



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**«Σύνθεση και χαρακτηρισμός βιοβασισμένων ομοπολυεστέρων και
συμπολυεστέρων από τερεφθαλικό οξύ, 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και 1,3-
προπανοδιόλη»**

**ΡΑΦΑΗΛ ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**«Σύνθεση και χαρακτηρισμός βιοβασισμένων ομοπολυεστέρων και
συμπολυεστέρων από τερεφθαλικό οξύ, 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και 1,3-
προπανοδιόλη»**

**ΡΑΦΑΗΛ ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΡΑΦΑΗΛ ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**«Σύνθεση και χαρακτηρισμός βιοβασισμένων ομοπολυεστέρων και
συμπολυεστέρων από τερεφθαλικό οξύ, 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και 1,3-
προπανοδιόλη»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Εκπονήθηκε στο εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας, στον Τομέα Βιομηχανικής
Χημείας και Χημείας Τροφίμων του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Χημεία,
Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Υλικών – Επιστημολογία της Χημείας του Τμήματος
Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 24/10/2022

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπληρωτής Καθηγητής Δρ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ – Επιβλέπων
καθηγητής

Καθηγητής Δρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

Καθηγητής Δρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ξανθή Τουτουνζόγλου

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε συνεργασία με το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης χρονικό διάστημα από τον Οκτώβριο του 2020 έως τον Οκτώβριο του 2022.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή και επιβλέποντα αυτής της εργασίας Δρ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, για την ευκαιρία που μου δόθηκε να συνεργαστούμε για δύο ολόκληρα χρόνια στο πλαίσιο των μεταπτυχιακών μου σπουδών και της ανάθεσης αυτού του ενδιαφέροντος και απαιτητικού ερευνητικού θέματος, ο οποίος με την καθοδήγησή του με βοήθησε να αποκτήσω τις γνώσεις που επιθυμούσα στο πεδίο της επιστήμης των πολυμερών.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δρ. Δημήτριο Μπικιάρη για την συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο στη Θεσσαλονίκη, διεκπεραιώνοντας ένα μέρος των πειραμάτων της διπλωματικής μου διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δρ. Δημήτριο Αχιλιά για την συμμετοχή του στην κρίση της διπλωματικής μου εργασίας, όπως συμμετείχε και ο Δρ. Μπικιάρης.

Ταυτόχρονα ευχαριστώ τη μεταδιδάκτορα Δρ. Αλεξάνδρα Ζαμπούλη για τη λήψη των φασμάτων ^1H -NMR και ^{13}C -NMR στο πλαίσιο του χαρακτηρισμό των υλικών και την βοήθεια που μου παρείχε για την αξιολόγηση και επεξεργασία των αντίστοιχων δεδομένων, αλλά και τη μεταδιδάκτορα Δρ. Ζωή Τερζοπούλου για την ενασχόληση και καθοδήγηση της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους υποψήφιους διδάκτορες, ιδίως την Νίκη Πουλοπούλου, μεταπτυχιακούς προπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας και του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων για την πολύτιμη βοήθεια τους στο κομμάτι των τεχνικών δυσκολιών που προέκυψαν στην διεξαγωγή των πειραμάτων και βέβαια του ευχάριστου κλίματος που επικρατούσε στα αντίστοιχα εργαστήρια.

Ένα μεγάλο και ξεχωριστό ευχαριστώ δεν θα μπορούσε να μην δοθεί στην υποψήφια διδάκτορα Ελευθερία Ξανθοπούλου η οποία όχι μόνο με βοήθησε στο μέγιστο βαθμό για την διεξαγωγή των πειραμάτων και γενικότερα της διπλωματικής μου διατριβής αλλά η συνεισφορά της για την απόκτηση των απαραίτητων εφοδίων ήταν απερίγραπτη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, για την στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια κατά τη διάρκεια των σπουδών μου διότι χωρίς αυτήν θα ήταν αδύνατη η επίτευξη των στόχων μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT.....	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	14
ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	14
2.1 Γενικές προσεγγίσεις σύνθεσης πολυεστέρων	14
2.2 Σταδιακός πολυμερισμός	15
2.3 Βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού	15
2.3.1 Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος	15
2.4 Κατηγορίες πολυεστέρων	16
2.5 Μορφοποίηση πολυμερών	17
2.5.1 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά	17
2.5.2 Εξώθηση	18
2.5.3 Εμφύσηση	18
2.6 Πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) (PATs)	19
2.6.1 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)	19
2.6.2 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT)	21
3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ	24
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ	24
3.1 Μετάβαση στη βιώσιμη οικονομία	24
3.2 Βιοδιύλιστήριο	25
3.3 Βιομάζα	26
3.3.1 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους	28
3.4 Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους	29
3.4.1 Παραγωγή βιοπροερχόμενων πλαστικών	31
3.4.2 Ταξινόμηση πλαστικών και βιοπλαστικών	31
3.5 Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών	32
3.6 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (Bio-PET)	34
3.7 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (Bio-PPT)	34
3.8 Βιοαποικοδομησιμότητα	35

4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	36
ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΙ ΑΛΚΥΛΕΝΕΣΤΕΡΕΣ) (PAFs)	36
4.1 Αντικατάσταση των πολυεστέρων από ορυκτούς πόρους με νέα βιώσιμα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.....	36
4.2 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)	36
4.3 Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων) (PAFs)	38
4.4 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF).....	39
4.4.1 Κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων και κρυσταλλική δομή του PEF.....	42
4.4.2 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF)	44
5° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	49
Συμπολυμερισμός	49
5.1 Εισαγωγή.....	49
5.2 Συμπολυεστέρες βασισμένοι στο 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA).....	50
6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	54
Κρυστάλλωση	54
6.1 Κρυστάλλωση πολυμερών	54
6.2 Κρυστάλλωση συμπολυμερών	57
6.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση	58
6.4 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα	60
6.5 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση	61
7° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	63
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
7.1 Σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.....	63
7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	65
7.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	65
7.4 Ιξωδομετρία.....	67
7.5 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X Ευρείας Γωνίας (WAXD).....	67
7.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	70
8° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	74
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	74
8.1 Φασματοσκοπική μελέτη των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF	74
8.1.1 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR).....	74
8.1.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	78

8.3 Ιξωδομετρία.....	81
8.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (WAXD)	82
8.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC): Μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και κρυστάλλωσης των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του PPT και του PPF	83
8.5.1 Θερμικές μεταβάσεις των ημικρυσταλλικών δειγμάτων, απότομα ψυγμένων από το τήγμα δειγμάτων και κρυσταλλωμένων κατά την ψύξη από το τήγμα δειγμάτων των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του PPT και του PPF	83
8.5.2 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.....	88
8.5.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF	101
8.5.4 Μελέτη τη πολλαπλότητα τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση μετά από τη ψύξη από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF .	110
8.5.5 Ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.....	113
8.5.6 Μελέτη τη πολλαπλότητα τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.....	119
9° ΚΕΦΑΛΑΙΟ	123
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	123
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ.....	125

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον τόσο από την ακαδημαϊκή κοινότητα όσο και τη βιομηχανία, για τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους. Τα βιοπροερχόμενα πολυμερή αποτελούν μια απάντηση, αφενός στο πρόβλημα της εξάντλησης των ορυκτών πόρων και αφετέρου στο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος, καθώς έχουν μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα συγκριτικά με τα ομόλογά τους από τους ορυκτούς πόρους. Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) συγκαταλέγεται μεταξύ των πιο σημαντικών μονομερών από βιομάζα και είναι το πιο σημαντικό αρωματικό μονομερές από ανανεώσιμους πόρους. Στη παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια να συνδυαστούν οι ιδιότητες ενός πολυεστέρα ο οποίος προέρχεται από το FDCA, του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού προπυλενεστέρα) (PPF), με εκείνες του ομολόγου του από πολυεστέρα από τερεφθαλικό οξύ, του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT) με σκοπό τη σύνθεση νέων υλικών, των συμπολυεστέρων PPTF. Συνδυάστηκαν οι εξαιρετικές ιδιότητες του PPT που τον καθιστούν ιδανικό για παραγωγή ελαστικών υφάνσιμων ινών, όπως η ικανότητά του να κρυσταλλώνεται εύκολα και γρήγορα, με το βιοπροερχόμενο χαρακτήρα και τις άριστες ιδιότητες φραγής έναντι αερίων του PPF.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του τερεφθαλικού οξέος και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη μέσω της πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων. Οι μοριακές αναλογίες των συμπολυεστέρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι PPTF 95-5, 90-10, 80-20, 60-40, 50-50, 10-90 και 5-95. Κατά τη φασματοσκοπική μελέτη μέσω $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ ταυτοποιήθηκαν οι δομές τους και προσδιορίστηκαν οι πραγματικές μοριακές αναλογίες των συμπολυεστέρων και βρέθηκαν να είναι οι PPTF 95-5, 92-8, 84-16, 70-30, 59-41, 15-85 και 7-93. Από τα φάσματα NMR και τις ολοκληρώσεις των κορυφών για τα πρωτόνια των PF (propylene furanoate) και PT (propylene terephthalate) μονάδων βρέθηκε πως η κατανομή των μονάδων αυτών στην μακρομοριακή αλυσίδα είναι τυχαία. Επίσης, με την χρήση του FTIR επιβεβαιώθηκαν τα ευρήματα του NMR σχετικά με τις δομές των υλικών και μέσω της ιξωδομετρίας βρέθηκαν οι τιμές εσωτερικού ιξώδους των αραιών διαλυμάτων των πολυμερών και επιβεβαιώθηκε ότι τα τελευταία έχουν υψηλά μοριακά βάρη.

Με τη βοήθεια της τεχνικής περιθλασιμετρίας ακτινών-X (WAXD) διαπιστώθηκε πως ο συμπολυεστέρας PPTF 59-41 έχει άμορφο χαρακτήρα, ενώ οι υπόλοιποι συμπολυεστέρες και ομοπολυεστέρες κρυσταλλώνονται, φυσικά με μείωση στο βαθμό κρυσταλλικότητας στις ενδιάμεσες συστάσεις. Η μελέτη με DSC φανέρωσε πως πρόκειται για τυχαία συμπολυμερή καθώς εμφανίζουν μία μετάβαση υάλου και συμπεριφορά ευτηκτικού, ουσιαστικά παρουσιάζουν ελάχιστο στις τιμές των θερμοκρασιών τήξης (T_m), των ενθαλπιών τήξης (ΔH_m) και του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας σε ενδιάμεσες συστάσεις, συνεπώς παρουσιάζουν το φαινόμενο του ισοδιμορφισμού. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία εκτενής μελέτη της κρυστάλλωσης των ομοπολυεστέρων και PPTF κάτω από ισόθερμες και μη συνθήκες, όπως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση (μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα), η μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά την ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα και η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Σε όλες τις

περιπτώσεις η παρουσία του φουρανικού δακτυλίου ήταν αισθητή, καθώς οι συμπολυεστέρες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PF μονάδες παρουσίασαν μεγαλύτερο T_g , μεγαλύτερη T_{cc} , μικρότερη T_c και μεγαλύτερες ημιπεριόδους ισόθερμης κρυστάλλωσης, εξαιτίας της μεγαλύτερης ασυμμετρίας που παρουσιάζουν οι μακρομοριακές αλυσίδες των φουρανικών δακτυλίων.

ABSTRACT

In recent years, there has been an increasing interest from both the academic community and industry for polymers derived from renewable resources, which are a response to the problem of depletion of fossil resources and the issue of environmental pollution, as they have a reduced carbon footprint in comparison to their homologues from fossil resources. 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) is one of the most important monomers from biomass and it is the most distinguished aromatic monomer derived from renewable resources. Herein, new materials that combine the properties of two homopolymers, poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate) (PPF) which is derived from FDCA and poly(propylene terephthalate) (PPT) which is derived from terephthalic acid (TPA), the copolyesters PPTF were synthesized. In addition to PPT's crystallization ability, PPF's biobased nature could make PPTF copolyesters very appealing.

The present thesis reports the synthesis of homopolyesters and copolyesters derived from dimethyl esters of terephthalic acid and 2,5-furandicarboxylic acid with 1,3-propanediol via a two-stage melt polycondensation procedure. PPTF 95-5, 90-10, 80-20, 60-40, 50-50, 10-90 and 5-95 are the molar fractions of the copolyesters used. Based on ^1H -NMR and ^{13}C -NMR studies, the structures, and actual molar fractions of the copolyesters were identified as follows: PPTF 95-5, 92-8, 84-16, 70-30, 59-41, 15-85 and 7-93. According to proton integrations of the NMR spectra of the PF (propylene furanoate) and PT (propylene terephthalate) units, these units are distributed randomly within the macromolecular chain. By FTIR measurements, NMR results of the materials' structures were also confirmed, and through viscometry, the intrinsic viscosity values of the materials were determined.

Through WAXD patterns it was found that the copolyester PPTF 59-41 is amorphous, while the rest of the copolyesters and homopolyesters were able to crystallize with noticeable differences in the degree of crystallinity. The study with DSC confirmed that copolyesters are random copolymers as they showed a single glass transition, and exhibited isodimorphism, as they present a minimum in the plots of the melting temperatures (T_m), the enthalpy of fusion (ΔH_m) and the degree of crystallinity versus composition. In addition, a comprehensive study of the thermal transitions of homopolyesters and PPTF copolyesters was conducted under isothermal and non-isothermal conditions, including non-isothermal cold crystallization, non-isothermal crystallization from the melt and isothermal crystallization from the melt. In all cases, the presence of the furan ring was noticeable, as the copolyesters with higher PF content demonstrated greater values of T_g , T_{cc} , lower values of T_c , and crystallization time in isothermal conditions due to the lack of symmetry of the macromolecular chains of furan-based polyesters.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύγχρονη ζωή που διανύει ο άνθρωπος τον τελευταίο αιώνα βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών απαντώνται ως φιλμ στη συσκευασία τροφίμων και ως ίνες για την παραγωγή ενδυμάτων. Στην πραγματικότητα όμως το εύρος των εφαρμογών τους είναι αμέτρητο, από την σύνθεσή τους για μεταφορά φαρμάκων στο τομέα της ιατρικής, ως υλικά στην οδοντιατρική, στους φακούς επαφής, στις κρέμες για το δέρμα ως υδρογέλες, έως στην ηλεκτρονική ως μονωτές, στη βιομηχανία αυτοκινήτων αλλά και ως σύνθετα ή νανοσύνθετα υλικά στα αεροπλάνα [1]. Δυστυχώς, η εκθετική αύξηση του ανθρώπινου πολιτισμού έχει οδηγήσει σε απροσδόκητες και δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αυξανόμενου πληθυσμού, της βιομηχανίας τροφίμων και του περιβάλλοντος. Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα για το οποίο ένα μεγάλο μέρος των πολιτών έχουν ευαισθητοποιηθεί, είναι η ραγδαία και ανεξέλεγκτη παραγωγή πλαστικών. Καθώς με αυτόν τον τρόπο είναι αναπόφευκτη η συσσώρευση τους και συνεπώς η μόλυνση του περιβάλλοντος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στατιστικές μελέτες φανερώνουν, πως αν συνεχιστεί αυτός ο ρυθμός παραγωγής πλαστικών έως το 2050, η ετήσια παραγωγής του θα φτάσει περίπου τα 1,1 δισεκατομμύρια τόνους, ενώ η συσσώρευσή τους ως απορρίμματα στο περιβάλλον ενδέχεται να ξεπεράσει τα 10 δισεκατομμύρια τόνους [2]. Ο κύριος λόγος για την απελευθέρωση πλαστικών αποβλήτων στο περιβάλλον είναι η ανεπαρκής τους διαχείριση, τα οποία είναι γνωστά πλέον ως μικροπλαστικά, ενώ θεωρείται ότι στο περιβάλλον απαντώνται με το ασύλληπτο μέγεθος των 51 τρισεκατομμυρίων πλαστικών θραυσμάτων [3].

Η συντριπτική πλειοψηφία των πολυμερών που παράγονται παγκοσμίως είναι συνθετικά που προέρχονται από ορυκτές πρώτες ύλες. Η επίδραση τους στη φύση είναι ανεπανάληπτη, εκτός λοιπόν από την δημιουργία μικροπλαστικών, τα πετροχημικά υλικά ευθύνονται, για την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα αλλά και την τεράστια κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή τους, ενώ ταυτόχρονα οι ορυκτοί πόροι εξαντλούνται [4]. Υπό αυτό το πρίσμα, έχουν διεξαχθεί μεγάλες προσπάθειες για την αντικατάσταση των συμβατικών πολυμερών με νέα, βιώσιμα πολυμερή προερχόμενα από μονομερή από την βιομάζα [5]. Σύμφωνα με τη IUPAC (International Union of Applied and Pure Chemistry) βιομάζα αποτελεί οποιαδήποτε οργανική ύλη που αναπτύσσεται από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα [6]. Είναι ευρέως λοιπόν γνωστό, ότι η βιομάζα θα αποτελέσει η κύρια πηγή άνθρακα και ευτυχώς η αφθονία της υπερβαίνει σε μεγάλο βαθμό τη μάζα των πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγή χημικών. Υπολογίζεται ότι 181,5 δισεκατομμύρια τόνους λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας παράγονται ετησίως, από τα οποία τα 7 δις. τόνοι προέρχονται από αγροτικές δραστηριότητες και από δασικές περιοχές, ενώ 4,6 δις. τόνοι από αγροτικά υπολείμματα [7].

Για την αντιμετώπιση όλων αυτών των προβλημάτων, ο σκοπός των επόμενων αιώνων είναι η πλήρης αντικατάσταση των πολυμερών από ορυκτούς πόρους, με καινοτόμα, αγαθά πολυμερή, από αγαθές πρώτες ύλες, οι οποίες είναι και άφθονες.

Παρόλο που οι πρώτες ύλες είναι άφθονες, το κόστος της επεξεργασίας τους για την μετατροπή τους σε κατάλληλα υλικά είναι αρκετά μεγάλο. Βέβαια λύση σε αυτό το πρόβλημα έρχεται να δώσει το βιοδιύλιστήριο, το οποίο με την σειρά του θα αντικαταστήσει τα συμβατικά διύλιστήρια [8]. Η έννοια του βιοδιύλιστηρίου θα ενώσει τις αρχές της πράσινης χημείας με αυτές της πράσινης μηχανικής, έτσι ώστε πλέον να κατορθώσουμε και να ενταχθούμε ως κοινωνία σε μία βιώσιμη ή αειφόρα ανάπτυξη. Ως αειφορία θεωρείται η κάλυψη των αναγκών του παρόντος χωρίς να επιβαρύνουμε τις μελλοντικές γενιές, ώστε να ανταποκριθούν στις δικιές τους ανάγκες [9]. Με αυτόν τον τρόπο εντασσόμαστε σε μία νέα οικονομία, την βιοοικονομία, καθώς αποτελείται από τμήματα της οικονομίας που χρησιμοποιούν ανανεώσιμους βιολογικούς πόρους από τη ξηρά και τη θάλασσα, - όπως καλλιέργειες, δάση, ψάρια, ζώα και μικροοργανισμούς - για την παραγωγή τροφίμων, υλικών και ενέργειας [10].

Μία πληθώρα άνευ προηγουμένων μονομερών μπορούν να ληφθούν από την βιομάζα όπως είναι το ισοσορβίδιο, γαλακτικό οξύ, βανιλλικό οξύ, αιθυλενογλυκόλη, ηλεκτρικό οξύ, 1,4-βουτανودیολ και φυσικά πολλά ακόμη. Όμως το μονομερές εκείνο που έχει απασχολήσει περισσότερο την ακαδημαϊκή και βιομηχανική κοινότητα είναι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) [11]. Το FDCA είναι ένα αρωματικό μονομερές που συντίθεται μέσω οξείδωσης της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (HMF) και θεωρείται ότι θα αντικαταστήσει το ομόλογό τους από τους ορυκτούς πόρους, το τερεφθαλικό οξύ (TPA). Αντίστοιχα τα πιο αξιόλογα πολυμερή που προκύπτουν από το FDCA είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBF) και είναι υποψήφια να αντικαταστήσουν με την σειρά τα ομόλογά τους από τους ορυκτούς πόρους, τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET), πολυ(τερεφθαλικό προπυλενεστέρα) (PPT) και πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT) στη βιομηχανία των πλαστικών. Η αντικατάσταση του PET είναι επιτακτική ανάγκη, καθώς αρκεί να αναλογιστεί κανείς, ότι το 2016 η ετήσια παραγωγή του άγγιξε τα 100 εκατομμύρια τόνους [12].

Το PPT είναι ένας αλειφατικός ημιαρωματικός πολυεστέρας, προέρχεται από το TPA και από την 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO) και οι φυσικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές του PET, ενώ αρκετές μηχανικές ιδιότητές είναι ανώτερες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του PPT είναι αρκετά μικρότερη συγκριτικά με αυτή του PET, όπως και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης από το τήγμα (T_{cc}), όσο για τη θερμοκρασία τήξης (T_m) η διαφορά δεν είναι πολύ μεγάλη, ενώ η ικανότητα του να κρυσταλλώνετε είναι ικανοποιητική σε διάφορες συνθήκες από το τήγμα και από το γυαλί σε σχέση με αυτήν του PET. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του, το PPT κατέχει καλύτερη ελαστική παραμόρφωση και μικρότερο μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με το PET, γι' αυτό το λόγο ενδείκνυται για εφαρμογές ως ίνα [13]. Επιπλέον η 1,3-PDO μπορεί να παράγεται βιοτεχνολογικά κάνοντας χρήση μικροοργανισμών. Για παράδειγμα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη *Klebsiellas* για την μετατροπή της γλυκερόλης σε 1,3-PDO, ενώ φυσικά υπάρχουν ποικίλα παραδείγματα στην βιβλιογραφία [14].

Το PPF είναι ένας αλειφατικός ημιαρωματικός πολυεστέρας, προέρχεται από FDCA και από την 1,3-PDO, οπότε και είναι ένα πλήρως βιοπροερχόμενο πολυμερές. Η θερμική του σταθερότητα και τα θερμικά χαρακτηριστικά είναι ελαφρώς μειωμένα συγκριτικά με αυτά του PPT, εκτός από τη T_g που είναι μεγαλύτερη, επομένως μπορεί

να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες χωρίς να μορφοποιηθεί. Βέβαια ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι μειωμένος σε διάφορες συνθήκες, χωρίς όμως απαραίτητα να καθίσταται ως μειονέκτημα [15]. Ένα μειονέκτημα που είχε στην αρχική πορεία της μελέτης του, όπως και το PEF, είναι ότι η τελική χρωματική απόχρωση του προϊόντος δεν ήταν η επιθυμητή, ενώ πλέον προσπάθειες γίνονται για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος [16]. Χαρακτηρίζεται βέβαια από εξαιρετικές ιδιότητες φραγής έναντι αερίων, και πιο συγκεκριμένα είναι ανώτερες αυτών του PET, PPT και PEF και επομένως αποτελεί ένα υλικό πάρα πολύ ελκυστικό για εφαρμογές στο κλάδο της συσκευασίας τροφίμων [17]. Υπό την αιγίδα λοιπόν της απόφασης της εταιρίας Dupont για την παραγωγή του PPF το 2016, το έντονο ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας για τη μελέτη των ιδιοτήτων του δεν είναι αδικαιολόγητο [18], καθώς πλέον η παραγωγή του FDCA είναι πιο βιώσιμη συγκριτικά με αυτή του TPA, \$1,024/ton έναντι των \$1,145/ton [19].

Παρόλο που τα πολυμερή βασισμένα από FDCA ή από TPA έχουν εξαιρετικές ιδιότητες ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, ένας τρόπος για την αντιμετώπιση προβλημάτων που ενδεχομένως να εμφανίζονται είναι η δημιουργία νέων υλικών μέσω της διαδικασίας του συμπολυμερισμού [20] ή της ανάμιξης σε διάλυμα ή τήγμα [21]. Στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε ο συμπολυμερισμός για την σύνθεση νέων υλικών, των συμπολυεστέρων πολυ(τερεφθαλικού-co-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού προπυλενεστέρα) (PPTF). Ο σκοπός είναι η εισαγωγή βιοπροερχόμενων τμημάτων (FDCA) στην μακρομοριακή αλυσίδα του PPT, η βελτίωση της ικανότητας κρυστάλλωσης με την παρουσία των PT μονάδων στην αλυσίδα του PPF και γενικότερα η φασματοσκοπική και θερμική μελέτη των ομοπολυμερών και συμπολυμερών PPT, PPF.

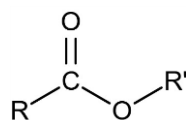
Στόχος αυτής της εργασίας αποτελεί την σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του τερεφθαλικού οξέος και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη και η μελέτη των ιδιοτήτων τους.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

2.1 Γενικές προσεγγίσεις σύνθεσης πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες αποτελούν μία εξαιρετική κατηγορία συνθετικών πολυμερών, κατακλύζοντας τη βιομηχανία τροφίμων και ενδυμάτων, βρίσκοντας εφαρμογή ως υλικά συσκευασίας, ίνες ή ως επιχρίσματα. Ο πρώτος συνθετικός πολυεστέρας έλαβε χώρα από τους J. R. Whinfield και J. T. Dickson το 1941, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET). Γενικότερα για τη σύνθεση πολυεστέρων χρησιμοποιούνται μέθοδοι ανάλογοι της σύνθεσης των χημικών ενώσεων που φέρουν εστερικές ομάδες. Η χαρακτηριστική επαναλαμβανόμενη ομάδα σε έναν πολυεστέρα, φυσικά είναι η εστερική όπως φαίνεται παρακάτω [22].

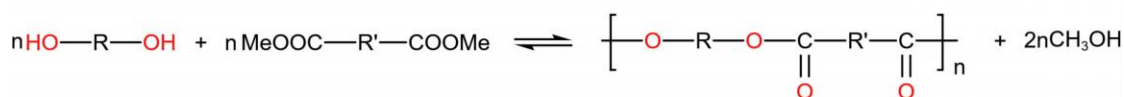


Εικόνα 2.1: Συντακτικός τύπος μιας εστερικής ομάδας.

I. Αντίδραση πολυεστεροποίησης με μία διόλη και ένα δικαρβονικό οξύ:

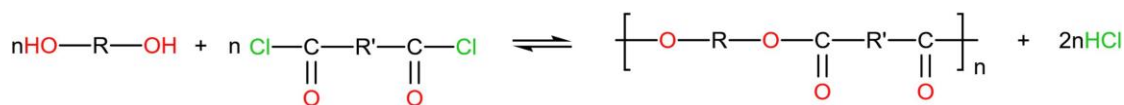


II. Αντίδραση μετεστεροποίησης μεταξύ ενός διεστέρα δικαρβονικού οξέος με μία διόλη

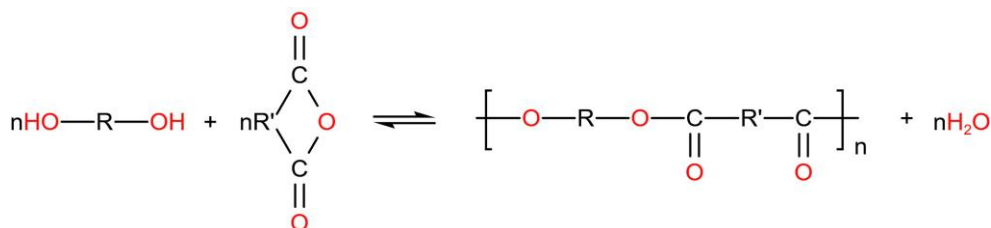


Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις απαιτούν χρήση υψηλών θερμοκρασιών, γι' αυτό και πραγματοποιούνται μέσω της πολυσυμπύκνωσης τήγματος [22].

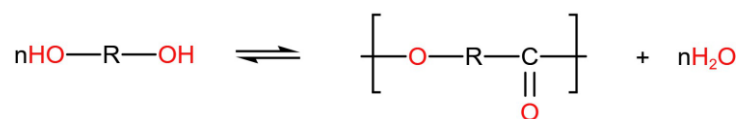
III. Αντίδραση χλωριδίων δικαρβονικών οξέων με διόλη



IV. Αντίδραση μετεστεροποίησης διόλης με ανυδρίτη όξεων



V. Αντίδραση αυτοσυμπύκνωσης υδροξυοξέος



Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι συνήθως αργές και αμφίδρομες. Για να αυξηθεί λοιπόν η ταχύτητά τους εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλά κενά με παρουσία καταλυτών [22].

2.2 Σταδιακός πολυμερισμός

Οι πολυεστέρες ακολουθούν, σταδιακό μηχανισμό, στον οποίο το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνεται αργά και σταδιακά με το πέρας του χρόνου. Το μέγεθος των μακρομορίων αυξάνεται ομοιόμορφα και με το ίδιο ρυθμό, καθώς το μονομερές καταναλώνεται σχεδόν κατευθείαν μόλις ξεκινήσει η αντίδραση, ενώ σχηματίζονται ταυτόχρονα διμερή, τριμερή κτλ. Επειδή το MB αυξάνεται αργά με τον χρόνο, μόνο σε μεγάλες μετατροπές το προϊόν θα είναι ικανοποιητικού MB. Στο τέλος της αντίδρασης πάντα παράγεται ένα μόριο μικρού μοριακού βάρους, μπορεί να είναι νερό, μεθανόλη ή υδροχλώριο. Όσον αφορά τα μονομερή, όλα αποτελούνται από δραστικές ομάδες, όμως υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες ή αμινομάδες. Αν το κάθε μόριο του μονομερούς έχει 2 χαρακτηριστικές ομάδες, παράγονται γραμμικά πολυμερή. Αν έχει πάνω από 2, τότε παράγονται διακλαδωμένα ή διασταυρωμένα μακρομόρια. Συνήθως και η δραστηριότητα των μονομερών καθορίζεται από το πλήθος των χαρακτηριστικών ομάδων, όμως επηρεάζεται και από τις συνθήκες τις αντίδρασης. Επίσης διάφορα ακόμα χαρακτηριστικά ενός σταδιακού μηχανισμού, α) ο βαθμός πολυμερισμού είναι γενικά μικρός έως και μέτριος, β) δε χρησιμοποιείται εκκινητής, γ) δεν υπάρχει στάδιο τερματισμού και οι ακραίες ομάδες παραμένουν δραστικές, δ) ο ρυθμός του πολυμερισμού μειώνεται σταθερά όσο οι δραστικές ομάδες καταναλώνονται και ε) είναι αντιδράσεις αντιστρεπτές συνήθως με χωρίς σημαντική παραγόμενη θερμότητα [22].

2.3 Βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού

Για την παραγωγή πολυεστέρων, σε βιομηχανικό επίπεδο θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετή παράγοντες. Αρχικά επειδή στο τέλος της αντίδρασης παράγεται μεγάλο μοριακό βάρος, οι θερμοκρασίες και τα ιξώδη που αναπτύσσονται είναι σε υψηλά επίπεδα, άρα απαιτείται μεγάλη διεπιφάνεια για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων, οπότε και έχουν αναπτυχθεί οι κατάλληλοι αντιδραστήρες, όπως για παράδειγμα ο κατακόρυφος κωνικός αντιδραστήρας με λεπίδες για πολυμερισμούς υψηλού ιξώδους. Σημαντική παράμετρος είναι η απομάκρυνση των παραπροϊόντων, καθώς με αυτόν τον τρόπο η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η απόδοση αυξάνεται. Για την συνεχή απομάκρυνση όμως εφαρμόζεται υψηλό κενό. Βέβαια τα προβλήματα αυτά εμφανίζονται και σε εργαστηριακό επίπεδο και αντιμετωπίζονται αντιστοίχως [23].

2.3.1 Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος

Ο πολυμερισμός μάζας ή τήγματος είναι μία από την παλαιότερη και την πιο διαδεδομένη μέθοδο σταδιακού πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός αυτού του τύπου μπορεί να διεξάγεται είτε με ανάδευση, είτε χωρίς. Επειδή όμως οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες, οι πολυεστέρες έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και στις δύο παραπάνω

περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας είναι αισθητή και σε πολλές περιπτώσεις οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος είναι ανεξέλεγκτες. Το ιξώδες αυξάνεται εξίσου, άρα το τελικό πολυμερές θα χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό μοριακό βάρος, με μεγάλη όμως διασπορά στην κατανομή μοριακών βαρών. Παραδείγματα πολυμερών που παράγονται με αυτήν την μέθοδο είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), τα περισσότερα Nylon, ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) κ.α. Κάποια μειονεκτήματα για αυτήν την μέθοδο είναι πως ο διαλύτης δεν ανακυκλώνεται και οι θερμοκρασίες είναι αρκετά υψηλές. Ωστόσο, ο χρόνος του πολυμερισμού διαρκεί από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες, ενώ τα μονομερή είναι φθηνά [23].

2.4 Κατηγορίες πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τη δομή του: i) θερμοπλαστικοί, ii) δικτυωμένοι πολυεστέρες και iii) πολυ(ανθρακικοί εστέρες) [22].

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή που ανάλογα με τα μονομερή από τα οποία προέρχονται διακρίνονται σε: α) αλειφατικούς, β) αλειφαρωματικούς και γ) πλήρους αρωματικούς πολυεστέρες. Η κατηγορία που μας ενδιαφέρει είναι οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες οι οποίοι προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αρωματικού ή αλειφατικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής ή αλειφατικής διόλης αντίστοιχα. Τα χαρακτηριστικά αυτών των πολυεστέρων εξαρτώνται από τη δομή, τη συμμετρία και τις διαμορφώσεις των κυκλικών μονάδων και τη σχετική αναλογία μεταξύ κυκλικών και άκυκλων τμημάτων στην επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα. Γενικά, όταν κυριαρχούν τα κυκλικά τμήματα, τα οποία μπορεί να είναι είτε αρωματικά, είτε αλεικυκλικά ή ετεροκυκλικά, οι πολυεστέρες αν είναι κρυσταλλικοί έχουν σημεία τήξεως υψηλότερα από εκείνα των άκυκλων πολυεστέρων. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μεταβάσεως είναι επίσης υψηλότερες, είτε οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί είτε άμορφοι. Τα παραπάνω είναι αποτελέσματα των περιορισμών στην κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας στην περιοχή του δακτυλίου [22].

Αρχικά σημαντική είναι η επισήμανση του ορισμού του πλαστικού. Πλαστικά λοιπόν χαρακτηρίζονται τα πολυμερή εκείνα που μορφοποιούνται με διεργασίες πλαστικής ροής εν θερμώ. Με βάση αυτόν τον τρόπο μορφοποίησης, τα πλαστικά διακρίνονται στα θερμοπλαστικά και στα θερμοσκληραινόμενα [23].

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή τα οποία έχουν την δυνατότητα να μαλακώνουν όταν θερμανθούν πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, εφόσον είναι άμορφα ή πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, εφόσον είναι κρυσταλλικά, και να σκληραίνουν όταν ψύχονται, με την κατάλληλη βέβαια εφαρμογή πίεσης. Το ίδιο συμβαίνει και σε επόμενη θέρμανση και ψύξη, σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα τα οποία δεν λιώνουν όσο και αν θερμανθούν. Κατά την θέρμανση ουσιαστικά τα μακρομόρια των θερμοπλαστικών ξεδιπλώνονται, διαχωρίζονται και απομακρύνονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα η αύξηση των βαθμών ελευθερίας τους. Ανάλογα τον ρυθμό ψύξης λαμβάνουν σε μεγάλο βαθμό και πάλι τις προηγούμενες διαμορφώσεις τους και με αυτόν τον τρόπο το πολυμερές γίνεται δύσκαμπτο και σκληρό. Σε μοριακό επίπεδο, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, οι διαμοριακές δυνάμεις ελαχιστοποιούνται έτσι ώστε να είναι δυνατή η σχετική κίνηση των γειτονικών αλυσίδων όταν εφαρμοστεί μηχανική τάση. Οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals, όπως στο πολυαιθυλένιο (PE), ή με

ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και δεσμού υδρογόνου, όπως στα νάιλον. Επίσης στα θερμοπλαστικά ανήκουν τα περισσότερα γραμμικά και τα διακλαδισμένα πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες. Συνήθως είναι μαλακά και ελατά. Στην κατηγορία αυτή φυσικά ανήκει ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), πολυστυρένιο (PS), πολυαιθυλένιο (PE) κ.α. [23].

2.5 Μορφοποίηση πολυμερών

2.5.1 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά

Τα πολυμερή όταν βρίσκονται στην ελαστομερή κατάσταση παρουσιάζουν κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων ιξωδοελαστική συμπεριφορά, η οποία είναι ένας συνδυασμός της ελαστικής συμπεριφοράς των στερεών σωμάτων και της νευτώνειας συμπεριφοράς των ρευστών [23].

Είναι πολύ σημαντική η γνώση της ιξωδοελαστικής, αλλά και της θερμικής και μηχανικής συμπεριφοράς ενός πλαστικού, διότι κατά την διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, είναι δυνατόν να ρυθμίζονται οι συνθήκες μορφοποίησης έτσι ώστε να μην δημιουργούνται ελαττώματα στο τελικό προϊόν [23].

Τα πολυμερή ουσιαστικά σε συνθήκες μηχανικής φόρτισης συμπεριφέρονται ανάλογα ως [23]:

- Ελαστικά στερεά
- Ιξωδοελαστικά
- Ρευστά

Τα πολυμερή συμπεριφέρονται ως *ελαστικά στερεά* όταν βρίσκονται σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όταν αυτά είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά υλικά (υαλώδης κατάσταση), ή κάτω από τη θερμοκρασία τήξης όταν είναι κρυσταλλικά. Στο εύρος αυτό των θερμοκρασιών, παρατηρούνται μόνο δονήσεις των ομοιοπολικών δεσμών των πολυμερικών αλυσίδων. Αν ασκηθούν εξωτερικές δυνάμεις, τότε προκαλούνται μόνο ελαστικές παραμορφώσεις των δεσμών, σαν αποτέλεσμα το πολυμερές να συμπεριφέρεται ως ένα ελατήριο [23].

Ο νόμος που εφαρμόζεται σε αυτή την περίπτωση είναι ο νόμος του Hooke.

$$\sigma = E \gamma$$

όπου σ είναι η τάση που εφαρμόζεται (F/S), E είναι το μέτρο ελαστικότητας εφελκυσμού ή μέτρο Young και γ είναι η ανηγμένη επιμήκυνση του ελατηρίου ($\Delta L/L_0$) Κατά την απομάκρυνση της εφαρμοσμένης εξωτερικής δύναμης, το ελατήριο επανέρχεται ακριβώς στην αρχική του θέση (ελαστική συμπεριφορά) [23].

Ως *ιξωδοελαστικά* συμπεριφέρονται τα άμορφα και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, όταν βρίσκονται σε ελαστομερή κατάσταση, ανάμεσα σε θερμοκρασίες T_g , T_f ή T_g και T_m αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά απαντάται μόνο για πολυμερή [23].

Ως *ρευστά*, τα πολυμερή συμπεριφέρονται όταν βρίσκονται στην ιξώδη κατάσταση, σε θερμοκρασίες ουσιαστικά πάνω από τη θερμοκρασία τήξης ή θερμοκρασία ροής T_f και κάτω από την επίδραση εξωτερικής δύναμης, κατά την οποία είτε ακολουθούν το νόμο του Νεύτωνα (Νευτώνεια ρευστά), είτε αποκλίνουν από αυτόν (Μη-νευτώνεια ρευστά). Στη πρώτη περίπτωση η επίδραση σταθερής

διατμητικής τάσης προκαλεί μη αντιστρεπτή παραμόρφωση του ρευστού (ροή), όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση, που είναι ο νόμος του Νεύτωνα [23]:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

όπου σ είναι η διατμητική τάση, η είναι το ιξώδες του ρευστού και $\dot{\gamma}$ ο ρυθμός διάτμησης $d\dot{\gamma}/dt$ [23].

2.5.2 Εξώθηση

Μια από τις σημαντικότερες τεχνικές μορφοποίησης είναι η εξώθηση (extrusion). Κατά την διεργασία αυτή το υλικό πιέζεται υπό μορφή τήγματος για να διέλθει από ένα άνοιγμα ορισμένου σχήματος, τη μήτρα. Οι μηχανές που χρησιμοποιούνται ονομάζονται εξωθητήρες ή εκβολείς (extruders) [23].

Οι τύποι εκβολέων διακρίνονται με βάση το σχεδιασμό τους και τη διαδικασία λειτουργίας του, οπότε και κατατάσσονται ως συνεχούς και ασυνεχούς λειτουργίας. Στην πρώτη κατηγορία κυρίως ανήκουν οι μονοκόχλιοι εκβολείς, διαθέτοντας έναν περιστρεφόμενο κοχλία και οι διπλοκόχλιοι εκβολείς από δύο κοχλίες. Στους εκβολείς ασυνεχούς λειτουργίας ανήκουν κατά κύριο λόγο αυτοί που χρησιμοποιούν έμβολο (ram extruders) για τη τήξη και τη προώθηση του πολυμερούς. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των μονοκόχλιων εκβολών είναι το χαμηλό τους κόστος, η αξιόπιστη λειτουργία τους και οι ικανοποιητικές αποδόσεις. Στην εικόνα 2 φαίνεται λεπτομερώς ένας μονοκόχλιος εκβολέας. Αρκετά προβλήματα όμως των μονοκόχλιων εκβολών, έφεραν στην επιφάνεια την ανάπτυξη διπλοκόχλιων εκβολών. Κάποια από τα προβλήματα ήταν η μη επαρκής ανάμιξη με τα διάφορα πρόσθετα. Η κύρια διαφορά μεταξύ τους είναι ότι οι διπλοκόχλιοι εκβολείς, διαθέτουν δύο παράλληλους κοχλίες στο εσωτερικό ενός κυλίνδρου. Αρκετά πλεονεκτήματα επιφέρουν οι δύο κοχλίοι, όπως είναι ο καλύτερος έλεγχος της ανάμιξης και της διασποράς, υπάρχει ευελιξία στο σχεδιασμό της οπής εξαερισμού και μεγαλύτερη ογκομετρική ικανότητα τροφοδοσίας και εξώθησης [23].

Φυσικά υπάρχουν πάρα πολλές περιπτώσεις διάφορων τύπων μηχανημάτων για την παραγωγή κάποιου προϊόντος. Όπως για παράδειγμα για την παραγωγή πλαστικών σωλήνων, π.χ. για την παραγωγή πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) ή πολυαιθυλενίου (PE). Μία ακόμη πολύ σημαντική τεχνική μορφοποίησης, εκτός από την εξώθηση, είναι η μορφοποίησης με έγχυση (χύτευση). Περιλαμβάνει τήξη πολυμερούς και την έγχυσή του στην κοιλότητα ενός καλουπιού. Για την παραγωγή φυλλοειδών πλαστικών προϊόντων χρησιμοποιείται η τεχνική της θερμοποίησης, για σύνθετα υλικά η τεχνική της εξώθησης με συνεχή έλξη είναι η κατάλληλη, ενώ για περίπλοκα και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ενός προϊόντος η εφαρμογή της περιστροφικής μορφοποίησης ενδείκνυται [23].

2.5.3 Εμφύσηση

Η αρχή της τεχνικής αυτής είναι απλή. Στην εισάγεται αέρας στο υλικό το οποίο βρίσκεται στην εσοχή ενός καλουπιού και καθώς το υλικό διογκώνεται, το σχήμα του διαμορφώνεται ανάλογα με το σχήμα του καλουπιού και καθώς το υλικό διογκώνεται τα τοιχώματα γίνονται όλο και πιο λεπτά. Στην περίπτωση των θερμοπλαστικών χρησιμοποιείται ένα προμόρφωμα, στο οποίο γίνεται η εμφύσηση με αέρα. Ανάλογα βέβαια με τον τρόπο που σχηματίζεται το προϊόν, διακρίνονται τρεις κατηγορίες, α)

εξώθηση και εμφύσηση, β) έγχυση και εμφύσηση και γ) έγχυση και τέντωμα κατά την εμφύσηση [23].

Η μορφοποίηση με *εξώθηση και εμφύσηση* είναι η απλούστερη μέθοδος από τις τρεις. Ουσιαστικά από μία μηχανή εξώθησης παράγεται ένας σωλήνας, ο οποίος εξέρχεται σε υψηλή θερμοκρασία από τη μήτρα και στη συνέχεια πέφτει σε ψυχόμενο καλούπι. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγικότητά της, ενώ κάποια από τα προβλήματα που δημιουργούνται είναι το μεγάλο ποσοστό του υλικού που απορρίπτετε και ο περιορισμένος έλεγχος του πάχους των τοιχωμάτων του υλικού. Βασικά προϊόντα που παράγονται είναι τα: HDPE, LDPE, PP, PVC, PET, πολυ(ανθρακικοί εστέρες) κ.α. [23].

Η διαδικασία της μορφοποίησης με *έγχυση και εμφύσηση* ξεκινάει με το τηγμένο πλαστικό να εισέρχεται στο καλούπι το προμορφώματος και στη συνέχεια διαμορφώνεται το σχήμα του τελικού προϊόντος όταν εισάγεται θερμός αέρας στα κατάλληλα καλούπια. Συγκριτικά με τη προηγούμενη μέθοδο, αυτή είναι σχετικά πιο ακριβή και αργή. Κάποια πολυμερή που μορφοποιούνται είναι το PET, HDPE κ.α. [23].

Μία από τις πιο σημαντικές και γνωστές τεχνικές μορφοποίησης για την παραγωγή φιαλών PET, είναι η *έγχυση με τέντωμα και εμφύσηση*. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι υπάρχει η δυνατότητα παραμόρφωσης του προμορφώματος διαξονικά, αυξάνοντας τις μηχανικές ιδιότητές του, συγκεκριμένα στην αντοχή στη πτώση αλλά και τη φραγή στα αέρια. Ο διαξονικός προσανατολισμός επιτρέπει τη μείωση του βάρους των φιαλών σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Η τεχνική αυτή βασίζεται αρχικά στη ψύξη του προμορφώματος, στο τέντωμά του από μια ράβδο και τέλος με την εμφύσηση θερμού αέρα, όπως αναπαριστάτε στην επόμενη εικόνα [23].

2.6 Πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) (PATs)

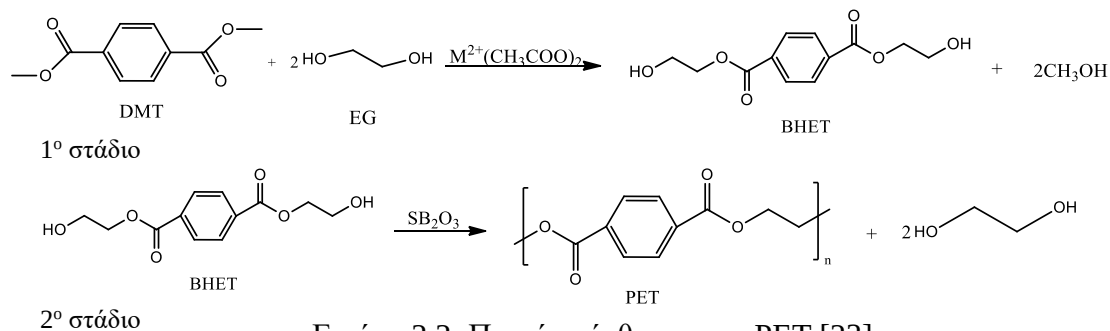
Οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) (PATs) είναι λευκά κρυσταλλικά στερεά με μεγάλο εύρος εφαρμογών, καθώς χαρακτηρίζονται από εξαισίες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με το αριθμό των μεθυλενομάδων στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, οι ιδιότητές τους μεταβάλλονται. Αυτοί με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη αλυσίδα έχουν υψηλότερα σημεία τήξης από εκείνα με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων. Όσον αφορά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων, ενώ γενικότερα διαλύονται μόνο σε συγκεκριμένους διαλύτες. Από τους πολυ(τερεφθαλικούς αλκυλενεστέρες) οι πιο σημαντικοί είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT) και πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) [24].

2.6.1 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

Από τους αλειφαρωματικούς γραμμικούς πολυεστέρες, ο πιο σημαντικός είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET). Στο εμπόριο με την μορφή ινών κυκλοφορεί με τις ονομασίες Dacron, Terylene, Tergal, κ.α. και με τη μορφή μεμβρανών Mylar, Melinex, κ.α. ανάλογα με την χώρα παραγωγής. Η παραγωγή φιαλών PET διαθέτει τεράστιο εύρος εφαρμογών, από τη συσκευασία τροφίμων, όπως συσκευασία για γάλα, χυμό, αναψυκτικά, πλέον και ποτά, έλαια, ενώ κατασκευάζονται και διάφορα εξαρτήματα μηχανημάτων από PET [22].

Το PET παρασκευάζεται από το διμεθυλεστέρα του τереφθαλικού οξέος (DMT) και την αιθυλενογλυκόλη (EG) (Εικόνα 2.2). Προτιμάτε ο διμεθυλεστέρας και όχι το αντίστοιχο οξύ, διότι έχει χαμηλότερο σημείο τήξης, μεγαλύτερη διαλυτότητα στη γλυκόλη του εστέρα και μπορεί να καθαριστεί πιο εύκολα με ανακρυστάλλωση ή απόσταξη, ενώ το οξύ πιο δύσκολα. Η σύνθεση πραγματοποιείται με τη μέθοδο του πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων (μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση). Κατά το πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης αντιδρά το DMT με περίσσεια αιθυλενογλυκόλη, συνήθως γύρω στους 150 – 200 °C, παρουσία καταλυτών που είναι κυρίως οξικά άλατα μετάλλων (ψευδαργύρου ή μαγγανίου). Το πρώτο στάδιο έχει ολοκληρωθεί με την θεωρητική απομάκρυνση όλης της μεθανόλης με κενό και τη παραγωγή του τереφθαλικού δις-(υδροξυαιθυλεστέρας) (BHET). Μία εναλλακτική πορεία είναι η χρήση του οξέος αντί του διμεθυλεστέρα με παραπροϊόν το νερό. Στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το σημείο τήξης του πολυμερούς, γύρω στους 290 °C, παρουσία Sb_2O_3 . Στη συνέχεια είναι δυνατόν να συνεχιστεί η πολυσυμπύκνωση σε στερεά κατάσταση (Solid State Polycondensation - SSP) σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης (230 °C) με σκοπό την περαιτέρω αύξηση του MB. Οι αντιδράσεις φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. Ο λόγος που οι θερμοκρασίες εφαρμόζονται κάτω από τη T_m , διότι περιορίζονται οι αντιδράσεις αποικοδόμησης προς σχηματισμό αλδεϋδων, καθώς αλλοιώνουν τη γεύση του περιεχομένου του προϊόντος [23].

Το PET λοιπόν, χαρακτηρίζεται από ποικίλες ιδανικές ιδιότητες που του επιτρέπουν να βρίσκεται στην κορυφή των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων). Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιες από τις ιδιότητές του. Ξεκινώντας από τα θερμικά χαρακτηριστικά του, το T_g εξαρτάται από τον προσανατολισμό των αλυσίδων, για την άμορφη κατάσταση είναι γύρω στους 67 °C και για την ημικρυσταλλική κατάσταση είναι 80 °C. Η υψηλή τιμή στο T_g είναι ενδεικτική της δυσκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας, αφού πρόκειται για αλειφαρωματικό πολυεστέρα. Η T_{cc} βρίσκεται στους 152 °C και η T_m στους 245 °C για MB περίπου στα 14.000 g mol⁻¹. Η T_m^0 βρίσκεται στους 294 °C και η ΔH_m^0 είναι στα 140 J g⁻¹. Ένα ιδανικό ακόμη χαρακτηριστικό του είναι ότι κρυσταλλώνεται ταχύτατα με ψύξη από το τήγμα ή με θέρμανση από το γυαλί σε ισόθερμες και μη συνθήκες. Όσον αφορά τη θερμική σταθερότητά του, η αποδόμησης του ξεκινάει από τους 340 °C και η μέγιστη θερμική αποδόμηση υφίσταται κοντά στους 450 °C. Η θερμική του σταθερότητα φυσικά σχετίζεται με την ύπαρξη του βενζολικού δακτυλίου στην κύρια επαναλαμβανόμενη αλυσίδα [25]. Το PET κρυσταλλώνεται σε τρικλινές σύστημα, ενώ για τη μοναδιαία κυψελίδα ισχύει $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$ και $\gamma = 112^\circ$. Η πυκνότητα του PET είναι 1,335 g/cm³ για την άμορφη φάση και 1,515 g/cm³ για την κρυσταλλική φάση [26].



Εικόνα 2.2: Πορεία σύνθεσης του PET [23].

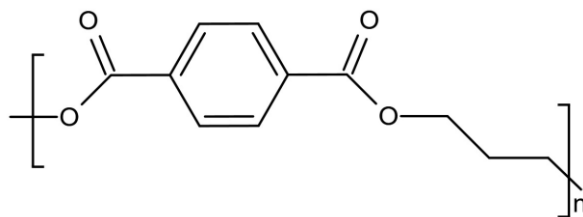
Οι μηχανικές ιδιότητες του PET εξαρτώνται από το αν τα φιλμ και οι ίνες που θα αποκτηθούν θα είναι άμορφα, ημικρυσταλλικά ή με προσανατολισμένη κατεύθυνση. Ένας απλός τρόπος για την αξιολόγησή τους είναι ο σχεδιασμός διαγραμμάτων τάση-επιμήκυνση. Το PET για την άμορφη φάση, έχει τιμή μέτρο ελαστικότητας E κοντά στα 2 GPa, αντοχή στον εφελκυσμό γύρω στα 45 MPa και επιμήκυνση 250%, ενώ στα την ημικρυσταλλική φάση, E στα 2,5 GPa, αντοχή στον εφελκυσμό γύρω στα 39 MPa και επιμήκυνση 90%. Επίσης το PET είναι γνωστό για τις πολύ καλές ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Συγκεκριμένα φιλμ από PET χαρακτηρίζονται τις εξής τιμές διαπερατότητας στους 25 °C: α) για το οξυγόνο: 0,03, β) για το άζωτο: 0,004 και γ) για το υδρογόνο $0,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [26].

Πολύ σημαντική παράμετρος για το μέλλον του PET, είναι η ανακύκλωση του [27]. Το PET αντιπροσωπεύει ένα από τα πλέον επιτυχημένα παραδείγματα ανακύκλωσης των πλαστικών. Παγκοσμίως, πάνω από το 20% των φιαλών PET ανακυκλώνονται, ενώ πρωτοπόροι για την Ε.Ε. είναι οι κάτοικοι του Βελγίου καθώς το ποσοστό ανακύκλωσης του PET φτάνει έως το 70%, όμως για την υπόλοιπη Ε.Ε. φτάνει μόλις το 10%. Ένας καθοριστικός παράγοντας για την ανακύκλωσή του είναι το γεγονός ότι δεν έχει παρενέργειες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Δυστυχώς υπάρχουν, περιορισμοί όπως για παράδειγμα εξαιτίας της θερμικής και οξειδωτικής διάσπασης προκύπτει χρωματισμός του προϊόντος και μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων, το υψηλό κόστος συλλογής των φιαλών και επίσης η ύπαρξη προσμίξεων που θα πρέπει να διαχωριστούν από τη φιάλη. Το PET μετά την ανακύκλωση φυσικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές ως φιλμ συσκευασίας ή ως ίνα [23].

2.6.2 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT)

Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT) (Εικόνα 2.3) είναι ένας αλειφαρωματικός πολυεστέρας με εμπορική ονομασία Corterra ή Sorona και παράγεται με πολυσυμπύκνωση δύο σταδίων του TPA και της 1,3-προπανοδιόλης (1,3-PDO) [22].

Το PPT βγήκε στο εμπόριο μόλις το 1998 και είναι ένα από τους πολυεστέρες που συντέθηκαν από τους Whinfield και Dickson πριν από περίπου 80 χρόνια, μαζί με το PET και το PBT [24]. Οι μακρομοριακές αλυσίδες του PPT, συγκριτικά με αυτές του PET και του PBT εμφανίζουν αυξημένη ελαστικότητα και μικρότερο μέτρο ελαστικότητας E, οπότε και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό σε μορφή ίνας βρίσκοντας εφαρμογές στην παραγωγή χαλιών και ως υφάνσιμες ίνες επειδή ακριβώς παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς το τσαλάκωμα με αυτές του παράγονται από νάilon. Στη περίπτωση των φιλμ από PPT σε σχέση από PET, είναι λιγότερο εύθραυστα και πιο διαφανή [23].



Εικόνα 2.3: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT.

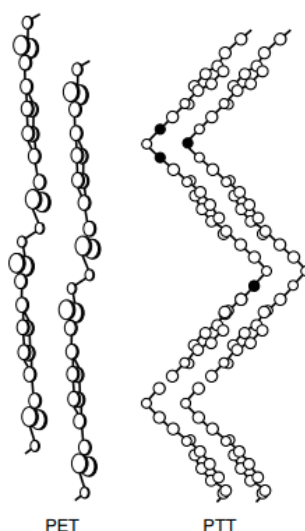
Επίσης μπορεί να βρει εφαρμογή ως νήμα σε βούρτσες, από την στιγμή που είναι σταθερές και ελαστικές και δεν διαβρώνονται σε υγρό περιβάλλον [23].

Το PPT παρασκευάζεται μέσω του πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων (μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση), από TPA ή DMT και 1,3-PDO. Η πορεία σύνθεσης είναι παρόμοια με αυτή του PET, αλλά με αρκετές διαφορές [24]:

- ❖ Εξαιτίας της μειωμένης δραστηριότητας της 1,3-PDO, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν πιο δραστικού καταλύτες, όπως είναι αυτού του τιτανίου ή του κασσιτέρου, κάτι όμως που θα χρωμάτιζε το PET [24].
- ❖ Κατά την σύνθεση του PPT, οι παράπλευρες αντιδράσεις είναι διαφορετικές. Για παράδειγμα, αντί για ακεταλδεΐδη, παράγονται αλλυλικές αλκοόλες και προπενάλη, η οποία είναι αναμενόμενη, καθώς είναι ένα από τα αρχικά οργανικά μόρια για την σύνθεση της 1,3-PDO. Η προπενάλη όμως είναι αρκετά τοξική και χρειάζεται ειδική μεταχείριση [24].
- ❖ Οι θερμοκρασίες πολυμερισμού είναι μικρότερες, ανάμεσα στους 250 και 270 °C, εξαιτίας του υψηλότερου βαθμού θερμικής αποδόμησης [24].

Στην περίπτωση χρήσης του TPA ως μονομερές, η σύνθεση του PPT είναι πιο οικονομική. Κατά τη σύνθεση επειδή το TPA, έχει σημείο τήξης πάνω από 300 °C και μικρή διαλυτότητα στην 1,3-PDO, στο πρώτο στάδιο γίνεται χρήση ολιγομερών PPT ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα του TPA. Σε περίπτωση που χρειάζεται να αποκτηθεί μεγάλο MB, εφαρμόζεται ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) για να αποτρέψει το χρωματισμό του πολυμερούς, αλλά και πιθανές αντιδράσεις θερμικής αποδόμησης [24].

Το PPT κρυσταλλώνεται σε τρικλινή δομή, όπως και το PET, όπου οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας είναι: $a = 4,6 \text{ \AA}$, $b = 6,2 \text{ \AA}$, $c = 18,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 98^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 112^\circ$, $v = 0.4792 \text{ nm}^3$ και $\rho = 1432 \text{ kg/m}^3$ οι οποίες προέκυψαν μέσω της περίθλασης ακτίνων-X ευρείας γωνίας (WAXD) [28]. Η κρυσταλλική δομή του PET και του PPT φαίνονται στην επόμενη εικόνα. Οι αλυσίδες του PPT, ακολουθούν μία zigzag δομή, ενώ του PET σχεδόν πλήρη εκτεταμένη δομή. Αυτός είναι και ο λόγος για τις ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες του PPT ως ίνα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως [24].



Εικόνα 2.4: Προβολή κρυσταλλικής δομής των αλυσίδων PET και PPT από πλάγια [24].

Πιο συγκεκριμένα, επειδή οι αλυσίδες του είναι διευθετημένες υπό μεγαλύτερη γωνία, λόγω του περιττού αριθμού των μεθυλενομάδων που βρίσκονται στα τμήματα της 1,3-PDO, τους δίνεται η δυνατότητα να παραμορφωθούν κατά 15%, με αντιστρέψιμη επαναφορά στην αρχική κατάστασή τους [29]. Αυτή η ελαστική παραμόρφωση σχετίζεται με τη διαμόρφωση των αλυσίδων του PPT η οποία είναι *gauche-gauche* [28].

Ο περιττός αριθμός των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα του PPT επηρεάζει τις θερμικές μεταβάσεις του. Συγκριτικά με τα ομόλογα από 1,4-βουτανοδιόλη και αιθυλενογλυκόλη, παρουσιάζει μειωμένο σημείο τήξης και μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας [30]. Για μοριακό βάρος κατά αριθμό (M_n) στα $15.000 \text{ g mol}^{-1}$, το T_g βρίσκεται στους 47°C , το $T_m = 231^\circ\text{C}$ και η T_{cc} κοντά στους 75°C , το $T_m^0 = 249,5^\circ\text{C}$ και η $\Delta H_m^0 = 140,1 \text{ J g}^{-1}$ [15]. Ο Chuah και οι συνεργάτες του σημείωσαν ότι σε ισόθερμες συνθήκες, ο ρυθμός κρυσταλλικότητας του PPT βρίσκεται ανάμεσα αυτού του PET και του PBT [31]. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Μικρά MB κρυσταλλώνουν πιο γρήγορα, ιδίως σε μεγάλους βαθμούς υπόψυξης, όπου η διάχυση είναι ο καθοριστικός παράγοντας [32]. Εκτός από το MB, η μορφολογία του πολυμερούς σχετίζεται με τον ρυθμό κρυστάλλωσης. Όσον αφορά την πολλαπλότητα τήξης του PPT, σε μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης από το γυαλί, για ρυθμό θέρμανσης μικρότερους ή ίσους από $10^\circ\text{C min}^{-1}$, εμφανίζει δύο κορυφές τήξης, οι οποίες αντιστοιχούν σε δύο πληθυσμούς λαμέλλων διαφορετικής θερμοδυναμικής κρυσταλλικής σταθερότητας, ενώ για μεγαλύτερους ρυθμούς θέρμανσης σε μία [33]. Σε μη-ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης από το τήγμα, βρέθηκε ότι το PPT παρουσιάζει τρεις κορυφές τήξης για χαμηλούς ρυθμούς ψύξης ($\leq 20^\circ\text{C min}^{-1}$), ενώ δύο για μεγαλύτερους ($>20^\circ\text{C min}^{-1}$) [34]. Κατά την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του PPT, βρέθηκε ότι παρουσιάζει τρεις κορυφές τήξης σε ποικίλες συνθήκες κρυστάλλωσης. Οι κορυφές I και II που αντιστοιχούν στις υψηλότερες κορυφές θερμοκρασιών τήξης, σχετίζονται με την πρωτογενή κρυστάλλωση, ενώ η III με την ανακρυστάλλωση [35]. Όσον αφορά περαιτέρω τις μηχανικές ιδιότητες του PPT, δύο από τις πιο σημαντικές ιδιότητες, η αντοχή στον εφελκυσμό είναι μικρότερη από αυτή του PET, $67,6$ έναντι $72,5 \text{ MPa}$, όπως και το μέτρο ελαστικότητας $2,76 \text{ GPa}$ για το PPT και $3,11 \text{ GPa}$ για το PET [24].

Για όλους αυτούς τους λόγους, το PPT έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής κοινότητας εδώ και περισσότερο από 30 χρόνια. Σε μία πιο διεξοδική μελέτη των εφαρμογών του PPT, ως ίνα και νήμα χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα, μεγάλη επιμήκυνση με αντιστρέψιμη επαναφορά στην αρχική κατάσταση, μαλακότητα και ανθεκτικό σε όξινο περιβάλλον καθώς δεν περιέχει πολλές χρωμοφόρες ομάδες. Η προσθήκη των χρωστικών ουσιών γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το PET, εξαιτίας του χαμηλότερου T_g του PPT, επομένως αρκετές βιομηχανίες το βρίσκουν ελκυστικό για χαλιά και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα έτσι ώστε να αντικαταστήσει τα νάιλον και το PET σε ορισμένα από αυτά. Άλλες πιθανές εφαρμογές είναι σε μονοστοιχίες, μεμβράνες, μορμαρισμένα αγαθά, συνθετικά δέρματα, εύκαμπτη διαφανής μεμβράνη για συσκευασίες, συνδετήρες φερμουάρ και φυσικά στις περιπτώσεις που χρειάζεται μορφοποίηση με έγχυση, εξώθηση ή εμφύσηση [24].

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ

3.1 Μετάβαση στη βιώσιμη οικονομία

Τα απεριόριστα παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουμε όπως είναι η υπερθέρμανση του πλανήτη, η υποβάθμιση των φυσικών οικοσυστημάτων και της βιοποικιλότητας του, συνοψίζονται σε μία λέξη, απόβλητα. Αυτά περιλαμβάνουν απόβλητα στην ατμόσφαιρα, τα οποία είναι οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) (CO₂, CO, CH₄ κ.α.) που αποτελούν τη βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής (υπερθέρμανση του πλανήτη) και των χερσαίων και υδάτινων αποβλήτων (π.χ. πλαστικά) μολύνοντας το φυσικό περιβάλλον με καταστροφικές συνέπειες για τη χλωρίδα και την πανίδα [7]. Το πρόβλημα των αποβλήτων πρέπει να λυθεί μέσω της οικονομίας και της χημικής βιομηχανίας, i) κάνοντας χρήση ανακυκλωμένων υλικών μέσω μίας κυκλικής βιο-βασισμένης οικονομίας και ii) επαναχρησιμοποίηση αναπόφευκτων αποβλήτων. Η μετατροπή λοιπόν του CO₂ και άλλων οργανικών αποβλήτων σε βιώσιμα προϊόντα είναι αναγκαία, όπως είναι η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, τα γεωργικά, δασικά και θαλάσσια υπολείμματα. Κατά συνέπεια, οι βιομηχανικές κοινωνίες είναι στα πρόθυρα μιας παγκόσμιας ενεργειακής μετάβασης προς μια βιώσιμη οικονομία βασισμένη στη βιώσιμη ενέργεια και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προς μια κυκλική βιο-βασισμένη οικονομία [36].

Η μετάβαση αυτή δεν θα γινόταν εφικτή αν δεν λαμβανόταν υπόψη ο ρόλος της βιοκατάλυσης. Η βιοκατάλυση είναι πράσινη και βιώσιμη καθώς [37]:

- ✓ Γίνεται χρήση ενζύμων που προέρχονται από φθηνούς και ανανεώσιμους πόρους, σε αντίθεση με τις διακυμάνσεις των τιμών και της σπανιότητας των πολύτιμων μετάλλων.
- ✓ Τα ένζυμα είναι βιοαποικοδομήσιμα, μη τοξικά και ακίνδυνα.
- ✓ Οι βιοκαταλυτικές διεργασίες διεξάγονται γενικά υπό ήπιες συνθήκες, σε υδατικά διαλύματα, σε πιέσεις και θερμοκρασίες περιβάλλοντος, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη σχετικά απλή σύζευξη βιοκαταλυτικών βημάτων σε οικονομικά αποδοτικές, περιβαλλοντικά ελκυστικές διαδοχικές διαδικασίες [38].
- ✓ Οι βιοκαταλυτικές αντιδράσεις γενικά αποφεύγουν την δημιουργία λειτουργικών ομάδων, την προστασία και αποπροστασία τους, παρέχοντας οικονομικές διόδους και λιγότερα απόβλητα [7].
- ✓ Τα ένζυμα παρουσιάζουν μεγάλη χημειοεκλεκτικότητα [7].

Ενώ έννοια της πράσινης χημείας [39] καθιερώθηκε στα τέλη του προηγούμενου αιώνα, η βιώσιμη χημεία εμφανίστηκε αρκετά χρόνια μετά με ουσιώδες διαφορές. Η βιώσιμη χημεία βασίζεται στη συντήρηση και στην εξέλιξη μιας οικολογικής ανάπτυξης, ενώ η πράσινη χημεία επικεντρώνεται στον σχεδιασμό, τη σύνθεση και τη χρήση χημικών ουσιών και χημικών διεργασιών που έχουν ελάχιστο ή καθόλου δυναμικό ρύπανσης ή περιβαλλοντικό κίνδυνο. Γι' αυτό το λόγο η πράσινη και η βιώσιμη χημεία δεν είναι συνώνυμες έννοιες, καθώς η πρώτη έχει ως σκοπό, για παράδειγμα, την ελάχιστη επίπτωση στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου,

ενώ η δεύτερη υπερβαίνει τις τελευταίες έννοιες, θεωρώντας τη χημεία ως μέρος ενός ολοκληρωμένου οράματος, όπου η χημεία, η βιωσιμότητα και η καινοτομία είναι τρία βασικά συστατικά για το μέλλον της κοινωνίας [40].

Εφαρμόζοντας πρακτικά την τελευταία αρχή της πράσινης μηχανικής ‘χρησιμοποίηση ανανεώσιμων και όχι εξαντλούμενων πρώτων υλών και πηγών ενέργειας’ [41], (η βιώσιμη ανάπτυξη εξασφαλίζει φυσικούς πόρους για τις επόμενες γενιές), εντασσόμαστε πλέον στη φιλοσοφία της κυκλικής βιοπροερχόμενης οικονομίας, της οποίας οι βασικοί στόχοι είναι οι εξής [42]:

- ❖ Μείωση της υπερκατανάλωσης των πόρων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία.

- ❖ Αξιοποίηση των ανανεώσιμων πόρων.

- ❖ Αξιοποίηση φυτικών και ζωικών παραπροϊόντων, υποπροϊόντων και υπολειμμάτων παραγωγικών διαδικασιών για παραγωγή δευτερογενών προϊόντων.

- ❖ Αξιοποίηση βιοαποικοδομήσιμων υλικών.

- ❖ Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση προϊόντων.

- ❖ Παραγωγή ενέργειας από οργανικά απόβλητα.

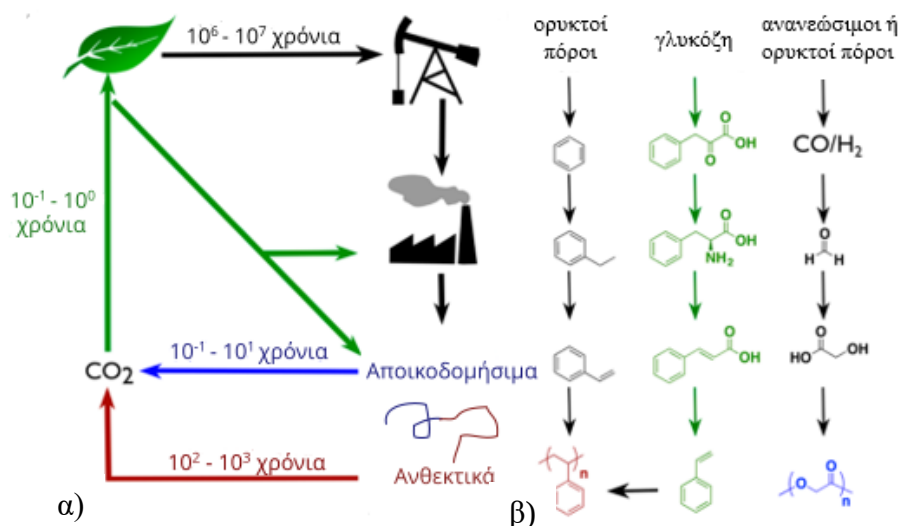
Ουσιαστικά για να είναι βιώσιμη μία παραγωγική διεργασία θα πρέπει τα πολυμερή και γενικότερα τα υλικά που χρησιμοποιούνται να είναι φιλικά προς το περιβάλλον, κατά την διεργασία παραγωγής να μην επιβαρύνεται το περιβάλλον με απόβλητα, οι πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιούνται να είναι βιοπροερχόμενες, αλλά και οι καταλύτες που επιλέγονται να είναι και αυτοί αγαθοί με υψηλή εκλεκτικότητα [40, 41, 43].

Ένας τρόπος για την επίτευξη της βιωσιμότητας και της ενίσχυσης της κυκλικής οικονομίας είναι η αντικατάσταση του συμβατού διϋλιστηρίου με το βιοδιϋλιστήριο, το οποίο χρησιμοποιεί ανανεώσιμες πρώτες ύλες [8].

3.2 Βιοδιϋλιστήριο

Το βιοδιϋλιστήριο είναι μία βιώσιμη διαδικασία επεξεργασίας της βιομάζας προς παραγωγή ενός φάσματος προϊόντων και ενέργειας. Βασικός παράγοντας για τη δημιουργία του είναι η πτυχή της βιωσιμότητας. Για να υλοποιηθεί η έννοια του βιοδιϋλιστηρίου θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μία συνολική αξιολόγηση. Για παράδειγμα θα είναι συνετό να ληφθούν υπόψη οι πιθανές συνέπειες του ανταγωνισμού μεταξύ των πόρων των τροφίμων και της βιομάζας, το ισοζύγιο των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, οι επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα, οι δυνητικοί τοξικολογικοί κίνδυνοι και η αποδοτικότητα. Δεδομένου ότι η αξιολόγηση της βιωσιμότητας δεν είναι ένας απόλυτος αριθμός, η αξιολόγηση της πραγματοποιείται σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα που παρέχουν τις αντίστοιχες υπηρεσίες [8].

Τα προϊόντα του βιοδιϋλιστηρίου μπορούν να είναι τόσο ενδιάμεσα όσο και τελικά προϊόντα και να περιλαμβάνουν τρόφιμα, ζωοτροφές, υλικά, χημικές ουσίες και ενέργεια, όπως καύσιμα, ισχύ ή/και θερμότητα. Το κύριο επίκεντρο τους βέβαια τα πρωταρχικά χρόνια θα είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων. Η επιλογή των πιο κατάλληλων βιοκαυσίμων βασίζεται με την πιθανότητα να αναμειγνύονται με τη βενζίνη, κηροζίνη, και το ντίζελ αντικατοπτρίζοντας το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης της ήδη



Εικόνα 3.1: α) Αναπαράσταση σχετικής χρονικής κλίμακας για την παραγωγή συνθετικών πολυμερών από ορυκτά καύσιμα και απευθείας από βιομάζα και β) παράδειγμα σύνθεσης του πολυστυρενίου (PS), (ένα αντιπροσωπευτικό ανθεκτικό πλαστικό) χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές πρώτες ύλες και χρήση του αερίου σύνθεσης ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυμερών. Η διαφορά στις δύο διόδους για την παραγωγή του PS είναι η πρώτη ύλη, στην πρώτη περίπτωση γίνεται χρήση του βενζολίου, ενώ στη δεύτερη της γλυκόζης [44].

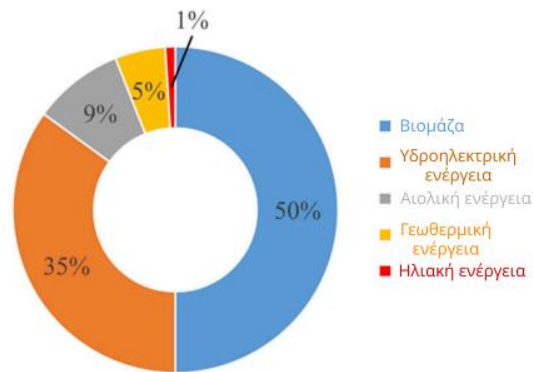
υπάρχουσας υποδομής στον τομέα των μεταφορών [8]. Το βιοδιυλιστήριο διαφοροποιείται ανάλογα με την αρχή της επεξεργασίας της βιομάζας, α) μέσω μηχανικής προεπεξεργασίας (εκχύλιση, κλασματισμός διαχωρισμός, β) θερμοχημικές, γ) χημικές, δ) ενζυμικές και ε) μικροβιολογικές μετατροπές (αερόβια και αναερόβια ζύμωση). Πιο αναλυτικά ταξινομούνται σε [8, 45]:

- 1) Βιοδιυλιστήρια πρώτης, δεύτερης, τρίτης γενιάς και τέταρτης γενιάς.
- 2) Διαχωρισμός ανάλογα με τις πρώτες ύλες, θαλάσσια, πράσινα, λιγνοκυτταρινούχα, κ.α. βιοδιυλιστήρια.
- 3) Συσχέτιση ενδιάμεσων προϊόντων, βιοδιυλιστήριο αερίου σύνθεσης (syngas) (CO/H₂), σακχάρων κτλ.
- 4) Ανάλογα με τη διαδικασία μετατροπής που εφαρμόζεται: θερμοχημική, χημική, βιοχημική επεξεργασία κτλ.

Ένα ακόμη πλεονέκτημα του βιοδιυλιστηρίου, συγκριτικά με τα συμβατά, είναι πως δεν χρειάζεται η αναμονή εκατομμυρίων χρόνων για την επεξεργασία των ορυκτών πόρων, αλλά μόνο μερικά χρόνια έως και μήνες για την κατεργασία της βιομάζας (Εικόνα 3.1) [44].

3.3 Βιομάζα

Καθώς η βιομάζα ορίζεται ως η οποιαδήποτε οργανική ύλη που αναπτύσσεται από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως αποτελεί την πιο άφθονη πηγή για την παραγωγή υλικών και ενέργειας [46]. Στην επόμενη εικόνα φαίνεται η συνεισφορά της βιομάζας συγκριτικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παγκοσμίως [47].

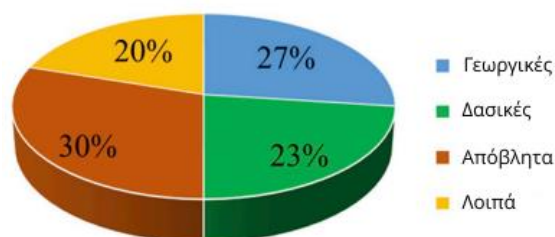


Εικόνα 3.2: Ποσοστά συμβολής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα [47].

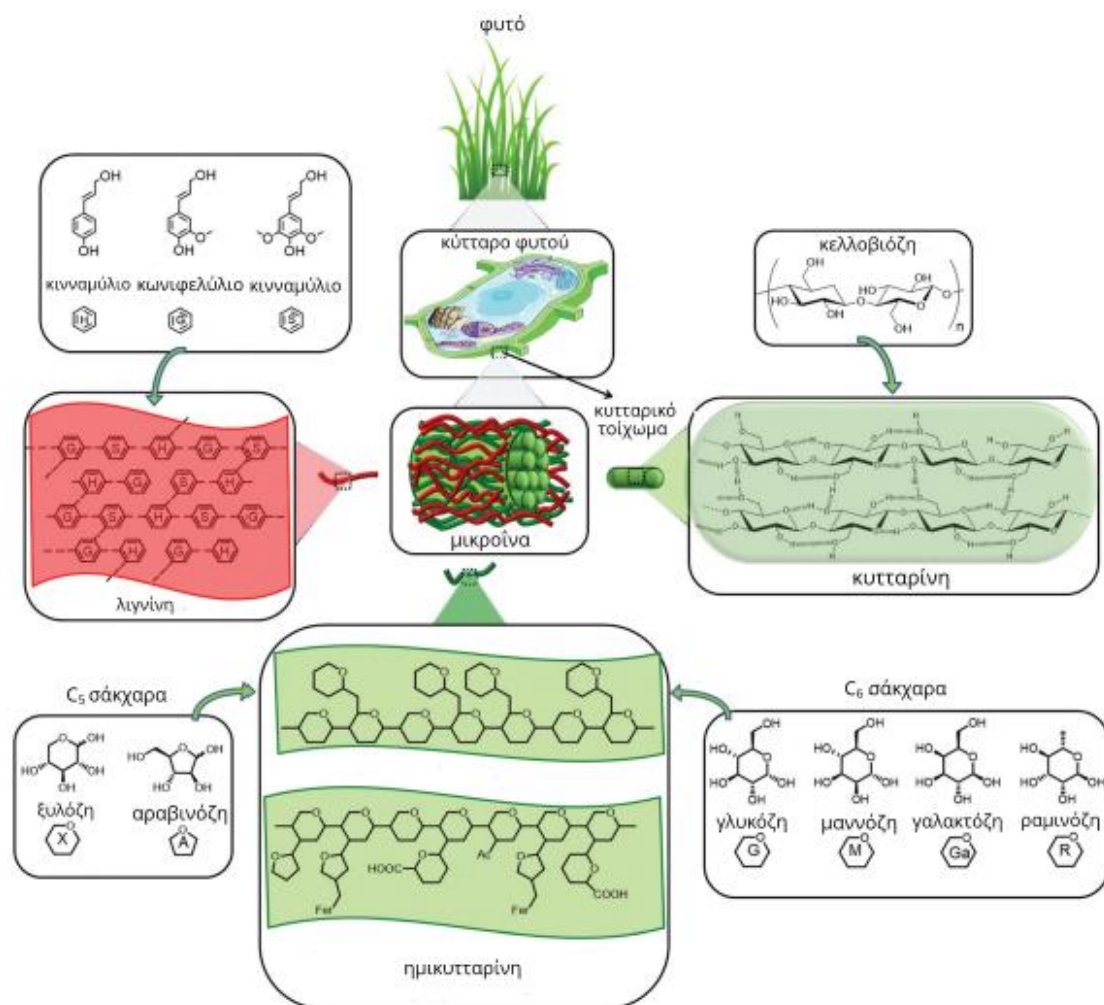
Η βιομάζα προέρχεται από φυτά, φύκια και ζώα και σε αντίθεση με το πετρέλαιο, περιέχει μεγάλο φάσμα αναλογιών σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και οξυγόνο. Η φυτική βιομάζα αποτελείται από υδατάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, άμυλο κ.α.), λιγνίνη, πρωτεΐνες, λίπη και μία μεγάλη ποικιλία από οργανικές ουσίες όπως βιταμίνες, χρωστικές και αρωματικά έλαια. Η βιομάζα αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό της από υδατάνθρακες, σχεδόν το 1/5 από λιγνίνη και μόνο από ένα 5% από τα λοιπά συστατικά [48]. Ειδικότερα, οι πόροι βιομάζας είναι ευρέως διαδεδομένοι και μπορούν να ταξινομηθούν σε πολλούς διαφορετικούς τύπους, όπως για παράδειγμα σημαντικοί πόροι αποτελούν τα δασικά, γεωργικά, αστικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και κατάλοιπα, ενεργειακές καλλιέργειες, υπολείμματα ζώων, αστικά στερεά απόβλητα και λύματα. Δέντρα όπως θάμνοι, φοίνικες, μπαμπού αποτελούν την ξυλώδη βιομάζα, ενώ οι γεωργικές καλλιέργειες τα βιομηχανικά και αστικά ανήκουν στη μη ξυλώδη [49]. Μεταξύ των πόρων της βιομάζας τα γεωργικά υπολείμματα και τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα αποτελούν την μεγαλύτερη πηγή ανανεώσιμων πόρων (Εικόνα 3.3) [47].

Μία πολύ σημαντική ανανεώσιμη πηγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα η οποία προέρχεται από γεωργικά, αστικά και δασικά απόβλητα και καθίσταται η πιο βιώσιμη μορφή ενέργειας [50]. Θεωρείται η πιο άφθονη και ανανεώσιμη πηγή βιομάζας στην βιόσφαιρα, μια βιώσιμη πηγή οργανικού άνθρακα και μία εξαιρετικά ιδανική ισοδύναμη πρώτη ύλη συγκριτικά με το πετρέλαιο για την παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων, ενώ συνίσταται και για την μείωση της εκπομπής CO₂ και γενικότερα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [51].

Η λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα απαντάται στα κύτταρα των φυτών περιέχοντας υδατάνθρακες, όπως είναι η κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και η λιγνίνη (φαινολικά πολυμερή) (Εικόνα 3.4). Σχεδόν το 70% της συνολικής βιομάζας προέρχεται από κυτταρίνη και από ημικυτταρίνη οι οποίες είναι ισχυρά συνδεδεμένες με την λιγνίνη με ομοιοπολικούς δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου, καθιστώντας τη δομή πολύ ισχυρή



Εικόνα 3.3: Πηγές βιομάζας [47].



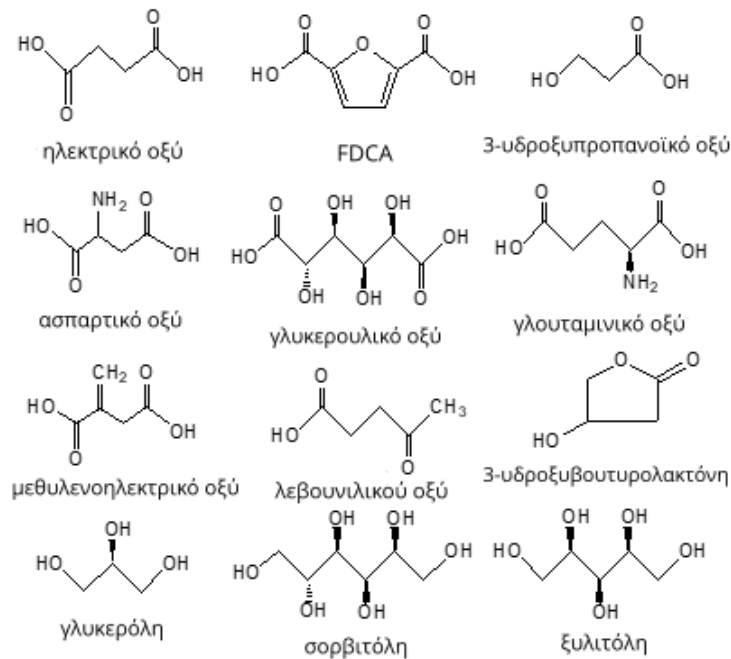
Εικόνα 3.4: Τα κύρια συστατικά και η δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [51].

και ανθεκτική. Τα πολυμερή αυτά εκτείνονται στις τρεις διαστάσεις σε μία ανομοιομορφή και μεταβλητή δομή. Η δομή αυτή αντιστέκεται στην αποδόμηση και αυτό οφείλεται στην κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, στην υδροφοβικότητα της λιγνίνης αλλά και στον εγκλεισμό της λιγνίνης-ημικυτταρίνης (μήτρα) [52].

Συνοψίζοντας, η βιομάζα ταξινομείται ως η τέταρτη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας μετά τον ορυκτό άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Αντιπροσωπεύει το 3% της κατανάλωσης ενέργειας σε βιομηχανικές χώρες και το 33% στις αναπτυσσόμενες χώρες. Η βιομάζα συγκριτικά με τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η φθηνότερη, ενώ η παραγωγή της ανέρχεται περίπου 8 φορές υψηλότερη από την συνολική ετήσια παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας των υπολοίπων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και σήμερα είναι η μεγαλύτερη πηγή ενέργειας, εκτιμώντας ότι παράγονται 146 εκατ. τόνοι το χρόνο. Από την βιομάζα μπορεί να παραχθεί θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια, βιοκαύσιμα, βιομηχανικά προϊόντα όπως είναι τα πολυμερή, μελάνια, λιπαντικά κτλ. Τέλος, θεωρείται ότι είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να αντικαταστήσει τα ρευστά ορυκτά καύσιμα [47].

3.3.1 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν χιλιάδες αναφορές στα μονομερή από την βιομάζα, αρκετά από τα οποία θεωρούνται πολύ σημαντικά πρόδρομα μόρια για την σύνθεση βιώσιμων πολυμερών τα οποία είτε έχουν είτε θα έχουν μεγάλο αντίκτυπο στη



Εικόνα 3.5: Τα δώδεκα πιο σημαντικά μονομερή από βιομάζα [53].

βιομηχανία [54]. Αξίζει όμως να αναφερθούν τα δώδεκα σημαντικότερα μονομερή από τη βιομάζα, όπως έχουν σημειωθεί από το US Department of Energy, τα οποία απεικονίζονται στην παραπάνω εικόνα. Το μονομερές εκείνο που έχει κεντρίσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), διότι είναι το μοναδικό αρωματικό μονομερές από τα παραπάνω [53] και συμβάλει στη σύνθεση πολύ υποσχόμενων πολυμερών, όπως είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBF) κ.α., τα οποία έχουν ως σκοπό την αντικατάσταση των ομόλογών τους από τα πετροχημικά τους πολυ(τερεφθαλικούς αλκυλενεστέρες) (PATs) [55].

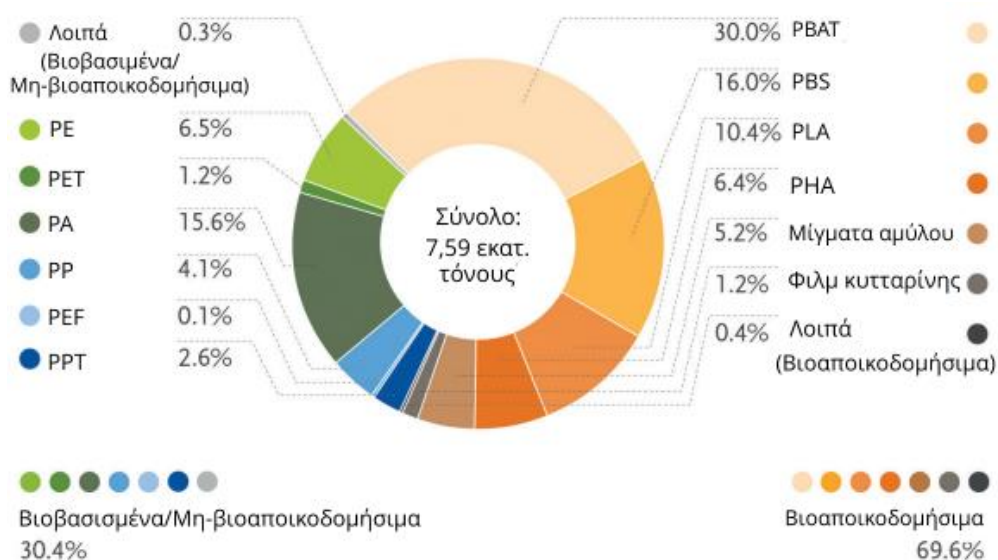
3.4 Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους

Η μείωση των ορυκτών πόρων, η αύξηση της ζήτησης ενέργειας και η υπερθέρμανση του πλανήτη τονώνουν την αυξανόμενη ζήτηση για ανανεώσιμα υλικά και προϊόντα με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα [56]. Γι' αυτό το λόγο ο τομέας αυτός αναπτύσσεται και εξελίσσεται με πρωτοφανείς ρυθμούς. Οι ερευνητές ασχολούνται όλο και περισσότερο με την προέλευση των πρώτων υλών και τους μηχανισμούς αποδόμησης, ειδικά, των πλαστικών συσκευασίας, εμπορευμάτων μεγάλης κλίμακας [57]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι γίνονται ακράδαντες προσπάθειες για την παραγωγή τους, καθώς ήδη το 2021 η παγκόσμια παραγωγή των βιοπλαστικών έφτασε τα 2,42 εκατ. τόνους, ενώ το 2026 ενδέχεται να ξεπεράσει τα 7 εκατ. τόνους (Εικόνα 3.6) [58].

Τα βιοπλαστικά αποτελούν από μια ολόκληρη οικογένεια υλικών με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές. Ένα πλαστικό υλικό ορίζεται ως βιοπλαστικό εάν είναι είτε βιο-βασισμένο και βιοαποικοδομήσιμο, είτε χαρακτηρίζεται και από τις δύο ιδιότητες. Η οικογένεια αυτή περιορίζεται καθώς ο όρος αυτός αναφέρεται στα θερμοπλαστικά πολυμερή και όχι στα θερμοσκληρυνόμενα ή τα ελαστομερή. Ο όρος βιοπροερχόμενο αναφέρεται στο υλικό το οποίο μερικώς προέρχεται από τη βιομάζα

(π.χ. καλαμπόκι, σακχαροκάλαμο κτλ). Ένας όρος που θα πρέπει να διευκρινιστεί είναι πως αν ένα υλικό είναι βιοπροερχόμενο, δεν είναι απαραίτητα και βιοαποικοδομήσιμο. Η ιδιότητα της βιοαποικοδομησιμότητας σχετίζεται με τη χημική δομή και όχι με την πηγή των πόρων. Η βιοαποικοδόμηση είναι μια χημική διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας οι μικροοργανισμοί που είναι διαθέσιμοι στο περιβάλλον μετατρέπουν τα υλικά σε φυσικές ουσίες όπως το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα, είτε άλλες οργανικές ενώσεις [59].

Τα βιοπλαστικά χρησιμοποιούνται σε μία ποικιλία εφαρμογών που κυμαίνονται από τη συσκευασία τροφίμων σε προϊόντα ηλεκτρονικών ειδών, αυτοκινήτων και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (Εικόνα 3.7). Η συσκευασία τροφίμων παραμένει το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς για τα βιοπλαστικά με 48 % (1,15 εκατ. τόνους) της αγοράς των συνολικών βιοπλαστικών για το έτος 2021 [58].



Εικόνα 3.6: Προβλέψεις για την παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών για το έτος 2026 [58].



Εικόνα 3.7: Απεικόνιση ενδεικτικών εφαρμογών των βιοπλαστικών [58].

3.4.1 Παραγωγή βιοπροερχόμενων πλαστικών

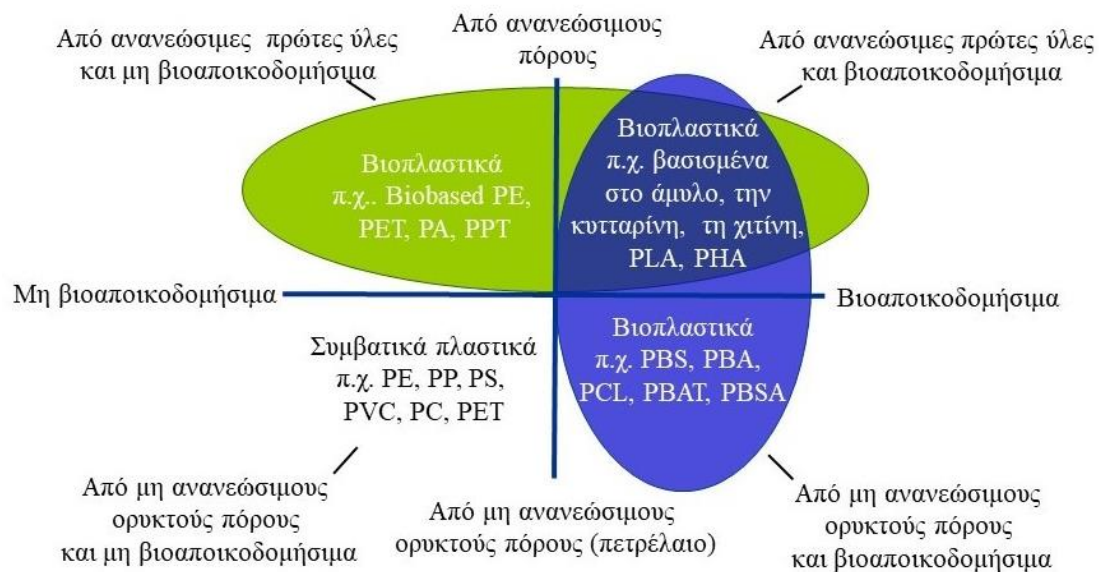
Υπάρχουν τρεις προσεγγίσεις για την παραγωγή βιοπροερχόμενων πολυμερών, η πρώτη είναι μέσω της τροποποίησης των φυσικών πολυμερών. Είναι η πιο σημαντική από τις τρεις σήμερα και εξασφαλίζει πολυμερή που προέρχονται από την κυτταρίνη ή το άμυλο. Η δεύτερη περιλαμβάνει δύο βήματα για την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων, διαθέτοντας ως πρώτη ύλη την βιομάζα. Στο πρώτο βήμα έχουμε χημική επεξεργασία της βιομάζας για την σύνθεση νέων μονομερών (π.χ. FDCA) για την τελική παραγωγή νέων πολυμερών που κατέχουν παρόμοιες ή ακόμα βελτιωμένες ιδιότητες με τα αντίστοιχα πετροχημικά. Ενώ στο δεύτερο βήμα λαμβάνει χώρα η βιοχημική επεξεργασία της βιομάζας για την αντικατάσταση των ('drop-in') μονομερών από τα αντίστοιχα των πετροχημικών. Ένα αξιόπιστο παράδειγμα είναι το βιοPE το οποίο συντίθεται μέσω της βιοαιθανόλης. Η τελευταία προσέγγιση συνίσταται για την παραγωγή πολυμερικών υλικών όπου υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν ως πλαστικά χωρίς περαιτέρω τροποποίηση προερχόμενα από μικροοργανισμούς ή τα φυτά. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί χάρη στην εξέλιξη της γενετικής μηχανικής και της βιοτεχνολογίας, επιτρέποντας την σύνθεση πολυμερών όπως είναι οι πολυ(υδροξυ αλκανοϊκοί εστέρες) (PAHs) από βακτήρια, σε καλλιέργειες μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης [60].

Παρόλο που εκτιμάται ότι τα βιοπλαστικά θα αντικαταστήσουν το 90% των πετροχημικών πλαστικών, ωστόσο παραμένουν δύο κεντρικά ζητήματα που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν, το πρώτο είναι το υψηλό κόστος παρασκευής τους και το δεύτερο είναι η βελτίωση των μειωμένων θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους συγκριτικά με τα πετροχημικά. Αυτή τη στιγμή το PLA από καλαμπόκι είναι το πιο πετυχημένο βιοπλαστικό. Παρά τα αρκετά θετικά του στοιχεία, το PLA έχει χαμηλό T_g , περίπου στους 55 °C, είναι εύθραυστο, διαθέτει υψηλή σχετικά διαπερατότητα και χαμηλό ρυθμό διάσπασης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Καθώς το PLA είναι ένα άμορφο πολυμερές, το T_g είναι η πιο σημαντική θερμική παράμετρος καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό το εύρος των δυνατικών εφαρμογών [61, 62].

Το T_g μπορεί να αυξηθεί προσθέτοντας στην κύρια ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς sp^2 υβριδικά τμήματα, είτε με αλειφατικούς είτε με αρωματικούς ογκώδους υποκαταστάτες για τη μείωση της ευκαμψίας και αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επίσης και στις πλευρικές αλυσίδες για την αύξηση του T_g . Άλλος ένας χρήσιμος τρόπος είναι η ένταξη πολικών ομάδων ώστε να αυξηθούν οι ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις λόγω της ενίσχυσης των δυνάμεων Van der Waals, όπως είναι οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων. Επίσης η μείωση της συμμετρίας προκαλεί αύξηση του T_g [61].

3.4.2 Ταξινόμηση πλαστικών και βιοπλαστικών

Τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους μπορεί να είναι βιοδιαποικοδομήσιμα ή όχι, λόγω του ότι η βιοαποικοδομησιμότητα δεν εξαρτάται από την προέλευση των υλικών αλλά από τη χημική τους δομή. Τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες (Εικόνα 3.8) σε σχέση με το αν είναι βιοαποικοδομήσιμα ή όχι και ανάλογα με την πηγή της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους. Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες είναι [59]:



Εικόνα 3.8: Ταξινόμηση των πλαστικών με κριτήριο την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες [59].

- i. από ανανεώσιμους πόρους και βιοαποικοδομήσιμα
- ii. από ανανεώσιμους πόρους αλλά όχι βιοαποικοδομήσιμα
- iii. πετροχημικά και βιοαποικοδομήσιμα,
- iv. πετροχημικά, που δεν προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα.

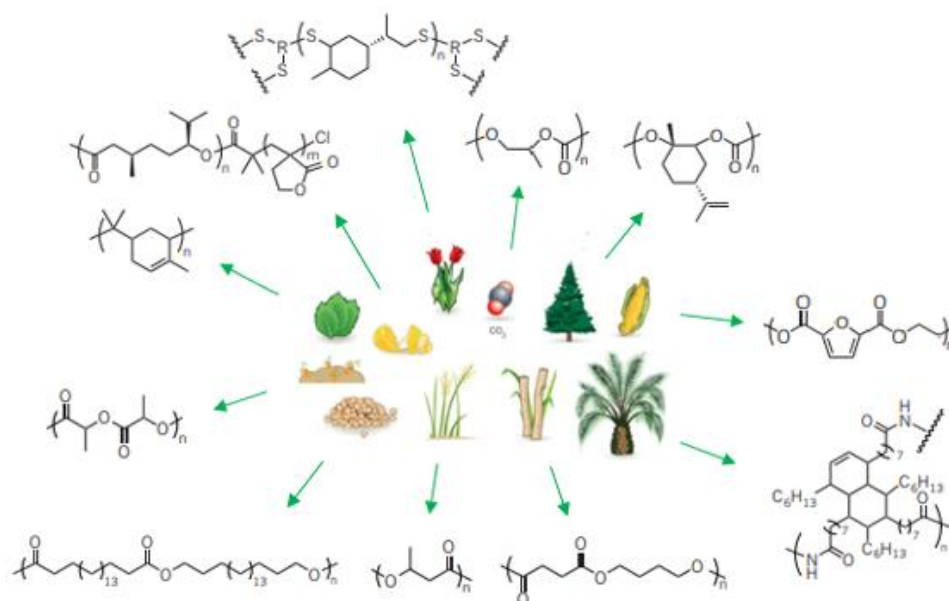
Δεν είναι κάθε βιοπροερχόμενο πολυμερές βιοαποικοδομήσιμο (π.χ. βιο-PE) και επίσης δεν είναι κάθε βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές βασισμένο από ανανεώσιμους πόρους, π.χ. η πολυ(ε-καπρολακτόνη) και το πολυ(γλυκολικό οξύ), τα οποία είναι πετροχημικής προέλευσης αλλά είναι βιοαποικοδομήσιμα. Παρ' όλα αυτά, κάποια πολυμερή εμπίπτουν και στις δύο κατηγορίες, όπως οι PHA's, οι οποίοι προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και είναι βιοαποικοδομήσιμοι [59].

3.5 Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών

Υπάρχουν δύο γενικές προσεγγίσεις για την προετοιμασία βιώσιμων πολυμερών: η πρώτη έχει ως στόχο την ελάττωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων λόγω της παραγωγής συμβατικών πολυμερών, όπως είναι το PET και το PE, τα οποία θα πλέον θα προέρχονται από την βιομάζα και η δεύτερη είναι η παραγωγή νέων βιώσιμων πολυμερών, όπως είναι το PLA, το οποίο θα προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Υπάρχουν διάφορες πηγές για την παραγωγή βιώσιμων πολυμερών μέσω ανανεώσιμων πρώτων υλών, οι τέσσερις από αυτές είναι: το διοξείδιο του άνθρακα, τα τερπένια, τα φυτικά έλαια και οι υδατάνθρακες. Στην επόμενη εικόνα φαίνονται κάποια παραδείγματα από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση βιώσιμων πολυμερών, αλλά και τα ίδια τα πολυμερή [63].

Τα αέρια που προέρχονται από το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή χρήσιμων και πολύτιμων πολυμερών, τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τους ερευνητές. Για παράδειγμα οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) προκύπτουν μέσω του συμπολυμερισμού από CO₂ και εποξείδια [63].

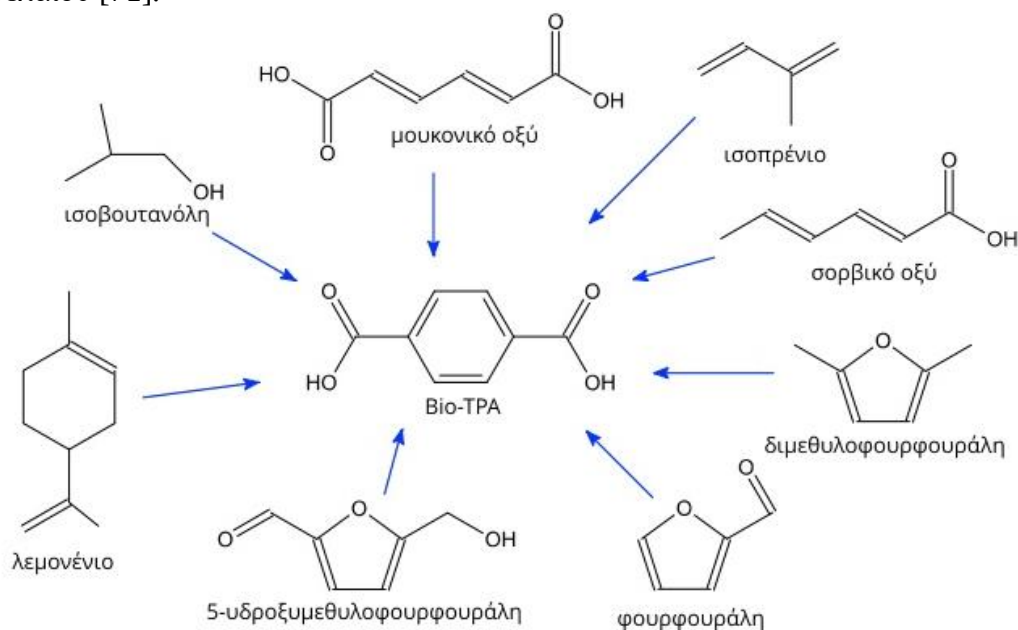
Η λιγνίνη που είναι ένα από τα συστατικά της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, είναι μόλις η δεύτερη σε αφθονία μετά την κυτταρίνη ως ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Η λιγνίνη έχει πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως αντιοξειδωτική δράση, ανθεκτικότητα στη UV ακτινοβολία και ως υπόστρωμα σε σύνθετα υλικά βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες [64]. Υποσχόμενα πολυμερή που προκύπτουν είναι για παράδειγμα ο πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) (PEV) [65] και ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV) [66].



33

3.6 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (Bio-PET)

Πλέον υπάρχει η δυνατότητα οι πολυεστέρες που προέρχονται πετροχημικά να παραχθούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι το PET, PPT, PBT, PBS, PBA, τα πολυακρλικά, πολυ(ισοφθαλικός τριμεθυλεστέρας) (PTI), πολυ(ναφθαλενικός προπυλενεστέρας) (PPN) και τα συμπολυμεροί, πολυ(τερεφθαλικός αδιπικός βουτυλενεστέρας) (PBAT), πολυ(τερεφθαλικός ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBST), ο πολυ(αδιπικός ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBSA) κ.α. [67]. Από το 2010 ήταν δυνατόν η EG να προέλθει από βιολογικές πηγές και η παραγωγή του PET μέσω αυτής έγινε πραγματικότητα. Η EG μπορεί να προκύψει μέσω της υδρόλυσης από το οξείδιο του αιθυλενίου, το οποίο παράγεται από την οξείδωση του αιθυλενίου και τέλος το αιθυλένιο ζύμωση και αφυδάτωση της γλυκόζης [68]. Το εφαλτήριο όμως έγινε από την εταιρεία Coca-Cola το 2009 όπου πρότεινε μπουκάλι PET με το 30% w/w του να είναι βιοπροερχόμενο, με την ονομασία “PlantBottle” [69]. Μέσω μιας διαφορετικής προσέγγισης για την παραγωγή του bio-PET είναι η σύνθεση του TPA από βιολογικές πηγές (Εικόνα 3.10) [67, 70]. Η αντικατάσταση του PET από βιολογικές πηγές είναι επιτακτική ανάγκη, καθώς προβλέπεται ότι αν αντικατασταθεί το 20 % των 37,5 εκατ. τόνων PET, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπουκαλιών, τότε οι εκπομπές του CO₂ θα μειωθούν κατά 17,2 εκατ. τόνοι, οι οποίοι ισοδυναμούν με 40 εκατ. βαρέλια πετρελαίου [71].

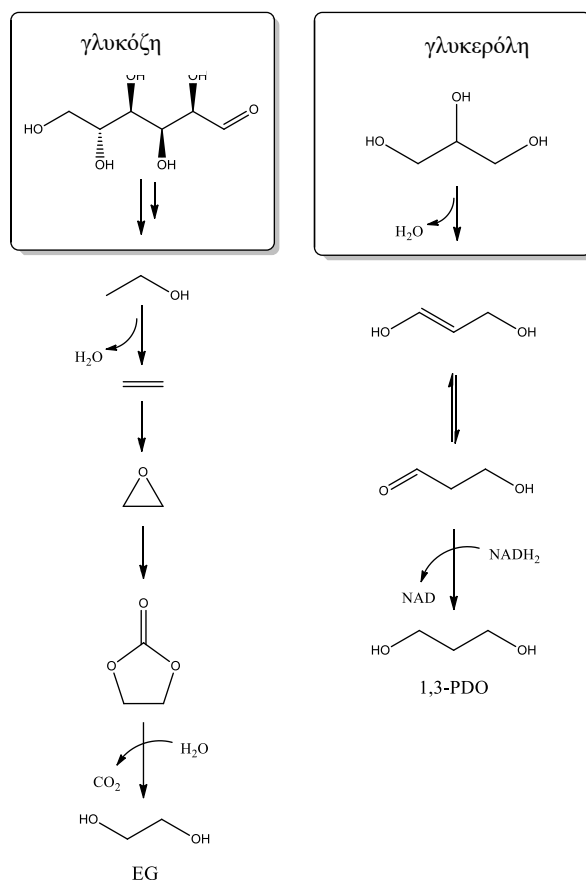


Εικόνα 3.10: Πιθανά βιοπροερχόμενα πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση του TPA [67, 70].

3.7 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (Bio-PPT)

Το PPT χάρη στις προσπάθειες σύνθεσης του TPA από βιολογικές πηγές, είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί 100 % βιοπροερχόμενο καθώς και η 1,3-PDO μπορεί να προέλθει από τη βιομάζα, όπως και η EG. Η ζύμωση της 1,3-PDO έχει ήδη εκβιομηχανιστεί σε μεγάλο βαθμό, από τη στιγμή που η παραγωγή της σε παγκόσμια κλίμακα το 2014 έφτασε τα 90 kt [72], ενώ ήδη από το 2000 η εταιρεία Dupont εμπορευματοποίησε το PPT με βιοπροερχόμενη 1,3-PDO με το εμπορικό όνομα Sorona™ [73]. Στην Εικόνα

3.11 φαίνεται η διαφοροποίηση της πορείας σύνθεσης της EG και 1,3-PDO από βιομάζα [72, 74].



Εικόνα 3.11: Συνθετικές πορείες της EG και της 1,3-PDO βιοτεχνολογικά [72, 74].

3.8 Βιοαποικοδομησιμότητα

Τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων, κλωστοϋφαντουργία, αγροτική, οδοντιατρική, ιατρική και φαρμακευτική. Η προσέγγιση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών υφίσταται ώστε να καλύψουν τα προβλήματα των βιοπροερχόμενων μη-αποικοδομήσιμων πολυμερών, στο τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων και γενικότερα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ιδανικά βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά ορίζονται ως εκείνα που μετατρέπονται σε CO_2 και H_2O παρουσία μικροοργανισμών, μυκήτων ή άλγης. Στην επόμενη εικόνα φαίνεται ένα σχετικό παράδειγμα αποδόμησης φιλμ από πολυ(υδρόξυ αλκανοϊκοί εστέρες) (PHAs) [75].



Εικόνα 3.12: Αποδόμηση φιλμ PHAs κατά την καλοκαιρινή περίοδο [75].

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

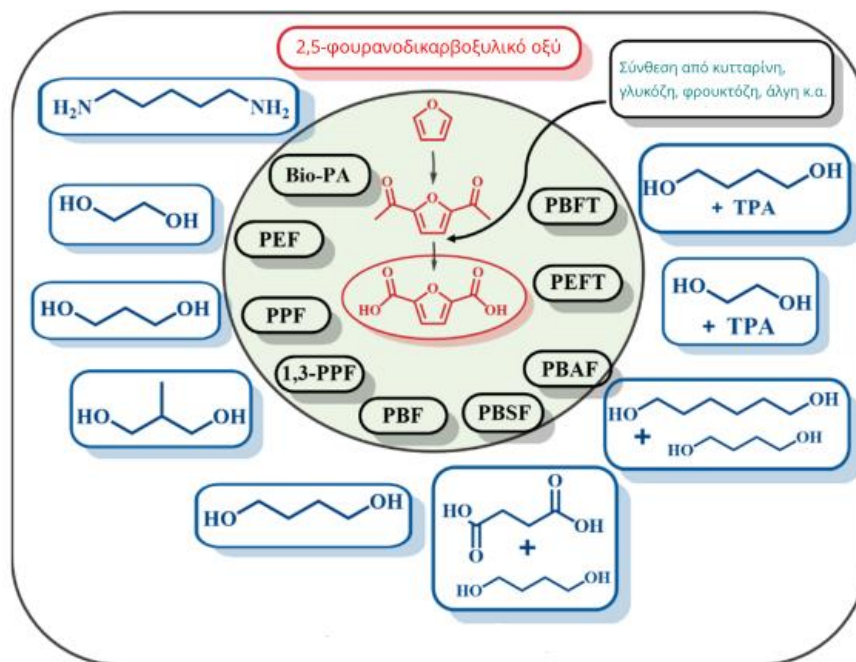
ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΙ ΑΛΚΥΛΕΝΕΣΤΕΡΕΣ) (PAFs)

4.1 Αντικατάσταση των πολυεστέρων από ορυκτούς πόρους με νέα βιώσιμα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Οι πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) (PAFs) είναι ημιαρωματικοί αλειφατικοί θερμοπλαστικοί πολυεστέρες προερχόμενοι από το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA). Παρόλο που δεν αποικοδομούνται, είναι ανακυκλώσιμοι και οι ιδιότητές τους είναι συγκρίσιμες με αυτές των ομόλογών τους από τους ορυκτούς πόρους [76]. Ένας από τους πρωτοπόρους που συντέλεσε σημαντικό εφιαλτήριο για την εξέλιξη της χημείας των φουρανοϊκών πολυεστέρων, ήταν ο Alessandro Gandini και η ομάδα του [77–79], ενώ ανά τον κόσμο η συνεισφορά των ομάδων, όπως για παράδειγμα της Sousa [80], Guigo [81], Μπικιάρη [82] ήταν άκρως αξιοσημείωτη καθώς με την συμβολή τους, η μελέτη και σύνθεση νέων πολυεστέρων από ανανεώσιμους πόρους ανέδειξε τις εντυπωσιακές ιδιότητες τους με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να ανταγωνίζονται τα ομόλογά τους από τους ορυκτούς πόρους. Μία από τις πιο διακεκριμένες επιτυχίες σε παγκόσμιο επίπεδο είναι η μελέτη των ιδιοτήτων του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF) [83], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού προπυλενεστέρα) (PPF) [15] και πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού βουτυλενεστέρα) (PBF) [84]. Βέβαια στην επιφάνεια έφτασαν ακόμα περισσότεροι πολυεστέρες οι οποίοι συντέθηκαν για πρώτη φορά, όπως είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός πεντυλενεστέρα) (PPeF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός εφταμεθυλενεστέρα) (PHepF) [85], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός εξαμεθυλενεστέρα) (PHF) [86], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλεστέρα) (PCHDMF) [87], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού 2-μεθυλο-1,3-προπυλενεστέρα) (PMePF), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού 2,2-διμεθυλ-προπυλενεστέρα) (PDMPF) [88], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οκταμεθυλενεστέρα) (POF) [89], πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού δεκαμεθυλενεστέρα) (PDeF) [90] και πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού δωδεκαμεθυλενεστέρα) (PDoF) [91]. Φυσικά οι ιδιότητες αυτών των πολυεστέρων είναι συγκρίσιμες με αυτές των ομόλογών τους από τους ορυκτούς πόρους. Ο λόγος για τον οποίο κέντρισαν το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής όσο και της βιομηχανικής κοινότητας τα πολυμερή αυτά, είναι η αντικατάσταση του τереφθαλικού δακτυλίου (TPA) στην επαναλαμβανόμενη αλυσίδα με ενός νέο δακτυλίου από ανανεώσιμους πόρους, του φουρανικού και πιο συγκεκριμένα το μονομερές 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) (Εικόνα 4.1) [92].

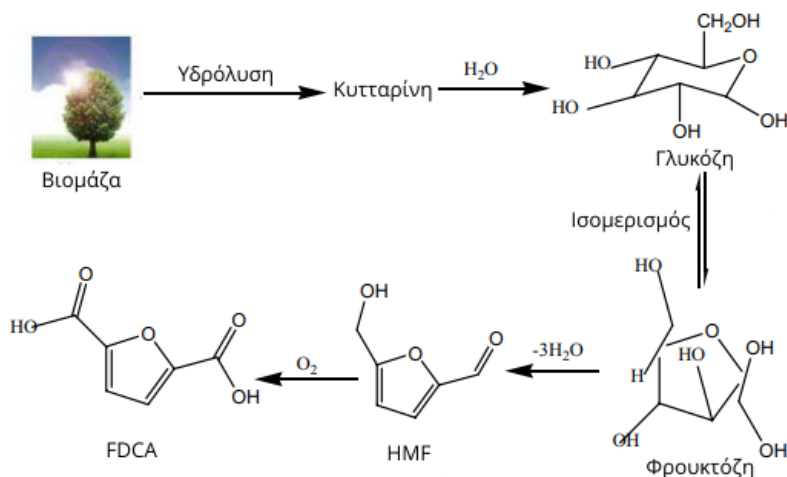
4.2 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)

Όπως έχει αναφερθεί, το FDCA, ένα αρωματικό μονομερές μπορεί να προέλθει από την λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα και έχει χαρακτηριστεί, από το US Department of Energy, ως ένα από τα 12 χημικά του μέλλοντος το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση πολυεστέρων και πολυαμιδίων. Η δομή του περιέχει δύο εστερικές ομάδες μέσω των οποίων μπορεί να τροποποιηθεί σε κάποια σημαντικά χημικά όπως



Εικόνα 4.1: Πολυεστέρες προερχόμενοι από το FDCA [93].

είναι το ηλεκτρικό οξύ, 2,5-φουρανοδικαρβαλδεΐδη, το 2,5-διυδροξυμεθυλοφουράνιο και είναι υποψήφιο να αντικαταστήσει το ομόλογό του από τους ορυκτούς πόρους, το τερεφθαλικό οξύ (TPA) αλλά και το ισοφθαλικό οξύ και το αδιπικό οξύ [94]. Το FDCA λοιπόν, κατέχεται από πολλούς λόγους έτσι ώστε να εξηγηθεί αυξανόμενη επιρροή του στον τομέα των βιο-βασισμένων πολυμερών. Ένας από τους πρωταρχικούς λόγους είναι το γεγονός ότι προέρχεται από την λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα, η οποία με την σειρά της με διαδοχικές υδρολύσεις παράγεται η γλυκόζη και η φρουκτόζη, στη συνέχεια με αφυδάτωση προκύπτει η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και τέλος με οξείδωση το FDCA (Εικόνα 4.2) [95]. Καθώς η βιομάζα με την πάροδο του χρόνου γίνεται όλο και πιο προσιτή προς επεξεργασία μεγάλες εταιρίες, όπως για παράδειγμα η Avantium, ADM, Shell και η BASF προωθούν την παραγωγή του HMF. Εκτός από την περιβαλλοντική σκοπιά, το FDCA έχει πολλές ομοιότητες με το TPA. Πιο συγκεκριμένα, η δυσκαμψία του φουρανοϊκού δακτυλίου βελτιώνει τις ιδιότητες των πολυεστέρων που προκύπτουν ανάλογα βέβαια με την εκάστοτε εφαρμογή [93].



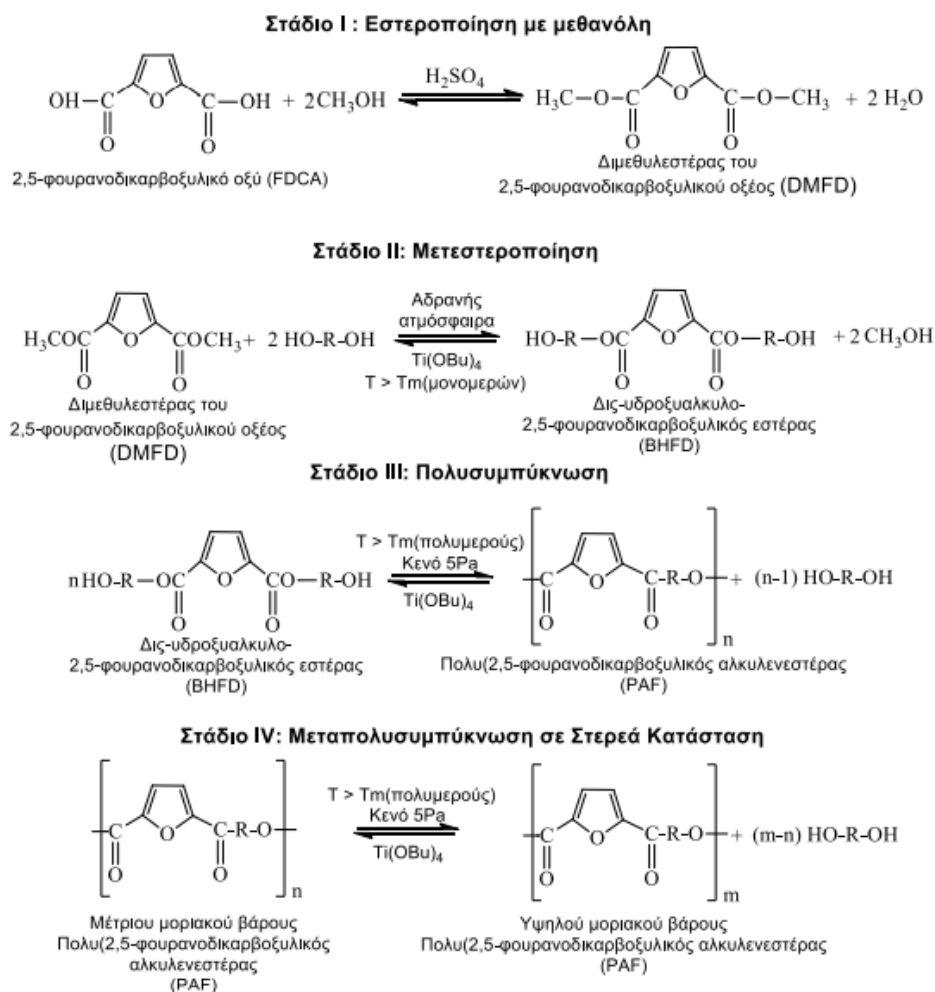
Εικόνα 4.2: Μετατροπή της βιομάζας σε FDCA [95].

Οι διαφορές ουσιαστικά των δύο δακτυλίων στην πολικότητα, γεωμετρία και το μέγεθος του δακτυλίου ευθύνονται για τις μακροσκοπικές ιδιότητες που προκύπτουν. Για παράδειγμα, η διατομική απόσταση μεταξύ των δύο καρβοξυλικών ομάδων στο FDCA είναι 4,830 Å, ενώ για το TPA 5,731 Å. Τα άτομα άνθρακα των καρβοξυλικών ομάδων του FDCA φανερώνουν μη-γραμμικότητα με την γωνία που σχηματίζουν να βρίσκεται στα 129,4°, ενώ το TPA παρουσιάζει γραμμικότητα, σαν αποτέλεσμα να επηρεάζεται σημαντικά η γραμμικότητα που προκύπτει στην μακρομοριακές αλυσίδες των αντίστοιχων πολυεστέρων όπως και την ικανότητά τους να αναδιπλώνονται προς σχηματισμό των κρυστάλλων. Η παρουσία λοιπόν του ατόμου οξυγόνου στο δακτύλιο του FDCA, δυσχεραίνει αυτήν την ικανότητα προς αναδίπλωση των αλυσίδων συγκριτικά με αυτών που προκύπτουν από το TPA. Μία πολύ σημαντική ιδιότητα που επηρεάζεται αρκετά από τα παραπάνω είναι η ικανότητα φραγής αερίων, με την διαπερατότητα να αυξάνεται στα φουρανικά ομόλογα, ενώ φυσικά οι θερμικές ιδιότητες μεταβάλλονται εξίσου [96]. Έχει παρατηρηθεί πως οι πολυεστέρες από το FDCA χαρακτηρίζονται από μικρότερες θερμοκρασίες τήξης, υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, διότι περιορίζεται η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, ελαφρώς μικρότερη θερμική σταθερότητα και μικρότερη ικανότητα να κρυσταλλώνονται συγκριτικά με τους πολυεστέρες από TPA. Επιπρόσθετα, το FDCA χαρακτηρίζεται από μικρότερη ενέργεια συντονισμού από το TPA (22 έναντι των 36 kcal του TPA), οπότε και είναι λιγότερο θερμικά σταθερό, γεγονός φυσικά πως συνδέεται και με τον μειωμένο βαθμό κρυσταλλικότητας αλλά και τον πιο αργό ρυθμό κρυστάλλωσης των αντίστοιχων πολυεστέρων. Η μειωμένη θερμική σταθερότητα επιβεβαιώνεται όταν λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις με το FDCA σε υψηλές θερμοκρασίες όπου και υφίσταται αποκαρβοξυλίωση [93].

Επίσης, όπως και στην περίπτωση των πολυεστέρων από τους ορυκτούς πόρους, οι πολυεστέρες από το FDCA παρουσιάζουν αντίστοιχα το φαινόμενο του ο περιττού – άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων, όπου οι θερμοκρασίες τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των πολυεστέρων με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων μειώνονται αρκετά συγκριτικά με τους πολυεστέρες με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων. Αυτό συμβαίνει διότι οι πολυμερικές αλυσίδες των πολυεστέρων με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων δεν έχουν την δυνατότητα να οργανωθούν ικανοποιητικά προς μια τακτική περιοδική δομή, σαν αποτέλεσμα οι άμορφες περιοχές να πληθαίνουν. Καθοριστικός παράγοντας είναι η συμμετρία των πολυεστέρων όπου σε αυτήν την περίπτωση μειώνεται σημαντικά. Φυσικά με την αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται ακόμα περισσότερο όπως και οι αντίστοιχες θερμικές ιδιότητες [97]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως πλέον η παραγωγή του FDCA είναι πιο οικονομική από αυτήν του TPA, κοστίζοντας 1.024\$/ton έναντι του τερεφθαλικού οξέος που κοστίζει 1.145\$/ton [98].

4.3 Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων) (PAFs)

Η σύνθεση των PAFs, μπορεί να επιτευχθεί μέσω από τρεις πορείες, τον πολυμερισμό τήγματος, την εστεροποίηση μέσω διαλύματος και τον πολυμερισμό με άνοιγμα δακτυλίου (Ring-Opening Polymerization - ROP). Φυσικά, ο πολυμερισμός τήγματος είτε μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση του FDCA και με άμεσο πολυμερισμό είτε με τον διμεθυλεστέρα του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (DMFD) μέσω μετεστεροποίησης (Εικόνα 4.3) [93].



Εικόνα 4.3: Πορεία σύνθεσης των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων) (PAFs) μέσω πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων [26].

Βέβαια ο απευθείας πολυμερισμός με την χρήση του FDCA είναι μία διαδικασία που προτιμάται από τις βιομηχανίες καθώς με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ένα επιπλέον στάδιο εστεροποίησης, ενώ η πορεία της μετεστεροποίησης χρησιμοποιείται στο εργαστήριο. Ο πολυμερισμός διαλύματος χαρακτηρίζεται από αρκετά μειονεκτήματα, καθώς υπάρχουν δυσκολίες απομόνωσης και καθαρισμού του τελικού προϊόντος, προκύπτουν χαμηλές αποδόσεις και το μοριακό βάρος δεν είναι υψηλό. Από την άλλη μεριά, με την μέθοδο του ROP προκύπτουν πολυεστέρες υψηλού MB [93].

4.4 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)

Αν και το PEF είναι γνωστό πάνω από μισό αιώνα, μόνο τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής κοινότητας για την εμπορευματοποίηση του. Ένας λόγος που όλα αυτά τα χρόνια δεν χρησιμοποιούνταν ως υλικό συσκευασίας ήταν η αναποτελεσματική σύνθεση του σε μεγάλες αποδόσεις αλλά και η χαμηλή καθαρότητα του. Το PEF θεωρείται ένας πολύ σημαντικός πολυεστέρας, διότι ενδέχεται να αντικαταστήσει αρκετά πολυμερή που προέρχονται από τα πετροχημικά και να βρει εφαρμογές ως φιλμ, ίνες κ.α. Το PEF εξετάζεται κυρίως για την αντικατάστασή του PET σε αυτές τις εφαρμογές και σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα της Ολλανδικής εταιρείας Avantium, τα μπουκάλια PEF αποδίδουν εξίσου αξιοσημείωτες ιδιότητες από τα μπουκάλια PET, όπως για παράδειγμα ότι

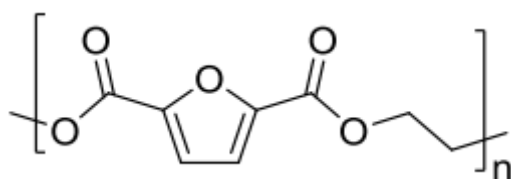
διαθέτει καλύτερες ιδιότητες ως προς την διαπερατότητα αερίων. Η ικανότητα του PEF να μην επιτρέπει να διαπερνά το μοριακό οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα την ανθεκτικότητα των ανθρακούχων ποτών αλλά και την παρατεταμένη χρονική διάρκεια να παραμένει κατάλληλο προϊόν προς κατανάλωση [99].

Το PEF λοιπόν, είναι ένας αλειφατικός ημιαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας με την χημική δομή του να είναι παρόμοια με αυτήν του PET. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι θερμομηχανικές ιδιότητες του PEF και του PET. Το PEF χαρακτηρίζεται από 11 φορές καλύτερη διαπερατότητα στο O₂, 19 φορές καλύτερη διαπερατότητα στο CO₂ συγκριτικά με το PET, οπότε σύμφωνα με αυτά τα χαρακτηριστικά βρίσκει καλύτερες εφαρμογές σε συσκευασίες τροφίμων και ποτών. Επίσης κατέχει και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλότερη τιμή στο μέτρο ελαστικότητας E και αντοχή στον εφελκυσμό στο σημείο ροής, ως αποτέλεσμα να αντιστέκεται σε μεγαλύτερο βαθμό στην θραύση και ως εκ τούτου να απαιτούνται λιγότερα υλικά για να παρασκευαστεί ένα μπουκάλι από PEF σε σχέση με το PET, διότι δεν θα είναι πλέον απαραίτητο να προστίθενται επιπλέον πολυμερικά υλικά για να αυξηθεί η ικανότητα φραγής αερίων από την στιγμή που αυτά τα χαρακτηριστικά προσφέρονται ήδη από το PEF. Επίσης χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ένδειξη της δυσκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας του PEF αφού πρόκειται για ημιαρωματικό πολυεστέρα, και μικρότερη θερμοκρασία τήξης όπως προσδιορίστηκε με DSC, πιο συγκεκριμένα έχει περίπου 9 βαθμούς υψηλότερο T_g από το PET, ως αποτέλεσμα το PEF να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες χωρίς να παραμορφωθεί και να συρρικνωθεί, επιπλέον η θερμοκρασία τήξης είναι 30 °C χαμηλότερη συγκριτικά με το PET που σημαίνει ότι μειώνεται και η κατανάλωση ενέργειας κατά την διάρκεια της βιομηχανικής παραγωγής του PEF. Συνεπώς, έχει βρεθεί πως κατά τις χημικές διεργασίες για την παραγωγή του PEF, μειώνονται οι εκπομπές του CO₂ κατά 70% και η ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή του κατά 65% συγκριτικά με αυτήν του PET. Ένα αρνητικό χαρακτηριστικό του PEF είναι ο αργός ρυθμούς κρυστάλλωσης του. Εκτενέστερα το PEF μπορεί να ανακυκλωθεί πλήρως, καθώς και μπορεί να ενσωματωθεί στην διαδικασία της ανακύκλωσης του PET σε ποσοστό 5% χωρίς να επηρεάζεται η διαδικασία ανακύκλωσης του. Όσον αφορά τις εφαρμογές του PEF, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φιλμ σε αναψυκτικά και τρόφιμα αλλά και ως υφάνσιμη ίνα [82, 99]. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του PEF φαίνεται στην Εικόνα 4.4.

Πίνακας 4.1: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του PET και PEF [82, 99].

Ιδιότητες	PET	PEF
Πυκνότητα άμορφου πολυμερούς	1.335 g/cm ³	1.428 g/cm ³
Πυκνότητα κρυσταλλικού πολυμερούς	1.453 g/cm ³	1.565 g/cm ³
Διαπερατότητα ως προς το O ₂	0.114 barrer	0.0107 barrer
Διαπερατότητα ως προς το CO ₂	0.46 barrer	0.026 barrer
T _g	~79 °C	~88 °C
T _m	250-270 °C	210-230 °C
Μέτρο ελαστικότητας E	2.1-2.2 GPa	3.1-3.3 GPa
Αντοχή στον εφελκυσμό στο σημείο ροής	50-60 MPa	90-100 MPa
Χρόνος κρυστάλλωσης	2-3 min	20-30 min

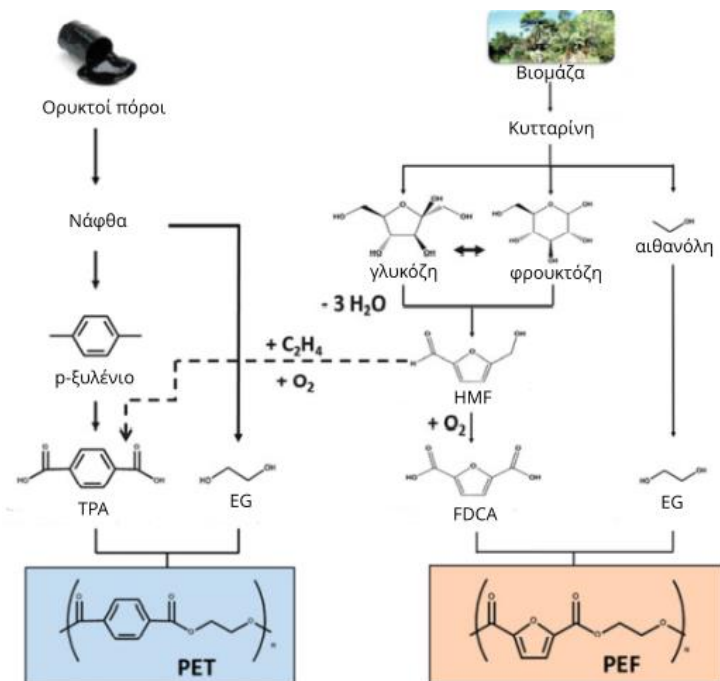
$P(\text{barrer})=10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}\cdot\text{cmHg})$



Εικόνα 4.4: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PEF.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η αντικατάσταση του PET από το PEF στην βιομηχανία πλαστικών είναι κρίσιμης σημασίας. Πιο αναλυτικά, αν αντικατασταθούν εξολοκλήρου τα 15 εκατομμύρια τόνοι μπουκαλιών από PET, θα εξοικονομηθούν 440-με 520 PJ και οι εκπομπές του CO₂ θα μειωθούν σε μία κλίμακα της τάξης των 20 με 30 Mt. Στην επόμενη εικόνα φαίνονται οι διαφορές της σύνθεσης μεταξύ του PET και του PEF. Όσον αφορά μελέτες για την ασφάλεια κατανάλωσης τροφίμων από μπουκάλια PEF, τα αποτελέσματα ήταν θετικά [99].

Ένα από τα προβλήματα της σύνθεσης του PEF που παρουσιάστηκαν όταν ξεκίνησε η έρευνα γύρω από το πεδίο αυτό, ήταν ο χρωματισμός του. Αντίθετα με το PET, που είναι δυνατόν να παραληφθεί ως ένα σχεδόν καθαρό και διάφανο υλικό στο πέρας της σύνθεσής του, στο PEF τα προβλήματα ήταν ποικίλα. Τρεις ήταν οι αιτίες για τον χρωματισμό του, i) ο ατελής καθαρισμός του FDCA, ii) η αποκαρβοξυλίωση του FDCA σε υψηλές θερμοκρασίες και iii) η παρουσία καταλυτών και προσθέτων [16]. Κατά την παραγωγή του FDCA από το HMF, παραμένουν κάποια παραπροϊόντα που προκαλούν χρωματισμό κατά την αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης, όπως είναι το φόρμυλο φουροϊκό οξύ (FFA). Πιο συγκεκριμένα, σε πολλές περιπτώσεις πρόβλημα προκαλούσε η παρουσία του καταλύτη TBT, του FDCA καθώς είναι ένα αρωματικό μονομερές, ενώ όπως αναφέρθηκε η θερμοκρασία ήταν ένας καθοριστικός παράγοντας, καθώς οδηγούσε το προϊόν, όταν η αντίδραση πραγματοποιούνταν σε



Εικόνα 4.5: Διαφορές μεταξύ της σύνθεσης του PET και του PEF [97].



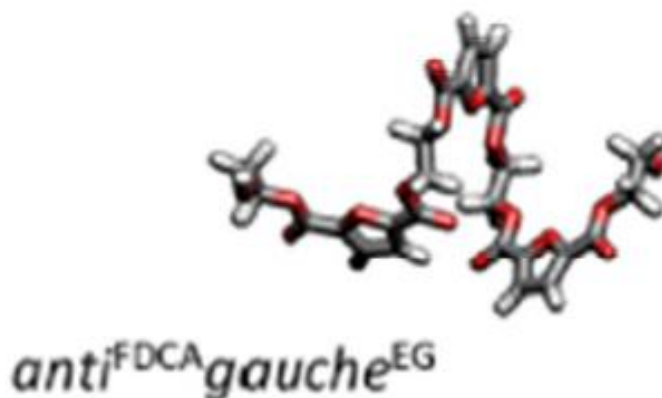
Εικόνα 4.6: Προϊόντα από PEF με διαφορετικό χρωματισμό [100].

υψηλές θερμοκρασίες, προς έντονο μελανό χρωματισμό [99]. Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται πως με την πάροδο του χρόνου συντέθηκαν καθαρά και διάφανα δείγματα PEF από το εργαστήριο του Liu (Εικόνα 4.6) [100].

4.4.1 Κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων και κρυσταλλική δομή του PEF

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, οι διαφορές μεταξύ των τερεφθαλικών και φουρανοϊκών πολυεστέρων έγκειται ακριβώς στις διαφορές μεταξύ του FDCA και του TPA. Ο δακτύλιος του FDCA περιέχει ένα άτομο οξυγόνου, το οποίο είναι sp^2 υβριδισμένο, κατέχοντας επίσης και ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας εν τέλει δύο π δεσμούς. Το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων περιλαμβάνει ένα p -τροχιακό, το οποίο συνεισφέρει στην διπολική ροπή κατά 0,70 Dεbye από το PET. Αυτή η συμπεριφορά ευνοεί τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Το μονήρες ζεύγος αυτό φαίνεται να ευθύνεται για τις μεγαλύτερες απώσεις που επικρατούν στο PEF, με αποτέλεσμα να αυξάνεται περισσότερο και ο ελεύθερος όγκος [97].

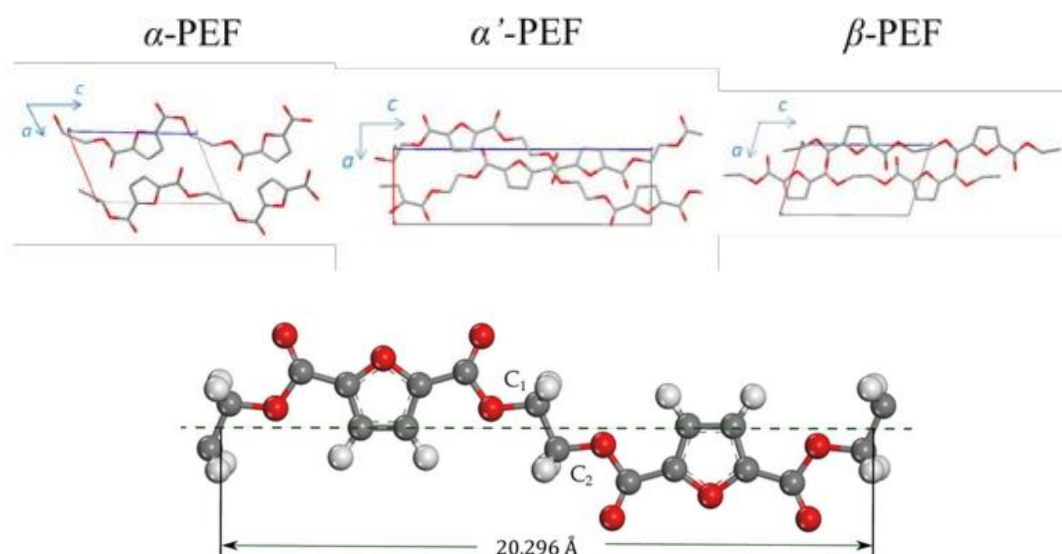
Το FDCA στο PEF μπορεί να λάβει στο χώρο δύο γεωμετρικές κατευθύνσεις (ισομερή), μία *anti* και μία *syn* διάταξη, όπου είτε τα άτομα οξυγόνου θα απομακρύνονται μεταξύ τους είτε θα είναι στην ίδια διεύθυνση με αυτήν του ατόμου οξυγόνου του φουρανικού δακτυλίου. Βέβαια και τα κλάσματα της EG στο PEF μπορούν να λάβουν διαφορετικές διατάξεις, μία *trans* και μία *gauche*, με την διέδρη γωνία να λαμβάνει τιμές των 180° και 60° αντίστοιχα. Σύμφωνα με *ab initio* υπολογισμούς στις άμορφες περιοχές η πιο σταθερή δομή είναι η $anti^{FDCA} - gauche^{EG}$ (Εικόνα 4.7). Συγκριτικά με το PET, το PEF χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο περιορισμό κινητικότητας των μακρομοριακών αλυσίδων στην άμορφη φάση [83].



Εικόνα 4.7: $Anti^{FDCA} - gauche^{EG}$ δομή ολιγομερούς PEF [83].

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή του PEF είναι διφορούμενη, καθώς διαφέρουν οι απόψεις κατά την επιστημονική κοινότητα. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις δύο αντίστοιχες μελέτες. Εκτός από αυτές, το PEF κρυσταλλώνεται σε διαφορετικές δομές ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής του [101-103]. Στην επόμενη εικόνα φαίνονται και οι αντίστοιχες δομές. Η κρυσταλλική δομή του PEF είναι $\text{syn}^{\text{FDCA}}\text{-trans}^{\text{EG}}$. Η αλλαγή της διάταξης αυτής, παρόλο που απαιτείται αρκετή ενέργεια, αντισταθμίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται λόγω ουσιαστικά της νέας διάταξης του ολιγομερούς PEF. Αυτή η συμπεριφορά εξηγεί το γεγονός πως το PEF κρυσταλλώνεται με πιο αργό ρυθμό συγκριτικά με το PET [83].

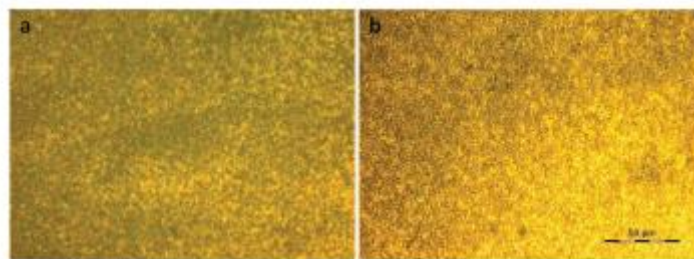
Η κρυστάλλωση από το τήγμα και η ψυχρή κρυστάλλωση είναι διαδικασίες πολύ σημαντικές για την βιομηχανία των πλαστικών. Γενικότερα ο ρυθμός κρυστάλλωσης του PEF είναι μία τάξης μεγέθους μικρότερη από αυτήν του PET. Το PEF πλεονεκτεί σε αυτήν την περίπτωση καθώς η αργή κρυστάλλωση είναι επιθυμητή σε εφαρμογές όπως η χύτευση σε καλούπι (injection molding) [83]. Κατά την ψυχρή κρυστάλλωση το PEF κρυσταλλώνεται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από τους 140 έως περίπου 180 °C, ανάλογα με τον ρυθμό θέρμανσης που εφαρμόζεται, ενώ το PET σε ένα πολύ μικρότερο εύρος κάτω από τους 150 °C. Σε σχέση με το PET οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης είναι πολύ πιο ευρείες στους γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης. Επίσης βρέθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, πως οι μακρομοριακές αλυσίδες του PEF είναι πιο δύσκαμπτες από αυτές του PET από διαγράμματα $T_{\text{cc}} - T_{\text{g}}$ [26].



Εικόνα 4.8: Κρυσταλλικές δομές του PEF [102, 103].

Πίνακας 4.2: Κρυσταλλικές δομές του PEF [101–103].

Πολυμερές	Διαστάσεις			Γωνίες			Κρυσταλλικό Πλέγμα
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
PEF	5.784	6.780	20.296	-	-	103	μονοκλινές
PEF	5.75	5.35	20.1	113.5	90	112	τρικλινές
α -PEF	5.729	7.89	9.62	98.1	65.1	101.3	τρικλινές
α' -PEF	5.912	6.91	19.73	90	90	104.41	μονοκλινές
β -PEF	5.953	6.60	10.52	90	107	90	μονοκλινές



Εικόνα 4.9: Φωτογραφίες POM του PEF [26].

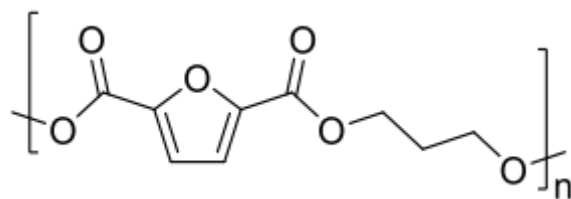
Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην κρυστάλλωση από το τήγμα [26]. Βέβαια καθώς εφαρμόζονται περισσότεροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης κατά την ψυχρή κρυστάλλωση και κρυστάλλωση από το τήγμα αντίστοιχα, το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο το PEF κρυσταλλώνεται μεγαλώνει ακόμα περισσότερο [104]. Στην Εικόνα 4.9 φαίνονται φωτογραφίες από σφαιρόλιθους του PEF που σχηματίζονται κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση και παρατηρείται πως ο αριθμός των σφαιρόλιθων είναι αρκετά μικρός, όμως πολύ μεγάλος, ένδειξη της έντονης πυκνότητας του PEF [26].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το PEF παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Ο λόγος είναι οι αυξημένες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε σχέση με το PET εξαιτίας της παρουσίας του μονήρες ζεύγους ηλεκτρονίων του ατόμου οξυγόνου του φουρανικού δακτυλίου. Οπότε και αλληλοεπιδρά με τα μόρια του CO₂, H₂O και O₂ και μειώνεται κατά αυτόν τον τρόπο η διαπερατότητα σε αυτά τα μόρια. Επίσης ένας ακόμη λόγος είναι πως επειδή οι κινήσεις των μακρομοριακών αλυσίδων είναι περιορισμένη, σε σχέση με το PET, δυσχεραίνεται η ικανότητα να κρυσταλλώνεται, οπότε και η διάχυση των μικρών μορίων περιορίζεται ακόμα περισσότερο [83, 105].

Εκτός από τα νανοσύνθετα υλικά, ένας άλλος εύκολος τρόπος για να βελτιωθούν και να συνδυαστούν οι ιδιότητες του PEF με άλλα υλικά, είναι η ανάμιξη του είτε σε διάλυμα είτε σε τήγμα με άλλους πολυεστέρες. Μία από τις πιο σημαντικές μελέτες ήταν η σύνθεση μιγμάτων PEF/PET. Βρέθηκε πως για τα μίγματα αναλογίας PEF/PET 15/85 και κάτω φαίνεται πως συμπεριφέρονται ως αναμίξιμα, ενώ για τις αναλογίες 20/80 και 80/20 παρατηρείται πως επικρατεί μερική αναμιξιμότητα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι πως τα μίγματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντίστοιχες εφαρμογές καθώς το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο είναι δυνατόν να επεξεργαστούν είναι αρκετά μεγάλο και στις μη ισόθερμες και στις ισόθερμες συνθήκες [21]. Επιπλέον έρευνες πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση αναμιξιμότητας του PEF και με άλλους πολυεστέρες όπως με το PEN, PC, PLA, PCHDMF, PBF με τα αποτελέσματα να δείχνουν πως να μην υπάρχει κανένας βαθμός αναμιξιμότητας με το PC, με το PEN, PLA και PCHDMF να είναι μερικώς αναμίξιμα, ενώ με το PBF μόνο στις ακραίες συστάσεις να υφίσταστε αναμιξιμότητα, στις υπόλοιπες αναλογίες τα μίγματα συμπεριφέρονται ως μερικώς αναμίξιμα [106, 107].

4.4.2 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF)

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF) είναι ένας αλειφατικός ημικρυσταλλικός ημιαρωματικός πολυεστέρας που προκύπτει από FDCA και την



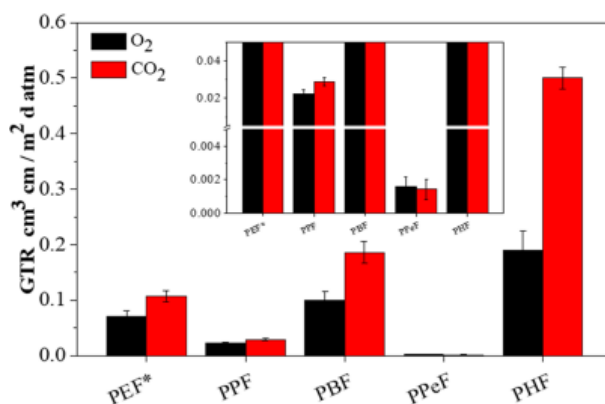
Εικόνα 4.10: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPF.

1,3-προπανοδιόλη, 1,3-PDO, το οποίο είναι υποψήφιο να αντικαταστήσει το ομόλογο του από ορυκτούς πόρους, τον πολυ(τερεφθαλικό προπυλενεστέρα) (PPT) στην βιομηχανία των πλαστικών [15]. Πλέον η 1,3-PDO, μέσω της επιστήμης της βιοτεχνολογίας μπορεί να προέλθει από ανανεώσιμους πόρους, όπως για παράδειγμα από την ζύμωση των σακχάρων [14]. Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPF.

Το PPF συγκριτικά με τους ομόλογους πολυεστέρες από ορυκτούς πόρους έχει μικρότερη θερμοκρασία τήξης, στους 180 °C, και T_g μεγαλύτερο από το PPT και μικρότερο από το PPN, περίπου στους 53 °C. Φυσικά ανάλογα με το MB κάθε φορά τα χαρακτηριστικά αυτά μεταβάλλονται. Βρέθηκε, από την ομάδα του Δρ. Παπαγεωργίου, πως το PPT κρυσταλλώνεται μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min, ενώ το PPF να λαμβάνεται άμορφο. Η συμπεριφορά αυτή φυσικά και εξηγείται από την αυξημένη δυσκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων του PPF σε σχέση με το PPT, εξαιτίας της παρουσίας του φουρανικού δακτυλίου στην επαναλαμβανόμενη μονάδα. Βέβαια μπορεί να μην κρυσταλλώνεται κάτω από μη ισόθερμες συνθήκες, όμως σε ισόθερμες συνθήκες κρυσταλλώνεται ικανοποιητικά. Μάλιστα παρουσίασε κατά την θέρμανση μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση, πολλαπλές ενδόθερμες κορυφές τήξης, κορυφές I, II και III, επικρατώντας ο μηχανισμός της ανακρυστάλλωσης καθώς με θέρμανση με αργό ρυθμό η ενθαλπία της κορυφής II μειώθηκε και της III αυξήθηκε. Η κορυφή II εμφανίζεται διότι το πολυμερές ανακρυσταλλώνεται. Με την μέθοδο Hoffman-Weeks προσδιορίστηκε η T_m° στους 199 °C για το PPF και στους 246.5 °C για το PPT, ενώ επίσης η ΔH_m° βρέθηκε στα 141.7 J/g για το PPF και στα 140.1 J/g για το PPT. Κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση και από την ημιπερίοδο κρυστάλλωσης που υπολογίστηκε φαίνεται ακριβώς πως το PPF κρυσταλλώνεται, όπως ήταν αναμενόμενο, με πιο αργό ρυθμό κρυστάλλωσης. Επιπρόσθετα οι φωτογραφίες PLM, μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, δείχνουν πως το PPF σχηματίζει μικρούς σφαιρόλιθους, με τον ρυθμό ανάπτυξης τους φυσικά να είναι μικρός, ενώ το PPT σχηματίζει μεγαλύτερους σφαιρόλιθους με μεγαλύτερο ρυθμό ανάπτυξης συγκριτικά με το PPF. Η μελέτη επίσης της θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Δρ. Μπικιάρη, με τα αποτελέσματα να επιβεβαιώνουν τις παραπάνω ενδείξεις, πως το PPF είναι λιγότερο θερμικά σταθερό από το PPT [15]. Μέσω εκτενέστερων αναλύσεων από TGA και Py-GC/MS, διαπιστώθηκε πως το PPF αποσυντίθεται σε δύο στάδια και κυρίως μέσω της απόσπασης β-υδρογόνου, ενώ λαμβάνει χώρα και ένα ελάχιστο ποσοστό η απόσπαση α-υδρογόνου [108]. Φυσικά όλα τα προηγούμενα θερμικά χαρακτηριστικά μπορούν να μεταβληθούν αλλάζοντας δραστικά το μοριακό βάρος μέσω της χρήσης SSP (Solid-State-Polymerization). Βρέθηκε πως η θερμοκρασία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται ικανοποιητικά, καθώς ουσιαστικά μεγαλώνει το MB.

Βέβαια, η SSP φαίνεται πως επηρέασε περισσότερο τις άμορφες περιοχές του PPF [109].

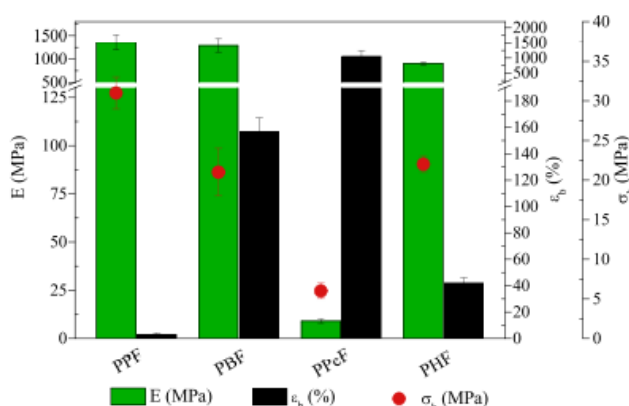
Όπως και το PEF, έτσι και το PPF παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Στην Εικόνα 4.11 φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές ως προς το O₂ και CO₂, και για το PEF, PBF, PPeF και PHF από την εργασία της ερευνητικής ομάδας της Lotti. Φαίνεται πως το PPeF παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, ενώ ακολουθεί το PPF. Όπως είναι γνωστό, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, χαρακτηρίζονται από την παρουσία της άμορφης φάσης, η οποία κάτω από το T_g συνυπάρχει με την κρυσταλλική. Σε σχέση με την κρυσταλλική, η άμορφη φάση παρουσιάζει μειωμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, μικρότερο ελεύθερο όγκο στον οποίο τα μόρια μπορούν να διαχέονται. Η παρουσία βέβαια της κρυσταλλικής φάσης περιορίζει την διάχυση των μορίων στην πολυμερική μήτρα, εξαιτίας της υψηλής ικανότητας των αλυσίδων να προσανατολίζονται στον χώρο πιο τακτικά. Πέρα όμως από τις δύο αυτές φάσης, μία ακόμα φάση μπορεί να αναπτυχθεί (1D- ή 2D-), η μεσοφάση η οποία μπορεί να επηρεάσει την διάχυση των μορίων στην πολυμερική μήτρα. Παρατηρείται όμως, πως η παρουσία της κρυσταλλικής φάσης εμποδίζει τον σχηματισμό της μεσοφάσης, μειώνοντας τις ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Πιο αναλυτικά, ο πολυεστέρας PPeF με τις μικρότερες τιμές GTR, χαρακτηρίζεται και από την μεγαλύτερη αναλογία μεσοφάσης στην πολυμερική μήτρα. Ο σχηματισμός αυτής της φάσης υπερισχύει όταν προετοιμάζονται φιλμ και η εξήγηση πίσω από αυτό το φαινόμενο, ίσως να ευθύνεται ο σχηματισμός ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι αυξάνονται όταν η κρυσταλλική φάση ελαττώνεται, όπως στην περίπτωση του PPeF. Οπότε τελικά στην διαπερατότητα συμβάλει σημαντικά η διάταξη των μακρομοριακών αλυσίδων στον χώρο και συνεπώς η παρουσία ή όχι μιας τακτικής δομής. Όσον αφορά την μεγαλύτερη ικανότητα διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα από το μοριακό οξυγόνο οφείλεται στο γεγονός πως το CO₂ έχει μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης, ενώ επίσης η παρουσία του φουρανικού δακτυλίου ευνοεί την αλληλεπίδραση μαζί του, καθώς και τα δύο συστήματα περιέχουν δίπολα, ενώ το O₂ δεν περιέχει [17]. Οι ιδιότητες αυτές του PPF μπορούν να βελτιωθούν ακόμα περισσότερο εφαρμόζοντας την ανόπτηση σε διάφορους χρόνους και θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε πως είναι εφικτό να μειωθεί η διαπερατότητα ακόμα περισσότερο στο H₂O και στο O₂ [110].



Εικόνα 4.11: GTR (Gas Transmission Rate) τιμές για το PEF, PPF, PBF, PPeF και PHF [17].

Η αιτία σε αυτό το αποτέλεσμα είναι η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και της πυκνότητας στην κρυσταλλική φάση. Πλέον η δυσκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνεται αρκετά, ο ελεύθερος όγκος μειώνεται, επομένως και η μοριακή διάχυση περιορίζεται ακόμα περισσότερο. Φυσικά μέσω της ανόπτισης βελτιώνονται και οι θερμικές ιδιότητες [110].

Στην Εικόνα 4.12 φαίνεται το διάγραμμα του μέτρου ελαστικότητας, E , συναρτήσει της αντοχής στον εφελκυσμό στο σημείο ροής, σ_b , και της επιμήκυνσης, ϵ_b %, από δημοσίευση της ομάδας της Lotti. Οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από την κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων (ένδειξη αποτελεί το T_g) και από τον βαθμό κρυσταλλικότητας σε μεγάλο βαθμό. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, το E και η σ_b μειώνεται, ενώ η ϵ_b αυξάνεται με την αύξηση των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα. Καθώς το PPF σε αυτήν την εργασία λήφθηκε άμορφο, η απουσία της κρυσταλλικής φάσης επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες από την στιγμή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή στον εφελκυσμό στο σημείο ροής από τους υπόλοιπους πολυεστέρες που μελετήθηκαν (μεγαλύτερη τιμή T_g). Ακριβώς λοιπόν της μεγάλης θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, η επιμήκυνση του PPF είναι η μικρότερη, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, χαρακτηρίζεται από μικρή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Οπότε σε σχέση με τους υπόλοιπους πολυεστέρες που μελετήθηκαν το PPF είναι το πιο εύθραυστο [17]. Θα πρέπει να σημειωθεί πως το PPF συγκριτικά με το PPT παρουσιάζει μικρότερη αντοχή στον εφελκυσμό στο σημείο ροής [93].



Εικόνα 4.12: Δεδομένα από τον χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων του PPF, PBF, PPeF και PHF [17].

Μία ενδιαφέρουσα μελέτη για τη πολλαπλότητα των ενδόθερμων κορυφών τήξης και τον πολυμορφισμό του PPF, πραγματοποιήθηκε από την συνεργασία πολλών εργαστηρίων [111]. Βρέθηκε πως το PPF παρουσιάζει δύο διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης κάτω από τους 120 °C, αναπτύσσονται μόνο ενός τύπου κρυστάλλων (β-τύπος), ενώ σε μεγαλύτερες T_c s, δύο τύποι κρυστάλλων αναπτύσσονται (α- και β-τύπος). Κατά την θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση το PPF παρουσίασε τέσσερις ενδόθερμες κορυφές τήξης με τις κορυφές III και IV να αντιστοιχούν στους β- και α- τύπους κρυστάλλων δημιουργώντας την α-φάση η οποία είναι πιο σταθερή από την β-φάση, η οποία βέβαια αναπτύσσεται κυρίως σε μεγαλύτερες T_c s. Επιπλέον, μεταβάλλοντας τον ρυθμό θέρμανσης, έδειξαν πως κατά την θέρμανση στην ψυχρή

κρυστάλλωση είναι δυνατόν να εμφανιστεί εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, ουσιαστικά με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης.

Εκτός από την προετοιμασία δειγμάτων φιλμ από PPF, είναι δυνατόν φυσικά να πραγματοποιηθούν ίνες από PPF. Σχετική μελέτη έδειξε ότι οι ίνες με διαφορετικές μορφολογίες δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις θερμικές ιδιότητες. Βέβαια συγκριτικά με τις ίνες από PPT, παρουσιάζουν μικρότερο μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στον εφελκυσμό στο σημείο ροής και βαθμό κρυσταλλικότητας. Καθώς μελετήθηκε και η υδρολυτική ικανότητα των δειγμάτων, οι ίνες PPF αποικοδομούνται υδρολυτικά καλύτερα από τις ίνες PPT, εξαιτίας της παρουσίας του φουρανικού δακτυλίου στην επαναλαμβανόμενη αλυσίδα και του μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας [112].

Ένας αποδοτικός τρόπος για την βελτίωση των θερμικών, μηχανικών ιδιοτήτων και την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του PPF, είναι η παραγωγή νανοςύνθετων υλικών με βάση το PPF. Κάποιες από τις αξιοσημείωτες μελέτες στο θέμα αυτό είναι από τα εργαστήρια του Μπικιάρη [113, 114] και του Qiu [115]. Από την πρώτη εργασία φαίνεται πως η εισαγωγή νανοςωλήνων άνθρακα (CNTs) και οξείδιο του γραφενίου (GO) επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον βαθμό κρυσταλλικότητας, ενώ η ικανότητα κρυστάλλωσης βελτιώνεται περισσότερο. Αυτό συμβαίνει καθώς τα νανοςωματίδια συμπεριφέρονται ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Τα CNTs φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη επίδραση στις παραπάνω ιδιότητες, λόγω των μεγαλύτερων διαστάσεών τους σε σχέση με τα GO. Στην δεύτερη εργασία μελετήθηκε η εισαγωγή των graphene platelets στο PPF, με τα αποτελέσματα να δείχνουν πως η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση μειώθηκε σημαντικά, ενώ κατά την ψυχρή κρυστάλλωση η ενθαλπία της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης αυξήθηκε. Επίσης όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε στα νανοςύνθετα υλικά. Κατά την τρίτη εργασία η εισαγωγή νανοςωλήνων άνθρακα βελτίωσε επίσης την ικανότητα κρυστάλλωσης σε ισόθερμες συνθήκες σε σημαντικό βαθμό, με την ημιπερίοδο κρυστάλλωσης συγκεκριμένα να μειώνεται κατά το ήμισυ. Η εισαγωγή τους επίσης βελτιώνει την μηχανική συμπεριφορά το PPF.

Η ανάμιξη πολυμερών είναι πολύ χρήσιμη στην βιομηχανία, καθώς είναι μία σχετικά απλή μέθοδος σύνθεσης νέων υλικών ικανών να αντικαταστήσουν άλλα συμβατικά πολυμερή. Εξετάστηκε λοιπόν, η δυναμική αναμιξιμότητα του PPF με πολυεστέρες και από ορυκτούς και από ανανεώσιμους πόρους. Το PPF σε αναλογία 50/50 με το PEF έδειξε ότι αναμιγνύονται καθώς παρουσιάζουν μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Τα μίγματα PPF-PCHDMF, παρουσίασαν μερική αναμιξιμότητα με την παρουσία δύο T_g να λαμβάνει χώρα στις αναλογίες που μελετήθηκαν, όμως οι τιμές του μετατοπίστηκαν έως έναν βαθμό. Τα μίγματα όμως PC-PPF έδειξαν δύο ευδιάκριτα T_g , τα οποία δεν μετατοπίστηκαν αισθητά, ένδειξη πως είναι μη αναμίξιμο σύστημα. Τα μίγματα PLA-PPF, θεωρήθηκαν ένα μη αναμίξιμο σύστημα καθώς παρόλο που η διαφορά μεταξύ των T_g των δύο πολυεστέρων είναι μόνο 4.5 °C, στις αναλογίες που μελετήθηκαν εμφανίστηκαν και οι δύο θερμοκρασίες, ενώ μερική αναμιξιμότητα έδειξαν και τα μίγματα PPF-PPT στην αναλογία 50/50 [106]. Ενδιαφέρον σύστημα προς μελέτη είναι τα μίγματα PPF-PBF και PPT-PPF. Το πρώτο σύστημα έδειξε δυναμική ομοιογένεια, καθώς παρατηρήθηκε μόνο ένα T_g σε όλες τις αναλογίες των μιγμάτων [108], ενώ το δεύτερο σύστημα το οποία μελετήθηκε και σε περισσότερες αναλογίες βρέθηκε πως σε όλες τις αναλογίες δεν είναι αναμίξιμο [116, 117].

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Συμπολυμερισμός

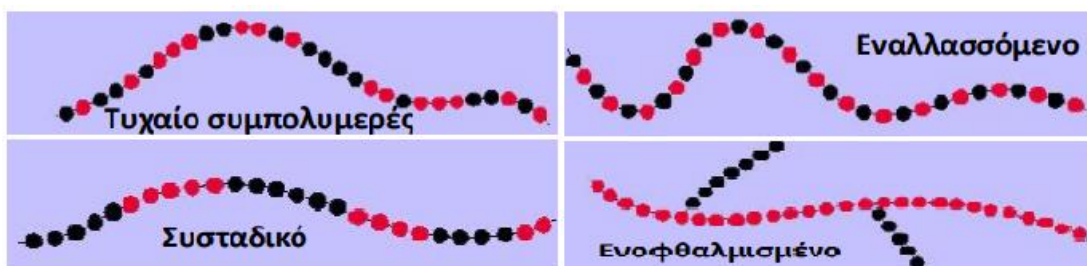
5.1 Εισαγωγή

Τα συμπολυμερή είναι απαραίτητα για τη βιομηχανία πλαστικών, καθώς παρέχουν έναν συνδυασμό ιδιοτήτων, πολλές φορές ανόμιων υλικών δημιουργώντας νέα ξεχωριστά υλικά. Τα συμπολυμερή προσφέρουν οφέλη που συνήθως δεν παρατηρούνται σε πολυμερή που δημιουργούνται από μεμονωμένα είδη μονομερών (ομοπολυμερή). Ποικίλες ιδιότητες που είναι αυτόχθονες σε μεμονωμένες κατηγορίες μονομερών συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα ενιαίο πολυμερές. Για παράδειγμα παράγωγα καουτσούκ όπως το ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρόλιο (ABS), το καουτσούκ στυρολίου βουταδιενίου, το στυρενοακρυλονιτρίλιο και το στυρένιο-ισοπρένιο-στυρένιο είναι συμπολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως σε καθημερινές εφαρμογές. Ομοίως, συμπολυμερή υδρόφιλων και υγροσκοπικών πολυμερών χρησιμοποιούνται συχνά στα καλλυντικά και στα φάρμακα [118].

Τα συμπολυμερή μπορούν να έχουν διαφορετικές διατάξεις επαναλαμβανόμενων μονάδων στη δομή τους, ταξινομώντας τα σε κατηγορίες που περιλαμβάνουν τα εναλλασσόμενα (alternating), τυχαία ή στατιστικά (random ή statistical), συσταδικά (block) και εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα (graft) συμπολυμερή. Με βάση τη διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων στην αλυσίδα του συμπολυμερούς, παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες που είναι επωφελείς για ποικίλες εφαρμογές. Λαμβάνοντας υπόψη ένα παράδειγμα συμπολυμερούς προερχόμενο από επαναλαμβανόμενες μονάδες "Α" και "Β", οι διαφορετικές πιθανές διατάξεις θα μπορούσαν να εξηγηθούν ως εξής [118]:

- i. Όταν τα δύο μονομερή "Α" και "Β" είναι διατεταγμένα σε μία εναλλασσόμενη μορφή, το πολυμερές ονομάζεται εναλλασσόμενο συμπολυμερές (Εικόνα 5.1). Για παράδειγμα, το συμπολυμερές βουταδιενο-πολυπροπυλενίου έχει ανώτερα χαρακτηριστικά θερμικής γήρανσης συγκριτικά με το πολυϊσοπερένιο.
- ii. Όταν τα δύο μονομερή ("Α" και "Β") είναι διατεταγμένα έτσι ώστε να μην ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη σειρά, το πολυμερές ονομάζεται τυχαίο συμπολυμερές (Εικόνα 5.1). Για παράδειγμα, το τυχαίο συμπολυμερές πολυπροπυλενίου με δεσμούς αιθυλενίου παρουσιάζει πολύ καλή διαφάνεια και μικρότερη θερμοκρασία τήξης.
- iii. Σε ένα συσταδικό συμπολυμερές, κάθε είδος μονομερούς ομαδοποιείται. Ένα συσταδικό συμπολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ως δύο ομοπολυμερή ενωμένα μεταξύ τους (Εικόνα 5.1). Κοινές εφαρμογές των συσταδικών συμπολυμερών είναι οι κόλλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, μεμβράνες, αφροί και τα καλλυντικά.
- iv. Επιπλέον, ένα πολυμερές που αποτελείται από μεγάλα ομαδοποιημένα μέρη, καθενός από τα μονομερή θεωρείται επίσης συσταδικό συμπολυμερές. Για παράδειγμα, ένα πολυσυσταδικό συμπολυμερές αφρού πολυουρεθάνης επιδεικνύει ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και ευκαμψία σε χαμηλές θερμοκρασίες.

- ν. Όταν ολόκληρες αλυσίδες του συμπολυμερούς αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς, τότε το συμπολυμερές ονομάζεται ενοφθαλμισμένο (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1: Ταξινόμηση των πολυμερών με βάση την σύσταση των μονομερών [118].

Αυτά τα συμπολυμερή, αποτελούνται γενικά από μια γραμμική αλυσίδα ενός πολυμερούς και τυχαία καταναμημένα μέρη κάποιου άλλου. Κοινές εφαρμογές ενοφθαλμισμένων συμπολυμερών περιλαμβάνουν μεμβράνες για τον διαχωρισμό αερίων και υγρών, συμβατοποιητές για μείγματα πολυμερών, γαλακτωματοποιητές, υδρογέλες, και ορισμένες βιοϊατρικές εφαρμογές [118].

5.2 Συμπολυεστέρες βασισμένοι στο 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)

Η συντριπτική πλειοψηφία των περισσότερων συμπολυμερών με βάση το FDCA προκύπτουν με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης τήγματος σε υψηλές θερμοκρασίες. Βέβαια αρκετά παραδείγματα εναλλακτικών πορειών σύνθεσης μπορούν να λάβουν χώρα, όπως μέσω του ROP (Ring-Opening Polymerization) και της ενζυματικής σύνθεσης [20].

➤ Πολυσυμπύκνωση τήγματος

Η πολυσυμπύκνωση τήγματος δύο σταδίων περιλαμβάνει συνήθως μια αρχική εστεροποίηση ή μετεστεροποίηση, ακολουθούμενη από ένα στάδιο πολυσυμπύκνωσης, το οποίο διεξάγεται γενικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες και κάτω από χαμηλές πιέσεις. Το μονομερές που προτιμάται κυρίως είναι το DMFD, και όχι το FDCA εξαιτίας της μεγαλύτερης θερμικής του σταθερότητας και του πιο εύκολου καθαρισμού του. Συνήθως το πρώτο βήμα περιλαμβάνει θέρμανση κάτω από τους 200 °C, το δεύτερο πάνω από τους 200 °C, ενώ η διάρκεια των σταδίων ποικίλη από 1 έως 7 ώρες. Το τέλος του πρώτου βήματος ορίζεται συχνά όταν έχει συλλεχθεί το 90-95 % της θεωρητικά παραγόμενης μεθανόλης ή νερού. Το τέλος της πολυσυμπύκνωσης υποδεικνύεται από μια σταθερή τιμή ροπής του μηχανικού αναδευτήρα. Μερικές φορές, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης προτιμάται προκειμένου να αυξηθεί περαιτέρω το μοριακό βάρος των συμπολυμερών. Οι πιο δημοφιλείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη διαδικασία της πολυσυμπύκνωσης τήγματος είναι το τετραβουτοξείδιο του τιτανίου (IV) (TBT) και οξείδιο του αντιμονίου (III) (Sb_2O_3). Πρόσθετα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως αντιοξειδωτικά και σταθεροποιητές [20].

Γενικά, η σύνθεση των συμπολυμερών έρχεται σε συμφωνία με την αναλογία τροφοδοσίας των μονομερών. Διαφορές προκύπτουν όταν τα μονομερή παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές αντιδραστικότητας ή πτητικότητας. Για παράδειγμα συμπολυμερή με βάση το PEF από 1,4-βουτανοδιόλη (BDO), 1,5-πεντανοδιόλη (PeDO) και 1,6-εξανοδιόλη (HDO), ενσωματώνουν συστηματικά χαμηλότερη

περιεκτικότητα σε μονάδες φουρανοϊκού αιθυλενίου (EF), η οποία αποδίδεται στην υψηλότερη πτητικότητα ή τη χαμηλότερη αντιδραστικότητα με την EG σε σύγκριση με άλλες διόλες [20].

Βέβαια κατά την σύνθεση των συμπολυεστέρων μέσω της πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων, προκύπτουν περιορισμοί καθώς οι συμπολυεστέρες που προκύπτουν είναι λιγότερο θερμικά σταθεροί από τα τερεφθαλικά ομόλογα, ως συνέπεια να πραγματοποιούνται παράπλευρες αντιδράσεις, αποδόμηση και χρωματισμό των τελικών συμπολυεστέρων [20].

➤ Δραστική ανάμιξη (Reactive blending)

Η δραστική ανάμιξη είναι μία άλλη τεχνική για τη σύνθεση συμπολυμερών. Η δραστική ανάμιξη αποτελείται από θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία τήξης των πολυμερών ενός μίγματος πολυμερών, με αποτέλεσμα να υφίστανται αντιδράσεις μετεστεροποίησης και τελικά τον σχηματισμό του συμπολυμερούς. Ένας σχετικά εύκολος τρόπος δημιουργίας τους είναι στο καψίδιο του DSC. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν τα τυχαία συμπολυμερή PEFT και PEF με PBF [20].

➤ Θερμικές ιδιότητες

Γενικά, όταν συντίθενται τα συμπολυμερή, το T_g τους μπορεί να βρεθεί σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες μεταξύ των αντίστοιχων T_g των δύο ομοπολυμερών. Ειδικά για τα άμορφα τυχαία συμπολυμερή, μια μονοτονική αλλαγή στο T_g μπορεί να παρατηρηθεί η οποία εξαρτάται στην αναλογία των ομοπολυμερών. Πολλά μαθηματικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την παραπάνω συμπεριφορά, με το πιο διαδεδομένο να είναι η εξίσωση του Fox. Ωστόσο, δεν ταιριάζει πάντα επαρκώς στις πειραματικές τιμές, καθώς είναι ένα απλοποιημένο μαθηματικό μοντέλο που εξετάζει μόνο το T_g των ομοπολυμερών και την αναλογία του συμπολυμερούς. Υπάρχουν και άλλα μοντέλα που λαμβάνουν περισσότερες παραμέτρους υπόψη, όπως είναι οι εξισώσεις Gordon–Taylor, Couchman–Karasz και Kwei με την θερμοχωρητικότητα να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, μέγεθος που φυσικά σχετίζεται με το T_g [20].

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις όπου εισάγεται το FDCA ως δεύτερο μονομερές, αυτό που παρατηρείται είναι μία αύξηση του T_g , σε σχέση με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του ομοπολυμερούς, καθώς η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων δυσχεραίνεται δραστικά. Βέβαια, σε περίπτωση που χρησιμοποιείται αλειφατική διόλη με μεγαλύτερο αριθμό μεθυλενομάδων, το T_g μειώνεται διότι με αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων [20].

Γενικά, στην περίπτωση των συμπολυμερών όπου και τα δύο συστατικά έχουν την ικανότητα να κρυσταλλώνονται, τότε η κρυσταλλικότητα μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του δευτερεύοντος πολυμερούς, ως αποτέλεσμα της κρυσταλλικής ασυμβατότητας πλέγματος. Από την άλλη, εάν υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των μονάδων προ κρυστάλλωσης μέσα σε κάθε κρυσταλλικό πλέγμα, θα συμβεί συν-κρυστάλλωση. Δύο δυνατότητες συν-κρυστάλλωσης είναι πιθανόν να συμβούν: ο ισομορφισμός, ο οποίος παρατηρείται στις περισσότερες περιπτώσεις τυχαίων συμπολυμερών και σχετίζεται με δύο κρυσταλλικές φάσεις και ψευδοευτηκτική συμπεριφορά και τον ισομορφισμό, όπου υπάρχει μία κρυσταλλική φάση που περιέχει και τις δύο μονάδες του συνολικομερούς σε όλες τις αναλογίες. Στους συμπολυεστέρες με βάση το FDCA ο ισομορφισμός κυριαρχεί. Σε αυτές τις περιπτώσεις όταν οι PT

μονάδες που μπορούν και κρυσταλλώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τις PF μονάδες, τότε η κρυστάλλωση πραγματοποιείται με τον αποκλεισμό των PF μονάδων από το κρυσταλλικό πλέγμα [20].

Μία από τις σημαντικότερες εργασίες πάνω στους συμπολυεστέρες από FDCA προέρχονται από την ομάδα του Δρ. Μπικιάρη, με την σύνθεση των PEFS και PEFT. Στην περίπτωση των PEFS, όπου έγινε εισαγωγή αλειφατικών ηλεκτρικών μονάδων στο PEF, βρέθηκε πως με την εισαγωγή των PS μονάδων το T_m και T_g μειώθηκαν, ενώ με την εισαγωγή των PF μονάδων παρατηρήθηκε μία ελαφρώς μείωση των διαστάσεων της κρυσταλλικής κυψελίδας του συμπολυμερούς. Επίσης παρατηρήθηκε ψευδοευθηκτική συμπεριφορά σχετιζόμενη με τον ισομορφισμό για την αναλογία των μονάδων PF-PS 35-65 [119]. Παρομοίως τα τυχαία συμπολυμερή PEFT, με μεγάλη αναλογία σε PT μονάδες κρυσταλλώνονται πιο γρήγορα, ενώ η ταπείνωση της θερμοκρασίας τήξης έδειξε πως ένα μικρό τμήμα των μονάδων του συμπολυμερούς εισάγεται στο ομοπολυμερές [120]. Παρόμοιες παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μελέτες και σε άλλα συμπολυμερή που περιέχουν PF μονάδες, όπως είναι τα συμπολυμερή PBFT, PEF με PBF, PEFSeb, PHF με PIsF, PBF με PImF και PBF με PBC. Ουσιαστικά η τυχαία εισαγωγή τμημάτων στην κύρια αλυσίδα των συμπολυεστέρων περιορίζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα κρυστάλλωσής τους και συνολικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε PF μονάδες οδηγείτε σε βραδύτερους ρυθμούς κρυστάλλωσης και μεγάλο αριθμό ατελών κρυστάλλων [20].

Συνοπτικά, για τους συμπολυεστέρες από FDCA, ο ισομορφισμός είναι το κυρίαρχο φαινόμενο συν-κρυστάλλωσης που παρατηρείται. Σε αυτές τις περιπτώσεις, όταν οι μονάδες που βρίσκονται σε έλλειμμα στην επαναλαμβανόμενη κύρια αλυσίδα τους συμπολυμερούς μπορούν να και κρυσταλλώνονται η κρυστάλλωση συμβαίνει με τον αποκλεισμό αυτών των τμημάτων από το κρυσταλλικό πλέγμα των μονάδων σε περίσσεια. Ωστόσο, αυτή η συμπεριφορά οδηγεί στην μείωση του πάχους των τοιχωμάτων των λαμέλλων και ως συνέπεια στην ταπείνωση της θερμοκρασίας τήξης. Επιπρόσθετα, όταν η αναλογία των μονομερών στο συμπολυμερές εξισορροπείται η κρυστάλλωση εμποδίζεται ακόμα περισσότερο, ως αποτέλεσμα άμορφα πολυμερή να προκύπτουν [20].

Η θερμική σταθερότητα είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός πολυμερούς, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις πιθανές εφαρμογές του αλλά και τις συνθήκες υπό τις οποίες αντιμετωπίζεται κατά τη διάρκεια της παρασκευής (π.χ. εξώθηση, χύτευση). Εκτός από το MB και το βαθμό κρυσταλλικότητας, η χημική δομή φυσικά διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών. Αξίζει να σημειωθεί πως ανάμεσα στα συμπολυμερή με βάση το PPF με PPBF, PTF με PTSeb, PPFS με PPfCH, PPF με PMePF, PPF με PCBDOF, PPF με PCHDMF, PPF με FADD, PPF με PP2.4F και PPfN και στα οποία μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα, την μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα έδειξαν τα συμπολυμερή PPF με PCHDMF, ενώ την μικρότερη τα PPF με PP2.4F. Ουσιαστικά οι μονάδες CHDM βελτίωσαν τη θερμική σταθερότητα του PPF, ενώ με την εισαγωγή του ισομερούς 2,4-PPF μειώθηκε εξαιτίας της αυξημένης ασυμμετρίας [20, 120, 121].

➤ Ιδιότητες φραγής έναντι αερίων

Ένα ιδιαίτερα επιθυμητό και ελκυστικό χαρακτηριστικό των πολυεστέρων με βάση το FDCA είναι οι εξαιρετικές ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Οι ιδιότητές αυτές εξαρτώνται από το MB, τη χημική δομή, το βαθμό κρυσταλλικότητας και τη θερμική ιστορία των πολυμερών. Ο περιορισμός του κατάλληλου προσανατολισμού των μακρομοριακών αλυσίδων, προς κρυστάλλωση, προκαλεί την μείωση του συντελεστή διάχυσης σαν αποτέλεσμα οι πολυεστέρες από FDCA να χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές διαπερατότητας σε O_2 , H_2O και CO_2 . Οι πολικές αλληλεπιδράσεις του φουρανοϊκού δακτυλίου επίσης επιδρούν στην μείωση των παραπάνω τιμών. Αυτή η υπεροχή των πολυεστέρων από FDCA στις ιδιότητες φραγμού έναντι αερίων σε σχέση με τα φιλμ από PET, σημαίνει πως στα αντίστοιχα φιλμ δεν θα απαιτούνται επιπλέον πρόσθετα για την βελτίωση αυτών των ιδιοτήτων για τις εφαρμογές τους στην συσκευασία τροφίμων. Αξίζει να σημειωθεί πως στα συμπολυμερή PEFT, οι τιμές διαπερατότητας για το CO_2 ελαττώνονται σχεδόν κατά το ήμισυ, ενώ στα συμπολυμερή PPFs οι τιμές για το O_2 και CO_2 μειώθηκαν περισσότερο από το 60 % σε σχέση με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή. Στα συμπολυμερή PPF-b-PPCH οι τιμές διαπερατότητας βρέθηκαν επίσης μικρότερες και από τα δύο ομοπολυμερή, ενώ στα συμπολυμερή PPF με PCHDMF οι τιμές αυτές είναι μικρότερες σε σχέση με το PET και PEN αλλά λίγο μεγαλύτερες από το PPF. Παρόμοια συμπεριφορά κατείχαν και τα συμπολυμερή PPFs. Τα συμπολυμερή PMePF με PPF είχαν τιμές διαπερατότητας ενδιάμεσα από τα αντίστοιχα ομοπολυμερή, ενώ βελτιωμένες τιμές συγκριτικά με τα ομόλογά τους από τους ορυκτούς πόρους [20].

➤ Δυνητικές εφαρμογές

Οι κύριες εφαρμογές των πολυεστέρων με βάση το FDCA σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων. Το PEF αναμένεται να αντικαταστήσει το PET στην κατασκευή φιαλών, μεμβρανών και καταναλωτικών αγαθών. Επί του παρόντος, η βιομηχανία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη διάφανων φιαλών από PEF με βιώσιμο κόστος. Το PPF έχει την δυνατότητα να βρει εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγής έναντι αερίων, αλλά και ως ίνα για την αντικατάσταση του ομόλογό του, το PPT από τους ορυκτούς πόρους [20].

Στην παρούσα εργασία, όπως αναφέρθηκε, έγινε προσπάθεια σύνθεσης των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων από το διμεθυμελεστέρα του τερεφθαλικού οξέος και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη σε ποικίλες αναλογίες και πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων τους.

6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Κρυστάλλωση

6.1 Κρυστάλλωση πολυμερών

Τις τελευταίες δεκαετίες, η κρυστάλλωση των πολυμερών έχει μελετηθεί εκτενώς, γεγονός που συνέβαλε στην ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών. Στην πραγματικότητα, μέχρι σήμερα, το θέμα της κρυστάλλωσης πολυμερών εξακολουθεί να παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον και αποτελεί σταθερά ένα συναρπαστικό και γόνιμο πεδίο έρευνας. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εμπορική σημασία και την ταχεία πρόοδο της βιομηχανίας πολυμερών, καθώς και στο εγγενές ενδιαφέρον για την μελέτη των περίπλοκων δομών που σχηματίζουν οι μακρομοριακές αλυσίδες των πολυμερών. Όλα ξεκίνησαν από το 1957 και την πρώτη αναφορά από τον Keller ο οποίος πρότεινε το μοντέλο της κρυστάλλωσης των αλυσίδων για το πολυαιθυλένιο, ενώ τρία χρόνια αργότερα προτάθηκε και η πρώτη θεωρία για την αξιολόγηση των πειραμάτων της κρυστάλλωσης από τους Hoffman και Lauritzen [122].

Τα συνθετικά γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομοριακές αλυσίδες που σχηματίζουν ακανόνιστα και περίπλοκα σχήματα στο αδρανές τήγμα. Ένα πολυμερές όταν θερμαίνεται από την υαλώδη κατάσταση και ψύχεται κάτω από τη θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξεως (T_m°), τα κρυσταλλικά μακρομόρια μπορούν να ευθυγραμμιστούν εν μέρει για να αναπτύξουν διατεταγμένες, καθορισμένες, προσανατολισμένες δομές, ουσιαστικά γίνεται αναδίπλωση της αλυσίδας. Η ικανότητα των πολυμερών να σχηματίζουν κρυστάλλους εξαρτάται από την χημική δομή αλλά και από την κινητική της κρυστάλλωσης, συμπεριλαμβανομένης της τακτικότητας των αλυσίδων αλλά και του απαιτούμενου χρόνου για την διάχυσή τους. Αν και θεωρείται πως είναι ενεργειακά ευνοϊκό για τις πολυμερικές αλυσίδες να ευθυγραμμίζονται παράλληλα, τέτοια ευθυγράμμιση περιπλέκεται από το μεγάλο μήκος τους, γεγονός που οδηγεί σε εμπλοκές στην κατάσταση τήγματος περιορίζοντας την ικανότητά τους να κρυσταλλώνονται. Επιπλέον, όταν οι αλυσίδες αναδιπλώνονται σχηματίζουν περιοχές ανάμεσά τους που είναι χαοτικές, άμορφες, που ουσιαστικά δεν κρυσταλλώνονται, γεγονός που εμποδίζει ακόμα περισσότερο την κρυστάλλωση τους. Με άλλα λόγια, τα συνθετικά πολυμερή κρυσταλλώνονται μόνο εν μέρει, με κλάσματα κρυστάλλων που σε πολλές περιπτώσεις είναι περίπου το 30 – 60 % του συνολικού υλικού [123].

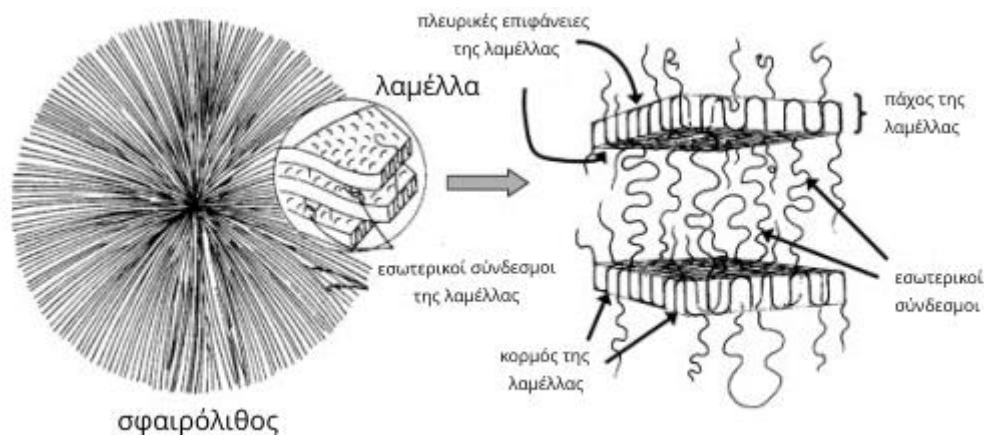
Η διαδικασία της κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς μπορεί να υποδιαιρεθεί σε τρία στάδια: την πρωτογενή πυρήνωση, την ανάπτυξη κρυστάλλων μέσω δευτερογενούς πυρήνωσης και την δευτερογενή κρυστάλλωση. Η πρωτογενής πυρήνωση είναι η διαδικασία με την οποία αναπτύσσεται ένας πυρήνας ενός κρυστάλλου. Οι πυρήνες μπορούν να σχηματιστούν ομοιογενώς, μέσω στατιστικής διακύμανσης μοριακών τμημάτων στη φάση του τήγματος ή της υαλώδους (άμορφης) φάσης, ή ετερογενώς, ουσιαστικά σε επιφάνειες, κοιλότητες ή ρωγμές αδιάλυτων προσμείξεων ή προσθέτων. Από την στιγμή που σχηματίζεται ένα υπερκρίσιμο μέγεθος του πυρήνα, ο πυρήνας αυτός αναπτύσσεται έχοντας την δυνατότητα τρισδιάστατες υπερδομές. Η πιο κοινή διάταξη κρυστάλλων είναι ο σφαιρόλιθος, βέβαια μπορούν να αναπτυχθούν και άλλες μορφολογίες, όπως οι δενδρίτες. Η κρυστάλλωση γενικά δεν

σταματά με την αρχική ανάπτυξη των κρυστάλλων, αλλά μπορεί να λάβει χώρα μια διαδικασία που ονομάζεται δευτερογενής κρυστάλλωση, οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση της κρυσταλλικής δομής [123, 124].

Ποικίλα μορφολογικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν τις ιδιότητες ενός πολυμερούς, όπως είναι ο πολυμορφισμός, το σχήμα των κρυστάλλων, η επιφάνειά τους, οι αλληλεπιδράσεις με την άμορφη φάση αλλά και η οργάνωσή τους προς μία τρισδιάστατη υπερδομή μαζί με την άμορφη φάση. Εκτός από τους περιορισμούς για την επίτευξη τέτοιων δομών, ο έλεγχος του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι επιτακτικής σημασίας καθώς τα παραπάνω μορφολογικά χαρακτηριστικά εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο θα επιτευχθεί η κρυστάλλωση, η οποία επηρεάζεται από τη θερμική ιστορία του υλικού, οπότε και ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον χειριστή ή την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του προϊόντος. Για παράδειγμα, διαφορετικές ημικρυσταλλικές μορφολογικές δομές σχηματίζονται κατά την αργή ή ταχεία ψύξη ενός πολυμερούς από το τήγμα ή εκτός αν γίνει απότομη ψύξη από το τήγμα, για την δημιουργία υαλώδους κατάστασης, ως εκ τούτου να του δοθεί η δυνατότητα να κρυσταλλωθεί στην επακόλουθη θέρμανση. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά ενός πολυμερούς, όπως είναι η θερμοκρασία τήξης, καθώς εξαιτίας των μεταβολών εντροπίας διαμορφώσεων που σχετίζονται με την τήξη, η διεργασία της τήξης των πολυμερών εξαρτάται από την πορεία με την οποία θα επιτευχθεί η κρυστάλλωση [124].

Όσον αφορά τη διάταξη των αλυσίδων, φαίνεται καλά τεκμηριωμένη ότι η τυχαία ενσωμάτωση διάφορων τμημάτων στην κύρια επαναλαμβανόμενη αλυσίδα, για παράδειγμα με συμπολυμερισμό, επιδεινώνει τη διαδικασία της κρυστάλλωσης, επιβραδύνοντας την κινητική κρυστάλλωσης, μειώνοντας τον μέγιστο βαθμό κρυσταλλικότητας και σχηματίζοντας τελικά κρυστάλλους χαμηλότερης θερμοδυναμικής και θερμικής σταθερότητας. Ωστόσο, ο μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να μην θεωρείται μειονεκτικός, καθώς υπάρχουν ποικίλες εφαρμογές για τις οποίες είναι απαραίτητο να μην υπερτερούν οι κρυσταλλικές περιοχές. Στον τομέα των πολυμερών υλικών που πρέπει να χρησιμοποιούνται ως βιοαποικοδομήσιμα εμφυτεύματα ή υλικά για την χορήγηση φαρμάκων, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί ακριβώς να ελέγχεται για την επίτευξη των επιδιωκόμενων ρυθμών αποδόμησης, καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές αποδομούνται πιο αργά από τις άμορφες. Αντίθετα, η υψηλή η κρυσταλλικότητα μπορεί να είναι επιθυμητή κατά την ανάπτυξη υλικών που παρουσιάζουν υψηλή χημική αντοχή, όπως για παράδειγμα στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας απαιτείται για εφαρμογές κάτω από το καπό ή στα εξωτερικά εξαρτήματα αυτοκινήτου, όπως είναι οι προφυλακτήρες. Οι κρύσταλλοι αντιστέκονται στα χημικά από πετρέλαιο, όπως τα καύσιμα και τα υδραυλικά υγρά και αποτελούν ταυτόχρονα καθοριστικό παράγοντα για τη μηχανική απόδοση, ιδίως σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της άμορφης φάσης. Συνήθως, η μηχανική αντοχή κλιμακώνεται με το κρυσταλλικό κλάσμα, δυστυχώς συχνά οδηγεί σε απώλεια ολκιμότητας και σκληρότητας [124].

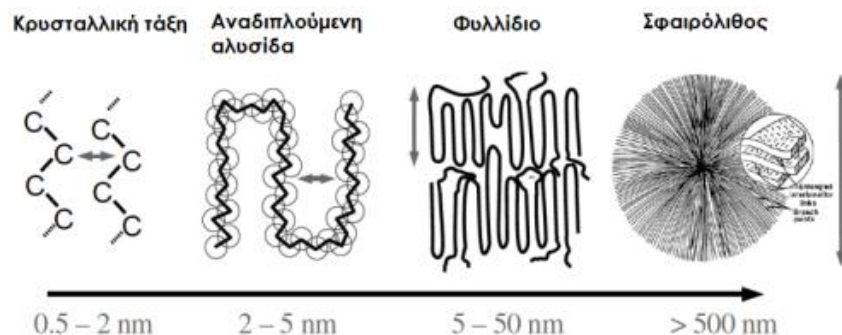
Ουσιαστικά η διάκριση μεταξύ ενός κρυσταλλικού και όχι υλικού υφίσταται στον τρόπο με τον οποίο είναι τοποθετημένα στο χώρο τα άτομα. Τα κρυσταλλικά υλικά χαρακτηρίζονται από μία περιοδικότητα των ατόμων στον χώρο, με καθορισμένη απόσταση και σχηματισμός γωνιών μεταξύ τους, ενώ για τα μη-κρυσταλλικά ή αλλιώς άμορφα υλικά, τα άτομα είναι τυχαία και χαοτικά διατεταγμένα στο χώρο, χωρίς καμία



Εικόνα 6.1: Σχηματική απεικόνιση δομών σφαιρόλιθου, λαμέλλας και άμορφων περιοχών [125].

περιοδικότητα. Στην παραπάνω εικόνα αντικατοπτρίζονται οι άμορφες και οι κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς, ενώ στην Εικόνα 6.2 απεικονίζεται η κλίμακα στην οποία σχηματίζεται ο σφαιρόλιθος. Οι άμορφες περιοχές φαίνονται να σχηματίζονται ανάμεσα από τις λαμέλλες. Αξίζει να σημειωθεί πως κανένα πολυμερές δεν είναι 100 % κρυσταλλικό εξαιτίας των άμορφων περιοχών πιο δημιουργούνται κατά την αναδίπλωση της μακρομοριακής αλυσίδας. Ένα επακόλουθο αποτέλεσμα είναι ότι η θερμοκρασία τήξης είναι χαμηλότερη από την πραγματική [124].

Ουσιαστικά τα άμορφα πολυμερή χαρακτηρίζονται από έλλειψη διευθέτησης σε μεγάλη κλίμακα. Οι λόγοι για τους οποίους ένα πολυμερικό τήγμα μεταβαίνει στην υαλώδη, άμορφη κατάσταση και δεν μεταβαίνει σε μια ημικρυσταλλική φάση, σχετίζονται με δύο παραμέτρους: (α) την απουσία κανονικής δομής στη μακρομοριακή αλυσίδα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το ατακτικό πολυπροπυλένιο το οποίο δεν μπορεί να κρυσταλλωθεί, ενώ το ισοτακτικό μπορεί να βρεθεί στην κρυσταλλική φάση και (β) το ρυθμό θέρμανσης και ψύξης, ο οποίος αν είναι αρκετά μεγάλος, οδηγεί ακόμα και πολυμερή με περιοδική δομή στην άμορφη κατάσταση και αυτό συμβαίνει διότι δεν υπάρχει ο κατάλληλος χρόνος για να αναδιπλωθούν οι αλυσίδες. Η κρυσταλλική δομή απουσιάζει επίσης από διαλύματα και τήγματα πολυμερών όπου το κρυσταλλικό πλέγμα καταστρέφεται από θερμικές κινήσεις. Ως ημικρυσταλλικά πολυμερή αναφέρονται σχεδόν πάντα τα πολυμερή τα οποία έχουν κανονική δομή διότι μπορούν να κρυσταλλωθούν όχι όμως πλήρως. Ο όρος «ημικρυσταλλικά» χρησιμοποιείται για να υπογραμμίσει ακριβώς, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι



Εικόνα 6.2 Κλίμακα στην οποία υφίσταται η κρυσταλλική τάξη, η αναδιπλούμενη αλυσίδα, τα φυλλίδια και οι σφαιρόλιθοι [126].

κανένα πολυμερές δεν είναι τέλεια κρυσταλλικό, αλλά αντίθετα, εκτός από την κρυσταλλική υπάρχει και η άμορφη φάση [124].

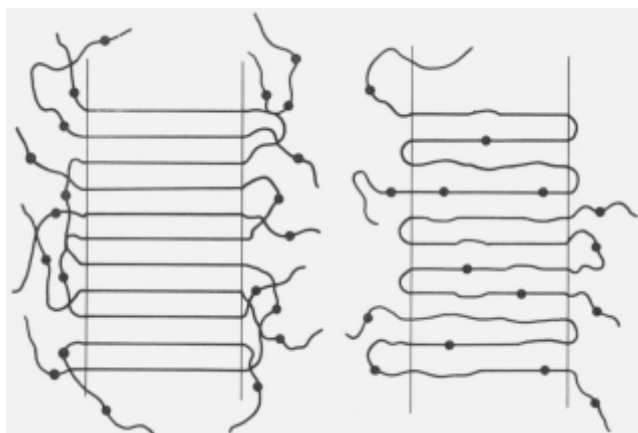
Η ύπαρξη κρυσταλλικής φάσης και το ποσοστό αυτής σε ένα πολυμερές, επιδρά σημαντικά σε ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η οπτική διαφάνεια και κατ' επέκταση στη μηχανική και φυσικά στη θερμική συμπεριφορά. Οι κυριότεροι παράγοντες που σχετίζονται με την κρυσταλλικότητα είναι η παρουσία κανονικότητας στη χημική δομή, η ευελιξία αναδίπλωσης των αλυσίδων, καθώς κρυσταλλώνονται πιο εύκολα από τις δύσκαμπτες, οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας. το μοριακό βάρος, οι σταυροδεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των αλυσίδων και το μήκος της αλυσίδας. Ουσιαστικά για να δράσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί κατά το σχηματισμό ενός κρυστάλλου πολυμερούς, είναι προϋπόθεση να υπάρξει ευθυγράμμιση και προσέγγιση των πολυμερικών αλυσίδων. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι διαμοριακοί δεσμοί, διότι οι δευτερεύουσες ελκτικές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τους διαμοριακούς δεσμούς, τα πολυμερή που φέρουν ειδικές ομάδες, όπως για παράδειγμα πολικές ομάδες, που ενισχύουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να κρυσταλλωθούν ευκολότερα. Η τακτικότητα επίσης συνεισφέρει στον βαθμό κρυσταλλικότητας, από την στιγμή που ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται, τα ατακτικά όχι. Φυσικά η ύπαρξη πυρήνων ευνοεί την κρυστάλλωση, όπως είναι διάφορα νανοσωματίδια και επίσης η θερμοκρασία και η πίεση. Η κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ T_g και T_m και υψηλή πίεση ευνοεί την κρυστάλλωση. Αξιοσημείωτης σημασίας είναι και οι τρόποι με τους οποίους επάγεται η κρυστάλλωσης, και αυτό συμβαίνει μέσω αργής ψύξης του τήγματος, αργής θέρμανσης μετά από απότομη ψύξη του τήγματος, ανόπτηση σε θερμοκρασία μεταξύ του T_g και της T_m , μέσω εξάτμιση διαλύτη από διάλυμα και με διάτμηση και απεμπλοκή των μακρομοριακών αλυσίδων. Ο λόγος για τον οποίο η κρυστάλλωση πραγματοποιείται ανάμεσα στο T_g και την T_m , είναι επειδή πάνω από τη θερμοκρασία τήξης εξαιτίας των θερμικών κινήσεων που επικρατούν η τακτική και περιοδική δομή δεν μπορεί να επιτευχθεί, ενώ στην υαλώδη κατάσταση οι μοριακές κινήσεις είναι πολύ περιορισμένες [124].

6.2 Κρυστάλλωση συμπολυμερών

Τα συμπολυμερή είναι μακρομόρια που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες μονάδες, ομοιοπολικά ενωμένες για να σχηματίσουν μια κοινή πολυμερική αλυσίδα. Σε αυτά τα υλικά, η κατανομή των μονομερών παίζει κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης του συμπολυμερούς και κατά συνέπεια επηρεάζει τη μορφολογία της στερεάς κατάστασης και τις ιδιότητες του υλικού. Δύο ακραίες καταστάσεις χαρακτηρίζουν την κρυστάλλωση των συμπολυμερών, όταν εισάγονται τυχαίες μονάδες στην πολυμερική αλυσίδα και όταν εισάγονται οργανωμένες μονάδες ή αλλιώς συστάδες από το ένα μονομερές στην μακρομοριακή αλυσίδα. Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει μια μικρή αναφορά στα τυχαία συμπολυμερή [127].

Τα στατιστικά συμπολυμερή αναφέρονται σε μια κατηγορία συμπολυμερών στα οποία η κατανομή του μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα ακολουθούν την Μαρκοβιανή στατιστική. Σε αυτά τα πολυμερή υλικά, δεδομένου ότι οι διάφορες χημικές μονάδες ενώνονται τυχαία, οι πολυμερείς αλυσίδες που προκύπτουν αναμένεται να αντιμετωπίζουν δυσκολίες στη αναδίπλωση των αλυσίδων σε κρυσταλλικές δομές με τάξη μεγάλης εμβέλειας. Ωστόσο, περιπτώσεις έχουν δείξει ότι

οι κρυσταλλικές περιοχές μπορούν να σχηματιστούν στα τυχαία συμπολυμερή, όπως για παράδειγμα οι συμπολυεστέρες PETF [128, 120]. Η πρώτη θεωρία ισορροπίας της κρυστάλλωσης συμπολυμερούς παρουσιάστηκε από τον Flory πριν από 50 χρόνια. Με βάση την θεωρία του, σε ένα τυχαίο συμπολυμερές, υπάρχουν δύο μονάδες, η μία μονάδα A έχει την δυνατότητα να κρυσταλλώνεται, ενώ η μονάδα του δεύτερου μονομερούς, B, δεν την έχει. Κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, οι B μονάδες θεωρούνται πως αποκλείονται από την κρυσταλλική φάση του συμπολυμερούς, έτσι ώστε η διαμήκης ανάπτυξη των μακρομοριακών αλυσίδων που κρυσταλλώνονται να καθορίζεται από την κατανομή των μονάδων B κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Βέβαια εκτός από αυτήν την περίπτωση ο Flory, θεώρησε και την περίπτωση που η κρυσταλλική φάση A βρίσκεται σε ισορροπία με ένα τμήμα των A και B. Όταν οι κρύσταλλοι τήκονται, εκτός από την αύξηση της εντροπίας ως αποτέλεσμα του μετασχηματισμού από μια διατεταγμένη, περιοδική κρυσταλλική κατάσταση σε μια πιο διαταραγμένη κατάσταση τήξης, υπάρχει μια άλλη θετική συμβολή στην εντροπία του συστήματος επειδή η οι καθαροί κρυσταλλίτες A τήκονται σε μία μικτή φάση A/B. Αυτή η πρόσθετη αύξηση της εντροπίας του συστήματος έχει ως αποτέλεσμα την ταπείνωση της θερμοκρασίας τήξης του συμπολυμερούς σε σύγκριση με τη θερμοκρασία τήξης ενός ομοπολυμερούς με το ίδιο πάχος κρυσταλλιτών. Η πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως ισομορφισμός, ενώ η δεύτερη ισοδιμορφισμός και καλείται ως συνκρυστάλλωση, καθώς παρατηρούνται δύο κρυσταλλικές φάσεις [128]. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μία απλοποιημένη μορφή των δύο αυτών περιπτώσεων. Κάποια ελαττώματα στη θεωρία του Flory οδήγησε στην εξέλιξη της θεωρίας του, από τους Wendling και Suter, η οποία πλέον χρησιμοποιείται από την ακαδημαϊκή κοινότητα, χωρίς βέβαια να αναφερθούν σε αυτήν την παράγραφο περαιτέρω πληροφορίες [129].



Εικόνα 6.3: Στα αριστερά απεικονίζεται οι μονάδες του μονομερούς που αποκλείονται από την κρυσταλλική φάση, ενώ στα δεξιά που βρίσκονται σε ισορροπία και τα δύο μονομερή [130].

6.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση των πολυμερών είναι μία διαδικασία η οποία εξαρτάται από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες, ενώ οι κινητικοί είναι αυτοί που συνήθως υπερτερούν. Η κινητήρια δύναμη η οποία ελέγχει σε μεγάλο βαθμό την κρυστάλλωση είναι η υπέρψυξη, όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c$$

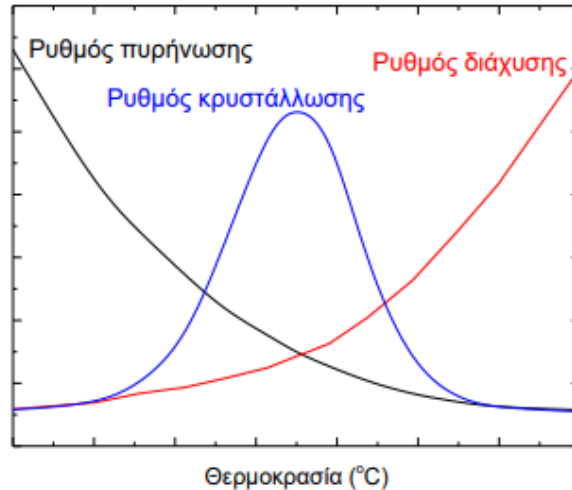
όπου T_m^0 είναι η θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξης και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η T_m^0 είναι η θερμοκρασία στην οποία όλοι οι κρύσταλλοι έχουν μεταβεί στην κατάσταση τήγματος. Ουσιαστικά ο κρύσταλλος που αναπτύσσεται σε δεδομένη θερμοκρασία είναι ο κρύσταλλος με τον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης, όχι απαραίτητα εκείνος με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Είναι κινητικά σταθερές δομές, αλλά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και γι' αυτό μπορούν να αναδιοργανωθούν με την πάροδο του χρόνου [130].

Ουσιαστικά στην ισόθερμη κρυστάλλωση, το δείγμα θερμαίνεται, σε ένα καψίδιο στο DSC (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης), σε μία θερμοκρασία πάνω από το T_m για να διαγραφτεί η οποιαδήποτε θερμική ιστορία του δείγματος και έπειτα ψύχεται πολύ γρήγορα από το τήγμα (για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη) μέχρι μια ορισμένη θερμοκρασία T_c , και διατηρείται σε αυτήν τη θερμοκρασία ώστε να κρυσταλλωθεί το δείγμα. Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, αν το πολυμερές κρυσταλλώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, η υπέρψυξη θα είναι χαμηλή, σαν αποτέλεσμα ο ρυθμός κρυστάλλωσης να μειώνεται, διότι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης θα είναι μικρότερη. Επιβραδύνεται επίσης και η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, γίνεται πιο ευρεία και γενικότερα αυξάνεται ο χρόνος για να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση. Ενώ αν το πολυμερές κρυσταλλωθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται. Βέβαια, το πολυμερές θα κρυσταλλώνεται μόνο μέχρι μία θερμοκρασία στην οποία θα επικρατεί η διάχυση και όχι η πυρήνωση. Ουσιαστικά σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο T_g , το φαινόμενο που επικρατεί είναι η πυρήνωση και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία προς το T_m , επικρατεί η διάχυση, όπως φαίνεται και στο επόμενο ποιοτικό διάγραμμα (Εικόνα 6.3). Αυτό συμβαίνει καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες η αύξηση στις δονητικές κινήσεις και γενικότερα η αυξημένη κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων εμποδίζουν τις αλυσίδες να αναδιπλωθούν και να σχηματίσουν μία πιο δομημένη και περιοδική δομή, οπότε και ο ρυθμός/ταχύτητα κρυστάλλωσης ελαττώνεται [131].

Ένα πολύ σημαντικό μέγεθος που προσδιορίζεται κατά τις ισόθερμες και μη συνθήκες είναι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, $X(t)$, όπως παρουσιάζεται στην επόμενη εξίσωση. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με την υπόθεση ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικά ανάλογη με την ενέργεια, την ενθαλπία κρυστάλλωσης που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt) dt}$$

όπου η dH_c , αντιστοιχεί στην ενθαλπία κρυστάλλωσης που απελευθερώνεται σε ένα απειροελάχιστο διάστημα dt . Τα όρια t και ∞ του ολοκληρώματος υποδεικνύουν τον χρόνο που έχει μεσολαβήσει κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης και αντίστοιχα το τέλος της διαδικασίας της κρυστάλλωσης. Όσον αφορά τον $X(t)$, όσο πιο χαμηλή είναι η T_c , τόσο πιο χαμηλή είναι η κρυσταλλικότητα που προκύπτει [32].



Εικόνα 6.4: Εξάρτηση του ρυθμού κρυστάλλωσης από το ρυθμό πυρήνωσης και διάχυσης [127].

6.4 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συμβαίνει, στο DSC, όταν το δείγμα ενός πολυμερούς θερμαίνεται σε μία θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, ώστε να διαγραφτεί κάθε θερμική ιστορία του δείγματος, έπειτα ψύχεται και το δείγμα είναι ικανό να κρυσταλλώνεται ανάμεσα στο T_m και T_g . Ένα σημαντικό πλεονέκτημα κατά τις μη ισόθερμες συνθήκες είναι πως υπάρχει η δυνατότητα να μεταβάλλεται ο ρυθμός ψύξης ή θέρμανσης. Αυτό που επιτυγχάνεται στους αργούς ρυθμούς είναι ότι παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για να προσανατολιστούν οι μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς, έτσι ώστε να αναδιπλωθούν προς μια πιο περιοδική δομή και να κρυσταλλωθούν. Πολλές φορές θα πρέπει να εφαρμόζονται πολύ αργοί ρυθμοί ψύξης καθώς μπορεί ένα δείγμα στους γρήγορους ρυθμούς να μην εμφανίζει καμία εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης. Στην περίπτωση βέβαια της εμφάνισης της T_c και στους γρήγορους ρυθμούς, η διαφορά με τους αργούς θα είναι πως στους αργούς ρυθμούς θα εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εξαιτίας ακριβώς του μεγαλύτερου χρόνου που παρέχεται για να κρυσταλλωθεί το δείγμα. Αναμενόμενο είναι πως όταν ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, η ενέργεια η οποία θα εκλύεται, η οποία είναι η ενθαλπία κρυστάλλωσης, ΔH_c , θα αυξάνεται. Ενώ όπως γίνεται αντιληπτό, στους γρήγορους ρυθμούς ψύξης οι αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να οργανωθούν, οπότε και η ενθαλπία κρυστάλλωσης θα μειώνεται [26, 32].

Ένα ακόμη σημαντικό μέγεθος το οποίο θα προσδιοριστεί κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, είναι ο χρόνος κρυστάλλωσης:

$$t = \frac{(T_o - T_c)}{a}$$

όπου a είναι ο ρυθμός θέρμανσης, T_o η θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει η κρυστάλλωση και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης για δεδομένο χρόνο t . Το $t_{1/2}$ δηλώνει, τον χρόνο που απαιτείται ώστε το δείγμα του πολυμερούς να φτάσει το 50 % του βαθμού κρυσταλλικότητας σε μια δεδομένη θερμοκρασία [32].

Όπως και στην περίπτωση της ισόθερμης κρυστάλλωσης, η υπέρψυξη είναι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης γενικότερα. Όπως αναφέρθηκε και

προηγούμενως, με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, η υπέρψυξη όμως αυξάνεται, οπότε και η κρυστάλλωση ευνοείται [26, 32].

Αξίζει να σημειωθεί πως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, ελέγχεται από την πυρήνωση δίνοντας μεγάλους κρυστάλλους και ένα εύθραυστο υλικό. Έχει ποικίλες εφαρμογές όπως είναι αυτή της χύτευση με έγχυση και της χύτευσης με εμφύσηση [34].

6.5 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση

Στο DSC, η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση ή από το γυαλί ή γενικότερα ψυχρή κρυστάλλωση, πραγματοποιείται όταν ένα δείγμα πολυμερούς θερμαίνεται σε μία θερμοκρασία πάνω από το T_m , έτσι ώστε να διαγραφτεί κάθε θερμική ιστορία του δείγματος, έπειτα ψύχεται απότομα (quenching) κάτω από το T_g , με σκοπό οι μακρομοριακές αλυσίδες να μην προλάβουν να οργανωθούν προς μία περιοδική δομή, και να αποκτηθεί το δείγμα άμορφο. Τέλος θερμαίνεται, με την δυνατότητα εφαρμογής διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης. Κατά την θέρμανση εμφανίζεται μία ενδόθερμη μεταβολή στη ροή θερμότητας, που συμβολίζει πρακτικά την μεταβολή της θερμοχωρητικότητας, C_p , και ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , και αντιστοιχεί με απλά λόγια στις άμορφες περιοχές ενός δείγματος. Πάνω από το T_g και κάτω από το T_m , αν το δείγμα είναι δυνατόν να κρυσταλλωθεί εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, T_{cc} (cold crystallization temperature), ενώ φυσικά μετέπειτα εμφανίζεται και η ενδόθερμη κορυφή τήξης. Τα εμβαδά των κορυφών αυτών αντιπροσωπεύουν την ενθαλπία κρυστάλλωσης, ΔH_{cc} , και την ενθαλπία τήξης, ΔH_m , αντίστοιχα. Σε περίπτωση που το δείγμα είναι άμορφο, αυτό που λαμβάνει χώρα στο DSC είναι η εμφάνιση μόνο του T_g [26, 33].

Η κρυστάλλωση ψυχρή ονομάζεται με αυτόν τον τρόπο διότι η οργάνωση των άμορφων περιοχών προς μία κρυσταλλική κατάσταση ξεκινά από μία χαμηλή θερμοκρασία και όχι από την κατάσταση τήγματος. Όπως και στην περίπτωση της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, η κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g και κάτω από την T_m . ώστε οι αλυσίδες να έχουν αποκτήσει την κατάλληλη κινητικότητα. Ψυχρή κρυστάλλωση συμβαίνει γενικά σε δείγματα πολυμερών που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν λόγω της δομής τους, αλλά δεν είχαν το χρόνο να κρυσταλλωθούν λόγω της απότομης ψύξης από την πρώτη θέρμανση. Το πλεονέκτημα αυτή της μεθόδου είναι πως είναι δυνατόν ληφθούν δείγματα με πολύ χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας κατά την απότομη ψύξη, βέβαια αν η ψύξη είναι πιο αργή τότε το δείγμα έχει την δυνατότητα να κρυσταλλωθεί πριν φτάσει η θερμοκρασία κάτω από το T_g . Όσο πιο απότομα ψυγμένο είναι ένα δείγμα πολυμερούς, τόσο πιο χαοτικές θα είναι οι αλυσίδες του, οπότε η T_{cc} θα λαμβάνει υψηλότερες τιμές, κατά τη θέρμανση, και ως επακόλουθο και η θερμοκρασία τήξης θα μεταβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εξαιτίας των πιο τέλειων κρυστάλλων που έχουν σχηματιστεί [33, 132].

Σε σχέση με τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, η ψυχρή κρυστάλλωση ελέγχεται από την διάχυση και όχι από την πυρήνωση, γι' αυτό και οι αντίστοιχες εξώθερμες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, ενός ίδιου δείγματος, στην ψυχρή κρυστάλλωση θα εμφανίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την κρυστάλλωση από το τήγμα. Η μεταβολή των ρυθμών θέρμανσης μετά από την

απότομη ψύξη, είναι υψίστης σημασίας καθώς υπάρχει η δυνατότητα στους αργούς ρυθμούς να εμφανίζονται οι κορυφές T_{cc} και T_m , διότι προσφέρει αρκετός χρόνος για να κρυσταλλωθεί το δείγμα, ενώ ίσως στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης να εμφανιζόταν το δείγμα ως άμορφο. Επίσης συγκριτικά με τους διάφορους αργούς ρυθμούς, όπως αναμένεται η T_{cc} , θα εμφανίζεται στους πιο αργούς ρυθμούς θέρμανσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά την συσχέτιση της υπέρψυξης με την ψυχρή κρυστάλλωση, στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης όπου η T_{cc} μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η υπέρψυξη αυξάνεται, οπότε και η κρυστάλλωση ευνοείται στους ρυθμούς αυτούς [26, 33].

7^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1 Σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

Η σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF έλαβε χώρα στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του ΑΠΘ υπό την επίβλεψη του Δρ. Μπικιάρη.

Πραγματοποιήθηκε αρχικά η σύνθεση των олиγομερών του PPT και PPF, δις(υδροξυ-τερεφθαλικο-προπυλ-εστέρα) (BHPT) και δις(υδροξυ-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικο-προπυλ-εστέρα) (BHPF) αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις, το οποίο αποτελεί και το στάδιο της μετεστεροποίησης. Οι παραπάνω εστέρες συντέθηκαν μέσω της εστεροποίησης του DMT (διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος) και του DMFD (διμεθυλεστέρας του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος) αντίστοιχα, με την 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO) σε μία αναλογία mol των εστέρων και της διόλης στα 1/2,2. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το TBT (τετραβουτοξίδιο του τιτανίου) σε συγκέντρωση στα 400 rpm. Για την αποφυγή παράπλευρων οξειδωτικών αντιδράσεων, από την οργανολογία που εφαρμόστηκε (Εικόνα 7.1), το οξυγόνο απομακρυνόταν συνεχώς με την τελική εισαγωγή του μοριακού αζώτου. Για την σύνθεση του τερεφθαλικού ανάλογου, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στην αρχή 2 ώρες στους 190 °C και έπειτα για 2 ώρες στους 230 °C, ενώ για τη σύνθεση του φουρανοϊκού ανάλογου, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε αρχικά για 1 ώρα στους 170 °C, 2 ώρες στους 180 °C και τελικά άλλες 2 ώρες στους 190 °C. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται ως παραπροϊόν, η μεθανόλη. Για την σύνθεση των συμπολυεστέρων PPTF χρησιμοποιήθηκαν ποικίλες αναλογίες BHPT - BHPF: 95-5, 90-10, 80-20, 60-40, 50-50, 10-90 και 5-95. Οι ομοπολυεστέρες και οι συμπολυεστέρες συντέθηκαν μέσω της πολυσυμπύκνωσης τήγματος στον ίδιο αντιδραστήρα. Στο πρώτο βήμα, η θερμοκρασία στο μίγμα της αντίδρασης αυξανόταν συνεχώς από τους 210 έως τους 240 °C για 4 ώρες, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το πρώτο βήμα θεωρείται πως πραγματοποιείται όταν συλλέγεται όλη η θεωρητικά παραγόμενη μεθανόλη, η οποία αφαιρέθηκε μετά την απόσταξη και συλλέχθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο. Τέλος, κατά το δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, εφαρμόστηκε σταδιακά κενό της τάξης των 0.5 Pa μέσα σε περίπου 30 λεπτά, με αρχικό σκοπό να μετατοπιστεί η φορά της αντίδρασης προς τα προϊόντα καθώς γενικά οι αντιδράσεις εστεροποίησης είναι αμφίδρομες. Βέβαια άλλοι λόγοι είναι για την αποφυγή ανάπτυξης αφρών εξαιτίας της παρουσίας της διόλης αλλά και την εξάχνωση των ολιγομερών. Η θερμοκρασία με την ταχύτητα ανάδευσης επίσης αυξήθηκε σταδιακά από τους 240 στους 260 °C και στα 720 rpm αντίστοιχα. Μετά το πέρας της αντίδρασης της πολυσυμπύκνωσης, οι ομοπολυεστέρες και συμπολυεστέρες αλέθηκαν προς σχηματισμό σκόνης.

7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες του πυρήνα ενός ατόμου. Ουσιαστικά όταν τοποθετούνται σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, συμβαίνει συντονισμός σε μία χαρακτηριστική συχνότητα. Μικρές διακυμάνσεις στο συντονισμό σε αυτή τη συχνότητα μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή στην οποία βρίσκεται το άτομο. Αυτό που συμβαίνει είναι πως οι πυρήνες των ατόμων όταν βρίσκονται σε ισχυρά μαγνητικά πεδία, διαταράσσονται με την παρουσία ενός ασθενούς με ταλάντωση πεδίο που είναι κάθετο στο προηγούμενο, παράγοντας μία χαρακτηριστική συχνότητα. Η διαδικασία αυτή είναι ο συντονισμός. Η εγγενής ιδιότητα των πυρήνων των ατόμων που τα χαρακτηρίζει και τους επιτρέπει αυτή την συμπεριφορά είναι το spin τους. Στην περίπτωση που βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο με ένα χαρακτηριστικό spin κοντά σε έναν συντονισμένο πυρήνα, αυτό που προκύπτει είναι πως μεταβάλλεται η συχνότητα που εκπέμπεται από τον συγκεκριμένο πυρήνα δίνοντας τελικά πολύ σημαντικές πληροφορίες για την δομή ενός μορίου. Γενικότερα μέσω της φασματοσκοπίας NMR, είναι δυνατή η μελέτη μιας μεγάλης ποικιλίας ατόμων, όπως είναι τα ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F και ^{31}P . Στην πράξη όμως η φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες από τους οργανικούς χημικούς [133].

Ειδικότερα, ένας πυρήνας με περιττό αριθμό πρωτονίων ή/και περιττό αριθμό νετρονίων χαρακτηρίζεται από μία κβαντομηχανική ιδιότητα που ονομάζεται πυρηνικό spin (ιδιοπεριστροφή) η οποία μπορεί να γίνει αισθητή με ένα φασματόμετρο NMR. Για παράδειγμα ο πυρήνας του ατόμου του υδρογόνου, παρουσιάζει spin, καθώς περιέχει ένα μόνο πρωτόνιο, το οποίο όταν περιστρέφεται δημιουργεί μαγνητικό πεδίο, τη λεγόμενη μαγνητική ροπή. Από την άλλη πλευρά, τα άτομα με άρτιο αριθμό πρωτονίων ή/και νετρονίων δεν παρουσιάζουν spin. Όταν ένας πυρήνας ατόμου υδρογόνου, ένα πρωτόνιο, υπόκειται στην επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η αλληλεπίδραση μεταξύ της μαγνητικής ροπής και του μαγνητικού πεδίου είναι κβαντισμένη και η μαγνητική ροπή προσανατολίζεται ομόρροπα ή αντίρροπα. Κατά τις δύο διαφορετικές αυτές καταστάσεις το spin αλλάζει και οι ενεργειακές καταστάσεις τους είναι επίσης διαφορετικές. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο όρος του συντονισμού προκύπτει από τη μετάβαση του spin από μία χαμηλή σε μία υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας με ενέργεια ακριβώς της ενεργειακής διαφοράς των δύο αυτών κβαντικών ενεργειακών καταστάσεων [133].

Στη παρούσα εργασία, για την απόκτηση των ^1H και ^{13}C NMR φασμάτων των ομοπολυμερών και συμπολυμερών, χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένοι διαλύτες: $(\text{CDCl}_3)/(\text{TFA-d}_1)$. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Agilent 500 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) του ΑΠΘ.

7.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι μια από τις σημαντικότερες αναλυτικές τεχνικές που έχουν στη διάθεσή τους οι σημερινοί επιστήμονες. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι πως τα δείγματα μπορούν να μελετηθούν σε οποιαδήποτε κατάσταση. Οι σημαντικότερες εξελίξεις στην υπέρυθη φασματοσκοπία, ωστόσο, προέκυψαν ως αποτέλεσμα της εισαγωγής των

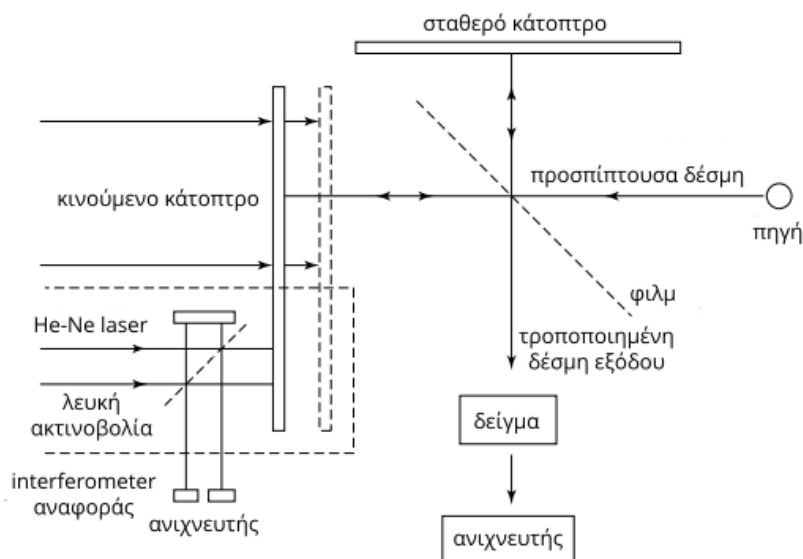
φασματόμετρων μετασχηματισμού Fourier. Αυτός ο τύπος συσκευής, το οποίο χρησιμοποιεί την παρεμβολή δύο δεσμών φωτός για την πραγματοποίηση ακριβών μετρήσεων. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) έχει βελτιώσει δραματικά την ποιότητα των υπέρυθρων φασμάτων και έχει ελαχιστοποιήσει σε μεγάλο βαθμό τον χρόνο που απαιτείται για τη λήψη των δεδομένων. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με άλλες τεχνικές που μελετάνε τις επιφάνειες υλικών, είναι πως χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή ευαισθησία στη τοπογραφία των επιφανειών, η οποία είναι της τάξης των νανομέτρων [134].

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια τεχνική που βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Ένα φάσμα υπέρυθρου λαμβάνεται με τη διέλευση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα και προσδιορίζεται το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορροφάτε σε μια συγκεκριμένη ενέργεια. Η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται οποιαδήποτε κορυφή σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στη συχνότητα μιας δόνησης μια χαρακτηριστικής ομάδας ενός μορίου. Φυσικά το χαρακτηριστικό γνώρισμα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι πως για να ληφθεί ένα αντίστοιχο φάσμα, είναι απαραίτητο να υφίσταται μεταβολή στη ηλεκτρική διπολική ροπή κατά τη δόνηση της χαρακτηριστικής ομάδας [134].

Η φασματοσκοπία FTIR βασίζεται στην ιδέα της παρεμβολής μεταξύ δύο δεσμών ακτινοβολίας για την παραγωγή ενός φάσματος παρεμβολής. Ουσιαστικά το σήμα που παράγεται είναι συνάρτηση της μεταβολής του μήκους διαδρομής των δύο δεσμών ακτινοβολίας. Η απόσταση αυτή και η συχνότητα συνδέονται μέσω της μαθηματικής μεθόδου του μετασχηματισμού Fourier. Τα βασικά μέρη ενός φασματομέτρου FTIR, αποτελούν τα η πηγή της ακτινοβολίας η οποία διέρχεται μέσω του φασματόμετρου στο δείγμα και τέλος στον ανιχνευτή. Μέσω της ενίσχυσης του σήματος, όπου οι υψηλές συχνότητες εξαλείφονται από διάφορα φίλτρα, τα δεδομένα μετατρέπονται σε μία ψηφιακή μορφή από έναν αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα και μεταφέρονται σε στον υπολογιστή για λάβει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier. Η πιο κοινή διάταξη παρεμβολής (interferometer) που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία FTIR, είναι η διάταξη Michelson, το οποίο αποτελείται από δύο κάθετα επίπεδα κάτοπτρα, εκ των οποίων το ένα μπορεί να μετακινείται με κατεύθυνση κάθετη ως προς το ένα επίπεδο (Εικόνα 7.2). Ένα ημι-ανακλαστικό φιλμ (beamsplitter), τέμνει τα επίπεδα αυτών των δύο κατόπτρων. Το υλικό του φιλμ πρέπει να επιλέγεται ανάλογα με την περιοχή που πρόκειται να εξεταστεί. Εάν μία μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας, διαπεράσει ένα ιδανικό φιλμ, το 50 % αυτής θα το διαπεράσει προς το ένα κάτοπτρο, ενώ στο υπόλοιπο 50 % θα συμβεί ανάκλαση από το εναπομείναντα κάτοπτρο. Οι δύο δέσμες αντανακλώνται από αυτά τα κάτοπτρα, επιστρέφοντας στο φιλμ όπου ανασυνδυάζονται και συμβάλουν. Το 50 % της δέσμης που ανακλάται από το σταθερό κάτοπτρο μεταδίδεται μέσω του φιλμ, ενώ το 50 % αντανακλάται πίσω στην κατεύθυνση της πηγής. Η δέσμη που εμφανίζεται από το interferometer σε γωνία 90° στη δέσμη εισόδου, είναι η δέσμη που ανιχνεύεται στη φασματοσκοπία FTIR [134].

Στην παρούσα εργασία οι FTIR αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματόμετρο FT-IR-2000, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA στο εργαστήριο του κ. Μπικιάρη. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε μορφή σκόνης, ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το KBr πριν από κάθε μέτρηση. Τα φάσματα απορρόφησης αποκτήθηκαν στην περιοχή των 4000 έως 450 cm^{-1} , χρησιμοποιώντας μία ανάλυση

των 4 cm^{-1} και συνολικά 16 σαρώσεις ανά φάσμα. Στα φάσματα που θα παρουσιαστούν έγινε διόρθωση της baseline και κανονικοποίηση της.



Εικόνα 7.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός Michelson interferometer [134].

7.4 Ιξωδομετρία

Ένα από τα πιο σημαντικά γνωρίσματα των διαλυμάτων των πολυμερών είναι το υψηλό ιξώδες ή εσωτερική τριβή (intrinsic viscosity, IV) που παρουσιάζουν τα διαλύματα ακόμη και με μικρή ποσότητα ενός πολυμερούς. Η μεγάλη αυτή εσωτερική τριβή σχετίζεται άμεσα με το μοριακό βάρος του διαλυμένου πολυμερούς, οπότε και η ιξωδομετρία αποτελεί την πιο οικονομική και ταχεία μέθοδο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς. Μέτρο της εσωτερικής τριβής, ουσιαστικά της αντίστασης που παρουσιάζει κατά τη ροή του ένα διάλυμα πολυμερούς αποτελεί ο συντελεστής ιξώδους $[\eta]$, ο οποίος εκφράζεται μέσω της εξίσωσης, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, των Solomon-Cuita [22, 135].

$$[\eta] = \frac{\left(2 \left\{ \frac{t}{t_o} - \ln \left(\frac{t}{t_o} \right) - 1 \right\}\right)^{1/2}}{c}$$

όπου, όπου c , είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, t είναι ο χρόνος κατά τον οποίο το διάλυμα έρεε και t_o είναι ο αντίστοιχος χρόνος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (διάλυμα φαινόλης – τετραχλωροαιθάνιο (60/40, w/w). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα ιξωδόμετρο Ubbelohde στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ στο εργαστήριο υπό την επίβλεψη του Δρ. Δ. Μπικιάρη. Βέβαια για να επιτευχθεί ένα πλήρες διάλυμα, το δείγμα διατηρήθηκε στο παραπάνω μείγμα διαλυτών στους $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι να διαλυθεί. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης τεφλόν μίας χρήσης.

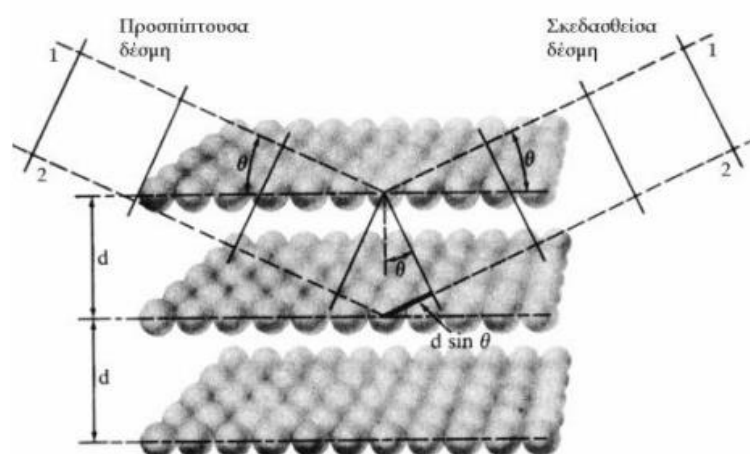
7.5 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X Ευρείας Γωνίας (WAXD)

Οι ακτίνες X είναι μία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των $\text{\AA}$ ($= 10^{-10}\text{ m}$). Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα η ακτινοβολία X εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους και χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον χαρακτηρισμό στερεών και τη μελέτη κρυσταλλικών δομών. Κατά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ένα άτομο, οι ακτίνες X παράγονται με τον

εξής τρόπο: όταν ένα ηλεκτρόνιο στην L στιβάδα πρόκειται να καλύψει μία κενή θέση ενός ηλεκτρονίου στην K στιβάδα, το οποίο με την σειρά του έχει διαφύγει εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (συγκεκριμένου μήκος κύματος), τότε εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά των στιβάδων L και K, οπότε και κατά αυτόν τον τρόπο παράγονται οι ακτίνες X [136].

Μία χαρακτηριστική ιδιότητα των κυμάτων είναι η συμβολή. Σύμφωνα με την κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ανάλογη με το τετράγωνο του πλάτους των κυμάτων. Επομένως οι περιοχές ενισχυτικής ή αποσβεστικής συμβολής εμφανίζονται ως περιοχές αυξημένης ή μειωμένης έντασης. Το φαινόμενο της περίθλασης είναι η συμβολή που προκαλείται από την παρεμβολή ενός αντικειμένου στην κατεύθυνση διάδοσης των κυμάτων, και η εικόνα της μεταβαλλόμενης έντασης που προκύπτει ονομάζεται περιθλασίγραμμα (diffraction pattern). Η περίθλαση λαμβάνει χώρα όταν οι διαστάσεις του αντικειμένου είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας [137].

Η πρώτη προσέγγιση που έγινε για την ανάλυση των εικόνων περίθλασης από κρυστάλλους ήταν να θεωρηθεί κάθε πλεγματικό επίπεδο ως ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, και συνεπώς κάθε κρύσταλλος ως σωρός πλεγματικών επιπέδων ανάκλασης τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση d . Το πρότυπο αυτό καθιστά εύκολο τον υπολογισμό της γωνίας που πρέπει να σχηματίσει ο κρύσταλλος με την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X για να συμβεί ενισχυτική συμβολή. Σε αυτό το πρότυπο οφείλεται και η χρήση του όρου ανάκλαση για να δηλώσει μία δέσμη μεγάλης έντασης που προέρχεται από ενισχυτική συμβολή [136, 137].



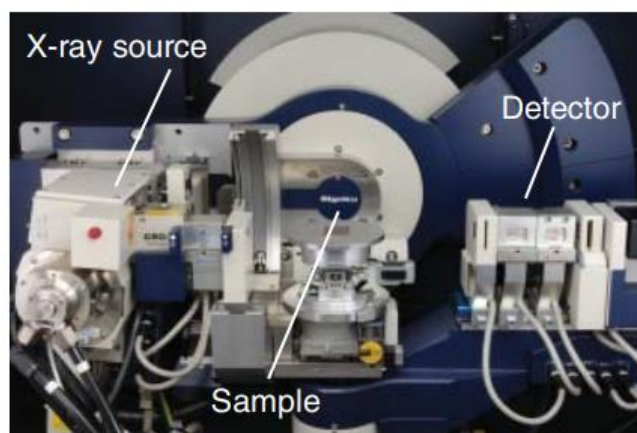
Εικόνα 7.3: Αναπαράσταση της περίθλασης των ακτίνων X [137].

Ουσιαστικά, όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, η περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από παράλληλα στρώματα ατόμων λαμβάνει χώρα όταν η διαφορά της απόστασης που διανύουν οι συμφασικές ακτίνες 1 και 2, που σκεδάζονται από διαφορετικά παράλληλα επίπεδα, είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Τότε η σκεδασθείσα δέσμη έχει μέγιστη ένταση, ως αποτέλεσμα της ενισχυτικής συμβολής. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων hkl με διαχωριστική απόσταση d , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ , θα δίνει ενισχυτική συμβολή όταν [136, 137]:

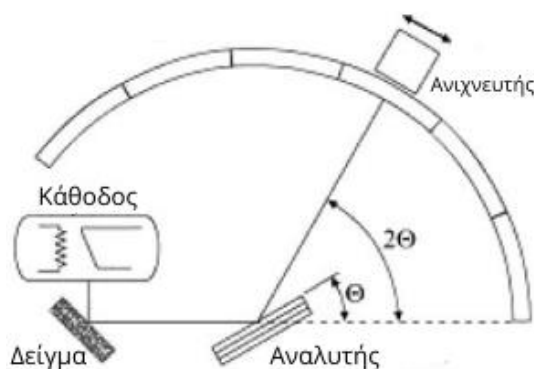
$$2d \cdot \eta\mu\theta = n\lambda$$

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X ευρείας γωνίας (Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD) είναι ίδια με αυτή της περίθλασης για μικρές γωνίες, μόνο που εδώ η απόσταση από το δείγμα προς τον ανιχνευτή είναι μικρότερη και η περίθλαση παρατηρείται σε μεγαλύτερες γωνίες, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δομών με διαστάσεις από 20 έως 2000 Å. Με την τεχνική αυτή λοιπόν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης στα πολυμερή, δηλαδή ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η ακτινοβολία των ακτίνων-X θεωρείται η πιο κατάλληλη για αυτό το σκοπό, καθώς το μήκος κύματός της είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, οπότε και οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X [138].

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης ενός περιθλασίμετρου βασίζεται στην ανάκλαση μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα (hkl) που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ . Για την λήψη των δεδομένων, το επιθυμητό υλικό σε μορφή σκόνης τοποθετείται στο δειγματοφορέα του οργάνου με προσανατολισμό ως προς την πηγή των ακτίνων-X. Όταν η δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει στον κρύσταλλο, ένα μέρος της τον διαπερνά, ενώ η υπόλοιπη σκεδάζεται ή περιθλάται σε διάφορες κατευθύνσεις. Η δέσμη που σκεδάζεται ή περιθλάται μπορεί να ανιχνευτεί από ένα φιλμ ακτίνων-X ή από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, σε γωνία 2θ ($2\theta > 5^\circ$) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων-X. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος που προκύπτει είναι ανάλογη προς την ένταση των ακτίνων-X [132].



Εικόνα 7.4: Μέρη ενός τυπικού συστήματος περιθλασίμετρου [131].



Εικόνα 7.5: Αναπαράσταση μιας απλής διάταξης ενός συστήματος περιθλασίμετρου [138].

Η πιο κοινή διάταξη WAXD περιλαμβάνει έναν μία πηγή των ακτίνων X, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή για την συλλογή των ακτίνων X (Εικόνα 7.4), ενώ στην Εικόνα 7.5 αναπαρίσταται μια απλή διάταξη ενός συστήματος περιθλασίμετρου [131]. Οι τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας μπορούν να προσδιοριστούν μέσω των διαγραμμάτων WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, A_c και το άμορφο μέρος, A_{am} , λαμβάνοντας υπόψη την ακόλουθη εξίσωση [138]:

$$X_c = \left(\frac{A_{am}}{A_c} + 1 \right)^{-1}$$

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν, στο εργαστήριο με υπεύθυνο τον Δρ. Μπικιάρη, με τη χρήση ενός συστήματος MiniFlex II XRD από την Rigaku Co., χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuK_α ($\lambda = 0,154$ nm), με γωνία 2θ από 5° έως 50° με ταχύτητα σάρωσης ήταν $1^\circ/\text{min}$.

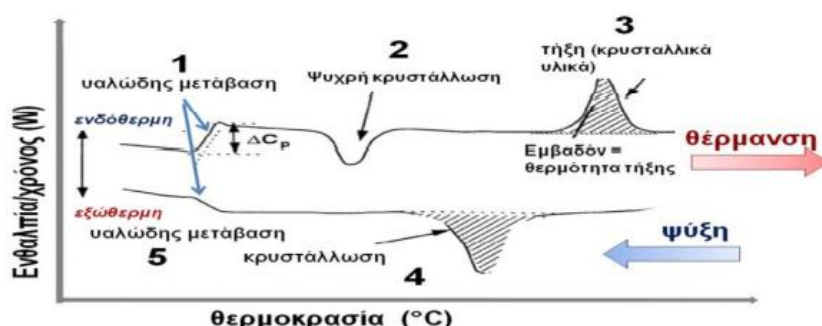
7.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη από τις θερμικές τεχνικές και παρέχει μια γρήγορη και εύχρηστη μέθοδο απόκτησης πληροφοριών σχετικά με ένα υλικό, ανεξάρτητα από την προβλεπόμενη τελική χρήση του. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E473, DSC είναι μια τεχνική στην οποία η διαφορά του ρυθμού θερμότητας ή του ρυθμού λανθάνουσας θερμότητας (dH/dT) σε μια άγνωστη ουσία και μια ουσία αναφοράς μετράτε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε ένα πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Με τη χρήση του DSC, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν πολλά θερμοδυναμικά μεγέθη αλλά και ποικίλες θερμικές ιδιότητες, όπως η θερμοκρασία τήξης, κρυστάλλωσης, οι αντίστοιχες ενθαλπίες, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, θερμοχωρητικότητα, και πολλά άλλα, μπορούν να προσδιοριστούν σε ισόθερμες και μη συνθήκες. Οι κύριες εφαρμογές της τεχνικής του DSC είναι στο πεδίο των πολυμερών και της φαρμακευτικής, βέβαια ο τομέας της ανόργανης χημείας και τροφίμων έχουν επίσης ωφεληθεί σημαντικά από την ύπαρξη της τεχνικής αυτής. Μεταξύ άλλων, ένα πολύ χρήσιμο πλεονέκτημα του DSC είναι πως οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε πραγματικό χρόνο και προσφέρουν αξιόλογες πληροφορίες πολύ γρήγορα στον αναλυτή για τα θερμικά χαρακτηριστικά. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα του DSC είναι ότι τα δείγματα ενθυλακώνονται πολύ εύκολα, συνήθως με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία, έτοιμη για να γίνουν οι μετρήσεις σε ελάχιστο χρονικό διάστημα. Επιπρόσθετα, μπορεί να επιτευχθεί η μελέτη της κινητικής μιας κρυστάλλωσης ή η κινητική μιας σειράς αντιδράσεων αλλά και τη θερμική και οξειδωτική διάσπαση [139].

Στην πράξη λοιπόν, με μία μέτρηση στο DSC προσδιορίζονται οι ενεργειακές μεταβολές που συμβαίνουν καθώς ένα δείγμα θερμαίνεται, ψύχεται ή διατηρείται σταθερά σε μία θερμοκρασία (ισόθερμες συνθήκες). Με βάση τις ενεργειακές αυτές μεταβολές, προσδιορίζεται ποσοτικά, η ενθαλπία ουσιαστικά, η ενέργεια που χρειάζονται (ενδόθερμες μεταβολές) για να συμβούν ή η ενέργεια που καταναλώνεται (εξώθερμες μεταβολές) σε ένα εύρος θερμοκρασιών, μεγέθη που είναι χρήσιμα σε μία χημική βιομηχανία επεξεργασίας πολυμερών κατά τις διαδικασίες που περιλαμβάνουν θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού. Η κύρια ιδιότητα λοιπόν που μετράτε με το DSC είναι η ροή θερμότητας, η ροή ενέργειας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου και συνήθως εμφανίζεται σε μονάδες mW στον άξονα y.

Δεδομένου ότι οι μονάδες mW μεταφράζονται σε μονάδες των mJ/s, στην πράξη ουσιαστικά προσδιορίζεται η ροή της ενέργειας σε μονάδα του χρόνου. Η πραγματική τιμή της μετρούμενης ροής θερμότητας εξαρτάται από την επίδραση της ουσίας αναφοράς και δεν είναι απόλυτη. Αυτό που έχει σημασία είναι ότι παράγεται μια σταθερή απόκριση ή η λεγόμενη baseline έναντι της οποίας μπορούν να μετρηθούν οποιαδήποτε μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές εμφανίζονται, συνήθως ανάλογα με την αρχική επιλογή που δίνεται στον αναλυτή από το κάθε software, είτε τα ενδόθερμα φαινόμενα προς τα επάνω είτε προς τα κάτω [140].

Σε μία μέτρηση στο DSC είναι δυνατόν να προσδιοριστούν τα παρακάτω θερμικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στην επόμενη εικόνα. Αρχικά, κατά τη θέρμανση εμφανίζεται (1) η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , είναι μία ενδόθερμη



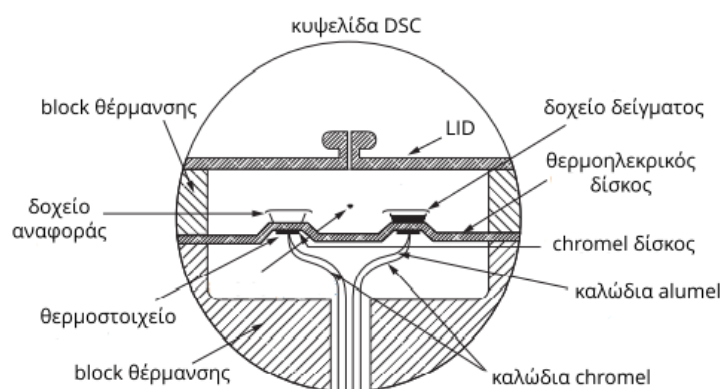
Εικόνα 7.6: Απεικόνιση θερμικών ιδιοτήτων ενός υλικού κατά την θέρμανση και ψύξη στο DSC [142].

διαδικασία, κατά την οποία το υλικό γίνεται πιο ελαστικό και είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η θερμοχωρητικότητα, ουσιαστικά απότομη αύξηση της ροής θερμότητας, (2) η ψυχρή κρυστάλλωση, T_{cc} , είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο κατά το οποίο οι μακρομοριακές αλυσίδες θερμαίνονται και αποκτούν μικρή αλλά σημαντική ευκινησία που τις ωθεί να καταλάβουν πιο τακτικές θέσεις, με το εμβαδόν της κορυφής να αντιστοιχεί στην ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης, ΔH_{cc} , (3) η τήξη, T_m , είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το κρυσταλλικό υλικό λιώνει, μεταβαίνει ουσιαστικά σε μία ρευστή κατάσταση, με το εμβαδόν της κορυφής να αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξης, ΔH_m . Πρέπει να σημειωθεί πως το T_g εμφανίζεται διότι αντιστοιχεί στις άμορφες περιοχές του υλικού, ενώ η T_{cc} και η T_m στις κρυσταλλικές περιοχές του. Οπότε με μία απλή θέρμανση είναι δυνατόν ο αναλυτής να χαρακτηρίσει το υλικό προς μελέτη. Κατά την ψύξη μπορεί να εμφανιστεί (4) μία εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, T_c , με το εμβαδόν της κορυφής να αντιστοιχεί στην ενθαλπία κρυστάλλωσης, ΔH_c και η (5) T_g [141].

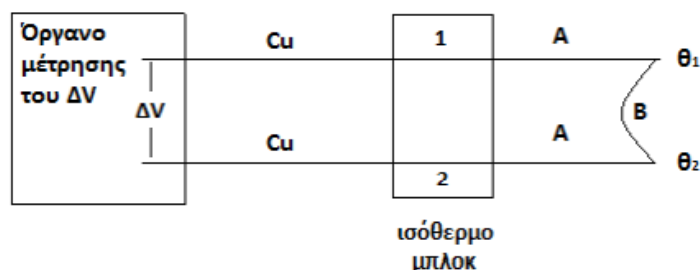
Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι διάταξης DSC, το heat flux DSC (ροή θερμότητας) και το power compensation DSC. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε heat flux DSC οπότε και θα δοθεί έμφαση σε αυτή τη διάταξη DSC. Το DSC heat flux συνήθως περιέχει μία κυψελίδα που αποτελείται από ένα δείγμα αναφοράς και έναν υποδοχέα για μία άγνωστη ουσία τα οποία διαχωρίζονται από μια γέφυρα που λειτουργεί ως διαρροή θερμότητας περιβάλλοντας από ένα μπλοκ που έχει σαν σκοπό να διατηρεί σταθερή την θερμοκρασία (Εικόνα 7.7). Το μπλοκ είναι ένα περίβλημα που περιέχει αισθητήρες θέρμανσης και τους υποδοχείς. Οι υποδοχές είναι υπερψωμένα δοχεία στα οποία τοποθετούνται το δείγμα και οι ουσία αναφοράς. Η διαφορική συμπεριφορά του

δείγματος και της ουσίας αναφοράς χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων του δείγματος. Ένας αισθητήρας θερμότητας είναι τοποθετημένος στην βάση κάθε δοχείου. Συνδεδεμένος ουσιαστικά με το κελί είναι ένας φούρνος, με σκοπό την σταθερή παροχή θερμότητας με έναν γραμμικό ρυθμό. Ωστόσο, όχι μόνο ο ρυθμός θέρμανσης πρέπει να είναι γραμμικός, αλλά και ο ρυθμός ψύξης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ψύξης. Τέλος, θα πρέπει κάποιο αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο, να ρέει μέσα στη διάταξη για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες οξειδωτικές διασπάσεις κατά τη θέρμανση σε μεγάλες θερμοκρασίες [140].

Αξιοσημείωτη είναι η αναφορά της αρχή μεθόδου των θερμοστοιχείων (Εικόνα 7.8). Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στα άκρα του σύρματος οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα μέταλλο στο άλλο που λαμβάνει χώρα στην μεταξύ τους επαφή. Το φαινόμενο αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια επαφής. Όπως και στην περίπτωση της επαφής ανάμεσα σε ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα έτσι και εδώ το δυναμικό που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια μπορεί να μετρηθεί σε συνδυασμό με μία διεπιφάνεια αναφοράς. Σαν επιφάνεια αναφοράς λαμβάνεται μία επαφή ανάμεσα στα δύο μέταλλα ευρισκόμενη σε γνωστή θερμοκρασία. Στην παραπάνω διάταξη παριστάνεται μία συνδεσμολογία ενός θερμοστοιχείου για την μέτρηση μίας άγνωστης θερμοκρασίας, θ_2 . Η διαφορά δυναμικού μετριέται ανάμεσα σε δύο σύρματα του ίδιου είδους (Cu). Η τιμή το ΔV εξαρτάται από την διαφορά θερμοκρασίας και όταν το $\Delta\theta$ είναι πολύ μεγάλο, τότε το ΔV προσεγγιστικά το ανάλογο του $\Delta\theta$ [141].



Εικόνα 7.7: Διάταξη από μία κυψελίδα DSC heat flux [140].



Εικόνα 7.8: Σχηματικό διάγραμμα συνδεσμολογίας ενός θερμοστοιχείου. Οι συνδέσεις 1 και 2 βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία ούτως ώστε να αλληλοεξουδετερωθούν τα δυναμικά που δημιουργούνται στις δύο αυτές διεπιφάνειες [142].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των ομοπολυμερών και συμπολυμερών PPT, PPF ένα Perkin-Elmer Pyris DSC, στο οποίο έγιναν χρήση πρότυπα δείγμα, για βαθμονόμηση, του ψευδαργύρου και του ινδίου σε θερμοκρασία αζώτου. Τα δείγματα προς μελέτη διατηρήθηκαν περίπου στα 5 mg σε δοχεία (pans) από αλουμίνιο. Αρχικά μελετήθηκε η ψυχρή κρυστάλλωση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων με χρήση διάφορων ρυθμών θέρμανσης. Για την απόκτηση όμως άμορφων υλικών, τα υλικά αυτά θερμάνθηκαν κατά 40 °C πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του καθενός, λαμβάνοντας ταυτόχρονα και τα διαγράμματα as received του κάθε υλικού, και παρέμειναν σε αυτή τη θερμοκρασία για 3 λεπτά, έπειτα με σκοπό να διαγραφεί κάθε θερμική ιστορία του υλικού, πραγματοποιήθηκε ψύξη με τον πιο γρήγορο ρυθμό ψύξης που μπορούσε να επιτευχθεί με το συγκεκριμένο μοντέλο DSC. Στη συνέχεια ουσιαστικά εφαρμόστηκαν οι επιθυμητοί ρυθμοί θέρμανσης για την μελέτη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης και της ενδόθερμης κορυφής τήξης για τα απότομα ψυγμένα δείγματα (quenched) αλλά και η ενδόθερμη κορυφή τήξης για τα δείγματα όπως συντέθηκαν (as received). Για τη μελέτη της ισόθερμης συμπεριφοράς από το τήγμα τα δείγματα θερμάνθηκαν αναλόγως, ενώ αφέθηκαν σε επιθυμητές θερμοκρασίες για να κρυσταλλωθούν με ψύξη από το τήγμα κατά 50 °C/min. Έπειτα μελετήθηκε και η πολλαπλότητα τήξης των δειγμάτων με κατευθείαν θέρμανση, αφού πρώτα κρυσταλλώθηκαν. Η μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα πραγματοποιήθηκε με ανάλογο τρόπο, και πιο συγκεκριμένα με ψύξη κάτω από 30 °C από την εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, T_c , με εφαρμογή ποικίλων ρυθμών ψύξης. Αντίστοιχα μελετήθηκε και η πολλαπλότητα τήξης των δειγμάτων.

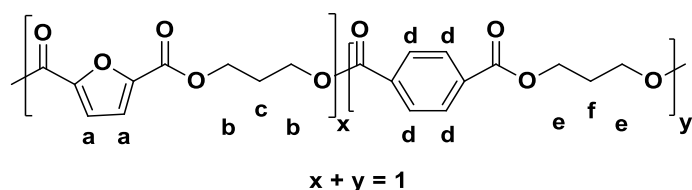
8° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

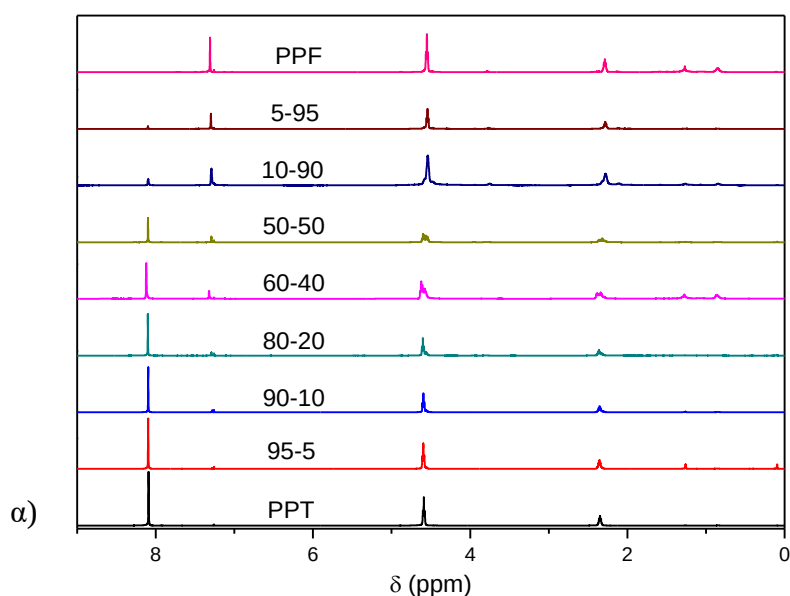
8.1 Φασματοσκοπική μελέτη των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

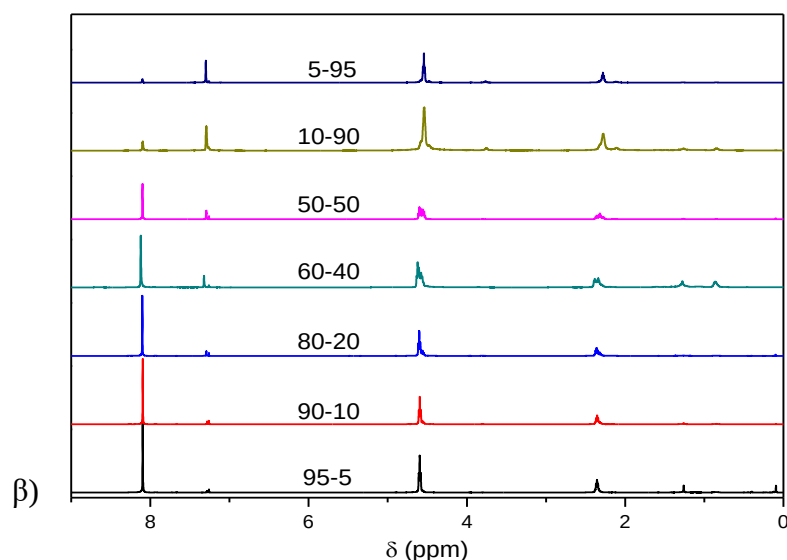
8.1.1 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

Για την ταυτοποίηση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF, λήφθηκαν φάσματα ^1H NMR και ^{13}C NMR. Αρχικά απεικονίζεται οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF και τα πρωτόνια τα οποία ευθύνονται για τις κορυφές του φάσματος ^1H NMR, και στη συνέχεια τα φάσματα που αναφέρθηκαν στις Εικόνες 8.2 και 8.3 αντίστοιχα. Στα φάσματα ^1H NMR, παρατηρούνται κορυφές στα 8.10 ppm (d πρωτόνια) οι οποίες αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου και στα 7.29 ppm (a πρωτόνια) του φουρανικού δακτυλίου. Φυσικά, καθώς αυξάνονται οι PF μονάδες αυξάνεται η ένταση των κορυφών στα 7.29 ppm και μειώνεται στα 8.10 μέχρις ότου στον ομοπολυεστέρα PPF, να εμφανίζεται η μέγιστη ένταση στα 7.29 ppm και οι κορυφές στα 8.10 ppm να εξαφανίζονται. Ποικίλες κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή των 4.5 – 4.6 ppm, οι οποίες αποδίδονται στις μεθυλένο ομάδες, $-\text{OCH}_2-$, που βρίσκονται δίπλα στον εστερικό δεσμό της επαναλαμβανόμενης μακρομοριακής αλυσίδας (b και e πρωτόνια), ενώ οι κορυφές στα 2.25-2.35 ppm αντιστοιχούν στις $-\text{CH}_2-$, μεθυλένο ομάδες (c και f πρωτόνια), που βρίσκονται στο κέντρο των μονάδων τις 1,3-προπανοδιόλης.



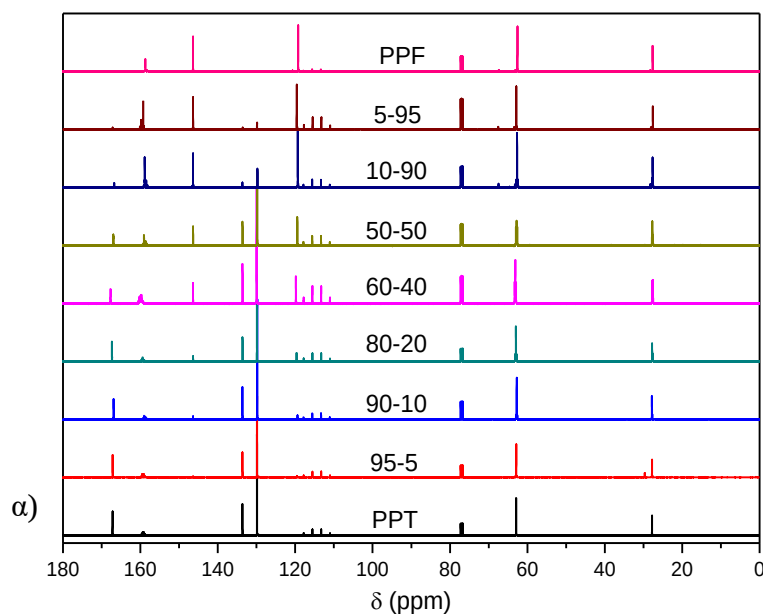
Εικόνα 8.1: Επαναλαμβανόμενη μονάδα των PPT ($x=0$), PPF ($y=0$) και PPTF.

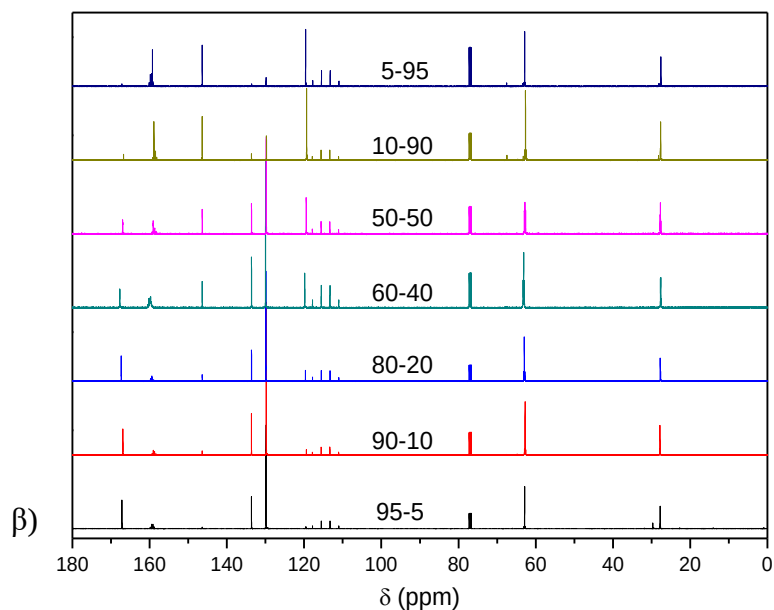




Εικόνα 8.2: Φάσματα ^1H NMR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF, α) φάσματα NMR συμπεριλαμβανομένων των ομοπολυεστέρων PPT, PPF, β) φάσματα NMR χωρίς τους ομοπολυεστέρες PPT, PPF.

Στα φάσματα ^{13}C NMR (Εικόνα 8.3), τα άτομα άνθρακα των καρβονυλικών ομάδων παρατηρούνται στα 167.0 ppm για τις εστερικές ομάδες των βενζολικών δακτυλίων, ενώ στα 159,1 ppm των φουρανικών δακτυλίων. Οι κορυφές στα 146.4 και 119.4 ppm αποδίδονται στα άτομα άνθρακα των φουρανικών μονάδων, ενώ στα 133.6 και 129.8 ppm, στα άτομα άνθρακα των βενζολικών μονάδων. Φυσικά καθώς αυξάνονται οι PF μονάδες, η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στα άτομα άνθρακα του φουρανικού δακτυλίου αυξάνονται αναλογικά, ενώ η ένταση των κορυφών αυτών που αντιστοιχούν στις βενζολικές μονάδες, ελαττώνεται. Τέλος, τα άτομα άνθρακα της 1,3-προπανοδιόλης φανερώνουν κορυφές στα 62 - 63 ppm και αποδίδονται στις $-\text{OCH}_2-$, ενώ οι κορυφές στα 27 - 28 ppm στις $-\text{CH}_2-$.





Εικόνα 8.3: Φάσματα ^{13}C NMR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF, α) φάσματα NMR συμπεριλαμβανομένων των ομοπολυεστέρων PPT, PPF, β) φάσματα NMR χωρίς τους ομοπολυεστέρες PPT, PPF. Εμφανίζονται οι κορυφές από τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα 77 ppm (τριπλή κορυφή του CDCl_3) και στα 114 και 159 ppm (τετραπλές κορυφές του TFA-d_1).

Από τα φάσματα NMR είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η αναλογία μεταξύ των PF (propylene furanoate) και PT (propylene terephthalate) μονάδων, συγκρίνοντας τις ολοκληρώσεις των αρωματικών πρωτονίων (Πίνακας 8.1). Ο μέσος όρος του μήκους της επαναλαμβανόμενης αλυσίδας, L , και ο βαθμός τυχαιότητας, R , προσδιορίστηκαν μέσω των φασμάτων ^{13}C NMR και πιο συγκεκριμένα του σήματος της κεντρικής μεθυλένο ομάδας, $-\text{CH}_2-$, των μονάδων της 1,3-προπανοδιόλης. Πιθανές κορυφές παρουσιάζονται στην επόμενη εικόνα του συμπολυεστέρα PPTF 50-50 σε μεγεθυμένη περιοχή του φάσματος ^{13}C NMR. Τα παραπάνω μεγέθη υπολογίζονται με τις εξής εξισώσεις [142].

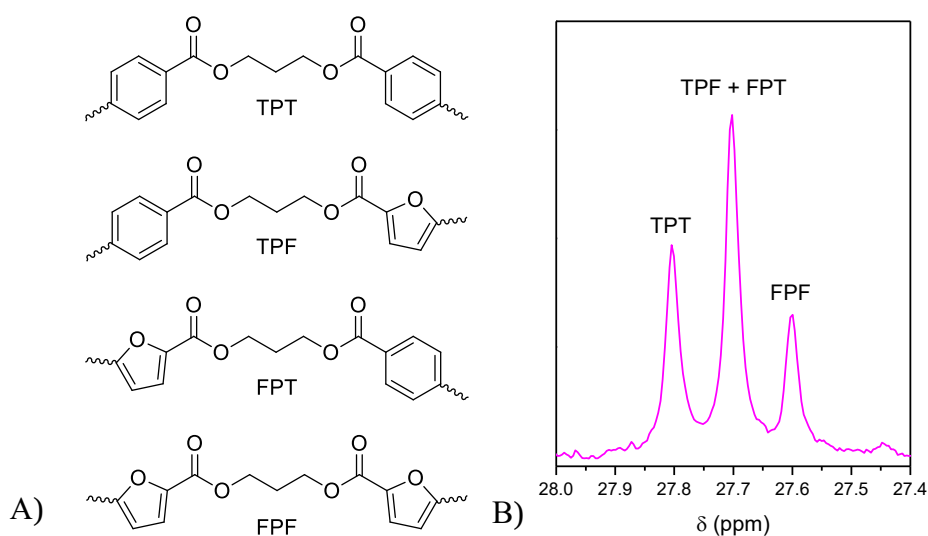
$$R = P_{\text{FT}} + P_{\text{TF}} \quad 1)$$

$$P_{\text{FT}} = \frac{\frac{(f_{\text{FT}} + f_{\text{TF}})}{2}}{\frac{(f_{\text{FT}} + f_{\text{TF}})}{2} + f_{\text{FF}}} = \frac{1}{L_{\text{nF}}} \quad 2)$$

$$P_{\text{TF}} = \frac{\frac{(f_{\text{FT}} + f_{\text{TF}})}{2}}{\frac{(f_{\text{FT}} + f_{\text{TF}})}{2} + f_{\text{TT}}} = \frac{1}{L_{\text{nT}}} \quad 3)$$

όπου P_{FT} και P_{TF} , δηλώνουν την πιθανότητα να εμφανιστούν PF σε διπλανή θέση με τις PT μονάδες και αντίστοιχα η πιθανότητα οι PT μονάδες να εμφανιστούν σε διπλανή θέση με τις PF μονάδες. Επίσης, τα μεγέθη f_{FF} , f_{FT} , f_{TF} , f_{TT} , αντιπροσωπεύουν τα δυαδικά κλάσματα τα οποία προσδιορίστηκαν από την ολοκλήρωση των σημάτων FF, FT, TF και TT. Τα L_{nF} και L_{nT} , υποδηλώνουν το μέσο όρο του μήκους της

επαναλαμβανόμενης μονάδας των μονάδων PF και PT αντίστοιχα. Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα μεγέθη που προσδιορίστηκαν. Όπως αναμένεται, καθώς οι κάθε μονάδες αυξάνονται τα αντίστοιχα L αυξάνονται αναλογικά. Για τα τυχαία συμπολυμερή το R ισούται με την μονάδα, για τα εναλλασσόμενα με 2 και για τα συσταδικά με μηδέν. Όπως φαίνεται από τις υπολογισμένες τιμές του R, οι συμπολυεστέρες PPT, PPF δείχνουν να συμπεριφέρονται ως τυχαία συμπολυμερή. Για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς αυτής, μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί αυτός ο ισχυρισμός, όπου και θα μελετηθεί διεξοδικά στην επόμενη παράγραφο. Οι αναλογίες που προσδιορίστηκαν μέσω του NMR, θα αναγράφονται με αυτόν τον τρόπο.



Εικόνα 8.4: Α) Πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων και Β) τα σήματα του ^{13}C NMR στην περιοχή των 27.5 - 28 ppm για τον συμπολυεστέρα PPTF 50-50.

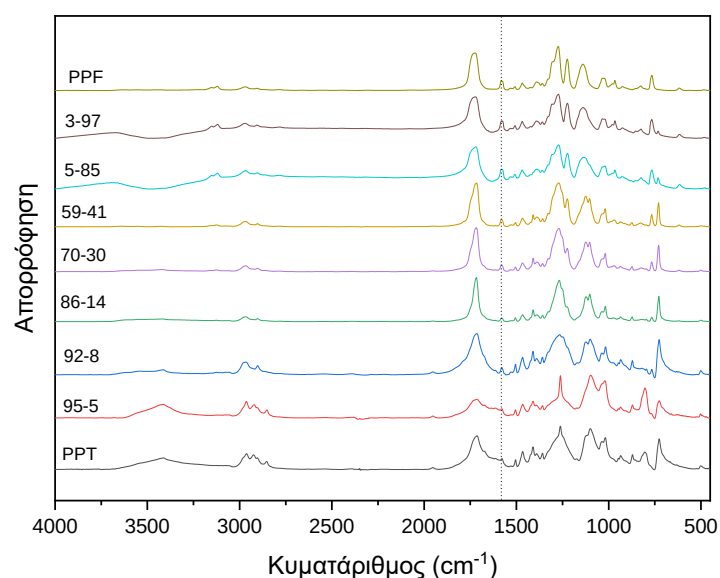
Πίνακας 8.1: Σύσταση, μέσος όρος μήκους της επαναλαμβανόμενης αλυσίδας και τυχαιότητα των συμπολυεστέρων που συντέθηκαν.

PPTF	Σύσταση (αναλογία mol) από NMR	L(FPF)	L(TPT)	R
95-5	95-5	1.0	22.1	1.05
90-10	92-8	1.0	10.3	1.10
80-20	84-16	1.2	6.6	0.96
60-40	70-30	1.6	3.0	0.97
50-50	59-41	1.8	2.2	1.00
10-90	15-85	6.5	1.2	0.96
5-95	7-93	12.6	1.0	1.08

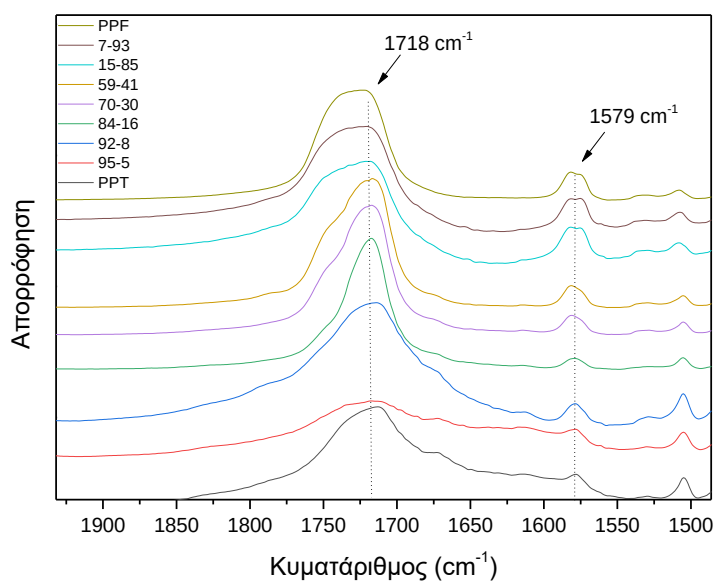
8.1.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Κατά τη φασματοσκοπική μελέτη με FTIR, επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα του NMR για την επιτυχή σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF. Στην Εικόνα 8.4 απεικονίζονται τα φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF. Για τον σχολαστικό σχολιασμό των φασμάτων απεικονίζονται στη συνέχεια μεγεθυμένες περιοχές των διαγραμμάτων FTIR.

Μία από τις πιο χαρακτηριστικές κορυφές, είναι η κορυφή στους 1579 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού -C=C- του φουρανικού δακτυλίου

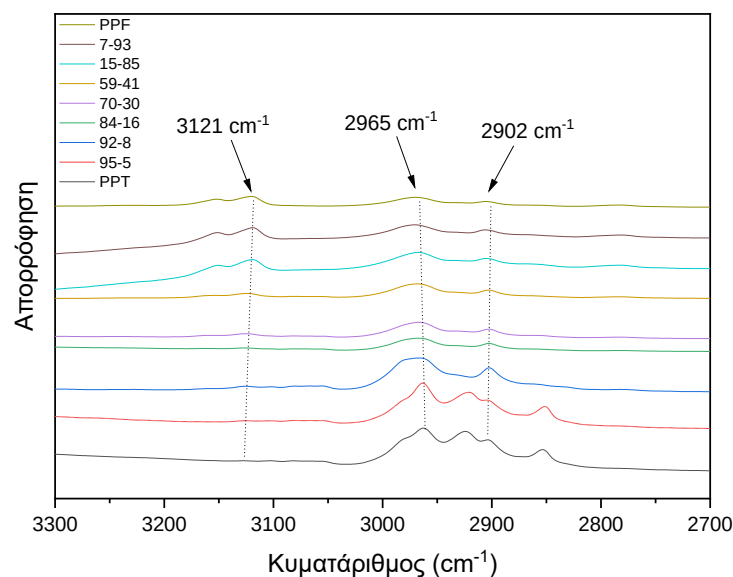


Εικόνα 8.5: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.

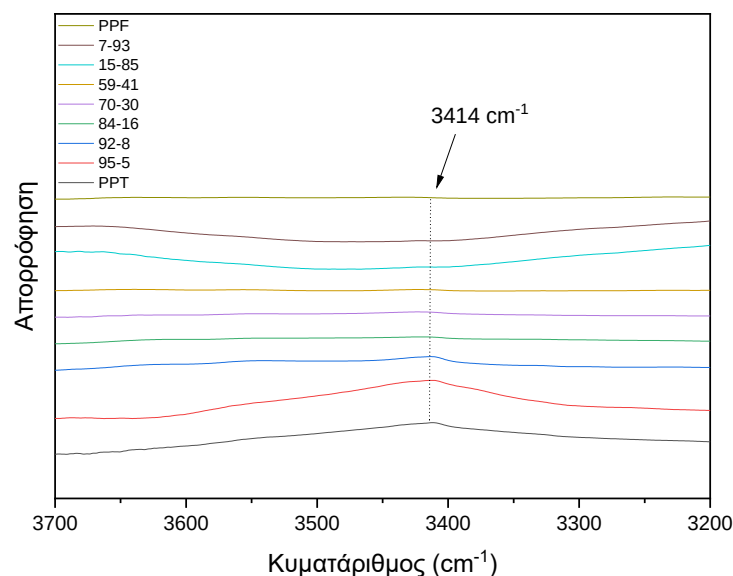


Εικόνα 8.6: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

και καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των PF μονάδων, αυξάνεται και η ένταση της κορυφής, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 8.5. Στο ίδιο διάγραμμα, φαίνεται και η χαρακτηριστική κορυφή των εστερικών ομάδων, διότι εμφανίζεται μία μεγάλης έντασης κορυφή που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης της καρβονυλικής ομάδας, $>C=O$, στους 1718 cm^{-1} . Στην Εικόνα 8.6 φαίνεται μία μικρής έντασης κορυφή, στους 3121 cm^{-1} , της οποίας η ένταση μεγαλώνει ευδιάκριτα από τον συμπολυεστέρα PPTF 92-8 προς τον ομοπολυεστέρα PPF, καθώς αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού $=C-H$ του φουρανικού δακτυλίου.

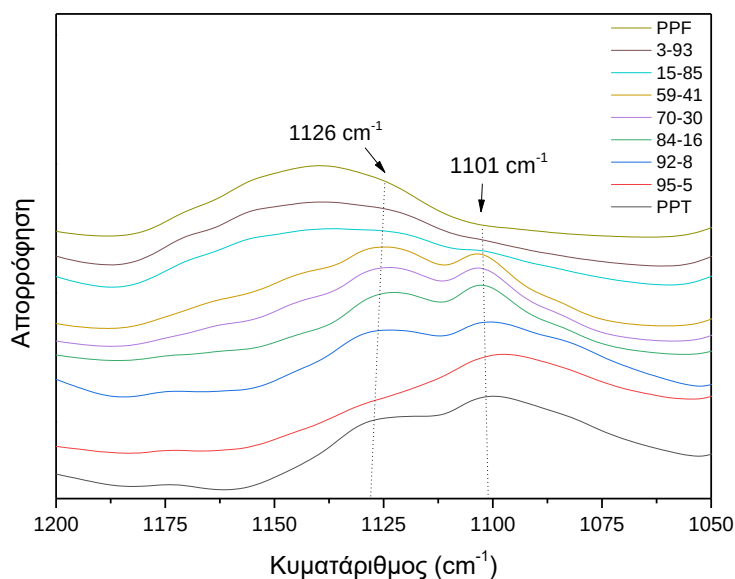


Εικόνα 8.7: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $2900 - 3150\text{ cm}^{-1}$.

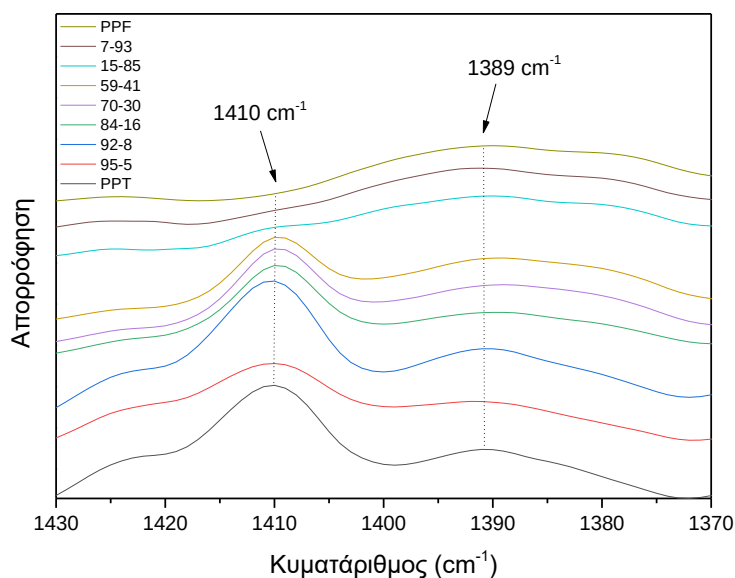


Εικόνα 8.8: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$.

Στο ίδιο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές στους 2902 cm^{-1} και 2965 cm^{-1} , οι οποίες ευθύνονται για την δόνηση τάσης των ομάδων -C-H και =C-H αντίστοιχα, οι οποίες εμφανίζονται σε όλους τους συμπολυεστέρες και ομοπολυεστέρες. Στην Εικόνα 8.7 απεικονίζεται η κορυφή στους 3414 cm^{-1} , δόνηση τάσης του δεσμού -OH , η οποία εμφανίζεται μόνο στο PPT και στους PPTF 95-5, 92-8 και 84-16. Στο επόμενο διάγραμμα, απεικονίζονται δύο κορυφές, μία στους 1101 cm^{-1} και η άλλη στους 1126 cm^{-1} και αποδίδονται στον εστερικό δεσμό C-O και στον αλειφατικό αιθερικό δεσμό C-O αντίστοιχα. Δεν παρατηρείται όμως για τους συμπολυεστέρες PPTF 15-85, 7-93

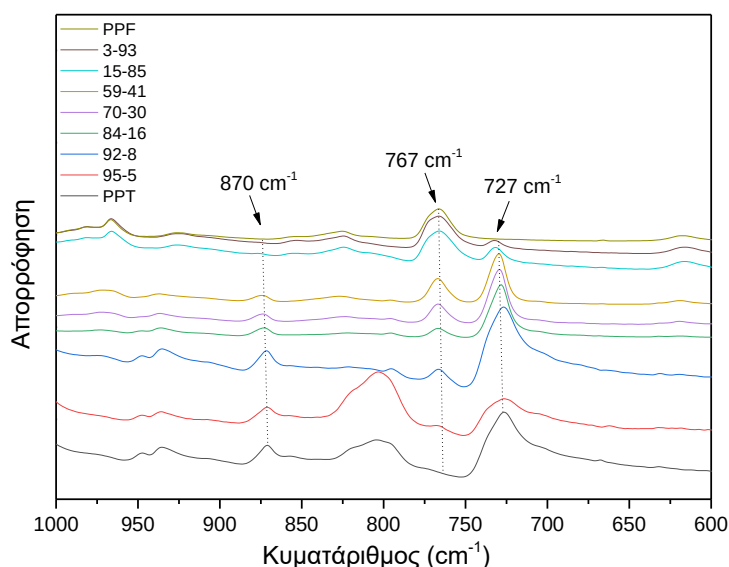


Εικόνα 8.9: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $1000 - 1150\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 8.10: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $1300 - 1450\text{ cm}^{-1}$.

και τον PPF. Στην Εικόνα 8.9, παρατηρείται μία κορυφή μικρής έντασης στους 1389 cm^{-1} εξαιτίας της ύπαρξης της μεθυλικής ομάδας και υποδεικνύει την ύπαρξη ευθείας μακριάς αλειτουργικής πολυμερικής αλυσίδας, ενώ η κορυφή στους 1410 cm^{-1} φαίνεται πως σε υψηλή περιεκτικότητα σε PF μονάδες εξαφανίζεται, όπως και οι κορυφές, στο επόμενο διάγραμμα, στους 727 cm^{-1} και 870 cm^{-1} , καθώς είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης του τερεφθαλικού αρωματικού δακτυλίου των PT μονάδων. Τέλος με την αύξηση των PF μονάδων, εμφανίζεται μία κορυφή στους 767 cm^{-1} , ως αποτέλεσμα της προσθήκης των PF μονάδων και ουσιαστικά της δόνησης κάμψης της μεθυλικής ομάδας.



Εικόνα 8.11: Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF - μεγέθυνση στη περιοχή των $700 - 900\text{ cm}^{-1}$.

8.3 Ιξωδομετρία

Προσδιορίστηκε το ιξώδες για τους ομοπολυεστέρες και συμπολυεστέρες PPT, PPF, ένα μέγεθος το οποίο υποδηλώνει έμμεσα το μοριακό βάρος των πολυμερών. Το ιξώδες υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση του Solomon – Cuita:

$$[\eta] = \frac{[2\{\frac{t}{t_o} - \ln(\frac{t}{t_o}) - 1\}]^{1/2}}{c} \quad 4)$$

όπου c , είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, t είναι ο χρόνος κατά τον οποίο το διάλυμα έρεε και t_o είναι ο αντίστοιχος χρόνος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (διάλυμα φαινόλης – τετραχλωραιθάνιο (60/40, w/w) σε μονάδες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος, οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 8.2: Εσωτερικά ιξώδη των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.

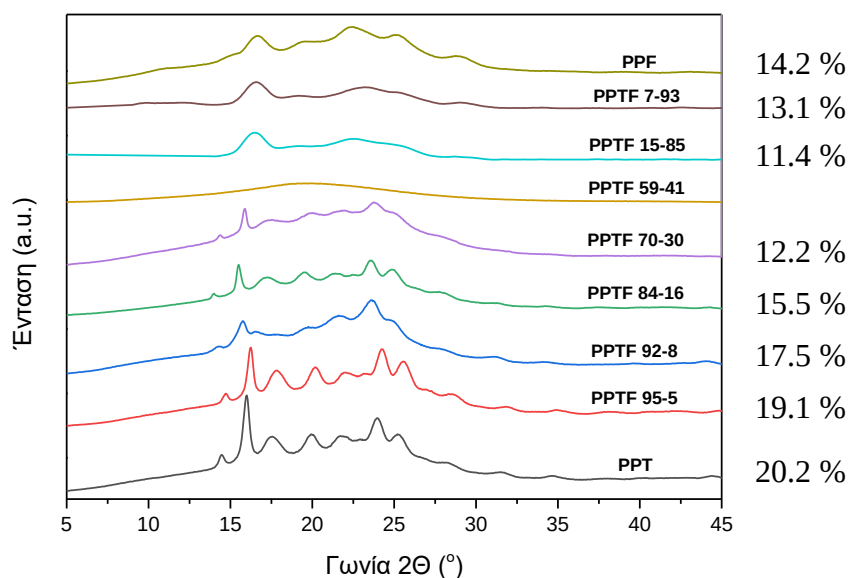
Δείγμα	PPT	95-5	92-8	84-16	70-30	59-41	15-85	7-93	PPF
$[\eta]$	0.56	0.74	0.73	0.69	0.71	0.57	0.47	0.63	0.42

8.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X ευρείας γωνίας (WAXD)

Μελετήθηκε η κρυσταλλική συμπεριφορά των ομοπολυεστέρων και των συμπολυεστέρων PPT, PPF μέσω της WAXD. Στην Εικόνα 8.12, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα, και φαίνεται πως όλα τα δείγματα κρυσταλλώνονται εκτός από τον συμπολυεστέρα PPTF 59-41. Με την παρουσία του φουρανικού δακτυλίου ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με την αύξηση των μονάδων PF και παρατηρείται η ύπαρξη ελαχίστου στις ενδιάμεσες συστάσεις. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται παρακάτω:

$$X_c = \left(\frac{A_{am}}{A_c} + 1 \right)^{-1} \quad 5)$$

όπου, A_{am} το εμβαδόν των άμορφων περιοχών και A_c των κρυσταλλικών. Οι χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών που μελετήθηκαν απεικονίζονται στον Πίνακα 8.3. Πιο συγκεκριμένα, τα συμπολυμερή με μεγάλο ποσοστό PF μονάδων σχηματίζουν κρυστάλλους PPF, ενώ αντίστοιχα σε PT μονάδες σχηματίζουν κρυστάλλους PPT, σαν αποτέλεσμα να επικρατεί ο ισομορφισμός.



Εικόνα 8.12: Διαγράμματα WAXD των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF και απεικόνιση του βαθμού κρυσταλλικότητας στα δεξιά.

Πίνακας 8.3: Χαρακτηριστικές κορυφές των PPT, PPF και PPTF.

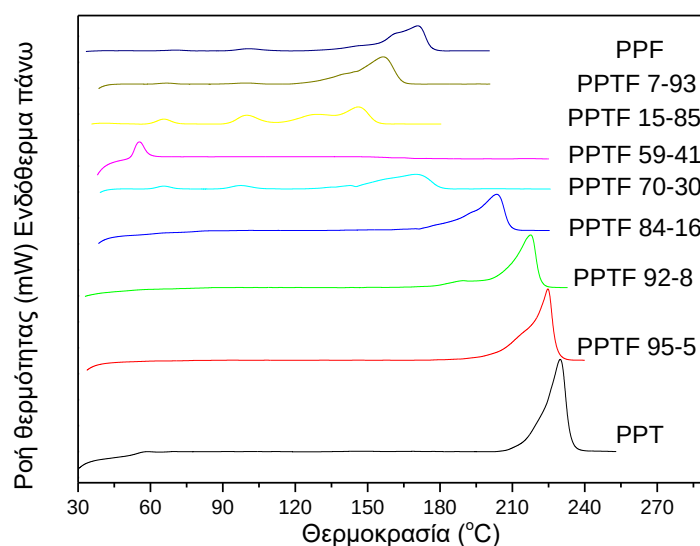
Δείγμα	Χαρακτηριστικές κορυφές (°)							
PPT	14.4	16.0	17.5	20.0	21.9	24.0	25.3	28.3
PPTF 95-5	14.7	16.3	17.9	20.2	22.0	24.3	25.6	28.6
PPTF 92-8	14.3	15.8	16.7	19.7	21.6	23.7	24.8	27.9
PPTF 84-16	14.0	15.5	17.3	19.5	21.5	23.6	24.9	27.9
PPTF 70-30	14.4	15.9	17.4	19.9	21.9	23.8	25.0	-
PPTF 59-41	-	-	-	-	-	-	-	-
PPTF 15-85	-	16.5	-	19.2	-	22.5	25.3	28.7
PPTF 7-93	-	16.6	-	19.2	-	23.2	25.3	29.1
PPF	14.9	16.7	-	19.5	-	22.4	25.2	28.9

8.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC): Μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και κρυστάλλωσης των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του PPT και του PPF

8.5.1 Θερμικές μεταβάσεις των ημικρυσταλλικών δειγμάτων, απότομα ψυγμένων από το τήγμα δειγμάτων και κρυσταλλωμένων κατά την ψύξη από το τήγμα δειγμάτων των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του PPT και του PPF

Καταγράφηκαν τα θερμογράμματα DSC των ομοπολυεστέρων PPT και PPF και των συμπολυεστέρων PPTF που είναι κρυσταλλωμένα από το τήγμα (όπως συντέθηκαν), απότομα ψυγμένα από το τήγμα και κρυσταλλωμένα κατά την ψύξη από το τήγμα τα οποία θερμογράμματα φαίνονται στις παραπάνω εικόνες (Εικόνα 8.13, 8.15 και 8.16 αντίστοιχα). Οι αναλογίες των συμπολυεστέρων θα παρουσιάζονται όπως προσδιορίστηκαν μέσω του NMR.

Στην Εικόνα 8.13 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC για θέρμανση 20 °C/min των ημικρυσταλλικών δειγμάτων των ομοπολυεστέρων PPT και PPF και των συμπολυεστέρων PPTF για τις αναλογίες 95-5, 92-8, 84-16, 70-30, 59-41, 15-85 και 7-93, που είναι κρυσταλλωμένα από το τήγμα (όπως συντέθηκαν). Παρατηρείται ότι στους συμπολυεστέρες των ενδιάμεσων αναλογιών οι κορυφές τήξης είναι πιο ευρείες. Καθώς η περιεκτικότητα σε PF μονάδες αυξάνεται στους συμπολυεστέρες, η θερμοκρασία τήξης μειώνεται μέχρι την αναλογία PPTF 15-85 και μετά να αυξάνεται, με το PPT να τήκεται στους 229.8 °C, το PPF στους 170.8 °C και το PPTF 15-85 στους 146.2 °C. Αρχικά η θερμοκρασία τήξης μειώνεται διότι οι PF μονάδες προσδίδουν στον συμπολυεστέρα περισσότερες άμορφες περιοχές εξαιτίας της ασύμμετρης δομής αλλά και των δύσκαμπτων μακρομοριακών αλυσίδων που προκαλείται από την ύπαρξη του φουρανικού δακτυλίου, σαν αποτέλεσμα να μειώνεται και το πάχος των λαμέλλων που σχηματίζονται, στις περιπτώσεις που υπάρχει ελάττωση στην T_m .

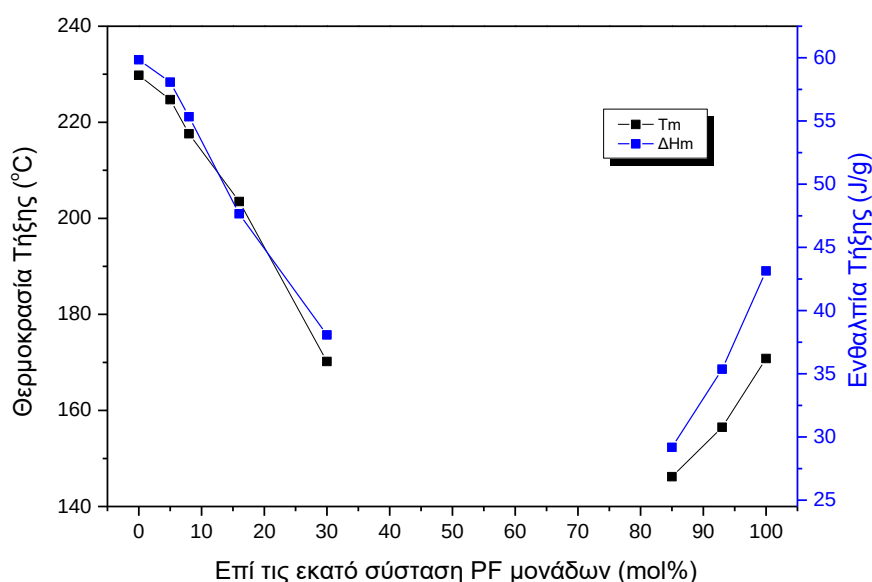


Εικόνα 8.13: Θερμόγραμμα DSC κατά την θέρμανση, με 20 °C/min, των ημικρυσταλλικών δειγμάτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.

Η τάση αυτή αντικατοπτρίζεται και από τις τιμές ΔH_m οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.4, αλλά και στην Εικόνα 8.17 μαζί με τις αντίστοιχες τιμές T_m . Η T_m του PPT εμφανίζεται στους 229.8 °C με ενθαλπία τήξης, ΔH_m , στα 59.8 J/g, ενώ του PPF η T_m βρίσκεται στους 170 °C με ΔH_m στα 41.4 J. Φυσικά τα ομοπολυμερή παρουσιάζουν υψηλότερους βαθμούς απόλυτης κρυσταλλικότητας συγκριτικά με τα συμπολυμερή, ενώ οι ενδιάμεσες αναλογίες των συμπολυμερών χαρακτηρίζονται από χαμηλούς βαθμούς απόλυτης κρυσταλλικότητας, κάτι που αναμένεται λαμβάνοντας υπόψιν την υπεροχή των άμορφων περιοχών. Οι τιμές του X_c κυμαίνονται όπως ακριβώς οι τιμές της T_m και ΔH_m (Πίνακας 8.4). Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην συνέχεια. Όπως φαίνεται (Εικόνα 8.14), παρουσιάζεται ένα ελάχιστο για την T_m συναρτήσει του ποσοστού των PF μονάδων.

Πίνακας 8.4: Μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης, ενθαλπίας τήξης και απόλυτης κρυσταλλικότητας των ημικρυσταλλικών δειγμάτων των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF κατά τη θέρμανση με 20 °C/min.

Δείγμα	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c
PPT	229.8	59.8	0.427
PPTF 95-5	224.7	58.1	0.415
PPTF 92-8	217.6	55.3	0.395
PPTF 84-16	203.5	47.7	0.340
PPTF 70-30	170.2	38.1	0.272
PPTF 59-41	-	-	-
PPTF 15-85	146.2	29.2	0.210
PPTF 7-93	156.5	35.4	0.254
PPF	170.8	43.1	0.310



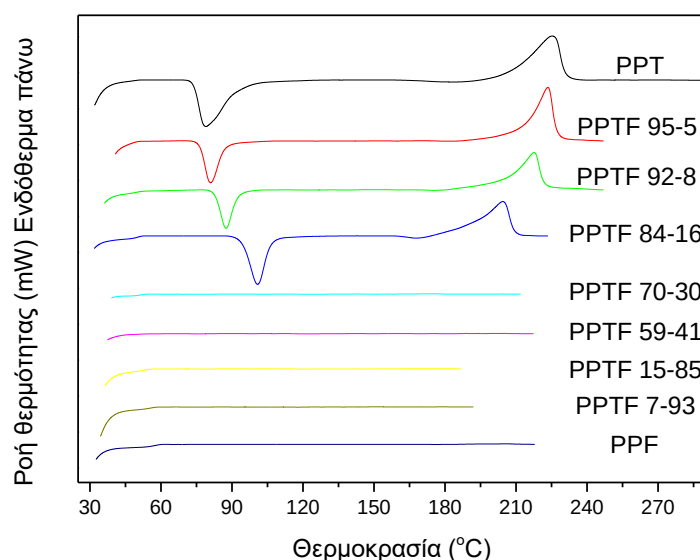
Εικόνα 8.14: Μεταβολή της θερμοκρασίας και ενθαλπίας τήξης με την επί τις εκατό σύσταση των PF μονάδων.

Αυτό οφείλεται στην ψευδοευτηκτική συμπεριφορά, ένδειξη ότι οι συμπολυεστέρες είναι τυχαία διατεταγμένοι, όπως προσδιορίστηκε και μέσω της φασματοσκοπίας NMR και πιο συγκεκριμένα επικρατεί ο ισοδιμορφισμός. Οι τιμές του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας προσδιορίστηκαν με την εφαρμογή της επόμενης εξίσωσης και τα αντίστοιχα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3.

$$X_c = 100 * \{(\Delta H_m) / \Delta H_m^0\} \quad 6)$$

όπου ΔH_m είναι η ενθαλπία τήξης και ΔH_m^0 η θερμοδυναμική ενθαλπία κρυστάλλωσης του PPT στα 140.1 J/g και του PPF στα 141.7 J/g [15].

Από την άλλη πλευρά, μελετώντας τις θερμικές μεταβάσεις των απότομα ψυγμένων δειγμάτων κατά την θέρμανση με 20 °C/min ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF (Εικόνα 8.15), παρατηρείται ότι οι τιμές T_g ακολουθούν μία σχετικά γραμμική μεταβολή, και δεν παρουσιάζεται κάποιο ελάχιστο, όπως στις τιμές των θερμοκρασιών τήξης, και πιο συγκεκριμένα αυξάνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PF μονάδες το PPT να παρουσιάζει T_g στους 48.7 °C και το PPF στους 57.4 °C (Πίνακας 8.5). Το γεγονός πως οι συμπολυεστέρες παρουσιάζουν μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, αποτελεί ένδειξη πως είναι τυχαία συμπολυμερή. Αυτό συμβαίνει διότι με την προσθήκη των PF μονάδων αυξάνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις των μακρομοριακών αλυσίδων, εξαιτίας της παρουσίας του φουρανικού δακτυλίου. Οπότε γίνεται αντιληπτό με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται ο άμορφος χαρακτήρας, λόγω της παρουσίας του φουρανικού δακτυλίου. Αυτή η συμπεριφορά αντικατοπτρίζεται και στις εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης (Πίνακας 8.5, Εικόνα 8.15) με το PPT να κρυσταλλώνεται στους 78.9 °C, ενώ το PPTF 84-16 στους 100.4 °C. Ουσιαστικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PF μονάδες, δυσχεραίνεται η ψυχρή κρυστάλλωση, καθώς μειώνονται οι κρυσταλλικές περιοχές. Επίσης αναμένεται η θερμική σταθερότητα να μειώνεται με την αύξηση των PF μονάδων.



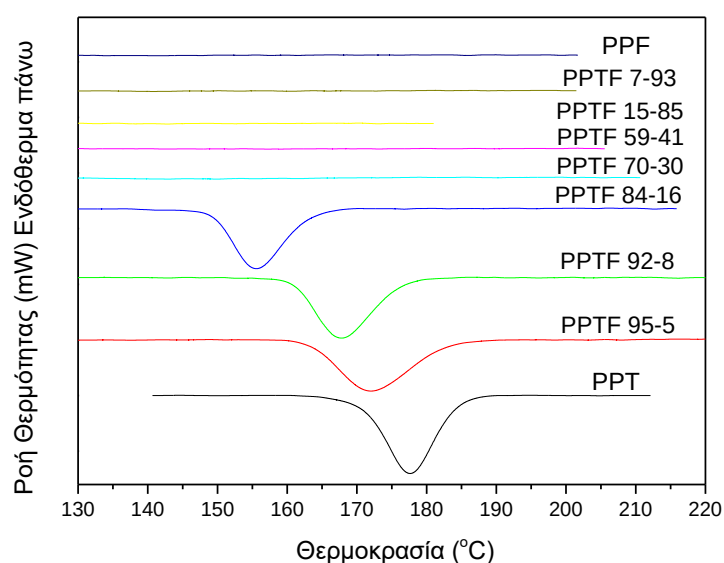
Εικόνα 8.15: Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση, με 20 °C/min, απότομα ψυγμένων δειγμάτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF.

Πίνακας 8.5: Μεταβολή των θερμικών μεταβάσεων των απότομα ψυγμένων δειγμάτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF κατά τη θέρμανση με 20 °C/min.

Δείγμα	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔC _p (J/g*°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{cc} (J/g)
PPT	48.7	78.9	225.3	0.210	65.1	42.5
PPTF 95-5	49.7	81	222.0	0.260	62.8	37.5
PPTF 92-8	50.2	87.8	216.6	0.240	58.6	30.8
PPTF 84-16	50.5	100.4	202.1	0.270	28.7	26.2
PPTF 70-30	51.3	-	-	0.210	-	-
PPTF 59-41	51.8	-	-	0.220	-	-
PPTF 15-85	53.5	-	-	0.240	-	-
PPTF 7-93	56.2	-	-	0.270	-	-
PPF	57.4	-	-	0.280	-	-

Παρατηρείται ότι η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, τήξης και κρυστάλλωσης από το τήγμα εμφανίζονται μόνο στα δείγματα PPT, PPTF 84-16, 92-8 και 95-5, ενώ στα υπόλοιπα όχι, κάτι που υποδεικνύει ότι τα υλικά στα οποία δεν εμφανίζεται T_{cc} είναι άμορφα. Επίσης οι κορυφές τήξης παρουσιάζουν μια σχετικά γραμμική μεταβολή, για τα δείγματα που κρυσταλλώνονται, με το PPT να τήκεται στους 225.3 °C και το PPTF 84-16 στους 202.1 °C. Στον Πίνακα 8.5 φαίνονται και οι τιμές ΔC_p, οι οποίες δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη μεταβολή.

Στον Πίνακα 8.6 παρουσιάζονται τα δεδομένα από την Εικόνα 8.16 όπου αντιστοιχούν στις θερμικές μεταβάσεις των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF κατά τη ψύξη από το τήγμα με 10 °C/min. Όπως είναι αναμενόμενο η παρουσία του φουρανικού δακτυλίου παρεμποδίζει το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και κατά τη ψύξη από το τήγμα καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από τους 177.6 έως τους 155.5 °C για το PPT και το PPTF 84-16 αντίστοιχα.



Εικόνα 8.16: Θερμογράμματα DSC δειγμάτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF κατά την ψύξη από το τήγμα με 10 °C/min.

Πίνακας 8.6: Θερμικές μεταβάσεις δειγμάτων των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF κατά την ψύξη από το τήγμα με 10 °C/min.

Δείγμα	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PPT	177.6	49.4
PPTF 95-5	171.9	43.5
PPTF 92-8	162.4	40.2
PPTF 84-16	147.7	30.9
PPTF 70-30	-	-
PPTF 59-41	-	-
PPTF 15-85	-	-
PPTF 7-93	-	-
PPF	-	-

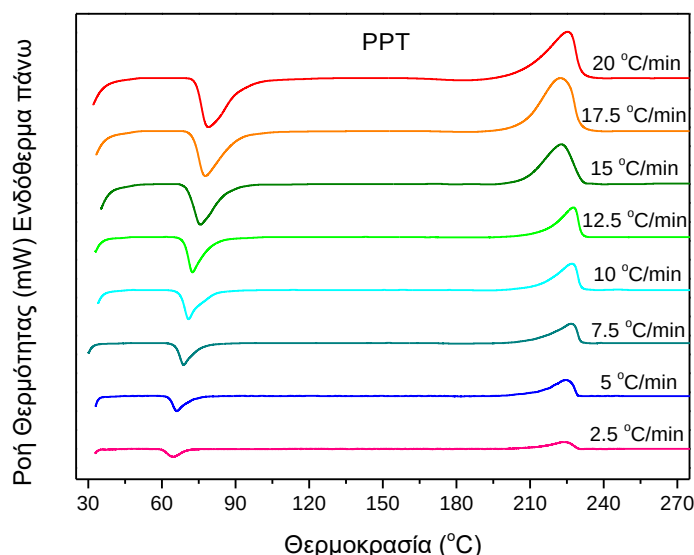
Οι αντίστοιχες τιμές ενθαλπίας κρυστάλλωσης από το τήγμα παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά, στο PPT η τιμή της είναι στα 49.4 J/g, ενώ για το PPTF 84-16 στα 37.9 J/g.

Στη συνέχεια θα διεξαχθούν πειράματα μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης του ομοπολυεστέρα PPT και των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16, σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης, καθώς είναι τα μόνα υλικά που κρυσταλλώνονται κατά την ψυχρή κρυστάλλωση μετά από απότομη ψύξη με θέρμανση με 20 °C/min. Μετέπειτα θα διερευνηθούν οι ψυχρές κρυσταλλώσεις των συμπολυεστέρων PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και του ομοπολυεστέρα PPF με αργό ρυθμό, στους 2.5 °C/min, μετά από απότομη ψύξη. Για τους ίδιους λόγους έγινε μελέτη της μη ισόθερμης και ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα για τους ομοπολυεστέρες και συμπολυεστέρες PPTF 95-5, 92-8 και 84-16.

8.5.2 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

8.5.2.1 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPT

Πραγματοποιήθηκαν μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του PPT από την υαλώδη κατάσταση ή ψυχρή κρυστάλλωση απότομα ψυγμένων δειγμάτων από το τήγμα, για 8 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από 2.5 έως 20 °C/min όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.17. Στον Πίνακα 8.7 παρουσιάζονται οι θερμικές μεταβάσεις του PPT για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση. Όπως παρατηρείται η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης από την υαλώδη κατάσταση μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται, και αυτό συμβαίνει διότι παρέχεται στις μακρομοριακές αλυσίδες περισσότερος χρόνος έτσι ώστε να προσανατολιστούν κατάλληλα και ως συνέπεια να κρυσταλλώνονται πιο γρήγορα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα με τη μείωση του ρυθμού θέρμανσης το T_g μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, ξεκινώντας από τους 48.7 °C μέχρι τους 41.6 °C για 20 και 1 °C/min αντίστοιχα, ενώ η ενδόθερμη κορυφή τήξης παρατηρήθηκε να αυξάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μόνο για τον ρυθμό θέρμανσης 12.5 °C/min, επειδή με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η σταθερότητα των κρυστάλλων, ένδειξη που παρέχεται από την μετατόπιση σε μικρότερες θερμοκρασίες της κορυφής κρυστάλλωσης. Οι ενθαλπίες της ψυχρής κρυστάλλωσης ακολουθούν μία γραμμική μεταβολή, αυξάνονται με τη μείωση του ρυθμού θέρμανσης, ενώ οι τιμές για την ενθαλπία τήξης μεταβάλλονται όπως και οι κορυφές τήξης. Η μεγαλύτερη τιμή ΔH_m είναι στα 66.7 J/g για τον ρυθμό θέρμανσης 12.5 °C/min, ενώ για 20 °C/min βρίσκεται στα 64.1 J/g. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την μεταβολή των ρυθμών θέρμανσης επιτυγχάνεται ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο κρυσταλλώνεται το PPT, στους 78.9 °C με 20 °C/min έως τους 64.5 °C για 2.5 °C/min. Στην Εικόνα 8.18 παρουσιάζονται οι μεγεθυμένες κορυφές κρυστάλλωσης οπότε και φαίνεται πιο ευδιάκριτα η μεταβολή τους.

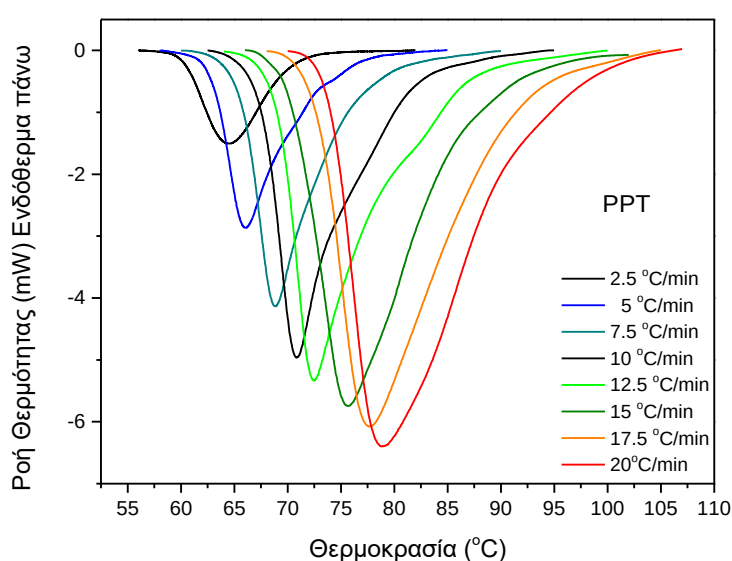


Εικόνα 8.17: Θερμογράμματα DSC απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT κατά την θέρμανση για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης.

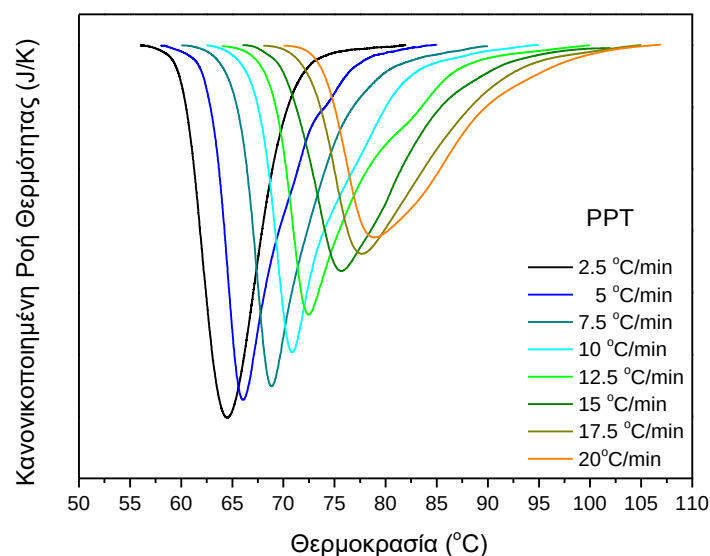
Πίνακας 8.7: Θερμικές μεταβάσεις του PPT κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση κατά τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔC _p (J/g*°C)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)
20	48.7	78.9	225.5	0.210	42.5	64.1
17.5	48.1	77.6	222.4	0.220	42.7	63.5
15	47.0	75.7	222.8	0.240	43.8	64.0
12.5	46.1	72.5	227.7	0.192	44.2	66.7
10	44.5	70.9	227.1	0.240	45.9	66.2
7.5	44.1	68.9	226.7	0.240	47.9	65.9
5	42.8	66.1	224.7	0.260	49.2	65.0
2.5	41.6	64.5	224.2	0.300	54.0	64.9

Στην Εικόνα 8.19 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες κορυφές κρυστάλλωσης, σαν αποτέλεσμα να γίνεται αντιληπτό ότι στους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης οι κορυφές κρυστάλλωσης είναι πιο ευρείες, καθώς είναι μία περιοχή όπου επικρατεί η διάχυση, ενώ ταυτόχρονα η ενθαλπία κρυστάλλωσης μειώνεται, η οποία υπολογίζεται με ολοκλήρωση του εμβαδού της καμπύλης ροής θερμότητας με την θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι για ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 12.5 και 20 °C/min πραγματοποιείται η ανάπτυξη δευτερογενών κρυστάλλων καθώς προκύπτει προς το πέρας της κορυφής κρυστάλλωσης μία δεύτερη μικρή κορυφή. Αυτό συμβαίνει ίσως επειδή κατά την απότομη ψύξη του PPT από το τήγμα για αυτούς τους ρυθμούς πρόλαβε και κρυστάλλωσε έως έναν βαθμό. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης ουσιαστικά δηλώνει την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση την στιγμή που το πολυμερές κρυσταλλώνεται και μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης διότι δεν παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για τον προσανατολισμό των αλυσίδων γύρω από τους πυρήνες κρυστάλλωσης, οπότε και



Εικόνα 8.18: Μεγεθυμένες κορυφές κρυστάλλωσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT κατά τη θέρμανση για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.



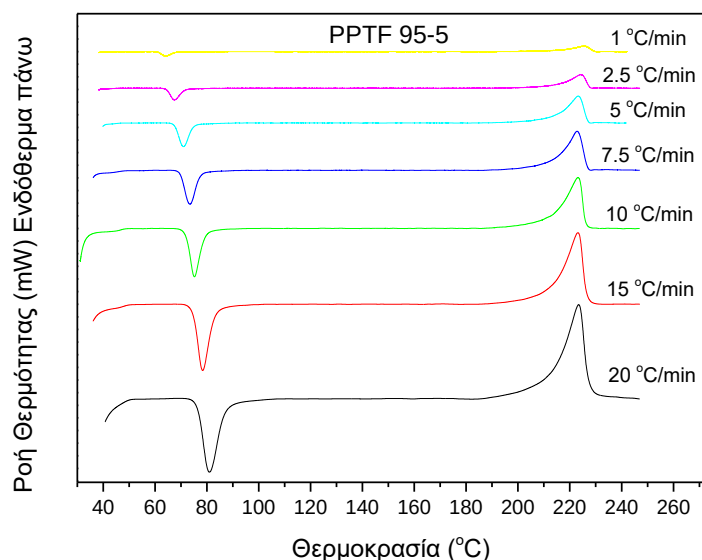
Εικόνα 8.19: Κανονικοποιημένες κορυφές κρυστάλλωσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT κατά τη θέρμανση για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

απελευθερώνεται τελικά μικρότερη ενέργεια. Συνεπώς είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας στους χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, άρα και μικρότερο ποσοστό άμορφης φάσης. Όσον αφορά βέβαια και για το ΔC_p , οι τιμές του οποίου για όλους τους ρυθμούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.7, δεν υπάρχει κάποια ομαλή κλιμάκωση των τιμών.

Στα πειράματα μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης, αυτό που συμβαίνει είναι ότι αρχικά το δείγμα θερμαίνεται μέχρις ότου να λιώσουν όλοι οι κρύσταλλοι, έπειτα ψύχεται απότομα με τον μέγιστο ρυθμό ψύξης που παρέχεται από το DSC. Ουσιαστικά οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν και δεν κρυσταλλώνονται κατά την ταχεία αυτή μετάβαση από το τήγμα στον ύαλο, ως συνέπεια να παραλαμβάνεται το δείγμα ως άμορφο, σε ένα μεγάλο βαθμό. Στην επόμενη θέρμανση είναι εφικτό να εμφανιστεί το T_g , που είναι ένδειξη της ύπαρξης των άμορφων περιοχών του υλικού. Όσο όμως αυξάνεται η θερμοκρασία, οι δονητικές κινήσεις των δεσμών αυξάνονται μέχρις ότου να υπάρχει ικανοποιητική κινητικότητα των αλυσίδων ώστε τελικά τα μακρομόρια να προσανατολιστούν κατάλληλα σαν αποτέλεσμα να κρυσταλλώνονται. Αυτό δεν συμβαίνει για όλα τα υλικά και πιο συγκεκριμένα για τους συμπολυεστέρες PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και τον ομοπολυεστέρα PPF για ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min, καθώς για το συγκεκριμένο ρυθμό θέρμανσης η αυξημένη ασυμμετρία των συμπολυεστέρων δυσχεραίνει την κρυστάλλωση.

8.5.2.2 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 95-5

Πραγματοποιήθηκαν μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του PPTF 95-5 από την υαλώδη κατάσταση, απότομα ψυγμένων δειγμάτων από το τήγμα, για 7 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από 1 έως 20 °C/min όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.20. Παρατηρείται ότι το συμπολυμερές κρυσταλλώνεται και σε αργούς και σε γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης με την προσθήκη 5% PF μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα του PPT (Εικόνα 8.21). Όπως και στην περίπτωση του PPT, έτσι και στον PPTF 95-5 το T_g , η ψυχρή κρυστάλλωση μειώνεται με την μείωση του ρυθμού θέρμανσης, όπως και η ενθαλπία κρυστάλλωσης εκτός στη περίπτωση του ρυθμού θέρμανσης 15 °C/min, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.8. Επίσης η T_m αυξάνεται μόνο στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης 5, 2.5 και 1 °C/min, αντίστοιχα και η ενθαλπία τήξης αυξάνεται. Το ΔC_p δεν ακολουθεί κάποια αναλογική μεταβολή με τη μείωση του ρυθμού θέρμανσης, με την μεγαλύτερη τιμή να παρατηρείται σε ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min. Για ρυθμό 20 °C/min ο συμπολυεστέρας εμφανίζει T_g στους 49.7 °C, T_{cc} στους 81 °C και T_m στους 223.4, με ΔC_p στα 0.260 J/g*°C, ΔH_{cc} και ΔH_m στα 37.5 και 62.4 J/g αντίστοιχα.

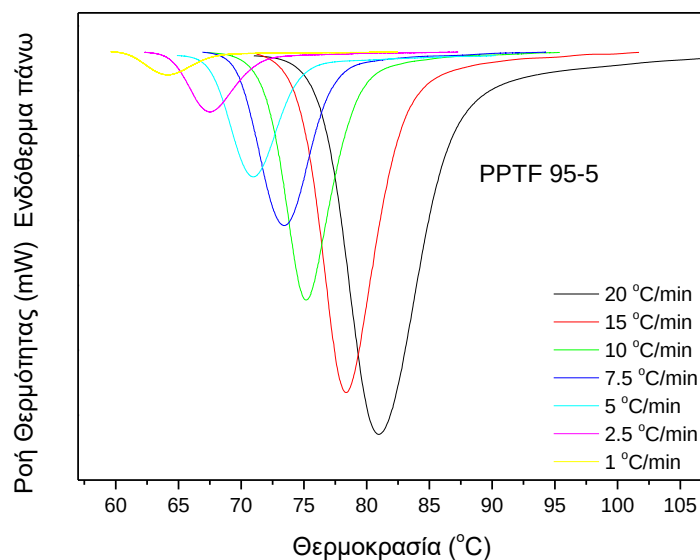


Εικόνα 8.20: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 95-5.

Πίνακας 8.8: Θερμικές μεταβάσεις κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση την υαλώδη κατάσταση του PPTF 95-5 για τους ρυθμούς θέρμανσης που εφαρμόστηκαν.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
20	49.7	81	223.4	0.260	37.5	62.4
15	48.5	78.4	223.2	0.280	36.2	62.1
10	46.8	75.2	223.2	0.260	37.4	62.1
7.5	45.7	73.3	223.4	0.280	38.7	64.8
5	44.8	70.9	223.7	0.240	40.3	65.6
2.5	43.1	67.5	224.1	0.320	42.2	66.5
1	42.4	64.1	225.6	0.340	50.5	68.1

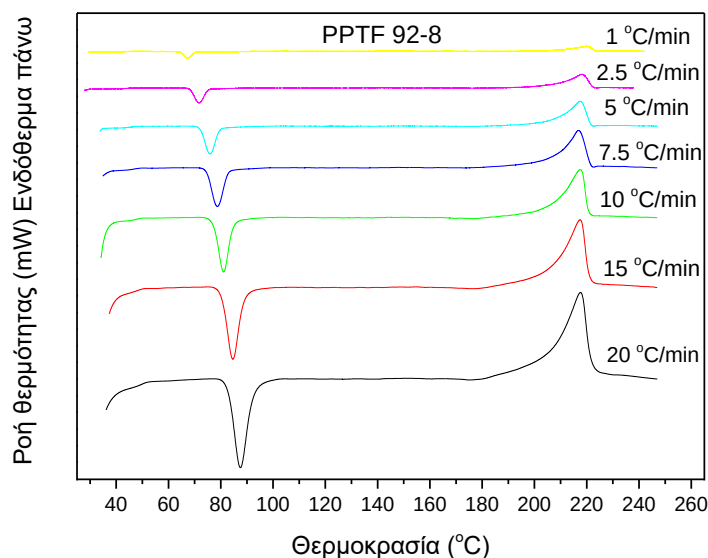
Ενώ για ρυθμό 1 °C/min, το T_g στους 42.4 °C, $T_{cc} = 64.1$ °C και $T_m = 225.6$ °C, με $\Delta C_p = 0.340$, $\Delta H_{cc} = 50.5$ J/g και $\Delta H_m = 68.1$ J/g. Συγκριτικά με το PPT, το PPTF 95-5 κρυσταλλώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 8.21: Μεγεθυμένες κορυφές της μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 95-5 κατά τη θέρμανση για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

8.5.2.3 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 92-8

Πραγματοποιήθηκαν μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του PPTF 92-8 από την υαλώδη κατάσταση για 7 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από 20 έως 1 °C/min.

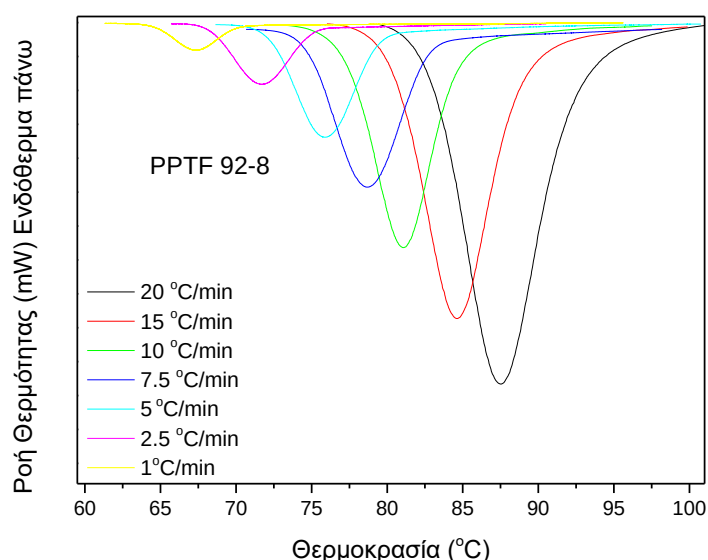


Εικόνα 8.22: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 92-8.

Ο συμπολυεστέρας PPTF 92-8 κρυσταλλώνεται, όπως και ο PPTF 95-5, και σε αργούς και σε γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης με την προσθήκη 8 % PF μονάδων μακρομοριακή αλυσίδα του PPT. Στον Πίνακα 8.9 παρουσιάζονται τα δεδομένα που αντλήθηκαν από την Εικόνα 8.22 και φαίνεται ότι το T_g , η θερμοκρασία και ενθαλπία (εκτός από τον ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min) ψυχρής κρυστάλλωσης μειώνονται με την μείωση του ρυθμού θέρμανσης (Εικόνα 8.23). Οι παραπάνω τιμές για 20 °C/min είναι: $T_g = 50.3$ °C, $T_{cc} = 87.5$ °C και $T_m = 217.6$ °C με $\Delta C_p = 0.240$ J/g*°C, $\Delta H_{cc} = 30.8$ J/g και $\Delta H_m = 58.6$ J/g και για 1 °C/min: $T_g = 42.5$ °C, $T_{cc} = 67.4$ °C και $T_m = 219.9$ °C με $\Delta C_p = 0.350$ J/g*°C, $\Delta H_{cc} = 41.9$ J/g και $\Delta H_m = 63.4$ J/g. Η T_m όμως αυξάνεται μόνο στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης 5, 2.5 και 1 °C/min, αντίστοιχα και η ενθαλπία τήξης αυξάνεται σε αυτούς τους ρυθμούς ενώ στους προηγούμενους αυξομειώνεται ελάχιστα, όπως και στην περίπτωση του PPTF 95-5. Το ΔC_p παρατηρείται ότι αυξάνεται σε κάποιους ρυθμούς θέρμανσης (Πίνακας 8.9). Συγκριτικά με το PPT, PPTF 95-5, το PPTF 92-8 κρυσταλλώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 8.9: Θερμικές μεταβάσεις για τη μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 92-8 κατά τους ρυθμούς θέρμανσης που εφαρμόστηκαν.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
20	50.3	87.5	217.6	0.240	30.5	58.6
15	49.2	84.6	217.5	0.240	30.9	58.1
10	47.7	81.1	217.5	0.300	31.0	58.8
7.5	47.1	78.7	216.9	0.320	33.1	58.0
5	45.2	75.9	217.5	0.360	32.1	58.7
2.5	44.1	71.7	218.1	0.380	33.9	60.4
1	42.5	67.4	219.9	0.350	41.9	63.4

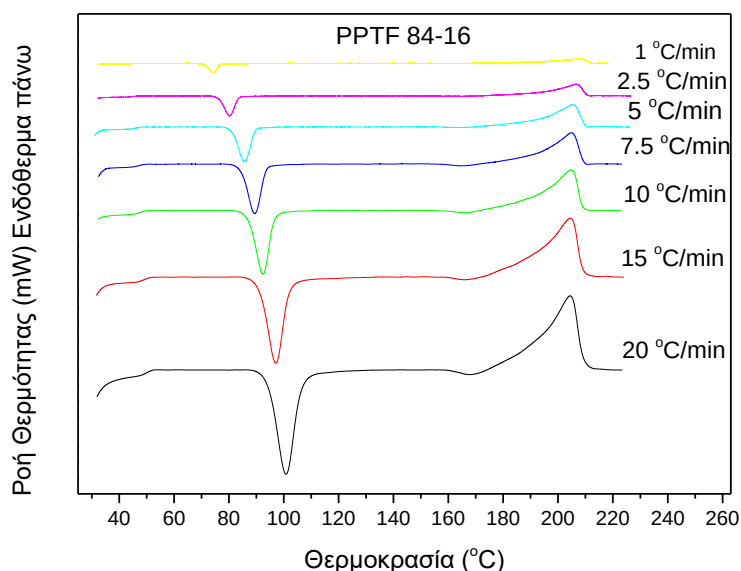


Εικόνα 8.23: Μεγεθυμένες κορυφές της μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 92-8 κατά τη θέρμανση για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Το T_g και η T_m επίσης εμφανίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες, τα οποία όμως θα σχολιαστούν λεπτομερώς στην επόμενη παράγραφο.

8.5.2.4 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 84-16

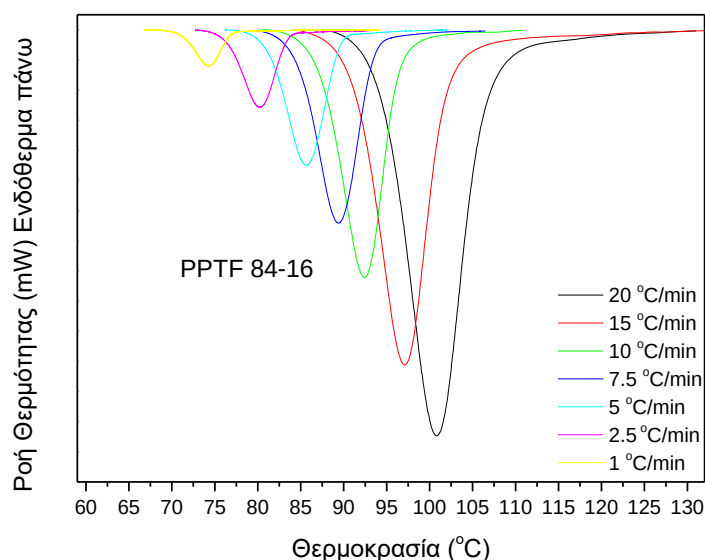
Πραγματοποιήθηκαν μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του PPTF 84-16 από την υαλώδη κατάσταση, απότομα ψυγμένων δειγμάτων από το τήγμα, για 7 διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από 1 έως 20 °C/min, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.24. Ο συμπολυεστέρας PPTF 84-16 κρυσταλλώνεται, όπως ο PPTF 95-5 και ο PPTF 90-10, σε αργούς και σε γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης με την προσθήκη 16 % PF μονάδων στην κύρια επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα. Βέβαια το εύρος θερμοκρασιών που κρυσταλλώνεται διαφέρει αισθητά από τους προηγούμενους συμπολυεστέρες και το PPT, ξεκινώντας από τους 100.8 °C για ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min μέχρι τους 74.4 °C για ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min, όπως φαίνονται πιο ευδιάκριτα στην Εικόνα 8.25.



Εικόνα 8.24: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 84-16.

Πίνακας 8.10: Θερμικές μεταβάσεις κατά τη μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 84-16 κατά τους ρυθμούς θέρμανσης που εφαρμόστηκαν.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
20	50.5	100.8	204.3	0.370	26.7	28.7
15	49.5	97.2	204.4	0.420	26.2	29.9
10	48.0	92.4	204.5	0.360	26.9	30.1
7.5	47.4	89.5	205.3	0.320	27.9	21.3
5	46.5	85.8	205.4	0.340	28.2	32.6
2.5	44.8	80.5	206.7	0.360	30.8	33.6
1	43.4	74.4	208.5	0.380	31.1	34.2



Εικόνα 8.25: Μεγεθυμένες κορυφές της μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 84-16 κατά τη θέρμανση για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης ακολουθούν μια σχετικά γραμμική μεταβολή καθώς αυξάνονται με τη μείωση του ρυθμού θέρμανσης, εκτός από τη περίπτωση του 15 °C/min. Αναλυτικότερα τα δεδομένα της ψυχρής κρυστάλλωσης και όχι μόνο, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.10. Εξαιτίας της προσθήκης των 16 % PF μονάδων, ο συμπολυεστέρας παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές T_g από τα υπόλοιπα υλικά για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης που εφαρμόστηκαν και οι τιμές αυτές μειώνονται με την ελάττωση του ρυθμού θέρμανσης. Για ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min εμφανίζει T_g στους 50.5 °C με ΔC_p στα 0.370 J/g*°C, ενώ για 1 °C/min στους 43.4 °C με ΔC_p στα 0.380 J/g*°C. Όσον αφορά τις κορυφές τήξης, αυξάνονται με την όσο μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης, πιο μεγάλη μεταβολή βέβαια παρατηρείται στους αργούς ρυθμούς, για 7.5, 5, 2.5 και 1 °C/min. Οι αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας τήξης παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά, όπως φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα.

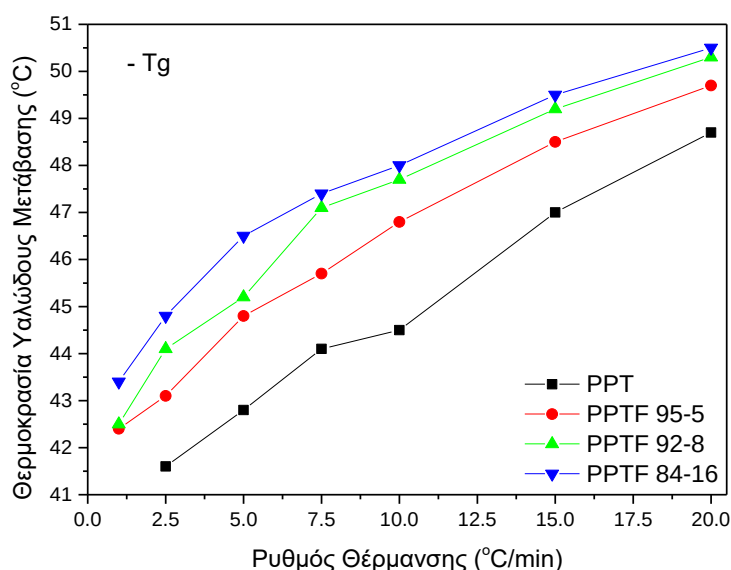
Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι πριν την τήξη εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης για τον συμπολυεστέρα PPTF 84-16, οπότε η αναδιοργάνωση και ανακρυστάλλωση των αλυσίδων επηρεάζει την τήξη περισσότερο σε σχέση με τους προηγούμενους συμπολυεστέρες και τον ομοπολυεστέρα, σαν αποτέλεσμα οι θερμοκρασίες τήξης να μεταβάλλονται σε μεγαλύτερο βαθμό προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται αλλά σε μικρότερο βαθμό στους συμπολυεστέρες PPTF 92-8 και 95-5. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι ενθαλπίες τήξης.

8.5.2.i Συμπεράσματα – Συσχέτιση των θερμικών μεταβάσεων κατά τη μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPT, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16

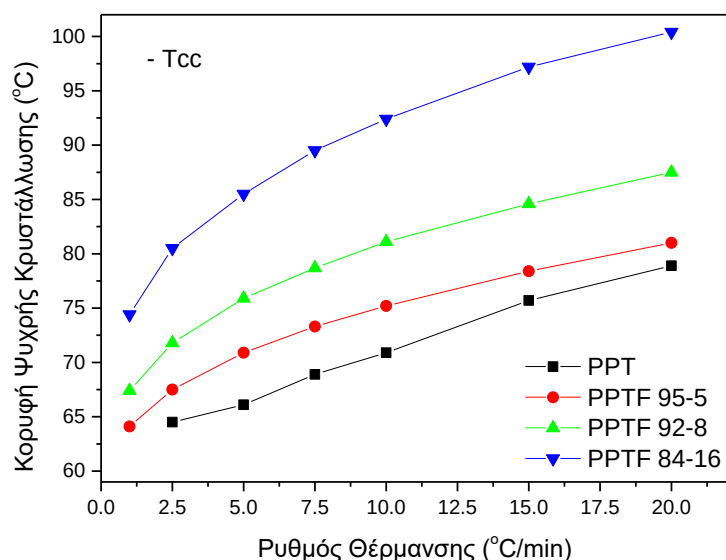
Για την σύγκριση των θερμικών μεταβάσεων του PPT και των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16, έγιναν διαγράμματα του T_g , T_{cc} και της διαφοράς $T_{cc} - T_g$

συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τους παραπάνω πολυεστέρες, για τη μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση (Εικόνα 8.26, 8.27 και 8.28 αντίστοιχα). Στην Εικόνα 8.26 παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PF μονάδες στην κύρια επαναλαμβανόμενη αλυσίδα η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για όλους τους ρυθμούς που εφαρμόστηκαν. Πιο συγκεκριμένα στους γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης η διαφορά στο T_g μεταξύ των πολυεστέρων, είναι η μικρότερη σε σύγκριση με τους αργούς ρυθμούς. Καθώς μειώνεται όμως ο ρυθμός θέρμανσης το T_g των πολυεστέρων μειώνεται απότομα, εκτός του συμπολυεστέρα PPTF 84-16, του οποίου το T_g δεν μεταβάλλεται πολύ αισθητά, όμως στην περιπτώσεις των ρυθμών θέρμανσης 1 και 2.5 °C/min μετατοπίζεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στη συνέχεια στην Εικόνα 8.27 παριστάνεται η ψυχρή κρυστάλλωση συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τους πολυεστέρες που μελετήθηκαν κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Γίνεται αντιληπτό ότι το PPT κρυσταλλώνεται πιο κοντά στο T_g σε σχέση με τους συμπολυεστέρες, ενώ ο συμπολυεστέρας PPTF 84-16 κρυσταλλώνεται πιο κοντά στη T_m και όχι στο T_g . Ουσιαστικά όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα των φουρανικών δακτυλίων στις μακρομοριακές αλυσίδες, τόσο πιο δύσκολα επιτυγχάνεται η κρυστάλλωση του συμπολυεστέρα. Παρατηρείται ότι όταν μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης το φαινόμενο της κρυστάλλωσης ευνοείται για τους συμπολυεστέρες και ομοπολυεστέρες.

Γενικότερα, ένας άλλος λόγος που ακολουθούν την συγκεκριμένη τάση οι εξώθερμες κορυφές κρυσταλλώσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι πως ευθύνεται η παρουσία του υψηλού αριθμού πυρήνων κρυστάλλωσης στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης, με αποτέλεσμα στους αργούς αυτούς ρυθμούς να ευνοείται η κρυστάλλωση.

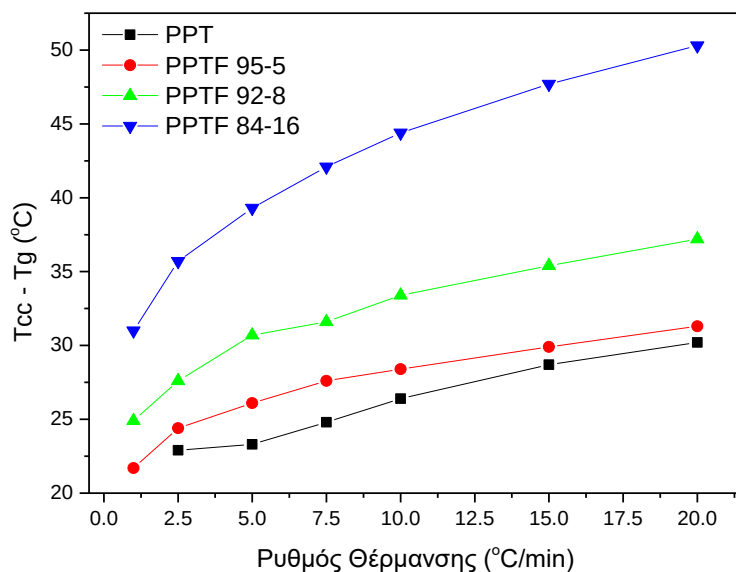


Εικόνα 8.26: Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 κατά τη θέρμανση.



Εικόνα 8.27: Κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 κατά τη θέρμανση.

Η Εικόνα 8.28 αναπαριστά το διάγραμμα μεταξύ των τιμών $T_{cc} - T_g$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης έτσι ώστε να γίνει μία εκτίμηση της δυσκαμψία των αλυσίδων των ομοπολυεστέρων και των συμπολυεστέρων. Όπως φαίνεται το PPT έχει την μικρότερη διαφορά $T_{cc} - T_g$ σε σχέση με τους συμπολυεστέρες και το PPF, οπότε οι πολυμερικές αλυσίδες του PPT είναι πιο εύκαμπτες. Καθώς προστίθενται PF μονάδες, ξεκινώντας από τον PPTF 95-5, προς το PPTF 92-8 και τέλος στον PPTF 84-16 οι μακρομοριακές αλυσίδες γίνονται όλο και πιο δύσκαμπτες με το PPTF 84-16 να έχει μεγάλη διαφορά συγκριτικά με το PPT.

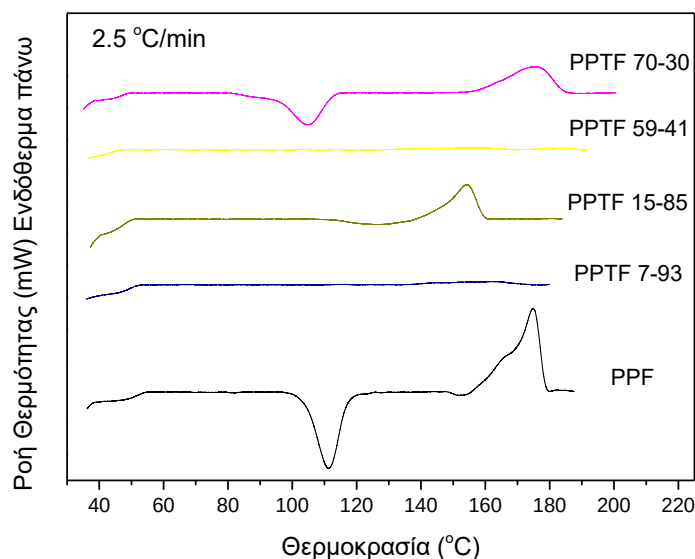


Εικόνα 8.28: Θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της ψυχρής κρυστάλλωσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPT, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 κατά τη θέρμανση.

Επίσης ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ικανότητα να κρυσταλλωθεί ένα πολυμερές, είναι η συμμετρία. Αξίζει λοιπόν να σημειωθεί ότι η επαναλαμβανόμενες μονάδες του PPT είναι πιο συμμετρικές από αυτές του PPF, οπότε στους συμπολυεστέρες PPTF καθώς αυξάνονται οι PF μονάδες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 γίνονται όλο και πιο ασύμμετρες.

8.5.2.5 Ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και του PPF με αργό ρυθμό θέρμανσης

Πραγματοποιήθηκαν ψυχρές κρυσταλλώσεις του PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και του PPF από την υαλώδη κατάσταση, απότομα ψυγμένων δειγμάτων από το τήγμα, για ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/min όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.29. Παρατηρείται στην ότι οι συμπολυεστέρες PPTF 70-30, 15-85 και ο ομοπολυεστέρας PPF κρυσταλλώνονται κατά τη μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση με αργό ρυθμό θέρμανσης. Το PPF εμφανίζει T_g στους 51.4 °C με $\Delta C_p = 0.380 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$, μία έντονη εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης και ενδόθερμη κορυφή τήξης με ΔH_{cc} στα 36.5 J/g στους 111.0 °C και ΔH_m 51.1 J/g στους 174.9 °C, ενώ οι αντίστοιχες τιμές ενθαλπίας για τους παραπάνω συμπολυεστέρες είναι σαφώς μικρότερες όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.10. Το PPTF 5-95 και το PPTF 59-41 παρουσιάζουν μία χαμηλή έντασης ευρεία κορυφή τήξης.



Εικόνα 8.29: Θερμογράμματα DSC ψυχρής κρυστάλλωσης απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 70-30, 59-41, 15-95, 7-93 και PPF για ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/min.

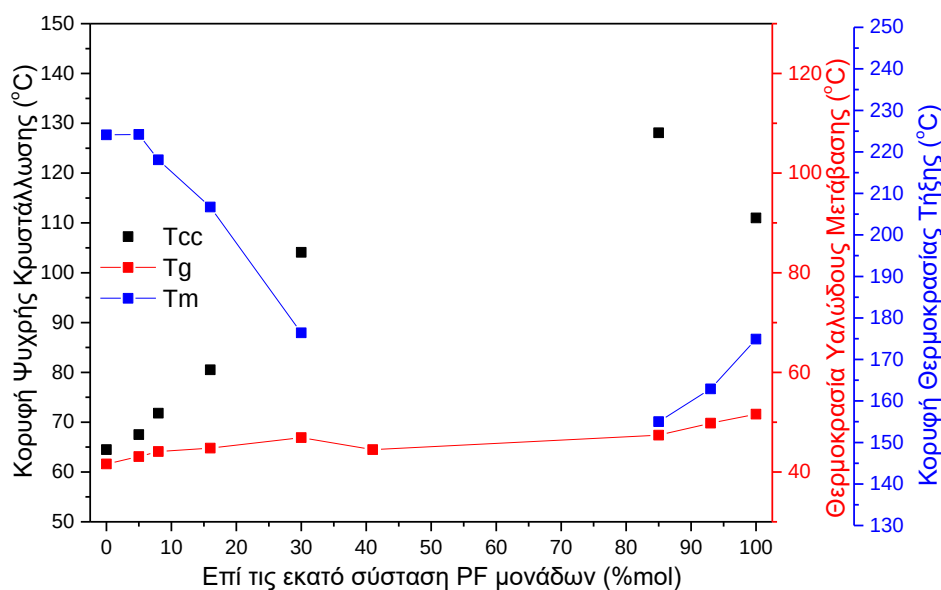
8.5.2.ii Συμπεράσματα – Συμπεράσματα των θερμικών μεταβάσεων κατά τη ψυχρή κρυστάλλωση των ομοπολυμερών και των συμπολυμερών με αργό ρυθμό θέρμανσης

Στον Πίνακα 8.11 παρουσιάζονται τα δεδομένα των θερμικών μεταβάσεων των ομοπολυεστέρων και των συμπολυεστέρων που μελετήθηκαν κατά τη ψυχρή κρυστάλλωση με ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/min και στην Εικόνα 8.30 φαίνονται οι μεταβολές της T_{cc} , T_g και T_m σε σχέση με το ποσοστό των PF μονάδων. Αρχικά παρατηρείται ότι όπως στην περίπτωση της μελέτης της θερμοκρασίας τήξης στα δείγματα όπως παραλήφθηκαν, όπου παρουσιάζουν μία ελάχιστη θερμοκρασία, αναλόγως συμπεριφέρονται τα απότομα ψυγμένα δείγματα, εμφανίζοντας μία ελάχιστη

θερμοκρασία τήξης συναρτήσει του ποσοστού των PF μονάδων στις μακρομοριακές αλυσίδες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρουσιάζει με αυξητική τάση εκτός από την περίπτωση του συμπολυεστέρα PPTF 59-41 όπου μειώνεται το T_g . Ανάλογη συμπεριφορά ακολουθεί και η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης η οποία αυξάνεται με την αύξηση των PF μονάδων εκτός από τον συμπολυεστέρα PPTF 15-85 όπου παρουσιάζει μεγαλύτερη αυξητική τάση από τα υπόλοιπα υλικά.

Πίνακας 8.11: Θερμικές μεταβάσεις κατά την μη-ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και PPF για ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/min.

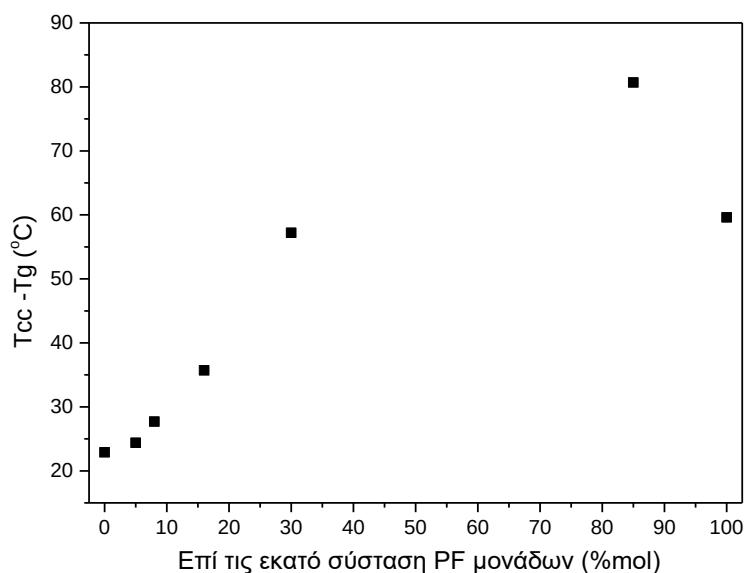
Δείγμα	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)
PPT	41.6	64.5	224.1	0.300	54.1	64.9
PPTF 95-5	43.1	67.5	224.2	0.320	43.2	66.5
PPTF 92-8	44.1	71.8	218.1	0.380	37.2	60.4
PPTF 84-16	44.8	80.5	206.7	0.360	31.9	33.6
PPTF 70-30	46.9	104.1	176.4	0.350	23.6	29.4
PPTF 59-41	44.5	-	-	0.360	-	-
PPTF 15-85	47.4	128.1	155.0	0.320	12.9	14.1
PPTF 7-93	49.8	-	-	0.350	-	-
PPF	51.6	111.0	174.9	0.380	36.5	51.1



Εικόνα 8.30: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβαση, κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης και θερμοκρασία τήξης συναρτήσει της επί τις εκατό σύσταση PF μονάδων των απότομα ψυγμένων δειγμάτων PPTF 70-30, 59-41, 15-85, 7-93 και PPF για το ρυθμό θέρμανσης 2.5 °C/min.

Στην Εικόνα 8.31 παρουσιάζονται οι τιμές της διαφοράς $T_{cc} - T_g$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανση με σκοπό να εκτιμηθεί η ασυμμετρία των αλυσίδων των ομοπολυεστέρων και των συμπολυεστέρων για 2.5 °C/min. Όπως φαίνεται το PPT έχει την μικρότερη διαφορά $T_{cc} - T_g$ σε σχέση με τους συμπολυεστέρες και το PPF, σαν αποτέλεσμα οι μακρομοριακές αλυσίδες του PPT να είναι οι πιο συμμετρικές. Καθώς

προστίθενται PF μονάδες, οι αλυσίδες γίνονται όλο και πιο ασύμμετρες, με τον PPTF 15-85 να αποκλίνει από την αυξητική τάση που εμφανίζεται. Οι συμπολυεστέρες PPTF 59-41 και 7-93 δεν κρυσταλλώνονται κάτω από αυτές τις συνθήκες, πιθανόν λόγω της αρκετά μειωμένης συμμετρίας που παρουσιάζουν. Φυσικά όπως αναμενόταν μεταξύ των ομοπολυεστέρων η διαφορά στην συμμετρία των αλυσίδων είναι αρκετά μεγάλη, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



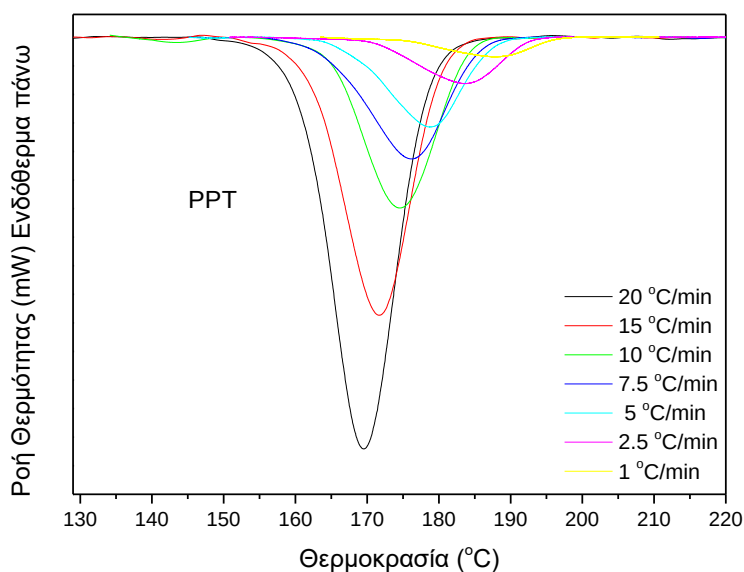
Εικόνα 8.31: Θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της ψυχρής κρυστάλλωσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης των απότομα ψυγμένων δειγμάτων των ομοπολυεστέρων και των συμπολυεστέρων κατά τη θέρμανση με 2.5 °C/min.

8.5.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

8.5.3.1 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του PPT

Μελετήθηκαν οι μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του PPT από το τήγμα, για 7 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, από 1 έως 20 °C/min, οι οποίοι παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.32. Όπως παρατηρείται το PPT κρυσταλλώνεται από το τήγμα σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος καθώς μεταβάλλεται ο ρυθμός ψύξης. Φυσικά, όπως είναι αναμενόμενο, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης από το τήγμα μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται, και αυτό συμβαίνει διότι παρέχεται στις μακρομοριακές αλυσίδες περισσότερος χρόνος έτσι ώστε να προσανατολιστούν κατάλληλα και να κρυσταλλώσουν πιο γρήγορα, ουσιαστικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και στην περίπτωση της μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία εξετάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Στον Πίνακα 8.12 παρουσιάζονται οι θερμικές μεταβάσεις του PPT για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Φαίνεται, πως όταν μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις αυξάνεται και η ενθαλπία κρυστάλλωσης, διότι σχηματίζονται πιο τέλειοι και σταθερότεροι θερμοδυναμικά κρύσταλλοι όταν παρέχεται ο απαιτούμενος χρόνος για να σχηματιστούν. Βέβαια για τους ρυθμούς ψύξης 10, 7.5 και 2.5 °C/min υπάρχει απόκλιση της τάσης αυτής, ίσως επειδή για τους συγκεκριμένους ρυθμούς η επιθυμητή κρυστάλλωση δεν επιτεύχθηκε λόγω είτε της μη επαρκούς τήξης των κρυστάλλων είτε της καταστροφής τους κατά την προηγούμενη θέρμανση. Στον πιο γρήγορο ρυθμό ψύξης το PPT κρυσταλλώνεται στους 169.5 °C με ΔH_c στα 49.4 J/g, ενώ στον πιο αργό κρυσταλλώνεται στους 187.5 °C με $\Delta H_c = 54.3$ J/g.

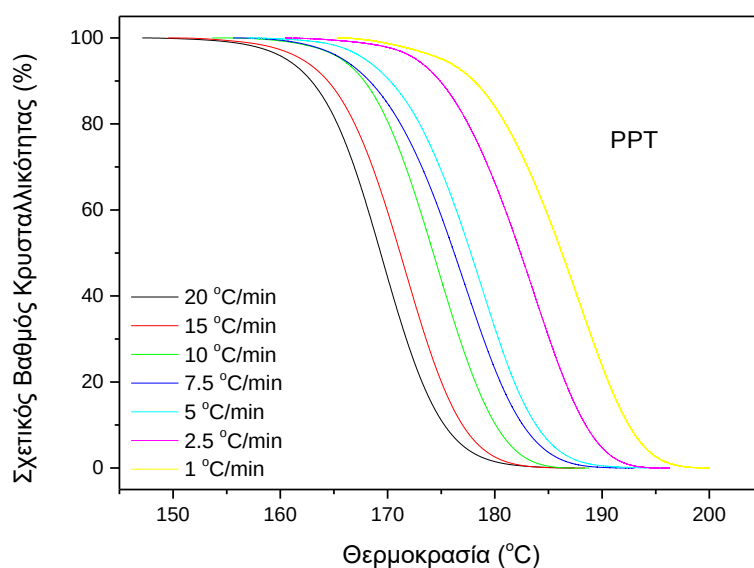
Για την περαιτέρω μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, έγινε ο υπολογισμός του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας $X(T)$ (εξίσωση 7).



Εικόνα 8.32: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPT κατά τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 8.12: Θερμικές μεταβάσεις και θερμοκρασία κρυστάλλωσης για 50 % X(T) της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPT.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{1/2} (°C)
20	169.5	49.4	169.3
15	171.6	52.2	171.1
10	174.4	49.4	174.2
7.5	176.1	49.5	176.2
5	178.8	52.9	177.7
2.5	183.1	52.6	182.4
1	187.5	54.3	186.3



Εικόνα 8.33: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PPT κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\Delta H_c} \quad 7)$$

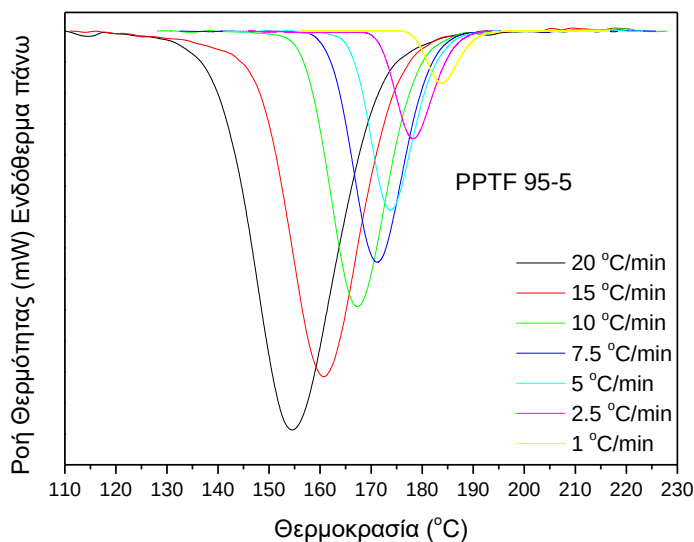
T₀ και T αντιπροσωπεύουν τη θερμοκρασία όπου ξεκινάει η κρυστάλλωση και τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για κάθε στιγμή αντίστοιχα, η dH_c αντιστοιχεί στην ενθαλπία κρυστάλλωσης που απελευθερώνεται σε ένα απειροελάχιστο εύρος θερμοκρασίας dT και ΔH_c στην ολική ενθαλπία κρυστάλλωσης για ένα συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης.

Όπως παρατηρείται στην παραπάνω εικόνα, καθώς ελαττώνεται ο ρυθμός ψύξης, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ουσιαστικά στους αργούς χρόνους ψύξης αυτό που συμβαίνει είναι η κατάλληλη αναδιοργάνωση και προσανατολισμός των μακρομοριακών αλυσίδων, σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας. Για ρυθμό ψύξης 20 °C/min η θερμοκρασία για 50 % X(T) είναι στους 169.3 °C, ενώ για 1 °C/min είναι T_{1/2} = 186.3 °C. Οι υπόλοιπες τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.12.

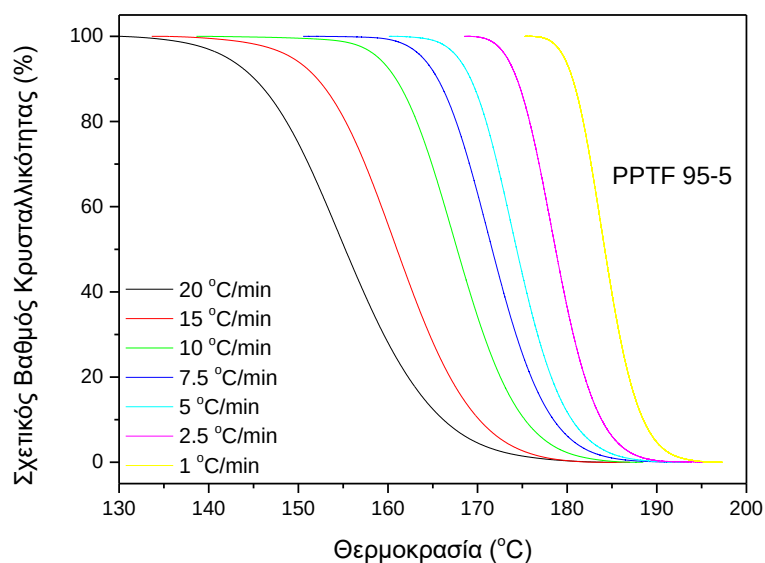
8.5.3.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του συμπολυεστέρα PPTF 95-5

Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις του συμπολυεστέρα PPTF 95-5 από το τήγμα, για 7 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, από 1 έως 20 °C/min, οι οποίοι παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.34. Παρατηρείται ότι το PPTF 95-5 κρυσταλλώνεται σε όλους τους ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν και στους γρήγορους και στους αργούς. Όπως και στην περίπτωση του PPT η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης από το τήγμα μεταβάλλεται σε μικρότερες θερμοκρασίες καθώς ο ρυθμός θέρμανσης ελαττώνεται. Στον Πίνακα 8.13 παρουσιάζονται οι θερμικές μεταβάσεις του PPTF 95-5 για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Φαίνεται, πως όταν μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις αυξάνεται και η ενθαλπία κρυστάλλωσης, εκτός από τους ρυθμούς ψύξης 20 και 1.5 °C/min όπου και υπάρχει απόκλιση της τάσης αυτής, όπως και στην περίπτωση του PPT. Στους 20 °C/min το PPTF 95-5 κρυσταλλώνεται στους 154.6 °C με ΔH_c στα 44.5 J/g, ενώ στον 1 °C/min κρυσταλλώνεται στους 183.8 °C με $\Delta H_c = 47.1$ J/g.

Μετάπειτα προσδιορίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας. Στην Εικόνα 8.35 φαίνεται το διάγραμμα 50 % X(T) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η ίδια συμπεριφορά, όπως και στο PPT φαίνεται να χαρακτηρίζει και τον συμπολυεστέρα PPTF 95-5, από την στιγμή που με την αύξηση των κορυφών κρυστάλλωσης ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται. Για 20 °C/min είναι $T_{1/2} = 155.2$ °C, ενώ για 1 °C/min $T_{1/2} = 184.2$ °C.



Εικόνα 8.34: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 95-5 κατά τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.



Εικόνα 8.35: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PPTF 95-5 κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 8.13 Θερμικές μεταβάσεις και θερμοκρασία για 50 % X(T) της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 95-5.

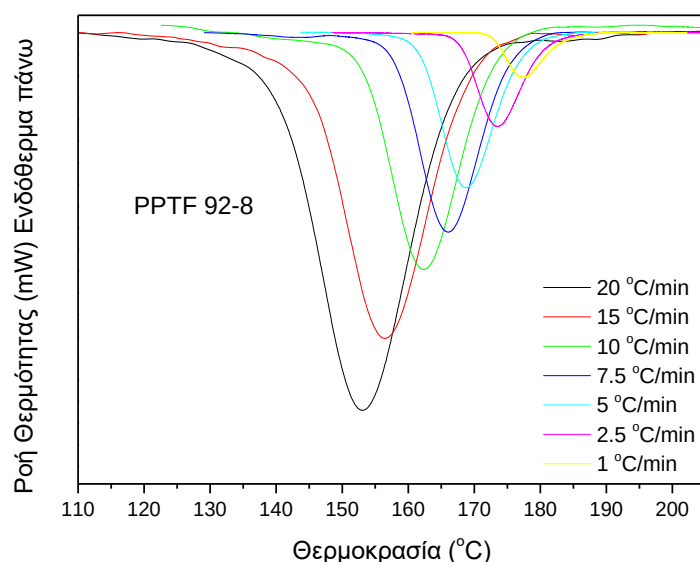
Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_{1/2}$ (°C)
20	154.6	44.5	155.2
15	160.7	43.8	161.0
10	167.4	43.5	167.7
7.5	171.0	45.3	171.6
5	173.7	45.4	174.4
2.5	178.1	46.3	178.8
1	183.8	47.1	184.2

8.5.3.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του συμπολυεστέρα PPTF 92-8

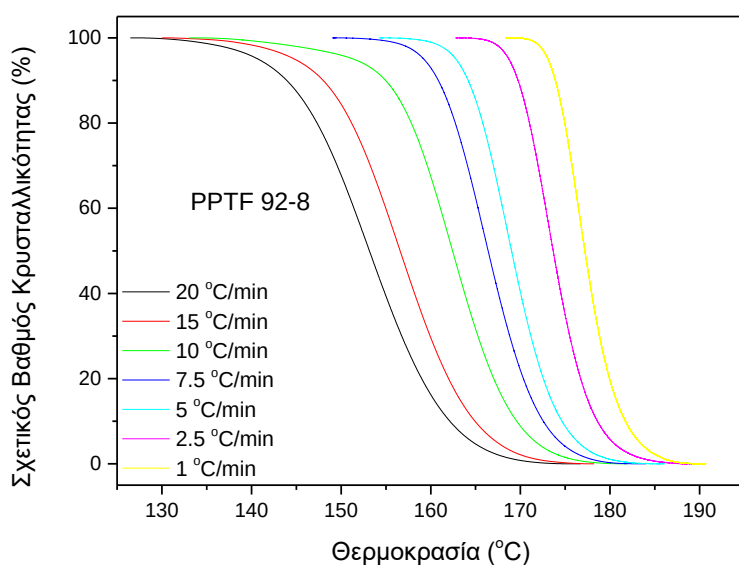
Ο επόμενος συμπολυεστέρας που εξετάστηκε ήταν ο PPTF 92-8 για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα με 7 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης φαίνονται στην Εικόνα 8.36. Το θερμοκρασιακό εύρος είναι αρκετά μεγάλο, καθώς η κορυφή για ρυθμό ψύξης 20 °C/min βρίσκεται στους 152.8 °C ΔH_c στα 37.1 J/g, ενώ στον 1 °C/min κρυσταλλώνεται στους 177.4 °C με $\Delta H_c = 36.1$ J/g. Καθώς προστέθηκαν 8 % PF μονάδες στον ομοπολυεστέρα PPT, ο συμπολυεστέρας PPTF 92-8 κρυσταλλώνεται σε όλους τους ρυθμούς ψύξης. Όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης από το τήγμα μεταβάλλεται σε μικρότερες θερμοκρασίες καθώς ο ρυθμός θέρμανσης ελαττώνεται. Τα δεδομένα της Εικόνας 8.36 παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.14. Παρόλο που αναμένεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης να παρουσιάζει μία αντίστοιχη συμπεριφορά,

στην συγκεκριμένη περίπτωση μόνο για τους πιο γρήγορους ρυθμούς παρατηρείται να αυξάνεται με την μείωση του ρυθμού ψύξης, ενώ στους υπόλοιπους μειώνεται.

Στην Εικόνα 8.37 παρουσιάζεται το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, του PPT και PPTF 95-5. Για ρυθμό ψύξης 20 °C/min η θερμοκρασία για 50 % X(T) είναι 153.2 °C, ενώ για 1 °C/min είναι 177.2 °C, όπως παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα δεδομένα στον αντίστοιχο πίνακα.



Εικόνα 8.36: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 92-8 κατά τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.



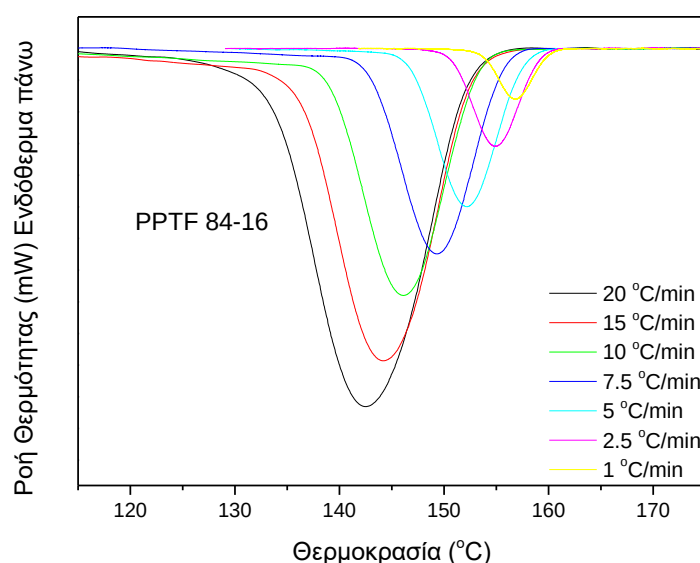
Εικόνα 8.37: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PPTF 92-8 κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 8.14: Θερμικές μεταβάσεις και θερμοκρασία για 50 % X(T) της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 92-8.

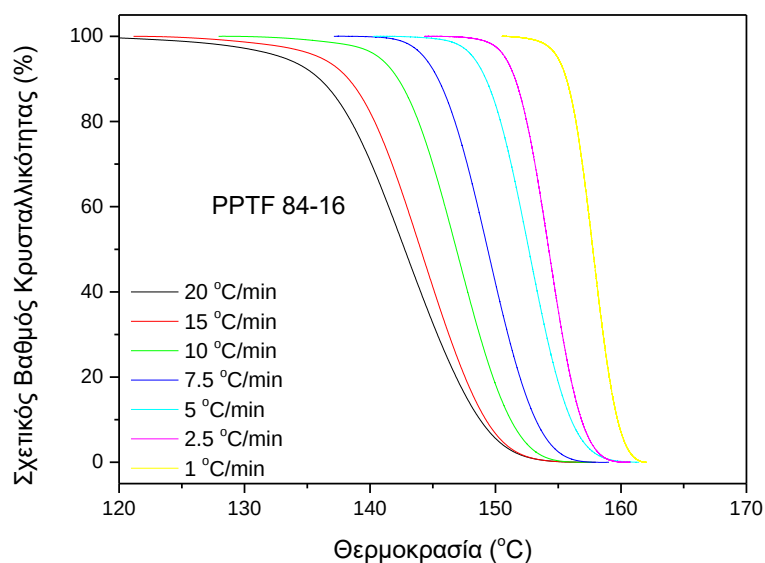
Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{1/2} (°C)
20	152.8	37.1	153.2
15	156.6	43.1	156.6
10	162.4	40.2	162.4
7.5	165.8	37.8	166.3
5	168.9	36.9	168.9
2.5	173.5	36.4	173.8
1	177.4	36.1	177.2

8.5.3.4 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του συμπολυεστέρα PPTF 84-16

Ο τελευταίος συμπολυεστέρας που μελετήθηκε κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, είναι ο PPTF 84-16. Στην Εικόνα 8.38 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC για τους 7 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν. Και στους 7 ρυθμούς ψύξης ο συμπολυεστέρας κρυσταλλώνεται ικανοποιητικά παρότι πλέον στην μακρομοριακή αλυσίδα υπάρχουν 16 % PF μονάδες, καθιστώντας τον συμπολυεστέρα ακόμα πιο ασύμμετρο και ουσιαστικά δύσκαμπτο από όλους τους προηγούμενους συμπολυεστέρες και από τον ομοπολυεστέρα PPT. Πιο συγκεκριμένα για τους 20 °C/min κρυσταλλώνεται στους 143.9 °C με ΔH_c = 28.7 J/g, ενώ στους 1 °C/min κρυσταλλώνεται στους 158.5 °C με ΔH_c = 33.2 J/g, όπως φαίνονται και τα υπόλοιπα δεδομένα επίσης στον Πίνακα 8.15. Όσον αφορά τις ενθαλπίες κρυστάλλωσης, δεν ακολουθούν μία γραμμική μεταβολή όπως αναμενόταν, αλλά οι τιμές αυξομειώνονται με την μείωση του ρυθμού ψύξης.



Εικόνα 8.38: Θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 84-16 για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.



Εικόνα 8.39: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PPTF 84-16 κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 8.15: Θερμικές μεταβάσεις και θερμοκρασία για 50 % X(T) της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPTF 84-16.

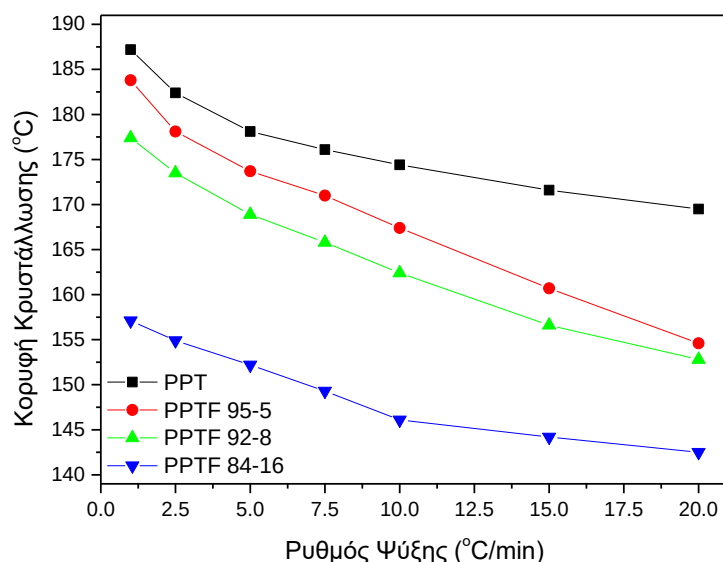
Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_{1/2}$ (°C)
20	142.5	28.7	142.8
15	144.2	31.8	144.0
10	146.1	30.9	146.9
7.5	149.3	32.5	149.4
5	152.2	32.2	152.6
2.5	154.9	31.4	154.2
1	157.1	33.2	157.8

Το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας απεικονίζεται στην Εικόνα 8.39. Παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά όπως και στις τρεις προηγούμενες περιπτώσεις, του PPT, PPTF 95-5 και PPTF 92-8. Για ρυθμό ψύξης 20 °C/min η θερμοκρασία για 50 % X(T) βρίσκεται στους 142.8 °C, ενώ για 1 °C/min στους 157.8 °C. Στον Πίνακα 8.15 παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα δεδομένα.

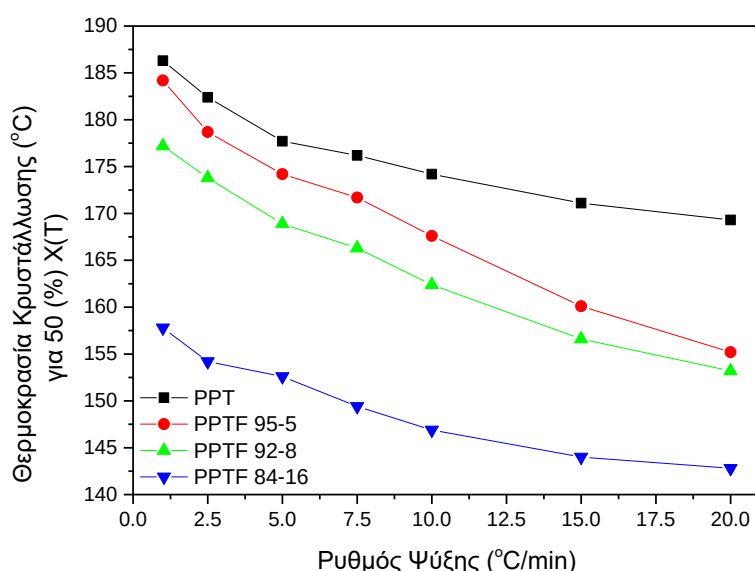
8.5.3.i Συμπεράσματα – Συζήτηση των θερμικών μεταβάσεων κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση για τη ψύξη από το τήγμα των PPT, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16

Για την σύγκριση των θερμικών μεταβάσεων του ομοπολυεστέρα PPT και των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16, της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, για τους ρυθμούς ψύξης 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15 και 20 °C/min σχεδιάστηκαν διαγράμματα των κορυφών κρυστάλλωσης και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για 50 % X(T) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης και απεικονίζονται στις Εικόνες 8.40 και

8.41 αντίστοιχα. Στην πρώτη εικόνα επιβεβαιώνεται η αυξημένη ασυμμετρία και τελικά δυσκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων καθώς προστίθενται PF μονάδες, διότι με την αύξησή τους οι κορυφές κρυστάλλωσης μετατοπίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες από την στιγμή που απαιτείται περισσότερος χρόνος για να κρυσταλλωθούν, σαν αποτέλεσμα να κρυσταλλώνονται σε μικρότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τους συμπολυεστέρες όπου υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό PT μονάδων



Εικόνα 8.40: Κορυφή κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του ομοπολυεστέρα PPT και των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16.



Εικόνα 8.41: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης για 50 % X(T) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του ομοπολυεστέρα PPT και των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16.

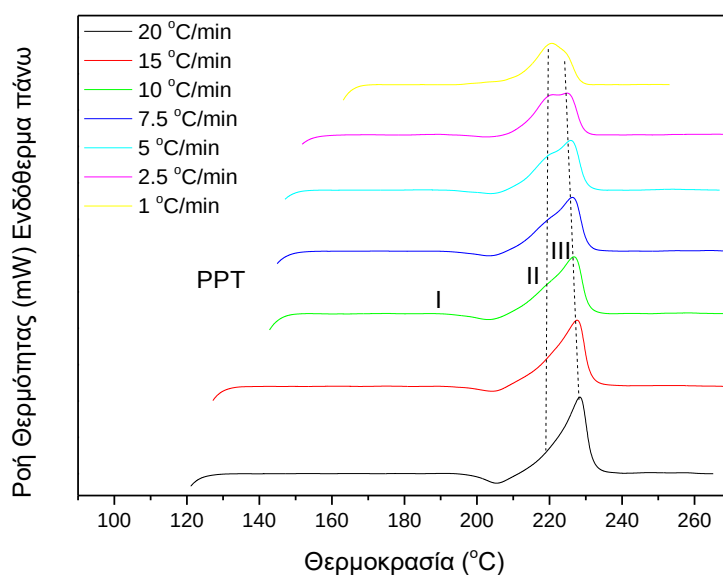
στη μακρομοριακή αλυσίδα και φυσικά σε σχέση με τον ομοπολυεστέρα PPT, ακολουθώντας ουσιαστικά την αντίστοιχη συμπεριφορά των θερμοκρασιών τήξης των συμπολυεστέρων και του ομοπολυεστέρα. Η τάση αυτή των υλικών αντικατοπτρίζεται και στο επόμενο διάγραμμα, όπου ουσιαστικά η θερμοκρασία κρυστάλλωσης για 50 % X(T) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς προστίθενται φουρανικές μονάδες.

8.5.4 Μελέτη τη πολλαπλότητα τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση μετά από τη ψύξη από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

Μελετήθηκε η πολλαπλότητα τήξης των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 και του ομοπολυεστέρα PPT μέσω DSC με θέρμανση στους 20 °C/min μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα με ψύξη στους αντίστοιχους ρυθμούς ψύξης.

Στην Εικόνα 8.42 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC του PPT μετά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα με ψύξη. Παρατηρείται ότι εμφανίζονται τρεις κορυφές τήξης για τους αργούς ρυθμούς ψύξης, ενώ για τους πιο γρήγορους (7.5 °C/min και πάνω) η κορυφή I σχηματίζεται αλλά η ένταση της μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα από τους 5 °C/min και κάτω εμφανίζεται μία μικρή κορυφή (I) η οποία είναι γνωστή ως κορυφή ανόπτοσης και συνήθως αποδίδεται στην τήξη των δευτερευόντων κρυστάλλων, η οποία αυξάνεται καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης. Η δεύτερη κορυφή (II) αποδίδεται στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων (πρωτογενών) που σχηματίστηκαν κατά το στάδιο της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Τέλος μία επιπλέον κύρια κορυφή τήξης εμφανίζεται (III), η οποία στους πιο χαμηλούς ρυθμούς η ένταση της ελαττώνεται και φαίνεται πως η κορυφή II επικρατεί για τον 1 °C/min, επιβεβαιώνοντας την αρχική απόδοσή της στους πρωτογενείς κρυστάλλους και αντιστοιχεί στην ανακρυστάλλωση και τελειοποίηση των κρυστάλλων κατά τη θέρμανση.

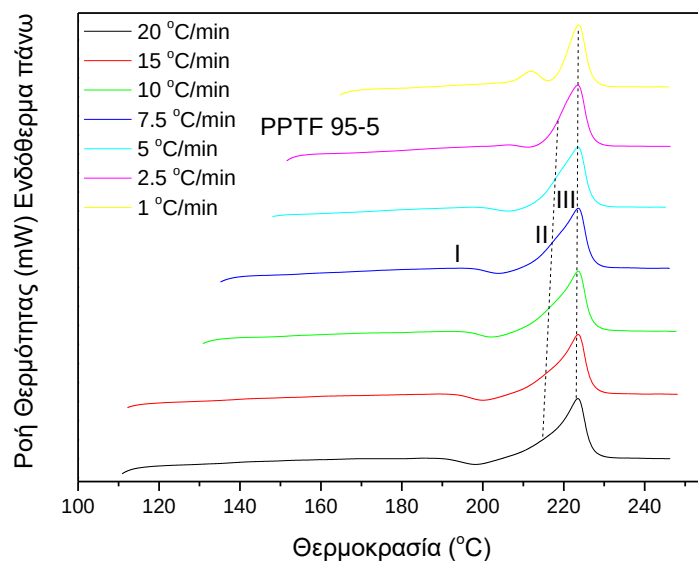
Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείτε στους συμπολυεστέρες PPTF 95-5 και 92-8, στα θερμογράμματα των Εικόνων 8.43 και 8.44 αντίστοιχα, όπου εμφανίζονται τρεις κορυφές και πιο συγκεκριμένα η κορυφή I, να υφίσταται εντονότερη μεταβολή στη θερμοκρασία με την μείωση του ρυθμού ψύξης, ενώ ταυτόχρονα η κορυφή II, ενσωματώνεται με την κορυφή III. Μία μικρή διαφοροποίηση φαίνεται να υφίσταται ο συμπολυεστέρας PPTF 84-16 (Εικόνα 8.45) με τις κορυφές II και III να διαχωρίζονται πλήρως.



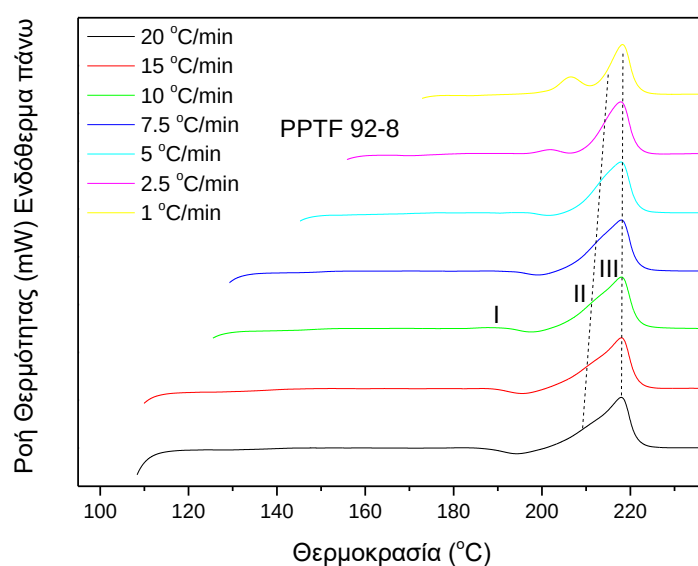
Εικόνα 8.42: Θερμογράμματα DSC μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του PPT με 20 °C/min.

Κατά τους γρήγορους ρυθμούς ψύξης σχεδόν διαχωρίζονται αυτές οι κορυφές, ενώ για όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης τείνουν οι κορυφές να ταυτίζονται και πιο συγκεκριμένα, για 1 °C/min οι κορυφές II και III ταυτίζονται σχεδόν πλήρως.

Ουσιαστικά καθώς προστίθενται PF μονάδες στην πολυμερική επαναλαμβανόμενη κύρια αλυσίδα του PPT, μειώνεται η τελειοποίηση της αναδιοργάνωσης των κρυστάλλων καθώς ελαττώνεται η συμμετρία των συμπολυεστέρων, σαν αποτέλεσμα η κορυφή III, στην περίπτωση του PPTF 84-16, καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, να μειώνεται η ένταση της και να ταυτίζεται με την

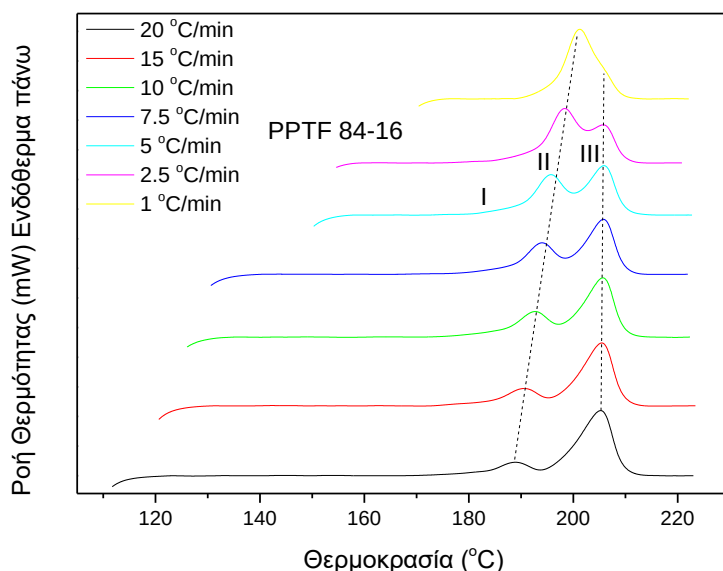


Εικόνα 8.43: Θερμογράμματα DSC μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του PPTF 95-5 με 20 °C/min.



Εικόνα 8.44: Θερμογράμματα DSC μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του PPTF 92-8 με 20 °C/min.

κορυφή II, όπου και αντιπροσωπεύει την τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων. Επιπλέον από την στιγμή που μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, προσφέρεται ο απαραίτητος χρόνος για να κρυσταλλώσουν οι κρύσταλλοι πιο αποτελεσματικά, οπότε και η κορυφή II, μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε όλες τις περιπτώσεις.



Εικόνα 8.45: Θερμογράμματα DSC μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά τη ψύξη από το τήγμα του PPTF 84-16 με 20 °C/min.

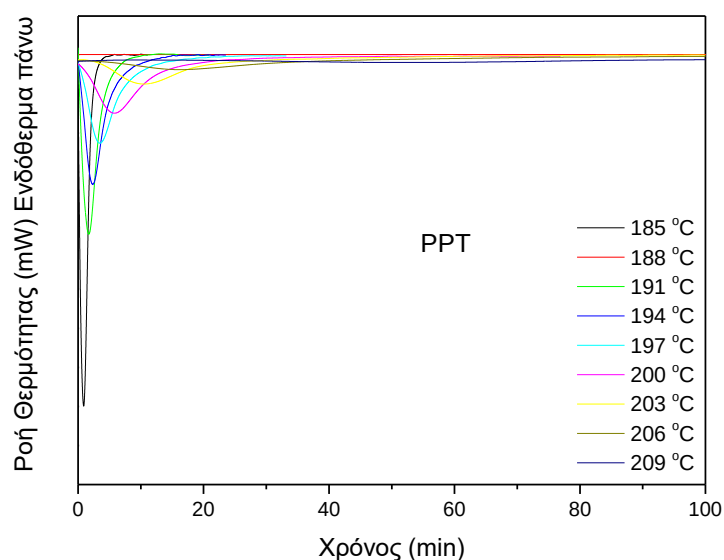
Αξίζει να σημειωθεί, ότι καθώς μεταβάλλεται ο ρυθμός ψύξης, στην επόμενη θέρμανση που ακολουθεί φανερώνονται έντονες διαφορές στην συμπεριφορά των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του ομοπολυεστέρα PPT, στους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, επειδή η δομή που προκύπτει είναι πιο ασταθής, συγκριτικά με τις υπόλοιπες, φαίνεται ευδιάκριτα ότι πριν τις ενδόθερμες κορυφές τήξης II και III, λαμβάνει χώρα ανακρυστάλλωση. Αυτό συμβαίνει διότι στους μεγαλύτερους ρυθμούς ψύξης, το PPT κρυσταλλώνεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, άρα η υπέρψυξη θα είναι μεγαλύτερη οπότε και προκαλείται η ανακρυστάλλωση. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται και στους υπόλοιπους συμπολυεστέρες, εκτός από τον PPTF 84-16 και αυτό συμβαίνει επειδή η τελειοποίηση της δομής των κρυστάλλων μειώνεται, οπότε το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό, σαν αποτέλεσμα να υπερτερεί η ενδόθερμη κορυφή τήξης (II).

Βέβαια ακόμα υπάρχει σύγκρουση απόψεων σχετικά με την πολλαπλή θερμική συμπεριφορά των πολυεστέρων. Γενικά θεωρείται ότι αποδίδεται στο σχηματισμό ποικίλων διαφορετικών κρυσταλλικών δομών (μηχανισμός διττής μορφολογίας (dual morphology mechanism)) στο στάδιο της πρωταρχικής κρυστάλλωσης, στην επίδραση της δευτερεύουσας κρυστάλλωσης, την ανακρυστάλλωση ή την αναδιοργάνωση τους κατά την θέρμανση στο DSC. Πιο αναλυτικά ο μηχανισμός διττής μορφολογίας υποθέτει τον σχηματισμό κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας, κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης πριν την θέρμανση, δύο ή περισσότερων διαφορετικών κρυσταλλικών δομών στην κρυσταλλική φάση του πολυμερούς. Αυτές οι δομές ενδέχεται να αντιστοιχούν σε διαφορετικούς πληθυσμούς λαμέλλας [25].

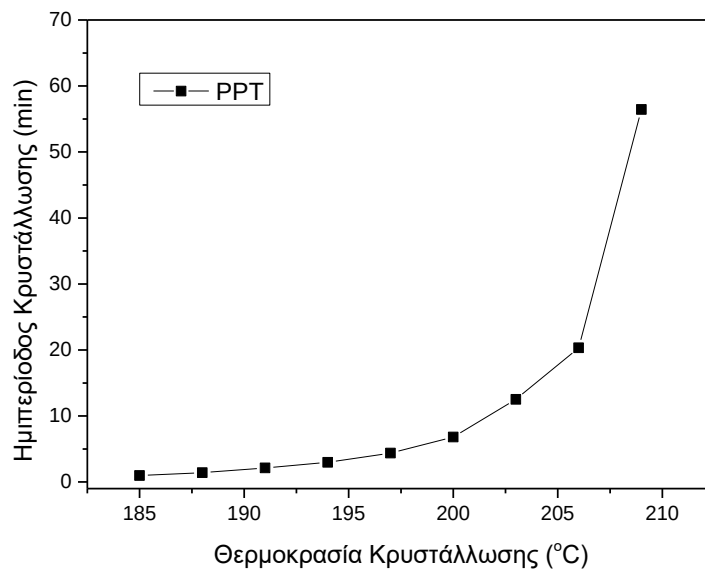
8.5.5 Ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

8.5.5.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του ομοπολυεστέρα PPT

Μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 185 °C έως τους 209 °C, όπως φαίνονται και από το θερμογράμμα στην Εικόνα 8.46. Οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης εμφανίζονται πιο ευρείες καθώς αυξάνεται η T_c , ιδίως για την μεγαλύτερη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης διαφορά είναι αξιοσημείωτη. Στο ίδιο διάγραμμα λοιπόν, φαίνονται οι σιγμοειδείς καμπύλες, τις T_c s (θερμοκρασίες κρυστάλλωσης) που αναφέρονται, συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης, και όπως αναμένεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας μετατοπίζεται σε υψηλότερους χρόνους, υποδηλώνοντας πως ο ρυθμός κρυστάλλωσης ελαττώνεται με την αύξηση της T_c (Εικόνα 8.47). Καθοριστικός παράγοντας σε αυτήν την συμπεριφορά διαδραματίζει η κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση που είναι η υπέρψυξη ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$). Από την στιγμή λοιπόν που αυξάνεται η T_c , η υπέρψυξη μειώνεται, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επιβραδύνεται και η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης να γίνεται πιο ευρεία, όπως και αναφέρθηκε προηγουμένως. Ως αποτέλεσμα οι ρυθμοί κρυστάλλωσης ελαττώνονται και ο χρόνος που μεσολαβεί για να ολοκληρωθεί το φαινόμενο της κρυστάλλωσης παρατείνεται ακόμα περισσότερο. Η τάση αυτή αντικατοπτρίζεται ακριβώς στο επόμενο διάγραμμα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Φαίνεται, όπως αναφέρθηκε, πως με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επιβραδύνεται εκθετικά. Στην Εικόνα 8.47 απεικονίζεται ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και στη συνέχεια παρουσιάζεται η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 8.46: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης του ομοπολυεστέρα PPT στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.



Εικόνα 8.47: Ημπερίοδος κρυστάλλωσης του ομοπολυεστέρα PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

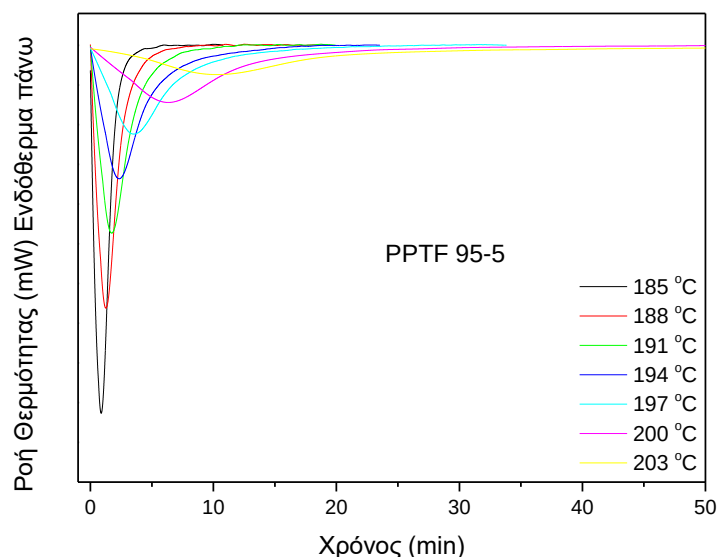
$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt) dt} \quad 8)$$

όπου η dH_c , αντιστοιχεί στην ενθαλπία κρυστάλλωσης που απελευθερώνεται σε ένα απειροελάχιστο διάστημα dt . Τα όρια t και ∞ του ολοκληρώματος υποδεικνύουν τον χρόνο που έχει μεσολαβήσει κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης και αντίστοιχα το τέλος της διαδικασίας της κρυστάλλωσης. Με την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης προκύπτουν σιγμοειδής καμπύλες του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, από τις οποίες ο χρόνος που αντιστοιχεί στο 50 % της κρυσταλλικότητας αποτελεί την ημπερίοδο κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$).

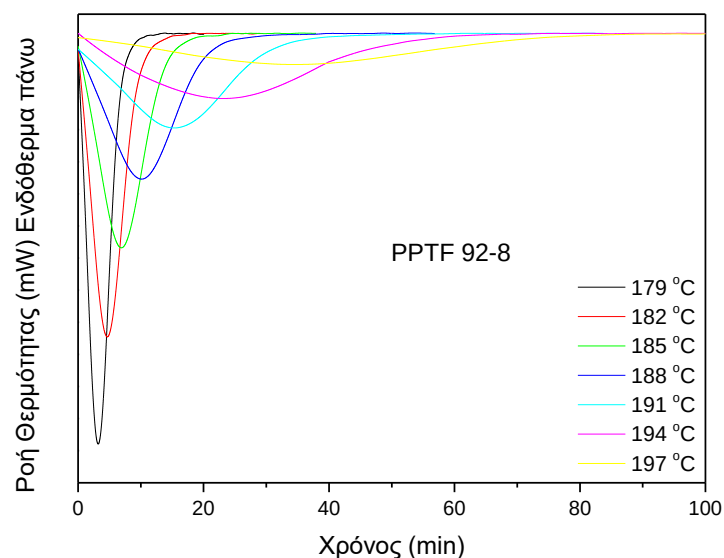
8.5.5.2 Ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των συμπολυεστέρων, PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 σε 7 διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, όπως υποδεικνύονται στα αντίστοιχα θερμογράμματα (Εικόνες 8.48 – 8.50). Ξεκινώντας από τους συμπολυεστέρες με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PT μονάδες, γίνεται αντιληπτό πως η ένταση των κορυφών αρχίζει και μειώνεται καθώς μειώνονται οι μονάδες αυτές στην κύρια επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα. Σε κάθε περίπτωση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης γίνονται πιο ευρείες και μετατοπίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του ομοπολυεστέρα PPT. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της κινητικής ισόθερμης κρυστάλλωσης με τον προσδιορισμό του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας. Στα αντίστοιχα διαγράμματα παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του ομοπολυεστέρα PPT, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ο ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται από την στιγμή που ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας μεταβαίνει σε μεγαλύτερους

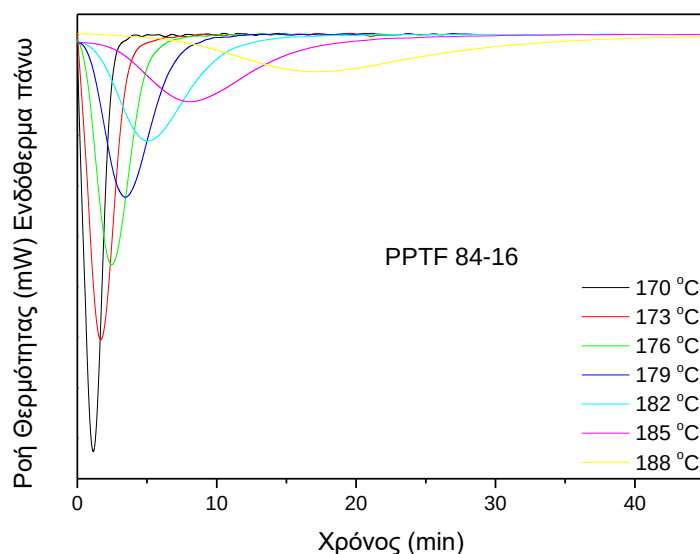
χρόνους. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PF μονάδες, φαίνεται ότι η ένταση των εξώθερμων κορυφών κρυστάλλωσης, είναι φανερά πολύ μικρότερη. Ένας λόγος που οι συμπολυεστέρες αδυνατούν να κρυσταλλώνονται ικανοποιητικά είναι ότι με την ένταξη των PF μονάδων στην επαναλαμβανόμενη κύρια πολυμερική αλυσίδα καθίστανται ο συμπολυεστέρας ακόμη περισσότερο ασύμμετρος.



Εικόνα 8.48: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης του συμπολυεστέρα PPTF 95-5 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.



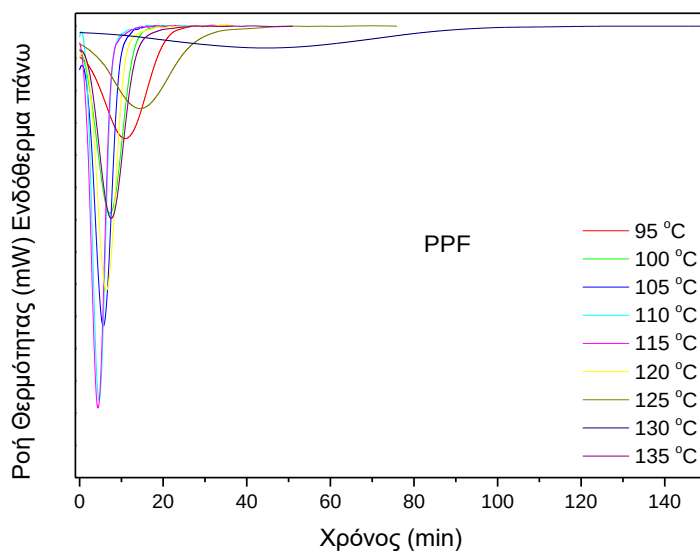
Εικόνα 8.49: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης του συμπολυεστέρα PPTF 92-8 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.



Εικόνα 8.50: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης του συμπολυεστέρα PPTF 84-16 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

8.5.5.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του ομοπολυεστέρα PPF

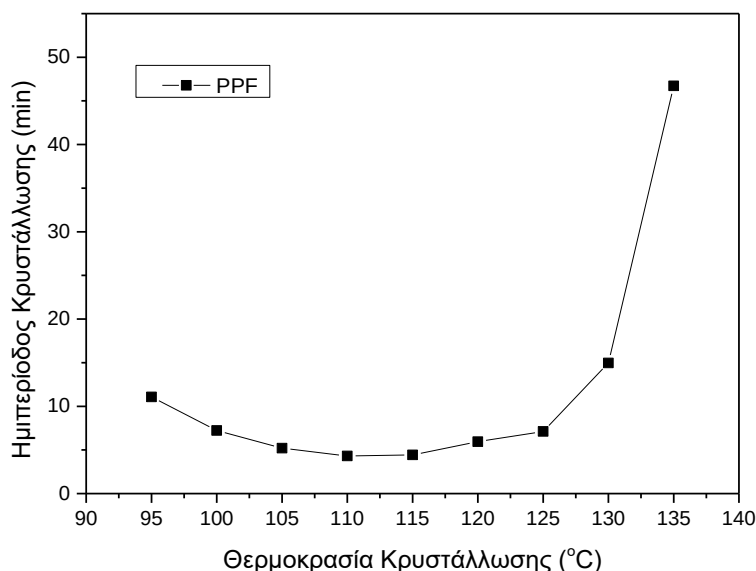
Τέλος, μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση του ομοπολυεστέρα PPF από το τήγμα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 95 °C έως τους 135 °C, όπως φαίνονται και από την Εικόνα 8.51.



Εικόνα 8.51: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης του ομοπολυεστέρα PPF στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

Επειδή έχει καλυφθεί ένα μεγάλος εύρος θερμοκρασιών, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης όχι μόνο, εντάσσονται στις περιοχές όπου υπερτερεί η, αλλά και στις

περιοχές όπου υπερτερεί η πυρήνωση, οπότε οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης δεν γίνονται πιο ευρείες με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης γι' αυτόν τον λόγο. Στην Εικόνα 8.52 απεικονίζονται οι ημιπερίοδοι χρόνοι κρυστάλλωσης του PPF για τις θερμοκρασίες που αναγράφονται.

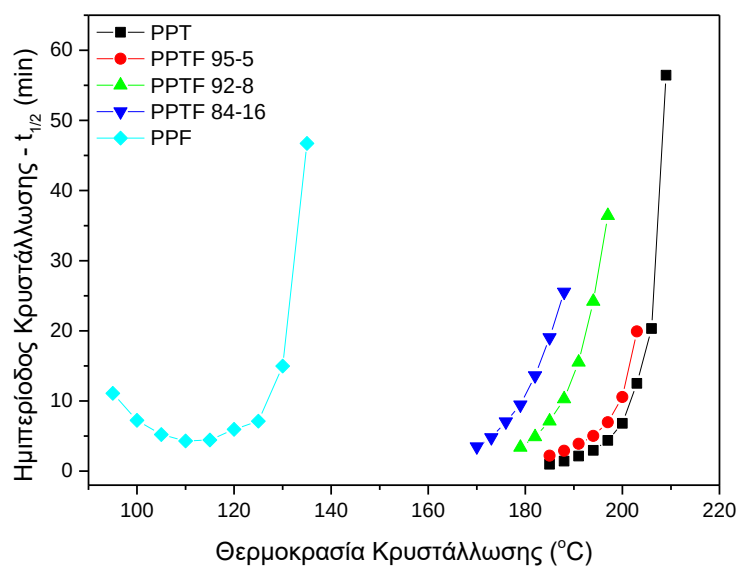


Εικόνα 8.52: Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης του ομοπολυεστέρα PPF συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση.

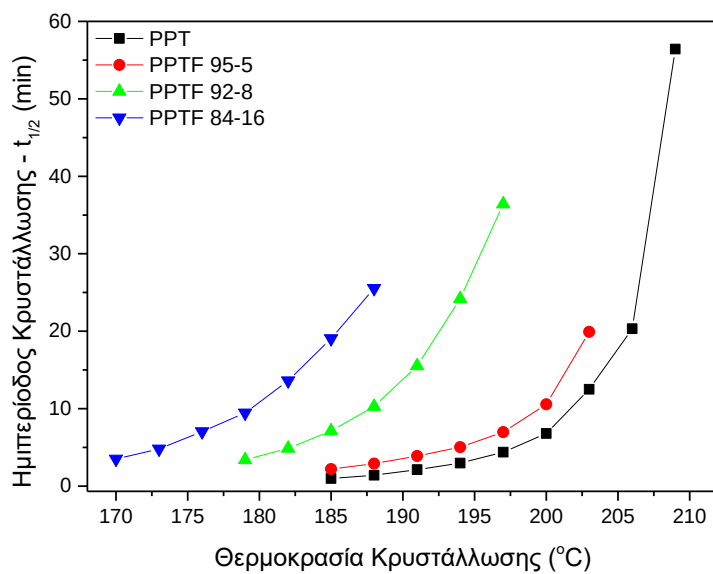
8.5.5.i Αποτελέσματα – Συζήτηση της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

Στην προηγούμενη παράγραφο μελετήθηκε η συμπεριφορά των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 κάτω από ισόθερμες συνθήκες σε ποικίλες θερμοκρασίες. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τα παραπάνω υλικά. Όπως ήταν αναμενόμενο οι $t_{1/2}$ για τους συμπολυεστέρες είναι μεγαλύτεροι από το PPT εξαιτίας της αυξημένης ασυμμετρίας τους συγκριτικά με το PPT. Βέβαια επειδή στο διάγραμμα απεικονίζονται και οι αντίστοιχοι χρόνοι του PPF, καλύπτεται ένα μεγάλος εύρος θερμοκρασιών και δεν γίνεται κατευθείαν αντιληπτό αυτό το συμπέρασμα. Παρατηρείται λοιπόν, πως οι συμπολυεστέρες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PF μονάδες κρυσταλλώνονται πιο αργά.

Η υπέρψυξη ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), είναι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην κρυστάλλωση των πολυμερών. Ουσιαστικά όταν αυξάνεται η T_c , η υπέρψυξη μειώνεται, οπότε και ο ρυθμός κρυστάλλωσης επιβραδύνεται εκθετικά για το εκάστοτε υλικό, όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 8.53, ενώ στην Εικόνα 8.54 παρουσιάζεται η μεγεθυμένη περιοχή των συμπολυεστέρων PPTF και ομοπολυεστέρα PPT.



Εικόνα 8.53: Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης των ομοπολυεστέρων PPT, PPF και συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8, 84-16 συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση.

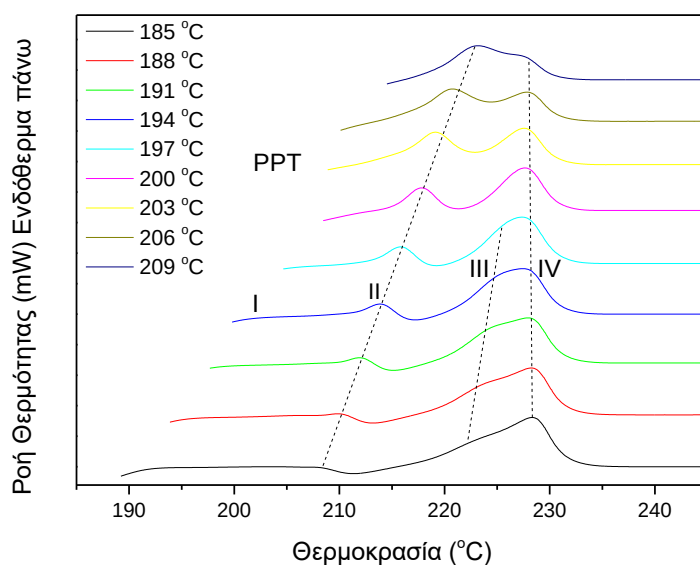


Εικόνα 8.54: Μεγεθυμένη περιοχή θερμοκρασιών των συμπολυεστέρων PPTF και ομοπολυεστέρα PPT της ημιπερίοδου κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση.

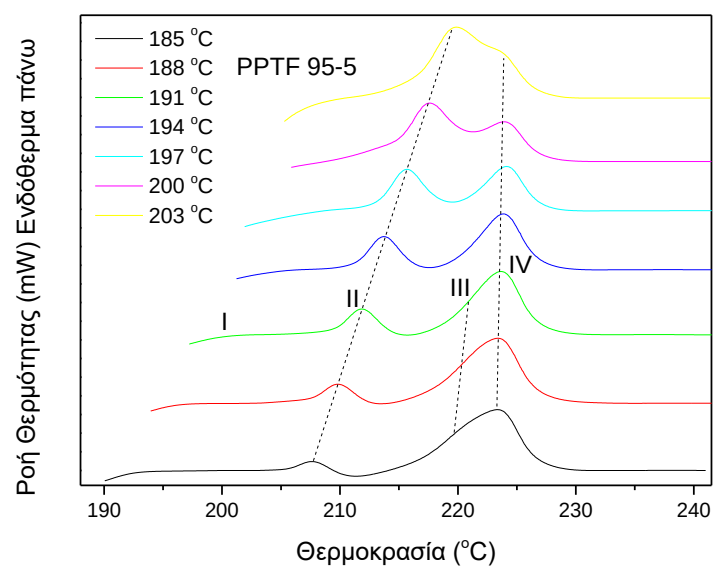
8.5.6 Μελέτη τη πολλαπλότητα τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF

Μελετήθηκε η πολλαπλότητα τήξης των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPT, PPF μέσω DSC με θέρμανση στους 20 °C/min μετά από τη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες που αναγράφονται στα θερμογράμματα.

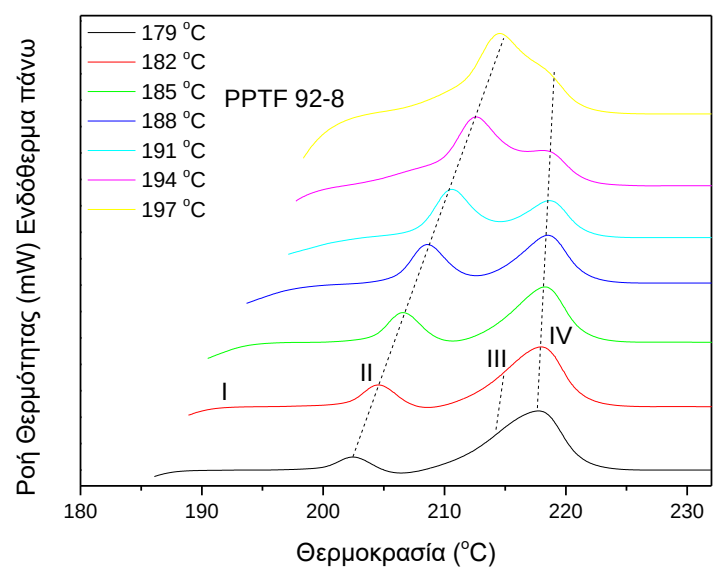
Στην Εικόνα 8.55 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC του PPT μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Παρατηρείται ότι εμφανίζονται τέσσερις τύπου κορυφές σε όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης εκτός από την περίπτωση του PPTF 84-16. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, προκύπτει η κορυφή I η οποία, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, είναι η κορυφή ανόπτοσης και αντιστοιχεί στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων, οι κορυφές II/III αντιστοιχούν στην τήξη των δευτερογενών κρυστάλλων και η κορυφή IV όπου σχετίζεται με την ανακρυστάλλωση και την τελειοποίηση των κρυστάλλων κατά τη θέρμανση. Παρατηρείται ότι από τους 197 °C (T_c) και πάνω οι κορυφές II και III ενσωματώνονται, μέχρις ότου να υφίσταται πλέον μία ευρεία κορυφή στους 209 °C (T_c), η οποία προκύπτει από την ενοποίηση κρυστάλλων διαφορετικής θερμοδυναμικής σταθερότητας. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται στις περιπτώσεις των συμπολυεστέρων PPTF 95-5 και PPTF 92-8 (Εικόνα 8.56 και 8.57 αντίστοιχα). Φαίνεται όμως ότι η κορυφή II και στις δύο περιπτώσεις είναι πιο έντονη συγκριτικά με αυτήν του PPT, γεγονός που σχετίζεται με την παρουσία των PF μονάδων στην κύρια επαναλαμβανόμενη μακρομοριακή αλυσίδα. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης φαίνεται ευδιάκριτα ο πλήρης διαχωρισμός των κορυφών, οι οποίες ενοποιούνται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Στα υπόλοιπα θερμογράμματα που αντιστοιχούν στους συμπολυεστέρες PPTF 84-16 (Εικόνα 8.58), ο φουρανικός δακτύλιος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις κορυφές τήξης που προκύπτουν.



Εικόνα 8.55: Θερμογράμματα DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPT στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

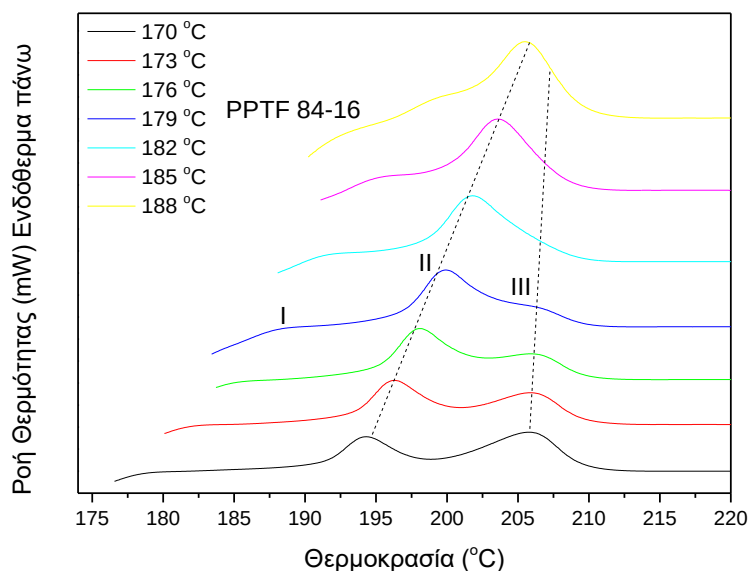


Εικόνα 8.56: Θερμογράμματα DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPTF 95-5 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.



Εικόνα 8.57: Θερμογράμματα DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPTF 92-8 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

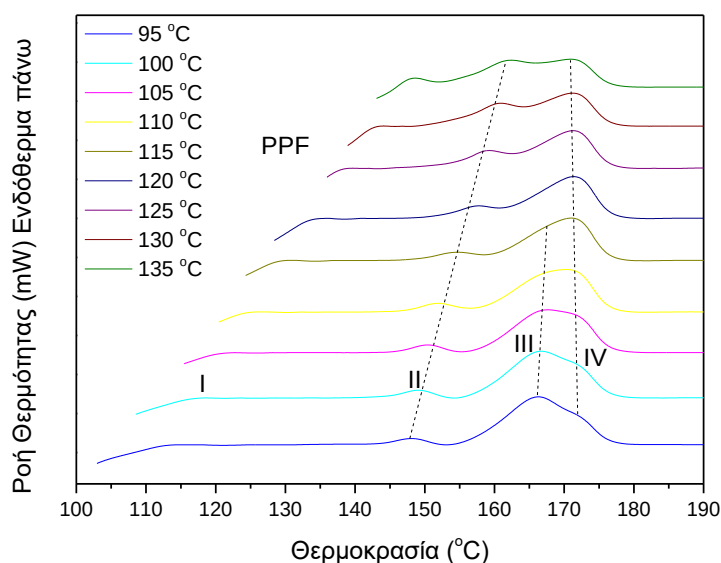
Πιο συγκεκριμένα κατά τη θέρμανση του συμπολυεστέρα PPTF 84-16 μετά την ισόθερμη κρυστάλλωσή του (Εικόνα 8.58), η κορυφή II είναι εμφανώς μεγαλύτερης έντασης από την κορυφή III, άρα και η ενθαλπία τήξης θα είναι σαφώς υψηλότερη, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η κορυφή III εξαφανίζεται πλήρως και επικρατεί η κορυφή II.



Εικόνα 8.58: Θερμογράμματα DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPTF 84-16 στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

Στην Εικόνα 8.59 παρουσιάζονται οι κορυφές τήξης κατά τη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του ομοπολυεστέρα PPF. Φαίνεται πως εμφανίζονται στις μικρότερες θερμοκρασίες ισόθερμης κρυστάλλωσης τέσσερις κορυφές, I, II, III και IV. Η κορυφή I ξεκινάει περίπου από τους 115 °C φτάνοντας μέχρι τους 145 °C κατά την ανώτερη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης. Αντίστοιχα και η κορυφή II μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η κορυφή III εμφανίζεται μέχρι τους 115 °C, ενώ μετέπειτα ενσωματώνεται με την κορυφή IV. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [111], ο ομοπολυεστέρας εμφανίζει δύο τύπους κρυστάλλων PPF (α - και β - κρύσταλλοι), ενώ η τέταρτη κορυφή (IV) εμφανίζεται μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση στους 135 °C, οπότε ίσως η ύπαρξη της κορυφής IV στις χαμηλές θερμοκρασίες ισόθερμης κρυστάλλωσης να σχετίζεται περισσότερο με την μη επαρκή τήξη των κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης, παρά με την ύπαρξη κρυστάλλων διαφορετικής θερμοδυναμικής σταθερότητας.

Γενικότερα, η ενδόθερμη κορυφή I, συνήθως εμφανίζεται 10 – 20 °C πάνω από την T_c . Η κορυφή αυτή σχετίζεται με την κινητοποίηση δύσκαμπτων άμορφων περιοχών, ειδικά μετά από παρατεταμένους χρόνους κρυστάλλωσης σε χαμηλές T_c s.



Εικόνα 8.59: Θερμογράμματα DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPF στις θερμοκρασίες που υποδεικνύονται.

Η δεύτερη ενδόθερμη κορυφή τήξης (II), σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων, ή ίσως και λόγω της ανόπτωσης, οι οποίοι φυσικά αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπως επίσης και η αντίστοιχη ενθαλπία τήξης σε υψηλότερες τιμές, διότι η αναδιοργάνωση και ανάπτυξη των πρωτογενών πυκνότερων στρωμάτων των λαμέλλων, κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι ελάσσονος σημασίας. Τέλος η ενδόθερμη κορυφή τήξης III, αποδίδεται, για τα πολυμερή που χαρακτηρίζονται με έναν τύπο κρυστάλλων, στην τήξη των λαμέλλων που ανακρυσταλλώνονται από το τήγμα κατά τη θέρμανση και εμφανίζεται σε θερμοκρασίες ανεξάρτητα από τη T_c [25].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, ότι καθώς ένα πολυμερές έχει την δυνατότητα να κρυσταλλώνεται σε χαμηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία στην οποία επικρατεί ακόμα η διάχυση και όχι η πυρήνωση), η σταθερότητα των κρυστάλλων φυσικά και μειώνεται, οπότε και οι λαμέλλες και τα φυλλίδια που σχηματίζονται να χαρακτηρίζονται από μικρότερο πάχος κρυστάλλου και όπως αναμένεται μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια. Σαν αποτέλεσμα, να πραγματοποιείτε μερική τήξη και έντονη ανακρυστάλλωση, καθώς ο χρόνος για την τήξη των κρυστάλλων είναι μεγαλύτερος, οπότε και η ανακρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε μεγαλύτερο βαθμό και θα επηρεάζει την κορυφή τήξης III ακόμα περισσότερο. Ενώ, σε μεγαλύτερες T_c s οι δομές των κρυστάλλων που προκύπτουν είναι θερμοδυναμικά σταθερότερες, άρα και οι αντίστοιχες κορυφές τήξης (II) θα μεταβαίνουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπως και παρατηρείτε σε όλες τις περιπτώσεις, με την ανακρυστάλλωση να περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό.

9^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων από το διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη μέσω της πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων. Οι μοριακές αναλογίες των συμπολυεστέρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι PPTF 95-5, 90-10, 80-20, 60-40, 50-50, 10-90 και 5-95, κατά τη φασματοσκοπική μελέτη μέσω $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ ταυτοποιήθηκαν οι δομές τους και προσδιορίστηκαν οι πραγματικές μοριακές αναλογίες των συμπολυεστέρων και βρέθηκαν να είναι οι PPTF 95-5, 92-8, 84-16, 70-30, 59-41, 15-85 και 7-93. Από τα φάσματα NMR και τις ολοκληρώσεις των κορυφών των πρωτονίων των PF (propylene furanoate) και PT (propylene terephthalate) μονάδων βρέθηκε πως η κατανομή των μονάδων αυτών στην μακρομοριακή αλυσίδα είναι τυχαία. Με την χρήση του FTIR, επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα του NMR σχετικά με τις δομές των υλικών. Οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές ήταν η μία στους 1579 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{C}$ του φουρανικού δακτυλίου και φυσικά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των PF μονάδων, αυξάνεται και η ένταση της κορυφής, ενώ η δεύτερη είναι μία μικρής έντασης κορυφή, στους 3121 cm^{-1} , της οποίας η ένταση μεγαλώνει ευδιάκριτα από τον συμπολυεστέρα PPTF 92-8 προς τον ομοπολυεστέρα PPF, καθώς αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού $=\text{C}-\text{H}$ του φουρανικού δακτυλίου. Επίσης μέσω τις ιξωδομετρίας βρέθηκαν πως τα υλικά έχουν μεγάλα μοριακά βάρη.

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X ευρείας γωνίας (WAXD) βρέθηκε πως ο συμπολυεστέρας PPTF 59-41 έχει άμορφο χαρακτήρα, ενώ οι υπόλοιποι συμπολυεστέρες και ομοπολυεστέρες κρυσταλλώνονται, φυσικά με διαφορές στο βαθμό κρυσταλλικότητας και πιο συγκεκριμένα παρουσιάζουν ελάχιστο στις ενδιάμεσες συστάσεις. Η μελέτη με DSC φανέρωσε πως οι συμπολυεστέρες είναι τυχαία συμπολυμερή και επικρατεί ο ισομορφισμός, καθώς παρουσιάζουν ελάχιστο στις τιμές των T_m , ΔH_m και στον απόλυτο βαθμό κρυσταλλικότητας που προσδιορίστηκε μέσω του DSC αλλά και μέσω της WAXD, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ενώ αποτελεί και μία επιπλέον ένδειξη ότι είναι τυχαία συμπολυμερή το γεγονός ότι παρουσιάζουν μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Κατά τη πρώτη θέρμανση με $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, για τα δείγματα των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων, που είναι κρυσταλλωμένα από το τήγμα (όπως συντέθηκαν) έδειξε πως όλα τα δείγματα είναι ημικρυσταλλικά εκτός από τον συμπολυεστέρα PPTF 59-41. Μετά από απότομη ψύξη των δειγμάτων και θέρμανση με $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, τα αποτελέσματα έδειξαν πως μόνο το PPT και οι συμπολυεστέρες PPTF 95-5, 92-8, 84-16 κρυσταλλώνονται, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρέμειναν άμορφα. Οι τιμές του T_g και της T_{cc} , ακολούθησαν την τάση της περιεκτικότητας του φουρανικού δακτυλίου στους συμπολυεστέρες, καθώς με την αύξηση των PF μονάδων, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας, αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίασε και τη εξώθερμη κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης. Ανάλογα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι κρυσταλλώσεις από το τήγμα, με τη T_c να αυξάνεται με την αύξηση των PF μονάδων

στις μακρομοριακές αλυσίδες των συμπολυεστέρων. Οι αντίστοιχες ενθαλπίες κρυστάλλωσης, ΔH_{cc} και ΔH_c , μειώθηκαν με την αύξηση των PF μονάδων, επειδή με αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται η τελειότητα των κρυστάλλων εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζουν οι πολυεστέρες από FDCA να κρυσταλλώνονται από την στιγμή που παρουσιάζουν αυξημένη ασυμμετρία συγκριτικά με τους πολυεστέρες από το TPA. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία εκτενής μελέτη των θερμικών μεταβάσεων των ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων PPTF 95-5, 92-8 και 84-16 κάτω από ισόθερμες και μη συνθήκες, όπως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση απότομα ψυγμένων δειγμάτων, η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση των απότομα ψυγμένων δειγμάτων, εφαρμόστηκαν ποικίλοι ρυθμοί θέρμανσης και όπως στην περίπτωση των 20 °C/min, σε όλους τους ρυθμούς παρατηρείται η εξίσου μεταβολή των τιμών T_g , T_{cc} και ΔH_{cc} . Στη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης έδειξαν πως οι συμπολυεστέρες κρυσταλλώνονται πιο αργά με την προσθήκη των PF μονάδων στην μακρομοριακή αλυσίδα του PPT, εξαιτίας της μειωμένης συμμετρίας που παρουσιάζουν. Όσον αφορά την πολλαπλότητα των θερμοκρασιών τήξης στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και στην ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, φάνηκαν τρεις, αλλά και έως τέσσερις κορυφές αντίστοιχα. Τέλος, οι συμπολυεστέρες που κρυσταλλώνονται έχουν μικρότερη θερμοκρασία τήξης από το PPT μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά τη σύνθεσή τους. Ουσιαστικά οι συμπολυεστέρες παρουσιάζουν θερμικές μεταβάσεις που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, καθιστώντας υποσχόμενη την εφαρμογή τους ως ίνες, αλλά και στον κλάδο της συσκευασίας τροφίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. J.Crawford R, J.Martin P. *Plastics Engineering*.; 2020. doi:10.1016/B978-0-08-100709-9.00001-7
2. *Plastics—the Facts 2020*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2020.
3. Ainali NM, Kalaronis D, Kontogiannis A, et al. Science of the Total Environment Microplastics in the environment: Sampling, pretreatment, analysis and occurrence based on current and newly-exploited chromatographic approaches. *Sci Total Environ*. 2021;794:148725. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148725
4. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. 2017:3-8.
5. Papageorgiou GZ. Thinking Green: Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Polymers*. 2018;10(952):1-5. doi:10.3390/polym10090952
6. Nagel B, Dellweg H, Gierasch LM. Glossary for Chemist of Terms Used In Biotechnology. *IUPAC*. 1992;64(1):143-168.
7. Sheldon RA, Brady D. Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future. *Chem Eur*. 2022;202102628:1-20. doi:10.1002/cssc.202102628
8. Jong E De, Jungmeier G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. In: *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*.; 2015:3-33.
9. Horváth IT. Introduction: Sustainable Chemistry. *Am Chem Soc*. 2018;118:369-371. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00721
10. Bugge MM, Hansen T, Klitkou A. What Is the Bioeconomy? A Review of the Literature. *Sustainability*. 2016;8(691):1-22. doi:10.3390/su8070691
11. Fagnani DE, Tami JL, Copley G, et al. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Redefining Sustainable Polymers. 2021;10:1-13. doi:10.1021/acsmacrolett.0c00789
12. Sousa AF, Patrício R, Terzopoulou Z, et al. Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts. *Green Chem*. 2021;23(22):8795-8820. doi:10.1039/d1gc02082j
13. Chuah HH. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3.; 2001
14. Um Y, Kim K-D. *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*.; 2013. doi:https://doi.org/10.1002/9781118642047.ch21
15. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Tsanaktsis V, et al. Synthesis of the bio-based polyester poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate). Comparison of thermal behavior and solid state structure with its terephthalate and naphthalate homologues. *Polymer*. 2015;62:28-38. doi:10.1016/j.polymer.2015.01.080

16. Terzopoulou Z, Karakatsianopoulou E, Kasmi N, et al. Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation. *Polym Chem.* 2017;8(44):1-34. doi:10.1039/C7PY01171G
17. Ezquerra T, Siracusa V, Guidotti G, et al. Fully Biobased Superpolymers of 2,5-Furandicarboxylic Acid with Different Functional Properties: From Rigid to Flexible, High Performant Packaging Materials. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(25):9558-9568. doi:10.1021/acssuschemeng.0c02840
18. Bruijninx PCA. Across the Board: Pieter Bruijninx. *ChemSusChem.* 2016;9:1058-1060. doi:10.1002/cssc.201600581
19. Kim H, Lee S, Ahn Y, et al. Sustainable production of bioplastics from lignocellulosic biomass: techno-economic analysis and life-cycle assessment. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(33):12419-12429. doi:10.1021/acssuschemeng.0c02872
20. Zoi Terzopoulou; Lazaros Papadopoulos; Alexandra Zamboulis; et al. Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review. *Polymers.* 2020;12(1209):1-51. doi:10.3390/polym12061209
21. Papageorgiou DG, Tsetso I, Ioannidis RO, et al. A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Aliphatic Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Blends. *Polymers.* 2021;13(1070):1-19. doi:10.3390/polym13071070
22. Καραγιαννίδης ΓΠ, Σιδερίδου ΕΔ. Χημεία Πολυμερών. Εκδόσεις ΖΗΤΗ; 2010.
23. Καραγιαννίδης ΓΠ, Σιδερίδου ΕΔ, Αχιλιάς ΔΣ, Μπικιάρης ΔΝ. Τεχνολογία Πολυμερών. Εκδόσεις ΖΗΤΗ; 2009.
24. Scheirs J, Long TE. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters.*; 2004. doi:10.1002/0470090685
25. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Bikiaris DN. Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: Thermal behavior comparison with PET and PEN. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16:7946--7958. doi:10.1039/c4cp00518j
26. Thomas S, Visakh PM, eds. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*, 3.; 2011. doi:10.1002/9781118104729
27. Karayannidis GP, Achilias DS. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Macromol Mater Eng.* 2007;(292):128-146. doi:10.1002/mame.200600341
28. Desborough IJ, Hall IH, Neisser JZ. The structure of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer.* 1979;20(5):545-552. doi:10.1016/0032-3861(79)90163-0
29. Ward IM, Wilding MA, Brody H. The Mechanical Properties and Structure of Poly(m-methylene Terephthalate) Fibers. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1976;14:263-274. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140206>

30. Bikiaris DN, Papageorgiou GZ, Achilias DS. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym Degrad Stab.* 2006;91(1):31-43. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.030
31. Chuah HH. Crystallization Kinetics of Poly(Trimethylene Terephthalate). *Polym Eng Sci.* 2001;41(2):308-313. doi:https://doi.org/10.1002/pen.10730
32. Achilias DS, Papageorgiou GZ, Karayannidis GP. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(propylene terephthalate). *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2004;42(20):3775-3796. doi:10.1002/polb.20239
33. Supaphol P, Apiwanthanakorn N. Nonisothermal Cold-Crystallization Kinetics of Poly(Trimethylene Terephthalate). *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2004;42(22):4151-4163. doi:10.1002/polb.20276
34. Apiwanthanakorn N, Pitt S, Nithitanakul M. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). *Polym Test.* 2004;23(7):817-826. doi:10.1016/j.polymertesting.2004.03.001
35. Chung W, Yeh W, Hong P. Melting Behavior of Poly(trimethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci.* 2002;83(11):2426-2433. doi:10.1002/app.10206
36. Caldeira C, Vlysidis A, Fiore G, et al. Bioresource Technology Sustainability of food waste biorefinery: A review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment. *Bioresour Technol.* 2020;312:123575. doi:10.1016/j.biortech.2020.123575
37. Roger A, John M, Sheldon RA, et al. Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry. *Chem Rev.* 2018;118(2):801-838. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00203
38. Bruggink A, Schoevaart R, Kieboom T. Concepts of Nature in Organic Synthesis: Cascade Catalysis and Multistep Conversions in Concert. *Org Process Res Dev.* 2003;7(5):622-640. doi:https://doi.org/10.1021/op0340311
39. Sheldon RA. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. *Chem Soc Rev.* 2012;41(4):1437-1451. doi:10.1039/c1cs15219j
40. Cavani F, Centi G, Perathoner S, et al. *Sustainable Industrial Processes.*; 2009
41. Anastas PT, Zimmerman JB. Design Through the 12 Principles of Green Engineering. *Environ Sci Technol.* 2003;37(5):94A-101A. doi:https://doi.org/10.1021/es032373g
42. Georgeson L, Maslin M, Poessinouw M. The global green economy: a review of concepts, definitions, measurement methodologies and their interactions. *Geo Geogr Environ.* 2017;4(1):e00036. doi:10.1002/geo2.36
43. Palencia M, A.Lerma T, Garcés V, et al. Polymer green chemistry: principles of polymer synthetic green chemistry. In: *Eco-Friendly Functional Polymers.* ; 2021:3-22. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821842-6.00012-9
44. Schneiderman DK, Hillmyer MA. 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules.* 2017;50(10):3733-3749. doi:10.1021/acs.macromol.7b00293

45. Nizami AS, Rehan M, Waqas M, et al. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. *Bioresour Technol.* 2017;241:1101-1117. doi:10.1016/j.biortech.2017.05.097
46. Kamm B, Kamm M. Principles of biorefineries. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2004;64(2):137-145. doi:10.1007/s00253-003-1537-7
47. Andre Y, Zhao Z, Yoshida A, et al. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2020;117:109486. doi:10.1016/j.rser.2019.109486
48. Lucia LA, Argyropoulos DS, Adamopoulos L, et al. Chemicals and energy from biomass. *Can J Chem.* 2006;84(7):960-970. doi:10.1139/V06-117
49. Clark JH, Deswarte FEI. *Introduction to Chemicals from Biomass.*; 2008. doi:10.1002/9780470697474
50. Brodin M, Vallejos M, Tanase M, et al. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics - A review. *J Clean Prod.* 2017;162:646-664. doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.209
51. Isikgor FH, Becer CR. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem.* 2015;6(25):4497-4559. doi:10.1039/c5py00263j
52. Fatma S, Hameed A, Noman M, et al. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Bioenergy Source for the Future. *Protein Pept Lett.* 2018;25(2):148-163. doi:10.2174/0929866525666180122144504
53. Werpy TA, Holladay J, White JF. *Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas.* Natl Renew Energy Lab Golden, CO, USA. 2004. doi:10.2172/926125
54. Gandini A, Lacerda TM. Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives †. *Molecules.* 2022;27(1):1-26. doi:10.3390/molecules27010159
55. Chernyshev VM, Kravchenko OA, Ananikov P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. *Russ Chem Rev.* 2017;86(5):357-387. doi:10.1070/RCR4700
56. Mülhaupt R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. *Macromol Chem Phys.* 2013;214(2):159-174. doi:https://doi.org/10.1002/macp.201200439
57. Miller SA. Sustainable polymers: Opportunities for the next decade. *ACS Macro Lett.* 2013;2(6):550-554. doi:10.1021/mz400207g
58. European bioplastics. Published 2021. <https://www.european-bioplastics.org/market/>
59. European bioplastics. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
60. Storz H, Vorlop K. Bio-based plastics: status, challenges and trends. *Landbauforsch Volkenrode.* 2013;63(4):321-332. doi:10.3220/LBF

61. Thi H, Nguyen H, Qi P, et al. The quest for high glass transition temperature bioplastics. *J Mater Chem A*. 2018;6(20):1-34. doi:10.1039/C8TA00377G
62. Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties — From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers*. 2021;13(11):1822. doi:10.3390/polym13111822
63. Zhu Y, Romain C, Williams CK. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*. 2016;540(7633):354-362. doi:10.1038/nature21001
64. Wang Z, Ganewatta MS, Tang C. Sustainable Polymers from Biomass: Bridging Chemistry with Materials and Processing. *Prog Polym Sci*. 2020;101:101197. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.101197
65. Xanthopoulou E, Zamboulis A, Terzopoulou Z, et al. Effectiveness of esterification catalysts in the synthesis of poly(Ethylene vanillate). *Catalysts*. 2021;11(7):822. doi:10.3390/catal11070822
66. Xanthopoulou E, Terzopoulou Z, Zamboulis A, et al. Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester. *ACS Sustain Chem Eng*. 2021;9(3):1383–1397. doi:10.1021/acssuschemeng.0c08346
67. Siracusa V, Blanco I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*. 2020;12(8):1641. doi:10.3390/polym12081641
68. Xiao B, Zheng M, Pang J, et al. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) from Biomass-Based Ethylene Glycol: Effects of Miscellaneous Diols. *Ind Eng Chem Res*. 2015;54(22):5862–5869. doi:10.1021/acs.iecr.5b00487
69. The Coca Cola Company Website. <http://www.coca-colacompany.com/plantbottle%02technology>
70. Collias DI, Harris AM, Nagpal V, et al. Biobased Terephthalic Acid Technologies: A Literature Review. *Ind Biotechnol*. 2014;10(2):91-105. doi:10.1089/ind.2014.0002
71. Cespi D, Passarini F, Cavani F, et al. Terephthalic acid from renewable sources: early stage sustainability analysis of a bio-PET precursor. *Green Chem*. 2019;21(4):885-896. doi:10.1039/C8GC03666G
72. Andreeßen C, Steinbüchel A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2019;103(1):143-157. doi:10.1007/s00253-018-9483-6
73. DuPont Sorona® - The Sorona® story. Published 2018. <https://sorona.com/our-story>
74. Kim C, Lee H, et al. Small Current but Highly Productive Synthesis of 1,3-Propanediol from Glycerol by an Electrode-Driven Metabolic Shift in *Klebsiella pneumoniae* L17. *ChemSusChem*. 2020;13(3):564-573. doi:10.1002/cssc.201902928

75. Iwata T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angew Chemie Int Ed.* 2015;54(11):3210-3215. doi:10.1002/anie.201410770
76. Zhang J, Liu Y, Qi Z, et al. Progress in the synthesis and properties of 2,5-furan dicarboxylate based polyesters. *BioResources.* 2020;15(2):4502-4527. doi:10.15376/biores.15.2.4502-4527
77. Gandini A, Belgacem MN. FURANS IN POLYMER CHEMISTRY. *Prog Polym Sci.* 1997;22(97):1203-1379. doi:10.1016/S0079-6700(97)00004-X
78. Gandini A, Coelho D, Gomes M, et al. Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress†. *J Mater Chem.* 2009;19(45):8656-8664. doi:10.1039/b909377j
79. Gandini A, Lacerda TM. Furan Polymers: State of the Art and Perspectives. *Macromol Mater Eng.* 2022;307(6):1-17. doi:10.1002/mame.202100902
80. Sousa AF, Vilela C, Fonseca AC, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency. *Polym Chem.* 2015;6(33):5961-5983. doi:10.1039/c5py00686d
81. Guigo N, Jérôme F, Sousa AF. Biobased furanic derivatives for sustainable development. *Green Chem.* 2021;23(24):9721-9722. doi:10.1039/d1gc90124a
82. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Terzopoulou Z, et al. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur Polym J.* 2016;83:202-229. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004
83. Loos K, Zhang R, Pereira I, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Front Chem.* 2020;8:1-18. doi:10.3389/fchem.2020.00585
84. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, et al. Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate). *Polymer.* 2014;55(16):3846-3858. doi:10.1016/j.polymer.2014.06.025
85. Tsanaktsis V, Terzopoulou Z, Nerantzaki M, et al. New poly(pentylene furanoate) and poly(heptylene furanoate) sustainable polyesters from diols with odd methylene groups. *Mater Lett.* 2016;178:64-67. doi:10.1016/j.matlet.2016.04.183
86. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, et al. Furan-based polyesters from renewable resources : Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate). *Eur Polym J.* 2015;67:383-396. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.08.031
87. Bikiaris DN, Papageorgiou GZ. Sustainable thermoplastics from renewable resources: Thermal behavior of poly(1,4-cyclohexane dimethylene 2,5-furandicarboxylate). *Eur Polym J.* 2019;112:1-14. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.12.026
88. Tsanaktsis V, Terzopoulou Z, Exarhopoulos S, et al. Sustainable, eco-friendly polyesters synthesized from renewable resources: preparation and thermal characteristics of poly(dimethyl-propylene furanoate). *Polym Chem.*

- 2015;6:8284-8296. doi:10.1039/C5PY01367D
89. Papageorgiou GZ, Guigo N, Tsanaktis V, et al. On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated scanning calorimetry. *Eur Polym J*. 2015;68:115-127. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.011
 90. Tsanaktis V, Bikiaris DN, Guigo N, et al. Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid. *RSC Adv*. 2015;5(91):74592-74604. doi:10.1039/C5RA13324F
 91. Papageorgiou DG, Guigo N, Tsanaktis V, et al. Fast crystallization and melting behavior of a long-spaced aliphatic furandicarboxylate bio-based polyester, the poly(dodecylene 2,5-furanoate). *Ind Eng Chem Res*. 2016;55(18):5315–5326. doi:10.1021/acs.iecr.6b00811
 92. Jong E De, Sipos L, Gruter GM. Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters A Versatile Building Block for a Very. *ACS Symp Ser*. 2012;1105(1-13). doi:10.1021/bk-2012-1105.fw001
 93. Fei X, Wang J, Zhang X, et al. Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA). *Polymers*. 2022;14(3):625.
 94. Zhang J, Li J, Tang Y, et al. Advances in catalytic production of bio-based polyester monomer 2,5-furandicarboxylic acid derived from lignocellulosic biomass. *Carbohydr Polym*. 2015;130(5):420-428. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.028
 95. Motagamwala AH, Won W, Sener C, et al. Toward biomass-derived renewable plastics :Production of 2 ,5-furandicarboxylic acid from fructose. *Appl Sci Eng*. 2018;4(1):1-8. doi:10.1126/sciadv.aap9722
 96. Zhao SX, Liu D, Sajid M. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes. *Green Chem*. 2018;20(6):5427-5453. doi:10.1039/c8gc02680g
 97. Laura M, Lorenzo D. Thermal Properties of Bio-Based Polymers.; 2019. doi:https://doi.org/10.1007/12_2019_51.
 98. Kim H, Lee S, Ahn Y, et al. Sustainable Production of Bioplastics from Lignocellulosic Biomass: Technoeconomic Analysis and Life-Cycle Assessment. *ACS Sustain Chem Eng*. 2020;8(33):12419–12429. doi:10.1021/acssuschemeng.0c02872
 99. Fei X, Wang J, Zhu J, et al. Biobased Poly(ethylene 2,5-furanoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable One in the Polymer Industry. *ACS Sustain Chem Eng*. 2020;8(23):8471-8485. doi:10.1021/acssuschemeng.0c01862
 100. Wang J-G, Liu X-Q, Zhu J. From Furan to High Quality Bio-based Poly(ethylene furandicarboxylate). *Chinese J Polym Sci*. 2018;36(8):720–727. doi:10.1007/s10118-018-2092-0
 101. LG K, FM M. X-ray study of poly (ethylene furan-2, 5-dicarboxylate) structure.

- Vysok Soedin Ser B Kratk Soobshcheniya. 1968;10:305–306.
102. Mao Y, Kriegel RM, Bucknall DG. The crystal structure of poly (ethylene furanoate). *Polymer*. 2016;102:308-314. doi:10.1016/j.polymer.2016.08.052
 103. Maini L, Gigli M, Gazzano M, et al. Structural Investigation of Poly(ethylene furanoate) Polymorphs. *Polym*. 2018;10(3):296. doi:10.3390/polym10030296
 104. Papageorgiou GZ, Nikolaidis G, Ioannidis RO, et al. A Step Forward in Thermoplastic Polyesters: Understanding the Crystallization and Melting of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF). *ACS Sustain Chem Eng*. 2022;10(21):7050–7064. doi:10.1021/acssuschemeng.2c00995
 105. Burgess SK, Leisen JE, Kraftschik BE, et al. Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*. 2014;47(4):1383-1391. doi:10.1021/ma5000199
 106. Pouloupoulou N, Smyrnioti D, Nikolaidis GN, et al. Sustainable Plastics from Biomass: Blends of Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Polymers (Basel)*. 2020;12(1):225. doi:10.3390/polym12010225
 107. Pouloupoulou N, Pipertzis A, Kasmi N, et al. Green polymeric materials: On the dynamic homogeneity and miscibility of furan-based polyester blends. *Polymer (Guildf)*. 2019;174:187-199. doi:10.1016/j.polymer.2019.04.058
 108. Tsanaktsis V, Vouvoudi E, Papageorgiou GZ, et al. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2015;112:369-378. doi:10.1016/j.jaap.2014.12.016
 109. Papadopoulos L, Xanthopoulou E, Nikolaidis GN, et al. Towards high molecular weight furan-based polyesters: Solid state polymerization study of bio-based poly(propylene furanoate) and poly(butylene furanoate). *Materials*. 2020;13(21):1-16. doi:10.3390/ma13214880
 110. Vannini M, Marchese P, Celli A, et al Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity †. *Green Chem*. 2015;17(8):4162-4166. doi:10.1039/c5gc00991j
 111. Poly B, Righetti MC, Marchese P, et al. Polymorphism and Multiple Melting Behavior of Bio-Based Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate). *Biomacromolecules*. 2020;21(7):2622–2634. doi:10.1021/acs.biomac.0c00039
 112. Chen S, Lin S. Preparation of biobased poly (propylene 2,5-furandicarboxylate) fibers: Mechanical , thermal and hydrolytic degradation properties. *J Appl Polym Sci*. 2020;138(18):1-9. doi:10.1002/app.50345
 113. Klonos PA, Papadopoulos L, Papageorgiou GZ, et al. Interfacial Interactions, Crystallization, and Molecular Dynamics of Renewable Poly(Propylene Furanoate) in Situ Filled with Initial and Surface Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene Oxide. *J Phys Chem C*. 2020;124(18):10220-10234. doi:10.1021/acs.jpcc.0c01313
 114. Papadopoulos L, Klonos PA, Tzetzis D, et al. Effects of graphene nanoplatelets

- on crystallization, mechanical performance and molecular dynamics of the renewable poly(propylene furanoate). *Polymer*. 2020;189:122172. doi:10.1016/j.polymer.2020.122172
115. Wang K, Zhang K, Jiang Z, et al. Biobased Poly(1,3-propylene 2,5-furandicarboxylate)-Carbon Nanotubes Nanocomposites with Enhanced Thermal, Mechanical Properties and Crystallization Behavior. *J Polym Environ*. 2022;30(2):555-561. doi:10.1007/s10924-021-02222-2
 116. Pouloupoulou N, Kasmi N, Bikiaris DN, et al. Sustainable Polymers from Renewable Resources: Polymer Blends of Furan-Based Polyesters. *Macromol Mater Eng*. 2018;303(8):1800153. doi:10.1002/mame.201800153
 117. Pouloupoulou N, Kasmi N, Siampani M, et al. Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(alkylene furanoate)/Poly(alkylene terephthalate) (PAF/PAT) Blends. *Polymers*. 2019;11(3):556. doi:10.3390/polym11030556
 118. Shrivastava A. Introduction to Plastics Engineering.; 2018. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2
 119. Terzopoulou Z, Tsanaktsis V, Bikiaris DN, et al. Biobased poly(ethylene furanoate-co-ethylene succinate) copolyesters: solid state structure, melting point depression and biodegradability. *RSC Adv*. 2016;6(87):84003-84015. doi:10.1039/c6ra15994j
 120. Zubkiewicz A, Szymczyk A, Sablong RJ, et al. Bio-based aliphatic/aromatic poly(trimethylene furanoate/sebacate) random copolymers: Correlation between mechanical, gas barrier performances and compostability and copolymer composition. *Polym Degrad Stab*. 2022;195:109800. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109800
 121. Wang G, Hou M, Jiang M, et al. Poly(propylene naphthalate-co-propylene 2,5-furandicarboxylate)s derived from bio-based 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA): Synthesis, characterization and thermo-mechanical properties. *Polym Degrad Stab*. 2020;179:109244. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109244
 122. Zhang M, Guo B, Xu J. A Review on Polymer Crystallization Theories. *Crystals*. 2017;7(4):1-37. doi:10.3390/cryst7010004
 123. Pielichowski K, Pielichowska K. Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments.; 2022. doi:10.1002/9783527828692.ch6
 124. Xu J, Reiter G. Concepts of Nucleation in Polymer Crystallization. *Crystals*. 2021;11(304):1-19. doi:10.3390/cryst11030304
 125. Cheng JJ, Polak MA, Penlidis A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Tunn Undergr Sp Technol*. 2011;26(4):582-593. doi:10.1016/j.tust.2011.02.003
 126. Πουλοπούλου Ν. Διπλωματική Διατριβή. Παρασκευή και χαρακτηρισμός μιγμάτων του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού 1,4-βουτυλενεστέρα). 2020.
 127. Piorkowska E, Rutledge GC. Handbook of Polymer Crystallization.; 2013. doi:10.1002/9781118541838
 128. Flory PJ. Theory of crystallization in copolymers. *Trans Faraday Soc*.

- 1955;51(848):848-857. doi:10.1039/tf9555100848
129. Wendling J, Suter UW. A new model describing the cocrystallization behavior of random copolymers. *Macromolecules*. 1998;31(8):2516-2520. doi:10.1021/ma971506d
 130. Sanchez IC, Eby RK. Crystallization of Random Copolymers. *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*. 1973;77 A(3):353-358. doi:10.6028/jres.077A.023
 131. Guo Q. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*; 2016.
 132. Wunderlich B. Theory of cold crystallization of high polymers. *J Chem Phys*. 1958;29(6):1395-1404. doi:10.1063/1.1744729
 133. Jacobsen NE. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*; 2007. doi:10.1002/9780470173350
 134. Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Vol 8.; 2005. doi:10.1002/0470011149
 135. Solomon OF, Ciuta IZ. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *J Appl Polym Sci*. 1962;6:683-686.
 136. Βλεσσίδης Α. *Αναλυτικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού Στερεών Και Εφαρμογές*; 2015.
 137. Bunaciu AA, Udriștioiu EG, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem*. 2015;45(4):289-299. doi:10.1080/10408347.2014.949616
 138. Thomas S, Grohens Y, Jyotishkumar P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*; 2015.
 139. Menczel JD, Prime RB. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC). In: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*; 2008:7-239. doi:10.1002/9780470423837
 140. Gabbott P. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In: *Principles and Applications of Thermal Analysis*; 2008:1-50. doi:10.1002/9780470697702
 141. Σκούλικα Σ, Μιχαηλίδης Α. *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*; 2017.
 142. Yamayoto M, Murano M. The Determination of Randomness in Copolyesters by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem*. 1967;5(9):2259-2268. doi:10.1002/pol.1967.150050905

