



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ
ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

Κανελλή Μαρία

Επιβλέπουσα: Σταματίνα Βουγιούκα (Λέκτορας ΕΜΠ)

Αθήνα 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία που καθίσταται αναγκαία προς ολοκλήρωση του κύκλου σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνο της διπλωματικής εργασίας, κα. Σταματίνα Βουγιούκα (Λέκτορα ΕΜΠ) για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και των πειραμάτων που ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωσή της.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη για την καθοδήγησή και τις προτάσεις του κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας, όπως επίσης και το Διδάκτορα Μηχανικό ΕΜΠ κ. Δημήτριο Κορρέ για την τεχνική υποστήριξη κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων μου.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το Λέκτορα κ. Ευάγγελο Τόπακα για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του, όπως επίσης και το Εργαστήριο της Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη συνεργασία με το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών κατά την εκπόνηση της εργασίας μου.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Λέκτορα Α. Δέτση για την βοήθεια και συμβολή κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την αποδοχή τους, τη φιλικότητα και το ομαδικό πνεύμα τους και τη βοήθεια που μου προσέφεραν για να βγάλω εις πέρας την παρούσα εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
---------------	---

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	2
1.3 Δομή και Ιδιότητες.....	3
1.3.1 Δομή.....	3
1.3.2 Ιδιότητες.....	5
1.4 Εφαρμογές αλειφατικών πολυεστέρων.....	7
1.4.1 Οι πιο κοινοί αλειφατικοί πολυεστέρες.....	7
1.4.2 Εφαρμογές στην Ιατρική.....	9
1.4.3 Εφαρμογές στις συσκευασίες.....	15
1.4.4 Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία.....	17
1.4.5 Εφαρμογές στην κατασκευαστική.....	17
1.4.6 Εφαρμογές σε ηλεκτρονικά προϊόντα.....	17
1.4.7 Εφαρμογές σε προϊόντα υγιεινής.....	18
1.4.8 Εφαρμογές στη γεωργία και σε αγροτικά προϊόντα.....	18
1.4.9 Εφαρμογές σε προϊόντα κοινής χρήσης.....	20
1.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

2.1 Αντιδράσεις πολυεστεροποίησης και Φύση μονομερών.....	25
2.2 Τεχνικές πολυμερισμού για την παρασκευή αλειφατικών πολυεστέρων.....	27
2.2.1 Τεχνική πολυμερισμού μάζας.....	27
2.2.2 Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος.....	28
2.2.3 Πολυμερισμός μάζας στερεάς κατάστασης.....	28
2.3 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΝΖΥΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

3.1 Εισαγωγή.....	31
3.2 Δομή βιοκαταλυτών.....	31
3.3 Ιδιότητες βιοκαταλυτών.....	32
3.4 Ενζυμικός πολυμερισμός για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων.....	43
3.4.1 Αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης τύπου A-B.....	47
3.4.2 Αντιδράσεις τύπου A-A+B-B.....	39

3.5 Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού.....	42
3.5.1 Τύπος και συγκέντρωση ενζύμου.....	42
3.5.2 Δομή και συγκέντρωση μονομερών.....	44
3.5.3 Θερμοκρασία αντίδρασης.....	46
3.5.4 Χρόνος αντίδρασης.....	48
3.5.5 Διαλύτης.....	48
3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	50

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

4.1 Σκοπός.....	53
4.2 Ταυτοποίηση μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	53
4.2.1 Περιγραφή μεθόδου.....	53
4.2.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους.....	55
4.3 Προσδιορισμός του μέσου-ιξώδους μοριακού βάρους.....	57
4.3.1 Περιγραφή μεθόδου.....	57
4.3.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους.....	59
4.4 Προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων.....	62
4.4.1 Περιγραφή μεθόδου.....	62
4.4.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους.....	65
4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).....	66
4.6 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).....	69
4.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΕΝΖΥΜΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

5.1 Σκοπός.....	75
5.2 Αντιδραστήρια.....	75
5.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικών πολυμερισμών.....	76
5.4 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες αντιδράσεων μεταπολυμερισμού.....	79
5.4.1 Διάταξη υπό κενό.....	79
5.4.2 Διάταξη με φέρον άζωτο.....	80
5.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΖΥΜΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ:PE 8,10, PE 8,12, PE 8,14 ΚΑΙ CO-PE 8,12/4

6.1 Σκοπός.....	86
------------------------	----

6.2 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8- οκτανοδιόλης (C8) και του δεκανοδιϊκού οξέος (C10) προς παρασκευή του PE 8,10.....	86
6.3 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς παρασκευή του PE 8,12.....	90
6.3.1 Ανάπτυξη ενζυμικής διεργασίας για την παρασκευή του PE 8,12.....	90
6.3.2 Επίδραση κλίμακας κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12.....	96
6.3.3 Επίδραση της διπλής προσθήκης ενζύμου κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE,12.....	100
6.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης ενζύμου, της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12.....	102
6.4 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8- οκτανοδιόλης (C8) και του τετραδεκανοδιϊκού οξέος (C14) προς παρασκευή του PE 8,14.....	104
6.5 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8), του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) και του ηλεκτρικού οξέος (C4) προς παρασκευή του CO-PE 8,12/4.....	107
6.6 Επίδραση της δομής των αλειφατικών πολυεστέρων κατά των ενζυμικό πολυμερισμό.....	111
6.6.1 Επίδραση στο επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος.....	111
6.6.2 Επίδραση στις επιτυγχανόμενες θερμοκτικές ιδιότητες.....	114
6.7 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ PE 8,12 ΚΑΙ 8,14

7.1 Σκοπός.....	121
7.2 Μεταπολυμερισμός του πολυεστέρα PE 8,12.....	121
7.3 Μεταπολυμερισμός του πολυεστέρα PE 8,14.....	127
7.4 Επίδραση της δομής των αλειφατικών πολυεστέρων στις διεργασίες μεταπολυμερισμού.....	130
7.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	132

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....

8.1 Μελέτη ενζυμικού πολυμερισμού για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων.....	133
8.2 Μελέτη μεταπολυμερισμού αλειφατικών πολυεστέρων.....	137

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση αλειφατικών βιοδιασπώμενων πολυεστέρων με ενζυμικά καταλύμενο πολυμερισμό συμπύκνωσης τύπου A-A+B-B. Ως αρχικά μονομερή χρησιμοποιήθηκαν η 1,8-οκτανοδιόλη (C8) και τα ακόλουθα δικαρβοξυλικά οξέα: το σεβακικό οξύ (C10), το δωδεκανοδιϊκό οξύ (C12) και το τετραδεκανοδιϊκό οξύ (C14), οδηγώντας αντίστοιχα στον πολυ(σεβακικό οκτυλεστέρα) (PE 8,10), στον πολυ(δωδεκανοδιϊκό οκτυλεστέρα) (PE 8,12) και στον πολυ(τετραδεκανοδιϊκό οκτυλεστέρα) (PE 8,14).

Για τον ενζυμικό πολυμερισμό ακολουθήθηκε τεχνική αιωρήματος/διαλύματος, με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα. Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 % w/w ως προς τη μάζα των μονομερών (*Candida antarctica lipase B*, CALB 1 % w/w). Η αντίδραση διήρκησε τέσσερις ώρες και έλαβε χώρα στους 75 °C υπό κενό, ώστε να πραγματοποιείται απομάκρυνση του παραγόμενου παραπροϊόντος. Οι προαναφερόμενες συνθήκες διαπιστώθηκε πως οδήγησαν σε πολυεστέρες μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε σύγκριση με την τεχνική αιωρήματος/διαλύματος σε τολουόλιο και τη χρήση μοριακών κοσκίνων για την απομάκρυνση του νερού που εκπονήθηκε σε προηγούμενη διπλωματική εργασία.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε δοκιμή παραγωγής πολυεστέρα με διπλάσια ποσότητα βιοκαταλύτη, όπως επίσης και δοκιμή παραγωγής πολυεστέρα σε ακραίες συνθήκες (υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης 90 °C, διπλάσια ποσότητα ενζύμου και μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος). Τέλος, έγινε δοκιμή παραγωγής του συμπολυεστέρα πολυ(δωδεκανο-co-ηλεκτρικού οκτυλεστέρα) (CO-PE 8,12/4) υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με αρχικά μονομερή οκτανοδιόλη, δωδεκανοδιϊκό οξύ και ηλεκτρικό οξύ.

Για κάθε ποιότητα πολυεστέρα που συντέθηκε πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της χημικής δομής και υπολογισμός του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους \overline{M}_n μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), καθώς και χαρακτηρισμός του υλικού με προσδιορισμό του οριακού αριθμού ιξώδους μέσω ιξωδομετρίας και της συγκέντρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων, μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Επιπρόσθετα έγινε ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυεστέρων μέσω διαφορικής

θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης και των αντίστοιχων ενθαλπών των παραγόμενων πολυεστέρων. Τέλος μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) μελετήθηκε η πορεία της θερμικής αποικοδόμησης των εν λόγω πολυεστέρων.

Σε επόμενο στάδιο, έγινε δοκιμή αύξησης του μοριακού βάρους των αλειφατικών πολυεστέρων με μεταπολυμερισμό μάζας (τήγματος και στερεάς κατάστασης). Οι παραγόμενοι πολυεστέρες PE 8,12 και PE 8,14 χρησιμοποιήθηκαν ως προπολυμερή σε μεταπολυμερισμούς στερεάς κατάστασης για 10 ώρες, υπό κενό σε τρεις θερμοκρασίες με θερμοκρασιακή διαφορά από το σημείο τήξης κάθε πολυεστέρα 4, 9 και 14°C αντίστοιχα ($T_m - T_{\text{μεταπολ.}} = 4$ έως 14 °C). Ακόμη ο πολυεστέρας PE 8,12 υπέστη μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης για 20 ώρες στους 70 °C, υπό κενό και για 48 ώρες στην ίδια θερμοκρασία υπό συνεχή ροή αζώτου, αλλά και μεταπολυμερισμό τήγματος στους 100 °C χωρίς και με φωσφίτη, ο οποίος εξετάστηκε για την καταλυτική του δράση. Ο μεταπολυμερισμός του PE 8,12 για $T_m - T_{\text{μεταπολ.}} \approx 4$ έως 14 °C (στους 70–60 °C αντίστοιχα) για 10 ώρες οδήγησε σε μικρές αυξήσεις του οριακού αριθμού ιξώδους, Ο μεταπολυμερισμός του PE 8,14 ήταν αποτυχής, πιθανώς λόγω υδρολυτικής ή θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων. Τέλος, οι μεταπολυμερισμοί δεν επηρέασαν σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες των πολυεστέρων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο: Αλειφατικοί πολυεστέρες

1.1 Εισαγωγή

Στη σύγχρονη εποχή τα πλαστικά υλικά έχουν διεισδύσει σε πολλούς τομείς και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας των ανθρώπων. Οι πρώτες ύλες για τη σύνθεσή τους προέρχεται από την πετροχημική βιομηχανία και η βιομηχανική παραγωγή τους ετησίως υπερβαίνει τους 150 εκατομμύρια τόννους. Ωστόσο, τα πετρελαϊκά αποθέματα χρόνο με το χρόνο ολένα και λιγοστεύουν και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλεί η παραγωγή τους από άποψη κατανάλωσης πόρων και ενέργειας, αλλά και η απόρριψη τους μετά τον κύκλο της ζωής τους αργότερα στο περιβάλλον, έχουν προκαλέσει προβληματισμό στην επιστημονική κοινότητα που στρέφει πια το ενδιαφέρον της στην αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής πολυμερών ανανεώσιμων, βιοαποικοδομήσιμων και βιοσυμβατών.

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες, όπως είναι ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας), ο πολυ(ηλεκτρικός αιθυλεστέρας) και ο πολυ(γλουταρικός βουτυλεστέρας), αποτελούν πολύ σημαντικές ενώσεις εξαιτίας της βιοαποικοδομησιμότητας, της βιοσυμβατότητας και της καλής μηχανικής αντοχής τους. Για αυτούς τους λόγους προτιμώνται από τις βιομηχανίες αντί των συμβατικών πλαστικών (π.χ. πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο) στη βιοϊατρική (για συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών, σύνθεση ιστών κ.ά) και την κατασκευή υλικών κοινής χρήσης. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες παράγονται:

- με αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου κυκλικών εστέρων, όπως είναι η ε-καπρολακτόνη και το λακτίδιο. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες, όμως λίγα πολυμερικά υλικά συνθέτονται με αυτόν τον τρόπο, λόγω της μη διαθεσιμότητας μεγάλης ποικιλίας κατάλληλων μονομερών, καθώς και της ανάγκης καθαρισμού των μονομερών αυτών, γεγονός που αυξάνει το κόστος των αντίστοιχων διεργασιών.
- με πολυσυμπύκνωση μεταξύ διολών και δικαρβοξυλικών οξέων. Η αντίδραση αυτή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (200-250 °C) και χαμηλές πιέσεις για τη συνεχή απομάκρυνση των παραπροϊόντων.

Εξαιτίας των προαναφερόμενων πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν αφιερωθεί στην ανακάλυψη νέων καταλυτών που θα συμβάλλουν στη διεξαγωγή φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων πολυσυμπύκνωσης προς παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων [1].

1.2 Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Η χρήση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή πολυμερών καταλαμβάνει το 7 % της παγκόσμιας κατανάλωσης του πετρελαίου και του φυσικού αερίου σε διεθνές επίπεδο. Ωστόσο, παρότι η παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών βοηθά στη μείωση του όγκου των πλαστικών απορριμάτων, από περιβαλλοντικής σκοπιάς, τα λεγόμενα «βιοπλαστικά», δηλαδή αυτά που για τη σύνθεσή τους αξιοποιήθηκαν βιολογικοί πόροι, φαίνεται να αποτελούν το μέλλον, καθώς μειώνονται ολοένα τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες που προέρχονται από υδροξυοξέα, όπως είναι το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), αλλά και αυτοί που προέρχονται από διοξέα και διόλες, όπως ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), αποτελούν πολλά υποσχόμενα βιοαποικοδομήσιμα υλικά που μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς.

Το PLA, που ήδη διατίθεται στην αγορά (π.χ με το εμπορικό όνομα NatureWorks από την Cargill), παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως είναι το καλαμπόκι και τα ζαχαρότευτλα, και παρουσιάζει μηχανική αντοχή, διαφάνεια, βιοσυμβατότητα και δυνατότητα κομποστοποίησης, ενώ το υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης που παρουσιάζει, ο χαμηλός ρυθμός κρυστάλλωσης και η χαμηλή ολκιμότητα του αποτελούν τα σημαντικότερα μειονεκτήματα του PLA [2,3].

Οι βιοαποικοδομήσιμοι αλειφατικοί πολυεστέρες διόλης-διοξέος (poly(alkylene dicarboxylate)s) συντίθενται κυρίως από μονομερή που παράγονται από την επεξεργασία κλασμάτων του πετρελαίου και ο κύριος παράγοντας που περιορίζει τη χρήση τους είναι τα χαμηλά σημεία ζέσεως που οφείλονται στις ασθενείς ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις [4-8]. Το PBS και οι συμπολυεστέρες του με την αιθυλενογλυκόλη και το αδιπικό οξύ παρουσιάζουν σημεία τήξης μεγαλύτερα από 100 °C και γι' αυτό έχουν ήδη εμπορευματοποιηθεί (π.χ Bionolle από τη Showa Highpolymer) [6].

Η βιοαποικοδομησιμότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από τη χημική δομή του, καθώς θα πρέπει να υπάρχουν δεσμοί που μπορούν να υδρολυθούν ή/ και να οξειδωθούν. Ο ρυθμός βιοαποικοδομησιμότητας των πολυεστέρων εξαρτάται από τον τύπο της επαναλαμβανόμενης μονάδας, το μήκος, τη μοριακή γεωμετρία, το μοριακό βάρος, τη μορφολογία (π.χ. κρυσταλλικότητα, μέγεθος σφαιρουλίων, προσανατολισμό), την υδροφιλικότητα, την επιφάνεια του πολυμερούς και τα πρόσθετα [9].

Η αποικοδόμηση μπορεί να είναι επιφανειακή ή να λαμβάνει χώρα σε όλο τον όγκο του υλικού. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί πως ο ρυθμός αποικοδόμησης των άμορφων περιοχών είναι πιο γρήγορος από αυτόν των κρυσταλλικών περιοχών και πως η μοριακή διαμόρφωση και ευελιξία των πολυεστερικών αλυσίδων επηρεάζουν το ρυθμό της ενζυμικής αποικοδόμησης [10].

Η αποικοδόμηση μπορεί να ελεγχθεί με τη μέτρηση της αλλαγής του μοριακού βάρους. Η υδρολυτική αποικοδόμηση οδηγεί σε μορφολογικές αλλαγές (SEM), στο σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης (GC-MS) και σε αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων. Ακόμη έχει αναπτυχθεί μια ειδικευμένη χρωματογραφία (αέριας φάσης GC-MS, LC, κ.ά.) για την ανίχνευση των ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους σε αποικοδομήσιμα πολυμερή. Με τη μέθοδο αυτή έχουν ταυτοποιηθεί προϊόντα αποικοδόμησης στα πολυ(υδροξυαλκανικά) (PHAs), στο PLA και σε συμπολυμερή αυτού (π.χ. πολυ(γαλακτικό-co-γλυκολικό οξύ)) από τους Karlsson και Albertsson [9].

1.3 Δομή και ιδιότητες αλειφατικών πολυεστέρων

1.3.1 Δομή

Ως αλειφατικοί πολυεστέρες ορίζονται οι πολυεστέρες που κατά μήκος των ανθρακικών τους αλυσίδων συναντώνται μόνο μονάδες μεθυλίων και απουσιάζουν αρωματικοί δακτύλιοι.

Η παραγωγή πολυεστέρων προκύπτει μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού συμπύκνωσης, δηλαδή αντιδράσεων που οδεύουν κατά βαθμίδες και κατά τις οποίες πραγματοποιείται διαμοριακή συμπύκνωση μεταξύ των δραστικών ομάδων των μονομερών, με αποτέλεσμα την απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ένωσης (π.χ νερό ή αλκοόλη).

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης προς παραγωγή πολυεστέρων διακρίνονται σε:

- i. Τύπου A-B, δηλαδή συμπύκνωση ενός υδροξυοξέος
- ii. Τύπου A-A + B-B, δηλαδή συμπύκνωση μεταξύ διολών και δικαρβοξυλικών οξέων (ή παραγώγων τους)

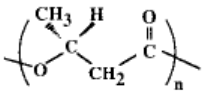
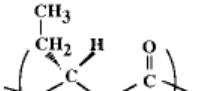
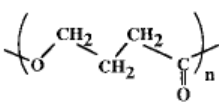
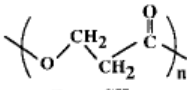
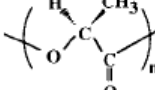
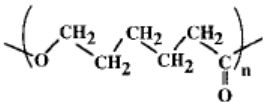
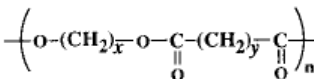
Στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί γίνεται κατηγοριοποίηση των αλειφατικών πολυεστέρων.

Πίνακας 1.1: Κατηγοριοποίηση αλειφατικών πολυεστέρων [11]

Πολυμερή	Χημική δομή	Παραδείγματα
Poly(<i>α</i> -hydroxyacid)s	$-(O-CHR-CO)_n-$	R: H Poly(glycolide) (PGA) R: CH ₃ Poly(L-lactide) (PLLA)
Poly(3-hydroxyalkanoate)s	$-(O-CHR-CH_2-CO)_n-$	R: CH ₃ Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) R: CH ₃ , C ₂ H ₅ Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)
Miscellaneous Poly(<i>ω</i> -hydroxyalkanoate)s	$-[O-(CH_2)_m-CO]_n-$ <i>m</i> = 3–5	<i>m</i> = 3 Poly(<i>γ</i> -butyrolactone) <i>m</i> = 4 Poly(<i>δ</i> -valerolactone) <i>m</i> = 5 Poly(<i>ε</i> -caprolactone)
Poly(alkylene dicarboxylate)	$-[O-(CH_2)_m-O-CO-(CH_2)_n-CO]_x-$	<i>m</i> = 2, <i>n</i> = 2 Poly(ethylene succinate) (PES) <i>m</i> = 4, <i>n</i> = 2 Poly(butylene succinate) (PBS) <i>m</i> = 4, <i>n</i> = 2,4 Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA)

Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χημική δομή διάφορων αλειφατικών πολυεστέρων που έχουν παραχθεί είτε χημικά είτε ενζυμικά. Η δομή, η αποικοδομησιμότητα και οι φυσικές ιδιότητες αυτών των πολυεστέρων έχουν μελετηθεί από τους Tadahisa Iwata και Yoshiharu Doi [10].

Πίνακας 1.2: Χημική δομή, ονομασία και συντομογραφία βιοαποικοδομήσιμων αλειφατικών πολυεστέρων

Χημική δομή	Ονομασία
Biosynthesized polyesters	
	Poly([<i>R</i>]-3-hydroxybutyrate) (P(3HB))
	Poly([<i>R</i>]-3-hydroxyvalerate) (P(3HV))
	Poly(4-hydroxybutyrate) (P(4HB))
Chemosynthesized polyesters	
	Poly(<i>β</i> -propiolactone) (PPL)
	Poly(L-lactic acid) (PLLA)
	Poly(<i>ε</i> -caprolactone) (PCL)
	Poly(ethylene succinate) (PES, <i>x</i> =2, <i>y</i> =2) Poly(ethylene adipate) (PEA, <i>x</i> =2, <i>y</i> =4) Poly(tetramethylene succinate) (PTMS, <i>x</i> =4, <i>y</i> =2) Poly(tetramethylene adipate) (PTMA, <i>x</i> =4, <i>y</i> =4)

1.3.2 Ιδιότητες

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του πολυαιθυλενίου (PE) και του πολυπροπυλενίου (PP). Είναι άοσμοι και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, όπως είναι οι σακούλες σκουπιδιών, η κλωστοϋφαντουργία, και οι συσκευασίες ποτών και καλλυντικών.

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες μπορούν να μορφοποιηθούν σε φυσητές μεμβράνες, σε φιλμ που προκύπτουν από εκβολή ή σε προϊόντα μορφοποιημένα με έγχυση, με τη βοήθεια συμβατικού εξοπλισμού επεξεργασίας στους 140-260 °C.

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι βιοαποικοδομήσιμοι, ωστόσο συχνά μειονεκτούν όσον αφορά τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Αντιστρόφως, οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες, όπως το PET, έχουν πολύ καλές ιδιότητες και είναι ανθεκτικοί σε πιθανή μικροβιακή επίθεση [12].

Οι φυσικές ιδιότητες των αλειφατικών πολυεστέρων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η σύνθεση των επαναλαμβανόμενων μονάδων, η ευελιξία των αλυσίδων, η παρουσία πολικών ομάδων, το μοριακό βάρος, ο βαθμός διακλάδωσης, η κρυσταλλικότητα, ο προσανατολισμός κ.ά. Οι μικρού μήκους διακλαδώσεις μειώνουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών, ενώ οι μεγάλοι μήκους διακλαδώσεις προκαλούν μείωση του ιξώδους του τήγματος του πολυμερούς. Οι ιδιότητες των πολυεστέρων μπορούν να βελτιωθούν με αναμίξεις (blending), αντιδράσεις συμπολυμερισμού, ή με κάποια αλλαγή στη μακρομοριακή δομή (υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή, πολυμερή σε σχήμα αστέρα ή δενδριμερή). Το Bionolle είναι ένα αδιαφανές ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό με εύρος θερμοκρασιών τήξης T_m 90–120 °C, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g από -45 μέχρι -10 °C και πυκνότητα 1,25 g/cm³. Το υλικό αυτό μπορεί να επεξεργαστεί με συμβατικό εξοπλισμό σε θερμοκρασίες 160–200 °C σε διάφορα τροποποιημένα προϊόντα, μέσω έγχυσης, εκβολής και εμφύσησης. Το ανθρακικό περιεχόμενο της γλυκόλης και του οξέος επηρεάζει σημαντικά την τήξη. Τα σημεία τήξης του πολυ(αδιπικού αιθυλεστερά) (PEA), και πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστερά) (PBS), είναι 47,2 και 115,9 °C αντίστοιχα. Οι δομικές αλλαγές σε αυτά τα πολυμερή μέσω συμπολυμερισμού ή με ενσωμάτωση αιθυλ- ή οκτυλ- διακλαδώσεων επηρεάζουν τις ιδιότητές τους. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με T_g 61 °C και T_m 174 °C. Η κρυσταλλική δομή του PLLA πολυ(L-γαλακτικό οξύ) είναι ψευδο-ορθορομβική. Πρόκειται για ένα λευκό ινώδες υλικό. Η poly(*e*-CL) (πολυ(*e*-καπρολακτόνη)) είναι ένα

ημικρυσταλλικό πολυμερές με βαθμό κρυσταλλικότητας 50 %, χαμηλό T_g -60 °C και T_m από 60 °C μέχρι 78,9 °C. Τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με έγχυση εμφανίζουν μέτρο ελαστικότητας 400 MPa και τάση διαρροής (yield stress) 15 MPa. Το υλικό μπορεί να επεξεργαστεί χωρίς σημαντική μείωση του μοριακού βάρους με έγχυση, εμφύσηση μεμβράνης, και εκβολή. Ωστόσο, ο ρυθμός κρυστάλλωσης του είναι χαμηλότερος από εκείνον των συμβατικών πολυμερών [9].

Στον πίνακα 1.3 παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες των αλειφατικών πολυεστέρων πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA), πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA), πολυ(DL γαλακτικό οξύ) (PDLLA) και πολυ(καπρολακτόνη) (PCL).

Πίνακας 1.3: Φυσικές ιδιότητες των PGA, PLLA, PDLLA και PCL [11]

	PGA	PLLA	PDLLA	PCL
T_m /°C	225-230	170-190	-	60
$T_m^{0.5}$ /°C	-	200-215	-	71,79
T_g /°C	40	50-60	50-60	-60
DH_m ($x_c = 100\%$)/(J/g)	180-207	93	-	142
Πυκνότητα/(g/cm ³)	1.50-1.69	1.25-1.29	1.27	1.06-1.13
Παράμετρος διαλυτότητας (25°C)/(J/cm ³) ^{0.5}	-	22.7	21.1	20.8
$[\alpha]_{25}^D$ σε χλωροφόρμιο	-	-155 l l	0	0
WVTR ^{b)} /(g/m ² /day)	-	82-172	-	177
σ_B^c)/(kg/mm ²)	8-100 ^{d)}	12-230 ^{d)}	4-5 ^{e)}	10-80 ^{d)}
E^f)/(kg/mm ²)	400-1400 ^{d)}	700-1000 ^{d)}	150-190 ^{e)}	-
ϵ_B^g)/%	30-40 ^{d)}	12-26 ^{d)}	5-10 ^{e)}	20-120 ^{d)}

a) Σημείο τήξης σε κατάσταση ισορροπίας.

b) Ρυθμός μετάδοσης υδατιμών στους 25°C.

c) Αντογή εφελκυσμού.

d) Προσανατολισμός ίνας.

e) Μη προσανατολισμένο φιλμ.

f) Μέτρο ελαστικότητας του Young.

g) Επιμήκυνση μέχρι σημείου θραύσεως.

Σύμφωνα με τους Economy et al. [36] οι αλειφατικοί πολυεστέρες μπορούν να υποκαταστηθούν στις α και β θέσεις. Αυτοί οι υποκατεστημένοι πολυεστέρες έχουν αυξημένη θερμική, χημική και υδρολυτική σταθερότητα συγκρινόμενοι με τους συμβατικούς αλειφατικούς πολυεστέρες. Συνεπώς οι εν λόγω βελτιωμένοι αλειφατικοί πολυεστέρες μπορούν να εφαρμοστούν ως υψηλής απόδοσης λιπαντικά, όπως τα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται στους σκληρούς δίσκους.

Οι Kameoka et al. [37] συμπέραναν πως με αλειφατικούς πολυεστέρες υψηλού μοριακού βάρους μπορούν να σχεδιαστούν προϊόντα όπως αφροί, υφάσματα για βιομηχανικά υλικά, νήματα, σύνθετα υλικά και μεμβράνες, που είναι βιοαποικοδομήσιμα και συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος. Οι αφροί παρουσιάζουν καλή θερμική μόνωση και αντοχή,

όπως και τα υφάσματα. Τα νήματα έχουν καλή αντοχή, ευελιξία και βιοαποικοδομησιμότητα στο ανθρώπινο σώμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοαπορροφήσιμο χειρουργικό νήμα. Τα σύνθετα υλικά προετοιμάζονται με προσκόλληση ινών, χάρτου, φιλμ ή άλλων κυτταρινικών και έχουν καλή αντοχή και αντοχή στο νερό, ευελιξία, αντίσταση στην αναδίπλωση (folding resistance) και μπορούν να διαλύσουν επιφανειακά πολυμερικές μεμβράνες υπό αλκαλικές συνθήκες ώστε να γίνει ανάκτηση των κυτταρινικών. Τέλος οι μεμβράνες παρουσιάζουν αντοχή και θερμική αντίσταση.

1.4 Εφαρμογές αλειφατικών πολυεστέρων

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες, εξαιτίας της βιοσυμβατότητας και της βιοαποικοδομησιμότητας τους βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Από την αρχαιότητα ακόμη είναι γνωστή η χρήση αποικοδομήσιμων αλειφατικών πολυεστέρων. Ενδεικτικά, η γομμαλάκα -είδος βερνικού- (shellac), είναι μία φυσική βιοαποικοδομήσιμη αλειφατική πολυεστερική ρητίνη που χρησιμοποιούταν προ αμνημονεύτων χρόνων. Οι εφαρμογές της περιγράφονται και στο γνωστό Ινδικό έπος Mahabharatha που πιστεύεται πως γράφτηκε το 3000 π.Χ. Αυτή η ρητίνη που είναι μία μίξη αλειφατικών πολυ-υδροξυοξέων χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον στα προστατευτικά καλύματα [9].

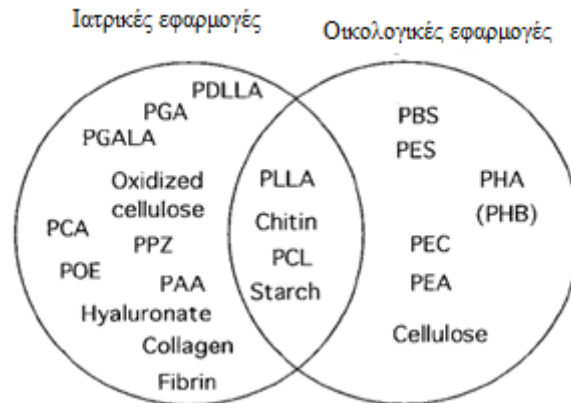
1.4.1 Οι πιο κοινοί αλειφατικοί πολυεστέρες

Οι βιοαποικοδομήσιμοι αλειφατικοί πολυεστέρες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στο εμπόριο σε διάφορες εφαρμογές είναι: πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA), πολυκαπρολακτόνη (PCL), πολυδιοξανόνη (PDO) και άλλα [13].

Η PCL είναι ένας θερμοπλαστικός βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας που παράγεται με αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου. Παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα στο νερό, το πετρέλαιο, στους διαλύτες και το χλώριο, έχει χαμηλό σημείο τήξης και μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί θερμικά. Για να μειωθεί το κόστος παραγωγής, η PCL μπορεί να αναμιχθεί με άμυλο για να παρασκευαστούν παραδείγματος χάριν σακούλες σκουπιδιών. Ο βαθμός υδρόλυσης και βιοαποικοδόμησης της PCL εξαρτάται από το μοριακό βάρος και το βαθμό κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, η PCL μπορεί να βιοαποικοδομηθεί πλήρως από πολλά μικρόβια. Το εν λόγω πολυμερές είναι υδατοανθεκτικό και μπορεί να μορφοποιηθεί με εκβολή τήγματος σε φύλλα, φιάλες, και διάφορα άλλα μορφοποιημένα αντικείμενα [31].

Το PGA έχει την απλούστερη μοριακή δομή μεταξύ όλων των αλειφατικών πολυεστέρων. Αυτή η υψηλής αντοχής βιοαποικοδομήσιμη πολυεστερική ρητίνη παρέχει εξαιρετικές

ιδιότητες φράγματος σε διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο και στα αρώματα. Επίσης μπορεί να προσδώσει σημαντικά χαρακτηριστικά σε άλλα υλικά, όπως είναι η ανακυκλωσιμότητα στο PET και η δυνατότητα κομποστοποίησης. Ως αποτέλεσμα, επιτρέπει βελτιωμένες ιδιότητες φράγματος τόσο στα παραδοσιακά υλικά όσο και στα βιοϋλικά, ενώ συμβάλλει στη μειωμένη εκμετάλλευση των πόρων. Όλα τα προαναφερόμενα καθιστούν το PGA ιδανικό για χρήση στην Ιατρική, στα ηλεκτρονικά προϊόντα, κ.ά. Στο εμπόριο κυκλοφορεί το Kuredux[®] PGA [14].



Σχήμα 1.1: Εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών:

PAA: Poly-(acid anhydride); PBS: Poly(butylene-succinate); PCA: Poly(a-cyanoacrylate); PCL: Poly(ϵ -caprolactone); PDLLA: Poly(DL-lactide), Poly(DL-lactic acid); PEA: Poly(ester amide); PEC: Poly(ester carbonate); PES: Poly(ethylene succinate); PGA: Poly(glycolide), Poly(glycolic acid); PGALA: Poly(glycolide-co-lactide), Poly(glycolic acid-co-lactic acid); PHA: Poly(hydroxyalkanoate); PHB: Poly(3-hydroxybutyrate); PLLA: Poly(L-lactide), Poly(L-lactic acid); POE: Poly(orthoester)

Ένα άλλο πολύ γνωστό βιοαποικοδομήσιμο θερμοπλαστικό πολυμερές με καλές μηχανικές ιδιότητες είναι το PLA. Το PLA παράγεται από το γαλακτικό οξύ με μία συνεχή διαδικασία, απουσία διαλύτη που ακολουθείται από απόσταξη. Κατά την απόρριψη, το PLA αποικοδομείται κυρίως με υδρόλυση και όχι λόγω μικροβιακής προσβολής. Ως εκ τούτου, ακόμη και σε υψηλή υγρασία το PLA με υψηλό μοριακό βάρος δε μολύνεται εύκολα από μύκητες, μούχλα, ή άλλα μικρόβια [31]. Το PLA και τα συμπολυμερή του βρίσκουν μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως είναι η Ορθοπεδική, η κατασκευή ιστών και ραμμάτων, η Φαρμακευτική, η συνθετική μηχανική, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, διάφορα προϊόντα συσκευασίας και φιλμ που χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Ακόμη το PLA εφαρμόζεται στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε οικιακές χρήσεις. Το PLA είναι εγγενώς εύφλεκτο υλικό και γι' αυτό γίνονται προσπάθειες για τη βελτίωσή του για πιο απαιτητικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες ώστε να καταστεί το PLA ως επιβραδυντικό καύσης με τη χρήση προσθέτων που έχουν ως βάση το φώσφορο και το άζωτο [15].

Στον πίνακα 1.4 καταγράφονται διάφορες εφαρμογές που βρίσκουν τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή σε διάφορους κλάδους του εμπορίου.

Πίνακας 1.4: Οικολογικές εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών [11]

Εφαρμογές	Τομείς	Παραδείγματα
Βιομηχανία	Γεωργία, Δασοκομία	Αγροδίστρα, Γλάστρες, Συστήματα μεταφοράς φυτο-φαρμάκων και εντομοκτόνων
	Αλιεία	Αλιευτικά δίχτυα, Αγκίστρια, Αλιευτικά εργαλεία
	Κατασκευαστική Βιομηχανία	Υδρευτικά δίκτυα
Composting	Συσκευασία τροφίμων	Περιτυλίγματα, Φιάλες, Τσάντες, Μεμβράνες
	Είδη υγιεινής	Πάνες, σακούλες, γυναικεία υγιεινή
	Καθημερινές ανάγκες	Μιας χρήσης πιάτα, ποτήρια

Ένα μειονέκτημα των αλειφατικών πολυεστέρων είναι ότι έχουν υψηλό κόστος σε σύγκριση με τα πετροχημικά πλαστικά κοινής χρήσης, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο. Στην προσπάθεια να μειώσουν το κόστος, οι ερευνητές επιδίδονται στην προετοιμασία μιγμάτων αλειφατικών πολυεστέρων με άμυλο, έναν ανέξοδο βιοαποικοδομήσιμο πολυσακχαρίτη, όπως είναι το προϊόν Ecoflex της γερμανικής εταιρίας BASF και το Bionolle της ιαπωνικής Showa Highpolymers [32,35].

Πιο αναλυτικά, σήμερα οι αλειφατικοί πολυεστέρες βρίσκουν εφαρμογή στους ακόλουθους κλάδους:

- στην Ιατρική
- στις συσκευσίες
- στην αυτοκινητοβιομηχανία
- στην κατασκευαστική
- στα ηλεκτρονικά προϊόντα
- στα προϊόντα υγιεινής
- στη γεωργία και στα αγροτικά προϊόντα
- στα προϊόντα κοινής χρήσης

1.4.2 Εφαρμογές στην Ιατρική

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες συνθετικών βιοπολυμερών, καθώς πολλοί από αυτούς παρουσιάζουν πολύ καλή βιοσυμβατότητα και

βιοαποικοδομησιμότητα. Ως εκ τούτου οι εν λόγω πολυεστέρες βρίσκουν εφαρμογή στη βιοϊατρική και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή ιστών και χειρουργικών ραμμάτων, σε γονοδιακές θεραπείες και σε συστήματα ελεγχόμενης χορήγησης φαρμακευτικών ουσιών [16].

Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην προσθετική, σε οδοντικά εμφυτεύματα, σε βίδες και πλάκες οστών για προσωρινή εσωτερική στερέωση καταγμάτων, για μακροπρόθεσμη μεταφορά ανθελονοσιακών φαρμάκων, αντισυλληπτικών και φαρμάκων για τους οφθαλμούς. Η Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων έχει εγκρίνει κάποια βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή για χρήσεις σε βιολογικά συστήματα. Ένα παράδειγμα αποτελεί το PLGA που περιέχει οξική λευπρορελίνη (leuprorelin acetate) για τη θεραπεία της ενδομητρίωσης και του καρκίνου του προστάτη.

Στη δεκαετία του 1960 το πολυ(γαλακτικό οξύ) προτάθηκε ως ένα βιοσυμβατό, βιοαποικοδομήσιμο, και βιοαπορροφούμενο υλικό. Ομοπολυμερή και συμπολυμερή λακτιδίου και γλυκολιδίου αποτελούν τη βάση των χειρουργικών ραμμάτων, συσκευών μεταφοράς φαρμάκων και εμφυτευμάτων. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα απορροφήσιμα ράμματα είναι τα Dexon που είναι πολυνηματικά PGA και τα Vicryl που είναι συμπολυμερή που αποτελούνται από πολυ(L-γαλακτικό οξύ (8 %)-co-γλυκολικό οξύ (92 %)) και πολυ(p-διοξανόνη) PDS [9,10].

Στον πίνακα 1.5 παρατίθενται αντιπροσωπευτικά συνθετικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ήδη ή βρίσκονται υπό μελέτη ώστε να εφαρμοσθούν στη Βιοϊατρική.

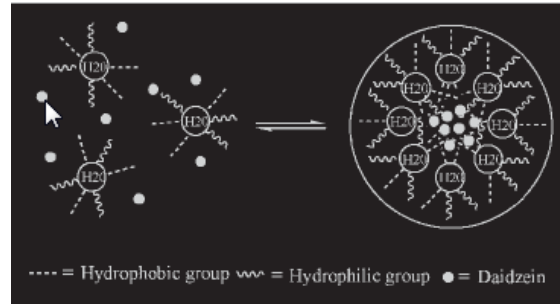
Πίνακας 1.5: Αντιπροσωπευτικά συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή για ιατρικές εφαρμογές [11]

Πολυμερή	Δομή	$\frac{M_w}{M_n}$	Βαθμός αποικοδόμησης	Ιατρικές εφαρμογές
Poly(glycolide)	Κρυσταλλικό	-	100% σε 2-3 μήνες	Ράμματα, Αναπλήρωση μαλακού ιστού
Poly(glycolic acid-co-L-lactic acid)	Άμορφο	40-100	100% σε 50-100 μέρες	Ράμματα, Αντιμετώπιση καταγμάτων, Εμφυτεύματα, Μεταφορά φαρμάκων
Poly(L-lactide)	Ημικρυσταλλικό	100-300	50% σε 1-2 χρόνια	Αντιμετώπιση καταγμάτων, Ανάπτυξη συνδέσμων
Poly(L-lactic acid-co-ε-caprolactone)	Άμορφο	100-500	100% σε 3-12 μήνες	Ράμματα
Poly(ε-caprolactone)	Ημικρυσταλλικό	40-80	50% σε 4 χρόνια	Εμφύτευμα μεταφοράς αντισυλληπτικών
Poly(p-dioxanone)	Ημικρυσταλλικό	-	100% σε 30 εβδομάδες	Ράμματα, Αντιμετώπιση καταγμάτων
Poly(orthoester)	Άμορφο	100-150	60% σε 50 εβδομάδες	Εμφύτευμα μεταφοράς αντισυλληπτικών

❖ Συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών

Ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές που χρησιμοποιείται σε συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών, εξαιτίας της βιοσυμβατότητας, του χαμηλού T_g και της

διαπερατότητας του είναι η poly(e-CL) με την εμπορική ονομασία Carponol και ένα πολυμερές που προκύπτει από τροποποίηση του υπερδιακλαδωμένου αλειφατικού πολυεστέρα BoltornTM H20 με ηλεκτρικό ανυδρίτη και έπειτα με μεθακρυλικό γλυκιδυλεστέρα σχηματίζοντας νανοσωματίδια σε υδατικό διάλυμα. Κατά το σχηματισμό των νανοσωματιδίων η φαρμακευτική ουσία εγκλείεται μέσα στην πολυμερική μήτρα [9,18].



Σχήμα 1.2: Ενθυλάκωση της κινέζικης φαρμακευτικής ουσίας Daidzein σε νανοσωματίδια του υπερδιακλαδωμένου πολυεστέρα BoltornTM H20

Υπό έρευνα βρίσκονται μίγματα PDLLA και PDXO για την παρατεταμένη απελευθέρωση ενός μη-στεροειδούς αντι-φλεγμονώδους φαρμάκου (diclofenac sodium). Ο βαθμός απελευθέρωσης εξαρτάται από τη σύνθεση του μίγματος και έτσι μπορεί να γίνει έλεγχος της μεταφοράς του φαρμάκου. Η παρατεταμένη μεταφορά φαρμάκων μπορεί να γίνει τόσο με χρήση μιγμάτων όσο και με χρήση συμπολυμερών. Ενδεικτικά το πολυ(L-LA-co-DXO) παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στην υγρασία από το μίγμα PLLA-PDXO λόγω της κρυσταλλικής μορφολογίας του. Έτσι ένα υδροφιλικό φάρμακο απελευθερώνεται πιο γρήγορα από τις μικροσφαίρες του συμπολυμερούς από αυτές του μίγματος [9].

Και οι Bikiaris et al. [19] αναφέρουν πως τα πολυμερή πολυκαπρολακτόνη (PCL), πολυ(υδροξυβουτυρικό) (PHB), το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) και το συμπολυμερές πολυ(υδροξυβουτυρικού-co-υδροξυβαλερικού) (BioPol®) παρουσιάζουν μεγάλη υδρολυτική ικανότητα στο ανθρώπινο σώμα, βιοαπορροφητικότητα και κυτταροσυμβατότητα και γι' αυτό ενδείκνυνται για τα συστήματα ελεγχόμενης μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών. Επίσης οι αλειφατικοί πολυεστέρες από διόλη και διοξύ, όπως ο πολυ(ηλεκτρικός προπυλεστέρας), ο πολυ(ηλεκτρικός προπυλεστέρας) (PPSu) και ο πολυ(αδιπικός προπυλεστέρας) (PPAd) έχουν μελετηθεί εκτενώς κατά την αντιμετώπιση διάφορων μορφών καρκίνου.

❖ Μηχανική ιστών

Στη μηχανική ιστών χρησιμοποιούνται προσωρινά εμφυτεύματα με στόχο την αναγέννηση νέων ιστών. Ένα πορώδες πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός, όπου τα κύτταρα μπορούν να προσκολληθούν, να πολλαπλασιαστούν και να αναπτυχθούν. Τα βιοαποικοδομήσιμα εμφυτεύματα μπορούν να προσαρμοστούν στη δυναμική της επούλωσης των οστών, ενώ το βάρος τους συνεχώς μειώνεται, καθώς με την πάροδο του χρόνου το ικρίωμα σταδιακά εξαφανίζεται και δε χρειάζεται να γίνει εγχείρηση για την απομάκρυνση του.

Ένα ικρίωμα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

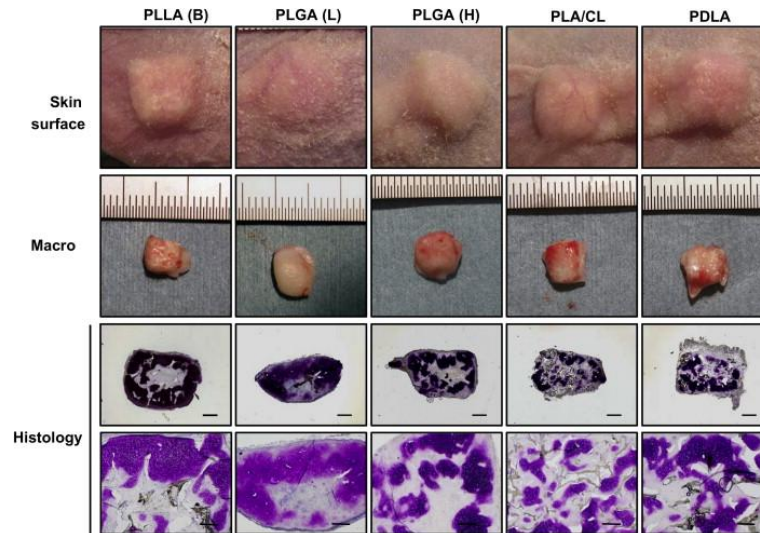
- i) Υψηλό πορώδες με εσωτερικά επικοινωνούντες πόρους που θα επιτρέπουν την ανάπτυξη κυττάρων, τη μεταφορά των θρεπτικών ουσιών και την αποβολή των μεταβολικών αποβλήτων
- ii) Βιοσυμβατότητα και βιοαπορροφησιμότητα με ελεγχόμενο ρυθμό αποικοδόμησης, ώστε να ταιριάζει η ανάπτυξη ιστών *in vitro* και *in vivo*
- iii) Κατάλληλη επιφάνεια ώστε να γίνει επικόλληση, πολλαπλασιασμός και διαχωρισμός των κυττάρων
- iv) Μηχανικές ιδιότητες όμοιες με αυτές των ιστών στη θέση της εμφύτευσης [20]

Πιθανά πολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ικρίωματα είναι τα PGA, PLA, PHD και η πολυ(διοξανόνη). Η πολυ(διοξανόνη) βρίσκει εφαρμογή στην επούλωση των συνδέσμων (ligament augmentation) και στην κατασκευή εσωτερικών ραμμάτων.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι επίσης χρήσιμα και σε άλλες εφαρμογές. Ενδεικτικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερικά υλικά μπορούν να εφαρμοστούν για να κλείσει ο μυελός των οστών στην περίπτωση της ενδοπροσθετικής αντικατάστασης των αρθρώσεων, αλλά και για να καλύψουν ελαττώματα των οστών, ώστε να μην επιβαρυνθεί το ανθρώπινο σώμα με το βάρος κάποιας μεταλλικής υποστήριξης [23].

Οι Peter Plikk et al. παρήγαγαν και μελέτησαν μία σειρά συμπολυμερών από L,L-λακτίδιο (LLA) και ε-καπρολακτόνη (CL), με σκοπό την απόκτηση κατάλληλων υλικών για την κατασκευή ιστών [21].

Ακόμη οι Marra et al. αναφέρουν πως το PCL αποτελεί ένα καλό υπόστρωμα για την ανάπτυξη κυττάρων και οι δίσκοι από μίγμα PCL/PLA που έχουν ενσωματωθεί με υδροξυαπατίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ικριώματα για την κατασκευή ιστών των οστών [22].



Σχήμα 1.3: Χρήση PLLA, PLGA, PLA/CL, PDLA στη μηχανική ιστών

❖ Χειρουργικά ράμματα

Μια ιστική βλάβη, όπως ένα κόψιμο προκαλεί απώλεια της δομικής ακεραιότητας του ανθρώπινου σώματος. Για την επούλωση των επιφανειακών ή πιο σοβαρών τραυμάτων χρησιμοποιούνται τα ράμματα. Όταν όμως ο ιστός έχει επουλωθεί το ράμμα πρέπει να απομακρυνθεί. Στη δεκαετία του 1960 κατασκευάστηκαν συνθετικά, απορροφήσιμα βιοσυμβατά ράμματα που βρήκαν εφαρμογή σε πολλές χειρουργικές επεμβάσεις.

Τα πιο δημοφιλή βιοαποικοδομήσιμα ράμματα που διατίθενται στο εμπόριο προέρχονται από PGA, PLA και τα συμπολυμερή τους, ωστόσο αυτά είναι σκληρά και άκαμπτα. Πιο ευέλικτα ράμματα είναι αυτά που προέρχονται από πολυ(διοξανόνες) και πολυ(γλυκολικά οξέα). Επίσης, τα πολυμερή με βάση την πολυ(καπρολακτόνη) είναι επίσης βιοαπορροφήσιμα και ελαστικά και γι' αυτό βρίσκονται υπό κλινική μελέτη.

Χειρουργικά ράμματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι τα ακόλουθα:

-Το Dexon είναι κατασκευασμένο από πολυ(γλυκολικό οξύ), το πρώτο συνθετικό πολυμερές που αναπτύχθηκε ειδικά για την παραγωγή χειρουργικού νήματος. Υφίσταται υδρολυτική

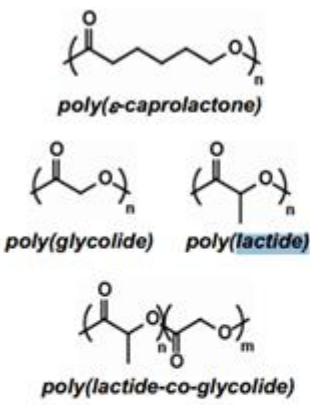


αποσύνθεση στον ανθρώπινο οργανισμό που αρχίζει μετά τη 15^η μέρα από την εμφύτευση του και ολοκληρώνεται εντός 60-90 ημερών.

- Η Polygalactin 910 είναι ένα συμπολυμερές γλυκολιδίου και λακτιδίου σε αναλογία 9:1. Τα νήματα, με την ονομασία Vicryl ή Polisorb, είναι επικαλυμμένα, διαφανή ή βαμμένα με μωβ χρώμα. Για νήματα Vicryl Rapid χρησιμοποιείται υλικό με μικρότερο μοριακό βάρος, ώστε να απορροφάται πιο γρήγορα.

-Το Mexon είναι ένα συνθετικό μονοϊνώδες υλικό που κατασκευάζεται από ένα συμπολυμερές γλυκολικού οξέος και τριμεθυλ-ανθρακικού. Το υλικό αυτό απορροφάται πλήρως μετά από 26 έως 30 εβδομάδες. Τα προϊόντα της υδρολυτικής αποσύνθεσης του είναι: διοξείδιο του άνθρακα, β-υδροξυβουτυρικό οξύ και γλυκολικό οξύ.

-Το Monocryl (πολυ(γλεκαρπώνη 25)) είναι ένα συμπολυμερές γλυκολιδίου και ε-καπρολακτόνης. Το νήμα είναι μη τοξικό και αποικοδομείται in vivo μέσω της υδρόλυσης.

-Η πολυ(διοξανόνη) (PDS) είναι ένας πολυεστέρας της p-διοξανόνης. Βασικό χαρακτηριστικό της είναι η μηχανική αντοχή μετά την εμφύτευση. Μετά από 14 ημέρες διατηρεί το 70 % της αρχικής της αντίστασης, αλλά μόνο μετά από έξι μήνες απορροφάται πλήρως μέσω υδρόλυσης [23].

Πολυεστέρες	Εφαρμογές	
 <p> <chem>*(C(=O)CCCCCO)n</chem> <i>poly(ε-caprolactone)</i> <chem>*(C(=O)CO)n</chem> <chem>*(C(=O)C)n</chem> <i>poly(glycolide)</i> <i>poly(lactide)</i> <chem>*(C(=O)C(C)OC(=O)CO)n</chem> <i>poly(lactide-co-glycolide)</i> </p>	 <p> ράμματα ικριώματα (μηχανική ιστών) </p>	 <p> συστήματα μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών επισκευή οστών </p>
<p>Ιδιότητες:</p> <ul style="list-style-type: none"> -βιοσυμβατότητα/βιοαποικοδομησιμότητα -μηχανικές ιδιότητες -ημικρυσταλλικότητα -υδροφοβικότητα 		

Σχήμα 1.4: Εφαρμογές πολυεστέρων στην Βιοϊατρική [17]

1.4.3 Εφαρμογές στις συσκευασίες

Μία βιοαποικοδομήσιμη θερμοπλαστική χημική ένωση που προσφέρεται εμπορικά για παραγωγή φιλμ είναι η Bioflex F 2110, που βασίζεται σε ένα μίγμα του πολυ(γαλακτικού οξέος) (PLA) και του θερμοπλαστικού συμπολυεστέρα TPC (copolyester thermoplastic elastomer). Η ένωση αυτή έχει παρόμοια πυκνότητα και φυσικές ιδιότητες με το πολυαιθυλένιο. Το Bioflex (που παράγεται από την FkuR Kunststoff GmbH, Γερμανία) βρίσκει ευρεία χρήση στη συσκευασία τροφίμων [24].

Τα πολυστρωματικά φιλμ που έχουν ως βάση πλαστικοποιημένο άμυλο σιταριού (plasticized wheat starch) (PWS) και διάφορους βιοαποικοδομήσιμους αλειφατικούς πολυεστέρες προετοιμάζονται μέσω συνεκβολής επίπεδου φιλμ που τροποποιείται με συμπίεση. Υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολυμερικά στρώματα στη δομή πολυεστέρας/PWS/πολυεστέρας είναι το PLA, τα πολυεστεραμίδια (PEA), η PCL, το συμπολυμερές πολυ(ηλεκτρικού-αδипικού βουτυλεστέρα) (PBSA) και το συμπολυμερές πολυ(υδροξυβουτυρικού-co-βαλερικού) (PHBV). Τα πολυστρωματικά φιλμ είναι κατάλληλα για τη συσκευασία τροφίμων [25].

Άλλα υλικά που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι τα ακόλουθα:

-Το BioPeel είναι μία νέα αποκολλήσιμη διαφανής μεμβράνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δίσκους και κατασρόλες. Η μεμβράνη αυτή που έχει ως βάση το PLA από καλαμπόκι και κατασκευάζεται στις ΗΠΑ από την NatureWorks, θυγατρική εταιρία της Cargill. Κάποιες εταιρίες στις ΗΠΑ (π.χ. η Naturally Iowa) έχουν χρησιμοποιήσει PLA για τη συσκευασία των προϊόντων, όπως το βιολογικό γάλα. Το BioPeel είναι κατάλληλο για τη συσκευασία κρύων ή κατεψυγμένων, όπως φρούτα, λαχανικά, σαλάτες και σάντουιτς.

-Η γερμανική εταιρία BASF παράγει το πλαστικό Ecovio που αποτελείται κατά 45 % από PLA της NatureWorks και κατά 55 % από το βιοαποικοδομήσιμο πλαστικό Ecoflex. Το Ecovio χρησιμοποιείται για την παραγωγή ευέλικτων μεμβρανών για την κατασκευή βιοδιασπώμενων σακουλών μεταφοράς ή άλλων μέσων συσκευασίας. Με την προσθήκη κάποιων προσθέτων το υλικό αυτό είναι κατάλληλο και για τη συσκευασία τροφίμων, όπως το γιαούρτι.



Σχήμα 1.5: Βιοαποικοδομήσιμες σακούλες της εταιρίας BASF

-Η Huhtamäki Oyj, μία διεθνής εταιρία παραγωγής συσκευσιών, εισήγαγε στην αγορά τα προϊόντα BioWare μιας χρήσης (ποτήρια, πιάτα) που κατασκευάζονται από ανανεώσιμα και λιπασματοποιήσιμα υλικά, όπως τα βιοπολυμερή της NatureWorks® που προέρχονται από άμυλο καλαμποκιού (Σχήμα 1.6).

-Στην Αγγλία η Europackaging παρασκευάζει μεμβράνες για σακούλες προϊόντων φούρνου από PLA που επιτρέπουν στον ατμό να διαφεύγει, ώστε τα προϊόντα να μπορούν να συσκευαστούν ακόμη και ζεστά. Μία άλλη φυσική βιοδιασπώμενη συσκευασία τροφίμων με βάση το άμυλο, που παράγεται επίσης στην Αγγλία ονομάζεται Starpol 2000.

-Η Treofan παράγει ένα υλικό από PLA με την επωνυμία Biophan, που χαρακτηρίζεται από διαφάνεια, γυαλάδα, ικανότητα εκτύπωσης και σφράγισης και το οποίο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των τροφίμων, των καλλυντικών και των αντικειμένων γραφείου. Στις ΗΠΑ το υλικό αυτό χρησιμοποιείται και στις ετικέτες φιαλών [23].



Σχήμα 1.6: Προϊόντα BioWare

1.4.4 Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία

Οι Matsuda Y. et al. [26] παρήγαγαν ένα νέο συμπολυμερές αλειφατικού πολυεστέρα και PLA με βελτιωμένη ποιότητα εξωτερικής επιφάνειας, υψηλή αντοχή και θερμική αντίσταση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εσωτερικά μέρη διάφορων οχημάτων.

1.4.5 Εφαρμογές στην κατασκευαστική

Εκτός της βιοαποικοδομησιμότητας και της βιοσυμβατότητας οι αλειφατικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν και άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως είναι η αντίσταση στον αέρα και το φως που τους καθιστούν πιθανά υποκατάστατα των παραδοσιακών πολυμερών που βρίσκουν εφαρμογή σε υπαίθριες χρήσεις π.χ κατασκευές. Μολοταύτα οι μηχανικές ιδιότητες των αλειφατικών πολυεστέρων είναι υποδιέστερες των αλειφαρωματικών, όπως ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT) και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET). Ενδεικτικά το πολυ(υδροξυβουτυρικό) (PHR) είναι εύθραυστο υλικό, ενώ οι αλειφατικοί πολυεστέρες από διόλες και διοξέα χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλά σημεία τήξεως (40-80 °C). Γι' αυτό το λόγο έχει γίνει προσπάθεια εισαγωγής κυκλοεξυλ-ομάδων στην κύρια αλυσίδα των αλειφατικών πολυεστέρων, ώστε να προσδοθεί ακαμψία στις μακρομοριακές αλυσίδες, ενώ διατηρείται ο αλειφατικός χαρακτήρας των μακροαλυσίδων. Συνεπώς, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται σημαντικά και ο πολυεστέρας αποκτά τις επιθυμητές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Ενδεικτικά ο πολυ(αδιπικός βουτυλεστέρας) (PBA) παρουσιάζει σημείο υαλώδους μετάπτωσης -58 °C και με την ενσωμάτωση κυκλοεξανίου (PBCHD) οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ποικίλουν από -10 μέχρι 18 °C [27].

1.4.6 Εφαρμογές σε ηλεκτρονικά προϊόντα

Το PLA είναι το βιοπολυμερές που χρησιμοποιείται πιο συχνά στην κατασκευή ηλεκτρονικών προϊόντων σήμερα.

Σύμφωνα με τους Serizawa S et al. [28,29] έχουν αναπτυχθεί υψηλής απόδοσης βιοπλαστικά που αποτελούνται από PLA και ίνες Kenaf. Η προσθήκη αυτών των ινών στο PLA βελτιώνει τη θερμική αντίσταση, όπως τη θερμοκρασία παραμόρφωσης, όταν ασκείται δεδομένο φορτίο. Ακόμη αυξάνει την κρυσταλλικότητα του PLA βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά τροποποίησης του. Η προσθήκη κάποιου προσθέτου που προσδίδει ευελιξία (flexibilizer) (π.χ. συμπολυμερές γαλακτικού οξέος και αλειφατικού πολυεστέρα) στο σύνθετο βελτιώνει

την αντοχή του σε κρούση. Η απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών υλικών, όπως είναι η υδατοδιαλυτή πηκτίνη, από την ίνα Kenaf βελτιώνει το χαρακτηριστικό χρωματισμό του συνθέτου. Τα σύνθετα (PLA/Kenaf και PLA/Kenaf/flexibilizer) παρουσιάζουν καλά χαρακτηριστικά ως υλικά για οικιακά ηλεκτρονικά προϊόντα και υπερτερούν εκείνων που αποτελούνται από ρητίνη ABS, πετροχημικά παραγμένη και ενισχυμένη με ίνες υαλού που χρησιμοποιείται σήμερα.



Σχήμα 1.7: USB της ATP Electronics Inc. από βιοαποικοδομήσιμο πολυεστέρα που παρήχθη από ανανεώσιμες πηγές, όπως το καλαμπόκι

1.4.7 Εφαρμογές σε προϊόντα υγιεινής

Οι Fu-Jya Daniel Tsai et al. [30] έχουν αναπτύξει μία βιοαποικοδομήσιμη υδροφιλική συνδετική ίνα, η οποία παράγεται δια συνδυασμού ενός αλειφατικού πολυεστερικού υλικού με ένα πολυμερές πολυλακτιδίου. Η ίνα παρέχει βελτιωμένη διαβρεξιμότητα και συνδετικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορα προϊόντα υγιεινής. Ο συνδυασμός αυτών των πολυμερών παρέχει βελτιωμένη θερμική σταθερότητα και σημαντικά μειωμένη συρρίκνωση στην ίνα. Το αλειφατικό πολυμερές δρα ως ένα στήριγμα για το πολυ(λακτίδιο) και μειώνεται ο σχηματισμός συσσωματώσεων των ινών. Αυτός ο συνδυασμός βοηθά επίσης στην εξάλειψη των δυσκολιών επεξεργασίας και λειτουργίας που σχετίζονται με κάθε ένα από τα επιμέρους πολυμερή. Οι βελτιωμένες ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απορροφητικά προϊόντα που απορροφούν υγρά, όπως τα υγρά του σώματος.

1.4.8 Εφαρμογές στη γεωργία και σε αγροτικά προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στη γεωργία, καθώς χρησιμοποιούνται για την ελεγχόμενη απελευθέρωση των παρασιτοκτόνων και των θρεπτικών ουσιών, την καλλιέργεια του εδάφους, τις επικαλύψεις σπόρων και την προστασία των φυτών. Ενδεικτικά η poly(e-CL) βρίσκει εφαρμογή στην καλλιέργεια και μεταφύτευση φυτικών οργανισμών. Με

την κατάλληλη τροποποίηση και επεξεργασία τα εν λόγω πολυμερή μπορούν ακόμη να συμβάλλουν σημαντικά στη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους [9,23].

Πιο αναλυτικά τα βιοδιασπώμενα πολυμερή συμβάλλουν:

-στην αξιοποίηση αγροτικών προϊόντων (π.χ. σάπιων φύλλων, αχυρόστρωμα). Οι αγρότες χρησιμοποιούν αχυρόστρωμα συνήθως για να μειώσουν τα ζιζάνια, να διατηρήσουν σταθερό το επίπεδο της υγρασίας και να αυξήσουν τη θερμοκρασία του εδάφους βελτώνοντας έτσι το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών.



Σχήμα 1.8: Αγροτικά φίλμ της εταιρίας BASF παρασκευασμένα από το νέο Ecovio F Mulch που είναι μίξη του βιοπολυμερούς PLA και του βιοαποικοδομήσιμου πολυεστέρα Ecoflex

-στην ελεγχόμενη απελευθέρωση αγροτικών χημικών. Πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως για τον έλεγχο του ρυθμού παροχής, της κινητικής και της αποτελεσματικότητας των χημικών ουσιών.

Ακόμη έχει σημειωθεί η χρήση βιοδιασπώμενων γλαστρών που φυτεύονται μαζί με το φυτό στο χώμα. Έπειτα από ένα χρονικό διάστημα οι γλάστρες αυτές βιοδιασπώνται και μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [23].



Σχήμα 1.8: Γλάστρα από βιοαποικοδομήσιμο πολυεστέρα

Κατάλληλα υλικά που βρίσκουν εφαρμογή στον αγροτικό τομέα αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο, οι AAC (aromatic carbon compounds), όπως το Ecoflex, το PLA, το PCL, και η PVOH (πολυ(βινυλική αλκοόλη)) [34].

1.4.9 Εφαρμογές σε προϊόντα κοινής χρήσης

Τα υλικά πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) και το συμπολυμερές των πολυ(αδιπικού-co-ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και πολυ(ηλεκτρικού αιθυλεστέρα) παρασκευάζονται μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης γλυκολών με αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα κάτω από το σήμα της BIONOLLE [33].

Οι πιθανές εφαρμογές των BIONOLLE είναι σε αντικείμενα που μορφοποιούνται με έγχυση, όπως μαχαιροπίρουνα, βούρτσες, σωληνοειδείς ταινίες (για βιοδιασπώμενες τσάντες) ευέλικτες συσκευασίες, δίσκους τροφίμων, μπουκάλια καλλυντικών και μπουκάλια ποτών [9].

Η Showa High Polymer πρόσφατα κυκλοφόρησε στο εμπόριο βιοαποικοδομήσιμους αλειφατικούς πολυεστέρες που έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και είναι κατά συνέπεια, κατάλληλοι για την παρασκευή μιας χρήσης αντικειμένων, όπως πλαστικά σκεύη, πιάτα, επικαλύψεις χάρτου, κουτιά γάλακτος, μπουκάλια σαμπουάν και σακούλες σκουπιδιών [32].

Συμπληρωματικά οι Hobbs et al. [38] αναφέρουν την εφεύρεση μικροϊνών από αλειφατικούς πολυεστέρες που βρίσκουν εφαρμογή σε κολλητικές ταινίες και φίλτρα για τη συγκράτηση σωματιδιακών ρύπων, όπως είναι τα φίλτρα νερού ή αέρα ή οι μάσκες προσώπου. Ακόμη βάσει αυτών παρασκευάζονται ινώδη στρώματα που χρησιμοποιούνται ως μαντηλάκια (π.χ. για την απομάκρυνση της σκόνης) ή σε θερμικές και ακουστικές μονώσεις.

1.5 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- 1) Tang T, Oshimura M, Yamada S, Takasu A, Yang X, Cai Q. Synthesis of Periodic Copolymers via Ring-Opening Copolymerizations of Cyclic Anhydrides with Tetrahydrofuran Using Nonafluorobutanesulfonimide as an Organic Catalyst and Subsequent Transformation to Aliphatic Polyesters. *Journal of polymer science part A: Polymer Chemistry*. **2012**; 50: 3171–3183
- 2) Maharana T, Mohanty B, Negi Y. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*. **2009**; 34: 99-124
- 3) Auras R, Lim LT, Selke S, Tsuji H. Poly(lactic acid). Synthesis, structures, properties, processing, and applications, J. Wiley & Sons, New Jersey, **2010**
- 4) Jin HJ, Park JK, Park KH, Kim MN, Yoon JS. Properties of aliphatic polyesters with n-paraffinic side branches. *Journal of Applied Polymer Science*. **2000**; 77: 547-555
- 5) Jovanovic J, Nikolic M, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable aliphatic copolyesters with hydrophilic soft segments. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **2004**; 69: 1013-1028
- 6) Bordes P, Pollet E, Averous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. **2009**; 34: 125-155
- 7) Celli A, Barbiroli G, Berti C, Francesco D, Lorenezetti C, Marchese P, Marianucci E. Thermal properties of poly(alkylene dicarboxylate)s derived from 1,12-dodecanedioic acid and even aliphatic diols. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. **2007**; 45: 1053-1067
- 8) Barbiroli G, Lorenzetti C, Berti C, Fiorini M, Manaresi P. Polyethylene like polymers. Aliphatic polyesters of dodecanedioic acid: Synthesis and properties. *European Polymer Journal*. **2003**; 39: 655-661
- 9) Albertsson AC, Varma I. Degradable aliphatic polyesters. *Advances in Polymer Science*. **2002**; 157/2000: 1-40
- 10) Iwata T, Doi Y. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **1999**; 200: 2429–2442

- 11) Ikada Y, Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communications*. **2000**; 21: 117–132
- 12) <http://www.designinsite.dk/htmsider/m0952.htm>
- 13) Vieira AC, Vieira JC, Guedes RM, Margues AT. Degradation and Viscoelastic Properties of PLA-PCL, PGA-PCL, PDO and PGA Fibres. *Materials Science Forum*. **2010**; 636-637: 825-832
- 14) Global Plastics Environmental Conference 2011, GPEC 2011: Plastics Recycling and Sustainability on my Mind. Society of Plastics Engineers. Atlanta, GA; 16-20 October 2011
- 15) Nihat Ali Isitman NH, Henning R, Wen JZ. The role of nanoparticle geometry in flame retardancy of polylactide nanocomposites containing aluminium phosphinate. *Polymer Degradation and Stability*. **2012**; 97: 1285-1296
- 16) Yao D, Li G, Kuila T, Li P, Kim N H, Kim SI, Lee J H. Lipase-Catalyzed Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyester Containing L-Malic Acid Unit in Solvent System. *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**; 120: 1114-1120
- 17) Seyednejad H, Ghassemi A, Van Nostrum C, Vermonden T, Hennink W. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. *Journal of controlled release*. **2011**; 152: 168-176
- 18) Zou J, Shi W, Wang J, Bo J. Encapsulation and Controlled Release of a Hydrophobic Drug Using a Novel Nanoparticle-Forming Hyperbranched Polyester. *Macromolecular Bioscience*. **2005**; 5: 662–668
- 19) Bikiaris D, Karavelidis V, Karavas E. Novel Biodegradable Polyesters. Synthesis and Application as Drug Carriers for the Preparation of Raloxifene HCl Loaded Nanoparticles. *Molecules*. **2009**; 14: 2410-2430
- 20) Hutmacher D, Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. *Biomaterials*. **2000**; 21: 2529-2543
- 21) Plikk P, Odellius K, Hakkarainen M, Albertsson AC. Finalizing the properties of porous scaffolds of aliphatic polyesters through radiation sterilization. *Biomaterials*. **2006**; 27: 5335–5347

- 22) Kweon HY, Yoo MK, Park IK, Kim TH, Lee HC, Lee HS, Oh JS, Akaike T, Cho C-S. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. *Biomaterials*. **2003**; 24: 801–808
- 23) Mitrus M, Wojtowicz A, Moscicki L. Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries, Chapter 1: Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. Wiley and sons. 2009: 1-33
- 24) Gregorova A. Effect of 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate on thermal and mechanical properties of Bioflex/lactic acid polycondensate blends. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. **2012**; 7: S317–S323
- 25) Martin O, Schwach E, Couturire Y. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch*. 2001; 53: 372-380
- 26) Matsuda Y, Ichihara Y, Yoshida K, Tochioka T. Development of bioplastic for automobile parts. *Review of Automotive Engineering*. **2009**; 30: 95-97
- 27) Celli A, Marchese P, Sullati S, Berti C, Barbiroli G. Eco-friendly Poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): Relationships Between Stereochemistry and Crystallization Behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2011**; 212: 1524-1534
- 28) Shin S, Kazuhiko I, Masatoshi I. Kenaf-Fiber-Reinforced Poly(lactic acid) Used for Electronic Products. *Journal of Applied Polymer Science*. **2005**; 100: 618-624
- 29) Shin S, Kazuhiko I, Masatoshi I. Development of Kenaf Fiber-Reinforced Polylactic acid for Use in Electronic Products. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*. 2005; 62: 177-182
- 30) Tsai FJ, Wertheim B. Biodegradable bicomponent fibre with improved thermal-dimensional stability (Kimberly-Clark Worldwide, Inc.). US Patent 6,953,622: **2005**
- 31) Babu NGR, Anitha N, Rani RHK. Recent Trends in Biodegradable Products from Biopolymers. *Advanced Biotechnology*. 2010; 11: 9
- 32) Lim SW, Jung IK, Lee KH, Jin BS. Structure and properties of biodegradable gluten/aliphatic polyester blends. *European Polymer Journal*. **1999**; 35: 1875-1881

- 33) Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polymer Degradation and Stability*. **1998**; 59: 209-214
- 34) Kolybaba M, Tabil L, Panigrahi S, Crerar W, Powell T, Wang B. Depart of Agricul and Biores Engin, University of Saskatchewan, 2003
- 35) Avella M, De Vlieger JJ, Errico ME, Fischer S, Vacca P, Volpe MG. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. **2005**; 93: 467–474
- 36) Economy J, Xiao W. Aliphatic polyesters and lubricants containing the polyesters (The Board of Trustees of the University of Illinois (Urbana, IL)). US Patent 2007/0111037: 2007
- 37) Taiji Kameoka, Takeshi Kashima, Masanobu Ajioka, Akihiro Yamaguchi, Kazuhiko Suzuki, Degradable aliphatic polyester formed products (Mitsui Chemicals Inc.),US Patent 5,763,098: **1998**
- 38) Hobbs T, Soo P, Perez M, Haas C, Kody R. Aliphatic polyester microfibers, microfibrillated articles and use thereof (3M Innovative Properties Company). US Patent 6,645,618: **2003**

Κεφάλαιο 2^ο: Μέθοδοι παρασκευής αλειφατικών πολυεστέρων

2.1 Αντιδράσεις πολυεστεροποίησης και Φύση μονομερών

Οι πολυεστέρες αποτελούν ενώσεις που παράγονται μέσω αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού και πιο συγκεκριμένα μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης. Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης ο σχηματισμός των μακρομορίων πραγματοποιείται με αντίδραση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με ταυτόχρονη απόσπαση μιας ένωσης μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι το νερό ή κάποια αλκοόλη, η οποία προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση [1].

Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης είναι κατά κανόνα πετροχημικά, ωστόσο κάποια από αυτά μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμες πηγές (βιοσυνθετικά). Για παράδειγμα για πρώτη φορά το 1881 πραγματοποιήθηκε η παραγωγή της 1,3 προπανοδιόλης με ζύμωση της γλυκερίνης [2]. Η ζύμωση μπορεί να γίνει από τα *Clostridia* και *Enterobacteriaceae* [3]. Το ηλεκτρικό οξύ μπορεί να συντεθεί από τη ζύμωση υδατανθράκων, όπως είναι η γλυκόζη, η σακχαρόζη, η μαλτόζη ή η φρουκτόζη με τη βοήθεια του *Anaerobiospirillum succiniciproducens* [4]. Επίσης έχει αναφερθεί ότι η ζύμωση της γλυκόζης χρησιμοποιώντας το *Actinobacillus succinogenes* δίνει υψηλές αποδόσεις εστέρα ηλεκτρικού οξέος [5].

Οι πολυεστέρες βάσει της δομής τους διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [1]:

- Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- Διασταυρώμενοι πολυεστέρες
- Πολυ-ανθρακικοί εστέρες

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες ανήκουν στη κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυεστέρων και προκύπτουν με έναν από τους ακόλουθους τρόπους [1]:

1. Πολυεστεροποίηση μιας αλειφατικής διόλης με ένα αλειφατικό δικαρβοξυλικό οξύ.



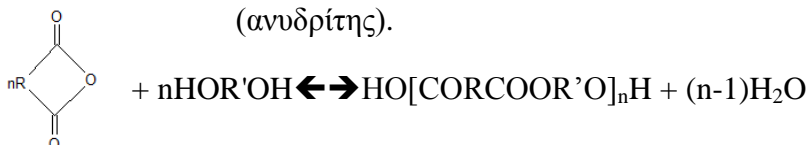
2. Μετεστεροποίηση ενός διεστέρα δικαρβοξυλικού οξέος με μία διόλη.



3. Πολυεστεροποίηση μίας διόλης με ένα διχλωρίδιο διοξέος.



4. Πολυεστεροποίηση μίας διόλης με μια πιο δραστική μορφή δικαρβοξυλικού οξέος (ανυδρίτης).



5. Αυτοσυμπύκνωση ενός υδροξυοξέος.



Ωστόσο, οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα:

(α) απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες

(β) απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης

(γ) απαιτείται απομάκρυνση των παραπροϊόντων

(δ) απαιτείται στοιχειομετρική ισορροπία μεταξύ των μονομερών στην περίπτωση του τύπου A-A + B-B

Επίσης είναι δύσκολο να επιτευχθεί υψηλός βαθμός πολυμερισμού, λόγω των παράπλευρων αντιδράσεων και πιθανή εξάερωση των μονομερών που χαλάει τη στοιχειομετρική ισορροπία των αντιδρώντων [2].

Άλλα μειονεκτήματα του σταδιακού πολυμερισμού είναι πως πρέπει να επιτυγχάνονται υψηλές μετατροπές για την παραγωγή πολυμερούς και να απουσιάζουν αντιδράσεις κυκλοποίησης. Λόγω των προαναφερόμενων οι πολυμερισμοί συμπύκνωσης πραγματοποιούνται υπό κενό, ή παρουσία αδρανούς αερίου για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου νερού. Ένα ακόμη αρνητικό του σταδιακού πολυμερισμού αποτελεί η ευρεία κατανομή του μοριακού βάρους του σχηματιζόμενου πολυμερούς. Επίσης είναι πιθανό κατά τη σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων να πραγματοποιηθούν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αφυδάτωση ή η αποκαρβοκυλίωση, εξαιτίας της θερμικής αστάθειας των

μονομερών. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση λιπάσων (ένζυμα), ως βιοκαταλύτες [6].

2.2 Τεχνικές πολυμερισμού για την παρασκευή αλειφατικών πολυεστέρων

Η επιλογή της τεχνικής πολυμερισμού που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από κάθε σύστημα ξεχωριστά, όπως διαμορφώνεται για ένα συγκεκριμένο μονομερές, το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού και τις προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες παράγονται συνήθως με τις εξής τεχνικές:

- 1) Τεχνική μάζας (τήγματος)
- 2) Τεχνική αιωρήματος/διαλύματος

Ύστερα από μία αντίδραση πολυμερισμού είναι δυνατό να προκύπτει κάποια ένωση μικρού μοριακού βάρους που καλείται προπολυμερές. Προκειμένου να αυξηθεί το μοριακό βάρος της ένωσης αυτής μπορεί να υποστεί πολυμερισμό στερεάς κατάστασης που αναλύεται παρακάτω.

2.2.1 Τεχνική πολυμερισμού μάζας

Στην τεχνική μάζας στον αντιδραστήρα προστίθενται μόνο τα μονομερή και τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και ρύθμιση αντίδρασης (π.χ. καταλύτες), απουσία διαλύτη. Το μονομερές εδώ πολυμερίζεται κυρίως ως υγρό. Εξαιτίας της απουσίας διαλύτη η τεχνική αυτή εμφανίζει μεγάλη δυσκολία στον έλεγχο της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται και του αυξανόμενου ιξώδους που καθιστά αναγκαία την ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του συστήματος.

Η τεχνική μάζας προτιμάται σε αντιδράσεις με μικρό θερμοτονισμό, δηλαδή αντιδράσεις που δεν είναι έντονα εξώθερμες, σε αντιδράσεις όπου το μέγιστο της μετατροπής επιτυγχάνεται όσο το σύστημα διατηρεί ακόμη χαμηλό ιξώδες. Επίσης με αυτή την τεχνική γίνεται δυνατή η μορφοποίηση του αντιδρώντος μίγματος σε τελικά προϊόντα.

Η τεχνική πολυμερισμού μάζας συγκρινόμενη με άλλες τεχνικές παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Απαιτούνται σχετικά απλές εγκαταστάσεις

- Η αντίδραση είναι σχετικά γρήγορη και χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή μετατροπή
- Στα τελικά προϊόντα υπάρχει ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών [7]

2.2.2 Τεχνική πολυμερισμού διαλύματος

Στην τεχνική πολυμερισμού διαλύματος στο σύστημα προστίθενται τα μονομερή, τα απαραίτητα μέσα για τη διαξαγωγή της αντίδρασης και ο διαλύτης. Όταν το μονομερές είναι υγρό τότε θα πρέπει να είναι πλήρως αναμίξιμο με το διαλύτη. Σε σύγκριση με την τεχνική μάζας σημειώνεται σημαντικά μικρότερη αύξηση του ιξώδους και η απαγωγή της θερμότητας είναι ευκολότερη, λόγω της ευκολότερης ανάδευσης.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα του παραγόμενου πολυμερούς στο διαλύτη διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

❖ Τυπικοί πολυμερισμοί διαλύματος

Το πολυμερές είναι διαλυτό από το διαλύτη του μονομερούς και απαιτείται πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, ανάκτησή του και καθαρισμός του πολυμερούς, διαδικασίες που ωστόσο είναι δαπανηρές.

❖ Πολυμερισμοί με καταβύθιση

Το πολυμερές είναι αδιάλυτο από το διαλύτη του μονομερούς και διαχωρίζεται. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσεται και ο πολυμερισμός διαχωριστικής επιφάνειας, όπου η αντίδραση πραγματοποιείται στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων.

❖ Πολυμερισμοί διασποράς σε οργανική φάση

Στο σύστημα προστίθενται μέσα διασποράς που εμποδίζουν τη συσσωμάτωση και οδηγούν στην παραγωγή πολυμερούς διεσπαρμένου στο διαλύτη. Τα προϊόντα αυτής της τεχνικής απασύθονται κύριως στη βιομηχανία επικαλυπτικών και είναι κατά βάση διασπορές σε οργανική φάση. Τα μέσα διασποράς είναι συνήθως αδρομερή και ενοφθαλισμένα συμπολυμερή [7].

2.2.3 Πολυμερισμός μάζας στερεάς κατάστασης

Οι συμβατικές τεχνικές πολυμερισμού προς παραγωγή πολυεστέρων συνήθως οδηγούν σε προϊόντα χαμηλού ή μέτριου μοριακού βάρους, εξαιτίας προβλημάτων που ανακύπτουν κατά

τη διάρκεια της αντίδρασης, όπως είναι η αύξηση του ιξώδους ή η αυξημένη θερμοκρασία του συστήματος. Αύξηση του μοριακού βάρους μπορεί να επιτευχθεί μέσω του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization-SSP) σε θερμοκρασίες ανάμεσα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη θερμοκρασία έναρξης της τήξης του υλικού. Η πολυσυμπύκνωση εξελίσσεται μέσω της αντίδρασης μεταξύ των άκρων των αλυσίδων στην άμορφη φάση του ημικρυσταλλικού πολυμερούς, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σε μορφή νιφάδων με μέση διάμετρο μεγαλύτερη των 1.0 mm, ή σκόνης με μέση διάμετρο μικρότερη από 100 μm. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με εφαρμογή κενού ή συμπαρασύρονται από κάποιο διερχόμενο αδρανές αέριο.

Τα πλεονεκτήματα του SSP είναι τα ακόλουθα:

-η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις και η θερμική αποικοδόμηση του προϊόντος

-απαιτεί χαμηλού κόστους εξοπλισμό

-η διεργασία είναι απλή και φιλική προς το περιβάλλον

Μειονέκτημα του SSP είναι ο χαμηλότερος ρυθμός της αντίδρασης σε σύγκριση με τον πολυμερισμό μάζας (τήγματος). Επιπρόσθετα είναι πιθανό να ανακύπτουν προβλήματα επεξεργασίας στερεών σωματιδίων που οφείλονται στη σύντηξη και χρίζουν αντιμετώπισης [8].

2.3 Βιβλιογραφικές Πηγές-Αναφορές

- 1) Βουγιούκα Σ, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **2012**, σελ. 23-30
- 2) Albertsson AC, Varma I. Degradable aliphatic polyesters. *Advances in Polymer Science*. **2002**; 157/2000: 1-40
- 3) Deckwer W-D. Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol. *FEMS Microbiology Reviews*. **1995**; 16: 143
- 4) Nghiem NP, Davison BH, Suttle BE, Richardson G R. Production of succinic acid by anaerobiospirillum succiniproducens. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **1997**; 63–65: 565
- 5) Lee PC, Lee WG, Lee SY, Chang HN. Effects of medium components on the growth of Anaerobiospirillum succiniproducens and succinic acid production. *Process Biochemistry*. **1999**; 35:49
- 6) Williams C. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chemical Society Reviews*. **2007**; 36: 1573-1580
- 7) Ταραντίλη Π Α, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **2009**, σελ. 98-100
- 8) Vouyiouka S, Karakatsani S, Papaspyrides C. Solid state polymerization. *Progress in Polymer Science*. **2005**; 30: 10–37

Κεφάλαιο 3^ο: Ενζυμικός πολυμερισμός

3.1 Εισαγωγή

Τα ένζυμα καταλύουν όχι μόνο όλες τις *in vivo* βιοσυνθετικές αντιδράσεις στα ζωντανά κύτταρα για τη διατήρηση της ζωής, αλλά και πολλές *in vitro* αντιδράσεις υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Η ενζυμική κατάλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, οι ήπιες συνθήκες λειτουργίας και η υψηλή στερεο-, τοπο- και χημικό- εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε σύγκριση με μία χημικά καταλυόμενη αντίδραση.

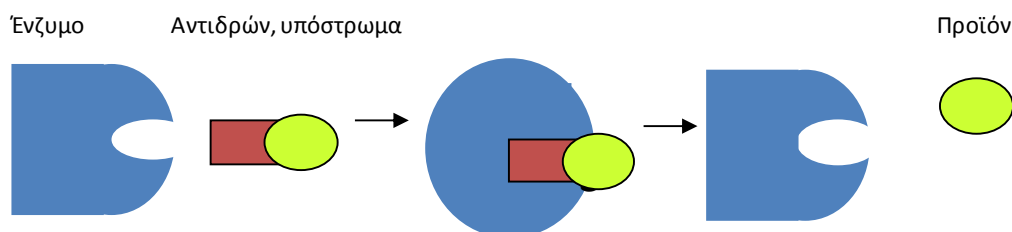
Μια από τις σημαντικές εφαρμογές της βιοκατάλυσης είναι και οι διεργασίες πολυμερισμού. Σε πολλές περιπτώσεις ο ενζυμικός πολυμερισμός διευκολύνει/επιτρέπει τη σύνθεση πολυμερών, τα οποία διαφορετικά είναι δύσκολο να παρασκευαστούν.

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται εντατική έρευνα σχετικά με τον *ενζυμικό πολυμερισμό* (enzymatic polymerization), που πλέον αναγνωρίζεται ως ένας νέος τομέας πολυμερικής σύνθεσης. Στόχος είναι η σύνθεση με ενζυμικό πολυμερισμό μακρομορίων, όπως οι πολυσακχαρίτες, τα πολυ(αμινο οξέα), οι πολυεστέρες, βινυλικά πολυμερή, οι πολυ(ανθρακικές ενώσεις) και οι πολυ(αρωματικές ενώσεις). Ο ενζυμικός πολυμερισμός ορίζεται ως η «*in vitro* χημική σύνθεση πολυμερών μέσω μη βιοσυνθετικών (μη μεταβολικών) μονοπατιών, η οποία καταλύεται από ένα απομονωμένο ένζυμο». Ο ενζυμικός πολυμερισμός ουσιαστικά αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα των βιοκαταλυτών που παρατίθενται στην παράγραφο 3.3 (Σχήμα 3.2), μπορεί να πραγματοποιηθεί με τεχνική μάζας, διαλύματος ή αιωρήματος και αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον συνθετική διαδικασία πολυμερών, παρέχοντας ένα καλό παράδειγμα που συμβάλλει στην «πράσινη χημεία πολυμερών». Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας στις βιοχημικές και βιομηχανικές διαδικασίες, γιατί μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα του χημικού συστήματος ίσως μέχρι εκατό φορές [1].

3.2 Δομή βιοτακαταλυτών

Ως προς τη σύστασή τους, τα ένζυμα είναι μεγαλομοριακές ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως (π.χ. πολυπεπίδια) με περίπλοκη τρισδιάστατη δομή και με μοριακά βάρη από μερικές χιλιάδες έως μερικά εκατομμύρια g/mol. Η ενεργότητα τους εξαρτάται από τη δομική διαμόρφωσή

τους, βάσει της οποίας δημιουργούνται συγκεκριμένες περιοχές στην επιφάνεια του ενζύμου που αποτελούν το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Η αντίδραση μεταξύ του ενζύμου και ενός υποστρώματος (αντιδρών σύστημα) συμβαίνει στο ενεργό κέντρο του ενζύμου δίνοντας συγκεκριμένα προϊόντα και παρουσιάζοντας σε πολλές περιπτώσεις τη σχέση «κλειδιού-κλειδαριάς» (Σχήμα 3.1) [2].



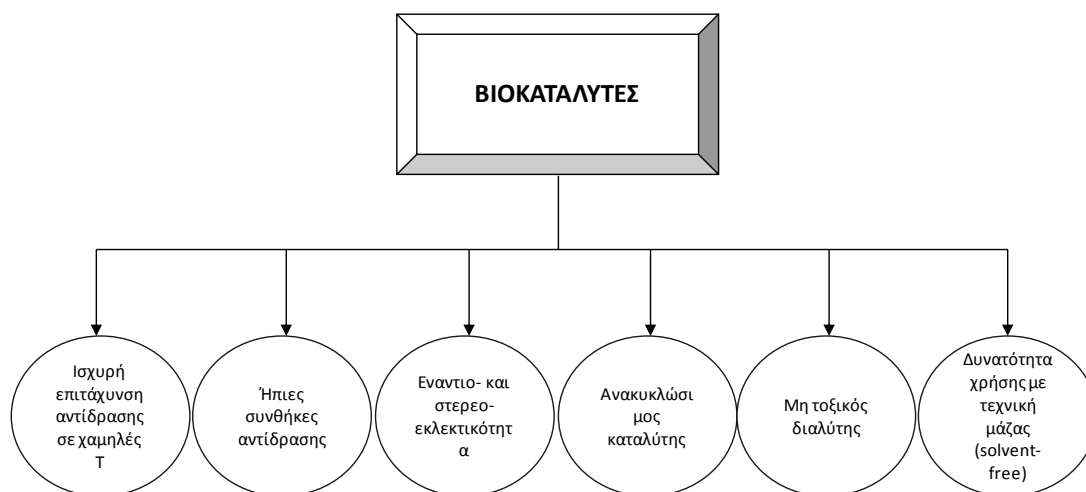
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση δράσης ενζύμων ως βιοκαταλυτές. Σχέση «κλειδιού-κλειδαριάς».

3.3 Ιδιότητες βιοκαταλυτών

Τα ένζυμα καταλύουν όλες τις *in vivo* βιοσυνθετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα κύτταρα των έμβιων οργανισμών και που συμβάλλουν στη διατήρηση της ζωής. Συνιστούν δηλαδή τους βιοκαταλύτες της φύσης. Ωστόσο μπορούν να καταλύσουν και αντιδράσεις *in vitro* σε φυσικό ή τεχνητό υπόστρωμα υπό καθορισμένες συνθήκες.

Ως βιοκαταλύτες διακρίνονται για τις εξής ιδιότητες [2]:

- επιταχύνουν με πολύ μεγάλο ρυθμό (10^8 - 10^{20}) αντιδράσεις οι οποίες δεν πραγματοποιούνται ή πραγματοποιούνται με πολύ χαμηλό ρυθμό σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον,
- δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες,
- δρουν σε ήπιες συνθήκες,
- παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το είδος των αντιδράσεων που καταλύουν σε σύγκριση με τους χημικούς καταλύτες,
- μετά το πέρας της αντίδρασης διατηρούν τις ενζυμικές τους ιδιότητες, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου
- στο τέλος της αντίδρασης έχουν ακέραια τη χημική και φυσική δομή τους.

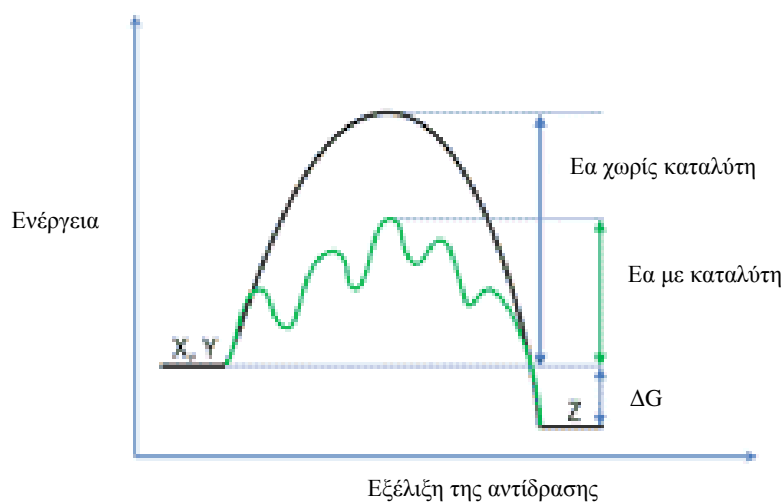


Σχήμα 3.2: Πλεονεκτήματα βιοκαταλυτών/ενζύμων ως καταλύτες (T θερμοκρασία) [2]

3.4 Ενζυμικός πολυμερισμός για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων

Η σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων μέσω χημικής ή ενζυμικής κατάλυσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και μελετάται επισταμένως, καθώς οι αλειφατικοί πολυεστέρες διαθέτουν την ιδιότητα να βιοαποικοδομούνται.

Χημικός καταλύτης ονομάζεται μία χημική ουσία που συμβάλλει στην επιτάχυνση μίας χημικής αντίδρασης, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης, χωρίς όμως να συμμετέχει η ίδια στην αντίδραση. Το διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζει την επίδραση ενός καταλύτη σε μια χημική αντίδραση $X+Y$ προς παραγωγή μιας ένωσης Z . Ο καταλύτης παρέχει μια εναλλακτική οδό (πράσινη) με μία κατώτερη ενέργεια ενεργοποίησης E_a .



Σχήμα 3.3: Πορεία μιας καταλυόμενης και μη καταλυόμενης αντίδρασης [3]

Γενικά τα πολυμερή συντίθενται μέσω χημικά καταλυόμενων αντιδράσεων πολυμερισμού με μία μεγάλη ποικιλία καταλυτών, όπως είναι οι οξικοί εστέρες μαγγανίου, ψευδαργύρου, ασβεστίου και μαγνησίου, τα οξειδία αντιμονίου και τιτανίου. Ωστόσο η χημική κατάλυση αλειφατικών πολυεστέρων παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα [4]:

- Υψηλές θερμοκρασίες
- Χρήση βαρέων μετάλλων ως καταλύτες, που δεν απομακρύνονται από το τελικό πολυμερές
- Πιθανή θερμική καταπόνηση του προϊόντος
- Δεν επιτρέπεται η χρήση θερμοευαίσθητων μονομερών
- Μπορεί να επιταχυνθούν παράπλευρες αντιδράσεις

Πίνακας 3.1: Ενδεικτικά παραδείγματα αλειφατικών πολυεστέρων (PE X,Y) που έχουν παραχθεί με χημική και ενζυμική κατάλυση με τις αντίστοιχες συνθήκες αντίδρασης [5]

Πολυεστέρας	Μονομερή	Τεχνική	T (°C)	Καταλύτης
Χημική κατάλυση				
PE 2,6 και PE 4,4 με αιθυλ- και n-οκτυλ-διακλαδώσεις	Διόλες, Διοξέα	Μάζας	210	Ti(OBu) ₄
Πολυ(εστερ-αιθέρας) με βάση το PE 4,4	Βουτανοδιόλη, ηλεκτρικός διμεθυλεστέρας, πολυ(αιθυλενοξείδιο)	Μάζας	220	Ti(OBu) ₄
PE X,12 (X=2, 4, 6, 8, 10, 12)	Διόλες, δωδεκανοϊτικό οξύ	Μάζας	260	ZnAc, DBTO, Sb ₂ O ₃ , Ti(OBu) ₄
PE 4,Y (Y=4, 5, 6, 7, 8)	Βουτανοδιόλη, Διεστέρες	Μάζας	180	Ti(OiPr) ₄ , Ti(OEt) ₄ , Zr(OBu) ₄ , Nb(OEt) ₅ , Ta(OEt) ₅
PE 3,Y (Y=4, 6, 10)	Προπανοδιόλη, Διοξέα	Μάζας	240	Ti(OBu) ₄
PE X,4 (X=2, 3, 4)	Διόλες, ηλεκτρικό οξύ	Μάζας	230	Ti(OC ₄ H ₉) ₄
PE 3,Y (Y=4, 6)	Προπανοδιόλη, Διοξέα	Μάζας	150	no
Ενζυμική κατάλυση				
PE 4,6	Βουτανοδιόλη, αδιπικός διβινυλεστέρας	Μάζας	50	N435 (CALB 0.5-5 % wt)
PE 4,6	Βουτανοδιόλη, αδιπικό οξύ	Μάζας+ Διαλύματος	40, 60	N435 (10 % wt)
PE 4,10	Βουτανοδιόλη, σεβακικό οξύ και παράγωγά του	Διαλύματος	37	Mucor miehei (36.5 % wt)
PE X,4 (X=2, 3, 4, 5, 6)	Διόλες, τριφθοροσεβακικός αιθυλεστέρας	Διαλύματος	37	<i>P. fluorescence</i> , <i>M. miehei</i> , <i>C. rugosa</i> , <i>porcine pancreatic</i>
PE 8,6	Οκτανοδιόλη, αδιπικό οξύ	Μάζας	65-95	N435 (CALB 0.01-1 %

				wt)
Συμπολυμερές 8,6 και μαλεϊκού οξέος	Οκτανοδιόλη, αδιπικό οξύ, μαλεϊκό οξύ	Μάζας	70-90	N435 (CALB 1 % wt)
Συμπολυμερές 8,6 και μαλεϊκού οξέος	Οκτανοδιόλη, αδιπικό οξύ, μαλεϊκό οξύ	Διαλύματος	50-90	N435 (10 % wt)
PE X,Y (X=4, 6, 8) (Y=4, 5, 6, 10)	Διόλες, Διοξέα	Μάζας+ Διαλύματος	70	N435 (CALB 1 % wt)
PE X,Y (X=2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12) (Y=4, 6, 8, 10, 14)	Διόλες, Διοξέα	Μάζας	50-70	N435 (10 % wt)
PE X,Y (X=2, 3, 4, 5, 6) (Y=4, 6, 8, 10, 12)	Διόλες, Αλειφατικά και αρωματικά διοξέα (ισοφθαλικό, τερεφθαλικό)	Διαλύματος	37-60	<i>Rhizomucor miehei</i> (aliphatic PE), N435 (Aromatic PE)
PE X,Y (X=3, 8, 16) (Y=18, 22)	Διόλες, ακόρεστα και εποξειδικά διοξέα	Μάζας+ Διαλύματος	90	N435 (10 % wt)

Από την άλλη πλευρά, η βιοκατάλυση αποτελεί μία αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη εναλλακτική της χημικής κατάλυσης του πολυμερισμού. Η καταλυτική δράση των ενζύμων κατά τον πολυμερισμό έγκειται στο ότι οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, οπότε η χημική ισορροπία μπορεί να ελεγχθεί επιλέγοντας τις συνθήκες της αντίδρασης.

Οι υδρολάσες είναι η κατηγορία των ενζύμων που έχει διερευνηθεί περισσότερο για την *in vitro* σύνθεση πολυμερών. Οι υδρολάσες είναι ένζυμα που καταλύουν στη φύση την υδρόλυση δεσμών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστροφα οδηγώντας στη σύνθεση πολυμερικών μορίων απουσία ύδατος. Χρησιμοποιώντας δηλαδή υδρολυτικά ένζυμα σε οργανικούς διαλύτες είναι δυνατό να ελεγχθεί η συγκέντρωση του νερού ή η απουσία του, εξασφαλίζοντας τη μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας προς τη συνθετική πλευρά έναντι της υδρολυτικής, με αποτέλεσμα τη σύνθεση εστέρων, πεπτιδίων, αμιδίων κτλ. Στις υδρολάσες περιλαμβάνονται οι γλυκοσιδάσες, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην υδρόλυση γλυκοζιτικών δεσμών, οι πρωτεάσες, οι οποίες καταλύουν την υδρόλυση πεπτιδικών δεσμών και σε ορισμένες περιπτώσεις την υδρόλυση εστερικών δεσμών και οι λιπάσες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση εστέρων των λιπαρών οξέων στη φύση. Ειδικότερα, οι λιπάσες είναι κατάλληλες και σε οργανικούς διαλύτες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, καθώς παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυμερών. Ειδικότερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, πολυμερισμούς ανοίγματος δακτυλίου και σε μετεστεροποιήσεις.

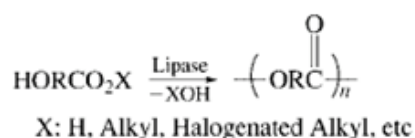
Τα περισσότερα παραδείγματα ενζυμικού πολυμερισμού στη διεθνή βιβλιογραφία εστιάζουν ιδιαίτερα στην εστεροποίηση καταλυόμενη από λιπάσες σε μη υδατικά μέσα, παρέχοντας μια φιλική προς το περιβάλλον μεθοδολογία για σύνθεση πολυεστέρων, καθώς η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης με χρήση ως καταλύτη κάποιας λιπάσης δεν περιλαμβάνει χρήση μετάλλων, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό ελεγχόμενες συνθήκες, λόγω της εκλεκτικότητας του ενζύμου [6,7]. Ωστόσο, οι ενζυμικοί πολυμερισμοί δε θεωρούνται ακόμη τουλάχιστον αρκετά ανταγωνιστικοί σε σύγκριση με τους χημικά καταλυόμενους, εξαιτίας του κόστους των ενζύμων, της απαίτησης για υψηλούς χρόνους αντίδρασης και τις αυστηρές απαιτήσεις για συνεχή απομάκρυνση των παραγόμενων παραπροϊόντων.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζονται οι 3 βασικοί τύποι αντιδράσεων ενζυμικού πολυμερισμού που οδηγούν στην παραγωγή πολυεστέρων και οι οποίοι είναι [8]:

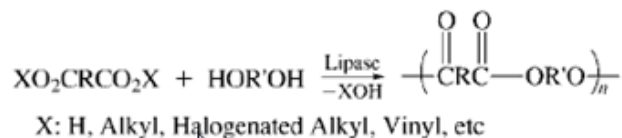
- ο πολυμερισμός συμπύκνωσης
- ο συμπολυμερισμός
- ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου.

Ένζυμα που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι τα ακόλουθα: *Rhizomucor miehei*, *Candida rugosa*, *Aspergillus niger*, *Porcine pancreas*, *Pseudomonas sp.* και *Candida Antarctica* [9].

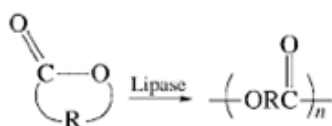
Polycondensation of Oxyacids or Their Esters



Polycondensation of Dicarboxylic Acids or Their Derivatives with Glycols



Ring-Opening Polymerization of Lactones



Σχήμα 3.4: Τυπικοί οδοί παραγωγής πολυεστέρων με χρήση ενζύμου ως καταλύτη [1]

Οι ενζυμικά καταλυόμενοι πολυμερισμοί συμπύκνωσης διακρίνονται σε:

A. Αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης τύπου A-B

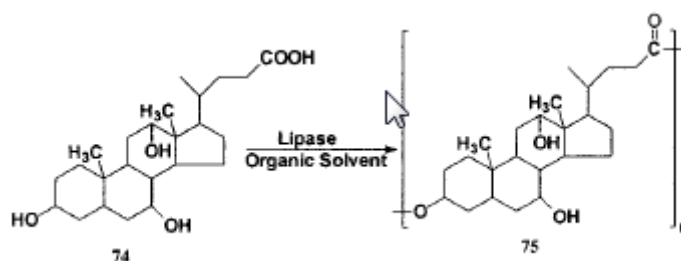
B. Αντιδράσεις τύπου A-A+B-B

3.4.1 Αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης τύπου A-B

Η αντίδραση του πολυμερισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί με μονομερή τύπου A-B, όπου οι ακραίες ομάδες A και B μπορούν να αντιδράσουν με άλλες B και A ομάδες αντίστοιχα. Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης τύπου A-B σε σύγκριση με τον πολυμερισμό συμπύκνωσης τύπου A-A/B-B πλεονεκτεί, καθώς ο δεύτερος απαιτεί ισομοριακές ποσότητες των μονομερών A-A και B-B προκειμένου να παραχθούν υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή.

Ο Gutman και οι συνεργάτες του [8] μελέτησαν τον βιοκαταλυόμενο πολυμερισμό τύπου A-B των -β, -δ και -ε υδροξυεστέρων, με χρήση της παγκρεατικής λιπάσης (PPL). Οι μη υποκατεστημένοι -β, -δ και -ε υδροξυεστέρες υφίστανται αποκλειστικά διαμοριακή μεστεροποίηση για να προκύψουν τα αντίστοιχα ολιγομερή, ενώ οι υποκατεστημένοι δ-μεθυλ δ-υδροξυεστέρες υφίστανται διεργασία κυκλοποίησης για παραγωγή λακτόνης (lactonization). Ο Kiani και οι συνεργάτες του [8] ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν τις ακόλουθες παραμέτρους του πολυμερισμού συμπύκνωσης τύπου A-B: την προέλευση του ενζύμου, το διαλύτη, τη συγκέντρωση, το χρόνο της αντίδρασης και άλλες. Για τη μελέτη τους επέλεξαν το μεθυλ-υδροξυ-εξανοϊκό οξύ ως μονομερές.

Επίσης ο Ritter και οι συνεργάτες του [8] ανέφεραν το σχηματισμό ολιγομερών από χολικό οξύ (cholic acid) (74, 75) με πολυμερισμό τύπου A-B καταλυόμενο από τη λιπάση *C. antarctica* (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Πολυμερισμός αυτοσυμπύκνωσης του χολικού οξέος με καταλύτη τη λιπάση *Candida antarctica*

Οι Hagan και Zaidi [8] μελέτησαν τον ενζυμικό πολυμερισμό του 10-υδροξυδεκανοϊκού οξέος και του 11-υδροξυδεκανοϊκού οξέος, με χρήση ως βιοκαταλύτη της λιπάσης *C.*

cylindracea. Ο πολυμερισμός του 10-υδροξυδεκανοϊκού οξέος πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη εξάνιο για 48 ώρες, στους 55 °C με 3-Å μοριακά κόσκινα και έδωσε προϊόν με μέσου αριθμού μοριακό βάρος \overline{M}_n $9,3 \cdot 10^3$ g/mol. Η μελέτη του πολυμερισμού του 11-υδροξυδεκανοϊκού οξέος έδειξε ότι τα oligομερή σχηματίζονται συγκριτικά πιο γρήγορα και με περαιτέρω συμπύκνωση παράγονται υψηλού μοριακού βάρους πολυεστέρες. Με αυτή τη μέθοδο σχηματίστηκαν προϊόντα με μοριακά βάρη έως $35 \cdot 10^3$ g/mol.

Στον Πίνακα 3.2 παρατίθενται μονομερή που υφίστανται πολυμερισμό συμπύκνωσης τύπου A-B και τύπου A-A +B-B με τους αντίστοιχους βιοκαταλύτες (λιπάσες) που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 3.2: Πολυμερισμοί συμπύκνωσης καταλυόμενοι από λιπάσες [8]

enzyme	monomer
<i>Alcaligenes</i> sp. <i>Aspergillus niger</i> (lipase A)	divinyl sebacate with glucose sebacic acid with 1,8-OL 1,13-tridecandedoic acid with 1,3-propanediol
<i>Candida antarctica</i> lipase B (Novozyme-435)	bis(2-chloroethyl)(+ -)2,5-bromoadipate with 1,6-hexanediol 1,3-propanediol divinyl carbonate with 1,3-propanediol 1,6-hexanediol divinyl carbonate with 1,2,4-butanetriol 1,4-butanediol divinyl carbonate with glycerol divinyl carbonate with 1,2,4-butanetriol divinyl carbonate with 1,3-propanediol divinyl carbonate with 1,10-decanediol divinyl carbonate with 1,12-dodecanediol divinyl carbonate with 1,9-nonanediol divinyl carbonate with 1,3-benzenedimethanol divinyl carbonate with 1,4-benzenedimethanol divinyl carbonate with 2,6-pyridinedimethanol 1,3-propanediol divinyl adipate with 1,3-benzenedimethanol 1,3-propanediol divinyl adipate with 1,4-benzenedimethanol 1,3-propanediol divinyl adipate with 2,6-pyridinedimethanol 1,2-benzenedimethanol 4,4-isopropylidenebis[2-(2,6-dibromophenoxy)ethanol] bisphenol A divinyl isophthalate with 1,6-hexanediol divinyl terephthalate divinyl <i>p</i> -phenylene diacetate divinyl sebacate with <i>p</i> -xylene glycol 1,3-propanediol divinyl dicarbonate with 1,3-propanediol 1,3-propanediol divinyl dicarbonate with glycerol 1,3-propanediol divinyl dicarbonate with 1,2,4-butanetriol 1,3-propanediol divinyl dicarbonate with 1,2,6-trihydroxyhexane 1,4-butanediol divinyl dicarbonate with glycerol 1,4-butanediol divinyl dicarbonate with 1,2,4-butanetriol 1,4-butanediol divinyl dicarbonate with 1,2,6-trihydroxyhexane 1,6-hexanediol divinyl dicarbonate with glycerol 1,6-hexanediol divinyl dicarbonate with 1,2,4-butanetriol 1,6-hexanediol divinyl dicarbonate with 1,2,6-trihydroxyhexane divinyl adipate with glycerol divinyl adipate with 1,2,4-butanetriol divinyl adipate with 1,6-trihydroxyhexane adipic acid with 1,4-butanediol divinyl adipate with 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanediol divinyl adipate with 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-pentanediol divinyl adipate with 3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorooctan-1,8-diol divinyl sebacate with glucose cholic acid
<i>Candida cylindracea</i> (lipase CCL)	11-hydroxyundecanoic acid 10-hydroxyundecanoic acid sebacic acid with 1,8-OL
<i>Candida rugosa</i> (lipase AYS) <i>Klebsiella oxytota</i> (lipase K) <i>Mucor meihei</i> (lipozyme)	bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,4-butanediol sebacic acid with 1,8-OL sebacic acid with 1,4-butanediol diethyl sebacate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,2-ethanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,3-propanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,5-pentanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,6-hexanediol divinyl adipate with glycerol divinyl adipate with 1,2,4-butanetriol divinyl adipate with 1,6-trihydroxyhexane bis(2,3-butanedionemonooxime) glutarate with 1,6-hexanediol dichloroethyl fumarate with 4,4'-isopropylidenebis[2-(2,6-dibromophenoxy)ethanol] adipic acid with 1,4-butanediol
porcine pancreatic lipase (PPL)	divinyl sebacate with glucose sebacic acid + 1,8-OL bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) glutarate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trichloroethyl) adipate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trichloroethyl) <i>trans</i> -3-hexanedioate (racemic mixture) with 1,4-butanediol
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (lipase PA)	methyl-5-hydroxypentanoate methyl-6-hydroxyhexanoate sebacic acid with 1,8-OL
<i>Pseudomonas cepacia</i> (lipase PS, PS-30)	sebacic acid + 1,8-OL
<i>Pseudomonas fluorescens</i> (lipase PF)	sebacic acid with 1,8-OL
<i>Rhizopus delemere</i> (lipase RD) <i>Bacillus</i> sp. Proleather <i>Pseudomonas</i> sp. lipase (PSL) <i>Streptomyces</i> sp. alkaline protease	divinyl adipate with 1,4-butanediol bis(2,2,2-trifluoroethyl) sebacate with 1,4-butanediol divinyl sebacate with glucose sucrose with bis(2,2,2-trifluoroethyl)adipate) divinyl sebacate with glucose divinyl adipate with arabinose divinyl sebacate with glucose

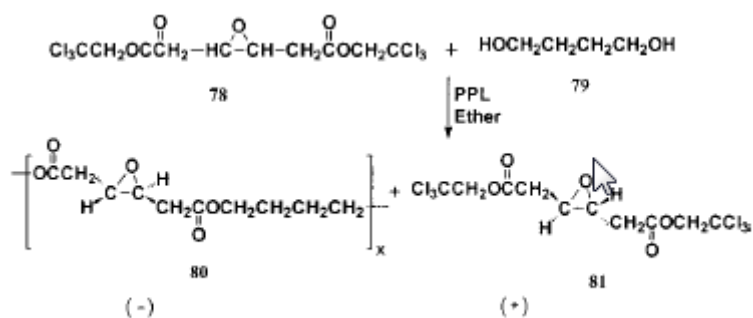
3.4.2 Αντιδράσεις τύπου A-A+B-B

Ο Okumara και οι συνεργάτες του [8] ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν τη βιοκαταλυόμενη σύνθεση ολιγοεστέρων από την αντίδραση μεταξύ δικαρβοξυλικών οξέων (BB) και διολών

(AA). Έδειξαν πως οι εν λόγω ολιγοεστέρες ήταν τριμερείς, πενταμερείς και επταμερείς που αποτελούνταν από τις ακολουθίες AA-BB-AA, AA-BB-AA-BB-AA και AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA αντίστοιχα.

Ο Klibanon και οι συνεργάτες του [8] αξιοποίησαν τη στερεοεκλεκτικότητα των λιπάσων ώστε να παράξουν ολιγοεστέρες εμπλουτισμένους σε εναντιομερή (enantioenriched). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ρακεμικού διεστέρα και μιας μη χειρόμορφης διόλης, ή αντίστροφα με χρήση μιας ρακεμικής διόλης και ενός μη χειρόμορφου διεστέρα ως μονομερή.

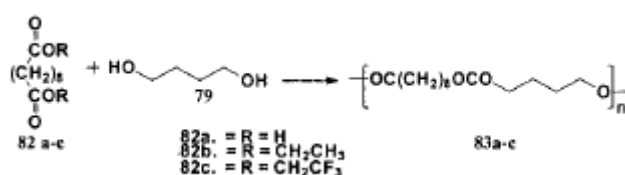
Οι Wallace και Morrow [8] χρησιμοποίησαν αλογονούχες αλκοόλες, όπως η 2,2,2-τριχλωρο-αιθανόλη για να ενεργοποιήσουν το δότη ακυλίου και να βελτιώσουν με αυτόν τον τρόπο την κινητική του πολυμερισμού. Επίσης, απομάκρυναν τα παραπροϊόντα περιοδικά κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων με σκοπό να μετατοπίσουν την ισορροπία προς την ανάπτυξη/επιμήκυνση των αλυσίδων. Οι δυο συνεργάτες συμπολυμέρισαν την 2,2,2-τριχλωρο-αιθανόλη, το trans-3,4-έποξυ αδιπικό και την 1,4-βουτανοδιόλη, χρησιμοποιώντας ως βιοκαταλύτη παγκρεατική λιπάση χοίρου (*PPL*). Μετά από πέντε ημέρες σχηματίστηκε πολυεστέρας εμπλουτισμένος σε εναντιομερή με μέσου-βάρους μοριακό βάρος \overline{M}_w 7900 g/mol και οπτική καθαρότητα μεγαλύτερη από 95% (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Σύνθεση του εμπλουτισμένου σε εναντιομερή πολυεστέρα με εποξυ-ομάδες στην κύρια αλυσίδα καταλύομενη από τη λιπάση Porcine Pancreatic Lipase

Ο Linko και οι συνεργάτες του [8] μελέτησαν τις αντιδράσεις πολυεστεροποίησης καταλύομενες από λιπάσες, όπου ο βαθμός ενεργότητας του διοξέος ποικίλλει συστηματικά. Η σύνθεση του πολυ(σεβακικού βουτυλεστέρα) έγινε με χρήση των μονομερών 1,4-βουτανοδιόλη και σεβακικό οξύ, διαιθυλεστέρα του σεβακικού οξέος ή τριφθοροαιθυλεστέρα του σεβακικού οξέος σε διαλύτη βερατρόλη (veratrole) ή διφαινυλαιθέρα και με βιοκαταλύτη τη λιπάση *Mucor miehei* (36.5 wt %). Η απομάκρυνση του παραπροϊόντος (νερό) έγινε με

εφαρμογή κενού κατά τον πολυμερισμό. Με την εφαρμογή του κενού το σεβακικό οξύ πολυμερίστηκε αμέσως με την 1,4-βουτανοδιόλη στο διφαινυλαιθέρα και έδωσε προϊόν με μοριακό βάρος \overline{M}_w $42 \cdot 10^3$ g/mol μετά το πέρας 7 ημερών στους 37 °C (Σχήμα 3.6). Ο πολυμερισμός του τριφθοροαιθυλεστέρα του σεβακικού οξέος με την 1,4-βουτανοδιόλη σε διφαινυλαιθέρα έδωσε πολυεστέρα \overline{M}_w 46400 g/mol μετά από 72 ώρες στους 37 °C με περιοδική απομάκρυνση της τριφλουροαιθανόλης υπό κενό (5 mmHg και μετά 0.15 mmHg). Επίσης ο Linko και οι συνεργάτες του συστηματικά ενάλλαξαν το μήκος της αλυσίδας του μονομερικού δικαρβοξυλικού οξέος [C-4, C-6, C-8, C-10, C-12] και της διόλης [C-2, C-3, C-4, C-5, C-6].



Σχήμα 3.6: Καταλυόμενος πολυμερισμός συμπύκνωσης σεβακικού οξέος με βουτανοδιόλη

Η αντίδραση του αδιπικού οξέος με διαφορετικές διόλες έδειξε την ακόλουθη σειρά προτίμησης με κριτήριο το βαθμό πολυμερισμού DP: 1,6-εξανοδιόλη > 1,4-βουτανοδιόλη > 1,5-δεκανοδιόλη > 1,3-δεκανοδιόλη > 1,2-βουτανοδιόλη. Ομοίως η αντίδραση της 1,6-εξανοδιόλης με διαφορετικά οξέα οδήγησε στην εξής σειρά προτίμησης: αδιπικό οξύ > σεβακικό οξύ > οκτανοδυϊκό οξύ > δωδεκανοδυϊκό οξύ > ηλεκτρικό οξύ (succinic acid).

Ακόμη πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός συμπύκνωσης του αδιπικού οξέος με εξανοδιόλη σε διφαινυλαιθέρα στους 37 °C για 7 μέρες με βιοκαταλύτη τη λιπάση *M. Miehei*. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό κενό (0,15 mmHg) για να δώσει προϊόν με \overline{M}_w 77400 g/mol και δείκτη πολυδιασποράς PDI=4,4.

Επιπρόσθετα ο Linko και οι συνεργάτες του [8] μελέτησαν τις αντιδράσεις συμπολυμερισμού χρησιμοποιώντας ένα αρωματικό διοξύ (τερεφθαλικό ή ισοφθαλικό) και μια αλειφατική διόλη (1,4-βουτανοδιόλη ή 1,6-εξανοδιόλη). Ακόμη και σε θερμοκρασίες μέχρι 70 °C ο πολυμερισμός των αρωματικών διοξέων ήταν ανεπιτυχής. Ωστόσο με χρήση του ενζύμου Novozym-435 ως καταλύτη ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε. Ενδεικτικά η αντίδραση μεταξύ ισοφθαλικού οξέος και βουτανοδιόλης με καταλύτη το Novozym-435 δίνει

ολιγομερή, ενώ η αντίδραση μεταξύ της C-6 διόλης και του ισοφθαλικού στους 70 °C οδηγεί σε πολυμερές με \overline{M}_w $55 \cdot 10^3$ g/mol.

Ο Kobayashi και οι συνεργάτες του [8] μελέτησαν την δυνατότητα διεξαγωγής αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης με τεχνική μάζας. Πραγματοποιήθηκε η παραγωγή αλειφατικού πολυεστέρα με \overline{M}_w $10 \cdot 10^3$ g/mol από την αντίδραση σεβακικού οξέος με 1,4-βουτανοδιόλη σε σύστημα χωρίς διαλύτη. Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα υπό κενό, με χρήση της λιπάσης *C. antarctica*.

Ο Binns και οι συνεργάτες του [8] μελέτησαν τις αντιδράσεις συμπολυμερισμού του αδιπικού οξέος και της 1,4 βουτανοδιόλης, με χρήση του Novozym-435. Το μείγμα ρυθμίστηκε στους 40°C για 4 ώρες και στους 60 °C για 10 επιπλέον ώρες υπό κενό. Οι πολυεστέρες που προέκυψαν είχαν \overline{M}_w 2227 g/mol και βαθμό πολυδιασποράς 1.5. Στον Πίνακα 3.2 που προηγήθηκε παρατίθενται μονομερή που υφίστανται πολυμερισμό συμπύκνωσης τύπου AA-BB με τους αντίστοιχους βιοκαταλύτες-λιπάσες που χρησιμοποιούνται.

3.5 Παράμετροι ενζυμικού πολυμερισμού για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων

Οι παράμετροι του ενζυμικού πολυμερισμού που έχουν μελετηθεί είναι:

- ο τύπος του ενζύμου
- η συγκέντρωση του ενζύμου (συνήθως ορίζεται 1 % wt για το CALB [5,11,16,17,19])
- η θερμοκρασία της αντίδρασης [11,15-18,24]
- ο τύπος του διαλύτη, με κυρίαρχο το διφαινυλαιθέρα [10,17,20,21,24,25]
- η παρουσία ενισχυτικού [13], όπως οργανικού υγρού για να βελτιωθεί ο ρυθμός της αντίδρασης και η απόδοση (π.χ. διαιθυλενογλυκόλ διμεθυλαιθέρας).

3.5.1 Τύπος και συγκέντρωση ενζύμου

Τα ένζυμα γενικά ταξινομούνται σε πέντε ομάδες. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τις πέντε ομάδες των ενζύμων και τυπικά πολυμερή που παράγονται με τη χρήση των αντίστοιχων βιοκαταλύτων.

Πίνακας 3.3: Ταξινόμηση ενζύμων και τυπικά πολυμερή που παράγονται in vitro από τα αντίστοιχα ένζυμα [1]

Ένζυμα	Τυπικά πολυμερή
Οξειδοαναγωγάσες	Πολυφαινόλες, πολυανιλίνες, βινυλικά πολυμερή
Τρανσφεράσες	Πολυσακχαρίτες, κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες, πολυεστέρες
Υδρολάσες	Πολυσακχαρίτες, πολυ(αμινο οξέα), πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυανθρακικά
Λυάσες	
Ισομεράσες	

Στην περίπτωση των αλειφατικών πολυεστέρων από διόλη και διοξύ (poly(alkylene dicarboxylate)s) έχουν μελετηθεί ποικίλα είδη λιπάσων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη λιπάση σε τεχνικές μάζας και διαλύματος, είναι η *Candida antarctica* Lipase B (CALB) που ενσωματώνεται σε μία μακροπορώδη ακρυλική ρητίνη (Novozym 435, N435). Στην περίπτωση της τεχνικής μάζας οι βαθμοί πολυμερισμού είναι χαμηλότεροι εξαιτίας των πιο αυστηρών περιορισμών στη διάχυση των αλυσίδων [10]. Το ένζυμο Novozym 435 έχει χρησιμοποιηθεί συστηματικά για τη σύνθεση πολυεστέρων προκειμένου να μελετηθούν διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση του πολυμερισμού, όπως είναι ο διαλύτης, η θερμοκρασία της αντίδρασης, η συγκέντρωση των αντιδρώντων και του ενζύμου. Πρόκειται για ένα ένζυμο που παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργότητα για κοντές ή μέτριες αλυσίδες με λιγότερα εστρικά εμπόδια αντί για μεγάλου μήκους ανθρακικές αλυσίδες, λόγω της δομής του και του ενεργού κέντρου που έχει σχήμα ελλειπτικού χωνιού διαστάσεων $9,5 \times 4,5 \text{ \AA}$. Εξαιτίας των προαναφερόμενων ο ρυθμός της αντίδρασης πολυμερισμού μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους [11].

Οι Huan Dong et al. [12] μελέτησαν τον ενζυμικό πολυμερισμό της ε-καπρολακτόνης με χρήση διαφορετικών λιπάσων κάθε φορά. Ενδεικτικά οι λιπάσες που δοκίμασαν είναι οι: PPL (*Porcine pancreatic lipase*), AYL (*Candida cylindracea* AY), PSLI (*Pseudomonas S.P.I*), PEL (*Expansion penicillium lipase*), PSLII (*Pseudomonas S.P.II*), CLL (*Camalica lipolytic lipase*), CCL (*Candida cylindracea lipase*). Από τις προαναφερόμενες η CCL οδήγησε στη μεγαλύτερη μετατροπή (98,6%) και το μεγαλύτερο μοριακό βάρος ($\overline{M}_w = 13200 \text{ g/mol}$).

Επιπρόσθετα οι Hiroshi Uyama et al. [13] ερεύνησαν τη σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων από δικαρβοξυλικά οξέα και γλυκόλες, δοκιμάζοντας τις λιπάσες CA, MM, PC, PF ως βιοκαταλύτες και σύγκριναν τα μοριακά βάρη και τις αποδόσεις των σχηματιζόμενων προϊόντων. Για το σύστημα δεκανοδιϊκού οξέος και βουτανοδιόλης σε θερμοκρασία $60 \text{ }^\circ\text{C}$,

χρόνο αντίδρασης 8 ώρες, απουσία διαλύτη προέκυψε πως η λιπάση CA οδηγεί σε μέσου-αριθμού μοριακό βάρος 3800 g/mol και απόδοση 56 %. Οι ίδιοι ακόμη χρησιμοποιώντας τη λιπάση CA στις ίδιες συνθήκες έλεξαν διαφορετικά συστήματα μονομερών και κατέγραψαν τις αποδόσεις και τα μοριακά βάρη των πολυμερών που σχηματίζονταν από κάθε σύστημα.

Γενικά με αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου αυξάνεται η μετατροπή της αντίδρασης μέχρι μία οριακή τιμή συγκέντρωσης. Σε πολλά σημεία της βιβλιογραφίας πολλές ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν το Novozym 435 σε ποσότητα ίση με το 10 % επί της συνολικής μάζας των μονομερών (το 10 % αντιστοιχεί σε 1 % του ενζύμου χωρίς το υπόστρωμα πάνω στο οποίο ακινητοποιείται). Οι V Lassalle και M Ferreira [14] κατά τη μελέτη της καταλυτικής σύνθεσης του PLA συμπέραναν πως υπάρχει μία σχεδόν γραμμική σχέση ανάμεσα στη μετατροπή της αντίδρασης και τη συγκέντρωση του βιοκαταλύτη, ενώ ισχύει το αντίθετο όσον αφορά το μοριακό βάρος του προκύπτοντος πολυμερούς.

Συμπληρωματικά η έρευνα που διεξήχθη από τους Arunva Chaudhary et al. [15] όσον αφορά τον ενζυμικό πολυμερισμό προς παραγωγή πολυεστέρων οδήγησε στα εξής συμπεράσματα: η αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου οδηγεί σε πιο ταχεία σύνθεση πολυεστέρων με υψηλό μοριακό βάρος σε μικρότερους χρόνους. Ωστόσο, οι πολυστερές που συντέθηκαν σε σύστημα όπου ο λόγος $\frac{\text{ένζυμο}}{\text{υπόστρωμα}}$ ήταν μεγάλος παρουσιάζουν υψηλότερο όξινο περιεχόμενο (καρβοξυλομάδες) από αυτούς που συντέθηκαν σε σύστημα με χαμηλότερο τον αντίστοιχο λόγο.

Από την άλλη οι Anil Mahapatro et al. [16] κατά την αντίδραση μεταξύ αδιπικού οξέος και οκτανοδιόλης στους 70°C, απουσία διαλύτη, με καταλύτη τη λιπάση *Candida antarctica Lipase B (CALB)*, για χρόνο αντίδρασης 24 και 48 ώρες, συμπέραναν πως μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδήγησε σε χαμηλότερου μοριακού βάρους πολυεστερές. Στις 48 ώρες, για συγκεντρώσεις 10, 1, 0,5, και 0,1 wt % τα μοριακά βάρη \overline{M}_n προέκυψαν 22600, 19570, 9870 και 5480 g/mol αντίστοιχα. Γίνεται φανερό πως η μείωση της συγκέντρωσης από 10 σε 1 wt % δεν προκάλεσε δραματική μείωση του μοριακού βάρους.

3.5.2 Δομή και συγκέντρωση μονομερών

Ως μονομερή αναφέρονται τα ελεύθερα και ενεργοποιημένα διοξέα και διόλες, όπως είναι η τριχλωροαιθανολη και οι βινυλικοί εστέρες, ωστόσο η χρήση των ενεργοποιημένων

μονομερών παρουσιάζει κάποια μεινεκτήματα, όπως είναι το κόστος της ενεργοποίησης τους και το αρνητικό αντίκτυπο που έχουν στο περιβάλλον, λόγω της ανεπιθύμητης μετεστρεροποίησης των παραπροϊόντων, όπως είναι η βινυλική αλκοόλη, η ακεταλδεΐδη και οι αλκοόλες με άτομα αλογόνου. Η απομάκρυνση του παραπροϊόντος (νερού και/ ή αλκοόλης) πραγματοποιείται με εφαρμογή κενού [10,11,13,16,20,21,25] μέσω της απορρόφησης του από μοριακά κόσκινα [17] ή μέσω αζεοτροπικής απόσταξης [18].

Σε δύο πρόσφατες μελέτες αναφέρεται πως έχουν χρησιμοποιηθεί μονομερή που προέρχονται από βιολογικούς πόρους σε ενζυμικό πολυμερισμό για την παραγωγή πολυεστέρα ισοσορβιδίου (isosorbide) [18] και λειτουργικών πολυεστέρων από διοξέα (18-*cis*-9-octadecenedioic, 1,22-*cis*-9-docosenedioic και 1,18-*cis*-9,10-epoxy-octadecenedioic acids), τα οποία παρήχθησαν από ολεϊκά, ερουκικά και εποξυ στεατικά οξέα από βιομετασχηματισμούς με καταλύτη το *C. tropicalis* ATCC20962 [19].

Οι Yu-Yen Linko et al. [20] μελέτησαν την παραγωγή του γραμμικού αλειφατικού πολυεστέρα πολυ(σεβακικού βουτυλεστέρα) σε διαλύτη, με βιοκαταλύτη τη λιπάση *Mucor miehei*. Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η 1,4-βουτανοδιόλη και το σεβακικό οξύ ή εναλλακτικά ο σεβακικός διαιθυλεστέρας ή ο σεβακικός τριφθοροαιθυλεστέρας. Ο διφαινυλαιθέρας ως διαλύτης έδωσε τα υψηλότερα μέσου-βάρους μοριακά βάρη έως 46000 g/mol. Οι αντιδράσεις έγιναν στους 37 °C, υπό κενό και διήρκεσαν επτά ημέρες. Αν και η αντίδραση της βουτανοδιόλης με το σεβακικό έδωσε σχετικά μικρότερου μοριακού βάρους πολυμερές ($\overline{M}_w=42000$ g/mol) σε σύγκριση με το σύστημα βουτανοδιόλη-σεβακικός τριφθοροαιθυλεστέρας ($\overline{M}_w=46400$ g/mol) είναι πολύ σημαντικό το γεγονός πως η χρήση του οξέος μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση του ενεργοποιημένου εστέρα, όταν εφαρμόζεται κενό για την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού, καθώς με αυτόν τον τρόπο η επιστήμη οδηγείται στην ανάπτυξη εναλλακτικών, φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών.

Η ίδια ερευνητική ομάδα [21] μελέτησε και την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων από διοξέα και διόλες με διαλύτη διφαινυλαιθέρα, στις ίδιες συνθήκες, αλλά με χρήση του ενζύμου *Rhizomucor Miehei* και πέτυχαν μέσου-βάρους μοριακά βάρη έως 70430 g/mol.

Όσον αφορά τη δομική σύνθεση των μονομερών, τα μονομερή με μεγαλύτερου μήκους ανθρακικές αλυσίδες, όπως είναι το σεβακικό και το αδιπικό οξύ, οδηγούν σε μεγαλύτερο

ρυθμό ενζυμικής αντίδρασης σε σχέση με τα μικρότερου μήκους μονομερή, όπως είναι το ηλεκτρικό και το γλουταρικό οξύ [11].

Συμπληρωματικά, οι Anil Mahapatro et al. [10] πραγματοποίησαν μία σειρά πειραμάτων ενζυμικών πολυμερισμών ανάμεσα σε διοξέα (ηλεκτρικό, γλουταρικό, αδιπικό, σεβακικό οξύ) και διόλες (1,4-βουτανοδιόλη, 1,6-εξανοδιόλη, 1,8-οκτανοδιόλη) με τεχνική διαλύματος και μάζας, ώστε να διαπιστώσουν την επίδραση του μήκους των αλυσίδων των διοξέων και των διολών στο μοριακό βάρος, στην κατανομή του μοριακού βάρους και στη δομή του σχηματιζόμενου πολυμερούς στα άκρα του. Διαπιστώθηκε ότι οι αντιδράσεις που περιελάμβαναν μονομερή με μακρύτερες ανθρακικές αλυσίδες διοξέων και διολών παρουσίαζαν υψηλότερη δραστηριότητα. Στους 70 °C η ενεργότητα του καταλύτη στην τεχνική μάζας φαίνεται να επηρεάζεται ελάχιστα από τη δομή των μονομερών, αλλά περισσότερο από αυτή των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη διφαινυλαιθέρα.

Όσο αφορά στη συγκέντρωση των μονομερών κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό, είναι γεγονός πως η αναλογία των μονομερών σε ένα σύστημα πολυμερισμού παίζει καθοριστικό ρόλο στο τελικό μοριακό βάρος του σχηματιζόμενου πολυμερούς. Στη βιβλιογραφία κατά κύριο λόγο εφαρμόζεται στοιχειομετρική αναλογία ανάμεσα στα μονομερή. Στην περίπτωση των συμπολυμερών κάθε φορά διαφέρει η ιδανική αναλογία για την επίτευξη του μέγιστου μοριακού βάρους του εκάστοτε πολυμερούς ανάλογα με το σύστημα.

Ενδεικτικά στην έρευνα των Guangji Li et al. [11] για το σύστημα οκτανοδιόλη-αδιπικό οξύ-μαλεϊκό οξύ σημειώθηκε πως το μοριακό βάρος \overline{M}_w των δειγμάτων μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαλεϊκό οξύ. Για παράδειγμα, η αύξηση του ποσοστιαίου περιεχομένου του μαλεϊκού οξέος από 0 % σε 20 mol % οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους από 9500 σε 4700 g/mol, γεγονός που υποδεικνύει χαμηλότερη δραστηριότητα των καρβοξυλομάδων του μαλεϊκού σε σύγκριση με το αδιπικό οξύ. Επίσης το μαλεϊκό παρουσιάζει μεγάλη υδροφιλικότητα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διαχυθεί εύκολα στα υδροφοβικά ενεργά τμήματα του ενζύμου και να σχηματίζει σύμπλοκα.

3.5.3 Θερμοκρασία αντίδρασης

Η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει την αντίδραση πολυμερισμού ποικιλοτρόπως. Με αύξηση της θερμοκρασίας το ιξώδες του αντιδρώντος συστήματος μειώνεται με αποτέλεσμα

να καθίσταται ευκολότερη η διάχυση των αντιδρώντων στο ενεργό κέντρο του ενζύμου. Συνεπώς αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των μονομερών με αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες η λιπάση που είναι πρωτεϊνικής φύσης μπορεί να μετουσιωθεί (denaturated) και να χάσει μερικώς ή ολοσχερώς την ενεργότητα της ως καταλύτης.

Ενδεικτικά οι Guangji Li et al. [11] κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό οκτανοδιόλης, αδιπικού και μαλεϊκού οξέος σε αναλογία 50:30:20, με καταλύτη το Novozym 435 (20 wt%), υπό κενό, απουσία διαλύτη, για χρόνο αντίδρασης 48 ώρες παρατήρησαν πως το μοριακό βάρος των δειγμάτων \overline{M}_w αυξήθηκε από 4700 σε 7400 g/mol με αύξηση της θερμοκρασίας από 70 στους 80°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 90°C οδήγησε σε μείωση του μοριακού βάρους από 7400 σε 6500 g/mol.

Η ίδιο βασική αρχή υποστηρίζεται και από τους Dahu Yao et al. [17] οι οποίοι για το ίδιο σύστημα οκτανοδιόλης, αδιπικού και μαλεϊκού οξέος σε αναλογία 10:6:4, με καταλύτη το Novozym 435 (10 wt%), σε διαλύτη ισοοκτάνιο, υπό κενό, για χρόνο αντίδρασης 48 ώρες παρατήρησαν αύξηση του μοριακού βάρους των συμπολυμερών από 8600 σε 17400 g/mol με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 50 °C στους 80 °C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο, στους 90 °C οδήγησε σε μείωση του μοριακού βάρους από 17400 σε 12800 g/mol.

Οι Wenhui Liu et al. [9] ερεύνησαν την παραγωγή του αλειφατικού πολυεστέρα πολυ(σεβακικού βουτυλεστέρα) από σεβακικό διαιθυλεστέρα και 1,4-βουτανοδιόλη 1:1, με καταλύτη τη λιπάση *Candida sp.* 99-125 (30 wt%) απουσία διαλύτη, υπό κενό, για διάφορους χρόνους αντίδρασης στις θερμοκρασίες 50, 60, 65, 70, 75 και 80 °C. Από τα πειράματα που διεξήγαγαν συμπεράναν πως στην θερμοκρασία των 70 °C, για 72 ώρες αντίδρασης, πέτυχαν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος \overline{M}_w ίσο με 15800 g/mol.

Αντίθετα, οι Anil Mahapatro et al. [16] πραγματοποίησαν αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ αδιπικού οξέος και οκτανοδιόλης απουσία διαλύτη, με καταλύτη τη λιπάση *Candida antartica Lipase B (CALB)* σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 65 έως 90 °C. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών δε σημειώθηκαν διαφορές όσον αφορά την ανάπτυξη των αλυσίδων του προϊόντος.

Ομοίως ισχύει και για τα πειράματα ενζυμικού πολυμερισμού που διεξήχθησαν από την ίδια ερευνητική ομάδα μεταξύ αδιπικού και οκτανοδιόλης, με ένζυμο το Novozym 435 (1 wt%), υπό κενό σε θερμοκρασίες από 65 έως 90 °C.

3.5.4 Χρόνος αντίδρασης

Γενικά κατά την πορεία μιας αντίδρασης καταλυτικού πολυμερισμού με την πάροδο του χρόνου η ενεργότητα του βιοκαταλύτη μειώνεται.

Οι Anil Mahapatro et al. [16] πραγματοποίησαν αντίδραση πολυσυμπύκνωσης με τεχνηκή μάζα μεταξύ αδιπικού οξέος και οκτανοδιόλης στους 70 °C, με καταλύτη τη λιπάση *Candida antarctica Lipase B (CALB)* (1wt %) και μελέτησαν την ενεργότητα του βιοκαταλύτη συναρτήσει του χρόνου. Τις 4 πρώτες ώρες η ενεργότητα της λιπάσης δε μειώθηκε. Τις επόμενες 24 και 38 ώρες σημειώθηκε μία μείωση στο 85 και 79 % αντίστοιχα.

Σε αντιδιαστολή με τα προηγούμενα άλλοι ερευνητές αναφέρουν πως το ανακτημένο ένζυμο Novozym 435 είχε διατηρήσει το 35 % της αρχικής του ενεργότητας κατά την αντίδραση πολυμερισμού του συστήματος 1,4-βουτανοδιόλης-αδιπικού οξέος, υπό κενό, σε θερμοκρασία 60 °C για χρόνο αντίδρασης 17 ώρες [10,22].

3.5.5 Διαλύτης

Οι οργανικοί διαλύτες διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο κατά την ενζυμική κατάλυση σε μη υδατικό μέσο. Οι οργανικοί διαλύτες τροποποιούν τη μοριακή διαμόρφωση του ενζύμου και κανονίζουν τη διευθέτηση των μονομερών και των προϊόντων στο ενεργό κέντρο του ενζύμου. Εξαιτίας αυτών, οι οργανικοί διαλύτες καθορίζουν την εκλεκτικότητα, την καταλυτική δράση και τη σταθερότητα του ενζύμου.

Σύμφωνα με αναφορές σχετικά με την παραγωγή πολυεστέρων από ενζυμικά καταλυόμενη διάνοιξη δακτυλίου ή αντίδραση πολυσυμπύκνωσης τα μοριακά βάρη των πολυμερών και η μετατροπή των αντιδρώντων μονομερών σε υδροφιλικούς οργανικούς διαλύτες είναι χαμηλότερα απ' ότι σε υδροφοβικούς διαλύτες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το ένζυμο απενεργοποιείται σε υδρόφιλο περιβάλλον, λόγω αλλαγών στη διαμόρφωση του. Επεξηγηματικά οι υδροφιλικοί διαλύτες τείνουν να απομακρύνουν του απαραίτητο νερό της ενυδάτωσης του ενζύμου και οδηγούν σε διαταραχή του ενεργού κέντρου μερικώς ή ακόμα και ολικώς [17].

Οι Yixin Yang et al. [19] μελέτησαν την αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή πολυεστέρων από ακόρεστα διοξέα και διόλες στους 90 °C, υπό κενό, για 48 ώρες, με χρήση ως διαλύτη διφαινυλαιθέρα ή εναλλακτικά αζεότροπο τολουολίου. Ακόμη μελετήθηκε ο πολυμερισμός διοξέων και διολών με τεχνική μάζας. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 90 °C, υπό κενό για 48 ώρες. Τα μοριακά βάρη που επιτεύχθηκαν κυμαίνονται από 25000 μέχρι 57000 g/mol.

Οι Danielle Juais et al. [18] επιχείρησαν την ενζυμική (Novozym 435) παραγωγή πολυεστέρα από διάφορους εστέρες και ισοσορβίδιο, δοκιμάζοντας πολλούς διαφορετικούς διαλύτες σε θερμοκρασία 85 °C για χρόνο αντίδρασης 168 ώρες. Κατά την παραγωγή του πολυεστέρα πολυ(αδιπικού ισοσορβιδίου) το υψηλότερο μέσου-βάρους μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε ήταν 40000 g/mol με διαλύτη το σύστημα κυκλοεξάνιο: βενζένιο σε αναλογία 6:1.

Οι Dahu Yao et al. [17] χρησιμοποιώντας ως μονομερή οκτανοδιόλη, αδιπικό οξύ και μαλεϊκό οξύ σε διαφορετικές αναλογίες δοκίμασαν επτά διαλύτες με διαφορετική υδροφοβικότητα. Για χαμηλό περιεχόμενο του πολυεστέρα σε μαλεϊκό οξύ οι διαλύτες n-εξάνιο, τολουόλιο και ισοοκτάνιο οδήγησαν σε υψηλά μοριακά βάρη έως 13000 g/mol, για χρόνο αντίδρασης 48 ώρες στους 60 °C. Για μηδενικό περιεχόμενο σε μαλεϊκό το μοριακό βάρος του πολυεστέρα με διαλύτη το ισοοκτάνιο ανέρχεται στα 24000 g/mol. Για υψηλό περιεχόμενο σε μαλεϊκό οι διαλύτες n-εξάνιο και ισοοκτάνιο οδήγησαν σε μοριακά βάρη έως 7500 g/mol.

Οι Anil Mahapatro et al. [10] πραγματοποίησαν μία σειρά πειραμάτων κατά τα οποία εξέτασαν την αντίδραση πολυεστεροποίησης του αδιπικού οξέος και της 1,8-οκτανοδιόλης με χρήση διαφορετικών διαλυτών (διφαινυλαιθέρας, ξυλένιο, τετρααιθυλεν-γλυκολ-διμεθυλαιθέρας, 2-μεθοξυαιθυλαιθέρας), στους 70°C, υπό κενό, για 48 ώρες και με βιοκαταλύτη το ένζυμο Novozym 435 (1 % w/w). Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψαν πως ο διφαινυλαιθέρας ήταν αυτός που οδηγούσε στο υψηλότερο μοριακό βάρος \overline{M}_n 28500 g/mol.

Τα τελευταία χρόνια έχουν σημειωθεί και ενζυμικοί πολυμερισμοί και σε υδατικό μέσο, με την παραγωγή πολυεστέρων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως του σεβακικού οκτυλεστέρα με μοριακό βάρος 1600 g/mol [4,23].

3.6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Kobayashi S, Uyama H. Enzymatic polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. **2011**; 2: 328-364
- 2) Βουγιούκα Σ, Μηχανική Πολυμερών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, **2012**, σελ. 100-104
- 3) http://www.hielscher.com/ultrasonics/sonocatalysis_catalysis.htm?gclid=CNv8u_Wcg7ICFQZI3godbgcAFQ
- 4) Yu Y, Wu D, Liu C, Zhao Z, Yang Y, Li Q. Lipase/esterase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters via polycondensation: A review. *Process Biochemistry*. **2012**; 47: 1027-1036
- 5) Vouyiouka S, Topakas E, Katsini A, Papaspyrides C, Christakopoulos P. A green route for the preparation of aliphatic polyesters via lipase-catalyzed prepolymerization and low-temperature post polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. **In Press**
- 6) Gross R, Ganesh M, Lu W. Enzyme-catalysis breathes new life into polyester condensation polymerizations. *Trends in Biotechnology*. **2010**; 28: 435-443
- 7) Kobayahsi S. Recent Developments in Lipase-Catalyzed Synthesis of Polyesters. *Macromolecular Rapid Communications*. **2009**; 30: 237-266
- 8) Gross R, Kumar A, Kalra B. Polymer Synthesis by In Vitro Enzyme Catalysis. *Chemical Reviews*. **2001**; 101: 2102, 2103
- 9) Lui W, Chen B, Wang F, Tan T, Deng L. Lipase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters and properties chatacterization. *Process Biochemistry*. **2011**; 46: 1993-2000
- 10) Mahapatro A, Kalra B, Kumar A, Gross R. Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity and End-Group Structure. *Biomacromolecules*. **2003**; 4: 544-551
- 11) Li G, Yao D, Zong M. Lipase-catalyzed synthesis of biodegradable copolymer containing malic acid units in solvent-free system. *European Polymer Journal*. **2008**; 44: 1123-1129

- 12) Dong H, Cao S-G, Wang H-D, Han S-P, Zhang N-X, Yang H. Lipase-catalyzed Synthesis of Lactone and Biodegradable Polyester in Organic Solvent. *Annals of the New York Academy of Sciences*. **1996**; 799: 588-594
- 13) Uyama H, Inada K, Kobayashi S. Lipase-Catalyzed Synthesis of Aliphatic Polyesters by Polycondensation of Dicarboxylic Acids and Glycols in Solvent-Free System. *Polymer Journal*. **2000**; 32: 440-443
- 14) Lassalle V L, Ferreira M L. Lipase-catalyzed synthesis of polylactic acid: an overview of the experimental aspects. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **2008**; 83: 1493-1502
- 15) Chaudhary AK, Lopez J, Beckman EJ, Russel AJ, Biocatalytic Solvent-Free Polymerization To Produce Molecular Weight Polyesters, *Biotechnology Progress*, **1997**; 13: 318-325
- 16) Mahapatro A, Kumar A, Kalra B, Gross R. Solvent-Free Adipic Acid/1,8-Octanediol Condensation polymerizations Catalyzed by Candida Antarctica Lipase B. *Macromolecules*. **2004**; 37: 35-40
- 17) Yao D, Li G, Kuila T, Li P, Kim NH, Kim SI, Lee JH. Lipase-Catalyzed Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyester Containing L-Malic Acid Unit in Solvent System. *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**; 120: 1114-1120
- 18) Juais D, Naves A, Li C, Gross R, Catalan L., Isosorbide Polyesters from Enzymatic Catalysis. *Macromolecules*. **2010**; 43: 10315-10319
- 19) Yang Y, Lu W, Zhang X, Xie W, Cai M, Gross R. Two-Step Biocatalytic Route to Biobased Functional Polyesters from ω -Carboxy Fatty Acids and Diols. *Biomacromolecules*. **2010**; 11: 259-268
- 20) Linko YY, Wang ZL, Seppala J. Lipase-catalyzed linear aliphatic polyester synthesis I norganic solvent. *Enzyme and Microbial Technology*. **1995**; 17: 506-511
- 21) Linko YY, Wang ZL, Seppala J. Biodegradable products by lipase biocatalysis. *Journal of Biotechnology*. **1998**; 40: 133-138

- 22) Binns F, Harffey P, Roberts S M, Taylor A. Studies of Lipase-Catalyzed Polyesterification of an Unactivated Diacid/Diol System. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **1998**; 36, 2069-2080
- 23) Kobayashi S, Uyama H, Namekawa S. In vitro biosynthesis of polyesters with isolated enzymes in aqueous systems and organic solvents. *Polymer Degradation and Stability*. **1998**; 59: 195-201
- 24) Manthiriyappan S, Lee CK. Biocatalytic reactions in hydrophobic ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2009**; 60: 1-12
- 25) Linko YY, Lamsa M, Wu X, Uosukainen E, Seppala J, Linko P. Biodegradable products by lipase biocatalysis. *Journal of Biotechnology*. **1998**; 66: 41-50

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4^ο: Μέθοδοι ανάλυσης πολυεστέρων

4.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των διάφορων πολυεστέρων που παράχθηκαν από τον ενζυμικό πολυμερισμό, αλλά και από τις διεργασίες μεταπολυμερισμού μάζας (στερεάς κατάστασης και τήγματος).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- ✓ Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), με την οποία λαμβάνεται το φάσμα κάθε υλικού και ταυτοποιείται βάσει των χαρακτηριστικών κορυφών του. Από τις απορροφήσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπολογίζεται και το μοριακό βάρος της ένωσης.
- ✓ Ιξωδομετρία διαλύματος με την οποία υπολογίζεται ο οριακός αριθμός ιξώδους των πολυεστέρων.
- ✓ Ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων.
- ✓ Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) για τον καθορισμό των σημείων τήξης και κρυστάλλωσης (T_m και T_c) και των ενθαλπιών τήξης και κρυστάλλωσης (ΔH_m και ΔH_c) των πολυεστέρων.
- ✓ Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποικοδόμησης (T_d).

4.2 Ταυτοποίηση μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

4.2.1 Περιγραφή μεθόδου

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) είναι ένα φαινόμενο απορρόφησης ενέργειας που λαμβάνει χώρα όταν πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων, οι οποίοι βρίσκονται σε στατικό μαγνητικό πεδίο, εκτεθούν σε δεύτερο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτή η απορρόφηση ενέργειας είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο συζευγμένο ή ελεύθερο και χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό του μορίου [1].

Πολλά είδη πυρήνων, θετικά φορτισμένων, περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα και λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες αλληλεπιδρώντας συνεπώς με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα να αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ενδεικτικά ένας περιστρεφόμενος πυρήνας ^1H ή ^{13}C (και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό πρωτονίων και κάθε πυρήνας με περιττό αριθμό νετρονίων) όταν τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό ώστε το δικό του μικρό μαγνητικό πεδίο να διαταχθεί είτε παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο είτε αντιπαράλληλα. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία και εξαιτίας αυτού προκύπτει ο όρος «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός».

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

Σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 4.2), ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το πραγματικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που υφίστανται οι πυρήνες, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε έναν χημικά διακριτό πυρήνα του μορίου [2].

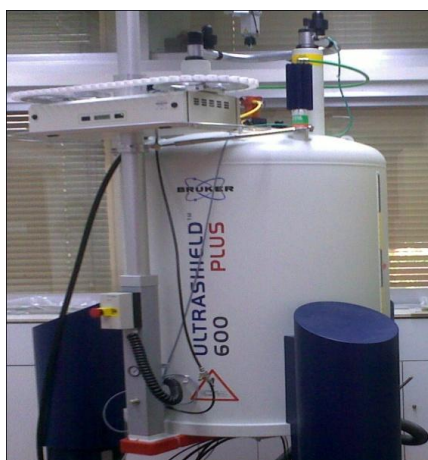
Σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου και το δεξιό η πλευρά υψηλού πεδίου. Γενικά τα υδρογόνα δίπλα σε κορεσμένα κέντρα εμφανίζονται σε μικρές τιμές (δεξιά πλευρά φάσματος), λόγω της μεγαλύτερης προστασίας τους από τα

περιβάλλοντα ηλεκτρόνια. Για το συντονισμό αυτών των υδρογόνων απαιτείται ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, τα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με άνθρακες που έχουν δίπλα τους ηλεκτραρνητικά άτομα (π.χ. N, O) προστατεύονται λιγότερο αποτελεσματικά και χρειάζονται ασθενέστερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονισθούν και απορροφούν στην αριστερή πλευρά του φάσματος [3].

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

Συχνό φαινόμενο αποτελεί, ωστόσο, η απορρόφηση ενός πρωτονίου (μια κορυφή ενός πυρήνα) να διασπάται σε πολλές στενές κορυφές. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών spin γειτονικών χημικά ισοδύναμων ατόμων [3].

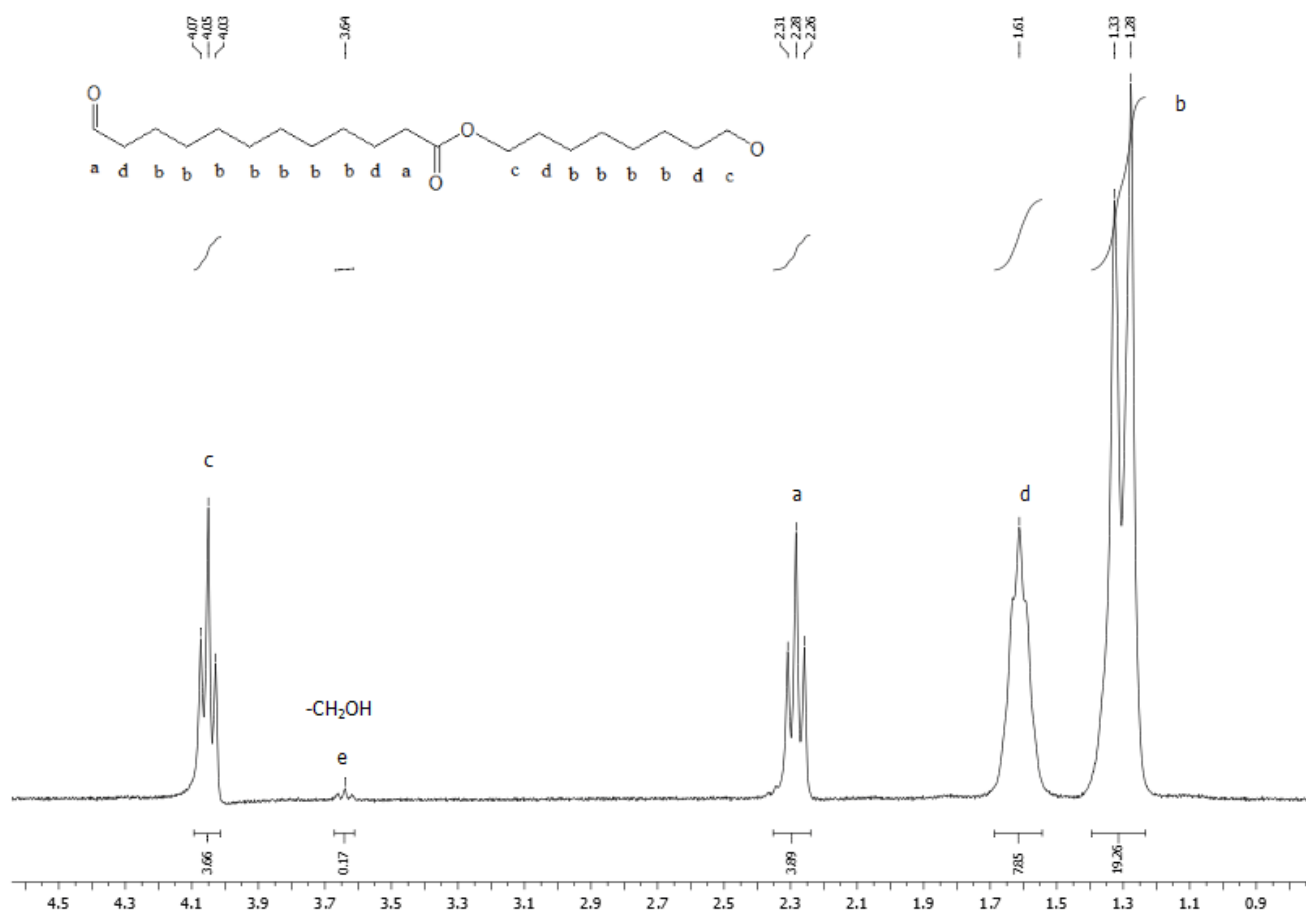
Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των πολυμερών λήφθηκαν σε φασματόμετρο συχνότητας 600 MHz (Σχήμα 4.1). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3).



Σχήμα 4.1: Φασματόμετρο NMR 600 MHz για τη λήψη των φασμάτων.

4.2.2 Προσδιορισμός μέσου-αριθμού μοριακού βάρους

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.2) παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του πολυεστέρα PE 8,12 (πολυ(δωδεκανϊκός οκτυλεστέρας). Για ευκολία στην απόδοση των κορυφών, ονοματίζουμε τα άτομα άνθρακα των πολυεστέρων ανάλογα με τη θέση τους στην πολυανθρακική αλυσίδα.



Σχήμα 4.2: Φάσμα ¹H-NMR του PE 8,12

Πάνω αριστερά στο φάσμα φαίνεται η δομή της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολυεστέρα. Κάθε κορυφή του φάσματος ¹H-NMR αντιστοιχεί σε μία τριπλέτα CH₂. Όπως διαφαίνεται στο φάσμα του πολυεστέρα 8,12, τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση c και παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,07-4,03 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,66 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e στα 3,64 ppm και παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 0,17 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Τα υπόλοιπα υδρογόνα εμφανίζουν τριπλέτες που ανά ζεύγη αλληλοεπικαλύπτονται στο φάσμα (παρουσιάζουν ίδιες τιμές απορρόφησης), λόγω του ότι είναι όμοια, δηλαδή στη μακρομοριακή αλυσίδα βρίσκονται σε ανάλογες θέσεις. Τα υδρογόνα των θέσεων a πρέπει να εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 4, τα υδρογόνα των θέσεων d εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 8, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων b ένταση 22. Παρατηρείται πως τα υδρογόνα b παρουσιάζουν μικρή απόκλιση ως προς την ένταση απορρόφησης, καθώς το εμβαδόν-ένταση υπολογίζεται 19.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$M_n = m_o * [I_{\text{COO}}/I_{\text{end groups}}] + M_{\text{end group}} \quad (\text{g/mol}), \quad (4.1)$$

όπου

- m_o = μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας:
 - 312 g/mol για PE 8,10
 - 340 g/mol για PE 8,12
 - 368 g/mol για PE 8,14
 - 568 g/mol για CO-PE 8,12/4
- I_{COO} = η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην τριπλέτα του υδρογόνου c εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας
- $I_{\text{end groups}}$ = η ένταση απορρόφησης που αντιστοιχεί στην τριπλέτα του υδρογόνου e στη θέση δίπλα από την ακραία υδοξυλομάδα
- $M_{\text{end group}}$ = μοριακό βάρος των τμημάτων εκτός της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας = 346

Ο προαναφερόμενος τύπος της σχέσης 4.1 έχει χρησιμοποιηθεί από τους Lankshminaray Pagurathy et al., για τον υπολογισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους πολυ(εστεραμιδίων) [4].

4.3 Ιξωδομετρία διαλύματος

4.3.1 Περιγραφή μεθόδου

Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός πολυμερικού διαλύματος και εντάσσεται στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους.

Είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή, που διαλύονται πλήρως, δεν αντιδρούν με το διαλύτη, δε συμμετέχουν σε αντιδράσεις αποπολυμερισμού και σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C μέχρι 150°C [6].

Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας εκφράζονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1: Ορολογία για την ιξωδομετρία διαλύματος [5]

Όρος	ISO (IUPAC)	BS 5168
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ (cSt) η το απόλυτο ιξώδες (cP), ρ η πυκνότητα (g mL ⁻¹)	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινηματικό ιξώδες
$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ η ₀ το απόλυτο ιξώδες του διαλύτη (cP)	Λόγος ιξώδους (Viscosity Ratio)	Σχετικό ιξώδες (Relative viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific Viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$ (dL g ⁻¹) C η συγκέντρωση του διαλύματος (g dL ⁻¹)	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (Reduced Viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta / \eta_0)}{C} = \frac{\ln \eta_r}{C}$ (dL g ⁻¹)	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Συμφυές ιξώδες (Inherent Viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ (dL g ⁻¹)	Οριακός αριθμός ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)

Το απόλυτο ιξώδες (η) συσχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille [5, 6]:

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8 V l} \quad (4.2)$$

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):

$$\eta = \frac{\rho g h \pi r^4 t}{8Vl} \quad (4.3)$$

Θέτοντας το κλάσμα $\frac{gh\pi r^4}{8Vl}$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου, η εξίσωση 4.5 γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot \rho \cdot t \quad (4.4)$$

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

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η *σχέση 4.4* χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους (Πίνακας 4.1) τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής. Για παράδειγμα:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{K\rho t}{K_o\rho_o t_o} \quad (4.5)$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o} \quad (4.6)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{K\rho t - K_o\rho_o t_o}{K_o\rho_o t_o C} \quad (4.7)$$

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 [5,7].

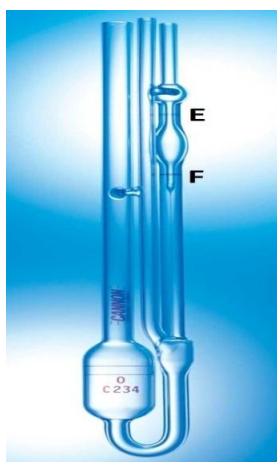
4.3.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$.

Οι μετρήσεις στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν στους 25°C χρησιμοποιώντας 2 ιξωδόμετρα τριχοειδούς τύπου Ubbelohde σταθεράς $K_1=0,004555 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ και $K_2= 0,002807 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$ σε αραιά διαλύματα πολυεστέρων (0,5 % w/v) σε χλωροφόρμιο (CHCl_3). Τα δείγματα παρέμεναν στον διαλύτη υπό μαγνητική ανάδευση έως να διαλυθούν πλήρως (10 min ανάδευσης).

Για κάθε ποιότητα πολυεστέρα παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα, για λόγους επαναληψιμότητας. Σε κάθε διάλυμα πραγματοποιήθηκε δύο φορές διήθηση για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών και τριχιδίων. Έπειτα γινόταν έκχυση κάθε διαλύματος στο ιξωδόμετρο το οποίο βυθιζόταν στο ρυθμισμένο υδατόλουτρο (25 °C) και μετά από 5 λεπτά γινόταν η πρώτη αναρρόφηση. Κατά την αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φερόταν πάνω από την άνω χαραγή του ιξωδομέτρου και λαμβανόταν μέτρηση του χρόνου που έκανε το διάλυμα να διανύσει την απόσταση από την άνω ως την κάτω χαραγή.

Από κάθε διάλυμα ελήφθησαν τρεις μετρήσεις και η απόκλιση μεταξύ των τριών μετρήσεων δεν έπρεπε να ξεπερνά το 2 %. Εντέλει ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος.



Σχήμα 4.3: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου *Ubbelohde*

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 [8], 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

$$4.8 \quad \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.9 \quad \frac{1}{4} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.10 \quad \frac{1}{3} \frac{\eta_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.11 \quad \frac{\eta_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{\eta_{sp}}{3}\right) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.12 \quad \frac{(1 + 1,5\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,75C} = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.13 \quad \frac{(1 + 4/3\eta_{sp})^{1/2} - 1}{0,67C} = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.14 \quad \frac{4}{C} (\eta_r^{1/4} - 1) = [\eta] + (k_H - 3/8)[\eta]^2 C + \dots$$

$$4.15 \quad \frac{3}{C} (\eta_r^{1/3} - 1) = [\eta] + (k_H - 1/3)[\eta]^2 C + \dots$$

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 4.9. Το σχετικό (η_r) και ειδικό ιξώδες (η_{sp}) υπολογίστηκε απευθείας από το χρόνο ροής του διαλύματος του πολυμερούς ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου και το χρόνο ροής του καθαρού διαλύτη (χλωροφόρμιο) αντίστοιχα, καθώς η σταθερά K του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με αυτή του διαλύτη, λόγω του ότι επρόκειτο για αραιά διαλύματα.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (4.16)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (4.17)$$

4.4 Προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων

4.4.1 Περιγραφή μεθόδου

Η ανάλυση ακραίων ομάδων ανήκει στις άμεσες μεθόδους προσδιορισμού του μοριακού βάρους και έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση άλλης μεθόδου. Ωστόσο, υπάρχουν τέσσερις βασικές προϋποθέσεις, που πρέπει να πληρούνται για την εφαρμογή της:

- ✓ *Οι ελεύθερες ομάδες των μορίων του πολυμερούς πρέπει να είναι δεκτικές σε ποσοτική ανάλυση.*
- ✓ *Ο αριθμός και ο τύπος των ακραίων ομάδων προς ανάλυση ανά μόριο πολυμερούς πρέπει να είναι επακριβώς γνωστοί.*
- ✓ *Άλλες δραστικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την ανάλυση, πρέπει είτε να απουσιάζουν, είτε να είναι δυνατή η διόρθωση του αποτελέσματος, λόγω της επίδρασης τους.*
- ✓ *Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων πρέπει να είναι επαρκής για ακριβή ποσοτική ανάλυση.*

Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσδιορισμού συγκέντρωσης των ακραίων ομάδων είναι η τιτλοδότηση, η φασματοσκοπία, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου, φασματοσκοπία μάζας, καθώς και η αέρια χρωματογραφία, όπου εκτιμούνται τα προϊόντα αντίδρασης των ακραίων ομάδων.

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται η τεχνική της τιτλοδότησης, όπου οι ελεύθερες καρβοξυλομάδες του πολυεστέρα ($-\text{COOH}$) προσδιορίζονται με την χρήση της βάσης TBAH/BeOH (τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου/βενζυλικής αλκοόλης) ως τιτλοδότη. Κατά την ανάλυση ο τιτλοδότης προστίθεται σταδιακά και καταγράφεται το ισοδύναμο σημείο. Το ισοδύναμο σημείο (equivalence point, EP) είναι το σημείο της σταδιακής προσθήκης του τιτλοδότη, όπου ισοδύναμα ποσά του τιτλοδότη και της προς προσδιορισμό ουσίας έχουν αντιδράσει, με αποτέλεσμα η αντίδραση να έχει περατωθεί ποσοτικά. Για την περίπτωση των πολυεστέρων, το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι όταν η ποσότητα των καρβοξυλομάδων έχει

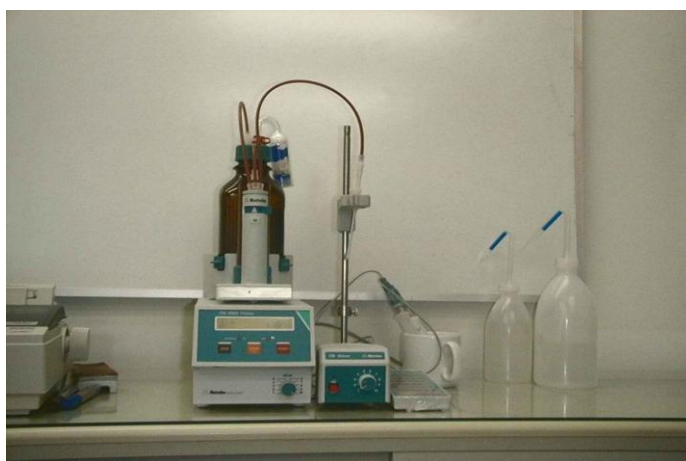
αντιδράσει πλήρως και συνεχής προσθήκη τιτλοδότη οδηγεί σε περίσσεια βάσης αντίστοιχα στο διάλυμα. Ως πέρας της αντίδρασης ορίζεται το τελικό ή ουδέτερο σημείο (end point), στο οποίο κάποια ανιχνεύσιμη ένδειξη φανερώνει την συμπλήρωση της αντίδρασης. Το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο θα πρέπει να είναι κατά το δυνατόν πλησιέστερα, ώστε η τιτλοδότηση να είναι ακριβής.

Η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων υπολογίζεται από τη σχέση 4.18 και εκφράζεται σε χιλιογραμμοισοδύναμα ομάδων ανά κιλό πολυμερούς (meq/kg πολυμερούς)

$$C = \frac{1000 * N_{\text{τιτλοδότη}} * V_{EP}}{m} \quad (4.18)$$

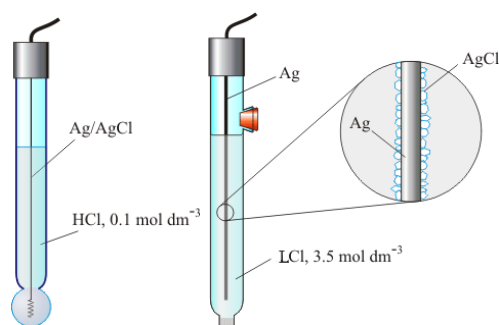
όπου, C η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (meq/kg), V_{EP} ο όγκος του τιτλοδότη που χρειάστηκε να καταγραφεί το ισοδύναμο σημείο (mL), $N_{\text{τιτλοδότη}}$ η κανονικότητα του τιτλοδότη (meq/mL) και m η μάζα του διαλυμένου πολυμερούς (g).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο προσδιορισμός του τελικού σημείου της τιτλοδότησης γίνεται ποτενσιομετρικά. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με αυτόματο τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC.) (Σχήμα 4.4). Ο αυτόματος τιτλοδότης αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο με 10 mL, ο οποίος γεμίζει και αδειάζει αυτόματα, και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θεικό ασβέστιο (CaSO_4) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).



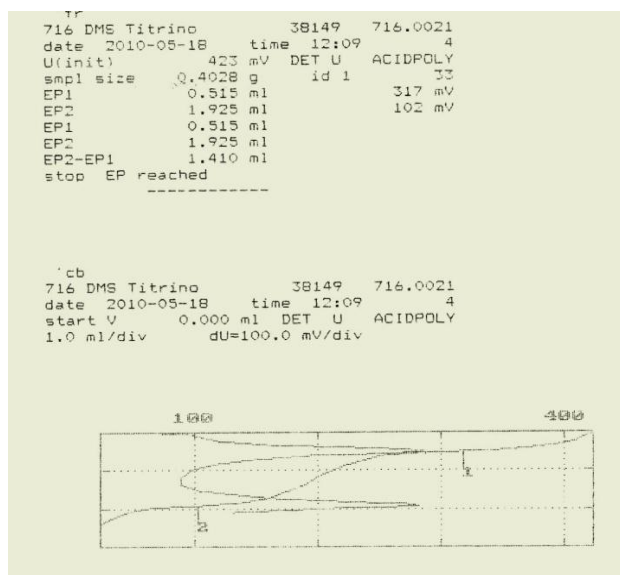
Σχήμα 4.4: Ποτενσιομετρικός τιτλοδότης DMS -Titrino της Metrohm για τον αναλυτικό προσδιορισμό των ακραίων ομάδων

Το δυναμικό στο προς μέτρηση διάλυμα, προσδιορίζεται από δύο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου Ag/AgCl Li⁺ Cl⁻ (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου (LiCl) σε αιθανόλη (Σχήμα 4.5). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.6. Μέσα στην γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποθεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο: Ag / AgCl / H₃O⁺+Cl⁻ / γυαλί [9].



Σχήμα 4.5: (α) Ηλεκτρόδιο Υάλου (μέτρησης) και (β) Αργύρου (αναφοράς)

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργείται διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της ποσότητας του τιτλοδότη που προστίθεται στο διάλυμα του πολυεστέρα. Από την πρώτη παράγωγο της καμπύλης του δυναμικού μπορούν να προσδιοριστούν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου γίνεται με την χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετμημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης του δυναμικού και όσο πλησιάζει προς ευθεία τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και η τιτλοδότηση είναι πιο ακριβής. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση τιτλοδότησης ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [10].



Σχήμα 4.6: Ενδεικτικό διάγραμμα τιτλοδότησης ακραίων καρβοξυλομάδων πολυεστέρα

4.4.2 Προσδιορισμός ακραίων καρβοξυλομάδων

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Διαλύτης: Βενζυλική αλκοόλη (BeOH, C_7H_8O) $\rho=1,05 \text{ kg L}^{-1}$ 20ml + Χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) 20ml
- Τιτλοδότης: Διάλυμα τετραβουτυλο-αμμώνιο υδροξειδίου TBAH ($C_{16}H_{37}NO$) σε βενζυλική αλκοόλη (BeOH) κανονικότητας $0,05 \text{ meq mL}^{-1}$.
- Ξηραμένο βενζοϊκό οξύ, στερεό
- Διάλυμα χλωριούχου λιθίου LiCl/MeOH (20% w/v)

Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με χρήση διαλύματος TBAH σε βενζυλική αλκοόλη. Πειραματικά, η κανονικότητα του τιτλοδότη προκύπτει από τιτλοδοτήσεις διαφορετικών ποσοτήτων ξηραμένου βενζοϊκού οξέος (3 h , $0,4 \text{ bar}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) διαλυμένων σε βενζυλική αλκοόλη.

Η κανονικότητα του τιτλοδότη (σε meq/mL) υπολογίζεται με βάση τη σχέση 4.19 και ελέγχεται περιοδικά, λόγω της επίδρασης της υγρασίας και του CO_2 στον τιτλοδότη.

$$N = \frac{8,81884 * w}{V_{EP2} - V_{EP1} - V_{blank}} \quad (4.19)$$

όπου, N η κανονικότητα του μέσου τιτλοδότησης (meq/mL), w η μάζα του διαλυμένου βενζοϊκού οξέος (g), V_{EP1} ο όγκος του τιτλοδότη στο 1^ο ισοδύναμο σημείο (mL), V_{EP2} ο

όγκος του τιτλοδότη στο 2^ο ισοδύναμο σημείο (mL) και V_{blank} ο τυφλός όγκος για τη βενζυλική αλκοόλη (mL).

Για τα πειράματα της διπλωματικής αυτής, η κανονικότητα του τιτλοδότη μετρήθηκε τέσσερις φορές ίση με 0,05736, 0,05996, 0,05510 και 0,04646 meq/mL.

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα των πολυεστέρων συγκέντρωσης 0,5% w/v (0,5 g σε 20 mL BeOH και 20 mL CHCl₃). Ακολούθως γίνεται η τιτλοδότηση, όπου προσδιορίζεται ένα ισοδύναμο σημείο που αντιστοιχεί στην αντίδραση εξουδετέρωσης των ακραίων καρβοξυλομάδων του πολυμερούς με τον τιτλοδότη [10]. Για κάθε δείγμα πολυεστέρα παρασκευάζονται δυο διαλύματα και έτσι η μέτρηση των ακραίων καρβοξυλομάδων πραγματοποιείται δύο φορές, για λόγους επαναληψιμότητας.

Η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων (σε meq kg⁻¹) υπολογίζεται ως εξής :

$$[COOH] = \frac{1000 * N * (V_{EP} - V_{blank})}{m} \quad (4.20)$$

Ο αριθμός των καρβοξυλομάδων συνδέεται με το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος μέσω της σχέσης 4.21:

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 10^6}{[COOH] + [OH]} \quad (4.21)$$

όπου, \overline{M}_n το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος του πολυμερούς (g/mol).

Από τη σχέση 4.21 μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των ακραίων υδροξυλομάδων βάζοντας ως τιμή των καρβοξυλομάδων αυτή που υπολογίστηκε με τη βοήθεια του Titrimo και ως τιμή του μοριακού βάρους αυτή που υπολογίστηκε από τη σχέση που χρησιμοποιήθηκε στο ¹H-NMR.

4.5 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

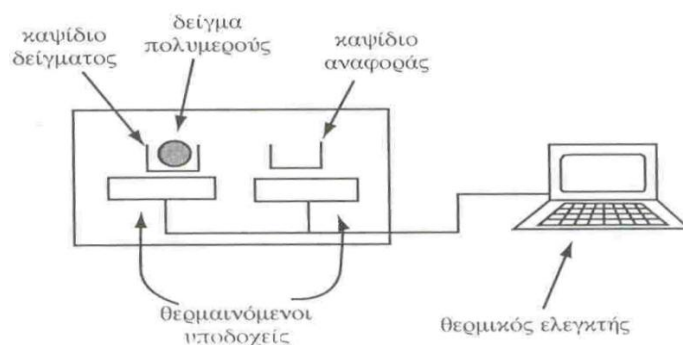
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μία σημαντική θερμική μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων

των πολυμερών. Επιπλέον, μέσω αυτής της μεθόδου είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ποσοστού των άμορφων και των κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές.

Η αρχή της DSC βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας, καθώς τα δύο δείγματα θερμαίνονται ή ψύχονται με τον ίδιο ρυθμό [11].

Αρχικά προετοιμάζονται δύο δείγματα σε μικρά καψίδια αλουμινίου που σφραγίζονται με καπάκι (με τρύπα εξαερισμού): ένα δείγμα πολυμερούς και ένα δείγμα αναφοράς, το οποίο είναι κενό. Τα καψίδια τοποθετούνται σε ειδικούς θερμαινόμενους υποδοχείς της συσκευής DSC που περικλείονται από φούρνο κατασκευασμένο από μέταλλο υψηλής θερμικής αγωγιμότητας για να εξασφαλισθεί η όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη θέρμανση των δειγμάτων. Το λειτουργικό θερμοκρασιακό εύρος είναι μεταξύ $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνονται με τη χρήση συστήματος υγρού αζώτου.

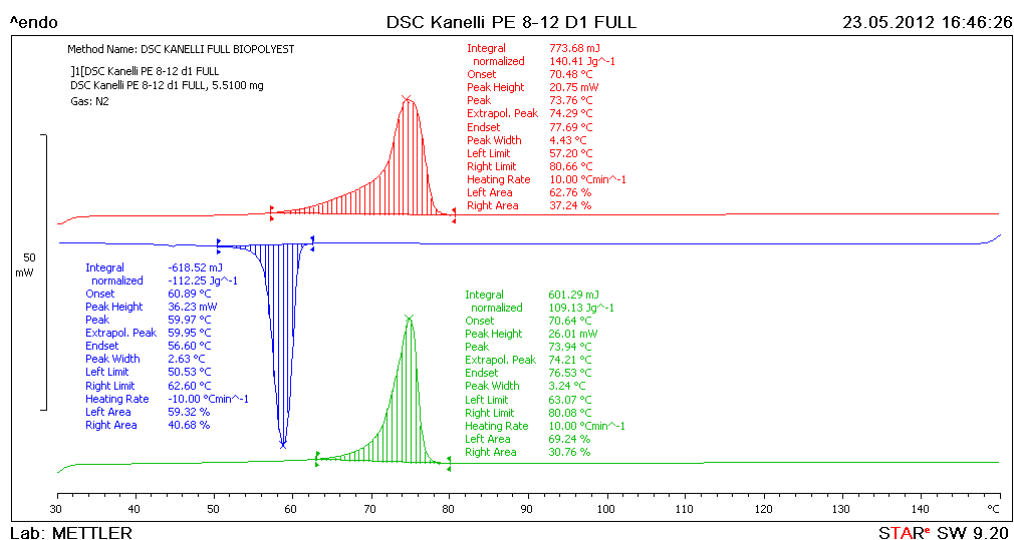
Οι μετρήσεις DSC γενικά πραγματοποιούνται σε δείγματα μάζας 5-15 mg και λόγω του μικρού αυτού μεγέθους πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμοκός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Η θερμοκρασία στους δυο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων.



Σχήμα 4.7: Απλοποιημένη διάταξη DSC

Η διαφορά στην ενέργεια που απαιτείται για τη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας μεταξύ του προς εξέταση δείγματος και του δείγματος αναφοράς είναι ανάλογη με τη θερμική ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας-μετασχηματισμού.

Ενδεικτικά, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα απ' ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ροή του ρεύματος μέσω των θερμαντικών στοιχείων του δείγματος του πολυμερούς, ώστε να διατηρηθεί η προγραμματισμένη θερμοκρασία σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα θα καταγραφεί σαν θετική κορυφή στο θερμογράφημα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, μια εξώθερμη αντίδραση (π.χ. κρυστάλλωση) θα καταγραφεί σαν αρνητική κορυφή στο διάγραμμα ενέργειας θερμοκρασίας [1,10, 7]. Στο σχήμα 4.8 παρατίθεται ο κύκλος τήξης (ενδόθερμη θετική κορυφή), κρυστάλλωσης (εξώθερμη αρνητική κορυφή) και δεύτερης τήξης (ενδόθερμη θετική κορυφή), του πολυεστέρα PE 8,12.



Σχήμα 4.8: DSC θερμογράφημα του PE 8,12

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή σχετίζεται 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.

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1 STARe System (Σχήμα 4.9). Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-15 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν.



Σχήμα 4.9: Συσκευή Mettler DSC 1 STARe System

Για τη μελέτη των πολυεστέρων που παρήχθησαν εφαρμόστηκε ένας κύκλος θέρμανσης – ψύξης – θέρμανσης, με φέρον άζωτο 10 mL/min και ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης 10 °C/min, ως ακολούθως:

- 30 → 150 °C
- παραμονή στους 150 °C για 1 min
- 150 → 30 °C
- παραμονή στους 30 °C για 1 min
- 30 °C → 150 °C

Με τον κύκλο αυτό προσδιορίστηκαν και παρουσιάστηκαν στο τελικό θερμογράμμα τα σημεία τήξης της πρώτης θέρμανσης, κρυστάλλωσης και τήξης της δεύτερης θέρμανσης και οι αντίστοιχες ενθαλπίες. Τα σημεία κρυστάλλωσης και τήξης της δεύτερης θέρμανσης αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά του πολυμερούς, καθώς έχει «σβηστεί» η θερμική ιστορία του υλικού.

4.6 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής 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 λόγο 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 πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε 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.

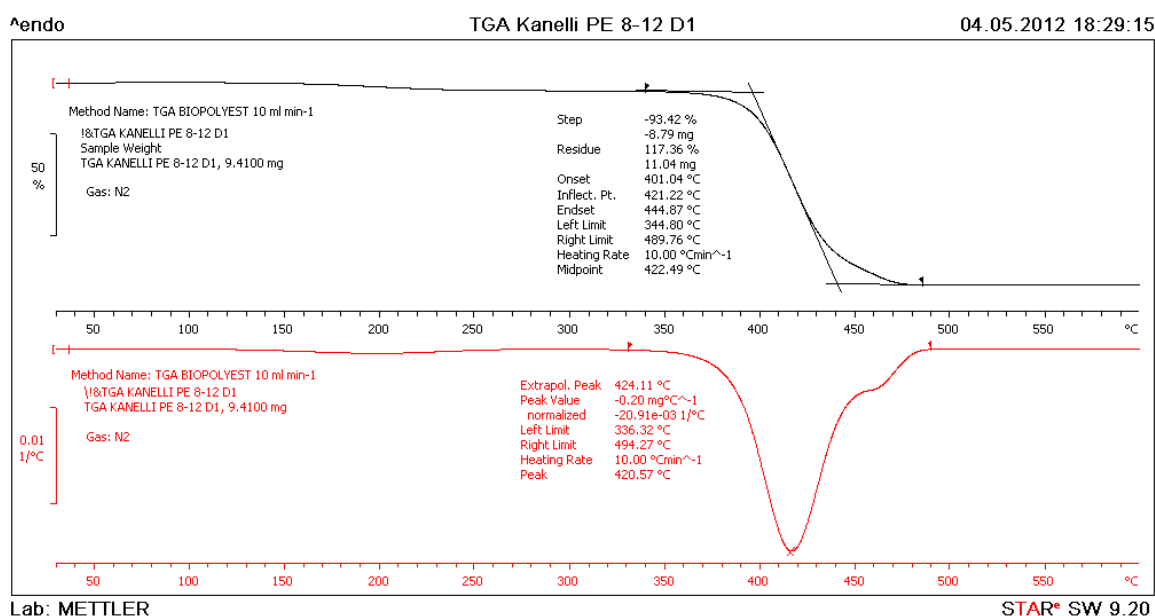
Σημαντικές παράμετροι στην θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TG αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (data handling). 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. 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 καμπυλών 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.

Η απώλεια βάρους που συνοδεύει ένα στάδιο μεταβολής βάρους. Η μέθοδος υπολογισμού της απώλειας βάρους περιγράφεται στις αντίστοιχες ASTM και ISO προδιαγραφές. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση στη μέθοδο TG [11].



Σχήμα 4.10: TGA θερμογράφημα του PE 8,12

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών (Σχήμα 4.9). Στην παρούσα εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν 7-20 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 600 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min σε φέρον άζωτο 10 mL/min.

4.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Μοροπούλου Α, Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2010**, σελ. 213
- 2) Mc Murry J, Οργανική χημεία Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης **2005**, σελ. 560-587
- 3) Όξεκιουν-Πετροπούλου Μ, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Οπτικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα **1987**, σελ 383-407
- 4) Ragupathy L, Ziener U, Dyllick-Brenzinger R, Von Vacano B, Landfester K. Enzyme-catalyzed polymerizations at higher temperatures: Synthetic methods to produce polyamides and new poly(amine-co-ester)s. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **2012**; 76: 94-105
- 5) Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2009**, σελ. 44 – 47
- 6) ASTM D 2857-70. Dilute solution viscosity of polymers
- 7) Βουγιούκα Σ, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα **2004**, σελ. 160-174
- 8) Billmeyer Jr FW. Methods for Estimating Intrinsic Viscosity. *Journal of Polymer Science*. **1949**; 4: 83-86
- 9) Σκουλικίδης Θ Ν, Φυσικοχημεία ΙΙβ, ΙΙ. Αριστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών, Ι. Ενεργειακή αριστοποίηση, Β. Θεωρητική ηλεκτροχημεία, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα **1984**, σελ. 239-244
- 10) Young R, Lovell P. Introduction to Polymers. Chapman & Hall Ed. London. **1991**: 176-178, 195-200, 267
- 11) Παππά Α, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία μάζας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **2004**, σελ. 142

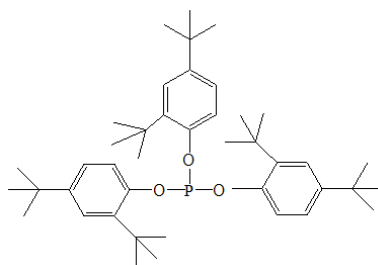
Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες ενζυμικών πολυμερισμών και αντιδράσεων μεταπολυμερισμού

5.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν.

5.2 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που διεξήχθησαν είναι η οκτανοδιόλη (98+% καθαρότητα) από την Alfa Aesar (Γερμανία), το δωδεκανοδιικό και τετραδεκανοδιικό οξύ από την Cathay (Κίνα), το δεκανοδιικό οξύ από την DSM (Ολλανδία) και το ηλεκτρικό οξύ από την ARD (Γαλλία). Ακόμη οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο διφαινυλαιθέρας από την Alfa Aesar (Γερμανία), το χλωροφόρμιο από τη Merck (Γερμανία), την Carlo Erba (Γαλλία) και την Fisher Chemical (M. Βρετανία) και η μεθανόλη από την Carlo Erba (Γαλλία). Το ένζυμο Novozym 435 (ακινητοποιημένη λιπάση *Candida Antarctica B*) προέρχεται από τη Novozymes (Δανία). Τέλος χρησιμοποιήκε και ένας φωσφίτης (tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphate), με την εμπορική ονομασία Irgafos 168 (Ciba, τώρα μέλος της BASF Γερμανίας), ως καταλύτης στη διεργασία του μεταπολυμερισμού τήγματος. Το Irgafos 168 στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως δρα καταλυτικά στη σύνθεση των πολυαμιδίων [8].



Σχήμα 5.1: Χημική δομή φωσφίτη Irgafos 168

Ο διφαινυλαιθέρας αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως τοξικός, συνεπώς η μέθοδος δεν είναι φιλική προς το περιβάλλον και ο διαλύτης αυτός θα πρέπει να απομακρύνεται πλήρως από τον παραχθέντα πολυεστέρα προτού γίνει χρήση του [1].

5.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία ενζυμικών πολυμερισμών

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυεστέρων δίνεται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Πειραματική διάταξη ενζυμικού πολυμερισμού

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μία θερμαινόμενη πλάκα και μια διάταξη κενού. Πάνω στην πλάκα τοποθετείται ένα ελαιόλουτρο ρυθμισμένο στους 75 °C, όπου βυθίζεται η σφαιρική φιάλη που περιέχει τα μονομερή που πρόκειται να αντιδράσουν, το διαλύτη και το ένζυμο-καταλύτη. Στη φιάλη εφαρμόζεται μαγνητική ανάδευση που παραμένει σταθερή (400 rpm). Κενό εφαρμόζεται καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, προκειμένου να απομακρύνεται το παραγόμενο νερό, ώστε η ισορροπία της αντίδρασης να μετατοπίζεται προς τα δεξιά και να μην επέλθει κορεσμός.

Για τον πολυμερισμό των πολυεστέρων χρησιμοποιείται η τεχνική αιωρήματος/διαλύματος (το αιώρημα των μονομερών μεταπίπτει σε διάλυμα του πολυμερούς), με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα. Αξίζει να τονιστεί ότι τα μονομερή είναι αδιάλυτα στο συγκεκριμένο διαλύτη, ωστόσο ο παραγόμενος πολυεστέρας διαλύεται, αφού θερμανθεί και παραμένει διαλελυμένος όταν το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Ο διφαινυλαιθέρας επιλέχθηκε εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεως (258 °C), καθώς με την εφαρμογή κενού είναι καθοριστικής σημασίας να μην εξατμίζεται ο διαλύτης. Ο διφαινυλαιθέρας έχει

χρησιμοποιηθεί σε διάφορους ενζυμικούς πολυμερισμούς με εφαρμογή κενού, βάσει της βιβλιογραφίας [2,3,4,5].

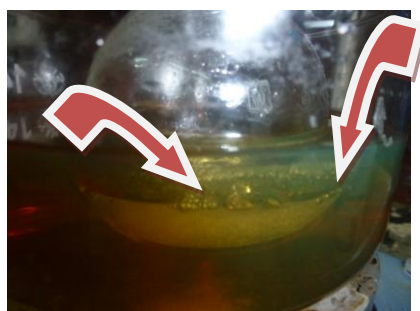
Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιείται η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 % του συνολικού βάρους των μονομερών (C. antarctica Lipase B, CALB 1% wt), συγκέντρωση η οποία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πολυεστεροποιήσεις [2,4,6-10].

Αρχικά η οκτανοδιόλη προστίθεται σε σφαιρική φιάλη, η οποία βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 75 °C, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Όταν η ποσότητα αυτή τακεί προστίθεται ισομοριακή ποσότητα του διοξέος και δημιουργούνται συσσωματώματα.



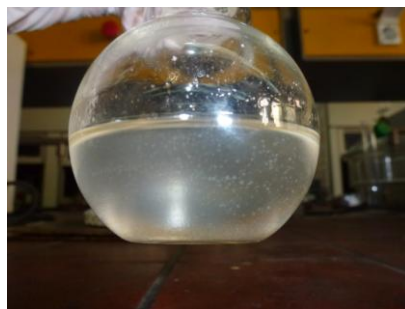
Σχήμα 5.3: Δημιουργία συσσωματωμάτων με την προσθήκη του διοξέος στην οκτανοδιόλη

Στη συνέχεια προστίθεται ως καταλύτης η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 % του συνολικού βάρους των μονομερών και ο διαλύτης διφαινυλαιθέρας. Εφαρμόζεται κενό και το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει για 4 ώρες. Με την εφαρμογή του κενού παρατηρείται άμεση και έντονη δημιουργία φυσαλίδων.



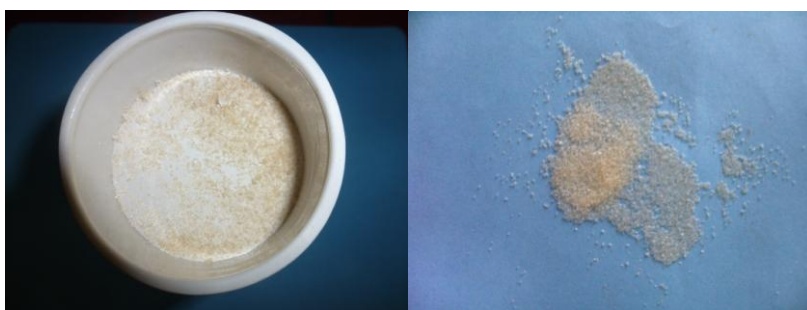
Σχήμα 5.4: Δημιουργία φυσαλίδων με την εφαρμογή κενού

Στο τέλος της αντίδρασης, όπου η αντίδραση έχει φτάσει σε ισορροπία και έχει πάψει η παραγωγή φυσαλίδων, το σύστημα απομακρύνεται από τη θέρμανση και προστίθεται χλωροφόρμιο (ίσου όγκου με αυτόν του διαλύτη) υπό ανάδευση.



Σχήμα 5.5: Το διάλυμα του πολυεστέρα μετά την προσθήκη του χλωροφορμίου, όπου το ένζυμο αιωρείται

Αφού το δείγμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό προς παραλαβή του ενζύμου, το οποίο έχει αλλάξει χρώμα. Μαζί με το ένζυμο κατακρατείται και στερεοποιημένος διφαινυλαιθέρας.



Σχήμα 5.6: Το ένζυμο μετά τη διήθηση

Το διήθημα προστίθεται στάγδην σε μεγάλη περίσσεια μεθανόλης υπό ανάδευση και γίνεται διήθηση προς παραλαβή του πολυεστέρα.



Σχήμα 5.7: Το διήθημα μετά την προσθήκη στη μεθανόλη

Το διήθημα τοποθετείται στο ψυγείο, ώστε να γίνει καταβύθιση του εναπομείνοντα πολυεστέρα και να παραληφθεί αργότερα με διήθηση υπό κενό. Μετά τη διήθηση το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού (700 mbar) για 4 ώρες στους 45-50 °C για ξήρανση. Η

διαδικασία σε κάθε ποιότητα πολυεστέρα οδήγησε σε αδιαφανές προϊόν λεπτής κοκκομετρίας που παρουσίαζε έντονο στατικό ηλεκτρισμό.

Παρακάτω παρατίθενται οι διαλυτότητες των μονομερών και του καταλύτη στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα πειράματα της παρούσας εργασίας και οι αναμιξιμότητες των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Διαλυτότητες των μονομερών και του βιοκαταλύτη και αναμιξιμότητες διαλυτών

	Βενζυλική αλκοόλη (BeOH)	Χλωροφόρμιο (CHCl ₃)	Μεθανόλη (MeOH)	Διφαινλαιθέρας
PE 8,10	-	++	-	- (+ με θέρμανση)
PE 8,12	-	++	-	- (+ με θέρμανση)
PE 8,14	-	++	-	- (+ με θέρμανση)
CO-PE 8,12/4	-	++	-	- (+ με θέρμανση)
Ηλεκτρικό οξύ	-	-	+	-
Δεκανοδικό οξύ	-	-	+	-
Δωδεκανοδικό οξύ	-	~	+	-
Τετραδεκανοδικό οξύ	-	~	+	-
1,8 οκτανοδιόλη	-	+	+	-
Novozym 435	-	-	-	-
CHCl ₃	+	-	+	+
Διφαινλαιθέρας	-	-	-	-
Διφαινλαιθέρας +CHCl ₃	-	-	+	-

5.4 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες αντιδράσεων μεταπολυμερισμού

5.4.1 Διάταξη υπό κενό

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το μεταπολυμερισμό των παραχθέντων πολυεστέρων δίνεται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.8: Πρώτη πειραματική διάταξη μεταπολυμερισμού

Πρόκειται για έναν περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotavapor R-210, Buechi). Στη φιάλη εφαρμόζεται περιστροφή (52-72 rpm), ώστε να διευκολύνεται κάθε πιθανή αντίδραση μεταπολυμερισμού.

Σε σφαιρική φιάλη προστίθεται ποσότητα πολυστέρα (1,5-2 g) και έπειτα η φιάλη προσαρμόζεται στην υποδοχή της διάταξης του Rotavapor R-210 και βυθίζεται σε ελαιόλουτρο. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία και η ταχύτητα περιστροφής (52-72 rpm), εφαρμόζεται κενό και το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Κάθε μισή ώρα η αντλία κενού ετίθετο σε λειτουργία για λίγα λεπτά. Το κενό που επιτυγχάνεται είναι μικρότερο από 10 mbar. Το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει για 10 ώρες.

5.4.2 Διάταξη με φέρον άζωτο

Ακόμη πραγματοποιήθηκε αντίδραση μεταπολυμερισμού σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης διαλείποντος έργου (fluidized bed reactor). 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 και καταγράφει τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ($T_{\text{ατμόσφαιρας}}$), ενώ το δεύτερο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και υποδεικνύει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς ($T_{\text{αντιδρώσας μάζας}}$). Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή, ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης με απόκλιση 1 °C. 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). Οι φλάτζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές, στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon®, με στόχο την στεγανοποίηση του αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.9: Η διάταξη μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών)

Αρχικά ~2 g PE 8,12 (3) που παρήχθη σε ακραίες συνθήκες τοποθετούνται σε φούρνο κενού στους 80°C, ώστε να τακούν και στη συνέχεια να κοπούν σε μορφή νιφάδων. Ο αντιδραστήρας στηρίζεται κατακόρυφα σε μια μέγγενη (Σχήμα 5.9). Αφαιρούνται οι βίδες που υπάρχουν στην κεφαλή του πυθμένα και στην συνέχεια απομακρύνεται το πορώδες μεταλλικό φίλτρο (frit). Το εσωτερικό του αντιδραστήρα, το φίλτρο και οι σωληνώσεις εισόδου και εξόδου του φέροντος αερίου καθαρίζονται με πεπιεσμένο αέρα. Έπειτα οι νιφάδες τοποθετούνται στον αντιδραστήρα, καθαρίζονται οι εσοχές της φλάντζας από τυχόν ακαθαρσίες και τοποθετούνται νέοι δακτύλιοι από Teflon[®] για στεγανοποίηση της συσκευής. Τοποθετείται το πορώδες φίλτρο, η φλάντζα του πυθμένα και οι τέσσερις βίδες και σφραγίζεται ικανοποιητικά ο αντιδραστήρας.



Σχήμα 5.10: Ο αντιδραστήρας στερεωμένος στη μέγγενη

Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας με το υλικό μεταφέρεται στη διάταξη που φαίνεται στο σχήμα 5.8 στερεώνεται με βίδες σε μια ατσάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του μέσα σε ένα αμμόλουτρο θέρμανσης, το οποίο έχει ήδη την επιθυμητή θερμοκρασία (70 °C). Το λουτρό αυτό περιέχει οξείδιο του αλουμινίου και επιτρέπει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 600 °C. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την

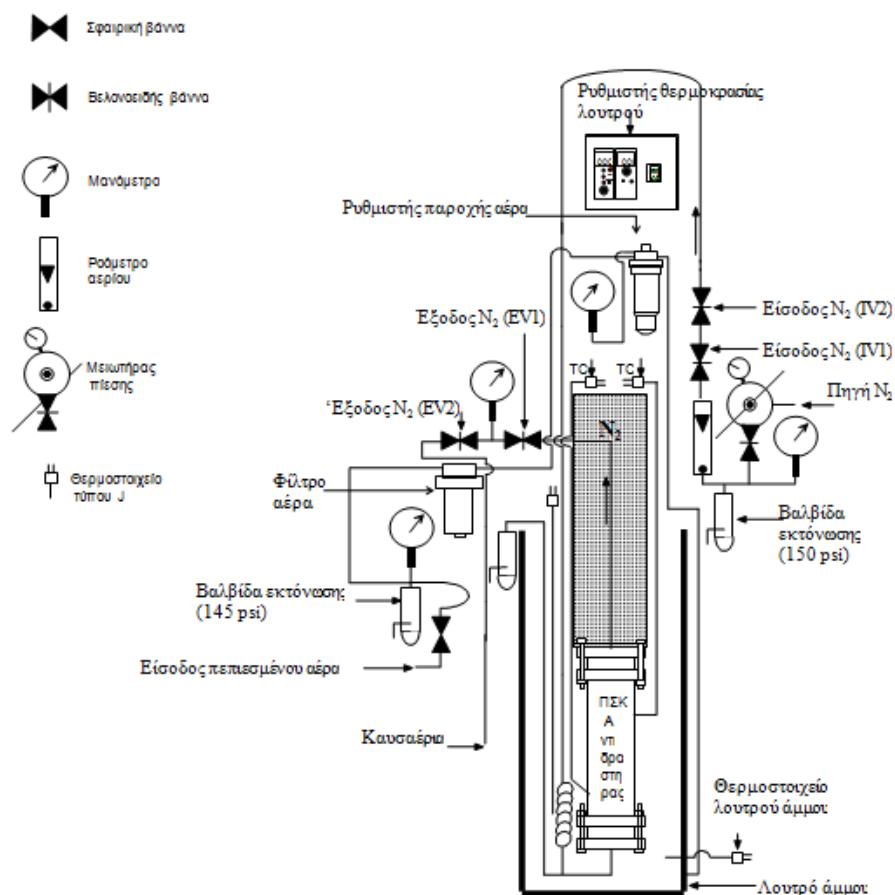
ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Στο λουτρό τοποθετείται κατάλληλο κάλυμμα για να συγκρατεί την άμμο μέσα στο λουτρό.

Αφού γίνουν οι δοκιμές διαρροών ρυθμίζεται η παροχή αζώτου στην επιθυμητή τιμή έχοντας ανοιχτή την έξοδο (EV1) του αερίου ρεύματος. Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος, παρακολουθείται συστηματικά η πίεση στην έξοδο EV2, γιατί υπάρχει πιθανότητα αύξησης αυτής λόγω αποθέσεων πτητικών ολιγομερών, που παρασύρονται από το αντιδρόν σύστημα. Σε μια τέτοια περίπτωση, γίνεται πτώση της πίεσης με άνοιγμα και κλείσιμο των βαννών εξόδου.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε φέρον άζωτο (ροή αζώτου 210 mL/min) για 48 ώρες. Η ροή αζώτου εφαρμόζεται για:

- την αποφυγή οξειδωτικής ατμόσφαιρας
- την ομοιόμορφη θέρμανση του υλικού
- την απομάκρυνση των παραπροϊόντων

Στο Σχήμα 5.11 παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του αντιδραστήρα στεράς κλίνης

5.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Lui W, Chen B, Wang F, Tan T, Deng L. Lipase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters and properties characterization. *Process Biochemistry*. **2011**; 46: 1993-2000
- 2) Yang Y, Lu W, Zhang X, Xie W, Cai M, Gross R. Two-Step Biocatalytic Route to Biobased Functional Polyesters from ω -Carboxy Fatty Acids and Diols. *Biomacromolecules*. **2010**; 11: 259-268
- 3) Linko YY, Wang ZL, Seppala J. Lipase-catalyzed linear aliphatic polyester synthesis I norganic solvent. *Enzyme and Microbial Technology*. **1995**; 17: 506-511
- 4) Mahapatro A, Kalra B, Kumar A, Gross R. Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity and End-Group Structure. *Biomacromolecules*. **2003**; 4: 544-551
- 5) Linko YY, Wang ZL, Seppala J. Biodegradable products by lipase biocatalysis. *Journal of Biotechnology*. **1998**; 40: 133-138
- 6) Yao D, Li G, Kuila T, Li P, Kim NH, Kim SI, Lee JH. Lipase-Catalyzed Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyester Containing L-Malic Acid Unit in Solvent System. *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**; 120: 1114-1120
- 7) Li G, Yao D, Zong M. Lipase-catalyzed synthesis of biodegradable copolymer containing malic acid units in solvent-free system. *European Polymer Journal*. **2008**; 44: 1123-1129
- 8) Fink J, Pfaendner R, Simon D, Papaspyrides CD, Vougiouka S. Process for the preparation of polyamides in the presence of a phosphonate (Ciba Specialty Chemicals Holdings Inc.). WO Patent 2007/006647: **2007**
- 9) Xiao Y, Cummins D, Palmans A, Koning Cor E, Heise A. Synthesis of biodegradable chiral polyesters by asymmetric enzymatic polymerization and their formulation into microspheres. *Soft Matter*. **2008**; 4: 593-599
- 10) Mahapatro A, Kumar A, Kalra B, Gross R. Solvent-Free Adipic Acid/1,8-Octanediol Condensation polymerizations Catalyzed by Candida Antarctica Lipase B. *Macromolecules*. **2004**; 37: 35-40

- 11) Βουγιούκα Σ, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα **2004**, σελ. 160-174

Κεφάλαιο 6^ο: Μελέτη ενζυμικού πολυμερισμού προς παραγωγή των: PE 8,10, PE 8,12, PE 8,14 και CO-PE 8,12/4

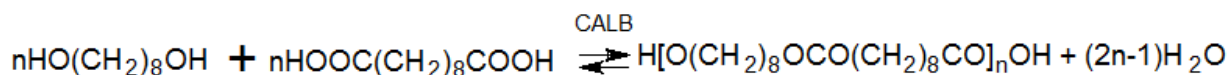
6.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθεται η διεργασία του ενζυμικού πολυμερισμού προς παραγωγή των πολυεστέρων πολυ(δεκανοδιϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,10), πολυ(δωδεκανοδιϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,12), πολυ(τετραδεκανοδιϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,14) και πολυ(δωδεκανο-co-ηλεκτρικού οκτυλεστέρα) (CO-PE 8,12/4).

Επιπρόσθετα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, της ανάλυσης ακραίων καρβοξυλάδων, της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (¹H-NMR), της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) που διεξήχθησαν και που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4. Ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων και διατύπωση των συμπερασμάτων που προκύπτουν σε σχέση με την ποιότητα και τις ιδιότητες των παραγόμενων πολυεστέρων που καθορίζουν τις πιθανές εφαρμογές των πολυεστέρων αυτών στη βιομηχανία και την καθημερινή ζωή.

6.2 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8- οκτανοδιόλης (C8) και του δεκανοδιϊκού οξέος (C10) προς παραγωγή του PE 8,10

Ακολούθως φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δεκανοδιϊκού οξέος (C10) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυεστέρα PE 8,10:



Στο πείραμα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.3. Χρονικά ο πολυμερισμός του PE8,12 προηγήθηκε αυτού του PE 8,10. Ο PE 8,12 αφέθηκε να αντιδράσει για 16 ώρες και εξήχθει το συμπέρασμα πως η αντίδραση ενζυμικού

πολυμερισμού ολοκληρώνεται μέσα στο πρώτο 4ωρο. Γι'αυτό το λόγο και το σύστημα πολυμερισμού του PE 8,10 και του PE 8,14 αφήνεται να αντιδράσει για 4 ώρες. Αρχικά η παραγωγή φυσαλίδων ήταν μεγάλη ωστόσο όχι τόσο έντονη όσο αυτή κατά την παραγωγή του πολυεστέρα 8,12. Επίσης η έντονη παραγωγή φυσαλίδων διήρκησε 20 λεπτά. Μετά την πρώτη ώρα το σύστημα φαινόταν να έχει φτάσει σε ισορροπία, καθώς δεν παράγονταν πλέον φυσαλίδες. Όταν έπαυε η θέρμανση προστέθηκαν 65 mL χλωροφορμίου. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε 520 mL μεθανόλης. Ακολούθησαν οι διηθήσεις (μετά την παραμονή του διαλύματος στη μεθανόλη στο ψυγείο για 2 μέρες) και η ξήρανση του πολυεστέρα, όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη.



Σχήμα 6.1: Ο PE 8,10 όπως παραλήφθηκε μετά την ξήρανση

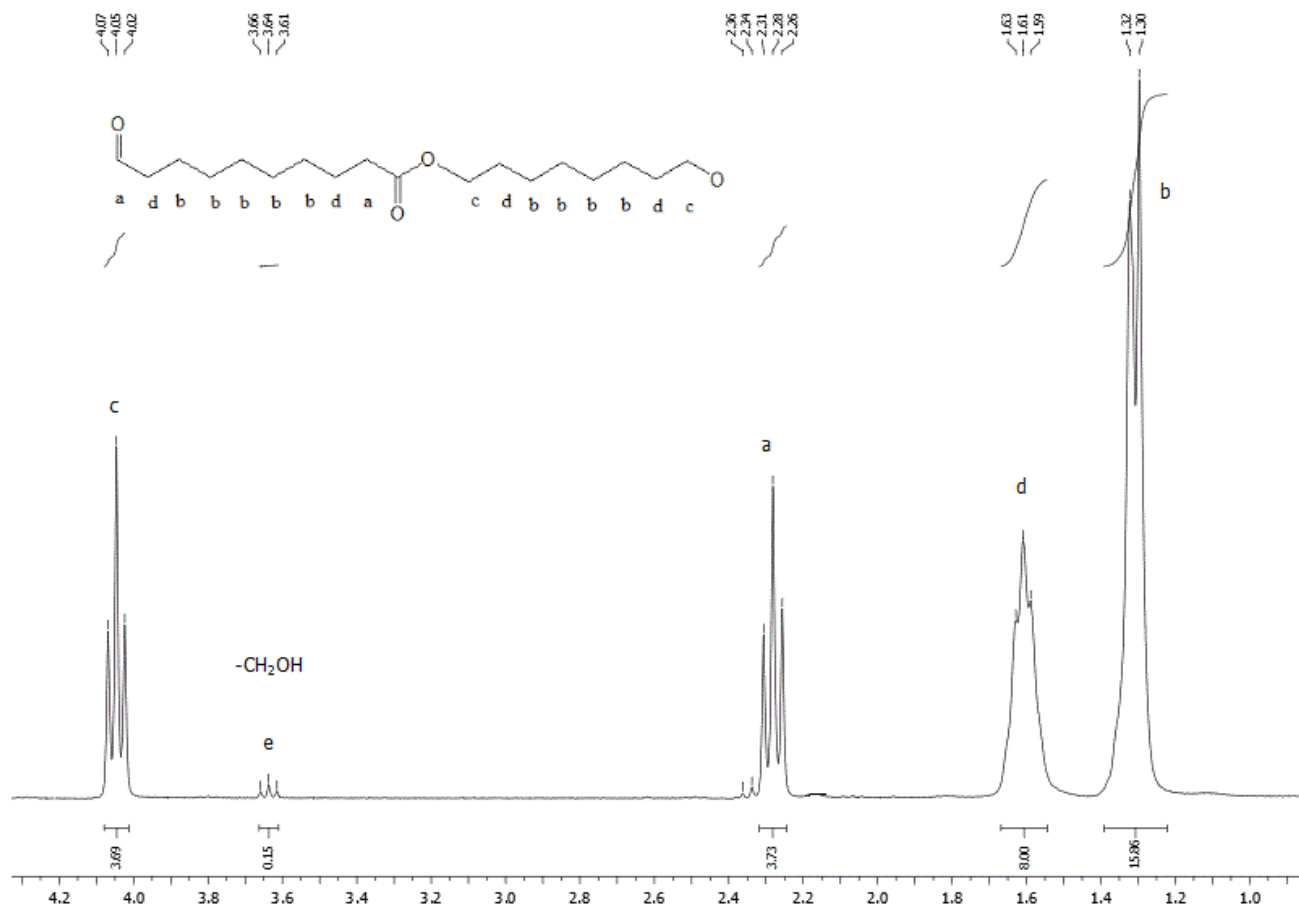
Πίνακας 6.1: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,10

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική} πολυεστέρα (g)	m _{πειραματική} πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,045	6,581	0,090	1,620	10,33	14,0683	13,4719	96 %
Σεβακικό οξύ	0,045	9,107						
Μάζα αντιδρώντων		15,68						
Novozyme 435		1,568						
Διφαινυλαιθέρας	65 mL							

Κατά τη διάρκεια της τετράωρης αντίδρασης, όσο προχωρούσε η αντίδραση και αυξανόταν το μοριακό βάρος ο ρυθμός πολυμερισμού μειωνόταν. Η μείωση του ρυθμού της αντίδρασης έχει σημειωθεί και από άλλους ερευνητές και αποδίδεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του νερού στο δείγμα παρά την εφαρμογή κενού [6,7].

Κατά την παραγωγή του PE 8,10 η σταθμική απόδοση είναι πολύ μεγάλη πιθανώς επειδή το διάλυμα μετά την προσθήκη στη μεθανόλη παρέμεινε στο ψυγείο 2 μέρες και μετά έγινε η διήθηση.

Ακολούθως παρατίθεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του PE 8,10. Κάθε κορυφή του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ αντιστοιχεί σε μία τριπλέτα CH_2 . Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση c παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,07-4,02 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,69 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, ενώ τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e στα 3,66-3,61 ppm και παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 0,15 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Τα υπόλοιπα υδρογόνα εμφανίζουν τριπλέτες που ανά ζεύγη αλληλοεπικαλύπτονται στο φάσμα (παρουσιάζουν ίδιες τιμές απορρόφησης), λόγω του ότι είναι όμοια, δηλαδή στη μακρομοριακή αλυσίδα βρίσκονται σε ανάλογες θέσεις. Τα υδρογόνα των θέσεων a πρέπει να εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 4, τα υδρογόνα των θέσεων d εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 8, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων b ένταση 18. Παρατηρείται πως τα υδρογόνα b παρουσιάζουν μικρή απόκλιση ως προς την ένταση απορρόφησης, καθώς το εμβαδόν-ένταση υπολογίζεται 16. Το μοριακό βάρος \overline{M}_n υπολογίζεται από τη σχέση 4.1 ίσο με 8021 g/mol.



Σχήμα 6.2: Φάσμα ¹H-NMR του PE 8,10

Στους πίνακες 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του πολυεστέρα 8,10.

Πίνακας 6.2: Χαρακτηρισμός του PE 8,10

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[n]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,10	0,259±0,007	211,686±0,967	8021	37,653

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n}{\overline{M}_n} \cdot [COOH]$

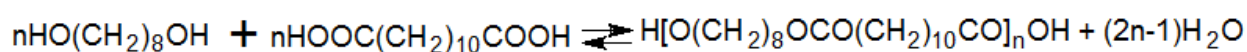
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,10 μέσω DSC και TGA

	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T _d (°C)
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
PE 8,10	67,2±0,3	102,0±7,4	50,8±0,6	89,5±4,5	65,0±0,8	86,7±5,0	420,3±0,0

Ο πολυεστέρας PE 8,10 παρουσιάζει χαμηλότερο σημείο τήξης σε σύγκριση με τον PE 8,12 και τον PE 8,14, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο μήκος της πολυανθρακικής αλυσίδας του PE 8,10.

6.3 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς παραγωγή του PE 8,12

Ακολούθως φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυεστέρα PE 8,12 :



6.3.1 Ανάπτυξη ενζυμικής διεργασίας για την παρασκευή του PE 8,12

Αρχικά η σφαιρική φιάλη που περιέχει την οκτανοδιόλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 75 °C, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Όταν η ποσότητα αυτή τακεί προστίθεται ισομοριακή ποσότητα του δωδεκανοδιϊκού οξέος και δημιουργούνται συσσωματώματα. Έπειτα ακολουθεί η διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3. Εφαρμόζεται κενό και παρατηρείται άμεση και έντονη δημιουργία φυσαλίδων. Το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει 16 ώρες (overnight), ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι μετά το πέρας της πρώτης ώρας η παραγωγή φυσαλίδων έπαυσε να είναι έντονη. Μετά το πέρας των 16 ωρών το σύστημα ψύχεται σε πάγο και ο διφαινυλαιθέρας στερεοποιείται. Το σύστημα θερμάνθηκε στους 30 °C και, σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 20 mL χλωροφορμίου υπό ανάδευση. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό προς παραλαβή του ενζύμου, το οποίο είχε αλλάξει χρώμα. Μαζί με το ένζυμο κατακρατήθηκε και στερεοποιημένος

διφαινυλαιθέρας. Το διήθημα προστέθηκε στάγδην σε 200 mL μεθανόλης υπό ανάδευση και τοποθετήθηκε στο ψυγείο, ώστε να γίνει καταβύθιση του πολυεστέρα και να παραληφθεί με διήθηση υπό κενό. Μετά τη διήθηση το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού (700 mbar) για 4 ώρες στους 50 °C για ξήρανση. Πιθανώς σημειώθηκε μερική τήξη του πολυεστέρα.

Οι ποσότητες, που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες της αντίδρασης φαίνονται στον πίνακα 6.4 και το προϊόν της δοκιμής αυτής ονομάζεται PE 8,12 (1).

Πίνακας 6.4: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 (1)

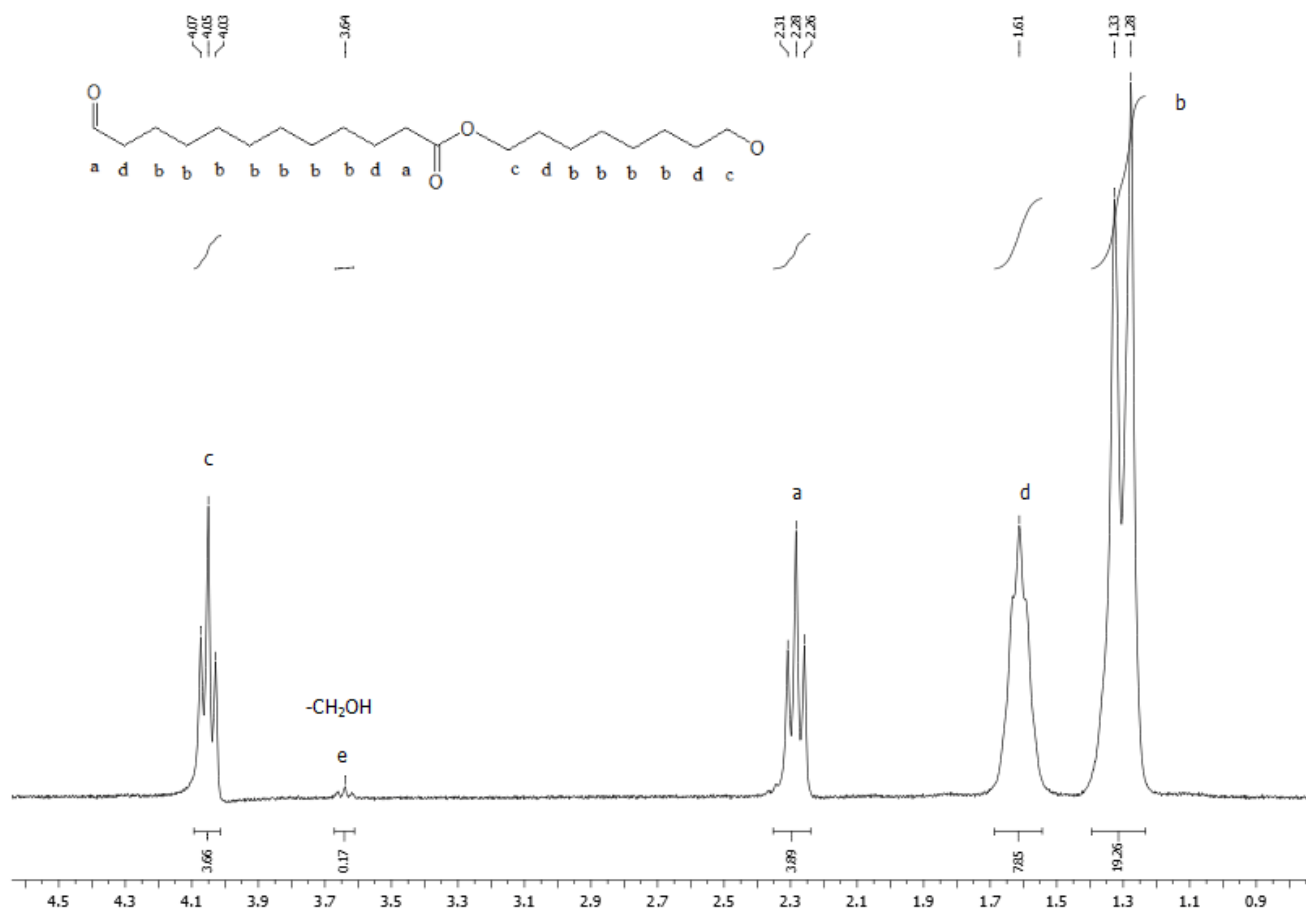
	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	π _{θεωρητική} πολυεστέρα (g)	π _{πειραματική} πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,015	2,2147	0,030	0,545	9,59	5,139	3,124	61 %
Δωδεκανοδιικό οξύ	0,015	3,4697						
Μάζα αντιδρώντων		5,6844						
Novozym 435		0,5705						
Διφαινυλαιθέρας	23 mL							

Το προϊόν μετά την ξήρανση ήταν αδιαφανές, σε μορφή πούδρας και παρουσίαζε έντονο στατικό ηλεκτρισμό, χαρακτηριστικό των εστερικών δεσμών (Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Ο PE 8,12 (1) όπως παραλήφθηκε μετά την ξήρανση

Ακολούθησε ταυτοποίηση της χημικής δομής μέσω ¹H-NMR και υπολογισμός του μοριακού βάρους.



Σχήμα 6.4: Φάσμα ¹H-NMR του PE 8,12 (1)

Όπως διαφαίνεται στο φάσμα του πολυεστέρα 8,12 (1), τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση c παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,07-4,03 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,66 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e στα 3,64 ppm και παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 0,17 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Τα υπόλοιπα υδρογόνα εμφανίζουν τριπλέτες που παρουσιάζουν ίδιες τιμές απορρόφησης, λόγω του ότι στη μακρομοριακή αλυσίδα βρίσκονται σε ανάλογες θέσεις. Τα υδρογόνα των θέσεων a πρέπει να εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 4, τα υδρογόνα των θέσεων d εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 8, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων b ένταση 22. Παρατηρείται πως τα υδρογόνα b παρουσιάζουν μικρή απόκλιση ως προς την ένταση απορρόφησης, καθώς το εμβαδόν-ένταση υπολογίζεται 19. Το μοριακό βάρος \overline{M}_n υπολογίζεται από τη σχέση 4.1 ίσο με 7666 g/mol.

Ακόμη, πραγματοποιείται ιξωδομετρία για να υπολογιστεί ο οριακός αριθμός ιξώδους και ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα αποτυπώνονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Χαρακτηρισμός του PE 8,12 (1)

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[η]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 (1)	0,294 ±0,055	71,274±1,382	7666	189,622

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

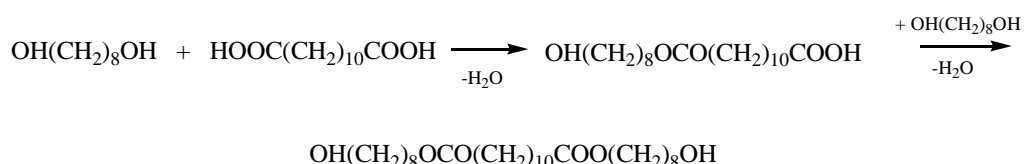
**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Βάσει της ανάλυσης του μοριακού βάρους, ο ενζυμικός πολυμερισμός στις συγκεκριμένες συνθήκες οδήγησε σε παραγωγή oligομερών PE 8,12. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε προηγούμενη εργασία [1,2] παρουσία μοριακών κοσκίνων και σε διαλύτη τολουόλιο ο οριακός αριθμός ιξώδους που επετεύχθη ήταν 0,189 dL/g (75 °C, αναρροή διαλύτη).

Επίσης, στο σχηματιζόμενο oligομερές η συγκέντρωση των υδροξυλομάδων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των καρβοξυλομάδων. Αυτό κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στο γεγονός πως κατά τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ευνοούνται αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας με κατανάλωση της διόλης. Επομένως στο σχηματιζόμενο oligομερές τα μακρομόρια φέρουν κυρίως ως άκρα υδροξυλομάδες. Κάτι τέτοιο ευνοεί στη διεργασία του μεταπολυμερισμού αντιδράσεις μετεστεροποίησης, οι οποίες είναι αντιδράσεις μεταξύ ακραίων υδροξυλομάδων και του τελευταίου στην αλυσίδα εστερικού δεσμού [3,4]:

Αντίδραση σταδιακής εστεροποίησης



Αντιδράσεις μεταστεροποίησης:



Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες του PE 8,12 (1). Με DSC προσδιορίζεται η θερμοκρασία τήξης T_m (°C) του πολυμερούς και η αντίστοιχη ενθαλπία τήξης ΔH_m (J/g) και με TGA προσδιορίζεται η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος T_d (°C).

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (1) μέσω DSC και TGA

	DSC		TGA
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)
PE 8,12 (1)	74,4±1,0	137,4±23,5	422,1±1,0

Βάσει των αποτελεσμάτων της δοκιμής για τον PE 8,12 (1) και της παρατήρησης ότι μετά τις 4 πρώτες ώρες η παραγωγή φυσαλίδων είχε σταματήσει ολοκληρωτικά, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3 και το σύστημα τώρα αφήνεται να αντιδράσει 4 ώρες. Με την εφαρμογή του κενού παρατηρήθηκε άμεση και έντονη δημιουργία φυσαλίδων. Στο τέλος των 4 ωρών, όπου η αντίδραση είχε φτάσει σε ισορροπία και είχε πάψει η παραγωγή φυσαλίδων, το σύστημα απομακρύνθηκε από τη θέρμανση, προστέθηκαν 20 mL χλωροφορμίου υπό ανάδευση και αφέθηκε να απέκτησε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το διάλυμα προστέθηκε στάγδην σε 200 mL μεθανόλης. Ακόλουθησαν οι διηθήσεις, όπως περιγράφονται στην παράγραφο 5.3. Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 4 ώρες στους 50 °C για ξήρανση. Δε σημειώθηκε τήξη του πολυεστέρα.

Οι ποσότητες, που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες της αντίδρασης φαίνονται στον πίνακα 6.7 και το αντίστοιχο προϊόν χαρακτηρίζεται ως PE 8,12 (2).

Πίνακας 6.7: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 (2)

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική πολυεστέρα} (g)	m _{πειραματική πολυεστέρα} (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,015	2,2375	0,031	0,551	9,63	5,168	3,116	60 %
Δωδεκανοδιϊκό οξύ	0,015	3,4815						
Μάζα αντιδρώντων		5,7190						
Novozym 435		0,5725						
Διφαινυλαιθέρας	23 mL							

Το προϊόν μετά την ξήρανση ήταν αδιαφανές και ακολούθησε ταυτοποίηση της χημικής δομής μέσω ¹H-NMR και υπολογισμός του μοριακού βάρους. Το φάσμα που προέκυψε ήταν όμοιο με αυτό του πολυεστέρα PE 8,12 (1). Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους γίνεται χρήση της σχέσης 4.1 και το μοριακό βάρος \overline{M}_n προκύπτει 8485 g/mol, γεγονός που υποδεικνύει ότι η επιλογή των 4 ωρών είναι αποδοτική για τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12.

Ακόμη, πραγματοποιείται ιξωδομετρία για να υπολογιστεί ο οριακός αριθμός ιξώδους και το μέσου αριθμού μοριακό βάρος και ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων ώστε να υπολογιστούν η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων.

Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στον Πίνακα 6.8.

Πίνακας 6.8: Χαρακτηρισμός του PE 8-12 (2)

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[η]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 (2)	0,343±0,011	120,375±8,152	8485	115,352

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Η αποδοτικότητα της τεχνικής επαληθεύεται και από την τιμή του οριακού αριθμού ιξώδους, η οποία είναι μεγαλύτερη στο PE 8,12 (2) σε σχέση με το PE 8,12 (1) και επίσης παρατηρείται μεγαλύτερη στοιχειομετρία ακραίων δραστικών ομάδων στο σχηματιζόμενο ολιγομερές.

Οι αναλύσεις DSC και TGA έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα όσον αφορά στις θερμικές ιδιότητες του PE 8,12, οι οποίες βρέθηκαν ελαφρώς βελτιωμένες σε σχέση με τον PE 8,12 (1).

Πίνακας 6.9: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (2) μέσω DSC και TGA

	DSC		TGA
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _d (°C)
PE 8,12 (2)	76,3±0,1	140,0±3,5	420,2±1,1

6.3.2 Επίδραση της κλίμακας κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα παραγωγής του πολυεστέρα 8,12 με μεγαλύτερες αρχικές ποσότητες μονομερών (scale-up) που παρατίθενται στον πίνακα 6.10. Η διαδικασία είναι αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3. Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει 4 ώρες και όταν έπαψε η θέρμανση προστέθηκαν στο διάλυμα το πολυεστέρα 70 mL χλωροφορμίου. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε 300 mL μεθανόλης υπό ανάδευση και έγινε διήθηση προς παραλαβή του πολυεστέρα. Το διήθημα τοποθετήθηκε στο ψυγείο, ώστε να γίνει καταβύθιση του εναπομείνοντα πολυεστέρα και να παραληφθεί αργότερα με διήθηση υπό κενό. Μετά τη διήθηση το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 4 ώρες στους 45-50 °C για ξήρανση. Μετά την ξήρανση διαπιστώθηκε πως ο πολυεστέρας στο φούρνο είχε λιώσει στους 50 °C. Επειδή το δείγμα είχε έντονη οσμή από τον διφαινυλαιθέρα επαναδιαλύθηκε σε 30 mL χλωροφορμίου και παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Έπειτα προστέθηκε στάγδην σε 90 mL μεθανόλης και παρέμεινε υπό ανάδευση άλλη μία ώρα. Τέλος πραγματοποιήθηκαν οι διηθήσεις και η ξήρανση του πολυεστέρα στους 45 °C υπό κενό. Δεν παρατηρήθηκε τήξη του πολυεστέρα.

Πίνακας 6.10: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 (scale-up) (1)

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	Μθεωρητική πολυεστέρα (g)	Μπειραματική πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,034	4,9144	0,067	1,210	9,56	11,4391	6,8562	60 %
Δωδεκανοδικό οξύ	0,034	7,7346						
Μάζα αντιδρώντων		12,6490						
Novozym 435		1,2657						
Διφαινυλαιθέρας	70 mL							

Το αδιαφανές ξηρό προϊόν (πούδρα) ταυτοποιήθηκε μέσω H-NMR και το μοριακό βάρος υπολογίστηκε ίσο με 7165 g/mol.

Από την ιζωδομετρία και την ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων προκύπτουν τα εξής δεδομένα:

Πίνακας 6.11: Χαρακτηρισμός του PE 8-12 (scale-up) (1)

	ΙΞΩΛΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[η]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 (scale-up) (1)	0,277±0,004	70,031±0,455	7165	209,108

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών, κρίνεται επιτυχής η μετάβαση της διεργασίας από την μικρή κλίμακα παραγωγής PE 8,12 σε μεγαλύτερη και προς παραγωγή ~7 g PE 8,12. Αξίζει να σημειωθεί ότι με χρήση μοριακών κοσκίνων, η μετάβαση αυτή δεν είχε πραγματοποιηθεί με επιτυχία και είχε παρατηρηθεί σημαντική απόκλιση στις τιμές ιξώδους μεταξύ μικρής και μεγαλύτερης κλίμακας [2].

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12. Τώρα κατά την ανάλυση DSC εφαρμόζεται ο θερμοκρασιακός κύκλος που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5 και προσδιορίζεται η θερμοκρασία πρώτης τήξης T_m (°C) του πολυμερούς, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c (°C), η θερμοκρασία δεύτερης τήξης T_m (°C) και οι αντίστοιχες ενθαλπίες ΔH_m (1), ΔH_c , ΔH_m (2) (J/g), ενώ με TGA προσδιορίζεται η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος T_d (°C). Κατά τη δεύτερη τήξη του πολυεστέρα στην ανάλυση DSC έχει σβήσει η θερμική ιστορία του πολυμερούς και παρατίθενται τα εγγενώς χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (scale-up) (1) μέσω DSC και TGA

	DSC				TGA		
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T _d (°C)
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
PE 8,12(scale-up) (1)	73,9±0,1	142,7±3,2	59,9±0,1	111,9±0,5	74,0±0,1	109,6±0,6	419,3±1,9

Επαναλαμβάνεται η διαδικασία παραγωγής του πολυεστέρα 8,12 σε μεγαλύτερη ποσότητα (scale-up) και ακολουθούνται τα βήματα που περιγράφηκαν για τη σύνθεση του πολυεστέρα PE 8,12 (scale-up) (1), χρησιμοποιώντας ωστόσο ακόμη μεγαλύτερες ποσότητες των αντιδρώντων.

Πίνακας 6.13: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 (scale-up) (2)

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική πολυεστέρα} (g)	m _{πειραματική πολυεστέρα} (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,039	5,7297	0,078	1,411	9,55	13,3582	9,2525	69%
Δωδεκανοδιϊκό οξύ	0,039	9,0391						
Μάζα αντιδρώντων		14,7688						
Novozym 435		1,4780						
Διφαινυλαιθέρας	58,8 mL							

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων H-NMR, της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων ομάδων.

Πίνακας 6.14: Χαρακτηρισμός του PE 8-12 (scale-up) (2)

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ [n]* (dL/g)	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ COOH** (meq/kg)	¹ H-NMR M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 (scale-up) (2)	0,321±0,006	196,459±3,012	8069	52,112

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Μέσω της επανάληψης της δοκιμής σε μεγάλη κλίμακα, επαληθεύεται η παραγωγή ολιγομερών PE 8,12 με οριακό αριθμό ιξώδους από 0,277 έως 0,321 dL/g και μέσου-αριθμού μοριακού βάρους από 7165 έως 8069 g/mol. Ωστόσο διαπιστώνεται ότι η στοιχειομετρία των ακραίων δραστικών ομάδων στο τελικό προϊόν μεταβάλλεται ανάλογα με τις ποσότητες και τη δοκιμή.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (scale-up) (2). Κατά την ανάλυση DSC εφαρμόζεται ο θερμοκρασιακός κύκλος που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.

Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (scale-up) (2) μέσω DSC και TGA

	DSC				TGA		
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	
PE 8,12 (scale-up) (2)	74,3±0,4	151,6±2,2	57,9±0,9	121,4±0,9	73,4±0,0	122,4±1,3	417,8±1,9

Το εύρος των σημείων 1^{ης} τήξης που προέκυψαν για τις 4 διαφορετικές ποιότητες PE 8,12 που παρήχθησαν είναι από 73,9 έως 76,3 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές συμφωνούν με αυτές του PE 8,12 που παρήχθη σε προηγούμενη διπλωματική εργασία [2]. Το εύρος των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης ήταν από 57,9 έως 59,9 °C, με ενθαλπία κρυστάλλωσης 111,9-121,4 J/g και το εύρος των σημείων δεύτερης τήξης από 73,4 έως 74 °C, ενθαλπία τήξης 109,6-122,4 J/g. Συνεπώς τα χαρακτηριστικά του PE 8,12 έχουν βελτιωθεί σε σύγκριση με αυτόν που παρήχθη σε προηγούμενη εργασία παρουσία μοριακών κοσκίνων και σε διαλύτη τολουόλιο, όπου η θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και 2^{ης} τήξης προέκυπταν 49 °C ($\Delta H_c=105$ J/g) και 71,2°C ($\Delta H_m=102,1$ J/g) αντίστοιχα. Ακόμη και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης έχει βελτιωθεί, καθώς ο PE 8,12 παρουσιάζει εύρος T_d από 417,8 έως 423,6 °C, ενώ η T_d για τον PE 8,12 που παράχθηκε παρουσία μοριακών κοσκίνων και σε διαλύτη τολουόλιο είναι 414,9 °C [1,2].

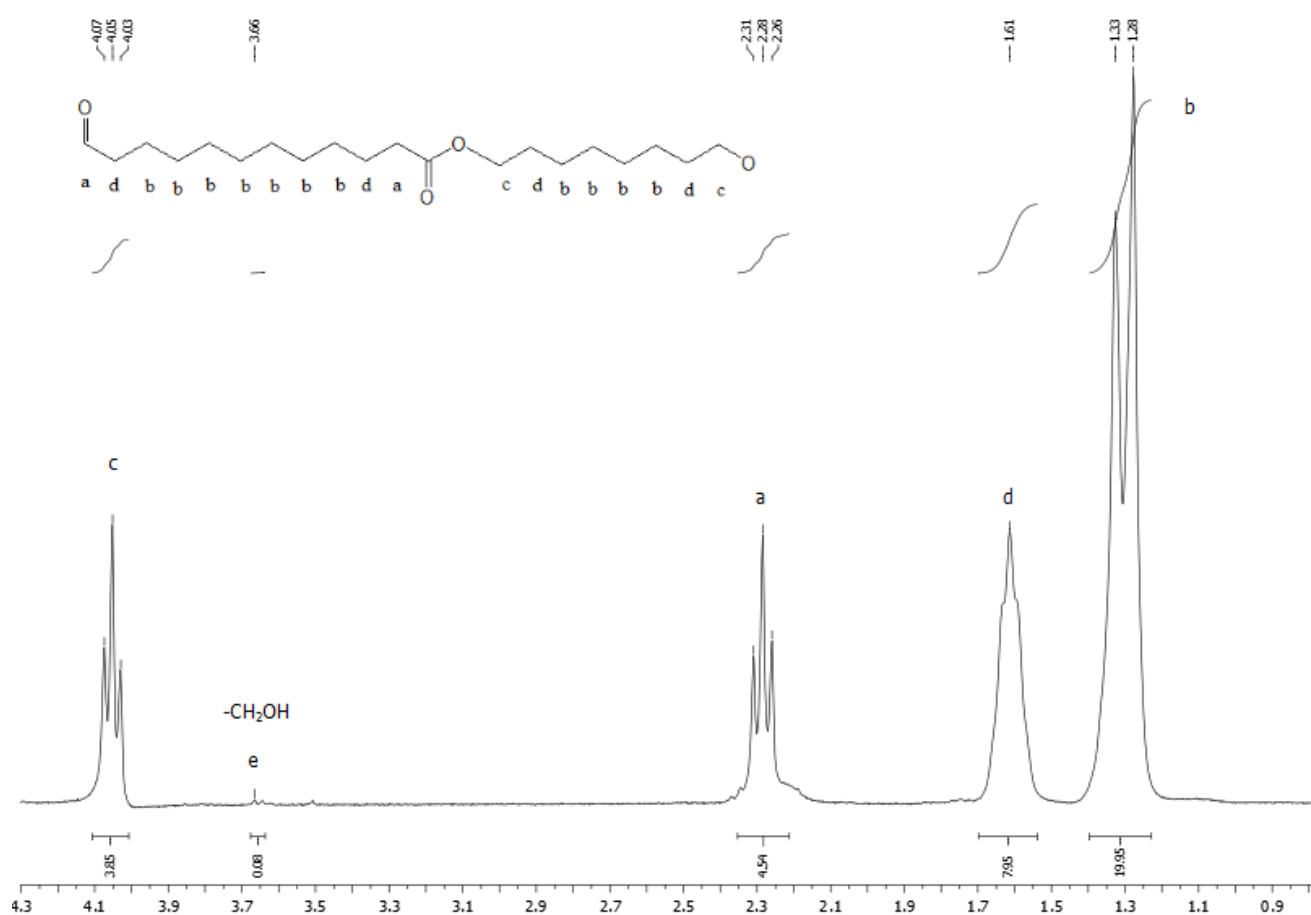
6.3.3 Επίδραση της διπλής προσθήκης ενζύμου κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12

Μελετήθηκε η παραγωγή του PE 8,12 με διπλή προσθήκη ενζύμου. Πιο συγκεκριμένα, κατόπιν της ανάμειξης των αντιδρώντων, προστέθηκε η πρώτη δόση ενζύμου (10 % ως προς τα μονομερή) και ο διαλύτης, εφαρμόστηκε κενό και το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει 1,5 ώρα. Μετά την πρώτη ώρα το σύστημα φαινόταν να έχει φτάσει σε ισορροπία, καθώς δεν παράγονταν πλέον φυσαλίδες. Στο τέλος της μιάμισης ώρας προστέθηκε η δεύτερη δόση ενζύμου, ωστόσο η παραγωγή φυσαλίδων δεν ήταν έντονη και διήρκεσε λίγο χρονικό διάστημα. Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει 1,5 ώρα επιπλέον. Όταν έπαυε η θέρμανση προστέθηκαν 20 mL χλωροφορμίου. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε 150 mL μεθανόλης. Ακολούθησαν οι διηθήσεις προς παραλαβή του πολυεστέρα και η ξήρανση, όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη του πολυεστέρα.

Πίνακας 6.16: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 με διπλή προσθήκη ενζύμου

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική} πολυεστέρα (g)	m _{πειραματική} πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,015	2,2033	0,030	0,542	9,56	5,1291	4,3357	85 %
Δωδεκανοϊκό οξύ	0,015	3,4682						
Μάζα αντιδρώντων		5,6715						
Novozym 435	1 ^η προσθήκη	0,5683						
Novozym 435	2 ^η προσθήκη	0,5690						
Διφαινυλαιθέρας	22,5 mL							

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ¹H-NMR, της ιξωδομετρίας, της ανάλυσης καρβοξυλομάδων παρουσιάζονται παρακάτω:



Σχήμα 6.5: Φάσμα ¹H-NMR του PE 8,12 που παρήχθη με διπλή προσθήκη ενζύμου

Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα και παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 0,08. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε υπολογισμό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος ίσο με 16709 g/mol. Ωστόσο βάσει και των ακόλουθων μετρήσεων ιξωδομετρίας και ακραίων καρβοξυλομάδων το μοριακό αυτό βάρος είναι εξαιρετικά υψηλό με αποτέλεσμα να μη λαμβάνεται υπόψη.

Πίνακας 6.17: Χαρακτηρισμός του PE 8,12 που παρήχθη με διπλή προσθήκη ενζύμου

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ
	[η]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)
PE 8,12 (2 ^η προσθήκη)	0,284±0,013	159,426±3,468

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Είναι εμφανές πως με διπλάσια προσθήκη ενζύμου αυξάνεται σημαντικά η σταθμική απόδοση (από 60% σε 85%), ενώ τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς δεν αλλάζουν σημαντικά. Συνεπώς η ποσότητα του βιοκαταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί επηρεάζει κυρίως την ποσότητα του πολυεστέρα που θα παραχθεί και όχι τον οριακό αριθμό του ιξώδους και συνεκδοχικά το μοριακό βάρος του. Ωστόσο οι θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα φαίνεται να έχουν υποβαθμιστεί (πίνακα 6.18).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12.

Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 που παρήχθη με διπλή προσθήκη ενζύμου μέσω DSC και TGA

	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T _d (°C)
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
PE 8,12 (2 ^η προσθήκη)	71,2±1,0	109,7±4,7	54,8±0,4	100,1±3,7	69,0±0,2	95,7±2,3	418,8±1,3

6.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης ενζύμου, της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας αντίδρασης κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό του PE 8,12

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης ενζύμου, αντιδρώντων και θερμοκρασίας κατά την ενζυμική παρασκευή του PE 8,12 (ακραίες πειραματικές συνθήκες) εφαρμόστηκαν τα εξής:

- προσθήκη διπλάσιας ποσότητας ενζύμου (20 % w/w ως προς τα μονομερή αντί 10 % w/w)
- μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος ($C_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$ 36 % w/v αντί για 18 % w/v)
- θερμοκρασία αντίδρασης 90 °C αντί 75 °C

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που παρατίθεται στην παράγραφο 5.3. Αρχικά η παραγωγή φυσαλίδων ήταν έντονη και βίαιη. Μετά την πρώτη ώρα το σύστημα φαινόταν να έχει φτάσει σε ισορροπία, καθώς δεν παράγονταν πλέον φυσαλίδες και το διάλυμα φαινόταν να είναι περισσότερο ιξώδες από τα προηγούμενα δείγματα.

Πίνακας 6.19: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,12 (3) (ακραίες συνθήκες)

	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική πολυεστέρα} (g)	m _{πειραματική πολυεστέρα} (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,034	4,9080	0,067	1,208	9,56	11,4331	9,6533	84 %
Δωδεκανοδιικό οξύ	0,034	7,7334						
Μάζα αντιδρώντων		12,6414						
Novozym 435		2,5356						
Διφαινυλαιθέρας	35 mL							

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ¹H-NMR, της ιξωδομετρίας, της ανάλυσης καρβοξυλομάδων παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 6.20: Χαρακτηρισμός του PE 8,12 (3) (ακραίες συνθήκες)

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[η]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 (3)	0,221±0,016	216,210±4,559	6967	70,856

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12.

Πίνακας 6.21: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,12 (3) (ακραίες συνθήκες) μέσω DSC και TGA

	DSC				TGA		
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T _d (°C)
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	
PE 8,12 (3)	71,9±0,2	119,9±9,3	56,1±1,3	106,3±1,1	70,0±1,1	106,4±0,1	417,1±2,7

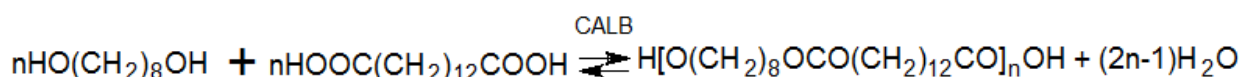
Στις ακραίες συνθήκες που εφαρμόστηκαν ο PE 8,12 (3) που προέκυψε είχε υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

Από τις αναλύσεις του PE 8,12 (3) η μεταβολή των συνθηκών της βιοκατάλυσης (μεγαλύτερη κλίμακα, υψηλότερη θερμοκρασία, υψηλότερη συγκέντρωση διαλύματος και ενζύμου) δεν οδήγησε σε σημαντική αύξηση του επιτυγχάνομενου μοριακού βάρους αλλά σε αύξηση της σταθμικής απόδοσης (από 60 % σε 84 %), της αντίδρασης, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό λόγω του κόστους του βιοκαταλύτη.

Οι ποιότητες PE 8,12 που παρήχθησαν με διπλή προσθήκη ενζύμου (παράγραφος 6.3.3) και σε ακραίες συνθήκες (παράγραφος 6.3.4) παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερα σημεία 1^{ης} τήξης σε σύγκριση με τους PE 8,12 για τους οποίους έγινε περιγραφή στις παραγράφους 6.3.1 και 6.3.2.

6.4 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8- οκτανοδιόλης (C8) και του τετραδεκανοδιϊκού οξέος (C14) προς παραγωγή του PE 8,14

Ακολούθως φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιόλης (C8) και του τετραδεκανοδιϊκού οξέος (C14) προς σχηματισμό του γραμμικού πολυεστέρα PE 8,14:



Στο πείραμα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.3. Αφού προστέθηκαν τα αντιδρώντα, το ενζύμο και 50 mL διαλύτη εφαρμόστηκε κενό και το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 4 ώρες. Αρχικά η παραγωγή φυσαλίδων ήταν μεγάλη, ωστόσο όχι τόσο έντονη όσο αυτή κατά την παραγωγή του πολυεστέρα 8,12. Επίσης η παραγωγή φυσαλίδων διήρκησε 45 λεπτά, δηλαδή περισσότερο από αυτή κατά την παραγωγή του πολυεστέρα 8,12. Μετά την πρώτη ώρα το σύστημα φαινόταν να έχει φτάσει σε ισορροπία, καθώς δεν παράγονταν πλέον φυσαλίδες. Όταν έπαψε η θέρμανση προστέθηκαν 50 mL χλωροφορμίου. Μετά τη διήθηση προς παραλαβή του ενζύμου το δείγμα προστέθηκε στάγδην σε 400 mL μεθανόλης. Το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση για 20 λεπτά και ακολούθησαν διηθήσεις υπό κενό και ξήρανση, όπου δεν παρατηρήθηκε τήξη του πολυεστέρα.

Πίνακας 6.22: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του PE 8,14

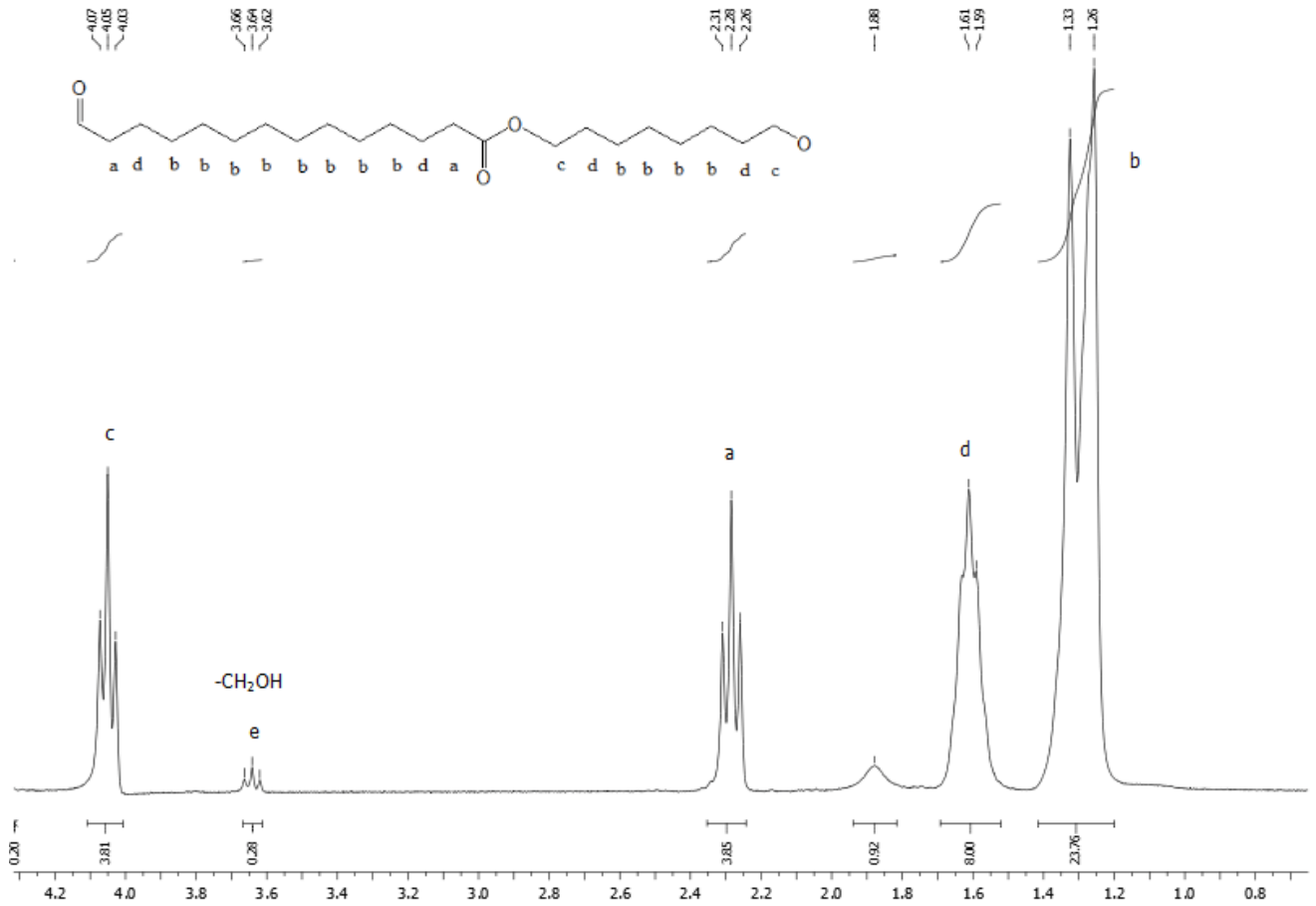
	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική πολυεστέρα} (g)	m _{πειραματική πολυεστέρα} (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,034	4,9116	0,067	1,209	9,56	11,4410	8,9561	78 %
Τετραδεκανοδιϊκό οξύ	0,034	7,7386						
Μάζα αντιδρώντων		12,6503						
Novozyme 435		1,2658						
Διφαινυλαιθέρας	50 mL							



Σχήμα 6.6: Ο PE 8,14 όπως παραλήφθηκε μετά την ξήρανση

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$, της ιξωδομετρίας, της ανάλυσης των ακραίων καρβοξυλομάδων και των αναλύσεων DSC και TGA.

Όσον αφορά το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του πολυεστέρα 8,14 παρουσιάζει τις ίδιες χαρακτηριστικές κορυφές που διαφαίνονται στο φάσμα του πολυεστέρα 8,12. Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση c παρουσιάζουν απορρόφηση στα 4,07-4,03 ppm, με ένταση απορρόφησης 3,81 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e στα 3,66-3,62 ppm και παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 0,28 αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Τα υπόλοιπα υδρογόνα εμφανίζουν τριπλέτες που ανά ζεύγη αλληλοεπικαλύπτονται στο φάσμα, επειδή στη μακρομοριακή αλυσίδα βρίσκονται σε ανάλογες θέσεις. Τα υδρογόνα των θέσεων a πρέπει να εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 4, τα υδρογόνα των θέσεων d εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 8, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων b ένταση 24. Το μοριακό βάρος \overline{M}_n υπολογίζεται από τη σχέση 4.1 ίσο με 5353 g/mol.



Σχήμα 6.7: Φάσμα ¹H-NMR του PE 8,14

Πίνακας 6.23: Χαρακτηρισμός του PE 8,14

	ΙΞΟΛΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR	
	[n]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	OH*** (meq/kg)
PE 8,14	0,251 ±0,015	81,392 ±1,283	5353	292,201

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Πίνακας 6.24: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του PE 8,14 μέσω DSC και TGA

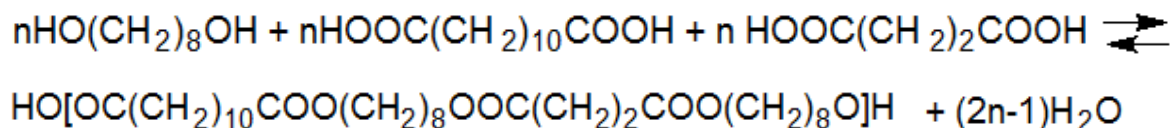
	DSC						TGA
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	
PE 8,14	78,8 ± 0,4	149,6 ± 1,1	61,0 ± 0,1	134,4 ± 2,1	74,8 ± 0,9	139,6 ± 0,8	418,4 ± 1,0

Ο πολυεστέρας PE 8,14 παρουσιάζει υψηλότερο σημείο τήξης σε σύγκριση με τον πολυεστέρα PE 8,12, γεγονός αναμενόμενο λόγω του μεγαλύτερου μήκους της πολυανθρακικής αλυσίδας. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα του μονομερούς διοξέος τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης. Η θερμοκρασία τήξης παρουσίαζε την ίδια συμπεριφορά και στην περίπτωση των χημικά παραγμένων πετροχημικών αλειφατικών πολυεστέρων από δωδεκανοδιϊκό οξύ και διόλες με αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα της διόλης [1]. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται ως τάση του πολυεστέρα να πλησιάζει την κρυσταλλική δομή και τη θερμοκρασία τήξης του πολυαιθυλενίου. Οι εστερικοί δεσμοί λειτουργούν ως ακαθαρσίες/ατέλειες στις κρυσταλλικές δομές του πολυμερούς και γι' αυτό το λόγο όσο η απόσταση μεταξύ δύο εστερικών ομάδων αυξάνεται ο αριθμός των ατελειών μειώνεται και συνεκδοχικά η T_m και ΔH_m αυξάνονται [1].

Ωστόσο ο πολυεστέρας 8,14 έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος σε σχέση με το PE 8,12, δηλώνοντας την μικρότερη δραστηριότητα του τετραδεκανοδιϊκού οξέος σε σχέση με το δωδεκανοδιϊκό.

6.5 Ενζυμικός πολυμερισμός της 1,8-οκτανοδιόλης (C8), του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) και του ηλεκτρικού οξέος (C4) προς παραγωγή του CO-PE 8,12/4

Στη συνέχεια φαίνεται η χημική αντίδραση της 1,8-οκτανοδιόλης (C8), του δωδεκανοδιϊκού οξέος (C12) και του ηλεκτρικού οξέος προς σχηματισμό του γραμμικού συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4:



Αρχικά η οκτανοδιόλη προστέθηκε σε σφαιρική φιάλη, η οποία τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 75 °C, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Όταν η ποσότητα αυτή έλιωσε προστέθηκαν το δωδεκανοδιϊκό οξύ και το ηλεκτρικό οξύ και δημιουργήθηκαν συσσωματώματα. Στη συνέχεια προστέθηκαν το ενζύμο Novozym 435 (10 % του συνολικού βάρους των μονομερών) και ο διφαινυλαιθέρας. Εφαρμόστηκε κενό και το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει 4 ώρες. Με την εφαρμογή του κενού δεν παρατηρήθηκε άμεσα έντονη δημιουργία φυσαλίδων. Έπειτα από 15 λεπτά, ωστόσο η παραγωγή φυσαλίδων ήταν έντονη και διήρκησε περισσότερο από 2 ώρες. Στο τέλος των 4 ωρών, όπου η αντίδραση είχε φτάσει σε ισορροπία και είχε πάψει η παραγωγή φυσαλίδων, το σύστημα απομακρύνθηκε από τη θέρμανση και προστέθηκαν 74 mL χλωροφορμίου υπό ανάδευση. Ακολούθησαν οι διηθήσεις και η ξήρανση του δείγματος.

Πίνακας 6.25: Ποσότητες και πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος παραγωγής του CO-PE 8,12/4

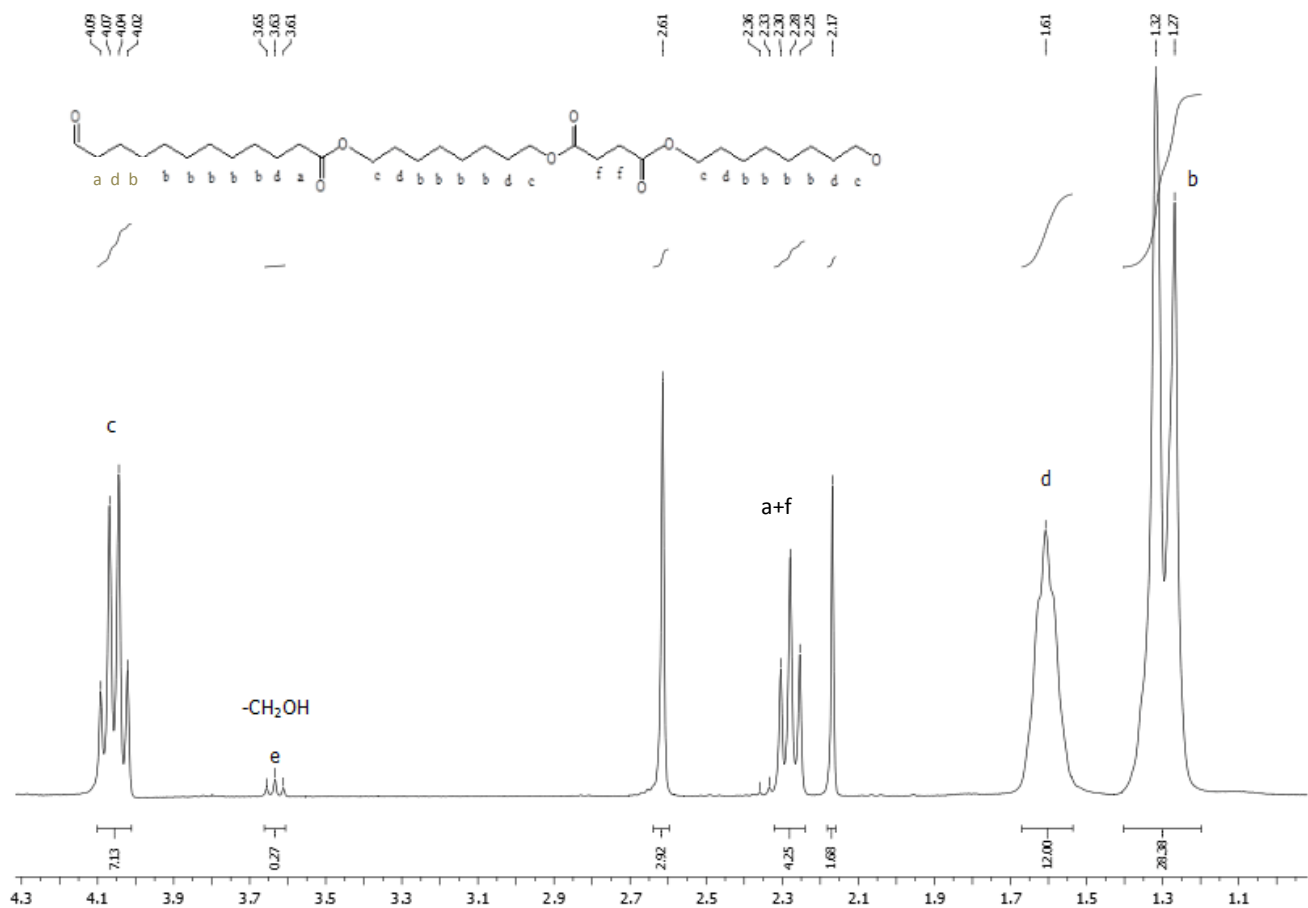
	mol	g	H ₂ O (mol)	H ₂ O (g)	% H ₂ O (wt)	m _{θεωρητική} πολυεστέρα (g)	m _{πειραματική} πολυεστέρα (g)	Σταθμική απόδοση
Οκτανοδιόλη	0,050	7,3143	0,100	1,801	13,77	14,2350	6,1535	43 %
Δωδεκανοδιϊκό οξύ	0,025	5,7637						
Ηλεκτρικό οξύ	0,025	2,9577						
Μάζα αντιδρώντων		16,0357						
Novozym 435		1,6037						
Διφαινυλαιθέρας	74 mL							



Σχήμα 6.8: Ο CO-PE 8,12/4 όπως παραλήφθηκε μετά την ξήρανση

Στη συνέχεια έγινε ανάλυση του παραγόμενου προϊόντος μέσω $^1\text{H-NMR}$ και υπολογισμός του μοριακού του βάρους. Όπως διαφαίνεται στο φάσμα τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση c αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα υδρογόνα (H) που βρίσκονται στη θέση e αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Τα υπόλοιπα υδρογόνα εμφανίζουν τριπλέτες που ανά ζεύγη αλληλοεπικαλύπτονται στο φάσμα και παρουσιάζουν ίδιες τιμές απορρόφησης. Τα υδρογόνα των θέσεων a+f πρέπει να εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 8, τα υδρογόνα των θέσεων d εμφανίζουν ένταση απορρόφησης 12, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων b ένταση 30. Ωστόσο τα υδρογόνα των θέσεων b παρουσιάζουν ένταση απορρόφησης 28, ενώ τα υδρογόνα των θέσεων a+f και των θέσεων παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση (4). Πιθανώς το ηλεκτρικό οξύ έχει συμμετάσχει στο σχηματισμό μόνο λίγων oligομερών και το περισσότερο δεν έχει αντιδράσει, καθώς η κορυφή που αντιστοιχεί στα 2,61 ppm αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή του ηλεκτρικού οξέος (ένταση απορρόφησης ηλεκτρικού οξέος 2,55-2,67) [5].

Το μοριακό βάρος \overline{M}_n υπολογίζεται από τη σχέση 4.1, ωστόσο η απορρόφηση των ατόμων H των ανθράκων που βρίσκονται δίπλα από τον εστερικό δεσμό εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας διαιρείται με το 2.



Σχήμα 6.9: Φάσμα ¹H-NMR του CO-PE 8,12/4

Ακόμη, πραγματοποιείται ιξωδομετρία για να υπολογιστεί ο οριακός αριθμός ιξώδους και ανάλυση ακραίων καρβοξυλομάδων ώστε να υπολογιστούν η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση DSC και TGA για να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες του συμπολυστέρα 8,12/4. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στους Πίνακες 6.26 και 6.27.

Πίνακας 6.26: Χαρακτηρισμός του CO-PE 8,12/4

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR
	[<i>n</i>]* (dL/g)	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)
CO-PE 8,12/4	0,235± 0,009	235,480± 21,699	7846

*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

Δε γίνεται υπολογισμός των υδροξυλομάδων, λόγω του ότι δεν έγινε ακριβής ταυτοποίηση της δομής του συμπολυεστέρα.

Πίνακας 6.27: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων του CO-PE 8,12/4 μέσω DSC και TGA

	DSC						TGA	
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)	Υπολ.%
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)		
CO-PE 8,12/4	64,5±0,1	119,0±2,2	47,5±0,0	94,6±4,4	64,4±0,1	95,3±2,7	420,9±3,5	0,48

Λόγω του συμπολυμερισμού, μειώνονται σημαντική η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης, καθώς η παρουσία του συνμονομερούς δρα ως ακαθαρσία στο κρυσταλλικό πλέγμα, μειώνοντας τη συνοχή των μακροαλυσίδων. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα ο συμπολυεστέρας παρουσιάζει χαμηλότερο ιξώδες, μοριακό βάρος και σημεία τήξης και κρυστάλλωσης, οπότε οι ιδιότητες του είναι υποβαθμισμένες.

Ακόμη η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού προς παραγωγή του συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4 είναι χαμηλή.

6.6 Επίδραση της δομής των αλειφατικών πολυεστέρων κατά τον ενζυμικό πολυμερισμό

6.6.1 Επίδραση στο επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος

Στον πίνακα 6.28 που ακολουθεί παρατίθενται τα χαρακτηριστικά μεγέθη όλων των ποιοτήτων των πολυεστέρων που παράχθηκαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και να διεξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για τους εν λόγω πολυεστέρες.

Πίνακας 6.28: Συγκεντρωτικός πίνακας των χαρακτηριστικών μεγεθών των παραχθέντων πολυεστέρων

	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ $[\eta]^*$ (dL/g)	ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ COOH** (meq/kg)	¹ H-NMR			Σταθμική απόδοση (%)
			M_n (g/mol)	OH*** (meq/kg)	D**** (meq/kg)	
PE 8,10	0,259±0,007	211,686±0,967	8021	37,653	174,033	96
PE 8,12 (1)	0,294 ±0,055	71,274±1,382	7666	189,622	-118,348	61
PE 8,12 (2)	0,343±0,011	120,375±8,152	8485	115,352	5,023	60
PE 8,12 (scale-up) (1)	0,277±0,004	70,031±0,455	7165	209,108	-139,077	60
PE 8,12 (scale-up) (2)	0,321±0,006	196,459±3,012	8069	52,112	144,347	69
PE 8,12 (scale-up) (3)	0,221±0,016	216,210±4,559	6967	70,856	145,354	84
PE 8,14	0,251 ±0,015	81,392 ±1,283	5353	292,201	-210,809	78

CO-PE 8,12/4	0,235± 0,009	235,480±21,699	7846	-	-	43
--------------	--------------	----------------	------	---	---	----

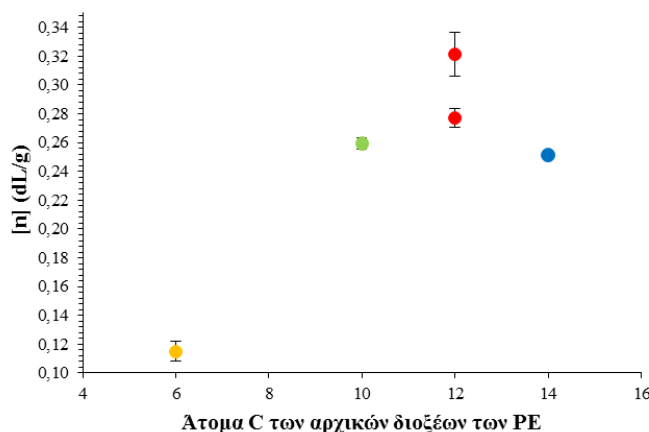
*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

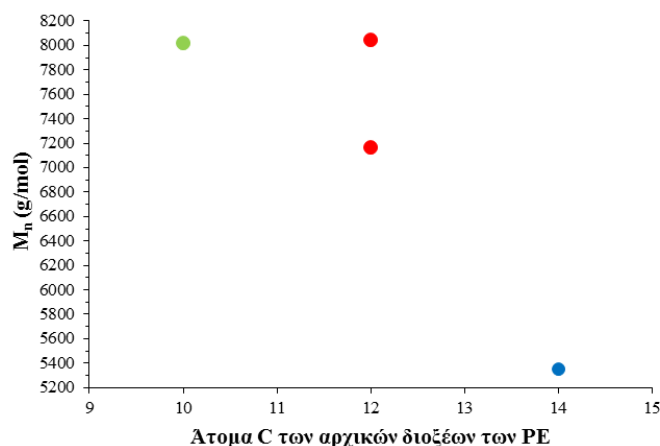
*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

****D=[COOH]-[OH]

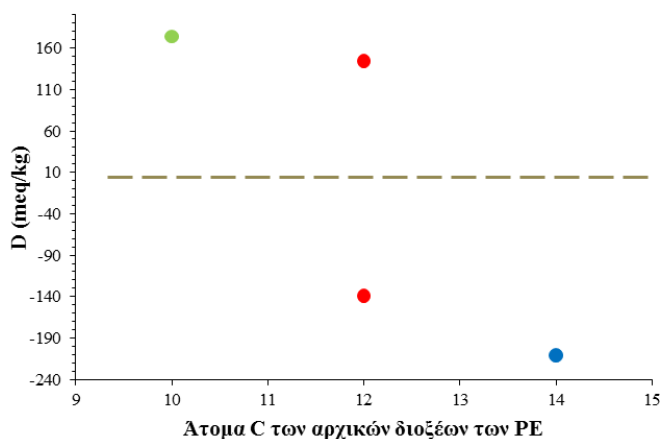
Στα διαγράμματα των σχημάτων 6.10 και 6.11 παρουσιάζονται οι οριακοί αριθμοί ιξώδους και το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (¹H-NMR) των παραχθέντων πολυεστέρων συναρτήσει του αριθμού ατόμων C στην αλυσίδα του μονομερούς διοξέος για τα πειράματα μεγάλης κλίμακας. Διαπιστώνεται ότι για τον ενζυμικό πολυμερισμό της οκτανοδιόλης με αλειφατικά διοξέα, το κρίσιμο μήκος του διοξέος είναι τα 12 άτομα άνθρακα, γεγονός που προφανώς σχετίζεται με το ενεργό κέντρο του ενζύμου και τη δυνατή διαμόρφωση που μπορεί να έχουν τα αντιδρώντα σε αυτό. Το δωδεκανοδιϊκό οξύ παρουσιάζει μεγάλη υδροφοβικότητα γεγονός που διευκολύνει τη διάχυσή του στα υδροφοβικά ενεργά κέντρα του ενζύμου, όπως επίσης διευκολύνει την απομάκρυνση του νερού (παραπροϊόν) [1]. Η διαπίστωση αυτή συμβαδίζει και με προηγούμενα αποτελέσματα όπου είχε μελετηθεί και ο PE 8,6 [2]. Ομοίως σε πολλά άρθρα διαπιστώνεται πως ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται με την αύξηση του μήκους των αλυσίδων των μονομερών διοξέων και διολών [9-12].



Σχήμα 6.10: Οριακοί αριθμοί ιξώδους των παραχθέντων πολυεστέρων μεγάλης κλίμακας (Το [η] του PE 8,6 λήφθηκε από τη βιβλιογραφική πηγή [1])



Σχήμα 6.11: Μέσου-αριθμού μοριακά βάρη των παραχθέντων πολυεστέρων μεγάλης κλίμακας



Σχήμα 6.12: Μέσου-αριθμού μοριακά βάρη των παραχθέντων πολυεστέρων μεγάλης κλίμακας

Η στοιχειομετρία των ακραίων ομάδων στους σχηματιζόμενους πολυεστέρες εκτιμάται βάσει της απόκλισης των [COOH] από τις [OH] ($D=[COOH]-[OH]$). Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται μέσω της σχέσης $[OH]=\frac{2 \cdot 10^6 - Mn \cdot [COOH]}{Mn}$ και διαπιστώνεται ότι στοιχειομετρική ισορροπία ($D \sim 0$) επιτυγχάνεται στην περίπτωση παραγωγής του PE 8,12 (2). Ωστόσο, δεν παρατηρείται συστηματική εξάρτηση του D συναρτήσει της δομής και των συνθηκών του ενζυμικού πολυμερισμού.

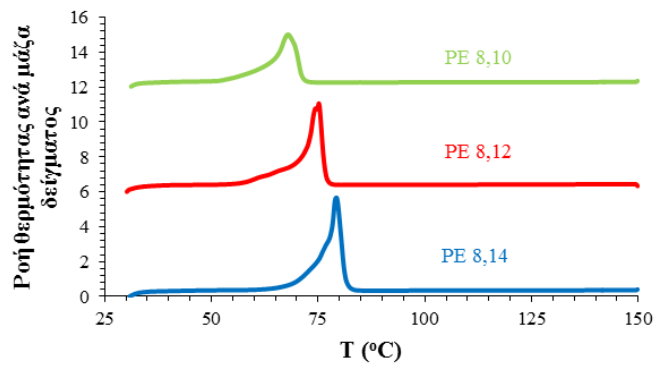
6.6.2 Επίδραση στις επιτυγχανόμενες θερμικές ιδιότητες

Στον πίνακα 6.29 που ακολουθεί αποτυπώνονται οι θερμικές ιδιότητες όλων των ποιοτήτων των πολυεστέρων που παράχθηκαν μέσω ενζυμικού πολυμερισμού και εν συνεχεία παρουσιάζονται διαγράμματα που αποτυπώνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των πολυεστέρων.

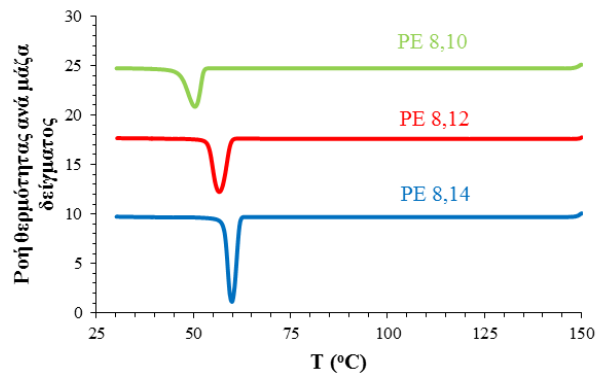
Πίνακας 6.29: Αποτελέσματα ανάλυσης των θερμικών ιδιοτήτων των παραχθέντων πολυεστέρων μέσω DSC και TGA

	DSC					TGA		
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)	Υπόλ.%
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)		
PE 8,10	67,2±0,3	102,0±7,4	50,8±0,6	89,5±4,5	65,0±0,8	86,7±5,0	421,3±0,0	0,97
PE 8,12 (scale-up) (1)	73,9±0,1	142,7±3,2	59,9±0,1	111,9±0,5	74,0±0,1	109,6±0,6	419,3±1,9	0,97
PE 8,12 (scale-up) (2)	74,3±0,4	151,6±2,2	57,9±0,9	121,4±0,9	73,4±0,0	122,4±1,3	417,8±1,9	1,10
PE 8,12 (scale-up) (3)	71,9±0,2	119,9±9,3	56,1±1,3	106,3±1,1	70,0±1,1	106,4±0,1	417,1±2,7	1,14
PE 8,14	78,8 ±0,4	149,6±1,1	61,0±0,1	134,4±2,1	74,8±0,9	139,6±0,8	418,4±1,0	1,07
CO-PE 8,12/4	67,2±0,3	102,0±7,4	50,8±0,6	89,5±4,5	65,0±0,8	86,7±5,0	420,9±3,5	0,48

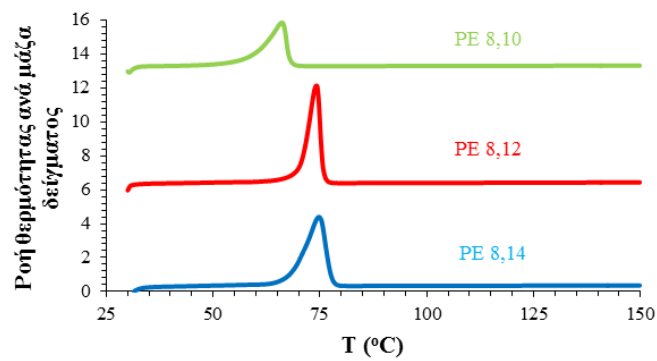
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα που απεικονίζουν τη ροή θερμότητας ανά μάζα δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη τήξη, την κρυστάλλωση από τήγμα και τη δεύτερη τήξη των πολυεστέρων.



(α)



(β)



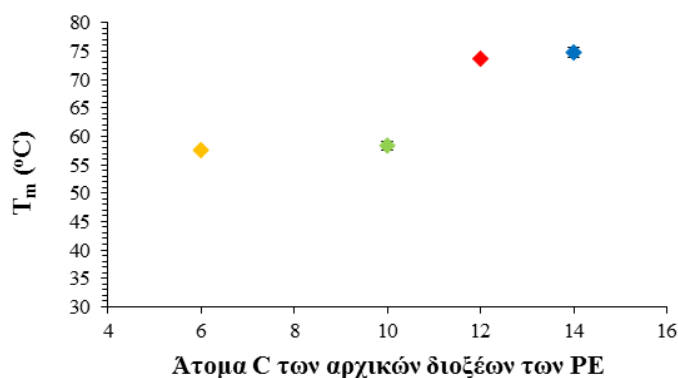
(γ)

Σχήμα 6.13: DSC καμπύλες των πολυεστέρων που παράχθηκαν με ενζυμικό πολυμερισμό (α) 1^η τήξη (β) κρυστάλλωση, (γ) 2^η τήξη (10°C/ min)

Τα σημεία κρυστάλλωσης και τήξης αποτελούν εγγενώς χαρακτηριστικά των πολυεστέρων και γι' αυτό το λόγο, όπως μπορεί να παρατηρηθεί οι διαφορές ενθαλπίας κρυστάλλωσης και δεύτερης τήξης είναι παραπλήσιες.

Τόσο κατά την πρώτη όσο και κατά την δεύτερη τήξη των αλειφατικών πολυεστέρων, η θερμοκρασία τήξης και η ενθαλπία τήξης αυξάνονται συναρτήσει του μήκους του αλειφατικού διοξέος (Σχήμα 6.13 α,γ).

Στο διάγραμμα του σχήματος 6.14 αποτυπώνονται τα σημεία τήξης των πολυεστέρων: PE 8,10, PE 8,12, PE 8,14, αλλά και του PE 8,6. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 6.4, ο PE 8,14 πλησιάζει στη δομή του πολυαιθυλενίου λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης των εστερικών δεσμών και επομένως οι θερμικές του ιδιότητες εμφανίζονται βελτιωμένες.



Σχήμα 6.14: Σημεία 1^{ης} τήξης των παραχθέντων πολυεστέρων βάσεως οκτανοδιόλης. Ο PE 8,6 έχει παραχθεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία του εργαστηρίου [2]

Στο διάγραμμα του σχήματος 6.15 παρουσιάζεται η κινητική της κρυστάλλωσης των πολυεστέρων: PE 8,10, PE 8,12 και PE 8,14.

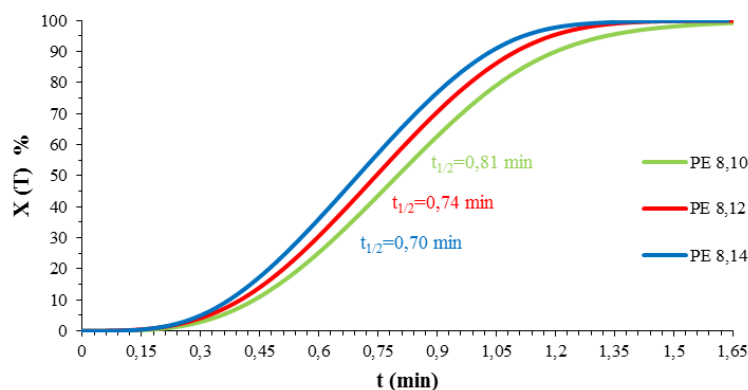
Κατά την κρυστάλλωση από τήγμα, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης επίσης αυξάνει συναρτήσει της αλειφατικής αλυσίδας του διοξέος, υποδεικνύοντας ταχύτερη κρυστάλλωση στην περίπτωση του PE 8,14. Αντίστοιχο συμπέρασμα προκύπτει και από την κατάστρωση της κινητικής κρυστάλλωσης μέσω των εξισώσεων [1]:

$$X(T) = \frac{\int_{T_o}^T (dH_o / dT) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \quad (5.1)$$

$$t = \frac{(T_o - T_p)}{a} \quad (5.2)$$

όπου T_o και T_∞ οι θερμοκρασίες στις οποίες η κρυστάλλωση αρχίζει και τελειώνει, dH_c/dT ο ρυθμός ροής θερμότητας, T_p η θερμοκρασία στη χρονική στιγμή κρυστάλλωσης t και a ο ρυθμός ψύξης.

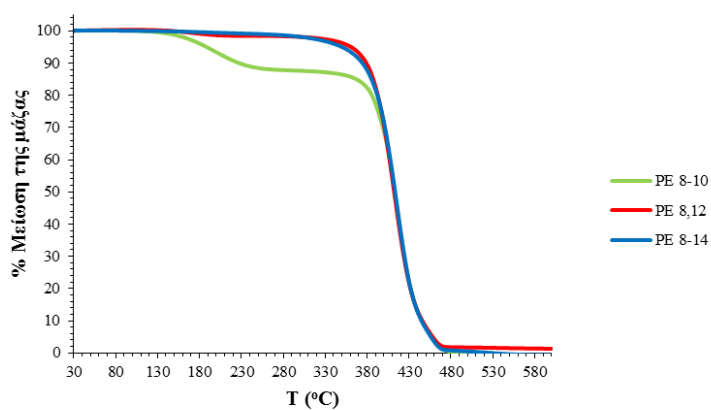
Επομένως και με βάση το διάγραμμα του σχήματος 6,15, ο PE 8,14 παρουσιάζει μεγαλύτερη κρυσταλλωσιμότητα σε σχέση με τον PE 8,12 και PE 8,10. Αντίστοιχη μελέτη που έγινε συγκρίνοντας τους αλειφατικούς πολυεστέρες του ηλεκτρικού οξέος με διαφορετικού μήκους διόλες (π.χ. πολυ(ηλεκτρικός αιθυλεστέρας), πολυ(ηλεκτρικός προπυλεστέρας) και πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS)) διαπιστώθηκε ταχύτερη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση για το PBS και αποδόθηκε στην μεγαλύτερη ευελιξία της βουτανοδιόλης ως μέρος της επαναλαμβανόμενης δομής σε σχέση με τις μικρότερου μήκους άλλες δυο διόλες [8].



Σχήμα 6.15: Κινητική μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης από τήγμα των πολυεστέρων που παράχθηκαν με ενζυμικό πολυμερισμό (ρυθμός ψύξης 10°C/min)

Στο διάγραμμα του σχήματος 6.16 αποτυπώνεται η πορεία της διαδικασίας θερμικής αποικοδόμησης των PE 8,10, PE 8,12 και PE 8,14. Καταρχήν παρατηρείται ότι ο PE 8,10

παρουσιάζει αποικοδόμηση δυο σταδίων, ενώ οι υπόλοιποι δυο πολυεστέρες ενός σταδίου. Έτσι, για τον PE 8,10 η έναρξη της αποικοδόμησης είναι στους 160 °C ενώ για τους PE 8,12 και PE 8,14 είναι σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία 396 και 398 °C. Στην περίπτωση του PE 8,6, επίσης παρατηρήθηκε θερμική αποικοδόμηση δυο σταδίων [1] με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται ότι για μήκος διοξέος μικρότερο από 12 άτομα άνθρακα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες να είναι θερμικά ασταθείς. Τέλος, και για τους τρεις πολυεστέρες (PE 8,10, PE 8,12, PE 8,14) ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας εντοπίστηκε σε θερμοκρασία 418-420 °C.



Σχήμα 6.14: % Μείωση της μάζας των PE 8,10, PE 8,12 και PE 8,14 κατά τη διαδικασία θερμικής αποικοδόμησης (Ανάλυση TGA)

6.7 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Vouyiouka S, Topakas E, Katsini A, Papaspyrides C, Christakopoulos P. A green route for the preparation of aliphatic polyesters via lipase-catalyzed prepolymerization and low-temperature post polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. **In Press**
- 2) Κατσίνη Α, Ενζυμική Σύνθεση Πολυεστέρων, Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π, Αθήνα **2010**, σελ. 107-116
- 3) Xu J, Guo BH. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, **2010**; 14: 347-388
- 4) Takasu A, Iio Y, Oishi Y, Narukawa Y, Hirabayashi T. Environmentally Benign Polyester Synthesis by Room Temperature Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acid and Diol. *Macromolecules*. **2005**; 38: 1048-1050
- 5) Bikiaris D, Papageorgiou Z, Achilias D. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**; 91: 31-43
- 6) Binns F, Harffey P, Roberts SM, Taylor A. Studies of Lipase-Catalyzed Polyesterification of an Unactivated Diacid/Diol System. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1998; 36: 2069-2080
- 7) Marty A, Dossat V, Condoret JS. Continuous operation of lipase-catalyzed reactions in nonaqueous solvents: Influence of the production of hydrophilic compounds. *Biotechnology and Bioengineering*. **1997**; 56: 232
- 8) Papageorgiou G, Bikiaris D. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer*. **2005**; 46: 12081-12092
- 9) Linko YY, Wang ZL, Seppala J. Lipase-catalyzed linear aliphatic polyester synthesis I norganic solvent. *Enzyme and Microbial Technology*. **1995**; 17: 506-511
- 10) Mahapatro A, Kalra B, Kumar A, Gross R. Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity and End-Group Structure. *Biomacromolecules*. **2003**; 4: 544-551

- 11) Li G, Yao D, Zong M. Lipase-catalyzed synthesis of biodegradable copolymer containing malic acid units in solvent-free system. *European Polymer Journal*. **2008**; 44: 1123-1129
- 12) Yang Y, Lu W, Zhang X, Xie W, Cai M, Gross R. Two-Step Biocatalytic Route to Biobased Functional Polyesters from ω -Carboxy Fatty Acids and Diols. *Biomacromolecules*. **2010**; 11: 259-268

Κεφάλαιο 7^ο: Μελέτη μεταπολυμερισμού των PE 8,12 και PE 8,14

7.1 Σκοπός

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι διεργασίες μεταπολυμερισμού των PE 8,12 και PE 8,14, που είχε ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους, με έμφαση στο μοριακό βάρος.

Επιπρόσθετα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, της ανάλυσης ακραίων καρβοξυλάδων, της φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Βάσει των αποτελεσμάτων εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με το ποσοτό επιτυχίας ή αποτυχίας των δοκιμών μεταπολυμερισμού που διεξήχθησαν.

7.2 Μελέτη μεταπολυμερισμού του PE 8,12

Όσον αφορά τον πολυεστέρα PE 8,12 έγιναν προσπάθειες μεταπολυμερισμού και βελτίωσης των χαρακτηριστικών του σε διάφορες θερμοκρασίες στο Rotavapor R-210 (διεργασία υπό κενό, παράγραφος 5.4.1). Από μία ποιότητα PE 8,12 (PE 8,12 scale-up 1, παράγραφος 6.3.2) χρησιμοποιήθηκαν δείγματα για δοκιμές μεταπολυμερισμού στις θερμοκρασίες 60, 65 και 70 °C (μεταπολυμερισμοί στερεάς κατάστασης) για 10 ώρες, ενώ από μία άλλη ποιότητα (PE 8,12 scale-up 2, παράγραφος 6.3.2) έγιναν δοκιμές στις θερμοκρασίες: 70 °C για 20 ώρες και 100 °C (μεταπολυμερισμός τήγματος) για 10 ώρες, με και χωρίς καταλύτη (Irgafos 168, 3800 ppm). Τέλος, έγινε προσπάθεια μεταπολυμερισμού του PE 8,12 που παρήχθη σε ακραίες συνθήκες στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (διεργασία με φέρον άζωτο 5.4.2).



Σχήμα 7.1: Διεργασία μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 65 °C

Ενδεικτικά όλες οι δοκιμές που έγιναν παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1 που ακολουθεί:

Πίνακας 7.1: Ποσότητες και συνθήκες των προϊόντων μεταπολυμερισμού PE 8,12

	Μάζα (g)	Κοκκομετρία	T (°C)	t (h)	Διεργασία	Απώλειες (g)
PE 8-12 scale-up (1)	1,5008	πούδρα	60	10	Κενό	0,0254
PE 8-12 scale-up (1)	1,5127	πούδρα	65	10	Κενό	0,0520
PE 8-12 scale-up (1)	1,5149	πούδρα	70	10	Κενό	0,0751
PE 8-12 scale-up (2)	2,2016	πούδρα	100	10	Κενό	0,2541
PE 8-12 + Irgafos 168 (7,8g~4000ppm)	2,0995	πούδρα	100	10	Κενό	0,1765
PE 8-12 scale-up (2)	1,5020	πούδρα	70	20	Κενό	0,0610
PE 8-12 ακραίων συνθηκών	1,9963	νιφάδες	70	48	Αζωτο (210mL/min)	0,0111

Τα φάσματα των μεταπολυμερισμένων PE 8,12 είναι όμοια με εκείνα του PE 8,12 (προπολυμερές) και το μοριακό βάρος υπολογίζεται και εδώ από τη σχέση 4.1.

Πίνακας 7.2: Χαρακτηρισμός των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12

T _{μεταπολ.} (°C)	T _m (°C)	T _m -T _{μεταπολ.} (°C)	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ		ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR		
			[n]* (dL/g)	Δ[n] %	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	Δ[M _n] %	OH*** (meq/kg)
PE 8,12 scale-up (1)	74,1		0,277±0,004		70,031±0,455	7165		209,108
60, 10h		14,1	0,306±0,002	10%	78,572±0,558	7571	7%	194,135
65, 10h		9,1	0,298±0,003	8%	79,323±0,694	7146	0%	200,554
70, 10h		4,1	0,307±0,008	11%	85,892±0,157	7166	0%	193,203
PE 8,12 scale-up (2)	74,1		0,321±0,006		196,459±3,012	8069		52,112
70, 20h		4,1	0,316±0,010	-2%	195,065±5,844	8121	1%	51,220
100, 10h		-25,9	0,337±0,005	5%	166,436±3,050	8251	3%	75,959
100+Irg 168, 10h		-25,9	0,318±0,000	-1%	174,199±0,216	-	-	-
PE 8,12 (3)	71,9		0,221±0,016		216,210±4,559	6967		70,856
70, 48h, N ₂		1,9	0,303±0,004	37%	214,292±1,376	7524	8%	51,532

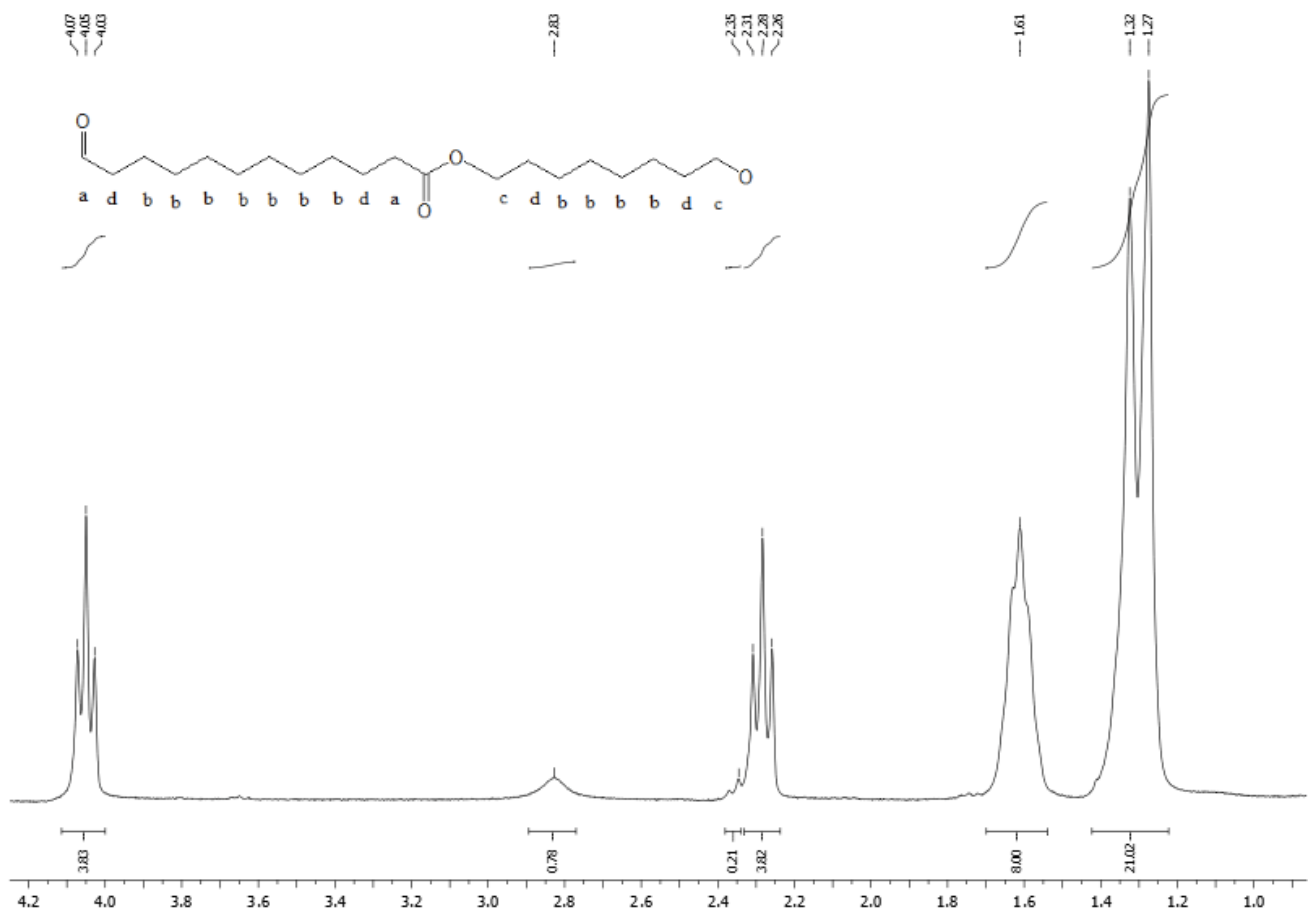
*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

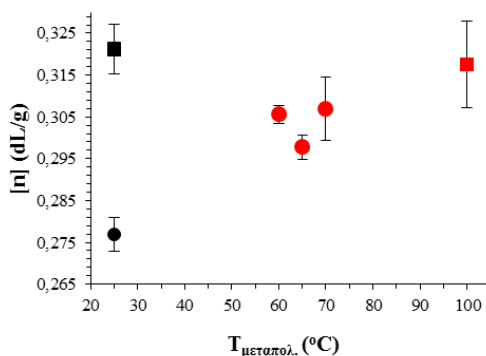
Η μελέτη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PE 8,12 στους 60 °C υπό κενό (η πιο επιτυχής) οδήγησε σε αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους 10 % με αντίστοιχη αύξηση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους κατά 7 %. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας

μεταπολυμερισμού υπό κενό στους 100 °C, όπου πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός τήγματος, δεν επέφερε σημαντική αύξηση του ιξώδους και του μοριακού βάρους ($\Delta n=5\%$ και $\Delta \overline{M}_n=3\%$) και η εικόνα δεν βελτιώθηκε μετά την προσθήκη του τριδραστικού φωσφίτη Irgafos 168, ο οποίος έχει βρεθεί να δρα καταλυτικά κατά τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του πολυαμιδίου 6,6 [1]. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσία του καταλύτη Irgafos 168 στο ¹H-NMR φάσμα (σχήμα 7.2) δε διαφαίνεται η κορυφή των υδρογόνων που βρίσκονται στη θέση e και αντιστοιχούν στο άτομο του άνθρακα (C) που βρίσκεται δίπλα από την ακραία υδροξυλομάδα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η φωσφορική ένωση έχει την ικανότητα να προσδένεται στις ακραίες υδροξυλομάδες.

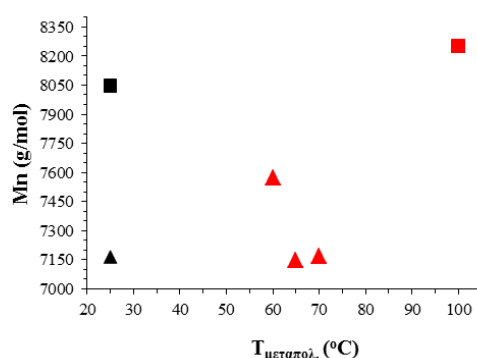


Σχήμα 7.2: Φάσμα ¹H-NMR του μεταπολυμερισμένου PE 8,12 στους 100°C με προσθήκη του καταλύτη Irgafos 168

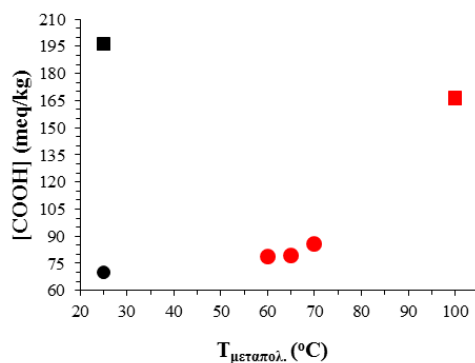
Παρακάτω ακολουθούν διαγράμματα που απεικονίζουν τις μεταβολές στους οριακούς αριθμούς ιξώδους, στις καρβοξυλομάδες και στα μοριακά βάρη των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12.



Σχήμα 7.3: Οριακοί αριθμοί ιξώδους των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C (●: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 1, ■: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 2)



Σχήμα 7.4: Μοριακά βάρη Mn των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C (▲: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 1, ■: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 2)



Σχήμα 7.5: Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C

(●: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 1, ■: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 2)

Κατά την εξέλιξη του μεταπολυμερισμού, ειδικά στη θερμοκρασία των 60 °C, όπου διαπιστώθηκε η σημαντικότερη αύξηση του μοριακού βάρους (7 %), παρατηρήθηκε σχεδόν

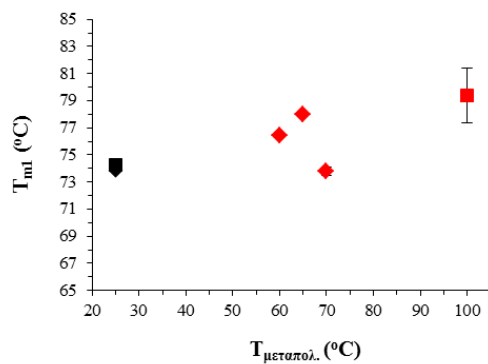
σταθερή συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων, ένδειξη πραγματοποίησης κυρίως αντιδράσεων μετεστεροποίησης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της διεργασίας υπό κενό με αυτά της διεργασίας σε φέρον άζωτο στους 70 °C και για 48 ώρες, διαπιστώθηκε η σημαντικότερη αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους κατά 37 % και του μοριακού βάρους από 6967 σε 7524 g/mol ($\Delta \overline{M}_n = 8\%$) υποδεικνύοντας την καλύτερη απαγωγή του παραπροϊόντος στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης.

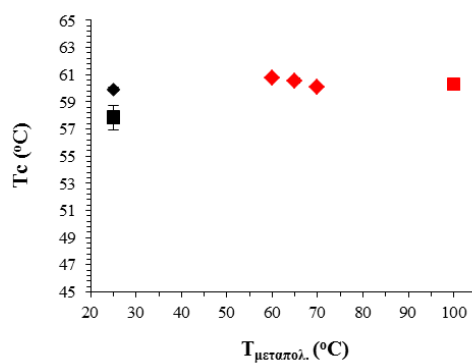
Οι θερμικές ιδιότητες των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 αποτυπώνονται στον Πίνακα 7.3 και στα γραφήματα του σχήματος 7.6 (α,β,γ). Τα σημεία κρυστάλλωσης και δεύτερης τήξης των μεταπολυμερισμένων πολυεστέρων δε μεταβλήθηκαν σε σχέση με αυτά του αντίστοιχου προπολυμερούς. Αντίθετα, το σημείο τήξης κατά την πρώτη θέρμανση του προϊόντος παρουσίασε αύξηση, προφανώς λόγω της κρυστάλλωσης (ανόπτησης) που πραγματοποιήθηκε κατά τον μεταπολυμερισμό και η οποία οδήγησε σε αναδιαμόρφωση των κρυσταλλικών περιοχών, ώστε να περιέχουν τελειότερους κρυστάλλους [2]. Τα υψηλότερα αυτά T_m δεν διατηρήθηκαν κατά τη δεύτερη τήξη, καθώς η μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση κατά την ανάλυση DSC οδήγησε σε θερμικά ασταθέστερους κρυστάλλους και συνεκδοχικά σε χαμηλότερα T_m .

Πίνακας 7.3: Θερμικές ιδιότητες των προϊόντων μεταπολυμερισμού PE 8,12

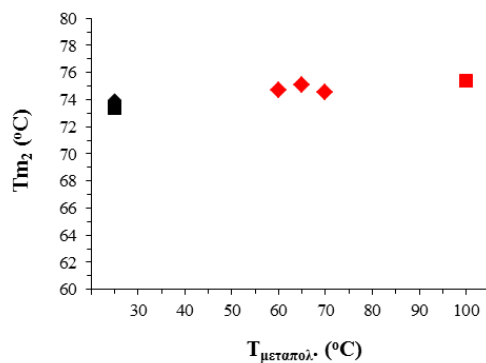
	DSC						TGA	
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)	Υπόλ. %
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)		
PE 8,12 scale-up (1)	73,9±0,1	142,7±3,2	59,9±0,1	111,9±0,5	74,0±0,1	109,6±0,6	419,3±1,9	0,98
60, 10h	76,5±0,1	149,4±5,0	60,7±0,0	112,8±4,2	74,7±0,1	110,7±5,9	417,3±2,9	0,98
65, 10h	78,0±0,1	147,8±3,0	60,6±0,2	115,0±1,0	75,1±0,1	112,8±1,2	420,3±0,0	0,33
70, 10h	73,8±0,3	121,8±2,7	60,1±0,1	111,1±2,9	74,5±0,0	107,9±3,3	419,6±0,2	0,49
PE 8,12 scale-up (2)	74,3±0,4	151,6±2,2	57,9±0,9	121,4±0,9	73,4±0,0	122,4±1,3	417,8±1,9	1,52
70, 20h	79,8±0,8	144,0±1,5	60,6±0,6	110,8±0,9	75,1±0,1	106,8±1,6	417,3±0,5	3,09
100, 10h	79,4±2,0	126,1±0,6	60,3±0,3	113,1±0,2	75,4±0,4	109,5±1,3	418,2±2,7	0,39
100+Irg 168, 10h	78,0±0,5	127,0±0,9	60,1±0,0	113,7±0,4	74,8±0,1	109,1±1,0	421,0±1,1	0,45
PE 8,12 (3)	71,9±0,2	119,9±9,3	56,1±1,3	106,3±1,1	70,0±1,1	106,4±0,1	417,1±2,7	1,13
70, 48h, N ₂	83,1±0,2	116,6±6,6	59,6±0,1	108,4±4,2	75,4±0,1	100,8±6,1	422,1±0,4	0,45



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 7.6: (α) 1^η τήξη των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C

(β) Κρυστάλλωση των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C

(γ) 2^η τήξη των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,12 στους 60, 65, 70 και 100 °C

(♦: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 1, ■: Προπολυμερές PE 8,12 scale-up 2)

Τέλος τα προϊόντα μεταπολυμερισμού του PE 8,12 παρουσιάζουν θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης από 418 έως 421°C.

7.3 Μελέτη μεταπολυμερισμού του PE 8,14

Όσον αφορά τον πολυεστέρα PE 8,14 έγιναν προσπάθειες μεταπολυμερισμού και βελτίωσης των χαρακτηριστικών του σε τρεις θερμοκρασίες μόνο στο Rotavapor R-210 (διεργασία υπό κενό). Συγκεκριμένα έγιναν δοκιμές στις θερμοκρασίες: 64, 69 και 74 °C για 10 ώρες. Ενδεικτικά όλες οι δοκιμές που έγιναν παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4 που ακολουθεί:

Πίνακας 7.4: Ποσότητες και συνθήκες των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14

	Μάζα (g)	Κοκκομετρία	T (°C)	t (h)	Διεργασία	Απώλειες (g)
PE 8-14	1,5140	Πούδρα	64	10	Κενό	0,0462
PE 8-14	1,5560	Πούδρα	69	10	Κενό	0,0944
PE 8-14	1,6756	Πούδρα	74	10	Κενό	0,1703

Πίνακας 7.5: Χαρακτηρισμός των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14

T (°C)	T _m	T _m -T	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ		ΑΚΡΑΙΕΣ ΟΜΑΔΕΣ	¹ H-NMR		
			[η]* (dL/g)	Δ[η] %	COOH** (meq/kg)	M _n (g/mol)	ΔM _n %	OH*** (meq/kg)
PE 8,14	78,8		0,251±0,015		81,392±1,283	5353		292,201
64		14,8	0,221±0,007	-12%	89,025±17,712	4739	-12%	333,005
69		9,8	0,235±0,002	-7%	60,861 ±0,131	5041	-6%	335,872
74		4,8	0,228±0,003	-9%	70,640 ±4,766	3306	-38%	534,255

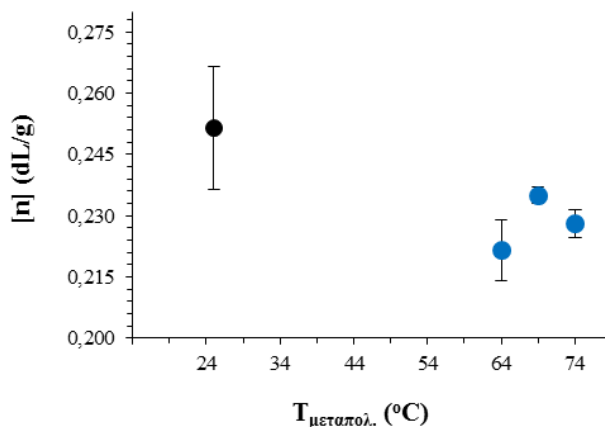
*0,5% w/v σε CHCl₃ 30 mL

**0,5 g σε CHCl₃ 20 mL+ BeOH 20 mL

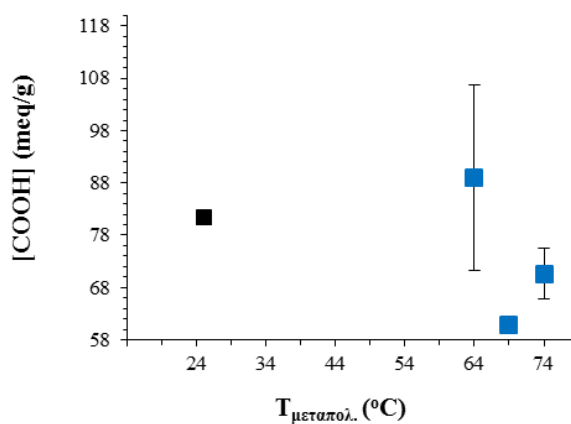
*** Οι υδροξυλομάδες υπολογίζονται από τη σχέση $[OH] = \frac{2 \cdot 10^6 - \overline{M}_n \cdot [COOH]}{\overline{M}_n}$

Τόσο βάσει της ιξωδομετρίας όσο και της ανάλυσης ¹H-NMR, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο μεταπολυμερισμός του PE 8,14 δεν ήταν επιτυχής. Είναι πιθανό να σημειώθηκε υδρολυτική αποικοδόμηση, λόγω υγρασίας ή θερμική αποικοδόμηση που οδήγησε σε σχάση των αλυσίδων και συνεκδοχικά σε μείωση του ιξώδους και των μοριακών βαρών.

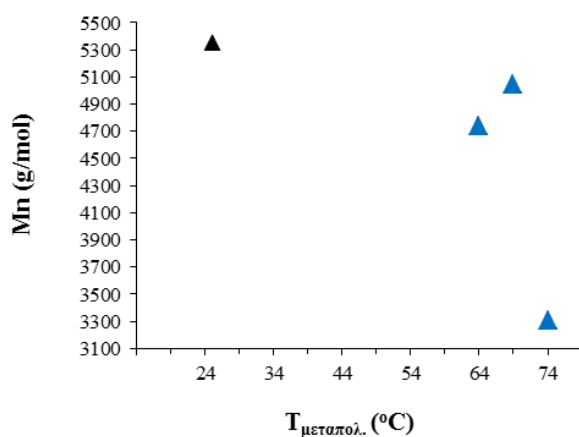
Παρακάτω ακολουθούν διαγράμματα που απεικονίζουν τις μεταβολές στους οριακούς αριθμούς ιξώδους, στις καρβοξυλομάδες, στα μοριακά βάρη των προϊόντων μεταπολυμερισμένου του PE 8,14.



Σχήμα 7.7: Οριακές τιμές ιξώδους των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C (●: Προπολυμερές PE 8,14)



Σχήμα 7.8: Συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C (■: Προπολυμερές PE 8,14)

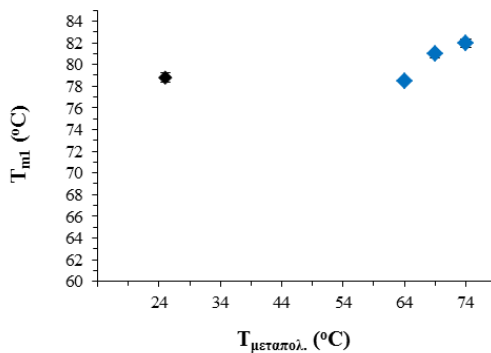


Σχήμα 7.9: Μοριακά βάρη Mn των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C (▲: Προπολυμερές PE 8,14)

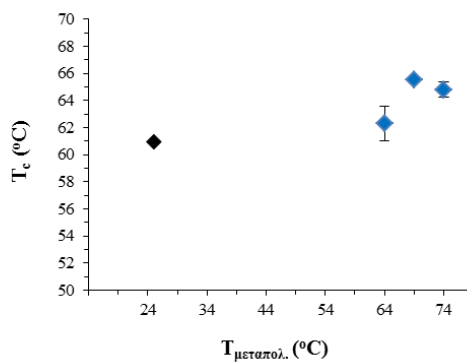
Πίνακας 7.6: Θερμικές ιδιότητες των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14

	DSC						TGA	
	Πρώτη τήξη		Κρυστάλλωση		Δεύτερη τήξη		T_d (°C)	Υπόλειμα %
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)		
PE 8,14	78,8±0,4	149,6±1,1	61,0±0,1	134,4±2,1	74,8±0,9	139,6±0,8	418,4±1,0	0,00
64	78,5±0,1	151,5±2,5	62,3±1,3	129,2±1,8	76,9±0,7	133,4±1,4	422,8±3,9	1,53
69	81,0±0,4	139,1±5,4	65,5±0,0	119,3±2,0	79,2±0,2	119,1±3,0	422,0±0,3	1,10
74	82,0±0,4	130,4±4,0	64,8±0,6	123,5±3,1	79,1±0,3	125,1±5,8	423,3±2,1	0,17

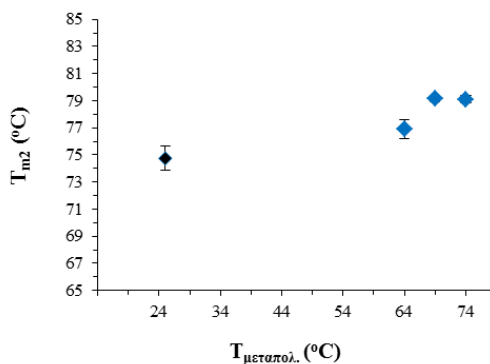
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μεταβολές των θερμικών ιδιοτήτων (T_m , T_c , T_d) των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 7.10: (α) 1^η τήξη των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C

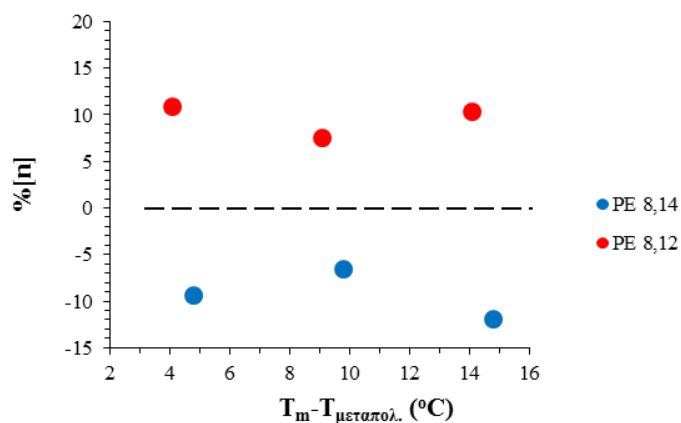
(β) Κρυστάλλωση των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C

(γ) 2^η τήξη των προϊόντων μεταπολυμερισμού του PE 8,14 στους 64, 69 και 74 °C

(♦: Προπολυμερές PE 8,14)

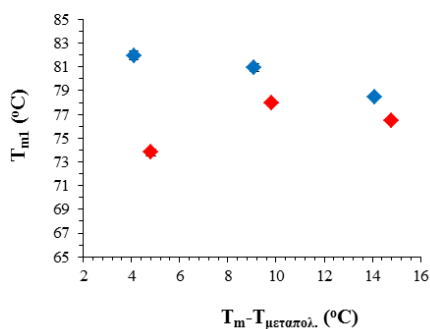
7.4 Επίδραση της δομής των αλειφατικών πολυεστέρων στις διεργασίες μεταπολυμερισμού

Από το ακόλουθο διάγραμμα γίνεται φανερό πως ο μεταπολυμερισμός του PE 8,12 οδήγησε σε προϊόντα υψηλότερου ιξώδους. Αντιθέτως ο μεταπολυμερισμός του PE 8,14 δεν ήταν επιτυχής, πιθανώς λόγω φαινομένων αποικοδόμησης.

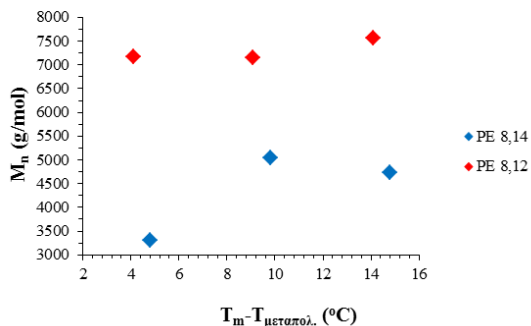


Σχήμα 7.11: Ποσοστό μεταβολής του ιξώδους των μεταπολυμερισμένων PE 8,12 και 8,14

Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, ακόμα και όταν δεν υπήρξε σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους ο μεταπολυμερισμός οδήγησε σε αύξηση του σημείου τήξης (1^η θέρμανση), γεγονός που υποδηλώνει ότι για τα υπό μελέτη μοριακά βάρη σημαντικότερο ρόλο παίζει η επίδραση του μεταπολυμερισμού ως τεχνική κρυστάλλωσης και όχι η τιμή του μοριακού βάρους του σχηματιζόμενου πολυεστέρα.



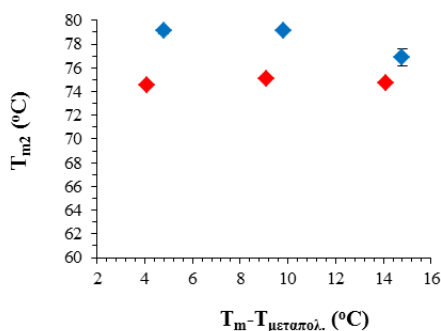
(α)



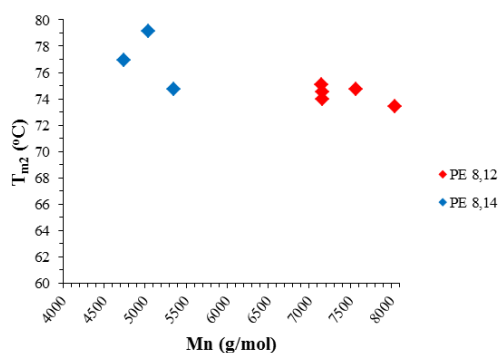
(β)

Σχήμα 7.12: Μεταβολή των σημείων 1^{ης} τήξης (α) και του μοριακού βάρους (β) συναρτήσει της διαφοράς $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$ των PE 8,12 και 8,14

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και με τα αποτελέσματα της δεύτερης θέρμανσης όπου διαφαίνεται ότι κάτω από τις ίδιες συνθήκες μη ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης οι αλειφατικοί πολυεστέρες PE 8,12 και PE 8,14 δεν σημειώνουν αύξηση του σημείου τήξης με το μοριακό βάρος.



(α)



(β)

Σχήμα 7.13: Μεταβολή των σημείων 2^{ης} τήξης συναρτήσει της διαφοράς $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$ (α) και συναρτήσει του μοριακού βάρους (β) των PE 8,12 και 8,14

7.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- 1) Fink J, Pfaendner R, Simon D, Papaspyrides CD, Vougiouka S. Process for the preparation of polyamides in the presence of a phosphonate (Ciba Specialty Chemicals Holdings Inc.). WO Patent 2007/006647: **2007**
- 2) Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satu T, Iura K. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. **2005**; 43: 2039

Κεφάλαιο 8^ο: Συμπεράσματα-Προτάσεις

8.1 Μελέτη ενζυμικού πολυμερισμού για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ενζυμική σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων πολυ(δεκανοϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,10), πολυ(δωδεκανοδιϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,12), πολυ(τετραδεκανοδιϊκού οκτυλεστέρα) (PE 8,14) και του συμπολυεστέρα πολυ(δωδεκανο-co-ηλεκτρικού οκτυλεστέρα) (CO-PE 8,12/4). Για τον ενζυμικό πολυμερισμό ακολουθήθηκε τεχνική αιωρήματος/διαλύματος, με διαλύτη το διφαινυλαιθέρα. Ως βιοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακινητοποιημένη λιπάση Novozym 435 σε ποσότητα 10 % w/w ως προς τη μάζα των μονομερών (*Candida antarctica lipase B*, CALB 1 % w/w).

Στη βιβλιογραφία έχουν σημειωθεί διάφορες τεχνικές ενζυμικού πολυμερισμού προς παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων, συμπολυεστέρων και εστεραμιδίων και το ένζυμο Novozym 435 χρησιμοποιείται κατά κόρον από τους ερευνητές προς αυτή την κατεύθυνση. Όσον αφορά το Novozym 435:

- ❖ Η χρήση του έχει σημειωθεί ακόμη και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C.
- ❖ Παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργότητα για μικρού και μετρίου μεγέθους ανθρακικές αλυσίδες. Συνεπώς, ο ρυθμός πολυμερισμού αναμένεται να μειωθεί όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του σχηματιζόμενου εστέρα.
- ❖ Με αύξηση της ποσότητας του ενζύμου που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού αυξάνεται και η μετατροπή του πολυμερισμού.
- ❖ Κατά την επαναχρησιμοποίηση του το ένζυμο παρουσιάζει μειωμένη ενεργότητα, χωρίς ωστόσο να υπάρχει συστηματική μελέτη ανακύκλωσης των ενζύμων και αναχρησιμοποίησης τους σε ενζυμικούς πολυμερισμούς.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια παραγωγής των PE 8,10, PE 8,12 και PE 8,14 και του συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4 με τεχνική αιωρήματος/διαλύματος, με χρήση διφαινυλαιθέρα και του ενζύμου Novozym 435 ως βιοκαταλύτη και η αντίδραση έλαβε χώρα στους 75 °C, υπό κενό για τέσσερις ώρες, ώστε να πραγματοποιείται απομάκρυνση του παραγόμενου παραπροϊόντος. Η προσπάθεια αυτή κρίθηκε επιτυχής, καθώς οι προαναφερόμενες συνθήκες διαπιστώθηκε πως οδήγησαν σε πολυεστέρες μεγαλύτερου

μοριακού βάρους σε σύγκριση με προηγούμενη εργασία του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών κατά την οποία πραγματοποιήθηκε ενζυμικός πολυμερισμός σε τολουόλιο, στους 75 °C και τη χρήση μοριακών κοσκίνων για την απομάκρυνση του νερού. Ο ενζυμικός πολυμερισμός στην παρούσα εργασία οδήγησε στην παραγωγή πολυεστέρων με οριακούς αριθμούς ιξώδους 0,251-0,321 dL/g και σταθμικές αποδόσεις 60-95 %, ενώ η στοιχειομετρία των ακραίων δραστικών ομάδων στο τελικό προϊόν μεταβαλλόταν ανάλογα με τις ποσότητες και τη δοκιμή. Συγκριτικά προηγούμενα πειράματα οδήγησαν σε PE 8,12 με χαμηλότερες τιμές $[\eta]=0,189$ dL/g και PE 8,14 με $[\eta]=0,181$ dL/g. Επιπρόσθετα, ο υπολογισμός του μοριακού βάρους έγινε βάσει των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ των πολυεστέρων, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων με μέσου-αριθμού μοριακό βάρος (\overline{M}_n) για τον PE 8,10 8000 g/mol, για τον PE 8,12 7200-8500 g/mol, για τον PE 8,14 5400 g/mol και για τον CO-PE 8,12/4 7846 g/mol. Στην παρούσα εργασία το μοριακό βάρος των πολυεστέρων υπολογίζεται για πρώτη φορά βάσει των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών.

Η διακύμανση της στοιχειομετρίας των ακραίων δραστικών ομάδων στα σχηματιζόμενα προπολυμερή αποτέλεσε ενδιαφέρουσα παρατήρηση, η οποία πρέπει ωστόσο να ελεγχθεί με συμπληρωματικές αναλύσεις σε μελλοντικές εργασίες. Για παράδειγμα, ορισμένα δείγματα με υψηλά ιξώδη διαλύματος παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων, ενώ θα έπρεπε να συμβαίνει το αντίθετο. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου είναι η δημιουργία διακλαδώσεων κατά μήκος των ανθρακικών αλυσίδων, η οποία οδηγεί σε φαινόμενη αύξηση του μοριακού βάρους, χωρίς ωστόσο κατανάλωση ακραίων δραστικών ομάδων. Ακόμη η υψηλή συγκέντρωση ακραίων καρβοξυλομάδων αποτελεί και ένδειξη μερικής αποικοδόμησης του υλικού. Από την άλλη πλευρά, στα περισσότερα σχηματιζόμενα προπολυμερή η συγκέντρωση των υδροξυλομάδων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των καρβοξυλομάδων. Αυτό κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στο γεγονός πως κατά τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ευνοούνται αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας με κατανάλωση της διόλης. Επομένως στο σχηματιζόμενο προπολυμερές τα μακρομόρια φέρουν κυρίως ως άκρα υδροξυλομάδες.

Ως προς τις παραμέτρους της ενζυμικής πολυεστεροποίησης, η μελέτη επικεντρώθηκε στον PE 8,12 και περιελάμβανε εξέταση της επίδρασης της κλίμακας, της διπλής προσθήκης του ενζύμου και ταυτόχρονα της συγκέντρωσης ενζύμου, της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Η μετάβαση της διεργασίας παραγωγής του PE 8,12 από

τη μικρή κλίμακα σε μεγαλύτερη κρίθηκε επιτυχής χωρίς μεγάλες αποκλίσεις στα χαρακτηριστικά μεγέθη του πολυεστέρα, ενώ στην προηγούμενη εργασία με χρήση μοριακών κοσκίνων (75 °C, τολουόλιο, αναρροή), η μετάβαση αυτή δεν είχε πραγματοποιηθεί με επιτυχία και είχε παρατηρηθεί σημαντική απόκλιση στις τιμές ιξώδους μεταξύ μικρής και μεγαλύτερης κλίμακας. Η διπλάσια προσθήκη ενζύμου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της σταθμικής απόδοσης (από 60 % σε 85 %), ενώ τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς δεν άλλαξαν σημαντικά. Συνεπώς η ποσότητα του βιοκαταλύτη επηρεάζει κυρίως την ποσότητα του πολυεστέρα που θα παραχθεί και όχι τον οριακό αριθμό του ιξώδους, ενώ οι θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα φαίνεται να έχουν υποβαθμιστεί ελαφρώς. Επίσης σε συνθήκες διπλάσιας ποσότητας ενζύμου, δυο φορές πιο πυκνού διαλύματος και θερμοκρασία αντίδρασης 90°C, ο PE 8,12 που προέκυψε είχε υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά και υποβαθμισμένες θερμικές ιδιότητες.

Ως προς την επίδραση της δομής του μονομερούς διοξέος οι πολυεστέρες PE 8,10 και PE 8,12, όπως επίσης και ο συμπολυεστέρας CO-PE 8,12/4 παρουσιάζουν μεγαλύτερα μοριακά βάρη σε σύγκριση με τον πολυεστέρα PE 8,14, δηλώνοντας την μικρότερη δραστικότητα του τετραδεκανοδιϊκού οξέος σε σχέση με το δεκανοδιϊκό και το δωδεκανοδιϊκό.

Η δομή του παραγόμενου αλειφατικού πολυεστέρα επιδρά σημαντικά και στις θερμικές ιδιότητες αυτού. Πιο αναλυτικά, οι PE 8,10, PE 8,12 και PE 8,14 παρουσίασαν σημεία 1^{ης} τήξης μεταξύ 67,2 και 78,8 °C και ενθαλπίες τήξης μεταξύ 102,0 και 151,6 J/g, ενώ για τον συμπολυεστέρα το σημείο 1^{ης} τήξης ήταν 64,5 °C με ΔH_m 119,0 J/g. Τα σημεία 2^{ης} τήξης των πολυεστέρων ήταν μεταξύ 65,0 και 74,8 °C και οι ενθαλπίες τήξης μεταξύ 86,7 και 139,6 J/g, ενώ για τον συμπολυεστέρα το σημείο τήξης ήταν 64,4 °C με ΔH_m 95,3 J/g. Έτσι, ο πολυεστέρας PE 8,14 παρουσιάζει υψηλότερο σημείο τήξης σε σύγκριση με τους πολυεστέρες PE 8,10 και PE 8,12 και τον συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4, γεγονός το οποίο αποδίδεται στο μεγαλύτερο μήκος της πολυανθρακικής αλυσίδας. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα του μονομερούς διοξέος τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται ως τάση του πολυεστέρα να πλησιάζει την κρυσταλλική δομή και τη θερμοκρασία τήξης του πολυαιθυλενίου. Οι εστερικοί δεσμοί λειτουργούν ως ακαθαρσίες/ατέλειες στις κρυσταλλικές δομές του πολυμερούς και γι' αυτό το λόγο όσο η απόσταση μεταξύ δύο εστερικών ομάδων αυξάνεται ο αριθμός των ατελειών μειώνεται και συνεκδοχικά η T_m και ΔH_m αυξάνονται.

Κατά το σχηματισμό του συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4 μειώνονται σημαντική η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης, καθώς η παρουσία του συνμονομερούς δρα ως ακαθαρσία/ατέλεια στο κρυσταλλικό πλέγμα, μειώνοντας τη συνοχή των μακροαλυσίδων.

Ακόμη τα σημεία κρυστάλλωσης των πολυεστέρων ήταν μεταξύ 50,8 και 61,0 °C και του συμπολυεστέρα 47,5 °C, με υψηλότερους ρυθμούς κρυστάλλωσης στην περίπτωση του PE 8,14. Η ταχύτερη κρυστάλλωση του μακρύτερου πολυεστέρα μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ευελιξία της αλυσίδας και συνεπώς στην αυξημένη κινητικότητα της σε κατάσταση τήγματος που διευκολύνει την αναδίπλωση της. Τα σημεία πρώτης τήξης των PE 8,12 και PE 8,14 συμφωνούν με προηγούμενα πειράματα σε τολουόλιο (75 °C, αναρροή διαλύτη, μοριακά κόσκινα), ωστόσο οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και δεύτερης τήξης που αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά των πολυεστέρων είναι αυξημένες, γεγονός που επιβεβαιώνει τη βελτίωση της μεθόδου.

Από τις αναλύσεις TGA παρατηρείται ότι ο PE 8,10 παρουσιάζει αποικοδόμηση δυο σταδίων, όπως και ο PE 8,6 που έχει αναλυθεί σε προηγούμενη εργασία, ενώ οι υπόλοιποι δυο πολυεστέρες παρουσιάζουν αποικοδόμηση ενός σταδίου. Έτσι, για τον PE 8,10 η έναρξη της αποικοδόμησης είναι στους 160 °C ενώ για τους PE 8,12 και PE 8,14 είναι σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία 396 και 398 °C. Βάσει αυτών μπορεί να θεωρηθεί ότι για μήκος διοξέος μικρότερο από 12 άτομα άνθρακα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι θερμικά ασταθείς. Τέλος, και για τους τρεις πολυεστέρες (PE 8,10, PE 8,12, PE 8,14), όπως και για τον συμπολυεστέρα CO-PE 8,12/4 ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας εντοπίστηκε σε θερμοκρασία 418-420 °C. Οι PE 8,12 και PE 8,14 των πειραμάτων σε τολουόλιο παρουσίαζαν χαμηλότερες T_d από 411,8 έως 414,9 °C.

Σε επόμενη εργασία θα μπορούσε να μελετηθεί η χρήση διαφορετικών ενζύμων προκειμένου να διεξαχθεί ο ενζυμικός πολυμερισμός προς παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων υψηλότερου μοριακού βάρους. Ακόμη θα μπορούσε να γίνει δοκιμή και διαφορετικής τεχνικής ενζυμικού πολυμερισμού, όπως είναι η τεχνική μάζας που συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία.

8.2 Μελέτη ενζυμικού πολυμερισμού για την παραγωγή αλειφατικών πολυεστέρων

Εν συνεχεία τα προπολυμερή PE 8,12 και PE 8,14 υφίστανται μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης σε θερμοκρασίες κοντά στα σημεία τήξης τους: $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$ από 4 έως 14 °C για τον PE 8,12, υπό κενό και σε φέρον άζωτο, και $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$ από 4,8 έως 14,8 °C για τον PE 8,14, υπό κενό. Τόσο βάσει της ιξωδομετρίας όσο και της ανάλυσης ¹H-NMR, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο μεταπολυμερισμός του PE 8,14 δεν ήταν επιτυχής, καθώς υποβαθμίστηκαν τα χαρακτηριστικά του πολυεστέρα πιθανώς λόγω υδρολυτικής ή θερμικής αποικοδόμησης, που οδήγησε σε σχάση των αλυσίδων με αποτέλεσμα να σημειωθεί μείωση του οριακού αριθμού ιξώδους και του μοριακού βάρους.

Ως προς τις διεργασίες υπό κενό, ο PE 8,12 μεταπολυμερίστηκε σε στερεά κατάσταση στις θερμοκρασίες 60, 65 και 70 °C, για 10 ώρες και η πιο πετυχημένη οδός ήταν στους 60 °C, εφόσον οδήγησε σε αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους κατά 10 % με αντίστοιχη αύξηση του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους κατά 7 %. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 100 °C (τεχνική τήγματος) δεν επέφερε σημαντική αύξηση του ιξώδους και του μοριακού βάρους ($\Delta n = 5\%$ και $\Delta \overline{M}_n = 3\%$).

Αύξηση του χρόνου αντίδρασης για τη θερμοκρασία των 70 °C κατά 10 ώρες (20 ώρες συνολικός χρόνος αντίδρασης) και χρήση καταλύτη (Irgafos 168) στους 100 °C (τεχνική τήγματος) ήταν αποτυχείς, καθώς είχαν ως αποτέλεσμα τη μείωση του οριακού αριθμού ιξώδους, υποδεικνύοντας παράλληλα φαινόμενα αποικοδόμησης του PE 8,12.

Ως προς τη διεργασία σε φέρον άζωτο, πραγματοποιήθηκε μεταπολυμερισμός του PE 8,12 σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης σε θερμοκρασία 70 °C για 48 ώρες, με ροή αζώτου (210 mL/min). Ο μεταπολυμερισμός αυτός παρουσίασε τα πιο θεαματικά αποτελέσματα με αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους κατά 37 % από 0,221 σε 0,303 dL/g και αύξηση του μοριακού βάρους κατά 8 % από 6967 σε 7524 g/mol, υποδεικνύοντας την καλύτερη απαγωγή του παραπροϊόντος στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης.

Οι μεταπολυμερισμοί που έλαβαν χώρα δεν είχαν σημαντική επίδραση στα σημεία κρυστάλλωσης και δεύτερης τήξης των προϊόντων μεταπολυμερισμού, καθώς δε μεταβλήθηκαν σε σχέση με αυτά των αντίστοιχων προπολυμερών. Αντίθετα, τα σημεία τήξης κατά την πρώτη θέρμανση του PE 8,12 παρουσίασαν αύξηση. Τα προϊόντα

μεταπολυμερισμού στους 60, 65, 70 και 100 °C είχαν T_m 76,5 °C, 78,0 °C, 73,8 °C και 79,4 °C αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή σημειώθηκε λόγω της κρυστάλλωσης (ανόπτυξης) που πραγματοποιήθηκε κατά τον μεταπολυμερισμό και η οποία οδήγησε σε αναδιαμόρφωση των κρυσταλλικών περιοχών, ώστε να περιέχουν τελειότερους κρυστάλλους. Τα υψηλότερα αυτά T_m δεν διατηρήθηκαν κατά τη δεύτερη τήξη, καθώς η μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση κατά την ανάλυση DSC οδήγησε σε θερμικά ασταθέστερους κρυστάλλους και συνεκδοχικά σε χαμηλότερα T_m . Βάσει των προαναφερόμενων διαφαίνεται η σημαντική επίδραση του μεταπολυμερισμού ως τεχνική κρυστάλλωσης.

Καταληκτικά, η τεχνική ενζυμικού πολυμερισμού, σε αντίθεση με τις απόπειρες μεταπολυμερισμού, που εφαρμόστηκε στο παρόν σύγγραμμα ήταν επιτυχής, αποδοτική και αρκετά ικανοποιητική συγκριτικά με άλλες τεχνικές. Το ενδιαφέρον τώρα θα μπορούσε να στραφεί στη μελέτη των αντιδράσεων μεταπολυμερισμού σε φέρον άζωτο, εφόσον στη διεργασία μεταπολυμερισμού στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης με φέρον άζωτο για την απομάκρυνση του παραγόμενου παραπροϊόντος σημειώθηκαν τα πιο θεαματικά αποτελέσματα όσον αφορά την αύξηση του οριακού αριθμού ιξώδους και του μοριακού βάρους του πολυεστέρα, αλλά και των θερμικών ιδιοτήτων του.