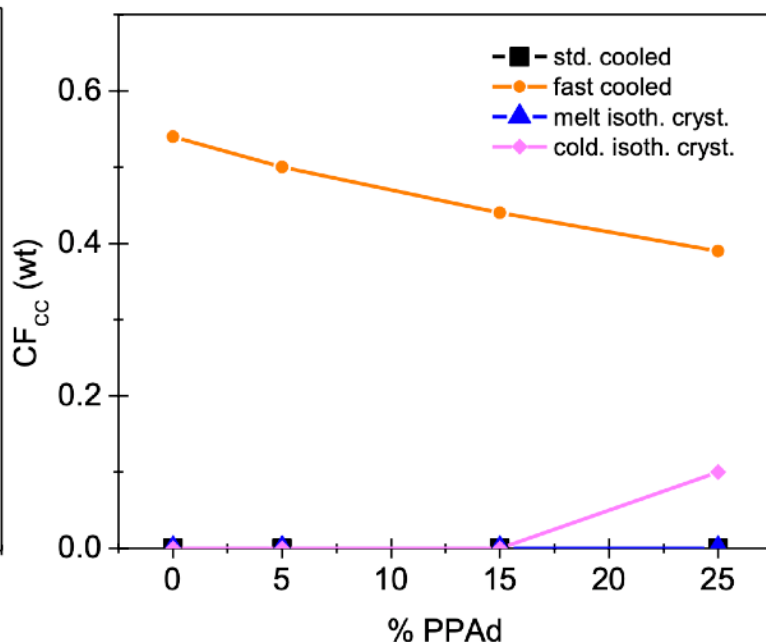
Διάγραμμα 4.1.3.2

Στο Διάγραμμα 4.1.3.2 αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης συναρτήσει της αύξησης της συμμετοχής του PPAAd για διάφορες διαδικασίες.

Η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί σε διαδικασία ισόθερμης κρυστάλλωσης (melt isothermal annealing), κατά την οποία λιώσαμε το υλικό και έπειτα μειώσαμε τη θερμοκρασία του μέχρι την $T_{c,onset}$, η οποία είναι η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης του. Η ροζ καμπύλη αποτυπώνει αντίστοιχα δεδομένα για διαδικασία ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης.



Διάγραμμα 4.1.3.3

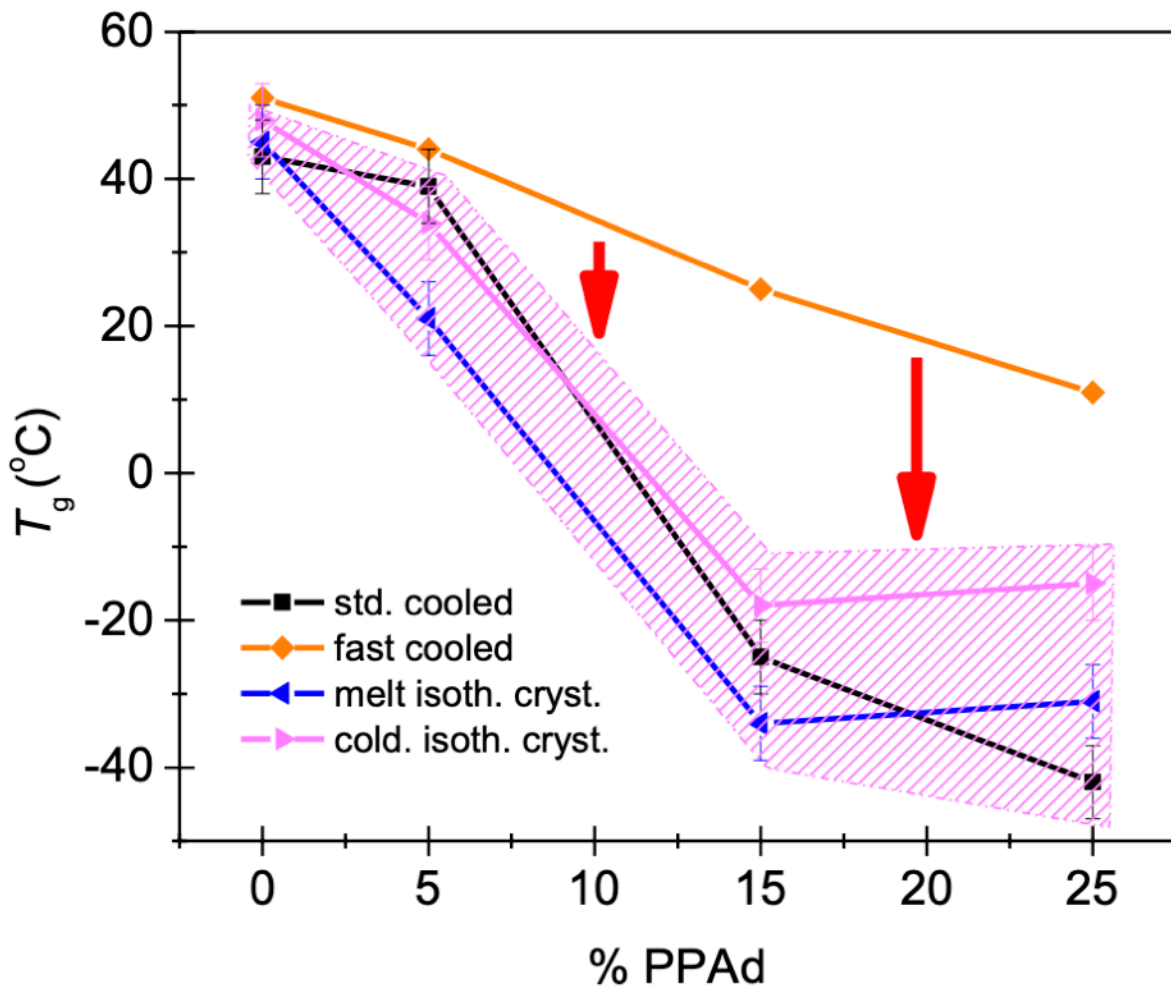


Διάγραμμα 4.1.3.4

Οι βαθμοί κρυσταλλικότητας που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.1.3.3 αντιστοιχούν στις διαφορετικές διαδικασίες στις οποίες υποβάλλονται τα υλικά, οι οποίες περιγράφονται στο υπόμνημα.

Κάποιες παρατηρήσεις για τις διαδικασίες: κατά τη γρήγορη ψύξη τα πολυμερή δεν πρόλαβαν να κρυσταλλωθούν, εξ ου και η πορτοκαλί καμπύλη στον οριζόντιο άξονα, που αποτυπώνει μηδενικό βαθμό κρυσταλλικότητας. Παρόλα αυτά κατά τη γρήγορη ψύξη στα υλικά δημιουργήθηκαν πολλοί πυρήνες κρυστάλλωσης. Έτσι, κατά την επόμενη θέρμανση και καθώς ξεπεράσαμε τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, οι αλυσίδες των πολυμερών ξεκίνησαν να δημιουργούν πολλούς κρυστάλλους με αρχή τους πυρήνες. Αυτοί οι κρύσταλλοι συμμετείχαν στην ψυχρή κρυστάλλωση, και αποτυπώνονται μέσω του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού στην καμπύλη της γρήγορης θέρμανσης μετά από ψύξη.

Στο Διάγραμμα 4.1.3.4 έχουμε βαθμούς κρυσταλλικότητας που προέκυψαν αποκλειστικά από διαδικασίες ψυχρής κρυστάλλωσης.

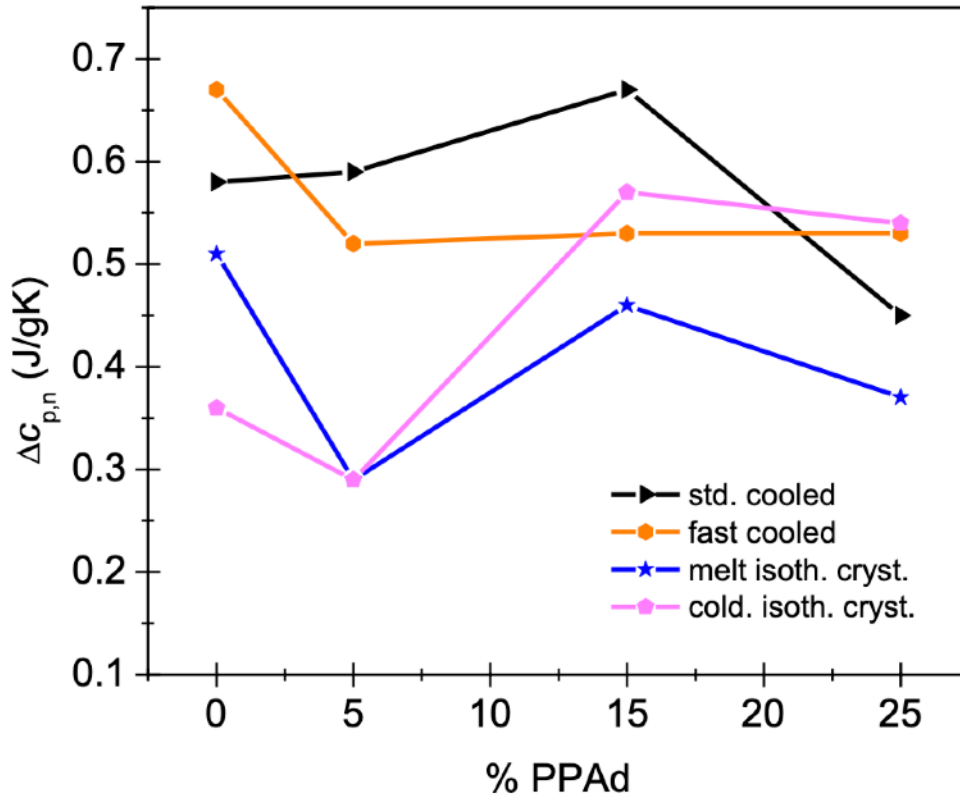


Διάγραμμα 4.1.3.5: Η επίδραση της κρυστάλλωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του ποσοστού συμμετοχής του PPAAd στα συμπολυμερή.

Στο Διάγραμμα 4.1.3.5 αποτυπώνεται μία αξιοσημείωτη παρατήρηση! Η πορτοκαλί καμπύλη αφορά τα υλικά όπως έχουν προκύψει έπειτα από γρήγορη ψύξη, συνεπώς οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που καταγράφονται αφορούν άμορφα υλικά. Τα πολυμερή δεν έχουν προλάβει να κρυσταλλωθούν κατά τη γρήγορη ψύξη. Αντιθέτως, η ροζ καμπύλη αποτυπώνει τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης κρυσταλλωμένων υλικών, οι κρύσταλλοι των οποίων αναμέναμε να δυσκολέψουν την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, συνεπώς και την υαλώδη μετάβαση. Στα πολυμερή, η υαλώδης μετάβαση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για κρυσταλλωμένα πολυμερή καθώς οι κρύσταλλοι δυσχεραίνουν την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ λαμβάνει χώρα σε μικρότερες θερμοκρασίες για υλικά σε άμορφες φάσεις.

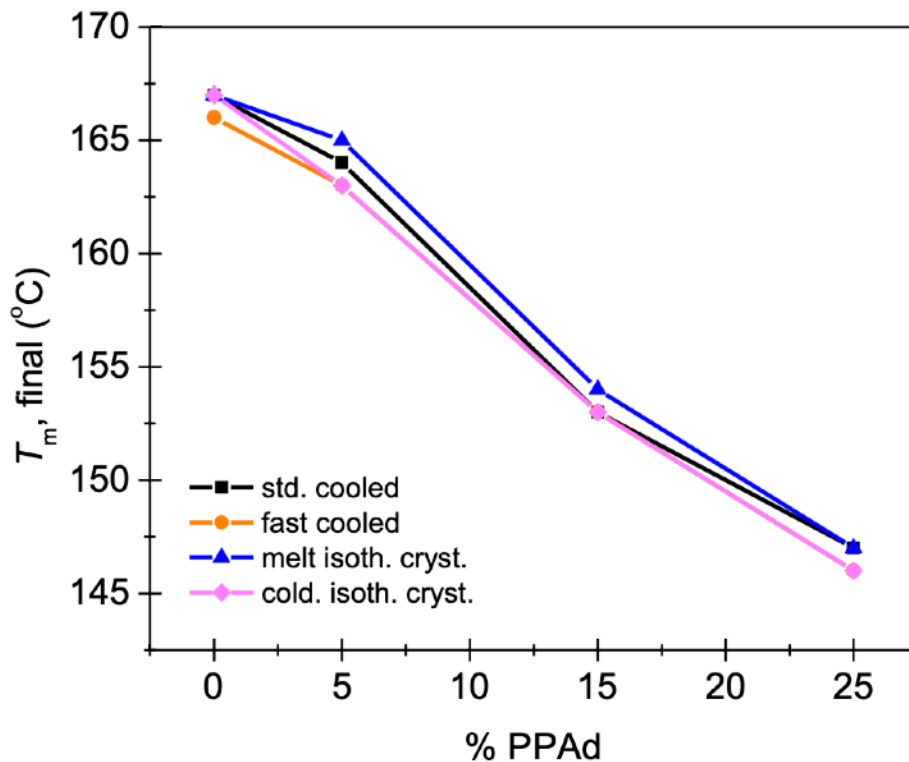
Στο Διάγραμμα 4.1.3.5 καταγράφεται το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα! Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης είναι μικρότερη για τα κρυσταλλωμένα πολυμερή σε σχέση με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υλικών στην άμορφη φάση τους, γεγονός που σημαίνει πως οι κρύσταλλοι διευκόλυναν την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων!

Παράλληλα, στην πορτοκαλί καμπύλη παρατηρούμε πως με την αύξηση συμμετοχής του PPA_d στο συμπολυμερές η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PPA_d είναι κοντά στους -61°C και του PLA στους 45°C, συνεπώς με την αύξηση του ποσοστού του PPA_d στο υλικό, αναμένουμε η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής να μετακινηθεί προς την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PPA_d, και άρα, να μειωθεί.



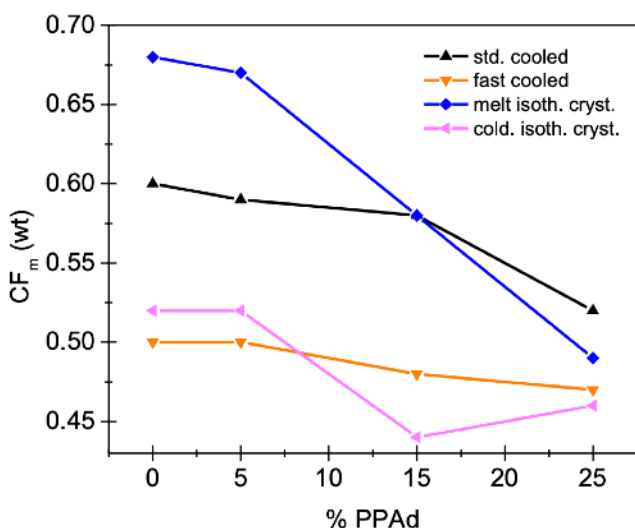
Διάγραμμα 4.1.3.6: Κανονικοποιημένη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει του ποσοστού συμμετοχής του PPA_d στα πολυμερή, κατά τις διάφορες θερμοκρασιακές διεργασίες.

Μελετάμε την κανονικοποιημένη θερμοχωρητικότητα, όπου διαιρούμε την θερμοχωρητικότητα, C_p , που λάβαμε από τα raw data με το ποσοστό του άμορφου τμήματος του υλικού, διότι αυτό είναι που συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση. Το Διάγραμμα δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση.



Διάγραμμα 4.1.3.7: Θερμοκρασία τήξης συναρτήσει του %PPAd στο πολυμερές.

Στο Διάγραμμα 4.1.3.7 αποτυπώνεται η ομοιόμορφη τάση μείωσης της θερμοκρασίας τήξης σε όλες τις διαδικασίες, με την αύξηση του ποσοστού του PPAAd στα πολυμερή. Αυτό είναι ένα αποτέλεσμα που αναμέναμε, βάση της παρατήρησης πως με την αύξηση της συμμετοχής του PPAAd στο υλικό, εκδηλώνεται όλο και πιο έντονα ο χαρακτήρας του PPAAd στις ιδιότητες του νέου συμπολυμερούς. Η θερμοκρασία τήξης του PPAAd είναι κοντά στους 41°C, όπως έχει καταγραφεί στον Πίνακα 7 της παραγράφου 4.1.1, και εάν και οι θερμοκρασίες τήξης που παρουσιάζονται ανωτέρω είναι πολύ μεγαλύτερες και σημαντικά πιο κοντά στην θερμοκρασία τήξης του PLA (167°C), παρατηρείται πως μειώνονται συστηματικά με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του PPAAd στα υλικά.



Διάγραμμα 4.1.3.8: Βαθμός κρυσταλλικότητας τήξης, σε διάφορες θερμικές διεργασίες συναρτήσει του %PPAd.

4.2 Αποτελέσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Στην παρούσα παράγραφο παρατίθενται τριών ειδών διαγράμματα που προέκυψαν από τα πειράματα DRS:

1. Άμεσων αποτελεσμάτων (raw data), δηλαδή καμπύλες ϵ'' - συχνότητας, για κάθε υλικό σε θερμά κρυσταλλωμένη μορφή, για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες σαρώσαμε συχνότητες εναλλασσόμενου πεδίου,

2. Συγκριτικά διαγράμματα με τη διηλεκτρική συμπεριφορά και τους μηχανισμούς αποκατάστασης όλων των πολυμερών σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και,

3. Συγκριτικά διαγράμματα στα οποία συνυπάρχουν οι καμπύλες των ημικρυσταλλικών πολυμερών που μελετάμε και των αντίστοιχων άμορφών τους (από πειράματα που έχουν προηγηθεί και δεν συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία), σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

4.2.1 Άμεσα αποτελέσματα (raw data)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν αποτυπώνεται η μοριακή κινητικότητα των πολυμερών σε ένα πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, καθώς η θερμοκρασία των υλικών αυξάνεται, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.3.

Καθώς η θερμοκρασία του υλικού αυξάνεται, όλο και πιο κύρια τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων “ξεπαγώνουν”, ξεκινούν να κινούνται, και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες κινούνται πολύ έντονα, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην αύξηση του σήματος της ϵ'' . Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την προσέγγιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PLA, εκδηλώνεται ο μηχανισμός αποκατάστασης α . Σε μικρότερες θερμοκρασίες διακρίνεται ο μηχανισμός β του PLA, ο οποίος εκφράζει την πολύ πιο περιορισμένη κίνηση των πλευρικών αλυσίδων, ενώ σε ακόμη μικρότερες θερμοκρασίες θα δούμε μέχρι και τον μηχανισμό αποκατάστασης γ του PPA δ .

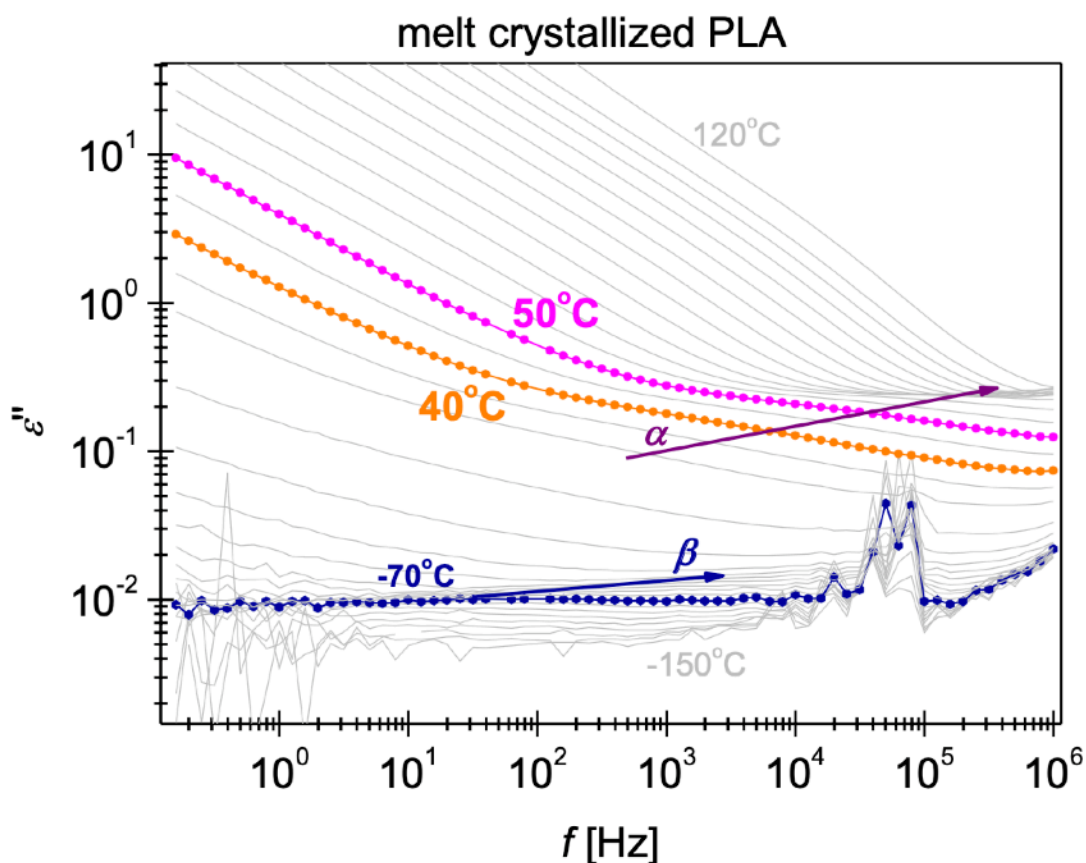
Παρατήρηση σε σχέση με τον τρόπο παρουσίασης των αποτελεσμάτων

Ο όγκος των δεδομένων από τα πειράματα του DRS είναι πολύ μεγάλος καθώς ελέγχουμε τη διηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών για πολλές θερμοκρασίες (π.χ. για το PLA από τους -150°C έως τους 120°C με βήμα 10°C , και με βήμα 5°C κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης), ενώ για όλες αυτές τις θερμοκρασίες σαρώνουμε ένα εύρος συχνοτήτων εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου από τα 10^6 έως και τα 10^{-1} Hz, με 10 συχνότητες ανά τάξη μεγέθους. Εάν παρουσιάζονταν οι καμπύλες όλων των θερμοκρασιών, τα διαγράμματα δε θα μπορούσαν να διαβαστούν. Παράλληλα, δεν μας απασχολεί η συμπεριφορά του δείγματος σε όλες τις θερμοκρασίες.

Τα διάγραμμα εκφράζουν την ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ο τρόπος παρουσίασης της μοριακής κινητικότητας μέσω του σήματος της ϵ'' έχει επιλεγεί καθώς το σήμα της ϵ'' είναι χαρακτηριστικό της μοριακής κινητικότητας των διπόλων των πολυμερών. Η

κινητικότητα των μικρών διπόλων αντικατοπτρίζεται σε διάγραμμα $\epsilon'' - f$ ως κορυφή, και μέσω αυτής παρακολουθείται η μοριακή κινητικότητα των διπόλων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ο μηχανισμός α επίσης αντιστοιχεί σε κορυφή, ακόμη και εάν στα διαγράμματα που ακολουθούν αποτυπώνεται ως διεγυμένο “σκαλί”. Αυτό συμβαίνει, διότι στο παράθυρο της μέτρησης δεν προλαβαίνουμε να δούμε την άνοδο και την κάθοδο της κορυφής. Τα δεδομένα θα μπορούσαν να παρουσιάζονται και ως έκφραση της ϵ' .

Τέλος, έχει ήδη σχολιαστεί, πως το αντικείμενο των πειραμάτων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πλαίσιο της παρούσας Διλωματικής Εργασίας είναι τα πολυμερή καθαρό PLA, PLA95/PPAd05, PLA85/PPAd15, PLA75/PPAd25 & σκέτο PPAd, στην melt crystallized φάση τους, με σκοπό να συγκριθούν τα αποτελέσματα με την αντίστοιχη μελέτη της άμορφης φάσης τους, που έχει γίνει στα πλαίσια άλλης σειράς πειραμάτων. Έτσι, στα διαγράμματα των raw data που ακολουθούν, βλέπουμε την εικόνα για θερμά κρυσταλλωμένα πολυμερή.

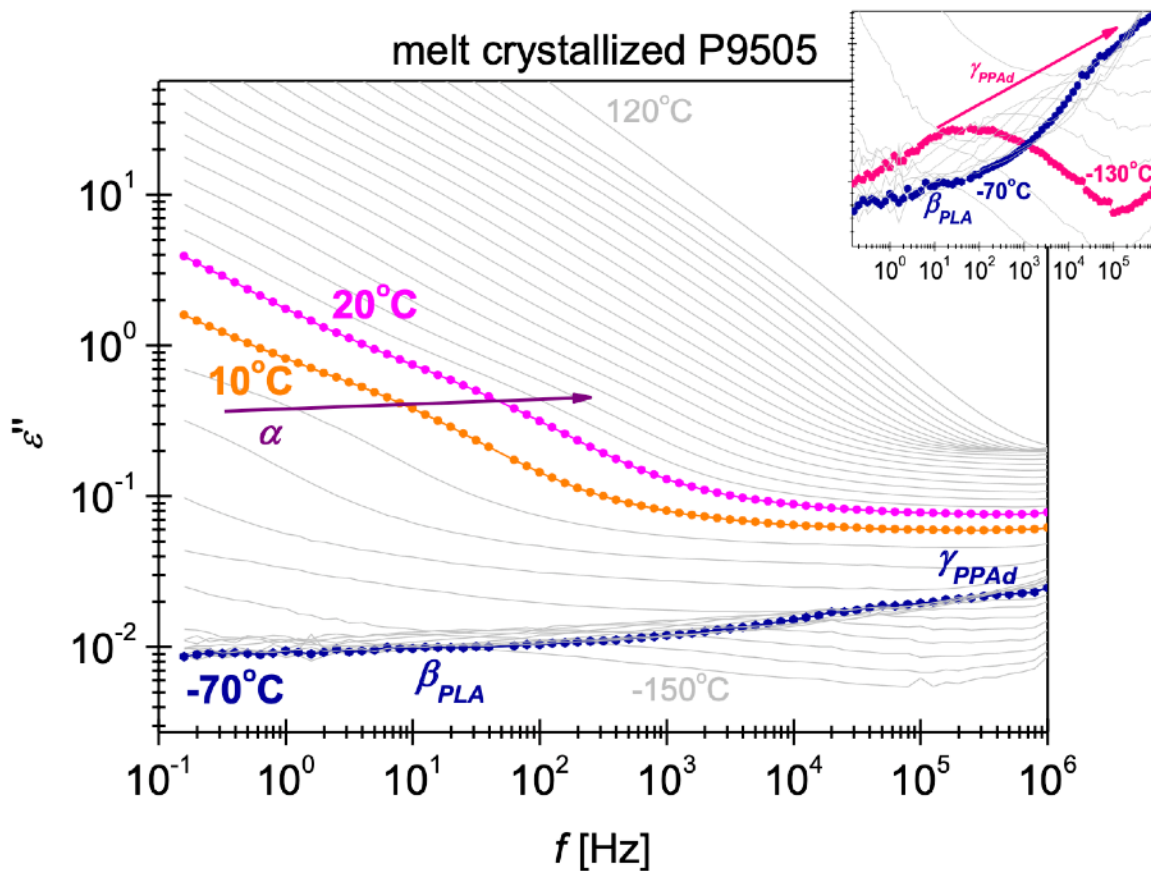


Διάγραμμα 4.2.1.1: Μοριακή κινητικότητα και μηχανισμοί αποκατάστασης του θερμά κρυσταλλωμένου PLA.

Στο Διάγραμμα 4.2.1.1 αποτυπώνονται οι μηχανισμοί α και β του θερμά κρυσταλλωμένου PLA. Ο μηχανισμός β εμφανίζεται πρώτος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αποτυπώνει την μοριακή κινητικότητα των μικρών διπόλων, δηλαδή των πλευρικών αλυσίδων του PLA. Για $T = -70^\circ\text{C}$, θερμοκρασία δηλαδή πολύ μικρότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του PLA ($T_g = 45^\circ\text{C}$), ο

μηχανισμός β εμφανίζεται σε συχνότητες μεταξύ των 10^4 και 10^5 Hz. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο β_{PLA} μετακινείται σε πολύ μεγαλύτερες συχνότητες, εκτός παραθύρου μέτρησης.

Ο μηχανισμός α αποτελεί το διηλεκτρικό ανάλογο της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης. Για το PLA έχουν επισημανθεί με πορτοκαλί και ροζ οι καμπύλες των 40°C και 50°C αντίστοιχα, καθώς σε αυτές αναμένεται να εμφανιστεί ο μηχανισμός α ως θερμοκρασίες κοντά στην T_g του PLA, όπως και συμβαίνει. Ο μηχανισμός α εμφανίζεται σε όλο και μεγαλύτερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας.

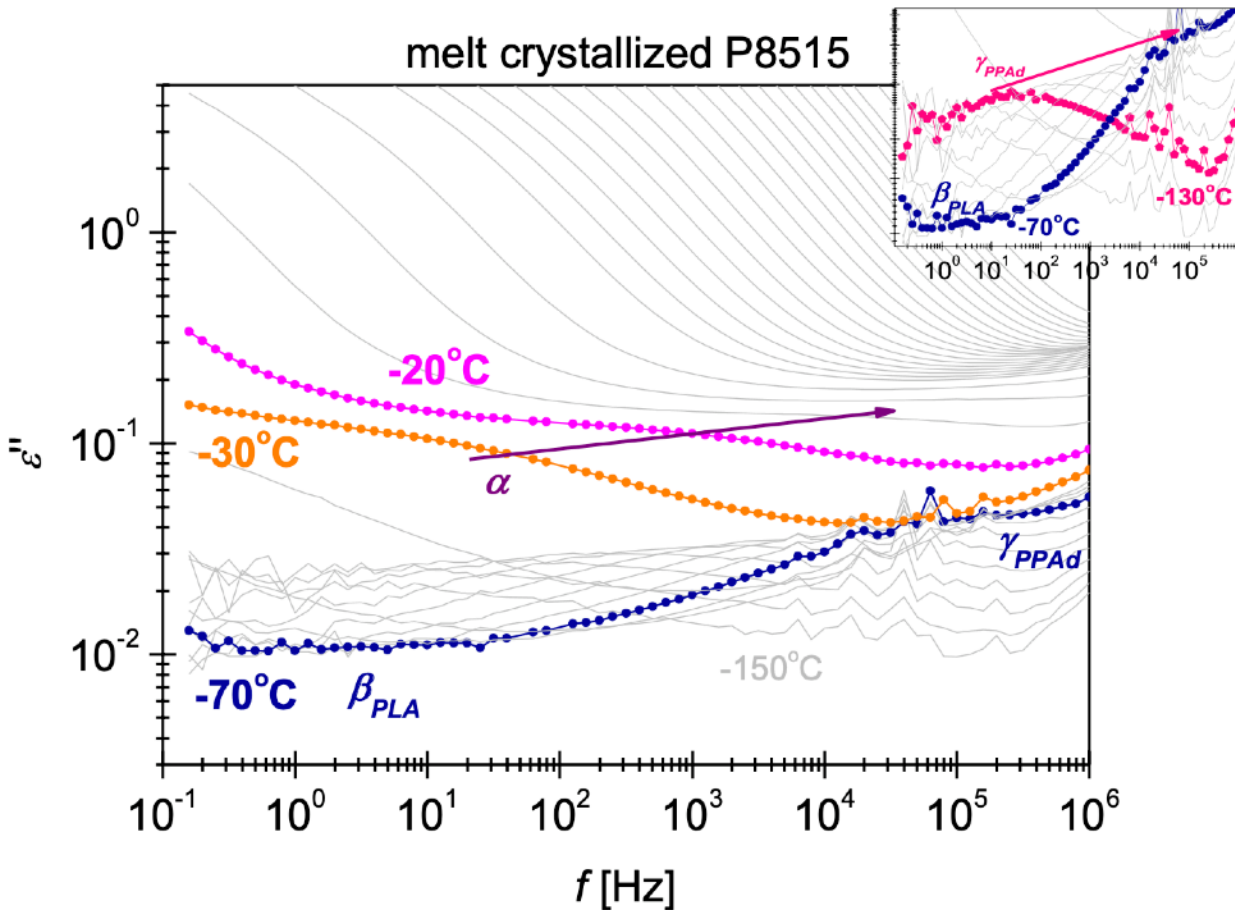


Διάγραμμα 4.2.1.2: Μοριακή κινητικότητα και μηχανισμοί αποκατάστασης του θερμά κρυσταλλωμένου block copolymer PLA95/PPAd05.

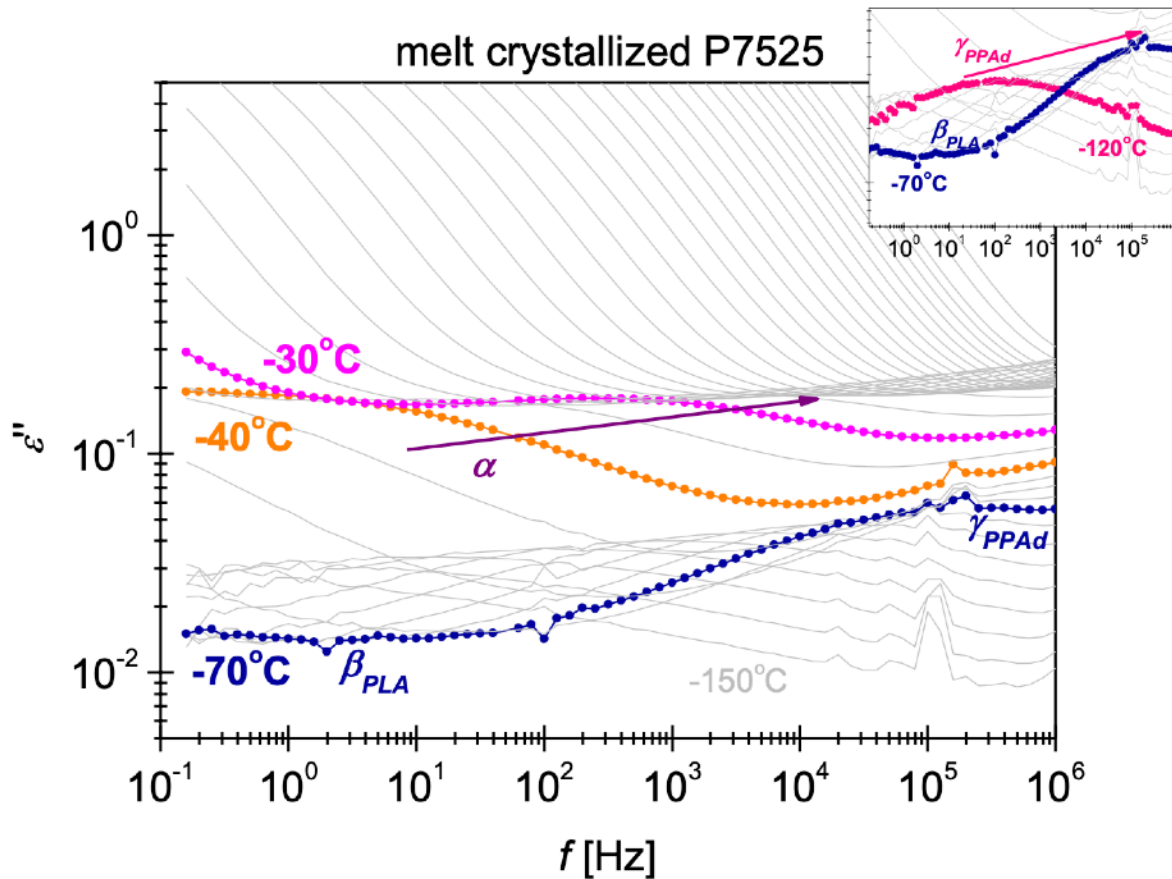
Αντίστοιχες παρατηρήσεις γίνονται και για τα αποτελέσματα του συμπολυμερούς 95/05. Στη θερμοκρασία -70°C που έχει επιλεγεί ως πολύ μικρότερη της T_g του υλικού, αποτυπώνεται ο β_{PLA} σε συχνότητες κοντά στην 10^1 Hz, ενώ παρατηρείται ακόμη και ο πιο ασθενής μηχανισμός γ του PPAd. Στο ένθετο διάγραμμα πάνω δεξιά, βλέπουμε πως ο γ_{PPAd} έχει εμφανιστεί ήδη σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στους -130°C εντοπίζεται σε συχνότητες μεταξύ των 10^1 και 10^2 Hz. Κινείται και αυτός προς μεγαλύτερες συχνότητες με την αύξηση της

θερμοκρασίας και στο Διάγραμμα 4.2.1.2 έχει μετακινηθεί μεταξύ 10^5 και 10^6 Hz στην καμπύλη των -70°C .

Ο μηχανισμός α εμφανίζεται στις καμπύλες των 10°C και 20°C , όπως και αναμενόταν, από τη στιγμή που η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του θερμά κρυσταλλωμένου 95/05 μετρήθηκε ίση με 21°C . Ο μηχανισμός α μετακινείται προς μεγαλύτερες συχνότητες εναλλασσόμενου πεδίου με την αύξηση της θερμοκρασίας.

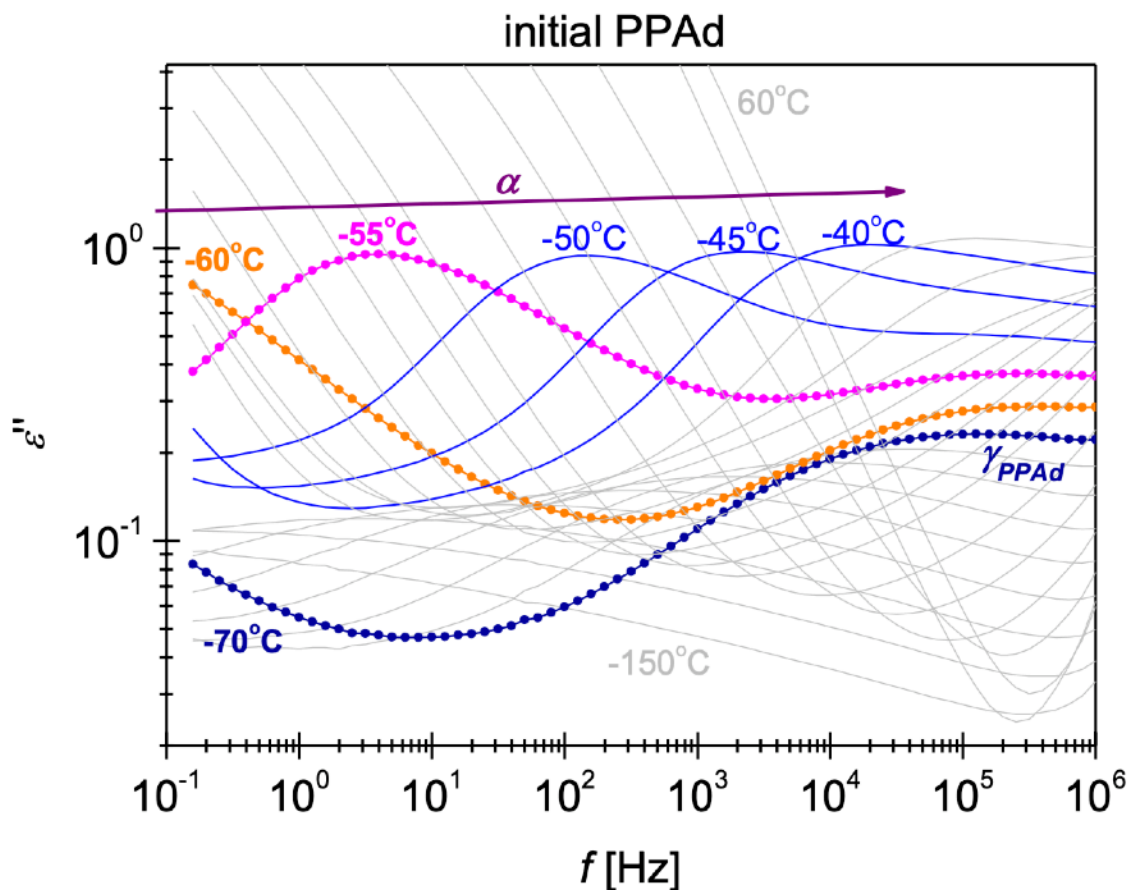


Διάγραμμα 4.2.1.3: Μοριακή κινητικότητα και μηχανισμοί αποκατάστασης του θερμά κρυσταλλωμένου block copolymer PLA85/PPAd15.



Διάγραμμα 4.2.1.4: Μοριακή κινητικότητα και μηχανισμοί αποκατάστασης του θερμά κρυσταλλωμένου block copolymer PLA75/PPAd25

Ακριβώς αντίστοιχα στοιχεία αποτυπώνονται και στα Διαγράμματα 4.2.1.3 & 4.2.1.4 της μοριακής κινητικότητας των θερμά κρυσταλλωμένων 85/15 και 75/25. Οι μηχανισμοί α εμφανίστηκαν στους (-30°C, -20°C) και (-40°C, -30°C) αντίστοιχα, όπως αναμενόταν με βάση τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των δύο θερμά κρυσταλλωμένων συμπολυμερών (-34°C & -31°C, αντίστοιχα, Πίνακας 7). Οι α και β μηχανισμοί του PLA, όπως και ο γ μηχανισμός του PPAAd, μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας των υλικών.

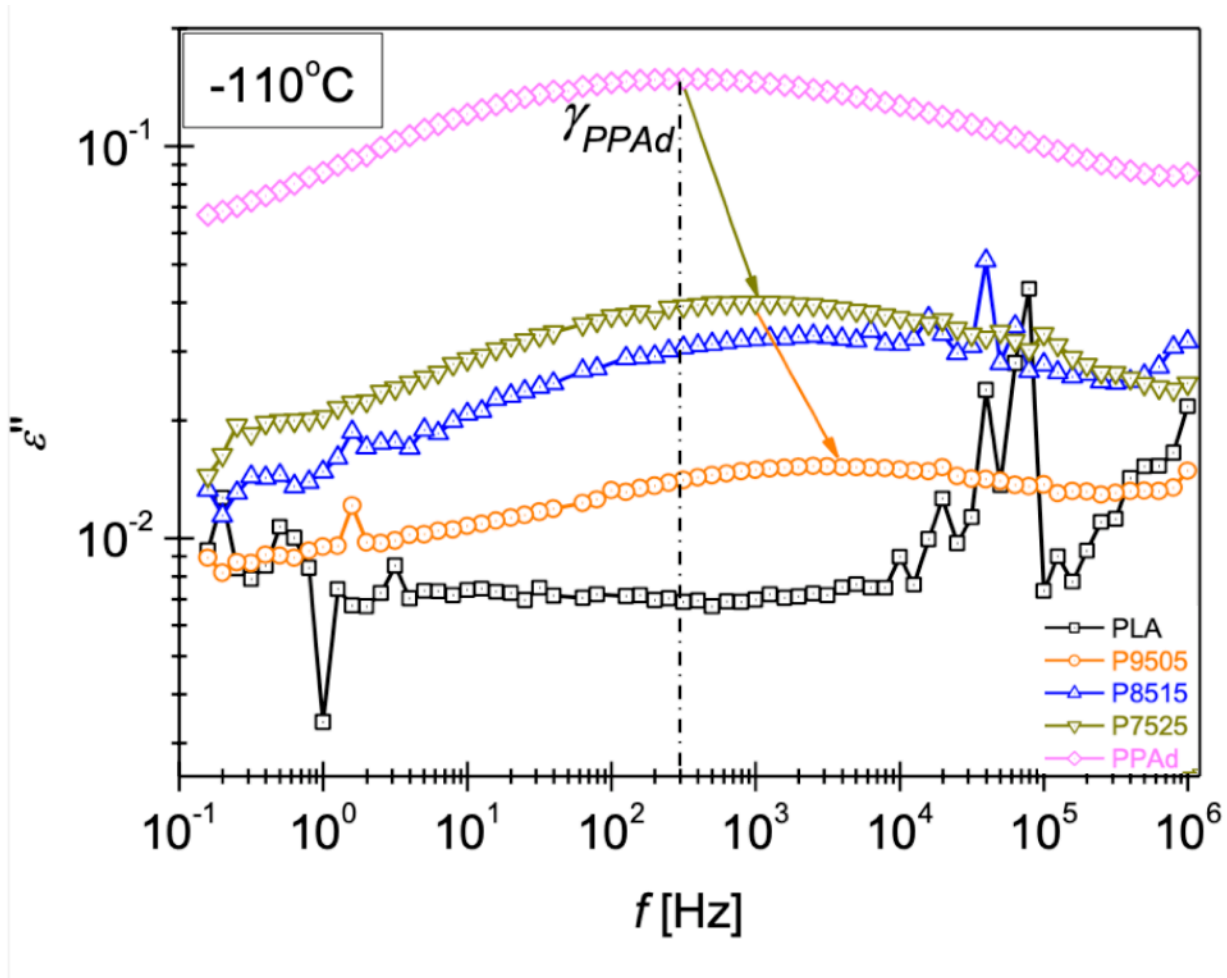


Διαγραμμα 4.2.1.5: Μοριακή κινητικότητα και μηχανισμοί αποκατάστασης του θερμά κρυσταλλωμένου PPAAd

Στο πλαίσιο των πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, μελετήσαμε και το θερμά κρυσταλλωμένο PPAAd. Αποτυπώνονται αντίστοιχα στοιχεία, με τον μηχανισμό α να διαφαίνεται ήδη από την καμπύλη των -60°C λίγο έξω από το παράθυρο της μέτρησης, στους -55°C να αποτυπώνεται σε συχνότητες μεταξύ 10^0 και 10^1 Hz και να μετακινείται προς μεγαλύτερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας.

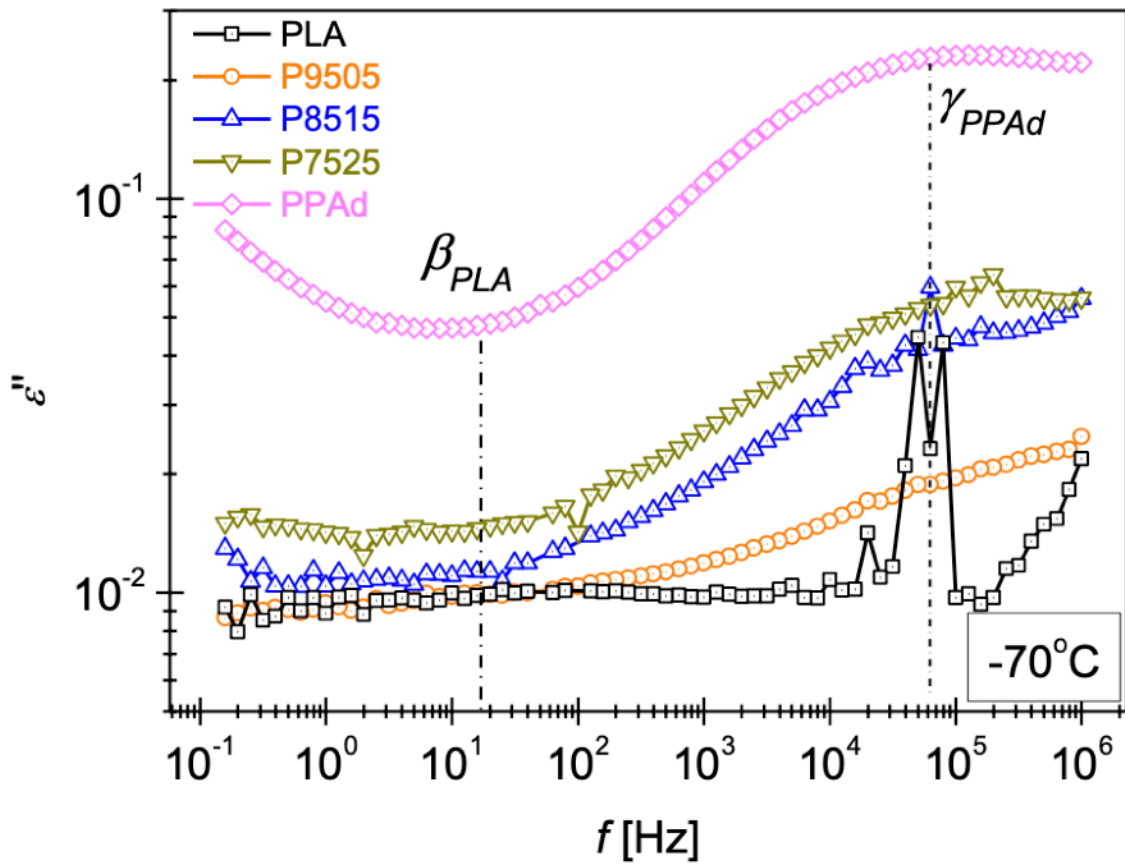
4.2.2 Συγκριτικά διαγράμματα των μηχανισμών αποκατάστασης

Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα μηχανισμών αποκατάστασης και διηλεκτρικής συμπεριφοράς όλων των υλικών σε 4 χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: στους -110°C (θερμοκρασία πολύ μικρότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των PLA και PPA_d), στους -70°C (θερμοκρασία πολύ μικρότερη της T_g του PLA), στους -50°C (κοντά στην T_g του PPA_d) και στους 40°C (κοντά στο T_g του PLA).

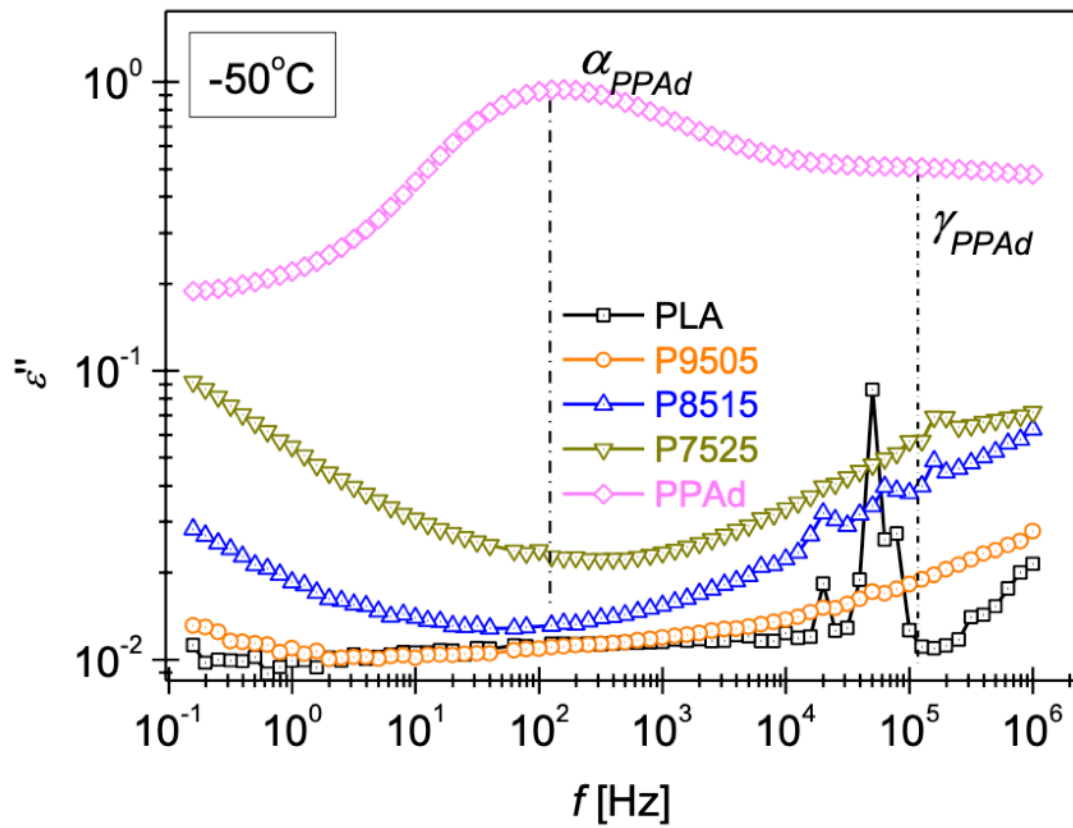


Διάγραμμα 4.2.2.1

Στους -110°C δεν αναμένουμε να δούμε παρά τον γ μηχανισμό του PPA_d. Παρατηρείται πως ο γ μηχανισμός του PPA_d χάνει την ισχύ του, καθώς μειώνεται η συμμετοχή του PPA_d στο συμπολυμερές, γεγονός που αποτυπώνεται με τις όλο και χαμηλότερες κορυφές. Ο γ_{PPAd} εντοπίζεται μεταξύ 10^2 και 10^3 Hz στο σκέτο PPA_d, και γίνεται πιο γρήγορος με την μείωση της συμμετοχής του PPA_d στο πολυμερές αφού μετακινείται προς μεγαλύτερες συχνότητες.



Διάγραμμα 4.2.2.2

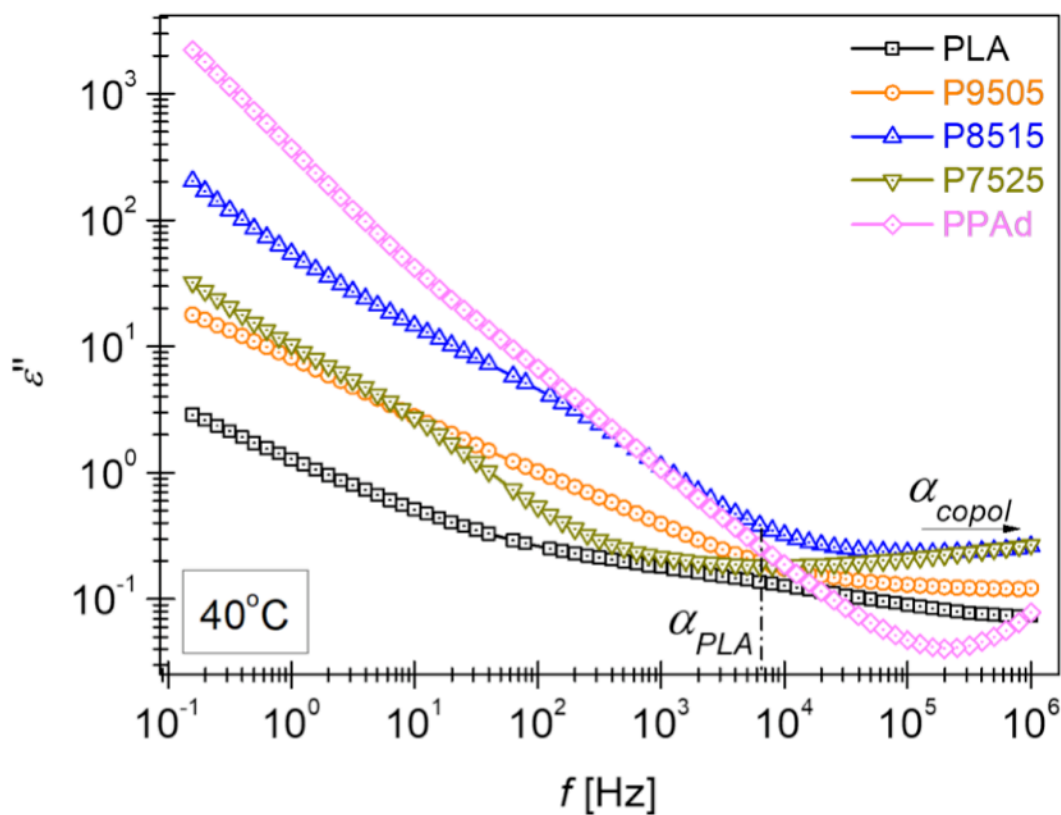


Διάγραμμα 4.2.2.3

Για τα Διαγράμματα 4.2.2.2 & 4.2.2.3 για τους -70°C και τους -50°C κοντά στη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης του PPA_d, σημειώνονται αντίστοιχες παρατηρήσεις.

Στους -70°C βλέπουμε ακόμη τον γ μηχανισμό του PLA, όπως και τον β ου PLA. Ο γ_{PPAd} έχει μετακινηθεί προς μεγαλύτερες συχνότητες σε σχέση με τους -110°C : εντοπίζεται λίγο πριν από τα 10^5 Hz για το σκέτο PPA_d. Ο β_{PLA} εμφανίζεται στο παράθυρο μεταξύ 10^1 και 10^2 Hz για το καθαρό PLA.

Στους -50°C ο γ_{PPAd} έχει μετακινηθεί προς ακόμη μεγαλύτερες συχνότητες, ενώ έχει εμφανιστεί και ο κύριος μηχανισμός αποκατάστασης για το PPA_d, ο α_{PPAd} , στα 10^2 Hz. Παρατηρείται επίσης η μείωση της ισχύος του α_{PPAd} στα συμπολυμερή.



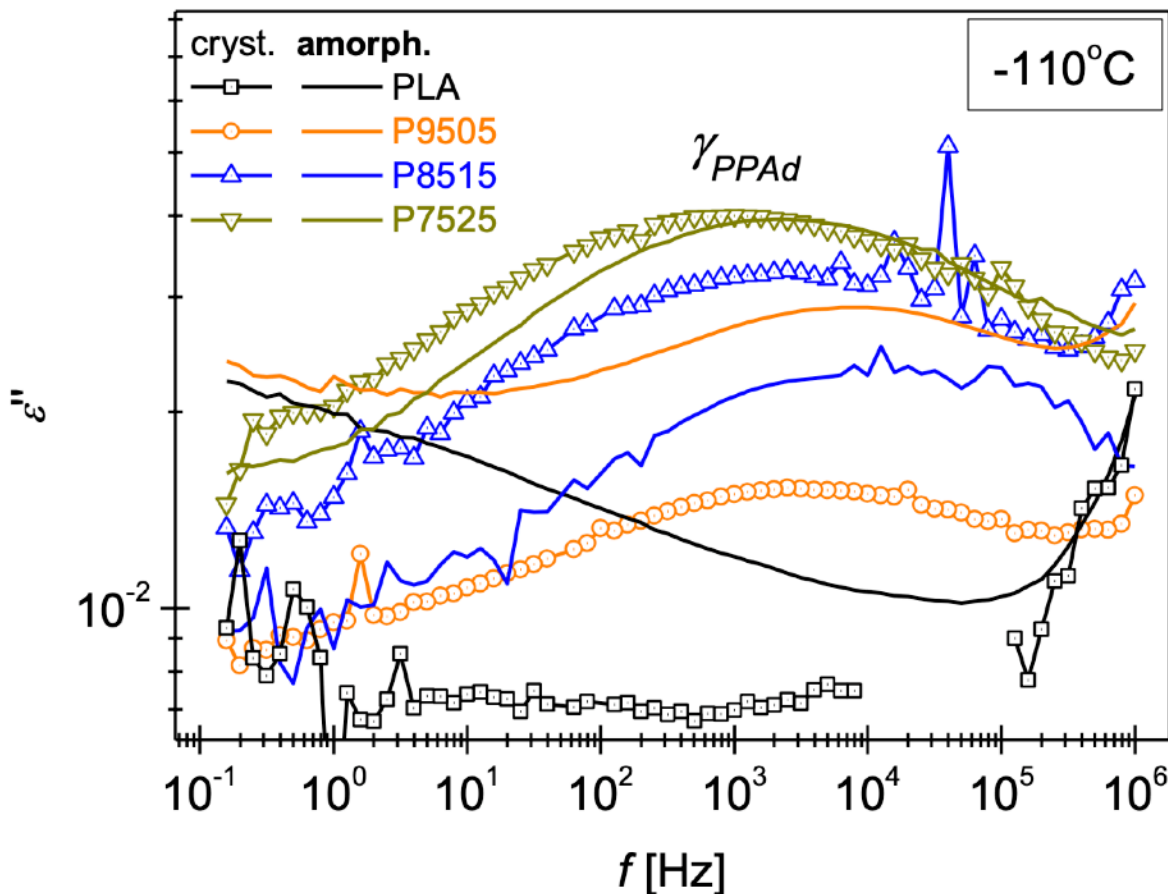
Διάγραμμα 4.2.2.3

Τελευταίο σε αυτήν τη σειρά διαγραμμάτων παρατίθεται το Διάγραμμα 4.2.2.3 με τις καμπύλες των υλικών στους 40°C , δηλαδή κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PLA. Στο παράθυρο εμφανίζεται ο α μηχανισμός του PLA λίγο πριν τα 10^4 Hz, ενώ για το σκέτο PPA_d, πολύ υψηλότερα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής του, παρατηρούνται πλέον μόνο φαινόμενα αγωγιμότητας.

4.2.3 Συγκριτικά διαγράμματα ημικρυσταλλικών και άμορφων πολυμερών

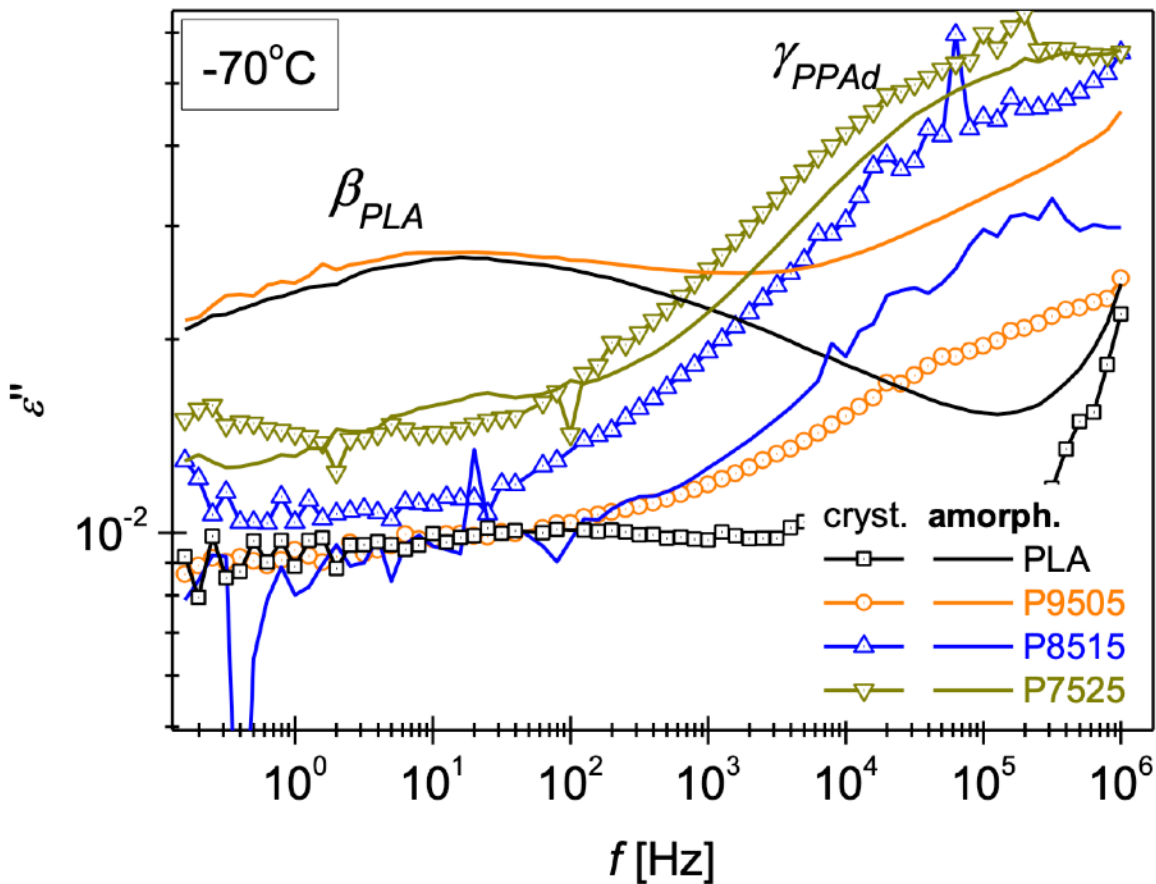
Στα διαγράμματα αυτής της παραγράφου συγκρίνουμε τη μοριακή κινητικότητα των ημικρυσταλλικών PLA, 95/05, 85/15 & 75/25 που μελετήσαμε με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη μελέτη των υλικών σε άμορφη φάση, σε πειράματα που προηγήθηκαν των δικών μας και δε συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία. Παρατίθενται και πάλι οι καμπύλες κάποιων κρίσιμων θερμοκρασιών.

Παρατηρούμε το πώς η ύπαρξη κρυστάλλων στα υλικά επηρεάζει την κινητικότητα και τους μηχανισμούς αποκατάστασης.



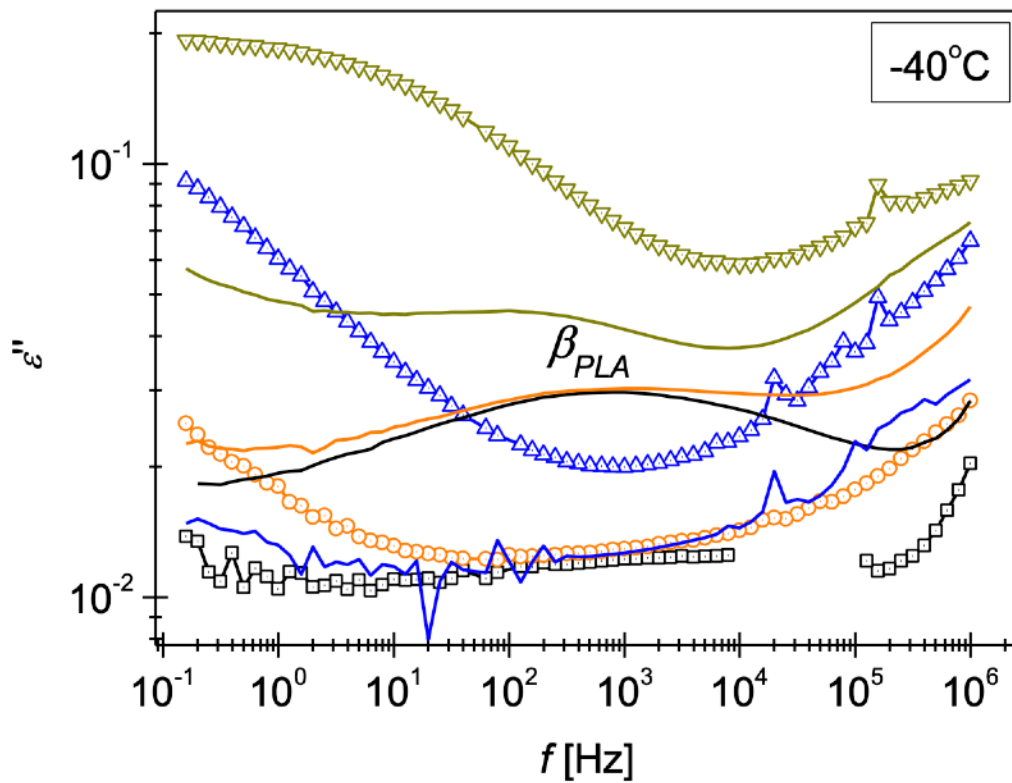
Διάγραμμα 4.2.3.1

Στους -110°C , ο μόνος μηχανισμός που παρατηρείται είναι ο γ_{PPAd} , που εμφανίζεται εντονότερος για το 75/25 τόσο στην άμορφη όσο και στην κρυσταλλική του φάση.



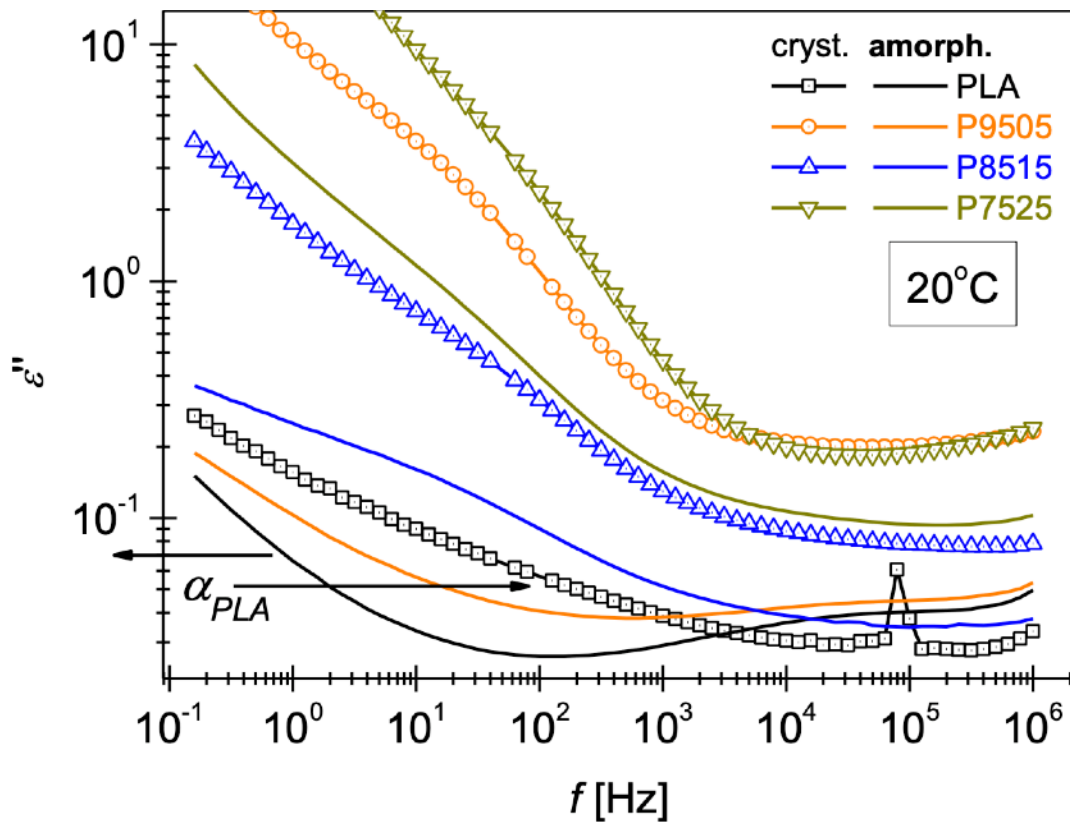
Διάγραμμα 4.2.3.2

Στους -70°C , παρατηρούμε την επίδραση της κρυστάλλωσης στο β μηχανισμό για το PLA: όταν το υλικό κρυσταλλωθεί, ο β_{PLA} είναι σχεδόν ανύπαρκτος, εν αντιθέσει με τον μηχανισμό στο άμορφο υλικό. Παρόμοια παρατήρηση γίνεται και για το 95/05, με τον μηχανισμό β του κρυσταλλωμένου υλικού να είναι αισθητά μικρότερος του αντίστοιχου άμορφου. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, καθώς θα μπορούσαμε να πούμε πως το 95/05 επηρεάζεται έντονα από τις ιδιότητες του PLA λόγω της συντριπικά μεγαλύτερης συμμετοχής αυτού στο συμπολυμερές. Αντιθέτως, για τα 85/15 και 75/25, υψηλότεροι διακρίνονται οι μηχανισμοί γ των κρυσταλλικών συμπολυμερών, ενώ ο μηχανισμός β_{PLA} δεν έχει ακόμη παρατηρηθεί.



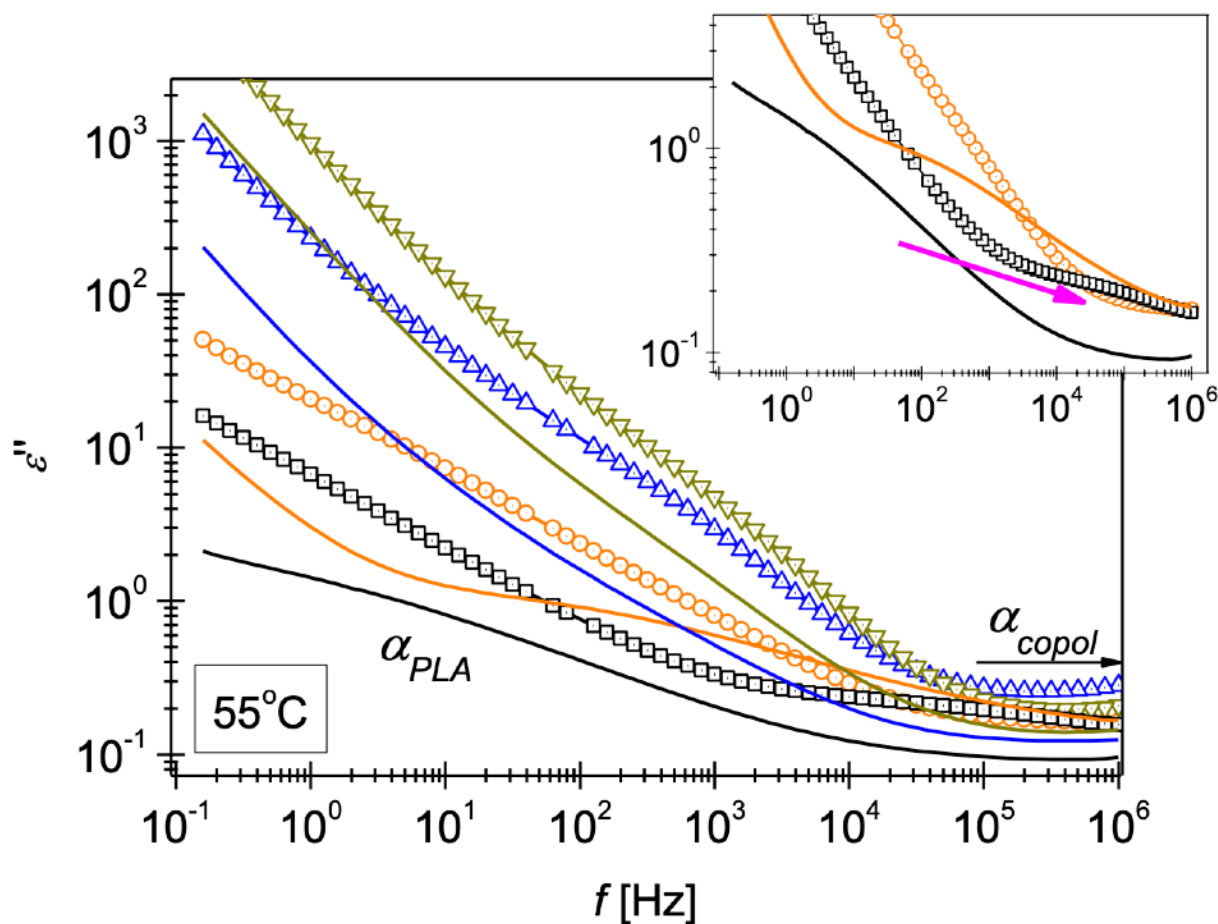
Διάγραμμα 4.2.3.3

Αντίστοιχα δεδομένα με αυτά των -70°C , καταγράφονται και στους -40°C , με τον β_{PLA} να έχει προχωρήσει στο παράθυρο των μετρήσεων.



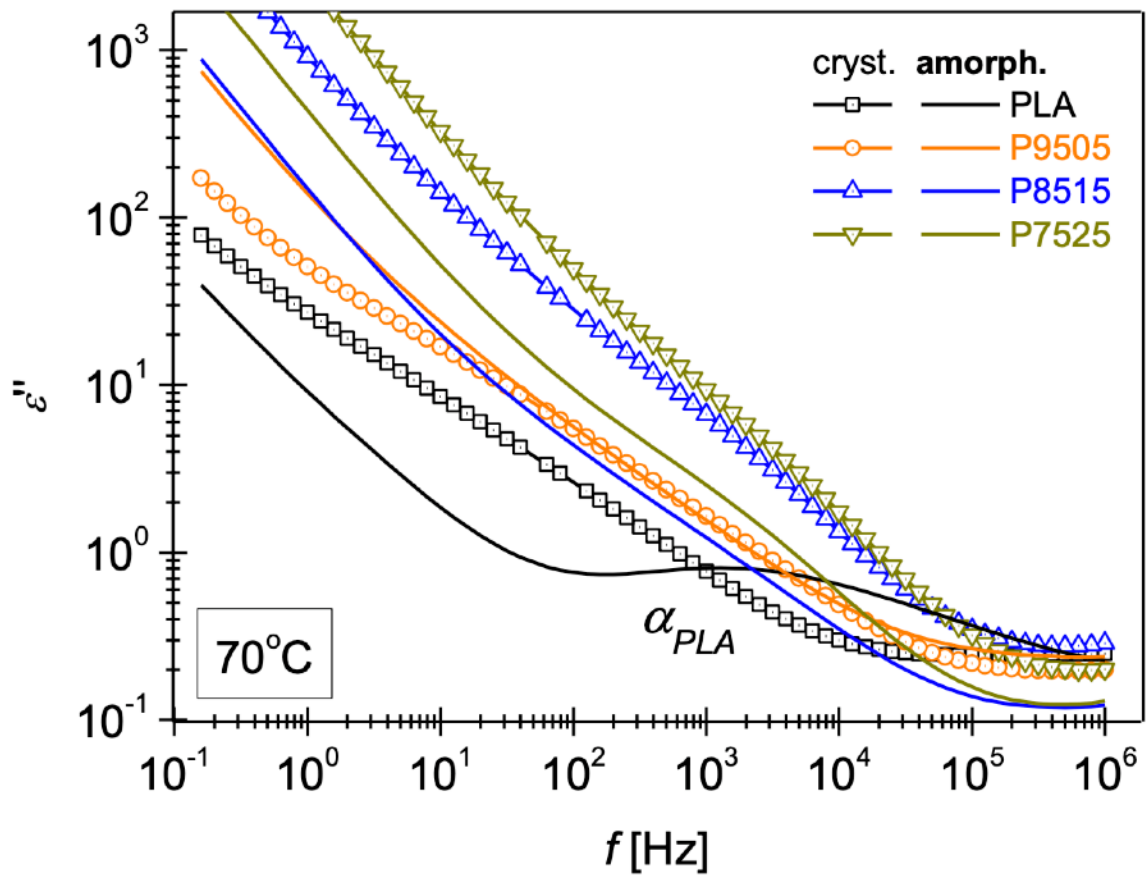
Διάγραμμα 4.2.3.4

Στους 20°C εμφανίζεται ο α_{PLA} για το ημικρυσταλλικό PLA. Μετακινείται προς μεγαλύτερες συχνότητες, ενώ για το άμορφο PLA δεν έχει ακόμη εμφανιστεί στο παράθυρο. Το γεγονός αυτό ταυτίζεται με την αξιοσημείωτη παρατήρηση που κάναμε νωρίτερα, πως το θερμικό ανάλογο του μηχανισμού α , δηλαδή η υαλώδης μετάπτωση, εκδηλώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τα θερμά κρυσταλλωμένα συμπολυμερή, συγκριτικά με τις T_g των αντίστοιχων άμορφων φάσεών τους.



Διάγραμμα 4.2.3.5

Η τελευταία παρατήρηση επιβεβαιώνεται και στο Διάγραμμα 4.2.3.5: ο α_{PLA} για το άμορφο PLA εντοπίζεται μεταξύ των 10^0 και 10^1 Hz, ενώ ο αντίστοιχος μηχανισμός του κρυσταλλωμένου PLA βρίσκεται μεταξύ 10^4 και 10^6 Hz, όπως διακρίνεται και στο ένθετο διάγραμμα.



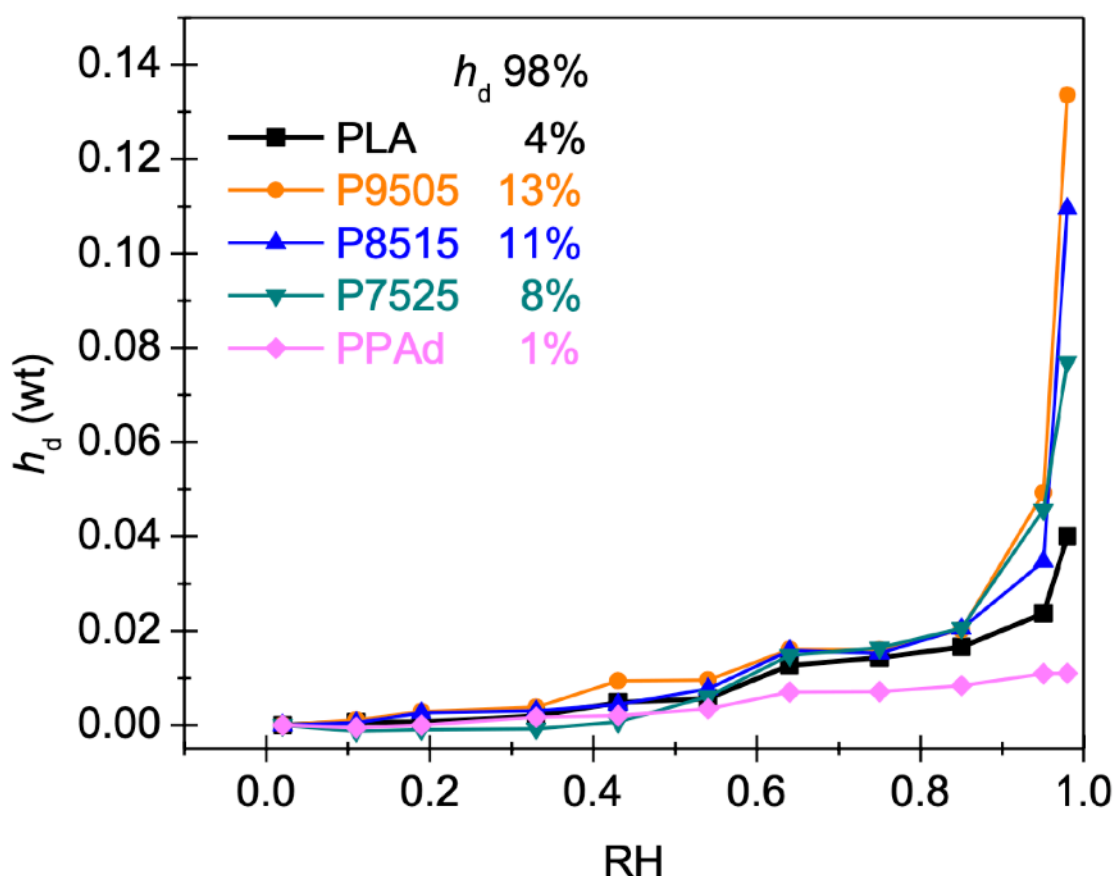
Διάγραμμα 4.2.3.6

Τέλος, στο Διάγραμμα 4.2.3.6 αποτυπώνονται οι καμπύλες των 70°C, όπου πλέον ο μηχανισμός α του PLA έχει κινηθεί προς πολύ μεγαλύτερες συχνότητες εκτός του παραθύρου της μέτρησης και βλέπουμε κυρίως φαινόμενα αγωγιμότητας. Αυτά λαμβάνουν χώρα, καθώς το υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία αρκετά μεγαλύτερη του T_g του PLA, όπου ελεύθερα ιόντα και προσμίξεις εκτός των πολυμερικών αλυσίδων έχουν ξεκινήσει πλέον και κινούνται.

4.3 Αποτελέσματα Ισόθερμων Υδατώσεων σε Ισορροπία (ESI)

Στην τελευταία ενότητα του κεφαλαίου με τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, παρατίθενται τα διαγράμματα με τα αποτελέσματα από τις ισόθερμες υδατώσεις των υλικών σε ισορροπία, και τέλος, τρία ακόμη στα οποία αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο οι υδατώσεις έχουν επιδράσει στις θερμικές τους μεταβάσεις.

4.3.1 Ισόθερμες Υδατώσεις σε Ισορροπία



Διάγραμμα 4.3.1.1: Η υδάτωση με βάση τα ξηρά δείγματα συναρτήσεως της σχετικής υγρασίας (Relative Humidity, RH) του περιβάλλοντος στο οποίο υδατώθηκαν, για όλα τα πολυμερή.

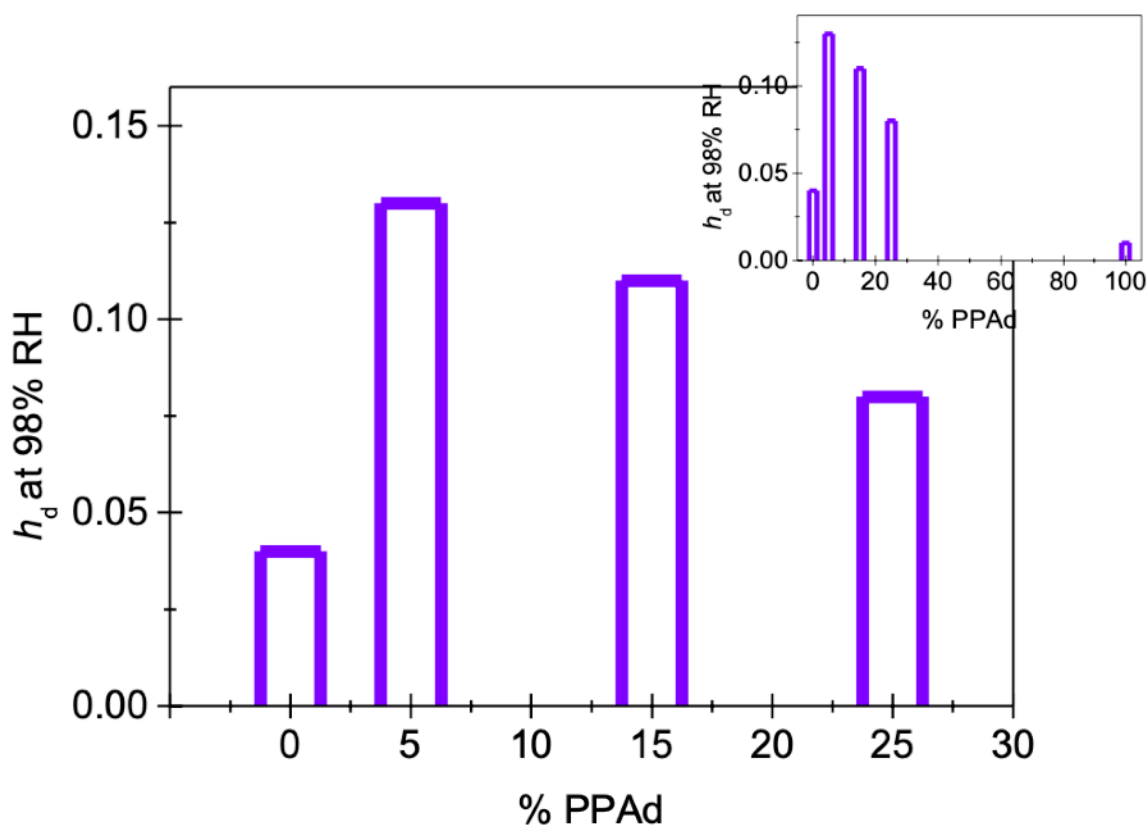
Στο Διάγραμμα 4.3.1.1 αποτυπώνεται η υδάτωση με βάση τα ξηρά δείγματα συναρτήσεως του ποσοστού σχετικής υγρασίας στην οποία αυτά βρέθηκαν, για όλα τα πολυμερή. Η υδάτωση βάσει ξηρού δοκιμίου δίνεται από τον τύπο:

$$h_d = \frac{m_{water}}{m_{dry\ sample}}$$

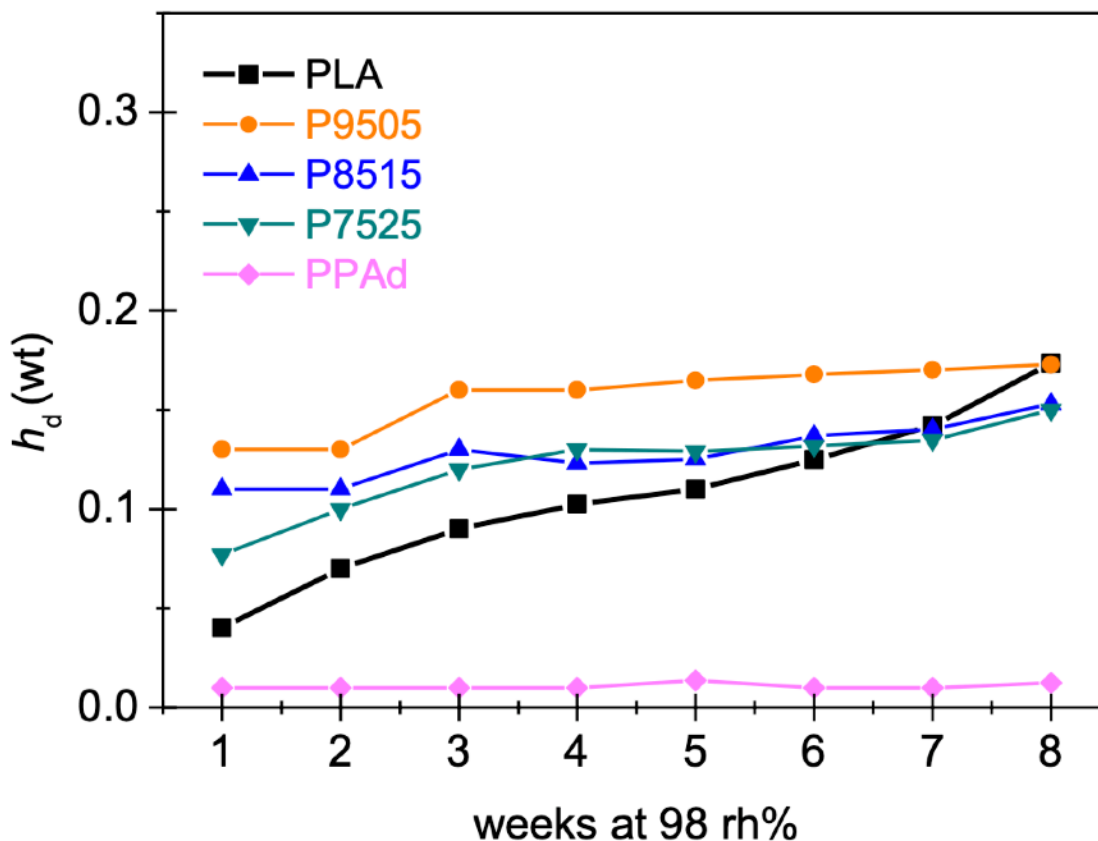
Παρατηρείται πως μέχρι και σε πολύ μεγάλες σχετικές υγρασίες (π.χ. 85%), η αύξηση της μάζας όλων των υλικών ήταν μηδαμινή, τάξης μικρότερης του 1%. Σημαντικότερη αύξηση στη μάζα παρατηρείται για τις σχετικές υδατώσεις 95% και 98%.

Το υδρόφιλο όπως αναμέναμε PPA_d, αποδεικνύεται το πιο υδρόφοβο απ'όλα τα πολυμερή, αφού ακόμη και σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% δεν αυξάνει τη μάζα του περισσότερο από 1%. Το καθαρό PPA_d το οποίο αναμενόταν να είναι το πιο υδρόφοβο υλικό αυξάνει περισσότερο τη μάζα του, φτάνοντας σε αύξηση μέχρι και 4% σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%.

Αξίζει να παρατηρηθεί πως τα συμπολυμερή αύξησαν τη μάζα τους περισσότερο από το PLA και το PPA_d, με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στο 95/05, και να ακολουθούν το 85/15 και το 75/25. Συνεπώς μπορούμε να πούμε πως η αύξηση του ποσοστού του PPA_d στα συμπολυμερή μειώνει την υδροφιλικότητα τους, και κατ'επέκταση την αύξηση της μάζας τους, αντίθετα από ό,τι αναμενόταν. Αυτή η παρατήρηση αποτυπώνεται και στο επόμενο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.3.1.2: Η αύξηση της μάζας των συμπολυμερών ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του PPA_d σε αυτά, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%. Στο ένθετο διάγραμμα διακρίνεται και η αντίστοιχη αύξηση στη μάζα του σκέτου PPA_d, που όπως σχολιάστηκε είναι η μικρότερη μεταξύ των πολυμερών.

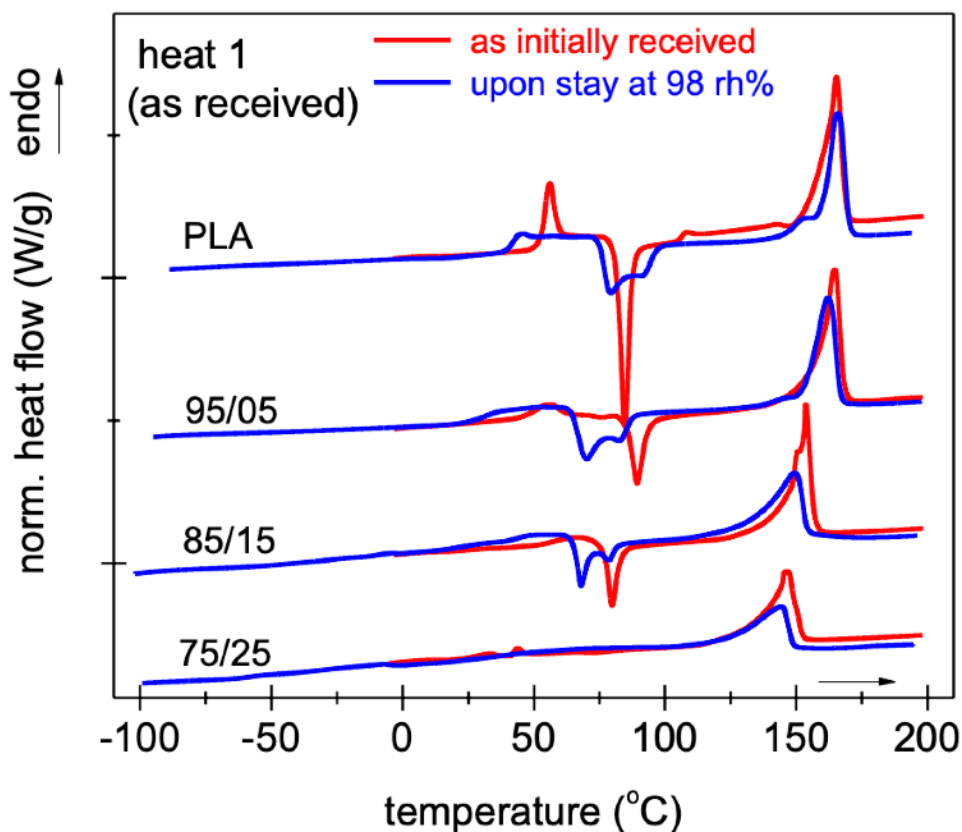


Διάγραμμα 4.3.1.3: Η αύξηση της μάζας των διαφορετικών συμπολυμερών, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%.

Στο Διάγραμμα 4.3.1.3 αποτυπώνεται η αύξηση στην υγρασία των ξηρών δοκιμίων έπειτα από παραμονή τους σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% για 8 εβδομάδες. Στο PPAAd δεν καταγράφηκε καμία αλλαγή, ενώ μεγαλύτερη ποσότητα νερού απορρόφησε και σε αυτήν την περίπτωση το PLA95/PPAd05.

4.3.2 Επίδραση Υδάτωσης στις Θερμικές μεταβάσεις

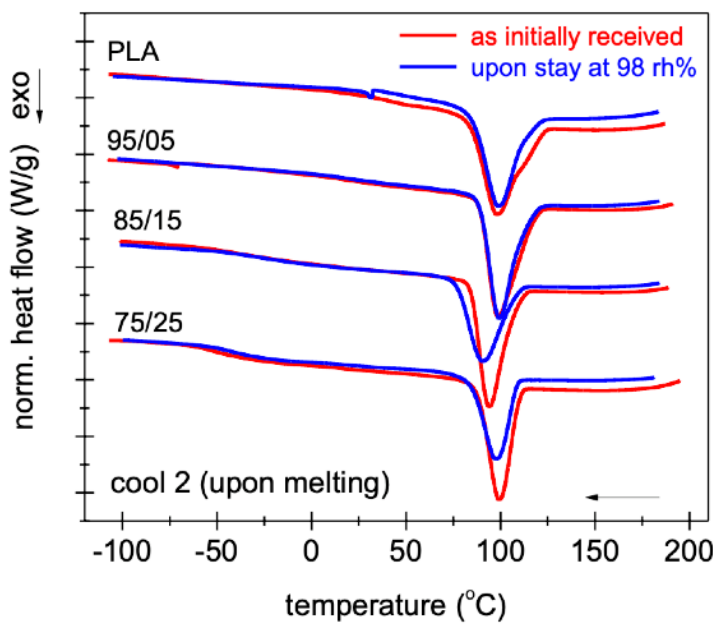
Τέλος, σε αυτήν την ενότητα παρατίθενται τρία διαγράμματα, στα οποία συγκεντρώνονται οι καμπύλες για όλα τα υλικά κατά την 1η θέρμανση, τη βασική ψύξη και τη 2η θέρμανση που ακολουθεί τη βασική ψύξη, τόσο στην ξηρή μορφή τους, όπως προέκυψαν από τα πρώτα πειράματα DSC, όσο και για τα αντίστοιχα υδατωμένα σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%, ούτως ώστε να διαπιστωθεί ο τρόπος με τον οποίο η υδάτωση επηρεάζει τις θερμικές μεταβάσεις τους. Τα αποτελέσματα για τα υδατωμένα δοκίμια προέκυψαν από πειράματα DSC που πραγματοποιήσαμε με τροποποιημένα πρωτόκολλα θέρμανσης - ψύξης, κατά τα οποία εξετάζουμε μόνο τις τρεις μεταβάσεις που προαναφέρονται.



Διάγραμμα 4.3.2.1: Η επίδραση της υδάτωσης στην 1η θέρμανση των πολυμερών.

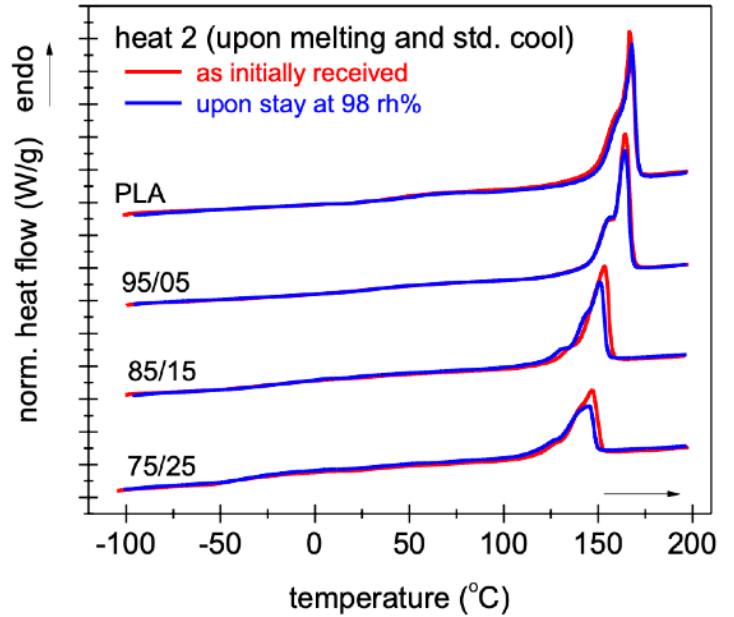
Παρατηρείται πως κατά την 1η θέρμανση των πολυμερών, οι κορυφές τήξης ξηρών και υδατωμένων δοκιμών συμπίπτουν. Αντιθέτως όμως, φαίνεται πως η υδάτωση έχει αντίκτυπο στην υαλώδη μετάβαση και την ψυχρή κρυστάλλωση των πολυμερών, εκτός του PLA75/PPAd25, για το οποίο δεν παρατηρείται καμία από τις δύο διαδικασίες. Για το PLA και τα συμπολυμερή 95/05 και 85/15 ωστόσο, τα σκαλοπάτια της υαλώδους μετάβασης τους φαίνεται να ξεκινούν σε μικρότερες θερμοκρασίες για τα υδατωμένα δοκίμια, έναντι των αντίστοιχων μεταβάσεων για τα ξηρά δοκίμια.

Αντίστοιχη παρατήρηση γίνεται και για τις κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης. Παράλληλα, οι κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης των υδατωμένων δοκιμών εμφανίζονται πιο σύνθετες συγκριτικά με τις κορυφές των ξηρών.



Διάγραμμα 4.3.2.2

Βασική ψύξη για τα υδατωμένα και ξηρά δοκίμια



Διάγραμμα 4.3.2.3

Θέρμανση μετά από τήξη και βασική ψύξη για υδατωμένα και ξηρά δοκίμια

Στα Διαγράμματα 4.3.2.2 & 4.3.2.3, παρατηρείται πως η υδάτωση δεν είχε σοβαρό αντίκτυπο στις διαδικασίες κρυστάλλωσης και τήξης των συμπολυμερών και του PLA, καθώς καμπύλες ξηρού και υδατωμένου δοκιμίου σχεδόν ταυτίζονται για κάθε υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψε πληθώρα αποτελεσμάτων, τα οποία επιχειρήθηκε να παρουσιαστούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Πολλά από αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τα όσα ήδη γνωρίζαμε ή αναμέναμε, ενώ άλλα μας εξέπληξαν.

Αρχικά, επιβεβαιώθηκε ο αντίκτυπος της συμμετοχής του PPA_d στα συμπολυμερή: με την αύξηση του ποσοστού του PPA_d στα υλικά, παρατηρήθηκε η μετατόπιση των βασικών θερμοδυναμικών τους μεταβάσεων (υαλώδης μετάπτωση, τήξη, κρυστάλλωση) προς μικρότερες θερμοκρασίες, δηλαδή προς θερμοκρασίες κοντινότερες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες του PPA_d, το οποίο πραγματοποιεί όλες τις παραπάνω μεταβάσεις σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες του PLA. Όσο αυξανόταν το ποσοστό συμμετοχής του PPA_d στα υλικά, τόσο πιο σημαντική ήταν αυτή η μετάβαση.

Το πιο ενδιαφέρον όμως συμπέρασμα, δεν είναι άλλο από την καταγραφή της πτώσης της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης σε κρυσταλλικά συμπολυμερή PLA/PPA_d, σε σύγκριση με την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των ίδιων υλικών στην άμορφη φάση τους. Το αποτέλεσμα που αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.1.3.5 έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τα όσα γνωρίζουμε για την υαλώδη μετάβαση των πολυμερών, πως δηλαδή οι κρύσταλλοι δυσχεραίνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και την υαλώδη μετάβαση, με αποτέλεσμα αυτή να εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αντιθέτως, το άμορφο τμήμα του υλικού είναι αυτό που συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση και στην πτώση της θερμοκρασίας της. Με την καταγραφή του ακριβώς αντίθετου αποτελέσματος, συμπεραίνουμε πως στα block copolymers PLA/PPA_d η κρυστάλλωση διευκολύνει την υαλώδη μετάβαση.

Παράλληλα, από το ίδιο διάγραμμα συμπεραίνουμε πως η αύξηση της συμμετοχής του PPA_d στα άμορφα συμπολυμερή, γενικώς διευκολύνει την υαλώδη μετάβαση. Έχει παρατηρηθεί σε πολλά διαγράμματα πως η μεγαλύτερη συμμετοχή του PPA_d δυσχεραίνει την κρυστάλλωση, αφήνοντας περισσότερο “χώρο” για τα άμορφα τμήματα των συμπολυμερών.

Από τα πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου, επιβεβαιώνεται έμμεσα η μείωση της T_g στα κρυσταλλικά συμπολυμερή. Παρατηρείται πως ο α μηχανισμός κάποιων εκ των κρυσταλλικών συμπολυμερών μετακινείται προς μεγαλύτερες συχνότητες σε σύγκριση με τον αντίστοιχο μηχανισμό των άμορφων, επιταχύνοντας με αυτόν τον τρόπο την υαλώδη μετάπτωση. Μπορούμε να πούμε πως ο α_{PLA} και συνεπώς η υαλώδης μετάβαση για τα ημικρυσταλλικά συμπολυμερή λαμβάνει χώρα πιο γρήγορα απ' ό,τι στα άμορφα.

Ένα ακόμη ενδιαφέρον συμπέρασμα προκύπτει και πάλι από τα διαγράμματα σύγκρισης της μοριακής κινητικότητας των άμορφων και των κρυσταλλικών συμπολυμερών, και συγκεκριμένα από το Διάγραμμα 4.2.3.2, όπου με την κρυστάλλωση του PLA και του 95/05 η ισχύς του β_{PLA} μειώνεται εξαιρετικά πολύ. Συμπεραίνουμε πως οι πλευρικές αλυσίδες ή ακόμη και η τοπική κινητικότητα των εστερικών ομάδων εξαρτώνται έντονα από την κρυστάλλωση.

Το Διάγραμμα 4.2.2.3 μία δίνει μία αξιοσημείωτη πληροφορία: η σημαντική μείωση της ισχύος του μηχανισμού αποκατάστασης α_{PPAd} στα συμπολυμερή, συνιστά τεκμήριο πως το PPAd δεν έχει δημιουργήσει nanodomain. Αυτό αποτελεί απόδειξη της σύνθεσης των υλικών που μελετάμε, δηλαδή πως όντως πρόκειται για block copolymers.

Τέλος, αν και οι υδατώσεις των πολυμερών δεν είχαν σημαντικό αντίκτυπο στις θερμικές τους μεταβάσεις, έπαιξαν σημαντικό αντιθέτως ρόλο στην αύξηση της μάζας τους. Το γεγονός πως η μάζα των συμπολυμερών αυξήθηκε υπολογίσιμα, είναι μία ένδειξη του ότι τα συμπολυμερή μπορούν πράγματι να βιοαποικοδομηθούν. Με την απορρόφηση υγρασίας, τα συμπολυμερή μπορούν να αποτελέσουν περιβάλλον για επιτυχημένη ενζυματική υδρόλυση εκτός εργαστηρίου, η οποία και θα οδηγήσει στην βιοαποικοδόμησή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] William D. Callister Jr., David G. Rethwisch, “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”, Εκδόσεις Τζιόλα, 9η Έκδοση
- [2] Κ. Παναγιώτου, “Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών”, Εκδόσεις Πήγασος 2000, 3η Έκδοση
- [3] Andreas Schönhals, Paulina Szymoniak, “Dynamics of Composite Materials”, Springer
- [4] Zoi Terzopoulou, Alexandra Zambouli, Dimitrios N. Bikiaris, Miguel Angel Valera and Ana Manga, “Synthesis, Properties, and Enzymatic Hydrolysis of Poly(lactic acid)-*co*-Poly(propylene adipate) Block Copolymers Prepared by Reactive Extrusion”, *Molecules MDPI Journal*, <https://doi.org/10.3390/polym13234121>
- [5] Panagiotis A. Klonos, Alexandra Evangelopoulou, Zoi Terzopoulou, Alexandra Zamboulis, Miguel Ángel Valera, Ana Mangas, Apostolos Kyritsis and Dimitrios N. Bikiaris, “Revisiting Non-Conventional Crystallinity-Induced Effects on Molecular Mobility in Sustainable Diblock Copolymers of Poly(propylene adipate) and Polylactide”, *Molecules MDPI Journal*, <https://doi.org/10.3390/molecules27217449>
- [6] Panagiotis Klonos, Polycarpos Pissis, “Effects of interfacial interactions and of crystallization on rigid amorphous fraction and molecular dynamics in polylactide/silica nanocomposites: A methodological approach”, *Polymer*, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.003>
- [7] Lazaros Papadopoulos, Panagiotis A. Klonos, Zoi Terzopoulou, Eleni Psochia, Olawale Monsur Sanusi, Nourredine Aït Hocine, Abdelkibir Benelfellah, Dimitrios Giliopoulos, Konstantinos Triantafyllidi, Apostolos Kyritsis, Dimitrios N. Bikiaris, “Comparative study of crystallization, semicrystalline morphology, and molecular mobility in nanocomposites based on polylactide and various inclusions at low filler loadings”, *Polymer*, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123457>
- [8] Panagiotis A. Klonos, Zoi Terzopoulou, Alexandra Zamboulis, Miguel Ángel Valera, Ana Mangas, Apostolos Kyritsis, Polycarpos Pissis and Dimitrios N. Bikiaris, “Direct and indirect effects on molecular mobility in renewable polylactide–poly(propylene adipate) block copolymers as studied via dielectric spectroscopy and calorimetry”, *Soft Matter*, 2022, 18, 3725–3737, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/sm/d2sm00261b>
- [9] Farah, Shady, et al. “Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review.” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, Dec. 2016, pp. 367–92., <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/112940> , MIT Open Access Articles

- [10] Duguet, T. et al. "Nanodomains Due to Phason Defects at a Quasicrystal Surface." *Physical Review Letters* 106.7 (2011) : 076101. © 2011 American Physical Society, <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.106.076101>, MIT Open Access Articles
- [11] Meghana, M.C., Nandhini, C., Benny, L. et al. A road map on synthetic strategies and applications of biodegradable polymers. *Polym. Bull.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04565-9>
- [12] Απόστολος Κυρίτσης, "Επιστήμη των Υλικών", Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [13] "Εισαγωγή στην Επιστήμη των Υλικών", Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [14] "Κρυστάλλωση Πολυμερών", Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- [15] "Άμορφα Πολυμερή, Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης", Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- [16] Κων/νος Τσιτσιλιάνης, Ουρανία Κούλη, "Διαφορική Ανιχνευτική Θερμοδομετρία (DSC)", Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [17] Παναγιώτα Καραχάλιου, "Φυσική των Πολυμερών, Σύνθετων και Υγροκρυσταλλικών Υλικών", Πανεπιστήμιο Πατρών
- [18] "Bioplastics. Environmentally-friendly plastics that biodegrade and require less energy to make", Wyss Institute for Biologically Inspired Engineering
- [19] Polymer Crystallization – Literature review, Virginia Tech
- [20] Jo Perez, "Physics and Mechanics of Amorphous Polymers", A. A. Balkema, 1998
- [21] Kelly, C.A., Jenkins, M.J. Modeling the crystallization kinetics of polymers displaying high levels of secondary crystallization. *Polym J* **54**, 249–257 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41428-021-00581-0>
- [22] Syazwan, Muhammad and Sasaki, Takashi. "Rapid crystallization and mesophase formation of poly(L-lactic acid) during precipitation from a solution" *e-Polymers*, vol. 18, no. 4, 2018, pp. 331-337. <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0247>
- [23] Fischer, E. W.. "Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, no. 1-2, 1972, pp. 113-132. <https://doi.org/10.1351/pac197231010113>

- [24] Lunkenheimer, P., Loidl, A., Riechers, B. *et al.* Thermal expansion and the glass transition. *Nat. Phys.* **19**, 694–699 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01920-5>
- [25] “Spherulites and optical properties”, Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)
- [26] “The Glass Transition in Polymers”, Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS)
- [27] Shang, Longan et al. “Thermal Properties and Biodegradability Studies of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate).” *Journal of Polymers and the Environment* 20.1 (2012): 23–28., <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/105261>, MIT Open Access Articles
- [28] “Oil demand for plastics production worldwide in 2019, 2050, and 2060”, *Statista*, <https://www.statista.com/statistics/664933/oil-demand-plastics-production-globally/>
- [29] Hannah Ritchie and Max Roser (2018) - "Plastic Pollution". Published online at OurWorldInData.org
- [30] IEA (2018), *The Future of Petrochemicals*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/the-future-of-petrochemicals>, License: CC BY 4.0
- [31] Christopher M. Baker, Aharon Azagury, Edith Mathiowitz, “Effect of pressure on poly-L-Lactic Acid morphology”, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.028>
- [32] Samir, A., Ashour, F.H., Hakim, A.A.A. *et al.* Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *npj Mater Degrad* **6**, 68 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7>
- [33] Isabelle Vroman and Lan Tighzert, “Biodegradable Polymers”, doi: 10.3390/ma2020307
- [34] “Advancing material innovation to address the polymer waste crisis”, MIT News
- [35] “A step toward biodegradable plastics”, MITNews