



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΟΔΟΥΛΟΥ ΠΑΥΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Σ. Ν. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ (ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΕΜΠ)

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της εργασίας μου Δρ. Σταματίνα Βουγιούκα, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για την άψογη συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, καθώς και για την αμέριστο και συνεχή συμπαράστασή της. Ακόμη, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη, για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Ζώη Τσίνα, Χημικός Μηχανικός, με τον οποίο είχα την τύχη να συνεργαστώ, για την καθοδήγηση και την βοήθειά του, όπως επίσης και την συμφοιτήριά μου Αντωνία Συμεωνίδου για την αξιόλογη συνεργασία μας στην παράλληλη εκπόνηση των διπλωματικών εργασιών μας.

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

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την ομαδικότητα και το φιλικό κλίμα που καλλιέργησαν, καθιστώντας την προσπάθεια αυτή σαφώς ευκολότερη.

Μετά τιμής,

Πάυλος Θεοδούλου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο. ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

| | |
|--|----|
| 1.1. Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή | 6 |
| 1.2. Έννοια Βιοαποικοδόμησης και Αναγκαιότητα Ύπαρξης Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών | 6 |
| 1.3. Ταξινόμηση Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών | 10 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο. ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΕΥ)

| | |
|--|----|
| 2.1. Δομή και Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) | 13 |
| 2.2. Παραγωγή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) | 15 |
| 2.2.1. Σύνθεση Μονομερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος) | 15 |
| 2.2.2. Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου (ROP) | 18 |
| 2.2.3. Άμεση Συμπύκνωση Γαλακτικού Οξέος | 20 |
| 2.3. Βιοαποικοδομησιμότητα Πολυ(γαλακτικού οξέος)..... | 22 |
| 2.4. Κύκλος Ζωή Πολύ(γαλακτικού οξέος)..... | 24 |
| 2.5. Εφαρμογές πολύ(γαλακτικού οξέος) | 25 |
| 2.5.1. Ιατρική..... | 26 |
| 2.5.2. Συσκευασία..... | 29 |
| 2.5.3. Αγροτικά Προϊόντα | 31 |
| 2.5.4. Υφάσματα –Ίνες | 32 |
| 2.5.5. Αυτοκινητοβιομηχανία..... | 32 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

| | |
|---|----|
| 3.1. Εισαγωγή..... | 34 |
| 3.2. Τεχνικές Πολυμερισμού | 34 |
| 3.2.1. Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας | 35 |
| 3.2.2. Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος..... | 36 |
| 3.2.3. Εναλλακτικές Τεχνικές Πολυμερισμού Μάζας σε Θερμοκρασίες Πλησίον Του Σημείου Τήξεως..... | 36 |
| 3.3. Ορισμός Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης | 37 |
| 3.4. Παράμετροι Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης | 38 |
| 3.5. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης στο Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)..... | 42 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

| | |
|--|----|
| 4.1. Προσδιορισμός μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους..... | 44 |
| 4.1.1. Αρχή ιξωδομετρίας διαλυμάτων πολυμερών..... | 44 |
| 4.1.2. Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους..... | 47 |
| 4.1.3. Πειραματική διαδικασία μετρήσεων ιξωδομετρίας διαλύματος | 49 |
| 4.2. Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)..... | 51 |

| | |
|---|----|
| 4.2.1. Αρχή ανάλυσης DSC..... | 51 |
| 4.2.2. Πειραματική διαδικασία ανάλυσης DSC..... | 52 |
| 4.3. Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA) | 53 |
| 4.3.1. Αρχή ανάλυσης TGA..... | 53 |
| 4.3.2. Πειραματική διαδικασία αναλύσεων TGA | 54 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) – ΑΝΟΠΤΙΣΗ | |
| 5.1. Πρώτη ύλη Πειραματικής Διαδικασίας..... | 57 |
| 5.2. Πειραματική διαδικασία υδρολυτική αποικοδόμηση – θερμική επεξεργασία | 58 |
| 5.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων υδρόλυσης και θερμικής επεξεργασίας πολυ(γαλακτικού οξέος)..... | 61 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ | |
| 6.1. Πειραματική διαδικασία δοκιμών μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης..... | 68 |
| 6.2. Διάταξη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης | 69 |
| 6.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης..... | 72 |
| 6.3.1. Μεταβολή μοριακού βάρους κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης..... | 72 |
| 6.4. Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης..... | 76 |
| 6.4.1. Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)..... | 76 |
| 6.4.2. Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) | 79 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | |
| 7.1. Τελικά Συμπεράσματα | 81 |
| 7.2. Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα Πάνω Στον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)..... | 82 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 84 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή και κυρίως το πολυ(γαλακτικό οξύ) αποτελούν το μέλλον στον τομέα των υλικών. Περιβαλλοντικοί και οικονομικοί λόγοι επιτάσσουν τη μεταστροφή από τα ρυπογόνα πλαστικά τα οποία έχουν ως βάση το πετρέλαιο, σε νέα υλικά που θα παράγονται από καθαρά ανανεώσιμες πρώτες ύλες και θα είναι φιλικά τόσο προς το περιβάλλον, όσο και προς την ανθρώπινη ύπαρξη. Για την επίτευξη του στόχου αυτού όμως θα πρέπει τα νέα υλικά να διαθέτουν αφενός παρόμοιες ιδιότητες με τα συμβατικά πολυμερή, ούτως ώστε να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις των προηγμένων κοινωνιών, και αφετέρου μία ανταγωνιστική τιμή που να προσεγγίζει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο αυτή των πετροχημικών πολυμερών.

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

Ως εκ τούτου, η παρούσα διπλωματική εργασία απαρτίζεται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας αναφέρονται τα προβλήματα των συμβατικών πολυμερών και η ανάγκη στροφής στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή. Γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια της βιοαποικοδόμησης και στην κατάταξη των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Τέλος παρουσιάζονται οι τρόποι σύνθεσης, οι ιδιότητες, και οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και του πολυ(γαλακτικού οξέος). Στο δεύτερο μέρος περιγράφεται η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η προετοιμασία, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης και η ανάλυση των αποτελεσμάτων. Το τρίτο και τελευταίο μέρος περιλαμβάνει τη συσχέτιση των επιμέρους παραμέτρων που μελετώνται με τις εξαρτώμενες μεταβλητές του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, οι διαδικασίες που εκτελούνται πειραματικά περιλαμβάνουν υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον, θερμική επεξεργασία των υδρολυμένων δειγμάτων και μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους. Ο χαρακτηρισμός των προπολυμερών και των προϊόντων περιλαμβάνει ιξωδομετρία διαλύματος, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για την αξιολόγηση των θερμικών ιδιοτήτων.

ABSTRACT

Biodegradable polymers and especially poly(lactic acid) constitute the future of the materials sector. Environmental and economic reasons order the shift from the petroleum based polluting plastics to new materials produced from renewable sources, which are friendly to the environment and the human existence. For the achievement of this target, these new materials must exhibit similar properties with the conventional polymers, so that they can match the rising demands of advanced societies as well as a competitive price very close to petrochemical polymers.

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

In the first part of the dissertation the problems of the conventional polymers and the need for the transition to biodegradable polymers are mentioned. An introduction is given for the concept of biodegradation and the classification of the biodegradable polymers. Lastly, the synthesis routes, properties, applications, market development for biodegradable polymers and poly(lactic acid) are presented. In the second part includes description of the experimental procedure, followed by the preparation of the samples and polymerization. Analysis of the experimental results follows in Part III. The experimental procedure includes hydrolysis in acidic environment, heat treatment of the hydrolysed samples and SSP in order to increase the molecular weight of the samples. The molecular weight increase and the thermal properties were studied by viscometry tests, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

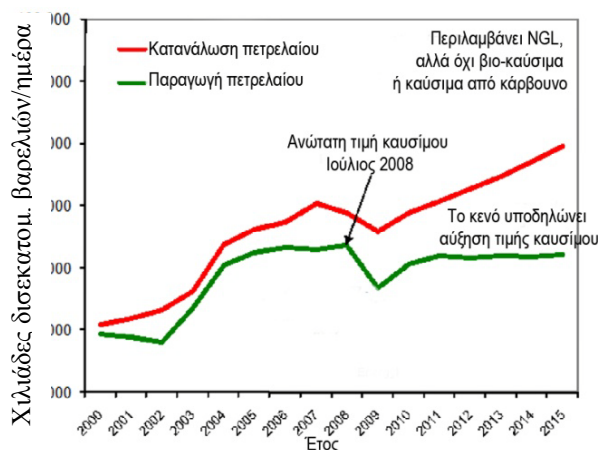
1.1 Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή

Ο όρος βιοαποικοδομήσιμο πλαστικό αντιπροσωπεύει ένα από τους βασικούς στόχους και οράματα της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας. Πρόκειται για ένα όρο ο οποίος κρύβει ριζοσπαστικές αλλαγές στον τομέα των πολυμερών, με τεράστιο θετικό αντίκτυπο στην μόλυνση του περιβάλλοντος. Στόχος εν ολίγης, είναι μια σακούλα ή μία συσκευασία να διασπάται γρήγορα και χωρίς καμία επιβλαβή επίδραση στο περιβάλλον στο οποίο απορρίπτεται. Έτσι, ως «βιοαποικοδομήσιμα» περιγράφονται τα πολυμερή που συνήθως προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και μετά τον κύκλο ζωής τους, όταν απορρίπτονται, υφίστανται σημαντική αλλαγή της χημικής δομής τους υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την απώλεια ορισμένων ιδιοτήτων τους. Η αποικοδόμηση του, η αλλαγή δηλαδή της χημικής δομής του υλικού, μπορεί να μετρηθεί από τις μεθόδους-πρότυπα για κάθε διαφορετικό πολυμερές και για κάθε διαφορετική εφαρμογή. Η διάσπαση είναι αποτέλεσμα δράσης των υπαρχόντων φυσικών μικροοργανισμών στο εκάστοτε περιβάλλον (χώμα, λίπασμα, θάλασσα), όπως τα βακτήρια, οι μύκητες και τα φύκια.

1.2 Έννοια Βιοαποικοδόμησης και Αναγκαιότητα Ύπαρξης Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών

Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό τόσο εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, θερμικών και μηχανικών, αλλά κυρίως χρησιμοποιούνται λόγω της ανθεκτικότητας και της αντίστασής τους στα διάφορα είδη διάβρωσης. Η βιομηχανία των πλαστικών επί του παρόντος βρίσκεται αντιμέτωπη με δύο κρίσιμα προβλήματα που χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Αφενός εξαντλείται ταχέως το αργό πετρέλαιο (Εικόνα 1.1) και ως εκ τούτου εξαντλούνται και οι πρώτες ύλες παρασκευής συνθετικών πλαστικών, αφετέρου λόγω της μικρής διάρκειας χρήσης των πλαστικών, αυτά απορρίπτονται γρήγορα επιβαρύνοντας το

περιβάλλον με μεγάλο όγκο απορριμμάτων που δεν διασπώνται από τα μικρόβια του εδάφους.



Εικόνα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση και παραγωγή πετρελαίου σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα από το 2000-2009 και πρόγνωση στοιχείων από το 2009-2015 [1].

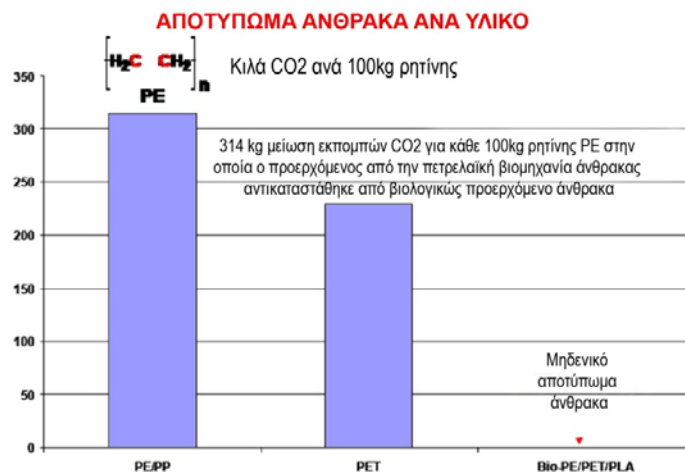
Η χρήση τους σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων (στις οποίες οφείλεται και ο κύριος όγκος απορριμμάτων, σχεδόν το 1/3 του όγκου των συνολικών απορριμμάτων), δημιούργησε στις μέρες μας το μεγάλο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόρριψής τους. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έγινε γνωστό ότι στο τέλος του 20ού αιώνα η παραγωγή πλαστικών είχε φτάσει τους 130 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Αναλογικά, κάθε άτομο χρησιμοποιεί περίπου 100 κιλά πλαστικού το χρόνο [2]. Τα κοινά πλαστικά παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο χώμα δεν μπορούν γενικά να διασπάσουν μια πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και που δεν υπάρχει στη φύση. Για τον λόγο αυτό ερευνώνται τρόποι αντικατάστασης των κοινών πλαστικών με νέα, καινοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα, τα οποία θα είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον, όπως επιτάσσει η φιλοσοφία της αειφόρου σχεδίασης προϊόντων.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κάνει την εμφάνισή τους νέα πολυμερικά υλικά τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα λεγόμενα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πλαστικά (biodegradable polymers). Με τον όρο «βιοδιάσπαση» εννοούμε τη διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, και που έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στη χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες [3]. Βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά ορίζονται ως τα πλαστικά των οποίων η διάσπαση προκύπτει φυσικά στη βιόσφαιρα από την ενζυματική

επίδραση ζωντανών οργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης (ASTM D 6400-99). Τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα κάτω από αερόβιες συνθήκες και υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και βιομάζα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αερόβια διάσπαση προκύπτει παρουσία οξυγόνου, ενώ η αναερόβια απουσία οξυγόνου.

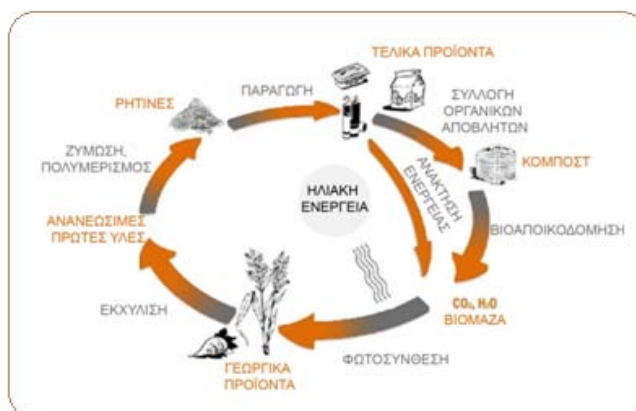
Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές βιοαποικοδομήσιμο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασής του. Ο βαθμός βιοδιάσπασης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από τη βιοδιάσπαση, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες [3]. Ο ρυθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του προϊόντος, από την επιφάνειά του ανά όγκο και το πορώδες του. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα από ότι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού.

Υπάρχει η πεποίθηση ότι τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερικά υλικά θα μειώσουν την ανάγκη για παραγωγή συνθετικών πλαστικών σε χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά [4]. Για την καλύτερη κατανόηση των θετικών συνεπειών που θα επιφέρει η χρήση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στο περιβάλλον, γίνεται μία σύγκριση μεταξύ του αποτυπώματος άνθρακα των συνθετικών πλαστικών και των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Για κάθε 100 kg πολυολεφινών (PE, PP), ή πολυεστέρα που παρασκευάζεται, ο ορυκτός άνθρακας που περιέχεται στο προϊόν και που εκλύεται στο περιβάλλον μετά την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής του προϊόντος αντιστοιχεί σε 314 kg CO₂ (85.7% ορυκτός άνθρακας), ή 229 kg CO₂ (62.5% ορυκτός άνθρακας) αντίστοιχα. Σε αντίθεση, η αντικατάσταση του ορυκτού άνθρακα από ανανεώσιμο άνθρακα οδηγεί σε μηδενική έκλυση CO₂ στο περιβάλλον, αφού το ισοζύγιο αντισταθμίζεται από τον επόμενο κύκλο καλλιέργειας των πρώτων υλών από τις οποίες παρασκευάζονται τα βιοπολυμερή (Εικόνα 1.2)[5]. Για τους προαναφερθέντες λόγους η βιομηχανία που χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη παράγωγα πετρελαίου μπορεί και πρέπει εναλλακτικά να στραφεί σε βιοαποικοδομήσιμα αλλά ανθεκτικά πολυμερή παραγόμενα από πρώτες ύλες διάφορες του πετρελαίου.



Εικόνα 1.2: Αποτύπωμα άνθρακα ανά πολυμερές [6].

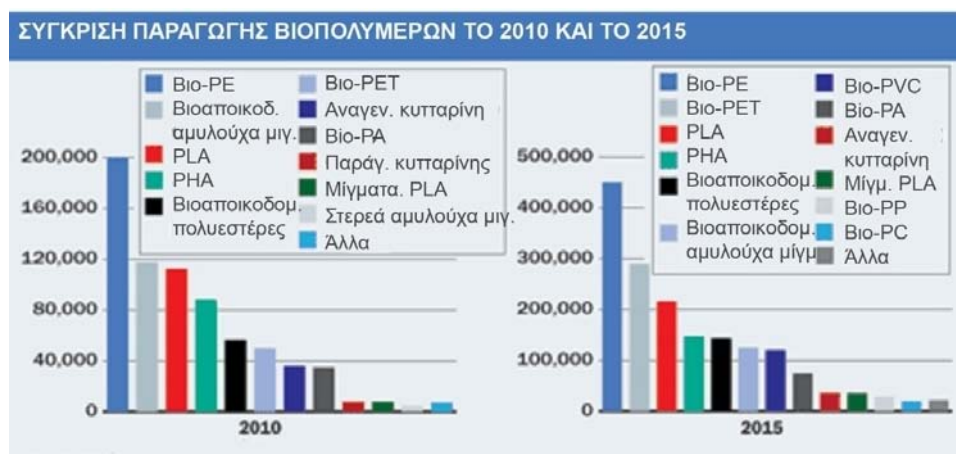
Τα πολυμερή γεωργικής προέλευσης είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση των συνθετικών πλαστικών. Εκτός της ικανότητάς τους να διασπώνται στο έδαφος, το νερό ή το βιολογικό λίπασμα, έχουν δείξει και χρήσιμες ιδιότητες για την κατασκευή εμπορικώς αξιοποιήσιμων προϊόντων. Η παραγωγή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών περιλαμβάνει επεξεργασία σε υδατικά περιβάλλοντα, παράλληλα με μικροβιακές καλλιέργειες, παραγωγή μη τοξικών αποβλήτων και χρήση ανανεώσιμων – μη ορυκτών– πρώτων υλών. Κατά τη διάρκεια της διάσπασής τους, τα υλικά αυτά απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς, ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι για την παραγωγή της βιομάζας μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης έχει απορροφηθεί αντίστοιχη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, δημιουργώντας έτσι έναν αειφόρο κύκλο (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3: Κύκλος ζωής βιοπολυμερών [7]

Η βιομηχανία μπορεί σήμερα να επωφεληθεί από την αύξηση της παραγωγής των γεωργικών προϊόντων, προκειμένου να λάβει τις πρώτες ύλες για την ανάπτυξη των βιοπολυμερών. Η ζάχαρη από καλαμπόκι, για παράδειγμα, στις Η.Π.Α. και από ζαχαροκάλαμο στη Βραζιλία αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοϋλικών [8, 9].

Το 2005 η συνολική ζήτηση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην Βόρεια Αμερική, τη Δυτική Ευρώπη και την Ασία έφτασε τους 85000 τόνους. Η εκτίμηση για το 2010 ήταν πως η συνολική ζήτηση θα έφτανε τους 230000 τόνους [10]. Κάνοντας τον υπολογισμό φαίνεται πως η βιομηχανία των βιοπολυμερών έχει ρυθμό αύξησης περίπου 20% παγκοσμίως κάθε χρόνο (Εικόνα 1.4), ενώ το ποσοστό αυτό αντιπροσωπεύει μόνο το 0.1% του συνόλου στον τομέα των πλαστικών, γεγονός που υποδεικνύει ότι η δυνητική αγορά είναι τεράστια και η αύξηση της τάξης του 20% είναι βιώσιμη για πολλά ακόμα χρόνια, δίνοντας κίνητρο στους καλλιεργητές να αυξήσουν την παραγωγή τους [11].



Εικόνα 1.4: Παραγωγή βιοπολυμερών το 2010 και πρόβλεψη μελλοντικής παραγωγής για το 2015 [11].

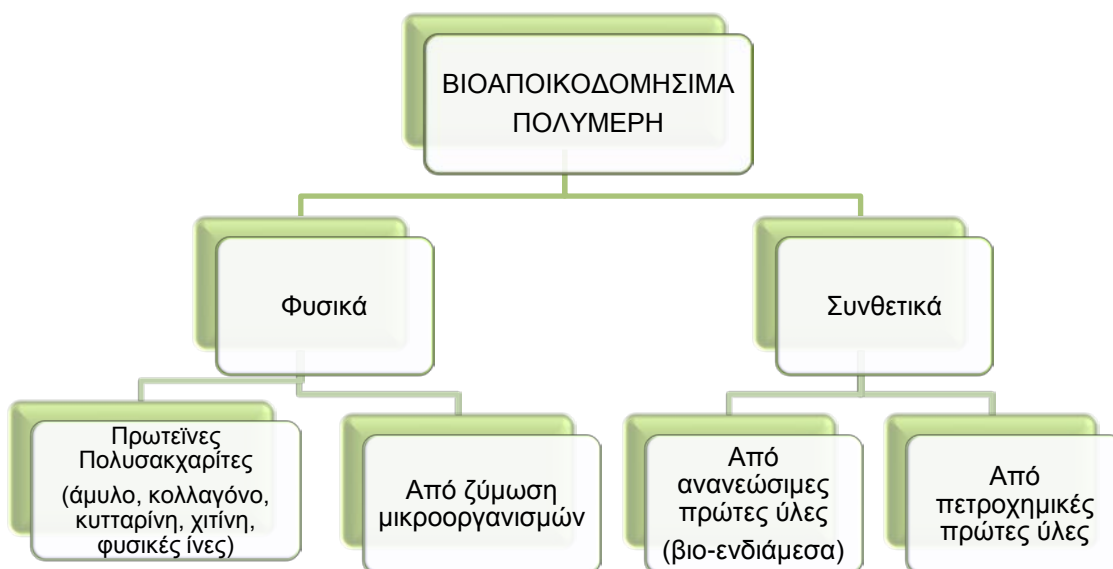
1.3 Ταξινόμηση Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών

Η βιοαποικοδόμηση είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από την πρώτη ύλη παραγωγής του πολυμερούς, τη χημική δομή του και τον τρόπο σύνθεσής του. Η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των βιοπολυεστέρων, εν προκειμένω, οφείλεται στην παρουσία του εστερικού δεσμού, ικανού να υποστεί ενζυμική ή χημική υδρόλυση ή οξειδωση. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι είτε φυσικά, είτε συνθετικά πολυμερή (Εικόνα 1.5). Μελετώντας τα ως προς την περιβαλλοντική διάσπασή τους χωρίζονται βάσει του μηχανισμού διάσπασης σε [12]:

- Βιοαποικοδομήσιμα (biodegradable) – μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα στον ίδιο ρυθμό όπως το χαρτί Kraft και άλλα πιστοποιημένα ως προς τη λιπασματοποίηση τους προϊόντα.
- Κομποστοποιήσιμα (compostable)– υποβάλλονται σε βιολογική αποσύνθεση σε κατάλληλη τοποθεσία κομποστοποίησης, ώστε το υλικό να μην είναι οπτικά διακριτό και να διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανες ενώσεις και βιομάζα. Η

διαδικασία αφήνει τοξικά κατάλοιπα που επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του λιπάσματος.

- Υδρο-βιοαποικοδομήσιμα (hydrobiodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα υδρόλυσης, περιέχουν άμυλο, ή παράγωγά του σε υψηλό ποσοστό.
- Φωτο-αποικοδομήσιμα (photodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα της δράσης του φυσικού φωτός της ημέρας.
- Φωτο-βιοαποικοδομήσιμα (photobiodegradable) – η διάσπασή τους βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπάστη» κατά την διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης. Αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμα και αν ακολουθήσει ταφή, θα αποικοδομηθούν με τη βοήθεια βακτηρίων και μυκήτων, αφού προηγουμένως ο διασπάστης θα έχει διασπάσει τα μακρομόρια του πλαστικού σε μικρότερα.
- Όξοβιοδιασπώμενα (oxodegradable) – η διάσπαση είναι αποτέλεσμα οξειδωσης.
- Βιοδιαβρώσιμα - διασπώνται από φυσικούς παράγοντες, όπως η παρουσία μικροοργανισμών, ή η διάλυσή τους στο νερό.

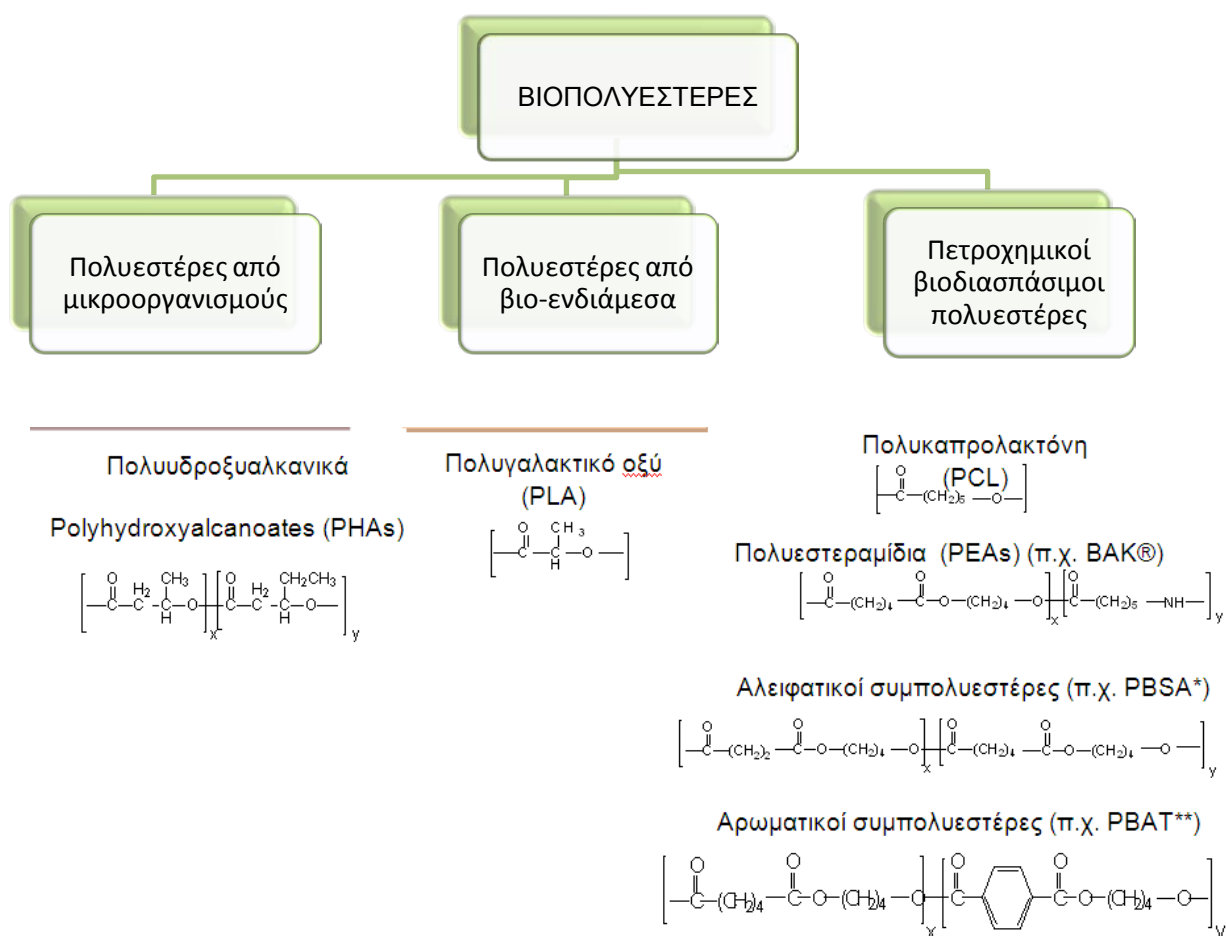


Εικόνα 1.5: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών βάσει της πρώτης ύλης.

Ο ελέγχων παράγων για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι η πρώτη ύλη που αντιπροσωπεύει το 50% του κόστους παραγωγής. Ως εκ τούτου, εκτός από το καλαμπόκι οι επιστήμονες διερευνούν και άλλες πρώτες ύλες από τα γεωργικά προϊόντα ή από απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων, όπως ο ορός γάλακτος, το πύτουρο του σιταριού - που είναι το τρίτο σε παραγωγή δημητριακό παγκοσμίως μετά τον αραβόσιτο και το ρύζι - η μελάσα – που είναι ένα παραπροϊόν της παραγωγής ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο- και τα χρησιμοποιημένα λάδια [13].

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

Εξ'αυτών η οικογένεια των βιοπολυεστέρων ανήκει σε αυτές που έχουν τραβήξει περισσότερο την προσοχή καθώς έχουν υψηλές προοπτικές στο μέλλον. Η κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών με κριτήριο την πρώτη ύλη αποτυπώνεται στην Εικόνα 1.6 με κυρίαρχο πολυμερές το πολυ(γαλακτικό οξύ), το οποίο αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.



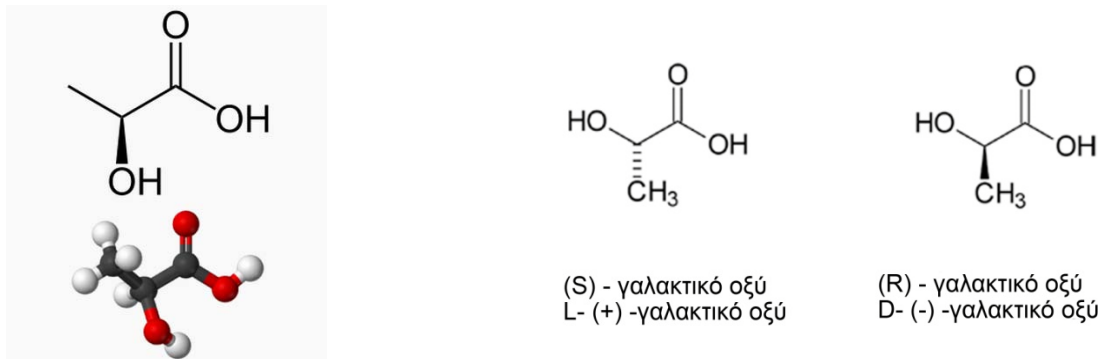
Εικόνα 1.6: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυεστέρων βάσει πρώτης ύλης [7].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ)

2.1 Δομή Και Ιδιότητες Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) παράγεται από το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ προπιονικό οξύ), το οποίο είναι υγροσκοπικό και αναμίξιμο με το νερό και την αιθανόλη. Είναι χειρόμορφο, ευρισκόμενο σε δύο οπτικά ισομερείς αντίποδες, το L- και το D- (Εικόνα 2.1). Η αναλογία μεταξύ L- και D- εναντιομερών μορφών ρυθμίζεται από τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου που θα περιγραφεί στη συνέχεια.

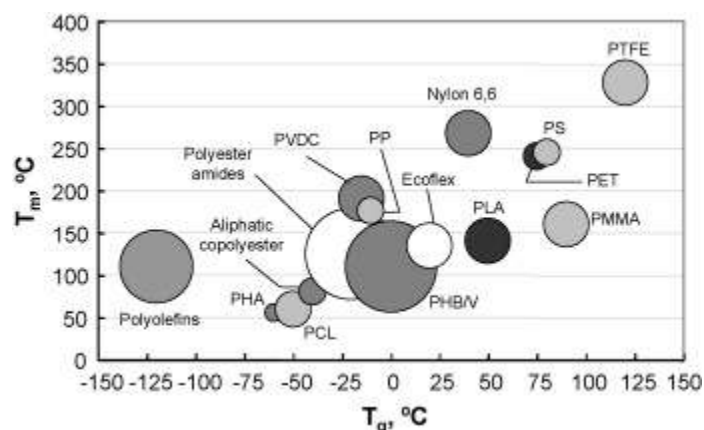


Εικόνα 2.1: Μοριακή δομή 2-υδροξυπροπανικό οξύ (αριστερά), οι δύο εναντιομερείς μορφές του λακτικού οξέος (δεξιά)

Το καθαρό (άνυδρο) γαλακτικό οξύ είναι στερεό, λευκό, άσμο κρυσταλλικό σώμα που διαλύεται πολύ εύκολα στο νερό με το οποίο σχηματίζει ένα διαυγές έως υποκίτρινο διάλυμα. Λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητάς του, στο εμπόριο διατίθεται ως διάλυμα σε νερό με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 22-90%. Παρουσιάζει πυκνότητα περίπου 1.24 g cm^{-3} . Η σχετικά χαμηλή πυκνότητα του PLA συνεπάγεται μείωση του βάρους και του κόστους.

Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα θερμοπλαστικό με ιδιότητες παρόμοιες αυτών του πολυστυρενίου. Το PLA έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που κυμαίνεται μεταξύ $50-65 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η θερμοκρασία τήξης (T_m) του είναι σχετικά χαμηλή και παίρνει τιμές μεταξύ $130-175^\circ\text{C}$. Οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης είναι

χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των PS και PET, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την θερμική μορφοποίηση του PLA (Leaversuch 2002). Στην Εικόνα 2.2 φαίνονται οι θερμικές ιδιότητες του PLA σε σύγκριση με τις αντίστοιχες άλλων πολυμερών και βιοπολυμερών.



Εικόνα 2.2 :Σύγκριση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και τήξης του PLA με άλλα θερμοπλαστικά [14].

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυ(γαλακτικού οξέος) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό και κυμαίνονται από μαλακά και ελαστικά πλαστικά μέχρι σκληρά και υψηλής αντοχής υλικά. Το ημικρυσταλλικό PLLA έχει σχετικά διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες και ακολουθεί διαφορετική κινητική κατά τη διάσπασή του από το εντελώς άμορφο PDLA. Εκτός από την κρυσταλλικότητα, σημαντικό ρόλο παίζει και το μοριακό βάρος στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Έχει αποδειχθεί ότι αν το μοριακό βάρος αυξηθεί από 50×10^3 σε 10^5 g mol^{-1} , η αντοχή σε εφελκυσμό θα μπορούσε να αυξηθεί, φθάνοντας σε τιμές υψηλότερες από αυτές των συμβατικών πολυμερών όπως το PET [15-17].

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ιδιοτήτων μεταξύ πολυ(γαλακτικού οξέος) - PLA και PET [17]

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

Οι θερμικές, μηχανικές ιδιότητες, όπως και η βιοαποικοδόμησή του εξαρτώνται από τα ισομερή που το συνιστούν, την θερμοκρασία στην οποία έγινε η επεξεργασία, το χρόνο θερμικής επεξεργασίας και το μοριακό βάρος. Πολυμερή με υψηλή περιεκτικότητα σε L-

ισομερές παράγουν κρυσταλλικά προϊόντα, ενώ αυτά με υψηλά επίπεδα D- ισομερών (>15%) παράγουν άμορφα προϊόντα.

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) παρουσιάζει επίσης ηλεκτρικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των πολυμερών που προέρχονται από παράγωγα πετρελαίου. Η αντίστασή του σε διαρροή ρεύματος σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως μονωτικό υλικό (volume resistivity), η διηλεκτρική σταθερά και άλλες ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να συγκριθούν με αυτές του διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου (XLPE) που χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό σε καλώδια, και ηλεκτρικά σύρματα. Προς βελτίωση της ποιότητας και μείωση του κόστους παραγωγής, το γαλακτικό οξύ μπορεί να πολυμεριστεί μαζί με άλλα μονομερή ή να αναμειχθεί με άλλα πολυμερή, όπως συμβαίνει να αναμιγνύεται με άμυλο ώστε να αυξηθεί η βιοαποικοδομησιμότητά του. Παρόλα τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το PLA και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες είναι χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές, η σχετικά υψηλή τιμή του περιορίζουν την χρήση του.

2.2 Παραγωγή Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

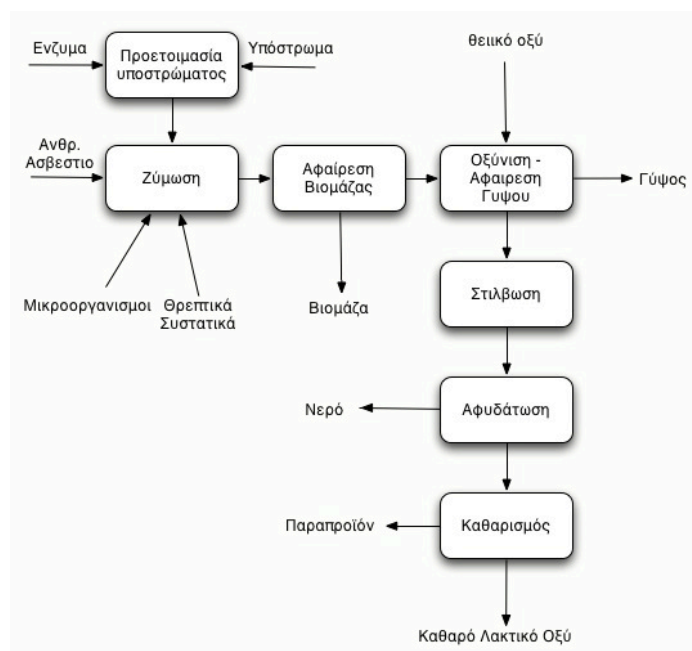
2.2.1 Σύνθεση Μονομερών Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

Το γαλακτικό οξύ προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως από το άμυλο του καλαμποκιού, από ρίζες ή ζαχαροκάλαμο. Μπορεί επίσης να προέρχεται από τον άνθρακα (ασετιλίνη) ή το πετρέλαιο (αιθυλένιο). Το γαλακτικό οξύ δεν μπορεί να πολυμερισθεί απευθείας προς ένα χρήσιμο προϊόν, καθώς σε κάθε πολυμερική αντίδραση παράγεται ένα μόριο νερού, η παρουσία του οποίου διασπάζει τη σχηματιζόμενη πολυμερική αλυσίδα σε μικρότερα τμήματα χαμηλότερου μοριακού βάρους. Για το λόγο αυτό έχουν σχεδιαστεί δύο τρόποι σύνθεσης πολυ(γαλακτικού οξέος), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization-ROP) και ο πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης (direct polycondensation polymerization-DPP) [18,19].

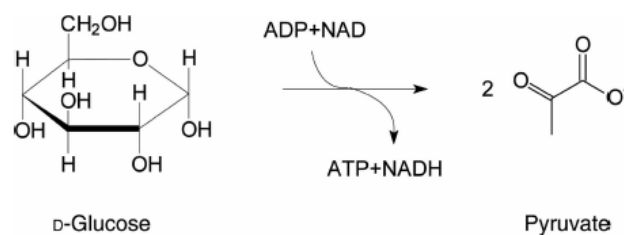
A. Παραγωγή γαλακτικού οξέος με ζύμωση

Το γαλακτικό οξύ που είναι διαθέσιμο στην αγορά σχεδόν στο σύνολό του έχει παραχθεί από αντιδράσεις ζύμωσης. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ένας υδρογονάνθρακας μετατρέπεται από μικροοργανισμούς σε γαλακτικό οξύ. Με την ανακάλυψη του γαλακτικού οξέος από τον Scheele, έγινε και ο σχεδιασμός της μεθόδου ανάκτησης και καθαρισμού του, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3. Αν και κάποιοι από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται, όπως η μούχλα *Rhizopus*, χρειάζονται οξυγόνο για την ανάπτυξή τους, εντούτοις, η πραγματική μετατροπή των σακχάρων σε γαλακτικό οξύ γίνεται απουσία οξυγόνου. Καθώς η πλήρης

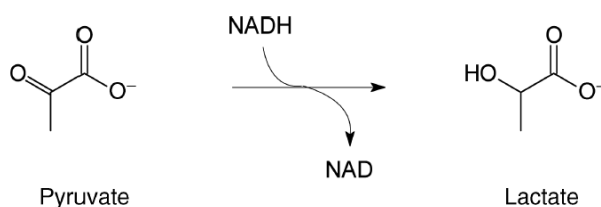
οξειδωση ενός σακχάρου προς διοξειδίο του άνθρακα και νερό είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη, έτσι το γαλακτικό οξύ παράγεται σε αναερόβιες συνθήκες. Επίσης πολλοί μικροοργανισμοί καθίστανται ανενεργοί σε συνεχή παρουσία οξυγόνου σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μόλις εισέλθει στο κύτταρο του μικροοργανισμού, το σάκχαρο μετατρέπεται σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω διαφόρων σταδίων ενζυμικών αντιδράσεων. Αυτή η χημική μετατροπή προσφέρει ενέργεια περισσότερο σε μορφή ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) και λιγότερο σε ισοδύναμα NADH (Εικόνα 2.4,2.5). Το γαλακτικό οξύ παράγεται κυρίως για να διατηρεί την αιφορία των κυτταρικών διεργασιών. Η χημική ενέργεια που συγκεντρώνεται (ATP) χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες στο κύτταρο, όπως για την ανάπτυξή του, τη συντήρησή του και για την κινητικότητά του. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα στα λεγόμενα homofermentative lactic acid bacteria (LAB). Τα βακτήρια αυτά δίνουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου γαλακτικό οξύ σαν προϊόν ζύμωσης. Εν αντιθέσει, τα heterofermentative βακτήρια παράγουν ένα μίγμα γαλακτικού οξέος, οξικού άλατος, διοξειδίου του άνθρακα και αιθανόλης [20].



Εικόνα 2.3 : Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα διεργασίας παραγωγής γαλακτικού οξέος μέσω ζύμωσης.



Εικόνα 2.4 : Μετατροπή γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ με παραγωγή ATP [20].



Εικόνα 2.5: Παραγωγή γαλακτικού οξέος από πυροσταφυλικό οξύ [20].

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

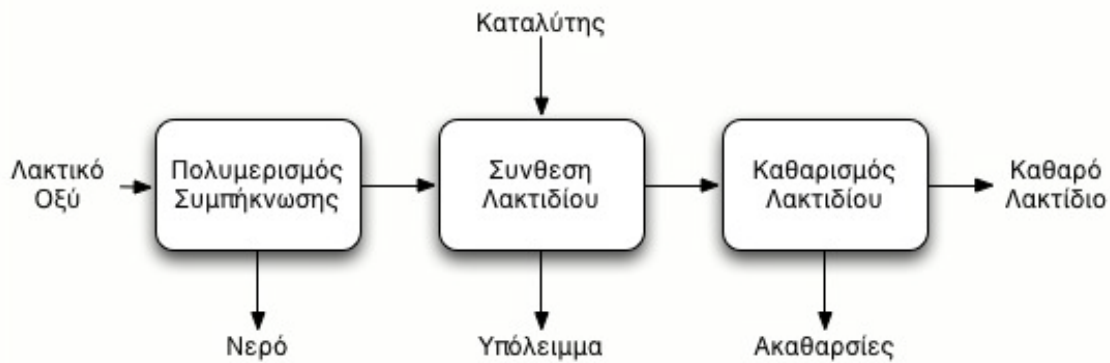
- Υψηλή παραγωγικότητα για να μειώνεται ο χρόνος ζύμωσης
- Υψηλή μετατροπή για να μειώνεται το κόστος του αρχικού υδρογονάνθρακα
- Δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν φθηνά θρεπτικά συστατικά για να μειωθεί το κόστος συντήρησης
- Χαμηλή ποσότητα παραπροϊόντων για να αυξηθεί το επίπεδο καθαρότητας
- Υψηλή συγκέντρωση στο τελικό προϊόν για να μειωθεί το κόστος από διεργασίες εξάτμισης
- Οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί όσο αφορά στις μολύνσεις και στις λοιμώξεις.

Κάθε μικροοργανισμός έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του, αλλά το *lactobacilli* (που εμφανίζεται σε πολλές ζυμώσεις τροφίμων) και ο *Rhizopus* (a fungus) είναι τα πιο διαδεδομένα [20].

B. Παραγωγή λακτιδίων

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

την παραγωγή λακτιδίων. Ένα σημαντικό βήμα ωστόσο ήταν η χρήση καταλύτη κασιτέρου για τον συντονισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή λακτιδίων φαίνεται στην Εικόνα 2.6 [20].



Εικόνα 2.6 : Παρασκευή λακτιδίου από γαλακτικό οξύ [2].

2.2.2 Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου (ROP)

Στον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (Εικόνα 2.7), το γαλακτικό οξύ πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη ενώ εφαρμόζεται πίεση. Η γενική εφαρμογή της διεργασίας του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου για τα πολυλακτίδια περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά βήματα:

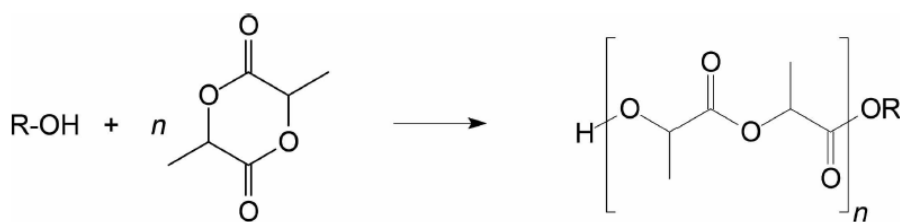
- πολυσυμπύκνωση,
- επεξεργασία λακτιδίων και
- πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.

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

- Μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα: Η μετατροπή σε ρακεμικό μίγμα έχει τις απαρχές της στην οπτική διαύγεια του γαλακτικού οξέος και μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε από τα στάδια της διεργασίας. Μια αυξημένη ποσότητα της αντίθετης χειρόμορφης δομής

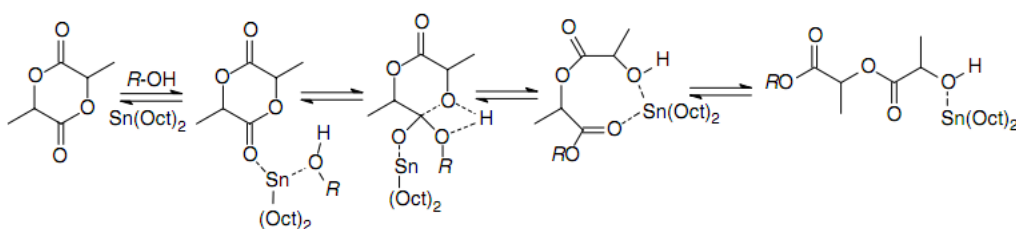
της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας έχει επιζήμιο αποτέλεσμα στην κρυσταλικότητα επηρεάζοντας και άλλες ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

- Καθαρότητα λακτιδίων: Τα λακτίδια είναι δυνατό να περιέχουν ακαθαρσίες, όπως οξέα ή ολιγομερή που δημιουργήθηκαν κατά τα στάδια του αποπολυμερισμού ή του καθαρισμού. Η παρουσία των ακαθαρσιών στα λακτίδια καθώς και η περιεκτικότητα του μίγματος σε αυτές είναι δυνατό να επηρεάσουν είτε τον βαθμό πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος ή και τα δύο.
- Υπολειμματική ποσότητα μονομερούς και προσθέτων: Η παρουσία λακτιδίου στο υπόλειμμα και η περιεκτικότητα σε αυτό θα έχει επιβλαβή αποτελέσματα στο πολυμερές και στην απόδοσή του κατά την διάρκεια της επεξεργασίας και είναι πιθανό να προκαλέσει αλλαγές στις επιθυμητές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Λόγω της δυσκολίας της εξ' ολοκλήρου απομάκρυνσης του νερού από το υψηλό ιξώδους αντιδρόν μίγμα, λαμβάνονται πολυμερικές αλυσίδες χαμηλού μοριακού βάρους. Για την παραγωγή πολυμερούς υψηλότερων μοριακών βαρών μπορεί να μετατεθεί στο σημείο ισορροπίας μεταξύ γαλακτικού οξέος, νερού και πολυ(γαλακτικού οξέος) χρησιμοποιώντας ή έναν οργανικό διαλύτη, ή ένα πρόσθετο διακλάδωσης. Ωστόσο η χρήση προσθέτων (Εικόνα 2.8) συνοδεύεται από πιθανά προβλήματα όπως την ανάγκη ελαχιστοποίησης των υπολειμμάτων των προσθέτων στο τελικό προϊόν, η μόλυνση του πολυμερούς επηρεάζοντας τελικά τις ιδιότητες του παρασκευασθέντος πολυμερούς [20,17,21].



R = H, alkyl, CH₃-CH-COOH

Εικόνα 2.7 : Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτιδίου προς παρασκευή πολυ (γαλακτικού οξέος) [20].



Εικόνα 2.8 : Πολυμερισμός λακτιδίου με προσθήκη καταλύτη, όπου ανοίγει ο δακτύλιος και γίνεται συνεχής προσθήκη στο άκρο της αλυσίδας [22].

2.2.3 Άμεση Συμπύκνωση Γαλακτικού Οξέος

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

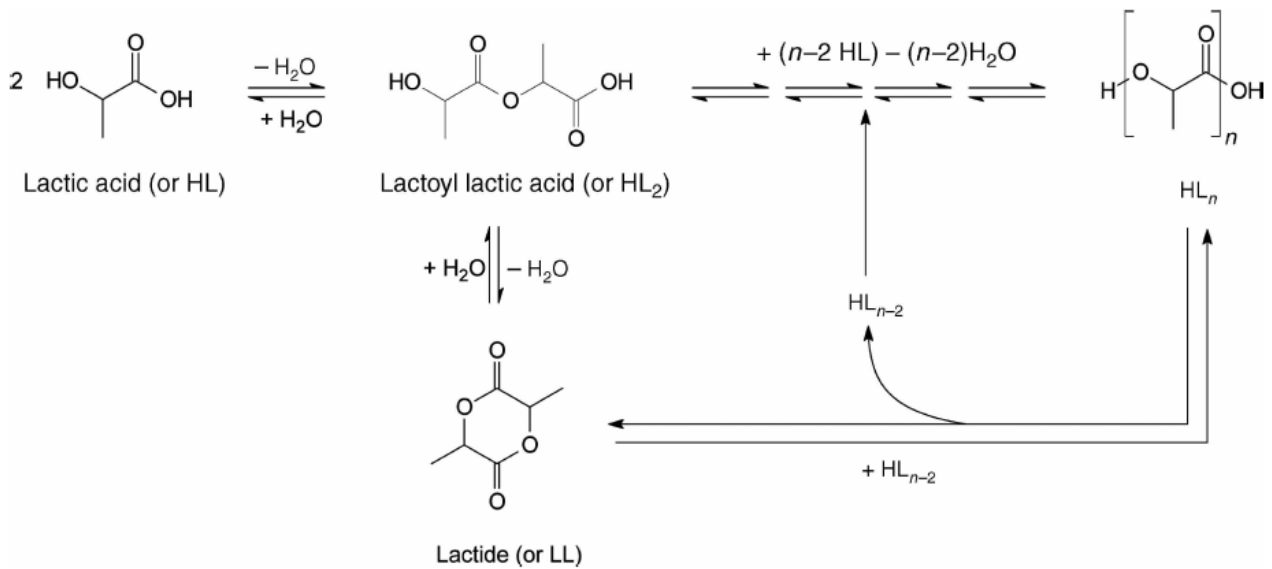
- αφαίρεση του περιεχόμενου αδέσμευτου νερού,
- πολυσυμπύκνωση ολιγομερών και
- πολυσυμπύκνωση τήγματος, των περιοχών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη πολυ(γαλακτικού οξέος),

1^ο Στάδιο: Εκτός από το γαλακτικό οξύ, η πρώτη ύλη περιέχει επίσης και το επονομαζόμενο αδέσμευτο νερό. Λόγω της χημικής ισορροπίας του γαλακτικού οξέος με το νερό, είναι δυνατόν, να δημιουργηθεί σε αυτή τη φάση ένα μικρό ποσοστό ολιγομερών του γαλακτικού οξέος (γραμμικά διμερή, τριμερή ή άλλα). Για την μετατροπή του γαλακτικού οξέος σε πολυ(γαλακτικό οξύ) πρώτα θα πρέπει να αφαιρεθεί το αδέσμευτο νερό. Η εξάτμιση του αδέσμευτου νερού απαιτεί ένα σύστημα το οποίο θα παρέχει καλή μεταφορά θερμότητας και μπορεί να λάβει χώρα σε τυπικούς εξατμιστήρες, όπως οι εξατμιστήρες των θερμικά ευαίσθητων ουσιών. Ο διαχωρισμός γίνεται με μεταβολή της πίεσης και το νερό αφαιρείται από το ρεύμα εισαγωγής της πρώτης ύλης (Εικόνα 2.9). Για παράδειγμα ένα διάλυμα γαλακτικού οξέος 90.1% μπορεί να περιέχει περίπου 59.3% μονομερούς γαλακτικού οξέος και 27.3% lactoyl πολυ(γαλακτικό οξύ) και ολιγομερή. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι ο λόγος που καθίσταται δύσκολη η παραγωγή καθαρού, στερεού και εναντιομερικά καθαρού γαλακτικού οξέος. Η κινητική της αντίδρασης συμπύκνωσης καθορίζει τη σταθερότητα ενός διαλύματος μονομερούς λακτικού οξέος και έχει μεγάλη επίδραση στην σταθερότητα του στερεού γαλακτικού οξέος [20]. Η απομάκρυνση του νερού γίνεται συνήθως σε πίεση 760 mmHg στους 100 °C για 1 ώρα [15].

2^ο Στάδιο: Στο δεύτερο στάδιο, το γαλακτικό οξύ μετατρέπεται σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυ(γαλακτικό οξύ) (ολιγομερή). Σε αυτό το βήμα, η αφαίρεση του νερού δεν είναι κρίσιμης σημασίας λόγω του χαμηλού ιξώδους του προς αντίδραση μίγματος. Σε αυτή την φάση η παράμετρος που ελέγχει τον βαθμό μετατροπής είναι η ίδια η αντίδραση, που επηρεάζεται άμεσα από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Παραδοσιακοί καταλύτες πολυσυμπύκνωσης είναι τα ισχυρά οξέα και τα οργανο-μεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία αποτελούν συνήθεις επιλογές κατάλυσης. Η πολυσυμπύκνωση πολυ(γαλακτικού οξέος), χαμηλού μοριακού βάρους, μπορεί επίσης να γίνει σε κάποιον εξατμιστήρα ή εναλλακτικά σε κάποιον αντιδραστήρα συνεχούς έργου πλήρους ανάμιξης, όπου ο αναμίκτης θα παρέχει καλή ανάμιξη ταυτόχρονα αξονικά και ακτινικά. Η απώλεια γαλακτικού οξέος λόγω εγκλωβισμού του σε κάποιο νεκρό σημείο του αντιδραστήρα, δύναται να αντιμετωπιστεί με τη χρήση

συμπυκνωτήρα αναρροής, συστήματος απονέφωσης ή στήλης ανόρθωσης. Κατά προτίμηση αυτό το στάδιο θα πρέπει να λαμβάνει χώρα για έναν μικρό, καθορισμένο χρονικό διάστημα έτσι ώστε το προπολυμερές γαλακτικού οξέος που λαμβάνεται να έχει στενή κατανομή μοριακών βαρών [20].

3° Στάδιο: Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η πολυσυμπύκνωση τήγματος όπου η αφαίρεση νερού γίνεται κρίσιμη. Για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης έναντι των αντιδράσεων της μετεστεροποίησης, το παραγόμενο νερό στο μίγμα της αντίδρασης θα πρέπει να αφαιρείται ικανοποιητικά. Ο καθοριστικός παράγοντας σε αυτή την φάση είναι η απαγωγή του νερού. Για να αυξηθεί η απόδοση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας, η πολυσυμπύκνωση τήγματος θα πρέπει να γίνεται σε μία συσκευή όπου θα είναι επαρκής η ανανέωση των ορίων της διεπιφάνειας νερού-πολυ(γαλακτικού οξέος). Η συσκευή θα πρέπει να παρέχει έντονη ανάμιξη με σκοπό τη ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος. Η αφαίρεση του νερού από την μάζα του πολυ(γαλακτικού οξέος) μπορεί να επιταχυνθεί αν η διεργασία τελεί κάτω από συνθήκες κενού σε μία στατική ατμόσφαιρα. Το αυξανόμενο μοριακό βάρους του πολυ(γαλακτικού οξέος) το καθιστά ιδιαίτερα ιξώδες και για αυτό είναι αναγκαία μία μέθοδος ανάμιξης που μπορεί να διαχειριστεί υψηλά, αλλά και, κυμαινόμενα τανυστικά φορτία. Μια συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο είναι ο αντιδραστήρας περιστρεφόμενων δίσκων, καθώς δημιουργεί μια επιφανειακή εναλλαγή για να επαυξάνει την μεταφορά μάζας του σχηματιζόμενου νερού. Αυτή η συσκευή θα πρέπει να είναι κατασκευασμένη από τέτοιο υλικό ώστε να γίνεται πολύ καλή μεταφορά θερμότητας έτσι ώστε το θερμοκρασιακό προφίλ της αντίδρασης να μπορεί να θεωρηθεί μακροσκοπικά ομοιόμορφο. Ειδικά η θερμότητα που παράγεται λόγω της μηχανικής καταπόνησης του ιξώδους πλέον πολυ(γαλακτικού οξέος) θα πρέπει να είναι αντικείμενο συνεχούς ελέγχου. Στο στάδιο αυτό, είναι ενδεδειγμένο, για να επιτευχθεί μια στενή κατανομή μοριακών βαρών, να διατηρηθεί μια οίωει στρωτή ροή [20]. Για το στάδιο αυτό, που προτείνεται να συμβαίνει σε πίεση 1-10mm Hg και θερμοκρασία 180 °C, ο βέλτιστος χρόνος είναι 20 ή 40 ώρες, καθώς μπορεί να οριστεί από 1-50 ώρες [15].

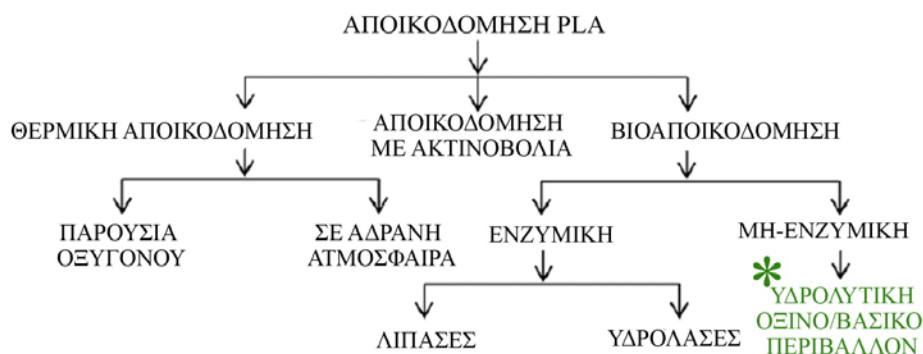


Εικόνα 2.9 : Αντιδράσεις συμπύκνωσης γαλακτικού οξέος [20].

Τέλος, υπό μελέτη είναι ο καθορισμός των παραμέτρων για να επιτευχθούν υψηλότερα μοριακά βάρη για το πολυ(γαλακτικό οξύ) με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης ή τήγματος με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους και τη βελτίωση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων του και αυτό είναι το πεδίο έρευνας μέσα στο οποίο εξελίσσεται η παρούσα διπλωματική εργασία [15].

2.3 Βιοαποικοδομησιμότητα Πολυ(γαλακτικού οξέος)

Η αποικοδομησιμότητα του πολυ(γαλακτικού οξέος) διακρίνεται σε τρία επιμέρους φαινόμενα, την θερμική αποικοδόμηση, την προκαλούμενη από έκθεση σε ακτινοβολία αποικοδόμηση και τη βιοαποικοδόμηση (Εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10 : Ταξινόμηση φαινομένων αποικοδόμησης πολυ(γαλακτικού οξέος) [15].

Ο μηχανισμός της βιοαποικοδόμησης του πολυ(γαλακτικού οξέος) η οποία λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον, περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το οποίο ονομάζεται

πρωταρχική αποικοδόμηση (διάσπαση-κατακερματισμός), γίνεται το σπάσιμο των αλυσίδων του πολυμερούς προς μικρότερου μοριακού βάρους τμήματα κυρίως μέσω υδρόλυσης (Εικόνα 2.11). Αν και το PLA είναι αδιάλυτο στο νερό, όταν υπόκειται σε αποικοδόμηση, το νερό διεισδύει στη μάζα του πολυμερούς και λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των εστερικών ομάδων της άμορφης φάσης του πολυμερούς. Ακόμη κατά την υδρόλυση αυξάνεται ο αριθμός των αλυσίδων με καρβοξυλική ομάδα στο άκρο τους, οι οποίες αυτοκαταλύουν την εστερική υδρόλυση. Αυτό το πρώτο στάδιο είναι πολύ σημαντικό επειδή τα μακρομόρια δεν μπορούν αλλιώς να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροβίων ή βακτηρίων διαπερνώντας την εξωτερική τους μεμβράνη.



Εικόνα 2.11: Η πρωταρχική αποικοδόμηση.

Στο δεύτερο στάδιο το οποίο είναι πολύ αργό και ονομάζεται ολική βιοαποικοδόμηση (βιοδιάσπαση), τα μικρού πλέον μοριακού βάρους τμήματα του πολυμερούς, τα οποία έχουν εισχωρήσει στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροβίων, μπορούν πλέον με βιολογικές διαδικασίες να μετατραπούν σε βιομάζα, ανόργανη ύλη, νερό, και διοξείδιο του άνθρακα ή μεθάνιο (Εικόνα 2.12). Το κυριότερο ένζυμο που αποικοδομεί το PLA είναι η πρωτάση K. Με λίγα λόγια το πολυμερές χρησιμοποιείται ως πηγή τροφής για τους μικροοργανισμούς και κάτω από αερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε βιομάζα, νερό και διοξείδιο του άνθρακα ενώ κάτω από αναερόβιες συνθήκες μετατρέπεται σε βιομάζα, νερό, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο.



Εικόνα 2.12: Η ολική βιοαποικοδόμηση.

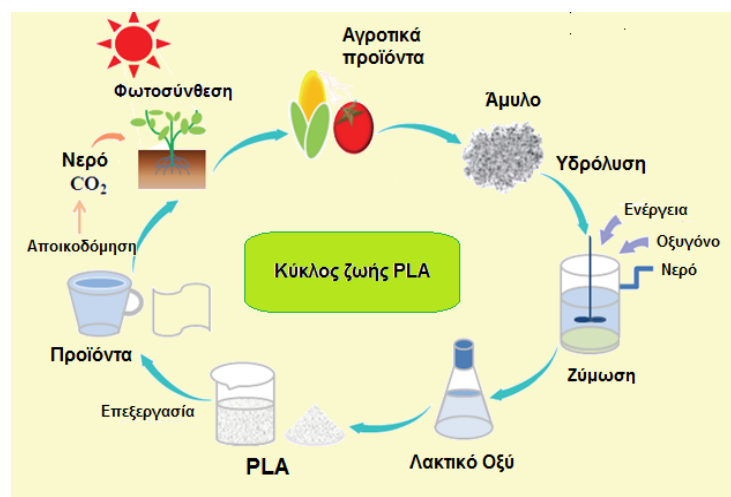
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση του PLA είναι πάρα πολλοί και έχουν σχέση με το υλικό και με το μέσο αποικοδόμησης. Όσον αφορά το υλικό, παράγοντες όπως βαθμός διόγκωσης του πολυμερούς, μοριακό βάρος, στερεοχημεία και διαμόρφωση, κατανομή μοριακού βάρους, ακαθαρσίες, δομή και πάχος του υλικού, ακαμψία, υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα του τυχόν δεύτερου συστατικού στην περίπτωση συμπολυμερών και κρυσταλλικότητα επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση του PLA με πιο σημαντικό παράγοντα την κρυσταλλικότητα διότι η αποικοδόμηση ξεκινά από τις άμορφες περιοχές. Όσον αφορά το μέσο αποικοδόμησης παράγοντες όπως pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, ρυθμιστικό διάλυμα και συγκέντρωση μικροοργανισμών είναι ικανοί να αλλάξουν τον ρυθμό βιοαποικοδόμησης του πολύ(γαλακτικού οξέος).

Γενικά το PLA διασπάται τόσο στο περιβάλλον όσο και στον οργανισμό (*in vivo*). Στο περιβάλλον διασπάται, όπως έχουμε αναφέρει, αρχικά μέσω υδρόλυσης των εστερικών δεσμών και στη συνέχεια παρουσία μικροοργανισμών με κομποστοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από τους 60 °C σε χρονικό διάστημα 60-180 ημερών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι μικροοργανισμοί σε υδατικό περιβάλλον μπορούν να το διασπάσουν σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε έξι μήνες έως πέντε χρόνια μετά τη χρήση του, ανάλογα την εφαρμογή. Στο σώμα υδρολύεται αργά εξαιτίας της υδρόφοβης συμπεριφοράς του [14].

2.4 Κύκλος ζωής πολυγαλακτικού οξέος

Ο κύκλος ζωής του PLA περιγράφεται σχηματικά παρακάτω και αναδεικνύει την περιβαλλοντική αειφορία που προσφέρουν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή με φυτική προέλευση (Εικόνα 2.13). Από το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και μέσω φωτοσύνθεσης αναπτύσσονται τα φυτά όπως το καλαμπόκι από το οποίο προέρχεται το άμυλο με άλεση.

Από το άμυλο με ενζυμική υδρόλυση προκύπτει η δεξτρόζη (γλυκόζη) η οποία υφίσταται ζύμωση με την βοήθεια μικροοργανισμών για να δώσει το γαλακτικό οξύ. Από το γαλακτικό οξύ με πολυμερισμό συμπύκνωσης σχηματίζονται oligομερή και κατόπιν τα oligομερή με καταλυτική θέρμανση αποπολυμερίζονται προς λακτίδιο. Το λακτίδιο αφού καθαριστεί πολυμερίζεται καταλυτικά σύμφωνα με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP) προς πολυ(γαλακτικό οξύ) υψηλού μοριακού βάρους. Το σχηματιζόμενο πολυμερές υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία προς την δημιουργία των κατάλληλων προϊόντων. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία και ανάπτυξη νέων φυτών τα οποία γίνονται πρώτη ύλη για την παραγωγή των νέων προϊόντων και ο κύκλος ζωής του πολυ(γαλακτικού οξέος) συνεχίζεται. Το πλεονέκτημα μιας τέτοιας διαδικασίας είναι το γεγονός ότι υπάρχει ισορροπία στην ποσότητα CO₂ που δεσμεύεται και που αποβάλλεται κατά την παραγωγή και διάσπασή του αντίστοιχα. Έτσι το περιβάλλον δεν επιβαρύνεται σημαντικά με CO₂ (Πηγή: NatureWorks LLC).



Εικόνα 2.13 :Κύκλος ζωής πολυ(γαλακτικού οξέος)

2.5 Εφαρμογές πολυ(γαλακτικού οξέος)

Όταν έκαναν την πρώτη τους εμφάνιση τα βιοπολυμερή, οι εφαρμογές τους παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική αυτής των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς. Γενικά, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε

περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά. Το πεδίο εφαρμογών στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο πολυμερές ορίζεται από τις ιδιότητές του, από τις οποίες προκύπτουν κάποιοι περιορισμοί, για παράδειγμα ως προς την κρυσταλλικότητα, την ψαθυρότητα, τη θερμική αστάθεια και την υδροφοβικότητα. Για το PLA, πιο συγκεκριμένα, κάποια μειονεκτήματα, όπως το υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ο χαμηλός ρυθμός κρυστάλλωσης και οι χαμηλές μηχανικές αντοχές, περιορίζουν τις εφαρμογές του.

Οι κύριοι τομείς που χρησιμοποιούν βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι οι εξής:

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

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

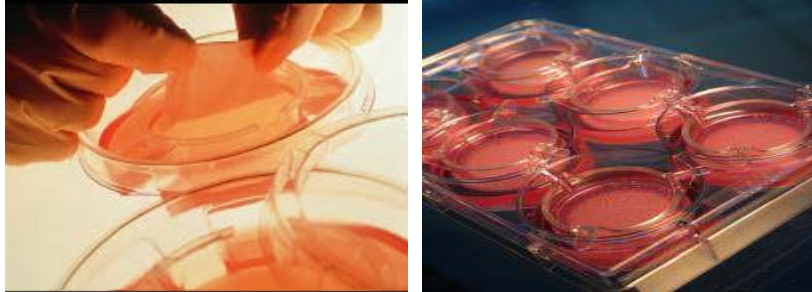
2.5.1 Ιατρική

Οι πιο γνωστές εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική είναι για μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, για αποκατάσταση ιστών, στην ορθοπεδική κ.α.. Δύο είναι τα κύρια πλεονεκτήματα της εφαρμογής βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική. Πρώτον, το υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του- ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης- ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Δεύτερον, δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό. Σε ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές το πολυ(γαλακτικό οξύ) και τα συμπολυμερή πολυ(γαλακτικού) οξέος έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παραγωγή φιλμ, συνδέσμων, τεχνητών τμημάτων (κάτω γνάθου, μακρών οστών, οστεογένεσης, αναγέννησης νέυρων, τένοντα Αχιλλείου πτέρνας) και εμφυτευμάτων που μπορούν να απορροφώνται από τον οργανισμό (ράμματα, συσκευές βραδείας αποδέσμευσης φαρμάκων) [16].

A. Μηχανική αποκατάστασης ιστών

Η μηχανική αποκατάσταση ιστών ορίζεται ως η χρήση φυσικών ή συνθετικών υλικών παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού έτσι ώστε να δημιουργηθεί

βιολογικό υπόστρωμα που θα λειτουργήσει ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού. Το ιστικό ικρίωμα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστηρίζει τον αποκατεστημένο ιστό είτε προστατεύοντας τα κύτταρα είτε βοηθώντας τα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Η μηχανική αποκατάστασης ιστών εφαρμόζεται για παράδειγμα στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος (Εικόνα 2.14).



Εικόνα 2.14 : Αποκατάσταση δέρματος από βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές

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

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

Τα πρώτα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό ήταν οι πρωτεΐνες (π.χ. το κολλαγόνο), ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν αποικοδομήσιμα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) και συμπολυμερή τους [23-25].

Το μειονέκτημα των πολυεστέρων είναι η παραγωγή όξινων προϊόντων κατά την αποδόμησή τους, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική πτώση του pH και σε φλεγμονώδεις αντιδράσεις [26].

B. Ορθοπεδική - Εμφυτεύσιμα Υλικά

Ιστορικά, τα μέταλλα αποτελούν τα καταλληλότερα υλικά για ορθοπεδικές εφαρμογές αποκατάστασης οστών μετά από κάταγμα. Παρόλα τα θετικά αποτελέσματα που έχει η χρήση τους, παρουσιάζουν και ορισμένα σημαντικά προβλήματα. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι μεταφέρουν το φορτίο από τα οστά στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα τα οστά να γίνονται αδύναμα και να ατροφούν. Επιπλέον, τα μεταλλικά εμφυτεύματα συχνά προκαλούν συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς, περιορίζουν την ανάπτυξη του οστού, το οποίο τελικά

γίνεται πορώδες και εύθραυστο, προκαλούν πόνο, οξειδωση και άλλα παρόμοια προβλήματα. Επίσης, αν και τα υλικά αυτά ήταν βιοσυμβατά, εξαιτίας του γεγονότος ότι ήταν ανόργανα, δεν είχαν τη δυνατότητα να προσαρμόζονται σε αλλαγές φυσιολογίας ή να αφομοιώνονται με το χρόνο.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δίνουν λύση στα προβλήματα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά εμφυτεύματα. Το κύριο πλεονέκτημα της εφαρμογής τους στον τομέα αυτό είναι ότι παρουσιάζουν κατάλληλη αντοχή και διασπώνται μετά το τέλος της λειτουργίας τους χωρίς να προκαλούν προβλήματα στον οργανισμό, ενώ το βάρος σταδιακά θα έχει μεταφερθεί εξ ολοκλήρου στο θεραπευμένο οστό χωρίς να χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για την αφαίρεσή τους [27]. Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), και τα συμπολυμερή τους, όπως το PLGA, χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές εφαρμογές για το σχεδιασμό και την παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία (Εικόνα 2.15) [28]. Αυτά τα πολυμερή διαθέτουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για την ορθοπεδική, δηλαδή μέτρο του Young που φτάνει τα 7 GPa, πάντα σε εξάρτηση από το πολυμερές και την κρυσταλλικότητά του. Μετά το πέρας του σκοπού τους, τα εμφυτεύματα διασπώνται σταδιακά και απορροφώνται από τον οργανισμό.



Εικόνα 2.15 : Βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα από PLA στην ορθοπεδική.

Γ. Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό

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

Το ιδανικό σύστημα μεταφοράς φαρμάκου πρέπει να είναι βιοσυμβατό, με μηχανική αντοχή, άνετο ως προς τον ασθενή, ασφαλές, εύκολο στο να τοποθετηθεί, να παραχθεί και να αποστειρωθεί. Τα σύγχρονα συστήματα ελέγχου μεταφοράς φαρμάκου είναι σε θέση να ανταποκριθούν σε αλλαγές του βιολογικού περιβάλλοντος και να προσαρμόσουν τη λειτουργία τους ανάλογα με τις απαιτήσεις της θεραπείας και του ασθενή [29].

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και η εφαρμογή τους στη μεταφορά φαρμάκου είναι πλέον γεγονός, με κύριους εκπροσώπους στις εφαρμογές αυτές τα πολυμερή πολυ(γαλακτικό οξύ), PGA και PLGA, τα οποία βιοαποικοδομούνται ομοιόμορφα στον οργανισμό. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με μορφή νανο-σφαιριδίων, που εισχωρούν με ενέσιμο τρόπο [30,31].

2.5.2 Συσκευασία

Από τα δισεκατομμύρια τόνων συνθετικών πλαστικών που παράγονται ετησίως, το 33% της κατανάλωσης είναι για υλικά συσκευασίας, τα περισσότερα εκ των οποίων καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής, ή απορρίπτονται τυχαία στο περιβάλλον, ακόμα και στους ωκεανούς. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την παραγωγή υλικών συσκευασίας είναι το PET, το PVC, το PE, το PP, το PS και το PA. Αυτά τα υλικά παρότι είναι ευρέως διαθέσιμα σε σχετικά χαμηλό κόστος και έχουν επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες, δεν είναι πλήρως ανακυκλώσιμα ή/και βιοαποικοδομήσιμα. Επιπροσθέτως, παρασκευάζονται μέσω μεθόδων όχι τόσο φιλικών προς το περιβάλλον. Έτσι τα υλικά συσκευασίας που προέρχονται από το πετρέλαιο εμφανίζουν διπλό κόστος και κατά την παραγωγή και κατά την διάθεση μετά τη χρήση τους. Η πολλά υποσχόμενη λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά που όπως δεσπόζουν και θα κατακλύσουν και στο μέλλον την αγορά σε εφαρμογές που αφορούν τη συσκευασία [32,33].

Χαρακτηριστικά όπως η ανανεωσιμότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η διαφάνεια, η ευκολία στην επεξεργασία και οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες, καθιστούν το πολυ(γαλακτικό οξύ) ικανό να κερδίσει μια θέση στην αγορά σε πλήθος εφαρμογών, ιδιαίτερα στη συσκευασία. Το υψηλό κόστος του όμως έχει περιορίσει τη χρήση αυτού του βιοπολυμερούς σε περισσότερες εφαρμογές που εξυπηρετούνται από τις επιθυμητές του ιδιότητες.

Οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών σε συσκευασίες τροφίμων περιλαμβάνουν τα μαχαιροπήρουνα μίας χρήσης, τα ποτήρια, τα σκεύη για τη σαλάτα, τα πιάτα και γενικά τα δοχεία που χρησιμοποιούνται στη διανομή τροφίμων σε εταιρείες *delicatessen* και *fast food* (Εικόνα 2.16). Κατά τη διάρκεια ζωής τους, τα υλικά αυτά θα

έρθουν σε επαφή με υδατικά περιβάλλοντα, θα περιέχουν όξινα και λιπαρά τρόφιμα, θα διατηρηθούν σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής του δωματίου, ή θα ζεσταθούν και μετά θα αφεθούν να παγώσουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για τους ανωτέρω λόγους, όταν θα γίνεται στο στάδιο της παρασκευής τους η προσαρμογή των ιδιοτήτων των βιοπλαστικών, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία και τη διατήρηση του περιεχομένου φαγητού. Ενδιαφέρει, λοιπόν, η διατήρηση των ιδιοτήτων -μηχανικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων φράγματος- καθ' όλη τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης της συσκευασίας με το φαγητό, όπως επίσης και η συμβατότητα του υλικού συσκευασίας με το περιεχόμενό του, καθώς αποτελεί μια πιθανή αιτία υποβάθμισης της ποιότητας του φαγητού [34,35].



Εικόνα 2.16 : Προϊόντα συσκευασίας μιας χρήσης από πολυ(γαλακτικό οξύ)

Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο μπουκάλι από πολυ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση νερού έχει την ονομασία BIOTA Spring water (Εικόνα 2.17). Το μπουκάλι είναι κατασκευασμένο από PLA της εταιρίας Nature Works LLC. Το BIOTA έχει εγκριθεί από τον BPI (Biodegradable Products Institute) και διασπάται με κομποστοποίηση, σε κατάλληλες συνθήκες μέσα σε 12 εβδομάδες [36].



Εικόνα 2.17 : Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο μπουκάλι που χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση νερού από πολυ(γαλακτικό οξύ).

2.5.3 Αγροτικά Προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη γεωργία, την καλλιέργεια και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Η προστασία των φυτών από τα καιρικά φαινόμενα, η ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων, η συγκράτηση της υγρασίας στο έδαφος, η μεταφορά νερού και η συσκευασία είναι κάποιες από τις εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βιοδιασπώμενα υλικά.

Τα υλικά θα πρέπει να συνδυάζουν ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η διαπερατότητα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι μεμβράνες από βιοδιασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται στον τομέα της γεωργίας με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες από LDPE μέχρι σήμερα, για παράδειγμα στα θερμοκήπια. Τοποθετούνται με τη βοήθεια γεωργικών μηχανημάτων πριν ή κατά τη διάρκεια της σποράς, ενώ μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα και διασπώνται. Ο κύριος στόχος των μεμβρανών αυτών είναι να εμποδίσουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φυτών στην καλλιεργημένη γη, να βοηθήσουν στην ανάπτυξη του φυτού και συγχρόνως να συγκρατούν το έδαφος. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η χρήση λιπασμάτων ή άλλων τοξικών φυτοφαρμάκων, ενώ συγχρόνως δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απόβλητα, αντίθετα ωφελούν κάνοντας το έδαφος περισσότερο εύφορο μετά τη διάσπασή τους.

Κατάλληλα υλικά που βρίσκουν εφαρμογή αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο, όπως το Ecoflex, το πολυ (γαλακτικό οξύ), το PCL, και η PVOH [37]. Το Ecoflex είναι ένας αλειφατικός, αρωματικός συμπολυεστέρας που έχει ως βάση τα μονομερή: 1,4 βουτανοδιόλη, αδιπικό οξύ και τερεφθαλικό οξύ. Είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας που προέρχεται από παράγωγα της πετρελαϊκής βιομηχανίας και αναμειγνύεται με πολυ(γαλακτικό οξύ) προς παρασκευή του Ecolnio.



Εικόνα 2.18: Χρήση πολυ(γαλακτικού οξέος) ως σακούλας αγροτικών απορριμμάτων και ως μεμβράνης.

2.5.4 Υφάσματα – Ίνες

Οι ίνες από βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν αρχίσει να γίνονται εμπορικά διαθέσιμες τα τελευταία χρόνια σε περιοχές όπως η υφαντουργία, η ταπητουργία και τα υφάσματα ρουχισμού [38]. Από PLA κατασκευάζονται ίνες όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA. Η INGEO, η οικολογική ίνα της εταιρίας Nature Works που κατασκευάζεται από καλαμπόκι κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στο χώρο της υφαντουργίας [39]. Ήδη χρησιμοποιείται σε υφάσματα επιπλώσεων και κουρτίνες, σε ρουχισμό, ενώ τον τελευταίο καιρό φαίνεται να κατακτά και το χώρο της υψηλής ραπτικής, προσελκύοντας το ενδιαφέρον μεγάλων εταιριών όπως της Diesel και άλλων γνωστών σχεδιαστών (Εικόνα 2.19). Φτιαγμένη από τον βιοδιασπώμενο πολυεστέρα PLA, η INGEO έχει ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με πολυεστέρα, παρουσιάζει όμως περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές αλλά και σε σχέση με πολλές φυσικές ίνες. Έχει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς τις διαστάσεις, μεγαλύτερη αντοχή, προστατεύει περισσότερο από τις υπεριώδεις ακτίνες σε σχέση με άλλες συνθετικές ίνες, αφήνει το δέρμα να «αναπνέει» και, ιδιαίτερα αν αναμειχθεί με βαμβάκι ή μαλλί, είναι εξαιρετικά απορροφητική στην υγρασία και στον ιδρώτα. Το μόνο της μειονέκτημα είναι ότι δεν απορροφά καλά τις βαφές, περιορίζοντας την ευελιξία των κατασκευαστών στα χρώματα και τη σταθερότητά τους.



Εικόνα 2.19 : Ύφασμα από ίνες PLA.

2.5.5 Αυτοκινητοβιομηχανία

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

Συγχρόνως, τα περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλά από τη χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στη θέση των πετροχημικών στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τους, η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγή και χρήση τους και το γεγονός ότι μετά το τέλος του

κύκλου ζωής τους είναι σε θέση να βιοαποικοδομηθούν στο περιβάλλον χωρίς να αφήνουν τοξικά απόβλητα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των φυσικών ινών ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά, σε περιπτώσεις αντικατάστασης των συνθετικών ινών και κίβως των υαλοπινάκων. Η χαμηλή τους πυκνότητα και το χαμηλό κόστος καθιστά τα σύνθετα με ίνες κατάλληλα για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας (εξαρτήματα αυτοκινήτων) [37].



Εικόνα 2.20 : Εξαρτήματα αυτοκινήτου από PLA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

3.1 Εισαγωγή

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

3.2 Τεχνικές Πολυμερισμού

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

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

3.2.1 Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας

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

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

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

Η τεχνική μάζας εφαρμόζεται ευρύτατα στις περιπτώσεις αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι γενικά ελαφρά εξώθερμες και τα τήγματα των πολυμερών που λαμβάνονται δεν παρουσιάζουν υπερβολικές τιμές ιξώδους για μικρά ή μεσαία μοριακά βάρη. Υπό τις συνθήκες αυτές είναι δυνατή η επίτευξη ικανοποιητικής ανάδευσης και ικανοποιητικού ρυθμού απαγωγής θερμότητας. Αποτέλεσμα είναι ο ευχερής έλεγχος της πορείας της αντίδρασης [40]. Αυτό το είδος πολυμερισμού εφαρμόζεται στις αντιδράσεις συμπύκνωσης με μεγάλη απόδοση και με την τεχνική αυτή παράγονται κυρίως οι πολυεστέρες, άρα και το πολυ(γαλακτικό οξύ).

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

Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην τεχνική τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούνται αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που

αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος σε περιπτώσεις υψηλών μοριακών βαρών, προκαλεί προβλήματα στην ανάδευση του συστήματος, στην απομάκρυνση του παραπροϊόντος και στον έλεγχο της θερμοκρασίας.

3.2.2 Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος

Είναι η τεχνική που οδεύει την αντίδραση σε ένα ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλύτη. Σαν τυπικοί πολυμερισμοί διαλύματος χαρακτηρίζονται οι πολυμερισμοί στους οποίους το πολυμερές είναι διαλυτό στο διαλύτη του μονομερούς. Έναντι του πολυμερισμού μάζας που οδηγείται σε πλήρη μετατροπή, ο πολυμερισμός διαλύματος παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευχερούς ανάδευσης μέχρι την πλήρη μετατροπή του μονομερούς. Αυτό εξασφαλίζει την ευχερή απομάκρυνση της θερμότητας και τον ικανοποιητικό θερμικό έλεγχο της πορείας της αντίδρασης. Η αυξημένη όμως δραστηριότητα των μονομερών που απαιτείται έχει ως μειονέκτημα τη δημιουργία σε ορισμένες περιπτώσεις παράπλευρων αντιδράσεων των μονομερών με το διαλύτη. Στην περίπτωση που το πολυμερές είναι διαλυτό στον διαλύτη, το πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή διαλύματος όπως παρασκευάστηκε ή αλλιώς να απομονωθεί με απομάκρυνση του διαλύτη ή με προσθήκη του διαλύματος σε ένα μη διαλύτη του πολυμερούς (πολυμερισμός καταβύθισης) [40].

3.2.3 Εναλλακτικές Τεχνικές Πολυμερισμού Μάζας σε Θερμοκρασίες Πλησίον Του Σημείου Τήξεως

Τα πολυμερή συμπύκνωσης, όπως οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια, παρασκευάζονται κυρίως μέσω τεχνικών πολυμερισμού μάζας ή/και διαλύματος. Για παράδειγμα, η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του πολυ(εξαμεθυλενο αδιπαμιδίου) (PA 66) περιλαμβάνει αρχικά πολυμερισμό συμπυκνωμένου υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλατος πολυαμιδίου), απομάκρυνση του ύδατος από τον αντιδραστήρα και τελικά πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασία, που κυμαίνεται από 250 έως 270 °C. Στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET), η εμπορική παραγωγή περιλαμβάνει τεχνική τήγματος των μονομερών (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τερεφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 190 έως 285 °C [41]. Οι τεχνικές που αναφέρθηκαν οδηγούν στην παραγωγή προϊόντων χαμηλού ή μέσου μοριακού βάρους (προπολυμερή), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σχετικά χαμηλές απαιτήσεις.

Οι παραπάνω τεχνικές διακόπτονται συνήθως λόγω προβλημάτων λειτουργικής και κινητικής φύσης. Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται στην τεχνική

τήγματος, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, ευνοούν αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και την υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του PA 66, μια ανεπιθύμητη αντίδραση, που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε φάση τήγματος, είναι η μετατροπή της διαμίνης σε τριαμίνη, οδηγώντας σε σχηματισμό δικτύου και τελικά σε εμφάνιση πηκτώματος (gel) [42].

Τα προβλήματα της θερμικής καταπόνησης εντείνονται κατά την παραγωγή θερμικά ευαίσθητων πολυμερών, όπως είναι το πολυ(τετραμεθυλενο αδιπαμίδιο) (PA 46), λόγω των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (260-320 °C), οι οποίες οδηγούν σε αντιδράσεις οξειδωσης και κυκλοποίησης του μονομερούς (πχ. η 1,4 βουτανοδιαμίνη αντιδρά προς πυρολιδίνη) [43]. Επίσης, το υψηλό ιξώδες τήγματος, που αναπτύσσεται κατά την τεχνική τήγματος, προκαλεί την εμφάνιση προβλημάτων, όπως είναι η ανάδευση του συστήματος, η απομάκρυνση του παραπροϊόντος και ο έλεγχος της θερμοκρασίας [44].

Η επιπλέον αύξηση του μοριακού βάρους των πολυεστέρων και των πολυαμιδίων, και επομένως η βελτίωση ιδιοτήτων, όπως είναι οι μηχανικές και ρεολογικές, είναι εφικτή μέσω της τεχνικής πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (solid state polymerization, ΠΣΚ) [45]. Ο ΠΣΚ αποτελεί υποπερίπτωση των τεχνικών πολυμερισμού μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται τόσο για τα πολυμερή σταδιακού όσο και αλυσωτού πολυμερισμού.

3.3 Ορισμός Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

Η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης της (T_m), ώστε να διατηρείται η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος και να επιτρέπεται η έναρξη και διάδοση των τυπικών αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με τη διαβίβαση αδρανούς αερίου μέσω της αντιδρώσας μάζας ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης [45].

Έναντι των άλλων τεχνικών πολυμερισμού παρουσιάζει τα κάτωθι πλεονεκτήματα [46]:

- Επιτυγχάνονται μέσω αυτής της μεθόδου υψηλά μοριακά βάρη
- Το προϊόν είναι ομογενοποιημένο.
- Το προϊόν εμφανίζει μεγάλη θερμική σταθερότητα σε φάση τήγματος [6].
- Το προϊόν περιέχει μικρά μόνο ποσά μονομερών και ολιγομερών και δεν απαιτείται στάδιο καθαρισμού [47].

- Περιορίζονται οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των μονομερών λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.
- Σχηματίζονται μόνο γραμμικές αλυσίδες [48].
- Η διεργασία μπορεί να είναι και συνεχής.
- Χρησιμοποιείται απλός και χαμηλού κόστους εξοπλισμός.
- Αποφεύγεται ο δαπανηρός κύκλος προσθήκης-απομάκρυνσης ύδατος.
- Δε χρησιμοποιεί διαλύτη, άρα είναι φιλική προς το περιβάλλον.
- Έχει χαμηλή κατανάλωση ενέργειας λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.
- Αποφεύγεται η θερμική διάσπαση του προϊόντος και η αύξηση του ιξώδους τήγματος [12,36].
- Αποφεύγεται ο χρωματισμός και η αποικοδόμηση του προϊόντος, λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος [15].

Η αύξηση του μοριακού βάρους, κατά τον ΠΣΚ, συνοδεύεται σε ορισμένες περιπτώσεις από αύξηση στην κρυσταλλικότητα και στην τελειότητα των κρυστάλλων [49], ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα και ξήρανση του πολυμερούς, γεγονός που αυξάνει τις δυνατότητες ινοποίησης του [50].

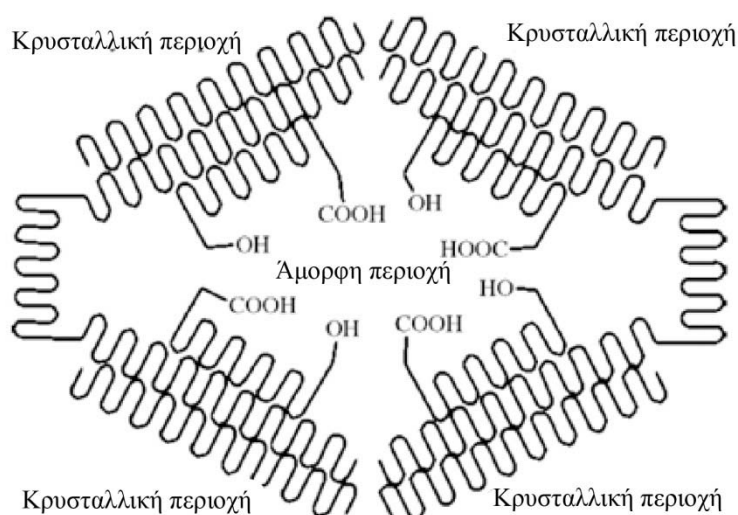
3.4 Παράμετροι Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

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

Στην πρώτη περίπτωση, το μονομερές μετασχηματίζεται σε πολυμερές σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξεως τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, μέσω μιας αντίδρασης, η οποία σπάνια λαμβάνει χώρα εξ' ολοκλήρου σε μια πραγματικά στερεά κατάσταση (άμεσος πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *direct solid state polymerization*) [51-54]. Πραγματοποιείται ουσιαστικά μετάπτωση της στερεάς φάσης του μονομερούς σε κατάσταση τήγματος (*solid – melt transition, SMT*), η οποία οφείλεται στη δημιουργία ενυδατωμένων περιοχών στην αντιδρώσα μάζα, λόγω της κατακράτησης του παραγόμενου παραπροϊόντος.

Στη δεύτερη περίπτωση, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ημικρυσταλλικά προπολυμερή σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης αυτών (μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης, *solid state finishing, solid state postpolymerization*) [50,55,56].

Ο ΠΣΚ εξελίσσεται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού στις άμορφες περιοχές του ημικρυσταλλικού προπολυμερούς, όπου βρίσκονται αποκλειστικά οι ακραίες ομάδες και οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (παραπροϊόν, ολιγομερή) και επομένως υπάρχει δυνατότητα κίνησης και διάχυσης αυτών (Εικόνα 3.1). Στην κρυσταλλική περιοχή δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις, και στις άμορφες περιοχές η χημεία της αντίδρασης είναι η ίδια με τη χημεία πολυμερισμού τήγματος. Στην άμορφη περιοχή, επίσης συγκεντρώνονται τα άκρα των αλυσίδων και τα ολιγομερή, τα οποία με διαβίβαση φέροντος αερίου, ή με εφαρμογή κενού, απομακρύνονται από την διαδικασία του ΠΣΚ. Η προσθήκη πλαστικοποιητή, μπορεί να στοχεύσει στην αύξηση της κινητικότητας των ακραίων ομάδων μέσα στις άμορφες περιοχές και συνεπώς να οδηγήσει σε μεγαλύτερο ρυθμό ΠΣΚ [15].



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης [20].

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

Πίνακας 3.1) [57]:

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

Πίνακας 3.1: Επίδραση των σημαντικότερων μεταβλητών στα διάφορα ελέγχοντα στάδια της διεργασίας ΠΣΚ [57].

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

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

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από εγγενείς παράγοντες του υλικού, όπως η συγκέντρωση των άκρων των αλυσίδων και η κρυσταλλικότητα, και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος πολυμερισμού, ενώ ελέγχεται από την κινητικότητα των αλυσίδων και από τον αμφίδρομο χαρακτήρα των αντιδράσεων συμπίκνωσης. Η συγκέντρωση των άκρων των αλυσίδων (που είναι και τα κέντρα των αντιδράσεων) στις άμορφες περιοχές είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων σε όλη τη μάζα του πολυμερούς, καθώς φαίνεται λαμβάνοντας υπ'όψην το λόγο αμόρφων προς κρυσταλλικών περιοχών που φαίνεται στην κάτωθι εξίσωση. Η ακραία ομάδα διαχέεται μέσα στην άμορφη περιοχή, καθώς κινείται υπό τη μορφή ολιγομερούς, προσεγγίζοντας μια άλλη ακραία ομάδα για να αντιδράσει. Ισχύει πως όσο χαμηλότερη η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του μοριακού βάρους του προπολυμερούς. Όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του προπολυμερούς, τόσο δυσκολότερο για τις αλυσίδες να μετακινηθούν σχηματίζοντας κρυστάλλους, άρα τόσο πιο πιθανός είναι ο εγκλωβισμός των ακραίων ομάδων σε άμορφες περιοχές [12,36].

$$[C_{\text{άμορφο}}] = \frac{[C_{\text{ολικό}}]}{1 - x_c}$$

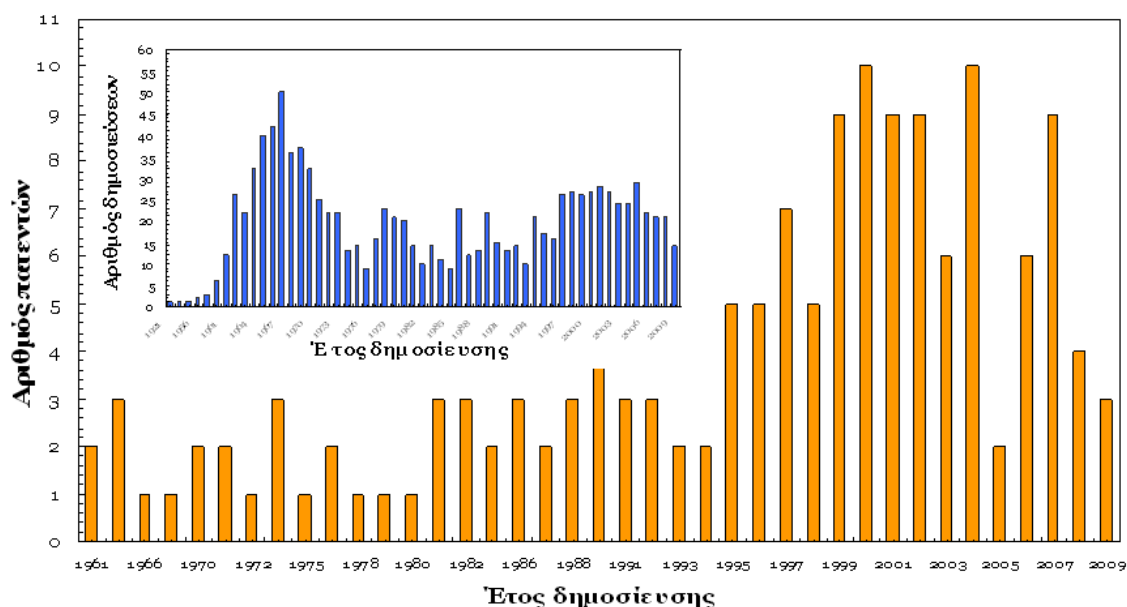
Εξίσωση 1

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

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

Στην αρχή του πολυμερισμού, όπου υπάρχουν σχετικά μικρές αλυσίδες, τα ολιγομερή αντιδρούν γρηγορότερα μεταξύ τους, καθώς η κίνηση τους είναι πιο εύκολη. Όσο προοδεύει η αντίδραση ένα μεγάλο μέρος των ακραίων ομάδων εξαφανίζεται και μειώνεται η συγκέντρωσή τους στις άμορφες περιοχές. Σε αυτό το σημείο ελέγχων παράγουν της αντίδρασης είναι η κίνηση των αλυσίδων μέσα στο μόριο που θα επέτρεπε τη συνάντηση και αντίδραση των ομάδων. Ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να τείνει στο 0, ως αποτέλεσμα της παρεμποδιζόμενης κίνησης, ωστόσο εκτελούνται αντιδράσεις στη διεπιφάνεια της άμορφης και της κρυσταλλικής περιοχής.

Από τον διαχρονικό αυξανόμενο αριθμό των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας, τα οποία σχετίζονται με τον ΠΣΚ (Εικόνα 3.2), συμπεραίνεται ότι ο ΠΣΚ διερευνάται όλο και περισσότερο με αυξανόμενο ενδιαφέρον και η εφαρμογή του επεκτείνεται και σε σημερινά θέματα αιχμής, όπως η κατάλυση και τα νανο-υλικά.



Εικόνα 3.2 : Χρονική εξέλιξη δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας με θέμα τον ΠΣΚ (SciFinder Scholar™ 2007)

Πέραν των αναμφισβήτητων πλεονεκτημάτων του ΠΣΚ, έχουν εντοπιστεί και μερικά μειονεκτήματα, όπως:

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

3.5 Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης στο Πολυ(Γαλακτικού Οξέος)

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

Πίνακας 3.2 : Βιβλιογραφική σύνοψη πειραμάτων ΠΣΚ χρήσει προπολυμερών PLA

| Α ύλη | Προεπεξεργασία | Καταλύτης | Συνθήκες | Mw-προπολυμερούς ~ Mw-τελικό | Πηγές |
|---------------------|--|---|--|---------------------------------|-------|
| PLLA | Θερμική επεξεργασία 1h, 105°C, 0.5 Torr | 0.3% SnCl ₂ 2H ₂ O/TSA | P=0.5 Torr, t=10~55h, T=130~155°C | 15000~290000 | [58] |
| PLLA,PDLA(1:1 wt %) | κονιορτοποίηση (150μm), ξήρανση υπό κενό | SnCl ₂ /TSA | P=0.5 Torr, t=30h, T=130°C | 36000~202000 | [59] |
| PLLA,PDLA(1:1 wt %) | κονιορτοποίηση (150μm), ξήρανση υπό κενό, θερμική επεξεργασία 1h, N ₂ , 140°C | SnCl ₂ /TSA | P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C | 31000~202000 | [59] |
| PLLA/PDLA | ξήρανση υπό κενό 110°C, 2h, θερμική επεξεργασία 175°C, N ₂ , κονιορτοποίηση | SnCl ₂ /TSA | P=0.5 Torr, t=30h, T=140~160°C | 22000~141000 | [60] |
| PLA | | Tin Octanoate | t=5~12h, T=150°C | 26000~228000 | [61] |
| άμορφο PLLA | Θερμική επεξεργασία 1~2h, 105°C, 0.5 Torr | SnCl ₂ 2H ₂ O/p-TSA=1.0 | P=0.5 Torr, t=10~30h, T=140~155°C | 13000~670000 | [62] |
| pre-PLACN | Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ | Cloisite organo clay (2% w/w) | t=5~25h, T=150~160°C | 21000~138000 | [63] |
| pre-PLACN | Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου & ΠΣΚ | 1% w/w C20A clay in L-lactide clay mixture | t=5~10h, T=150~160°C | 27900~127000 | [64] |
| PLLA | Υπό κενό & σε N ₂ | | Vacuo, t=15~50h, T=135°C | 18000~80000 | [65] |
| PLLA | Πολυμερισμός τήγματος & ΠΣΚ στο T _c | 0.1 mol % stannous 2-ethyl hexanoate | Vacuo, t=35h, T=136°C | 28000~80000 | [65] |
| PLLA | | Bu ₂ Sn(OBu) ₂ (0.02% wt %) | Vacuo& N ₂ , t=240h, T=130~170°C | 2500~25000 | [13] |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

4.1 Προσδιορισμός μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους

4.1.1 Αρχή ιξωδομετρίας διαλυμάτων πολυμερών

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμωμετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία [67].

Η ιξωδομετρία συγκαταλέγεται στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδος, διότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στην υλοποίησή της, προϋποθέτει όμως την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το εξεταζόμενο πολυμερές. Μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή τα οποία διαλύονται πλήρως χωρίς να έχουν την δυνατότητα χημικής αντίδρασης ή αντίδρασης πολυμερισμού με τον εκάστοτε διαλύτη, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 μέχρι 150 °C. Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερικών διαλυμάτων, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία αφού σχετίζεται με το μέσο μοριακό βάρος. Η μέτρηση του ιξώδους γίνεται με την χρήση ιξωδομέτρων, τα οποία διακρίνονται στους εξής τύπους:

- Ιξωδομετρία τριχοειδούς ροής
- Ιξωδομετρία περιστροφής
- Ιξωδομετρία ταλάντωσης
- Ιξωδομετρία πτώσης πίεσης
- Άλλοι τύποι ιξωδομέτρων.

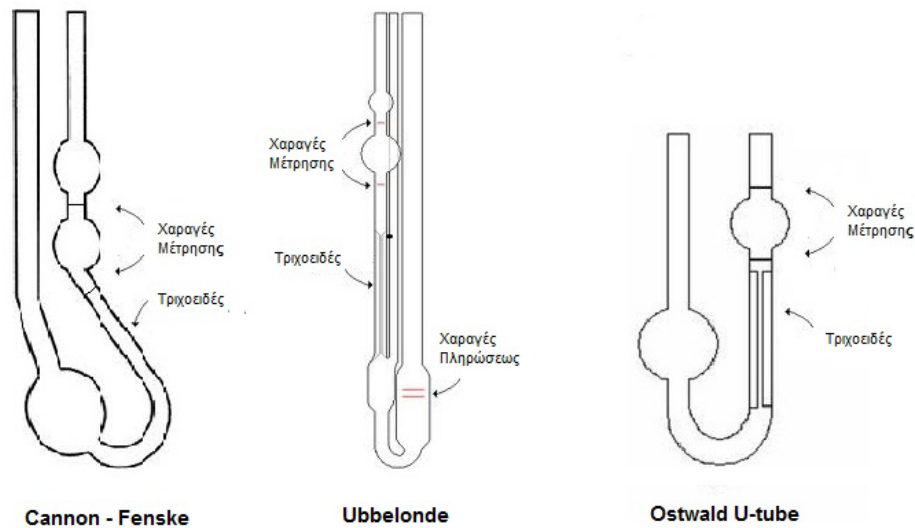
Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιούνται ιξωδομέτρα τριχοειδούς ροής. Αυτά διακρίνονται σε τύπου Ubbelonde, Ostwald U-tube, και Cannon-Frenske. Κάθε ιξωδομέτρο βαθμονομείται, χρησιμοποιώντας υγρό γνωστού ιξώδους και προκύπτει η σταθερά του ιξωδομέτρου K (mm^2s^{-2}). Το υγρό αναφοράς είναι συνήθως το

νερό και το ιξώδες του μετρείται στους 20 °C. Η διεθνώς αποδεκτή τιμή ιξώδους του νερού είναι 1.0016 cP ή για το κινηματικό ιξώδες 1.0034 cSt. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος αποτυπώνονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [68].

| Όρος | ISO (IUPAC) | BS 5168 |
|--|--|---|
| $\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ (cSt)}$ <p>όπου, η=δυναμικό ή απόλυτο ιξώδες (cP = mPa*s) ρ η πυκνότητα (g mL⁻¹)</p> | Λόγος ιξώδους/πυκνότητας ή κινηματικό ιξώδες | Κινηματικό ιξώδες cSt = mm ² s ⁻¹ |
| $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$ <p>όπου, η= ιξώδες του διαλύματος του πολυμερούς η_0 =το ιξώδες του καθαρού διαλύτη</p> | Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio) | Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity) |
| $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$ | Σχετική αύξηση ιξώδους | Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity) |
| $\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$ <p>όπου, C = συγκέντρωση διαλύματος πολυμερούς (g πολυμερούς / 100 ml διαλύτη)</p> | Αριθμός ιξώδους | Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity) |
| $\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln RV}{C}$ | Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους | Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity) |
| $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ | Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number) | Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity) dl g ⁻¹ |

Ο προσδιορισμός του ιξώδους με την χρήση ιξωδομέτρων τριχοειδούς ροής στηρίζεται στην μέτρηση του χρόνου, που απαιτείται για την ροή του διαλύματος μεταξύ των δύο χαραγών του ιξωδομέτρου (χρόνος εκροής) και η οποία οφείλεται στην δράση της βαρύτητας. Απαιτήσεις κατά την μέτρηση, αποτελούν η δυνατότητα καθαρισμού και ελέγχου της θερμοκρασίας του λουτρού όπου είναι εμβαπτισμένο το ιξωδόμετρο, η κατακόρυφη θέση του, η ακρίβεια του χρονομέτρου καθώς και καθαρότητα του οργάνου.



Εικόνα 4.1: Οι τρεις τύποι ιξωδομέτρων τριχοειδούς ροής.

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

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8VI} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

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

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

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8VI} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

ορίζοντας το κλάσμα $\frac{g h \pi r^4}{8VI}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου K , η εξίσωση 3 γράφεται ως εξής:

$$v = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \times t$$

$$n = v \times \rho = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \times t \times \rho \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

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

Στην ιξωδομετρία διαλύματος πολυμερών, η εξίσωση 4 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του απόλυτου ή κινηματικού ιξώδους του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Από τα ιξώδη αυτά είναι δυνατός ο υπολογισμός διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 4.1) όπως για παράδειγμα :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K\rho t}{K_o\rho_o t_o} \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o C} \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

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

4.1.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν σε άπειρη δηλαδή αραιώση, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$. Μια καλή εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους γίνεται με μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μίας συγκέντρωσης (single point determination), χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins [69], θεωρώντας την σταθερά Huggins (k_H) ίση με $1/3$ ή $3/8$ και μηδέν τους όρους στο δεξιό μέρος της εξίσωσης μετά το $[\eta]$:

Πίνακας 4.2: Μαθηματικές σχέσεις για την εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους.

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

$$\frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

$$\frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

$$\frac{(1 + 1.5\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0.75C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

$$\frac{(1 + 4/3\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0.67C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 13})$$

$$\frac{4}{C} (\eta_r^{1/4} - 1) = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 14})$$

$$\frac{3}{C} (\eta_r^{1/3} - 1) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Εξίσωση 15})$$

Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 9. Το σχετικό (η_r) και ειδικό ιξώδες (η_{sp}) υπολογίστηκε απευθείας από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς και το χρόνο εκροής του καθαρού διαλύτη αντίστοιχα, καθώς η σταθερά K του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με αυτή του διαλύτη λόγω των αραιών διαλυμάτων.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (\text{Εξίσωση 16})$$

Ο οριακός αριθμός ιξώδους συνδέεται με το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) μέσω της εξίσωσης Mark-Houwling-Sakurada:

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

(Εξίσωση 17)

όπου, K και a σταθερές για ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς- διαλύτη-θερμοκρασίας.

Τα K και a κυμαίνονται από $0.5 - 5 \times 10^{-4} \text{ (dL g}^{-1}\text{)(g mol}^{-1}\text{)}^{-a}$ και 0.5 – 0.8 αντίστοιχα³. Στην παρούσα εργασία, οι σταθερές που χρησιμοποιούνται για τα υπό μελέτη συστήματα πολυ(γαλακτικού οξέος)-τετραϋδροφουρανίου στους 35 °C είναι $K=2.59 \times 10^{-4} \text{ dL g}^{-1}$ και $a = 0.689$.

Πίνακας 4.3: Σταθερές εξίσωσης Mark Houwing – Sakurada για διάφορους τύπους πολυ(γαλακτικού οξέος).

| Υλικό | K (dL g ⁻¹) | a | Συνθήκες διάλυσης | Πηγή |
|------------------------------|---|--------------|---|------|
| PLLA | 5.45×10^{-4} | 0.730 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [70] |
| PDLLA | 2.21×10^{-4} | 0.770 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [70] |
| PDLLA | 1.29×10^{-5} | 0.820 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [71] |
| Linear PLLA | 4.41×10^{-4} | 0.720 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [72] |
| Star PLLA (6arms) | 2.04×10^{-4} | 0.770 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [72] |
| PDLLA | 6.06×10^{-4} | 0.640 | 25 °C σε χλωροφόρμιο | [73] |
| PLA | 1.31×10^{-4} | 0.777 | 30 °C σε χλωροφόρμιο | [74] |
| PDLLA | 2.59×10^{-4} | 0.689 | 35 °C σε THF (μέτρηση Mw σε GPC) | [75] |
| PDLLA | 5.50×10^{-4} | 0.639 | 31.15 °C σε THF (μέτρηση Mw σε GPC) | [75] |
| PLLA (άμορφο) | 6.40×10^{-4} | 0.680 | 30 °C σε THF | [76] |
| PLLA (αμορφο/ημικρυσταλλικό) | 8.50×10^{-4} | 0.660 | 30 °C σε THF | [76] |
| PLLA (ημικρυσταλλικό) | 1.00×10^{-3} | 0.650 | 30 °C σε THF | [76] |
| PLA | 1.74×10^{-4} | 0.736 | 30 °C σε THF | [74] |
| PDLLA | 2.27×10^{-4} | 0.750 | 30 °C σε Benzene | [17] |
| PLLA | 5.72×10^{-4} | 0.720 | 30 °C σε Benzene | [73] |
| PDLLA | 1.58×10^{-4} | 0.780 | 25 °C σε ethyl acetate | [77] |
| PDLLA | 1.63×10^{-4} | 0.730 | 25 °C σε ethyl acetate | [77] |

4.1.3 Πειραματική διαδικασία μετρήσεων ιξωδομετρίας διαλύματος

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιούνται για την ιξωδομετρία των διαλυμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι τα εξής:

- Τετραϋδροφουράνιο (THF).
- Φούρνος κενού.
- Ξηραντήρας με πεντοξείδιο του φωσφόρου.

- Κωνικές φιάλες των 100 ml.
- Κάθετος ψυκτήρας για την αποφυγή συμπύκνωσης του διαλύματος του πολυεστέρα.
- Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς $K= 0.009481\text{mm}^2 \text{ s}^{-2}$.
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας, όπου εμβαπτίζονται τα ιξωδόμετρα.
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και 10^{-2} seconds.

Η ξήρανση του δείγματος, πριν την δημιουργία του διαλύματος, είναι απαραίτητη λόγω της ευαισθησίας του πολυ(γαλακτικού οξέος) στην υδρόλυση. Συνεπώς, ποσότητα περίπου 2 g ξηραίνεται σε κύπελλα αλουμινίου για 4 ώρες στους 50 °C μέσα σε φούρνο κενού με πίεση 750 mbar. Ακολούθως, το δείγμα μεταφέρεται σε ξηραντήρα και αφήνεται να αποκτήσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια, ζυγίζονται περίπου 0.06 g από το ξηραμένο δείγμα και διαλύονται σε 30 ml τετραϋδροφουρανίου σε κωνική φιάλη, για την παρασκευή διαλύματος 0.2 % κ/β διαλύτη. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο με σταθερή θερμοκρασία 35 °C, με κάθετο ψυκτήρα και αφήνεται σε ανάδευση για 3 ώρες.

Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία, οι μετρήσεις του χρόνου εκροής πραγματοποιούνται στους 35 °C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς ροής, τύπου Ubbelohde σταθεράς $K= 0.009481 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$, σε αραιά διαλύματα πολυεστέρων (0.2 % κ/β) σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Αρχικά πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητος ο προσεκτικός καθαρισμός του ιξωδομέτρου ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα διαλύματα πολυμερούς και τυχόν ακαθαρσίες, όπως σκόνη. Ακολούθως, το προς μέτρηση διάλυμα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο έτσι ώστε να βρίσκεται πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου, το οποίο βρίσκεται σε λουτρό 35 °C και στην συνέχεια γίνονται οι πρώτες μετρήσεις. Μετρίεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου. Επισημαίνεται ότι από κάθε διάλυμα λαμβάνονται 3 μετρήσεις. Η απόκλιση μεταξύ των τριών μετρήσεων δεν πρέπει να ξεπερνά το 2 % και τελικά ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος τους. Επίσης, για λόγους αξιοπιστίας και επαναληψιμότητας αποτελεσμάτων, παρασκευάζονται δύο διαλύματα για κάθε δείγμα που είναι προς μέτρηση.

Ο προσδιορισμός του οριακού αριθμού ιξώδους $[\eta]$ γίνεται μέσω της εξίσωσης 18 και έπειτα υπολογίζεται το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος με την χρήση της εξίσωσης 19 η οποία και είναι εμπειριστατωμένη για την περίπτωση του PDLLA.

$$[\eta] = \frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (\text{Εξίσωση 18})$$

$$[\eta] = 2.59 \times 10^{-4} \overline{M}_v^{0.68}$$

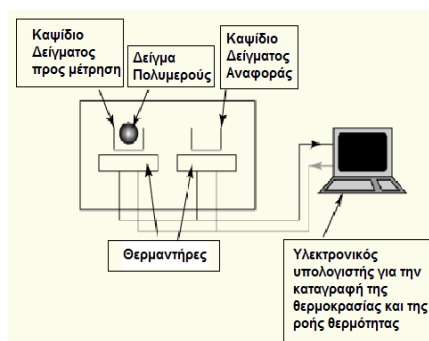
(Εξίσωση 19)

4.2 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

4.2.1 Αρχή ανάλυσης DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποτελεί μία διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπλέον, μας επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς ένα υλικό – δείγμα και ένα υλικό - δείγμα αναφοράς, συναρτημένης της θερμοκρασίας, όταν τα δύο υλικά υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Η διάταξη DSC «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς.

Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δυο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (Εικόνα 4.2), όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται με δείγματα μάζας 5-10 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.



Εικόνα 4.2 Απλοποιημένη διάταξη DSC.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετρίεται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης, προσφέρεται περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο προς μέτρηση δείγμα και το δείγμα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απάγονται κατά την μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στην συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [78,79].

4.2.2 Πειραματική διαδικασία ανάλυσης DSC

Η συσκευή DSC, που χρησιμοποιείται στις συγκεκριμένες αναλύσεις, είναι το Mettler Toledo DSC 1 STAR[®] System (Εικόνα 4.3). Το βάρος των δειγμάτων κυμαίνεται από 5-8 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που γίνονται. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις είναι από 0 έως 200 °C με φέρον άζωτο (10 ml min⁻¹) και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10 °C min⁻¹. Ειδικότερα, εφαρμόζεται κύκλος θέρμανσης – ψύξης, ως ακολούθως, προκειμένου να προσδιοριστεί επιπλέον και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των πολυεστερικών δειγμάτων της εργασίας αυτής: από 0 – 200 °C με ρυθμό 10 ml min⁻¹, παραμονή για 3 min στους 200 °C και ψύξη από τους 200 -30 °C με ρυθμό 10°C min⁻¹.

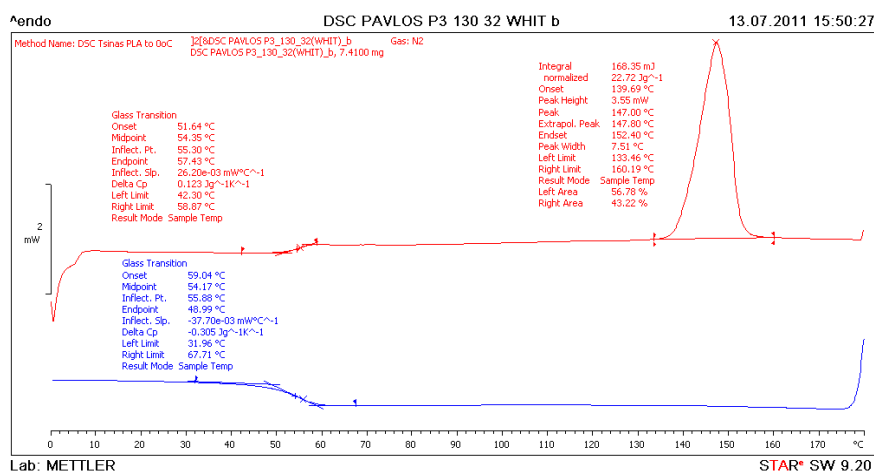


Εικόνα 4.3: Συσκευή Mettler DSC 1 STAR System.

Ένα τυπικό παράδειγμα γραφήματος DSC παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4. Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση :

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} * 100\% \quad (\text{Εξίσωση 20})$$

όπου, ΔH (J g^{-1}) είναι η ενθαλπία τήξης του υλικού η οποία υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής η οποία διαγράφεται κατά την τήξη του πολυμερούς και ΔH_f (J g^{-1}) είναι η πρότυπη ενθαλπία τήξης ενός ίδιου αλλά ολοκρυσταλλικού πολυμερούς (100% κρυσταλλικότητα). Για PLLA ή PDLA ομοπολυμερή η πρότυπη ενθαλπία τήξης θεωρείται ίση με 93.1 J g^{-1} ^{3, 4}.



Εικόνα 4.4 : Παράδειγμα καμπύλων DSC πολυ(γαλακτικού οξέος).

Πρέπει να τονιστεί ότι δεν παρατηρείται κρυστάλλωση του υπόψυκτου τμήματος στον συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

4.3 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA)

4.3.1 Αρχή ανάλυσης TGA

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του

οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγω αυτό το όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance).

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

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

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

4.3.2 Πειραματική διαδικασία αναλύσεων TGA

Οι μετρήσεις γίνονται στο θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR[®] System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Εικόνα 4.5). Στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA είναι 10-15 mg και το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις είναι από 30 έως 500 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ σε φέρον άζωτο 20 mL min⁻¹.

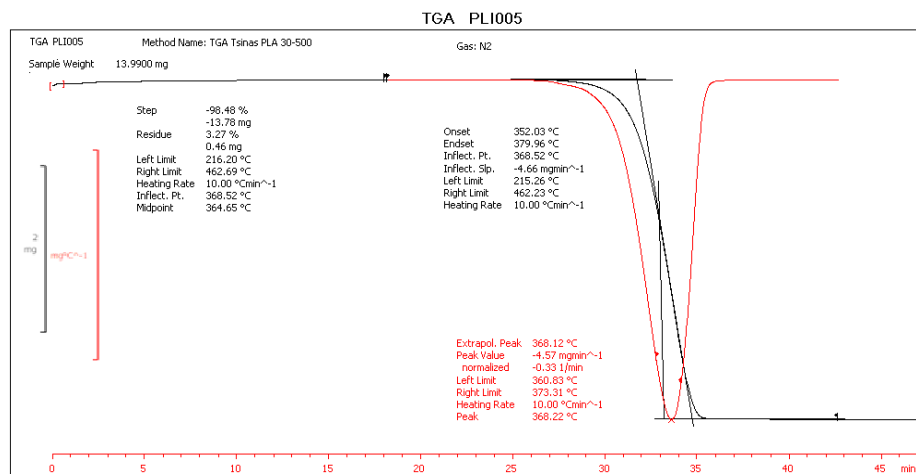


Εικόνα 4.5: Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR[®] System.

Τα συμπεράσματα από τις TG αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG θερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσής του (Εικόνα 4.6). Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TG γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπύλων TG, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων. Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

1. Προσδιορίζεται το σημείο μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
2. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
3. Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στη καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
4. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μέγιστου ρυθμού.

Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης.



Εικόνα 4.6 : TGA θερμογράφημα πρώτης ύλης.

Το επί τοις εκατό υπόλειμμα μάζας είναι το επί τοις εκατόν κλάσμα, της μάζας του δείγματος που έχει παραμείνει στον θερμοζυγό προς την αρχική μάζα του δείγματος (% Υπόλειμμα μάζας = (Μάζα / Αρχική μάζα) * 100). Η διαδικασία και η εξαγωγή των αποτελεσμάτων της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), πραγματοποιείται εις διπλούν για λόγους επαλήθευσης και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) – ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

5.1 Πρώτη ύλη πειραματικής διαδικασίας

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) το οποίο χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία έχει εμπορική ονομασία PLI 005 και είναι της εταιρίας Natureplast. Πρόκειται για διαφανές πολυμερικό υλικό (Εικόνα 5.1) στην μορφή των κυλινδρικών κόκκων (2.3 – 3.6 mm), του οποίου το μοριακό βάρος και οι θερμικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηρισμός του PLI 005.

| | Λόγος L/D | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | PDI | T_m (°C) | ΔH_m (J g ⁻¹) | X_c (%) | $T_{\text{αποικοδόμησης}}$ (°C) |
|---------------|----------------|---|------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------------|
| PLI005 | (90/10 – 92/8) | 171500 ± 1100 (167000) | (~2) | 138.5 ± 6.5 (145 – 155 °C) | 6.5 ± 1.6 | 7.0 ± 1.7 | 367.8 ± 0.7 (240 – 250 °C) |



Εικόνα 5.1: PLI 005 σε μορφή πελετών

5.2 Πειραματική διαδικασία υδρολυτική αποικοδόμηση – θερμική επεξεργασία

Λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του εμπορικού δείγματος, το υλικό υπόκειται σε υδρολυτική διάσπαση με στόχο τη μείωση του μοριακού βάρους και επομένως την παραλαβή προπολυμερών ικανών να μεταπολυμεριστούν σε στερεά κατάσταση.

Πιο συγκεκριμένα, το εμπορικό πολυμερές τοποθετείται σε ογκομετρικές φιάλες του 1 λίτρου και στην συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες πληρώνονται με απιονισμένο νερό και μερικές σταγόνες οξικού οξέος (CH_3COOH) έτσι ώστε να επιτευχθεί όξινο περιβάλλον ($\text{pH}=3$). Το υλικό υποβάλλεται σε στερεάς κατάστασης υδρολυτική αποικοδόμηση σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος ($\text{pH}=3$) για 3, 5 και 7 ημέρες στους $60\text{ }^\circ\text{C}$. Στην συνέχεια, το υλικό διηθείται και *εκπλένεται* 3 φορές με 150 ml απιονισμένο νερό εκάστοτε. Η ομοιογένεια των υδρολυμένων κόκκων επαληθεύεται μέσα από τριπλή επιμέτρηση του ιξώδους αυτών.

Ως προπολυμερές για την παρούσα διπλωματική εργασία θεωρείται το δείγμα που έχει υποστεί υδρόλυση και θερμική επεξεργασία, δηλαδή τα δείγματα A3HT, A5HT και A7HT, όπου το γράμμα A συμβολίζει το όξινο περιβάλλον της υδρόλυσης, ο αριθμός (3, 5, 7) τις ημέρες υδρόλυσης, ενώ η κατάληξη HT είναι ενδεικτικό της θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί το δείγμα.

Πίνακας 5.2: Πειραματικό πλάνο υδρόλυσης.

| Δείγμα | Μάζα δείγματος (g) | pH =3 |
|--------|--------------------|----------|
| A3 | 50 | 3 ημέρες |
| A5 | 60 | 5 ημέρες |
| A7 | 50 | 7 ημέρες |

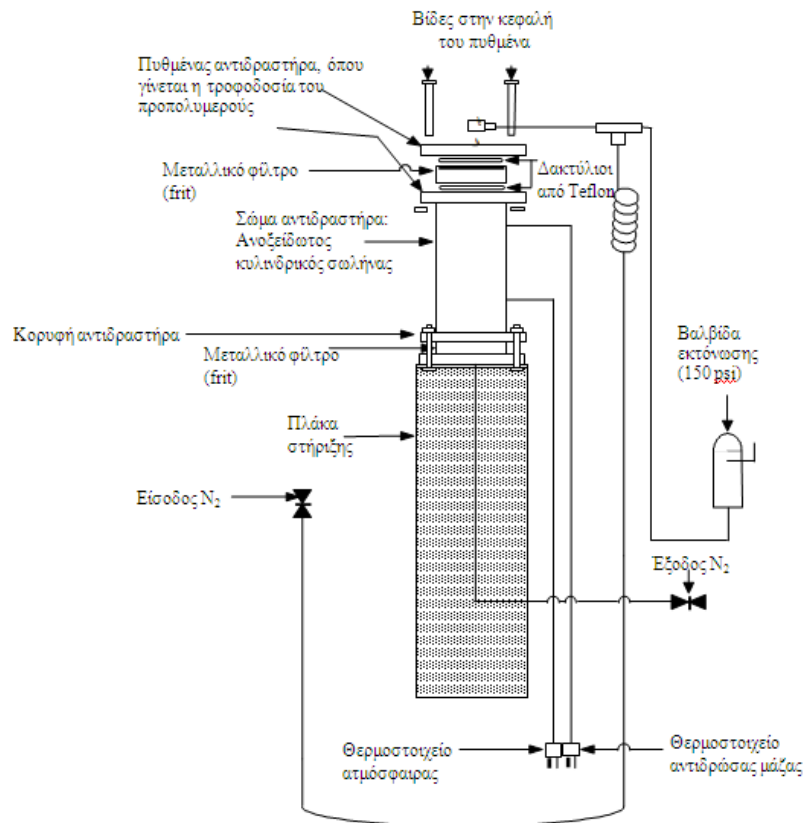
Ακολούθως, η μάζα των υδρολυμένων δειγμάτων (A3, A5 και A7) υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία (ανόπτηση) στους $104\text{-}109\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα με συνεχή ροή αζώτου, σε αντιδραστήρα ο οποίος βρίσκεται στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών. Η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας στα υδρολυμένα δείγματα γίνεται με στόχο την βελτίωση των θερμικών αντοχών, ώστε οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού να εξαχθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία και να αποφευχθούν φαινόμενα συσσωμάτωσης λόγω μερικής τήξης. Οι συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον ακόλουθο πίνακα 5.3. Υπενθυμίζεται ότι η προσθήκη του συμβόλου HT στην ονοματολογία των υδρολυμένων δειγμάτων υποδεικνύει την εφαρμογή θερμικής επεξεργασίας.

Πίνακας 5.3: Συνθήκες θερμικής επεξεργασίας.

| Δείγμα | Μάζα (g) | N ₂ (mL min ⁻¹) | T _{κλίσης} (°C) | T _{άνω} (°C) | T _{αντιδρ.μάζας} (°C) | t ₀ (min) | t _{HT} (min) | T _{ψύξης} (°C) | t _{ψύξης} (min) |
|--------|-------------|--|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| A3HT | 22.057 | 260 | 105 | 107 | 105-113 | 8.5 | 63 | 30 | 38 |
| A5HT | 26.806 | 260 | 105 | 108 | 105-109 | 14.3 | 61 | 29 | 31 |
| A7HT | 20.9288 | 260 | 105 | 107-109 | 105-108 | 12.3 | 62 | 33 | 40 |

T_{κλίσης}: η θερμοκρασία του λουτρού, T_{άνω} η θερμοκρασία του εισερχόμενου αζώτου, t₀: χρόνος θέρμανσης δείγματος, t_{HT} χρόνος θερμικής επεξεργασίας

Μια λεπτομερής εικόνα του αντιδραστήρα, όπου γίνεται η θερμική επεξεργασία, δίδεται στην Εικόνα 5.2. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό σωλήνα μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος σε κάθε άκρο του στεγανοποιείται μέσω φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το ένα βρίσκεται κοντά στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (T_{άνω}) κατά την αντίδραση. Το δεύτερο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και υποδεικνύει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς (T_{αντιδρ.μάζας}) κατά την διεργασία. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρών σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης με απόκλιση ± 1°C.

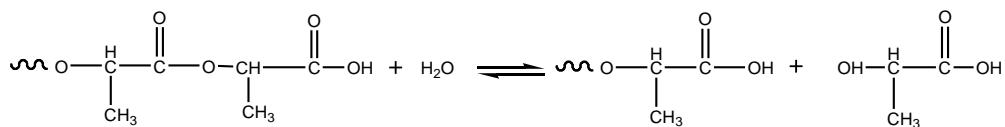


Εικόνα 5.2: Κύριο σώμα αντιδραστήρα [79].

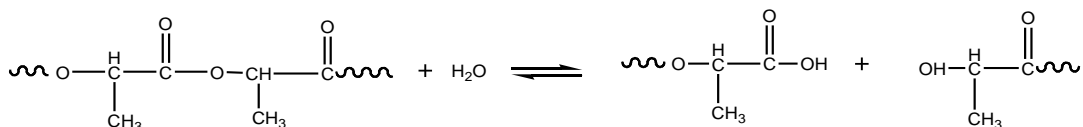
Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για αέριο, ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται μέσα στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα μέσω πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπλέον, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon®, με στόχο την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Το συνολικό μήκος όλων αυτών των τμημάτων, όταν συναρμολογηθούν, είναι 17 cm. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ατσάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου (32 kg) και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600 °C. Το λουτρό είναι μια μονάδα της εταιρείας Techne Corporation και διαθέτει 4 στοιχεία θέρμανσης στον πυθμένα του, πάνω από τα οποία υπάρχει μια πορώδης πλάκα, όπου αποτίθεται η άμμος. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δυο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας [79].

5.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων υδρόλυσης και θερμικής επεξεργασίας πολυ(γαλακτικού οξέος)

Ο μηχανισμός υδρόλυσης περιλαμβάνει 3 στάδια τα οποία είναι τα εξής: (1) υδρόλυση αλυσίδας πολυ(γαλακτικού οξέος), (2) διάσπαση σε γαλακτικό οξύ (3) αποικοδόμηση γαλακτικού οξέος σε CO₂ και H₂O. Στην βιβλιογραφία, ο μηχανισμός υδρόλυσης έχει βρεθεί να εξαρτάται σημαντικά από το pH των δοκιμών [15,76]. Υποστηρίζεται ότι, η υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον συνοδεύεται με ταχύτερη αποικοδόμηση των άκρων των αλυσίδων (chain end scission) (Εικόνα 5.3), ενώ η υδρόλυση σε βασικό περιβάλλον συμβαίνει με αποικοδόμηση των αλυσίδων σε τυχαία σημεία (random scission) (Εικόνα 5.4), τη στιγμή που κάποιοι άλλοι υποστηρίζουν το αντίθετο. Συγκεκριμένα βάσει αυτών των αναφορών σε χαμηλά pH, η διάσπαση των άκρων των αλυσίδων είναι κατά δέκα φορές γρηγορότερη από την τυχαία διάσπαση της αλυσίδας του πολυ(γαλακτικού οξέος) κατά την υδρόλυση, η οποία είναι αμελητέα σε ουδέτερο και βασικό περιβάλλον.



Εικόνα 5.3: Διάσπαση των άκρων των αλυσίδων του πολυ(γαλακτικού οξέος).



Εικόνα 5.4: Τυχαία υδρολυτική διάσπαση της αλυσίδας του πολυ(γαλακτικού οξέος).

Η υδρολυτική διάσπαση μπορεί να γίνει μέσω: α) έκθεσης δοκιμίου σε περιβάλλον υγρασίας, β) εμφάνισης δοκιμίου σε υδατικό περιβάλλον και γ) διάλυσης δείγματος σε διάφορους διαλύτες. Στην περίπτωση της εμφάνισης σε υδατικό περιβάλλον η οποία και ακολουθείται στην παρούσα εργασία, υπάρχει κίνδυνος ανομοιόμορφης υδρολυτικής διάσπασης λόγω του ότι, η υδρόλυση πραγματοποιείται ταχύτερα στο εσωτερικό του άμορφου δοκιμίου PLA και πιο αργά στην επιφάνεια, καθώς στο κέντρο υπάρχει η συνεισφορά της αυτο-κατάλυσης.

Στην παρούσα εργασία, δεν παρατηρείται καμία σημαντική απώλεια βάρους του δείγματος που υποβλήθηκε σε υδρολυτική διάσπαση σε όξινες συνθήκες για 3, 5 και 7 ημέρες (60 °C) γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι πραγματοποιείται κυρίως το πρώτο στάδιο της υδρόλυσης, κατά το οποίο το νερό διαχέεται στο άμορφο υλικό και λαμβάνει χώρα η τυχαία διάσπαση των εστερικών ομάδων. Σε αντίθετη περίπτωση, η υδρόλυση στους εστερικούς δεσμούς κοντά στα άκρα των μακρομορίων, θα οδηγούσε σε παραγωγή олиγομερών τα οποία θα

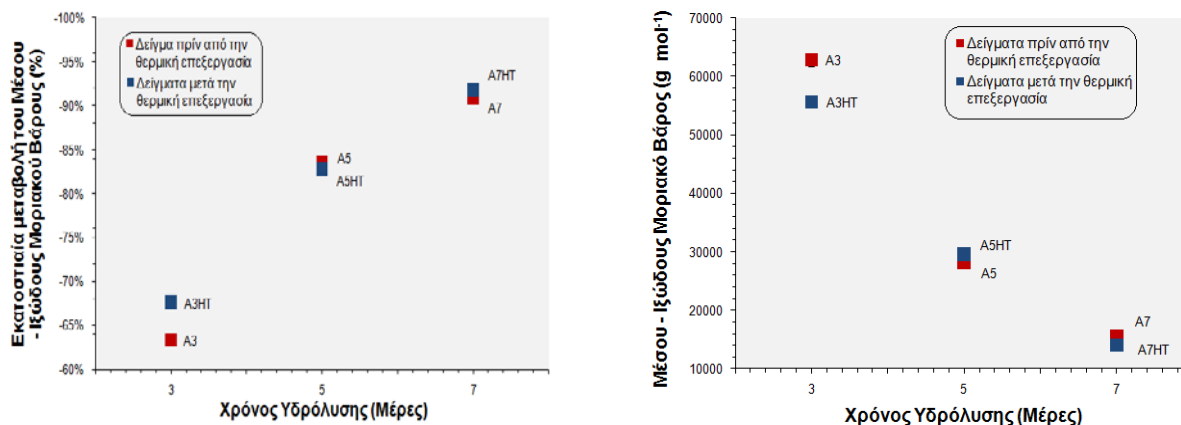
διαλύονταν στο όξινο υδατικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα την απώλεια μάζας του δείγματος και την μη ομοιόμορφη υδρολυτική διάσπαση για την τεχνική της εμβάπτισης η οποία και εφαρμόζεται εδώ. Ουσιαστικά, θα υπήρχε διαφορετικός ρυθμός υδρόλυσης στην επιφάνεια σε σχέση με το εσωτερικό των κόκκων του πολυμερούς, όπου η απομάκρυνση των ολιγομερών, που περιέχουν τις αυτοκαταλυτικές ακραίες καρβοξυλομάδες, είναι βραδύτερη σε σχέση με τη επιφάνεια, όπου ο αυτοκαταλυτικός χαρακτήρας της υδρόλυσης δεν είναι τόσο έντονος [79].

Βάσει των αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας (Πίνακας 5.4), όπου καταγράφονται οι τιμές του οριακού αριθμού ιξώδους ($[\eta]$), το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος (\overline{M}_v) και η επί τοις 100 μεταβολή του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους ($\Delta \overline{M}_v \% = (\overline{M}_{v \text{ sample}} - \overline{M}_{v \text{ PLI005}}) / \overline{M}_{v \text{ PLI 005}}$) τόσο για τα δείγματα απευθείας μετά την υδρόλυση (A3, A5, A7) όσο και μετά τη θερμική επεξεργασία (A3HT, A5HT, A7HT), συμπεραίνουμε ότι η υδρόλυση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους, κατά 63 έως και 91% σε σύγκριση με την τιμή του εμπορικού υλικού. Συγκεκριμένα, το μοριακό βάρος από $171500 \text{ g mol}^{-1}$ που ήταν αρχικώς, μειώνεται μετά τις 3 ημέρες υδρόλυσης σε 62800 g mol^{-1} , μετά τις 5 ημέρες σε 28200 g mol^{-1} και μετά τις 7 ημέρες σε 15600 g mol^{-1} . Ο στόχος της συγκεκριμένης διαδικασίας για τη μείωση του μοριακού βάρους του εμπορικού δείγματος μέσω υδρόλυσης και επομένως η παρασκευή κατάλληλων προπολυμερών για τους ακόλουθους μεταπολυμερισμούς κρίνεται επιτυχής, ειδικά για τα δείγματα των 5 και 7 ημερών. Τυπικά προπολυμερή πολυ(γαλακτικού οξέος), τα οποία έχουν παραχθεί με πολυμερισμό τήγματος και στην συνέχεια υποβληθεί σε πολυμερισμό στερεάς κατάστασης επιδεικνύουν μοριακά βάρη $10000 - 30000 \text{ g mol}^{-1}$. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας στα υδρολυμένα δείγματα δεν παρουσιάζει σημαντική επίδραση στο μοριακό βάρος και οι τιμές αυτές των δειγμάτων θεωρούνται ως αρχικές για τις ακόλουθες δοκιμές μεταπολυμερισμού.

Πίνακας 5.4 : Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας για υδρολυμένα δείγματα.

| Δείγμα | Ημέρες Υδρόλυσης | $[\eta]$ (dL g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | % $\Delta \overline{M}_v$ |
|---------------|------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| PLI005 | 0 | 1.047 ± 0.005 | 171500 ± 1100 | 0% |
| A3 | 3 | 0.522 ± 0.008 | 62800 ± 62800 | -63% |
| A3HT | 3 | 0.482 ± 0.016 | 55600 ± 0 | -68% |
| A5 | 5 | 0.299 ± 0.000 | 28200 ± 400 | -84% |
| A5HT | 5 | 0.314 ± 0.021 | 29500 ± 400 | -83% |
| A7 | 7 | 0.196 ± 0.004 | 15600 ± 700 | -91% |
| A7HT | 7 | 0.185 ± 0.005 | 14100 ± 300 | -92% |

Ο ρυθμός της υδρόλυσης βρίσκεται να εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον χρόνο υδρόλυσης, καθώς αύξηση αυτού οδηγεί σε εντονότερη μείωση του μοριακού βάρους (Εικόνα 5.5) και ο οποίος έχει άμεση σχέση με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας του νερού στην μάζα του πολυμερούς καθώς και με την αυτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων ακραίων καρβοξυλομάδων κατά την υδρόλυση.



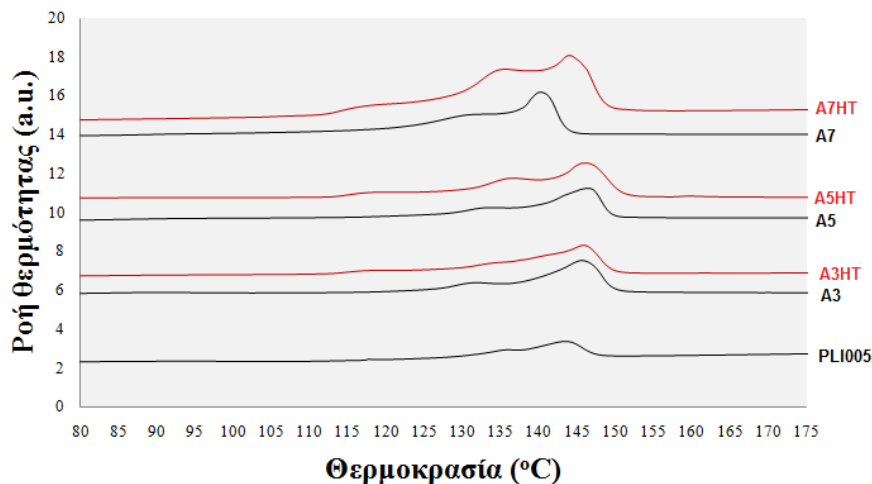
Εικόνα 5.5 : Μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος και ποσοστιαία μεταβολή του συναρτήσε του χρόνου υδρόλυσης δειγμάτων πολυ(γαλακτικού οξέος) πριν και μετά την θερμική επεξεργασία.

Όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες, το εμπορικό δείγμα PLI005 χαρακτηρίζεται από χαμηλό βαθμό κατά μάζας κρυσταλλικότητας ($X_c = 7\%$), σημείο υαλώδους μετάπτωσης $53.6\text{ }^\circ\text{C}$ και σημείο τήξης στους $138.7\text{ }^\circ\text{C}$. Οι ιδιότητες αυτές προσδιορίζονται πειραματικά στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, του Ε.Μ.Π. και συγκρίνονται με αυτές του φύλλου αναφοράς του υλικού. Δεν παρατηρείται εξώθερμο κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από τήγμα με $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει την χαμηλή κρυσταλλωσιμότητα του υλικού. Τα δείγματα μετά την υδρόλυση (A3, A5 και A7) παρουσιάζουν αυξημένο σε σχέση με το PLI005 σημείο τήξεως που κυμαίνεται από $139.9 - 145.7\text{ }^\circ\text{C}$, καθώς και αυξημένη ενθαλπία τήξης $17.6 - 25.1\text{ J g}^{-1}$, υποδηλώνοντας έτσι την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας, η οποία κυμαίνεται σε ποσοστό $19 - 27\%$ (Πίνακας 5.5)

Πίνακας 5.5 : Αποτελέσματα DSC.

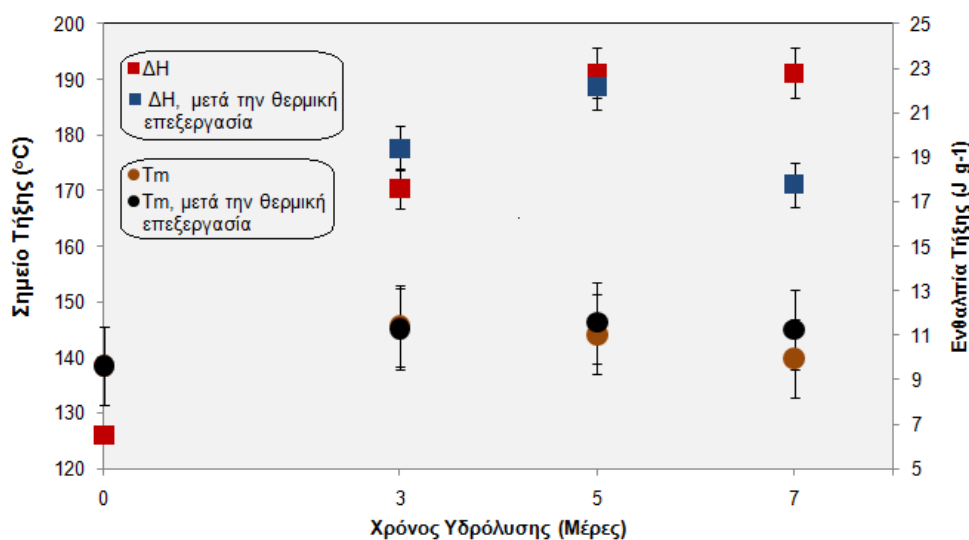
| Δείγμα | Ημέρες Υδρόλυσης | T_g (°C) | T_1 (°C) | T_m (°C) | ΔH (J g ⁻¹) | X_c (%) |
|--------|------------------|------------|-------------|-------------|---------------------------------|--------------|
| PLI | 0 | 53.6 ± 0.8 | | 138.5 ± 6.5 | 6.5 ± 1.6 | 7.0 ± 1.7 % |
| A3 | 3 | 52.9 ± 0.4 | 131.4 ± 0.5 | 145.7 ± 0.5 | 17.6 ± 0.8 | 18.9 ± 0.0 % |
| A3 HT | 3 | 53.0 ± 0.4 | 133.3 ± 0.4 | 145.1 ± 0.5 | 19.4 ± 1.6 | 20.8 ± 0.0 % |
| A5 | 5 | 51.2 ± 0.7 | 131.3 ± 2.0 | 144.2 ± 3.1 | 22.4 ± 1.3 | 24.1 ± 0.0 % |
| A5HT | 5 | 52.0 ± 0.0 | 135.7 ± 0.2 | 146.3 ± 0.7 | 22.2 ± 0.1 | 23.8 ± 0.0% |
| A7 | 7 | 45.6 ± 1.1 | 129.9 ± 0.2 | 139.9 ± 0.1 | 25.1 ± 0.4 | 26.9 ± 0.0% |
| A7HT | 7 | 47.6 ± 1.5 | | 145.0 ± 2.0 | 22.1 ± 1.0 | 23.7 ± 1.0% |

Η μείωση του μοριακού βάρους του εμπορικού δείγματος κατά την υδρόλυση ευνοεί φαινόμενα κρυστάλλωσης, καθώς οι μικρότερου μήκους μακρομοριακές αλυσίδες διατάσσονται ευκολότερα και σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Επιπλέον, όσο μικρότερου μεγέθους οι αλυσίδες και μεγαλύτερη η κατά μάζα κρυσταλλικότητα, τόσο χαμηλότερα παρατηρείται το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης, ξεκινώντας από τους 45.7 °C για το δείγμα 7 ημερών υδρόλυσης, μέχρι τους 53.0 °C για το δείγμα 3 ημερών υδρόλυσης, δηλώνοντας έτσι την υψηλότερη κινητικότητα των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Επιπλέον, η συμπεριφορά τήξης των υδρολυμένων δειγμάτων βρίσκεται διαφορετική σε σχέση με το PLI005, ειδικά στα δείγματα A5 και A7 όπου εντοπίζεται μια επιπλέον κορυφή τήξης, σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το σημείο τήξης του PLI005 (Εικόνα 5.6). Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην τήξη δευτερογενών κρυστάλλων (κορυφή T_1 , Πίνακας 5.5.), δηλαδή λεπτών μετασταθών κρυστάλλων που δημιουργούνται κατά την υδρόλυση.



Εικόνα 5.6. Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δειγμάτων τα οποία έχουν υποβληθεί σε υδρολυτική διάσπαση και έπειτα σε θερμική επεξεργασία.

Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι τα δείγματα κατόπιν της υδρόλυσης εξακολουθούν να μην παρουσιάζουν εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη τους από τήγμα (ρυθμός ψύξης $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Μελετώντας την επίδραση του χρόνου υδρόλυσης στις θερμικές ιδιότητες, διαπιστώνεται ελάχιστη μείωση της θερμοκρασίας τήξης των πρωτογενών κρυστάλλων (T_m) (Εικόνα 5.7), ενώ η ενθαλπία τήξης αυξάνεται ως αποτέλεσμα του υψηλότερου χρόνου κρυστάλλωσης.



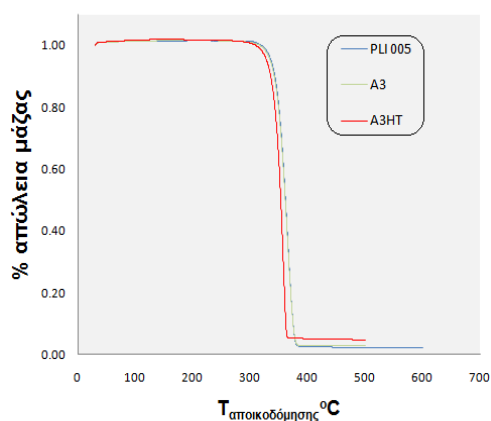
Εικόνα 5.7 : Σημείο τήξης και ενθαλπία τήξης δειγμάτων τα οποία έχουν υποβληθεί σε υδρολυτική διάσπαση και έπειτα σε θερμική επεξεργασία.

Ως προς την αποτελεσματικότητα της θερμικής επεξεργασίας, στο δείγμα A5, αυτή συμβάλει θετικά στην αύξηση του σημείου τήξεως (από 144.2 σε $146.3\text{ }^{\circ}\text{C}$), με στόχο την αποφυγή φαινομένων συσσωμάτωσης στις ακόλουθες δοκιμές μεταπολυμερισμού. Στην περίπτωση του A3HT, η θερμική επεξεργασία συμβάλει αρνητικά στην αύξηση του σημείου τήξεως, με αποτέλεσμα την μείωσή του (από 147.6 σε 145.1), ωστόσο η μεταβολή αυτή του σημείου τήξης βρίσκεται μέσα στο σφάλμα της ανάλυσης, οπότε θεωρείται ασήμαντη η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας.

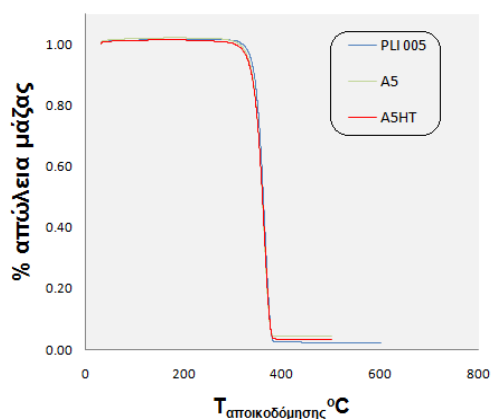
Όσον αφορά στις δοκιμές θερμοσταθμικής ανάλυσης, η αποικοδόμηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 300 έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ με μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης σε $360 - 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ και επί τοις εκατόν υπόλειμμα μάζας από $2.7 - 4.5$ (Πίνακας 5.6). Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι σε όλα τα δείγματα, η θερμική αποικοδόμηση ήταν ενός σταδίου (Εικόνα 5.8) χωρίς να παρατηρηθεί απώλεια μάζας λόγω εγκλωβισμένου διαλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αποικοδόμηση συμβαίνει στο σύνολό της σίγουρα μετά την τήξη, συνεπώς δεν υπάρχει περίπτωση να συμβεί οποιαδήποτε αποικοδόμηση στα όρια του μεταπολυμερισμού ($120-140\text{ }^{\circ}\text{C}$), που θα εφαρμοστεί ακολούθως.

Πίνακας 5.6 : Αποτελέσματα TGA.

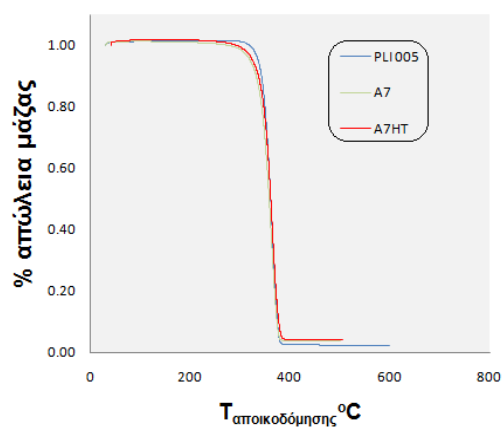
| Δείγμα | $T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}}$ (°C) | $T_{\text{τερματισμού αποικοδόμησης}}$ (°C) | $T_{\text{αποικοδόμησης}}$ (°C) | %Υπόλειμμα Μάζας | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) |
|--------|--|--|------------------------------------|---------------------|---|
| PLI005 | 351.5 ± 0.7 | 379.5 ± 0.6 | 367.8 ± 0.7 | 2.7 ± 0.8 | 171500 |
| A3 | 350.3 ± 0.2 | 379.2 ± 0.6 | 367.3 ± 1.0 | 3.8 ± 1.4 | 62800 |
| A3 HT | 346.7 ± 0.5 | 370.6 ± 8.4 | 362.1 ± 3.8 | 4.3 ± 1.2 | 55600 |
| A5 | 348.6 ± 0.4 | 378.1 ± 0.4 | 367.1 ± 0.8 | 3.9 ± 0.6 | 28200 |
| A5HT | 348.5 ± 0.6 | 378.9 ± 0.8 | 369.0 ± 1.1 | 3.3 ± 0.2 | 29500 |
| A7 | 345.6 ± 1.0 | 378.2 ± 0.7 | 366.0 ± 1.6 | 4.0 ± 0.4 | 15600 |
| A7HT | 345.3 ± 0.5 | 377.7 ± 0.1 | 367.0 ± 1.5 | 4.5 ± 0.5 | 14100 |



(α)



(β)

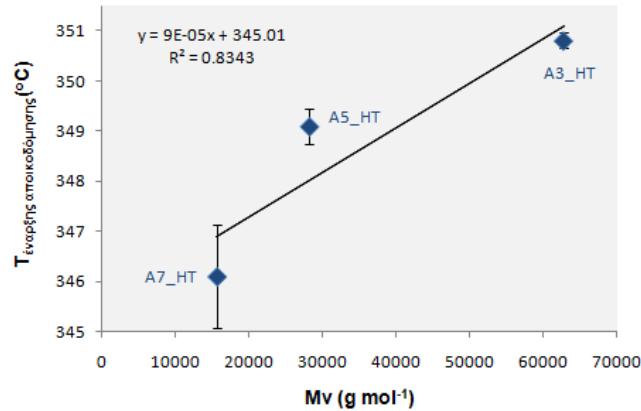


(γ)

Εικόνα 5.8 : Ποσοστιαία απώλεια μάζας δειγμάτων, τα οποία υπέστησαν υδρόλυση για (α) 3 ημέρες, (β) 5 ημέρες, (γ) 7 ημέρες και κατόπιν θερμική επεξεργασία.

Παρατηρούμε επίσης ότι η θερμική σταθερότητα του PLA υποβαθμίζεται σημαντικά συναρτήσει του μοριακού βάρους και αυτό επιβεβαιώνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα (Εικόνα 5.9). Η μεταβολή αυτή υποδεικνύει μια κρίσιμη τιμή μοριακού βάρους: σε τιμές

χαμηλότερες από 62800 g mol^{-1} (δείγμα A3) η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης μειώνεται σημαντικά συναρτήσει του μοριακού βάρους και μπορεί να εξαχθεί μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο μεγεθών με συντελεστή $R^2 = 0.8343$.



Εικόνα 5.9 : Θερμοκρασία αποικοδόμησης δειγμάτων PLA κατόπιν υδρόλυσης.

$$T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}} = 9 \times 10^{-5} \overline{M}_v + 345.01 \quad (\text{Εξίσωση 21})$$

όπου $T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}}$ η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης σε $^{\circ}\text{C}$ και \overline{M}_v το μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος του πολυμερούς σε g mol^{-1} .

Από την άλλη πλευρά, η θερμική επεξεργασία δεν έχει σημαντική επίδραση στην θερμοκρασία αποικοδόμησης. Ωστόσο, στην περίπτωση του A3, η θερμική επεξεργασία συμβάλει αρνητικά στο σημείο έναρξης της αποικοδόμησης, με αποτέλεσμα την μείωσή του (από 350.3 σε 346.7 $^{\circ}\text{C}$), ωστόσο η μεταβολή αυτή του σημείου έναρξης της αποικοδόμησης βρίσκεται μέσα στο σφάλμα της ανάλυσης, οπότε θεωρείται ασήμαντη η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

6.1 Πειραματική διαδικασία δοκιμών μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Το υλικό το οποίο συλλέγεται κατά την διαδικασία της υδρόλυσης και μετέπειτα θερμικής επεξεργασίας, διαχωρίζεται με γνώμονα την κοκκομετρία του και με την βοήθεια ειδικών κοσκίνων (Πίνακας 6.1). Το υλικό με κοκκομετρία 2.8 – 3.4 mm το οποίο και επιλέγεται λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας, οδηγείται στον σταθερής κλίνης αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεάς κατάστασης και υποβάλλεται σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) υπό σταθερή ροή αζώτου ($150-200 \text{ mL min}^{-1}$) και σε τρεις μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες ($120, 130, 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$) και χρόνους (16, 24, 32 ώρες) (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.1 : Διαχωρισμός δειγμάτων βάση κοκκομετρίας.

| | A3HT | A5HT | A7HT |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|
| Μέγεθος κόκκων | % | % | % |
| >3360 micron | 15.76 | 40.94 | 42.31 |
| 2800-3360 | 18.15 | 48.85 | 47.11 |
| 2500-2800 | 2.33 | 6.56 | 7.54 |
| <2500 | 0.85 | 3.66 | 3.04 |

Η προετοιμασία του προπολυμερούς πριν την αντίδραση μεταπολυμερισμού, περιλαμβάνει ξήρανση για 4 ώρες στους $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό κενό.

Πίνακας 6.2 :. Προπολυμερή και συνθήκες ΠΣΚ.

| Δείγματα | Συνθήκες Υδρόλυσης | $T_{\text{ΠΣΚ}}$ (°C) | $t_{\text{ΠΣΚ}}$ (h) |
|------------|--------------------|--------------------------|----------------------|
| A3HT | 3 ημέρες, pH=3 | | |
| A3HT_20_t | 3 ημέρες, pH=3 | 120 | 16, 24, 32 |
| A3HT_130_t | 3 ημέρες, pH=3 | 130 | 16, 24, 32 |
| A3HT_140_t | 3 ημέρες, pH=3 | 140 | 16, 24, 32 |
| A5HT | 5 ημέρες, pH=3 | | |
| A5HT_120_t | 5 ημέρες, pH=3 | 120 | 16, 24, 32 |
| A5HT_130_t | 5 ημέρες, pH=3 | 130 | 16, 24, 32 |
| A5HT_140_t | 5 ημέρες, pH=3 | 140 | 16, 24, 32 |
| A7HT | 7 ημέρες, pH=3 | | |
| A7HT_120_t | 7 ημέρες, pH=3 | 120 | 16, 24, 32 |
| A7HT_130_t | 7 ημέρες, pH=3 | 130 | 16, 24, 32 |
| A7HT_140_t | 7 ημέρες, pH=3 | 140 | 16, 24, 32 |

6.2 Διάταξη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Για τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης απαιτείται:

- Φούρνος (με δυνατότητα θέρμανσης έως και 140 °C και κενού)
- Αντιδραστήρας που να μπορεί να προσαρτηθεί σε αυτόν το θερμοστοιχείο και η ροή φέροντος αερίου αζώτου.
- Ροόμετρο αερίων (ball rheometer).
- Ένα ικρίωμα, όπου θα τοποθετηθεί ο αντιδραστήρας έτσι ώστε να βρίσκεται στο κατάλληλο (για την είσοδο και έξοδο των σωλήνων από τον φούρνο) ύψος .
- Φιάλη αζώτου.
- Σωλήνες για την μεταφορά του αζώτου στον αντιδραστήρα.

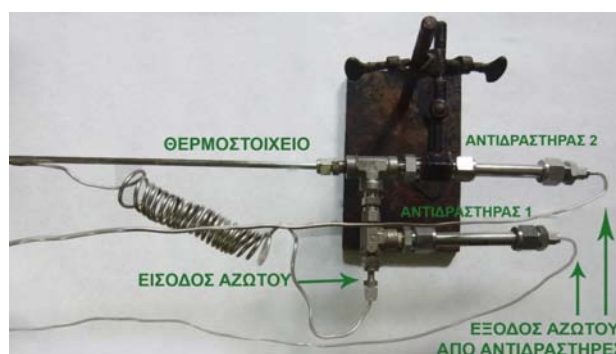
Ο ΠΣΚ διεξάγεται σε αντιδραστήρα ο οποίος αποτελείται από δύο παράλληλους, ανοξειδωτους κυλινδρικούς αντιδραστήρες μήκους 120 mm και διαμέτρου 12.5 mm. Οι δύο κυλινδρικοί, από ανοξειδωτο χάλυβα, αντιδραστήρες είναι εξοπλισμένοι με μια γραμμή εισόδου του αερίου (1 / 8"), προκειμένου να καταστεί δυνατή η ροή του αερίου (άζωτο, N₂ καθαρότητα 99,999%) μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το αέριο έχει ελεγχόμενο και προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό ροής ο οποίος ρυθμίζεται από ένα

βαθμονομημένο μετρητή παροχής (ροόμετρο). Το ροόμετρο διατηρείται σε κάθετη θέση για να είναι ενδεικτική η μέτρηση. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε φούρνο (Εικόνα 6.1) έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και η οποία ελέγχεται με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου το οποίο τοποθετείται στην είσοδο της γραμμής του αερίου στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 6.1: Ροόμετρο μπίλιας συνδεδεμένο στη φιάλη φέροντος αερίου αζώτου (αριστερά). Σύστημα αντιδραστήρων τοποθετημένων μέσα στον φούρνο(δεξιά).

Δύο διαφορετικές πρώτες ύλες του πολυ(γαλακτικού οξέος) τίθενται ταυτόχρονα, υπό τις ίδιες συνθήκες σε ΠΣΚ καθώς παράλληλα με τα πειράματα της παρούσας εργασίας, διεξάγονται και τα πειράματα της διπλωματικής εργασίας της φοιτήτριας Συμεωνίδου Αντωνίας σε δείγματα πολυ(γαλακτικού οξέος) υδρολυμένα σε βασικό περιβάλλον. Στον πρώτο από τους δύο παράλληλους αντιδραστήρες (αντιδραστήρας 1), τοποθετήθηκε το πολυ(γαλακτικό οξύ) το οποίο έχει υδρολυθεί σε βασικό περιβάλλον και στον δεύτερο αντιδραστήρα τοποθετήθηκε το πολυμερές που έχει υδρολυθεί σε όξινο περιβάλλον (αντιδραστήρας 2).



Εικόνα 6.2: Σύστημα παράλληλων αντιδραστήρων προσδεμένων στο ικρίωμα.

Μετά την ολοκλήρωση του ΠΣΚ, τα προϊόντα ψύχονται σε παγόλουτρο, έπειτα τοποθετούνται σε πλαστικές σακούλες, σφραγίζονται και να αποθηκεύονται σε ξηραντήρα.

Για την βαθμονόμηση του φούρνου και του θερμοστοιχείου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιείται ένα αναλογικό θερμόμετρο, του οποίου η ένδειξη αντιστοιχεί στην πρώτη στήλη. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.3: Βαθμονόμηση φούρνου και θερμοστοιχείου.

| T (°C) | T_{φούρνου} (°C) | T_{θερμοστοιχείου} (°C) |
|---------------|---------------------------------|--|
| 120 | 106 | 114-115 |
| 130 | 116 | 126-127 |
| 140 | 125 | 137-138 |

Το φέρον άζωτο αποτελεί σημαντική παράμετρο για την σωστή λειτουργία της πειραματικής διαδικασίας, γι' αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική βαθμονόμηση του ροομέτρου αερίων (ball rheometer) από το οποίο εισάγεται στον αντιδραστήρα για την αποφυγή οποιονδήποτε σφαλμάτων κατά την πειραματική διαδικασία. Η σημασία του φέροντος αερίου αποτυπώνεται και στις πολλαπλές σημαντικές λειτουργίες τις οποίες επιτελεί και οι οποίες είναι: απομακρύνει τα παραπροϊόντα της συμπύκνωσης καθώς και τυχόν προϊόντα παράπλευρων αντιδράσεων, δεν επιτρέπει την παρουσία οξυγόνου στην ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα αποτρέποντας την οξειδωση του πολυμερούς, καθώς και θερμαίνει την αντιδρώσα μάζα. Η βαθμονόμηση του ροομέτρου γίνεται με την βοήθεια ηλεκτρονικού ροομέτρου και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.4 : Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου αζώτου.

| Θέση μπίλιας (ball rheometer) | Παροχή στην έξοδο (ml min⁻¹) (ηλεκτρονικό ροόμετρο) |
|--|---|
| 1 | 93 |
| 1.5 | 131 |
| 2 | 170 |
| 2.5 | 215 |
| 3 | 269 |
| 3.5 | 335 |
| 4 | 427 |
| 4.5 | 460 |
| 5 | 493 |

6.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

6.3.1 Μεταβολή μοριακού βάρους κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

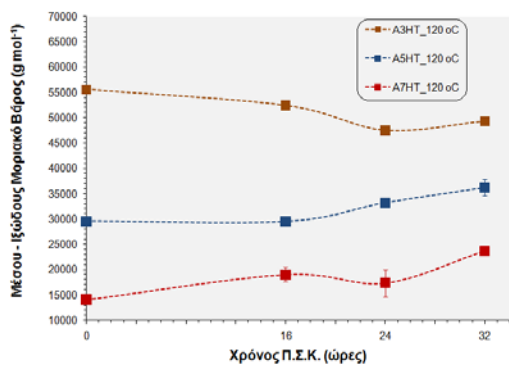
Ο μεταπολυμερισμός πραγματοποιείται όπως αναμενόταν εξ' ολοκλήρου σε στερεά κατάσταση και για τα τρία δείγματα στις θερμοκρασίες 120 και 130 °C, οι οποίες είναι χαμηλότερες από τις κορυφές τήξης των δευτερογενών και πρωτογενών κρυστάλλων των προπολυμερών δειγμάτων εν αντιθέσει με την υψηλότερη θερμοκρασία των 140 °C, όπου παρατηρείται μερική επίτηξη της αντιδρώσας μάζας στο τέλος της διεργασίας, η οποία είναι και εντονότερη στους υψηλότερους χρόνους αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα του ΠΣΚ ως προς τις επιτυγχανόμενες τιμές οριακού αριθμού ιξώδους ($[\eta]$), μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους (\overline{M}_v) αντίστοιχης μεταβολής αυτού ($\% \Delta \overline{M}_v = (\overline{M}_v$
δείγματος $- \overline{M}_v$ προπολυμερούς) / \overline{M}_v προπολυμερούς) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5, στοιχεία τα οποία δίνονται και παραστατικά στην Εικόνα 6.3 συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης για τις τρεις ποιότητες προπολυμερών.

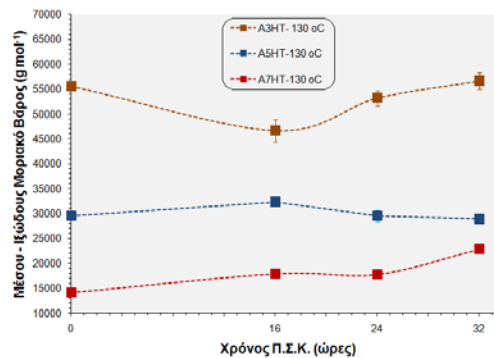
Ως γενικά σχόλια, οι τελικές τιμές των μοριακών βαρών κυμαίνονται από 15100 – 64800 g mol⁻¹ και ποσοστιαίες αυξήσεις από 17 – 68 % επί του αρχικού μοριακού βάρους.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας δειγμάτων τα οποία τέθηκαν σε μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης.

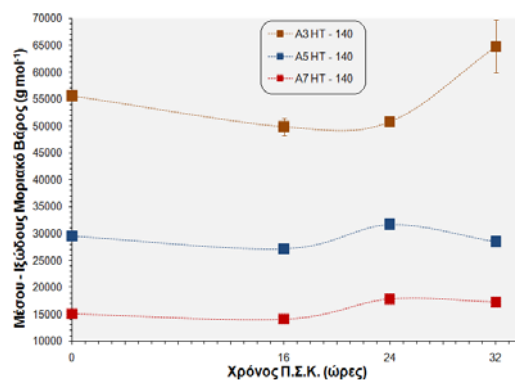
| Δείγμα | Συσσωμάτωση | $[\eta]$ (dl g ⁻¹) | \overline{M}_v (g mol ⁻¹) | % $\Delta\overline{M}_v$ |
|-------------|-------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| A3HT | - | 0.482 ± 0.016 | 55600 ± 0.0 | -11% |
| A3HT-120-16 | - | 0.462 ± 0.001 | 52400 ± 200 | -6% |
| A3HT-120-24 | - | 0.432 ± 0.002 | 47500 ± 400 | -15% |
| A3HT-120-32 | - | 0.443 ± 0.003 | 49300 ± 500 | -11% |
| A3HT-130-16 | - | 0.437 ± 0.009 | 46700 ± 2200 | -16% |
| A3HT-130-24 | - | 0.474 ± 0.005 | 53200 ± 1500 | -4% |
| A3HT-130-32 | - | 0.481 ± 0.002 | 56700 ± 1700 | 2% |
| A3HT-140-16 | + | 0.447 ± 0.010 | 49900 ± 1700 | -10% |
| A3HT-140-24 | + | 0.452 ± 0.005 | 50800 ± 700 | -9% |
| A3HT-140-32 | + | 0.535 ± 0.028 | 64800 ± 4900 | 16% |
| A5HT | - | 0.314 ± 0.021 | 29500 ± 400 | 5% |
| A5HT-120-16 | - | 0.311 ± 0.006 | 29500 ± 900 | 0% |
| A5HT-120-24 | - | 0.337 ± 0.001 | 33200 ± 100 | 12% |
| A5HT-120-32 | - | 0.350 ± 0.006 | 36200 ± 1600 | 22% |
| A5HT-130-16 | - | 0.331 ± 0.012 | 32400 ± 200 | 10% |
| A5HT-130-24 | - | 0.312 ± 0.008 | 29600 ± 1200 | 0% |
| A5HT-130-32 | - | 0.307 ± 0.001 | 28900 ± 100 | -2% |
| A5HT-140-16 | + | 0.294 ± 0.002 | 27200 ± 200 | -8% |
| A5HT-140-24 | + | 0.327 ± 0.000 | 31700 ± 100 | 7% |
| A5HT-140-32 | + | 0.304 ± 0.002 | 28500 ± 200 | -4% |
| A7HT | - | 0.185 ± 0.005 | 14100 ± 300 | -10% |
| A7HT-120-16 | - | 0.238 ± 0.022 | 19000 ± 1400 | 35% |
| A7HT-120-24 | - | 0.199 ± 0.003 | 17400 ± 2700 | 23% |
| A7HT-120-32 | - | 0.269 ± 0.007 | 23700 ± 300 | 68% |
| A7HT-130-16 | - | 0.220 ± 0.003 | 17900 ± 0.0 | 27% |
| A7HT-130-24 | - | 0.218 ± 0.004 | 17700 ± 200 | 26% |
| A7HT-130-32 | - | 0.258 ± 0.005 | 22900 ± 500 | 62% |
| A7HT-140-16 | + | 0.196 ± 0.000 | 15100 ± 0.0 | 7% |
| A7HT-140-24 | + | 0.220 ± 0.002 | 17800 ± 200 | 27% |
| A7HT-140-32 | + | 0.215 ± 0.001 | 17300 ± 200 | 22% |



(α)



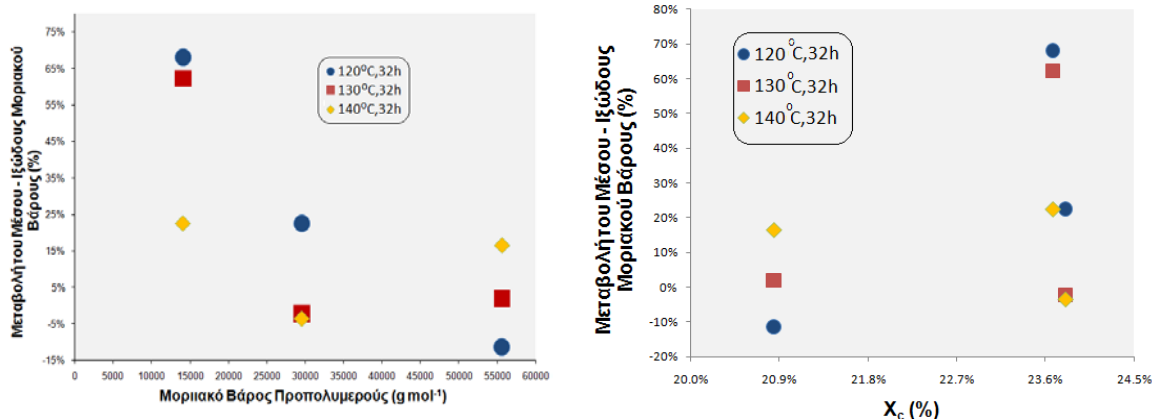
(β)



(γ)

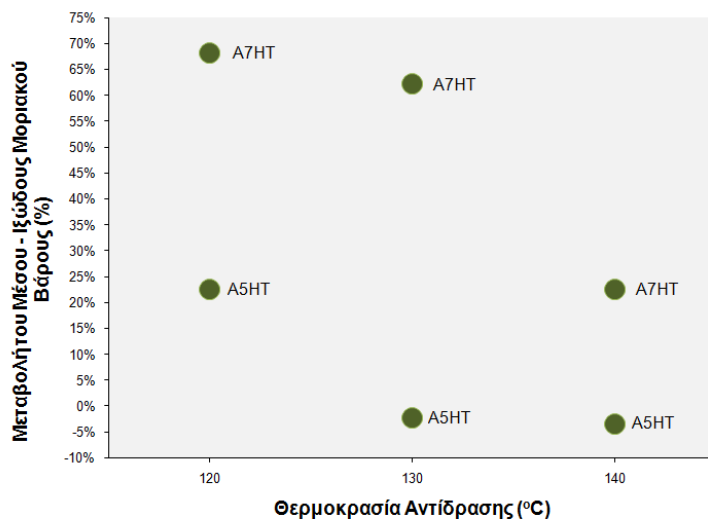
Εικόνα 6.3 : Επίδραση του χρόνου ΠΣΚ στο μοριακό βάρος του πολυ(γαλακτικού οξέος) στους (α) 120 °C, (β) 130 °C και (γ) 140 °C.

Ξεκινώντας από το γράφημα το οποίο δείχνει την επίδραση του μοριακού βάρους (MB) των προπολυμερών στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ (Εικόνα 6.4), συμπεραίνουμε ότι ο μεταπολυμερισμός στους 120 και 130 °C παρουσιάζει σημαντική αύξηση του MB, στις περιπτώσεις των δειγμάτων τα οποία έχουν υδρολυθεί για 5 και 7 ημέρες. Παρατηρήθηκε επίσης μία κρίσιμη τιμή MB προπολυμερούς στα 30000 g mol⁻¹, κάτω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί σημαντική αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ (22 μέχρι 68 % αύξηση του MB), ως αποτέλεσμα της επαρκούς συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές του προπολυμερούς.



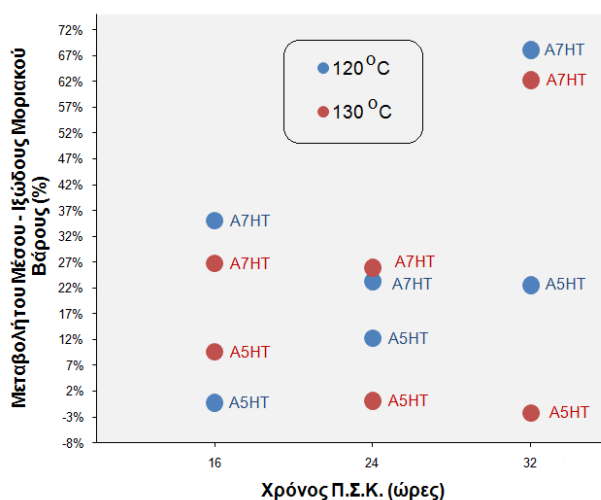
Εικόνα 6.4: Επίδραση του MB των προπολυμερών στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ.

Λόγω των χαμηλών τιμών μεταβολής του MB στην περίπτωση των δειγμάτων A3HT, ακολουθεί η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας για τις υπόλοιπες δυο ποιότητες προπολυμερών (Εικόνα 6.5). Στις δοκιμές σε θερμοκρασία 140 °C, τα δείγματα A5HT και A7HT παρουσίασαν αργούς ρυθμούς αντίδρασης, οι οποίοι μπορούν να αποδοθούν σε παράπλευρες αντιδράσεις, π.χ. υδρόλυση και κυκλοποίηση προς σχηματισμό λακτιδίου. Συγκρίνοντας τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, και για τις δυο ποιότητες, ο ρυθμός της αντίδρασης του ΠΣΚ στους 120 °C είναι υψηλότερος σε σχέση με την αντίδραση στους 130 °C.



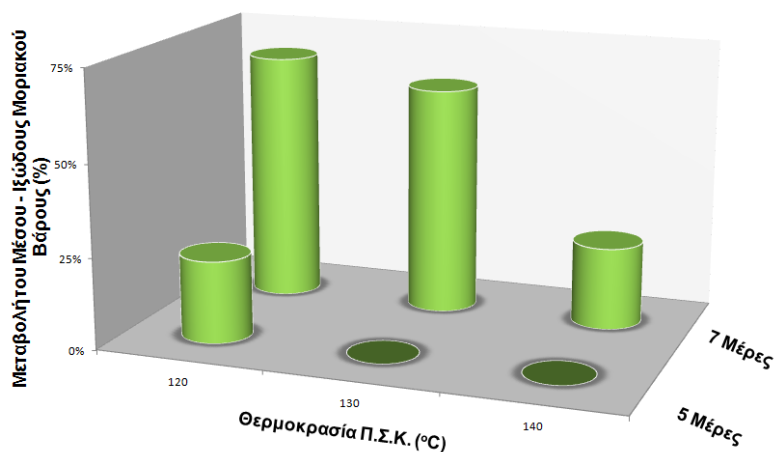
Εικόνα 6.5: Επίδραση της θερμοκρασίας του ΠΣΚ στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ.

Στο γράφημα της Εικόνας 6.6 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου αντίδρασης ΠΣΚ στον ρυθμό του ΠΣΚ για τις θερμοκρασίες όπου είχαμε σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους. Παρατηρούμε ότι για τα δείγματα τα οποία υδrolύθηκαν για 7 ημέρες η αύξηση του χρόνου μεταπολυμερισμού δρα θετικά, όταν η θερμοκρασία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι στους 120 °C και στους 130 °C. Για τα δείγματα τα οποία έχουν υδrolυθεί για 5 ημέρες, ο χρόνος πολυμερισμού οδηγεί σε υψηλότερες μεταβολές μοριακού βάρους στους 120 °C, ενώ αντιθέτως όταν η θερμοκρασία είναι στους 130 °C η αύξηση του χρόνου αντίδρασης δρα αρνητικά στον ρυθμό της αντίδρασης και κατ' επέκταση στην αύξηση του MB του πολυμερούς.



Εικόνα 6.6: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης ΠΣΚ στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ.

Τέλος, συνοψίζοντας τα αποτελέσματα, προκύπτει το γράφημα της Εικόνας 6.7, όπου τα δείγματα τα οποία υδρολύθηκαν για 7 ημέρες παρουσίασαν μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης ΠΣΚ από ότι αυτά που υδρολύθηκαν για 5 ημέρες και βέλτιστη θερμοκρασία βρέθηκε 120 °C.



Εικόνα 6.7: Επίδραση της θερμοκρασίας του ΠΣΚ και των συνθηκών της υδρόλυσης στον ρυθμό της αντίδρασης του ΠΣΚ.

6.4 Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του πολυ(γαλακτικού οξέος) κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης

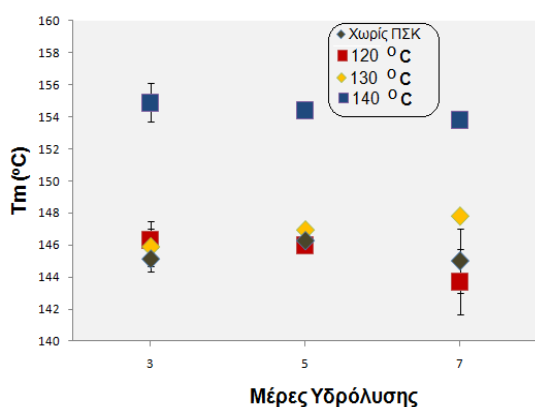
6.4.1 Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 6.6.

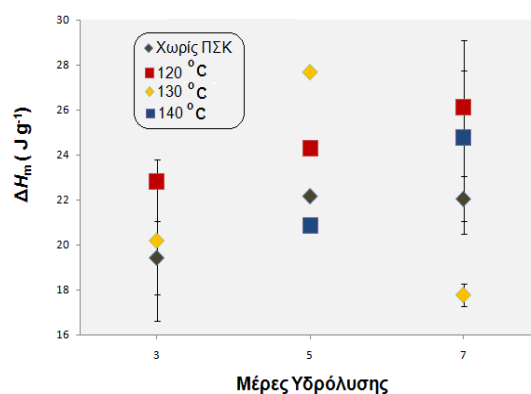
Πίνακας 6.6 : Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

| Δείγμα | Ημέρες υδρόλυσης | T _g (°C) | T _m (°C) | ΔH (J g ⁻¹) | X _c (%) |
|-------------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| A3HT | 3 | 52.98 ± 0.4 | 145.15 ± 0.5 | 19.41 ± 1.6 | 20.84 ± 1.8 |
| A3HT_120-32 | 3 | 53.82 ± 0.5 | 146.29 ± 0.7 | 22.79 ± 0.1 | 24.48 ± 0.1 |
| A3HT_130-32 | 3 | 53.84 ± 0.5 | 145.91 ± 1.6 | 20.81 ± 2.7 | 21.68 ± 3.8 |
| A3HT_140-32 | 3 | 54.08 ± 0.1 | 154.90 ± 1.2 | 20.85 ± 1.3 | 22.40 ± 1.4 |
| A5HT | 5 | 52.01 ± 0.0 | 145.15 ± 0.7 | 22.42 ± 1.3 | 24.08 ± 1.4 |
| A5HT_120-32 | 5 | 52.15 ± 0.1 | 146.00 ± 0.3 | 24.28 ± 0.1 | 26.08 ± 0.2 |
| A5HT_130-32 | 5 | 51.58 ± 0.1 | 146.96 ± 0.1 | 27.68 ± 0.2 | 29.73 ± 0.0 |
| A5HT_140-32 | 5 | 52.41 ± 0.2 | 154.42 ± 0.1 | 24.78 ± 0.1 | 26.61 ± 0.1 |
| A7HT | 7 | 47.60 ± 1.3 | 145.03 ± 2.0 | 22.05 ± 1.0 | 23.70 ± 1.9 |
| A7HT_120-32 | 7 | 48.79 ± 0.3 | 143.70 ± 2.1 | 26.12 ± 1.6 | 28.05 ± 1.7 |
| A7HT_130-32 | 7 | 49.43 ± 0.1 | 147.82 ± 0.0 | 20.11 ± 0.0 | 21.60 ± 0.0 |
| A7HT_140-32 | 7 | 49.31 ± 1.6 | 153.79 ± 0.2 | 21.04 ± 4.3 | 22.60 ± 4.6 |

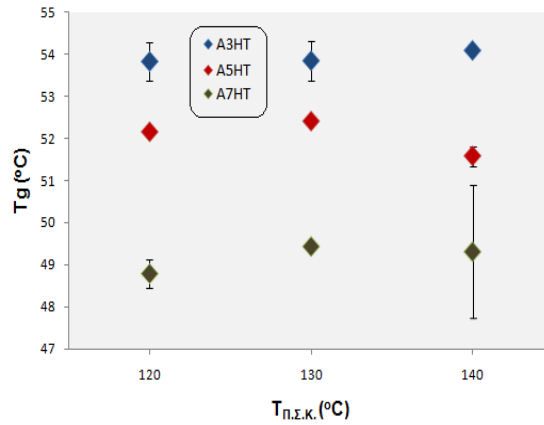
Τα προϊόντα του ΠΣΚ παρουσίασαν αυξημένο σημείο τήξεως (εύρος 143.7 – 154.9 °C), σε σχέση με τα εκάστοτε προπολυμερή (εύρος 145.03 – 145.15 °C) όταν η αντίδραση έγινε στους 140 °C, ενώ παρέμειναν σταθερά στις υπόλοιπες δυο θερμοκρασίες (Εικόνα 6.8α). Ομοίως, η ενθαλπία τήξεως των προϊόντων (εύρος 20.11 – 26.12 J g⁻¹) δεν μεταβλήθηκε σημαντικά (Εικόνα 6.8β). Από την Εικόνα 6.8γ στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του ΠΣΚ δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης.



(α)



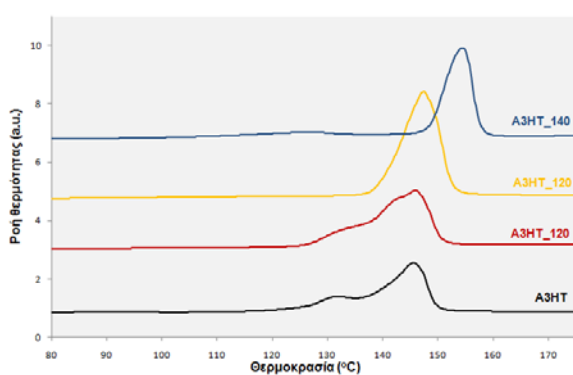
(β)



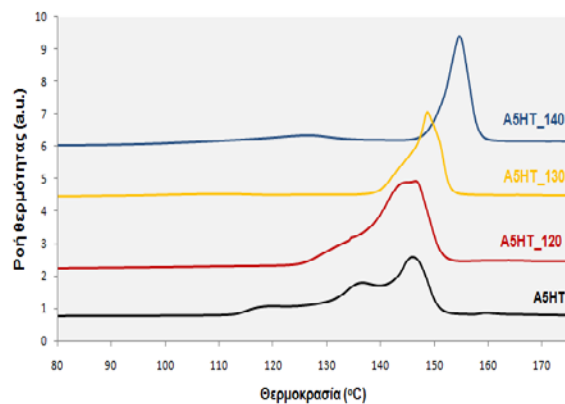
(γ)

Εικόνα 6.8 : (α) θερμοκρασία τήξης, (β) ενθαλπία τήξης των προϊόντων του ΠΣΚ συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης και (γ) μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταπολυμερισμού για τα δείγματα και των τριών διαφορετικών χρόνων υδρόλυσης.

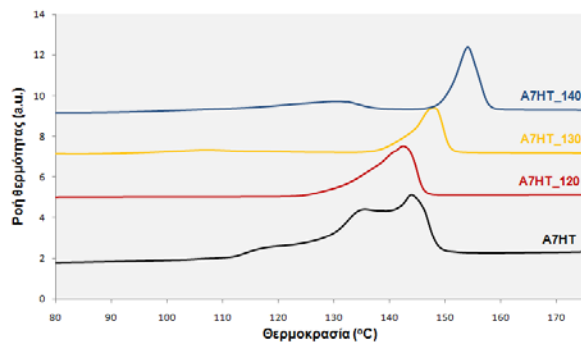
Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες τήξης των προπολυμερών και των προϊόντων ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί 3, 5 και 7 ημέρες υδρόλυση. Παρατηρείται ότι η μορφολογία των κορυφών συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης αλλάζει: όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μεταπολυμερισμού, η κορυφή τήξης των δευτερογενών κρυστάλλων εξαφανίζεται, προφανώς λόγω της αύξησης του μεγέθους αυτών. Η αύξηση αυτή σε συνδυασμό και με την αύξηση του μοριακού βάρους προκαλεί την τήξη τους σε υψηλότερη θερμοκρασία, κοντά σε αυτή των πρωτογενών κρυστάλλων με αποτέλεσμα την ενσωμάτωσή τους στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος και τη δημιουργία πιο ομοιόμορφου υλικού.



(α)



(β)

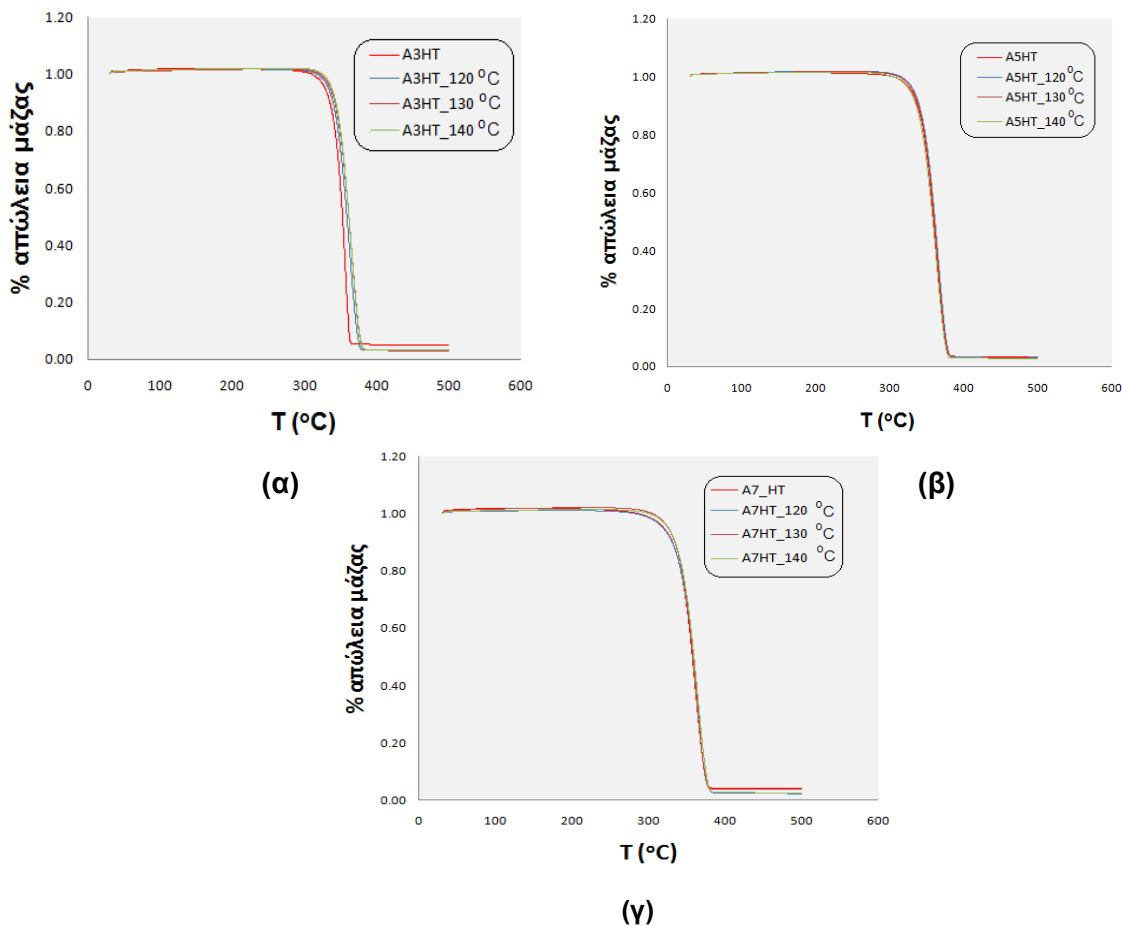


(γ)

Εικόνα 6.9: Σύγκριση καμπύλων τήξης μεταξύ των προπολυμερών και των προϊόντων του ΠΣΚ των δειγμάτων που είχαν υποστεί: (α) 3, (β) 5 και (γ) 7 ημέρες υδρόλυση.

6.4.2 Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

Μέσω ανάλυσης TGA, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία αποικοδόμησης των δειγμάτων του πολυ(γαλακτικού οξέος), τα οποία είναι προϊόντα του ΠΣΚ όλων των θερμοκρασιών και ημερών υδρόλυσης, για διάρκεια αντίδρασης 32 ώρες. Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα 6.7. Αρχικός πρέπει να αναφερθεί ότι σε όλα τα δείγματα, όπως και στα προπολυμερή, η θερμική αποικοδόμηση είναι ενός σταδίου (Εικόνα 6.10).



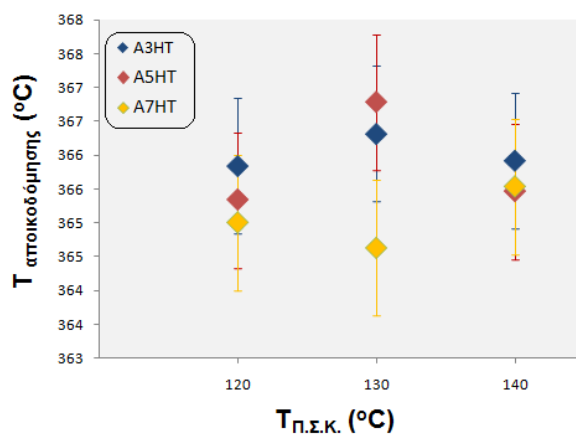
Εικόνα 6.10 : Ποσοστιαία απώλεια μάζας στο TGA για τα δείγμα : (α) 3, (β) 5 και (γ) 7 ημερών

| Δείγμα | $T_{\text{έναρξης αποικοδόμησης}}$ (°C) | $T_{\text{τερματισμού αποικοδόμησης}}$ (°C) | $T_{\text{αποικοδόμησης}}$ (°C) | %Υπόλειμμα μάζας |
|--------------|--|---|---------------------------------|---------------------|
| A3 HT | 346.7 ± 0.5 | 370.6 ± 8.4 | 362.1 ± 3.8 | 4.3 ± 1.2 |
| A3 HT 120-32 | 347.7 ± 1.2 | 377.5 ± 1.6 | 365.8 ± 1.3 | 2.9 ± 0.4 |
| A3 HT 130-32 | 349.1 ± 0.2 | 378.2 ± 1.0 | 366.3 ± 0.6 | 3.0 ± 0.1 |
| A3 HT 140-32 | 348.9 ± 1.4 | 378.1 ± 0.8 | 365.9 ± 1.4 | 2.8 ± 0.6 |
| A5HT | 348.5 ± 0.6 | 378.9 ± 0.8 | 369.0 ± 1.1 | 3.3 ± 0.2 |
| A5 HT 120-32 | 346.3 ± 2.0 | 377.5 ± 1.6 | 365.3 ± 2.0 | 3.0 ± 0.2 |
| A5 HT 130-32 | 346.9 ± 0.4 | 379.0 ± 0.4 | 366.8 ± 0.2 | 2.5 ± 0.5 |
| A5 HT 140-32 | 345.6 ± 1.7 | 377.9 ± 0.9 | 365.5 ± 1.4 | 3.3 ± 0.8 |
| A7HT | 345.3 ± 0.5 | 377.7 ± 0.1 | 367.0 ± 1.5 | 4.5 ± 0.5 |
| A7HT 120-32 | 343.4 ± 1.6 | 377.5 ± 0.1 | 365.0 ± 0.5 | 2.7 ± 0.2 |
| A7HT 130-32 | 344.8 ± 0.4 | 376.6 ± 0.2 | 364.6 ± 0.2 | 3.9 ± 0.4 |
| A7HT 140-32 | 345.1 ± 0.1 | 377.6 ± 1.1 | 365.5 ± 0.9 | 3.1 ± 0.8 |

υδρόλυσης.

Πίνακας 6.7 :Πειραματικά Αποτελέσματα TGA.

Τέλος, και η διεργασία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης δεν είχε σημαντική επίδραση στο σημείο αποικοδόμησης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.11 όπου οι διακυμάνσεις ανά θερμοκρασία βρίσκονται μέσα στο εύρος των αντίστοιχων σφαλμάτων της μέτρησης παρά το ότι δεν είχαμε σε όλες τις περιπτώσεις αύξηση μοριακού βάρους δεν είχε επίδραση στην σταθερότητα του υλικού.



Εικόνα 6.11 : Θερμοκρασία αποικοδόμησης των προϊόντων του ΠΣΚ συναρτήσει της θερμοκρασίας του για δείγματα τα οποία τέθηκαν σε ΠΣΚ για 32 ώρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Τελικά Συμπεράσματα

Η διπλωματική αυτή μελέτη, εστιάζει στην διερεύνηση του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πολυ(γαλακτικού οξέος). Τα προπολυμερή παρασκευάστηκαν μέσω υδρολυτικής διάσπασης εμπορικού δείγματος σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH} = 3$) σε θερμοκρασία $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ και τρεις χρόνους υδρόλυσης (3, 5 και 7 ημέρες). Οι παράμετροι πολυμερισμού στερεάς κατάστασης που μελετήθηκαν είναι το αρχικό μοριακό βάρος, η θερμοκρασία (120 , 130 και $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) και ο χρόνος αντίδρασης (12, 24 και 32 ώρες).

Η μελέτη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, όπως και κάθε μελέτη αντίδρασης για την παρασκευή προϊόντων με κατάλληλες ιδιότητες, στηρίζεται στην παρακολούθηση της διεργασίας με την μέτρηση βασικών ιδιοτήτων του προϊόντος. Στα πολυμερή, το βασικότερο μέγεθος, που καθορίζει τις ιδιότητές τους είναι το μέγεθος των μακρομορίων τους, το οποίο προσδιορίζει το μέσο μοριακό βάρος. Η τεχνική προσδιορισμού του μοριακού βάρους, που μελετάται για τα πολυεστερικά δείγματα, είναι η ιξωδομετρία.

Τα βασικότερο συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από την μελέτη των αποτελεσμάτων της ιξωδομετρίας είναι ότι ο ρυθμός του ΠΣΚ είναι άμεσα συνδεδεμένος με το μοριακό βάρος του προπολυμερούς και το οποίο είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στην εξέλιξη της αντίδρασης του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, το προπολυμερές το οποίο πρόκειται να τεθεί σε πολυμερισμό στερεάς κατάστασης πρέπει να έχει χαμηλότερο μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος από 30000 g mol^{-1} προκειμένου να είναι δυνατή η επίτευξη ικανοποιητικού ρυθμού αντίδρασης ΠΣΚ. Αυτό συμβαίνει καθώς σε τιμές υψηλότερες, είναι ιδιαίτερα χαμηλή η συγκέντρωση των ενεργών ακραίων ομάδων στις άμορφες περιοχές ($C=C_{\text{bulk}}/(1-x_c)$) οπότε και βραδύτερες οι αντιδράσεις μεταπολυμερισμού. Ένα επίσης σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι ο ΠΣΚ στην θερμοκρασία των $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ευνοεί παράπλευρες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα τα δείγματα να παρουσιάσουν πολύ χαμηλότερο μοριακό βάρος σε σχέση με το αρχικό μοριακό βάρος του προπολυμερούς. Εν αντιθέσει, στις θερμοκρασίες των 120 και $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ τα πολυμερή παρουσίασαν σημαντική αύξηση του

μοριακού τους βάρους (έως και 68%) σε σχέση με το αντίστοιχο μοριακό βάρος των προπολυμερών. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης πολυμερισμού στερεάς κατάστασης είναι στην περιοχή των 120 – 130 °C.

Όσο αφορά τις θερμικές ιδιότητες, ο ΠΣΚ οδήγησε σε αύξηση του σημείου τήξεως όταν η αντίδραση έγινε στους 140 °C, ενώ παρέμειναν σταθερά στις υπόλοιπες δύο θερμοκρασίες (120 – 130 °C). Επίσης το σημείο αποικοδόμησης διατηρήθηκε αμετάβλητο καθιστώντας τα προϊόντα του ΠΣΚ ανθεκτικά προϊόντα ανακύκλωσης.

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

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

Δεδομένου ότι για τους 140 °C δεν ελήφθησαν ευνοϊκά αποτελέσματα, θα μπορούσε να διεξαχθεί ΠΣΚ στους 120, 130 °C και σε μια τρίτη ενδιάμεση θερμοκρασία ώστε να δομηθεί και η μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων με σκοπό την εξαγωγή των κινητικών μεγεθών της αντίδρασης. Ως περιορισμός για το μοριακό βάρος του προπολυμερούς λαμβάνεται ότι $M_{w0} < 30000$ g/mol, όπως υπεδείχθη στο προηγούμενο υποκεφάλαιο.

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

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η διεξαγωγή του ΠΣΚ στους 140°C, χωρίς να συμβεί επίτηξη βέβαια, ή και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει να τροποποιηθεί η

μορφολογία των κορυφών τήξεως με εξάλειψη της πρώτης κορυφής T_1 . Τα πειράματα λοιπόν, ενδείκνυται να συμπεριλαμβάνουν θερμική επεξεργασία για μεγαλύτερους χρόνους, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, ώστε να εμφανίζεται τελικά μία κορυφή τήξεως που θα είναι και σε υψηλή θερμοκρασία.

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://www.energyinsights.net/cgi-script/csArticles/articles/000001/000139.htm>
- [2] <http://www.ce.cmu.edu/GreenDesign/gd/education/gdedintro.pdf>
- [3] Australian Government-DEH, Biodegradable Plastics- Developments and Environmental Impacts, Nolan-ITU Pty Ltd, 2002
- [4] <http://www.sustainable-everyday.net/manzini/>
- [5] Narayan R. Abstract BIOPOL 2011
- [6] Bruck S. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1963,2(2):119
- [7] Bordes P, Pollet E, Averous L. Prog. Polym. Sci. 2009, 34:125
- [8] National Corn Growers Association Annual Report 2007
- [9] Snell K, O Peoples. Biofuels, Bioprod. Bioref. 2009, 3:456
- [10] Greg B, L Uwe, Y Kazuteru. Biodegradable polymers. Chem. Ind. Lett. 2006, 3659
- [11] <http://www.icis.com/Articles/2011/06/22/9471602/bioplastics-projects-set-to-prosper.html>
- [12] http://www.alpha-bio.eu/documents/Colorado_2.pdf
- [13] Solaiman D, R Ashby, T Foglia, W Marmer. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 71:783
- [14] Αντώνιος Α. Σερέτης Χημική σύνθεση γραμμικών και διακλαδισμένων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και συμπολυμερών του πολυγαλακτικού οξέος, Διδακτορική Διατριβή Α.Π.Θ. 2011
- [15] Maharana T, B Mohanty, Y Negi. Progress in Polymer Science 34. 2009, 99
- [16] Nampoothiri K, N Nair, R John. Biores. Technol. 2010, 101: 8493-8501.
- [17] Gupta A, V Kumar. Eur. Polym. J. 2007, 43 (10): 4053
- [18] Orozco V, A Vargas, B Lopez. Macromol. Symp. 2007, 258: 45
- [19] Rasala R, A Janorkarc, D Hirta. Prog. Polym. Sci. 2010, 35: 338

- [20] Auras R, L Lim, S Selke, H Tsuji, ed: Poly (lactic acid), Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, Wiley. 2010
- [21] Sodegard A, M Stolt. Prog. Polym. Sci. 2002, 27: 1123
- [22] Henton D, Gruber P, Lunt J, Randall J. Polylactic acid technology. Chapter 16, In: Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis. 2005
- [23] Gunatillake P, Adhikari R. European Cells and Materials. 2003, 5:16
- [24] Lakshmi S, Nair C, T Laurencin, Adv Biochem Engin/Biotechnol. 2006
- [25] Ramesh N, Anitha N, Hema R. Advanced Biotech. 2010, 11:9
- [26] Hemmrich K, Salber Z, Meersch Z, Wiesemann Z, Thomas Gries Z, Norbert, Pallua Z, Klee, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008, 19:257
- [27] <http://www.devicelink.com/mddi/archive/01/01/003.html>
- [28] H. Pihlajamaki, O. Bostman, O. Tynninen, O. Laitinen, Long-term tissue response to bioabsorbable poly-L-lactide and metallic screws: An experimental study, Bone 39 (2006), 932
- [29] http://www.drugdeliveryreport.com/articles/ddcr_w2002_article1.pdf
- [30] Albertsson A, Indra K. Varma. Advances in Polym Sci. 2002, 157
- [31] Ikada Y, Tsuji H. Macromolecular Rapid Communications. 2000, 21:117
- [32] Kirwan M, J Strawbridge. Food Packaging Technol. 2003: 174
- [33] Siracusa V, P Rocculi, S Romani, M Dalla Rosa. Trends Food Sci. Technol. 2008, 19:634
- [34] Conn R, J Kolstad, J Borzelleca, D Dixler, L Filer, B LaDu. Food Chem. Toxicol. 1995, 33:273
- [35] Halek G. Am. Chem. Soc. 1988, 16: 195
- [36] www.bioplastics24.com
- [37] Kolybaba M, Tabil L, Panigrahi S, Crerar W, Powell T, Wang B. Depart of Agricul and Biores Engin, University of Saskatchewan. 2003
- [38] <http://www.expresstextile.com/20031016/edit02.shtml>
- [39] <http://www.ingeofibers.com/ingeo/home.asp>

- [40] Καμπούρης Ε. Τεχνολογία Πολυμερών, Διεργασίες Πολυμερισμού, Τόμος Ι, Αθήνα 2003
- [41] Ravindranath K, Mashelkar R. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39:1325
- [42] Gaymans R, Sikkema D. The Comprehensive Polymer Science. 1989;5:357
- [43] Roerdink E, Warnier J. Polymer. 1985, 26:1582
- [44] Βουγιούκα Σ. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004
- [45] Papaspyrides C, S Vouyiouka, Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey. 2009
- [46] Papaspyrides C, S Vouyiouka, Solid State Polymerization, J. Wiley and Sons, Inc. N. Jersey. 2009
- [47] Mizerovskii L, Kuznetsov A, Bazarov Y, Bykov A. Polym. Sci. U.S.S.R. 1982, 24(6):1310
- [48] Morawetz H. J. Polym. Sci. 1966, Part C(12): 79
- [49] Srinivasan R, Desai P, Abhiraman A, Knorr R. Appl. Polym. Sci. 1994, 53:1731
- [50] Fujimoto A, Mori T, Hiruta S. Nippon Kagaku Kaishi. 1988;(3):337
- [51] Papaspyrides C. Polym. Int. 1992, 29:293
- [52] Papaspyrides C. Polymer 1984, 25:791
- [53] Papaspyrides C. Polymer 1988, 29:114
- [54] Papaspyrides C. Salamone JC, ed. The Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press, Inc. 1996, 7819
- [55] Chen H, Li L, Ou-Yang W, Hwang J, Wong W. Macromolecules 30. 1997, 1718
- [56] Grisley R, Lee B J Appl. Polym. Sci. 1966, 10:105
- [57] Vouyiouka S, Karakatsani E, Papaspyrides C. Prog. Polym. Sci. 2005, 30(1):10
- [58] Moon S, C Lee, I Taniguchi, M Miyamoto, Y Kimura. Polymer. 2001, 42:5059
- [59] Fukushima K, Yoshiharu K. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2008;46 (11): 3714
- [60] Fukushima K, Masayuki H, Yoshiharu K. Macromolecules. 2007;40 (9): 3049
- [61] Nanavati H, Katiyar V. Patent Cooperation Treaty, WO, 007989 A2. 2009
- [62] Moon S, I Taniguchi, M Miyamoto, Y Kimura, C Lee. High Perform. Polym. 13. 2001, S189

- [63] Katiyar V, M Sharada Shaama, H Nanavati, Journal of Applied Polymer Science, in press. 2011
- [64] Katiyar V, Nanavati H, Polymer Composites. 2011
- [65] Hong Xu. Journal of Macromolecular Science. 2006, 45: 439
- [66] Zhang X, M Espiritu, A Bilyk, L Kurniawan. Polymer Degradation and Stability 93. 2008, 1964
- [67] Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
- [68] R. Brown, Handbook of plastics test methods, London: Georger Godwin Ltd., 1981
- [69] F. W. Billmeyer, JR., Methods for Estimating Intrinsic Viscosity, Journal of Polymer Science 1949;4:83
- [70] Tsuji H, Y Ikada. Journal of Applied Polymer Science. 1996, 59: 37
- [71] Huang J, M Lisowski, J Runt, E Hall, R Kean, N Buehler, J Lin. Macromolecules 31. 1998, 2593
- [72] Doi Y, K Fukuda Ed: Biodegradable Plastics and Polymers, Elsevier Science, New York. 1994, 464
- [73] Schindler A, D Harper. Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition 17. 1979, 2593
- [74] http://www.jimluntllc.com/pdfs/polylactic_acid_technology.pdf
- [75] Van Dijk J, J Smit, F Kohn, J Feijen. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1983, 21(1): 197
- [76] Spinu M, C Jackson, M Keating, K Gardner. Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry. 1996, A33(10): 1497
- [77] Xu K, A Kozluca, E Denkbaz, E Piskin. Journal of Applied Polymer Science 59(3). 1996, 561
- [78] R. Young, P. Lovell, Introduction to Polymers, London: Chapman & Hall ed. 1991, 176
- [79] Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004

