



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

---

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

# **Ανάπτυξη Διεργασιών Μεταπολυμερισμού και Ανακύκλωσης του Πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΙΩΑΝΝΑ-ΝΕΚΤΑΡΙΑ ΓΕΩΡΓΟΥΣΟΠΟΥΛΟΥ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ Ν. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ (ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΕΜΠ)**

**ΑΘΗΝΑ 2012**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιβλέπουσα καθηγήτρια της εργασίας ήταν η Δρ. Σταματίνα Βουγιούκα, Λέκτορας Ε.Μ.Π την οποία θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την αγαστή συνεργασία, την εμπιστοσύνη και υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου. Ακόμη ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη που με δέχθηκε για την εκπόνηση της παρούσας πειραματικής εργασίας και για την καθοδήγησή του.

Ευχαριστώ τον κ. Βασίλη Ερέσιο, Διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό, ΕΜΠ με τον οποίο είχα την τύχη να συνεργαστώ. Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω ακόμα στους υποψήφιους διδάκτορες Μαριάννα Τριάντου, Θάνο Πορφύρη και Σώζοντα Βασιλάκο, καθώς επίσης και στον Δρ. Δημήτρη Κορρέ, Ι.Δ.Α.Χ, για την όλη βοήθειά τους, τη στήριξη και τις συμβουλές τους, διευκολύνοντας ιδιαίτερα την προσπάθειά μου.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Μαρία Κανελλή, Στέλλα Παλκοπούλου και Σεμπάστιαν Μπελουλάι για το κλίμα συνεργασίας που δημιουργήθηκε κατά την παράλληλη εκπόνηση των διπλωματικών μας εργασιών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Sinisa Marinkovic, για την τεχνική συνεισφορά του στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας πλαστικών, αφού αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση στα συμβατικά μη διασπώμενα πλαστικά. Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS) είναι ένα σχετικά καινούριο υλικό στο χώρο της πλαστικής συσκευασίας με ιδιότητες ανταγωνιστικές άλλων συμβατικών πλαστικών. Επί του παρόντος παράγεται βιομηχανικά μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης μεταξύ της 1,4-βουτανοδιόλης και του ηλεκτρικού οξέος (πετροχημικής προέλευσης) υπό την παρουσία καταλύτη. Μελλοντικά αναμένεται η πλήρης απαγκίστρωση της παραγωγικής του διαδικασίας από την πετροχημική βιομηχανία, αφού υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής του ηλεκτρικού οξέος από ανανεώσιμες πρώτες ύλες καθώς και της βουτανοδιόλης από το βιολογικό ή βιοσυνθετικό ηλεκτρικό οξύ.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετά τον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) και τη θερμομηχανική σταθερότητα του PBS. Στις σελίδες που ακολουθούν γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση στις ιδιότητες του PBS και στις σύγχρονες μεθόδους παραγωγής του. Στο πειραματικό σκέλος εν συνεχεία παρουσιάζονται αναλυτικά οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, οι επιλεγθείσες διατάξεις διεξαγωγής του ΠΣΚ και των διαδοχικών κύκλων εκβολής καθώς επίσης και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών και την ανάλυση των τελικών προϊόντων. Στο τελευταίο κομμάτι της εργασίας παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των προϊόντων του ΠΣΚ και των διαδοχικών κύκλων εκβολής και αξιολογούνται τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά.

Κατά τη μελέτη της εφαρμογής της τεχνικής του ΠΣΚ, στόχος ήταν η επίτευξη της αύξησης του μοριακού βάρους του πολυμερούς, επιτρέποντας έτσι αφ' ενός τη μείωση του χρόνου αντίδρασης στην τεχνική τήγματος (προς αποφυγή φαινομένων αποικοδόμησης και υποβάθμισης των ποιοτικών χαρακτηριστικών του υλικού) και αφετέρου τη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού π.χ. τις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φράγματος. Οι παράμετροι της διεργασίας που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, η τεχνική απαγωγής των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων (διεργασία σε φέρον άζωτο ή υπό κενό) και ο βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα. Κριτήριο για την αποδοτικότητα της διεργασίας αποτέλεσε το επιτυγχανόμενο μοριακό βάρος, ενώ παράλληλα εξετάστηκε η επίδραση της διεργασίας στις θερμικές ιδιότητες του υλικού.

Όσον αφορά στη μελέτη της θερμομηχανικής σταθερότητας του βιοπολυμερούς, η διερεύνηση αυτή έγινε με στόχο τη μελλοντική εξέταση των τεχνολογιών ανακύκλωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο συγκεκριμένο βιοπολυμερές. Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι εκβολής, χρησιμοποιώντας ένα δικόχλιο εκβολέα με στόχο την εξεύρεση της επιδεκτικότητας επανεπεξεργασίας του υλικού και τον προσδιορισμό της επίδρασης των συνθηκών επανεπεξεργασίας στη μορφολογία, τις φυσικές και τις θερμικές ιδιότητές του. Επιπλέον γίνεται μια προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού αποικοδόμησης και των φαινομένων που συνδέονται με αυτή.

Και στους δύο άξονες η ανάλυση των υλικών περιλαμβάνει προσδιορισμό οριακού αριθμού ιξώδους μέσω ιξωδομετρίας διαλύματος, ακραίων καρβοξυλομάδων μέσω ποτενσιομετρικής

τιτλοδότησης, προσδιορισμό μοριακού βάρους και πολυδιασποράς μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC), δείκτη ροής τήγματος (MFI), και τέλος θερμικών ιδιοτήτων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

Η διεξαγωγή του ΠΣΚ σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (διεργασία με φέρον άζωτο) αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική στην επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους, εν αντιθέσει με τη διεξαγωγή του ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα (διεργασία υπό κενό). Η πιο καθοριστική παράμετροι για την επιτυχία της διεργασίας είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης, που συνδέεται με την κινητικότητα των αλυσίδων. Επιβεβαιώνεται επίσης η θετική επίδραση που ασκεί ο ΠΣΚ στην ποιότητα των κρυστάλλων και η αντιστρεπτότητα της επίδρασής του στις θερμικές ιδιότητες του βιοπολυμερούς.

Τέλος, όσον αφορά στη μελέτη της θερμομηχανικής σταθερότητας του βιοπολυμερούς, η εκτέλεση των διαδοχικών κύκλων εκβολής στη θερμοκρασία των 190 και 200 °C επιδρά έντονα στη ρεολογική του συμπεριφορά, προκαλώντας την αποικοδόμηση του υλικού μέσω της δημιουργίας διακλαδώσεων, η οποία αποτυπώνεται στη φαινόμενη αύξηση του μοριακού βάρους και την απότομη μείωση του δείκτη ροής τήγματος. Καθίσταται δηλαδή φανερό, ότι κατά την επανεπεξεργασία του πολυ(ηλεκτρικού)βουτυλεστέρα είναι σημαντικό να διατηρηθεί σταθερό το μοριακό βάρος, και κατ' επέκταση οι ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού, ώστε να διασφαλιστεί σταθερή, άνετη και ακίνδυνη επεξεργασία-παραγωγή.

## ABSTRACT

Due to the rise of concern to global environment in recent years, much attention has been paid to biodegradable polyesters. Responding to the increasing consumers concern on environmental issues and safe food packaging, poly(butylene succinate) (PBS) is expected to become an important source of bio-based material for food packaging in the near future. Currently it is produced from the transesterification reaction between 1,4-butanediol and petrochemical succinic acid in the presence of catalysts, while the estimated growth in bio-based succinic monomer would result in partially of wholly renewable PBS grades.

In this work, the Solid State Polymerization (SSP) and the thermo-mechanical degradation of PBS were studied. In the following sections of this work emphasis is given on the presentation of the properties and the state of art in the synthesis of PBS. The experimental part describes thoroughly the raw materials used, the selected experimental procedure and apparatus for the conduction of SSP trials and multiple extrusions and the means of characterization of the final products. In the final part of this study the obtained results from solid state polymerization and multiple extrusions of dried and humid PBS are being analyzed and the effectiveness of the procedures is being evaluated.

Concerning the SSP technique, the objective was to increase the molecular weight, and respectively to reduce melt technique duration as well as to improve material properties, such as mechanical and barrier ones. Process parameters considered were the reaction time and reaction temperature, the by-product removal technique (vacuum and effluent gas process) and reactor volume filling. The efficiency of SSP was assessed based on the achieved molecular weight and the impact of the process on biopolymer thermal properties was also investigated.

For the thermo-mechanical degradation investigation, multiple extrusions of humid and dried PBS were performed, using a twin-screw extruder in order to assess the reprocessability of the material and the effect of the operating conditions on the morphology, the physical and thermal properties. Furthermore, the understanding of the degradation phenomena has been attempted.

The SSP and extrusion products were characterized by means of solution viscometry, end group analysis (-COOH), gel permeation chromatography (GPC), measurement of melt flow index (MFI), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA).

The SSP technique (effluent gas process) is proved to be extremely efficient in achieving high molecular weight, in comparison with the SSP technique using rotary evaporator apparatus (vacuum process). The reaction temperature proved to be the most influential parameter for the successful conduction of SSP trials. Moreover, the positive impact of the SSP technique on the quality of the crystals and the reversible character of its influence on the thermal properties of the biopolymer was proved.

Finally, concerning the thermo-mechanical degradation investigation of PBS, multiple extrusions have an adverse effect on the rheological properties of the material. The PBS showed a tendency towards branching, during its thermo-mechanical degradation, as it is being quantified from the

phenomenal increase of the molecular weight and the rapid decrease of the melt flow index. Then, it is evident that the molecular weight and the attributed rheological and mechanical properties of the material need to be stabilized in order to ensure a safe and stable production process.

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT.....	5
Πίνακας περιεχομένων.....	7
Ευρετήριο εικόνων.....	10
Ευρετήριο γραφημάτων .....	13
Ευρετήριο πινάκων .....	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) .....</b>	<b>16</b>
1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πολυμερή .....	16
1.1.1 Κατηγοριοποίηση των βιοδιασπώμενων πολυμερών .....	18
1.1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση.....	20
1.2 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) .....	20
1.3 Κρυσταλλική δομή PBS.....	21
1.4 Ιδιότητες PBS και των αντίστοιχων συμπολυμερών .....	24
1.4.1 Θερμικές ιδιότητες .....	24
1.4.2 Ιδιότητες του PBS που αφορούν στην επεξεργασία του.....	29
1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS.....	31
1.5 Αποδόμηση PBS και αντίστοιχων συμπολυμερών .....	33
1.5.1 Θερμική αποικοδόμηση του PBS .....	34
1.5.2 Μη ενζυμική υδρολυτική αποικοδόμηση .....	35
1.5.3 Ενζυμική αποικοδόμηση.....	37
1.5.4 Αποικοδόμηση σε συνθήκες περιβάλλοντος .....	41
1.6 Εφαρμογές του PBS.....	48
1.7 Αειφόρος ανάπτυξη του PBS και των συμπολυμερών του. LCA: Ανάλυση κύκλου ζωής	51
1.8 Συμπεράσματα και προοπτικές για το μέλλον .....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) .....</b>	<b>54</b>
2.1 Πολυμερισμός τήγματος με εστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση (Two Step Polycondensation Method).....	54
2.2 Πολυμερισμός διαλύματος του ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-βουτανοδιόλης (Solution Polymerization).....	56

2.3 Καταλυτική σύνθεση του PBS.....	56
2.4 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας (chain extension)	58
2.5 Σύνθεση συμπολυμερών του PBS .....	60
2.6 Σύνθεση διακλαδωμένων PBS.....	62
2.7 Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης του PBS .....	63
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ 66</b>	
3.1 Σκοπός.....	66
3.2 Πρώτες ύλες πειραματικής διαδικασίας.....	67
3.3 Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS .....	69
3.3.1 Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης .....	69
3.3.2 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε περιστροφικό εξατμιστήρα με εφαρμογή κενού	73
3.4 Πειραματική διάταξη εκβολής.....	75
3.5 Μέθοδοι ανάλυσης πολυεστέρων .....	78
3.6 Ανάλυση ακραίων ομάδων .....	81
3.7 Προσδιορισμός μοριακού βάρους και κατανομής μοριακών βαρών μέσω χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (GPC) .....	84
3.8 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI) .....	85
3.9 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)	86
3.10 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)	88
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) .....</b>	
4.1 Σκοπός.....	91
4.2 Χαρακτηρισμός της θερμικής συμπεριφοράς των προπολυμερών PBS.....	91
4.2.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προπολυμερών PBS μέσω της ανάλυσης DSC	91
4.2.2 Χαρακτηρισμός της θερμικής σταθερότητας των προπολυμερών PBS μέσω της ανάλυσης TGA .....	97
4.3 Επίδραση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στην αύξηση του μοριακού βάρους προπολυμερών PBS .....	98
4.3.1 ΠΣΚ με προπολυμερές πετροχημικής προέλευσης PBS .....	98
4.3.2 ΠΣΚ με προπολυμερές PBS από ανανεώσιμες πηγές.....	101
4.4 Επίδραση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στη θερμική συμπεριφορά προπολυμερών PBS	103
4.4.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων ΠΣΚ του PBS B μέσω της ανάλυσης DSC και της ανάλυσης TGA .....	103



4.4.2 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων ΠΣΚ του PBS 12065 μέσω της ανάλυσης DSC και της ανάλυσης TGA.....	107
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ).....</b>	<b>111</b>
5.1 Σκοπός.....	111
5.2 Γενικές παρατηρήσεις δοκιμών μορφοποίησης εμπορικού PBS.....	111
5.2 Μελέτη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στις φυσικές ιδιότητες του PBS..	113
5.3 Μελέτη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στις θερμικές ιδιότητες του PBS.	119
5.3.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των εκβαλλόμενων προϊόντων μέσω της ανάλυσης DSC.....	119
5.3.2 Προσδιορισμός της θερμικής σταθερότητας των εκβαλλόμενων προϊόντων μέσω της ανάλυσης TGA.....	123
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΛΟΓΟΣ .....</b>	<b>125</b>
6.1 Σκοπός.....	125
6.1.1 Ανάπτυξη διεργασιών μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PBS .....	125
6.1.2 Μελέτη της θερμομηχανικής αποικοδόμησης του PBS με σκοπό την ανάπτυξη διεργασιών ανακύκλωσης .....	126
6.2 Μελλοντικές επεκτάσεις .....	127
6.2.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PBS	127
6.2.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του PBS	128
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>130</b>

## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Το μοντέλο αιφόρου ανάπτυξης που προτείνεται για τα βιοδιασπώμενα πλαστικά .....	17
Εικόνα 2: Οι μοριακοί τύποι των πιο διαδεδομένων βιοδιασπώμενων πολυμερών .....	18
Εικόνα 3: Εποπτικό διάγραμμα κατηγοριοποίησης των βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	19
Εικόνα 4: Ο μοριακός τύπος του πολυ(ηλεκτρικούβουτυλεστέρα) (PBS) [1] .....	20
Εικόνα 5: Οι κόκκοι του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) [2].....	21
Εικόνα 6: PBS το οποίο κρυσταλλώνεται στους a 70 °C και b 90 °C. Οι εικόνες λήφθηκαν με την βοήθεια πολωμένου οπτικού μικροσκοπίου (POM) .....	22
Εικόνα 7: Η κρυσταλλική μορφή του PBS από τη μοριακή σκοπιά. Δεξιά, η κρυσταλλική μορφή του PBS κατά μήκος του άξονα b.....	23
Εικόνα 8: Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής του PBS και των μηχανικών ιδιοτήτων [2] ..	23
Εικόνα 9: Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10 °C/min. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [4] .....	25
Εικόνα 10: Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών $T_{m1}$ , $T_{m2}$ , $T_{m3}$ , $T_{m4}$ από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης $T_c$ [4] .....	26
Εικόνα 11: Οι καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία αυτή, γιατί μόνο τότε οι ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές είναι ξεκάθαρα διαχωρισμένες [4] .....	26
Εικόνα 12: Γράφημα ανάλυσης TMDSC για δείγματα PBS τα οποία κρυσταλλώθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά με ρυθμό ψύξης 2 °C /min [5] .....	27
Εικόνα 13: Η εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης των συμπολυμερών του PBS με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από τη χημική δομή [1] .....	28
Εικόνα 14: Η εξάρτηση θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών του PBS από τη χημική δομή [1].....	29
Εικόνα 15: Η εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος στη θερμοκρασία των 190 °C και για φορτίο 2,16 kg από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος ( $\overline{M}_w$ ) [2] .....	30
Εικόνα 16: Μηχανικές ιδιότητες του PBST: a Αντοχή σε εφελκυσμό, b Επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση [1].....	33
Εικόνα 17: Ο μηχανισμός της βιοαποικοδόμησης [2] .....	34
Εικόνα 18: Η απώλεια μάζας με ρυθμό 10 °C/min για το (1) PBS και (2) για το PESu. Δεξιά, το γράφημα DTG [6] .....	35
Εικόνα 19: Η απώλεια βάρους του PBS το οποίο κρυσταλλώνεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης, σε διάλυμα NaOH κανονικότητας 1N [1] .....	36
Εικόνα 20: Η απώλεια βάρους του συμπολυμερούς του PBS με τον αδιπικό βουτυλεστέρα, όταν αυτό αποικοδομείται σε θερμοκρασία 30 °C, σε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NaN <sub>3</sub> ·0,03%, pH 10,6, μέγεθος δείγματος: 20 mm X 20 mm X 0,4 mm) [1] .....	37
Εικόνα 21: Ο μηχανισμός υδρόλυσης του PBS υπό την επίδραση ενζύμων.....	38
Εικόνα 22: Αριστερά: Η απώλεια βάρους του PBSA, το οποίο αποικοδομείται για 24 h σε διάλυμα λιπάσης <i>Candida cylindracea</i> , συναρτήσει του βαθμού κρυσταλλικότητας και της σύστασης του πολυεστέρα. Δεξιά: Η απώλεια βάρους των διαφορετικών ποιοτήτων του συμπολυμερούς PBST, όταν φιλμ του πολυμερούς αυτού αποικοδομούνται υπό την παρουσία της λιπάσης Lipase PS <sup>®</sup> , συναρτήσει του χρόνου επώασης [1].....	39
Εικόνα 23: Το χρωματογράφημα GC του γραμμικού PBS μετά από 12 βδομάδες υδρόλυσης σε T=70 °C.....	40

Εικόνα 24: Η αποικοδόμηση των ομοπολυμερών και συμπολυμερών του PBS μετά από την ταφή τους σε χωματερή για χρόνο αποικοδόμησης 1, 3 και 5 μήνες [1].....	42
Εικόνα 25: Κανονικοποιημένη απώλεια βάρους για δείγματα φιλμ των: PBSA, συμπολυμερές του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με το σεβακικό βουτυλένιο, το Bionolle, το polyhydroxybutyrate και το συμπολυμερές poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) σε ταφή σε χωματερές για 15 ημέρες (Rizzarelli et al. 2004) [1].....	42
Εικόνα 26: PBS το οποίο αποικοδομείται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: πριν την αποικοδόμηση (a); Μετά από 1 βδομάδα (b), 2 εβδομάδες (c) 4 εβδομάδες (d), 6 εβδομάδες (e), 10 εβδομάδες (f) [1].....	43
Εικόνα 27: Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS με εγγενές ιξώδες $1.793 \text{ dl g}^{-1}$ b PBS με εγγενές ιξώδες $1.049 \text{ dl g}^{-1}$ . Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS, b συμπολυμερές του PBS με 5% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-5), c συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-10), d PBSA-15, e PBSA-20 (Ding 2002) [1].....	44
Εικόνα 28: Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για 2 εβδομάδες: a συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-20), b συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, c συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή διμεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, d συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή φαίνυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου (Sun 2005) [1].....	45
Εικόνα 29: Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για 3 εβδομάδες: a συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-20), b συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, c συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή διμεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, d συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή φαίνυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου (Sun 2005) [1].....	45
Εικόνα 30: Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBST μετά από βιοαποικοδόμηση σε ενεργή ιλύ:.....	46
Εικόνα 31: Η βιοαποικοδόμηση των δειγμάτων του PBS διαφορετικού σχήματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες κομποστοποίησης, στους $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [1] .....	47
Εικόνα 32: Η αποικοδόμηση του Bionolle σε 6 εβδομάδες, σε ώριμο κομπόστ [2] .....	47
Εικόνα 33: Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBSA, οι οποίοι αποικοδομούνται στους $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , με 90% υγρασία σε κομπόστ (μέγεθος δειγμάτων $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$ ) [1] .....	48
Εικόνα 34: Η κατανομή των μοριακών βαρών των προϊόντων αποικοδόμησης του PBS [2] .....	50
Εικόνα 35: Διάφορες εφαρμογές του Bionolle™ [Bionolle].....	50
Εικόνα 36: Εκβολή φυσητού φιλμ από PBS [2] .....	51
Εικόνα 37: LCA ως προς τις εκπομπές $\text{CO}_2$ για κάθε kg παραγόμενου τελικού προϊόντος [2].....	52
Εικόνα 38: Τα δυο διαφορετικά σχήματα παραγωγής του PBS, ανάλογα με την προέλευση του ηλεκτρικού οξέος [2].....	52
Εικόνα 39: Τσάντες μιας χρήσης από Bionolle [2].....	53
Εικόνα 40: Η αντίδραση μετεστεροποίησης του PBS από διμέθυλο ηλεκτρικό οξύ και 1,4-βουτανοδιόλη [12] .....	55
Εικόνα 41: Σύνθεση PBS σε θερμοκρασία δωματίου, υπό την παρουσία καταλύτη $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ [15] .....	57
Εικόνα 42: Σύνθεση PBS, το οποίο έχει υποστεί επιμήκυνση αλυσίδας με χρήση δισοκυανικού εξαμεθυλενίου [1] .....	58
Εικόνα 43: Σύνθεση PBS, το οποίο έχει υποστεί επέκταση αλυσίδας με χρήση PBOX [1] .....	59
Εικόνα 44: Η διαδικασία σύνθεση του PBSA κατά Nikolic et al. [20] .....	61
Εικόνα 45: Η σύνθεση του συμπολυμερούς PBSLA [21] .....	61

Εικόνα 46: Η σύνθεση του συμπολυμερούς PBSGLA [20] .....	61
Εικόνα 47: Η σύνθεση της OLV και PBSVAL [19].....	62
Εικόνα 48: Οι διάφορες ποιότητες PBS της εταιρείας ARD για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών .....	68
Εικόνα 49: Η προετοιμασία του αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης .....	72
Εικόνα 50: Φωτογραφία διάταξης αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π) .....	73
Εικόνα 51: Η διάταξη του περιστροφικού εξατμιστήρα.....	74
Εικόνα 52: Ο περιστροφικός εξατμιστήρας και η αντλία κενού με την οποία συνδέεται.....	74
Εικόνα 53: Ο δικόχλιος ομόστροφος εκβολέας Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific Inc. ....	75
Εικόνα 54: Η εκβολή του PBS και η ψύξη του σε υδατόλουτρο. Ακολουθεί η κοπή του με τον κοκκοποιητή Brabender .....	76
Εικόνα 55: Η προσυντήρηση του PBS σε φούρνο με υπέρκορο διάλυμα $MgNO_3$ ( $\times 6H_2O$ ) .....	77
Εικόνα 56: Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrimo της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ομάδων $-COOH$ .....	81
Εικόνα 57: Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων ( $-COOH$ ).....	83
Εικόνα 58: Τυπικό σύστημα GPC/SEC .....	84
Εικόνα 59: Η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) προς περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας.....	85
Εικόνα 60: Στιγμιότυπο από τη διεξαγωγή των μετρήσεων του MFI για τα δείγματα της εκβολής. Στο στιγμιότυπο αυτό είναι έκδηλη η μεγάλη κρυσταλλωσιμότητα του PBS .....	86
Εικόνα 61: Γράφημα DSC του ομοπολυμερούς PBS 12065, μετά από μεταπολυμερισμό σε περιστροφικό εξατμιστήρα .....	88
Εικόνα 62: Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις .....	88
Εικόνα 63: Γράφημα TGA του ομοπολυμερούς PBS 12065, μετά από μεταπολυμερισμό σε περιστροφικό εξατμιστήρα .....	90
Εικόνα 64: Τυπικό γράφημα DSC του PBS B και 12065 (πριν από την κοπή του στον σπαστήρα Kayeness).....	95
Εικόνα 65: Η κοπή του PBS 12065 με τον κοκκοποιητή της εταιρείας Kayeness σε κόκκους μεγέθους 2,5-2,8 mm .....	95
Εικόνα 66: Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση GPC. Στα προϊόντα εκβολής έκδηλη είναι η δημιουργία μιας νέας κορυφής που δεν υπάρχει στο παρθένο υλικό.....	116

## Ευρετήριο γραφημάτων

Γράφημα 1: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη θέρμανση των τριών εμπορικών ποιοτήτων του PBS (A, B, F) της εταιρείας ARD .....	93
Γράφημα 2: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη θέρμανση των ποιοτήτων PBS της ARD που συντέθηκαν εργαστηριακά .....	93
Γράφημα 3: Οι καμπύλες DSC που αντιστοιχούν στην 1 <sup>η</sup> θέρμανση του PBS 12065 πριν και μετά στην κοπή του .....	96
Γράφημα 4: Οι καμπύλες DSC που αντιστοιχούν στην 2 <sup>η</sup> θέρμανση του PBS 12065 πριν και μετά στην κοπή του. Παρατηρείται σύμπτωση των σημείων τήξης $T_{m2}$ .....	96
Γράφημα 5: Το γράφημα της ανάλυσης TGA για τα δείγματα PBS A, PBS B και PBS F.....	97
Γράφημα 6: Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους και του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης εμπορικού δείγματος PBS B ..	99
Γράφημα 7: Η εξέλιξη της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων και του μέσου αριθμού μοριακού βάρους στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του εμπορικού δείγματος PBS B.....	99
Γράφημα 8: Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους και της συγκέντρωσης των -COOH στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για τα δείγματα PBS12065 κοπής.....	103
Γράφημα 9: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS B σε στερεά κλίνη.....	104
Γράφημα 10: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS B σε περιστροφικό εξατμιστήρα.....	105
Γράφημα 11: Η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας στις πειραματικές δοκιμές του ΠΣΚ σε στερεά κλίνη και περιστροφικό εξατμιστήρα .....	105
Γράφημα 12: Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα..	106
Γράφημα 13: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1 <sup>η</sup> θέρμανση, για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS 12065 .....	108
Γράφημα 14: Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 2 <sup>η</sup> θέρμανση, για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS 12065 .....	109
Γράφημα 15: Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα..	110
Γράφημα 16: Η εξέλιξη των ροπών κατά την εκτέλεση των διαδοχικών κύκλων εκβολής.....	112
Γράφημα 17: Η πίεση που αναπτύσσεται κατά την έξοδο του πολυμερούς από τη μήτρα συναρτήσει του αριθμού των εκβολών.....	112
Γράφημα 18: Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους ως συνάρτηση των πραγματοποιηθέντων κύκλων εκβολής .....	114
Γράφημα 19: Η εξέλιξη της συγκέντρωσης -COOH ως συνάρτηση των πραγματοποιηθέντων κύκλων εκβολής.....	115
Γράφημα 20: Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης για τα προϊόντα του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής.....	120
Γράφημα 21: Ο κύκλος ψύξης για τα προϊόντα του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής .....	121
Γράφημα 22: Ο δεύτερος κύκλος θέρμανσης για τα προϊόντα του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής .....	122
Γράφημα 23: Συγκεντρωτικό γράφημα των αλλαγών που σημειώνονται στις θερμικές ιδιότητες του PBS κατά τον 5 <sup>ο</sup> κύκλο εκβολής.....	122
Γράφημα 24: Η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο θέρμανσης για τα προϊόντα του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής .....	123
Γράφημα 25: Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα προϊόντα εκβολής του 5 <sup>ου</sup> κύκλου του PBI001 .....	124

## Ευρετήριο πινάκων

Αριθμός πίνακα	Περιγραφή	Σελίδα
Πίνακας 1	Σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες του PP, του LDPE και του HDPE	31
Πίνακας 2	Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS	31
Πίνακας 3	Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα	32
Πίνακας 4	Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον ηλεκτρικό προπυλεστέρα	32
Πίνακας 5	Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle	41
Πίνακας 6	Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, της χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής και της ανάλυσης ακραίων ομάδων (-COOH) για τα εμπορικά δείγματα PBS A,B και F	67
Πίνακας 7	Τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας μέσω πήγματος για τα δείγματα PBS από βιολογικό ηλεκτρικό οξύ	68
Πίνακας 8	Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου N <sub>2</sub>	72
Πίνακας 9	Οι συνθήκες εκβολής που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία	77
Πίνακας 10	Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους	79
Πίνακας 11	Το σημείο τήξης, η ενθαλπία και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των A, B, F των εμπορικών ποιοτήτων του PBS	93
Πίνακας 12	Το σημείο τήξης, η ενθαλπία και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των ποιοτήτων PBS της ARD, που συντέθηκαν εργαστηριακά, όπως καταγράφηκαν κατά την πρώτη θέρμανσή τους	94
Πίνακας 13	Χαρακτηρισμός του γραμμικού ομοπολυμερούς PBS 12065	95
Πίνακας 14	Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων PBS A, PBS B και PBS F	97
Πίνακας 15	Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και περιστροφικό εξατμιστήρα για το PBS B	98
Πίνακας 16	Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και περιστροφικό εξατμιστήρα για το PBS 12065	102
Πίνακας 17	Συγκεντρωτικός πίνακας των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων του ΠΣΚ	104
Πίνακας 18	Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων ΠΣΚ του PBS B σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης	106

Πίνακας 19	Συγκεντρωτικός πίνακας των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων του ΠΣΚ του PBS 12065	107
Πίνακας 20	Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων ΠΣΚ του PBS 12065	109
Πίνακας 21	Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος και ανάλυσης ακραίων ομάδων για τα εκβαλλόμενα προϊόντα ξηρής βάσης του 1 <sup>ου</sup> , 3 <sup>ου</sup> και 5 <sup>ου</sup> κύκλου	113
Πίνακας 22	Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος και ανάλυσης ακραίων ομάδων για τα εκβαλλόμενα προϊόντα με υγρασία του 1 <sup>ου</sup> , 3 <sup>ου</sup> και 5 <sup>ου</sup> κύκλου	114
Πίνακας 23	Τα μοριακά βάρη και ο δείκτης πολυδιασποράς των προϊόντων του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, όπως προέκυψαν από την ανάλυση GPC	117
Πίνακας 24	Το σύνολο των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων του 5 <sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, όπως καταγράφηκαν από τη διεξαγωγή κύκλου ψύξης-θέρμανσης	120
Πίνακας 25	Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των προϊόντων εκβολής του 5 <sup>ου</sup> κύκλου του PBI001	123

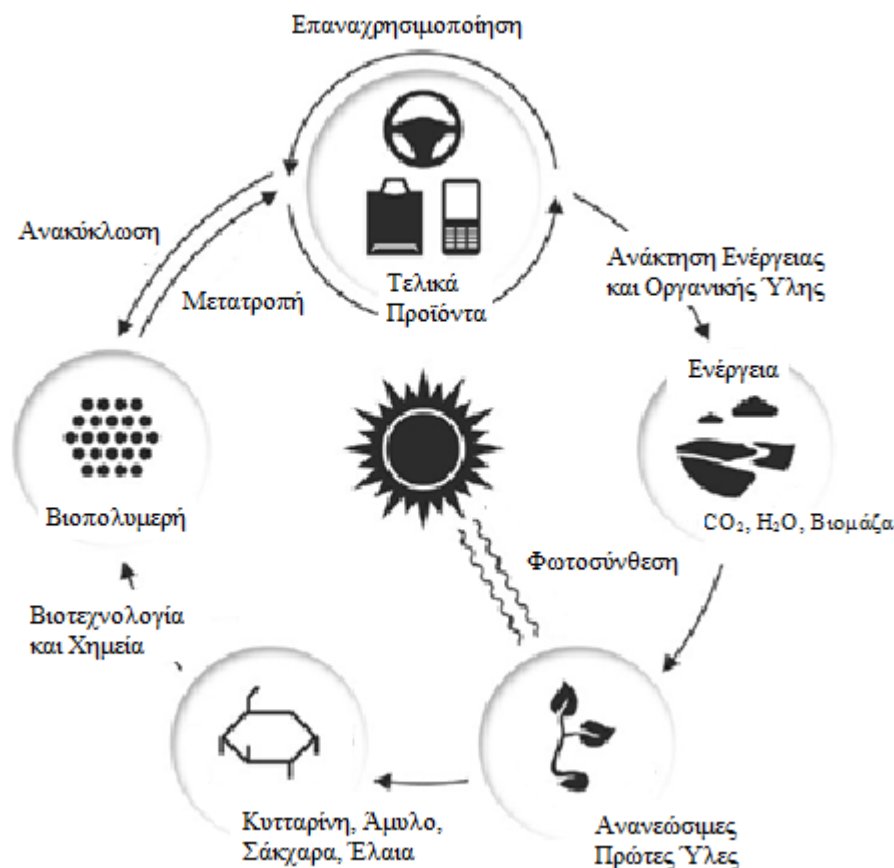
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

## 1.1 Εισαγωγή στα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα πολυμερή και τα πλαστικά έχουν ως στόχο την ανθεκτικότητα κατά την επεξεργασία τους σε ακραίες συνθήκες και τη μεγάλη διάρκεια ζωής. Χρησιμοποιούνται σε κάθε είδους συσκευασίες, έπιπλα, σκεύη καθημερινής χρήσης και σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, καθόσον εμφανίζουν πλήθος πλεονεκτημάτων όπως είναι το χαμηλό κόστος, το μικρό βάρος, η δυνατότητα επιλογής χρώματος ή ακόμα και διαφάνειας, η αντοχή, η μη διαπερατότητα από το νερό και πλήθος αερίων, η στεγανοποίηση και η δυνατότητα εκτύπωσης της επιφάνειας τους. Όμως η εντατικοποίηση της χρήσης τους ειδικά σε προϊόντα που προορίζονται για περιορισμένη χρήση, όπως η συσκευασία τροφίμων και προϊόντων έχει δημιουργήσει σοβαρό πρόβλημα διαχείρισης αποβλήτων και ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η συσσώρευση των πλαστικών, βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων εντείνει το πρόβλημα και καθιστά επιτακτική την ανάγκη εξεύρεσης μιας εναλλακτικής λύσης περισσότερο φιλικής προς το περιβάλλον, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το «αποτύπωμα» των πλαστικών πάνω στον πλανήτη.

Τα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πλαστικά αποτελούν μια αποτελεσματική και ενδιαφέρουσα αντιπρόταση στα συμβατικά μη διασπώμενα πλαστικά. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (biodegradable polymers) παρασκευάζονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή πετροχημικές πρώτες ύλες, έχουν ικανοποιητικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, παραπλήσιες με αυτές των συμβατικών πλαστικών και το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω ενζυμικής ή χημικής υδρόλυσης κατά την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Επίσης, τα βιοπολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες μελλοντικά θα βοηθήσουν στην απαγκίστρωση από το πετρέλαιο, του οποίου τα αποθέματα μειώνονται συνεχώς.





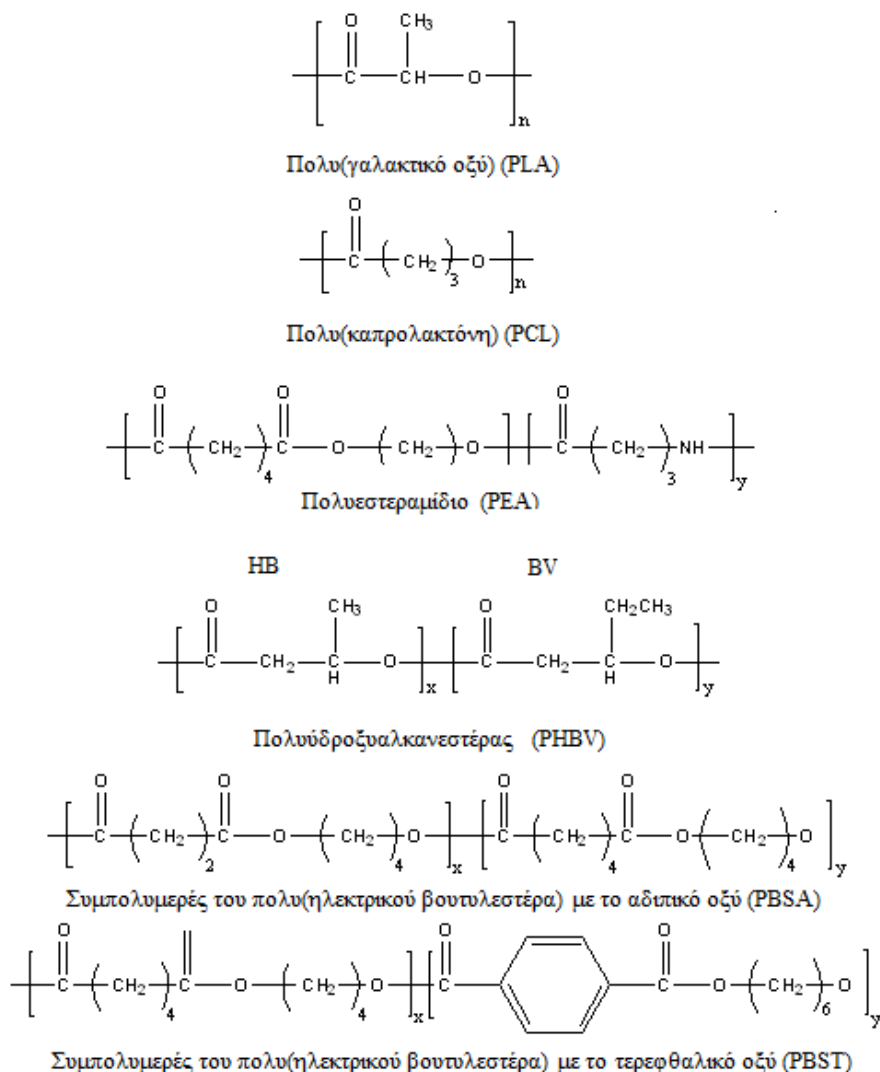
Εικόνα 1: Το μοντέλο αειφόρου ανάπτυξης που προτείνεται για τα βιοδιασπώμενα πλαστικά

Η βιοαποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια:

- την αποσύνθεση (disintegration) και
- την ανοργανοποίηση (mineralization)

Κατά την πρώτη φάση της αποσύνθεσης αλλοιώνονται οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, δηλαδή πραγματοποιείται αποχρωματισμός και θρυμματισμός του υλικού. Στη δεύτερη φάση λαμβάνει χώρα η τελική μετατροπή των πλαστικών θραυσμάτων, αφού έχουν διασπαστεί σε μοριακό μέγεθος, σε CO<sub>2</sub>, νερό και βιομάζα υπό αερόβιες συνθήκες ή CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και βιομάζα υπό αναερόβιες συνθήκες.

Στην πλειοψηφία τους τα βιοδιασπώμενα πολυμερή περιλαμβάνουν αλειφατικούς πολυεστέρες όπως είναι η πολυ(καπρολακτόνη) (PCL), ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), το συμπολυμερές του PBS με το αδιπικό οξύ (PBSA) και το συμπολυμερές του PBA με το τερεφθαλικό οξύ (PBAT).



Εικόνα 2: Οι μοριακοί τύποι των πιο διαδεδομένων βιοδιασπώμενων πολυμερών

### 1.1.1 Κατηγοριοποίηση των βιοδιασπώμενων πολυμερών

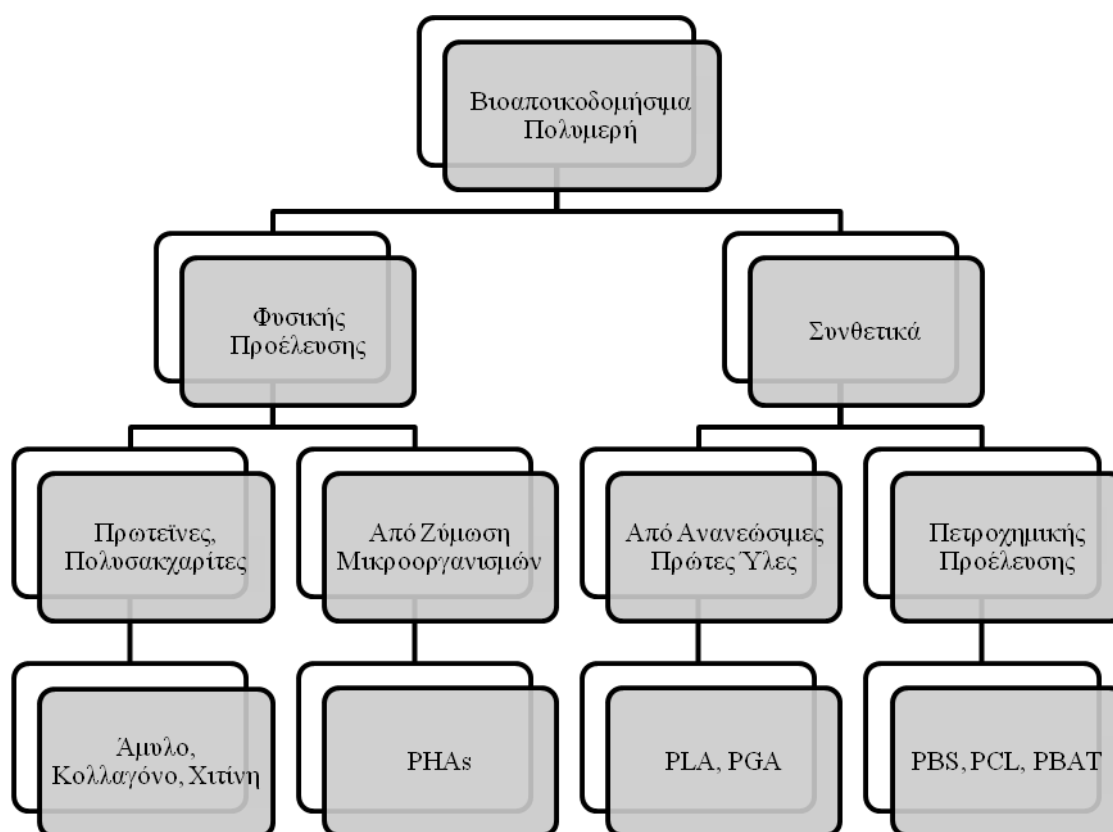
Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ανάλογα με τις πρώτες ύλες από τις οποίες φτιάχνονται διακρίνονται στα *φυσικής προέλευσης (naturally occurring)* και στα *συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers)* (εικόνα 3). Οι πρώτες ύλες των συνθετικών πολυμερών μπορεί να είναι είτε ανανεώσιμες είτε να προέρχονται από την πετροχημική βιομηχανία.

Στα φυσικής προέλευσης βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν τα πολυμερή από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, όπως τα πολυμερή με βάση το άμυλο (starch-based polymers), το κολλαγόνο και τη χιτίνη, και τα πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς μέσω ζυμώσεων, τα πολυδροξυαλκανικά (PHAs).

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν από φυσικά μονομερή, με κυριότερο εκπρόσωπο το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA). Τα συνθετικά πολυμερή πετροχημικής προέλευσης παράγονται μέσω της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης ενός αλειφατικού διοξέος και μιας

αλειφατικής δίολης ή μέσω του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization) των λακτόνων και των λακτιδίων. Είναι δυνατή και η παραγωγή συμπολυμερών που περιέχουν αλειφατικές και αρωματικές μονάδες. Τυπικά συνθετικά πολυμερή πετροχημικής προέλευσης είναι η PCL, το PBS και τα συμπολυμερή αυτών.

Επίσης υπάρχει η δυνατότητα ανάμιξης διαφορετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών, προς βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα μίγματα με βάση το άμυλο (starch-based). Το άμυλο είναι το πιο φθινό φυσικό πολυμερές και γίνεται θερμοπλαστικό όταν χρησιμοποιηθούν σαν πλαστικοποιητές άλλες ουσίες. Οι περιορισμοί στα αμυλούχα μίγματα έγκεινται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν μικρή μηχανική αντοχή και μεγάλη διαπερατότητα στο νερό. Όσον αφορά στο μίγμα του PBS με το άμυλο, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε άμυλο μειώνεται η αντοχή σε επιμήκυνση και σε εφελκυσμό. Το μίγμα λοιπόν εμπλουτίζεται με πληρωτικά υλικά για βελτιωμένους ρυθμούς αποικοδόμησης.



Εικόνα 3: Εποπτικό διάγραμμα κατηγοριοποίησης των βιοδιασπώμενων πολυμερών

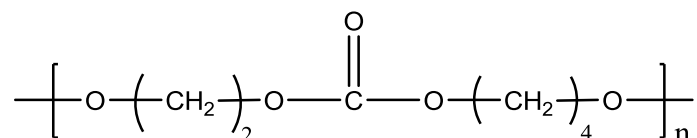
### 1.1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση

Η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, συμπεριλαμβανομένων της φωτο-αποικοδόμησης (photodegradation), της οξείδωσης (oxidation) και της υδρόλυσης (hydrolysis). Οι παράγοντες που επιδρούν στη βιοαποικοδόμηση είναι οι ακόλουθοι:

- **Η δομή των πολυμερών.** Τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν στο μόριό τους δεσμούς που υδρολύονται εύκολα (π.χ.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NHCO}$  κτλ) υπό την παρουσία μικροοργανισμών και ενζύμων. Πολυμερή που περιέχουν υποκαταστάτες, όπως ομάδες βενζολίου, υδροξυλίου, καρβονυλίου, μεθυλίου και φαινυλίου παρουσιάζουν και αυτά αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα. Μεγάλο ρόλο παίζει και η κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας.
- **Η μορφολογία του πολυμερούς.** Η χημική αποικοδόμηση παρουσιάζει εκλεκτικότητα στα δείγματα των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Κατά την αποικοδόμηση σημειώνεται ταχύτατη αύξηση της κρυσταλλικότητας στα αρχικά στάδια και κατόπιν η αύξηση αυτή συνεχίζει με μικρότερο ρυθμό, λόγω της αποικοδόμησης των άμορφων περιοχών. Το μέγεθος, το σχήμα και ο αριθμός των κρυσταλλιτών επηρεάζουν την κινητικότητα της αλυσίδας και κατ' επέκταση το ρυθμό αποικοδόμησης.
- **Το μοριακό βάρος.** Οι μικροοργανισμοί παράγουν *εξωένζυμα*, που αποικοδομούν τα άκρα των αλυσίδων των πολυμερών και *ενδοένζυμα*, που αποικοδομούν την αλυσίδα σε τυχαία σημεία. Η φωτοαποικοδόμηση ή η χημική αποικοδόμηση μειώνουν το μοριακό βάρος των πολυμερών σε τέτοιο σημείο, ώστε να μπορέσουν να αποτελέσουν τροφή για τους μικροοργανισμούς. Η υδρολυτική αποικοδόμηση των πολυεστέρων επηρεάζεται από το μοριακό βάρος.
- **Η ακτινοβολία και η χημική κατεργασία.** Η φωτοαποικοδόμηση με UV και γ-ακτινοβολία παράγει ελεύθερες ρίζες, οι οποίες οδηγούν σε σχάση της αλυσίδας και δημιουργία σταυροδεσμών. Παράλληλα λαμβάνει χώρα οξείδωση, η οποία περιπλέκει τη διαδικασία της αποικοδόμησης.

## 1.2 Εισαγωγή στον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα)

Το PBS είναι ένας γραμμικός αλειφατικός πολυεστέρας με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και βιοαποικοδομησιμότητα. Η μοριακή του δομή είναι η εξής:



Εικόνα 4: Ο μοριακός τύπος του πολυ(ηλεκτρικούβουτυλεστέρα) (PBS) [1]



**Εικόνα 5:** Οι κόκκοι του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) [2]

Οι Carothers et al. [1] (1931) είναι οι πρώτοι που εργάστηκαν πάνω στη σύνθεση του PBS και άλλων αλειφατικών πολυεστέρων. Όμως λόγω των ανεπαρκών συνθηκών συμπίκνωσης, το παραγόμενο PBS ήταν χαμηλού μοριακού βάρους, μικρότερου από 5000, με μη ικανοποιητική μηχανική αντοχή και με μεγάλη ψαθυρότητα. Κατά τη διάρκεια των περασμένων δεκαετιών, εξαιτίας του αυξανόμενου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος σχετικά με τη διαχείριση των αστικών και βιομηχανικών πλαστικών αποβλήτων, οι αλειφατικοί πολυεστέρες προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της αποικοδομησιμότητάς τους. Το 1993, πρώτη η εταιρεία Showa Denko K.K παρήγαγε PBS με σχετικά υψηλό μοριακό βάρος και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, υπό την εμπορική ονομασία Bionolle [2, 9].

Η σύνθεση του Bionolle γίνεται με τεχνική τήγματος, ακολουθούμενου από επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας με τη βοήθεια του δισοκυανικού εστέρα. Το τελικό προϊόν έχει μέσου-αριθμού μοριακό βάρος ( $M_n$ ) μεταξύ 20000 και 200000 και μέσου-βάρους μοριακό βάρος ( $M_w$ ) μεταξύ 40000 και 1000000. Το Bionolle είναι εύκολο στην επεξεργασία και κρίνεται κατάλληλο για την παραγωγή φιλμ ή σύνθετων φιλμ, φύλλων, νημάτων, μη υφασμένων υφασμάτων, αφρώδων πολυμερικών μορφών, λαμιναρισμένων χαρτιών και προϊόντων έγχυσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως στο χώρο της γεωπονικής, της δασοκομίας, του κατασκευαστικού τομέα καθώς και σε άλλα πεδία στα οποία η ανάκτηση και η ανακύκλωση των υλικών μετά από τη χρήση τους καθίσταται προβληματική. Ωστόσο το PBS που έχει υποστεί επιμήκυνση αλυσίδας, αντενδείκνυται για εφαρμογές στο χώρο της ιατρικής, της προσωπικής φροντίδας, των καλλυντικών, της συσκευασίας τροφίμων, κλπ., δηλαδή σε πεδία στα οποία η βιοσυμβατότητα παίζει καίριο ρόλο [1, 2, 9].

Έκτοτε οι προσπάθειες στράφηκαν στη σύνθεση υψηλού μοριακού PBS με «άμεσο πολυμερισμό τήγματος». Το PBS που παράγεται με αυτή τη μέθοδο έχει ακριβώς τις ίδιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με το PBS το οποίο υφίσταται επιμήκυνση αλυσίδας, με τη διαφορά όμως ότι το πρώτο έχει καλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα και βιο-ασφάλεια σε σχέση με το δεύτερο [1, 2, 9].

### 1.3 Κρυσταλλική δομή PBS

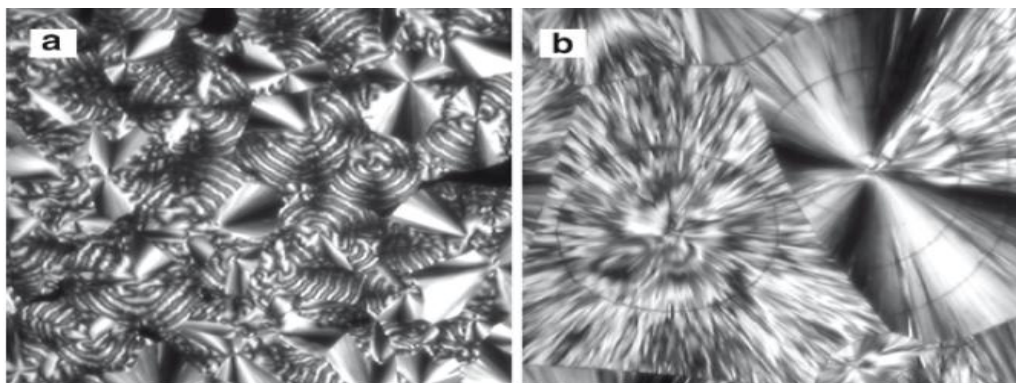
Το PBS είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας. Οι μηχανικές του ιδιότητες, όπως είναι π.χ. η αντοχή σε εφελκυσμό, η αντοχή σε κρούση, η ελαστικότητα, καθώς επίσης η διαπερατότητα και η

βιοαποικοδομησιμότητά του είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις κρυσταλλικές δομές του πολυεστέρα και με το βαθμό κρυσταλλικότητας [1].

Η μηχανισμός κρυστάλλωσης του PBS είναι ίδιος με αυτόν του πολυαιθυλενίου: το πάχος των φυλλιδίων του κρυστάλλου εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και η αύξηση του πάχους των φυλλιδίων λαμβάνει χώρα κατά την ανόπτηση [1, 8].

Όταν το PBS κρυσταλλώνεται από τήγμα σχηματίζει σφαιρουλίτες, όμοιους με αυτούς της εικόνας 6. Το μέγεθος και η μορφολογία των σφαιρουλιτών επηρεάζονται πρωτίστως από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται ακτινωτά από το κέντρο προς τα έξω, σχηματίζοντας τελικώς το χαρακτηριστικό σχήμα του σταυρού της Μάλτας. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι σφαιρουλίτες αποτελούνται από φωτεινές, γκρι και διπλοθλαστικές ζώνες. Όταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται, πέρα από τη φυσιολογική μορφολογία, ορισμένοι σφαιρουλίτες εμφανίζουν κάποιες πτερυγοειδείς μορφές. Το αίτιο δημιουργίας των περιοχών αυτών είναι ακόμα υπό έρευνα [1].

Η ανάλυση των φιλμ του PBS με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, αποκαλύπτει σφαιρουλίτες με ακτινική ανάπτυξη, οι οποίοι επεκτείνονται και σχηματίζουν διακλαδώσεις, καλύπτοντας όλο το χώρο που έχουν στη διάθεσή τους. Τελικώς παρατηρείται σχηματισμός ζωνών σφαιρουλιτών.

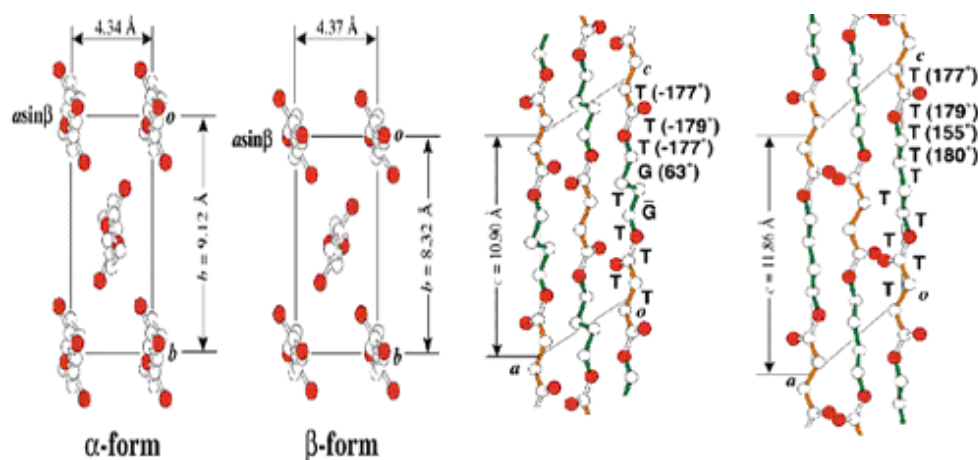


**Εικόνα 6:** PBS το οποίο κρυσταλλώνεται στους a 70 °C και b 90 °C. Οι εικόνες λήφθηκαν με την βοήθεια πολωμένου οπτικού μικροσκοπίου (POM)

Το πάχος των φυλλιδίων του PBS εξαρτάται έντονα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Το πάχος των κρυσταλλικών περιοχών αυξάνεται με σταθερό ρυθμό και αντίστοιχα μειώνεται το πάχος των άμορφων περιοχών του PBS με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Αλλά ο βαθμός κρυσταλλικότητας ελάχιστα επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας [1].

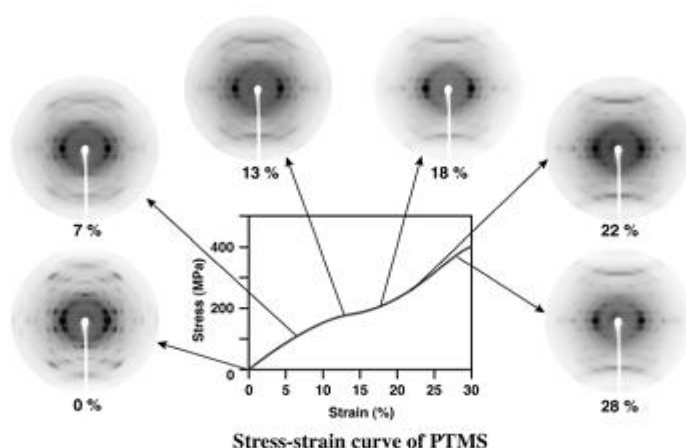
Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X αποκάλυψε τις δυο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες του PBS: τη μορφή α και β. Η μορφή που θα πάρουν οι κρύσταλλοι του PBS εξαρτάται από τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Η μορφή α παρατηρείται όταν το PBS κρυσταλλώνεται από τήγμα, ενώ η μορφή β παρατηρείται μόνο όταν το PBS υφίσταται συγκεκριμένη μηχανική καταπόνηση. Η μορφή β έχει μια συνολικά trans δομή. Τα ταυτοτικά μήκη των αλυσίδων είναι για τις μορφές α και β 10,9 Å και 11,9 Å αντίστοιχα. Στην εικόνα 7 απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή από τη μοριακή σκοπιά

και κατά μήκος του άξονα b. Το “πακετάρισμα” των αλυσίδων είναι το ίδιο με αυτό του πολυαιθυλενίου [1, 2, 8].



**Εικόνα 7:** Η κρυσταλλική μορφή του PBS από τη μοριακή σκοπιά. Δεξιά, η κρυσταλλική μορφή του PBS κατά μήκος του άξονα b

Στην εικόνα 8 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής και των μηχανικών ιδιοτήτων για διάφορα δείγματα ινών του PBS με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας και έντονο διαξονικό προσανατολισμό. Για τάση 0-7%, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης είναι γραμμική και παρατηρείται μόνο η μορφή α. Για τάση 13-18%, στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σχηματίζεται ένα πλατώ, και στην περιοχή αυτή και οι δυο μορφές μπορεί να εμφανιστούν. Για τάσεις μεγαλύτερες από 22%, η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης γίνεται και πάλι γραμμική και παρατηρείται μόνο η μορφή β. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται και στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα) (PBT). Σε αυτή τη συμπεριφορά ακριβώς οφείλεται η εξαιρετική αντοχή στην καταπόνηση του PBT και το ίδιο ακριβώς αναμένεται και για το PBS [2].



**Εικόνα 8:** Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικής δομής του PBS και των μηχανικών ιδιοτήτων [2]

Όσον αφορά στα συμπολυμερή του PBS, η κρυσταλλική μορφή διαφοροποιείται. Για παράδειγμα το συμπολυμερές του PBS με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα, (PBST) παρουσιάζει κρυσταλλική δομή παρεμφερή με αυτή του ομοπολυμερούς του PBS μόνο όταν το περιεχόμενο σε μονάδες τερεφθαλικού βουτυλεστέρα δεν ξεπερνά το 30% mol, ενώ παρουσιάζει παρόμοια κρυσταλλική δομή με αυτή του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλεστέρα), όταν το περιεχόμενο σε μονάδες τερεφθαλικού βουτυλεστέρα ξεπερνά το 40% mol. Σε γενικές γραμμές, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου του PBS σε μονάδες μονομερούς, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες μονομερούς είναι μικρότερη από 30 % mol, όπως γίνεται για παράδειγμα στην περίπτωση του συμπολυμερούς του PBS με το αδιπικό οξύ [48]. Αυτός είναι και ο λόγος που τα συμπολυμερή του PBS είναι περισσότερο διαδεδομένα στο εμπόριο σε σχέση με τα ομοπολυμερή του PBS. Η μείωση της κρυσταλλικότητας των συμπολυμερών αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών αφού η ανάπτυξή τους είναι περιορισμένη λόγω της παρουσίας των ομάδων μονομερών [48].

Όσον αφορά στα διακλαδωμένα πολυμερή, οι Wang et al. [3] μελέτησαν την επίδραση που έχουν οι διακλαδώσεις μεγάλου μήκους όταν εισάγονται στην κύρια πολυμερική αλυσίδα. Όταν υπάρχει μεγάλο ποσοστό διακλαδώσεων μεγάλου μήκους η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς επηρεάζεται έντονα. Οι πολυμερικές αυτές μορφές προτιμώνται για πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών προδιαγραφών (high performance applications). Η ερευνητική ομάδα [3] κατάληξε στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του ομοπολυμερούς PBS σε μονάδες 1,2,4,-BT επιταχύνει την κρυσταλλωσιμότητα του PBS, καθόσον οι μονάδες του 1,2,4-BT δρουν ως αντιδραστήρια πυρήνωσης, κατά της διάρκειας της κρυστάλλωσης και προκαλεί μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας  $x_c$  (%). Η επίδραση της εισαγωγής διακλαδώσεων μικρού μήκους στο PBS δεν έχει διερευνηθεί ακόμα.

## 1.4 Ιδιότητες PBS και των αντίστοιχων συμπολυμερών

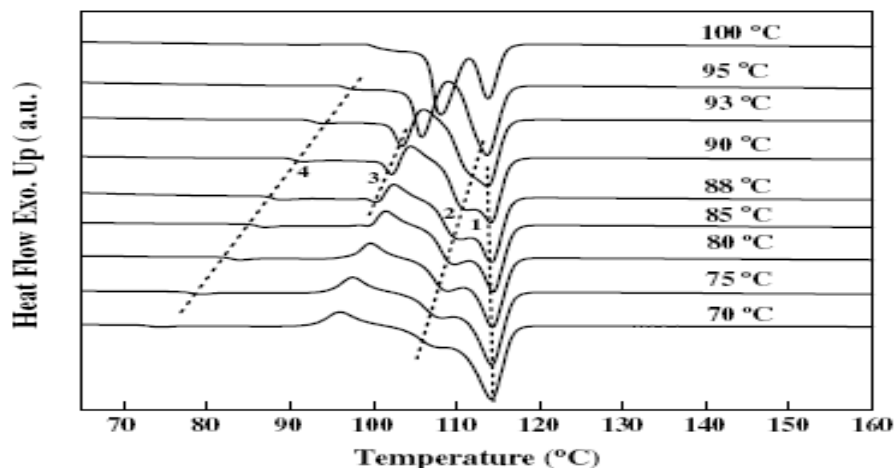
### 1.4.1 Θερμικές ιδιότητες

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξης, το σημείο θερμικής αποικοδόμησης και η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης κλπ., είναι πολύ σημαντικές παράμετροι και καθορίζουν το πεδίο εφαρμογών και την επιλογή του κατάλληλου τρόπου επεξεργασίας των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Οι θερμικές παράμετροι μπορούν να καθοριστούν με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), κλπ. [1].

Ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) παρουσιάζει πολλαπλές κορυφές τήξης, φαινόμενο πολύ συνηθισμένο στα ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως είναι π.χ. ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), το ισοτακτικό πολυστυρένιο (iPS), το πολυ(σουλφονικό φαινυλένιο) (PPS), είτε αυτά κρυσταλλώνονται ισοθερμοκρασιακά είτε μη ισοθερμοκρασιακά. Βιβλιογραφικά μέχρι στιγμής η ύπαρξη πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης αποδίδεται είτε σε μια πιθανή ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος είτε στην ύπαρξη διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλων με διαφορετική θερμική σταθερότητα [4, 5].

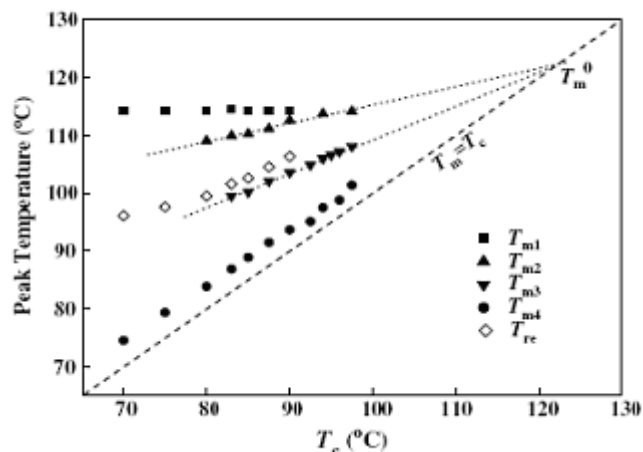


Οι Wang et al. [4, 5] προσπάθησαν να βρουν τα αίτια δημιουργίας των πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης. Αρχικά απορρίφθηκε το ενδεχόμενο οι πολλαπλές κορυφές τήξης να οφείλονται σε διαφορετικές κρυσταλλικές διαμορφώσεις, η β-μορφή εμφανίζεται μόνο υπό την επιβολή μηχανικής καταπόνησης.



**Εικόνα 9:** Οι καμπύλες DSC των δειγμάτων του PBS, τα οποία κρυσταλλώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων είναι 10 °C/min. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τη θέση των κορυφών [4]

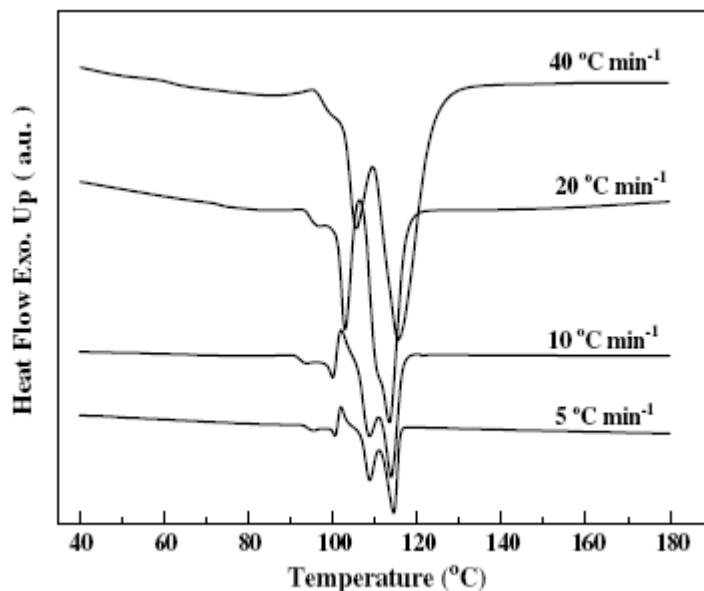
Η εικόνα 9 δείχνει τα αποτελέσματα από την ανάλυση DSC για δείγματα του PBS που κρυσταλλώθηκαν ισοθερμοκρασιακά σε διάφορες θερμοκρασίες. Κατά τη θέρμανση μπορεί να προκύψουν τρεις (όταν η  $T_c$  είναι μεγαλύτερη από τους 95 °C ή μικρότερη από τους 75°C) ή τέσσερις (όταν η  $T_c$  είναι ανάμεσα στους 80 και 93 °C) ενδόθερμες κορυφές και μια εξώθερμη κορυφή (όταν η  $T_c$  είναι μικρότερη από τους 93 °C). Στην ανάλυση που ακολουθεί οι  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ,  $T_{m4}$  αντιπροσωπεύουν τις κορυφές τήξης από τις υψηλές στις χαμηλές θερμοκρασίες και η  $T_{re}$  αντιπροσωπεύει την κορυφή κρυστάλλωσης μεταξύ των κορυφών  $T_{m2}$  και  $T_{m3}$ . Η μικρότερη κορυφή που παρατηρείται στα γραφήματα DSC είναι η «κορυφή ανόπτησης» (annealing peak)  $T_{m4}$  και η θέση της είναι πάντα ορισμένους °C μεγαλύτερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η  $T_{m3}$  εμφανίζεται μόνο για θερμοκρασία κρυστάλλωσης μεγαλύτερη των 80 °C και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται καθώς και το μέγεθος της κορυφής αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η  $T_{m2}$  κάνει την εμφάνισή της για θερμοκρασία κρυστάλλωσης 70 °C και παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης όπως η  $T_{m3}$ . Η θέση της  $T_{m1}$ , η οποία εμφανίζεται στην υψηλότερη θερμοκρασία μένει σχεδόν αμετάβλητη. Όταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι πάνω από 90 °C, τότε σταδιακά οι  $T_{m1}$  και  $T_{m2}$  συγχωνεύονται. Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  παρουσιάζεται στο γράφημα της εικόνας 10.



**Εικόνα 10:** Η εξάρτηση των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ,  $T_{m4}$  από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  [4]

Όπως προκύπτει και διαγραμματικά, οι  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ,  $T_{m4}$ ,  $T_{re}$ , εμφανίζονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όσο αυξάνει η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ η  $T_{m1}$  μένει πρακτικά σταθερή στους 114,6 °C [4, 5].

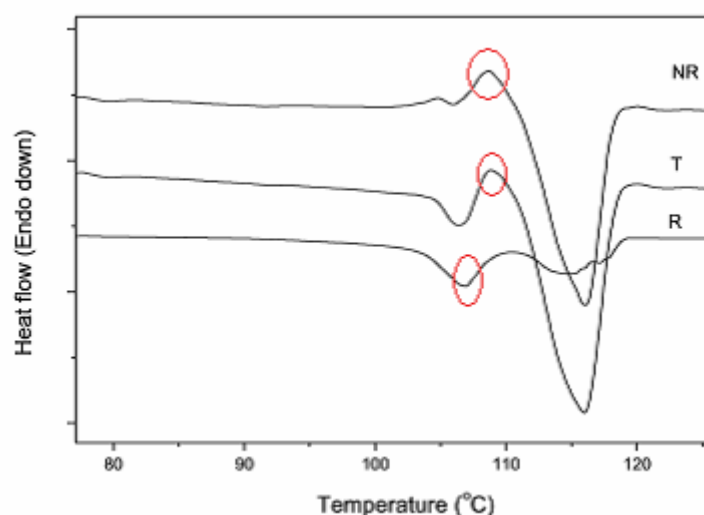
Για να εξακριβωθεί αν όντως ισχύει το μοντέλο της «τήξης και ανακρυστάλλωσης» (melting and recrystallization), τα δείγματα του PBS, τα οποία κρυσταλλώθηκαν από τήγμα, υπόκεινται σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η εικόνα 11 δείχνει τις καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C.



**Εικόνα 11:** Οι καμπύλες του PBS για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί στους 90 °C. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία αυτή, γιατί μόνο τότε οι ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές είναι ξεκάθαρα διαχωρισμένες [4]

Γίνεται αντιληπτό, ότι αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης, αυξάνεται το μέγεθος της κορυφής  $T_{m3}$ . Παράλληλα η  $T_{m2}$  προσεγγίζει ολοένα και περισσότερο την  $T_{m1}$ , μέχρι ο ρυθμός θέρμανσης να γίνει ίσος με 40 °C/min, όπου τότε οι δυο κορυφές συνδυάζονται πλήρως. Τα ανωτέρω ευρήματα επιβεβαιώνουν την ισχύ του μοντέλου «τήξης και ανακρυστάλλωσης» (melting and recrystallization model). Οι κρύσταλλοι που αντιστοιχούν στην κορυφή  $T_{m3}$  έλιωσαν και κρυσταλλώθηκαν εκ νέου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος, σχηματίζοντας πιο σταθερούς κρυστάλλους. Έτσι οι τρεις κορυφές τήξης  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$  και  $T_{m3}$  αποδίδονται στην ύπαρξη δυο διαφορετικών ειδών φυλλιδίων (lamellae) με διαφορετική θερμική σταθερότητα ( $T_{m1}$  και  $T_{m2}$ ) και στην ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση ( $T_{m3}$ ). Επιπροσθέτως, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η δομή ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς μπορεί να ερμηνευτεί καλύτερα με τη χρήση του «τριφασικού μοντέλου». Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το πολυμερές αποτελείται από μια ολοκρυσταλλική περιοχή, μια άμορφη περιοχή, όπου οι αλυσίδες έχουν μεγάλη κινητικότητα και μια άμορφη περιοχή, όπου οι αλυσίδες είναι «παγωμένες». Έτσι μπορεί να ερμηνευτεί η δημιουργία της «κορυφής απόπτωσης». Κατά την απόπτωση σε θερμοκρασία ίση ή και μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αλλά μικρότερη από το σημείο τήξης, ολοένα και περισσότερες άμορφες περιοχές με κινητικότητα «παγώνουν». Τότε παρατηρείται αύξηση του μεγέθους της  $T_{m4}$  και της θερμοκρασίας στην οποία αυτή εμφανίζεται [5].

Για να επιβεβαιωθεί η ισχύς του μηχανισμού «τήξης-ανακρυστάλλωσης» τα δείγματα του PBS υποβάλλονται επίσης σε ανάλυση TMDSC. Η TMDSC είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική θερμικής ανάλυσης κατά την οποία εφαρμόζεται μια «θερμική ταλάντωση» (sinusoidal thermal oscillation) σε ένα κύκλο ψύξης-θέρμανσης DSC. Έτσι η ροή θερμότητας διαιρείται σε δυο ξεχωριστά τμήματα: το αντιστρεπτό, που σχετίζεται με τη θερμοχωρητικότητα και το αναντίστρεπτο, που σχετίζεται με τη μελέτη της κινητικής. Η TMDSC είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο που βοηθά στο διαχωρισμό των εξώθερων φαινομένων (συμπεριλαμβανομένων της κρυστάλλωσης και της ανακρυστάλλωσης) από την υαλώδη μετάπτωση, την αντιστρεπτή τήξη ή άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμοχωρητικότητα [4, 5].



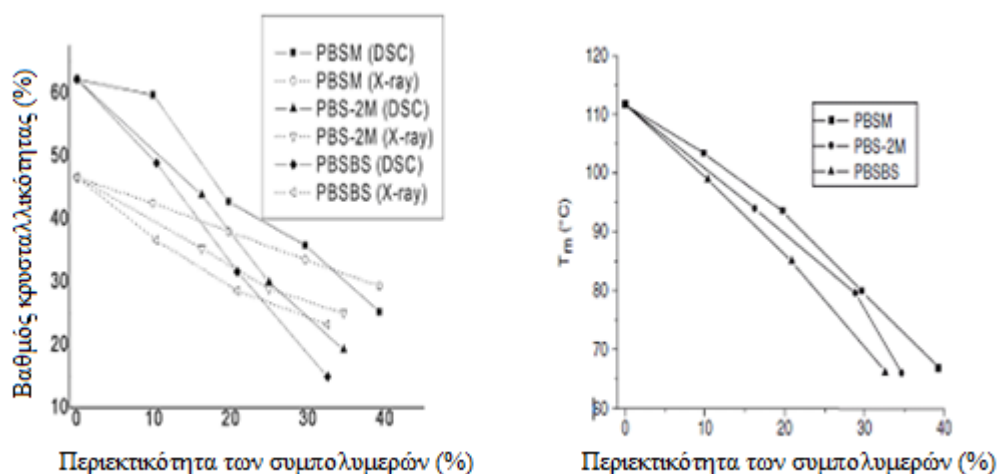
**Εικόνα 12:** Γράφημα ανάλυσης TMDSC για δείγματα PBS τα οποία κρυσταλλώθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά με ρυθμό ψύξης 2 °C/min [5]

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

σαφήνεια, αφού με ρυθμό ψύξης  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ο χρόνος ήταν αρκετός, ώστε οι κρυσταλλίτες μικρής θερμικής σταθερότητας να λιώσουν και να κρυσταλλωθούν εκ νέου. Στη μη αντιστρεπτή καμπύλη, η εξώθερμη καμπύλη κρυστάλλωσης διακρίνεται πιο καθαρά, αλλά εξαφανίζεται η ενδόθερμη καμπύλη τήξης χαμηλότερης θερμοκρασίας. Αντίθετα, στην αντιστρεπτή καμπύλη, φαίνονται μόνο οι δυο ενδόθερμες καμπύλες τήξης, με κυρίαρχη αυτή της χαμηλότερης θερμοκρασίας. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν ότι οι διπλές κορυφές τήξης για το PBS που κρυσταλλώνεται μη ισοθερμοκρασιακά από τήγμα με σταθερό ρυθμό ψύξης, οφείλονται στην τήξη και ανακρυστάλλωση των κρυσταλλιτών μικρής θερμικής σταθερότητας. Η ενδόθερμη καμπύλη τήξης υψηλότερης θερμοκρασίας συνδέεται με την τήξη των κρυσταλλιτών υψηλής θερμικής σταθερότητας που σχηματίζονται από την ανακρυστάλλωση του τήγματος των κρυσταλλικών μικρής θερμικής σταθερότητας [5].

Στο PBS χαμηλότερου μοριακού βάρους, όπου οι κρυσταλλίτες αναδιοργανώνονται με μεγαλύτερη ευκολία, παρουσιάζεται πιο έντονα το φαινόμενο των πολλαπλών κορυφών τήξης και για μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, σε σχέση με το PBS μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Από τη θερμοσταθμική ανάλυση βρέθηκε ότι η απώλεια βάρους για το PBS για θερμοκρασία 325, 400 και  $424\text{ }^{\circ}\text{C}$  είναι αντίστοιχα 5, 50 και 90%, στον αέρα. Το εύρημα αυτό όμως δεν υποδεικνύει ότι οι αλυσίδες του PBS είναι θερμικά σταθερές μέχρι τη θερμοκρασία των  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Αντιθέτως, το PBS όταν εκβάλλεται στη θερμοκρασία των  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  αποικοδομείται θερμικώς, κάτι που υποδεικνύεται και από τη μείωση του ιζώδους διάτμησης με αυξημένο χρόνο παραμονής [1].

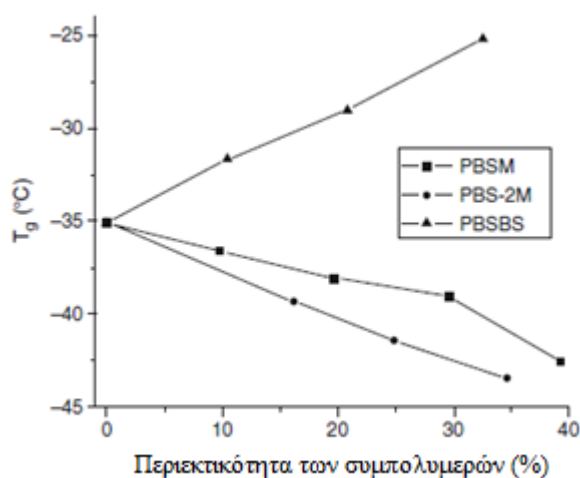
Οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών του PBS εξαρτώνται από τη σύσταση του συμπολυμερούς. Το σημείο τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνονται όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες μονομερούς είναι μικρότερη από 30 mol% (εικόνα 13). Όταν η περιεκτικότητα όμως είναι μικρότερη από 15 mol% τότε και πάλι το σημείο τήξης ξεπερνά τους  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όμως η σύσταση αυτή θεωρείται καταλληλότερη για πρακτικές εφαρμογές [1].



**Εικόνα 13:** Η εξάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και του σημείου τήξης των συμπολυμερών του PBS με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από τη χημική δομή [1]

Η εξάρτηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης από τη σύσταση του συμπολυμερούς ποικίλει με τη χημική δομή των μονάδων μονομερούς. Ο συμπολυμερισμός με μέθυλο-ηλεκτρικό οξύ,

διμέθυλο ηλεκτρικό οξύ, αδιπικό οξύ και προπανοδιόλη οδηγεί σε ταπείνωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, ενώ ο συμπολυμερισμός με βενζυλο-ηλεκτρικό οξύ και τερεφθαλικό οξύ οδηγεί σε αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (εικόνα 14) [1].

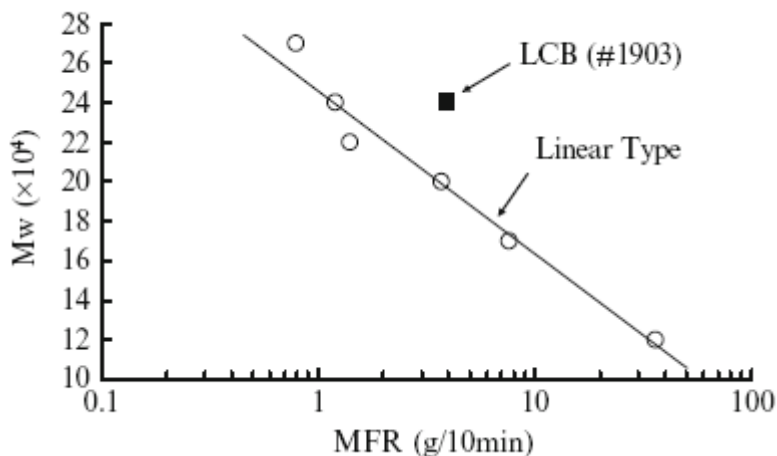


**Εικόνα 14:** Η εξάρτηση θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών του PBS από τη χημική δομή [1]

#### 1.4.2 Ιδιότητες του PBS που αφορούν στην επεξεργασία του

Το PBS είναι ένα κοινό θερμοπλαστικό πολυμερές και η επεξεργασία του μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως είναι η εκβολή, η μόρφωση με έγχυση, η εκβολή φουσητού φιλμ, η ινοποίηση και η θερμομόρφωση. Τα τελικά προϊόντα που λαμβάνονται είναι ποικίλης φύσεως, όπως π.χ., φουσητά, πολυστρωματικά ή μονοστρωματικά νήματα, προϊόντα έγχυσης, φιλμ, πολυστρωματικό χαρτί, φύλλα και ταινίες για εφαρμογές στις βιομηχανίες υφαντουργίας, ιματισμού και πλαστικών [1, 2].

Οι τελικές ιδιότητες του PBS μπορούν να τροποποιηθούν αν επιλεγθούν τα κατάλληλα μονομερή, πρόσθετα και πληρωτικά υλικά, στην κατάλληλη αναλογία ανάμιξης. Για παράδειγμα η εισαγωγή διακλαδώσεων μεγάλου μήκους μπορεί να βελτιώσει αισθητά τη δυνατότητα επεξεργασίας. Ο συνδυασμός διάφορων ποιοτήτων του PBS καθιστά εφικτό τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων και της αποικοδομησιμότητας.



**Εικόνα 15:** Η εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος στη θερμοκρασία των 190 °C και για φορτίο 2,16 kg από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος ( $\overline{M}_w$ ) [2]

Η δυνατότητα επεξεργασίας των θερμοπλαστικών πολυμερών εξαρτάται άμεσα από τις ρεολογικές τους ιδιότητες. Το παραπάνω γράφημα παρουσιάζει την εξάρτηση του δείκτη ροής τήγματος από το μέσου-βάρους μοριακό βάρος ( $T=190$  °C,  $w=2,16$  kg). Για το Bionolle, οι τιμές του δείκτη ροής τήγματος (MFR) κυμαίνονται από 1 g/10min μέχρι 50 g/10min, ανάλογα με τη χημική του δομή. Το διακλαδωμένο Bionolle φαίνεται να έχει μεγαλύτερο  $\overline{M}_w$  από το γραμμικό Bionolle, για την ίδια τιμή MFR. Το δείγμα με MFR=1 παρουσιάζει το υψηλότερο  $\overline{M}_w$ , είναι περισσότερο επιδεκτικό σε επεξεργασία, παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και ενδείκνυται για την παραγωγή φουσητού φιλμ [1, 2].

### 1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του PBS

Οι μηχανικές ιδιότητες του PBS είναι παρεμφερείς με αυτές των πολυολεφινών, όπως είναι π.χ. το πολυαιθυλένιο. Το PBS έχει ικανοποιητική αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε κρούση, και μέτρια σκληρότητα και ακαμψία. Στον πίνακα 1 γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων διάφορων ποιοτήτων του PBS με αυτές του PLA και κάποιων από τις πιο συνηθισμένες πολυολεφίνες στη βιομηχανία.

**Πίνακας 1:** Σύγκριση των ιδιοτήτων του PBS με τις αντίστοιχες του PP, του LDPE και του HDPE [1]

Ιδιότητες	Bionolle™		Συμβατικά Πλαστικά		
	Σειρά 1000	Σειρά 3000	PP	HDPE	LDPE
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,26	1,23	0,9	0,95	0,92
Θερμότητα Καύσης (kJ/g)	23,6	23,9	43,9	46	46
Βαθμός Κρυσταλλικότητας (x <sub>c</sub> %)	35-45	20-35	56	69	49
T <sub>m</sub> (°C)	114	94	164	130	108
T <sub>g</sub> (°C)	-32	-45	5	-120	-120

Το PBS είναι ανθεκτικότερο από το πολυ(γαλακτικό οξύ), αλλά είναι λιγότερο άκαμπτο και έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας (Young modulus). Στον πίνακα 2, που ακολουθεί, παρατίθενται αντιπροσωπευτικά οι μηχανικές ιδιότητες του PBS διαφορετικού μοριακού βάρους. Γίνεται αντιληπτό ότι το αυξημένο μοριακό βάρος βελτιώνει την αντοχή σε εφελκυσμό αλλά και τη δυνατότητα επιμήκυνσης μέχρι να επέλθει θραύση.

**Πίνακας 2:** Μηχανικές ιδιότητες για διαφορετικού μοριακού βάρους PBS [1]

$\overline{M}_n$	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)
79.000	37,6	35,5
57.000	35,7	22,1
40.600	35,0	16,7
32.500	34,0	25,2

Ο συμπολυμερισμός είναι ένας εύκολος τρόπος για να αποκτήσει το PBS τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Όταν το περιεχόμενο σε μονομερή είναι μικρότερο από 30% mol, η κρυσταλλική δομή των συμπολυμερών προσομοιάζει αυτή του ομοπολυμερούς του PBS με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Τα συμπολυμερή αυτά εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό και ενισχυμένη αντοχή σε επιμήκυνση και κρούση (πίνακες 3 και 4) [1].

**Πίνακας 3:** Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα [1]

Συμπολυμερές	$10^{-4}$ $M_n$	$10^{-4}$ $M_w$	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	Επιμήκυνση (%)	$T_m$ (K) (DSC)	$T_g$ (K) (DMA)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_m^0$ (J/g)	$x_c$ (%) (DSC)	$x_c$ (%) (WAXD)
PBS	3,09	5,86	35,17	82	385	255	67,4	110,3	61,1	39,66
PBST-10	3,08	5,04	36,17	294	379	256	79,1	110,3	71,7	48,77
PBST-15	2,16	3,98	36,01	>500	372	261	61,2	110,3	55,5	42,82
PBST-20	2,94	5,17	30,73	>500	363	264	57,0	110,3	51,7	41,57
PBST-30	2,94	5,70	23,11	>500	359	261	16,4	121,7	13,5	32,68
PBST-40	1,25	2,42	12,34	>500	405	257	9,7	145,5	6,7	28,01
PBST-50	1,32	2,53	15,42	>500	411	266	8,9	145,5	6,1	29,63
PBST-60	1,26	2,71	21,79	>500	427	280	17,4	145,5	12,0	30,99
PBST-65	1,72	4,04	23,33	>500	439	290	34,3	145,5	23,6	32,68
PBST-70	1,47	4,91	31,95	358	449	293	26,3	145,5	18,1	40,79
PBT					495	313	50,1	145,5	34,4	

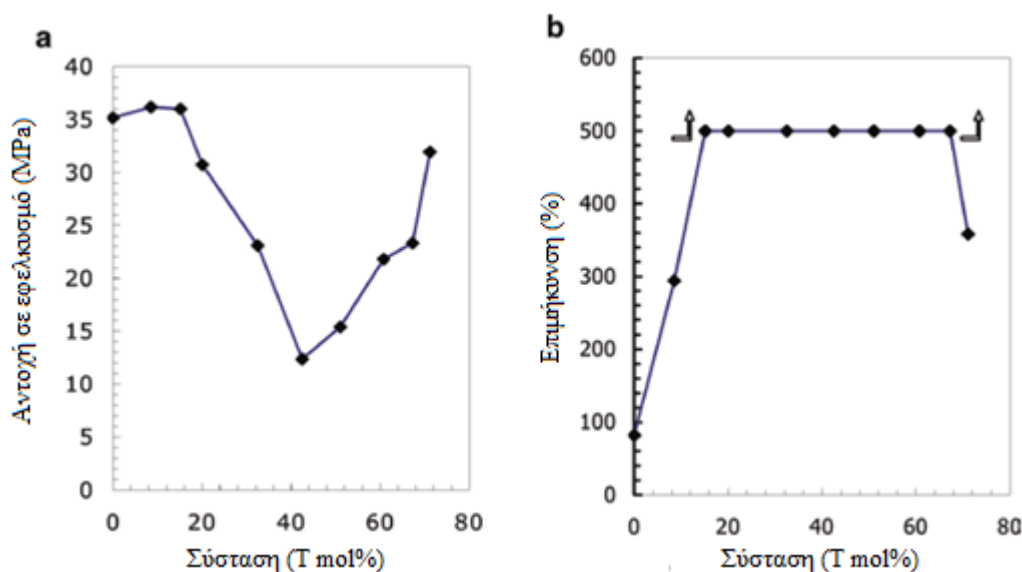
**Πίνακας 4:** Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συμπολυμερών του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με τον ηλεκτρικό προπυλεστέρα [1]

Πολυμερές	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$x_c$ (%) (DSC)	$x_c$ (%) (WAXD)	$T_d$ (°C)
PBS	113	69,8	76	-30,0	132	63,2	52,8	404
PBSPS-5	111	57,2	69	-31,3	124	51,8	49,9	385
PBSPS-10	105	56,0	60	-3,9	118	50,7	49,3	377
PBSPS-15	100	49,7	56	-33,5	114	45,0	47,7	368
PBSPS-20	96	43,4	52	-33,9	108	39,3	46,0	374
PBSPS-30	84	39,8	40	-34,8	103	36,0	43,9	371
PBSPS-40	76	37,3	39	-35,1	99	33,8	40,2	362
PBSPS-50	63	20,9	-	-35,5	89	18,9	37,3	361
PPS	50	36,4	-	36	-	-	44,6	378 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Στον πίνακα 3, ο υπολογισμός του  $x_c$ % με τη μέθοδο DSC έγινε θεωρώντας ότι η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS ισούται με 110 J/g.



Στην περίπτωση του συσταδικού συμπολυμερούς του PET με το PBS, το PBS χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την αποικοδοσιμότητα του PET. Στην εικόνα 16 που ακολουθεί γίνεται συσχέτιση της περιεκτικότητας του PBS σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος και των μηχανικών ιδιοτήτων του. Μια γενικότερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι αντοχή σε εφελκυσμό, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες τερεφθαλικού οξέος είναι μικρότερη από 40 % mol, είναι μειωμένη, ενώ μετά το σημείο αυτό σημειώνει απότομη αύξηση. Η επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε PBS. Ο λόγος πρέπει να είναι ο ιδιαίτερα μεγάλος βαθμός κρυσταλλικότητας του PBS [59]



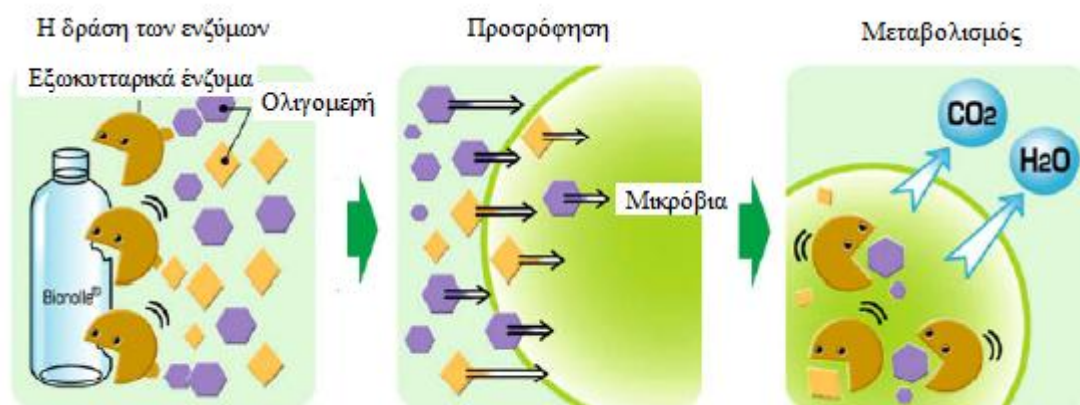
Εικόνα 16: Μηχανικές ιδιότητες του PBST: a Αντοχή σε εφελκυσμό, b Επιμήκυνση μέχρι να επέλθει θραύση [1]

## 1.5 Αποδόμηση PBS και αντίστοιχων συμπολυμερών

Το PBS και τα συμπολυμερή του ανήκουν στα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά, τα οποία μπορούν να διασπαστούν πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό με τη συμβολή των ενζύμων και των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται, μόλις αυτό απορριφθεί στο περιβάλλον [1].

Η αποικοδόμηση του PBS μπορεί να γίνει μέσω υδρόλυσης, με τη βοήθεια ενζύμων ή σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπως είναι η ταφή σε χωματερές, η χρήση της ενεργούς ύλης και η κομποστοποίηση [1].

Για το εμπορικό πολυμερές, το Bionolle, η αποικοδόμηση αρχίζει από την επιφάνειά του και παράγονται oligομερή υπό τη δράση εξωκυτταρικών ενζύμων, τα οποία μπορεί να είναι λιπάσες και/ή PHB αποπολυμεράσες (depolymerases). Τα oligομερή αυτά χρησιμοποιούνται ως πηγή τροφής για τους μικροοργανισμούς και υπό αερόβιες συνθήκες μεταβολίζονται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι μικροοργανισμοί που αποικοδομούν το PBS είναι πολύ κοινοί και υπάρχουν σχεδόν σε κάθε περιβάλλον. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι τα θετικά κατά Gram βακτηρίδια, τα αρνητικά κατά Gram βακτηρίδια, οι μύκητες και οι ακτινομύκητες [2].



Εικόνα 17: Ο μηχανισμός της βιοαποικοδόμησης [2]

Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS και των συμπολυμερών του επηρεάζεται κυρίως από τη χημική δομή (σύσταση του συμπολυμερούς, μοριακό βάρος και κατανομή του μοριακού βάρους), τις μικροσκοπικές συμπυκνωμένες δομές (πάχος του κρυστάλλου και βαθμός κρυσταλλικότητας), το μακροσκοπικό σχήμα και τις συνθήκες αποικοδόμησης (το είδος των μικροοργανισμών, τη θερμοκρασία, το pH, την υγρασία, αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες κλπ.) [1].

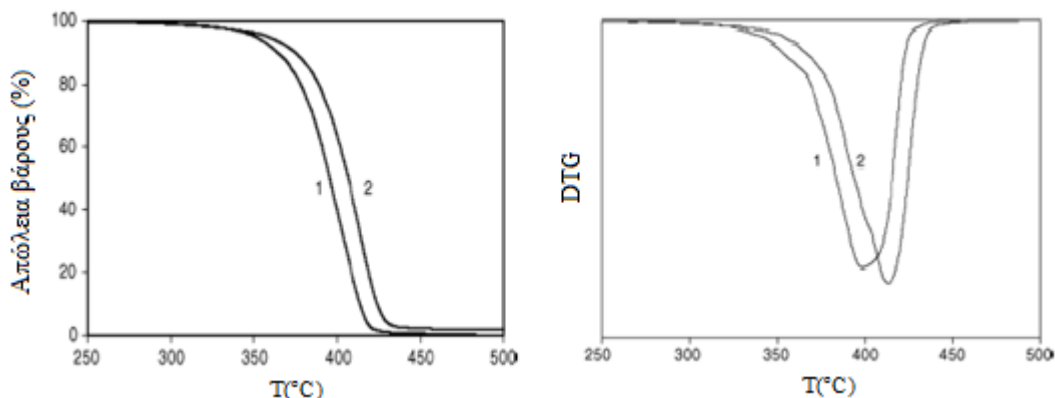
### 1.5.1 Θερμική αποικοδόμηση του PBS

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη βιοαποικοδόμηση του PBS, έχοντας επικεντρωθεί στη θερμική σταθερότητα και στην κατανόηση του μηχανισμού αποικοδόμησης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Μια τέτοια γνώση θα μπορούσε να αξιοποιηθεί μελλοντικά στο χώρο της ανακύκλωσης πλαστικών, συμβάλλοντας στην ελαχιστοποίηση του «αποτυπώματος» των πλαστικών στον πλανήτη [1, 2, 6].

Οι Chrissafis et al. [6] προχώρησαν στη μελέτη της επίδρασης της χημικής δομής στη θερμική αποικοδόμηση του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBSu) σε σύγκριση με τον πολυ(ηλεκτρικό αιθυλεστέρα) (PESu), αξιοποιώντας τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

Συγκεκριμένα υπολογίστηκε η απώλεια μάζας των PESu και PBSu κατά τη θέρμανση. Από τα γραφήματα της TGA φαίνεται ότι τα δείγματα των πολυεστέρων έχουν πολύ καλή θερμική σταθερότητα μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C. Η απώλεια μάζας κατά τη θέρμανση μέχρι τους 300 °C είναι μόλις 0,8 % για το PESu και 0,5% για το PBSu.

Η θερμοκρασία στην οποία το 2 wt % της αρχικής ποσότητας του εκάστοτε δείγματος αποικοδομείται θερμικά και καταστρέφεται είναι οι 329 °C για το PBS και οι 326 °C για το PESu.



**Εικόνα 18:** Η απώλεια μάζας με ρυθμό 10 °C/min για το (1) PBS και (2) για το PESu. Δεξιά, το γράφημα DTG [6]

Στα γραφήματα DTG γίνεται αντιληπτό ότι η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, όπως και στην περίπτωση του PET. Κατά το πρώτο στάδιο της αποικοδόμησης σημειώνεται μια μικρή απώλεια βάρους, η οποία αποδίδεται στην εξάτμιση κάποιων μικρών πτητικών μορίων, υπολειμμάτων καταλύτη, της 1,3-προπανοδιόλης και του διοξειδίου του άνθρακα. Το ηλεκτρικό οξύ αποικοδομείται γύρω στους 200 °C, ενώ η αιθυλενογλυκόλη και η βουτανοδιόλη αποικοδομούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία όμως δεν ξεπερνά τους 300 °C. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι η πρώτη αποικοδόμηση οφείλεται στην αποικοδόμηση κάποιων oligομερών. Μετά από τη θερμοκρασία αυτή η αποικοδόμηση των πολυεστέρων συνεχίζεται με μεγαλύτερο ρυθμό και χάνεται σχεδόν όλο το βάρος τους. Το PBS χάνει το 99,5 wt% μέχρι τους 460 °C ενώ το PESu χάνει το 98 wt% μέχρι τους 470 (°C).

Ο υψηλότερος ρυθμός αποικοδόμησης παρατηρείται για το PBS στη θερμοκρασία των 399 °C και για το PESu στη θερμοκρασία των 413 °C. Σύμφωνα με τη θεωρία του Buxbaum για τους πολυεστέρες, κατά την αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σχάση του εστερικού δεσμού σε τυχαία σημεία της πολυμερικής αλυσίδας λόγω της β-CH μετάθεσης υδρογόνου. Κατά τη σχάση της πολυμερικής αλυσίδας σχηματίζονται ακραίες ομάδες καρβοξυλίου και βινυλίου. Η τάση για σχάση των αλυσίδων ενισχύεται όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των μονομερών των πολυεστέρων σε ομάδες μεθυλενίου. Με άλλα λόγια όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των πολυεστέρων σε ομάδες μεθυλενίου, τόσο μειώνεται η θερμική σταθερότητα [6].

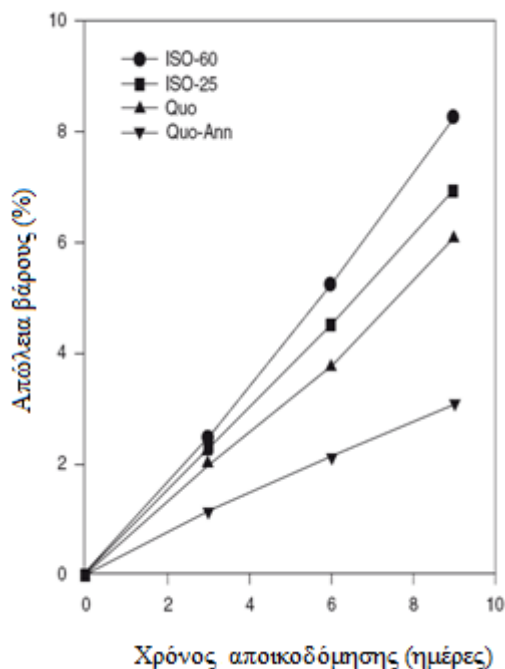
### 1.5.2 Μη ενζυμική υδρολυτική αποικοδόμηση

Το pH επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της αποικοδόμησης του PBS μέσω υδρόλυσης. Όσο μεγαλύτερο το pH τόσο μεγαλύτερος και ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Για pH 13, το PBS μπορεί να χάσει 3-8% του αρχικού του βάρους, έπειτα από 9 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 10,6, η απώλεια βάρους του PBS μπορεί να φτάσει μέχρι και το 23%, έπειτα από 27 μέρες αποικοδόμησης. Για pH 7,2, η απώλεια βάρους είναι μικρότερη από 10%, έπειτα από 9 βδομάδες αποικοδόμησης; Αλλά στην περίοδο που ακολουθεί η αποικοδόμηση επιταχύνεται πολύ γρήγορα: το PBS χάνει το 75% του αρχικού του βάρους μετά από τις 15 βδομάδες [1].

Η υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS επηρεάζεται ακόμη από το θερμικό ιστορικό, το οποίο μπορεί να διαφοροποιήσει τη μορφολογία του πολυμερούς, η οποία ελέγχει τη διάχυση του νερού

στην πολυμερική μήτρα: το νερό εισχωρεί με μεγαλύτερο ρυθμό στις άμορφες περιοχές από στις κρυσταλλικές περιοχές, κάτι που συντελεί σε μεγαλύτερο ρυθμό υδρόλυσης στις άμορφες περιοχές [1].

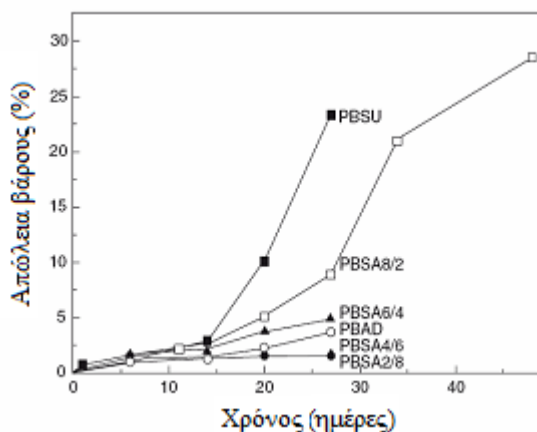
Η εικόνα 19 παρουσιάζει το προφίλ αποικοδόμησης του PBS, το οποίο έχει κρυσταλλωθεί σε διάφορες θερμοκρασίες. Από όλες τις ποιότητες του PBS, το PBS που κρυσταλλώθηκε στους 60 °C υδρολύθηκε πιο γρήγορα, ενώ το PBS το οποίο πρώτα ψύχθηκε και μετά υπέστη ανόπτηση στους 70 °C παρουσίασε το χαμηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης [1].



**Εικόνα 19:** Η απώλεια βάρους του PBS το οποίο κρυσταλλώνεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, συναρτήσει του χρόνου υδρόλυσης, σε διάλυμα NaOH κανονικότητας 1N [1]

Το κεντρικό κομμάτι των σφαιρουλιτών και τα σύνορα αυτών είναι οι περιοχές από τις οποίες θα αρχίσει η αποικοδόμηση και στη συνέχεια θα ακολουθήσουν και τα υπόλοιπα σημεία. Βρέθηκε ότι τα δείγματα που PBS που κρυσταλλώθηκαν ισοθερμοκρασιακά στους 60 °C και στα οποία τα ινίδια των σφαιρουλιτών δεν είναι τόσο πυκνά διατεταγμένα, εμφανίζουν υψηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης σε σχέση με αυτά που το τήγμα τους ψύχθηκε απότομα (melt quenched). Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν πως η εσωτερική δομή των σφαιρουλιτών παίζει και αυτή με τη σειρά της σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική αποικοδόμηση.

Ενδιαφέρον είναι επίσης το γεγονός ότι το ομοπολυμερές του PBS έχει μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης από το συμπολυμερές του με τον αδιπικό βουτυλεστέρα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 20 [1].



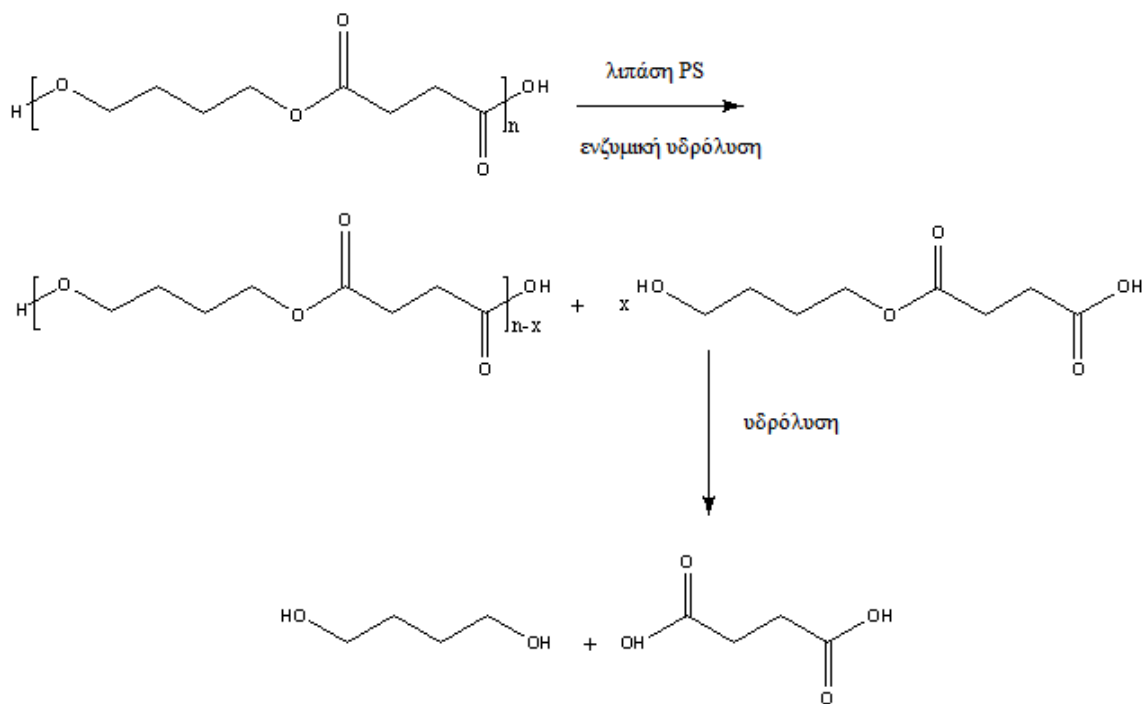
**Εικόνα 20:** Η απώλεια βάρους του συμπολυμερούς του PBS με τον αδιπικό βουτυλεστέρα, όταν αυτό αποικοδομείται σε θερμοκρασία 30 °C, σε διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου ( $\text{NaN}_3 \cdot 0,03\%$ , pH 10,6, μέγεθος δείγματος: 20 mm X 20 mm X 0,4 mm) [1]

Η υδρολυτική αποικοδόμηση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των μονομερών του PBS μετά από τη χρήση του. Για να ξεπεραστεί ο πολύ χαμηλός ρυθμός αποικοδόμησης της υδρολυτικής αποικοδόμησης σε στερεά κατάσταση, λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας των κρυσταλλικών υπολειμμάτων ή των επεκταμένων αλυσίδων κρυσταλλιτών στην υδρόλυση, έχει προταθεί η διεξαγωγή της σε κατάσταση τήγματος και μάλιστα χωρίς τη χρήση καταλύτη. Η υδρολυτική αποικοδόμηση του PBS και του PBSA πραγματοποιήθηκε στους 130-180 °C για χρονικό διάστημα που δεν ξεπερνά τα 30 λεπτά. Η ανάκτηση του ηλεκτρικού και του αδιπικού οξέος ήταν η πιο επιτυχημένη με ποσοστό της τάξεως του 65-80%, ενώ η βουτανοδιόλη ανακτήθηκε σε ποσοστό μόλις 30%, πιθανόν λόγω της αποικοδόμησής της [1].

### 1.5.3 Ενζυμική αποικοδόμηση

Η αποικοδόμηση του PBS και των συμπολυμερών του έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα, καθώς απελευθερώνονται ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους και σχηματίζονται oligομερή, τα οποία θα μπορούσαν να συμμετάσχουν εκ νέου σε μια αντίδραση πολυμερισμού και έτσι να γίνεται ορθολογιστική διαχείριση των πηγών άνθρακα. Οι μελέτες που έχουν γίνει μέχρι στιγμής έχουν επικεντρωθεί στους παράγοντες που επηρεάζουν την αποικοδόμηση και στην ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των προϊόντων της ενζυμικής αποικοδόμησης. Είναι πολύ σημαντικό να εξασφαλιστεί ότι τα προϊόντα της αποικοδόμησης δε δημιουργούν προβλήματα τοξικότητας και συσσώρευσης στο περιβάλλον.

Η ενζυμική αποικοδόμηση είναι μια ετερογενής διεργασία. Τα ένζυμα προσδένονται πάνω στο αδιάλυτο υπόστρωμα και η υδρόλυση προχωρά καταστρέφοντας την επιφάνεια. Για το PBS και τα συμπολυμερή του, η διάβρωση της επιφάνειας προχωρά σε βάθος 0,22 μm [8].



**Εικόνα 21:** Ο μηχανισμός υδρόλυσης του PBS υπό την επίδραση ενζύμων

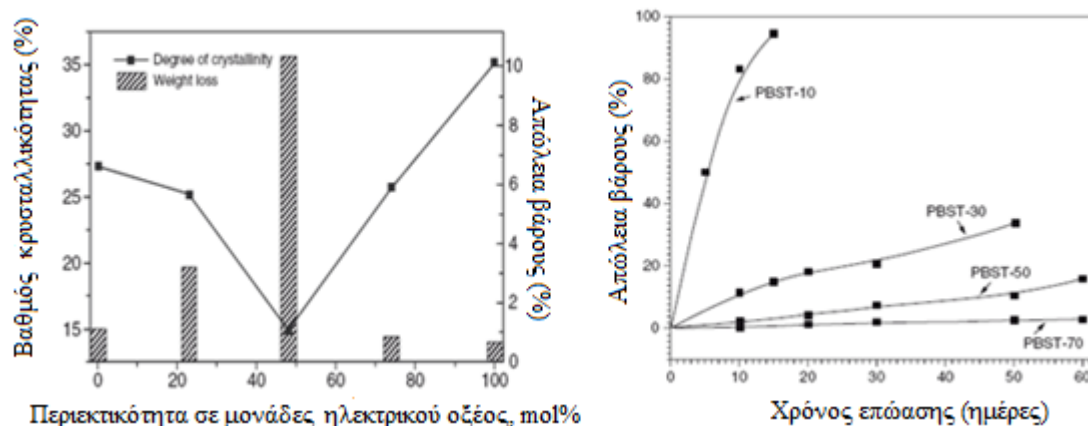
Η ενζυμική αποικοδόμηση είναι ο συνδυασμός ενός μηχανισμού δύο σταδίων. Στην αρχή η σχάση των εστερικών δεσμών ξεκινά κατά προτεραιότητα από τις άμορφες περιοχές των ημικρυσταλλικών περιοχών μέσω του ένδο-μηχανισμού (endo type). Η υδρόλυση είναι ταχύτερη τις πρώτες 10-15 μέρες και σημειώνεται απότομη απώλεια βάρους. Η ανάλυση ακραίων ομάδων στο διάστημα αυτό δείχνει αύξηση των ομάδων καρβοξυλίου και υδροξυλίου. Μετά την καταστροφή των άμορφων περιοχών σειρά έχουν πλέον οι κρυσταλλικές περιοχές. Ο ρυθμός υδρόλυσης μειώνεται αισθητά, καθώς το νερό δυσκολεύεται να διαχυθεί, λόγω των τέλειων κρυσταλλικών δομών και των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Στο σημείο αυτό σημειώνεται η μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο. Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα μόνο στα άκρα των κρυστάλλων και το μοριακό βάρος του πολυμερούς σταθεροποιείται ή σημειώνει ελαφρά μείωση [8].

Για τη μελέτη της ενζυμικής αποικοδόμησης του PBS χρησιμοποιήθηκαν λιπάσες, όπως είναι η *Rhizopus delemar*, η *Rhizopus arrhizus*, η *Mucor miehei*, η *Pseudomonas sp.*, η *Aspergillus niger*, η *Chromobacterium viscosum*, η *Rhizopus orizae* και η *Rhizopus niveus* [7].

Η ενζυμική αποικοδόμηση των πολυεστέρων επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι π.χ. η χημική δομή, η παρουσία συγκεκριμένων δεσμών και χαρακτηριστικών ομάδων, το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα η αποικοδόμηση, το μοριακό βάρος, η κρυσταλλικότητα, η μορφολογία των κρυστάλλων, η παρουσία ακαθαρσιών κλπ. Από όλους αυτούς τους παράγοντες ο προσανατολισμός των κρυστάλλων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η χημική δομή αναδεικνύονται ως οι πιο καθοριστικοί παράγοντες για το ρυθμό της αποικοδόμησης του πολυμερούς [1, 7].

Όσον αφορά στον προσανατολισμό, αντιπροσωπευτικά αξίζει να αναφερθεί ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης των ινών του PBS είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν των φιλμ, καθώς οι ίνες

του PBS έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας και οι κρύσταλλοί τους είναι πιο ισχυρά προσανατολισμένοι. Όταν οι ίνες και τα φιλμ του PBS, παρέμειναν για 2 βδομάδες, στους 50 °C, σε pH 6,0, υπό την επίδραση της λιπάσης Lipase PS<sup>®</sup>, παρουσίασαν απώλεια βάρους της τάξεως των 6 και 76% αντίστοιχα (Taniguchi et al., 2002) [1].

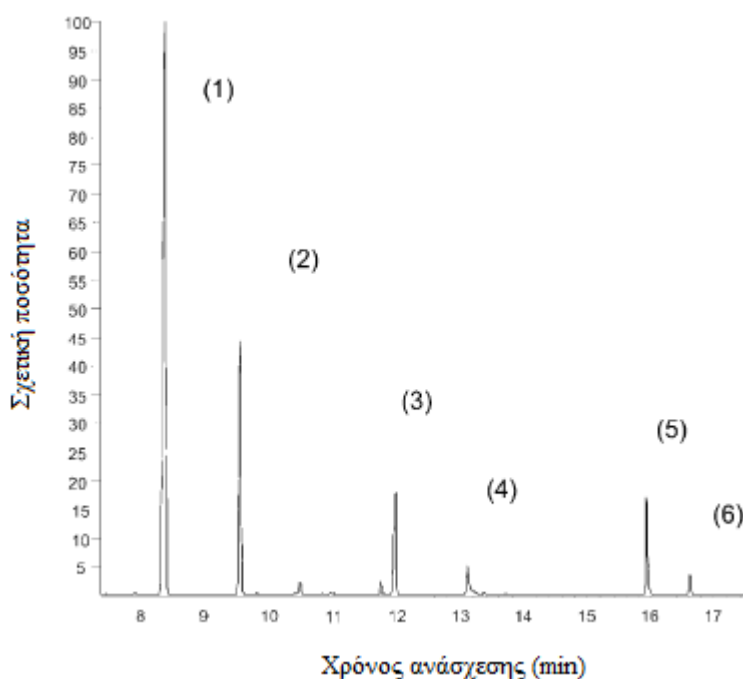


**Εικόνα 22:** Αριστερά: Η απώλεια βάρους του PBSA, το οποίο αποικοδομείται για 24 h σε διάλυμα λιπάσης *Candida cylindracea*, συναρτίζει του βαθμού κρυσταλλικότητας και της σύστασης του πολυεστέρα. Δεξιά: Η απώλεια βάρους των διαφορετικών ποιοτήτων του συμπολυμερούς PBST, όταν φιλμ του πολυμερούς αυτού αποικοδομούνται υπό την παρουσία της λιπάσης Lipase PS<sup>®</sup>, συναρτίζει του χρόνου επώασης [1]

Ο συμπολυμερισμός έχει άμεση επίδραση στο βαθμό κρυσταλλικότητας και στην ανάπτυξη υδροφιλικότητας. Τα ομοπολυμερή του PBS και του πολυ(αδипικού βουτυλεστέρα) PBA παρουσιάζουν σχεδόν τον ίδιο ρυθμό ενζυμικής αποικοδόμησης, αφού έχουν σχεδόν τον ίδιο βαθμό κρυσταλλικότητας. Το PBS έχει περισσότερους εστερικούς δεσμούς στο μόριό του, οι οποίοι ενισχύουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα του. Όμως η επίδραση των εστερικών δεσμών αντισταθμίζεται από το μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας του PBS [1]. Στην περίπτωση των συμπολυμερών του PBS, αναμένεται μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης, όσο η περιεκτικότητα σε μονάδες BS αυξάνεται, αφού το PBS αποικοδομείται με μικρή ευκολία. Όμως τα συμπολυμερή με περιεκτικότητα 50% σε μονάδες BS δίνουν το μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της εικόνας 22. Η μεγάλη απώλεια βάρους που σημειώνεται για το συμπολυμερές PBSA-50 αποδίδεται στη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητάς του σε σχέση με το ομοπολυμερές PBS, η οποία το καθιστά περισσότερο ευάλωτο στην ενζυμική αποικοδόμηση. Διαγραμματικά (εικόνα 22) γίνεται επίσης αντιληπτό ότι τα συμπολυμερή PBSA-25 και PBSA-75 με παρεμφερή βαθμό κρυσταλλικότητας παρουσιάζουν διαφορετικό ρυθμό αποικοδόμησης. Ο λόγος είναι τα πολύ διαφορετικά σημεία τήξης των πολυεστέρων, τα οποία οφείλονται στην πολύ μεγάλη διαφορά της εντροπίας τήξης  $\Delta S_m$ , κατά την εξίσωση:  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ . Η εντροπία τήξης επηρεάζεται ισχυρά από την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Ο πολυεστέρας PBSA-25 με μικρότερο σημείο τήξης και υψηλότερη εντροπία ενθαλπίας, διαθέτει πολυμερική αλυσίδα με μεγαλύτερη ευκαμψία, η οποία είναι περισσότερο επιδεκτική της αποικοδόμησης, αφού τα ένζυμα έχουν εύκολη πρόσβαση και πρόσδεση σε αυτή. Το αντίθετο ισχύει στην περίπτωση του PBSA-75, που το μόριό του είναι περισσότερο άκαμπτο. Με άλλα λόγια, ο ρυθμός αποικοδόμησης δε συνδέεται μόνο με το βαθμό κρυσταλλικότητας αλλά και με την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας [21].

Επιπροσθέτως, η εισαγωγή διακλαδώσεων οδηγεί σε ταπείνωση του σημείου τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Το χαμηλό σημείο τήξης συνιστά ένδειξη της ύπαρξης κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους και με περισσότερες ατέλειες, σε σχέση με το ομοπολυμερές. Ο λόγος της αυξημένης αποικοδομησιμότητας στις προαναφερθείσες περιπτώσεις είναι ότι τα ένζυμα προσβάλλουν πρώτα τις άμορφες περιοχές των ημικρυσταλλικών πολυμερών και στη συνέχεια προχωρούν στις περιοχές με ισχυρό προσανατολισμό. Αντίθετα ο συμπολυμερισμός με αρωματικές μονάδες μονομερούς, που αυξάνουν την ακαμψία της πολυμερικής δομής, όπως είναι το συμπολυμερές του PBS με τον τερεφθαλικό βουτυλεστέρα, οδηγεί σε μειωμένο ρυθμό αποικοδόμησης (Lindstroem et al., 2004) (εικόνα 22)[1, 7].

Για την ποσοτικοποίηση των προϊόντων της υδρόλυσης του PBS και του συμπολυμερούς του με το αδιπικό οξύ, του PBA, χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία. Το χρωματογράφημα της ανάλυσης GC-MS του γραμμικού PBS, μετά από υδρόλυση 12 βδομάδων σε υδάτινο περιβάλλον θερμοκρασίας 70 °C, έδειξε ότι τα κύρια προϊόντα της αποικοδόμησης είναι τα αρχικά μονομερή, δηλαδή η 1,4-βουτανοδιόλη (κορυφή 3) και το ηλεκτρικό οξύ (κορυφή 1). Επιπρόσθετα ανιχνεύτηκαν διάφορες άλλες ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι π.χ. η 1,5-πεντανοδιόλη (κορυφή 4), το γλουταρικό οξύ (κορυφή 2) κ.α. (εικόνα 31).



**Εικόνα 23:** Το χρωματογράφημα GC του γραμμικού PBS μετά από 12 βδομάδες υδρόλυσης σε T=70 °C

Εξετάζοντας την επίδραση της θερμοκρασίας, του pH και του χρόνου υδρόλυσης στην παραγόμενη ποσότητα του ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-βουτανοδιόλης (κύρια προϊόντα της αποικοδόμησης) στους 37 και 70 °C (γιατί η ενεργότητα των ενζύμων στις θερμοκρασίες αυτές είναι ιδιαίτερα αυξημένη, (Asheeba et al., [62])), βρέθηκε ότι ο ρυθμός υδρόλυσης και η απώλεια βάρους ευνοούνται στη θερμοκρασία των 70 °C. Κατά τις πρώτες 3-4 εβδομάδες της υδρόλυσης ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι σχετικά χαμηλός και σημειώνει ραγδαία αύξηση μετά το πέρας του διαστήματος αυτού. Η έντονη παρουσία των εστερικών δεσμών στο μόριο του PBS του προσδίδουν



αυξημένη υδροφιλικότητα και το καθιστούν περισσότερο ευαίσθητο στη χημική υδρόλυση. Όμως ο υδρόφιλος χαρακτήρας αντισταθμίζεται από τον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας [1, 7].

Η ενζυμική αποικοδόμηση δεν επηρεάζεται από το αρχικό μοριακό βάρος των αλειφατικών πολυεστέρων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι λιπάσες δρουν ως ενδοένζυμα, τα οποία σπάνε τους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας σε τυχαία σημεία. Ως εκ τούτου, οι διαφορετικοί ρυθμοί ενζυμικής αποικοδόμησης δεν μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικά μοριακά βάρη [1, 8].

#### 1.5.4 Αποικοδόμηση σε συνθήκες περιβάλλοντος

Το PBS και τα συμπολυμερή αυτού μπορούν να αποικοδομηθούν ανεξαρτήτως περιβάλλοντος χώρου και συνθηκών, όπως είναι π.χ. το υδάτινο περιβάλλον, η ενεργή ιλύς, τα κομπόστ, οι χωματερές κλπ. Ο ρυθμός της αποικοδόμησης σε συνθήκες περιβάλλοντος επηρεάζεται τόσο από τα χαρακτηριστικά του πολυεστέρα όσο και από το είδος του περιβάλλοντος, όπως είναι π.χ., οι μικροοργανισμοί, τα θρεπτικά στοιχεία, η θερμοκρασία και η υγρασία. Για παράδειγμα, το Bionolle παρουσιάζει διαφορετικούς ρυθμούς αποικοδόμησης ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος που βρίσκεται (Πίνακας 5) [1].

**Πίνακας 5:** Σχέση μεταξύ της δομής του πολυμερούς και αποικοδομησιμότητας του Bionolle [1]

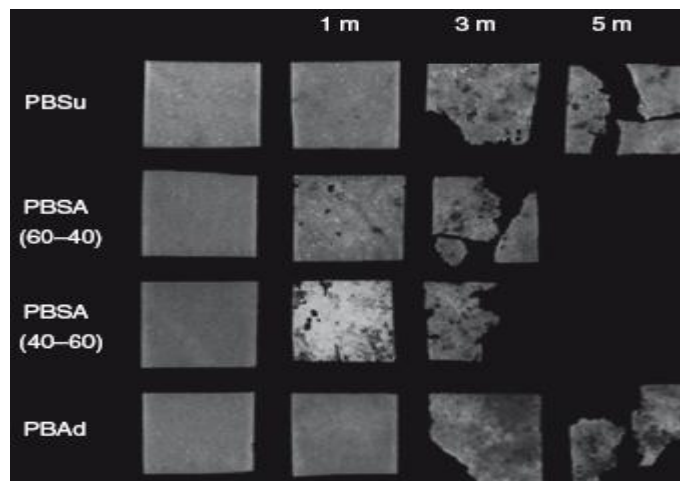
Δοκιμές Βιοαποικοδόμησης	PBS	PBSA	PES
Σε ζεστό κομπόστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Σε υγρό κομποστ	Κανονικός	Γρήγορος	Κανονικός
Στη θάλασσα	Χαμηλός	Γρήγορος	Χαμηλός
Σε νερό με ενεργή ιλύ	Χαμηλός	Χαμηλός	Γρήγορος

Το PES αποικοδομείται πιο γρήγορα σε φυσικό νερό παρά σε θαλασσίνο νερό. Αντιθέτως το PBS αποικοδομείται αργά τόσο σε φυσικό νερό όσο και στο θαλασσίνο νερό.

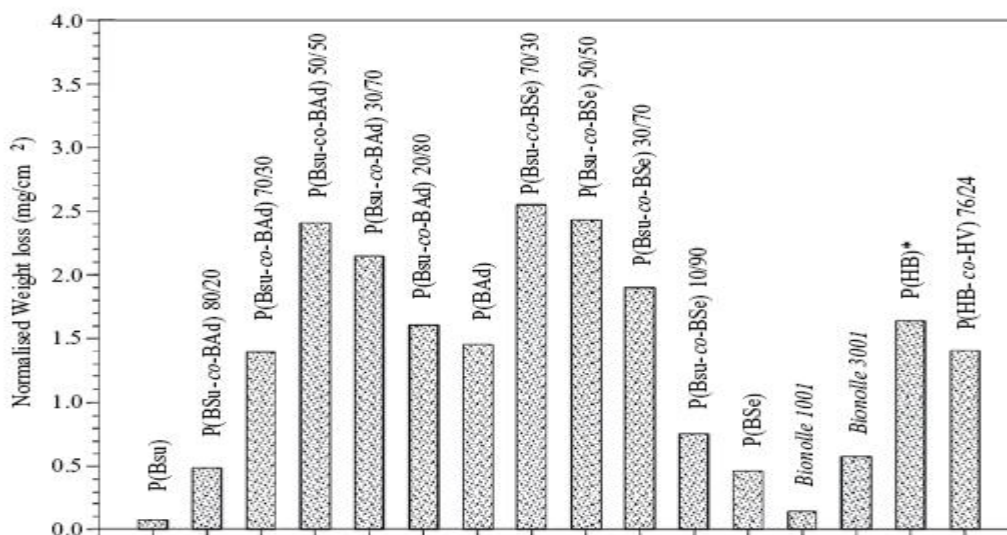
*Βιοαποικοδόμηση στο έδαφος.* Η βιοαποικοδομησιμότητα των βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών εξαρτάται από τους οργανισμούς αποικοδόμησης που υπάρχουν στο περιβάλλον. Τα ποσοστά των βακτηρίων αποικοδόμησης για το PBS στο έδαφος έχουν εκτιμηθεί γύρω στο 0,2-6,0% των συνολικών πληθυσμών. Τα βακτήρια που σχετίζονται φυλογενετικά με το γένος *Roseateles* είναι πολύ ενεργά στην αποικοδόμηση του PBS.

Όταν φιλμ του PBS αποικοδομούνται έπειτα από ταφή τους σε χωματερές, μπορούν να απωλέσουν βάρος με ρυθμό  $0,2-1 \text{ mg cm}^{-2}$ , το οποίο μεταφράζεται σε ποσοστό της τάξεως του 0,5%, μετά από αποικοδόμηση 30 ημερών. Η εικόνα 24 δείχνει τη μορφολογία της επιφάνειας των φιλμ του PBS πριν και μετά την βιοαποικοδόμηση σε έδαφος που περιέχει το στέλεχος μύκητα NKCM17906 strain. Επιπροσθέτως, το  $M_w$  του φιλμ που απέμεινε παρέμεινε σταθερό κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης, δείχνοντας ότι η αποικοδόμηση ξεκινά από την επιφάνεια και όχι από το εσωτερικό του φιλμ.

Η βιοαποικοδομησιμότητα των συμπολυμερών του PBS εξαρτάται και αυτή με τη σειρά της από τη σύστασή τους. Όσον αφορά στους αλειφατικούς πολυεστέρες, η μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα παρατηρείται για περιεκτικότητα 30-50% σε μονομερές, όπως γίνεται αντιληπτό και από τις εικόνες 24 και 25 που ακολουθούν. Ο λόγος πιθανόν να είναι ο χαμηλότερος βαθμός κρυσταλλικότητας που παρατηρείται για την περιεκτικότητα αυτή σε μονομερές. Για το αλειφαρωματικό PBST, η βιοαποικοδομησιμότητα κατά την ταφή στις χωματερές μειώνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά μονομερή.

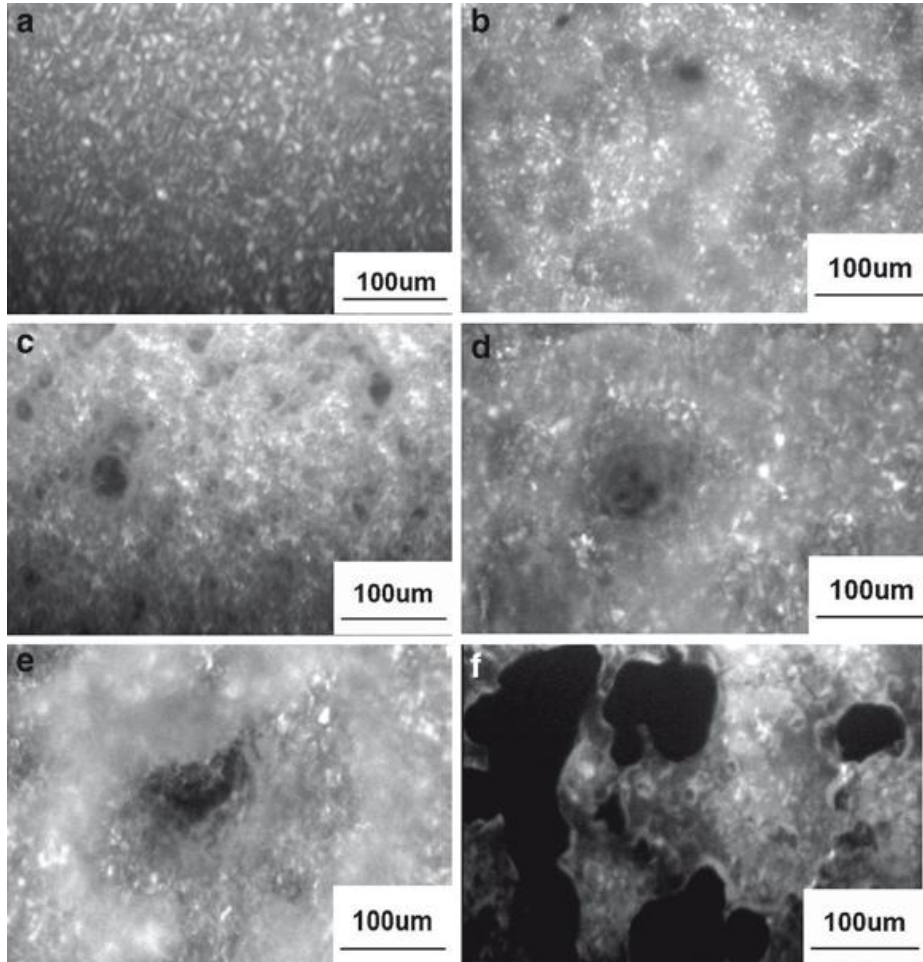


**Εικόνα 24:** Η αποικοδόμηση των ομοπολυμερών και συμπολυμερών του PBS μετά από την ταφή τους σε χωματερή για χρόνο αποικοδόμησης 1, 3 και 5 μήνες [1]



**Εικόνα 25:** Κανονικοποιημένη απώλεια βάρους για δείγματα φιλμ των: PBsA, συμπολυμερές του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με το σεβακικό βουτυλένιο, το Bionolle, το polyhydroxybutyrate και το συμπολυμερές poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) σε ταφή σε χωματερές για 15 ημέρες (Rizzarelli et al. 2004) [1]

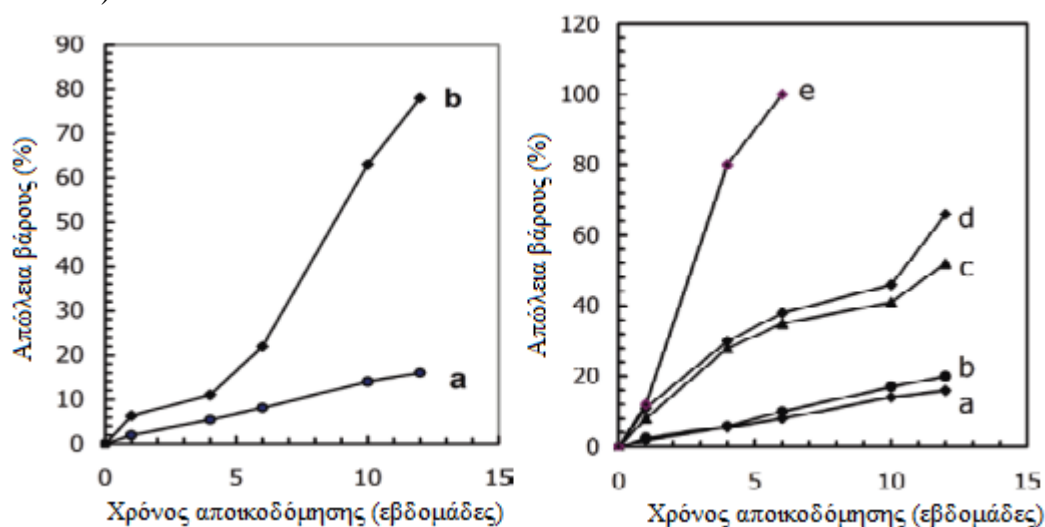
**Βιοαποικοδόμηση σε ενεργή ιλύ.** Η βιοαποικοδόμηση του PBS και των συμπολυμερών του είναι ταχύτερη στην περίπτωση της ενεργού ιλύος απ' ό τι στην ταφή στις χωματερές. Αν χρησιμοποιηθούν φιλμ PBS, γίνεται αντιληπτή μια μεγάλη αλλαγή στη μορφολογία τους, μετά από τη βύθισή τους στην ενεργή ιλύ για 2 εβδομάδες. Μετά από 10 εβδομάδες αποικοδόμησης, στα φιλμ του PBS δημιουργήθηκαν μεγάλες τρύπες (εικόνα 26).



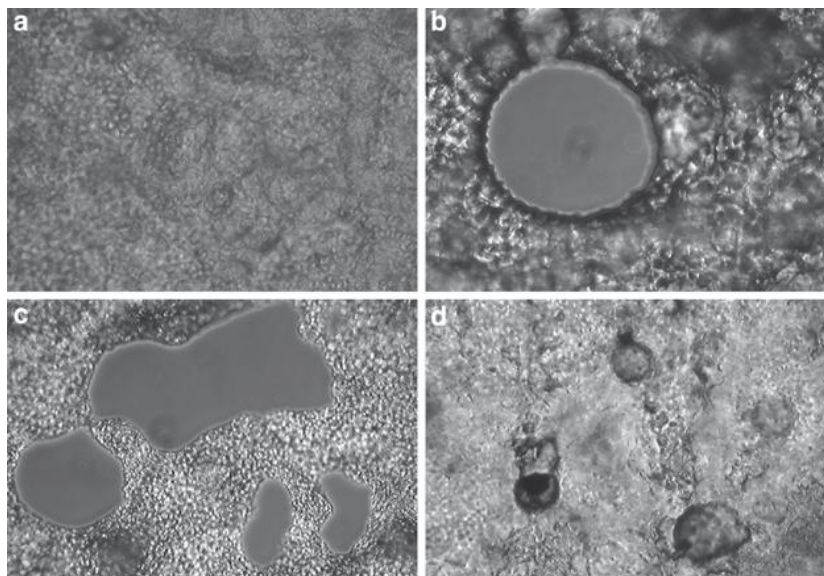
**Εικόνα 26:** PBS το οποίο αποικοδομείται σε περιβάλλον ενεργού υλός: πριν την αποικοδόμηση (a); Μετά από 1 βδομάδα (b), 2 εβδομάδες (c) 4 εβδομάδες (d), 6 εβδομάδες (e), 10 εβδομάδες (f) [1]

Το μοριακό βάρος στην περίπτωση της αποικοδόμησης του PBS σε ενεργή υλύ έχει σημαντική επίδραση. Μετά από αποικοδόμηση 12 βδομάδων, η απώλεια βάρους του PBS με εγγενές ιξώδες 1,05 dl g<sup>-1</sup> ανέρχεται στο 80%, η οποία ξεπερνά κατά πολύ την απώλεια βάρους του PBS με εγγενές ιξώδες 1,79 dl g<sup>-1</sup>, η οποία είναι γύρω στο 16% (εικόνα 27).

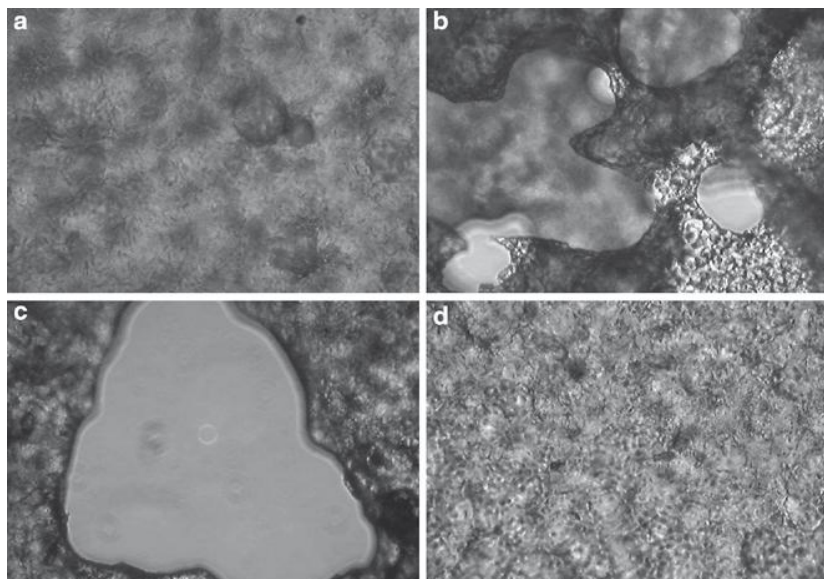
Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τη χημική δομή των πολυεστέρων. Για τα συμπολυμερή του PBSA, ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε περιβάλλον ενεργού ιλύος βελτιώνεται όταν η περιεκτικότητα σε αδιτικό βουτυλένιο κυμαίνεται μεταξύ του 0-20 mol%. Το PBSA με περιεκτικότητα 20% mol σε αδιτικό βουτυλένιο θα σπάσει σε μικρά κομμάτια μετά από χρόνο αποικοδόμησης 6 εβδομάδων. Για το συμπολυμερές του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) με το μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο (PBSM), η βιοαποικοδομησιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθυλο-ηλεκτρικό βουτυλένιο από 0 σε 40 mol%. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Για τα συμπολυμερή του PBS, όπου ως μονομερές χρησιμοποιείται το ηλεκτρικό οξύ, για την ίδια περιεκτικότητα σε μονομερές 10 και 20 mol% ο ρυθμός αποικοδόμησης ακολουθεί την εξής σειρά: PBSM > PBS2M > PBSA > PBSBS > PBS (εικόνα 27).



**Εικόνα 27:** Η βιοαποικοδόμηση για δυο διαφορετικού μοριακού βάρους PBS σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS με εγγενές ιξώδες  $1.793 \text{ dl g}^{-1}$  b PBS με εγγενές ιξώδες  $1.049 \text{ dl g}^{-1}$ . Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού ιλύος: a PBS, b συμπολυμερές του PBS με 5% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιτικού βουτυλενίου (PBSA-5), c συμπολυμερές του PBS με 10% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιτικού βουτυλενίου (PBSA-10), d PBSA-15, e PBSA-20 (Ding 2002) [1]



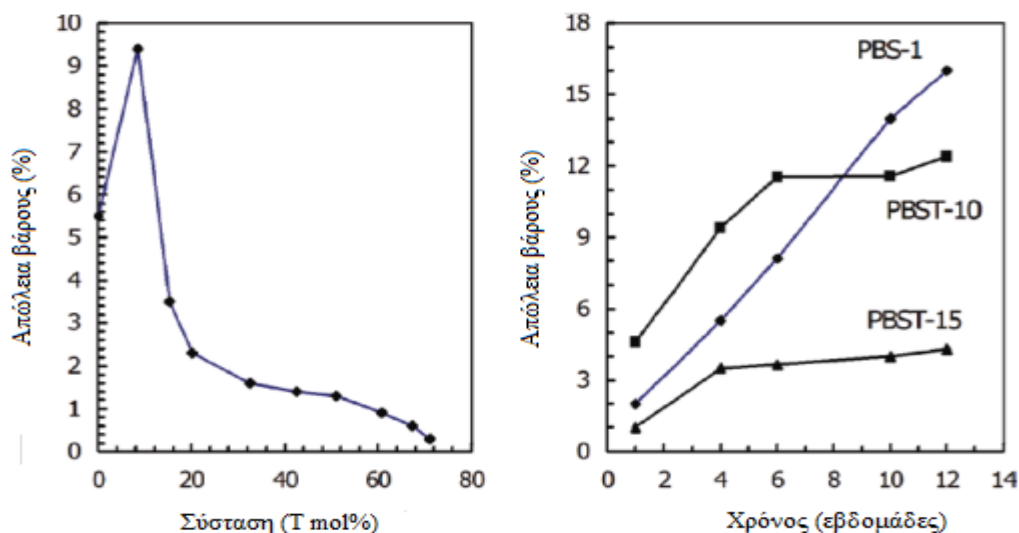
**Εικόνα 28:** Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού υλός για 2 εβδομάδες: a συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-20), b συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, c συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή διμεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, d συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή φαίνυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου (Sun 2005) [1]



**Εικόνα 29:** Η βιοαποικοδόμηση των συμπολυμερών του PBSA σε περιβάλλον ενεργού υλός για 3 εβδομάδες: a συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή αδιπικού βουτυλενίου (PBSA-20), b συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή μεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, c συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή διμεθυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου, d συμπολυμερές του PBS με 20% mol περιεκτικότητα σε μονομερή φαίνυλο-ηλεκτρικού βουτυλενίου (Sun 2005) [1]

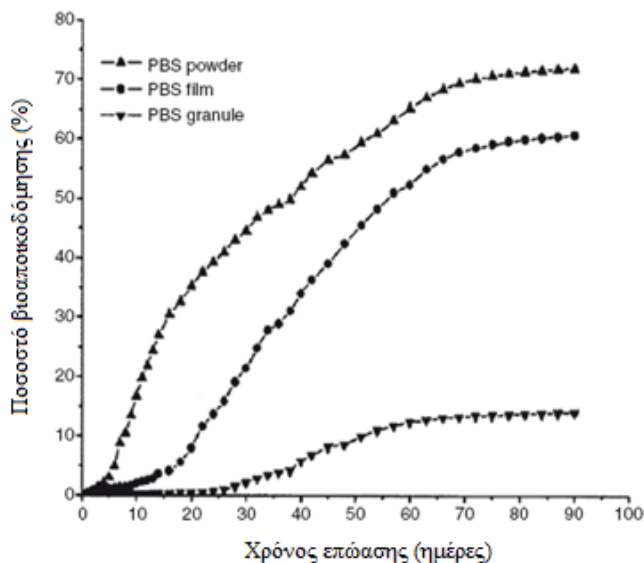
Οι εικόνες 28 και 29 απεικονίζουν τη μορφολογία των φιλμ διαφορετικών συμπολυμερών PBS με 20 mol% περιεκτικότητα σε μονομερή έπειτα από αποικοδόμησή τους σε περιβάλλον ενεργού υλός για 2 και 3 βδομάδες αντίστοιχα. Τα φιλμ των PBSM και PBS2M εμφανίζουν τρύπες μετά από την αποικοδόμησή τους, ενώ το PBSBS δεν παρουσιάζει εμφανή σημάδια αποικοδόμησης [1].

Όσον αφορά στα συμπολυμερή του PBST, όταν η περιεκτικότητα σε μονομερή τερεφθαλικού βουτυλενίου αυξάνεται, τότε η αποικοδομησιμότητα αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Το PBST-10 αποικοδομείται πιο γρήγορα από τα ομοπολυμερή του PBS. Το προφίλ της βιοαποικοδόμησης συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται στο γράφημα της εικόνας 30. Η απώλεια βάρους του PBS αυξάνει με σταθερό ρυθμό, όσο προχωρά η αποικοδόμηση, ενώ αυτές των συμπολυμερών του PBS με 10 και 15% mol περιεκτικότητα σε μονομερή τερεφθαλικού βουτυλενίου εξισώνονται μετά από την πάροδο των 4-6 εβδομάδων. Αυτό υποδεικνύει ότι οι αρωματικές μονάδες δεν είναι τόσο επιδεκτικές της βιοαποικοδόμησης [1].

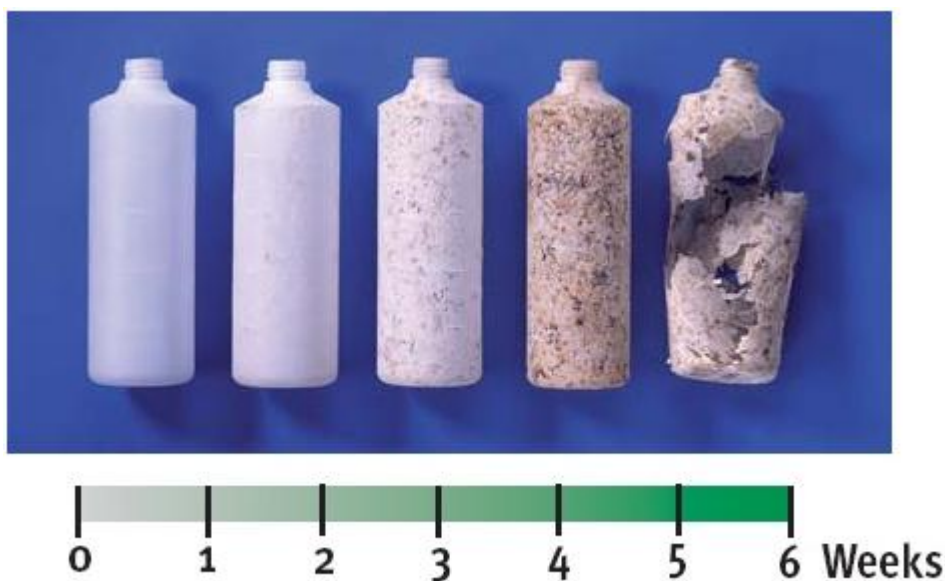


**Εικόνα 30:** Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBST μετά από βιοαποικοδόμηση σε ενεργή ιλύ: a η εξάρτηση της απώλεια βάρους από τη σύσταση των συμπολυμερών μετά από 4 εβδομάδες αποικοδόμησης b τα προφίλ της βιοαποικοδόμησης του PBS και των συμπολυμερών του PBST συναρτήσει του χρόνου (Ding 2002) [1]

*Βιοαποικοδόμηση σε κομπόστ.* Η βιοαποικοδόμηση στα κομπόστ είναι μια πρότυπη μέθοδος για να αξιολογηθεί κατά πόσο ένα πλαστικό είναι βιοαποικοδομήσιμο ή μπορεί να υποστεί κομποστοποίηση. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS στα κομπόστ εξαρτάται ιδιαίτερα από το σχήμα και το μέγεθος των δειγμάτων. Η σκόνη του PBS έχει περίπου τον ίδιο ρυθμό αποικοδόμησης σε σχέση με αυτόν των φιλμ του PBS. Οι κόκκοι του PBS αποικοδομούνται πιο αργά και η τελική απώλεια βάρους τους είναι περίπου ίση με 15% μετά από αποικοδόμηση σε κομπόστ για περίοδο 3 μηνών (εικόνα 31). Αντιθέτως, η σκόνη του PBSA έχει σχεδόν τον ίδιο ρυθμό αποικοδόμησης με αυτόν του φιλμ.

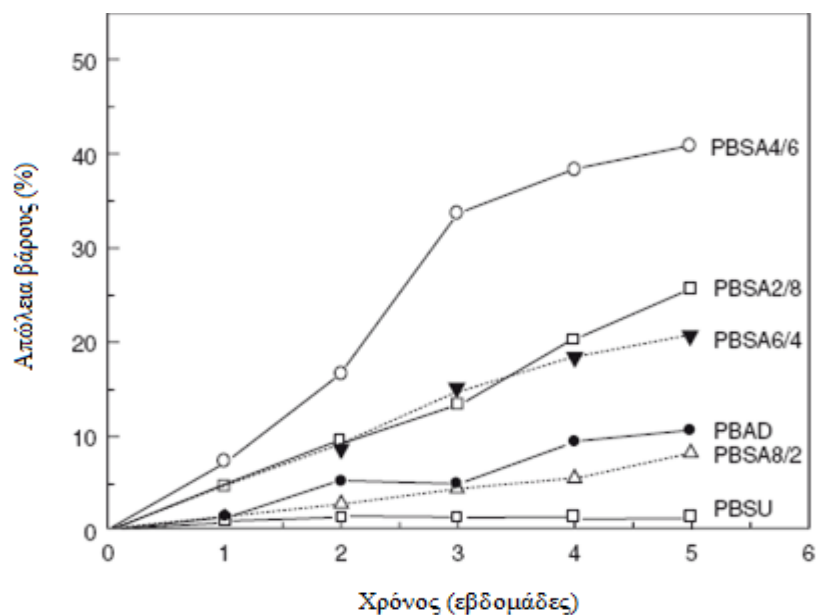


**Εικόνα 31:** Η βιοαποικοδόμηση των δειγμάτων του PBS διαφορετικού σχήματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες κομποστοποίησης, στους 60 °C [1]



**Εικόνα 32:** Η αποικοδόμηση του Bionolle σε 6 εβδομάδες, σε ώριμο κομπόστ [2]

Το PBSA έχει μεγαλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης από το PBS. Η απώλεια βάρους του PBSA και του PBS είναι γύρω στο 90 και 55% μετά από χρόνο αποικοδόμησης 3 μηνών, στους 60 °C. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του PBS σε κομπόστ θερμοκρασίας 30 °C είναι επίσης μικρότερος από αυτόν του PBA, λόγω της μικρότερης μοριακής κινητικότητας του προηγούμενου. Το PBSA με περιεκτικότητα 60 mol% σε μονάδες αδιπικού βουτυλενίου παρουσίασε τη μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα, λόγω του μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας αυτής της σύστασης του συμπολυμερούς [1].



**Εικόνα 33:** Η απώλεια βάρους των συμπολυμερών PBSA, οι οποίοι αποικοδομούνται στους 30 °C, με 90% υγρασία σε κομπόστ (μέγεθος δειγμάτων 20 mm x 20 mm x 0,4mm) [1]

Πλήθος μικροοργανισμών που μπορούν και αποικοδομούν το PBS και τα συμπολυμερή του έχουν απομονωθεί, συμπεριλαμβανομένων διάφορων βακτηρίων και μυκήτων, όπως είναι π.χ. τα εξής: *Bacillus stearothermophilus* (Tomita et al. 2000), *Microbispora rosea*, *Excelspora japonica* και *Excelspora viridilutea* (Jarerat and Tokiwa 2001), *Penicillium chrysogenum* (Zhu et al. 2003), *Bacillus pumilus* και *Acidovorax delafieldii* (Hayase et al. 2004), και *Aspergillus versicolor* (Zhao et al. 2005) [1].

## 1.6 Εφαρμογές του PBS

Στη σημερινή εποχή που οι ανησυχίες για το περιβάλλον είναι έντονες, το PBS έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας πλαστικών ως μια αντιπρόταση στα συμβατικά μη βιοδιασπώμενα πλαστικά. Σε σύγκριση με άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες, όπως είναι π.χ. ο πολυ(ηλεκτρικός αιθυλεστέρας), ο πολυ(αδιπικός αιθυλεστέρας) και ο πολυ(αδιπικός βουτυλεστέρας) (PBA), το PBS έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης, μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και μεγαλύτερη σκληρότητα. Το Bionolle™ (σειρά 1000 και 3000) διατίθεται από την ιαπωνική εταιρεία, Showa Highpolymer, θυγατρική της Showa Denko και πρωτοπόρο στην παραγωγή του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και του συμπολυμερούς του με το αδιπικό οξύ. Κάποιες ποιότητες του Bionolle™ τροποποιούνται με επιμήκυνση αλυσίδας με δισκοκυανικούς εστέρες, προς βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων και της σκληρότητας. Η εταιρεία SK Chemicals παράγει το Skygreen, του οποίου οι ιδιότητες προσομοιάζουν αυτές του LDPE. Η εν λόγω ποιότητα του PBS χρησιμοποιείται στην εκβολή φυσητού φιλμ και στις επικαλύψεις χάρτου [2, 25, 26, 27, 28, 43].

Η αποικοδοσιμότητα του PBS το καθιστά κατάλληλο για χρήση στον αγροτικό τομέα. Ουσιαστικά παρασκευάζονται μίγματα του PBS αμυλούχας βάσης για να ενισχύσουν την αποικοδοσιμότητά του, αφού το ομοπολυμερές του έχει σχετικά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Πιο συγκεκριμένα, το 2006 οι Kim et al. [39], χρησιμοποίησαν σαν πληρωτικό υλικό τα άλευρα από το φλοιό του

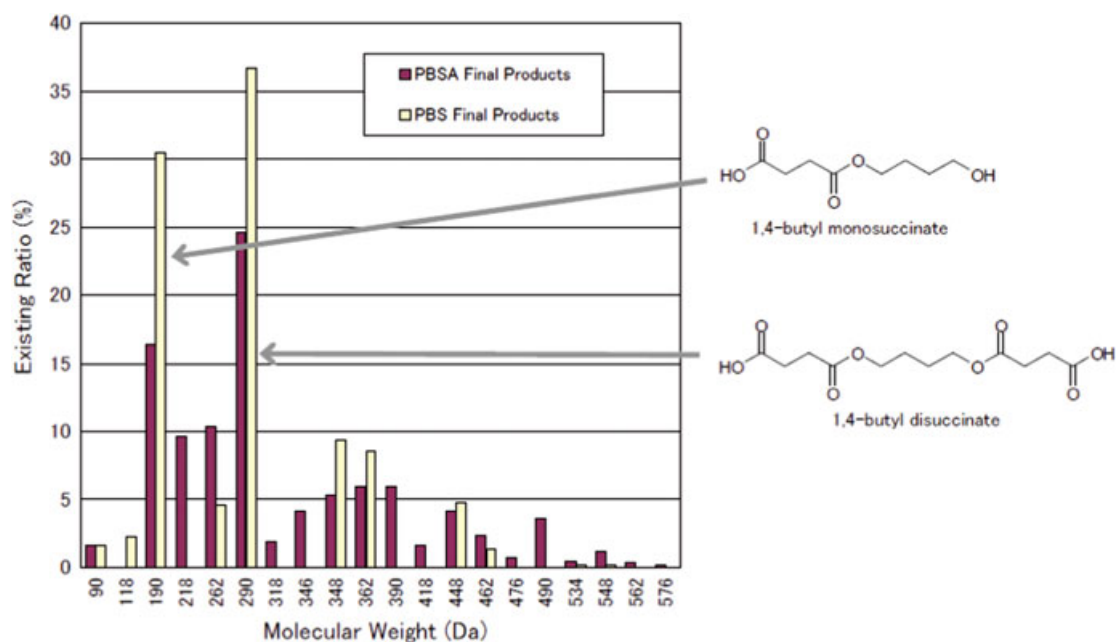


ρυζιού (rice-husk flour, RHF), το οποίο αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ρυζιού και δεν μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω. Επίσης η ίδια ομάδα το 2005 [40] ερεύνησε τη χρήση άλευρων από ξύλο (wood flour, WF) ως πληρωτικό υλικό του PBS. Και οι δυο ποιότητες εμφάνισαν ενισχυμένη αποικοδομησιμότητα συγκριτικά με το ομοπολυμερές. Ο ρυθμός αποικοδόμησης του PBS με πληρωτικό υλικό το WF ήταν μειωμένος σε σχέση με τον αντίστοιχο του PBS με RHF, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε λιγνίνη του WF. Τα ανωτέρω μίγματα PBS ανοίγουν νέους ορίζοντες στην παραγωγή του, δημιουργώντας μια νέα οικογένεια υλικών.



**Εικόνα 42:** Πλαστικές Μεμβράνες προστασίας καλλιεργειών από PBS [42]

Μια πολύ κοινή χρήση του PBS είναι η παραγωγή ειδικών πλαστικών μεμβρανών (mulching films), οι οποίες προστατεύουν τις καλλιεργειες από τα διάφορα ζιζάνια και παράλληλα βοηθούν στη διατήρηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας του εδάφους σε επιθυμητά για τις εκάστοτε καλλιεργειες επίπεδα [42]. Αυτή τη στιγμή η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή των πλαστικών μεμβρανών είναι το πολυ(αιθυλένιο) χαμηλής πυκνότητας (LDPE). Όμως, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το συμπολυμερές του PBS με το αδιπικό οξύ έχει ιδιότητες παρεμφερείς με το LDPE και μπορεί να το αντικαταστήσει. Το καταφανές πλεονέκτημα του PBSA είναι η αποδόμησή του υπό την επίδραση της ακτινοβολίας. Οι μεμβράνες προστασίας των καλλιεργειών από PBS δε χρειάζεται να απομακρυνθούν από τις καλλιεργειες, καθώς δεν είναι επιβλαβείς για το οικοσύστημα. Οι Ichikawa et al. [2] επιχείρησαν να μοντελοποιήσουν την αποικοδόμηση του Bionolle στο έδαφος, χρησιμοποιώντας εστεράσες, τις οποίες απομόνωσαν από τους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το Bionolle αρχικά κατακερματίζεται σε μικρά κομμάτια και τελικά διασπάται πλήρως σε CO<sub>2</sub>, νερό και βιομάζα, παρουσία των μικροοργανισμών του εδάφους. Στην εικόνα 34 που ακολουθεί απεικονίζεται η κατανομή των μοριακών βαρών των προϊόντων αποικοδόμησης του PBS [2].



Εικόνα 34: Η κατανομή των μοριακών βαρών των προϊόντων αποικοδόμησης του PBS [2]

Η διάδοση του PBS στον τομέα της πλαστικής συσκευασίας και ειδών περιορισμένης χρήσης αποτελεί την πρόκληση του μέλλοντος, καθώς η ανάκτηση και η ανακύκλωση των υλικών αυτών καθίσταται προβληματική. Στο εμπόριο αυτή τη στιγμή παρασκευάζονται κομποστοποιήσιμες τσάντες με πρώτη ύλη μίγματα του PBS με άμυλο. Αυτή η συνταγή παραγωγής πέρα από αυξημένους ρυθμούς αποικοδόμησης προσφέρει και μειωμένο κόστος παραγωγής. Ακόμη τα μίγματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκβολή φυσητού φιλμ [1, 2, 39].



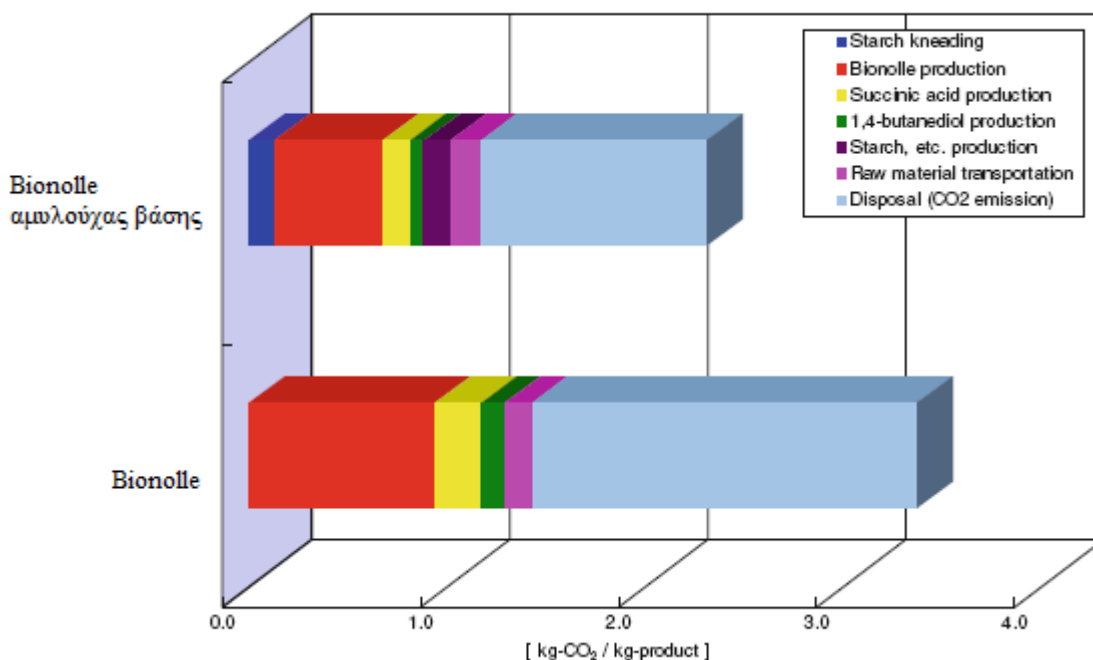
Εικόνα 35: Διάφορες εφαρμογές του Bionolle™ [Bionolle].



Εικόνα 36: Εκβολή φουσητού φιλμ από PBS [2]

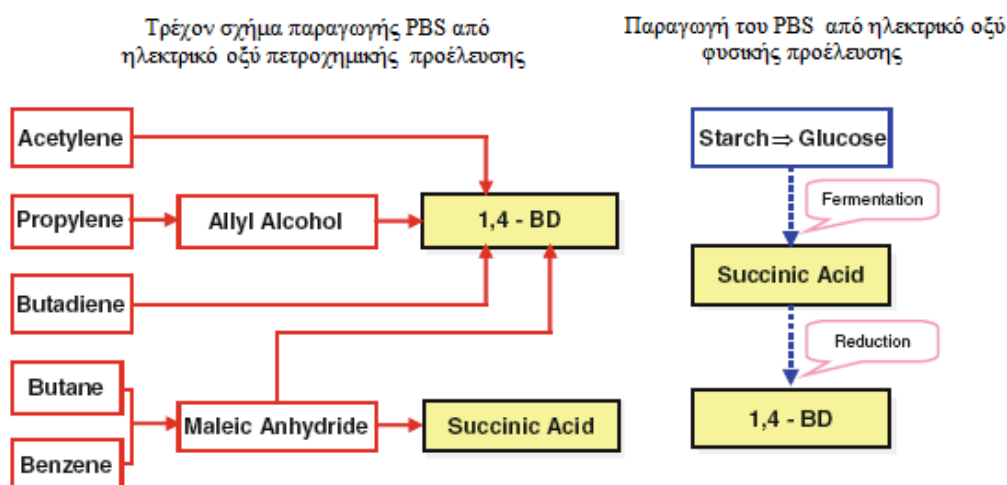
### 1.7 Αειφόρος ανάπτυξη του PBS και των συμπολυμερών του. LCA: Ανάλυση κύκλου ζωής

Με βάση την ανάλυση κύκλου ζωής, αντιπαραβάλλοντας τις εκπομπές CO<sub>2</sub> του μίγματος του Bionolle με το άμυλο σε σχέση με αυτές του Bionolle, γίνεται αντιληπτό ότι οι πρώτες είναι 30 % λιγότερες (εικόνα 37) [2].



Εικόνα 37: LCA ως προς τις εκπομπές CO<sub>2</sub> για κάθε kg παραγόμενου τελικού προϊόντος [2]

Και για τις δυο ποιότητες Bionolle το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών CO<sub>2</sub> προκύπτει από την απόρριψη του υλικού. Όμως τα ποσοστά εκπομπών είναι μικρότερα σε σχέση με τις εκπομπές άλλων συμβατικών πλαστικών, όπως είναι το LDPE και το PS. Τα περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση του PBS θα αυξηθούν σημαντικά, αν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του είναι φυσικής προέλευσης [2]. Ήδη η εταιρεία Showa Denko K.K (SDK) ανακοίνωσε τη συνεργασία της με την εταιρεία Mygiant, η οποία θα την προμηθεύει με ηλεκτρικό οξύ φυσικής προέλευσης.



Εικόνα 38: Τα δυο διαφορετικά σχήματα παραγωγής του PBS, ανάλογα με την προέλευση του ηλεκτρικού οξέος [2]

Κατ' αρχήν πρέπει να τονιστεί ότι στην παρούσα φάση και τα δυο μονομερή από τα οποία παράγεται το PBS είναι πετροχημικά προϊόντα. Για να εξασφαλιστεί λοιπόν η βιωσιμότητα της

παραγωγής του PBS στη βιομηχανία πλαστικών είναι σημαντική η απαγκίστρωσή του από το πετρέλαιο. Οι βιομηχανίες έχουν επικεντρωθεί στην εξεύρεση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής του PBS. Για την 1,4-βουτανοδιόλη υπάρχουν πολλές δυνατότητες παραγωγής. Η δυσκολία έγκειται στην οικονομική παραγωγή του ηλεκτρικού οξέος από φυσικές πρώτες ύλες, όπως το άμυλο. Εν γένει το ηλεκτρικό οξύ φυσικής προέλευσης περιέχει ακαθαρσίες που δημιουργούν εμπόδια στην ορθή διεξαγωγή του πολυμερισμού. Ο όμιλος εταιρειών της Showa Highpolymer άρχισε πειραματικές δοκιμές σε πιλοτική κλίμακα και κατάφερε την απομόνωση του ηλεκτρικού οξέος μέσα από διεργασίες ζύμωσης (κλασματική κρυστάλλωση) και ικανοποιητικό βαθμό ανάκτησης της πρώτης ύλης. Μελλοντικά, με τη βελτίωση των τεχνικών ζύμωσης, αναμένεται ραγδαία αύξηση στη ζήτηση του PBS για την κατασκευή ειδών περιορισμένης χρήσης [2].



Εικόνα 39: Τσάντες μιας χρήσης από Bionolle [2]

## 1.8 Συμπεράσματα και προοπτικές για το μέλλον

Το PBS και τα συμπολυμερή του λόγω της βιοαποικοδομησιμότητάς τους, της δυνατότητας αξιοποίησης διάφορων τεχνικών μορφοποίησης και των ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Με το συμπολυμερισμό και την εισαγωγή πλήθους μονομερών στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, μπορούν να ρυθμιστούν οι επιθυμητές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες και η βιοαποικοδομησιμότητα.

Το κυρίως ανταγωνιστικό πεδίο για τους πολυεστέρες που προσομοιάζουν το PBS είναι η παραγωγή φυσητού φιλμ, η οποία αποτελεί μια τεράστια αγορά λόγω των απαιτήσεων στη συσκευασία και των πλαστικών μεμβρανών προστασίας των καλλιεργειών. Το PBS και τα συμπολυμερή του με υψηλό μοριακό βάρος ή με διακλαδώσεις είναι κατάλληλα για την παραγωγή σωληνοειδούς φιλμ και φιλμ με διαξονικό προσανατολισμό.

Η ευκαμψία είναι ένα μειονέκτημα που περιορίζει το εύρος των εφαρμογών του PBS. Όμως το εμπόδιο αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν παρασκευαστούν μίγματα του PBS με το πολυ(γαλακτικό οξύ) ή με το άμυλο.

Προς το παρόν το ηλεκτρικό οξύ το οποίο παράγεται από πετροχημικά προϊόντα και όχι βιολογικές πρώτες ύλες είναι φθηνότερο. Με περαιτέρω ανάπτυξη των διαδικασιών ζύμωσης το ηλεκτρικό οξύ το οποίο έχει ως βάση βιολογικές πρώτες ύλες θα γίνει περισσότερο ανταγωνιστικό.

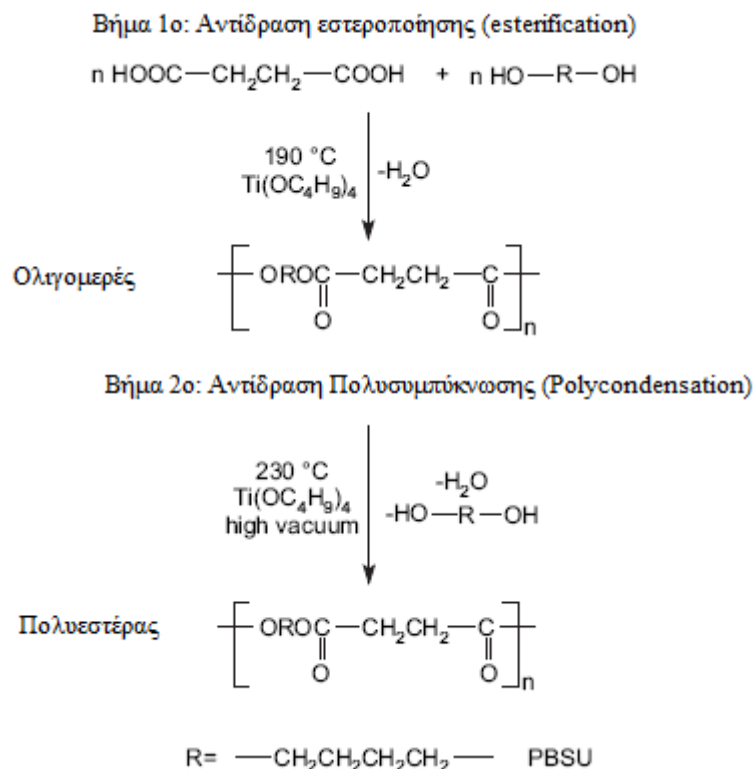
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

### 2.1 Πολυμερισμός τήγματος με εστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση (Two Step Polycondensation Method)

Το PBS είναι ένας βιοδιασπώμενος θερμοπλαστικός πολυεστέρας και η διαδικασία σύνθεσής του δε διαφέρει από αυτή των συμβατικών πολυεστέρων, όπως είναι το PET, που αποτελεί τον πιο διαδεδομένο πολυεστέρα σήμερα. Απαραίτητη είναι η επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους (12000-50000), ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί σε διεργασίες υψηλών απαιτήσεων [1, 12, 13].

Αρχικά λαμβάνει χώρα πολυμερισμός τήγματος χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες το ηλεκτρικό οξύ και την 1,4-βουτανودیολη, είτε σε στοιχειομετρική αναλογία είτε με περίσσεια βουτανودیολης, η οποία όμως δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10%, και υπό την παρουσία ισχυρού καταλύτη, όπως είναι για παράδειγμα ενώσεις τιτανίου (τετραβουτυλοτιτανικό ή τετραϊσοπροπυλοτιτανικό) (tetra-n-butyl-titanate ή tetraisopropyl titanate). Το σχήμα της αντίδρασης που πραγματοποιείται παρουσιάζεται στην εικόνα 41. Η όλη διαδικασία χωρίζεται σε δυο διακριτά στάδια: στην αντίδραση εστεροποίησης και στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης με μετεστεροποίηση. Πριν από την αντίδραση, στον αντιδραστήρα διαβιβάζεται αδρανές αέριο (αργό ή άζωτο) ώστε να δημιουργηθεί αδρανής ατμόσφαιρα. Η λεπτομέρεια αυτή είναι ιδιαίζουσας σημασίας, καθόσον έτσι απομακρύνεται ο αέρας και αποτρέπονται τυχόν αντιδράσεις οξειδωσης που μπορούν να βλάψουν την ποιότητα του τελικού παραλαμβανόμενου προϊόντος. Κατόπιν στο σύστημα της αντίδρασης διοχετεύεται θερμότητα, η οποία υποβοηθά την έναρξη της αντίδρασης της εστεροποίησης. Το σύστημα καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης υπόκειται σε συνεχή ανάδευση (~500-600 rpm). Στο χώρο της αντίδρασης διατηρείται σταθερή η αδρανής ατμόσφαιρα, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται σταθερά μεταξύ 150 και 190 °C. Από την αντίδραση εστεροποίησης παράγεται νερό. Η απομάκρυνσή του από το αντιδρόν σύστημα γίνεται είτε με κλασματική απόσταξη, είτε στη συνηθέστερη περίπτωση με την εφαρμογή συνθηκών μειωμένης πίεσης [1, 12, 13].

Μόλις απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του από το αντιδρόν σύστημα, αρχίζει η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, η οποία πραγματοποιείται υπό κενό, σε υψηλότερη θερμοκρασία, της τάξεως των 200-220 °C, με απώτερο στόχο την απομάκρυνση της σχηματιζόμενης βουτανودیολης και τον πολυμερισμό τυχόν ολιγομερών. Με τη μέθοδο αυτή παράγεται PBS με  $M_n$  της τάξεως των 59500 και  $M_w$  της τάξεως των 104100 [1, 8, 12].



**Εικόνα 40:** Η αντίδραση μετεστεροποίησης του PBS από διμέθυλο ηλεκτρικό οξύ και 1,4-βουτανοδιόλη [12]

Για τη σύνθεση PBS υψηλού μοριακού βάρους είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή σε ορισμένα σημεία. Κατ' αρχήν, κατά τη διάρκεια της εστεροποίησης σχηματίζεται νερό, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί από το σύστημα. Η ποσότητα του νερού που σχηματίζεται μπορεί να φτάσει το 85-90% του αντιδρώντος συστήματος. Αν δεν απομακρυνθεί, η αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης που ακολουθεί θα διαρκέσει πολύ περισσότερο και ενδέχεται το PBS που θα παραχθεί να είναι μικρότερου μοριακού βάρους από το επιθυμητό [1].

Η θερμοκρασία είναι ένας ακόμα πολύ κρίσιμος παράγοντας για αντίδραση της εστεροποίησης. Ο ρυθμός της αντίδρασης εστεροποίησης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όμως παράλληλα αυξάνεται και ο σχηματισμός των παραπροϊόντων. Το κυριότερο παραπροϊόν που σχηματίζεται είναι το τετραϋδροφουράνιο, το οποίο παράγεται από την αφυδάτωση της βουτανοδιόλης. Το THF απομακρύνεται από το σύστημα της αντίδρασης με απόσταξη, αφού επιδρά στην στοιχειομετρία και μπορεί να περιορίσει σημαντικά το βαθμό πολυμερισμού [13]. Το Tsinghua University και η εταιρεία Hexing Chemical έχουν βελτιστοποιήσει την τεχνική της εστεροποίησης και το εναπομένον τετραϋδροφουράνιο στο τελικό σχηματιζόμενο PBS είναι μικρότερο του 0,1% [1].

Η εφαρμογή ισχυρού κενού είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση της βουτανοδιόλης και του σχηματιζόμενου νερού, κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Το Τεχνικό Ινστιτούτο Φυσικής και Χημείας, Chinese Academy of Sciences, χρησιμοποίησε μια ψυχρή παγίδα στη γραμμή παραγωγής του PBS [1]. Η ψυχρή παγίδα μπορεί να αποκτήσει θερμοκρασία ίση με  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ . Η χαμηλή θερμοκρασία που επικρατεί στο χώρο της αντίδρασης ωθεί τις μικρομοριακές ενώσεις να συμπυκνωθούν σε ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Ακόμη, με τον τρόπο αυτό το κενό

διατηρείται σταθερό και διευκολύνεται η απομάκρυνση των ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Κατ' επέκταση, η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει PBS με μοριακό βάρος της τάξεως του  $2 \times 10^5$ .

Οι καταλύτες με μεγάλη δραστικότητα και με μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση βοηθούν στη σύνθεση PBS υψηλού μοριακού βάρους, ενώ παράλληλα μειώνουν σημαντικά το χρόνο της αντίδρασης. Επιπροσθέτως, θερμικοί σταθεροποιητές και μέσα τερματισμού (end capping reagent) επιστρατεύονται για την ελαχιστοποίηση της αποικοδόμησης του PBS κατά την πολυσυμπύκνωση και την ακόλουθη θερμική επεξεργασία.

## 2.2 Πολυμερισμός διαλύματος του ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-βουτανοδιόλης (Solution Polymerization)

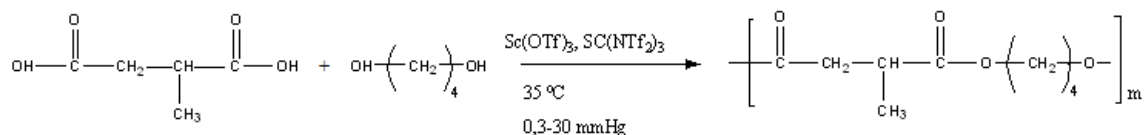
Ο πολυμερισμός διαλύματος του ηλεκτρικού οξέος και της 1,4-βουτανοδιόλης είναι μια εναλλακτική του άμεσου πολυμερισμού τήγματος. Τα αντιδραστήρια διαλύονται σε πρώτη φάση σε κάποιο διαλύτη, όπως είναι π.χ. το ξυλένιο ή το δεκαϋδρόναφθαλένιο. Η αντίδραση εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης υπό την παρουσία διαλύτη διευκολύνει την απομάκρυνση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους από το αντιδρόν σύστημα. Έτσι η όλη αντίδραση μπορεί να διεξαχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σε σύγκριση με τον πολυμερισμό τήγματος, και έτσι να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις οξειδωσης του PBS. Βέβαια, ο χρόνος αντίδρασης στην περίπτωση αυτή είναι σαφώς μεγαλύτερος [1].

Χρησιμοποιώντας παγίδα νερού, η οποία περιέχει μοριακά κόσκινα της τάξεως των 4-Å, οι Zhu et al. [64] παρήγαγαν PBS με  $M_n$  της τάξεως των 24800 μετά από αντίδραση πολυσυμπύκνωσης που διήρκεσε 70 h, υπό την παρουσία καταλύτη  $\text{SnCl}_2$  και με διμέθυλο βενζόλιο ως διαλύτη και ως αφυδατικό μέσο. Η χρήση του  $\text{SnCl}_2$  παρουσίασε τα πιο υποσχόμενα αποτελέσματα, δίνοντας PBS με  $M_n$  της τάξεως των 79000 μετά από 12 h χρόνο αντίδρασης. Οι Ishii et al. [63] κατόρθωσαν να συνθέσουν PBS με πολυμερισμό ηλεκτρικού οξέος και βουτανοδιόλης, παρουσία καταλύτη distannoxane σε ένα μόνο στάδιο και το PBS που σχηματίστηκε είχε  $M_n$  της τάξεως των 117000 και  $M_w$  της τάξεως των 277000. Όμως η χρήση διαλύτη δεκαλίνης και ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης δεν καθιστούν τη μέθοδο ελκυστική [1].

## 2.3 Καταλυτική σύνθεση του PBS

Πλήθος καταλυτών έχουν δοκιμαστεί για την καταλληλότητά τους για την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του PBS. Οι Yashiro et al. και Takasu et al [9, 65], χρησιμοποίησαν καταλύτες  $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ ,  $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$  και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μπορούν να είναι αποτελεσματικοί ακόμη και κάτω από ήπιες συνθήκες αντίδρασης ( $T_{\text{αντίδρασης}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των προαναφερθέντων καταλυτών είναι η εύκολη ανάκτησή τους με εκχύλιση με χλωροφόρμιο και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. Μοναδικό μειονέκτημα φαίνεται να είναι ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης ( $t > 50 \text{ h}$ ) και το σχετικά χαμηλό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος ( $\sim 12000 \text{ g/mol}$ ) σε τόσο ήπιες συνθήκες.





**Εικόνα 41:** Σύνθεση PBS σε θερμοκρασία δωματίου, υπό την παρουσία καταλύτη  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$  [15]

Οι Jacquet et al. [14] μελέτησαν την επίδραση διάφορων καταλυτών στην αντίδραση μετεστεροποίησης του PBS. Η σειρά δραστηριότητας των καταλυτών που βρέθηκε είναι η ακόλουθη:  $\text{Ti} \gg \text{Zr} \sim \text{Sn} > \text{Hf} > \text{Sb} > \text{Bi}$ . Ακόμα εξετάστηκε η επίδραση των μεταλλικών οξειδίων του αντιμονίου και του γερμανίου, όμως τα αποτελέσματα δεν ήταν το ίδιο ικανοποιητικά [14]. Με τη χρήση καταλυτών τιτανίου σε σχετικά μεγάλες ποσότητες ( $\text{Ti} = 200\text{-}400$  ppm), αποφεύγεται η έκθεση του PBS σε υψηλές θερμοκρασίες, η θερμική του αποικοδόμηση και ο αποχρωματισμός του. Όμως τα τελικά προϊόντα έχουν μειωμένη θερμική σταθερότητα και είναι απαραίτητη η έκταση της πολυμερικής αλυσίδας, η οποία αποτελεί ξεχωριστή μέθοδο σύνθεσης PBS και αναλύεται σε άλλη παράγραφο εκτενώς. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες τιτανίου είναι το τετραβουτοξείδιο του τιτανίου και ισοπροποξείδιο του τιτανίου ή οι σύνθετες ενώσεις κασσιτέρου και τιτανίου [14]. Οι Mochizuki et al. (1997) παρήγαγαν PBS με  $\overline{M}_n$  της τάξεως των 59000 χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το τετρα-n-βουτοξείδιο του τιτανίου και πολυφωσφορικό οξύ ως θερμικό σταθεροποιητή. Με τη χρήση ισοπροποξειδίου του τιτανίου (IV) σαν καταλύτη, οι Ahn et al. [1] κατόρθωσαν να συνθέσουν PBS με  $\overline{M}_n$  της τάξεως των 77000 και  $\overline{M}_w$  της τάξεως των 141000. Τα μεταλλικά οξείδια, όπως είναι το  $\text{GeO}_2$  και το  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  είναι λιγότερο δραστικοί καταλύτες από τους καταλύτες τιτανίου, όμως είναι περισσότερο σταθεροί σε υδάτινο περιβάλλον και έχουν ικανοποιητική διαλυτότητα στην αιθυλενογλυκόλη σε θερμοκρασία δωματίου.

Η σύνθεση του PBS υπό την παρουσία λιπάσης ως καταλύτη είναι μια καινούρια μέθοδος (ενζυμικός πολυμερισμός), η οποία διεξάγεται κάτω από ήπιες συνθήκες χωρίς την παρουσία υπολειμμάτων από μεταλλικά άλατα. Οι Azim et al. [66] πραγματοποίησαν τη σύνθεση του PBS, υπό την παρουσία της λιπάσης *Candida antarctica* ως καταλύτη. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε ένα μονοφασικό σύστημα, το οποίο συνίσταται από το ηλεκτρικό οξύ και την 1,4-βουτανολόλη. Η θερμοκρασία της αντίδρασης και σε αυτήν την περίπτωση αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για το μοριακό βάρος του παραγόμενου PBS. Μετά το πέρας της αντίδρασης πολυμερισμού, η οποία διήρκεσε 24 h και στην οποία χρησιμοποιήθηκε διφαινυλαιθέρας ως διαλύτης, το PBS που προέκυψε είχε  $\overline{M}_n$  της τάξεως των 2000, 4000, 8000 και 7000 για θερμοκρασία 60, 70, 80, και 90 °C αντίστοιχα. Το χαμηλό μοριακό βάρος του PBS οφείλεται στο στάδιο της καταβύθισης που ακολουθεί μετά την αντίδραση πολυμερισμού που διαρκεί 5-10 h, το οποίο περιορίζει την περαιτέρω ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας. Αν η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξηθεί από τους 80 στους 95 °C, αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διατήρηση του μονοφασικού συστήματος ακόμη και μετά από 21 h και έτσι να παραχθεί PBS με  $\overline{M}_n$  της τάξεως των 38000 και δείκτη πολυδιασποράς ίσο με 1,39 [1].

Η καταλυτική σύνθεση του PBS με την παρουσία λιπάσης οδηγεί σε στενότερο δείκτη πολυδιασποράς, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Όμως το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το PBS που προκύπτει είναι χαμηλότερου μοριακού βάρους. Ένα άλλο προβληματικό σημείο στην όλη διαδικασία είναι η διαχείριση του υπολοίπου της λιπάσης, η οποία θα πρέπει να υποστεί στη

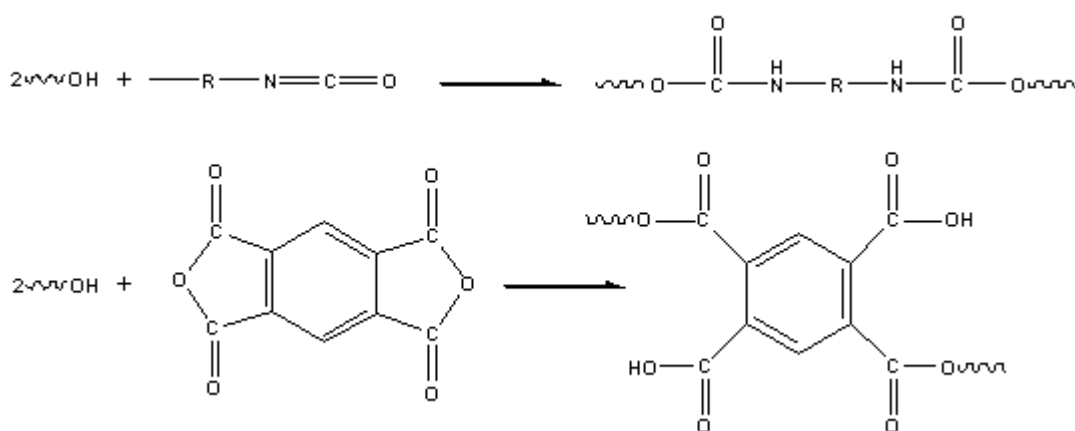
συνέχεια θερμική επεξεργασία. Σε επόμενη φάση, η έρευνα θα επικεντρωθεί στην εξεύρεση τρόπων για αύξηση του μοριακού βάρους του PBS και στη χρήση ακινητοποιημένης λιπάσης ως καταλύτη [1].

## 2.4 Πολυμερισμός συμπύκνωσης ακολουθούμενος από επέκταση αλυσίδας (chain extension)

Ένας εναλλακτικός τρόπος σύνθεσης PBS υψηλού μοριακού βάρους είναι η επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας. Ανάλογα με τις ακραίες ομάδες (terminal groups) του εκάστοτε πολυεστέρα επιλέγεται ο κατάλληλος επιμηκυντής αλυσίδας (chain extender). Για παράδειγμα επιμηκυντές όπως οι δισοξαζολίνες, διαζιριζίνες και διεποξειδία χρησιμοποιούνται για την επέκταση των αλυσίδων μέσω αντίδρασής τους με τις ακραίες -COOH, ενώ αντιδραστήρια όπως είναι το δισοκυανικός εστέρας, ο τετρακαρβοξυλικός διανυδρίτης, η καρβονυλική δικαπρολακτάμη, η οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλαζάνη, χρησιμοποιούνται για την επέκταση αλυσίδων μέσω αντίδρασης με τις ακραίες OH [1, 14, 15, 16, 17].

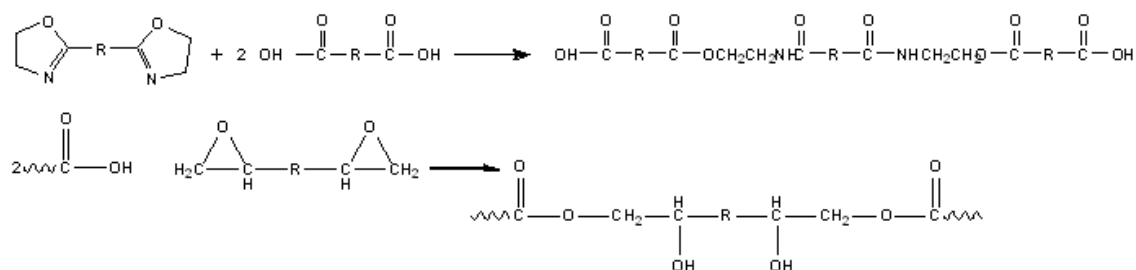
Στη διαδικασία αυτή, οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η πολυσυμπύκνωση δεν έχουν τόσο βαρυσήμαντη επίδραση, όσο στον άμεσο πολυμερισμό τήγματος. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η χρήση του επιμηκυντή αλυσίδας ελαττώνει τη βιοασφάλεια και επιδρά έντονα στη βιοαποικοδομησιμότητα του PBS. Συνεπώς, το PBS που έχει υποστεί επέκταση αλυσίδας δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία τροφίμων [1].

Η Showa Denko (Japan), παρήγαγε PBS υψηλού μοριακού βάρους (Bionolle) με μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ μιας βουτανοδιόλης και ενός ηλεκτρικού οξέος, και στη συνέχεια ακολούθησε η επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας χρησιμοποιώντας δισοκυανικό εξαμεθυλένιο σαν επιμηκυντή (coupling agent). Η αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας του HO-PBS-OH με δισοκυανικές ενώσεις μπορεί να δώσει PBS σχετικά υψηλού μοριακού βάρους. Υπό βέλτιστες συνθήκες είναι εφικτή η σύνθεση PBS με  $M_n$  της τάξεως των 200000 και  $M_w$  της τάξεως των 300000 [1, 9].



**Εικόνα 42:** Σύνθεση PBS, το οποίο έχει υποστεί επιμήκυνση αλυσίδας με χρήση δισοκυανικού εξαμεθυλενίου [1]

Οι δισοξαζολίνες (bisoxazolines, PBOX) έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην επέκταση της αλυσίδας του PET και των πολυαμιδίων, σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Οι Nery et al. [17] χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά τη 2,2'-(1,4-φαινυλενο)-2-οξαζολίνη στην επέκταση αλυσίδας του PBA. Όμως λόγω του χαμηλότερου σημείου τήξης και της ανεπαρκούς θερμικής σταθερότητας του εν λόγω πολυμερούς, το τελικό προϊόν δεν θα μπορούσε να αντικαταστήσει άλλα συμβατικά πλαστικά. Ορμώμενοι από τα ευρήματα της ομάδας του Nery, οι Huang et al. [17] αποφάσισαν να χρησιμοποιήσουν τη 2,2'-(1,4-φαινυλενο)-2-οξαζολίνη για την αύξηση της αλυσίδας του PBS, καθώς έχει σημείο τήξης στους 115 °C και έχει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας και κατ' επέκταση καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Η επέκταση της αλυσίδας έγινε επίσης υπό την παρουσία καταλύτη p-τολουολοσουλφονικού οξέος, p-TSA. Σε πρώτη φάση συντέθηκε προπολυμερές του PBS με τη συνήθη διαδικασία εστεροποίησης-πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Κατόπιν στο προπολυμερές του PBS προστέθηκε το PBOX, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, σε θερμοκρασία 180-220 °C και προσθήκη καταλύτη p-TSA.



**Εικόνα 43:** Σύνθεση PBS, το οποίο έχει υποστεί επέκταση αλυσίδας με χρήση PBOX [1]

Η επιλογή του καταλύτη αυτού φαίνεται να είναι ιδανική για το ανωτέρω αντιδρόν σύστημα, αφού το τελικό προϊόν είχε ικανοποιητικό μοριακό βάρος. Βέβαια σημειώθηκε μείωση του σημείου τήξης του PBS κατά 2,1 °C και μείωση στο βαθμό κρυσταλλικότητας κατά 12,3%. Η θερμική σταθερότητα του PBS (το οποίο στα άκρα του φέρει ομάδα καρβοξυλίου) με έκταση αλυσίδας μειώθηκε ελαφρώς σε σύγκριση με αυτή του ομοπολυμερούς, Επίσης, ενώ οι Papageorgiou et al. [13] στις δημοσιεύσεις τους αναφέρουν το μεγάλο ρυθμό κρυστάλλωσης του PBS, η έκταση της αλυσίδας φαίνεται να προκαλεί μείωση στο ρυθμό κρυστάλλωσης. Πιθανότατα οι μονάδες του PBOX δρουν σαν ακαθαρσίες στην πολυμερική αλυσίδα εμποδίζοντας το σχηματισμό τέλειων κρυστάλλων. Παρόλα αυτά, η επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας του PBS με PBOX έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι δεν οδηγεί στο σχηματισμό μικρών μορίων και δεν παρατηρείται ζελάρισμα, κάτι που φαίνεται να ανοίγει νέους ορίζοντες στη βιομηχανία. Οι Xu et al. [1] χρησιμοποίησαν το εν λόγω αντιδραστήριο και συνέθεσαν PBS με  $M_n$  της τάξεως των 111700 και  $M_w$  της τάξεως των 189500 [1, 13, 17].

Οι Zhao et al. [16] μελέτησαν την επιμήκυνση αλυσίδας του PBS με ακραίες υδροξυλομάδες χρησιμοποιώντας αδιπικό και τερεφθαλικό οξύ δικαπρολακτάμης [adipoyl (ABC) και tetraphthaloyl (TBC)] σε θερμοκρασία 200-220 °C με ή χωρίς τη χρήση καταλύτη p-TSA. Και πάλι η επιμήκυνση αλυσίδας οδήγησε σε αύξηση του μοριακού βάρους σε σχέση με το προπολυμερές, χωρίς τη χρήση καταλύτη. Όταν χρησιμοποιήθηκε, πιθανόν προκλήθηκαν κάποιες παράπλευρες αντιδράσεις, όπως π.χ. θερμική αποικοδόμηση του πολυεστέρα.

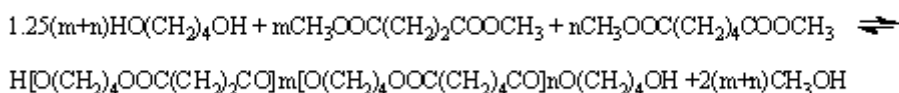
Οι Xu et al. [1] προχώρησαν στη συνδυασμένη χρήση των PBOX και ABC. Συγκεκριμένα σε πρώτη φάση συνέθεσαν ένα προπολυμερές του PBS που στα άκρα του φέρει ομάδες  $-\text{COOH}$  και  $-\text{OH}$  ( $-\text{COOH}$  και  $-\text{OH}$  terminated) με σχεδόν ισομοριακή αναλογία 1,4-βουτανодиόλης και ηλεκτρικού οξέος, παρουσία καταλύτη  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ . Τα PBOX και ABC προστέθηκαν στον αντιδραστήρα μετά το πέρας της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης σε αναλογία  $(1/2)\text{PBOX}/-\text{COOH}=1,0$  και  $(1/2)\text{ABC}/-\text{OH}=1,0$ . Η επέκταση αλυσίδας και σε αυτή την περίπτωση οδήγησε σε αύξηση του μοριακού βάρους του PBS. Στην ουσία, συνδυάστηκε η δραστηριότητα του ABC με το  $-\text{OH}$  terminated PBS και η δραστηριότητα του PBOX με το  $-\text{COOH}$  terminated PBS. Η συνδυασμένη χρήση PBOX και ABC παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία, καθώς η επέκταση της αλυσίδας μπορεί να είναι αποτελεσματική ανεξάρτητα από το είδος της ακραίας ομάδας που φέρει στο μωρίο του το PBS [15].

## 2.5 Σύνθεση συμπολυμερών του PBS

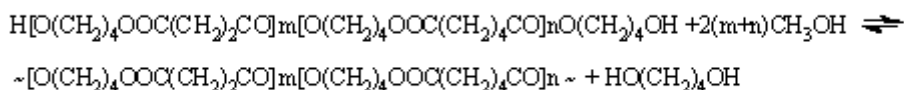
Διάφοροι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την παραγωγή συμπολυμερών του PBS, αποσκοπώντας στην τροποποίηση των μηχανικών του ιδιοτήτων, του βαθμού κρυσταλλικότητας και τη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητάς του. Για παράδειγμα ο συμπολυμερισμός του PBS με το τερεφθαλικό οξύ οδηγεί σε συμπολυμερή του PBS με βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες και ελεγχόμενη βιοαποικοδόμηση [1, 18, 19, 20, 21].

Βιβλιογραφικά, η μελέτη του συμπολυμερούς του PBS το αδιπικό οξύ, PBSA, έχει προσελκύσει μεγάλο μερίδιο του ενδιαφέροντος, καθώς οι μηχανικές του ιδιότητες προσομοιάζουν αυτές των πολυολεφινών. Οι Nikolic et al. [20] προχώρησαν στη σύνθεση του συμπολυμερούς με τη γνωστή διαδικασία της εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης παρουσία καταλύτη  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , όπως στα ομοπολυμερή του PBS. Το αρχικό αντιδρόν μίγμα περιλαμβάνει εκτός από την 1,4-βουτανодиόλη, το διμέθυλο ηλεκτρικό οξύ και τον καταλύτη και το διμέθυλο αδιπικό οξύ. Το μέσο μοριακό βάρος των τελικών συμπολυμερών κυμαινόταν από 12000-26000 g/mol, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς κυμαινόταν από 2,3-3,4. Ως εκ τούτου, η χρήση του καταλύτη  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  αποδείχθηκε σωστή επιλογή, καθώς πρόκειται για ένα μη τοξικό καταλύτη (ικανή και αναγκαία συνθήκη για την παραγωγή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών) και μπορεί να παραληφθεί η χρήση θερμικού σταθεροποιητή. Τα συμπολυμερή PBSA με το χαμηλότερο σημείο τήξης και μεγαλύτερη ενθαλπία τήξης επιδεικνύουν καλύτερη βιοαποικοδόμηση, αφού η πολυμερική αλυσίδα είναι περισσότερο ευέλικτη, με αποτέλεσμα το ένζυμο να έχει ευκολότερη πρόσβαση κατά την ενζυμική υδρολυτική διάσπαση [21].

**Πρώτη φάση**

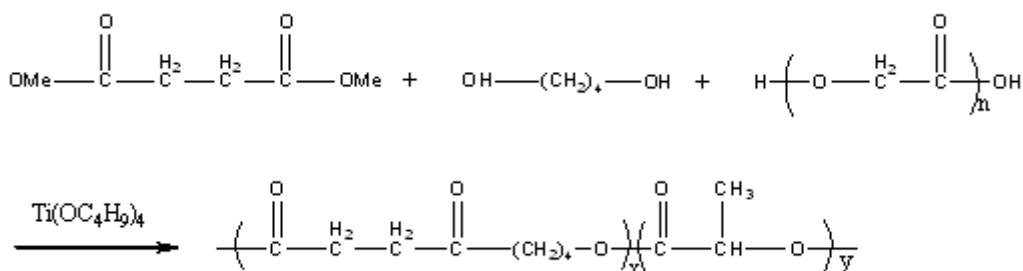


**Δεύτερη φάση**

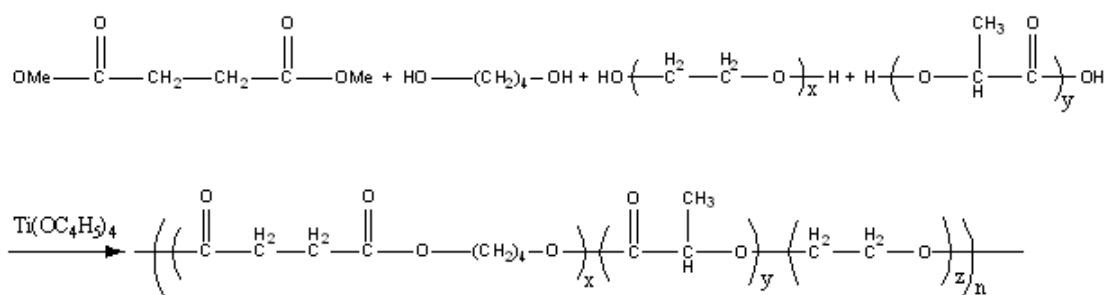


**Εικόνα 44:** Η διαδικασία σύνθεσης του PBSA κατά Nikolic et al. [20]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η σύνθεση συμπολυμερών του PBS με το πολυ(D,L λακτίδιο) με τη μέθοδο της άμεσης πολυσυμπύκνωσης του ηλεκτρικού οξέος, της 1,4-βουτανοδιόλης, και του ολιγομερούς του πολυ(γαλακτικού οξέος) (OLA) προς παραγωγή PBSLA και η σύνθεση συμπολυμερούς του PBS με την πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG) και το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), PBSGLA. (Tan et al., 2010 και 2011). Τόσο το PBSLA όσο και το PBSGLA παρουσιάζουν με αυξημένο ρυθμό αποικοδόμησης. Τα συμπολυμερή έχουν μικρότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης από το ομοπολυμερές του PBS, υποδεικνύοντας ότι οι μονάδες γαλακτικού οξέος και της αιθυλενογλυκόλης στην πολυμερική αλυσίδα του PBS αυξάνουν την ευκινησία της. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του PBSLA είναι μικρότερος από το PBS, αφού οι μονάδες του LA και του EG λειτουργούν ως ακαθαρσίες περιορίζοντας την ανάπτυξη τέλειων κρυστάλλων [18, 20].

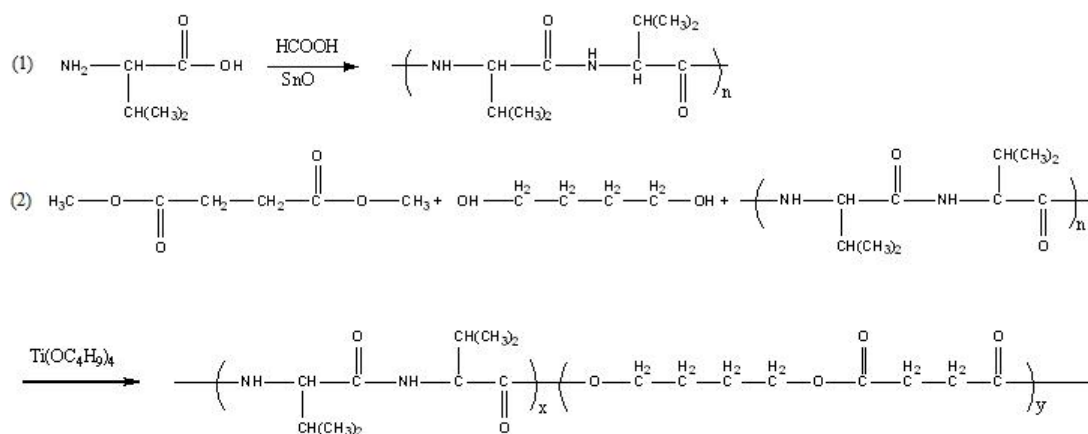


**Εικόνα 45:** Η σύνθεση του συμπολυμερούς PBSLA [21]



**Εικόνα 46:** Η σύνθεση του συμπολυμερούς PBSGLA [20]

Συνεχίζοντας τις προσπάθειες για τη βελτίωση της βιοσυμβατότητας του PBS, οι Ye et al. [19] αποφάσισαν να συνθέσουν συμπολυμερή του PBS με αμινοξέα. Τα αμινοξέα είναι βιοαποικοδομήσιμα, παρουσιάζουν εξαιρετική βιοσυμβατότητα και χρησιμοποιούνται ήδη στη σύνθεση συμπολυμερών με το PLA για την παραγωγή τελικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα συμπολυμερή του PBS με τα αμινοξέα συνδυάζουν την καλή αποικοδομησιμότητα (εξαιτίας των εστερικών δεσμών που υδρολύονται εύκολα) και τους ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (-NHCO-). Τα τελικά προϊόντα αναμένεται να έχουν ελάχιστη τοξικότητα, καλή βιοαποικοδομησιμότητα, και πολλές δυνατότητες επεξεργασίας. Επιλέχθηκε η L-βαλίνη, ένα από τα αμινοξέα που αποτελούν τις δομικές μονάδες των πρωτεϊνών. Πρώτα γίνεται η σύνθεση της ολιγο- L-βαλίνης (OLV) και μετά ακολουθεί η διαδικασία της εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης παρουσία καταλύτη  $Ti(OBu)_4$ . Τα παραγόμενα συμπολυμερή, PBSVAL, παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας από το ομοπολυμερές του PBS και μειωμένο σημείο τήξης, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μονάδες βαλίνης. Στο μέλλον αναμένεται ο συμπολυμερισμός του PBS με αμινοξέα να δημιουργήσει μια νέα κατηγορία υλικών και να ανοίξει νέους ορίζοντες στα πεδία εφαρμογών του PBS.



Εικόνα 47: Η σύνθεση της OLV και PBSVAL [19]

## 2.6 Σύνθεση διακλαδωμένων PBS

Η ελεγχόμενη εισαγωγή διακλαδώσεων μεγάλου μήκους επηρεάζει έντονα τις φυσικές ιδιότητες των πολυμερών. Σε μικρή συγκέντρωση επηρεάζεται η ρεολογία τήγματος και οι μηχανικές ιδιότητες, ενώ σε μεγάλη ποσότητα επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα [22]. Η δυνατότητα επεξεργασίας του PBS περιορίζεται από τη χαμηλή αντοχή τήγματος και το ιξώδες τήγματος. Για να επιλυθούν αυτές οι δυσκολίες επιδιώκεται η αύξηση του μοριακού βάρους και η εισαγωγή διακλαδώσεων μεγάλου μήκους στην κύρια πολυμερική αλυσίδα [1].

Η σύνθεση διακλαδωμένου PBS πραγματοποιείται με σταδιακό πολυμερισμό σε δυο στάδια: με εστεροποίηση και ακόλουθη μετεστεροποίηση. Η διαφορά έγκειται στην προσθήκη των πολυδραστικών μέσων διακλάδωσης, όπως είναι το τριμεθυλοπροπάνιο (TMP), ή η γλυκερόλη, που στο μόριό τους έχουν πολλές λειτουργικές ομάδες. Η προσθήκη γίνεται με το πέρας της

εστεροποίησης σε ποσότητα που κυμαίνεται από 0,1-0,5% [22]. Οι Han et al. [24] συνέθεσαν διακλαδωμένο PBS με τυχαίες διακλαδώσεις παρουσία γλυκερόλης ή πενταερυθριτόλης. Το μέσου-βάρους μοριακό βάρος καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς αυξήθηκαν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αντιδραστήριο διακλάδωσης.

Αντίθετα, οι Kim et al. [23] εισάγοντας στην πολυμερική αλυσίδα του PBS αιθυλενομάδες και οκυλομάδες ως διακλαδώσεις, κατέγραψαν μείωση του μέσου-βάρους μοριακού βάρους και του δείκτη πολυδιασποράς. Επίσης το ιξώδες τήγματος ήταν σαφώς μικρότερο, σε σύγκριση με αυτό του γραμμικού PBS, λόγω του μειωμένου υδροδυναμικού όγκου των διακλαδωμένων αλυσίδων. Όταν η περιεκτικότητα σε πολυδραστικό μέσο διακλάδωσης αυξάνεται από 0 σε 0,5 wt% λαμβάνει χώρα ψευδοπλαστική συμπεριφορά (shear thinning), η οποία αποδίδεται στην αυξημένη πυκνότητα των μοριακών εμπλοκών της αλυσίδας.

Οι Wang et al. [3] για τη δημιουργία διακλαδώσεων πρόσθεσαν στο αντιδρόν μείγμα της εστεροποίησης την 1,2,4-βουταντριόλη (1,2,4-BT) σε ποσοστό 0,5, 0,75 και 1,0 mol% προς παραγωγή των πολυεστέρων PBSBT-0,5, PBSBT-0,75 και PBSBT-1,0 αντίστοιχα. Η αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ του ηλεκτρικού οξέος, της 1,4-βουτανδιόλης και της 1,2,4-βουταντριόλης έγινε υπό σταθερή ροή αζώτου, σε θερμοκρασία 145 °C, υπό ατμοσφαιρική πίεση και συνεχή απομάκρυνση του παραγόμενου νερού. Συγκρίνοντας το γραμμικό με το διακλαδωμένο PBS γίνεται αντιληπτό ότι, όταν η περιεκτικότητα σε μονάδες 1,2,4-BT αυξάνεται, τότε αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενώ παράλληλα μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Τα φάσματα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X έδειξαν ότι η κρυσταλλωσιμότητα του γραμμικού PBS μπορεί να ενισχυθεί με την εισαγωγή μονάδων του 1,2,4-BT στην κύρια αλυσίδα. Φαίνεται ότι το τελευταίο λειτουργεί σαν ένα αντιδραστήριο πυρήνωσης, το οποίο δημιουργεί σημεία διακλαδώσεων και επιταχύνει τη δημιουργία κρυστάλλων. Η μορφολογία των κρυστάλλων βέβαια δεν φαίνεται να επηρεάζεται.

Οι ρεολογικές ιδιότητες του PBS επηρεάστηκαν σε πολύ μεγάλο βαθμό με την εισαγωγή των μονάδων του 1,2,4-BT. Η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται, όταν αυξάνεται και η ποσότητα του 1,2,4-BT που προστίθεται. Μάλιστα για το PBSBT-1,0 η αντοχή σε εφελκυσμό ήταν κατά 31% μεγαλύτερη από αυτή του γραμμικού PBS. Με άλλα λόγια το PBS γίνεται με τον τρόπο αυτό πιο επιδεκτικό στην επιβολή τάσεων, αποκτά ευκολότερα ομοιόμορφο προσανατολισμό, και καθίσταται τελικά πιο εύκολο στην επεξεργασία [3].

Μελλοντικά προτείνεται η μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής μεγάλου μήκους διακλαδώσεων στη μορφολογία των σφαιρουλιτών, σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης [3].

## 2.7 Πολυμερισμός στερεάς κατάστασης του PBS

Μέχρι στιγμής δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφία που να αναφέρεται στον πολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PBS. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της ανωτέρω τεχνικής πολυμερισμού, στηριζόμενοι στην υπάρχουσα γνώση του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PET.

Πολλές από τις ιδιότητες των πολυμερών βελτιώνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Ένας τρόπος για την επίτευξή του είναι μέσω του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (SSP). Εφαρμόζεται στα πολυμερή σταδιακού μηχανισμού, όπως είναι τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης και χαμηλότερη από το σημείο τήξης, ώστε η αντιδρώσα ύλη να παραμείνει στη στερεά κατάσταση. Υπό αυτές τις συνθήκες τα άκρα των αλυσίδων του πολυμερούς αποκτούν κινητικότητα και μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με διαβίβαση αδρανούς αερίου ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης. Το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η διεξαγωγή του πολυμερισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες, η χρήση απλού εξοπλισμού και η αποφυγή προβλημάτων όπως το υψηλό ιξώδες τήγματος στην τεχνική διαλύματος. Από την άλλη μεριά, ο χαμηλός ρυθμός πολυμερισμού και η πιθανή συσσωμάτωση της αντιδρώσας μάζας συνιστούν συνήθη προβλήματα του ΠΣΚ [9, 29, 30].

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης είναι μια πολύπλοκη διεργασία, καθώς λαμβάνουν χώρα φυσικές και χημικές δράσεις. Πολλοί παράγοντες ασκούν επίδραση στο ρυθμό του ΠΣΚ, καθορίζοντας το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Η θερμοκρασία αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση των ακραίων δραστικών ομάδων, ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η επιλογή του καταλύτη είναι ορισμένοι από αυτούς [9, 29, 30].

- Η **θερμοκρασία αντίδρασης** αναδεικνύεται ως η πιο καθοριστική παράμετρος, λόγω της εμπλοκής της σε διάφορα στάδια του ΠΣΚ. Είναι αυτή που καθορίζει τα όρια εφαρμογής της τεχνικής και που δύναται να αλλάξει το ελέγχον στάδιο. Συνήθως προτιμάται η θερμοκρασία του ΠΣΚ να είναι ελάχιστα μικρότερη από το σημείο τήξης του πολυμερούς [29, 30].
- Μια άλλη πολύ σημαντική παράμετρος είναι η **αρχική συγκέντρωση των δραστικών ομάδων**. Εν γένει, όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση των ακραίων ομάδων (δηλαδή όσο υψηλότερο είναι το αρχικό μέσου-αριθμού μοριακό βάρος,  $M_{n0}$ ), τόσο μεγαλύτερο θα είναι το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος,  $M_n$  του τελικού προϊόντος του ΠΣΚ. Ειδικά στην περίπτωση των πολυεστέρων, η σχετική αναλογία μεταξύ των δραστικών ομάδων  $[COOH]/[OH]$ , αναδεικνύεται πολύ σημαντική, καθόσον οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης έχουν να ανταγωνιστούν το σχηματισμό παραπροϊόντων (π.χ. νερό) [29].
- Μειωμένο **σωματιδιακό μέγεθος προπολυμερούς** φαίνεται να οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς ΠΣΚ. Η επίδραση του σωματιδιακού μεγέθους είναι πολύ έντονη στην περίπτωση των πολυεστέρων, όπως είναι το PET.
- Οι Kim et al. [61] αναφέρουν ότι κατά τον ΠΣΚ του PET παρατηρείται μεγάλη αύξηση στο βαθμό κρυσταλλικότητας μέσα σε λίγες μόνο ώρες αντίδρασης. Η **κρυσταλλικότητα** είναι άμεσα συνυφασμένη με την κινητικότητα των αλυσίδων. Στην περίπτωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών, η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας συμβάλλει στην αυξημένη συγκέντρωση δραστικών ομάδων στις άμορφες περιοχές, λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές. Κατ' επέκταση, ο ρυθμός



πολυμερισμού αυξάνεται. Από την άλλη μεριά, λόγω της αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τον ΠΣΚ, εμποδίζεται η διάχυση των παραπροϊόντων από το αντιδρόν σύστημα. Επίσης ευνοείται η αντίδραση μεταξύ των ακραίων δραστικών ομάδων. Οι Wu et al. [60] θεωρούν πως βαθμός κρυσταλλικότητας ~40 % για τα προπολυμερή οδηγεί σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα [29].

- Η **επιλογή καταλύτη** είναι κρίσιμη για την επιτυχή διεξαγωγή των αντιδράσεων εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. Ασκεί έντονη επίδραση στο χρώμα, στην αντοχή και στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επίσης επηρεάζεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης, η ποσότητα των παραγόμενων παραπροϊόντων και ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί το επιθυμητό ιξώδες ή μοριακό βάρος. Για παράδειγμα οι καταλύτες τιτανίου οδηγούν σε χαμηλότερο ρυθμό μεταπολυμερισμού, σε σύγκριση με τους καταλύτες αντιμονίου. Όμως η βιομηχανία πλαστικών φαίνεται να τους προτιμά, καθόσον επιτυγχάνονται γρήγοροι ρυθμοί πολυσυμπύκνωσης, χρησιμοποιώντας μικρές ποσότητες [30]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

### 3.1 Σκοπός

Η παρούσα εργασία μελετά το μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PBS και τη θερμική αποικοδόμησή του μέσω της διεξαγωγής διαδοχικών κύκλων εκβολής, αποσκοπώντας στη μελλοντική του χρήση στην πλαστική συσκευασία, ώστε να αντικαταστήσει άλλα συμβατικά μη βιοδιασπώμενα πλαστικά. Στόχος του ΠΣΚ είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του PBS, η οποία μεταφράζεται σε αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και βελτίωση της ποιότητας των κρυστάλλων ή ακόμη και αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Η μελέτη της θερμομηχανικής καταπόνησης του υλικού γίνεται με στόχο την κατανόηση του μηχανισμού αποικοδόμησης του PBS και των φαινομένων που συνδέονται με αυτή, για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα του υλικού για επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως γίνεται με τις συνήθεις τεχνικές μορφοποίησης και επεξεργασίας πολυμερών. Προς το παρόν η παραγωγή του PBS γίνεται από πετροχημικές πρώτες ύλες. Μελλοντικά όμως αναμένεται σε πρώτο στάδιο η παραγωγή του κατά το ήμισυ από ανανεώσιμες πηγές, μέσα από τη βελτιστοποίηση των τεχνικών ζύμωσης και σε δεύτερο στάδιο η πλήρης απεξάρτησή του από την πετροχημική βιομηχανία. Έτσι δημιουργείται επιτακτική ανάγκη για την αξιολόγηση της καταλληλότητάς του ως υλικού συσκευασίας.

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και της εκβολής, και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους και της κρυσταλλικότητας. Η εφαρμογή των μεθόδων αυτών θα βοηθήσει στην αξιολόγηση της ποιότητας του παραλαμβανόμενου πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και στην αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητάς του.

Ως πρώτη ύλη για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και της εκβολής χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες του PBS. Οι πρώτες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με δείγματα του PBS που διατίθενται στο εμπόριο και συνεχίστηκαν με διαφορετικά δείγματα που συντέθηκαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD (Pomacle, Γαλλία) με πολυμερισμό τήγματος. Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των προϊόντων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης και της εκβολής είναι οι ακόλουθες: ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH) με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (GPC).

Από την ιξωδομετρία αραιού διαλύματος συνδυαστικά με την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, τη μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος και τη χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής προσδιορίζεται το μέσου αριθμού μοριακό βάρος, ενώ από τις θερμικές μεθόδους ανάλυσης DSC και TGA προσδιορίζονται το σημείο τήξης, η ενθαλπία τήξης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, που μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων φράγματος του PBS.

Με την εφαρμογή των μεθόδων αυτών γίνεται αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του PBS και προσδιορίζεται το πεδίο εφαρμογών του υλικού και η ενδεχόμενη επιδεκτικότητά του σε ανακύκλωση.

## 3.2 Πρώτες ύλες πειραματικής διαδικασίας

### 3.2.1 Δείγματα προς ανάλυση

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες του PBS. Σε πρώτη φάση, το εργαστήριο προμηθεύτηκε από την εταιρεία ARD τρία δείγματα του PBS που διατίθενται στο εμπόριο και προέρχονται από πετροχημικό ηλεκτρικό οξύ: το PBS A και το PBS B, που είναι κατάλληλα για μορφοποίηση με έγχυση και το PBS F που ενδείκνυται για παραγωγή φιλμ. Κατά προτεραιότητα ο ΠΣΚ πραγματοποιήθηκε με προπολυμερές το PBS B, γιατί η κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας είναι αυξημένη στα προπολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ευνοώντας υψηλότερες ταχύτητες μεταπολυμερισμού.

**Πίνακας 6:** Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας διαλύματος, της χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής και της ανάλυσης ακραίων ομάδων (-COOH) για τα εμπορικά δείγματα PBS A,B και F

Δείγμα	$n_{inh}$ (dL g <sup>-1</sup> )	[n] (dL g <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g mol <sup>-1</sup> ) (GPC)	$\overline{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> ) (GPC)	$I_p$	[COOH] (meq kg <sup>-1</sup> )
<b>Χωρίς ξήρανση</b>						
PBS A	1,02 ± 0,02	1,05 ± 0,02	63.500	111.500	1,76	29,95 ± 6,57
PBS B	0,68 ± 0,01	0,70 ± 0,01	35.000	66.700	1,90	61,42 ± 3,15
PBS F	1,38 ± 0,01	1,45 ± 0,01	105.200	200.500	1,91	17,86 ± 0,61
<b>Με ξήρανση</b>						
PBS A	1,04 ± 0,02	1,08 ± 0,02				
PBS B	0,67 ± 0,02	0,68 ± 0,02				
PBS F	1,39 ± 0,01	1,46 ± 0,01				

Τα δείγματα είναι με τη μορφή στερεών κυλινδρικών κόκκων, με διαστάσεις 3 mm. Είναι αδιαφανή υλικά, γεγονός που υποδεικνύει τον ημικρυσταλλικό χαρακτήρα τους. Φυλάσσονται σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), για να είναι προφυλαγμένα από την υγρασία.

Ακόμα, η ARD έστειλε διάφορα δείγματα του PBS που συντέθηκαν εργαστηριακά μέσω της τεχνικής της πολυσυμπύκνωσης και έχοντας ως πρώτη ύλη ηλεκτρικό οξύ από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (εικόνα 48). Τα δείγματα αυτά έχουν τυχαίο σχήμα και μέγεθος. Το χρώμα τους κυμαίνεται από ανοικτό μέχρι σκούρο καφέ. Οι κόκκοι του PBS που έστειλε έχουν λευκό χρώμα, το οποίο προφανώς οφείλεται στην προσθήκη χρωστικών. Όλα τα δείγματα φυλάσσονται σε κιβώτια όπου έχει τοποθετηθεί μικρή ποσότητα silica gel, για να είναι προφυλαγμένα από την υγρασία. Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποίησε η ARD στα δείγματα.

Τα πειράματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης επικεντρώθηκαν στο γραμμικό PBS 12065, επειδή είχε το μικρότερο μοριακό βάρος.



**Εικόνα 48:** Οι διάφορες ποιότητες PBS της εταιρείας ARD για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών

**Πίνακας 7:** Τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας μέσω πήγματος για τα δείγματα PBS από βιολογικό ηλεκτρικό οξύ

Δείγμα	$\overline{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> ) (GPC)	$\overline{M}_n$ (g mol <sup>-1</sup> ) (GPC)	$I_p$	[COOH] (meq kg <sup>-1</sup> )	Μορφή
PBS 001 pilote	114.287	58.937	1,94	49,6	άγνωστη
PBS 003pilote	120.877	60.302	2,00	49,6	άγνωστη
PBS 12053	88.467	48.684	1,82	88,5	γραμμικό
PBS 12039	52.659	30.884	1,71	177,0	διακλαδωμένο
PBS 12055	68.303	41.749	1,64	141,6	γραμμικό
PBS 12065	48.418	28.923	1,67	159,3	γραμμικό
PBS 12051	124.007	72.458	1,71	106,2	γραμμικό
PBS 12075	98.634	57.760	1,71	123,9	γραμμικό
Ολιγομερή	18.691	11.048	1,70	141,6	άγνωστη

Τέλος, για τη διεξαγωγή της εκβολής χρησιμοποιήθηκαν 25 kg εμπορικού ομοπολυμερούς του PBS της εταιρείας NaturePlast, PBI 001, σε μια χάρτινη σακούλα, στην οποία και φυλάσσεται, χωρίς να λαμβάνεται μέριμνα για την υγρασία.

Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα δείγματα του PBS ξηραίνονται σε φούρνο στους 80 °C για 5 h, σύμφωνα με τις υποδείξεις από τη NaturePlast αλλά και από διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές.

### 3.2.2 Διαλύματα δειγμάτων

Για τη διεξαγωγή της ιξωδομετρίας διαλύματος παρασκευάζεται κάθε φορά διάλυμα PBS σε διαλύτη χλωροφόρμιο, συγκέντρωσης 0,2 w/v%. Η διάλυση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα διαλύματα που παράγονται είναι μεν διαυγή, αλλά στο σώμα τους παρατηρούνται πολλά αιωρούμενα ινίδια ή σωματίδια. Η ύπαρξή τους οφείλεται πιθανόν στην παρουσία υπολειμμάτων καταλυτών ή προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους. Έτσι, πριν από την έναρξη της ιξωδομετρίας γίνεται πάντα πολύ καλή διήθηση των διαλυμάτων, ώστε να είναι βέβαιη η ακρίβεια των μετρήσεων.

Για την διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης αρχικά επιλέχθηκε να γίνεται διάλυση 1 g PBS σε διάλυμα χλωροφορμίου-βενζυλικής αλκοόλης με αναλογία όγκων 1:1 (20 ml CHCl<sub>3</sub> : 20 ml BeOH), όπως υποδεικνύεται και από πολλές βιβλιογραφικές αναφορές. Όμως στη συνέχεια αποφασίστηκε να χρησιμοποιούνται μόνο 40 ml χλωροφορμίου. Και εδώ δημιουργείται το πρόβλημα των αιωρούμενων σωματιδίων, όμως δεν γίνεται διήθηση, αφού δε συνιστούν πρόβλημα στην ομαλή διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης.

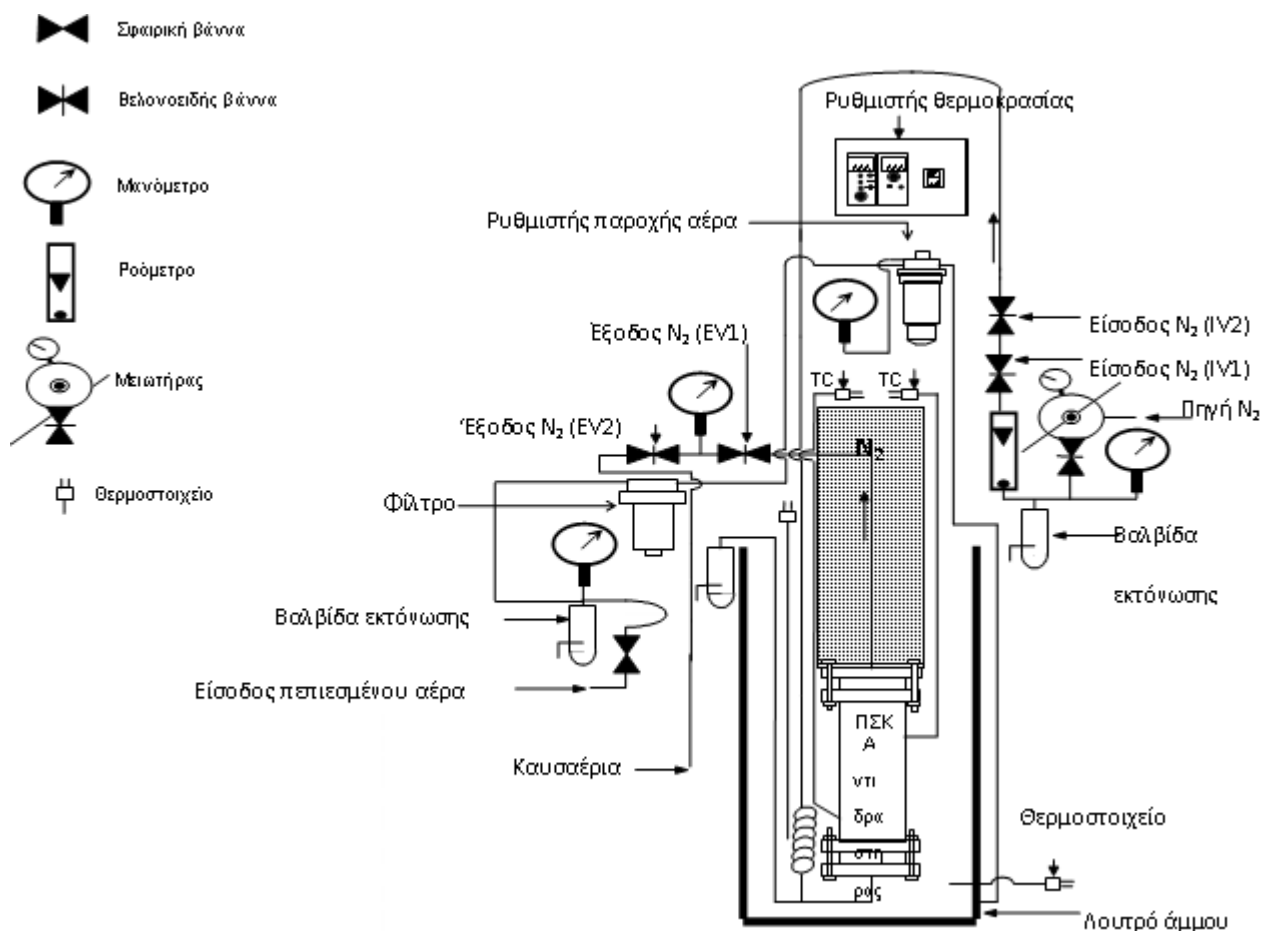
## 3.3 Διατάξεις μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS

### 3.3.1 Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης

Για τη διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού στερεής κατάστασης σταθερής κλίνης, στον οποίο υπάρχει σταθερή ροή αζώτου για την αποφυγή δημιουργίας οξειδωτικής ατμόσφαιρας στο χώρο της αντίδρασης. Ως προπολυμερές χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποιότητες του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα). Επιλέχθηκαν κατά προτεραιότητα τα δείγματα του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) τα οποία εμφάνισαν το μικρότερο μοριακό βάρος, όπως προέκυψε από τη διεξαγωγή μετρήσεων ιξωδομετρίας και ακραίων καρβοξυλομάδων. Τα προπολυμερή πριν τη διεξαγωγή της αντίδρασης φέρονται σε φούρνο κενού για 4 ώρες ξήρανση στους 60 °C υπό κενό.

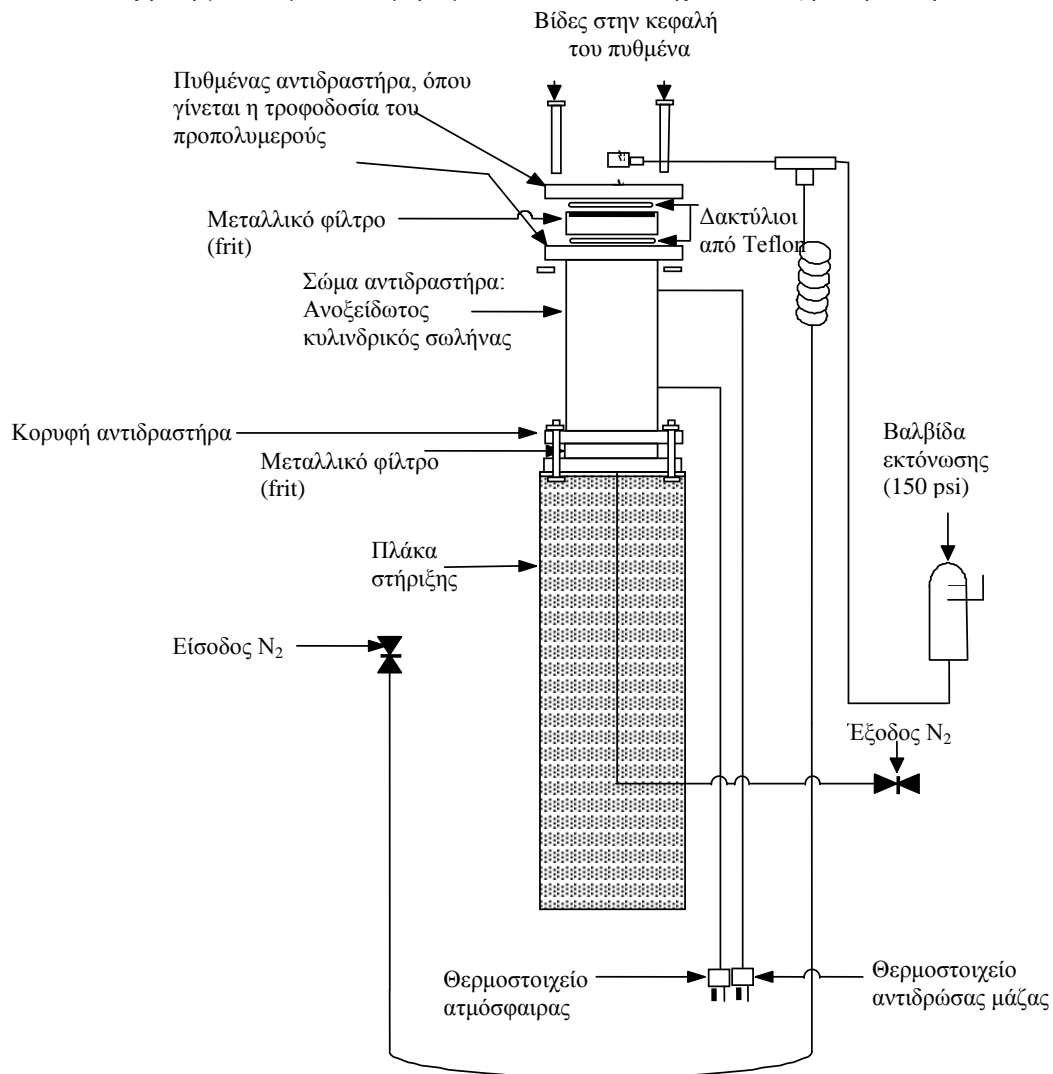
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας μήκους 10 cm και διαμέτρου 4 cm, με μέγιστη χωρητικότητα 50 g πολυμερούς, ο οποίος στεγανοποιείται σε κάθε άκρο με τη βοήθεια φλάντζας. Στα τοιχώματα του κύριου σώματος του αντιδραστήρα υπάρχουν 2 εξαρτήματα, που τα διαπερνούν και καταλήγουν σε δυο θερμοστοιχεία τύπου J στο εξωτερικό του αντιδραστήρα: το ένα βρίσκεται στην κορυφή του κυλινδρικού σώματος και καταγράφει τη θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ( $T_{upper}$ ). Το άλλο βρίσκεται κοντά στον πυθμένα του αντιδραστήρα και δείχνει τη θερμοκρασία στη μάζα του πολυμερούς ( $T_{lower}$ ) κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα θερμοστοιχεία αυτά συνδέονται με κατάλληλη συσκευή ώστε να παρακολουθείται η θερμοκρασία στο αντιδρόν σύστημα κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχει σωλήνωση εισόδου για το αέριο ενώ η έξοδος είναι στην κορυφή. Το πολυμερές συγκρατείται στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα με τη

βοήθεια πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο συνδέεται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Επιπροσθέτως, οι φλάντζες και τα φίλτρα διαθέτουν εσοχές στις οποίες τοποθετούνται πλαστικοί δακτύλιοι από Teflon, για τη στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας στερεώνεται με βίδες σε μια ατσάλινη πλάκα πλάτους 8 cm και μήκους 76 cm. Η πλάκα αυτή χρησιμοποιείται για τη στήριξη του αντιδραστήρα μέσα στο λουτρό θέρμανσης, το οποίο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας που μπορεί να επιτευχθεί είναι οι 600 °C. Η ρύθμιση θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δυο θερμοστοιχείων τύπου J: το ένα ελέγχει τη θερμοκρασία και το άλλο λειτουργεί προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης του αντιδραστήρα. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται με παροχή πεπιεσμένου αέρα στον πυθμένα του λουτρού, με στόχο την ομοιογενή κατανομή της θερμότητας. Στην εικόνα που ακολουθεί παριστάνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης.



Εικόνα 43: Διάγραμμα συνολικής διάταξης μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Πριν από τη διεξαγωγή του εκάστοτε μεταπολυμερισμού πραγματοποιείται ενδελεχής καθαρισμός του αντιδραστήρα από σωματίδια άμμου και τυχόν ακαθαρσίες. Αρχικά αποσυναρμολογείται και καθαρίζεται το εσωτερικό του αντιδραστήρα και οι σωληνώσεις εισόδου και εξόδου του αερίου με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Στη συνέχεια τοποθετούνται νέοι δακτύλιοι Teflon® για να είναι βέβαιη η αποτελεσματική στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Τοποθετείται εκ νέου το πορώδες φίλτρο και σφραγίζεται ο αντιδραστήρας.



**Εικόνα 44:** Κύριο σώμα αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Πριν την έναρξη της αντίδρασης και την τοποθέτηση του αντιδραστήρα μέσα στο λουτρό, θερμαίνεται το λουτρό στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το λουτρό πάντα «ρυθμίζεται» σε θερμοκρασία 2 °C χαμηλότερα από τη θερμοκρασία στην οποία πρέπει να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Μόλις η θερμοκρασία του λουτρού αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία, τοποθετείται ο αντιδραστήρας μέσα στο λουτρό. Πρέπει να παρέλθει χρονικό διάστημα τουλάχιστον 20 min για να είναι βέβαιο ότι δεν θα ανέβει η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η εξασφάλιση της σταθερότητας της θερμοκρασίας στο χώρο του αντιδραστήρα είναι κρίσιμη για την επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων, γιατί το PBS είναι ιδιαίτερα θερμοευαίσθητο πολυμερές και μπορεί να επέλθει μερική ή πλήρης επίτηξη των κόκκων του αν προκύψει μη ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί κάτι τέτοιο αυξάνεται η παροχή του αέρα ή «ρυθμίζεται» το λουτρό εκ νέου σε χαμηλότερη θερμοκρασία.



**Εικόνα 49:** Η προετοιμασία του αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης

Η ροή του φέροντος αζώτου είναι σταθερή και ελεγχόμενη και ρυθμίζεται με ένα ροόμετρο αερίων (ball rheometer). Η βαθμονόμηση του ροομέτρου είναι μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την ορθή διεξαγωγή του μεταπολυμερισμού, καθώς το φέρον αέριο είναι αυτό που απομακρύνει τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, δεν επιτρέπει τη δημιουργία οξειδωτικής ατμόσφαιρας στον αντιδραστήρα και βοηθά στην ομαλή και ομοιόμορφη θέρμανση της αντιδρώσας μάζας. Για την ακριβή βαθμονόμηση του ροομέτρου χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό ροόμετρο. Οι ληφθείσες μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 8:** Βαθμονόμηση ροομέτρου φέροντος αερίου N<sub>2</sub>

Θέση μεταλλικής μπίλιας (ball rheometer)	Ένδειξη ηλεκτρονικού ροομέτρου (ml/min)
0	19
1	25,2
2	35,3
3	45,5
4	61,2
5	76,9
6	93,2
7	110
8	127
9	144
10	167
11	186
12	205
13	224
14	246
14,5	256
15	263

Μετά τη λήξη του πειράματος, απομακρύνεται ο αντιδραστήρας από το λουτρό και αφήνεται να ψυχθεί μέχρι η θερμοκρασία που καταγράφει το θερμοστοιχείο T<sub>lower</sub> να μειωθεί κάτω από τους 60 °C τουλάχιστον, αφήνοντας ανοιχτή την παροχή αζώτου. Στη συνέχεια καθαρίζεται η επιφάνεια του αντιδραστήρα από την άμμο με χρήση πεπιεσμένου αέρα, παραλαμβάνεται το προϊόν του μεταπολυμερισμού και φυλάσσεται σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου.



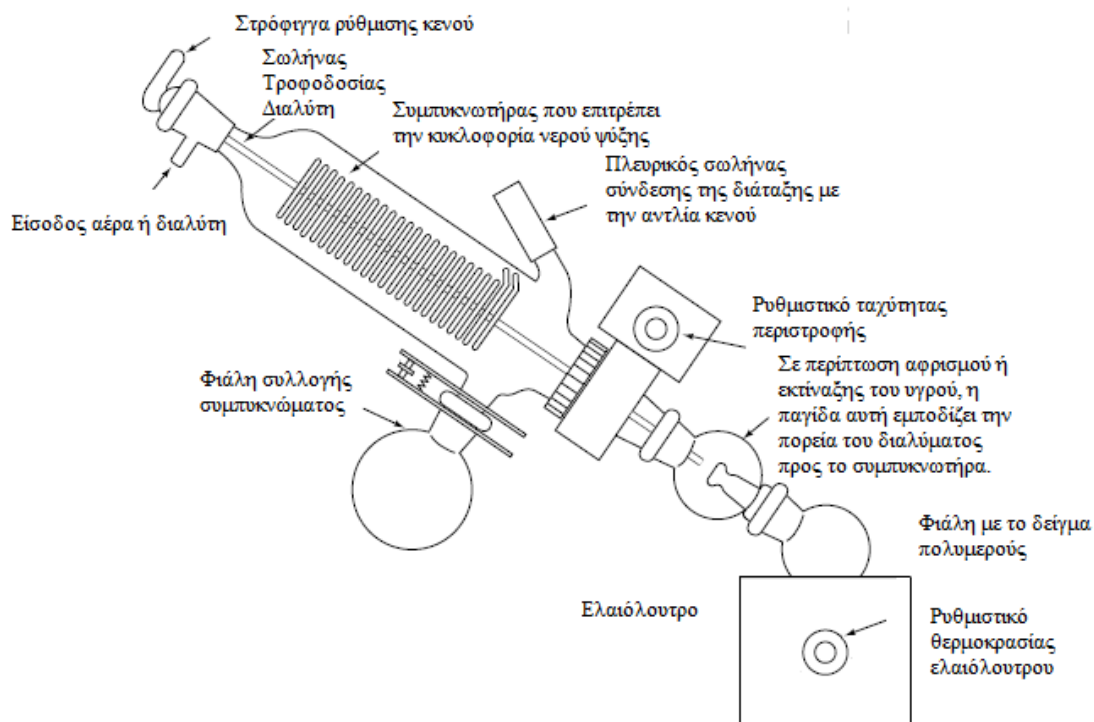


**Εικόνα 50:** Φωτογραφία διάταξης αντιδραστήρα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στο Ημβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π)

### **3.3.2 Μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε περιστροφικό εξατμιστήρα με εφαρμογή κενού**

Πέρα από τον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, πειραματικές δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκαν στον περιστροφικό εξατμιστήρα της εταιρείας Büchi (model Rotavapor® R-210) με εφαρμογή κενού. Η εφαρμογή του κενού γίνεται με διαλείψεις μισής ώρας με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού, η οποία συνδέεται με τη διάταξη.

Πριν την έναρξη των πειραματικών δοκιμών έχει προηγηθεί βαθμονόμηση του ελαιόλουτρου, χρησιμοποιώντας ένα κοινό θερμομέτρο υδραργύρου. Από τη βαθμονόμηση βρέθηκε ότι η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου πρέπει να ρυθμίζεται  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  παραπάνω από τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Η απόκρισή του είναι πολύ καλή και χρειάζεται περίπου 15-20 min προκειμένου να πιάσει θερμοκρασίες της τάξεως των  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα δείγματος πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) και τοποθετείται στη φιάλη της διάταξης. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου στη θερμοκρασία της αντίδρασης και ανοίγει η παροχή του νερού. Η φιάλη βυθίζεται επαρκώς στο ελαιόλουτρο, ώστε όλη η μάζα του PBS να θερμαίνεται ομοιόμορφα. Κατόπιν ρυθμίζεται η ταχύτητα περιστροφής της φιάλης, η οποία πρέπει να είναι σχετικά χαμηλή, καθόσον οι πολυεστέρες έχουν πολύ μεγάλο στατικό ηλεκτρισμό. Το συνολικό σχήμα της διάταξης παρουσιάζεται στην εικόνα 51 που ακολουθεί. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εφαρμόζεται κενό ανά μισή ώρα για 1-2 min, ενεργοποιώντας την αντλία κενού. Η αντίδραση πρέπει να ελέγχεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, καθώς το κενό είναι περισσότερο ισχυρό από τη διαβίβαση αδρανούς αερίου  $\text{N}_2$  στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και μπορεί να δημιουργηθεί μερική επίτηξη κόκκων του πολυεστέρα, κάτι που είναι ανεπιθύμητο.



**Εικόνα 51:** Η διάταξη του περιστροφικού εξατμιστήρα

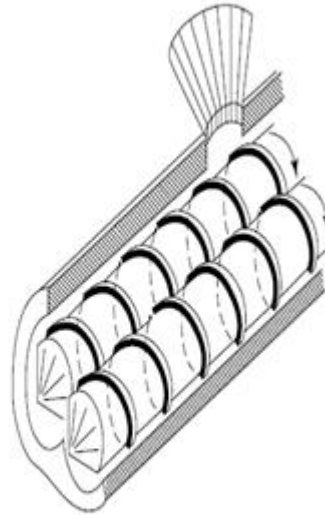
Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνεται η φιάλη από το ελαιόλουτρο, διακόπτεται η περιστροφή της και διακόπτεται το κενό, γυρίζοντας τη στρόφιγγα στην κατάλληλη θέση. Η παροχή νερού είναι η τελευταία που θα σταματήσει. Η φιάλη αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, συλλέγεται το δείγμα και οδηγείται σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου.



**Εικόνα 52:** Ο περιστροφικός εξατμιστήρας και η αντλία κενού με την οποία συνδέεται

### 3.4 Πειραματική διάταξη εκβολής

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



**Εικόνα 53:** Ο δικόχλιος ομόστροφος εκβολέας Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific Inc.

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



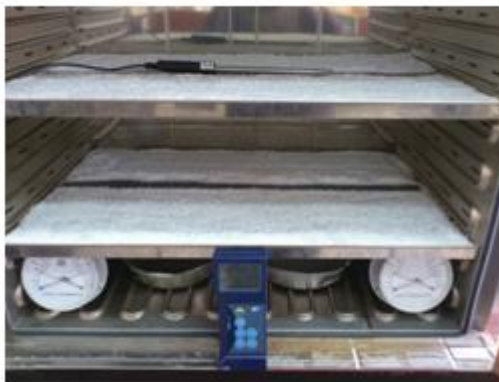
**Εικόνα 54:** Η εκβολή του PBS και η ψύξη του σε υδατόλουτρο. Ακολουθεί η κοπή του με τον κοκκοποιητή Brabender

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

Πριν από την έναρξη κάθε κύκλου εκβολής γίνεται προσεκτικός καθαρισμός του εκβολέα, στον οποίο εκβάλλεται παρθένο PBI 001, για να εξαλειφθούν τυχόν υπολείμματα άλλων πολυμερών.

Για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας του PBS χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το ομοπολυμερές του PBS, PBI 001, το οποίο εστάλη από την εταιρεία NaturePlast (25 kg). Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 διαφορετικά σετ εκβολών των 5 κύκλων το καθένα, στους 190 και 200 °C, επί ξηρής βάσης ή με ποσοστό υγρασίας 48,5-53,5% αντίστοιχα. Για να εξασφαλιστεί το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας πραγματοποιήθηκε μια προ-συντήρηση (preconditioning) του πολυμερούς σε φούρνο στον οποίο τοποθετείται υπέρκορο διάλυμα νιτρικού μαγνησίου ( $MgNO_3$ ). Για 3 kg πολυμερούς που τοποθετούνται στο φούρνο διαλύονται 420 g άλατος μαγνησίου σε 1 L νερό.

Πριν από την έναρξη κάθε κύκλου εκβολής γίνεται ξήρανση του υλικού σε φούρνο στους 80 °C για 5 ώρες. Κάθε σετ εκβολής ξεκινά με αρχική 3 kg πολυμερούς, καθώς έχει υπολογιστεί ότι σε κάθε κύκλο που πραγματοποιείται «χάνονται» 300 g υλικού. Στον πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιλεγθείσες συνθήκες λειτουργίας του εκβολέα, για τα 4 διαφορετικά σετ εκβολών των 5 κύκλων το καθένα, στους 190 και 200 °C, επί ξηρής βάσης ή με ποσοστό υγρασίας 48,5-53,5% αντίστοιχα.



**Εικόνα 55:** Η προσυντήρηση του PBS σε φούρνο με υπέρκορο διάλυμα  $MgNO_3 \cdot x \cdot 6H_2O$

**Πίνακας 9:** Οι συνθήκες εκβολής που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία

<b>Ζώνες Εκβολής</b>	<b>Θερμοκρασία (°C) (για εκβολή στους 190 °C)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C) (για εκβολή στους 200 °C)</b>
Τροφοδοσία	185	185
Ζώνη συμπίεσης 1	190	200
1 <sup>η</sup> ανάμειξη	190	200
Ζώνη συμπίεσης 2	190	200
2 <sup>η</sup> ανάμειξη	190	200
Μήτρα	190	200
<b>Λειτουργικά χαρακτηριστικά εκβολέα</b>		
Ρυθμός περιστροφής κοχλίων (rpm)	100	100
P(bar)	10-25	10-25
Ροπές (N/m)	20-50	20-50
Ρυθμός τροφοδοσίας (g/min)	70	1

### 3.5 Μέθοδοι ανάλυσης πολυεστέρων

#### 3.5.1 Προσδιορισμός μέσου-ιξώδους μοριακό βάρος

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο υψηλό μοριακό τους βάρος, το οποίο προσδιορίζεται με χημικές ή φυσικές μεθόδους, όπως είναι ο αναλυτικός προσδιορισμός των ακραίων δραστικών ομάδων, η ωσμομετρία, η ζεσεοσκοπία, η κρυσκοπία, ο σκεδασμός του φωτός, η ισορροπία καταβύθισης και η ιξωδομετρία. Η ιξωδομετρία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για το λόγο ότι συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία στη διεξαγωγή. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως είναι η εύρεση του κατάλληλου διαλύτη [10]

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

$$n = \frac{P \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (1)$$

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

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

$$n = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (2)$$

Ορίζοντας το κλάσμα  $\frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l}$  ως σταθερά του ιξωδομέτρου  $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ , η εξίσωση (2) μπορεί

να γραφεί ως εξής:

$$n = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot \rho \quad (3)$$

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

Στην ιξωδομετρία διαλύματος πολυμερών, η εξίσωση (3) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του απόλυτου ή κινηματικού ιξώδους του διαλύματος του πολυμερούς, αντικαθιστώντας τους αντίστοιχους χρόνους εκροής. Τα ιξώδη αυτά αντικαθίστανται στη συνέχεια στις κατάλληλες σχέσεις για τον υπολογισμό των διαφόρων εκφράσεων ιξώδους όπως είναι παραδείγματος χάρι:

$$n_{\text{rel}} = RV = \frac{n}{n_o} = \frac{K \cdot \rho \cdot t}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (4)$$

$$n_{\text{sp}} = \frac{K \cdot \rho \cdot t - K_o \cdot \rho_o \cdot t_o}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o} \quad (5)$$

$$n_{\text{red}} = \frac{K \cdot \rho \cdot t - K_o \cdot \rho_o \cdot t_o}{K_o \cdot \rho_o \cdot t_o \cdot C} \quad (6)$$

όπου  $K$  και  $K_0$  οι σταθερές των ιξωδομέτρων για το διάλυμα και τον διαλύτη,  $\rho$ ,  $\rho_0$  οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη,  $t$ ,  $t_0$  οι χρόνοι εκροής του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα.

### 3.5.2 Προσδιορισμός οριακού αριθμού ιξώδους

Η τιμή του αριθμού ιξώδους όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν σε άπειρη δηλαδή αραιώση, ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ . Μια καλή μέθοδος εκτίμησης του οριακού αριθμού ιξώδους είναι η μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων μιας μοναδικής συγκέντρωσης, κάνοντας χρήση των εξισώσεων του πίνακα 10, οι οποίες προκύπτουν από τη σειρά Huggins, θεωρώντας τη σταθερά Huggins ( $k_H$ ) ίση με  $1/3$  ή  $3/8$  και μηδέν τους όρους στο δεξί μέρος της εξίσωσης μετά το  $[\eta]$ :

**Πίνακας 10:** Μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους

$\frac{1}{C} \sqrt{2(n_{sp} - \ln n_r)} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (7)$
$\frac{1}{4} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (8)$
$\frac{1}{3} \frac{n_{sp}}{C} + \frac{2}{3} \frac{\ln n_r}{C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (9)$
$\frac{n_{sp}}{C} \exp\left(-\frac{n_{sp}}{3}\right) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (10)$
$\frac{(1 + 1.5n_{sp})^{0.5} - 1}{0.75C} = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (11)$
$\frac{(1 + 4/3n_{sp})^{0.5} - 1}{0.67C} = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (12)$
$\frac{4}{C} (n_r^{1/4} - 1) = [n] + (k_H - 3/8)[n]^2 C + \dots \quad (13)$
$\frac{3}{C} (n_r^{1/3} - 1) = [n] + (k_H - 1/3)[n]^2 C + \dots \quad (14)$

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον υπολογισμό του οριακού αριθμού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 7. Το σχετικό ( $n_r$ ) και το ειδικό ιξώδες ( $n_{sp}$ ) υπολογίζεται από το χρόνο εκροής του διαλύματος του πολυμερούς διαιρεμένο με το χρόνο εκροής του χλωροφορμίου, αφού η σταθερά του ιξωδομέτρου παρέμεινε η ίδια και η πυκνότητα του διαλύματος θεωρείται ίση με αυτή του διαλύτη, εφόσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

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

$$\overline{M}_v = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54} \quad (15)$$

Όπου στην παρούσα εργασία, επειδή από τη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αντίστοιχες σταθερές για το PBS, χρησιμοποιούνται οι σταθερές του PET για θερμοκρασία 25 °C σε διαλύτη φαινόλης/τετραχλωροαιθάνιο (phenol/tetrachloroethane),  $K=4$  και  $\alpha=1,54$ .

Οι μετρήσεις της ιξωδομετρίας διαλύματος μπορεί να μην είναι επαρκείς στην περίπτωση που απαιτείται ακρίβεια στον προσδιορισμό του μέσου-αριθμού μοριακό βάρος. Όμως σε γενικές γραμμές η μέθοδος είναι εύκολη και γρήγορη στην εφαρμογή και γίνεται μια πρώτη εκτίμηση του μοριακού βάρους των πολυμερών ή των αλλαγών του μοριακού βάρους. Επίσης, οι μετρήσεις της ιξωδομετρίας παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα [33, 34].

### 3.5.3 Πειραματική διαδικασία μετρήσεων ιξωδομετρίας διαλύματος

Τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν για την ιξωδομετρία των διαλυμάτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) είναι τα εξής:

- Χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ).
- Ξηραντήρας με πεντοξείδιο του φωσφόρου.
- Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 25 ή των 50 ml.
- Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde σταθεράς  $K=0,004555 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$  και  $K=0,002807 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$ .
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας στο οποίο εμβαπτίζεται το ιξωδόμετρο.
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως και  $10^{-2} \text{ sec}$ .
- Χωνί διήθησης.
- Φίλτρα διήθησης.

Τα δείγματα των διάφορων ποιοτήτων του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) φυλάσσονται σε ξηραντήρα. Ζυγίζονται 0,05g PBS από το εκάστοτε ξηραμένο δείγμα, τα οποία διαλύονται σε 25 ml χλωροφορμίου σε κωνική φιάλη, ώστε να παρασκευαστούν διαλύματα συγκέντρωσης 0,2% w/v διαλύτη. Μεγάλη προσοχή δίνεται στη στεγανοποίηση της κωνικής φιάλης με Teflon καθώς το χλωροφόρμιο είναι ένας ιδιαίτερα πτητικός διαλύτης. Η κωνική φιάλη τίθεται υπό έντονη ανάδευση και για τη διευκόλυνση της διαλυτοποίησης το διάλυμα θερμαίνεται ελαφρώς σε θερμοκρασία περίπου ίση με τους 50 °C, όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο.

Στην παρούσα πειραματική εργασία οι μετρήσεις του χρόνου εκροής πραγματοποιούνται στους 25 °C χρησιμοποιώντας ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου Ubbelonde σταθεράς  $K=0,004555 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-2}$ , σε αραιά διαλύματα PBS συγκέντρωσης 0,2% w/v σε χλωροφόρμιο. Πρέπει να τονιστεί ότι ο ενδεδειγμένος καθαρισμός του ιξωδομέτρου καθίσταται απαραίτητος ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα διαλύματα πολυμερούς και ακαθαρσίες, όπως σκόνη. Το ιξωδόμετρο πρώτα καθαρίζεται με ακετόνη και στεγνώνεται με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Το προς μέτρηση διάλυμα PBS φιλτράρεται αρχικά με χρήση διηθητικού χαρτιού για να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία δημιουργούν πρόβλημα στην ορθή διεξαγωγή της ιξωδομετρίας. Το διαυγές διήθημα εισάγεται στο ιξωδόμετρο και με αναρρόφηση η στάθμη του υγρού φτάνει σε σημείο ώστε να βρίσκεται 1-2 cm πάνω από την πάνω χαραγή του ιξωδομέτρου, το οποίο είναι τοποθετημένο σε λουτρό 25 °C. Ακολουθεί η διεξαγωγή των μετρήσεων. Μετρείται ο χρόνος εκροής του διαλύματος από την άνω στην κάτω χαραγή του ιξωδομέτρου. Από κάθε διάλυμα PBS λαμβάνονται οι 3 μετρήσεις που μεταξύ τους έχουν απόκλιση που δεν ξεπερνά το 2%



και σαν τελικός χρόνος εκροής λαμβάνεται η μέση τιμή τους. Για λόγους επαναληψιμότητας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων από κάθε δείγμα PBS παρασκευάζονται δύο διαλύματα.

Ο οριακός αριθμός ιξώδους των διαλυμάτων του PBS γίνεται με αντικατάσταση στην εξίσωση 7,

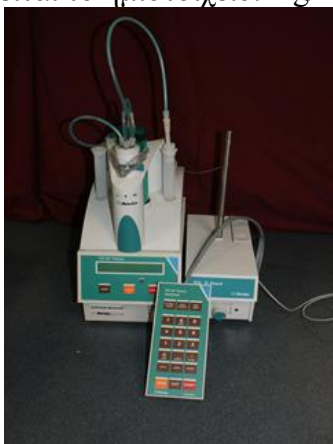
$$[n] = \frac{1}{C} \sqrt{2(n_{sp} - \ln n_r)}$$

### 3.6 Ανάλυση ακραίων ομάδων

Η ανάλυση ακραίων ομάδων είναι μια συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ομάδων  $-\text{COOH}$  και  $-\text{OH}$  στους πολυεστέρες. Χρησιμοποιείται συμπληρωματικά της ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος για τον έμμεσο προσδιορισμό του μοριακού βάρους, καθώς θεωρείται αξιόπιστη για μέσου αριθμού μοριακό βάρος ( $M_v$ ) μέχρι 25000. Η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών πολυμερών συμπύκνωσης [33, 34, 37].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση γίνεται με χρήση του αυτόματου τιτλοδότη (716 DMS Titrino, Brinkman Instruments, INC.). Ο αυτόματος τιτλοδότη αποτελείται από ένα δοχείο με το μέσο τιτλοδότησης, που τροφοδοτεί ένα κύλινδρο των 10ml και από ένα δοσομετρικό που συνδέεται με τον κύλινδρο και καταλήγει στο διάλυμα, που τιτλοδοτείται. Στο στόμιο της φιάλης του τιτλοδότη τοποθετείται ως ξηραντικό μέσο θειϊκό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ) καθώς και παγίδα διοξειδίου του άνθρακα (Ascarite, Merck).

Το δυναμικό στο προς μέτρηση διάλυμα προσδιορίζεται από δυο ηλεκτρόδια: από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο υδραργύρου  $\text{Ag}/\text{AgCl} \text{ Li}^+ \text{ Cl}^-$  (Metrohm 6.0729.100), το οποίο φυλάσσεται σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) σε αιθανόλη ( $\text{EtOH}$ ). Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υάλου (Metrohm 6.0133.100), το οποίο φυλάσσεται σε απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από ένα σιδερένιο κύλινδρο, που καταλήγει σε άκρη σφαιρικού σχήματος από πορώδες γυαλί. Μέσα στη γυάλινη σφαίρα περιέχεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (0,1N). Από τον άξονα του σιδερένιου κυλίνδρου περνάει σύρμα χαλκού που στην άκρη του (από την πλευρά της γυάλινης σφαίρας) τελειώνει σε σύρμα αργύρου, που πάνω του έχει αποτεθεί χλωριούχος άργυρος. Έτσι δημιουργείται το ημιστοιχείο:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-/\text{γυαλί}$ .



**Εικόνα 56:** Ο αυτόματος τιτλοδότης 716 DMS Titrino της εταιρείας Brinkman Instruments, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ομάδων  $-\text{COOH}$

Κατά την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση παρακολουθείται η μεταβολή του δυναμικού του συστήματος και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα, ικανά να προσδιορίσουν το τελικό ή ισοδύναμο σημείο της αντίδρασης εξουδετέρωσης. Ο προσδιορισμός του τελικού σημείου γίνεται με τη χρήση των καμπυλών τιτλοδότησης και πιο συγκεκριμένα με προέκταση του κατακόρυφου τμήματος των καμπυλών στον άξονα των τετημένων. Όσο μεγαλύτερο είναι το κάθετο τμήμα της καμπύλης και όσο πλησιάζει προς ευθεία, τόσο πιο απότομη είναι η μεταβολή του μεγέθους και άρα ακριβέστερη η τιτλοδότηση. Μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα παρατηρείται στην περίπτωση ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων [37].

### 3.6.1 Πειραματική διαδικασία ανάλυσης ακραίων -COOH

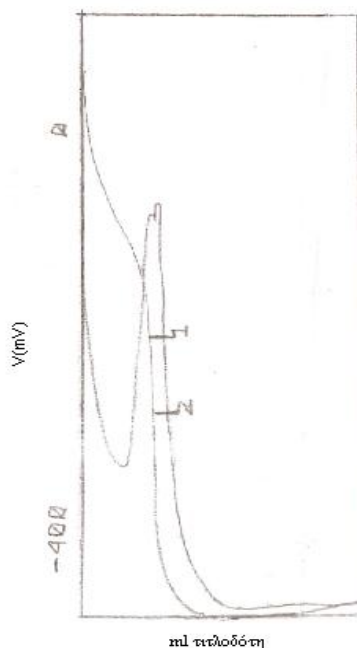
Για τη διεξαγωγή της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ).
- Εσφυρισμένες κωνικές φιάλες των 25 ή των 50 ml.
- Ποτήρια ζέσεως των 70 ml.
- Διαλύτης: Βενζυλική αλκοόλη: ( $\text{BeOH}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ )  $\rho=1,05\text{kg L}^{-1}$
- Τιτλοδότης: Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλο-αμμωνίου ( $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$ ) σε βενζυλική αλκοόλη ( $\text{BeOH}$ ) κανονικότητας  $\sim 0,05\text{meq ml}^{-1}$

Η εξουδετέρωση των καρβοξυλομάδων γίνεται με χρήση διαλύματος TBAH/BeOH. Η προετοιμασία του εκάστοτε δείγματος είναι η ίδια με την ιξωδομετρία. Συγκεκριμένα ζυγίζεται ποσότητα της τάξεως του 1g PBS και διαλυτοποιείται σε 20 ml χλωροφορμίου. Το εκάστοτε διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεής κατάστασης διαλύονται δύσκολα, και στο σώμα του διαλύματος γενικώς παρατηρούνται πολλά αδιάλυτα και αιωρούμενα σωματίδια, προσδίδοντας θολερότητα στο διάλυμα. Αν υπάρξουν αδιάλυτα σωματίδια, τότε η διαλυτοποίηση υποβοηθείται με θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) ή σε υψηλότερη θερμοκρασία με αντιρροή του διαλύτη (reflux). Αντίθετα, τα δείγματα της εκβολής του PBS διαλύονται μέσα σε διάστημα λίγων μόνο ωρών, χωρίς να παρατηρούνται τα προαναφερθέντα φαινόμενα σε τόσο έντονο βαθμό. Τα σχηματιζόμενα διαλύματα είναι διαφανή και τις περισσότερες φορές στο σώμα τους υπάρχουν διάφορα αιωρούμενα ινίδια, τα οποία πιθανόν οφείλονται στη μέθοδο σύνθεσης και αποθήκευσης του PBS. Στην προκειμένη περίπτωση τα αιωρούμενα σωματίδια δεν αποτελούν τόσο μεγάλο εμπόδιο στην ορθή διεξαγωγή της τιτλοδότησης.

---

<sup>2</sup> Η BeOH δε χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του συνόλου των διαλυμάτων. Εντοπίστηκε πρόβλημα στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων, που οφείλεται σε πιθανή οξείδωση της BeOH. Έτσι αυτή τη στιγμή, τα διαλύματα παρασκευάζονται αποκλειστικά με χλωροφόρμιο και παρακολουθείται η καμπύλη της πρώτης παραγωγού, για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου.



**Εικόνα 57:** Τυπικό γράφημα της εξέλιξης του δυναμικού συναρτήσει των ml τιτλοδότη που καταναλώνονται κατά την ανάλυση ακραίων ομάδων (-COOH)

Λίγο πριν την έναρξη της τιτλοδότησης, το διάλυμα αποχύνεται στο ποτήρι ζέσεως και προστίθενται 20 ml BeOH, καθώς η BeOH οξειδώνεται πολύ εύκολα. Το μίγμα τίθεται για λίγα λεπτά σε ολιγόλεπτη ανάδευση, μέχρι να επέλθει πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Επιλέγεται από τη μνήμη μεθόδων του ποτενσιομετρικού τιτλοδότη η μέθοδος ACIDPOLY. Παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού και μόλις σταθεροποιηθεί σχετικά αρχίζει η τιτλοδότηση. Για λόγους που δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα, και που πιθανόν έχουν να κάνουν με τον τρόπο σύνθεσης του PBS, καταγράφονται περισσότερα του ενός ισοδύναμα σημεία. Όμως παρακολουθώντας την καμπύλη της πρώτης παραγωγού, λαμβάνεται ως ισοδύναμο σημείο εκείνο που αντιστοιχεί στην πιο οξεία κορυφή του γραφήματος. Επίσης, συχνά παρατηρείται σχετικά μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις για το εκάστοτε διάλυμα. Η απόκλιση μεγαλώνει όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος (ή το ιξώδες) του εκάστοτε δείγματος<sup>3</sup>. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μέθοδος αυτή χάνει την αξιοπιστία της για μοριακά βάρη μεγαλύτερα των 25000.

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

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

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

<sup>3</sup> Όταν παρατηρείται πολύ μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στα δυο διαλύματα PBS, παρασκευάζεται και τρίτο επαναληπτικό διάλυμα.

Στην περίπτωση της εκβολής, χρησιμοποιείται περισσότερο για εκτίμηση του βαθμού δημιουργίας διακλαδώσεων και σταυροδεσμών.

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

Η χρωματογραφία αποκλεισμού (Size Exclusion Chromatography, SEC) γνωστή και ως GPC, είναι μια εξαιρετικά χρήσιμη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυεστέρων (MWD). Η MWD ενός πολυμερούς παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή. Πολύ ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η τεχνική αυτή ανιχνεύει τυχόν σχηματιζόμενες διακλαδώσεις (branching) [32, 29, 37]. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται πολύ συχνά για τον προσδιορισμό των μεταβολών στο μοριακό βάρος, οι οποίες συνδέονται με τη θερμική αποικοδόμηση του υλικού. Είναι πολύ ακριβής στην περίπτωση των πολυμερών των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από φαινόμενα σχάσης της αλυσίδας (π.χ. PP) ενώ χάνει την αξιοπιστία της για πολυμερή των οποίων η υποβάθμιση συνοδεύεται από αύξηση του μοριακού βάρους λόγω της δημιουργίας διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών, όπως στην περίπτωση του HDPE.

Η SEC στηρίζεται στην αρχή ότι η ταχύτητα κίνησης των ουσιών στη στήλη εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και συνεπώς από το μοριακό τους βάρος. Ως εκ τούτου κρίνεται κατάλληλη για διαχωρισμούς συνθετικών πολυμερών. Η διάταξη της SEC δε διαφέρει από ένα κοινό σύστημα HPLC. Όταν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ως κινητή φάση τότε ορίζεται ως χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Η GPC βασίζεται στη διαφορετική διείσδυση των προς διαχωρισμό ουσιών στους πόρους διαστάσεων 4-500 nm του πληρωτικού υλικού. Με άλλα λόγια το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι παρόμοιο με το μέγεθος των ουσιών προς χρωματογραφικό διαχωρισμό. Για τους διαχωρισμούς των συνθετικών πολυμερών χρησιμοποιούνται λιπόφιλες στατικές φάσεις, όπως είναι για παράδειγμα συμπολυμερή του στυρενίου με διβυνολοβενζόλιο που συνδυάζονται με οργανικούς διαλύτες, όπως THF ή χλωροφόρμιο [37].



Εικόνα 58: Τυπικό σύστημα GPC/SEC

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι αναλύσεις GPC διεξήχθησαν από το εργαστήριο της εταιρείας ARD χρησιμοποιώντας διαλύτη χλωροφόρμιο, ο οποίος είναι καλός διαλύτης του PBS. Για τα μεν δείγματα του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης προηγήθηκε απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) για να περιοριστεί η δυνατότητα ανάπτυξης κρυσταλλικότητας και να διευκολυνθεί η διάλυση του PBS [35]. Για τα δείγματα της εκβολής, δεν παρουσιάστηκαν προβλήματα διαλυτότητας του PBS στο χλωροφόρμιο και ακολουθήθηκε η συνήθης διαδικασία. Συνολικά στάλθηκαν 7 δείγματα από τα πειράματα μεταπολυμερισμού του PBS B και 5 δείγματα από τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής του PBS ξηρής και υγρής βάσης, στους 190 και 200 °C. Κάθε δείγμα ήταν της τάξεως των 600 mg.



Εικόνα 59: Η απότομη ψύξη του τήγματος του PBS (quenching) προς περιορισμό της ανάπτυξης κρυσταλλικότητας

### 3.8 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI)

Οι μεταβολές που παρατηρούνται στη μοριακή δομή ενός πολυμερούς κατά την επεξεργασία γίνονται αντιληπτές κυρίως από τη μεταβολή στη ρεολογική του συμπεριφορά, η οποία ποσοτικοποιείται από την τιμή του δείκτη ροής τήγματος (MFI). Το MFI αποτελεί ένα μέτρο για την ικανότητα της ροής των θερμοπλαστικών πολυμερών και η τιμή του είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του. Για παράδειγμα, όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου, τόσο μεγαλύτερη αντίσταση παρατηρείται κατά τη ροή του υλικού μέσα από τη μήτρα του ροόμετρου εκβολής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η μέτρηση του MFI λειτουργεί συμπληρωματικά των μετρήσεων της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων ομάδων για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του PBS κατά την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής. Για τη μέτρηση του MFI χρησιμοποιήθηκε ένα ροόμετρο εκβολής της εταιρείας Kayeness και εφαρμόστηκε το πρότυπο ASTM D 1238-73 (βάρος εμβόλου 2,16 kg για θερμοκρασία εργασίας ίση με 190 °C).



**Εικόνα 60:** Στιγμιότυπο από τη διεξαγωγή των μετρήσεων του MFI για τα δείγματα της εκβολής. Στο στιγμιότυπο αυτό είναι έκδηλη η μεγάλη κρυσταλλωσιμότητα του PBS

### 3.9 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

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

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

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

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα

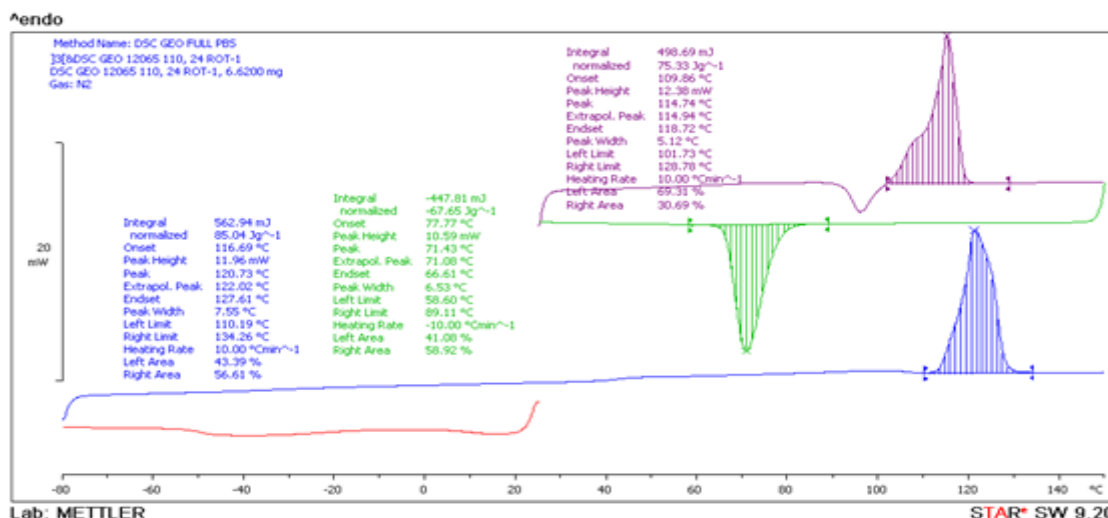
ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλεια κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή ( $\Delta H_0$ ), το ποσοστό κρυσταλλικότητας ( $x_c$ ) δίνεται από τη σχέση [37, 29]:

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

Ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας δημιούργησε προβληματισμό. Βιβλιογραφικά υπάρχει σύγχυση σχετικά με την θεωρητική τιμή ενθαλπίας τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS, η οποία θα αποτελέσει τη βάση αναφοράς των υπολογισμών μας. Οι Bikiaris, Chrissafis, και Parageorgiou [8, 12] επιλέγουν την τιμή  $\Delta H_m^0 = 210 \text{ Jg}^{-1}$ . Από την άλλη μεριά, ερευνητές όπως οι Xu et al. [2], Tan et al. [18] και Ye et al. [19] θεωρούν πως η ενθαλπία τήξης είναι  $\Delta H_m^0 = 110.5 \text{ Jg}^{-1}$ . Καμιά ερευνητική ομάδα όμως δεν αιτιολογεί την επιλογή της ενθαλπίας τήξης του ολοκρυσταλλικού PBS. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέγεται σαν βάση των υπολογισμών του βαθμού κρυσταλλικότητας η τιμή  $\Delta H_m^0 = 110.5 \text{ Jg}^{-1}$ , γιατί απαντάται με μεγαλύτερη συχνότητα στη βιβλιογραφία.

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το Mettler DSC 1STARe System. Το βάρος των δειγμάτων κυμαινόταν από 5-6 mg και σε κάθε περίπτωση η τυπική απόκλιση προκύπτει από τις διπλές μετρήσεις που έγιναν. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  έως  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  με φέρον άζωτο ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ). Ειδικότερα, εφαρμόστηκε κύκλος θέρμανσης-ψύξης-θέρμανσης, ως ακολούθως για να προσδιοριστεί επιπλέον και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) των πολυεστερικών δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- $25-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
- $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  για 2 min
- $-80 \text{ }^\circ\text{C} - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (1<sup>η</sup> θέρμανση)
- $150 \text{ }^\circ\text{C}$  για 2 min
- $150 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (ψύξη)
- $5 \text{ }^\circ\text{C}$  για 2 min
- $25-150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (2<sup>η</sup> θέρμανση)



Εικόνα 61: Γράφημα DSC του ομοπολυμερούς PBS 12065, μετά από μεταπολυμερισμό σε περιστροφικό εξατμιστήρα

Κατά το θερμοκρασιακό διάστημα 25-80 °C αναμένεται η εμφάνιση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , το οποίο όμως δεν είναι πάντα έκδηλο. Από τη βιβλιογραφία, όσον αφορά στο PBS το  $T_g$  εμφανίζεται στην περιοχή των -30-40 °C. Η πρώτη θέρμανση από τους -80 °C μέχρι τους 150 °C γίνεται για να εξαλειφτεί το θερμικό ιστορικό του πολυμερούς. Ακολουθεί ψύξη του δείγματος, όπου και καταγράφεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, στη δεύτερη θέρμανση καταγράφεται δεύτερο σημείο τήξης, το οποίο πλέον αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό για το πολυμερές και είναι αυτό που λαμβάνεται υπόψη.



Εικόνα 62: Το σύστημα Mettler DSC 1STARe System που χρησιμοποιήθηκε για τις θερμικές αναλύσεις

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

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

Τα κύρια μέρη ενός TGA αναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων. Τα συμπεράσματα από τις TGA αναλύσεις βασίζονται στη μελέτη των TG γραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο 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 στην 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 μεγίστου 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:

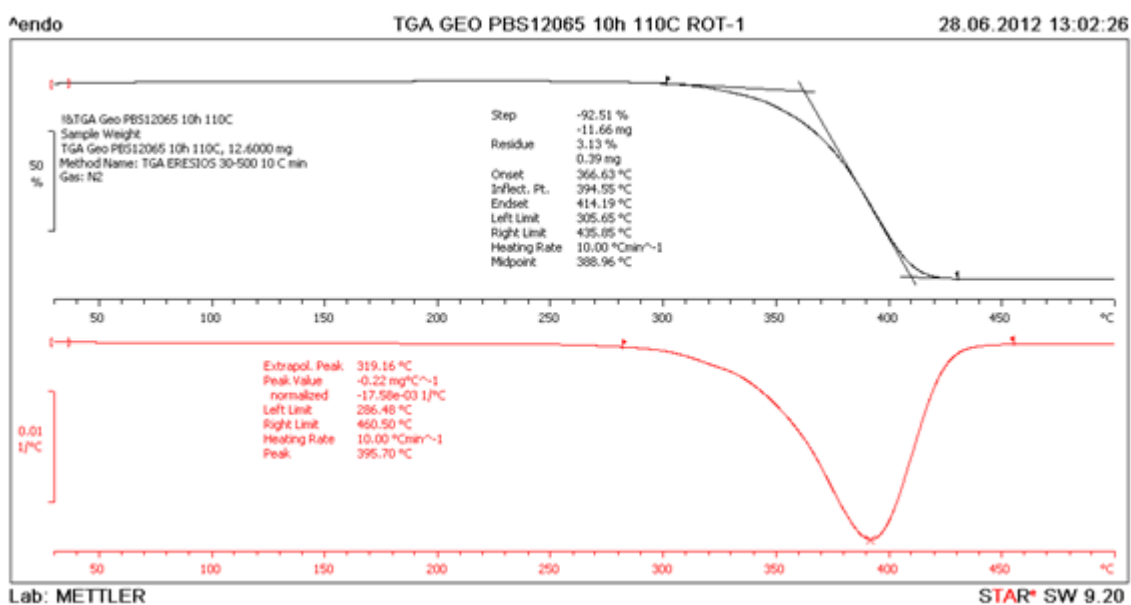
1. Προσδιορίζεται το σημείο του μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
2. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
3. Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
4. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή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

Για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους χρησιμοποιούνται οι προδιαγραφές που περιγράφονται στα αντίστοιχα ASTM και ISO. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω [37, 29].

Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με την αφαίρεση του βάρους 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.

Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοζυγό Mettler TGA/DSC 1 STARe System του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Ε.Μ.Π. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, το δείγμα για τις αναλύσεις TGA ήταν ~10 mg, το θερμοκρασιακό εύρος κατά τις μετρήσεις ήταν από 30 έως 500 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup> σε φέρον άζωτο 50 mL min<sup>-1</sup>.



Εικόνα 63: Γράφημα TGA του ομοπολυμερούς PBS 12065, μετά από μεταπολυμερισμό σε περιστροφικό εξατμιστήρα

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)**

### **4.1 Σκοπός**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας, της ανάλυσης ακραίων ομάδων (-COOH) και της χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής ή μέσω πήγματος (GPC), με βάση τα οποία γίνεται ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους των τελικών προϊόντων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε στερεά κλίνη και σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων επιχειρείται ο προσδιορισμός εκείνης της παραμέτρου του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης (θερμοκρασία, μοριακό βάρος προπολυμερούς, χρόνος αντίδρασης, είδος αντιδραστήρα), η οποία ασκεί τη μεγαλύτερη επίδραση στη διεργασία και η εξεύρεση των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής του ΠΣΚ του PBS. Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) εξετάζονται οι θερμικές μεταπτώσεις των πολυεστέρων και ειδικότερα η επίδραση των συνθηκών ΠΣΚ στο σημείο τήξης, στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης και στο βαθμό κρυσταλλικότητας. Με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αξιολογείται η ποιότητα των τελικών προϊόντων.

### **4.2 Χαρακτηρισμός της θερμικής συμπεριφοράς των προπολυμερών PBS**

#### **4.2.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προπολυμερών PBS μέσω της ανάλυσης DSC**

Η θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ είναι ίσως η πιο κρίσιμη παράμετρος, καθώς όπως αναφέρουν και οι Vougiouka et al. [28] καθορίζει το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μπορούν να γίνουν οι πειραματικές δοκιμές και μπορεί να συντελέσει σε αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης ή του ελέγχοντος μηχανισμού της αντίδρασης ΠΣΚ. Η προτεινόμενη θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ μπορεί να είναι 20 μέχρι 160 °C χαμηλότερη από το σημείο τήξης και συνήθως η θερμοκρασία που επιλέγεται βρίσκεται ορισμένους μόνο °C χαμηλότερα από το σημείο τήξης. Έτσι, πριν την έναρξη των δοκιμών προηγήθηκε ενδελεχής διερεύνηση του θερμοκρασιακού προφίλ των δύο ποιοτήτων του PBS (commercial and synthesized grade). Η θερμική συμπεριφορά του PBS είναι παρόμοια με άλλα γνωστά ημικρυσταλλικά πολυμερή (π.χ. PET, PBT κ.α.) και παρουσιάζει το φαινόμενο των «πολλαπλών κορυφών τήξης» (multiple melting behavior). Ο χαρακτηρισμός της θερμικής συμπεριφοράς του PBS έγινε με τις τεχνικές DSC και TGA. Οι Kuwabara et al. [46] μελετώντας το μόριο του PBS, αποφάνθηκαν πως σε σχέση με άλλους ομόλογους αλκυλικούς πολυεστέρες, η κινητικότητα των αλυσίδων του PBS παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Έτσι απαιτείται μεγάλη προσοχή στην επιλογή της μεθόδου θερμικού χαρακτηρισμού, για την ορθή καταγραφή των θερμοδυναμικών μεγεθών. Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, η μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η ακόλουθη:

- 25- 80 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>
- -80 °C για 2 min

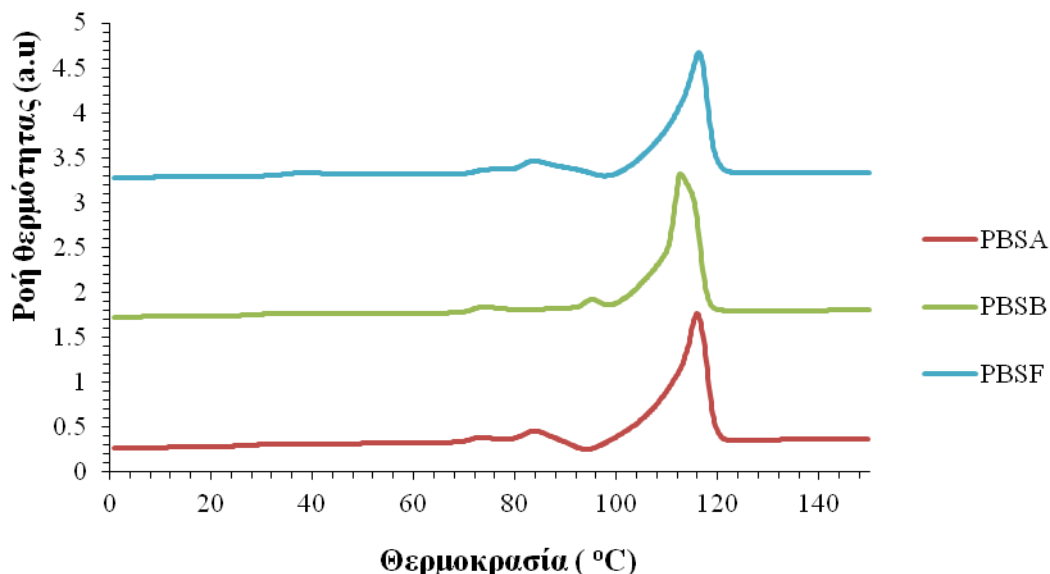
- $-80\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (1<sup>η</sup> θέρμανση)
- $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 2 min
- $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (ψύξη)
- $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 2 min
- $25-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (2<sup>η</sup> θέρμανση)

Η πρώτη θέρμανση έχει σα στόχο να εξαλείψει το θερμικό ιστορικό του δείγματος [8, 12]. Ακολουθεί η παραμονή του υλικού για 2 min στους  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  για να εξαλειφθούν τυχόν πυρήνες κρυστάλλωσης (nuclei) και το δείγμα να είναι πλήρως σε κατάσταση τήγματος [46, 48]. Στη συνέχεια ακολουθεί ψύξη του υλικού (μη ισοθερμοκρασιακή κρυστάλλωση) και τέλος πραγματοποιείται θέρμανση εκ νέου, οπότε και καταγράφεται το σημείο τήξης το οποίο πλέον αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό του υλικού.

Όσον αφορά στα εμπορικά δείγματα του PBS τα οποία ήταν διαθέσιμα στο εργαστήριο, έπρεπε να γίνει η επιλογή μεταξύ των ποιοτήτων A, B, και F. Διαθέσιμη βιβλιογραφία για τον ΠΣΚ του PBS δεν υπάρχει μέχρι στιγμής. Έτσι για την επιλογή του κατάλληλου προπολυμερούς διερευνήθηκε η υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά στον ΠΣΚ του PET. Οι Duh et al. [49] προτείνουν τη χρήση προπολυμερών με μικρότερο μοριακό βάρος, επειδή η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων στις όμορφες περιοχές είναι μεγαλύτερη, καθώς και γιατί οι πολυμερικές αλυσίδες είναι περισσότερο ευκίνητες και μπορούν να διαταχθούν με μεγαλύτερη ευκολία σε κρυσταλλικό πλέγμα. Κατ' επέκταση, παράλληλα με την αύξηση του μοριακού βάρους παρατηρείται αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας. Για τις πειραματικές δοκιμές του ΠΣΚ εμπορικού PBS επιλέχθηκε εν τέλει το PBS B καθώς είχε το μικρότερο μοριακό βάρος, σε σχέση με τα άλλα δυο προπολυμερή, όπως αποδείχθηκε από το χαρακτηρισμό των υλικών με τις φυσικές μεθόδους ανάλυσης, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στο κεφάλαιο παρουσίασης των πρώτων υλών.

Όσον αφορά στα δείγματα PBS, τα οποία συντέθηκαν εργαστηριακά με την τεχνική του πολυμερισμού τήγματος μέσω της γνωστής διαδικασίας δύο σταδίων (εστεροποίησης – μετεστεροποίησης), με την ίδια λογική κατά προτεραιότητα επιλέγεται το PBS 12065. Ο στόχος είναι να διαπιστωθεί κατά πόσο υπάρχει επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα του ΠΣΚ της εμπορικής ποιότητας του PBS (με την όλη επεξεργασία που έχει υποστεί για να καλύπτει συγκεκριμένες προδιαγραφές και να κυκλοφορεί σαν εμπορικό προϊόν) με τις ποιότητες που έχουν συντεθεί εργαστηριακά.

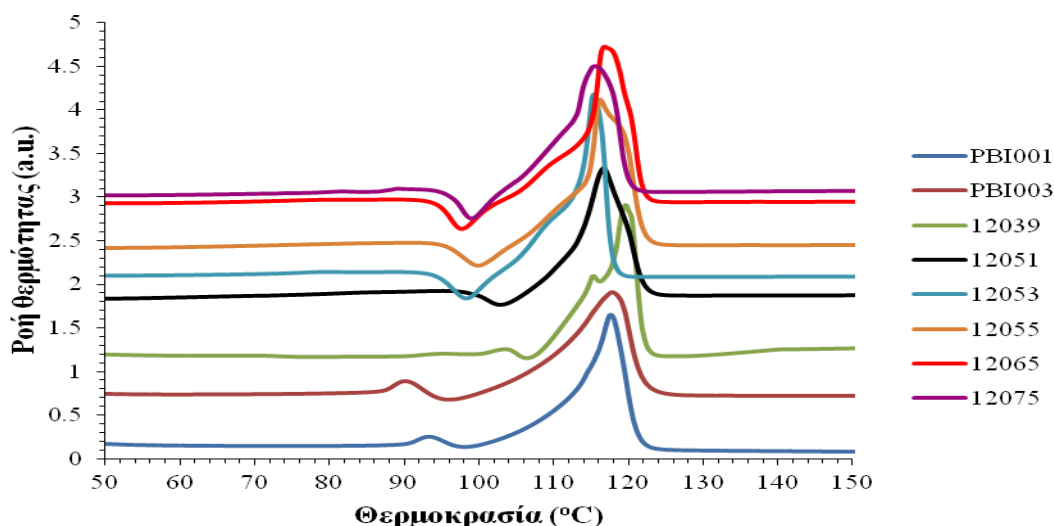
Παρακάτω παρατίθενται τα συγκεντρωτικά γραφήματα καμπυλών DSC για τα διάφορα προπολυμερή δείγματα PBS, καθώς και πίνακες με τις θερμικές ιδιότητες για τα δείγματα A, B, και F.



**Γράφημα 1:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη θέρμανση των τριών εμπορικών ποιοτήτων του PBS (A, B, F) της εταιρείας ARD

**Πίνακας 11:** Το σημείο τήξης, η ενθαλπία και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των A, B, F των εμπορικών ποιοτήτων του PBS

Δείγμα	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$x_c$ %
PBS A	116,0 ± 0,07	63,8 ± 2,9	57,00 ± 1,37
<b>PBS B</b>	<b>113,2 ± 0,81</b>	<b>69,5 ± 4,4</b>	<b>63,00 ± 2,11</b>
PBS F	116,1 ± 0,39	61,8 ± 2,8	56,00 ± 1,35



**Γράφημα 2:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πρώτη θέρμανση των ποιοτήτων PBS της ARD που συντέθηκαν εργαστηριακά

**Πίνακας 12:** Το σημείο τήξης, η ενθαλπία και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των ποιοτήτων PBS της ARD, που συντέθηκαν εργαστηριακά, όπως καταγράφηκαν κατά την πρώτη θέρμανσή τους

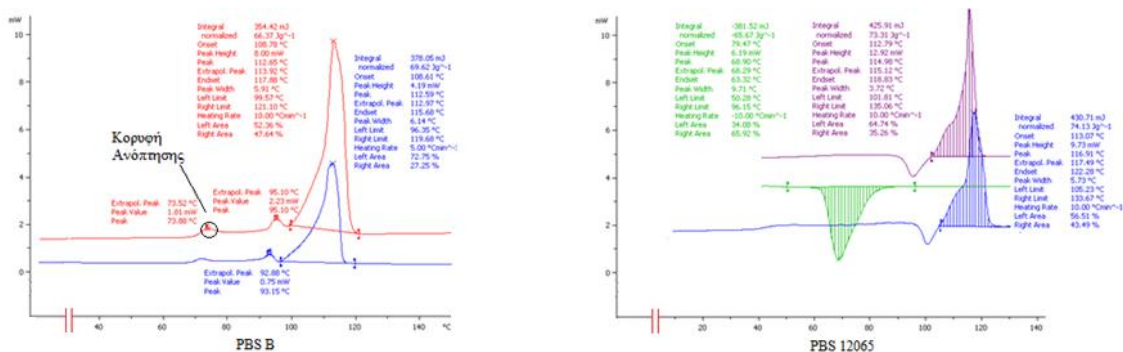
Δείγμα	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$x_c$ %
PBI001	117,7 ± 0,7	70,4 ± 0,1	64,00 ± 0,00
PBI003	117,8 ± 0,6	71,3 ± 2,2	65,00 ± 0,02
12039	118,0 ± 1,6	60,9 ± 1,4	55,00 ± 0,01
12051	116,6 ± 0,4	57,1 ± 3,2	51,00 ± 0,01
12053	116,3 ± 2,0	67,5 ± 0,9	61,00 ± 0,00
12055	117,1 ± 0,0	72,2 ± 0,0	65,00 ± 0,00
<b>12065</b>	<b>116,4 ± 0,2</b>	<b>69,8 ± 2,9</b>	<b>63,00 ± 0,06</b>
12075	115,6 ± 0,8	68,9 ± 2,7	62,00 ± 0,00

Στα εμπορικά δείγματα, τα σημεία τήξης κατά την 1<sup>η</sup> θέρμανση κυμαίνονται από 113,2 μέχρι 116,1 °C, με αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης που κυμαίνονται από 61,8 μέχρι 63,8 J g<sup>-1</sup>. Στα εργαστηριακά δείγματα, τα σημεία τήξης κατά την 1<sup>η</sup> θέρμανση κυμαίνονται από τους 115,6 έως τους 118 °C και οι αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης κυμαίνονται από 57,1 μέχρι 72,2 J g<sup>-1</sup>. Στις καμπύλες DSC παρατηρούνται και κάποιες μικρότερες ενδόθερμες κορυφές, πριν την κύρια ενδόθερμη κορυφή τήξης. Οι κορυφές αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία [5, 46, 48] ως «κορυφές ανόπτησης» (annealing peaks) και είναι περισσότερο διακριτές στην περίπτωση του PBS B. Θεωρητικά η θέση τους είναι ορισμένους βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c \sim 70$  °C). Η κορυφή ανόπτησης παρουσιάζεται σε πολλά ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως είναι το iPS, το PET, το συνδυοτακτικό πολυ(προπυλένιο) και το PPS. Οι Yasuniwa et al. [46, 48] εκτιμούν ότι η δημιουργία τους οφείλεται σε κάποιους κρυστάλλους μικρότερου μεγέθους και κατ' επέκταση μικρότερης θερμικής σταθερότητας, οι οποίοι τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τους τέλεια σχηματισμένους κρυστάλλους. Επιπλέον, παρατηρείται ενδιάμεσα των τήξεων εξώθερμη κορυφή, η οποία αποδίδεται στο μοντέλο τήξης-ανακρυστάλλωσης σύμφωνα με την οποία, η τήξη των κρυστάλλων επιτρέπει την ανακρυστάλλωση άλλων μετασταθών κρυσταλλικών ειδών κατά τη θέρμανση του DSC, τα οποία οδηγούν σε είδη μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Για την περίπτωση του PBS, οι Wang et al. [5], οι οποίοι πραγματοποίησαν επίσης ανάλυση MDSC (modulated DSC), προκειμένου να εξακριβώσουν την προέλευσή της. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας εμφανίζεται μόνο κατά την αναντίστροφη ροή θερμότητας (non reversible heat flow), υποδεικνύοντας ότι δεν αντιπροσωπεύει την τήξη κάποιων μη τέλειων κρυστάλλων. Με άλλα λόγια, για να αποδοθεί η προέλευσή τους στην ύπαρξη κρυστάλλων διαφορετικού πάχους ή διαφορετικής μορφολογίας, θα έπρεπε η κορυφή να εμφανιζόταν και στην αντιστρεπτή ροή θερμότητας.

Εστιάζοντας στη θερμική συμπεριφορά του εμπορικού δείγματος PBS B ( $\overline{M}_n = 35000$ ) και του δείγματος PBS 12065 ( $\overline{M}_n = 29000$ ) που συντέθηκε εργαστηριακά, επιβεβαιώνεται το μεγαλύτερο μοριακό βάρος του PBS B, από το γεγονός ότι η εξώθερμη κορυφή πριν από την κύρια κορυφή τήξης είναι περισσότερο έντονη στο PBS 12065, αφού λόγω του μικρότερου μοριακού του βάρους οι αλυσίδες έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα και αναδιοργανώνονται με μεγαλύτερη ευκολία σε πιο σταθερούς κρυστάλλους [46, 48].

Ακολουθεί αντιπαραβολή των τυπικών γραφημάτων PBS B και 12065. Για το PBS B πραγματοποιήθηκε μόνο η πρώτη θέρμανση, ενώ για το 12065 πραγματοποιήθηκε πλήρης κύκλος. Το PBS B δεν εμφάνισε κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα στο χαρακτηρισμό του με τις φυσικές

μεθόδους ανάλυσης και κατά τις δοκιμές του ΠΣΚ. Αντίθετα το PBS 12065 εμφάνισε ενδιαφέρουσα συμπεριφορά.



Εικόνα 64: Τυπικό γράφημα DSC του PBS B και 12065 (πριν από την κοπή του στον σπαστήρα Kayeness)

Το δείγμα 12065 παραλήφθηκε ως μάζα, η οποία έπρεπε να κονιορτοποιηθεί και να επιλεγεί κλάσμα συγκεκριμένης κοκκομετρίας, ώστε να υπάρχει κοινή βάση αναφοράς για όλα τα πειράματα ΠΣΚ. Η κοκκομετρία που επιλέχθηκε ήταν το κλάσμα με μέγεθος κόκκων μικρότερο ή ίσο με 2,5 mm.

Κατά τις μετρήσεις ιξωδομετρίας παρατηρήθηκε μια αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες των κόκκων του PBS 12065 που κονιορτοποιήθηκαν με τον σπαστήρα, της τάξεως του 11,25%, συγκριτικά με τις νιφάδες του παρθένου υλικού (πίνακας 13). Με άλλα λόγια πρόκειται για ένα θερμοευαίσθητο υλικό και πρέπει να δίδεται μεγάλη προσοχή στις συνθήκες κοπής που επιλέγονται, καθώς λόγω της ανάπτυξης θερμότητας κατά την κοπή υπάρχει το ενδεχόμενο πραγματοποίησης αντιδράσεων πολυμερισμού.

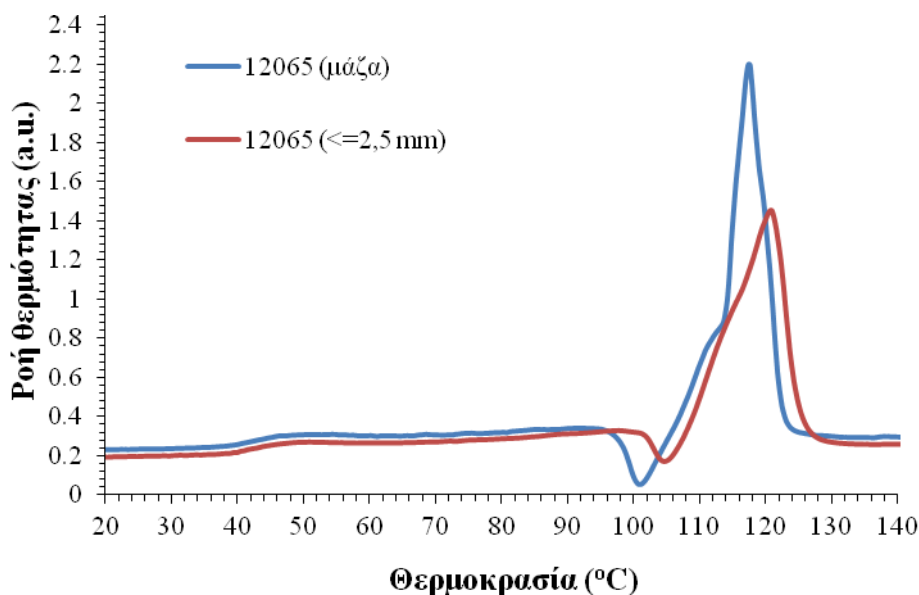


Εικόνα 65: Η κοπή του PBS 12065 με τον κοκκοποιητή της εταιρείας Kayeness σε κόκκους μεγέθους 2,5-2,8 mm

Πίνακας 13: Χαρακτηρισμός του γραμμικού ομοπολυμερούς PBS 12065

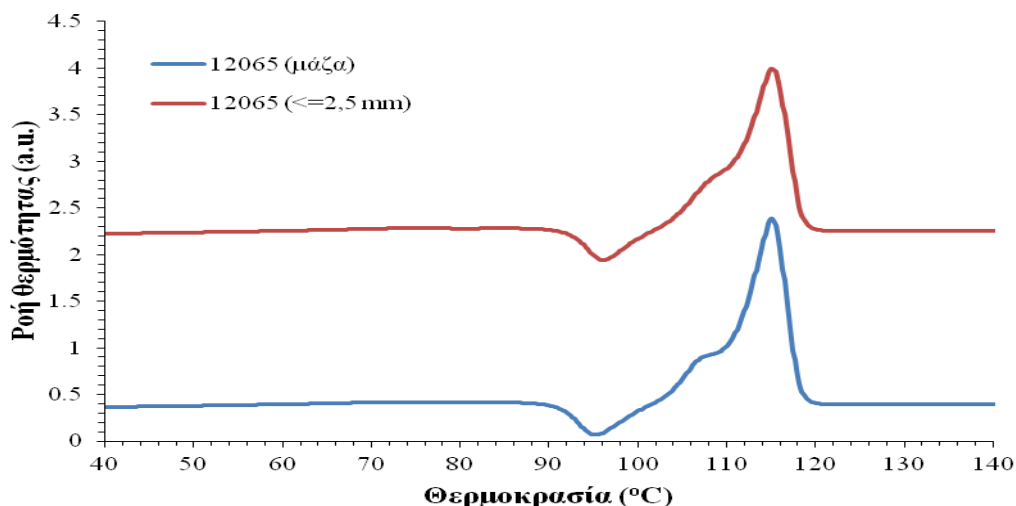
Μορφή	$[\eta]$ (dL g <sup>-1</sup> )	$\Delta[\eta]$ %	[COOH] (meq kg <sup>-1</sup> )
Μάζα	0,57 ± 0,03	-	173,21 ± 1,56
Κόκκοι (<=2,5 mm)	0,63 ± 0,03	11,25	157,27 ± 1,34

Στα γραφήματα DSC, είναι έκδηλη η αύξηση του σημείου τήξης του υλικού, λόγω της ανακρυστάλλωσης του κατά την κοπή και λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του (γράφημα 3).



**Γράφημα 3:** Οι καμπύλες DSC που αντιστοιχούν στην 1<sup>η</sup> θέρμανση του PBS 12065 πριν και μετά στην κοπή του

Κατά την εκτέλεση του κύκλου ψύξης-θέρμανσης για τα δείγματα του PBS 12065 μπορεί να γίνει μια ακόμη παρατήρηση. Η κορυφή που εμφανίζεται κατά τη δεύτερη θέρμανση του υλικού απαντάται πάντα στην τιμή των 114 °C (το θεωρητικό σημείο τήξης του PBS), με ελάχιστες διακυμάνσεις (γράφημα 4). Αυτό σημαίνει ότι το PBS με την πρώτη θέρμανση «ξεχνά» το προηγούμενο ιστορικό του και επιστρέφει πάντα στο εγγενές σημείο τήξης. Για τα δείγματα του PBS B δεν πραγματοποιήθηκε κύκλος ψύξης-θέρμανσης και δεν είναι δόκιμη η γενίκευση του συμπεράσματος.

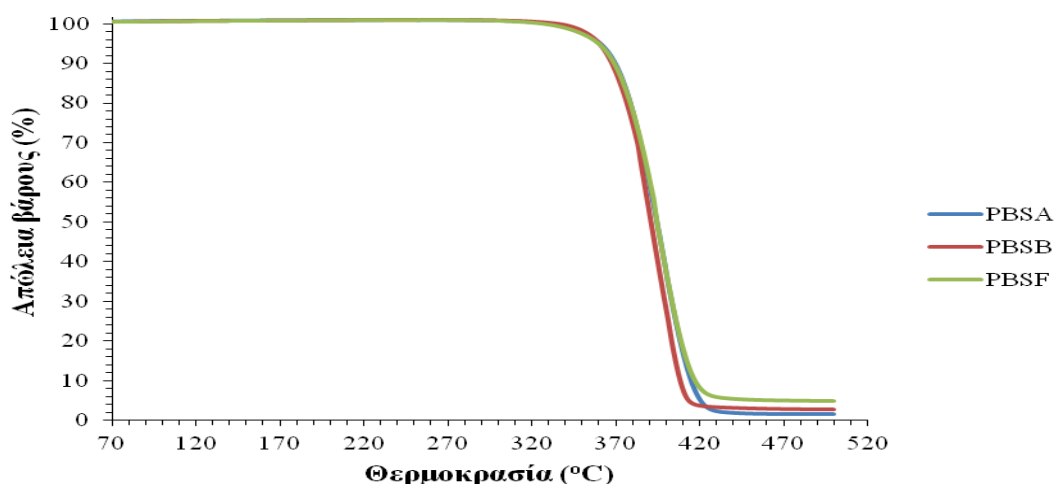


**Γράφημα 4:** Οι καμπύλες DSC που αντιστοιχούν στην 2<sup>η</sup> θέρμανση του PBS 12065 πριν και μετά στην κοπή του. Παρατηρείται σύμπτωση των σημείων τήξης  $T_{m2}$



#### 4.2.2 Χαρακτηρισμός της θερμικής σταθερότητας των προπολυμερών PBS μέσω της ανάλυσης TGA

Η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των προπολυμερών έγινε με τη βοήθεια της ανάλυσης TGA, για θέρμανση από τους 30 μέχρι τους 500 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup> και ροή αζώτου N<sub>2</sub> 50 mL min<sup>-1</sup>.



Γράφημα 5: Το γράφημα της ανάλυσης TGA για τα δείγματα PBS A, PBS B και PBS F

Πίνακας 14: Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων PBS A, PBS B και PBS F

Δείγμα	T <sub>d</sub> (°C)
PBS A	401,5
PBS B	390,7
PBS F	399,4

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα δεδομένα του πίνακα 14, πρόκειται για ένα θερμικά σταθερό υλικό, αφού η απώλεια βάρους που σημειώνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 200 °C είναι σχετικά αμελητέα και η θερμική του αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία ίση περίπου με 400 °C (μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους). Τα προφίλ αυτά συμφωνούν με τις τιμές της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης που παραθέτουν διάφοροι ερευνητές, όπως είναι οι Nikolic et al. [21], οι Tserki et al. [49] και οι Chrissafis et al. [6]. Η τελευταία ομάδα κατέγραψε αμελητέα απώλεια μάζας του ομοπολυμερούς PBS, της τάξεως του 0,8 % μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C. Εκτιμούν ότι αυτή η μικρή απώλεια μάζας οφείλεται στην αποικοδόμηση ορισμένων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι το ηλεκτρικό οξύ και η 1,4-βουτανοδιόλη, των οποίων η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα στην περιοχή των 200-300 °C. Μετά από τη θερμοκρασία των 300 °C καταγράφεται μεγάλος ρυθμός μείωσης του βάρους του PBS και μέχρι τους 460 °C έχει χαθεί όλη σχεδόν η μάζα του PBS (~99,5 wt%). Την ίδια θερμική σταθερότητα επιδεικνύει και το PBS 12065, το οποίο παρουσιάζει θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης ίση με 393,6 °C.

### 4.3 Επίδραση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στην αύξηση του μοριακού βάρους προπολυμερών PBS

#### 4.3.1 ΠΣΚ με προπολυμερές πετροχημικής προέλευσης PBS

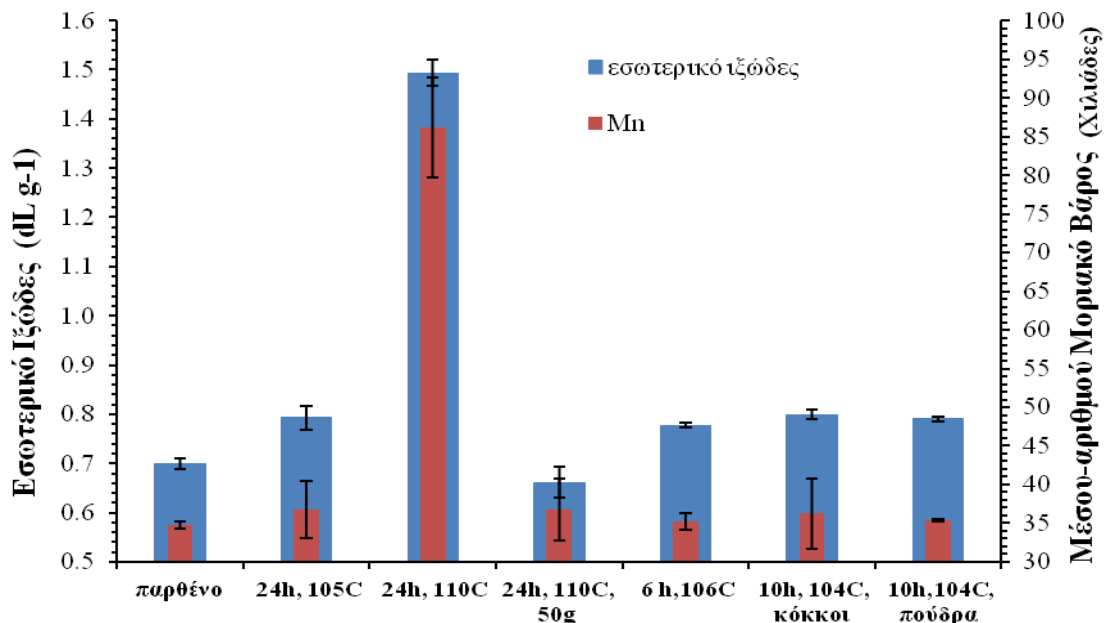
Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS B σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης (διεργασία σε φέρον άζωτο). Οι πειραματικές δοκιμές σε πρώτο στάδιο διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ποσότητα της τάξεως των 5 g. Επίσης επιχειρήθηκε ο ΠΣΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα (scale-up), χρησιμοποιώντας ποσότητα της τάξεως των 50 g. Η θερμοκρασία αντίδρασης επιλέχθηκε έχοντας ως γνώμονα το σημείο τήξης του PBS B, το οποίο είναι στους 113,2 °C. Συγκεκριμένα δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία 105 (T<sub>m</sub>-T=8,2 °C) και 110 °C (T<sub>m</sub>-T=3,2 °C), για χρόνο 16 και 24 h.

Όσον αφορά στις δοκιμές ΠΣΚ στον περιστροφικό εξατμιστήρα (διεργασία υπό κενό), η πρώτη δοκιμή ξεκίνησε με την προοπτική να πραγματοποιηθεί στους 110 °C για 6 ώρες. Όμως επειδή επικρατούν δραστικότερες συνθήκες και λόγω του κενού το σημείο τήξης του προπολυμερούς είναι μειωμένο, έλαβε χώρα ολική τήξη του υλικού μέσα στη φιάλη μετά από πέντε μόλις λεπτά. Σε επόμενη φάση επιλέχθηκε χαμηλότερη θερμοκρασία διεξαγωγής της αντίδρασης (104 °C (T<sub>m</sub>-T=9,2 °C) και 106 °C (T<sub>m</sub>-T= 7,2 °C) σε χρόνους αντίδρασης 6 και 10 h αντίστοιχα.

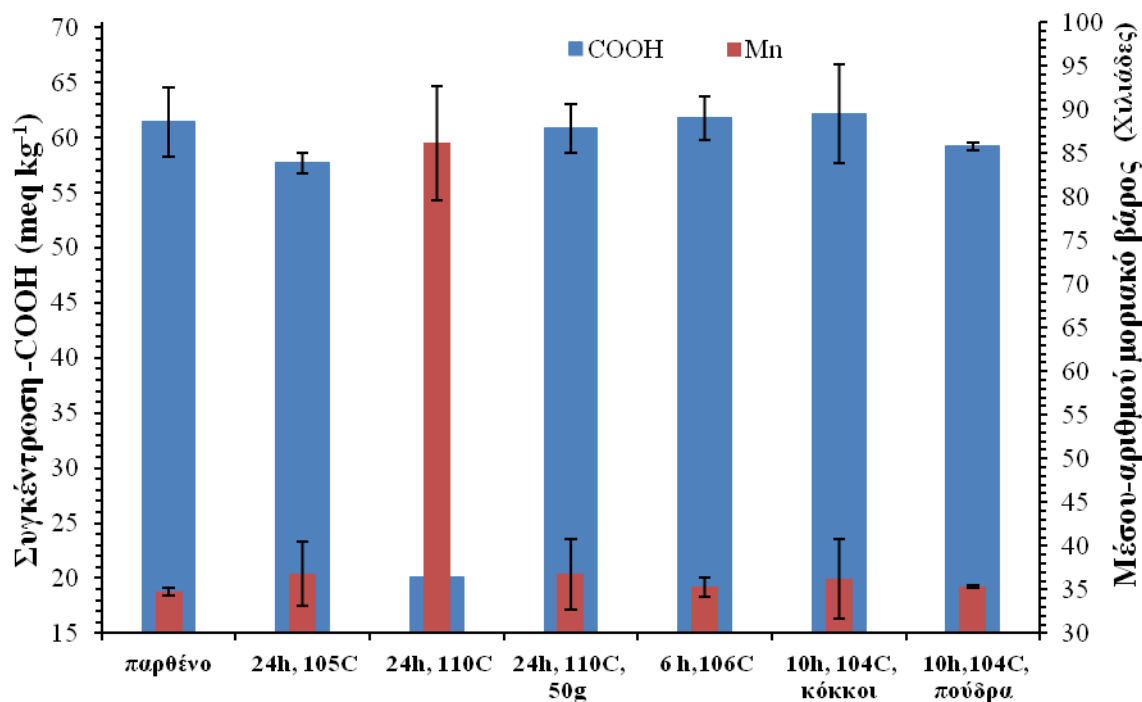
Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ιξωδομετρίας και της ανάλυσης ακραίων ομάδων, καθώς και η ποσοστιαία μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους.

**Πίνακας 15:** Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και περιστροφικό εξατμιστήρα για το PBS B

Συνθήκες ΠΣΚ	Μορφή Προπολυμερούς	Κατάσταση Διεξαγωγής Αντίδρασης	Ροή Αζώτου (mL/ min)	[η] (dL g <sup>-1</sup> )	Δ[η] (%)	[COOH] (meq kg <sup>-1</sup> )
Παρθένο PBS B	Κόκκοι	-	-	0,70 ± 0,01	-	61,42 ± 3,15
<b>ΠΣΚ σε στερεά κλίνη με ροή αζώτου</b>						
16 h, 105°C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	500	0,69 ± 0,01	-	-
24 h, 105°C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	500	0,79 ± 0,03	12,9	57,71 ± 0,89
24 h, 110°C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	497	1,50 ± 0,04	114,3	20,09 ± 1,15
24 h, 110°C, 50 g	Κόκκοι	Τήγμα	450	0,68 ± 0,02	-2,9	-
24 h, 110°C 50 g	Κόκκοι	Στερεή	450	0,66 ± 0,01	-5,71	60,86 ± 2,19
<b>ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό</b>						
6h, 106, 5g	Κόκκοι	Στερεή	-	0,78 ± 0,05	11,4	61,79±1,96
10h, 104, 5g	Κόκκοι	Στερεή	-	0,80 ± 0,02	14,2	62,16±4,48
10h, 104, 5g	Πούδρα	Στερεή	-	0,79 ± 0,01	27,4	59,21±0,36



**Γράφημα 6:** Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους και του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης εμπορικού δείγματος PBS B



**Γράφημα 7:** Η εξέλιξη της συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων και του μέσου αριθμού μοριακού βάρους στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του εμπορικού δείγματος PBS B

Από τη μελέτη των ανωτέρω διαγραμμάτων καθίσταται φανερό ότι η πιο επιτυχημένη δοκιμή ΠΣΚ από άποψη αύξησης του μοριακού βάρους είναι εκείνη που πραγματοποιήθηκε στους 110 °C, για 24 h, κατά την οποία το εσωτερικό ιξώδες σημείωσε αύξηση της τάξεως του 113% και η

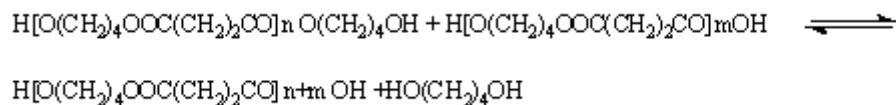
συγκέντρωση των ομάδων  $-COOH$  μειώθηκε σε ποσοστό της τάξεως του 63%. Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στον περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό, γίνεται αντιληπτό ότι η πιο επιτυχημένη είναι εκείνη στην οποία το προπολυμερές PBS B ήταν σε μορφή πούδρας και πραγματοποιήθηκε στους 104 °C, για 10 h. Η αύξηση του μοριακού βάρους στη διεργασία υπό κενό είναι μικρότερη, σε σχέση με τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης. Συνοψίζοντας, με εξαίρεση τη δοκιμή των 110 °C, για 24 h στη στερεά κλίνη, το εσωτερικό ιξώδες των υπόλοιπων δειγμάτων κινήθηκε σε σταθερά επίπεδα, σημειώνοντας αύξηση της τάξεως του 10-15 %. Εκτιμάται δηλαδή ότι η βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ για το PBS πετροχημικής προέλευσης και για κλίμακα 5 g είναι οι 2,5-3 °C χαμηλότερα από το σημείο τήξης.

Όσον αφορά στο πείραμα των 110 °C, για 24 h με ποσότητα προπολυμερούς ίση με 50 g, τα αποτελέσματα είναι απογοητευτικά, καθόσον σημειώθηκε μείωση στο εσωτερικό ιξώδες. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί και πάλι η σημασία της θερμοκρασίας διεξαγωγής της αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σημειώθηκε μη ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας στους 116 °C (δηλαδή σχεδόν 4 °C πάνω από το σημείο τήξης του υλικού), οι κόκκοι του υλικού έλιωσαν και στερεοποιήθηκαν μέσα στον αντιδραστήρα. Όπως δείχνει η μείωση του εσωτερικού ιξώδους και ο αποχρωματισμός του υλικού, το PBS καταπονήθηκε. Η ίδια δοκιμή επαναλήφθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες, χωρίς να λάβει χώρα επίτηξη κόκκων, όμως το ιξώδες διαλύματος σημείωσε μεγαλύτερη μείωση, της τάξεως των -5,7%, γεγονός που υποδεικνύει τη σημασία του βαθμού πλήρωσης του αντιδραστήρα στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας.

Επίσης κατά τη διάρκεια των δοκιμών αυτών, ενώ αρχικά η ροή αζώτου είχε μετρηθεί στα 500 mL/min, στο πέρας της αντίδρασης καταγράφηκε μειωμένη ροή αζώτου (~400 mL/min). Οι Vouyiouka et al. [28] τονίζουν τη σημασία του φέροντος αερίου αζώτου για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων από τον αντιδραστήρα και την επιτυχή διεξαγωγή του ΠΣΚ. Φαίνεται ότι με την καταπόνηση του υλικού κάποιοι εστερικοί δεσμοί υδρολύθηκαν, σύμφωνα με το μηχανισμό που προτείνει ο Buxbaum για τους πολυεστέρες [50]. Οι Chryssafis et al. [6] παραδέχονται το μηχανισμό αυτό και εκτιμούν πώς η σχάση των εστερικών δεσμών είναι μια τυπική αντίδραση  $\beta$ -CH μετάθεσης υδρογόνου, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ακραίων ομάδων καρβοξυλίου και βινυλίου. Επίσης η τάση για σχάση των αλυσίδων ενισχύεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ομάδων μεθυλενίου, κάτι που ισχύει και στην περίπτωση του μορίου του PBS (6 ομάδες μεθυλενίου στο μόριο). Η σχάση των εστερικών δεσμών στα δείγματα PBS της παρούσας εργασίας επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι διαλυτοποιήθηκαν μέσα σε διάστημα λίγων ωρών, τη στιγμή που για τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων των επιτυχών δοκιμών του ΠΣΚ χρειάστηκαν τουλάχιστον 24h και παροχή ελαφριάς θέρμανσης για την πλήρη διαλυτοποίησή τους. Δεν ποσοτικοποιείται όμως από την ανάλυση ακραίων ομάδων, στην οποία η συγκέντρωση των  $COOH$  πρακτικά παραμένει σταθερή. Πιθανόν να φταίει η αξιοπιστία της μεθόδου, η οποία αμβλύνεται για μοριακά βάρη μεγαλύτερα των 25000 [33,34].

Μια γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει αντιπαραβάλλοντας τον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης σε σταθερή κλίνη και σε περιστροφικό εξατμιστήρα είναι το γεγονός ότι, ενώ στην πρώτη περίπτωση η αύξηση του ιξώδους συνοδεύεται από τη μείωση τη συγκέντρωσης των καρβοξυλομάδων, στη δεύτερη περίπτωση η συγκέντρωση των καρβοξυλομάδων πρακτικά διατηρείται σταθερή. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται είτε στη δημιουργία διακλαδώσεων

είτε στην πραγματοποίηση της αντίδρασης μετεστεροποίησης σε μεγαλύτερη έκταση στις διεργασίες υπό κενό, κατά το παρακάτω σχήμα (κεφάλαιο 2.1):



Στην αποσαφήνιση του φαινομένου αυτού καθώς και στη συνολική ερμηνεία των αποτελεσμάτων των φυσικών μεθόδων ανάλυσης θα βοηθήσουν τα γραφήματα των αναλύσεων DSC και TGA στο υποκεφάλαιο 4.4.

#### 4.3.2 ΠΣΚ με προπολυμερές PBS από ανανεώσιμες πηγές

Δοκιμές μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκαν και με το ομοπολυμερές PBS 12065. Για το χαρακτηρισμό του υλικού κόπηκαν νιφάδες αλλά και κόκκοι με τη βοήθεια του σπαστήρα της εταιρείας Kayeness. Στη συνέχεια το υλικό με τη χρήση μιας σειράς από κόσκινα διαφορετικής κοκκομετρίας, χωρίστηκε σε κλάσματα. Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα με τη μικρότερη κοκκομετρία (μέγεθος κόκκων  $\leq 2,5$  mm), ώστε το ελέγχον στάδιο να μην είναι η εσωτερική διάχυση του παραπροϊόντος. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του προπολυμερούς στο ρυθμό του ΠΣΚ είναι πολύ έντονη στην περίπτωση των πολυεστέρων, καθώς οι αντιδράσεις εστεροποίησης χαρακτηρίζονται από χαμηλές σταθερές ισορροπίας και επομένως είναι ευάλωτες στη συγκέντρωση παραπροϊόντος [28].

Στόχος των δοκιμών είναι να βρεθούν και πάλι οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής ΠΣΚ ως πρώτη ύλη προπολυμερές PBS βιολογικής προέλευσης. Στον πίνακα 16 παρατίθενται τα αποτελέσματα των δοκιμών του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, για το γραμμικό ομοπολυμερές PBS 12065 ( $M_n = 29000$ ), με κοκκομετρία μικρότερη ή ίση από 2,5 mm. Επιλέχθηκε ως θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ οι 114 °C, λαμβάνοντας υπόψη το μικρότερο μοριακό βάρος του PBS 12065 σε σχέση με το PBS B.

**Πίνακας 16:** Αποτελέσματα μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και περιστροφικό εξατμιστήρα για το PBS 12065

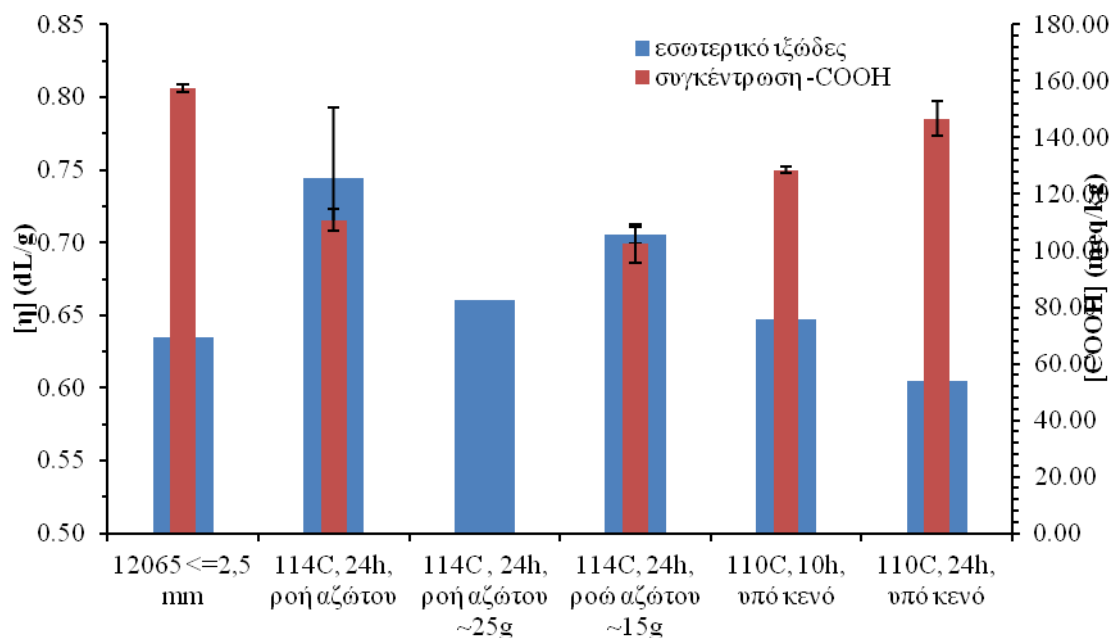
Δείγμα	Μορφή προπολυμερούς	Κατάσταση διεξαγωγής αντίδρασης	Ροή Αζώτου (mL/min)	[ $\eta$ ] (dL g <sup>-1</sup> )	$\Delta[\eta]$ %	[COOH] (meq kg <sup>-1</sup> )
12065	Νιφάδες	-	-	0,57 ± 0,03	-	173,21 ± 1,56
12065 (<=2,5 mm)	Κόκκοι	-	-	0,63 ± 0,03	10	157,27 ± 1,34
<b>ΠΣΚ σε στερεά κλίνη με ροή αζώτου</b>						
24h, 114 °C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	500	0,74 ± 0,05	17,4	110,88 ± 4,03
24h, 114 °C, 25 g	Κόκκοι	Στερεή	900	0,66 ± 0,00	4,8	
24h, 114 °C, 15 g	Κόκκοι	Στερεή	900	0,71 ± 0,01	12,7	102,56 ± 6,81
<b>ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό</b>						
10h, 110 °C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	-	0,65 ± 0,03	3,2	128,57 ± 1,27
24h, 110 °C, 5 g	Κόκκοι	Στερεή	-	0,60 ± 0,03	-4,8	146,75 ± 6,30

Μια πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει ότι η μεγαλύτερη αύξηση του μοριακού βάρους σημειώνεται όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στους 114 °C, για 24 h, και ποσότητα ίση με 5 g, όπως υποδεικνύεται από τις μετρήσεις ιξωδομετρίας συμπληρωματικά με τις μετρήσεις από την ανάλυση ακραίων ομάδων. Στην προκειμένη περίπτωση η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους συνοδεύεται πάντα από μείωση της συγκέντρωσης των ομάδων -COOH.

Όταν το πείραμα επαναλήφθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα, για να αποφευχθούν τα προβλήματα μερικής επίτηξης κόκκων και μη αποτελεσματικής απομάκρυνσης των παραπροϊόντων που παρουσιάστηκαν κατά τον ΠΣΚ του PBS B στο πείραμα scale-up χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ροή αζώτου. Επίσης τα scale-up πειράματα του PBS 12065 πραγματοποιήθηκαν για ποσότητες 25 και 15 g, για να εξακριβωθεί η επίδραση του βαθμού πλήρωσης του αντιδραστήρα στην επιτυχή διεξαγωγή του ΠΣΚ. Για ποσότητα της τάξεως των 25 g σημειώθηκε αύξηση του εσωτερικού ιξώδους της τάξεως, η οποία όμως είναι μόλις 4,8 %, ενώ για ποσότητα ίση με 15 g η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους της άγγιξε το 12,7%. Άρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο ο βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα και ο ελεύθερος χώρος που απομένει για την ομαλή διαβίβαση του αδρανούς αερίου και την αποτελεσματική απομάκρυνση των παραπροϊόντων της αντίδρασης.

Βέβαια η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους δεν ήταν το ίδιο επιτυχημένη με την αύξηση που παρουσίασε το δείγμα του PBS B, στους 110 °C για 24 h, η οποία ήταν σχεδόν 113%. Ένα πιθανό σενάριο είναι το μοριακό βάρος του προπολυμερούς να επιδρά αισθητά στον ΠΣΚ. Το PBS B είχε αρχικό μοριακό βάρος  $M_n = 35000$  ενώ το 12065 είχε αρχικό μοριακό βάρος  $M_n = 29000$ . Από τη συγκεκριμένη οπτική γωνία, θα μπορούσε να βγει το συμπέρασμα ότι το μοριακό βάρος του προπολυμερούς ασκεί την ίδια σημαντική επίδραση με τη θερμοκρασία αντίδρασης και ότι προπολυμερή με μεγαλύτερο μοριακό βάρος οδηγούν σε μεγαλύτερη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους. Επίσης, η διαφορά θερμοκρασίας  $T_{ΠΣΚ} - T_m$  της τάξεως των 6,6 °C δε μπορεί να δώσει τα ίδια ικανοποιητικά αποτελέσματα του PBS B. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η διεξαγωγή συμπληρωματικών πειραμάτων σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και να βρεθεί εκ νέου η βέλτιστη διαφορά θερμοκρασίας  $T_{ΠΣΚ} - T_m$  για το PBS 12065.

Στην περίπτωση του ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα (διεργασία υπό κενό), επιλέχθηκε διαφορά θερμοκρασίας  $T_{ΠΣΚ}-T_m$  ίση με  $10,6\text{ }^\circ\text{C}$ , η οποία οδηγεί σε πολύ μικρή αύξηση ιξώδους. Ακόμη, δοκιμάζοντας ΠΣΚ για μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης (24h) προκλήθηκε καταπόνηση του υλικού, πάλι συνοδεία απόκτησης υποκίτρινου χρωματισμού.



**Γράφημα 8:** Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους και της συγκέντρωσης των -COOH στις πειραματικές δοκιμές του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης για τα δείγματα PBS12065 κοπής

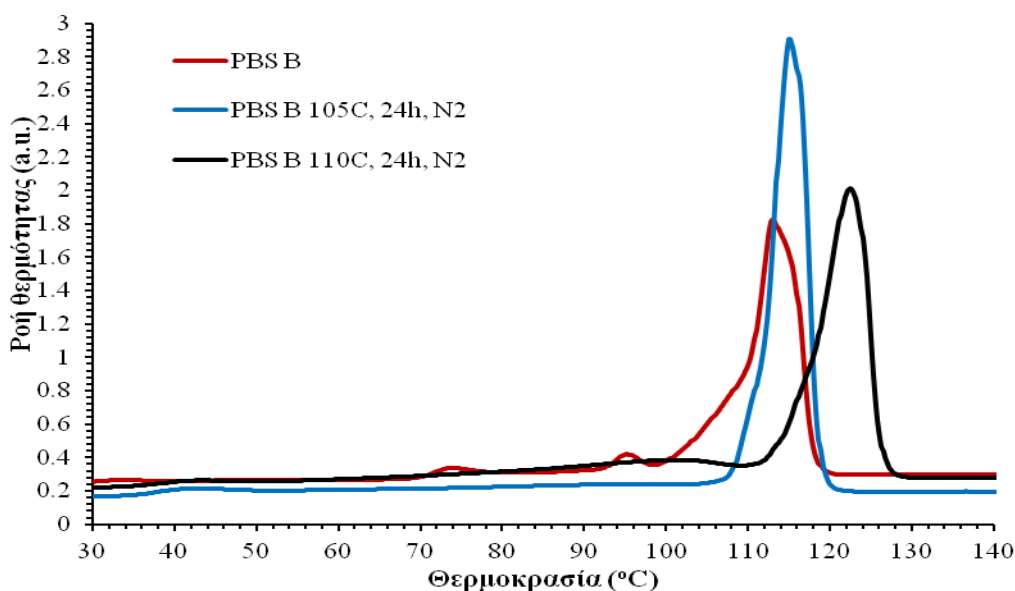
#### 4.4 Επίδραση μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης στη θερμική συμπεριφορά προπολυμερών PBS

##### 4.4.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων ΠΣΚ του PBS B μέσω της ανάλυσης DSC και της ανάλυσης TGA

Εξετάζοντας την εξέλιξη του σημείου τήξης κατά τις δοκιμές του ΠΣΚ στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, παρατηρήθηκε (πίνακας 17) μικρή αύξηση στο σημείο τήξης για τη δοκιμή των  $105\text{ }^\circ\text{C}$  και χρόνο αντίδρασης ίσο με 16 και 24 h, ενώ για τη δοκιμή στους  $110\text{ }^\circ\text{C}$  το σημείο τήξης αυξήθηκε σημαντικά κατά 7,8% (από  $T_m=113,2\text{ }^\circ\text{C}$  σε  $T_m=122,1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Δε συμβαίνει όμως το ίδιο με το βαθμό κρυσταλλικότητας, ο οποίος σημειώνει μια μικρή αύξηση για τις δοκιμές των  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , αλλά για τα υπόλοιπα δείγματα κινείται στα ίδια περίπου επίπεδα με το παρθένο PBS B. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα δείγματα του ΠΣΚ στον περιστροφικό εξατμιστήρα.

**Πίνακας 17:** Συγκεντρωτικός πίνακας των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων του ΠΣΚ

Δείγμα	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$x_c$ %
PBS B	112,7	69,51	63%
<b>ΠΣΚ σε στερεά κλίνη με ροή αζώτου</b>			
PBS B 16h 105 °C	114,7	82,11	74%
PBS B 24h 105 °C	114,4	84,56	76%
PBS B 24h 110 °C	122,1	70,33	64%
<b>ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό</b>			
PBS B 6h 106 °C	117,8	71,87	65%
PBS B 10h 104 °C	119,7	60,41	55%
PBS B 10h 104 °C (πούδρα)	115,8	67,5	61%

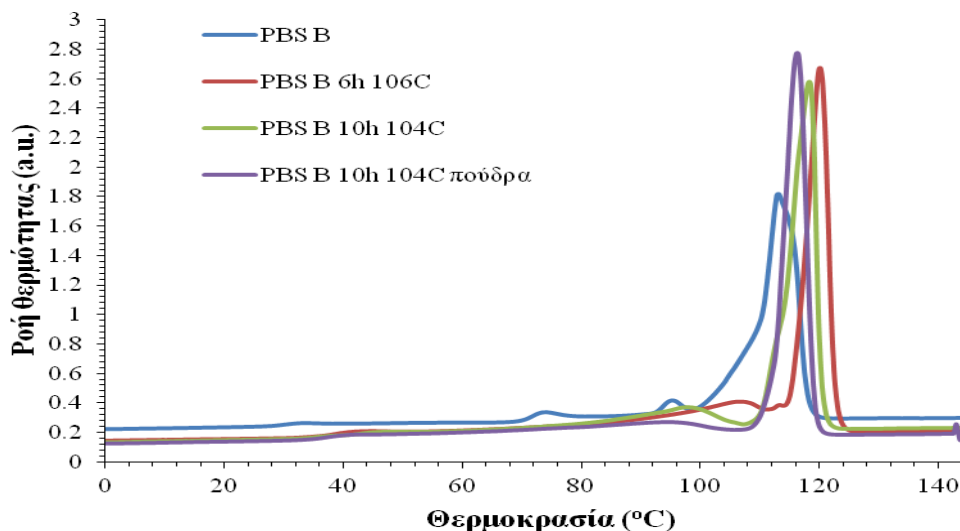


**Γράφημα 9:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS B σε στερεά κλίνη

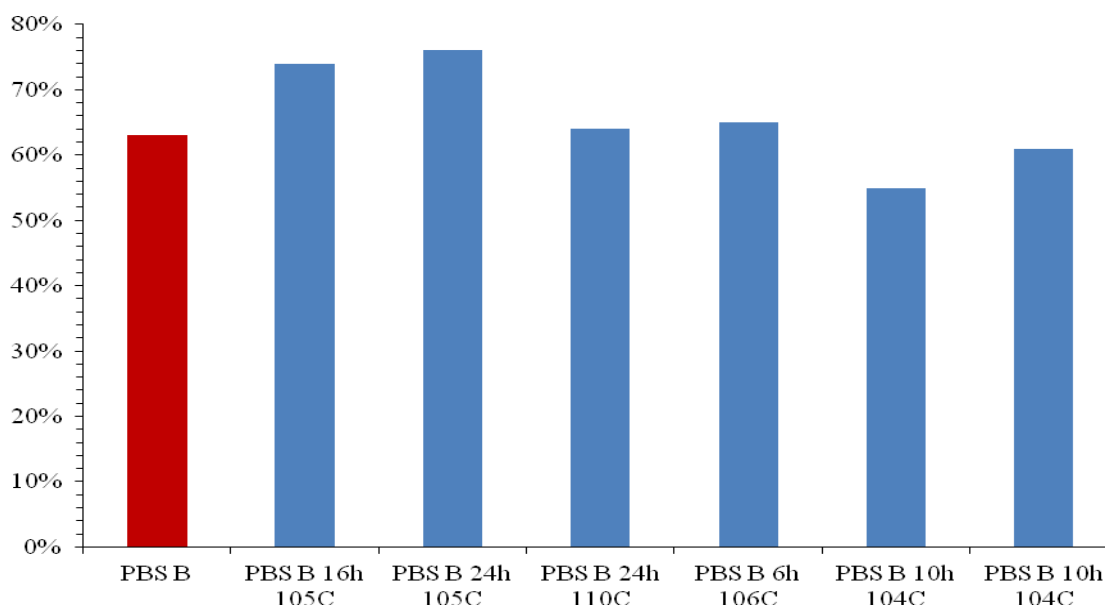
Λόγω της χρήσης προπολυμερών μικρού μοριακού βάρους, με μεγάλη κινητικότητα αλυσίδας και τάση προς σχηματισμό κρυστάλλων, αναμενόταν αύξηση στο βαθμό κρυσταλλικότητας, όπως παρατηρείται κατά τον ΠΣΚ του PET [28]. Όμως ακόμα και για την πιο επιτυχημένη δοκιμή, ο βαθμός κρυσταλλικότητας παρέμεινε σε σταθερά επίπεδα. Επιπλέον, από τα γραφήματα DSC σε πρώτο επίπεδο γίνεται αντιληπτή η εξάλειψη των κορυφών ανόπτωσης (γραφήματα 9, 10). Οι κορυφές ανόπτωσης εξαλείφονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα δείγματα ΠΣΚ σε στερεά κλίνη, συγκριτικά με τα δείγματα ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα (διεργασία υπό κενό). Οι Yasuniwa et al. [46, 48] αποδίδουν τις κορυφές αυτές στην ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών, οι οποίοι τήκονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους καλοσχηματισμένους και μεγαλύτερου μεγέθους κρυστάλλους. Ο ΠΣΚ αποτελεί τεχνική «ανόπτωσης», επιδρώντας θετικά στην ποιότητα και την τελειότητα των κρυστάλλων [28]. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι ενδόθερμες κορυφές τήξης γίνονται πιο οξείες και εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς απαραίτητα να αυξάνεται η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος [3].



Ένας άλλος λόγος που εξηγεί τη σταθερότητα στο βαθμό κρυσταλλικότητας φαίνεται να είναι ο ήδη υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας του PBS B. Ανατρέχοντας στο «διφασικό μοντέλο», το οποίο θεωρεί ότι οι δραστικές ομάδες βρίσκονται στην άμορφη περιοχή, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση προπολυμερών με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας περιορίζει σημαντικά την κινητικότητα των αλυσίδων, αφού το μεγαλύτερο μέρος τους είναι ήδη ενταγμένο σε κρυσταλλικό πλέγμα, εμποδίζοντας την περαιτέρω αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας (γράφημα 10)[28].



**Γράφημα 10:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS B σε περιστροφικό εξατμιστήρα



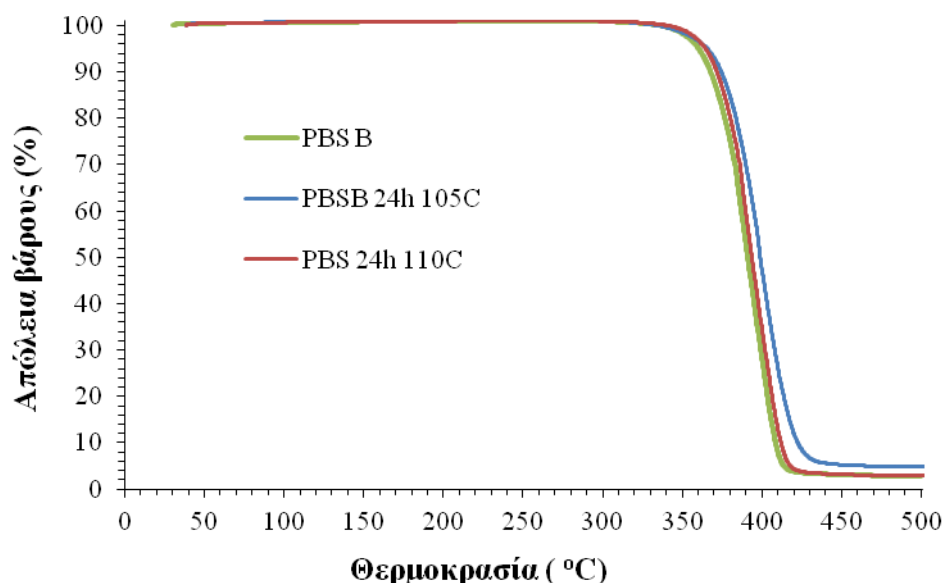
**Γράφημα 11:** Η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας στις πειραματικές δοκιμές του ΠΣΚ σε στερεά κλίνη και περιστροφικό εξατμιστήρα

Από την επεξεργασία των γραφημάτων της ανάλυσης TGA για τα προϊόντα ΠΣΚ παρατηρείται μια βελτίωση της θερμικής σταθερότητας, καθώς η θερμική αποικοδόμηση των προϊόντων του ΠΣΚ λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία.

Μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα επιδεικνύει και πάλι το δείγμα PBS B, 24 h, 110 °C, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση, ότι κατά τον ΠΣΚ οι κρύσταλλοι αναδιοργανώνονται σε πιο καλοσχηματισμένους και μεγαλύτερου πάχους κρυστάλλους, οι οποίοι είναι περισσότερο σταθεροί και τήκονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Επίσης και η θερμοκρασία στην οποία σημειώνεται η πρώτη απώλεια βάρους μετατοπίζεται σε υψηλότερα επίπεδα. Αντιπροσωπευτικά αναφέρεται ότι για το παρθένο PBS B, μια πρώτη μικρή απώλεια βάρους σημειώνεται στη θερμοκρασία των 320 °C ενώ αντίστοιχα για το δείγμα PBS B, 24 h, 110 °C η απώλεια βάρους σημειώνεται στους 340 °C.

**Πίνακας 18:** Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων ΠΣΚ του PBS B σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης

Δείγμα	T <sub>d</sub> (°C)
PBS B	390,7
PBS B, 24h, 105 °C	397,6
PBS B, 24h, 110 °C	399,2



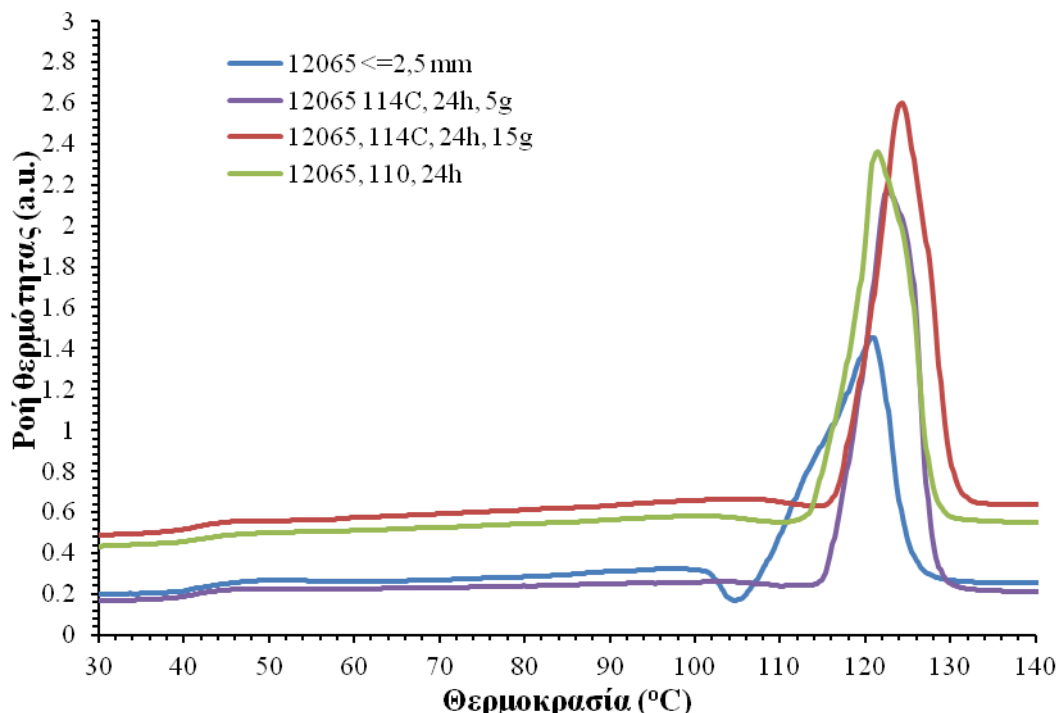
**Γράφημα 12:** Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS B σε στερεά κλίνη

#### 4.4.2 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων ΠΣΚ του PBS 12065 μέσω της ανάλυσης DSC και της ανάλυσης TGA

Στα δείγματα του ΠΣΚ του PBS 12065 κατά την ανάλυση DSC πραγματοποιήθηκε κύκλος ψύξης-θέρμανσης. Για να αξιολογηθεί η επίδραση του ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς εξετάζεται ενδελεχώς η πρώτη θέρμανση. Παρατηρώντας την εξέλιξη του σημείου τήξης κατά τις δοκιμές του ΠΣΚ στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, για τη δοκιμή που έλαβε χώρα στους 114 °C, για 24 h και για ποσότητα ίση με 5 g παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στο σημείο τήξης, από τους 120,6 °C στους 122,3 °C. Σε αντίθεση με τα πειράματα ΠΣΚ με προπολυμερές το PBS B, η μεγαλύτερη αύξηση που σημειώνει το σημείο τήξης παρατηρείται για το scale-up πείραμα που πραγματοποιείται στις ίδιες συνθήκες, με ποσότητα ίση με 15 g. Παράλληλα με την μετατόπιση του σημείου τήξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθίσταται φανερή η αύξηση στην ενθαλπία τήξης (από  $\Delta H_m=75,3$  σε  $\Delta H_m=85,9$ ) και η αύξηση στο βαθμό κρυσταλλικότητας (από  $x_c=67\%$  σε  $x_c=78\%$ ) (πίνακας 19). Στο σημείο αυτό πρέπει να υπενθυμιστεί ότι κατά τις δοκιμές ΠΣΚ με προπολυμερές PBS B, καταγράφηκε σταθερότητα στο βαθμό κρυσταλλικότητας, η οποία αποδόθηκε στην πάχυνση του κρυσταλλικού πλέγματος, δίνοντας υψηλότερα σημεία τήξης. Φαίνεται όμως πώς το PBS 12065, ως προπολυμερές μικρότερου μοριακού βάρους ( $M_n=29000$ ) έχει περισσότερο ευκίνητες πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες κατά τις δοκιμές ΠΣΚ αναδιοργανώνονται σχηματίζοντας πιο τέλειους κρυστάλλους.

**Πίνακας 19:** Συγκεντρωτικός πίνακας των θερμικών ιδιοτήτων των δειγμάτων του ΠΣΚ του PBS 12065

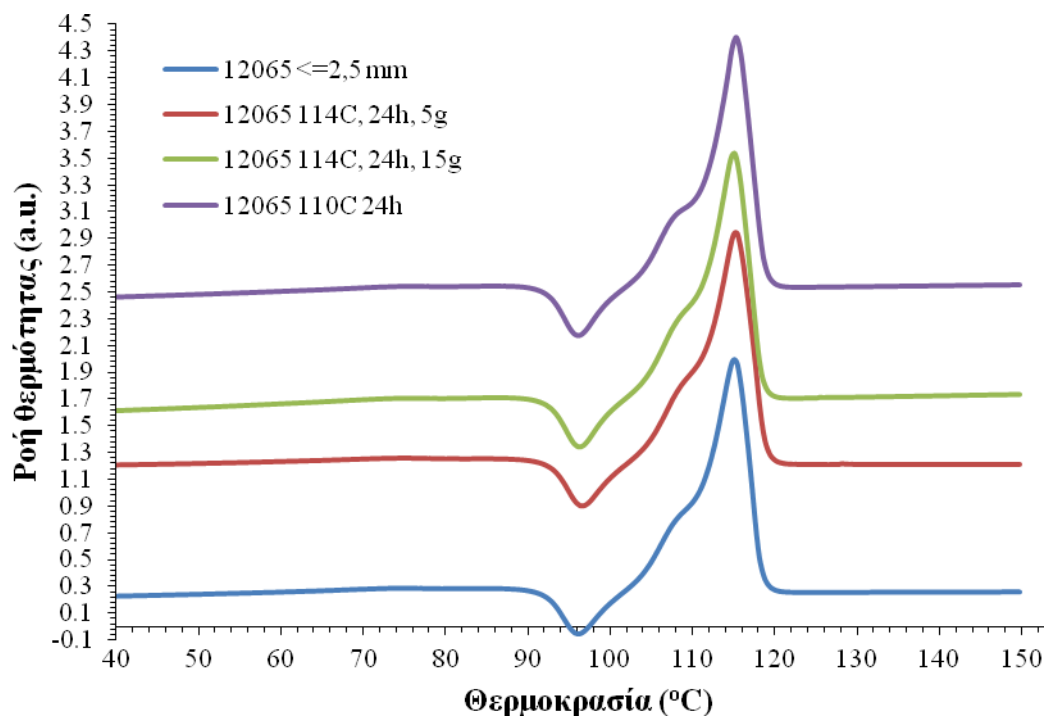
Δείγμα	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J g <sup>-1</sup> )	$x_{c1}$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m2}$ (J g <sup>-1</sup> )	$x_{c2}$ (%)
12065	117,0±0,1	69,5±2,2	63±0,02	69,1±0,3	-67,7±2,9	114,7±0,4	75,7±3,4	69±0,03
12065 <=2,5 mm	120,6±0,1	73,5±4,2	67±0,04	69,0±0,4	-64,6±1,0	114,5±0,2	77,4±0,9	67±0,01
<b>ΠΣΚ σε στερεά κλίνη με ροή αζώτου</b>								
24h, 114 °C ~5 g	122,3±0,1	86,0±2,1	78±0,01	70,9±0,3	-67,6±1,0	114,9±0,2	74,5±0,8	67±0,01
24h, 114 °C ~15 g	124,4±1,3	85,9±1,4	78±0,01	71,1±0,3	-66,8±1,1	114,6±0,1	73,2±1,5	66±0,01
<b>ΠΣΚ σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό</b>								
24h 110 °C ~5 g	121,3±0,8	85,3±0,3	78±0,00	71,6±0,2	-67,9±0,3	114,6±0,2	74,6±1,1	67±0,01



**Γράφημα 13:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1<sup>η</sup> θέρμανση, για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS 12065

Στο γράφημα 13 αντικατοπτρίζεται επίσης η βελτίωση στην ποιότητα των κρυστάλλων, από το γεγονός ότι η εξώθερμη κορυφή ανακρυστάλλωσης του παρθένου υλικού πριν από την κύρια κορυφή τήξης εξαλείφεται κατά τις δοκιμές ΠΣΚ [46]. Η αύξηση του μοριακού βάρους και πάλι φαίνεται από την αύξηση της οξύτητας των κορυφών τήξης [48]. Μικρότερη οξύτητα έχει η κορυφή τήξης που αντιστοιχεί στη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε στους 110 °C για 24 h στον περιστροφικό εξατμιστήρα (διεργασία υπό κενό), όπου το υλικό καταπονήθηκε.

Όσον αφορά στην εξέλιξη της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, καθίσταται φανερό ότι δε σημειώνονται μεγάλες διακυμάνσεις από την τιμή των  $T_c=70$  °C ανεξάρτητα από τις αυξομειώσεις του μοριακού βάρους και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Αντίστοιχη εξέλιξη εκδηλώνει και το σημείο τήξης κατά τη 2<sup>η</sup> θέρμανση, το οποίο πρακτικά παραμένει σταθερό στους 114 °C (γράφημα 14). Αυτό υπογραμμίζει τον αντιστρεπτό χαρακτήρα των αλλαγών που επιφέρει ο ΠΣΚ στις θερμικές ιδιότητες του PBS.

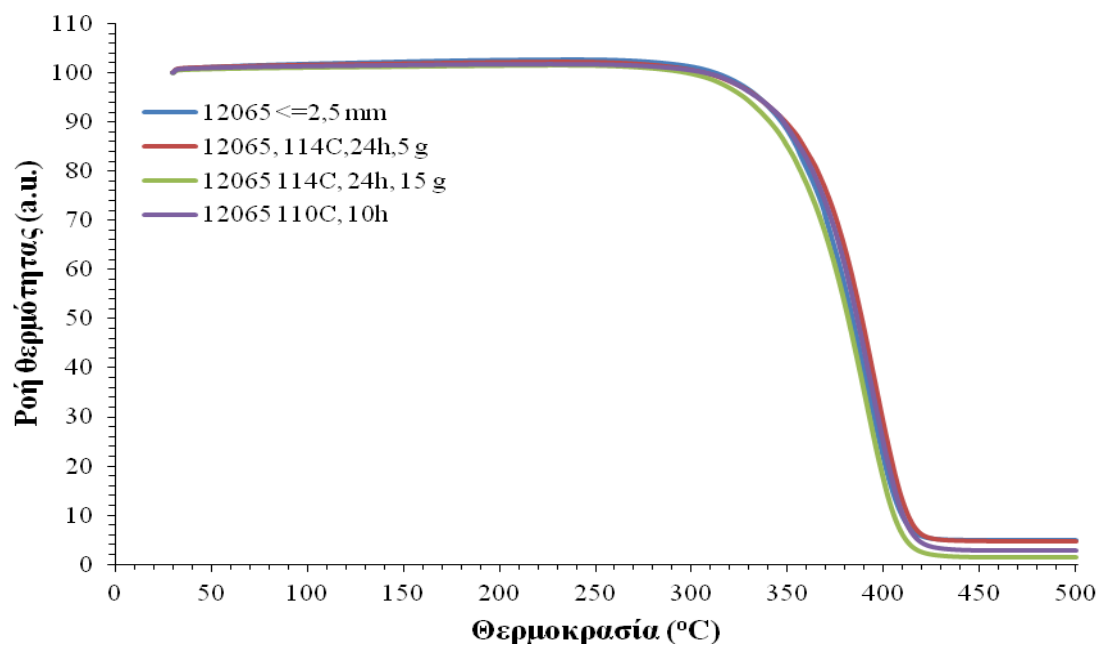


**Γράφημα 14:** Συγκριτικό γράφημα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 2<sup>η</sup> θέρμανση, για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS 12065

Από την επεξεργασία των γραφημάτων της ανάλυσης TGA για τα προϊόντα ΠΣΚ παρατηρείται και πάλι ελαφριά βελτίωση της θερμικής σταθερότητας. Μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα επιδεικνύει το δείγμα 12065, 24 h, 114 °C, 5 g, επιβεβαιώνοντας και στην περίπτωση αυτή την υπόθεση, ότι κατά τον ΠΣΚ οι κρύσταλλοι αναδιοργανώνονται σε πιο καλοσχηματισμένους και μεγαλύτερου πάχους κρυστάλλους, οι οποίοι είναι περισσότερο σταθεροί και τήκονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (πίνακας 20). Βέβαια η αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία σημειώνεται η πρώτη απώλεια βάρους είναι πολύ μικρή και σαφώς ελαττωμένη σε σύγκριση με τη θερμική σταθερότητα του PBS Β. Αναμένεται περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής αποικοδόμησης με την επίτευξη μεγαλύτερου μοριακού βάρους κατά τον ΠΣΚ.

**Πίνακας 20:** Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων ΠΣΚ του PBS 12065

Δείγμα	T <sub>d</sub> (°C)
12065 <= 2,5 mm	393,6 ± 1,03
12065, 24 h, 114 °C, 5g	396,9 ± 2,40
12065, 24 h, 114 °C, 25g	394,6 ± 3,71
12065, 10 h, 110 °C, 5g	395,0 ± 0,98



**Γράφημα 15:** Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα ΠΣΚ του PBS 12065

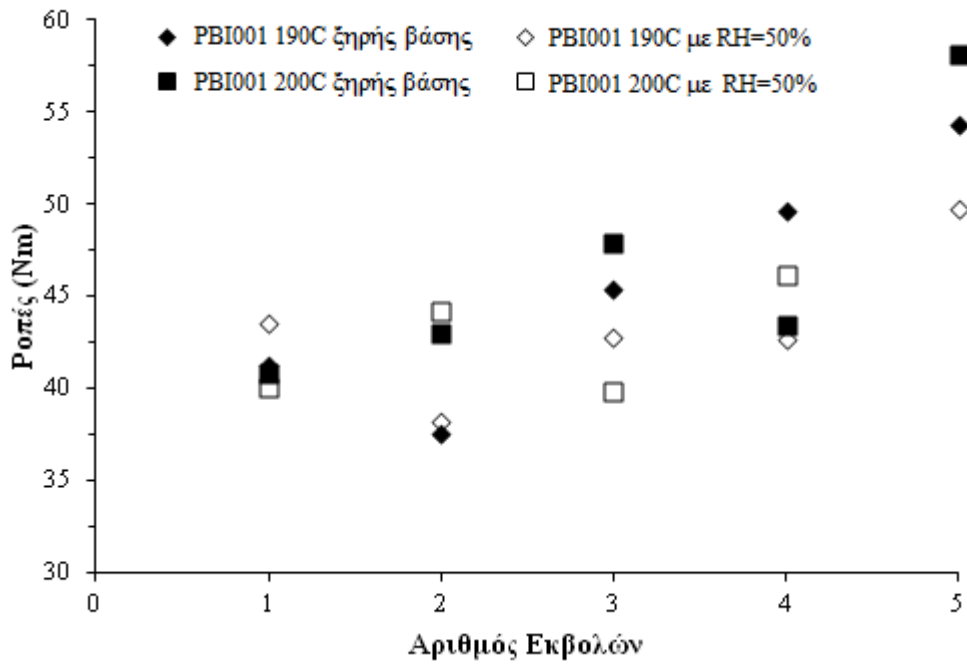
## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)**

### **5.1 Σκοπός**

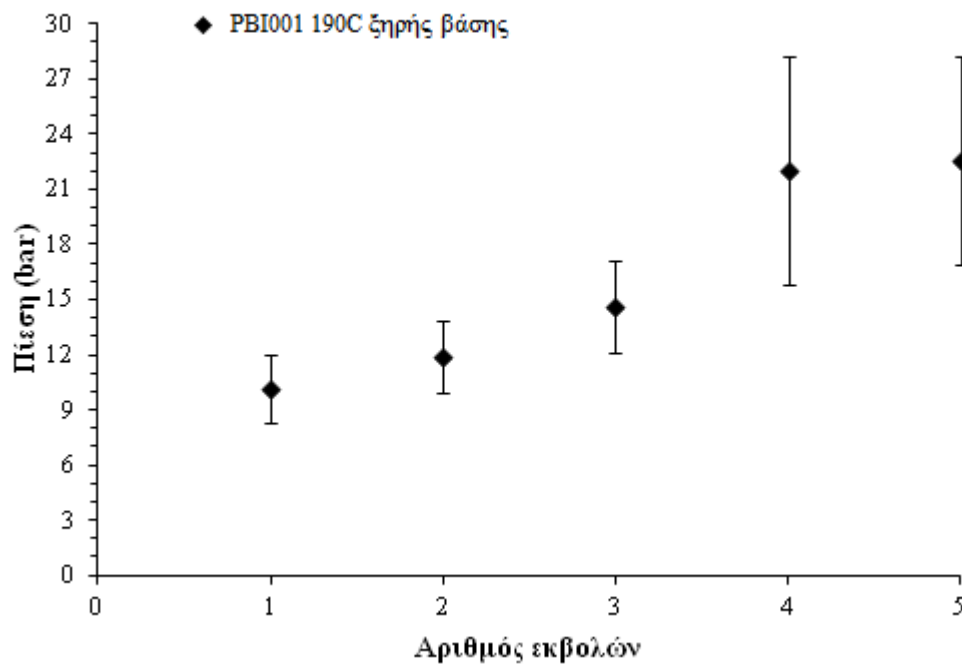
Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά παρατίθενται τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας, της ανάλυσης ακραίων ομάδων (-COOH), της μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος (MFI) και της χρωματογραφίας διαπερατότητας ηχητικής (GPC), με βάση τα οποία αξιολογείται η ποιότητα των εκβαλλόμενων προϊόντων με έμφαση στη θερμική σταθερότητά τους. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προσδιορίζεται η επίδραση των επιλεγθέντων συνθηκών εκβολής (θερμοκρασία, προσυντήρηση) στα ρεολογικά χαρακτηριστικά του πολυεστέρα. Πρέπει να τονιστεί ότι αυτή τη στιγμή δεν υπάρχουν στη υπάρχουσα βιβλιογραφία πληροφορίες για τη θερμομηχανική καταπόνηση του PBS κατά την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής ή κατά τη μορφοποίησή του με άλλες τεχνικές. Η πλειονότητα της ερευνητικής κοινότητας ασχολήθηκε κυρίως με τη θερμική καταπόνηση του PBS και επισταμένα με την ενζυμική αποικοδόμηση, της οποίας τα προϊόντα έχουν ήδη ποσοτικοποιηθεί και έχει ήδη προταθεί μηχανισμός αποικοδόμησης υπό την επίδραση διάφορων ενζύμων. Με την παρούσα εργασία επιχειρείται η κατανόηση των φαινομένων που συνδέονται με τη θερμομηχανική καταπόνηση του PBS. Σε αυτό βοηθούν πολύ τα αποτελέσματα από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), για τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής (που είναι και ο περισσότερο αποικοδομημένος). Έτσι εξετάζονται οι θερμικές μεταπτώσεις του PBS και ειδικότερα η επίδραση των συνθηκών εκβολής στο σημείο τήξης, στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης και στο βαθμό κρυσταλλικότητας.

### **5.2 Γενικές παρατηρήσεις δοκιμών μορφοποίησης εμπορικού PBS**

Στις δοκιμές επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε εμπορικό δείγμα ομοπολυμερούς του PBS, PBI 001, αρχικής ποσότητας 25 kg, το οποίο προμηθεύτηκε το εργαστήριο από την εταιρεία NaturePlast. Το PBS είναι ένα υλικό που δεν παρουσιάζει εν γένει κάποια τεχνική δυσκολία κατά τη διεξαγωγή της εκβολής. Οι ροπές που αναπτύχθηκαν στο σύστημα της εκβολής δεν ξεπέρασαν τα 60 N/m (γράφημα 16). Οι πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την έξοδο από τη μήτρα στον 1<sup>ο</sup> κύκλο είναι της τάξεως των 6-10 bar και κορυφώνονται στον 5<sup>ο</sup> κύκλο φτάνοντας μέχρι και τα 30 bar (γράφημα 17). Πιο δυσχερής ήταν η εκβολή των δειγμάτων του PBS με RH=50%, ιδιαίτερα στη θερμοκρασία των 200 °C αφού συχνά οι κόκκοι του πολυμερούς τήκονταν μερικώς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων στη ζώνη δοσιμετρίας. Επίσης για τα σετ εκβολών των 200 °C η ζώνη τροφοδοσίας έπρεπε να ρυθμιστεί σε λίγο χαμηλότερη θερμοκρασία (185 °C) για να εξασφαλιστεί η ομαλή εκβολή του υλικού. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ροπές που αναπτύσσονται και η πίεση κατά την έξοδο από τη μήτρα, με την πρόοδο των διαδοχικών κύκλων εκβολής.



**Γράφημα 16:** Η εξέλιξη των ροπών κατά την εκτέλεση των διαδοχικών κύκλων εκβολής



**Γράφημα 17:** Η πίεση που αναπτύσσεται κατά την έξοδο του πολυμερούς από τη μήτρα συναρτίζεται του αριθμού των εκβολών



## 5.2 Μελέτη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στις φυσικές ιδιότητες του PBS

Η θερμο-οξειδωτική ή θερμο-μηχανική υποβάθμιση, κατά την επεξεργασία του PBS επηρεάζει αποφασιστικά το μοριακό βάρος, την ρεολογική συμπεριφορά, αλλά και τα φυσικά χαρακτηριστικά του. Γενικά, η αποικοδόμηση των πολυεστέρων κατά τη μορφοποίησή τους με εκβολή μπορεί να ξεκινήσει με αφορμή την παρουσία οξειδωτικής ατμόσφαιρας, έντονων διατμητικών τάσεων, υπολειμμάτων καταλύτη και υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν. Όλοι οι ανωτέρω παράγοντες δρουν συνδυαστικά, προκαλώντας την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του PBS με την πρόοδο των κύκλων εκβολής.

Για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους του εκβαλλόμενου PBS πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ιξωδομετρίας διαλύματος και ανάλυσης ακραίων καρβοξυλομάδων για τον 1<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής. Ακόμη επιχειρήθηκε η μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος, για να εκτιμηθεί η επίδραση των κύκλων εκβολής στη ρεολογική συμπεριφορά του PBS. Ειδικά για τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής, του οποίου τα προϊόντα είναι τα περισσότερο αποικοδομημένα, διεξήχθη και ανάλυση GPC από το εργαστήριο της εταιρείας ARD. Στα γραφήματα που ακολουθούν απεικονίζεται η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους, της συγκέντρωσης των –COOH και του δείκτη ροής τήγματος αντιπροσωπευτικά για τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής. Στους πίνακες 21 και 22 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αναλύσεων.

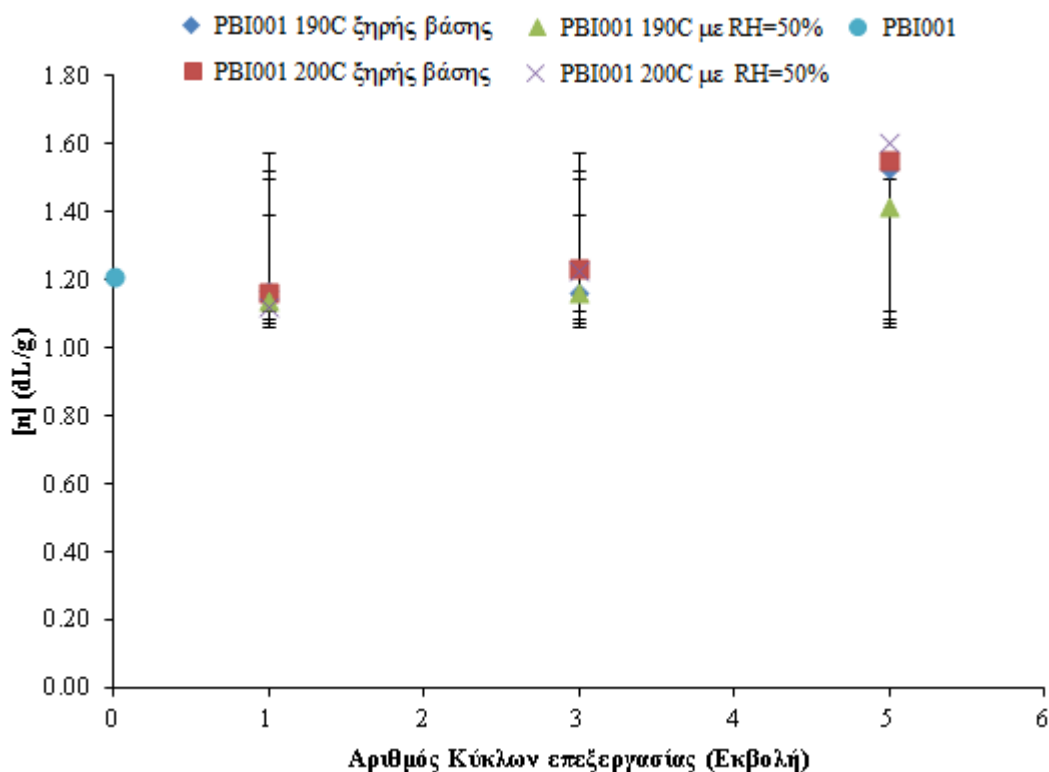
**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος και ανάλυσης ακραίων ομάδων για τα εκβαλλόμενα προϊόντα ξηρής βάσης του 1<sup>ου</sup>, 3<sup>ου</sup> και 5<sup>ου</sup> κύκλου

Κύκλος Εκβολής	[ $\eta$ ]	$\Delta[\eta]$ %	[COOH] (me)	$\Delta$ [COOH] (%)	MFI (g/10 min)
0	1,21±0,05	-	49,16±1,59	-	13,84±0,00
<b>T=190°C</b>	<b>Ξηρό</b>				
1	1,17±0,01	-3	51,24±1,39	4	2,22±0,19
3	1,16±0,05	-4	48,31±1,09	-2	Ανέφικτη
5	1,53±0,02	26	54,84±2,83	12	Ανέφικτη
<b>T=200°C</b>	<b>Ξηρό</b>				
1	1,16±0,01	-4	52,17±0,34	6	2,09±0,18
3	1,23±0,05	2	48,51±1,89	-1	Ανέφικτη
5	1,55±0,03	28	53,11±1,83	8	Ανέφικτη

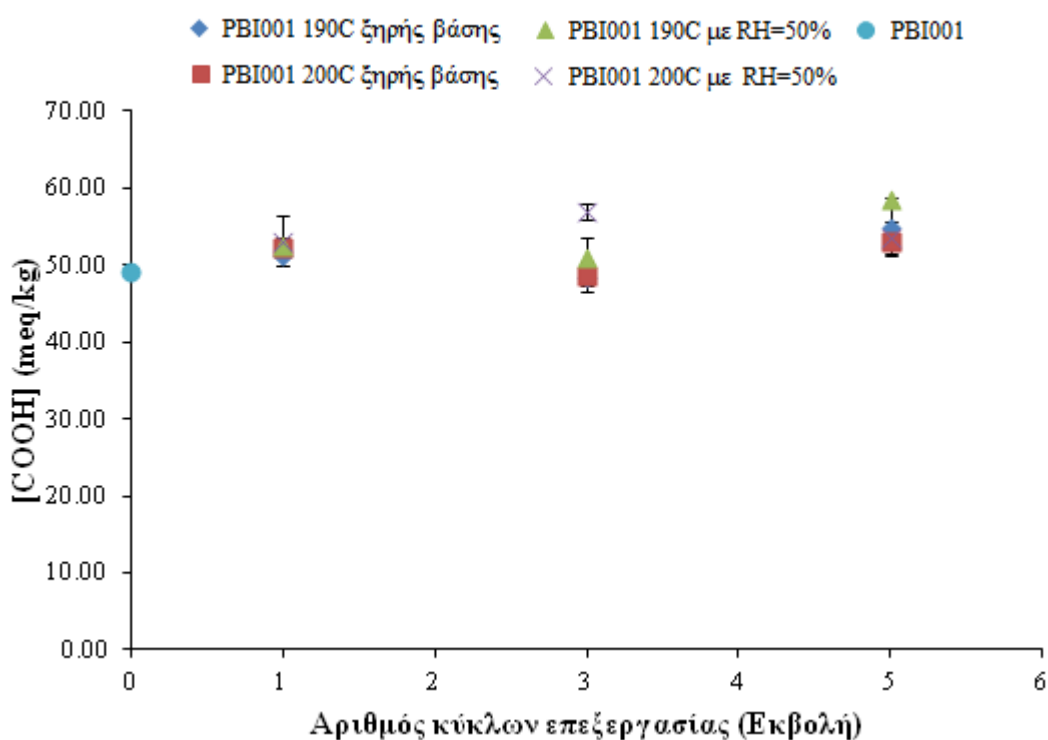
**Πίνακας 22:** Αποτελέσματα ιξωδομετρίας διαλύματος και ανάλυσης ακραίων ομάδων για τα εκβαλλόμενα προϊόντα με υγρασία του 1<sup>ου</sup>, 3<sup>ου</sup> και 5<sup>ου</sup> κύκλου

Κύκλος Εκβολής	[ $\eta$ ]	$\Delta[\eta]$ %	[COOH]	$\Delta$ [COOH]%	MFI (g/10 min)
0	1,21 ± 0,05	-	49,16 ± 1,59	-	13,84±0,00
<b>T=190°C</b>	<b>RH=50%</b>				
1	1,14 ± 0,02	-6	52,60 ± 0,92	7	12,44±0,20
3	1,16 ± 0,02	-4	51,11 ± 2,38	4	Ανέφικτη
5	1,42 ± 0,01	17	58,40 ± 0,46	19	Ανέφικτη
<b>T=200°C</b>	<b>RH=50%</b>				
1	1,12 ± 0,01	-7	53,17 ± 3,14	8	6,42±1,59
3	1,23 ± 0,04	1	56,95 ± 1,12	16	Ανέφικτη
5	1,61 ± 0,01	33	53,61 ± 2,07	9	Ανέφικτη

Ελλείπει στοιχεία που να αφορούν στη θερμομηχανική καταπόνηση του PBS και για την ερμηνεία των φαινομένων που συνδέονται με την αποικοδόμησή του, διεξήχθη βιβλιογραφική έρευνα προκειμένου να εντοπιστούν άλλα συμβατικά πολυμερή που να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τον εξεταζόμενο πολυεστέρα.



**Γράφημα 18:** Η εξέλιξη του εσωτερικού ιξώδους ως συνάρτηση των πραγματοποιηθέντων κύκλων εκβολής



**Γράφημα 19:** Η εξέλιξη της συγκέντρωσης -COOH ως συνάρτηση των πραγματοποιηθέντων κύκλων εκβολής

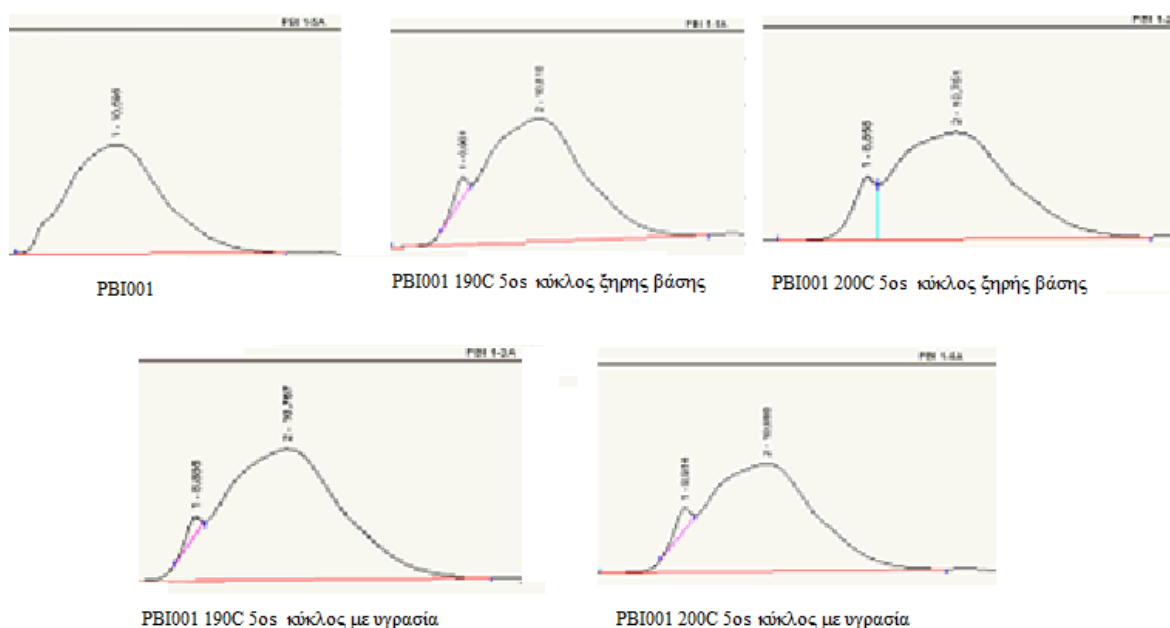
Σε πρώτο στάδιο έγινε επεξεργασία των δεδομένων από την ανάλυση ιξωδομετρίας διαλύματος και την ανάλυση ακραίων ομάδων -COOH. Μια γενική παρατήρηση που μπορεί να γίνει αντιπαραβάλλοντας τα δείγματα ξηρής βάσης και με υγρασία είναι ότι η επίδραση της υγρασίας δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής, αφού τα αποτελέσματα από την ιξωδομετρία διαλύματος και την ανάλυση ακραίων ομάδων κυμαίνονται στην ίδια περίπου περιοχή (πίνακες 21 και 22, γραφήματα 18 και 19). Από την προσεκτικότερη μελέτη των γραφημάτων και των αποτελεσμάτων του πίνακα γίνεται αντιληπτή μια μείωση του εσωτερικού ιξώδους του εκβαλλόμενου PBS έπειτα από τον 1<sup>ο</sup> κύκλο, η οποία είναι της τάξεως του 4-6%. Μετά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής όμως παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ιξώδους με αποκορύφωμα τον 5<sup>ο</sup> κύκλο, όπου στην περίπτωση της εκβολής της ποιότητας με υγρασία στους 200 °C, το εσωτερικό ιξώδες αυξήθηκε κατά 33 % (πίνακας 22).

Όσον αφορά στη συγκέντρωση των -COOH, αρχικά σημειώνεται μικρή αύξηση της τάξεως των 4-8% σε σχέση με την αντίστοιχη του παρθένου PBI001. Ο 3<sup>ος</sup> κύκλος φαίνεται να αποτελεί ένα σημείο καμπής για την διεργασία, αφού τότε σημειώνεται πρόσκαιρη μείωση της συγκέντρωσης των -COOH για να αυξηθεί εκ νέου στον 5<sup>ο</sup> κύκλο. Πάντως σε γενικές γραμμές δε σημειώνονται μεγάλες διακυμάνσεις.

Επίσης επιχειρήθηκε η μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI), η οποία όμως ήταν εφικτή μόνο για τα προϊόντα του 1<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής του PBS. Στα προϊόντα του 3<sup>ου</sup> και 5<sup>ου</sup> κύκλου η μέτρηση ήταν ανέφικτη υπό τις ίδιες συνθήκες (T=190 °C και w=2,16 kg). Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (από T=200 °C μέχρι T=230 °C) με μεγαλύτερο βάρος (από w=2,16 kg μέχρι w=10,16 kg), όμως οι προσπάθειες ήταν άκαρπες. Το υλικό δε μπορούσε να εξέλθει από

τη μήτρα του ροομέτρου εκβολής. Άλλωστε, τα αποτελέσματα των πινάκων 21 και 22 καταμαρτυρούν απότομη μείωση στο δείκτη ροή τήγματος.

Μελετώντας το θερμικό σκέλος της αποικοδόμησης του PBS, πιθανόν η πρώτη μείωση του ιξώδους να οφείλεται σε πολύ μικρό βαθμό στην αποικοδόμηση κάποιων oligομερών ή στην τυχαία σχάση εστερικών δεσμών. Συγκεκριμένα πρέπει να οφείλεται εν μέρει στην αποικοδόμηση του ηλεκτρικού οξέος, το οποίο αποδομείται σε θερμοκρασίες πλησίον των 200 °C. Οι Chrisaffis et al. [6] σε δημοσίευσή τους περί της θερμικής αποικοδόμησης του PBS είχαν καταγράψει κατά την ανάλυση TGA του PBS μικρή απώλεια βάρους στους 200 °C, την οποία και απέδωσαν στην εξάτμιση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, υπολειμμάτων καταλύτη, και ηλεκτρικού οξέος. Όμως οι συνθήκες διεξαγωγής του TGA διαφέρουν σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες που επικρατούν κατά την εκβολή. Η υπόθεση ότι η θερμο-μηχανική αποικοδόμηση του υλικού προχωρά αποκλειστικά μέσω του μηχανισμού σχάσης αλυσίδων θα ήταν ορθή αν καταγραφόταν αύξηση στο δείκτη ροή τήγματος, μείωση στο εσωτερικό ιξώδες και κατ' επέκταση μείωση στο μοριακό βάρος, κάτι που δεν ισχύει για την εξεταζόμενη περίπτωση, όπως επιβεβαιώνεται επίσης από τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC (πίνακας 23, εικόνα 66). Ειδικά στην εικόνα 66 απεικονίζεται η δημιουργία «ενός νέου πληθυσμού μεγάλου μοριακού βάρους» η οποία ποσοτικοποιείται από τα υπολογισθέντα μοριακά βάρη και τη μεγάλη αύξηση στο δείκτη πολυδιασποράς (πίνακας 23).



**Εικόνα 66:** Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση GPC. Στα προϊόντα εκβολής έκδηλη είναι η δημιουργία μιας νέας κορυφής που δεν υπάρχει στο παρθένο υλικό

**Πίνακας 23:** Τα μοριακά βάρη και ο δείκτης πολυδιασποράς των προϊόντων του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, όπως προέκυψαν από την ανάλυση GPC

Δείγμα	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$I_p$
PBI001	173217±12922	75244±6876	2,3±0,1
190°C ξηρής βάσης 5ος κύκλος εκβολής	206011±2570	67070±2416	3,1±0,1
200°C ξηρής βάσης 5ος κύκλος εκβολής	218873±1037	67250±2400	3,3±0,1
190°C με υγρασία 5ος κύκλος εκβολής	197177±874	66558±1534	3,0±0,1
200°C με υγρασία 5ος κύκλος εκβολής	214349±5820	67216±3272	3,2±0,1

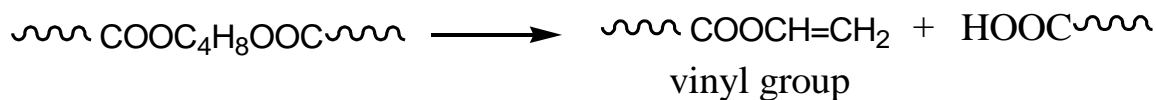
Η ερμηνεία της αποικοδόμησης του PBS μπορεί να γίνει εξετάζοντας το θέμα από τη μικροσκοπική σκοπιά, μελετώντας τη συμπεριφορά άλλου τύπου πολυμερών όπως των πολυολεφινών PP και HDPE. Τα ανωτέρω πολυμερή αντιπροσωπεύουν το καθένα δυο εκ διαμέτρου αντίθετα μοντέλα θερμικής αποικοδόμησης. Το PP παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σχάσης των αλυσίδων, ενώ το HDPE εκδηλώνει έντονα το φαινόμενο δημιουργίας διασταυρώσεων [51]. Για το PBS μπορεί να υιοθετηθεί το μοντέλο αποικοδόμησης του HDPE, το οποίο κατά τη θερμομηχανική του αποικοδόμησης παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της δημιουργίας σταυροδεσμών, το οποίο αποτυπώνεται σε μια αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και κατ' επέκταση σε μια «φαινόμενη» αύξηση του μοριακού βάρους. Οι ενδείξεις αυτές παρουσιάστηκαν κατά την ανάλυση των εκβαλλόμενων προϊόντων εκβολής του PBS και εκτιμάται ότι συνδέονται με τη δημιουργία διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών κατά τη διάρκεια της θερμομηχανικής καταπόνησης του PBS.

Η διάκριση μεταξύ των φαινομένων της δημιουργίας διασταυρώσεων και σταυροδεσμών δεν είναι ξεκάθαρη. Θεωρητικά η δημιουργία διακλαδώσεων προηγείται της δημιουργίας σταυροδεσμών. Μακροσκοπικά, κατά την προετοιμασία των διαλυμάτων για την ανάλυση ιξωδομετρίας και ακραίων ομάδων δεν παρουσιάστηκε κάποια ιδιαίτερη δυσκολία στη διαλυτοποίησή τους. Επίσης δεν παρατηρήθηκαν αδιάλυτα σωματίδια, πέρα από κάποια ινίδια, τα οποία πιθανότατα οφείλονται στη μέθοδο σύνθεσης και αποθήκευσης του PBS. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει τη δημιουργία διακλαδώσεων.

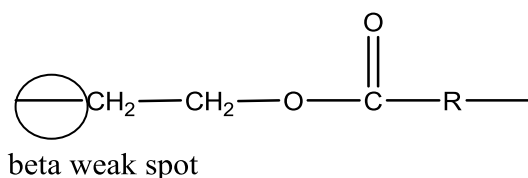
Η θερμική οξείδωση που λαμβάνει χώρα περιλαμβάνει αντιδράσεις έναρξης, προόδου, δημιουργίας διακλαδώσεων και τερματισμού. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς και του εκάστοτε καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιείται, ποικίλουν και οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών που πραγματοποιούνται.

Λόγω του χρωματισμού του εκβαλλόμενου PBS με την πρόοδο των κύκλων εκβολής, εκτιμάται ότι πραγματοποιείται σχάση των αλυσίδων οδηγώντας στο σχηματισμό κάποιων βινυλικών ομάδων. Η αντίδραση σχάσης των αλυσίδων λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση, συγκριτικά με τη δημιουργία

διακλαδώσεων (αχνό κίτρινο χρώμα- η μείωση του ιξώδους παρατηρείται μόνο στον 1<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής και στη συνέχεια σημειώνεται σταδιακή αύξηση)



Σημαντικό σημείο στην αποκωδικοποίηση του μηχανισμού αποικοδόμησης είναι ο εντοπισμός των «αδύναμων θέσεων» (weak spots) πολυεστέρα. Ο Pohl [52] προσπάθησε να κατανοήσει την επίδραση του εστερικού δεσμού στην αποικοδόμηση των πολυεστέρων. Επικεντρώθηκε στη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του PET και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ακολουθία ομάδων μεθυλενίου  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  είναι μια πάρα πολύ σταθερή δομή ενώ οι ομάδες  $-\text{COO}$  στην πολυμερική αλυσίδα μειώνουν αισθητά τη θερμική σταθερότητα. Η θέση που είναι περισσότερο ευάλωτη στη θερμική αποικοδόμηση είναι το  $\beta\text{-CH}_2$ . Στην περίπτωση του PBS υπάρχουν δυο εστερικοί δεσμοί, οι οποίοι βρίσκονται σε πολύ κοντινή θέση μεταξύ τους. Η διάταξη των εστερικών δεσμών προσδίδει στο μόριο ιδιαίτερα αυξημένη δραστηριότητα. Επίσης στο μόριο του PBS υπάρχουν δυο  $\beta\text{-CH}_2$  σημεία. Τα σημεία αυτά λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της αντίδρασης ελευθέρων ριζών, η οποία πιθανολογείται ότι λαμβάνει χώρα.



Ο κύριος μηχανισμός δημιουργίας διακλαδώσεων στην περίπτωση του HDPE είναι μέσω της προσθήκης των αλκυλικών ριζών στις ομάδες βινυλίου που έχουν σχηματιστεί. Το εσωτερικό ιξώδες όπως και το μοριακό βάρος αυξάνεται, ενώ ο δείκτης ροής τήγματος σημειώνει απότομη μείωση. Το HDPE είναι λιγότερο επιρρεπές σε αντιδράσεις οξείδωσης σε σχέση με το PP. Οι ανθρακικές ρίζες  $R\bullet$  αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας ρίζες  $ROO\bullet$ . Ο συνδυασμός των ριζών αυτών συνιστά αντίδραση τερματισμού, η οποία οδηγεί σε αύξηση του μοριακού βάρους. Με παρόμοιο τρόπο πρέπει να γίνεται και η αποικοδόμηση του PBS. Όμως η υπόθεση αυτή πρέπει να διασταυρωθεί με τα αποτελέσματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης που είναι σε θέση να δώσουν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη δημιουργία διακλαδώσεων. Επίσης πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι μετρήσεις του MFI. Όσον αφορά στις μετρήσεις της χρωματογραφίας μέσω πηκτής, δεν πρέπει να δοθεί μεγάλη βαρύτητα, αφού χάνουν την αξιοπιστία τους κατά τους Hinsken et al. [51], όταν η αποικοδόμηση του πολυμερούς συνοδεύεται από δημιουργία διασταυρώσεων και σταυροδεσμών. Στην περίπτωση της ανωτέρω ερευνητικής ομάδας η χρήση της τεχνικής GPC για τη μελέτη της αποικοδόμησης του HDPE έδωσε παραπλανητικά αποτελέσματα τα οποία δεν επιβεβαιώθηκαν με τα αποτελέσματα από την ανάλυση FT-IR.

Συνοψίζοντας, το σημείο κλειδί στην περίπτωση του PBS είναι η πολύ κοντινή θέση των εστερικών δεσμών, η οποία επιδρά έντονα στη συμπεριφορά του υλικού. Είναι επομένως φανερό, ότι κατά την επεξεργασία του πολυ(ηλεκτρικού)βουτυλεστέρα είναι σημαντικό να διατηρηθεί σταθερό το μοριακό βάρος, και ως άμεση συνέπεια οι ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού, ενώ παράλληλα να διασφαλίζεται σταθερή, άνετη και ακίνδυνη επεξεργασία-παραγωγή. Η προσθήκη

σταθεροποιητών επεξεργασίας είναι σε θέση να εγγυηθεί τις παραπάνω δυο βασικές επιδιώξεις [36].

### **5.3 Μελέτη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στις θερμικές ιδιότητες του PBS**

#### **5.3.1 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων των εκβαλλόμενων προϊόντων μέσω της ανάλυσης DSC**

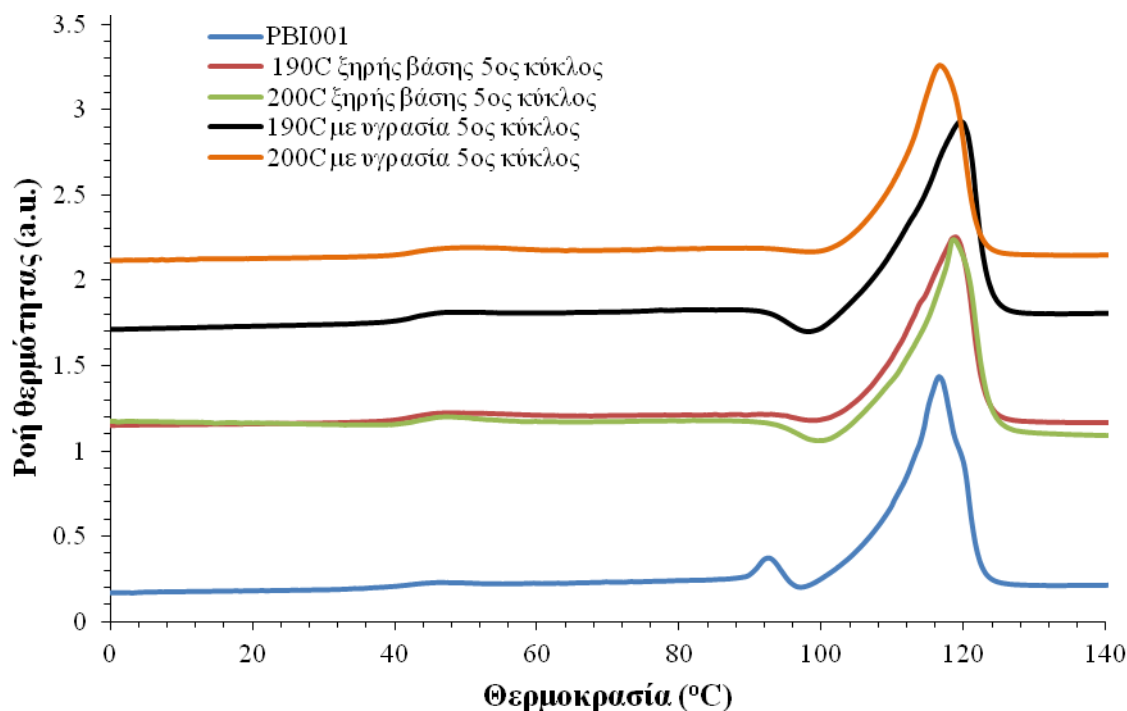
Επιλέχθηκε να γίνει κατά προτεραιότητα η ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων της εκβολής του 5<sup>ου</sup> κύκλου (ξηρής βάσης και με υγρασία), γιατί έχουν υποστεί τη μεγαλύτερη θερμομηχανική καταπόνηση. Στόχος είναι να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη διακλαδώσεων των προϊόντων του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής.

Η εισαγωγή διακλαδώσεων στην πολυμερική αλυσίδα επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις θερμικές ιδιότητες, όπως είναι το σημείο τήξης, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Παίζει ρόλο το είδος των διακλαδώσεων που δημιουργούνται, καθώς ανάλογα με το μήκος τους επηρεάζονται διαφορετικά οι θερμικές ιδιότητες.

Από τον πρώτο κύκλο θέρμανσης που πραγματοποιείται, σε πρώτο στάδιο γίνεται αντιληπτή μια αύξηση στο σημείο τήξης των τεσσάρων ποιοτήτων σε σχέση με το παρθένο υλικό η οποία συνοδεύεται από μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας και μείωση της ενθαλπίας τήξης. Επίσης από το αντίστοιχο γράφημα παρατηρείται άμβλυνση της οξύτητας των κορυφών τήξης και των εξώθερμων κορυφών πριν από την κύρια κορυφή τήξης, φαινόμενα τα οποία συνδέονται με τη φαινόμενη αύξηση στο μοριακό βάρος κατά τους Yasuniwa et al. [46, 48]. Σύμφωνα με το μοντέλο τήξης-ανακρυστάλλωσης, στα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους οι αλυσίδες είναι ιδιαίτερα δυσκίνητες και δε μπορούν να αναδιοργανωθούν με την ίδια ευκολία, όπως τα πολυμερή μικρότερου μοριακού βάρους. Συνεπώς στα δείγματα PBS του 5<sup>ου</sup> κύκλου οι εξώθερμες κορυφές με δυσκολία γίνονται διακριτές. Τέλος, η κορυφή ανόπτησης του παρθένου PBS δεν εμφανίζεται στα δείγματα του 5<sup>ου</sup> κύκλου, λόγω της δευτερογενούς ανακρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα κατά την ανάλυση DSC.

**Πίνακας 24:** Το σύνολο των θερμικών ιδιοτήτων των προϊόντων του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, όπως καταγράφηκαν από τη διεξαγωγή κύκλου ψύξης-θέρμανσης

	$T_{m1}$ (°C)	$x_{c1}$ %	$\Delta H_1$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_{m2}$ (°C)	$x_{c2}$ %	$\Delta H_2$ (J g <sup>-1</sup> )
Παρθένο	116,4±0,7	65±0,02	71,80±2,15	75,1±2,5	65,64±0,89	114,0±0,1	61±0,02	67,00±1,79
190°C ξηρής βάσης	118,7±0,6	60±0,00	65,77±0,25	91,5±0,1	64,24±0,00	115,3±1,1	61±0,00	66,91±0,18
200°C ξηρής βάσης	118,3±0,1	62±0,00	68,21±0,27	90,0±0,6	63,60±0,91	117,0±1,1	55±0,03	60,98±0,17
190°C, RH=50%	119,6±0,3	63±0,00	69,21±0,28	90,0±0,6	67,22±0,62	115,9±1,2	61±0,00	67,39±0,17
200°C, RH=50%	116,9±0,8	56±0,03	62,01±2,75	91,1±0,3	60,72±1,86	117,1±0,6	58±0,00	63,30±0,42

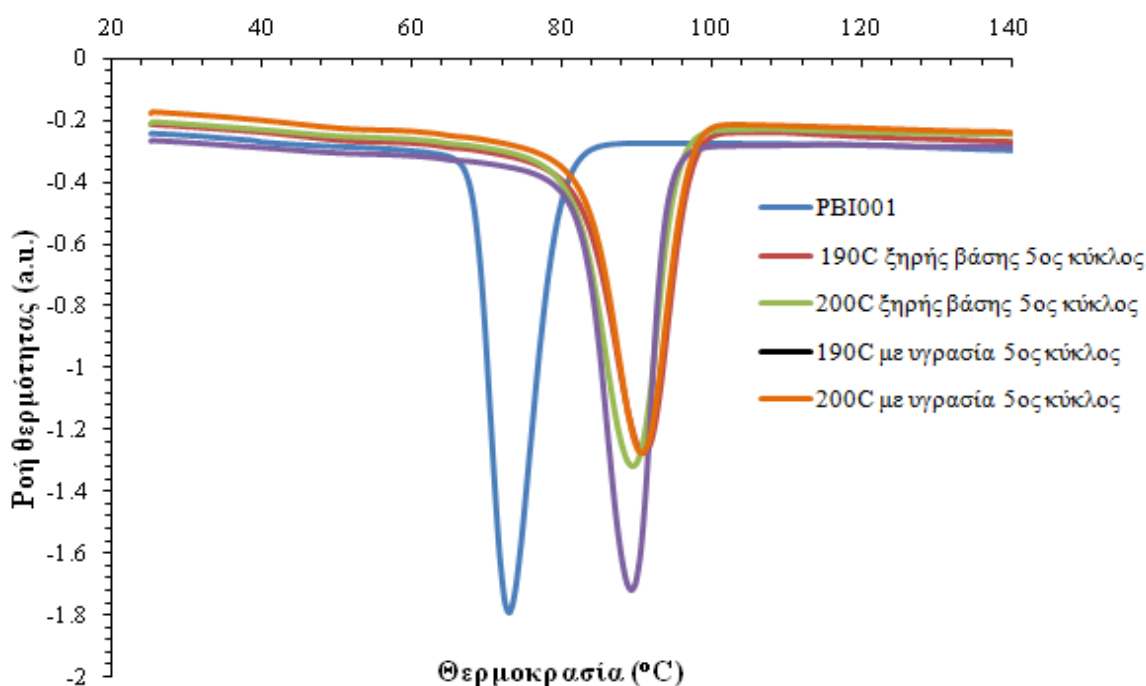


**Γράφημα 20:** Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης για τα προϊόντα του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής

Οι McKee et al. [22] σε δημοσίευσή τους αναφέρουν πως η αύξηση της τιμής του σημείου τήξης συνδέεται με τη δημιουργία πλευρικών διακλαδώσεων (side branching), όπως στην περίπτωση των πολυ(α-ολεφινών) με την αύξηση του μήκους των πλευρικών διακλαδώσεων μέσω της διαδοχικής εισαγωγής ατόμων άνθρακα στις πλευρικές αλυσίδες. Η αύξηση του σημείου τήξης στην περίπτωση αυτή αποδίδεται στις αυξημένες στερεοχημικές παρεμποδίσεις που λαμβάνουν χώρα λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ομάδων μεθυλενίου, η οποία ασκεί έντονη επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά του πολυμερούς. Οι ερευνητές τονίζουν ακόμη πως είναι δυσχερές η κατηγοριοποίηση των επιπτώσεων των διακλαδώσεων στις θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς, αφού δεν έχει καθοριστεί το όριο διάκρισης των διακλαδώσεων μεγάλου μήκους (long chain



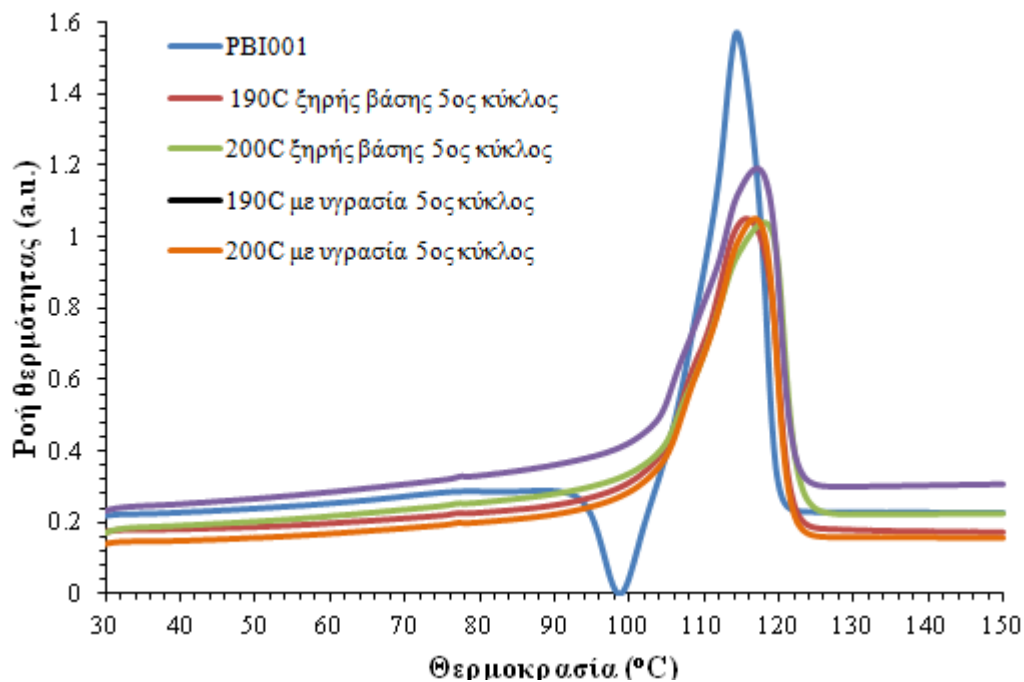
branching) από τις διακλαδώσεις μικρού μήκους (short chain branching). Επισημαίνουν μάλιστα το κενό που υπάρχει στη βιβλιογραφία για τον τομέα αυτό και την αναγκαιότητα διεξαγωγής εκτενών μελετών που σχετίζονται με την κρυσταλλικότητα και τις θερμικές ιδιότητες των πολυεστέρων.



**Γράφημα 21:** Ο κύκλος ψύξης για τα προϊόντα του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής

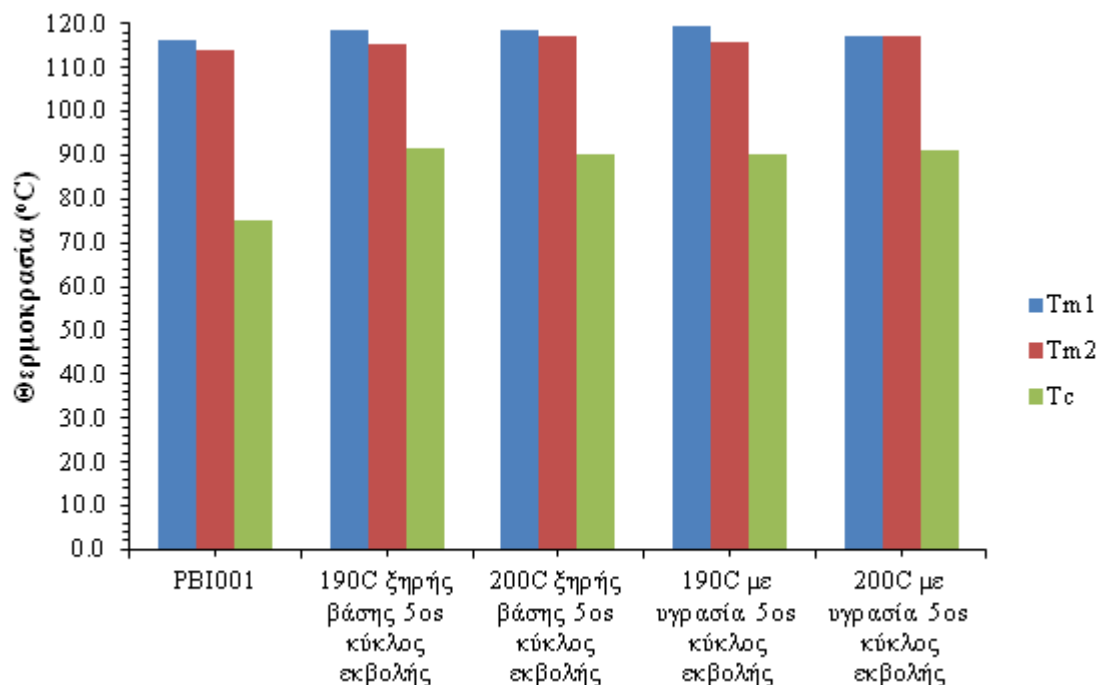
Παρατηρώντας το γράφημα του κύκλου ψύξης, βλέπουμε ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των προϊόντων εκβολής βρίσκεται και για τις τέσσερις ποιότητες στους 90 °C περίπου. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των τεσσάρων εκβαλλόμενων προϊόντων είναι αυξημένη κατά 20,7 % σε σχέση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του παρθένου PBI001. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Wang et al. [9]. Στη δημοσίευσή τους αναφέρουν πως η εισαγωγή διακλαδώσεων μεγάλου μήκους στο μόριο του PBS οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και επιταχύνει την κρυσταλλοσιμότητά του. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός ότι οι διακλαδώσεις λειτουργούν σαν αντιδραστήρια πυρήνωσης κατά τη φάση της κρυστάλλωσης.

Τέλος, με την πραγματοποίηση του δεύτερου κύκλου θέρμανσης γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι τα προϊόντα της εκβολής δεν επιστρέφουν ποτέ στο σημείο τήξης του παρθένου. Θεωρητικά με τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης εξαλείφεται το θερμικό ιστορικό του PBS και το σημείο τήξης αποτελεί πλέον εγγενές χαρακτηριστικό του υλικού. Όμως αυτό δε συμβαίνει στην παρούσα περίπτωση, υπογραμμίζοντας την αναντιστρεπτότητα του φαινομένου. Η μοριακή δομή και κατ' επέκταση και τα εγγενή χαρακτηριστικά του PBS έχουν πλέον αλλάξει.

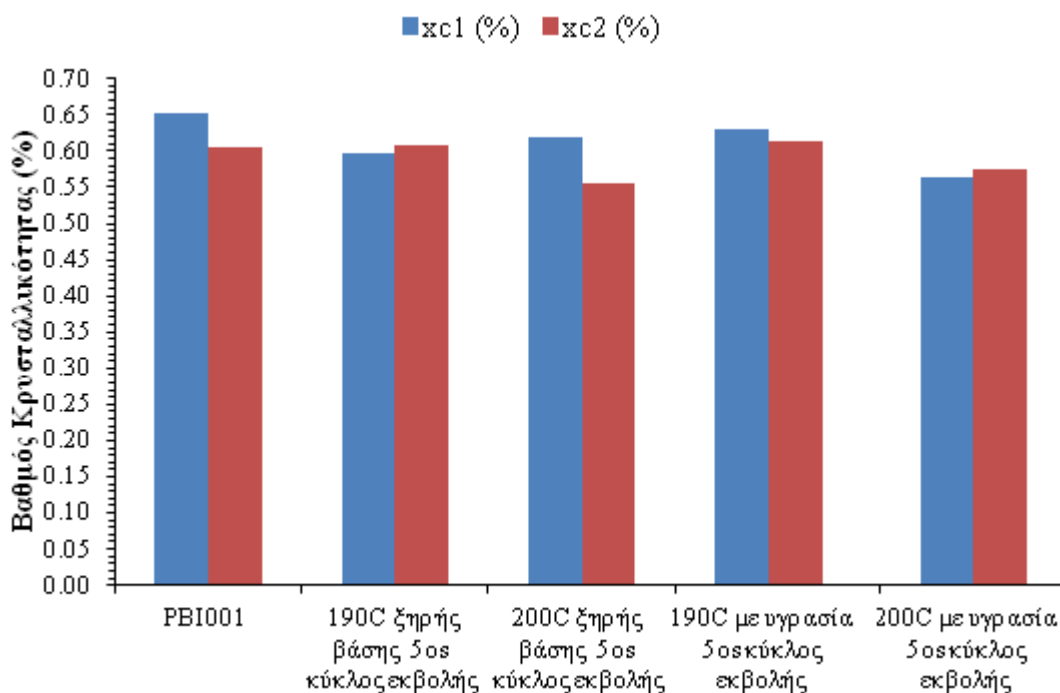


**Γράφημα 22:** Ο δεύτερος κύκλος θέρμανσης για τα προϊόντα του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής

Τέλος ακολουθούν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που συνοψίζουν τα όσα αναφέρθηκαν και παραπάνω περί της εξέλιξης των σημείων τήξης, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (γράφημα 23) και του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά την 1<sup>η</sup> και τη 2<sup>η</sup> θέρμανση (γράφημα 24), στη διάρκεια του κύκλου ψύξης-θέρμανσης του DSC.



**Γράφημα 23:** Συγκεντρωτικό γράφημα των αλλαγών που σημειώνονται στις θερμικές ιδιότητες του PBS κατά τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής



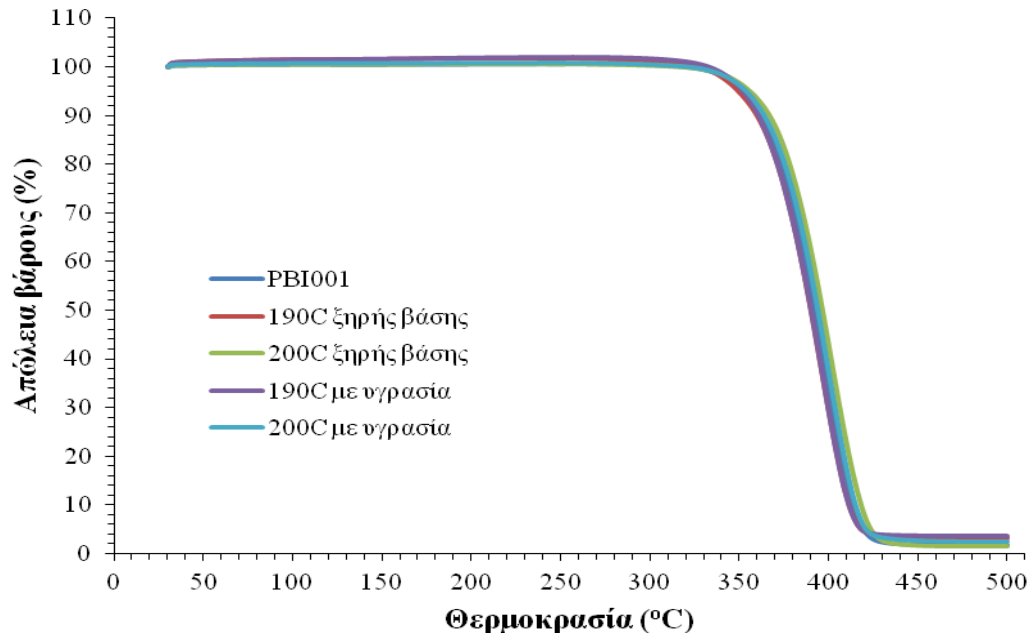
**Γράφημα 24:** Η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο θέρμανσης για τα προϊόντα του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής

### 5.3.2 Προσδιορισμός της θερμικής σταθερότητας των εκβαλλόμενων προϊόντων μέσω της ανάλυσης TGA

Από τα δεδομένα του πίνακα 25 αλλά και από το συγκεντρωτικό γράφημα της απώλειας μάζας των προϊόντων εκβολής του PBI001 συναρτήσει της θερμοκρασίας (γράφημα 25) παρατηρείται ότι η θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης παραμένει σταθερή στα επίπεδα του παρθένου, δηλαδή στη θερμοκρασία των 400 °C (οι καμπύλες της απώλεια βάρους συμπίπτουν).

**Πίνακας 25:** Η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των προϊόντων εκβολής του 5<sup>ου</sup> κύκλου του PBI001

Δείγμα	T <sub>d</sub> (°C)
Παρθένο	400,8±0,5
190C ξηρής βάσης	399,0±0,9
200C ξηρής βάσης	401,1±2,6
190C, RH=50%	399,1±0,7
200C, RH=50%	402,2±0,8



**Γράφημα 25:** Συγκριτικό γράφημα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα προϊόντα εκβολής του 5<sup>ου</sup> κύκλου του PBI001

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΛΟΓΟΣ

### 6.1 Σκοπός

Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε δύο σκέλη: στη μελέτη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του πολυ(ηλεκτρικού βουτυλεστέρα) (PBS) με στόχο την εφαρμογή της τεχνικής αυτής ως τελικό στάδιο διεργασιών πολυμερισμού του PBS και στη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησής του κατά την εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής με στόχο την ανάπτυξη τεχνολογιών ανακύκλωσης για το βιοπολυμερές αυτό. Και τα δυο σκέλη αποτελούν προκαταρκτικές μελέτες των αντίστοιχων διεργασιών με στόχο την κατάστροψη κατάλληλων συνθηκών μεταπολυμερισμού και ανακύκλωσης.

#### 6.1.1 Ανάπτυξη διεργασιών μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης PBS

Η μελέτη του μεταπολυμερισμού στερεάς κατάστασης του PBS εστιάζει στην επίδραση που έχουν η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, το σωματιδιακό μέγεθος, ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου, ο βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα και φυσικά η επιλογή της διάταξης ΠΣΚ στα τελικά προϊόντα του ΠΣΚ. Ως προπολυμερή χρησιμοποιήθηκαν PBS πετροχημικού και βιολογικού ηλεκτρικού οξέος.

Το βασικότερο συμπέρασμα που προκύπτει από τις πειραματικές δοκιμές, είναι ότι η θερμοκρασία αντίδρασης είναι ίσως ο πιο καθοριστικός παράγοντας στην περίπτωση του ΠΣΚ του PBS. Η πιο πετυχημένη δοκιμή του ΠΣΚ πραγματοποιήθηκε έχοντας ως προπολυμερές 5 g PBS πετροχημικής προέλευσης, στους 110 °C, για 24 h στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης με σταθερή ροή αζώτου στα 500 mL min<sup>-1</sup>. Για τη δοκιμή αυτή η διαφορά της θερμοκρασίας αντίδρασης ( $T_{\text{μεταπολ.}}$ ) από το σημείο τήξης του πολυμερούς ( $T_m$ ) είναι περίπου 3 °C και η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους ήταν της τάξεως του 114 %, ενώ το μοριακό βάρος αυξήθηκε από  $M_n = 34782$  και  $M_w = 68088$  σε  $M_n = 86161$  και  $M_w = 183282$  g mol<sup>-1</sup> (αύξηση της τάξεως του 148%), διατηρώντας το δείκτη πολυδιασποράς πλησίον της θεωρητικής τιμής 2. Επομένως για διαφορά  $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$  ίση με 3 °C η κινητικότητα των αλυσίδων του συγκεκριμένου αλειφατικού πολυεστέρα είναι ιδανική για τη δημιουργία νέων εστερικών δεσμών. Αντίθετα, στην περίπτωση του PBS βιολογικού ηλεκτρικού οξέος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε  $T_m - T_{\text{μεταπολ.}}$  ίση με 6 °C, οι οποίες δεν οδήγησαν στο ίδιο επιτυχημένο αποτέλεσμα: η μεγαλύτερη επιτευχθείσα αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες ήταν μόλις 17%.

Και στις δύο περιπτώσεις των προπολυμερών, οι διεργασίες σε φέρον αέριο κρίνονται αποδοτικότερες σε σχέση με τις διεργασίες υπό κενό, οι οποίες δεν οδήγησαν σε μεγάλη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις καταγράφηκε και μείωση του εσωτερικού ιξώδους, η οποία παραπέμπει σε υδρολυτική αποικοδόμηση του υλικού. Μια επιπλέον παράμετρος που εξετάστηκε για τη διεργασία φέροντος αερίου ήταν και ο βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα. Διαπιστώθηκε ότι για τον εργαστηριακό αντιδραστήρα στερεάς κλίνης 120 ml μεγάλη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους μπορεί να επιτευχθεί όταν η χρησιμοποιούμενη ποσότητα κυμαίνεται μεταξύ των 15 g και των 20 g και όταν ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου είναι περίπου ίσος με 900 mL min<sup>-1</sup>. Αντίθετα η χρήση ποσότητας της τάξεως των 40-50 g υποβαθμίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του PBS, προκαλώντας το χρωματισμό του και τη μείωση στο εσωτερικό του ιξώδες. Γίνεται δηλαδή αντιληπτό ότι ο ρυθμός διαβίβασης του φέροντος αερίου

είναι πολύ σημαντικός για την ομαλή διεξαγωγή των αντιδράσεων ΠΣΚ και την αποφυγή της υδρόλυσης των εστερικών δεσμών. Μελλοντικά οι προσπάθειες θα πρέπει να επικεντρωθούν στη βελτιστοποίηση των συνθηκών ΠΣΚ στον αντιδραστήρα στερεάς κλίνης.

Τέλος, ανεξάρτητα της αύξησης ή όχι του μοριακού βάρους, ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης λειτούργησε ως τεχνική κρυστάλλωσης του στερεού προπολυμερούς, οδηγώντας σε αναδιάταξη των κρυσταλλικών περιοχών και δημιουργώντας τελειότερους κρυστάλλους υψηλότερου σημείου τήξης, όπως αποτυπώνεται και στις καμπύλες τήξης κατά την 1<sup>η</sup> θέρμανση στο DSC. Στην περίπτωση του PBS πετροχημικού ηλεκτρικού οξέος ( $M_n = 35000$ ) ο βαθμός κρυσταλλικότητας παρέμεινε σταθερός, χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις, ενώ στην περίπτωση του PBS βιολογικού ηλεκτρικού οξέος ( $M_n = 29000$ ) ο μεταπολυμερισμός στερεάς κατάστασης οδήγησε σε αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας από 67% σε 78% (αύξηση της τάξεως του 16%), πιθανότατα λόγω του μικρότερου μοριακού του βάρους και της μεγαλύτερης ευχέρειας των αλυσίδων του να αναδιοργανωθούν σε πιο τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η επίδραση του μοριακού βάρους του προπολυμερούς δεν έχει αποσαφηνιστεί ακόμα. Στην κατανόηση της επίδρασης του παράγοντα αυτού θα βοηθήσει η διεξαγωγή πειραμάτων στη δοκιμασμένη θερμοκρασιακή διαφορά των 3 °C έχοντας ως προπολυμερές το PBS βιολογικού ηλεκτρικού οξέος. Ομοίως, δεν έχει προσδιοριστεί ακόμα η επίδραση της κοκκομετρίας στο ρυθμό διεξαγωγής του ΠΣΚ. Προς αυτή την κατεύθυνση κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή συμπληρωματικών πειραμάτων, με προπολυμερές μικρότερης κοκκομετρίας ( $\leq 1,4$  mm ή  $\leq 1,7$  mm).

### **6.1.2 Μελέτη της θερμομηχανικής αποικοδόμησης του PBS με σκοπό την ανάπτυξη διεργασιών ανακύκλωσης**

Η εκτέλεση διαδοχικών κύκλων εκβολής του PBS χωρίς τη χρήση σταθεροποιητών αποτελεί κρίσιμο έλεγχο της δυνατότητας επανεπεξεργασίας ενός υλικού ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί μηχανική ανακύκλωση. Συνδέεται με τη θερμο-μηχανική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς και ασκεί τεράστια επίδραση στη ρεολογική του συμπεριφορά, καθώς το πολυμερές μπορεί να αποικοδομηθεί μέσω σχάσης των αλυσίδων ή μέσω της δημιουργίας διακλαδώσεων ή σταυροδεσμών και ανάλογα με το μηχανισμό μπορεί να προταθεί κατάλληλη προστασία του υλικού. Ως πρώτη ύλη για την εκτέλεση των διαδοχικών κύκλων εκβολής χρησιμοποιήθηκε εμπορικός πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) πετροχημικού διοξέος ξηρής βάσης ή αφού έχει υποστεί προσυντήρηση προς απόκτηση ποσοστού υγρασίας ίσου με 50%, στη θερμοκρασία των 190 και 200 °C.

Στην περίπτωση του PBS πετροχημικού ηλεκτρικού οξέος, διαπιστώθηκε ο μηχανισμός της δημιουργίας διακλαδώσεων κατά τη θερμομηχανική αποικοδόμησή του, και η αλλαγή αυτή μεταφράζεται σε φαινόμενη αύξηση του μοριακού βάρους, ειδικά στα προϊόντα του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, στην απότομη μείωση του δείκτη ροής τήγματος, ακόμα και μετά τη διεξαγωγή του 1<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, και στα χρωματογραφήματα της ανάλυσης GPC, όπου καταγράφεται μια δεύτερη κορυφή, η οποία αντιπροσωπεύει τη δημιουργία «ενός νέου πληθυσμού μεγάλου μοριακού βάρους».

Ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, τα προϊόντα εκβολής σταδιακά αποκτούν έναν υποκίτρινο χρωματισμό και είναι έκδηλο το φαινόμενο του δέρματος καρχαρία (shark skin), ειδικά κατά την εκτέλεση του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής.

Ο βαθμός αποικοδόμησης των προϊόντων εκβολής στη θερμοκρασία των 200 °C, είναι ελαφρώς ενισχυμένος σε σχέση με τα προϊόντα εκβολής στη θερμοκρασία των 190 °C, σημειώνοντας πιο απότομη μείωση στο δείκτη ροής τήγματος και μεγαλύτερη αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες. Επίσης, αντιπαραβάλλοντας τις ποιότητες του PBS ξηρής βάσης και με υγρασία, καταγράφεται η ίδια συμπεριφορά. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η διεξαγωγή επιπρόσθετων κύκλων εκβολής σε υψηλότερες θερμοκρασίες, για να επιβεβαιωθεί ο μηχανισμός αποικοδόμησης αλλά και για να διαπιστωθεί κάποια φανερή διαφορά στην αποικοδόμηση της ποιότητας με υγρασία σε σχέση με τη ποιότητα ξηρής βάσης.

## 6.2 Μελλοντικές επεκτάσεις

### 6.2.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στον μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του PBS

Όσον αφορά στο μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης των προπολυμερών PBS από ανανεώσιμες πηγές, υπάρχουν πολλές βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν, αφού η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους και κατ' επέκταση του μοριακού βάρους στην περίπτωση του PBS βιολογικού διοξέος δεν ήταν το ίδιο ικανοποιητική με αυτή του PBS πετροχημικής προέλευσης. Στη μη ικανοποιητική έκβαση των δοκιμών ΠΣΚ στην περίπτωση του PBS βιολογικού διοξέος πιθανόν συμβάλλουν τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 4.2.1, το PBS είναι ένα ιδιαίτερα θερμοευαίσθητο υλικό, και η θερμότητα που αναπτύσσεται κατά την κοπή του οδηγεί σε πιθανές αντιδράσεις πολυμερισμού, οι οποίες επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητές του. Έτσι ως πρωταρχικός στόχος αναδεικνύεται η εξεύρεση των βέλτιστων συνθηκών κοπής της μάζας του PBS βιολογικού διοξέος. Προς αυτή την κατεύθυνση θα διεξαχθούν δοκιμές κοπής του υλικού παρουσία υγρού αζώτου.

Ο στόχος της εξεύρεσης της βέλτιστης θερμοκρασίας διεξαγωγής ΠΣΚ δεν έχει επιτευχθεί ακόμα και εκτιμάται ότι η διεξαγωγή του σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα δώσει καλύτερα αποτελέσματα, λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας των αλυσίδων. Προς αυτή την κατεύθυνση ίσως βοηθήσει η διεξαγωγή του ΠΣΚ σε δύο στάδια, όπως γίνεται κατά τον ΠΣΚ του PA-6 [28]. Στο πρώτο στάδιο γίνεται μετατόπιση του σημείου τήξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η οποία είναι συνυφασμένη με το φαινόμενο της ανόπτησης που λαμβάνει χώρα κατά τον ΠΣΚ. Στο δεύτερο στάδιο, η αντίδραση μπορεί να διεξαχθεί σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγώντας σε προϊόντα μεγαλύτερου μοριακού βάρους με καλύτερη ποιότητα κρυστάλλων. Επίσης θα μπορούσαν να γίνουν δοκιμές του ΠΣΚ για μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης, αφού αυξημένοι χρόνοι αντίδρασης οδηγούν σε καλύτερη ποιότητα κρυστάλλων, λόγω της αναδιοργάνωσής τους κατά τη δευτερογενή κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα στο ΠΣΚ.

Ακόμη θα μπορούσε να δοκιμαστεί η χρήση καταλύτη κατά τον ΠΣΚ με προτεραιότητα τον υδροξυ-φαινυλο-άλκυλο φωσφινικό εστέρα ή μονοεστέρα (Irganox ®1222 και 1425), του οποίου η

χρήση στον ΠΣΚ δίνει πολύ καλά αποτελέσματα [28]. Η εισαγωγή του καταλύτη μπορεί να γίνει όταν το PBS φέρεται σε κατάσταση τήγματος και με τη βοήθεια του μονοκόχλιου εκβολέα να επιτευχθεί η ομογενοποίηση του υλικού [53]. Επίσης μια άλλη εναλλακτική είναι η χρήση καταλυτών τιτανίου, που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του PBS. Τα χρησιμοποιηθέντα δείγματα στο πλαίσιο εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχουν ήδη ενσωματωμένα σωματίδια καταλύτη τιτανίου, καθώς η εταιρεία ARD χρησιμοποιεί τον ανωτέρω καταλύτη κατά τη σύνθεση του PBS μέσω της τεχνικής τήγματος. Πάντως η επιτυχής επιλογή καταλύτη θα αυξήσει σημαντικά το ρυθμό αντίδρασης και θα συντελέσει στη μείωση του χρόνου αντίδρασης, βοηθώντας παράλληλα στην ελαχιστοποίηση του λειτουργικού κόστους. Η πιθανή επίτευξη του αποτελέσματος αυτού σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης θα καταστήσει την παραγωγή του PBS μέσω του ΠΣΚ περισσότερο δελεαστική για τη βιομηχανία και ανταγωνιστική σε σχέση με τις μεθόδους παραγωγής του PBS που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος.

Ενδιαφέρουσα κρίνεται επίσης η μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους των προπολυμερών. Θα μπορούσε να δοκιμαστεί η χρήση προπολυμερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους και η χρήση ολιγομερών. Ιδιαίτερη μέριμνα πρέπει να δοθεί στον προσδιορισμό του θερμοκρασιακού προφίλ των πρώτων υλών, γιατί το σημείο τήξης τους και η διαφορά τους από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης είναι οι ιδιότητες-κλειδί που καθορίζουν το θερμοκρασιακό εύρος των δοκιμών και την κρυσταλλωσιμότητα των προϊόντων [22, 28].

Ως προς το τεχνικό σκέλος του πειράματος, υπάρχουν διάφορες διαδικασίες που θα μπορούσαν να βελτιωθούν. Εν πρώτοις, θα μπορούσε να γίνει πέρα από την ανάλυση ακραίων  $-COOH$  και ανάλυση ακραίων  $-OH$ . Έτσι θα ποσοτικοποιηθεί η ιδανική αναλογία  $-COOH/-OH$  που θα οδηγήσει σε αυξημένα μοριακά βάρη. Για το PET έχει ήδη βρεθεί πώς όταν η αναλογία αυτή είναι μεγαλύτερη από 0,5, σημειώνεται μεγάλη αύξηση στο μοριακό βάρος [28]. Προς αυτή την κατεύθυνση προτείνεται η εφαρμογή της μεθόδου UV-VIS, η οποία επιστρατεύεται για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων [67].

Όσον αφορά στην ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο DSC, ενδιαφέρον θα είχε η παρακολούθηση της πορείας του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, αφού προς το παρόν δεν είναι διακριτό για το σύνολο των δειγμάτων και δε μπορεί να βρεθεί η επίδραση από ασκεί ο ΠΣΚ στην ιδιότητα αυτή. Η ίδια ομάδα [6] προτείνει τη διεξαγωγή του κύκλου ψύξης-θέρμανσης και στη συνέχεια την απότομη ψύξη του δείγματος από κατάσταση τήγματος και την επανάληψη της ανάλυσης εκ νέου. Τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά αφού με τον επαναληπτικό κύκλο το σημείο υαλώδους μετάπτωσης ήταν πλέον έκδηλο. Ακόμη θα μπορούσε να δοκιμαστεί η εφαρμογή της μεθόδου MDSC (Modulated DSC) για τα προϊόντα του ΠΣΚ, για περισσότερο ενδελεχή μελέτη του μοντέλου τήξης-ανακρυστάλλωσης, το οποίο ερεύνησαν επισταμένα οι Wang et al. [3], και να επιβεβαιωθεί η λειτουργία του ΠΣΚ ως τεχνική ανόπτησης. Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των κρυστάλλων του PBS, πριν και μετά τη διεξαγωγή των δοκιμών ΠΣΚ, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

## 6.2.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του PBS

Η μελέτη των ιδιοτήτων των εκβαλλόμενων προϊόντων του PBS είναι πολύ σημαντική καθώς αναμένεται μελλοντικά ραγδαία αύξηση στη ζήτησή του ως υλικό συσκευασίας. Όμως για να



καθιερωθεί στο χώρο της πλαστικής συσκευασίας πρέπει να γίνει ενδελεχής μελέτη της μετανάστευσης των προσθέτων, της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας του υλικού σε ανακύκλωση. Όπως διαπιστώθηκε από την ανάλυση των ιδιοτήτων του 5<sup>ου</sup> κύκλου εκβολής, το υλικό υποβαθμίζεται ποιοτικά και παρατηρείται αναντίστρεπτη αλλαγή της μοριακής του δομής, λόγω της δημιουργίας διακλαδώσεων.

Για την βαθύτερη κατανόηση του μηχανισμού της θερμο-μηχανικής αποικοδόμησης του PBS και την επιβεβαίωση της δημιουργίας διακλαδώσεων, την ταυτοποίηση της δομής τους αλλά και την ενδεχόμενη ποσοτικοποίησή τους θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν τεχνικές όπως η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR) και η φασματοφωτομετρία UV-VIS [67]. Η χρήση της τεχνικής FT-IR από τις ερευνητικές ομάδες των Pohl [50] και Hinsken [51] για την καταγραφή των αλλαγών που παρατηρούνται κατά την αποικοδόμηση του HDPE, το οποίο αποικοδομείται με μηχανισμό δημιουργίας διακλαδώσεων, είναι πολύ υποσχόμενη και για την περίπτωση του PBS. Ακόμη ενδιαφέρον θα είχε η παρατήρηση της μεταβολής των μορφολογικών χαρακτηριστικών των εκβαλλόμενων προϊόντων του PBS, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Σε επόμενο στάδιο λοιπόν η έρευνα κρίνεται σκόπιμο να επικεντρωθεί στην εξεύρεση τεχνικών για τη σταθεροποίηση του μοριακού βάρους, τον έλεγχο του φαινομένου της δημιουργίας διακλαδώσεων και τη διατήρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων του εκβαλλόμενου PBS.

Αυτή τη στιγμή δεν υπάρχει διαθέσιμη βιβλιογραφία που να σχετίζεται με την εφαρμογή τεχνικών ανασταθεροποίησης του PBS κατά τη μηχανική του ανακύκλωση. Θα ήταν χρήσιμο να βρεθούν τα κατάλληλα πρόσθετα, τα οποία θα διατηρήσουν τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού κατά την επεξεργασία του σε υψηλές θερμοκρασίες και αν είναι δυνατόν να βελτιώσουν τη μηχανική του συμπεριφορά. Στην περίπτωση του PBS, κατά την αποικοδόμηση του οποίου δημιουργούνται διακλαδώσεις των αλυσίδων, η τεχνική ανασταθεροποίησης που θα επιλεγεί θα πρέπει να είναι προσαρμοσμένη (tailor-made) και να μπορεί να ελέγξει αποτελεσματικά τα φαινόμενα που συνδέονται με τη θερμομηχανική αποικοδόμηση του PBS. Για την ανασταθεροποίηση του PBS θα μπορούσε να δοκιμαστεί η χρήση σταθεροποιητών της εταιρείας Ciba Specialty Chemicals GmbH, Ciba<sup>®</sup> RECYCLOSTAB<sup>®</sup> 411 και Ciba<sup>®</sup> RECYCLOSORB<sup>®</sup> 550, οι οποίοι βοηθούν στη διατήρηση της ρεολογικής σταθερότητας του HDPE, το οποίο αποικοδομείται με δημιουργία διακλαδώσεων και σταυροδεσμών [56, 57, 58, 36]. Παράλληλα με τους ανωτέρω σταθεροποιητές θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σταθεροποιητές φωσφικής βάσης, όπως μίγματα των σταθεροποιητών Ultranox 626 and Ultranox 276, οι οποίοι αναστέλλουν τον υποκίτρινο χρωματισμό των εκβαλλόμενων προϊόντων, όπως παρατηρείται και κατά την εκβολή του PBS. Τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα είναι και αυτά απαραίτητα, ώστε να αποφευχθεί η πραγματοποίηση των αντιδράσεων οξειδωσης [57, 58].

Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι η εξεύρεση του κατάλληλου συστήματος ανασταθεροποίησης είναι εξαιρετικά περίπλοκη υπόθεση, με την έννοια ότι όλα τα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα θα πρέπει να δρουν συνδυαστικά υπό την παρουσία του κατάλληλου συμβατοποιητή. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας του PBS, ο οποίος αποτρέπει την ικανοποιητική αλληλεπίδραση. Εξαιρετικά μεγάλης σημασίας θα ήταν να μην αγνοηθεί το γεγονός ότι το PBS προορίζεται για χρήση στην πλαστική συσκευασία τροφίμων, όπου το ζήτημα της βιοσυμβατότητας και η αποφυγή του φαινομένου μετανάστευσης προσθέτων είναι κρίσιμα.

## Βιβλιογραφία

- [1] Xu J, BH. G. Microbial Succinic Acid, Its Polymer, Poly(butylene succinate), and Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. 2002; 14: 347-384.
- [2] Ichikawa Y, T. M. Bionolle (Polybutylenesuccinate). *Adv. Polym. Sci.* 2012; 245: 285–314.
- [3] Wang G, Guo B, Li R. Synthesis, Characterization, and Properties of Long-Chain Branched Poly(butylene succinate). *J Appl. Polym. Sci.* 2012; 124: 1271–1280.
- [4] Qiu Z, Komura M, Ikehara T, Nishi T. DSC and TMDSC study of melting behavior of poly(butylenes succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer* 2003; 44: 7781-7785.
- [5] Wang X, Zhou J, Li L. Multiple melting behavior of poly(butylenes succinate). *European Polymer Journal* 2007; 43: 3163-3170.
- [6] Chrissafis K, Paraskevopoulos K, Bikiaris D. Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylenes succinate): Comparative Study. *Thermochimica Acta* 2005; 435: 142-150.
- [7] Lindstrom A, Albertsson A, Hakkarainen M. Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate). *Polym Degrad Stab* 2004; 83: 487–493.
- [8] Bikiaris D, Papageorgiou G, Achilias D. Synthesis and comparative studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym Degrad Stab* 2006; 91: 31-43.
- [9] Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος «Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009, σελ. 44-47, 83-87.
- [10] Μ. Οξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι ανάλυσης- Οπτικές Μέθοδοι», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1987 σελ.
- [11] ASTM D 2857-70 Dilute Solution viscosity of Polymers
- [12] Bikiaris D, Papageorgiou G, Achilias D. Synthesis and comparative biodegradability of three poly(alkylene succinate)s. *Polym Degrad Stab* 2006; 91: 31-43.
- [13] Jacquel N, Freyermouth F, Fenouillot F, Rousseau A, Pascault J P, Fuertes P, Saint Loup R, Sunthesis and Properties of Poly(butylenes succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. *J Polym sci* 2011; 49: 5301-5312.
- [14] 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.
- [15] Xu S, Shia Y, Zhao J, Jianga S, Yang W. Chain extension of adipic acid and (or) succinic acid/butanediol polyesters with 2,2-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) and adipoylbiscaprolactamate combined chain extenders. *Polym. Adv. Technol.* 2011; 22: 2360 –2367.
- [16] Zhao J, Li K, Yang W. Chain Extension of Polybutylene Adipate and Polybutylene Succinate with Adipoyl- and Terephthaloyl-Biscaprolactamate. *J Appl Polym Sci* 2007; 106:590–598.
- [17] Huang C, Luo S, Xu S, Zhao J, Jiang S, Yang W. Catalyzed Chain Extension of Poly(butylene adipate) and Poly(butylene succinate) with 2,2-(1,4-Phenylene)-bis(2-oxazoline). *J Appl Polym Sci* 2010; 115: 1555–1565.
- [18] Tan L, Chen Y, Zhou W, Nie H, Li F, He X. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation. *Polym Degrad Stab* 2010; 95: 1920-1927.

- [19] Ye S, Tan L, Chen Y, Wei J, Zhou W. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene Succinate)-co-Oligo(L-Valine) Copolyesters Via Direct Melt Transesterification. *J Appl Polym Sci* 2012; 1-8.
- [20] Tan L, Chen Y, Zhou W, Nie H, Ye S. Characterization of the Mechanical Properties, Crystallization, and Enzymatic Degradation Behavior of Poly(butylene succinate-co-ethyleneoxide-co-DL-lactide) Copolyesters. *J Appl Polym Sci* 2012; 123: 2272–2282.
- [21] Nikolic M, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polym Degrad Stab* 2001; 74: 263–270.
- [22] McKee M, Unal S, Wilkes G, Long T. Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance. *Prog Polym Sci* 2005; 30: 507-539.
- [23] Kim M, Kim K, Jin H, Park J, Yoon J. Biodegradability of ethyl and n-octyl branched poly(ethylene adipate) and poly(butylenes succinate). *Europ Polym J* 2001; 37: 1843-1847.
- [24] Han Y-K, Um J K, Im S S, Kim B C. Synthesis and characterization of high molecular weight branched PBA. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2001; 39: 2143-50.
- [25] <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2012/07/sdk-starts-bio-pbs-sampling.html>
- [26] <http://www.ptonline.com/articles/biodegradable-polyesters-packaging-goes-green>
- [27] <http://www.biodeg.net/bioplactic.html>
- [28] Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D, Solid state polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30: 10–37.
- [29] Encyclopedia of Polymer Science, Vol 05 263-285, Vol 07 504-510.
- [30] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable Polymers. *Materials* 2009; 2: 307-344.
- [31] Ishioka, R., Ichikawa Y., (2006) Aliphatic polyesters: "Bionolle" in *Polyesters III: Applications and Commercial Products* by Yoshiharu Doi and Alexander Steinbüchel, Volume 4, 2006, John Wiley & Sons.
- [32] Ferrito S J. *Encyclopedia of Chromatography, Second Edition*, CRC Press 2005, p.1312-1314.
- [33] Jenkins A D. "Polymer Science", North-Holland Publishing Company, 1972, p. 149-153.
- [34] Painter P C, Coleman M M. "Fundamentals of Polymer Science: An introduction Test", Lancaster Parel Technomic. 343-352.
- [35] Βουγιούκα Σ., «Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2012, σελ. 26-28, 116-133, 169-170.
- [36] Καρτάλης Χ. Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών: Εφαρμογή τεχνολογίας ανάτηξης/ανασταθεροποίησης σε απορρίμματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου. Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ Τόμος Ι, Αθήνα 2001.
- [37] Αθηνά Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004. σελ. 74-78, 142-154, 158-159, 213-215.
- [38] Βουγιούκα Σ., Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
- [39] Kim H S, Yang H S, Kim H J. Biodegradability and Mechanical Properties of Agro-Flour-Filled Polybutylene Succinate Biocomposites. *J Appl Polym Sci* 2005; 97: 1513–1521.
- [40] Kim H S, Kim H J, Lee J W, Choi I G. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polym Degrad Stab* 2006; 91: 1117-1127.
- [41] Lee C W, Kimura Y, Chung J D. Mechanism of Enzymatic Degradation of Poly(butylene succinate). *Macromol. Res.* 2008; 16: 651-658.
- [42] [http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic\\_mulch](http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic_mulch)
- [43] [http://www.agrobiobase.com/-Biomaterials-database-?base=2&exec&lang=en&bdd\\_include=produit\\_page&id=263](http://www.agrobiobase.com/-Biomaterials-database-?base=2&exec&lang=en&bdd_include=produit_page&id=263)

- [http://books.google.gr/books?id=75h7riUYxokC&pg=PA19&lpg=PA19&dq=bionolle+presentation&source=bl&ots=tR0mk6le\\_M&sig=tvE9bEy2bISi78FQR1TsO3FFPuQ&hl=en&sa=X&ei=ZZ9cUPb-E4TCtAae34DwBA&ved=0CEgQ6AEwBg#v=onepage&q&f=false](http://books.google.gr/books?id=75h7riUYxokC&pg=PA19&lpg=PA19&dq=bionolle+presentation&source=bl&ots=tR0mk6le_M&sig=tvE9bEy2bISi78FQR1TsO3FFPuQ&hl=en&sa=X&ei=ZZ9cUPb-E4TCtAae34DwBA&ved=0CEgQ6AEwBg#v=onepage&q&f=false)
- [44] Bruce L. Fundamental Modeling of Solid-State Polymerization Process Systems for Polyesters and Polyamides. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg 2005: 174, 193-195.
- [45] Yasuniwa M, Satou S. Multiple melting behavior of Poly(butylenes succinate). I. Thermal Analysis of Melt- Crystallized Samples. *J Appl Polym Sci* 2002; 40: 2411-2420.
- [46] Kuwabara K, Gan Z, Nakamura T, Abe H, Doi Y. Temperature dependence of the molecular motion in the crystalline region of biodegradable poly(butylenes adipate), poly(ethylene succinate), and poly(butylenes succinate). *Polym Degrad Stab* 2004; 84:105-114.
- [47] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satou T, Jura K. Multiple melting behavior of Part II Thermal Analysis of Isothermal Crystallization and Melting Process. *J Appl Polym Sci* 2005; 43: 2039-2047.
- [48] Tserki et al. Biodegradable aliphatic *Polym Degrad Stab* 2006; 91:367-376.
- [50] Hinsken H, Moss S, Pauquet J R, Zweifel H. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polym Degrad Stab* 1991; 34: 279-293.
- [51] Pohl H. The Thermal Degradation of Polyesters. *Polym Degrad Stab* 1951; 73:
- [52] Vougiouka S N, Paspaspyrides C D, Pfaendner R. Catalyzed Solid-State Polyamidation. *Macromol. Mater. Eng.* 2006; 291: 1503-1512
- [53] Wu D, Chen F, Li R. Reaction Kinetics and Simulations for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). *Macromol.* 1997; 30: 6737-6742
- [54] Endres H J, Siebert- Raths A. *Technische Biopolymere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften.* Carl Hanser Verlag, Muenchen 2009: 165, 196, 529-531.
- [55] Sharma S, Mudhoo A. *A Handbook of Applied Biopolymer Technology.* RSC publishing. 19
- [56] <http://plasticker.de/news/shownews.php?nr=1762>
- [57] Zweifel H, Maier R, Schiller M. *Plastics Additives Handbook.* Carl Hanser Verlag, Muenchen 2009: 1006
- [58] <http://www.thefreelibrary.com/Additives+for+recycling%3A+maintaining+value+the+second+time+around.-a015416091>
- [59] Kint D P, Alla A, Deloret E, Campos J, Guerra S. Synthesis, characterization, and properties of PET/PBS block copolymers. *Polym* 2003;44: 1321-1330.
- [60] Wu D, Chen F, Li R. Reaction Kinetics and simulations for Solid- State polymerization of PET. *Macrom* 1997; 30: 6737-6742.
- [61] Kim T, Lofgren E, Jabarin S. Solid-state polymerization of PET. I. Experimental study of the reaction kinetics and properties. *J Appl Polym Sci* 2003; 89:197-212.
- [62] Asheeba S T, Begum S, Raman M D. Effect of lipase in biodegrading poly(butylene succinate). *J Env Sci* 2010; 2: 1021-1029.
- [63] Ishii M, Okazaki M, Shibasaki Y, Ueda M, Teranishi T. Convenient synthesis of aliphatic polyesters by distannoxane-catalyzed polycondensation. *Biomacromolecules* 2001; 2:1267-1270.
- [64] Zhu CY, Zhang ZQ, Liu QP, Wang ZP, Jin J. Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols. *J Appl Polym Sci* 2003; 90:982-990.
- [65] Yashiro T, Kricheldorf H R, Huijser S. Syntheses of Polyesters from Succinic Anhydride and Various Diols Catalyzed by Metal Triflates. *Macromol. Chem. Phys.* 2009; 210: 1607-1616.
- [66] Azim H, Dekhterman A, Jiang Z Z, Gross R A. *Candida antarctica* lipase b-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work. *Biomacromolecules* 2006; 7:3093-3097.