



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΟΜΟΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ ΤΟΥ
ΒΑΝΙΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ**

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ Χ. ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

2024

Ιωάννινα

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32,

άρθρο 202, παράγραφος 2»

**Για τα παρακάτω στοιχεία μπορείτε να ζητήσετε αναλυτική βεβαίωση από τη Γραμματεία στο didaktoreschem@uoi.gr*

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Συνέλευση: 1019/ 13-07-2020

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Γεώργιος Ζ. Παπαγεωργίου

Μέλη:

Δημήτριος Ν. Μπικιάρης

Δημήτριος Σ. Αχιλιάς

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 13-07-2020

Θέμα: «Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του βανιλικού οξέος»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Συνέλευση: 1106/15-12-2023

1. Παπαγεωργίου Γεώργιος, Καθηγητής
2. Αχιλιάς Δημήτριος, Καθηγητής
3. Μπικιάρης Δημήτριος, Καθηγητής
4. Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής
5. Σίσκος Μιχαήλ, Καθηγητής
6. Τάσης Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής
7. Νικολαΐδης Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα – 10» στις 12-04-2024

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Ιωάννης Χ. Πλακατούρας, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ξανθή Τουτουτζόγλου

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	3
Ευχαριστίες	5
ΜΕΡΟΣ Α	7
Κεφάλαιο 1. Πολυμερικά υλικά	8
1.1. Εισαγωγή.....	8
1.2. Πολυεστέρες.....	8
1.2.1 Ιστορική αναδρομή.....	9
1.2.2 Τρόποι σύνθεσης πολυεστέρων	9
1.2.3 Κατηγορίες πολυεστέρων	10
1.2.4 Τεχνικές πολυμερισμού για την σύνθεση πολυεστέρων	12
Κεφάλαιο 2. Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους	15
2.1 Μετάβαση στην κυκλική οικονομία	15
2.2 Βιοδιυλιστήριο.....	17
2.2.1 Γενικά στοιχεία	17
2.2.2 Κατηγορίες	19
2.2.3 Πλεονεκτήματα	21
2.2.4 Μελλοντικές προκλήσεις.....	22
2.3 Βιομάζα	22
2.4 Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους	25
2.4.1 Βιοπροερχόμενα πολυμερή	26
2.4.2 Ταξινόμηση πολυμερών και βιοπολυμερών	27
2.4.3 Βιώσιμα πολυμερή	28
2.4.4 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (Bio-PET).....	30
2.4.5 Βιοπροερχόμενος πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (Bio-PPT).....	31
2.4.6 Πολυμερικά υλικά με βάση τη λιγνίνη	32
Κεφάλαιο 3. Βανιλικό οξύ	34
3.1 Γενικά	34
3.2 Τρόποι παραλαβής.....	34
3.3 Πολυμερικά υλικά με βάση το βανιλικό οξύ	35
3.3.1 Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) (PEV)	35
3.3.2 Πολυ(βανιλικό αιθυλενεστέρας) με διαφορετικό αριθμό μεθυλενομάδων	36
3.3.3 Άλλα πολυμερικά υλικά.....	36

Κεφάλαιο 4. Συμπολυμερισμός	37
4.1 Εισαγωγή	37
4.2 Συμπολυεστέρες με βάση το βανιλικό οξύ	38
Κεφάλαιο 5. Κρυστάλλωση	39
5.1 Κρυστάλλωση πολυμερών	39
5.2 Ισόθερμη κρυστάλλωση	42
5.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση	45
5.4 Κρυστάλλωση συμπολυμερών.....	50
Κεφάλαιο 6. Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού	52
6.1 Φασματοσκοπικές μέθοδοι	52
6.1.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	52
6.1.2 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR)	54
6.2 Μέθοδοι προσδιορισμού μοριακού βάρους	56
6.2.1 Ιξωδομετρία.....	56
6.2.2 Χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC).....	58
6.3 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).....	60
6.4 Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης	62
6.4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	62
6.4.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).....	65
6.4.3 Πυρόλυση- αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μαζών (Py-GC/MS) ...	66
6.5 Τεχνικές μικροσκοπίας	68
6.5.1 Μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM).....	68
6.6 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων	69
6.6.1 Αντοχή στον εφελκυσμό	69
6.6.2 Πειράματα νανοδιείσδυσης (Nanoindentation).....	71
6.7 Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle).....	72
6.8 Μέτρηση χρώματος.....	73
Η έρευνα σήμερα – Καινοτομία της διδακτορικής διατριβής	77
ΜΕΡΟΣ Β	79
Κεφάλαιο 7. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των παραγώγων του βανιλικού οξέος ...	80
7.1 Υλικά.....	80
7.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	80
7.3 Σύνθεση του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	81
7.4 Σύνθεση του 4-(5-υδροξυπεντόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	83
7.5 Σύνθεση του 4-(6-υδροξυεξόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	84

7.6	Σύνθεση του 4-(8-υδροξυόκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	86
7.7	Σύνθεση του 4-(9-υδροξυένοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	88
7.8	Σύνθεση του 4-(10-υδροξυδέκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	90
7.9	Σύνθεση του 4-(11-υδροξυενδέκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.....	92
7.10	Σύνθεση του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος	94
7.11	Συζήτηση	95
Κεφάλαιο 8. Σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ.....		
8.4	Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV).....	113
8.5	Πολυ(βανιλικός πεντυλενεστέρας) (PPEV).....	137
8.6	Πολυ(βανιλικός εξυλενεστέρας) (PHV).....	142
8.7	Πολυ(βανιλικός οκτυλενεστέρας) (POctV)	159
8.8	Πολυ(βανιλικός ενυλενεστέρας) (PNonV).....	168
8.9	Πολυ(βανιλικός δεκυλενεστέρας) (PDecV).....	171
8.10	Πολυ(βανιλικός ενδεκυλενεστέρας) (PUndV)	175
8.11	Συζήτηση	186
Κεφάλαιο 9. Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ		
9.1	Γενικά	191
9.2	Σύνθεση και προσδιορισμός των ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων του βανιλικού και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος.....	191
9.2.1	Υλικά.....	191
9.2.2	Συνθετική διαδικασία	191
9.2.3	Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	193
9.2.4	Μελέτη ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων PPVF	193
9.3	Σύνθεση και προσδιορισμός των ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων του βανιλικού και του τερεφθαλικού οξέος	229
9.3.1	Υλικά.....	229
9.3.2	Συνθετική διαδικασία	229
9.3.3	Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	231
9.3.4	Μελέτη ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων PPVT	231
9.4	Συζήτηση	252
Κεφάλαιο 10. Γενικά συμπεράσματα		
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....		257
Βιβλιογραφία		258
Λίστα σχημάτων.....		268

Λίστα εικόνων	272
Λίστα πινάκων.....	273
Συνομογραφίες.....	275
Λίστα δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά μετά από διαδικασία κρίσης.....	276
Λίστα ανακοινώσεων σε πανελλήνια και διεθνή επιστημονικά συνέδρια μετά από διαδικασία κρίσης.....	276

Περίληψη

Τα πολυμερικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας των σύγχρονων κοινωνιών, ιδιαίτερα στους τομείς της συσκευασίας και των κατασκευών, λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, σε συνδυασμό με το σχετικά χαμηλό τους κόστος. Ωστόσο, περιβαλλοντικά προβλήματα, που σχετίζονται με την απόρριψη των συνθετικών πολυμερών μετά από βραχυπρόθεσμη χρήση σε χερσαία και θαλάσσια περιβάλλοντα και τη συσσώρευση μικροπλαστικών σε υδατικούς αποδέκτες έχουν οδηγήσει στην ανάγκη ανάπτυξης νέων πολυμερών από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Το βανιλικό ή 4-υδρόξυ-3μεθόξυ-βενζοϊκό οξύ, είναι προϊόν οξείδωσης της βανιλίνης και αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα μονομερή για τη σύνθεση βιοπροερχόμενων πολυεστέρων. Λόγω των αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών, αντικαρκινικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αρχική ένωση για πληθώρα πολυμερικών υλικών. Στην περίπτωση αυτή, η δομική ομοιότητα του βανιλικού οξέος με το τереφθαλικό οξύ (TPA), που είναι το αρχικό μονομερές για τη σύνθεση των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων), των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυεστέρων στον τομέα της συσκευασίας, λειτουργεί ενθαρρυντικά για την παραγωγή αντίστοιχων πολυεστέρων με συγκρίσιμες ιδιότητες. Επομένως η παραγωγή πολυεστέρων του βανιλικού οξέος με συγκρίσιμες ιδιότητες προς εκείνες των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) συνιστά μία πρόκληση για τη βιώσιμη χημεία πολυμερών.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός εκτενής χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ.

Στο πρώτο μέρος της διατριβής, συντέθηκαν ως μονομερή υποκατεστημένα παράγωγα του βανιλικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε αντίδραση αιθεροποίησης του φαινολικού υδροξυλίου του βανιλικού οξέος με μία αλογονοάλκοόλη, προς παραλαβή του αντίστοιχου υδροαλκυλοξυ-βανιλικού οξέος. Η πρόοδος κάθε αντίδρασης παρακολουθήθηκε με χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Μετά το πέρας της

αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε δομική και θερμική μελέτη κάθε προϊόντος, με στόχο τον επιτυχή πολυμερισμό του.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός σειράς ομοπολυεστέρων του βανιλικού οξέος με διαφορετικό αριθμό αλκυλενομάδων, με την τεχνική πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δράσης διαφορετικών καταλυτών στη σύνθεση του πολυ(βανιλικού αιθυλενεστέρα). Η επιτυχής σύνθεση των επιμέρους πολυμερών επιβεβαιώθηκε με μοριακό χαρακτηρισμό με φασματοσκοπικές τεχνικές. Ακολούθησε εκτενής μελέτη των δομικών, φυσικοχημικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων με τη χρήση πολλαπλών τεχνικών χαρακτηρισμού.

Στο τρίτο μέρος της διατριβής, το βανιλικό οξύ συνδυάστηκε με την 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO) αλλά και με το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό και το τερεφθαλικό ομόλογο του, οπότε συντέθηκε ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV) αλλά και μια σειρά συμπολυμερών με στόχο τη δημιουργία νέων πολυμερών με μοναδικές ιδιότητες. Η σύνθεση των συμπολυεστέρων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της μεθόδου πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων. Ακολούθησε πλήρης δομικός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των τελικών υλικών. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης σε ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αποικοδόμησης των νεοσυντιθέμενων συμπολυμερών με την εφαρμογή της τεχνικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

Abstract

Polymeric materials are an integral part of the daily life of modern societies, especially in the fields of packaging and construction, due to their excellent properties, combined with their relatively low cost. However, environmental problems related to the disposal of synthetic polymers after short-term use in terrestrial and marine environments and the accumulation of microplastics in aquatic receivers have led to the need to develop new polymers from renewable energy sources.

Vanillic or 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid, which is an oxidation product of vanillin, is one of the most promising monomers for the preparation of bio-derived polyesters. Due to its antioxidant, antimicrobial, anticancer and anti-inflammatory properties, it can be used as a starting compound for a variety of polymeric materials. In this case, the structural similarity of vanillic acid to terephthalic acid (TPA), which is the starting monomer for the preparation of poly(alkylene terephthalates), the most widely used polyesters in the field of packaging, acts as an incentive for the production of corresponding polyesters with comparable properties.

In the context of this PhD thesis, the synthesis and extensive characterization of homopolyesters and copolyesters based on vanillic acid was carried out.

In the first part of the thesis, substituted derivatives of vanillic acid were synthesized as monomers. More specifically, an etherification reaction of the phenolic hydroxyl of vanillic acid and a haloalcohol was carried out to obtain the respective hydroxy alkyloxy-vanillic acid. The progress of each reaction was monitored via nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. After the end of the reaction, a structural and thermal study of each product was carried out, with the aim of its successful polymerization.

In the second part of the thesis, the synthesis and extensive characterization of homopolyesters based on vanillic acid and alcohols with different number of alkylene groups was carried out, through the two-step melt polymerization reaction. Initially, a study of the activity of different catalysts in the synthesis of poly(ethylene vanillate) was performed. The success of the synthesis of each homopolyester was

confirmed using spectroscopic techniques, while an extensive study of their structural, physicochemical and mechanical properties was carried out using multiple characterization techniques.

In the third part of the thesis, vanillic acid was combined with 1,3-propanediol, and also with 2,5-furanodicarboxylic acid and terephthalic acid to arrive to poly(propylene vanillate) (PPV) and related copolymers and, thus, to obtain new materials with unique properties. The synthesis of the copolyesters was carried out via a two-step melt polycondensation reaction followed by full structural and physicochemical characterization of the final materials. Additionally, a study of crystallization kinetics, under isothermal or dynamic conditions, was performed. Finally, the thermal degradation of the newly synthesized copolymers was carried out by applying the thermogravimetric analysis (TGA).

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε συνεργασία με το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης χρονικό διάστημα κατά το χρονικό διάστημα 2020-2023, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και επιβλέποντά μου κ. Γεώργιο Ζ. Παπαγεωργίου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο, καθώς και για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια τόσο της πειραματικής διαδικασίας καθώς και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μπικιάρη για την άφογη συνεργασία μας και την ευκαιρία που μου έδωσε να είμαι μέλος της ερευνητικής του ομάδας τα τελευταία πέντε χρόνια, να γνωρίσω και να αγαπήσω τον μαγικό κόσμο των πολυμερικών υλικών και να συμμετέχω σε πολυάριθμα ερευνητικά προγράμματα και διεθνή επιστημονικά συνέδρια.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Αχιλιά για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή, για την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Απόστολο Αυγερόπουλο, τον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Σίσκο, τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Τάση, και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Νικολαΐδη. Τους ευχαριστώ για τη συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή και για την αξιολόγηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω στις μεταδιδακτορικές ερευνήτριες Δρ. Αλεξάνδρα Ζαμπούλη και Δρ. Ζωή Τερζοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη τους κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής, για την υπομονή και την ενθάρρυνση τους στις δυσκολίες που προέκυψαν και για την συμβολή τους στην

απόκτηση γνώσεων σε θέματα οργανικής χημείας και θερμικής ανάλυσης, καθώς και διαχείρισης ερευνητικών προγραμμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη Δρ. Γεωργία Μιχαηλίδου και τις υπ. Διδάκτορες Νίνα Μαρία Αϊναλή και Ελένη Ψώχια για τις αξέχαστες στιγμές και τις ατέλειωτες ώρες άγχους και γέλιου που μοιραστήκαμε, καθώς και για την πολύτιμη πρακτική και ηθική βοήθεια τους τα τελευταία πέντε έτη.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα και τις ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε τόσο εντός όσο και εκτός του χώρου του πανεπιστημίου.

Ένα πολύ θερμό ευχαριστώ οφείλω στο σύντροφο και συνοδοιπόρο μου σ αυτό το ταξίδι, Βαγγέλη, που με την αγάπη και τη συνεχή στήριξη του με βοήθησε να εξελιχθώ ως επιστήμονας και ως προσωπικότητα.

Τέλος, ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου, τους γονείς μου, Χρήστο και Σοφία, που μου έμαθαν να κυνηγάω τους στόχους μου, να πιστεύω σ εμένα και να διεκδικώ ό,τι μου αξίζει, με ενθάρρυναν σε κάθε μου βήμα και ήταν πάντα δίπλα μου, θερμοί υποστηρικτές μου. Ό,τι έχω πετύχει το χρωστάω σε αυτούς...

Ελευθερία Ξανθοπούλου

Ιωάννινα 2024

ΜΕΡΟΣ Α

Κεφάλαιο 1. Πολυμερικά υλικά

1.1. Εισαγωγή

Ο όρος «πολυμερές» προέρχεται ετυμολογικά από τις ελληνικές λέξεις πολύς + μέρος και επινοήθηκε για πρώτη φορά το 1833 από τον Σουηδό χημικό Jöns Jacob Berzelius. Ωστόσο, με βάση το σύγχρονο ορισμό της IUPAC, ως πολυμερές αναφέρεται μία μακρομοριακή δομή, αποτελούμενη από συνδεδεμένες, μέσω ομοιοπολικών δεσμών, επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Ο ορισμός αυτός προτάθηκε για πρώτη φορά το 1920 από τον Hermann Staudinger, ο οποίος ενίσχυσε την υπόθεση του αυτή μέσω πειραματικών στοιχείων, κερδίζοντας το Nobel Χημείας το 1953 [1].

Το πρώτο τροποποιημένο φυσικό πολυμερές ήταν η νιτροκυτταρίνη, η οποία παρασκευάστηκε το 1862 από τον Parkes και εν συνεχεία το 1866 από τον Hyatt. Το υλικό αυτό βρήκε ευρεία εφαρμογή έως τις αρχές του 20^{ου} αιώνα ως υλικό των φιλμ ταινιών. Επιπλέον, το 1897 παρασκευάστηκε η γαλάλιθος που αποτελούσε προϊόν αντίδρασης της καζεΐνης με τη φορμαλδεΰδη, ενώ το πρώτο συνθετικό θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, γνωστό με το όνομα βακελίτης, παρασκευάστηκε το 1907 από τον Baekeland, μέσω μίας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης φαινόλης-φορμαλδεΰδης, και εμπορευματοποιήθηκε το 1909-1910. Η εμπορική ανάπτυξη του προϊόντος αυτού θεωρείται ότι αποτέλεσε την απαρχή της εποχής και της βιομηχανίας των πολυμερικών υλικών [2], [3].

Ερχόμενοι στο σήμερα, τα πολυμερικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των συγχρόνων κοινωνιών, με τη συνολική ετήσια παραγωγή τους να ξεπερνά παγκοσμίως τα 390 εκατομμύρια τόνους [4]. Χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, οι οποίες προσαρμόζονται ανάλογα με τη σύσταση και τον τρόπο σύνθεσης και επεξεργασίας τους, βρίσκουν πολυάριθμες εφαρμογές, κυρίως στους τομείς της συσκευασίας και των κατασκευών [5].

1.2. Πολυεστέρες

Μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τάξεις πολυμερών είναι οι πολυεστέρες. Αποτελούν μία εξαιρετική κατηγορία συνθετικών πολυμερών, που κυριαρχούν τη βιομηχανία τροφίμων και ενδυμάτων και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως ως υλικά συσκευασίας, ίνες και επιχρίσματα.

1.2.1 Ιστορική αναδρομή

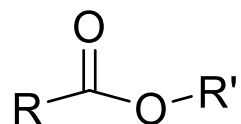
Η ιστορία των πολυεστέρων ξεκινά από πολύ παλιά. Πιο συγκεκριμένα, κατά το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα παρασκευάστηκαν ορισμένα προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερόλης και της μανιτόλης με δικαρβοξυλικά και πολυκαρβοξυλικά οξέα. Η πρώτη βιομηχανική παρασκευή πολυεστέρα πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του πρώτου παγκοσμίου πολέμου μέσω πολυσυμπύκνωσης της γλυκερόλης και του φθαλικού ανυδρίτη.

Οι πρώτοι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες συντέθηκαν από τον Carothers το 1932, με συμπύκνωση αδιπικού οξέος και αιθυλενογλυκόλης. Ωστόσο, οι πολυεστέρες αυτοί ήταν χαμηλού μοριακού βάρους και κατά συνέπεια δεν εμφάνιζαν καλές μηχανικές ιδιότητες.

Οι πολυεστέρες αυτοί απέκτησαν βιομηχανικό ενδιαφέρον μετά το 1941, χρονιά κατά την οποία οι Dickson και Whinfield παρασκεύασαν τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα)(PET) [6]. Η παρασκευή αυτή στάθηκε ικανή να οδηγήσει στη μεγάλη ανάπτυξη των πολυεστέρων, με αποτέλεσμα από τότε και μέχρι τις μέρες μας να έχει παρασκευαστεί πλήθος νέων πολυεστέρων. Μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο ακολούθησε μια γρήγορη ανάπτυξη των πολυεστέρων αυτών, η οποία βασίστηκε κατά κύριο λόγο στη βιομηχανία παραγωγής πολυεστερικών υφάνσιμων ινών. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά συσκευασίας και μηχανολογικά εξαρτήματα, ενώ από το 1966 οι πολυεστέρες εισάγονται στον τομέα των κατασκευών.

1.2.2 Τρόποι σύνθεσης πολυεστέρων

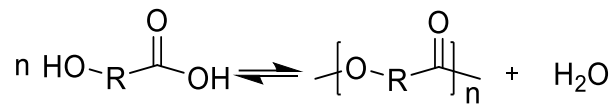
Δομικά, ως πολυεστέρες ορίζονται τα πολυμερή εκείνα στα οποία επαναλαμβάνεται στην κύρια αλυσίδα τους η εστερική ομάδα (Σχήμα 1).



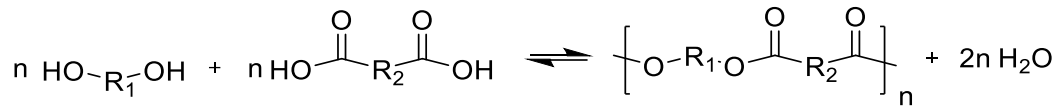
Σχήμα 1. Χαρακτηριστική δομή πολυεστέρα.

Οι κύριοι τρόποι σύνθεσης πολυεστέρων είναι:

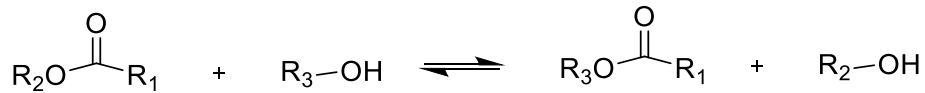
1. Εστεροποίηση υδροξυκαρβοξυλικού οξέος:



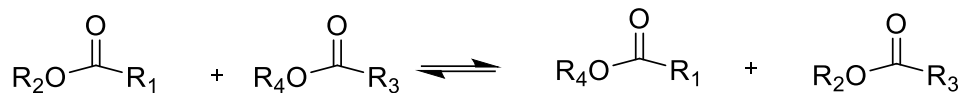
2. Εστεροποίηση διοξέος με διόλη:



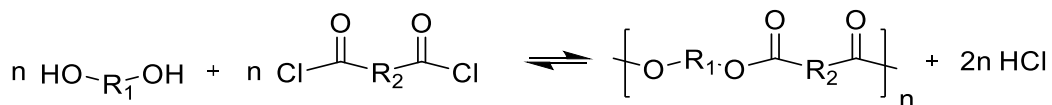
3. Μετεστεροποίηση με αλκοόλη:



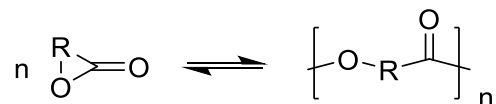
4. Μετεστεροποίηση με εστέρα:



5. Εστεροποίηση χλωριδίων οξέων:



6. Πολυμερισμός λακτόνης:



Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι αντιδράσεις ισορροπίας, και για το λόγο αυτό συχνά πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία καταλυτών, ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές σταθερές ταχύτητας και ισορροπίας, αλλά και να απομακρύνονται, μέσω εξάτμισης, μόρια του εκάστοτε παραπροϊόντος. Ωστόσο, το εύρος της χρησιμοποιούμενης θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι ελεγχόμενο, ώστε να αποφεύγονται πιθανές παράπλευρες αντιδράσεις ή πυρόλυση του εστέρα.

1.2.3 Κατηγορίες πολυεστέρων

Ανάλογα με τη δομή τους οι πολυεστέρες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες και τους θερμοσκληρυνόμενους πολυεστέρες.

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή, που βάσει της δομής των μονομερών τους, μπορούν να διακριθούν σε:

- Αλειφατικούς πολυεστέρες, που προκύπτουν από δύο αλειφατικά μονομερή
- Αλειφαρωματικούς πολυεστέρες, στους οποίους ένα εκ των δύο αρχικών μονομερών είναι αρωματικό,
- Πλήρως αρωματικούς πολυεστέρες, όπου και τα δύο χρησιμοποιούμενα μονομερή είναι αρωματικής φύσεως.

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες είναι μέλη μιας μεγάλης οικογένειας πολυμερών που είναι είτε φυσικής προέλευσης [βακτηριακά πολυ(β-υδροξυοξέα), β-PHA] είτε χημικής προέλευσης (πολυσυμπύκνωση υδροξυοξέων και διοξέων και διολών ή πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου λακτόνης) [7]–[9]. Παλιότερα, λόγω του συνήθως μικρού μοριακού βάρους τους, έβρισκαν εφαρμογή ως πλαστικοποιητές. Ωστόσο, πλέον οι αλειφατικοί πολυεστέρες που προέρχονται από δικαρβοξυλικά οξέα όπως το αδιπικό, το ηλεκτρικό και το σεβακικό οξύ, καθώς και από τη διάνοιξη δακτυλίου του L-λακτιδίου ή της ε-καπρολακτόνης βρίσκουν εφαρμογή λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, και κυρίως της ικανότητας βιοδιάσπασης τους σε ποικίλους τομείς, όπως η συσκευασία τροφίμων, η ιατρική και η φαρμακευτική τεχνολογία [10]–[15]. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε νέες τεχνολογίες, όπως η 3D εκτύπωση και η ηλεκτροϊνοποίηση (electrospinning) [16].

Από την άλλη πλευρά, οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες είναι μία κατηγορία υλικών των οποίων οι ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή, τη διαμόρφωση, τη συμμετρία και την αναλογία κυκλικών προς γραμμικών τμημάτων της επαναλαμβανόμενης δομικής τους μονάδας.

Τα πιο δημοφιλή μέλη της τάξης αυτής είναι οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) (PAT). Πιο συγκεκριμένα, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) κυριαρχεί στον τομέα των υλικών συσκευασίας, ενώ ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) βρίσκει εφαρμογή σε ηλεκτρολογικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.

Οι ομοπολυεστέρες που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ανήκουν στην τάξη των αλειφαρωματικών πολυ(αιθεροεστέρων).

Τέλος, οι αρωματικοί θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γενικά διαφανή υλικά κιτρινωπού χρώματος. Λόγω της απουσίας εύκαμπτων τμημάτων στη μακρομοριακή τους αλυσίδα, παρουσιάζουν πολύ υψηλή θερμοκρασία μετάβασης υάλου (T_g) και τήξης (T_m). Επιπλέον, εμφανίζουν μεγάλη θερμική σταθερότητα, μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς μεγάλη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και τα χημικά αντιδραστήρια [17].

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες εμπορικά ονομάζονται πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και διακρίνονται σε:

- Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες, που παρασκευάζονται από μονομερή που έχουν περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες (πολυδραστικά μονομερή), οπότε η δημιουργία σταυροδεσμών συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πολυεστεροποίησης,
- Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, που παρασκευάζονται από διδραστικά μονομερή από τα οποία το ένα περιέχει ακόρεστο δεσμό. Στην περίπτωση αυτή, οι σταυροδεσμοί δημιουργούνται με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά το σχηματισμό του πολυεστέρα.

Το στάδιο της σκλήρυνσης και στις δύο κατηγορίες πραγματοποιείται εξώθερμα, με την εφαρμογή θέρμανσης ή UV ακτινοβολίας.

Οι πολυεστερικές ρητίνες αποτελούν παγκοσμίως την πιο διάσημη κατηγορία ρητινών, με πληθώρα εφαρμογών κυρίως ως ενισχυτικά στον τομέα των κατασκευών και ως συστατικά στους τομείς της ναυπηγικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας, λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, όπως η αντοχή στην υγρασία και η εξαιρετική θερμική τους σταθερότητα [18], [19].

1.2.4 Τεχνικές πολυμερισμού για την σύνθεση πολυεστέρων

Οι κύριες τεχνικές πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται για την παραλαβή πολυεστέρων είναι:

- Η τεχνική πολυμερισμού τήγματος [12]

- Η τεχνική πολυμερισμού διαλύματος
- Η τεχνική διαφασικού πολυμερισμού

Στην περίπτωση του **πολυμερισμού τήγματος**, μία ποσότητα μονομερούς υψηλής καθαρότητας θερμαίνεται στον αντιδραστήρα πολυμερισμού σε υψηλή θερμοκρασία ($\geq T_m$ του εκάστοτε μονομερούς) με ελαττωμένη πίεση, για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Η θερμοκρασία του πολυμερισμού θα πρέπει να είναι υψηλότερη από την T_m του παραγόμενου πολυμερούς, έτσι ώστε τα ελεύθερα δραστικά άκρα να μπορούν να αντιδράσουν, επιμηκύνοντας τις υπάρχουσες μακρομοριακές αλυσίδες. Το τελικό προϊόν που παραλαμβάνεται είναι υψηλής καθαρότητας και συνεπώς μπορεί να προωθηθεί προς μορφοποίηση. Ωστόσο οι χρησιμοποιούμενες υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης, συχνά μπορούν να οδηγήσουν σε αρχική αποικοδόμηση του πολυμερούς ή στη δημιουργία παράπλευρων αντιδράσεων με αποτέλεσμα την αλλοίωση του τελικού προϊόντος. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο πολυμερισμός τήγματος να οριοθετείται χρονικά και θερμοκρασιακά, οδηγώντας σε ένα πολυεστέρα ορισμένου μοριακού βάρους.

Μία από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές αύξησης του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς είναι ο **πολυμερισμός στερεάς κατάστασης**. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από το T_g κάτω από το σημείο τήξεως της (T_m), ώστε να διατηρείται μεν η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος και να επιτρέπεται η έναρξη και η διάδοση τυπικών αντιδράσεων πολυμερισμού [20], [21]. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται είτε με την διαβίβαση αδρανούς αερίου μέσω της αντιδρώσας μάζας είτε με εφαρμογή μειωμένης πίεσης. Βασικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- I. η δυνατότητα παραγωγής προϊόντος υψηλού μοριακού βάρους,
- II. η παραλαβή προϊόντος μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας και υψηλότερους βαθμού καθαρότητας, λόγω της παρουσίας μικρότερου ποσοστού μονομερών και ολιγομερών,
- III. ο περιορισμός των παράπλευρων αντιδράσεων, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας της μεθόδου και

- IV. το χαμηλό κόστος, λόγω της αποφυγής χρήσης νερού, διαλυτών και υψηλών θερμοκρασιών.

Κατά τον **πολυμερισμό διαλύματος**, διάλυμα μονομερούς ή μονομερών σε κατάλληλο διαλύτη αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό ατμοσφαιρική πίεση για χρονικό διάστημα από μερικά λεπτά έως μία ώρα. Βασική προϋπόθεση της τεχνικής αυτής είναι τα μονομερή που χρησιμοποιούνται να είναι υψηλότερης δραστηριότητας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μονομερή στην περίπτωση του πολυμερισμού τήγματος, ώστε να μπορούν να αντιδράσουν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η υψηλή δραστηριότητα μπορεί, σε πολλές περιπτώσεις, να προκαλέσει παράπλευρες αντιδράσεις του μονομερούς με το χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Το προϊόν που προκύπτει μετά το πέρας της αντίδρασης μπορεί να είναι είτε διαλυτό είτε αδιάλυτο στο διαλύτη. Στην πρώτη περίπτωση, μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή διαλύματος ή να απομονωθεί με απομάκρυνση του διαλύτη. Σε αντίθετη περίπτωση, το τελικό υλικό απομονώνεται με διήθηση ή φυγοκέντριση και ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται ως πολυμερισμός καταβύθισης.

Στην περίπτωση του **διαφασικού πολυμερισμού**, τα δύο χρησιμοποιούμενα μονομερή διαλύονται σε δύο μη αναμίξιμους διαλύτες και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων που δημιουργούνται. Συνήθως, ο ένας από τους δύο διαλύτες είναι υδατικός και ο άλλος οργανικός (χλωροφόρμιο, τολουόλιο κτλ.), σε αναλογία 1:1. Αυτός ο τύπος πολυμερισμού πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και συνεπώς απαιτείται η χρήση πολύ δραστικών μονομερών, όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του πολυμερισμού διαλύματος. Ο διαφασικός πολυμερισμός μπορεί να λάβει χώρα με δύο τρόπους: ο πρώτος συνίσταται στο γεγονός ότι ο πολυμερισμός διεξάγεται χωρίς ανάδευση στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων και μάλλον προς την πλευρά της οργανικής φάσης. Το πολυμερές σχηματίζεται με τη μορφή μεμβράνης, που χωρίζει τις δύο φάσεις και απομακρύνεται συνεχώς με τη μορφή χοντρής ίνας. Ο δεύτερος βασίζεται στην ταχεία ανάμιξη με ανάδευση των δύο φάσεων, οπότε σε κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης (κατάλληλα μονομερή και συγκεντρώσεις), η αντίδραση ολοκληρώνεται μέσα σε λίγα λεπτά. Με τους δύο αυτούς τρόπους μπορεί να παραχθεί πολυμερές

υψηλού μοριακού βάρους. Αναφορικά με την ταχύτητα πολυμερισμού, αυτή εξαρτάται σε μεγάλη βαθμό από τις ταχύτητες διάχυσης των μονομερών στη διαφασική επιφάνεια.

Όλοι οι ομοπολυεστέρες της παρούσας εργασίας παραλήφθηκαν μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος.

Κεφάλαιο 2. Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους

2.1 Μετάβαση στην κυκλική οικονομία

Τα πολυμερικά υλικά παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις σύγχρονες κοινωνίες, με παγκόσμια ετήσια παραγωγή δισεκατομμυρίων τόνων. Χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, σε συνδυασμό με το σχετικά χαμηλό τους κόστος, βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς ως υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών, υλικά κατασκευών, πρόσθετα ηλεκτρονικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, καθώς και ως φορείς παρατεταμένης χορήγησης φαρμάκων. Ωστόσο, έχει υπολογιστεί ότι έως το 2050, η σύνθεση των πετροχημικών μονομερών και η επεξεργασία τους για την παραγωγή πλαστικών θα αντιπροσωπεύουν ετησίως σχεδόν το 20% της συνολικής παραγωγής πετρελαίου, προκαλώντας τόσο οικονομικά όσο και ενεργειακά ζητήματα. Επιπλέον, η απόρριψη συνθετικών πολυμερών μίας χρήσης σε χερσαίους και υδάτινους αποδέκτες, έχει οδηγήσει σε σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η αύξηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) (CO₂, CO, CH₄ κ.α.) που αποτελούν τη βασική αιτία της κλιματικής αλλαγής (υπερθέρμανση του πλανήτη), και η συσσώρευση μικροπλαστικών σε υδατικά συστήματα [22]–[24]. Επιπλέον, κατά την περίοδο της πανδημίας COVID-19, η υπέρμετρη χρήση γαντιών και масκών μίας χρήσης οδήγησε σε μία απρόβλεπτη πίεση στη διαχείριση των οικιακών και ιατρικών απορριμμάτων. Όλα αυτά τα περιβαλλοντικά προβλήματα, σε συνδυασμό με την σταδιακή εξάντληση των ορυκτών πόρων έχει στρέψει την επιστήμη καθώς και την κοινωνία προς αναζήτηση άμεσων λύσεων.

Σε αυτό το πλαίσιο, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθιερώσει μια πολιτική για την προώθηση της κυκλικής οικονομίας, με την ανακύκλωση συμβατικών πολυμερών που προέρχονται από πετρέλαιο, όπως το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), να είναι η

πρώτη επιλογή [25], [26]. Επιπλέον, οι ερευνητές αναπτύσσουν νέες τεχνολογίες για να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητά της ανακύκλωσης, όπως η θερμομηχανική επεξεργασία, η χημική ανακύκλωση (γλυκόλυση και πυρόλυση) και άλλες εφικτές διαδικασίες, όπως ο βιολογικός αποπολυμερισμός με χρήση καταλυτών, ενζύμων και μικροοργανισμών [27], [28].

Μια δεύτερη προσέγγιση είναι η μετατροπή του CO₂ και άλλων οργανικών αποβλήτων, όπως είναι η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, τα γεωργικά, δασικά και θαλάσσια υπολείμματα, σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, με στόχο τη μετάβαση προς μια κυκλική βιο-βασισμένη οικονομία [29].

Στο πλαίσιο αυτό, σημαντικό ρόλο παίζει η βιοκατάλυση. Πρόκειται για μία πράσινη και βιώσιμη διαδικασία, καθώς [30]:

- I. Γίνεται χρήση ενζύμων που προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους χαμηλού κόστους.
- II. Τα ένζυμα είναι βιοαποικοδομήσιμα, μη τοξικά και ακίνδυνα.
- III. 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 [31].
- IV. Οι βιοκαταλυτικές αντιδράσεις γενικά αποφεύγουν την δημιουργία λειτουργικών ομάδων, την προστασία και αποπροστασία τους, παρέχοντας οικονομικές δόδους και λιγότερα απόβλητα [32].
- V. Τα ένζυμα παρουσιάζουν μεγάλη χημειοεκλεκτικότητα.

Παρόλο που η έννοια της πράσινης χημείας καθιερώθηκε στα τέλη του προηγούμενου αιώνα [33], η βιώσιμη χημεία εμφανίστηκε αρκετά χρόνια μετά με ουσιώδες διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, 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. Συνεπώς, η πράσινη και η βιώσιμη χημεία δεν είναι συνώνυμες έννοιες, καθώς η πρώτη έχει ως σκοπό 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 [34].

Εφαρμόζοντας πρακτικά την τελευταία αρχή της πράσινης μηχανικής, δηλαδή τη χρησιμοποίηση ανανεώσιμων και όχι εξαντλούμενων πρώτων υλών και πηγών ενέργειας [35], πραγματοποιείται η ένταξη στη φιλοσοφία της κυκλικής βιοβασισμένης οικονομίας, της οποίας οι βασικοί στόχοι είναι οι εξής [36]:

- 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 χρησιμοποιηθούν να είναι βιοπροερχόμενες και οι καταλύτες που επιλέγονται να έχουν υψηλή εκλεκτικότητα [34], [35], [37].

Ένας τρόπος για την επίτευξη της βιωσιμότητας και της ενίσχυσης της κυκλικής οικονομίας είναι η αντικατάσταση του συμβατού διωλιστηρίου με το βιοδιωλιστήριο, το οποίο χρησιμοποιεί ανανεώσιμες πρώτες ύλες [38].

2.2 Βιοδιωλιστήριο

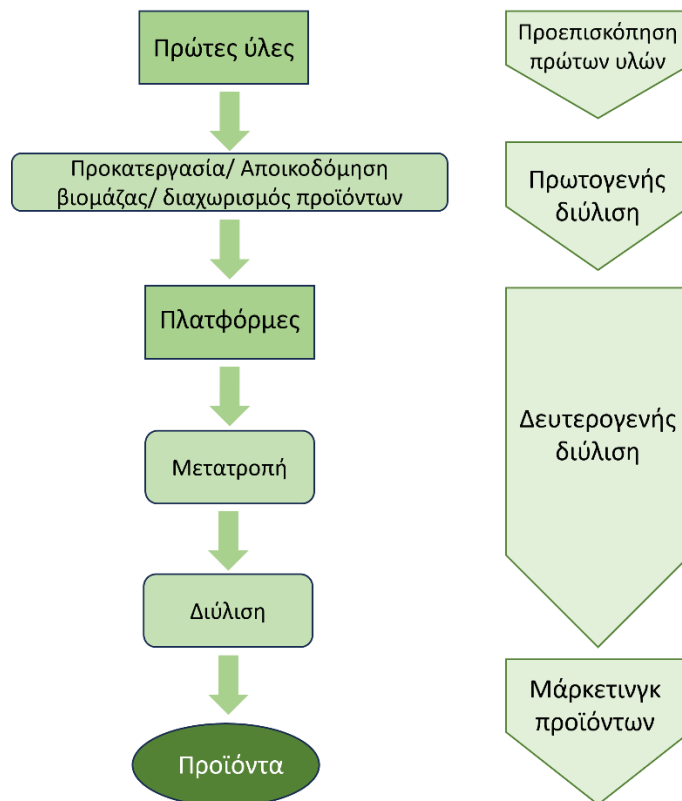
2.2.1 Γενικά στοιχεία

Η τεχνολογία ανάπτυξης βιοδιωλιστηρίων είναι υποψήφια για τη σταδιακή αντικατάσταση των ορυκτής βάσης καυσίμων με συγκρίσιμα σε ποιότητα προϊόντα βιολογικής προέλευσης. Επίσης, η τεχνολογία αυτή προσφέρει ως πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με προϊόντα που παράγονται από τη διύλιση

του αργού πετρελαίου. Στη τεχνολογία των βιοδιυλιστηρίων συγκαταλέγονται και τα πράσινα βιοδιυλιστήρια, τα οποία είναι πολύπλοκα συστήματα τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον, όπου πραγματοποιείται ολοκληρωμένη αξιοποίηση πρώτων υλών και ενέργειας. Η αρχή του σχεδιασμού των βιοδιυλιστηρίων στηρίζεται στην εκμετάλλευση των διαφορετικών ιδιοτήτων των συστατικών της βιομάζας και των ενδιάμεσων προϊόντων. Τα τυπικά βιοδιυλιστήρια συνήθως αποτελούνται από μια ή και δύο παράλληλες διεργασίες μετατροπής βιομάζας, μία θερμοχημική και μία βιοτεχνολογική. Τα βασικά κίνητρα που ωθούν σε αυτή την ανάπτυξη και τελικά ευρεία εφαρμογή, πέραν από τα προφανή περιβαλλοντικά οφέλη και την ενεργειακή ασφάλεια κάθε χώρας που παρέχουν, είναι και οι προδιαγραφές των καυσίμων που μέσα από τις νομοθετικές διατάξεις περιορίζουν τα ορυκτής προέλευσης καύσιμα, καθιστώντας τα καύσιμα προερχόμενα από βιομάζα οικονομικά πιο προσιτά.

Ο όρος βιοδιυλιστήριο αναφέρεται στην μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα, βιοενέργεια, σημαντικές χημικές ουσίες αλλά και τρόφιμα και ζωοτροφές, ενώ παράλληλα παράγεται θερμότητα και ενέργεια είτε προς εμπορική εκμετάλλευση είτε προς ιδιοκατανάλωση. Τα βιοδιυλιστήρια παρουσιάζουν ανάλογο ρόλο με τα κοινά διυλιστήρια πετρελαίου, καθώς στα βιοδιυλιστήρια λαμβάνει χώρα η επεξεργασία της βιομάζας, με την παραγωγή όμως να επικεντρώνεται στην παραγωγή βιοκαυσίμων.

Στα βιοδιυλιστήρια, ακολουθείται μια γενικότερη αλληλουχία διεργασιών, ώστε από την πρώτη ύλη-βιομάζα να παραχθεί το επιθυμητό προϊόν, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Στο αρχικό στάδιο, περιλαμβάνεται η προεπεξεργασία και η προετοιμασία της βιομάζας και ο διαχωρισμός αυτής ώστε να παραχθούν τα ενδιάμεσα προϊόντα. Έπειτα, στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται επεξεργασία των ενδιάμεσων προϊόντων ώστε να υφίστανται πλήρη ή μερική μετατροπή σε πρόδρομες ουσίες, καθώς και σε περισσότερα ενδιάμεσα. Στη συνέχεια με περαιτέρω επεξεργασία παράγονται τα επιθυμητά προϊόντα.



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση ακολουθίας διεργασιών ενός βιοδιυλιστηρίου.

2.2.2 Κατηγορίες

Τα βιοδιυλιστήρια διακρίνονται με βάση την πρώτη ύλη βιοδιύλισης και την τεχνολογία τους στις εξής κατηγορίες [39]:

- Βιοδιυλιστήρια ολικού καρπού (Whole crop biorefineries): Τα βιοδιυλιστήρια ολικού καρπού αξιοποιούν το σύνολο της πρώτης ύλης για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων. Ως πρώτη ύλη, χρησιμοποιούνται αραβόσιτος και δημητριακά, όπως το ρύζι ή το σιτάρι.
- «Πράσινα» βιοδιυλιστήρια (Green biorefineries): Τα «πράσινα» βιοδιυλιστήρια χρησιμοποιούν φυσικής υγρασίας πρώτες ύλες που προέρχονται από πράσινες φυτικές καλλιέργειες όπως γρασίδι, χόρτο βοσκής (alfalfa), τριφύλλι και άγουρα δημητριακά. Τα «πράσινα» βιοδιυλιστήρια αποτελούν συστήματα πολλαπλών προϊόντων καθώς η παραγωγή διαμορφώνεται σύμφωνα με την εκάστοτε πρώτη ύλη, ενώ ο σχεδιασμός τους βασίζεται κυρίως σε αρχές βιωσιμότητας, όπως η βιώσιμη χρήση γης, βιώσιμες πρώτες ύλες, ήπιες τεχνολογίες και αυτάρκη παροχή ενέργειας.

- Βιοδιυλιστήρια λιγνοκυτταρινούχου πρώτης ύλης (Lignocellulosic feedstock biorefinery): Τα βιοδιυλιστήρια λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας χρησιμοποιούν ξηρή πρώτη ύλη όπως βιομάζα που περιέχει κυτταρίνη, δηλαδή ξυλεία και αστικά απόβλητα.

Επιπρόσθετα, τα βιοδιυλιστήρια, ανάλογα με την ευελιξία και τη γενιά των παραγόμενων προϊόντων, όπως και τα βιοκαύσιμα, διακρίνονται σε πρώτη, δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς [40].

- ❖ Τα βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς αποτελούν τις αρχικές προσπάθειες για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χρησιμοποιούν διαθέσιμες πρώτες ύλες όπως φυτά πλούσια σε έλαια και σάκχαρα, βρώσιμη βιομάζα, γεωργικά υπολείμματα και οργανικά απόβλητα. Επικεντρώνονται κυρίως στην παραγωγή ενός βιοκαυσίμου με βιοχημικές μεθόδους, όπως η ζύμωση των σακχάρων για την παραγωγή βιοαιθανόλης, η αναερόβια χώνευση των αποβλήτων για την παραγωγή βιοαερίου και η μετεστεροποίηση των ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ.
- ❖ Τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς παράγουν βιοκαύσιμα από υπολειμματικά φυτικά ελαία, ζωικά λίπη, απόβλητη βιομάζα και μη βρώσιμη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Ωστόσο τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς υπερτερούν σε σχέση με αυτά της πρώτης, καθώς προσανατολίζονται στην παραγωγή μεγαλύτερου εύρους προϊόντων, και περιλαμβάνουν πρόσθετες διεργασίες για την εκμετάλλευση των υπολειμμάτων. Επομένως, η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών γίνεται ευκολότερη καθώς μεγαλώνουν το εύρος επιλογών και οι πρόσθετες διεργασίες μπορούν να ανήκουν είτε σε αυτές της βιοχημικής, είτε σε αυτές της θερμοχημικής μεθόδου. Με θερμοχημικές μεθόδους όπως η άμεση καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση της πλούσιας σε άνθρακα βιομάζας είναι δυνατόν να παραχθεί θερμότητα, ηλεκτρισμός και να προκύψουν πολλά ακόμα υποπροϊόντα.³⁰
- ❖ Τα βιοδιυλιστήρια τρίτης γενιάς χρησιμοποιούν πρώτη ύλη που δεν ανταγωνίζεται τον τομέα των τροφίμων, όπως ακατέργαστα ορυκτά υλικά, αστικά και γεωργικά απόβλητα ή υδάτινη βιομάζα. Στην υδάτινη βιομάζα συγκαταλέγονται μικροοργανισμοί όπως είναι μικροφύκη και άλγη. Σε

αντίθεση με τα βιοδιυλιστήρια της πρώτης και της δεύτερης γενιάς, τα τρίτης γενιάς βιοδιυλιστήρια, παρουσιάζουν σχετική ευελιξία στην παραγωγή προϊόντων καθώς συνδυάζουν πλήθος εφαρμόσιμων μεθόδων. Επίσης, υπολογίζεται ότι μπορούν να αποδώσουν 30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα καλλιεργούμενης έκτασης. Στα πλεονεκτήματα τους συγκαταλέγεται, επίσης, η κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα και η απελευθέρωση οξυγόνου από την αναπτυσσόμενη βιομάζα.

- ❖ Τα βιοδιυλιστήρια τέταρτης γενιάς χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη φυτικά έλαια για την παραγωγή βιο-βενζίνης (biogasoline).

2.2.3 Πλεονεκτήματα

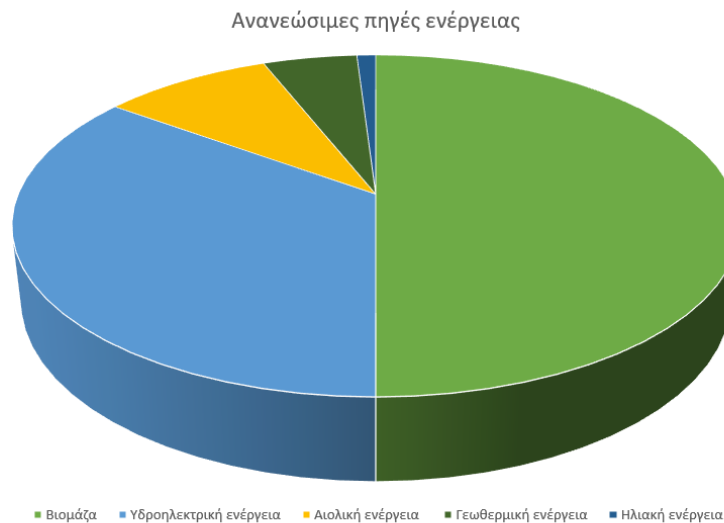
Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη των βιοδιυλιστηρίων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη των πρώτων υλών, καθώς και των τεχνολογιών και της αξιοποίησης των παραπροϊόντων. Επιπροσθέτως, στα βιοδιυλιστήρια εξασφαλίζεται πρόσθετη αξία στην αειφόρο χρήση της βιομάζας, ενώ ταυτόχρονα παράγονται προϊόντα φυτικής και ζωικής προέλευσης (τρόφιμα, ζωοτροφές, υλικά, χημικά) και βιοενέργειας (καύσιμα, ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα) τα οποία συμβάλλουν στην οικονομική ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα, με την παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω των βιοδιυλιστηρίων, εξασφαλίζεται σε ένα βαθμό ενεργειακή ανεξαρτητοποίηση από τις πετρέλαιο παραγωγικές χώρες, ενώ με τη χρήση υπολειμματικών πρώτων υλών ή αποβλήτων επιτυγχάνεται αειφόρος ανάπτυξη. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα λεπτομερής σχεδιασμός των μονάδων, με την ύπαρξη πιλοτικών, δοκιμαστικών και εμπορικών, ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση μετατροπής της βιομάζας ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα τις απαιτήσεις πρώτων υλών, καθώς είναι διαθέσιμη ισχυρή υποδομή γνώσης για την αντιμετώπιση τόσο των μη τεχνικών όσο και των τεχνικών ζητημάτων που ενδεχομένως παρεμποδίζουν την εξέλιξη και ανάπτυξή τους. Επιπροσθέτως, σχεδιάζονται με στόχο την εναρμόνιση με τις περιβαλλοντικές διατάξεις για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και τόσο σε εθνικό, όσο και σε διεθνές επίπεδο εστιάζουν στην αειφόρο χρήση της βιομάζας για την παραγωγή βιοενέργειας. Ωστόσο, καθώς οι διαθέσιμες πρώτες ύλες είναι περιορισμένες αριθμητικά, θα πρέπει να υπάρξει διεθνώς συμφωνία αναφορικά με τη συνετή χρήση της.

2.2.4 Μελλοντικές προκλήσεις

Η συνεχής ανάπτυξη και εξέλιξη των βιοδιυλιστηρίων έχει ως αποτέλεσμα την διεύρυνση των πρώτων υλών, των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται αλλά και των παραπροϊόντων που παράγονται. Στόχος όμως είναι, σε τεχνολογία που εφαρμόζεται, να εξασφαλίζεται η αειφορία και η οικονομική βιωσιμότητα της εγκατάστασης. Επομένως, σε κάθε βιοδιυλιστήριο θα πρέπει να επιδιώκεται αύξηση του ποσοστού της αξιοποιούμενης ενέργειας και θερμότητας με μείωση στην κατανάλωση ενέργειας και στις εκπομπές όλων των διεργασιών και προϊόντων. Στο πλαίσιο αυτό, η χρήση των παραπροϊόντων και των υπολειμμάτων ως προϊόντα προστιθέμενης αξίας ή ως δυνητικά καύσιμα προς πώληση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας αποτελούν παράγοντες που αυξάνουν την απόδοση της εγκατάστασης. Επιπλέον, θεωρείται σκόπιμη η λειτουργία εγκαταστάσεων με χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη που δε θα αποτελεί μέρος της τροφικής αλυσίδας ή θα δρα απειλητικά ως προς οποιοδήποτε άλλο τομέα, δηλαδή η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων 2ης, 3ης και 4ης γενιάς. Επιπρόσθετα, οι εγκαταστάσεις των βιοδιυλιστηρίων δύναται να αποτελούν μέρος μιας μεγαλύτερης εγκατάστασης όπου θα δρα συμπληρωματικά για τον εξευγενισμό και την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της αρχικής. Παρόλα αυτά, οι πιο αποδοτικές εγκαταστάσεις βιοδιυλιστηρίων δεν έχουν ακόμα σχεδιαστεί σε εμπορική κλίμακα καθώς βρίσκονται ακόμα είτε σε ερευνητικό είτε σε πιλοτικό στάδιο, με μεγάλο αρχικό κόστος επένδυσης και σχεδιασμού [38].

2.3 Βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται οποιαδήποτε οργανική ύλη που αναπτύσσεται από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα. Συνεπώς, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι αποτελεί την πιο άφθονη πηγή για την παραγωγή υλικών και ενέργειας, αντιπροσωπεύοντας το 50% του συνολικού ποσοστού ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παγκοσμίως. Αναλυτικά, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η συνεισφορά τους παγκοσμίως παρατίθεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Ποσοστό συνεισφοράς ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο.

Η βιομάζα, σε αντίθεση με το πετρέλαιο, περιέχει μεγάλο φάσμα αναλογιών σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η φυτική βιομάζα αποτελείται από υδατάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, άμυλο κα.), λιγνίνη, πρωτεΐνες, λίπη και μία μεγάλη ποικιλία από οργανικές ουσίες όπως βιταμίνες, χρωστικές και εδώδιμα έλαια. Οι πόροι της βιομάζας είναι ευρέως διαδεδομένοι και μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικούς τύπους: δασικά, γεωργικά και αστικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και κατάλοιπα, ενεργειακές καλλιέργειες, υπολείμματα ζώων και λύματα. Μεταξύ αυτών τα γεωργικά υπολείμματα και τα αστικά απόβλητα αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή ανανεώσιμων πόρων.

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. Θεωρείται η πιο άφθονη πηγή βιομάζας στη βιόσφαιρα, πηγή οργανικού άνθρακα και μια εξαιρετικά ιδανική ισοδύναμη πρώτη ύλη συγκριτικά με το πετρέλαιο για την παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων, ενώ συνίσταται και για τη μείωση της εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου και κατ' επέκταση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Απαντάται στα κύτταρα των φυτών, περιέχοντας υδατάνθρακες, όπως η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη

και η λιγνίνη. Σχεδόν το 70% της συνολικής βιομάζας προέρχεται από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, οι οποίες είναι ισχυρά συνδεδεμένες με τη λιγνίνη με ομοιοπολικούς δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου, καθιστώντας τη δομή πολύ ισχυρή και ανθεκτική. Τα πολυμερή αυτά εκτείνονται στις τρεις διαστάσεις σε μία ανομοιόμορφη και μεταβλητή δομή. Η δομή αυτή αντιστέκεται στην αποικοδόμηση και αυτό οφείλεται στην κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, στην υδροφοβικότητα της λιγνίνης αλλά και στον εγκλεισμό της κυτταρίνης στη μήτρα λιγνίνης-ημικυτταρίνης.

Το βασικό συστατικό της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι η κυτταρίνη. Σε αντίθεση με τη γλυκόζη σε άλλα πολυμερή, η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της μακρομοριακής αλυσίδας κυτταρίνης είναι ο δισακχαρίτης σελοβιόζη. Η δομή του αποτελείται από εκτεταμένα ενδομοριακά και διαμοριακά δίκτυα δεσμών υδρογόνου, τα οποία συγκρατούν ισχυρά τις μονάδες γλυκόζης. Δεδομένου ότι περίπου το ήμισυ του οργανικού άνθρακα που υπάρχει στη βιόσφαιρα προέρχεται από την κυτταρίνη, η μετατροπή της σε καύσιμα και πολύτιμες χημικές ουσίες είναι υψίστης σημασίας. Η ημικυτταρίνη είναι το δεύτερο σε αφθονία πολυμερές. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη έχει μια τυχαία και άμορφη δομή, η οποία αποτελείται από διάφορα ετεροπολυμερή, όπως η ξυλάνη, η γαλακτομαννάνη κα. Οι ημικυτταρίνες διαφέρουν, επιπλέον, ως προς τη σύσταση. Οι ημικυτταρίνες σκληρού ξύλου περιέχουν κυρίως ξυλάνες, ενώ οι ημικυτταρίνες μαλακού ξύλου περιέχουν κυρίως γλυκομαννάνες. Τα ετεροπολυμερή της ημικυτταρίνης αποτελούνται από διαφορετικές μονάδες μονοσακχαριτών 5 και 6 ανθράκων: πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη), εξόζες (μαννόζη, γλυκόζη, γαλακτόζη) και ακετυλιωμένα σάκχαρα. Οι ημικυτταρίνες ενσωματώνονται στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών για να σχηματίσουν ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών που παρέχουν δομική αντοχή συνδυάζοντας ίνες κυτταρίνης σε μικροϊνίδια και διασταυρώνοντας τες με λιγνίνη.

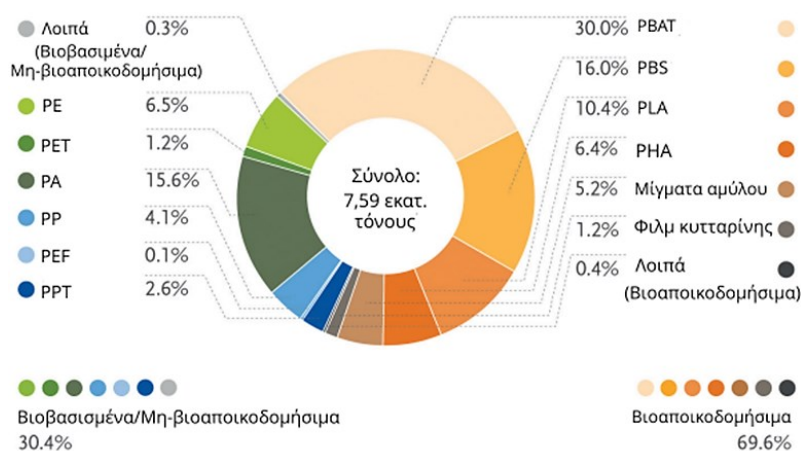
Τέλος, η λιγνίνη είναι ένα τρισδιάστατο πολυμερές φαινυλοπροπανοειδών μονάδων. Λειτουργεί ως κυτταρική κόλλα που παρέχει αντοχή σε θλίψη στον φυτικό ιστό και στις επιμέρους ίνες, ακαμψία στο κυτταρικό τοίχωμα και αντοχή σε έντομα και παθογόνα. Η οξειδωτική σύζευξη τριών διαφορετικών φαινυλοπροπανοειδών λιγνολών: π-κουμαρυλική αλκοόλη, κονυφερλική αλκοόλη και η σιναπυλική

αλκοόλη, σχηματίζουν τη δομή της λιγνίνης. Οι αντίστοιχες μονομερείς μονάδες φαινυλοπροπανοειδούς στο πολυμερές λιγνίνης προσδιορίζονται ως μονάδες p-υδροξυφαινυλίου (H), γουαϊακυλίου (G) και συριγγυλίου (S), αντίστοιχα.

Στα πλαίσια της βιωσιμότητας, η επεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή πολύτιμων χημικών ουσιών είναι υψίστης σημασίας. Μέσω της έρευνας και της ανάπτυξης, η προκατεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για τη βελτίωση της απόδοσης και τη μείωση του κόστους παραγωγής. Η ολοκλήρωση διαφόρων μεθόδων προκατεργασίας βιομάζας με άλλες διαδικασίες όπως η ενζυματική σακχαροποίηση, η αποτοξίνωση, η ζύμωση των υδρολυμάτων και η ανάκτηση προϊόντων θα μειώσει σημαντικά το συνολικό κόστος της χρήσης λιγνοκυτταρίνης για πρακτικούς σκοπούς. Ως εκ τούτου, τα μελλοντικά επιτεύγματα της μετατροπής της λιγνοκυτταρίνης σε εμπορική κλίμακα αναμένεται να εξαρτηθούν από τις βελτιώσεις στις τεχνολογίες προκατεργασίας, τους μικροοργανισμούς που παράγουν κυτταρολυτικά ένζυμα, την πλήρη εκμετάλλευση των συστατικών της βιομάζας και την εφαρμογή της διαδικασίας.

2.4 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 [41]. Συνεπώς, ο τομέας των βιοπλαστικών αναπτύσσεται με εκθετικό ρυθμό, με παραγωγή που ενδέχεται το 2026 να ξεπεράσει τα 7 εκατομμύρια τόνους (Εικόνα 3) [4].



Εικόνα 3. Προβλέψεις για την παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών το έτος 2026 [4].

Τα βιοπλαστικά αποτελούν μία ολόκληρη κατηγορία υλικών με ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές. Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται ως βιοπλαστικό εάν είναι είτε βιοπροερχόμενο ή/και βιοαποικοδομήσιμο ή κομποστοποιήσιμο [42]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος αυτός περιορίζεται στα θερμοπλαστικά πολυμερή και δεν εμπεριέχει τα θερμοσκληρυνόμενα ή τα ελαστομερή υλικά.

Ως βιοπροερχόμενο ορίζεται το πολυμερές εκείνο το οποίο αποτελείται ή προέρχεται εξ ολοκλήρου ή μερικώς από βιομάζα (φυτικής και ζωικής προέλευσης ή προϊόντων δασοκομίας) (IUPAC) [43]. Από την άλλη πλευρά, η ιδιότητα της βιοαποικοδομησιμότητας σχετίζεται με τη χημική δομή και όχι με την πηγή των πόρων.

Τα βιοπλαστικά χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών που περιλαμβάνει τη συσκευασία τροφίμων, τον ηλεκτρονικό και ηλεκτρολογικό εξοπλισμό, καθώς και τους τομείς της βιοιατρικής και της φαρμακευτικής τεχνολογίας. Ωστόσο, το κύριο πεδίο εφαρμογής των βιοπλαστικών είναι τα υλικά συσκευασίας, που αφορά το 48% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής.

2.4.1 Βιοπροερχόμενα πολυμερή

Τα βιοπροερχόμενα πολυμερή έχουν τρεις βασικές προσεγγίσεις αναφορικά με την παραλαβή τους. Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει την παραγωγή βιοπροερχόμενων υλικών, μέσω της τροποποίησης των φυσικών πολυμερών, όπως η κυτταρίνη και 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. 2,5- φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)] για την τελική παραγωγή νέων πολυμερών που κατέχουν παρόμοιες ή ακόμα βελτιωμένες ιδιότητες με τα αντίστοιχα πετροχημικά. 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 βιο-PE το οποίο συντίθεται μέσω της βιοαιθανόλης. Η τελευταία προσέγγιση συνίσταται για την παραγωγή πολυμερικών υλικών προερχόμενων από μικροοργανισμούς ή φυτά στα οποία υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν αυτούσια χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. 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.

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 [44], [45].

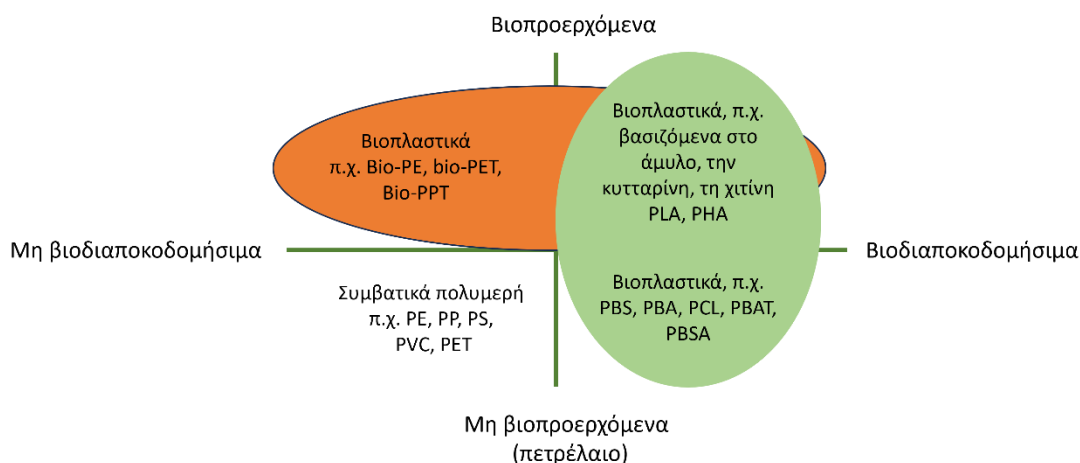
Το T_g μπορεί να αυξηθεί προσθέτοντας στην κύρια ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς sp^2 υβριδικά τμήματα, είτε με αλειφατικούς είτε με αρωματικούς ογκώδεις υποκαταστάτες για τη μείωση της ευκαμψίας και αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επίσης και 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 .

2.4.2 Ταξινόμηση πολυμερών και βιοπολυμερών

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 4) 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:

- 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.



Εικόνα 4. Ταξινόμηση πολυμερών και βιοπολυμερών.

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 PHAs, οι οποίοι προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και είναι βιοαποικοδομήσιμοι.

2.4.3 Βιώσιμα πολυμερή

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 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 διοξειδίου του άνθρακα, τα τερπένια, τα φυτικά έλαια και οι υδατάνθρακες.

Τα αέρια που προέρχονται από το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή χρήσιμων και πολύτιμων πολυμερών, τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τους ερευνητές, όπως για παράδειγμα οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) οι οποίοι προκύπτουν μέσω του συμπολυμερισμού CO₂ και εποξειδίων [46], [47].

Πολλά εμπορικά βιώσιμα πολυμερή προέρχονται από φυτά πλούσια σε ζάχαρη ή άμυλο, συμπεριλαμβανομένου του σακχαροκάλαμου, το σιτάρι και το σακχαρότευτλο. Σημαντικό παράδειγμα είναι το βιο-PE το οποίο μπορεί να προέλθει από αυτά τα φυτά. Τα τερπένια και τα τερπενοειδή είναι συστατικά των αιθέριων ελαίων που προέρχονται από φυτά και έχουν κοινή δομική μονάδα το ισοπρένιο στις χημικές τους δομές και το πιο γνωστό παράδειγμα για τα πολυτερπένια είναι το φυσικό καουτσούκ [48].

Τα τριγλυκερίδια λαμβάνονται από σπόρους ορισμένων φυτών, τέσσερα από τα οποία, κατ' όγκο, είναι η σόγια, το φοινικέλαιο, η ελαιοκράμβη και ο ηλιάνθος, τα οποία παράγονται σε πολύ μεγάλη κλίμακα (156 εκατ. τόνοι το 2012), η πλειονότητα των οποίων χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα, ενώ περίπου 30 εκατομμύρια τόνοι βρίσκουν εφαρμογή ως βιοκαύσιμα και 20 εκατομμύρια τόνοι ως χημικές πρώτες ύλες .

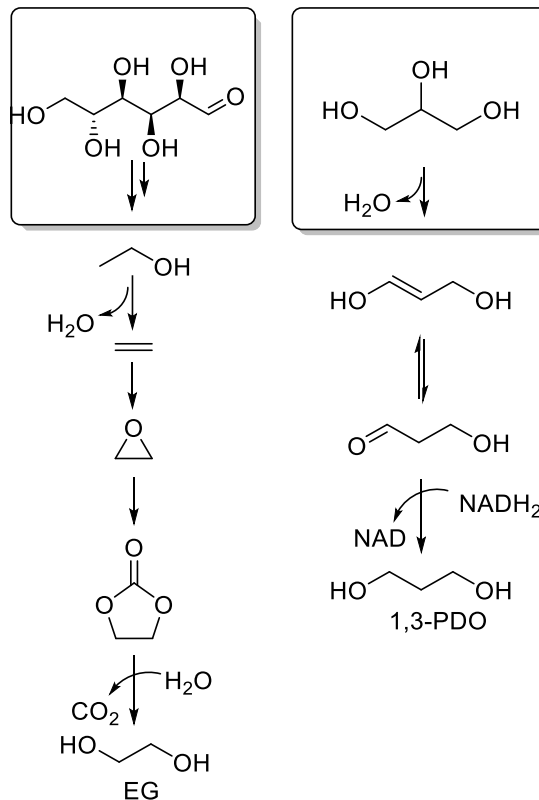
Κάθε χρόνο, παράγονται περισσότεροι από 150 δισεκατομμύρια τόνοι πολυσακχαριτών με φυσικό τρόπο, οι άνθρωποι όμως καταναλώνουν μόνο περίπου 1% αυτού του όγκου. Για να παρασκευάσει κανείς συνθετικά πολυμερή από αυτά τα βιοπολυμερή, θα πρέπει να διαχωριστούν και να διασπαστούν σε μονοσακχαρίτες, όπως είναι οι πεντόζες και οι εξόζες. Ο πιο άφθονος μονοσακχαρίτης είναι η γλυκόζη, η οποία λαμβάνεται μέσω της υδρόλυσης του αμύλου, της κυτταρίνης ή από λιγνοκυτταρινούχες πηγές. Η γλυκόζη μπορεί να μετασχηματιστεί σε μονομερή, όπως είναι το γαλακτικό οξύ ή το ηλεκτρικό οξύ, τα οποία με την σειρά τους μπορούν να πολυμεριστούν απευθείας μέσω χημικών αντιδράσεων ή ενζυμικών αντιδράσεων [49], [50].

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.

2.4.4 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 πολυακρυλικά, πολυ(ισοφθαλικός τριμεθυλεστέρας) (PTI), πολυ(ναφθαλενικός προπυλενεστέρας) (PPN) και τα συμπολυμερή, πολυ(τερεφθαλικός αδιπικός βουτυλενεστέρας) (PBAT), πολυ(τερεφθαλικός ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBST), ο πολυ(αδιπικός ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBSA) κ.α. 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. 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". Μέσω μιας διαφορετικής προσέγγισης για την παραγωγή του bio-PET είναι η σύνθεση του TPA από βιολογικές πηγές (Εικόνα 5) [51]. 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 εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου.



Εικόνα 6. Συνθετικές πορείες της EG και της 1,3-PDO βιοτεχνολογικά.

2.4.6 Πολυμερικά υλικά με βάση τη λιγνίνη

Η πολύπλοκη δομή, η ποικιλία ως προς την φυτική της προέλευση καθώς και οι πολλαπλές μέθοδοι αποδόμησης και αποπολυμερισμού της και ο υψηλός βαθμός πολυδιασποράς καθιστούν τη λιγνίνη εξαιρετική πρώτη ύλη για την παραλαβή μονομερών.

Ένας σημαντικό πεδίο ενδιαφέροντος στη σύνθεση πολυμερών προερχόμενων από λιγνίνη είναι η παρασκευή θερμοπλαστικών με θερμομηχανικά χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα πετροχημικά (π.χ, πολυστυρένιο, PPMA). Η διαδικασία αυτή τυπικά πραγματοποιείται μέσω τροποποίησης των φαινολικών υπολειμμάτων S, G ή H με στόχο την παραλαβή μονομερών προς πολυμερισμό [55]–[57]. Επιπλέον, μέσω αυτών των τροποποιήσεων μπορούν να εφαρμοστούν μέθοδοι πολυμερισμού που δε θα ήταν εφαρμόσιμες παρουσία μη τροποποιημένων υδροξυλίων (π.χ ριζικός, ανιονικός, κατιονικός πολυμερισμός) [58]. Τα μονομερή που προκύπτουν μπορούν να πολυμεριστούν και τα παραγόμενα βιοπολυμερή να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές, όπως η βιοϊατρική [59],

αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, φιλμ ανθεκτικά σε διαλύτες και υλικά συσκευασίας [60], [61].

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη χρήση μίας ανανεώσιμης πηγής, όπως είναι η λιγνίνη, για την παραλαβή βιοπροερχόμενων πολυμερικών υλικών, εξίσου σημαντικές είναι και οι μέθοδοι και τα υλικά θα χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθεί αυτή η συνθετική διαδικασία. Τα τελευταία χρόνια γίνεται σημαντική προσπάθεια για την εφαρμογή «πράσινων» μεθόδων απομόνωσης και επεξεργασίας για τη χρήση της λιγνίνης ως πρόδρομη ένωση σε πολλές τάξεις πολυμερών. Οι πράσινες αυτές μέθοδοι περιλαμβάνουν την αντικατάσταση των τοξικών και καρκινογόνων χημικών ουσιών με αντίστοιχους διαλύτες και χημικά προερχόμενα από ανανεώσιμους πόρους, μεθόδους που απλοποιούν τη σύνθεση των πολυμερών (όπως πρωτόκολλα μη χρήσης διαλυτών κατά τη σύνθεση) και χρήση ήπιων συνθηκών κατά την αντίδραση πολυμερισμού. Επιπλέον, ένας σημαντικός παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη είναι ο κύκλος ζωής του πολυμερικού υλικού, με στόχο την αντιμετώπιση της σύγχρονης κρίσης που σχετίζεται με τον τεράστιο όγκο πλαστικών απορριμμάτων. Η συντριπτική πλειοψηφία των πολυμερών που προέρχονται από λιγνίνη είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, ανίκανα να ανακυκλωθούν με τις τυπικές μεθόδους ανακύκλωσης με τήξη. Ωστόσο, και στην περίπτωση των θερμοπλαστικών, απαιτούνται σύγχρονες τεχνικές ανακύκλωσης με στόχο την επίτευξη της κυκλικής οικονομίας.

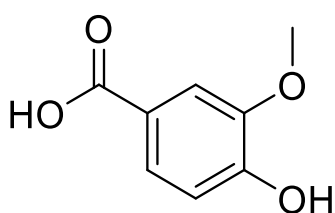
Μία από τις υψηλότερες προκλήσεις σήμερα είναι η σύνθεση βιοπροερχόμενων αρωματικών πολυεστέρων. Το ενδιαφέρον για τους (έτερο)αρωματικούς πολυεστέρες βασίζεται στις τυπικά ενισχυμένες μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες οι οποίες δύσκολα επιτυγχάνονται μέσω αλειφατικών ομολόγων. Ως εκ τούτου δεν αποτελεί έκπληξη ότι πολυεστέρες του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος, όπως ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF) [62]–[64] και ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF) [65], [66], βρίσκονται στο κέντρο του ερευνητικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Παρόλα αυτά, το υψηλό κόστος των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση τους περιορίζουν έως και σήμερα τη μετάβαση τους από την εργαστηριακή στην εμπορική κλίμακα.

Στο πλαίσιο αυτό, η λιγνίνη μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο ως πηγή διαφόρων αρωματικών μονομερών, κατά κύριο λόγο της εμπορικώς διαθέσιμης βανιλίνης [67], [68]. Πιο συγκεκριμένα, η βανιλίνη και το βανιλικό οξύ είναι τα δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μονομερή για την παραλαβή θερμοπλαστικών και αποτελούν το επίκεντρο της σύγχρονης έρευνας. Επιπλέον, το φερουλικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμοπλαστικών βιοπροερχόμενων πολυεστέρων. Ωστόσο, παρά τα πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά που οι παραγόμενοι πολυεστέρες δύναται να επιδείξουν, η έρευνα τους είναι ακόμη πολύ περιορισμένη.

Κεφάλαιο 3. Βανιλικό οξύ

3.1 Γενικά

Το βανιλικό, ή 4-υδροξύ-3-μεθοξύβενζοϊκό οξύ (VA), είναι ένα αρωματικό βιοπροερχόμενο οξύ με χαρακτηριστικό άρωμα βανίλιας. Η δομή του αποτελείται από έναν φαινολικό δακτύλιο, ο οποίος φέρει μία μεθοξύ-ομάδα σε μέτα- θέση (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Δομή βανιλικού οξέος.

3.2 Τρόποι παραλαβής

Αναφορικά με την προέλευση του, το VA αποτελεί προϊόν οξείδωσης της βανιλίνης, της πρώτης σε παραγωγή αρωματικής ένωσης παγκοσμίως [69], [70]. Η βανιλίνη χρησιμοποιείται ευρέως ως παράγοντας γεύσης και αρώματος σε προϊόντα διατροφής, καλλυντικά καθώς και ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση χημικών ουσιών δεύτερης γενιάς [71], [72]. Η βανιλίνη έχει, επιπλέον, τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως συντηρητικό τροφίμων καθώς διαθέτει αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες [73]. Σήμερα, το 85% της παγκόσμιας παραγωγής βανιλίνης συντίθεται πετροχημικά από γουαϊκόλη και το υπόλοιπο 15% προέρχεται από λιγνίνη μαλακού ξύλου, ενώ λιγότερο από το 1% προέρχεται από το φυτό

βανίλια, η αγοραία αξία της οποίας κυμαίνεται από 1200-4000 δολάρια ανά κιλό [74].

Ωστόσο, η μετάβαση στην κυκλική οικονομία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων προηγμένων διαδικασιών για την παραλαβή της βανιλίνης από λιγνίνη [75], [76]. Επιπλέον, η παραγωγή βανιλίνης μέσω βιοτεχνολογικών μεθόδων παραγωγής, χρησιμοποιώντας μη τοξικές πρόδρομες ενώσεις και διαδικασίες φιλικές από περιβαλλοντικής και οικονομικής πλευράς [77]–[79]. Οι παραπάνω διεργασίες 5καθιστούν το VA ως ένα πολλά υποσχόμενο μονομερές για την παραλαβή βιοπροερχόμενων πολυμερικών υλικών.

3.3 Πολυμερικά υλικά με βάση το βανιλικό οξύ

Το VA, λόγω των αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών, αντικαρκινικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αρχική ένωση για πληθώρα πολυμερικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των πολυεστέρων. Στην περίπτωση αυτή, η δομική ομοιότητα του βανιλικού οξέος με το τερεφθαλικό οξύ (TPA), που αποτελεί το αρχικό μονομερές για την παραλαβή των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων), των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυεστέρων στον τομέα της συσκευασίας, λειτουργεί ενθαρρυντικά για την παραγωγή αντίστοιχων πολυεστέρων με συγκρίσιμες ιδιότητες.

Ωστόσο, ο πολυμερισμός του VA ως έχει, έχει μελετηθεί ότι οδηγεί σε ένα αδιάλυτο στερεό ως προϊόν, το οποίο επιδεικνύει με χαμηλή τιμή μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό [80]. Στο πλαίσιο αυτό, δύο διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν ακολουθηθεί. Η πρώτη σχετίζεται με την τροποποίηση είτε της υδροξυλικής είτε της καρβοξυλικής ομάδας του VA [81]–[84], ενώ η δεύτερη συνδέεται με το σχηματισμό του διμερούς του VA και εν συνεχεία των πολυμερισμό του με στόχο την παραλαβή του επιθυμητού πολυμερούς [85]–[89].

3.3.1 Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) (PEV)

Ο πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) (PEV) συντέθηκε για πρώτη φορά το 1960, μέσω αντίδρασης του άλατος του βανιλικού οξέος με αιθυλενοξείδιο και εν συνεχεία αυτοσυμπύκνωσης [80], [90]. Πολλά χρόνια αργότερα, πραγματοποιήθηκε εκ νέου η σύνθεση του PEV από τους Mialon et al. [83] με τη χρήση της τεχνικής του πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε

αρχικά σύνθεση υδροξυ-αιθυλενο-βανιλικού οξέος, μέσω μίας αντίδρασης αιθεροποίησης του φαινολικού υδροξυλίου του βανιλικού οξέος με την χλωροαιθανόλη. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του PEV με τη χρήση του τριοξειδίου του αντιμονίου (Sb_2O_3) ως καταλύτη, οδηγώντας σε ένα πολυμερές με μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό (M_n) ίσο με 5390 g/mol και θερμοκρασία τήξης (T_m) ίση με 239 °C. Ακολουθώντας μία άλλη προσέγγιση, οι Gioia et al. συνέθεσαν PEV από ανέφεραν τη σύνθεση του PEV σε ένα στάδιο, από βανιλικό οξύ με 1,3-διοξολαν-2-ονη, καταλυόμενη από οξείδιο του διβουτυλο-κασσιτέρου(IV) ($M_n = 4700$ g/mol, $T_m = 264$ °C) [91]. Πιο πρόσφατα, οι Zamboulis et al. [84] χρησιμοποίησαν ως καταλύτες Sb_2O_3 και τετραβουτοξείδιο του τιτανίου(IV) και μελέτησαν εκτενώς τις θερμικές και της μηχανικές ιδιότητες του PEV, καταδεικνύοντας ότι πρόκειται για ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες, συγκρίσιμες με το τερεφθαλικό ομόλογο του.

3.3.2 Πολυ(βανιλικό αλκυλενοεστέρες) με διαφορετικό αριθμό μεθυλενομάδων

Παρόλο που η σύνθεση του PEV αναφέρθηκε από διάφορες ερευνητικές ομάδες, η μελέτη πολυεστέρων με μεγαλύτερο αριθμό μεθυλενομάδων περιορίζεται σε μία μόνο εργασία. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ιδιοτήτων πολυεστέρων με 3 και 6 μεθυλενομάδες, προερχόμενων από το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το βανιλικό οξύ και το συριγγικό οξύ (4-υδροξυ-3,4-διμεθοξυβενζοϊκό οξύ). Όλοι οι πολυεστέρες παράχθηκαν μέσω της πειραματικής διαδικασίας που αναφέρθηκε παραπάνω [83]. Όπως προέκυψε, τα πολυμερή που συντέθηκαν από βανιλικό μονομερές παρουσίασαν την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) με την αύξηση μήκους αλυσίδας αλκυλενίου.

3.3.3 Άλλα πολυμερικά υλικά

Πέρα από την σύνθεση πολυεστέρων, το VA έχει χρησιμοποιηθεί και για την παραλαβή άλλων τάξεων πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, το διμερές του έχει μελετηθεί ως αρχικό μονομερές για την παραλαβή πολυαμιδίων, καθώς και για την παραγωγή βετριμερών [87]–[89]. Επιπλέον, το VA έχει συνδυαστεί με άλλα μονομερή όπως το σεβακικό και το 2,5-φουρανο-δικαρβοξυλικό οξύ με στόχο την παραλαβή θερμοτροπικών υγρών κρυστάλλων [82], [92].

Κεφάλαιο 4. Συμπολυμερισμός

4.1 Εισαγωγή

Ως συμπολυμερή ορίζονται τα υλικά που προκύπτουν από την αντίδραση δύο (τουλάχιστον) ειδών μονομερούς, με σκοπό τη δημιουργία νέων ξεχωριστών υλικών με ποικίλες ιδιότητες. Μπορούν να προκύψουν είτε με αλυσιδωτό είτε με σταδιακό πολυμερισμό. Συμπολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι το ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρόλιο (ABS), το καουτσούκ στυρολίου-βουταδιενίου, το στυρενοακρυλονιτρίλιο και το στυρένιο-ισοπρένιο-στυρένιο. Επιπλέον, συμπολυμερή υδρόφιλων και υγροσκοπικών πολυμερικών υλικών βρίσκουν συχνά εφαρμογή στον τομέα των καλλυντικών και των φαρμάκων.

Δεδομένου ότι ένα συμπολυμερές αποτελείται από τουλάχιστον δύο τύπους συστατικών μονάδων (επίσης δομικές μονάδες), τα συμπολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον τρόπο με τον οποίο αυτές οι μονάδες είναι διατεταγμένες κατά μήκος της αλυσίδας [93]. Τα γραμμικά συμπολυμερή αποτελούνται από μια ενιαία κύρια αλυσίδα και διακρίνονται σε:

- I. **εναλλασσόμενα συμπολυμερή** (alternating),
- II. **τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή** (random) και
- III. **συμπολυμερή κατά συστάδες** (block).

Τα **εναλλασσόμενα συμπολυμερή** έχουν μια κανονική, επαναλαμβανόμενη και εναλλασσόμενη διάταξη δύο ειδών μονομερών (Σχήμα 3). Κλασικό παράδειγμα της κατηγορίας αυτής είναι το Nylon 6,6. Ο γενικός τύπος για τα μονομερή A και B μπορεί να δοθεί ως:



Σχήμα 3. Ενδεικτική δομή εναλλασσόμενων συμπολυμερών.

Τα **τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή** ακολουθούν ένα συγκεκριμένο στατιστικό κανόνα. Αν η πιθανότητα να βρεθεί ένα δεδομένο μονομερές σε ένα συγκεκριμένο σημείο κατά μήκος της αλυσίδας είναι ίση με την μοριακή του αναλογία, μπορεί να χαρακτηριστεί ως τυχαίο (Σχήμα 4). Χαρακτηριστικά

παραδείγματα είναι τα ελαστομερή από συμπολυμερή στυρενίου-βουταδιενίου και οι ρητίνες στυρενίου-ακρυλικού.



Σχήμα 4. Ενδεικτική δομή τυχαίων συμπολυμερών.

Όταν δύο ή περισσότερες αλυσίδες ομοπολυμερούς ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, η προκύπτουσα πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται συσταδικό συμπολυμερές (Σχήμα 5). Η ενδιάμεση μονάδα όπου ενώνονται ονομάζεται συστάδα διασταύρωσης. Μπορούν να είναι συμπολυμερή δύο ή τριών συστάδων. Κλασική περίπτωση συμπολυμερούς τριών συστάδων είναι το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρολίου (καουτσούκ SBS).



Σχήμα 5. Ενδεικτική δομή συμπολυμερών κατά συστάδες.

Τα διακλαδισμένα συμπολυμερή αποτελούνται από μια ενιαία κύρια αλυσίδα με μία ή περισσότερες πολυμερικές πλευρικές αλυσίδες και μπορούν να διακριθούν σε: **εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα (graft)**, να έχουν **σχήμα αστεριού (star)** ή άλλες αρχιτεκτονικές.

Η διάταξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων στην αλυσίδα του συμπολυμερούς αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τις ιδιότητες του και κατά συνέπεια τις μελλοντικές του εφαρμογές.

4.2 Συμπολυεστέρες με βάση το βανιλικό οξύ

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η σύνθεση συμπολυμερών με βάση το VA, με στόχο τη δημιουργία υλικών με προσαρμόσιμες ιδιότητες. Λόγω των πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων τους, τα βανιλικά μονομερή έχουν συνδυαστεί τόσο με αλειφατικά όσο και με άλλα αρωματικά μονομερή προς παραγωγή πολυμερών με μοναδικά χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας της υψηλής ευθραυστότητας και της σχετικά χαμηλής τιμής M_n του PEV [84], οι Gioia et al. μελέτησαν τη σύνθεση και τις ιδιότητες συμπολυμερών PEV-co-ρικινελαϊκού οξέος καθώς και PEV-co-PCL, με στόχο την δημιουργία υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και

μεγαλύτερη τιμή M_n . Τα υλικά που προέκυψαν είχαν μεταβαλλόμενες ιδιότητες σε απόλυτη συνάρτηση με την εκάστοτε αναλογία των συμμοномерών τους [94], [95]. Στον αντίποδα, εκμεταλλευόμενοι την εξαιρετική συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PEV, οι Balla et al. [96] μελέτησαν τις ιδιότητες συμπολυεστέρων με βανιλικές και φουρανικές μονάδες, παραλαμβάνοντας άμορφα πολυμερικά υλικά με σχετικά χαμηλές τιμές M_n .

Ωστόσο, η σύνθεση και η μελέτη των χαρακτηριστικών συμπολυμερών βασισμένων στο βανιλικό οξύ αποτελεί ένα ανοιχτό πεδίο έρευνας με πολύ μεγάλο ενδιαφέρον.

Κεφάλαιο 5. Κρυστάλλωση

5.1 Κρυστάλλωση πολυμερών

Η κρυστάλλωση αποτελεί μια πρώτης τάξης μετάβαση και μια κινητική διαδικασία στα πολυμερή, η οποία μπορεί να μελετηθεί κατά την ψύξη, τη θέρμανση, αλλά και σε ισόθερμες συνθήκες. 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 ανάπτυξης του πυρήνα ενός κρυστάλλου. Πιο συγκεκριμένα, οι πυρήνες μπορούν να σχηματιστούν ομοιογενώς, μέσω τυχαίας διακύμανσης της πυκνότητας των μοριακών τμημάτων στη φάση του τήγματος ή της υαλώδους (άμορφης) φάσης, ή ετερογενώς, σε επιφάνειες, κοιλότητες ή ρωγμές αδιάλυτων προσμείξεων ή προσθέτων. Από τη στιγμή που σχηματίζεται ένας πυρήνας με μέγεθος μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή, ο πυρήνας αυτός αναπτύσσεται έχοντας την δυνατότητα να σχηματίσει τρισδιάστατες υπερδομές. Η πιο κοινή διάταξη κρυστάλλων είναι ο σφαιρόλιθος, ενώ μπορούν να αναπτυχθούν και άλλες μορφολογίες, όπως οι δενδρίτες και οι αξονίτες. Η κρυστάλλωση γενικά δεν σταματά με την αρχική ανάπτυξη των κρυστάλλων, αλλά μπορεί να προχωρήσει σε μια διαδικασία που ονομάζεται δευτερογενής κρυστάλλωση, οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση της κρυσταλλικής δομής.

Επιπλέον, η διαδικασία της αυτοπυρήνωσης (self-nucleation, SN) δηλαδή του σχηματισμού πυρήνων με μερική τήξη και ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία, [39]

οδηγεί σε βελτιωμένους ρυθμούς κρυστάλλωσης, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση ακόμη και σε πολύ μικρές υπερψύξεις. Γι' αυτό τον λόγο, έχει ιδιαίτερη σημασία για τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται αργά. Η θερμοκρασία αυτοπυρήνωσης, T_s , διαφέρει από πολυμερές σε πολυμερές. Κατά την αυτοπυρήνωση, δημιουργούνται σε ένα πολυμερικό υλικό αυτοπυρήνες (self-nuclei), με εφαρμογή ενός κατάλληλου θερμικού πρωτοκόλλου [97], [98].

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 μεγάλης 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 με τον έλεγχο του ρυθμού ψύξης καθορίζεται η δυνατότητα να κρυσταλλωθεί το πολυμερές 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.

Όσον αφορά τη διάταξη των αλυσίδων, έχει αποδειχθεί 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 και να μην είναι μειονέκτημα, 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 αποικοδόμησης, καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές αποικοδομούνται πιο αργά από τις άμορφες. Αντίθετα, η υψηλή κρυσταλλικότητα μπορεί να είναι επιθυμητή κατά την ανάπτυξη υλικών που παρουσιάζουν υψηλή χημική αντοχή, όπως για παράδειγμα στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας. 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 μετάβασης υάλου της άμορφης φάσης. Συνήθως, η μηχανική αντοχή κλιμακώνεται με το κρυσταλλικό κλάσμα, δυστυχώς όμως συχνά οδηγεί σε απώλεια ολκιμότητας και σκληρότητας.

Ουσιαστικά η διάκριση μεταξύ ενός κρυσταλλικού ή μη κρυσταλλικού υλικού έγκειται 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 σχηματισμό γωνιών μεταξύ τους, ενώ στην περίπτωση των μη-κρυσταλλικών ή αλλιώς άμορφων υλικών, τα άτομα είναι τυχαία και χαοτικά διατεταγμένα στο χώρο, χωρίς καμία περιοδικότητα. Αξίζει να σημειωθεί πως κανένα πολυμερές δεν είναι 100 % κρυσταλλικό, εξαιτίας των άμορφων περιοχών που δημιουργούνται κατά την αναδίπλωση της πολυμερικής αλυσίδας. Ως συνέπεια αυτού, η πραγματική θερμοκρασία τήξης που προκύπτει πρακτικά είναι χαμηλότερη από την θεωρητικά υπολογιζόμενη.

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 ικανότητα αναδίπλωσης των αλυσίδων, το μοριακό βάρος, οι σταυροδεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των αλυσίδων και το μήκος της αλυσίδας. Για να δράσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί

δεσμοί κατά το σχηματισμό ενός κρυστάλλου, αποτελεί προϋπόθεση να υπάρχει ευθυγράμμιση και προσέγγιση των πολυμερικών αλυσίδων. Ένας άλλος παράγοντας που συνεισφέρει στον βαθμό κρυσταλλικότητας είναι η τακτικότητα, καθώς είναι γνωστό ότι τα ισοστατικά και συνδυοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται, ενώ τα ατακτικά όχι. Επιπλέον, οι συνθήκες της κρυστάλλωσης, όπως η θερμοκρασία και η πίεση αποτελούν σημαντικό κριτήριο για τον τελικό βαθμό κρυσταλλικότητας του εξεταζόμενου υλικού [99], [100]. Τέλος, διάφορα πρόσθετα, όπως νανοσωματίδια, λειτουργούν ως ετερογενείς πυρήνες, με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του τελικού υλικού.

5.2 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση των πολυμερών είναι μία διαδικασία η οποία εξαρτάται από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες. Η κινητήρια δύναμη η οποία ελέγχει σε μεγάλο βαθμό την κρυστάλλωση είναι η υπερψύξη, όπως περιγράφεται από την παρακάτω Εξίσωση 1:

$$\Delta T = T_m^0 - T_C \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

όπου T_m^0 είναι η θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξης και T_C η θερμοκρασία κρυστάλλωσης από το τήγμα. 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. Πρόκειται για κινητικά σταθερές δομές, οι οποίες ωστόσο δε βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και συνεπώς μπορούν να αναδιοργανωθούν με την πάροδο του χρόνου [101].

Θεωρητικές προσεγγίσεις

Οι δύο πιο σημαντικές θεωρίες για την κινητική της κρυστάλλωσης των πολυμερών σε ισόθερμες συνθήκες είναι η θεωρία Avrami και η θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen – Hoffman.

Σύμφωνα με το μοντέλο Avrami, ένας σταθερός ρυθμός πυρήνωσης και μία γραμμική ανάπτυξη του κρυστάλλου περιγράφουν το σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X(t)$, συναρτήσε του χρόνου κρυστάλλωσης, t , μέσω της Εξίσωσης 2 και 3:

$$X_{(t)} = 1 - \exp(-kt^n) \text{ (Εξίσωση 2)} \quad \text{ή} \quad X_{(t)} = 1 - \exp[-(Kt)^n] \text{ (Εξίσωση 3)}$$

όπου n είναι ο εκθέτης Avrami, ο οποίος αποτελεί συνάρτηση της διαδικασίας πυρήνωσης και k είναι η σταθερά ταχύτητας Avrami (που περιέχει την συνολική συνεισφορά πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλου). Ο όρος $\exp(-kt^n)$ αντιπροσωπεύει την ταχύτητα της κρυστάλλωσης.

Είναι γνωστό ότι το n εξαρτάται από τους μηχανισμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης, με $n = 2$ που αντιπροσωπεύει ετερογενή πυρήνωση ακολουθούμενη από δισδιάστατη ή ελασματική ανάπτυξη και $n = 3$ που αντιπροσωπεύει ετερογενή πυρήνωση ακολουθούμενη από τρισδιάστατη ανάπτυξη σφαιρόλιθου [102]. Ακόμα κι αν θεωρητικά το n παίρνει μόνο ακέραιες τιμές, συνήθως λαμβάνονται μη ακέραιες τιμές εκθέτη Avrami για τα πολυμερή επειδή η πυρήνωση μπορεί να συμβεί εντελώς στιγμιαία και εντελώς σποραδικά. Επιπλέον, και οι δύο σταθερές ρυθμού κρυστάλλωσης K και k , οι οποίες σχετίζονται με τον ρυθμό πυρήνωσης και τις διαδικασίες ανάπτυξης, μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Η ημιπερίοδος ισόθερμης κρυστάλλωσης (isothermal crystallization half-time), $t_{1/2}$, είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε το δείγμα να επιτύχει το 50 % του εφικτού βαθμού κρυσταλλικότητας σε μια δεδομένη θερμοκρασία και μπορεί να υπολογιστεί από την εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (Εξίσωση 4):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \text{ (Εξίσωση 4)}$$

όπου n και k οι συντελεστές Avrami.

Είναι σαφές ότι ο $t_{1/2}$ αυξάνεται με την αύξηση της T_c για χαμηλό βαθμό υπέρψυξης, δηλαδή σε θερμοκρασίες μικρότερες αλλά κοντά στη θερμοκρασία τήξης. Το αντίστροφο της ημιπεριόδου, $1/t_{1/2}$, δίνει το ρυθμό κρυστάλλωσης. Άρα ο ρυθμός αυτός μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως και η κινητική σταθερά της εξίσωσης Avrami, k .

Ο t_{max} είναι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη του μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης. Το σημείο όπου έχουμε t_{max} είναι το σημείο στο οποίο ο ρυθμός μεταβολής της ροής θερμότητας με το χρόνο είναι ίσος με μηδέν [103].

Το μοντέλο Avrami βασίζεται σε πολλές υποθέσεις που μπορεί να περιορίσουν την εφαρμογή του. Αυτές περιλαμβάνουν την υπόθεση μηχανισμού ενός σταδίου, την απουσία δευτερογενούς πυρήνωσης και τη δυσκολία στην απόδοση φυσικής σημασίας στις παραμέτρους k και n .

Η θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen-Hoffman χρησιμοποιείται για την ανάλυση των κινητικών δεδομένων της κρυστάλλωσης σε ισόθερμες συνθήκες, χρησιμοποιώντας τον ρυθμό ανάπτυξης σφαιρόλιθου G [104]. Βάσει της θεωρίας αυτής, το G μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπερψύξης, ΔT (Εξίσωση 5):

$$G = G_0 \exp \left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{-K_g}{T_c(\Delta T)f} \right] \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

όπου G_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας και ο πρώτος εκθετικός όρος περιέχει τη συμβολή της διαδικασίας διάχυσης στον ρυθμό ανάπτυξης, U^* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των αλυσίδων στο αναπτυσσόμενο μέτωπο, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, T_∞ είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία σταματά η διάχυση, συνήθως ορίζεται σε $T_\infty = T_g - 30$ Κ. Επιπλέον, K_g είναι η παράμετρος πυρήνωσης και ΔT υποδηλώνει τον βαθμό υπερψύξης ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), f είναι ένας συντελεστής διόρθωσης που πλησιάζει το 1 σε υψηλές θερμοκρασίες και δίνεται ως $f = 2T_c/(T_m^0 + T_c)$. Ο ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να προσδιοριστεί από ένα μόνο σύνολο των σταθερών παραμέτρων U^* και K_g . Για αυτό το λόγο, συνήθως εφαρμόζονται 2 διαφορετικές τιμές του U^* και στη συνέχεια υπολογίζεται η παράμετρος πυρήνωσης. Για δευτερογενή ή ετερογενή πυρήνα, το K_g μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 6 [104]:

$$K_g = \frac{j\sigma_e b_0 T_m^0}{\Delta h_f \rho_c k_B} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

όπου $j = 4$ για τα καθεστώτα κρυστάλλωσης I και III και $j = 2$ για το καθεστώς II. b_0 είναι το πάχος είναι το πάχος μιας μονομοριακής στιβάδας, σ είναι η ελεύθερη ενέργεια της πλευρικής επιφάνειας, σ_e η ελεύθερη επιφάνεια της βάσης της επίπεδης λαμέλλας, Δh_f είναι η ενθαλπία της σύντηξης και k_B είναι η σταθερά του Boltzmann.

Η σταθερά πυρήνωσης K_g υπολογίζεται από τον διπλό λογαριθμικό μετασχηματισμό της Εξίσωσης 6:

$$\ln(G) + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln(G_0) - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)^f} \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

Επιπλέον, για την ισόθερμη κρυστάλλωση, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί βάσει της θεωρίας Arrhenius. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού της διεργασίας κρυστάλλωσης εισάγεται μέσω της σταθεράς k :

$$k \equiv k(T) = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (\text{Εξίσωση 8})$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία, R η σταθερά των αερίων, A ο προ-εκθετικός παράγοντας και E η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η τιμή του E καθορίζει την ευαισθησία του ρυθμού τη διεργασίας στη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη η τιμή του E , τόσο ισχυρότερες είναι οι αλλαγές του ρυθμού διεργασίας ανά την ίδια αλλαγή θερμοκρασίας. Κανονικά, η εξίσωση Arrhenius δεν χρησιμοποιείται για πειραματικές αξιολογήσεις της ενέργειας ενεργοποίησης. Τέτοιες αξιολογήσεις γίνονται συνήθως χρησιμοποιώντας μια άλλη παράγωγο της σταθεράς ρυθμού (Εξίσωση 9):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

Στην περίπτωση αυτή η E υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης Arrhenius, $\ln k$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$, η οποία θα πρέπει να προκύπτει ευθεία γραμμή. Λόγω του ότι το E μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, ο υπολογισμός του με χρήση της εξίσωσης Arrhenius, είναι σωστός μόνο στην περίπτωση της ισόθερμης κρυστάλλωσης.

5.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση

Όπως είναι γνωστό, οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες πραγματοποιούνται υπό δυναμικές συνθήκες. Συνεπώς, είναι σημαντικό να μελετάται και η μη ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερικών υλικών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα κατά τις μη ισόθερμες συνθήκες είναι πως υπάρχει η δυνατότητα να μεταβάλλεται ο ρυθμός ψύξης ή θέρμανσης, με αποτέλεσμα να μπορεί να ερμηνευθεί η συμπεριφορά κρυστάλλωσης του πολυμερούς υπό διαφορετικές συνθήκες. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι αναγκαίο να εφαρμοστούν πολύ αργοί ρυθμοί ώστε το υλικό να μπορέσει να αναπτύξει κρυστάλλους. Όπως είναι αναμενόμενο, μειώνοντας τον ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης, η ενέργεια η οποία

θα εκλύεται, η οποία είναι ερμηνεύεται ως ενθαλπία κρυστάλλωσης, ΔH_c ή ΔH_{cc} αντίστοιχα, θα αυξάνεται. Αντιστοίχως, στους γρήγορους ρυθμούς ψύξης ή θέρμανσης οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να οργανωθούν, οπότε και η τιμή της ΔH_c ή ΔH_{cc} μειώνεται [105], [106].

Ένα ακόμη σημαντικό μέγεθος το οποίο θα προσδιοριστεί κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, είναι ο χρόνος κρυστάλλωσης (Εξίσωση 10):

$$t = \frac{(T_o - T_c)}{a} \text{ (Εξίσωση 10)}$$

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 . Ο $t_{1/2}$ δηλώνει τον χρόνο που απαιτείται ώστε το δείγμα του πολυμερούς να φτάσει το 50 % της κρυσταλλικότητας σε μια δεδομένη θερμοκρασία.

Όπως και στην περίπτωση της ισόθερμης κρυστάλλωσης, η υπερψύξη είναι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, η υπερψύξη όμως αυξάνεται, οπότε και η κρυστάλλωση ευνοείται [107]. Αξίζει να σημειωθεί πως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, ελέγχεται από την πυρήνωση δίνοντας μεγάλους κρυστάλλους και τελικά, ένα εύθραυστο υλικό.

Η μελέτη μη ισόθερμης κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση ή από το γυαλί ή γενικότερα ψυχρή κρυστάλλωση, πραγματοποιείται στο DSC με τη θέρμανση ενός δείγματος πολυμερούς σε μία θερμοκρασία πάνω από το T_m , έτσι ώστε να διαγραφεί η θερμική ιστορία του δείγματος, έπειτα ψύχεται απότομα (απότομη ψύξη) κάτω από την T_g , με σκοπό οι μακρομοριακές αλυσίδες να μην προλάβουν να οργανωθούν προς μία περιοδική δομή, και το δείγμα να παραληφθεί σε άμορφη κατάσταση. Τέλος θερμαίνεται, με 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. Σε εύρος

θερμοκρασιών πάνω από την T_g και κάτω από την 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, η θερμική μεταβολή που εντοπίζεται στο DSC είναι μόνο η υαλώδης μετάβαση, T_g [108], [109].

Η ψυχρή κρυστάλλωση ονομάζεται έτσι διότι η οργάνωση των μακρομοριακών αλυσίδων 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.

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 του ίδιου δείγματος στην ψυχρή κρυστάλλωση αναμένεται να εμφανίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την κρυστάλλωση από το τήγμα.

Θεωρητικές προσεγγίσεις

Πολλές είναι οι θεωρίες οι οποίες έχουν αναπτυχθεί ώστε να ερμηνεύσουν την κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης με την τροποποιημένη Avrami, τη θεωρία του Vyazovkin και την θεωρία του Ozawa, να είναι οι επικρατέστερες στην επιστήμη των πολυμερικών υλικών.

Αρχικά το τροποποιημένο μοντέλο Avrami [110] προτάθηκε από τον Jeziorny και αφορά μόνο την κινητική μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα. Αυτό το μοντέλο περιγράφει τη χρονική εξάρτηση του βαθμού μετατροπής της κρυστάλλωσης X (Εξίσωση 11):

$$X = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

όπου Z_t και n δηλώνουν τη σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης και τον εκθέτη Avrami, αντίστοιχα. Τα Z_t και n μπορούν να υπολογιστούν προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στη διπλή λογαριθμική μορφή της Εξίσωσης 11. Για να εισαχθεί η

επίδραση του ρυθμού θέρμανσης ή ψύξης στη σταθερά ρυθμού, ο Jeziorny [111] πρότεινε τη σταθερά ρυθμού με ρυθμό Z_c , ο οποίος μπορεί να ληφθεί από την Εξίσωση 12:

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

Τα διαγράμματα του $\log [-\ln(1 - X)]$ συναρτήσεως του $\log t$ που λαμβάνονται από τις καμπύλες που καταγράφονται σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης πρέπει να είναι ευθείες, η κλίση τους να δίνει την τιμή n και η τομή τους να δίνει το $\log(Z_t)$.

Ωστόσο, σύμφωνα με τον Vyazovkin, η Εξίσωση 12 παραβιάζει τη βασική αρχή της εξίσωσης φυσικών μεγεθών, που ορίζει ότι οι ίσες ποσότητες πρέπει να έχουν τις ίδιες μονάδες. Το αριστερό μέλος της εξίσωσης είναι αδιάστατο (όπως κάθε λογάριθμος) ενώ το δεξί έχει μονάδες s/K. Επιπλέον, αυτός ο μετασχηματισμός δεν εξαλείφει την επίδραση της μεταβλητής θερμοκρασίας, δηλαδή το $\log Z_c$ παραμένει εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία [112].

Σε αυτή την περίπτωση, η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n}$$

Σύμφωνα με το μοντέλο Ozawa, η κρυστάλλωση συμβαίνει με σταθερό ρυθμό. Αντίστοιχα, η σχετική κρυσταλλικότητα $X(t)$ στη θερμοκρασία T δίνεται από την Εξίσωση 13:

$$X(t) = 1 - \exp\left(\frac{-K(T)}{\alpha^m}\right) \quad (\text{Εξίσωση 13})$$

όπου m είναι ο εκθέτης Ozawa και $K(T)$ είναι η εξίσωση του ρυθμού θέρμανσης. Προσαρμόζοντας τη διπλή λογαριθμική μορφή της Εξίσωσης 13, μπορούν να ληφθούν οι τιμές των m και $K(T)$.

Τέλος, το μοντέλο του Mo [113], ένας συνδυασμός των εξισώσεων Avrami και Ozawa δίνεται από την Εξίσωση 14:

$$\ln \alpha = \ln F(T) - b \ln t \quad (\text{Εξίσωση 14})$$

όπου b είναι ο λόγος του εκθέτη Avrami (n) προς τον εκθέτη Ozawa (m), και $F(T)$ είναι ένα χαρακτηριστικό του ρυθμού κρυστάλλωσης, μια κινητική παράμετρος που αναφέρεται στον ρυθμό που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα καθορισμένο X_c σε μια δεδομένη χρονική στιγμή.

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σύμφωνα με τον Vyazovkin, οι ολοκληρωτικές μέθοδοι των Ozawa και Mo δεν είναι κατάλληλες για την αξιολόγηση της κινητικής κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, επειδή περιλαμβάνουν όρια ολοκλήρωσης που δεν μπορούν να τροποποιηθούν και κατά συνέπεια η τιμή του ολοκληρώματος θερμοκρασίας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [112].

Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης

Λόγω του ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας κρυστάλλωσης μεταβάλλεται με την T_c , δε μπορεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Arrhenius.

Στο πλαίσιο αυτό, η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τον Friedman [114] είναι η πιο κοινή διαφορική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης [115]. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος Friedman επιτρέπει τον υπολογισμό μίας εξαρτημένης από την μεταβολή α μεταβλητής, την E_a . Οι τιμές της E_a για διαφορετικό $X(t)$ μπορούν να υπολογιστούν από την Εξίσωση 15:

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = Const - \frac{\Delta E_x}{RT_{X,i}} \text{ (Εξίσωση 15)}$$

όπου $\frac{dX}{dt}$ είναι ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης ως συνάρτηση του χρόνου σε μια δεδομένη μετατροπή X , ΔE_x είναι η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης σε δεδομένη μετατροπή X , $T_{X,i}$ είναι το σύνολο θερμοκρασιών που σχετίζονται με μία δεδομένη μετατροπή X σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης α_i , και ο δείκτης i αναφέρεται σε κάθε μεμονωμένο χρησιμοποιούμενο ρυθμό θέρμανσης. Θέτοντας την αριστερή λογαριθμική πλευρά της Εξίσωσης 15 ως προς το $\frac{1}{T_X}$, παραλαμβάνονται οι καμπύλες Friedman, με κλίση ίση με $\frac{\Delta E_x}{R}$. Σύμφωνα με τις συστάσεις της επιτροπής κινητικής της ICTAC, για την εκτέλεση κινητικών υπολογισμών σε δεδομένα θερμικής ανάλυσης, η εκτίμηση της E_a έναντι του ρυθμού είναι επαρκής για την δημιουργία κινητικών περιγραφών [116]. Υπολογίζοντας τη μέση θερμοκρασία σε κάθε σχετική κρυσταλλικότητα, μπορεί να εξαχθεί η εξάρτηση της E_a από την θερμοκρασία.

Επιπλέον, ο Vyazovkin χρησιμοποίησε ένα συνδυασμό της θεωρίας Hoffman-Lauritzen και μίας προσέγγισης ισομετατροπής για να λάβει έναν θεωρητικό τύπο

στον ο οποίο η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία (Εξίσωση 16) [117], [118] :

$$\Delta E_{X_t} = -R \times \frac{d \ln(G)}{dT^{-1}} = U^* \times \left(\frac{T^2}{(T-T_\infty)^2} \right) + K_g \times R \times \left(\frac{(T_m^0)^2 - T^2 - T_m^0 \times T}{(T_m^0 - T)^2 \times T} \right) \quad (\text{Εξίσωση 16})$$

όπου G είναι ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυστάλλου, η U^* υποδηλώνει την ενέργεια ενεργοποίησης που χαρακτηρίζει την μοριακή διάχυση κατά μήκος του διεπιφανειακού ορίου μεταξύ τήγματος και κρυστάλλων, η K_g αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης για την πυρήνωση ενός κρυστάλλου με κρίσιμο μέγεθος, R η σταθερά των αερίων, $T_\infty = T_g - 30$ K είναι η θερμοκρασία στην οποία παγώνει όλη η τμηματική κινητικότητα και το ιξώδες πλησιάζει μία απολυτή τιμή, και T_m^0 είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία αποδίδει μία καμπύλη με καμπανοειδές σχήμα. Οι τιμές E είναι αρνητικές όταν η κρυστάλλωση προκαλείται με ψύξη του τήγματος (εύρος θερμοκρασίας $T_{max} - T_m$) και θετικές όταν προκαλείται με θέρμανση από την κατάσταση υάλου (εύρος θερμοκρασίας $T_g - T_{max}$). Το σημείο στο οποίο η E_α ισούται με 0 αντιστοιχεί στη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των κρυστάλλων.

Οι παράμετροι του ρυθμού ανάπτυξης K_g και U^* μπορούν να υπολογιστούν από τις μεταβλητές ΔE_{X_t} συσχετίζοντας την αρχή της ισομετατροπής με την θεωρία Hoffman-Lauritzen [119].

5.4 Κρυστάλλωση συμπολυμερών

Ο συμπολυμερισμός επιτρέπει τη λήψη νέων πολυμερών με μοναδική συμπεριφορά ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες και την κρυστάλλωση τους, και έχει αξιοσημείωτο αντίκτυπο στις τελικές ιδιότητες των υλικών. Οι ισομορφικοί συμπολυεστέρες είναι μια τέτοια κατηγορία υλικού με κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα σχεδόν σε όλες τις συνθέσεις συμμοномерών. Γενικά, δύο κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να σχηματιστούν σε σχέση με την αναλογία των δύο συμμοномерών (A και B), και είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά κρυστάλλωσης επηρεάζεται όχι μόνο από τη σύνθεση των A και B αλλά και από το ποσοστό εισχώρησης του A στο πολυμερικό κρυσταλλικό πλέγμα του B και αντίστροφα. Λόγω της εισχώρησης πρόσθετων τμημάτων της κυρίαρχης κρυσταλλικής φάσης, οι θερμοκρασίες τήξης που προκύπτουν εμφανίζουν ένα

ελάχιστο ως συνάρτηση της σύνθεσης, τη γνωστή ψευδοευτηκτική τάση του παραπάνω αποκαλούμενου φαινομένου συνκρυστάλλωσης. Μια βαθιά μελέτη της συμπεριφοράς (συν)-κρυστάλλωσης μπορεί να οδηγήσει σε πολλά και ουσιαστικά ευρήματα σε σχέση με τη συσχέτιση με άλλες ιδιότητες (μηχανική συμπεριφορά, βιοδιασπασιμότητα κ.α.).

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης των συμπολυμερών, πέρα από τις υπάρχουσες θεωρητικές προσεγγίσεις που αναφέρθηκαν στις υποενότητες 5.2 και 5.3, χρησιμοποιούνται επιπρόσθετα μοντέλα. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών σημείων τήξης των συμπολυμερών, η μέθοδος Hoffman-Weeks μπορεί να συνδυαστεί με τα μοντέλα των Flory [120] και Baur [121].

Η εξίσωση Flory επιτρέπει τον υπολογισμό ενός ανώτερου ορίου για τα θερμοδυναμικά σημεία τήξης, για το ενδεχόμενο που οι μονάδες του συμμονομερούς αποκλείονται από τους κρυστάλλους και με την υπόθεση ότι το σύστημα φτάνει σε ισορροπία, δηλαδή υπολόγισε το σημείο τήξης κρυστάλλων που αποτελούνται από απείρου μεγέθους ακολουθίες του ομοπολυμερούς που προκύπτει από τις μονάδες τύπου A, στα συμπολυμερή (Εξίσωση 17):

$$\frac{1}{T_m^o} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^o} \ln(1 - X_B) \quad (\text{Εξίσωση 17})$$

όπου X_B η συγκέντρωση των B μονάδων και $\ln(1 - X_B)$ οι αθροιστικές ενεργότητες των ακολουθιών μονάδων A. T_m^o και ΔH_m^o είναι το θερμοδυναμικό σημείο τήξης και η ενθαλπία τήξης του ομοπολυμερούς και R η σταθερά των αερίων. Το μειονέκτημα του μοντέλου Flory έγκειται στην υπόθεση του απείρου μήκους ακολουθίας του ομοπολυμερούς, η οποία οδηγεί σε κρυστάλλους μη αναδιπλωμένης αλυσίδας, κάτι ανέφικτο για τα πολυμερικά υλικά.

Οι προσπάθειες για υπέρβαση αυτού του προβλήματος, οδήγησαν στην προσέγγιση των κρυστάλλων του συμπολυμερούς ως ενός «ψευδοευτηκτικού» συστήματος, όπου οι ακολουθίες του ομοπολυμερούς μήκους ξ , μπορούν να εισαχθούν μόνο στους κρυστάλλους με πάχος λαμέλλας ίσο με αυτό το μήκος, οδηγώντας στην Εξίσωση του Baur (Εξίσωση 18):

$$\frac{1}{T_m^o} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^o} [\ln(1 - X_B) - \langle \xi \rangle^{-1}] \quad (\text{Εξίσωση 18})$$

όπου $\langle \xi \rangle = [2X_B(1 - X_B)]^{-1}$ είναι το μέσο μήκος ακολουθίας του ομοπολυμερούς.

Κεφάλαιο 6. Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού

6.1 Φασματοσκοπικές μέθοδοι

6.1.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου θεωρείται μία από τις παλαιότερες αναλυτικές τεχνικές καθώς ανακαλύφθηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Σκοπός της τεχνικής αυτής είναι η συλλογή ενός φάσματος υπερύθρου απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου και το συγκριτικό της πλεονέκτημα είναι πως συλλέγει ταυτόχρονα δεδομένα εκπομπής ή απορρόφησης από ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, γιατί έχει τη δυνατότητα αναγνώρισης χαρακτηριστικών δεσμών πολλών λειτουργικών ομάδων μέσω των απορροφήσεών τους στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Μετρά δηλαδή τη διέγερση δόνησης των ατόμων γύρω από τους δεσμούς, οι οποίοι τα συνδέουν [122]. Όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία διαπερνάει το δείγμα, μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το δείγμα και μέρος της το διαπερνά.

Για να απορροφήσει ένας δεσμός υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει η δονητική του κίνηση να προκαλεί μεταβολή στο μοριακό δίπολο. Για τον λόγο αυτό, οι δονήσεις πολικών δεσμών εμφανίζουν ταινίες ισχυρής απορρόφησης, ενώ οι απορροφήσεις που σχετίζονται με μη πολικούς δεσμούς μπορεί να μην εμφανίζονται καθόλου [123]. Το πιο σύνηθες εύρος λήψης φασμάτων κυμαίνεται μεταξύ 4000 και 400 cm^{-1} καθώς η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τις περισσότερες κύριες οργανικές ενώσεις πραγματοποιείται σε αυτό το εύρος μήκους κύματος [124].

Το υπέρυθρο φάσμα αποτελείται από δύο κύρια μέρη:

- I. *Την περιοχή συχνότητας των ομάδων, που βρίσκεται περίπου στα 3600-1200 cm^{-1} , όπου οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων με δύο μόνο κυρίως άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Αυτή η απλοποίηση αγνοεί το υπόλοιπο του μορίου.*
- II. *Την περιοχή αποτύπωσης, που εκτείνεται από 1200-600 cm^{-1} . Οι ζώνες απορρόφησης που υπάρχουν στην περιοχή αυτή σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Κάθε άτομο ασκεί μια αμοιβαία επίδραση στα άλλα*

(ζώνες συνδυασμών). Οι τελικές ζώνες ανήκουν αποκλειστικά σε ένα μόριο, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χωρίς αμφιβολία ταυτοποίηση τους.

Τα βασικά τμήματα ενός φασματομέτρου IR και είναι τα ακόλουθα:

α) μια πηγή ακτινοβολίας

Συνήθεις πηγές ακτινοβολίας υπερύθρου είναι αδρανή στερεά τα οποία θερμαίνονται με ηλεκτρικό τρόπο έτσι ώστε να επάγουν μια θερμική εκπομπή της ακτινοβολίας στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

β) ένας μονοχρωμάτορας

Ο μονοχρωμάτορας είναι μια συσκευή η οποία διασπείρει ή διαχωρίζει ένα ευρύ φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε μεμονωμένες συχνότητες.

γ) ένας ανιχνευτής

Οι ανιχνευτές είναι συσκευές που μετατρέπουν το αναλογικό αποτέλεσμα του φάσματος σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα μετά τον ανιχνευτή υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία μέσω υπολογιστή, με τη χρήση αλγορίθμων έτσι ώστε να παραλαμβάνεται το φάσμα στην τελική του μορφή, που αντιπροσωπεύει το μοριακό αποτύπωμα του δείγματος.

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τούτο οφείλεται κατά κύριο λόγο στη θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στη βαθμιαία χρήση τους και σε θέματα φασματοσκοπίας. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτόμετρου. Στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα, αποτελεί το βασικό τμήμα της τεχνικής. Σύμφωνα με την αρχή των συμβολόμετρων Michelson, η ακτινοβολία αρχικά καταφθάνει σε κατανεμητή ακτινοβολίας και οι δύο επιμέρους ακτίνες συμβάλλουν μετά την ανάκλαση τους σε κάτοπτρο. Η ένταση της ακτινοβολίας μετράται συναρτήσει της μετατόπισης του

κατόπτρου. Τα λαμβανόμενα συμβολογραφήματα (interferogram) δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συνολική απορρόφηση της ακτινοβολίας του δείγματος ανά μήκος κύματος και ένταση ως άθροισμα Fourier όλων των φασματικών γραμμών.

6.1.2 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι η πρώτη μέθοδος που επιτρέπει την εξερεύνηση της μοριακής δομής με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει πυρήνες, οι οποίοι εμφανίζουν την μαγνητική ιδιότητα spin. Το πρωτόνιο και ένα μικρής αφθονίας ισότοπο του άνθρακα παρουσιάζουν πυρηνικό spin. Η φυσική σημασία του πυρηνικού spin είναι ότι οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Απουσία του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα πυρηνικά spin προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο. Όταν όμως ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ένας περιστρεφόμενος πυρήνας ^1H ή ^{13}C μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό, ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο είτε να διαταχθεί παράλληλα είτε αντιπαράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο. Οι δύο spin καταστάσεις παρουσιάζουν διαφορετικές ενέργειες και επομένως δεν είναι εξίσου πιθανές. Ειδικότερα, ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν τώρα με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, πραγματοποιείται απορρόφηση ενέργειας και μετάβαση στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ ου και ο όρος πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός. Η ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα.

Οι πυρήνες ^1H και ^{13}C δεν είναι οι μοναδικοί με μαγνητικές ιδιότητες. Όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P), και με περιττό αριθμό

νετρονίων, όπως ο ^{13}C , εκδηλώνουν το φαινόμενο του NMR. Μόνο όσοι έχουν άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) δεν εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες.

Όλοι οι πυρήνες των μορίων περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό ($B_{\text{πραγ.}} = B_{\text{εφαρμ.}} - B_{\text{τοπικό}}$) [125].

Η ελάττωση του τοπικού πεδίου λόγω των γειτνιαζόντων ηλεκτρονίων ονομάζεται προάσπιση. Επειδή κάθε συγκεκριμένος πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε κάπως διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα και έτσι να απορροφούν διαφορετικής συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Συνέπεια των παραπάνω είναι ότι οι πυρήνες σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα δίνουν διαφορετική γραμμή συντονισμού.

Κατά την μέτρηση του δείγματος με ένα τυπικό φασματοόμετρο NMR το ισχυρό μαγνητικό πεδίο των πόλων του μαγνήτη αναγκάζει τους πυρήνες ^1H και ^{13}C να ευθυγραμμιστούν με κάποιον από τους δυνατούς προσανατολισμούς, με ταυτόχρονη ακτινοβολήση με ενέργεια rf. Εάν η συχνότητα αυτής της ακτινοβολίας παραμείνει σταθερή, ενώ η ισχύς του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου μεταβάλλεται, κάθε πυρήνας συντονίζεται σε ελαφρώς διαφορετική ισχύ πεδίου. Ένας ευαίσθητος ανιχνευτής καταγράφει την απορρόφηση της ενέργειας rf και στη συνέχεια το ηλεκτρονικό σήμα ενισχύεται και εμφανίζεται ως κορυφή στον καταγραφέα. Η διεργασία NMR απαιτεί χρόνους περίπου 10^{-3} s.

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα, που εμφανίζουν την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου να αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου (downfield) και το δεξιό η πλευρά υψηλού πεδίου (upfield). Η θέση της απορρόφησης προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας κάποιο σημείο αναφοράς. Στην πράξη, προστίθεται μικρή ποσότητα τετραμεθυλοσιλανίου [TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$], το οποίο τόσο στις μετρήσεις του

^1H , όσο και του ^{13}C , εμφανίζει μία μόνο κορυφή σε υψηλότερο πεδίο από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Η θέση στο γράφημα στην οποία ένας πυρήνας απορροφά ονομάζεται χημική μετατόπιση και ορίζεται σε σχέση με την χημική μετατόπιση του TMS, η οποία θεωρείται κατά σύμβαση ως ίση με το μηδέν. Οι απορροφήσεις NMR εκφράζονται με σχετικούς όρους, ώστε να καθίστανται δυνατές οι συγκρίσεις φασμάτων από διαφορετικά όργανα (όπως προαναφέρθηκε, η ισχύς του μαγνητικού πεδίου επηρεάζει την τιμή της ακριβούς συχνότητας που απαιτείται για τον συντονισμό). Χρησιμοποιείται μια αυθαίρετη κλίμακα, η οποία ονομάζεται κλίμακα δέλτα. Μία μονάδα δέλτα (δ) ισούται με 1 μέρος στο εκατομμύριο (ppm) της συχνότητας λειτουργίας του φασματομέτρου.

6.2 Μέθοδοι προσδιορισμού μοριακού βάρους

6.2.1 Ιξωδομετρία

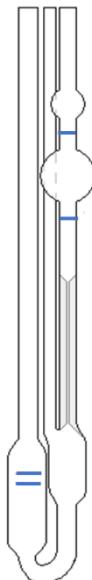
Η ιξωδομετρία αποτελεί μία οικονομική και εξαιρετικά γρήγορη μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών, καθώς τα διαλύματα των πολυμερών παρουσιάζουν χαρακτηριστικά υψηλό ιξώδες ή εσωτερική τριβή, ακόμη και στις περιπτώσεις των πολύ αραιών διαλυμάτων τους. Η εσωτερική τριβή σχετίζεται άμεσα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Η ιξωδομετρία συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία, παρόλο που προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλου διαλύτη για το κάθε πολυμερές. Με άλλα λόγια, για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου, το εκάστοτε πολυμερές θα πρέπει να διαλύεται πλήρως χωρίς να προκαλείται χημική, ή αντίδραση πολυμερισμού με τον διαλύτη και να σχηματίζει σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες $25\text{ }^\circ\text{C}$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Τα ιξωδόμετρα που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο διακρίνονται στους εξής τύπους:

- Ιξωδόμετρα τριχοειδούς ροής
- Ιξωδόμετρα περιστροφής
- Ιξωδόμετρα ταλάντωσης
- Ιξωδόμετρα πτώσης πίεσης
- Άλλοι τύποι ιξωδομέτρων

Το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος των πολυμερών μπορεί να υπολογιστεί σχετικά εύκολα με τη χρήση ιξωδομέτρων τριχοειδούς σωλήνα τύπου Cannon-Fenske ή καλύτερα Ubbelohde με τη χρήση αραιών διαλυμάτων.



Εικόνα 7. Τυπικό ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου Ubbelohde.

Αρχικά, μετράται ο χρόνος ροής, t_1 , αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύτη, ο οποίος μετασχηματίζεται στο ιξώδες του πολυμερούς, η_1 , με βάση τη Εξίσωση 19:

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{t_1 \rho_1}{t_0 \rho_0} \text{ (Εξίσωση 19)}$$

όπου ο δείκτης 0 αναφέρεται στον καθαρό διαλύτη και με ρ συμβολίζεται η πυκνότητα. Η σχέση αυτή στηρίζεται στο νόμο του Poiseuille (Εξίσωση 20):

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V l} \text{ (Εξίσωση 20)}$$

όπου:

r η ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα, P η πίεση, t ο χρόνος ροής, V ο όγκος του διαλύματος και l το μήκος του τριχοειδούς.

Σε αραιά διαλύματα ισχύει $\rho_1 = \rho_0$, άρα υπολογίζεται το σχετικό ιξώδες η_r (Εξίσωση 21):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \text{ (Εξίσωση 21)}$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται το ειδικό ιξώδες (Εξίσωση 22):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \text{ (Εξίσωση 22)}$$

και το ανηγμένο ιξώδες (Εξίσωση 23):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \text{ (Εξίσωση 23)}$$

Επίσης, μπορεί να υπολογιστεί το λογαριθμικό ιξώδες από την Εξίσωση 24:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c} \text{ (Εξίσωση 24)}$$

Οπότε το εσωτερικό ιξώδες ή αριθμός οριακού ιξώδους $[\eta]$, υπολογίζεται από το όριο (Εξίσωση 25):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{red}) = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{inh}) \text{ (Εξίσωση 25)}$$

Η παραπάνω σχέση θεωρητικά προκύπτει από την εξίσωση Huggins (Εξίσωση 26):

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k[\eta]^2c + \dots$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2c \text{ (Εξίσωση 26)}$$

Αν είναι γνωστό το οριακό ιξώδες $[\eta]$, τότε το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος του πολυμερούς υπολογίζεται από τη σχέση Mark-Houwink (Εξίσωση 27):

$$[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha \text{ (Εξίσωση 27)}$$

Οι σταθερές K και α είναι γνωστές για διάφορα συστήματα πολυμερών – διαλύτη [126].

6.2.2 Χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (size exclusion chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) αποτελεί σήμερα μία από τις δυναμικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και στη βιομηχανία.

Το διάλυμα πολυμερούς διαβιβάζεται μέσω μιας πηκτής με υψηλό βαθμό διασταύρωσης, η οποία εμφανίζει κατανομή διαφόρων μεγεθών μικροπόρων. Καθώς τα μεγαλύτερα μακρομόρια αποκλείονται από τους περισσότερους μικροπόρους, εξέρχονται πρώτα από το άκρο της στήλης της πηκτής και ακολουθούν τα υπόλοιπα κλάσματα με διαρκώς μειούμενο μοριακό βάρος. Παρακολουθώντας με κατάλληλους ανιχνευτές (π.χ. ανιχνευτή δείκτη διάθλασης, UV ή φθορισμού) τη σχετική συγκέντρωση των εξερχόμενων κλασμάτων, λαμβάνεται η κατανομή των μοριακών βαρών στο πολυδιάσπαρτο δείγμα. Η

μέθοδος απαιτεί βαθμονόμηση με πρότυπα πολυμερή γνωστού μοριακού βάρους ή με συνδυασμό διατάξεων προσδιορισμού του ειδικού ιξώδους ή του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος με διατάξεις σκέδασης του φωτός υπό μικρή γωνία. Στον κλάδο των πολυμερών, το μοριακό βάρος έχει στατιστική έννοια και εκφράζεται με τα διάφορα μοριακά βάρη. Για τη πληρέστερη εκτίμηση της συμπεριφοράς του πολυμερούς, εκτός από το μοριακό βάρος, απαιτείται και η γνώση της καμπύλης κατανομής των μοριακών βαρών, η οποία διαφοροποιεί το προϊόν από ένα όμοιο με το ίδιο μέσο μοριακό βάρος. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται στο μέγεθος των μοριακών ειδών και στην αναλογία με την οποία συναντώνται στη σύνθεση του δείγματος. Το εύρος της καμπύλης κατανομής χαρακτηρίζει την ανομοιομορφία του μεγέθους των μορίων. Όσο ευρύτερη είναι η καμπύλη κατανομής τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των διαφόρου μεγέθους μοριακών ειδών, κατά συνέπεια, τόσο πιο ανομοιομόρφο είναι το δείγμα.

Τα βασικά μέρη ενός οργάνου GPC είναι:

1. το δοχείο διαλύτη που περιέχει την κινητή φάση, διηθημένο (με φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλενίου, PTFE, 0.45 μm) .
2. τον απαερωτή (degasser) για απομάκρυνση φυσαλίδων αέρα από τον διαλύτη,
3. την αντλία (σύστημα παραλαβής του διαλύτη), η οποία αντλεί τον διαλύτη από το δοχείο του διαλύτη και τον σπρώχνει προς το σύστημα έγχυσης ,
4. τον μετρητή πίεσης για μέτρηση της πίεσης του συστήματος (ρυθμίζεται έτσι ώστε σε περίπτωση που η πίεση για κάποιο λόγο ξεπεράσει το ανώτατο όριο των στηλών, 150 bar, αυτόματα σταματάει η άντληση του διαλύτη) ,
5. το σύστημα έγχυσης (injector) με το οποίο γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη,
6. τις στήλες χρωματογραφίας με υλικό πλήρωσης styragel,
7. τον ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο) που ανιχνεύει τις ουσίες που εξέρχονται από τις στήλες, συγκρίνοντας τον δείκτη διάθλασης τους με τον δείκτη διάθλασης του εκάστοτε διαλύτη,

8. τον καταγραφέα που παραλαμβάνει το ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή και γράφει το χαρακτηριστικό χρωματογράφημα ,

9. το δοχείο συλλογής αποβλήτων στο οποίο συλλέγονται τα απόβλητα της χρωματογραφίας όπου με απόσταξη καθαρίζονται και αξιοποιούνται.

Οι συνήθεις τιμές μέσου μοριακού βάρους που υπολογίζονται για τα πολυμερικά υλικά είναι:

I. Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό: $M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$ (Εξίσωση 28)

Όπου N_i ο αριθμός των μορίων μοριακού βάρους M_i

II. Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος $\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$ (Εξίσωση 29)

III. Πολυδιασπορά, $\mathcal{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ (Εξίσωση 30)

όπου w_i η μάζα των μορίων μοριακού βάρους M_i και εξασφαλίζει μία ακριβή εκτίμηση του λόγου των υψηλού μοριακού βάρους μορίων.

Η διαφορά μεταξύ του \overline{M}_w και του \overline{M}_n ενός πολυμερούς είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι και η ανομοιογένεια των μεγεθών των μακρομορίων. Γι' αυτό ως μέτρο της ανομοιογένειας χρησιμοποιείται ο λόγος $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$, ο οποίος καλείται δείκτης πολυδιασποράς και εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής του πολυμερούς. Για μονοδιάσπαρτα πολυμερή ισχύει $\overline{M}_w = \overline{M}_n$, διαφορετικά $\overline{M}_w > \overline{M}_n$.

6.3 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες X είναι μία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å (1×10^{-10} 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 [127], [128].

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.

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.

Η περίθλαση 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 [129], [130].

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 δειγματοφόρέα 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. Η πιο κοινή διάταξη WAXD περιλαμβάνει έναν μία πηγή των ακτίνων X, έναν δειγματοφόρέα και έναν ανιχνευτή για την συλλογή των ακτίνων X.

Η βασική εξίσωση που περιγράφει την ανάκλαση των ακτίνων- X από τους κρυστάλλους είναι η εξίσωση Bragg:

$$n \times \lambda = 2d \times \eta\mu\theta \text{ (Εξίσωση 31)}$$

όπου n η τάξη ανάκλασης, λ το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, d η ισαπόσταση των πλεγματικών επιπέδων (hkl) του κρυστάλλου που προκαλούν την ανάκλαση και θ η γωνία του Bragg, το συμπλήρωμα της γωνίας πρόσπτωσης.

Επιπλέον, 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 :

$$X_c = \left(\frac{A_{am}}{A_c} + 1\right)^{-1} \text{ (Εξίσωση 32)}$$

6.4 Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης

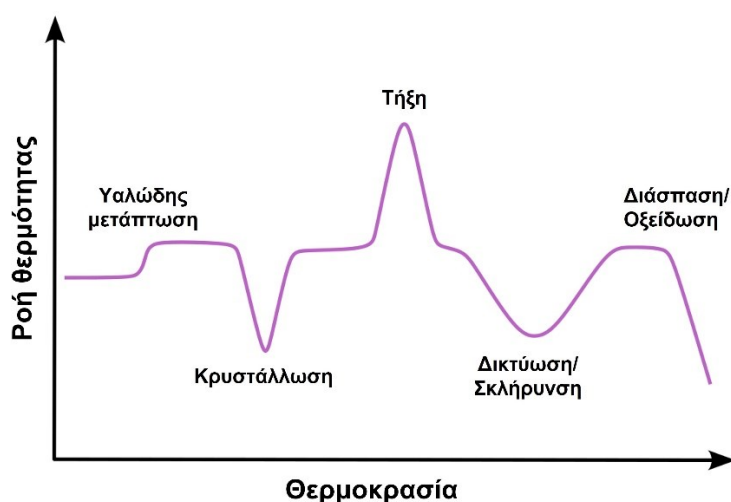
6.4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική θερμικής ανάλυσης και παρέχει μια γρήγορη και εύχρηστη μέθοδο απόκτησης πληροφοριών σχετικά με ένα υλικό,

ανεξάρτητα από την προβλεπόμενη τελική χρήση του. Στα πλαίσια αυτής της τεχνικής, η διαφορά του ρυθμού θερμότητας ή του ρυθμού λανθάνουσας θερμότητας (dH/dT) σε μια άγνωστη ουσία και μια ουσία αναφοράς μετράται συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε ένα πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Με τη χρήση της τεχνικής DSC, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν πολλά θερμοδυναμικά μεγέθη αλλά και ποικίλες θερμικές μεταβάσεις στις οποίες υπόκειται το υλικό, όπως η θερμοκρασία τήξης, κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης καθώς και η θερμοχωρητικότητα τόσο σε ισόθερμες όσο και σε δυναμικές συνθήκες. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε πραγματικό χρόνο, με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του δείγματος, και προσφέρουν αξιόλογες πληροφορίες σε ελάχιστο χρονικό διάστημα στον αναλυτή. Επιπρόσθετα, μπορεί να επιτευχθεί η μελέτη της κινητικής μιας κρυστάλλωσης ή η κινητική μιας σειράς αντιδράσεων αλλά και τη θερμική και οξειδωτική διάσπαση.

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, δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται (ενδόθερμες μεταβολές) 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. 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. Όλες οι τυπικές θερμικές μεταβάσεις που μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της τεχνικής DSC παρατίθενται στο Σχήμα 6. Αρχικά, κατά τη θέρμανση εμφανίζεται η υαλώδης μετάβαση η οποία είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το υλικό μεταβαίνει από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση, και είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η θερμοχωρητικότητα. Η ψυχρή κρυστάλλωση 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} . Εν συνεχεία, η τήξη είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία οι κρυσταλλικές περιοχές του υλικού τήκονται, αυτό μεταβαίνει ουσιαστικά σε μία ρευστή κατάσταση, με το εμβαδόν της κορυφής να αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξης, ΔH_m . Κατά την ψύξη μπορεί να εμφανιστεί μία εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης, με το εμβαδόν της κορυφής να αντιστοιχεί στην ενθαλπία κρυστάλλωσης, ΔH_c . Στην περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, μπορεί να προσδιοριστεί το φαινόμενο της δικτύωσης, το οποίο απεικονίζεται με την εμφάνιση μίας εξώθερμης κορυφής. Τέλος, μπορεί να προσδιοριστεί η έναρξη της διάσπασης ενός υλικού, ενός πολύ σημαντικού φαινομένου για το προς εξέταση υλικό.



Σχήμα 6. Τυπική καμπύλη θερμικών μεταβάσεων με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι διάταξης DSC, το heat flux DSC (ροή θερμότητας) και το power compensation DSC. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε heat flux DSC οπότε και θα δοθεί έμφαση σε αυτή τη διάταξη DSC. Το heat flux DSC 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. Το μπλοκ είναι ένα περίβλημα που περιέχει αισθητήρες θέρμανσης και τους υποδοχείς. Οι υποδοχές είναι υπερευαίσθητα δοχεία στα οποία τοποθετούνται το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς. Η διαφορική συμπεριφορά του μετρούμενου δείγματος και της ουσίας αναφοράς χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων

του πρώτου. Επιπροσθέτως, ένας αισθητήρας θερμότητας είναι τοποθετημένος στην βάση κάθε δοχείου ενώ συνδεδεμένος με το κελί είναι ένας φούρνος, με σκοπό την σταθερή παροχή θερμότητας με έναν γραμμικό ρυθμό. Ωστόσο, τόσο ο ρυθμός θέρμανσης όσο και ο ρυθμός ψύξης θα πρέπει να είναι γραμμικός. Τέλος, η μέτρηση πραγματοποιείται υπό ροή κάποιο αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου, ώστε να αποφευχθούν ανεπιθύμητες οξειδωτικές διασπάσεις κατά τη θέρμανση σε μεγάλες θερμοκρασίες.

6.4.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

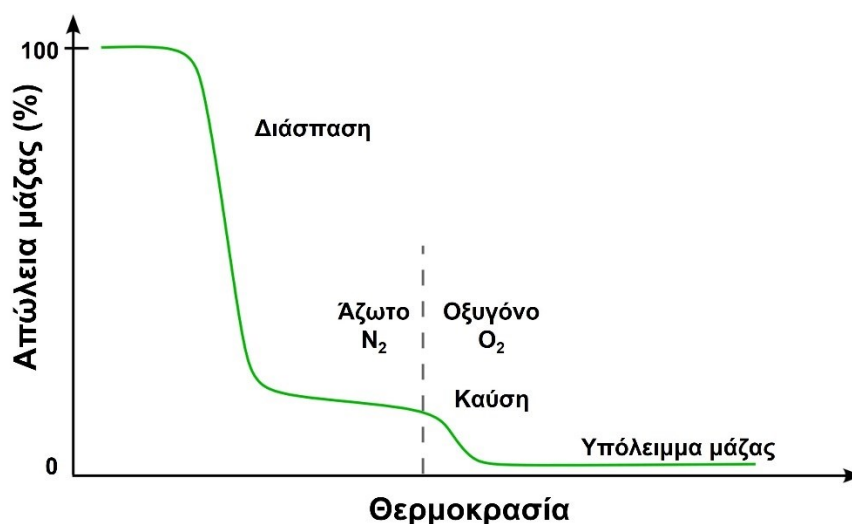
Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι η θερμοαναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο για την εκτίμηση της θερμικής αντοχής, δηλαδή της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Η ανάλυση αυτή βασίζεται στη δυναμική τεχνική κατά την οποία η απώλεια βάρους του δείγματος παρακολουθείται συνεχώς με αυτόματη καταγραφή, ενώ αυξάνεται η θερμοκρασία με σταθερή ταχύτητα.

Η κύρια εφαρμογή του TGA στο πεδίο των πολυμερών και μάλιστα των θερμοσταθερών πολυμερών αναφέρεται στη μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης η οποία πραγματοποιείται με πολύ μεγαλύτερη επιτυχία αν ο θερμοζυγός συνδυαστεί με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, την αέρια χρωματογραφία, τη φασματοσκοπία μάζας, ή ακόμα και την φασματοφωτομετρία υπερύθρου. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αυτή αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή, ενώ η χρωματογραφία θα διαχωρίζει τα αέρια προϊόντα αποσύνθεσης και τα οδηγεί προς ταυτοποίηση στον φασματογράφο.

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται στην μελέτη των ακόλουθων θεμάτων: θερμική αποσύνθεση ανόργανων, οργανικών και πολυμερικών ουσιών, διάβρωση μετάλλων σε διάφορες ατμόσφαιρες και υψηλές θερμοκρασίες, αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση, πύρωση ορυκτών, απόσταξη και εξάτμιση υγρών, πυρόλυση γαιανθράκων, ξύλου και πετρελαίου, προσδιορισμός υγρασίας πτητικών ουσιών και τέφρας, ταχύτητες εξάτμισης και εξάχνωσης, μελέτες αφυδάτωσης και υγροσκοπικότητας, διαγράμματα φάσεων, θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση πολυμερών, αποσύνθεση εκρηκτικών ουσιών, κινητικές μελέτες, καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης, μαγνητικές ιδιότητες, πτητικότητα

πλαστικοποιητή, βαθμός σκλήρυνσης θερμοσκληραινόμενου πολυμερούς, ταυτοποίηση πολυμερούς από το χαρακτηριστικό του διάγραμμα.

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TG) δίνει την εξάρτηση της μεταβολής της μάζας (Δm) του δείγματος από τη θερμοκρασία (T) ή το χρόνο (t). Η παράγωγος θερμοσταθμική καμπύλη (DTG) εκφράζει τη μεταβολή της μάζας με το χρόνο (dm/dt) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Οι καμπύλες των DTG χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με εκείνη των TG σε διαδοχικές κυρίως αντιδράσεις αποικοδόμησης. Επιπλέον εμφανίζονται σ' αυτές πιο ευδιάκριτα διάφορες δευτερεύουσες μεταβολές στην κλίση, που συνεπάγεται αλλαγή του ρυθμού της αντίδρασης και επιπλέον η αρχική και τελική θερμοκρασία της μεταβολής. Αντιθέτως, οι καμπύλες TG δίνουν περισσότερες πληροφορίες που συνδέονται με μεταβολές μάζας (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Τυπική καμπύλη θερμικών μεταβάσεων κατά τη διάρκεια πειράματος θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

6.4.3 Πυρόλυση- αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μαζών (Py-GC/MS)

Η σύγχρονη Αέρια Χρωματογραφία/Φασματοσκοπία Μαζών (GC/MS) αναγνωρίζεται ευρέως ως μία από τις ισχυρότερες τεχνικές, όπου οι δυνατότητες προσδιορισμού και ανάλυσης μάζας του MS ενισχύονται συνεργιστικά με τον άμεσο συνδυασμό τους με την υψηλής ανάλυσης ικανότητα του GC, ακόμα και για σύνθετα δείγματα μιγμάτων, δεδομένου ότι έχουν έστω και μέτρια πτητικότητα. Τα δείγματα που μπορούν να αναλυθούν σε ένα GC/MS θα πρέπει να έχουν τάση

ατμών (πτητικότητα) τουλάχιστον στην τάξη των μερικών mmHg και η μέγιστη θερμοκρασία της στήλης να είναι περίπου 300 °C. Τα συνήθη πολυμερή ανήκουν στη κατηγορία των μη-πτητικών ενώσεων και δε μπορούν να αναλυθούν με GC/MS. Η εφαρμοσιμότητα του GC/MS σε συνδυασμό με την πυρόλυση εκτείνεται σε όλο το εύρος οργανικών ενώσεων όταν αυτές μπορούν να υποστούν σχάση από θερμική ενέργεια ή χημικά υποβοηθούμενη θερμόλυση. Έτσι, η μοντέρνα τεχνική Py-GC/MS αποτελεί τον νέο ορίζοντα στον χαρακτηρισμό πολυμερών συμπεριλαμβανομένου δύσχρηστων υλικών με συμβατικές τεχνικές.

EGA-MS

Κατά τη τεχνική EGA-MS, εκλύονται αέρια κατά τη προγραμματισμένη θέρμανση του δείγματος στον πυρολύτη και μεταφέρονται απευθείας στο MS για την on-line καταγραφή των συστατικών. Όταν ένα πολυμερικό δείγμα θερμαίνεται, απελευθερώνονται πτητικές ουσίες και τελικά το πολυμερές αποικοδομείται. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ένα διάγραμμα θερμοκρασίας-απόκρισης του ανιχνευτή (διάγραμμα). Το διάγραμμα δίνει πληροφορίες για την πολυπλοκότητα του δείγματος. Με τη χρήση συνδυασμού χρωματογραφημάτων και φασμάτων μαζών, μπορεί να διαπιστωθεί ποια είναι η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία εκλύονται ενώσεις που μας ενδιαφέρουν. Ο πυρολύτης και ο ανιχνευτής (MS) συνδέονται μεταξύ τους με μία απενεργοποιημένη στήλη EGA, και ο φούρνος του GC θερμαίνεται συνήθως στους 300 °C. Καθώς το δείγμα θερμαίνεται, τα θερμικά εκροφημένα συστατικά και τα αέρια που προέρχονται από την αποικοδόμηση του πολυμερούς εκλύονται και ανιχνεύονται. Τα πυρογράμματα της ανάλυσης EGA δίνουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή του υλικού καθώς και για τον μηχανισμό αποικοδόμησης του και την κινητική.

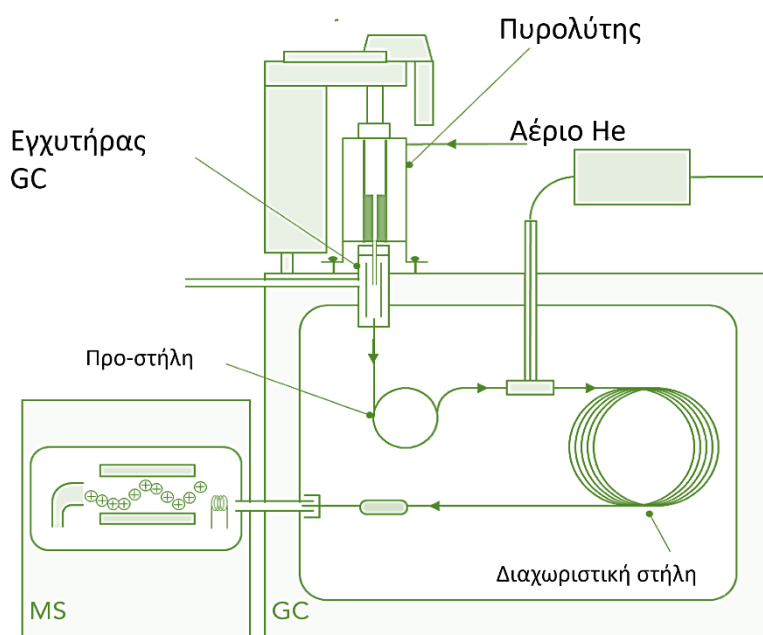
Py-GC/MS

Κατά την ανάλυση με Py-GC/MS, πολυμερικό δείγμα μάζας 1–5 mg πυρολύεται στιγμιαία σε θερμοκρασίες 400-600 °C, σε φέρον αέριο άζωτο ή ήλιο. Τα προϊόντα αποικοδόμησης μεταφέρονται σε διαχωριστική στήλη και δίνουν ένα πυρογράμμα. Συνήθως αυτά τα προϊόντα είναι πολύπλοκες ουσίες και εξαρτώνται από την αρχική δομή του πολυμερούς. Στο χρωματογράφημα κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα

προϊόν πυρόλυσης, η οποία με τη σειρά της αντιστοιχεί σε ένα φάσμα μαζών, από το οποίο μπορεί και να ταυτοποιηθεί το κάθε προϊόν διάσπασης.

Single-shot analysis

Κατά την ανάλυση single-shot, το δείγμα «πέφτει» ελεύθερα στον πυρολύτη ο οποίος είναι ρυθμισμένος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα αέρια που δημιουργούνται χωρίζονται και ένα μέρος τους συνεχίζει προς τη χρωματογραφική στήλη ενώ το άλλο μέρος τους εξέρχεται από το σύστημα. Η θερμοκρασία του πυρολύτη κατά τη single shot επιλέγεται από το χρωματογράφημα της EGA, συνήθως 50 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η έκλυση προϊόντων διάσπασης του δείγματος. Η ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης γίνεται με τη βοήθεια βιβλιοθήκης (F-Search) (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση μίας διάταξης Py-GC/MS.

6.5 Τεχνικές μικροσκοπίας

6.5.1 Μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)

Το πολωτικό μικροσκόπιο διαφέρει από το κοινό μικροσκόπιο που χρησιμοποιείται στις βιολογικές και ιατρικές επιστήμες στο ότι έχει στρεφόμενη τράπεζα και δύο πολωτικά φίλτρα, τον πολωτή και τον αναλυτή. Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολωτικών μικροσκοπίων, οι οποίοι αν και παρουσιάζουν ορισμένες

διαφορές, ομοιάζουν ως προς την σχεδίαση και την κατασκευή. Το πολωτικό μικροσκόπιο αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Πηγή φωτισμού: Η πηγή φωτισμού βρίσκεται στη βάση του μικροσκοπίου και αποτελείται από μία λάμπα αλογόνου λευκού φωτός και ένα σύστημα φακών και κατόπτρων, που κατευθύνουν το φως προς τα επάνω. Η ένταση του φωτός ρυθμίζεται με ένα ροοστάτη.
- Πολωτής: Ο πολωτής είναι τοποθετημένος αμέσως πάνω από τη φωτιστική πηγή. Αποτελείται από ένα πολωτικό φίλτρο που μετατρέπει το φυσικό φως σε ευθύγραμμο πολωμένο. Τράπεζα μικροσκοπίου: Η στρεφόμενη τράπεζα ή απλώς τράπεζα του πολωτικού μικροσκοπίου είναι κυκλική και τοποθετημένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να περιστρέφεται περί κατακόρυφο άξονα. Αντικειμενικοί φακοί: Οι αντικειμενικοί φακοί είναι μεγεθυντικοί φακοί προσαρμοσμένοι σε ένα περιστρεφόμενο σύστημα. Τα περισσότερα φοιτητικά πολωτικά μικροσκόπια είναι εφοδιασμένα με τρεις αντικειμενικούς φακούς με μεγεθύνσεις συνήθως 10x, 20x και 40x.
- Αναλυτής: Ο αναλυτής βρίσκεται πάνω από τους αντικειμενικούς φακούς και παρεμβάλλεται στην πορεία του φωτός κατά βούληση.
- Προσοφθάλμιος φακός: Ο προσοφθάλμιος φακός βρίσκεται στο πάνω μέρος του σωλήνα του μικροσκοπίου και μεγεθύνει το είδωλο που δημιουργείται από τους αντικειμενικούς φακούς. Η συνηθισμένη μεγέθυνση του προσοφθάλμιου είναι 10x. Η ολική μεγέθυνση του μικροσκοπίου ισούται με το γινόμενο της μεγέθυνσης του αντικειμενικού επί τη μεγέθυνση του προσοφθάλμιου.
- Μηχανισμός εστίασης: Η εστίαση πραγματοποιείται ανεβάζοντας ή κατεβάζοντας την τράπεζα με τη βοήθεια ενός ή δύο κοχλιών που βρίσκονται στον κορμό του μικροσκοπίου.

6.6 Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων

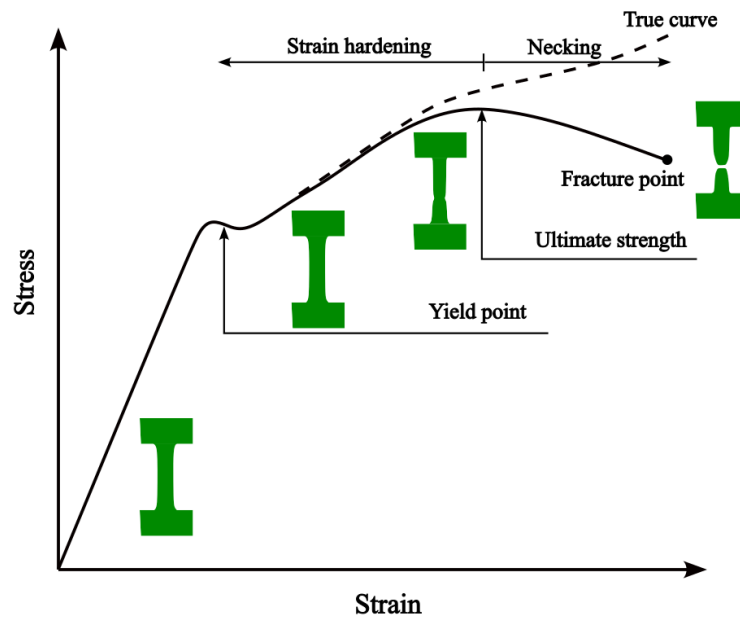
6.6.1 Αντοχή στον εφελκυσμό

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς είναι μεγάλης σημασίας, αφού κάθε τελική εφαρμογή έχει κάποια μηχανική φόρτιση. Η επιλογή του πολυμερούς για μία συγκεκριμένη χρήση βασίζεται στη σωστή γνώση της συμπεριφοράς του

απέναντι στις μηχανικές φορτίσεις. Κατά τη μέτρηση της αντοχής σε εφελκυσμό γίνεται χρήση ορισμένων βασικών ορισμών που αναφέρονται στην επιστήμη των υλικών. Έτσι έχουμε:

- ❖ Επιμήκυνση (Strain) (ϵ) είναι η αύξηση του μήκους λόγω εφελκυσμού. Ανηγγμένη επιμήκυνση είναι το πηλίκο της επιμήκυνσης προς το αρχικό μήκος ενός δοκίμιο.
- ❖ Τάση (Stress) (σ) ορίζεται το πηλίκο της τάσης προς την αντίστοιχη παραμόρφωση του υλικού.
- ❖ Σημείο διαρροής (Yield point) είναι το αρχικό σημείο σε μια καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης, όπου παρατηρείται μια αύξηση στην παραμόρφωση χωρίς την ανάλογη αύξηση στην τάση.
- ❖ Σημείο θραύσης (fracture point) είναι το σημείο της καμπύλης το οποίο δίνει τη θραύση του δοκίμιου κατά τον εφελκυσμό. Στην περίπτωση της ψυχρής έλασης ενός δοκίμιου πολυμερούς, αρχικά το δοκίμιο παραμορφώνεται ομοιόμορφα σε όλη την έκταση του. Κατά την πορεία της έλασης, η εγκάρσια διατομή σε κάποιο σημείο του δοκίμιου ελαττώνεται ως προς το μέγεθος, σχηματίζοντας μια λαίμωση. Με την περαιτέρω επιμήκυνση εμφανίζεται μεταφορά υλικού από παχύτερες περιοχές του δοκίμιου προς τη λαίμωση (necking). Η τελευταία επιμηκώνεται μέχρι την τελική διαρροή όπου το δοκίμιο σπάει, όπως αναμενόταν, στο στενότερο σημείο της λαίμωσης του.

Μια χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης ενός πειράματος αντοχής στον εφελκυσμό παρατίθεται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9. Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η καμπύλη παρουσιάζει γραμμικότητα μέχρι το σημείο διαρροής, καθώς η τάση εφελκυσμού εμφανίζεται ανάλογη της ανηγμένης επιμήκυνσης που επιφέρει η συσκευή. Επομένως, το πολυμερές παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά, οπότε και μεταξύ της εφαρμοζόμενης τάσης (σ) και της ανηγμένης επιμήκυνσης (γ) θα ισχύει:

$$\sigma = E \times \gamma \text{ (Εξίσωση 33)}$$

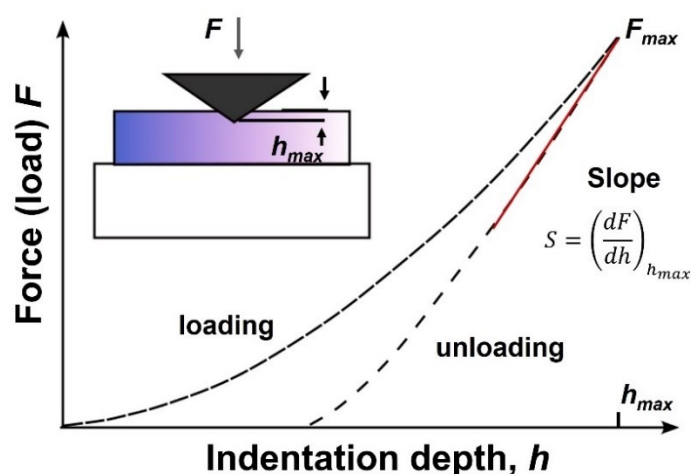
Το E αποτελεί το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος (Young 's Modulus). Μετά το σημείο διαρροής, η τάση γίνεται ανεξάρτητη της επιμήκυνσης που επιφέρεται, έως ένα ορισμένο σημείο, όπου και επέρχεται η θραύση του δοκιμίου.

6.6.2 Πειράματα νανοδιείσδυσης (Nanoindentation)

Τα πειράματα νανοδιείσδυσης πραγματοποιούνται με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υλικών πάχους μερικών μικρομέτρων. Κατά τη διενέργεια ενός πειράματος νανοδιείσδυσης, χρησιμοποιούνται μικρά φορτία και ακίδες, προκειμένου η περιοχή διείσδυσης να είναι μερικά τετραγωνικά μικρόμετρα ή ακόμη και νανόμετρα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, πραγματοποιείται συνεχής καταγραφή τη δύναμης (F), καθώς και του προκύπτοντος βάθους (h), τόσο κατά τη διείσδυση της ακίδας όσο και κατά την έξοδο της από την υπό εξέταση επιφάνεια. Το μέγιστο και το εναπομένον βάθος διείσδυσης αποτελούν δύο μεγέθη που προσδιορίζουν την σκληρότητα και την

ολκιμότητα του υλικού, αντίστοιχα. Η τάξη μεγέθους του βάθους διείσδυσης είναι των νανομέτρων (nm) ενώ της δύναμης των χιλιοστών του Newton (mN).

Μία τυπική μέτρηση αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της φόρτισης και το στάδιο της αποφόρτισης. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης εφαρμόζεται σταδιακά δύναμη στον αδαμάντινο εισβολέα και καθώς αυτός διεισδύει στο εξεταζόμενο δείγμα πραγματοποιείται καταγραφή της μέτρησης του βάθους. Κατά την αποφόρτιση, παραμένει ένα εναπομένον βάθος, h_p , λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης, το οποίο εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού, το μέγεθος της εφαρμοζόμενης δύναμης και τη γεωμετρία του διεισδυτή. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης, όπως αυτή προκύπτει από τη διαδικασία της νανοδιείσδυσης.



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση πειράματος νανοδιείσδυσης.

Όπως φαίνεται από την καμπύλη της αποφόρτισης, προκύπτει η γραμμή τάσης η κλίση της οποίας ορίζεται ως το μέτρο ελαστικότητας μέσω του πειράματος νανοδιείσδυσης.

6.7 Μέτρηση γωνίας επαφής (Contact angle)

Ένας από τους πιο συνηθισμένους τρόπους μέτρησης της υδροφιλικότητας ή υδροφοβικότητας των υλικών είναι η μέτρηση της γωνίας επαφής. Σε αυτή την μέθοδο μελετάται η διαβροχή, δηλαδή ο τρόπος που απλώνεται ένα υγρό που εναποτίθεται σε στερεό υπόστρωμα ή η ικανότητα των υγρών να σχηματίζουν οριακές επιφάνειες με στερεές καταστάσεις. Η τάση της διαβροχής αυξάνεται, όσο μειώνεται η γωνία επαφής ή η επιφανειακή τάση.

Η γωνία επαφής ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου επαφής υγρού-στερεού και της εφαπτομένης σε οποιοδήποτε σημείο επαφής των δύο αυτών φάσεων περιμετρικά της σταγόνας. Η γωνία λαμβάνει τιμές 0°-180°. Γωνίες οξείες, δηλαδή 0°-90°, δηλώνουν διαβροχή και άρα υδροφιλία, ενώ γωνίες αμβλείες, δηλαδή 90°-180°, δηλώνουν υδρόφοβες επιφάνειες. Όσο για τις τιμές 0° και 180° (φαινόμενα αμφότερα σπάνια), στην πρώτη περίπτωση παρατηρείται πλήρης διαβροχή, ενώ στην δεύτερη παρατηρείται ένα πλήρως αδιάβροχο στερεό.

Κατά την εναπόθεση μιας σταγόνας σε λεία στερεή επιφάνεια, το σχήμα της σταγόνας εξαρτάται, αν αγνοηθεί η βαρύτητα, από τις διεπιφανειακές τάσεις του συστήματος και είναι εκείνο που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Σε ένα σύστημα υγρού – στερεού – αέρα εμφανίζονται τριών ειδών διεπιφανειακές τάσεις. Στην διεπιφάνεια υγρού – αέρα εμφανίζεται η τάση γ_{LV} , στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού εμφανίζεται τάση γ_{SL} και στην διεπιφάνεια αέρα – στερεού τάση γ_{SV} . Εφόσον, λοιπόν, το σύστημα ισορροπεί, η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών θα πρέπει να ισούται με μηδέν. Από τον μηδενισμό της συνισταμένης των προβολών των δυνάμεων στη στερεή επιφάνεια προκύπτει η εξίσωση Young, από την οποία υπολογίζεται και η γωνία επαφής.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (\text{Εξίσωση 34})$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Εξίσωση 35})$$

Η ποσότητα $\cos\theta$ ονομάζεται διαβροχή και παίρνει τιμές από +1, δηλαδή πλήρης διαβροχή και $\theta=0^\circ$, έως -1, δηλαδή αδιάβροχη επιφάνεια και $\theta=180^\circ$. Επειδή όπως προαναφέρθηκε η πλήρης διαβροχή είναι σπάνια έως ακατόρθωτη, για να υπάρχει μερική διαβροχή πρέπει να ισχύσει $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, άρα και $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

6.8 Μέτρηση χρώματος

Το χρώμα είναι μία φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία γίνεται αντιληπτή με απόλυτη ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, ωστόσο δεν είναι δυνατή η μέτρηση του χωρίς τη χρήση ενόργανων μεθόδων.

Η ακρίβεια μεγέθους αντίληψης της ιδιότητας αυτής εξαρτάται όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης. Έτσι ένας παρατηρητής με

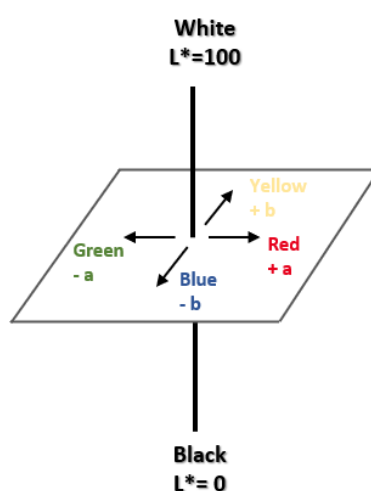
σωστή και ακριβή όραση θα αντιλαμβάνεται κατά το ίδιο ποσοστό τυχόν αύξηση ή μείωση της έντασης του φωτός και για τα R red (κόκκινο), G green (πράσινο) και B blue (μπλε) πράγμα το οποίο όμως είναι σχεδόν αδύνατο. Το αποτέλεσμα συνεπώς εντοπίζεται εκτός των άλλων και στην ικανότητα του φωτός να διεγείρει τα φωτοευαίσθητα κύτταρα, ώστε να γεννηθούν οι σωστές διεγέρσεις R, G και B. Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (Commision internationale de l'eclairage με συντομογραφία CIE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Τελικά, περίπου το 1930, η CIE εισαγάγει το χρωματικό μοντέλο RGB με βάση την αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου οφθαλμού στο κόκκινο (Red) στο πράσινο (Green) και στο μπλε (Blue). Παρακάτω γίνεται αναφορά στα χρωματικά μοντέλα με βάση τα οποία γίνονται οι χρωματομετρικές αναλύσεις αλλά και ο ακριβής προσδιορισμός του χρώματος ενός υλικού.

Χρωματικά μοντέλα:

1. Το χρωματικό μοντέλο RGB
2. Το χρωματικό μοντέλο CIE L*a*b*.
3. Το χρωματικό μοντέλο CMY(K)
4. Το χρωματικό μοντέλο HSB

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση του χρώματος στα πολυμερικά υλικά είναι το CIE L*a*b*. Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή L*, a*, b* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space), ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών

διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια, ή συντεταγμένες, ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab χρωματικό μοντέλο, ή σύστημα, οι χρωματικές συντεταγμένες, ή χρωματικοί παράγοντες, ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου ενώ οι αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.



Εικόνα 11. Απεικόνιση του συστήματος CIE $L^*a^*b^*$.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη-μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα. Το μοντέλο CIE $L^*a^*b^*$ είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερέσυνολο και του RGB και του CMYK καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIE $L^*a^*b^*$ είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από

ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης, κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.

Οι χρωματικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων αναφοράς και των υπό εξέταση δειγμάτων καθορίζονται από μετρήσεις που γίνονται με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου ή χρωματόμετρου. Οι ενδείξεις από την αντανάκλαση από αυτού του είδους τις συσκευές μετατρέπονται μέσω υπολογισμών σε τιμές χρωματικής κλίμακας, ή μπορούν να διαβαστούν και να υπολογιστούν άμεσα από τις συσκευές αυτές. Το μέγεθος της χρωματικής διαφοράς, υπολογίζεται από τη διαφορά τιμών της χρωματικής κλίμακας, οι οποίες αναπαριστούν τη μεταβολή στο χρώμα μεταξύ των δειγμάτων αναφοράς και των προς εξέταση δειγμάτων.

Παρόλα αυτά για τον έλεγχο του παραγόμενου χρώματος είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε όχι μόνο την απόσταση ή την απόκλιση από το πρότυπο χρώμα αλλά και την κατεύθυνση της απόκλισης αυτής. Οι πληροφορίες για την κατεύθυνση της χρωματικής διαφοράς παρέχονται εύκολα δίνοντας τις τρεις θεμελιώδεις μεταβλητές της διαφοράς αυτής. Η επιλογή του αποδεχτού εύρους απόκλισης που έχει προκύψει από ενόργανες μετρήσεις πρέπει πάντα να συσχετίζεται, και ποιοτικά, με την οπτική αξιολόγηση του ερευνητή με βάση τους παράγοντες: απόχρωση (hue) φωτεινότητα (brightness) και κορεσμό (saturation) [131].

Η έρευνα σήμερα – Καινοτομία της διδακτορικής διατριβής

Η συνεχής παγκόσμια αύξηση της συσσώρευσης αποβλήτων μαζί με την εξάντληση των πηγών ενέργειας που βασίζονται σε ορυκτά και η διακύμανση του κόστους του αργού πετρελαίου τα τελευταία χρόνια έχουν εντείνει την ευαισθητοποίηση του κοινού σχετικά με την εκμετάλλευση των φυσικών πόρων προς την ανάπτυξη πιο πράσινα» πολυμερή [22], [23], [41], [132]–[134]. Στο πλαίσιο της 4^{ης} βιομηχανικής επανάστασης και της βιοτεχνολογίας, τα βιοπλαστικά αποτελούν ένα ταχέως αυξανόμενο και διαφοροποιούμενο πεδίο στη χημεία και την επιστήμη των υλικών, το οποίο προσελκύει το ενδιαφέρον τόσο από τις ακαδημαϊκές όσο και από τις βιομηχανικές κοινότητες, ενισχύοντας τη μετάβαση από μια κοινωνία πετροχημικώς εξαρτώμενη σε μια βιοοικονομία. Στην πραγματικότητα, η χρήση τους έχει εγκριθεί νομοθετικά, τόσο στην Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και στις ΗΠΑ, και οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι έως το 2025, η παγκόσμια ικανότητα παραγωγής βιοπλαστικών πρόκειται να αυξηθεί σε περίπου 2,87 εκατομμύρια τόνους.

Ένας από τους πιο δημοφιλείς τρόπους παραλαβής βιοπλαστικών είναι η εκμετάλλευση της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, η λιγνίνη, το δεύτερο σε αφθονία φυσικό πολυμερές, μπορεί, μέσω φιλικών προς το περιβάλλον και οικονομικά προσιτών διεργασιών, να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή μονομερών και πολυμερών υψηλής προστιθέμενης αξίας [135]–[137]. Ωστόσο, η σύνθεση και η μελέτη των ιδιοτήτων μονομερών και πολυμερών με αρωματικές μονάδες είναι περιορισμένη.

Υπό αυτό το πρίσμα, το VA, το οποίο μπορεί να προέρχεται από τη βανιλίνη, την πιο παραγόμενη αρωματική χημική ουσία παγκοσμίως, αποτελεί εξαιρετική εναλλακτική λύση ως αρχικό μονομερές για την παραλαβή βιοπροερχόμενων πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της δομικής του ομοιότητας με το TPA, το αρχικό μονομερές των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων), τα αντίστοιχα πολυμερικά υλικά με βάση το VA αναμένεται να επιδεικνύουν συγκρίσιμες ιδιότητες. Ωστόσο, παρά τις εξαιρετικές δυνατότητές του, το VA δεν έχει ακόμη μελετηθεί εκτενώς.

Επιπλέον, λόγω της χαμηλής απόδοσης του άμεσου πολυμερισμού του VA, έχουν πραγματοποιηθεί προσπάθειες τροποποίησης του μορίου του, λαμβάνοντας παράγωγα του ως αρχικά μονομερή για την παραλαβή πολυμερών [81], [83], [84], [87], [88].

Στα πλαίσια της παρούσα διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε σύνθεση οκτώ διαφορετικών μονομερών, υδροξυ-αλκυλενο-VA, μέσω αντίδρασης αιθεροποίησης του υδροξυλίου του VA με μία αλογονοαλκοόλη. Η πρόοδος της αντίδρασης μελετήθηκε μέσω NMR, και τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με FTIR, NMR και DSC με σκοπό τον πολυμερισμό τους.

Επιπλέον, παρά τις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν πολυεστέρες βασισμένοι στο βανιλικό οξύ, η μελέτη τους είναι περιορισμένη. Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση και ο εκτενής χαρακτηρισμός των δομικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων έξι διαφορετικών ομοπολυεστέρων. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης τόσο της θερμοκρασίας όσο και των χρησιμοποιούμενων καταλυτών στις ιδιότητες των νεοσυντιθέμενων υλικών.

Τέλος, έχουν μελετηθεί συμπολυμερή με βανιλικές μονάδες σε συνδυασμό με αλειφατικούς πολυεστέρες (PLA, PCL). Ωστόσο, η σύνθεση συμπολυμερών με δύο αλειφαρωματικά συμμονομερή είναι περιορισμένη. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η εκτενής μελέτης συμπολυμερών που προέκυψαν με συνδυασμό ενός βανιλικού συμμονομερούς (του πολυ(βανιλικού προπυλενεστέρα) (PPV)) με το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό και το τερεφθαλικό ομόλογο του.

ΜΕΡΟΣ Β

Κεφάλαιο 7. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των παραγώγων του βανιλικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, το VA μπορεί να τροποποιηθεί καταλλήλως ώστε να δημιουργηθούν νέα μονομερή και κατ' επέκταση νέα πολυμερικά υλικά. Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται εκτενώς η σύνθεση υδρόξυ-αλκυλενο-VA, μέσω μίας αντίδρασης αιθεροποίησης του φαινολικού υδροξυλίου του VA και μίας αλογονοαλκοόλης.

7.1 Υλικά

Το βανιλικό οξύ, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθετικές διαδικασίες ως αρχικό μονομερές, αγοράστηκε από την J & K Scientific (GmbH, Pforzheim, Germany) και ήταν καθαρότητας 99%. Οι αλογονοαλκοόλες: 5-χλώρο-1-πεντανόλη (90%), 1-χλώρο-6-υδροξυεξάνιο (98%) και 9-βρώμο-1-ενανόλη (97%) παραλήφθηκαν από την Fluorochem Ltd. (Derbyshire, United Kingdom). Το ιωδιούχο νάτριο, που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, προμηθεύθηκε από την Acros Organics N.V. (Geel, Belgium). Τέλος, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) αγοράστηκε από την Honeywell International Inc (Charlotte, Carolina, US).

7.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Τα μονομερή που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων, καθώς και θερμικής ανάλυσης.

Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη προόδου καθώς και επιτυχίας της σύνθεσης του εκάστοτε υλικού πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής NMR. Τα φάσματα ^1H NMR λήφθηκαν σε δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO-d_6). Χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Agilent 500 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα βαθμονομήθηκαν χρησιμοποιώντας τις υπολειπόμενες κορυφές διαλύτη.

Επιπλέον, η επιτυχία της σύνθεσης επιβεβαιώθηκε με τη χρήση της τεχνικής FTIR. Τα φάσματα λήφθηκαν στο φασματοφωτόμετρο FTIR-2000 (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Μια μικρή ποσότητα από κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε με μια κατάλληλη ποσότητα βρωμιούχου καλίου (KBr) και οι δίσκοι σχηματίστηκαν με

χρήση υδραυλικής πρέσας. Τα φάσματα απορρόφησης λήφθηκαν στην περιοχή 4000 έως 450 cm^{-1} χρησιμοποιώντας ανάλυση 4 cm^{-1} και 32 σαρώσεις.

Τέλος, η θερμική σταθερότητα των μονομερών μελετήθηκε με την χρήση της τεχνικής DSC, με σκοπό τον ορισμό του θερμοκρασιακού παραθύρου στο οποίο θα λάβει χώρα ο πολυμερισμός τους, χρησιμοποιώντας το όργανο Pyris Diamond DSC (Solingen, Germany) του οίκου PerkinElmer βαθμονομημένο με πρότυπα ινδίου και ψευδαργύρου. Το σύστημα περιελάμβανε έναν PerkinElmer Intracooler (Solingen, Germany). Εν συντομία, 5 mg κάθε δείγματος εισήχθη σε σφραγισμένο δισκίο αλουμινίου και θερμάνθηκε από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 200 °C με ρυθμό 20 °C/min, ώστε να ληφθεί η T_m του. Εν συνεχεία το δείγμα, ακολούθησαν ισόθερμες θερμάνσεις στους 210 °C, 220 °C, 230 °C και 240 °C για 1 ώρα έκαστος, προσομοιάζοντας τις εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων.

7.3 Σύνθεση του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

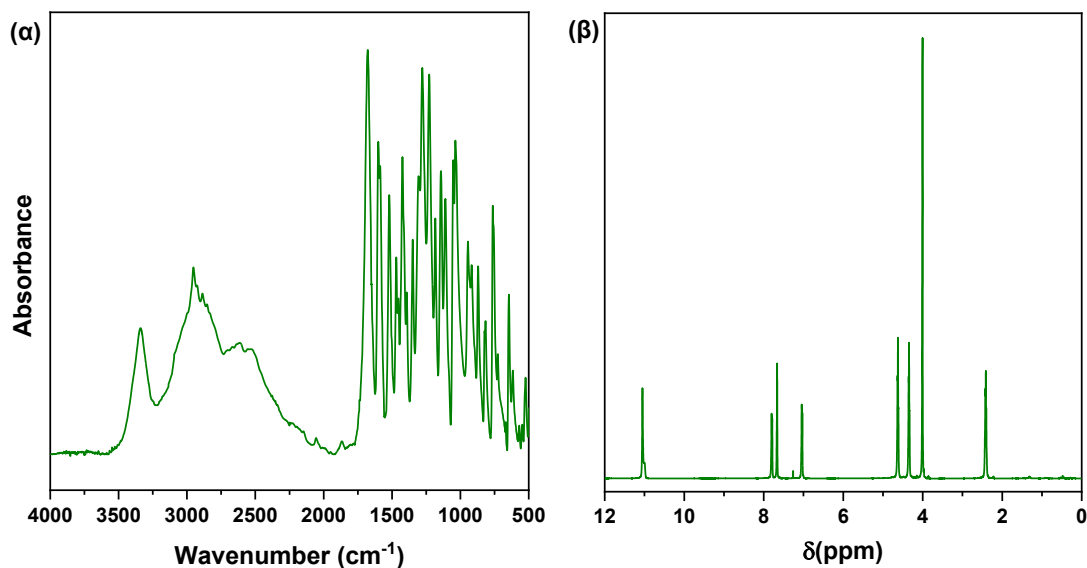
Για την παραλαβή του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 33,6 g βανιλικού οξέος (0,20 mol) και 12,0 g ιωδιούχου νατρίου (0,08 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (33,7 g (0,59 mol) σε 260 mL νερού). Στη συνέχεια, 18,0 g (0,22 mol) 1-χλωρο-3-προπανόλης, διαλυμένα σε 520 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N_2 , στους 100°C (Σχήμα 8). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναροή και 6,0 g 1,3-χλωροπροπανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης : 72%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ) : 12.64 (s, 1H), 7.55 (dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.56 (s, 1H), 4.09 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.56 (m, 2H), 1.88 (quint, $J = 6.2$ Hz, 2H).



Σχήμα 8. Συνθετική διαδικασία του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθούνταν κάθε 24 ώρες με τη λήψη φασμάτων ^1H NMR, ενώ το τελικό προϊόν μετά τους κύκλους ανακρυσταλλώσεων μελετήθηκε με λήψη φασμάτων FTIR και NMR. Τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο Σχήμα 9.

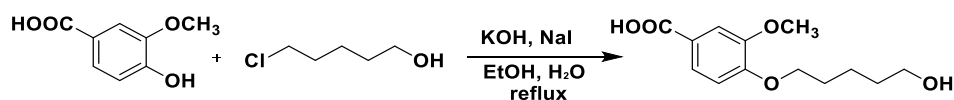
Αναφορικά με το φάσμα FTIR του συντιθέμενου μονομερούς (Σχήμα 9(α)), το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους $3500\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων του αλειφατικού μέρους του μονομερούς, δύο ξεχωριστές ζώνες στους $3000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, που μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1677 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα ^1H NMR, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 9. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

7.4 Σύνθεση του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

Για την παραλαβή του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 16 g βανιλικού οξέος (0,20 mol) και 2,85 g ιωδιούχου νατρίου (0,08 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (16,02 g (0,59 mol) σε 130 mL νερού). Στη συνέχεια, 12,83 g (0,22 mol) 1-χλωρο-5-πεντανόλης, διαλυμένα σε 260 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N₂, στους 100°C (Σχήμα 10). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναρροή και 4,2 g 1-χλωρο-5-πεντανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε μείγμα αιθανόλης/H₂O 1:1. Απόδοση αντίδρασης: 63 %. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ) : 12,63 (s, 1H), 7,54 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7,43 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7,03 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4,38 (s, 1H), 4,01 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 3,79 (s, 3H), 3,37 (m, 2H), 1,73 (m, 2H), 1,47 (m, 2H).

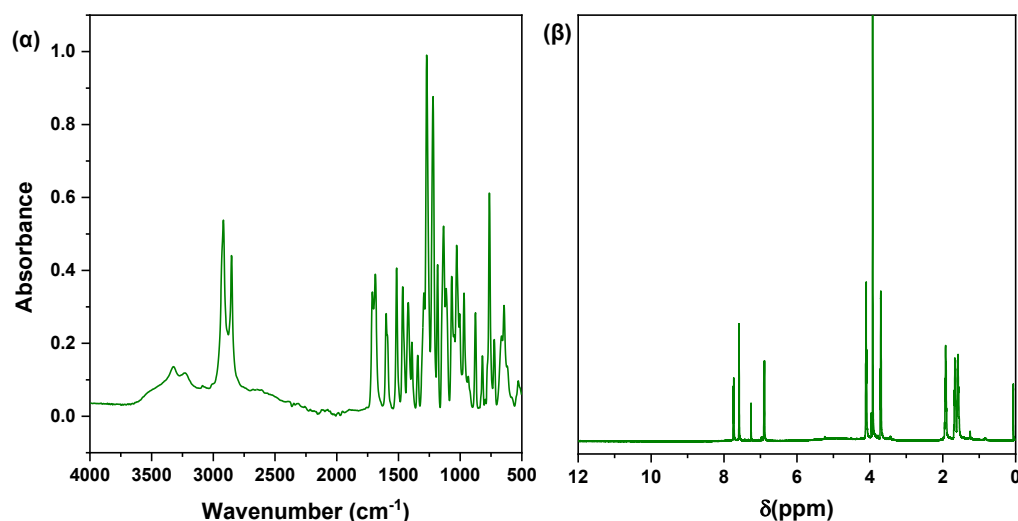


Σχήμα 10. Συνθετική διαδικασία του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Και σε αυτή την περίπτωση, η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθούνταν κάθε 24 ώρες με τη λήψη φασμάτων ¹H NMR, ενώ το τελικό προϊόν μετά τους κύκλους ανακρυσταλλώσεων μελετήθηκε με λήψη φασμάτων FTIR και NMR. Τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο Σχήμα 11.

Αναφορικά με το φάσμα FTIR του συντιθέμενου μονομερούς (Σχήμα 11(α)), το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους 3600-3200 cm⁻¹, η οποία μπορεί να συνδεθεί με τη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων του αλειφατικού μέρους του μονομερούς, μία ζώνη απορρόφησης στους 3000-2750 cm⁻¹, που μπορούν να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία

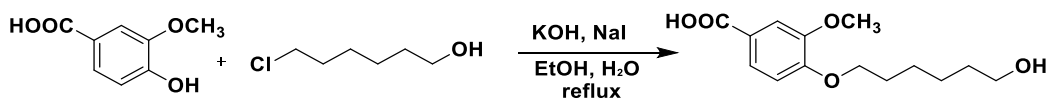
χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1696 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα ^1H NMR, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 11. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

7.5 Σύνθεση του 4-(6-υδροξυεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

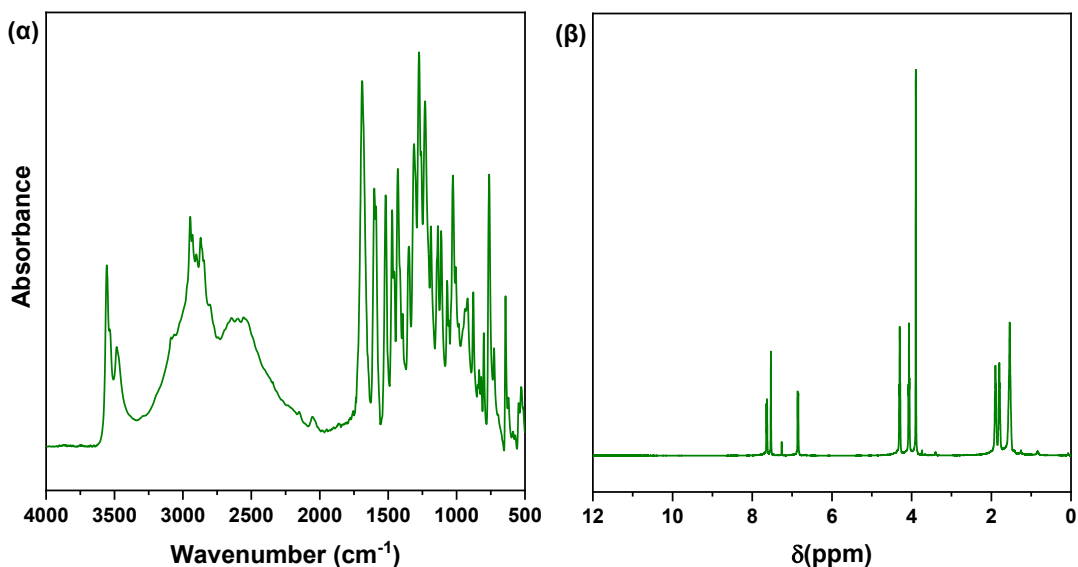
Για την παραλαβή του 4-(6-υδροξυεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 20 g βανιλικού οξέος (0,20 mol) και 3,57 g ιωδιούχου νατρίου (0,08 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (20 g (0,59 mol) σε 160 mL νερού). Στη συνέχεια, 17,9 g (0,22 mol) 1-χλωρο-6-υδροξυεξανίου, διαλυμένα σε 320 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N_2 , στους 100°C (Σχήμα 12). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναρροή και 6 g 1-χλωρο-5-πεντανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης: 75 %. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ) : 12,74 (s, 1H), 7,54 (dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, 1H), 7,43 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7,03 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4,38 (s, 1H), 4,01 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3,79 (s, 3H), 3,37 (m, 2H), 1,73 (m, 2H), 1,47 (m, 2H).



Σχήμα 12. Συνθετική διαδικασία του 4-(6-υδροξεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Η μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών του μονομερούς πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.

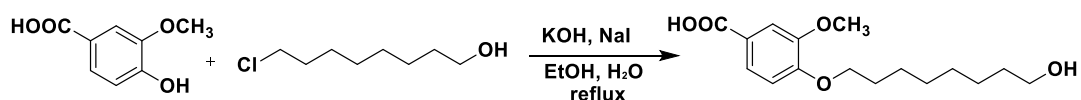
Αναφορικά με το φάσμα FTIR του συντιθέμενου μονομερούς (Σχήμα 13(α)), το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους $3600-3340\text{ cm}^{-1}$, η οποία μπορεί να αποδοθεί με τη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων του αλειφατικού μέρους του μονομερούς, δύο ξεχωριστές ζώνες απορρόφησης στους $3000-2650\text{ cm}^{-1}$, που μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1693 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα $^1\text{H NMR}$, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 13. Φάσματα (α) FTIR και (β) $^1\text{H NMR}$ του 4-(6-υδροξεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

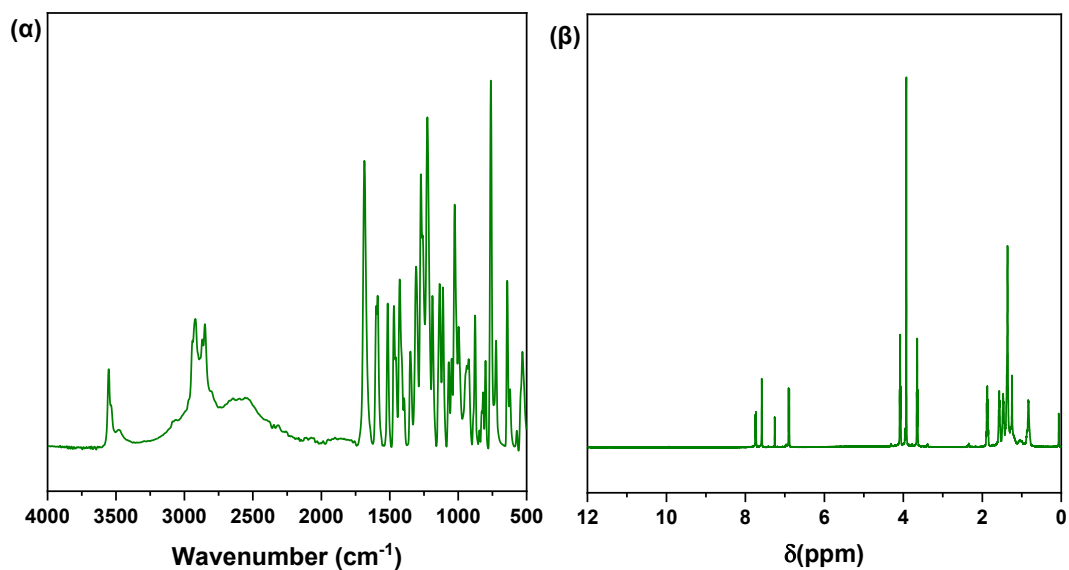
7.6 Σύνθεση του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

Για την παραλαβή του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 32 g βανιλικού οξέος (0,19 mol) και 5,7 g ιωδιούχου νατρίου (0,04 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (32 g (0,57 mol) σε 256 mL νερού). Στη συνέχεια, 34,5 g (0,21 mol) 1-χλωρο-8-οκτανόλης, διαλυμένα σε 512 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N₂, στους 100°C (Σχήμα 14). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναρροή και 11,5 g 1-χλωρο-8-οκτανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης: 64 %.



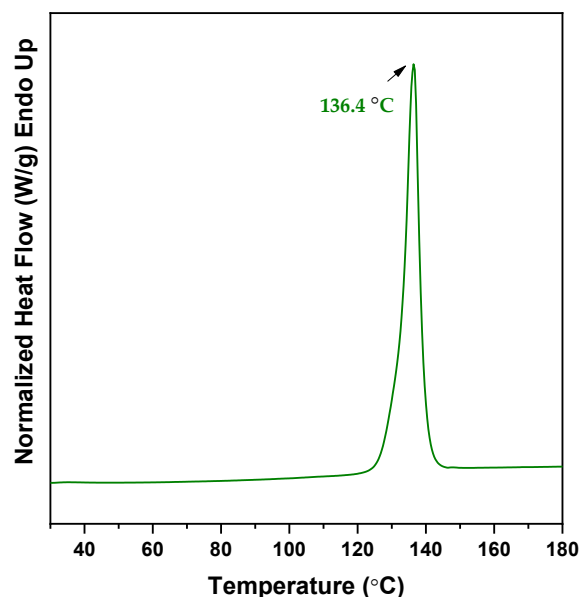
Σχήμα 14. Συνθετική διαδικασία του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Αρχικά, τα δομικά χαρακτηριστικά του συντιθέμενου μονομερούς, μετά τους κύκλους ανακρυστάλλωσης του, μελετήθηκαν με τη λήψη φασμάτων FTIR και NMR (Σχήμα 15). Αναφορικά με το φάσμα FTIR του συντιθέμενου μονομερούς (Σχήμα 15 (α)), το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους 3600-3340 cm⁻¹, η οποία μπορεί να αποδοθεί με τη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων του αλειφατικού μέρους του μονομερούς, δύο ξεχωριστές ζώνες απορρόφησης στους 3000-2650 cm⁻¹, που μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1693 cm⁻¹, που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα ¹H NMR, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 15. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

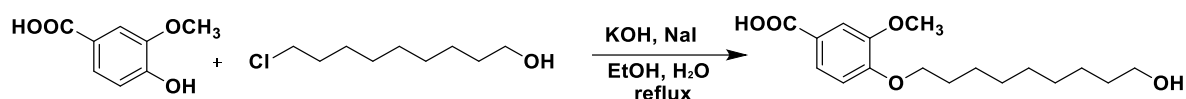
Επιπλέον, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος με λήψη σαρώσεων θέρμανσης DSC (Σχήμα 16). Όπως προέκυψε, η θερμοκρασία τήξης του μονομερούς είναι ίση με $136,4\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ παραμένει θερμικά σταθερό σε θερμοκρασία $250\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, σχεδιάστηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της αντίδρασης πολυμερισμού του συγκεκριμένου μονομερούς.



Σχήμα 16. Θερμόγραμμα DSC του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

7.7 Σύνθεση του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

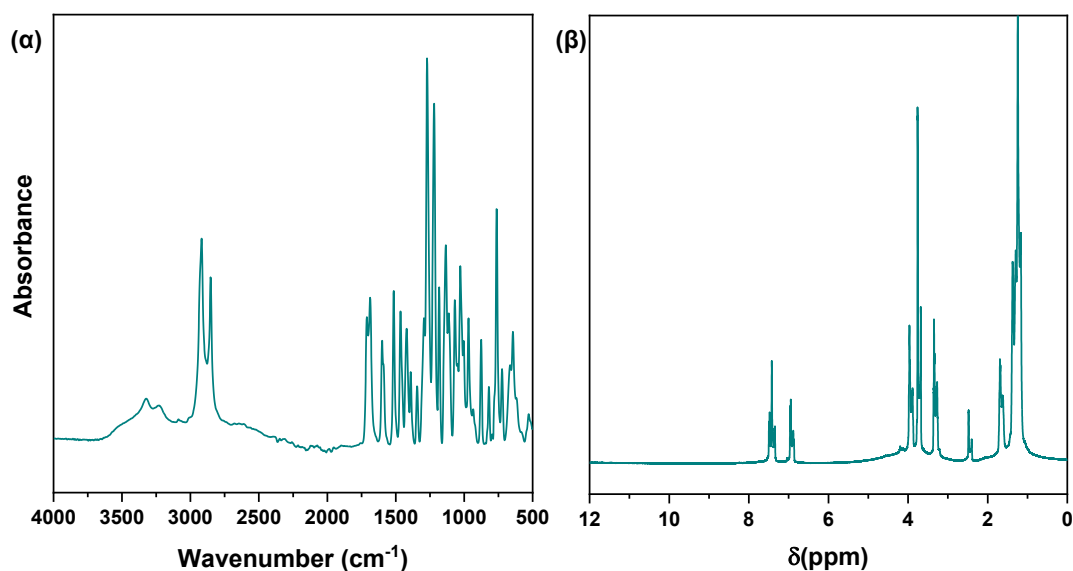
Για την παραλαβή του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 20 g βανιλικού οξέος (0,12 mol) και 3,57 g ιωδιούχου νατρίου (0,02 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (20 g (0,35 mol) σε 160 mL νερού). Στη συνέχεια, 23,4 g (0,13 mol) 1-χλωρο-9-ενανόλης, διαλυμένα σε 320 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N₂, στους 100°C (Σχήμα 17). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναροή και 7,8 g 1-χλωρο-9-ενανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης: 67 %.



Σχήμα 17. Συνθετική διαδικασία του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

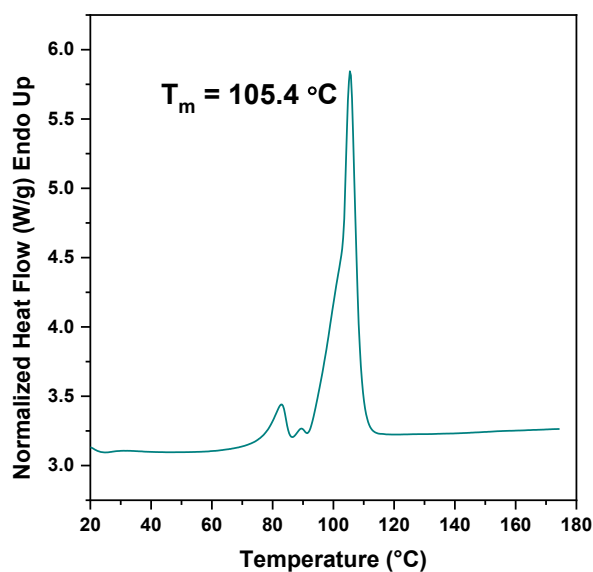
Η επιτυχής σύνθεση του επιθυμητού μονομερούς εξετάστηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR. Τα φάσματα που προέκυψαν

παρατίθενται στο Σχήμα 18. Αρχικά, όπως προκύπτει από το φάσμα FTIR του συντιθέμενου μονομερούς (Σχήμα 18 (α)), το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, η οποία μπορεί να αποδοθεί με τη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων του αλειφατικού μέρους του μονομερούς, μία ζώνη απορρόφησης στους $3050-2750\text{ cm}^{-1}$, που μπορούν να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1694 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα $^1\text{H NMR}$, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 18. Φάσματα (α) FTIR και (β) $^1\text{H NMR}$ του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

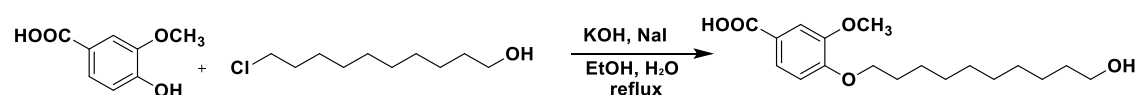
Επιπλέον, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος με λήψη σαρώσεων θέρμανσης DSC (Σχήμα 19). Όπως προέκυψε, η θερμοκρασία τήξης του μονομερούς είναι ίση με $105,4\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ παραμένει θερμικά σταθερό σε θερμοκρασία $250\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, σχεδιάστηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της αντίδρασης πολυμερισμού του συγκεκριμένου μονομερούς.



Σχήμα 19. Θερμόγραμμα DSC του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

7.8 Σύνθεση του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

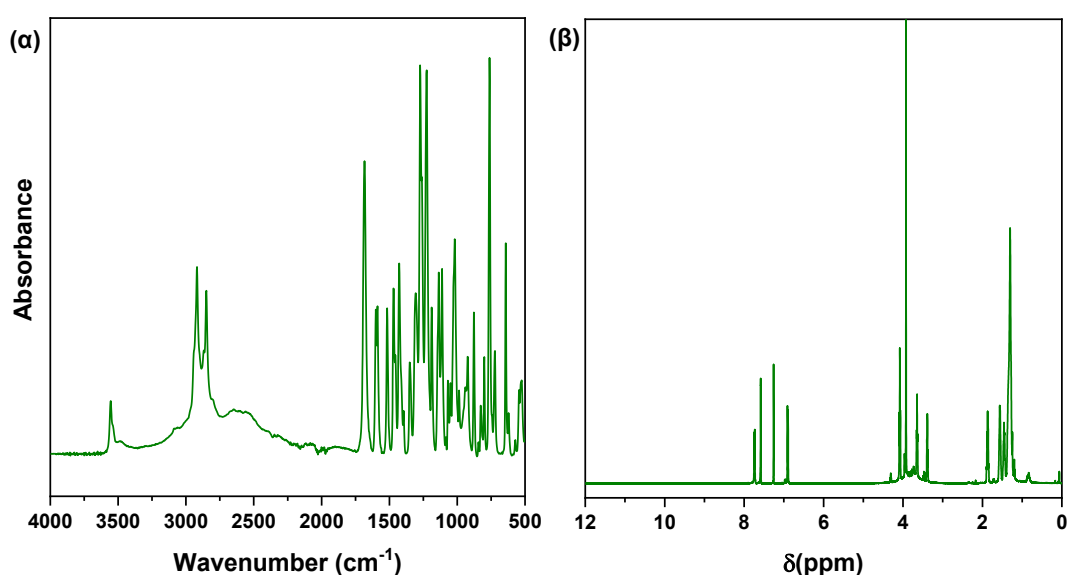
Για την παραλαβή του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 20 g βανιλικού οξέος (0,12 mol) και 3,57 g ιωδιούχου νατρίου (0,02 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (20 g (0,35 mol) σε 160 mL νερού). Στη συνέχεια, 25,22 g (0,13 mol) 1-χλωρο-10-δεκανόλης, διαλυμένα σε 320 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N₂, στους 100°C (Σχήμα 20). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναρροή και 8,3 g 1-χλωρο-10-δεκανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης: 75 %.



Σχήμα 20. Συνθετική διαδικασία του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

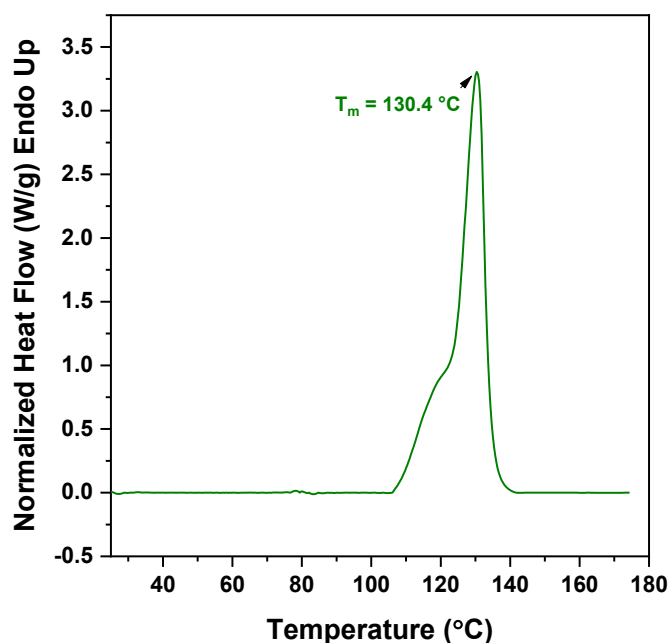
Η επιτυχημένη σύνθεση του επιθυμητού μονομερούς, μελετήθηκε, μετά του κύκλους ανακρυστάλλωσης, με τις φασματοσκοπικές τεχνικές FTIR και NMR (Σχήμα

21). Αναφορικά με το φάσμα FTIR (Σχήμα 21 (α)), το μονομερές εμφανίζει μία ζώνη απορρόφησης στους 3600-3400 cm^{-1} , που μπορεί να ερμηνευθεί ως δόνηση τάσης του δεσμού O-H των μη-δεσμευμένων υδροξυλίων της αλειφατικής αλυσίδας που διαθέτει το μονομερές στο μόριο του. Επιπλέον, εμφανίζει μία ζώνη απορρόφησης στους 3000-2750 cm^{-1} , που μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1681 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Αναφορικά με το φάσμα ^1H NMR, οι κορυφές απορρόφησης αναλύονται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 21. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

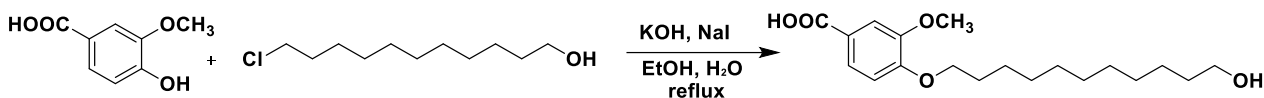
Επιπλέον, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος με χρήση της τεχνικής DSC (Σχήμα 22). Όπως προέκυψε, η θερμοκρασία τήξης του μονομερούς είναι ίση με 130,4 $^{\circ}\text{C}$, ενώ παραμένει θερμικά σταθερό σε θερμοκρασία 250 $^{\circ}\text{C}$ για 3 ώρες. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, σχεδιάστηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της αντίδρασης πολυμερισμού του συγκεκριμένου μονομερούς.



Σχήμα 22. Θερμόγραμμα DSC του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

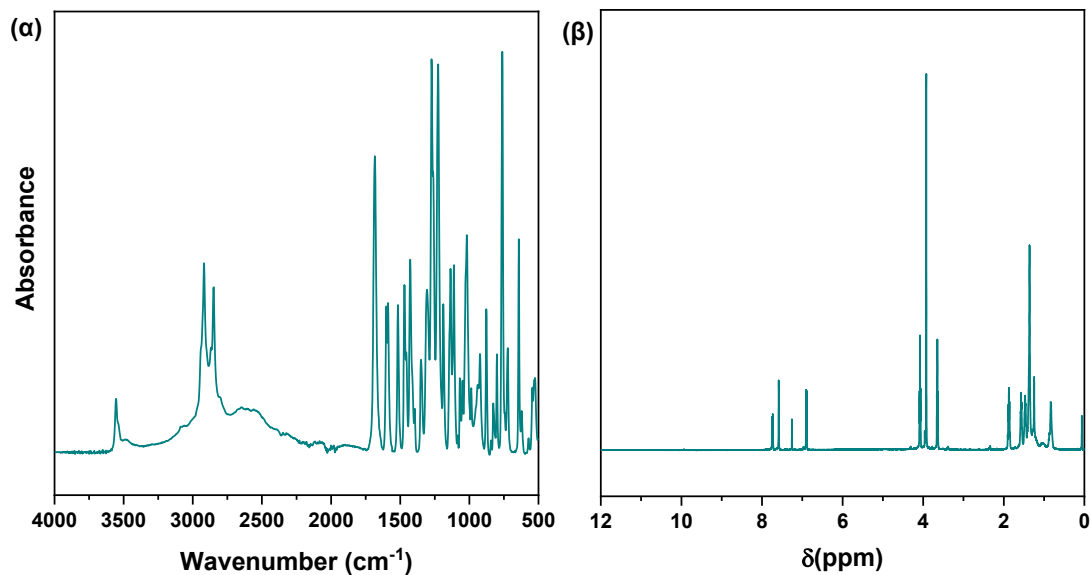
7.9 Σύνθεση του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

Για την παραλαβή του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, 10 g βανιλικού οξέος (0,20 mol) και 1,8 g ιωδιούχου νατρίου (0,08 mol) διαλύθηκαν σε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (10,01 g (0,59 mol) σε 130 mL νερού). Στη συνέχεια, 13,53 g (0,22 mol) 11-χλωρο-1-ενδεκανόλης, διαλυμένα σε 240 mL αιθανόλης, προστέθηκαν στάγδην σε χρονικό διάστημα 4 ωρών, μετά από απαερίωση με φυσαλίδες N₂, στους 100°C (Σχήμα 23). Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναροή και 4,8 g 11-χλωρο-1-ενδεκανόλης προθέτονταν περίπου κάθε 12 ώρες. Μετά από 4 ημέρες, το ληφθέν μίγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το υπόλειμμα αραιώθηκε σε νερό. Το υδατικό διάλυμα πλύθηκε με αιθέρα και οξινίστηκε με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6M και το στερεό που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση και καθαρίστηκε με δύο διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις σε νερό. Απόδοση αντίδρασης : 62,1 %.



Σχήμα 23. Συνθετική διαδικασία του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Η επιτυχημένη σύνθεση του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, μελετήθηκε, μετά του κύκλου ανακρυστάλλωσης, με τις φασματοσκοπικές τεχνικές FTIR και NMR (Σχήμα 24). Αναφορικά με το φάσμα FTIR (Σχήμα 24(α)), το μονομερές εμφανίζει μία ζώνη απορρόφησης στους $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, που μπορεί να ερμηνευθεί ως δόνηση τάσης του δεσμού O-H των μη-δεσμευμένων υδροξυλίων της αλειφατικής αλυσίδας που διαθέτει το μονομερές στο μόριο του. Επιπλέον, εμφανίζει μία ζώνη απορρόφησης στους $3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$, που μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, καρβοξυλικών ομάδων και μία χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στους 1681 cm^{-1} , που συνδέεται με την δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος.

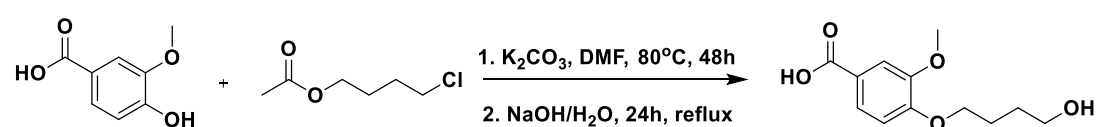


Σχήμα 24. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

7.10 Σύνθεση του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

Για την παραλαβή του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, ακολουθήθηκε μία διαφορετική πειραματική διαδικασία (Σχήμα 25). Πιο συγκεκριμένα, 25,2 g βανιλικού οξέος (50 mmol) και 62,1 g ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) (150 mmol) διαλύθηκαν υπό ανάδευση σε 250 mL άνυδρου DMF σε θερμοκρασία δωματίου. Για την παραλαβή του άνυδρου DMF πραγματοποιήθηκε ξήρανση με ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα σε ατμόσφαιρα N_2 . Στη συνέχεια, το αντιδρών μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ακολούθησε αργή προσθήκη 27 g οξικού χλωρο-βουλεστέρα (60 mmol). Έπειτα, τοποθετείται μπαλονάκι N_2 και η αντίδραση συνεχίζεται για 48 ώρες στους 80 °C. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το προϊόν τοποθετείται σε παγόλουτρο και ακολουθεί προσθήκη 100 mL H_2O και 50 mL διαλύματος HCl 1M. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε πλύση εις τριπλούν με 50 mL χλωροφορμίου, 50 mL H_2O , 50 mL κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) και τέλος 50 mL H_2O . Η οργανική φάση συλλέχθηκε και συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτή και το παχύρευστο υγρό αραιώθηκε σε 300 mL διαλύματος NaOH 4M. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα με επαναροή στους 80 °C για 24 ώρες. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε πλύση με 100 mL H_2O και οξίνιση με 100 mL διαλύματος HCl 4M.

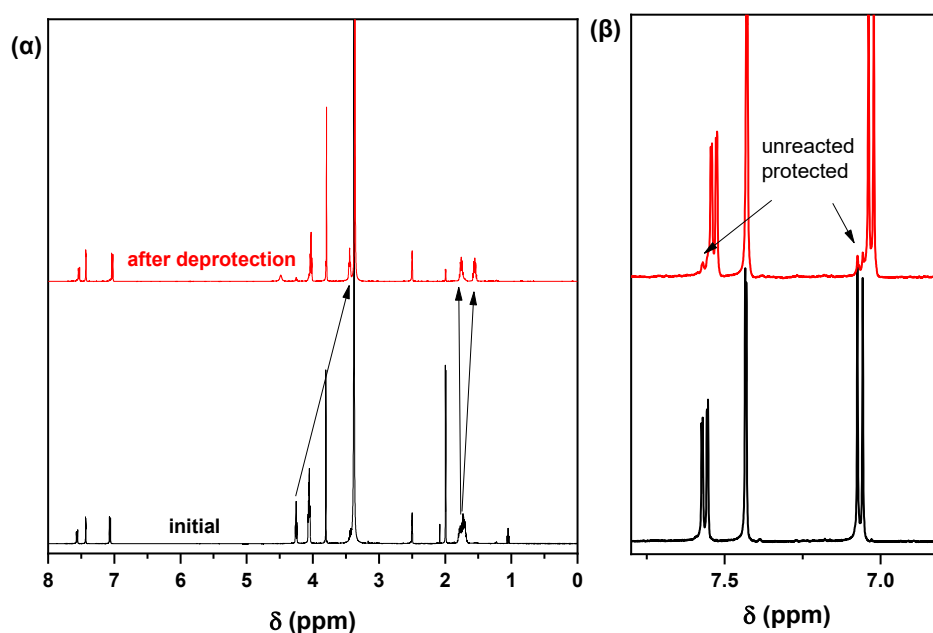
Τέλος, το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση υπό κενό και ανακρυσταλλώθηκε με μίγμα αιθανόλης/ H_2O 1:1. Απόδοση αντίδρασης : 42%.



Σχήμα 25. Συνθετική διαδικασία του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.

Η πρόοδος της σειράς αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την παραλαβή του τελικού προϊόντος, καθώς και η επιτυχία σύνθεσης του μελετήθηκε με τη λήψη φασμάτων NMR. Τα φάσματα 1H NMR του τελικού προϊόντος καθώς και της ενδιάμεσης ένωσης του προκύπτει παρουσιάζονται στο Σχήμα 26. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, στο τελικό προϊόν η ένταση της απορρόφησης των κορυφών, που αντιστοιχούν στο προστατευμένο άκρο της αλειφατικής περιοχής του μονομερούς,

ελαχιστοποιείται, γεγονός που οδηγεί στην επιβεβαίωση της επιτυχούς αντίδρασης αποπροστασίας. Η ένδειξη αυτή γίνεται ακόμη πιο αντιληπτή στο μεγεθυμένο διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 26(β)).



Σχήμα 26. Φάσματα ^1H NMR (α) του προϊόντος πριν και μετά την αντίδραση αποπροστασίας και (β) μεγέθυνση στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.

7.11 Συζήτηση

Καθώς το βανιλικό οξύ δε μπορεί να πολυμεριστεί ως έχει σε ικανοποιητικό βαθμό, απαιτείται η τροποποίηση του με στόχο την μετέπειτα χρήση του ως αρχικό μονομερές.

Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε η σύνθεση υποκατεστημένων μονομερών VA, μέσω μίας αντίδρασης αιθεροποίησης τύπου Williamson. Η πρόοδος κάθε αντίδρασης παρακολουθήθηκε με τη χρήση της τεχνικής NMR, ενώ τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν μέσω FTIR, NMR και DSC, με στόχο τον ορισμό των συνθηκών με τις οποίες θα πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός τους.

Εξαιρεση αποτέλεσε η σύνθεση του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, η οποία πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας μια διαφορετική συνθετική οδό. Και σε αυτή την περίπτωση, η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθούνταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα με την λήψη φασμάτων NMR.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαφορές που προέκυψαν ως προς την απόδοση της αντίδρασης, πιθανόν να οφείλονται στην αρχική καθαρότητα των

αλογονοαλκοολών, ενώ στην περίπτωση του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, η διενέργεια πολλών σταδίων μέχρι την παραλαβή του τελικού προϊόντος, αποτελεί κύριο παράγοντα του χαμηλού ποσοστού απόδοσης.

Κεφάλαιο 8. Σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται οι συνθετικές διαδικασίες, καθώς και οι δομικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συντιθέμενων ομοπολυεστέρων.

8.1 Υλικά

Τα αρχικά μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε αντίδραση πολυμερισμού συντέθηκαν βάσει της πειραματικής διαδικασίας που περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 7. Επιπλέον, το βουτοξείδιο του τιτανίου (TBT) που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης αγοράστηκε από την εταιρία Sigma Aldrich (Chemie GmbH, Steinheim, Germany). Όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

8.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Τα πολυμερικά υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν εκτενώς ως προς τις δομικές, θερμικές και μηχανικές τους ιδιότητες.

Αρχικά, μελετήθηκε η τιμή του εσωτερικού ξώδους και το μοριακού βάρους κάθε νεοσυντιθέμενου πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, το εσωτερικό ξώδες του κάθε πολυεστέρα μετρήθηκε με ένα ξωδόμετρο Ubbelohde (Schott Gerate GMBH, Hofheim, Γερμανία) στους 25 °C, χρησιμοποιώντας διάλυμα φαινόλης/1,1,2,2-τετραχλωροαιθανίου (60/40 w/w) ή διαλύτη χλωροφόρμιο, βάσει της διαλυτότητας κάθε, προς μέτρηση, υλικού. Πριν από κάθε μέτρηση, το διάλυμα διηθήθηκε μέσω φίλτρου τεφλόν μιας χρήσης, για να απομακρυνθούν πιθανά στερεά υπολείμματα. Το μοριακό βάρους κάθε υλικού υπολογίστηκε με εφαρμογή της τεχνικής GPC. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα χρωματογραφίας διέλευσης μέσω πηκτής Agilent Technologies 1260 Infinity II LC (GPC), που αποτελείται από μια ισοκρατική αντλία, μια στήλη PL gel MIXED Guard, δύο στήλες PLgel 5 μm MIXED-C και έναν ανιχνευτή Agilent RID. Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) μοριακών βαρών που

κυμαίνονται μεταξύ 600 και 1.000.000 g/mol. Τα παρασκευασμένα διαλύματα είχαν συγκέντρωση 1 mg/mL και ο όγκος ένεσης ήταν 20 μ L με ταχύτητα ροής 1 mL/min σε θερμοκρασία 40 °C.

Η επιτυχημένη σύνθεση των νεοσυντιθέμενων υλικών μελετήθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR. Τα φάσματα FTIR λήφθηκαν στο φασματοφωτόμετρο IRTracer-100 (Shimadzu, Japan), εξοπλισμένο με ένα εξάρτημα QATR 10 Single-reflection ATR with a Diamond Crystal. Όλα τα φάσματα συλλέχθηκαν από 4000 έως 450 cm^{-1} με ανάλυση 4 cm^{-1} και 32 σαρώσεις. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε διόρθωση της βασικής γραμμής.

Τα φάσματα NMR λήφθηκαν στο φασματόμετρο Agilent 500 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), σε θερμοκρασία δωματίου. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($\text{CDCl}_3\text{-d}_1$). Τα φάσματα βαθμονομήθηκαν χρησιμοποιώντας τις υπολειπόμενες κορυφές του διαλύτη.

Η κρυσταλλική κατάσταση των υλικών μελετήθηκε με τη χρήση της κρυσταλλογραφίας XRD. Πιο συγκεκριμένα, Τα κρυσταλλογραφήματα XRD παραλήφθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο MiniFlex II XRD (Rigaku Co., Japan), με ακτινοβολία Cu K α (0,154 nm), σε εύρος γωνίας 2 θ από 5 ° έως 45 ° με ρυθμό σάρωσης 1 °/λεπτό. Όλα τα υλικά μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι θερμικές μεταβάσεις καθώς και η συμπεριφορά κρυστάλλωσης των ομοπολυμερών που παραλήφθηκαν μελετήθηκαν με εφαρμογή της τεχνικής DSC. Τα θερμογράμματα DSC λήφθηκαν στο όργανο PerkinElmer Pyris Diamond DSC, το οποίο είναι βαθμονομημένο με πρότυπα καθαρού ινδίου και ψευδαργύρου. Το σύστημα περιλαμβάνει επιπλέον ένα εξάρτημα ψύξης Intracooler 2P. Δείγματα βάρους $5 \pm 0,1$ mg, σφραγισμένα σε δειγματοφορείς αλουμινίου, χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την εκτενή μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς κάθε υλικού. Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε υλικού, το αρχικό ημικρυσταλλικό δείγμα θερμάνθηκε στους 20 °C/λεπτό έως τη θερμοκρασία $T=T_m+40$ °C. Ακολούθησε απότομη ψύξη με ρυθμό 150 10 °C/λεπτό με σκοπό τη λήψη του υλικού στην άμορφη κατάσταση και μετέπειτα θέρμανση με ρυθμό 20 °C/λεπτό, με σκοπό τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών T_g και T_{cc} . Τέλος, κάθε δείγμα ψύχθηκε από το τήγμα έως τους 25 °C ως να προσδιοριστεί η T_c .

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης σε ισόθερμες συνθήκες από το τήγμα, αρχικά το κάθε δείγμα τήχθηκε σε $T=T_m+40$ °C για 5 λεπτά, με σκοπό την διαγραφή της θερμικής του ιστορίας και εν συνεχεία ψύχθηκε με ρυθμό 200 °C/λεπτό στην επιθυμητή θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Αφού διατηρήθηκε ισοθερμικά μέχρι να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση, ακολούθησε ένα στάδιο θέρμανσης με ρυθμό 20°C/λεπτό έως $T=T_m+40$ °C. Αντίστοιχα, η μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα πραγματοποιήθηκε κατά την ψύξη του δείγματος με ρυθμούς ψύξης 2,5, 3,75, 5, 6,25, 7,5, 10, 15 και 20 °C/λεπτό. Αναφορικά με τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου, κάθε δείγμα τήχθηκε αρχικά σε $T=T_m+40$ °C για 5 λεπτά με σκοπό την διαγραφή της θερμικής του ιστορίας, ψύχθηκε απότομα με ρυθμό 200 °C/ λεπτό σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια θερμάνθηκε γρήγορα (100 °C/ λεπτό) έως την επιθυμητή θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, για τη μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου, τα δείγματα τήκονται σε $T=T_m+40$ °C και ψύχονται από το τήγμα με ρυθμό 200 °C/λεπτό έως τους 30 °C. Ακολούθως, τα δείγματα θερμάνθηκαν έως την $T=T_m+40$ °C σε ρυθμούς θέρμανσης 2,5, 3,75, 5, 6,25, 7,5, 10, 15 και 20 °C/λεπτό.

Για τη μελέτη της μορφολογίας των κρυστάλλων που δημιουργούνται σε δυναμικές και ισόθερμες συνθήκες χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μικροσκοπίας πολωμένου φωτός (PLM). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο πολωμένου φωτός (Nikon, Optiphot-2) εξοπλισμένο με μια τράπεζα θέρμανσης Linkam THMS 600, μια μονάδα ελέγχου Linkam TP 91 και μια κάμερα Jenoptik ProgRes C10Plus και οι εικόνες που λήφθηκαν αναλύθηκαν με τη χρήση του λογισμικού Jenoptik ProgRes® CapturePro.

Η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των παραγόμενων πολυμερών πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της τεχνικής TGA. Πιο συγκεκριμένα τα πειράματα διενεργήθηκαν σε ατμόσφαιρα αερίου αζώτου και αέρα στο όργανο TGA/SDTA 851e της εταιρείας Mettler-Toledo. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 600 °C με ρυθμό 10 °C/λεπτό.

Επιπλέον, η μελέτη του μηχανισμού της αποικοδόμησης πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής Py-GC/MS. Αρχικά μια πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, ρίχνεται

αρχικά στο πυρολύτη “Double-Shot” EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima Japan), Η προεπιλεγμένη θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 500 °C και η θερμοκρασία του φούρνου του GC αυξήθηκε από τους 25 έως τους 300 °C με ρυθμό 20 °C/λεπτό. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε επιλέχθηκε βάσει της ανάλυσης EGA και αντικατοπτρίζει το τέλος της θερμικής διάσπασης του υλικού. Οι ατμοί του δείγματος που δημιουργήθηκαν στον κλίβανο χωρίστηκαν (σε αναλογία 1/50), ένα τμήμα μετακινήθηκε στη στήλη με ρυθμό ροής 1 mL/λεπτό και πίεση 53,6 kPa, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό εξήλθε από το σύστημα μέσω του εξαερισμού. Τα προϊόντα πυρόλυσης διαχωρίστηκαν με τη χρήση τριχοειδούς στήλης προγραμματισμένης θερμοκρασίας του αέριου χρωματογράφου της εταιρείας Shimadzu QP-2010 Ultra Plus (Kyoto, Ιαπωνία) και αναλύθηκαν με φασματομέτρο μάζας Shimadzu MS-QP2010SE στα 70 eV. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μεταλλική τριχοειδής στήλη Ultra-ALLOY® από την εταιρεία Frontier Laboratories Ltd. (Fukushima, Ιαπωνία) που περιείχε στατική φάση 5% διφαινυλίου και 95% διμεθυλοπολυσιλοξάνης, μήκους 30 m και ID 0,25 mm.

Σχετικά με τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των ομοπολυμερών, αυτές μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές όπως οι δομικές αντοχής στον εφελκυσμό και τα πειράματα νανοδιείσδυσης. Τα πειράματα εφελκυσμού και κυκλικού εφελκυσμού ολοκληρώθηκαν με τη χρήση μιας καθολικής μηχανής δοκιμής M500-50AT (Testometric, UK) που ήταν εξοπλισμένη με κυψέλη φορτίου 500N. Το δείγμα σε σχήμα αλτήρα είχε διαστάσεις πάχους 0,2 mm, ενεργού μήκους 20 mm και πλάτους 6 mm. Επιπλέον, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων επιλέχθηκε ένας ρυθμός 100 mm/λεπτό. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής κυκλικής εφελκυσμού, τα δείγματα τεντώθηκαν σε παραμόρφωση 150% και πάλι με σταθερό ρυθμό 100 mm/λεπτό. Στη συνέχεια, ο σφινγκτήρας άρχισε να επιστρέφει με ομοιόμορφη ταχύτητα έως ότου η δύναμη που ασκούσε στο δείγμα μηδενίστηκε, υποδηλώνοντας την ολοκλήρωση ενός πλήρους κύκλου. Αντιστοίχως, οι μετρήσεις νανοδιείσδυσης πραγματοποιήθηκαν στο όργανο DUH-211S της εταιρείας Shimadzu (Κιότο, Ιαπωνία) με διακριτική ικανότητα δύναμης 0,196 μN. Χρησιμοποιήθηκε ένα διαμαντένιο τριγωνικό άκρο Berkovich indenter (γωνία 65°, ακτίνα άκρου 100 nm) και επιλέχθηκαν τρία σημεία, τα οποία μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα οπτικό

μικροσκόπιο ενσωματωμένο στη συσκευή. Το μέγιστο φορτίο ήταν 60 mN και επιτεύχθηκε με ρυθμό 1,66 mN/sec. Λόγω της ιξωδοελαστικής φύσης του υλικού, εφαρμόστηκε χρόνος παραμονής 50 δευτερολέπτων για να επιτραπεί επαρκής χρόνος στο μέγιστο φορτίο ώστε να κορεστούν τα φαινόμενα ερπυσμού. Το πρόσθετο βάθος που προκλήθηκε κατά τη διάρκεια του χρόνου παραμονής σε σταθερό φορτίο καταγράφηκε για να παρέχει εικόνα για την απόκριση ερπυσμού του υλικού.

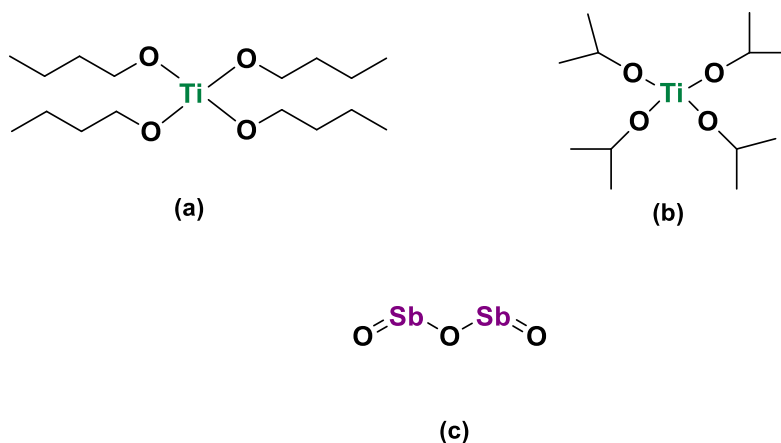
Τέλος, η μελέτη της υδροφιλικότητας κάθε υλικού επιτεύχθη με μέτρηση της γωνίας επαφής με το νερό. Η τιμή της γωνίας επαφής του κάθε υλικού με το νερό μετρήθηκε με γωνιόμετρο Ossila L2004A1 (Shiefield, Ηνωμένο Βασίλειο), σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Η γωνία επαφής μετρήθηκε με ήπια τοποθέτηση μιας σταγόνας νερού (5 μL) στην επιφάνεια των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών.

8.3 Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) (PEV)

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του πολυ(βανιλικού αιθυλενεστέρα) μέσω μίας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων και τη χρήση τριών διαφορετικών καταλυτών.

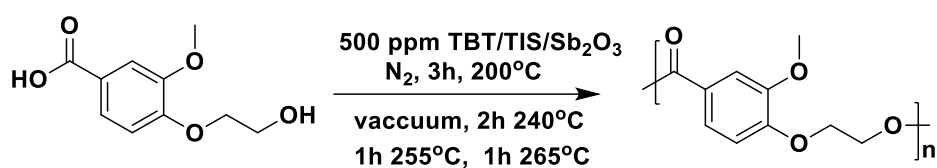
Η σύνθεση των πολυεστέρων PEV πραγματοποιήθηκε μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων [138]. Αρχικά, 8 g 4-(2-υδροξυαιθοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος προστέθηκαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, 500 rpm (0,5 mL) από κάθε καταλύτη, πιο συγκεκριμένα (Εικόνα 12) προστέθηκαν στον αντιδραστήρα πολυσυμπύκνωσης και στη συνέχεια ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N₂ εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε στους 200°C, υπό ροή N₂ (50 mL/min), για 3 ώρες. Σε χρονικές περιόδους 30 λεπτών, συλλέχθηκαν δείγματα από το μίγμα της αντίδρασης για περαιτέρω χαρακτηρισμό. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά στους 240 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε μία ώρα. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 2 ώρες

στους 240 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 255 °C και στους 265 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, τα υλικά που προέκυψαν αλέστηκαν και πλύθηκαν με μεθανόλη. Ελήφθησαν δείγματα μετά από 1, 2, 3 και 4 ώρες του δευτέρου σταδίου και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές.



Εικόνα 12. Χημικές δομές των χρησιμοποιούμενων καταλυτών: (α) βουτοξειδίο του τιτανίου (TBT), (β) ισοπροποξειδίο του τιτανίου (TIS) και (γ) τριοξειδίο του αντιμονίου (Sb_2O_3).

Μέσω αυτής της διαδικασίας παρελήφθησαν τρεις ομοπολυεστέρες με διαφορετικές ιδιότητες, λόγω της διαφορετικής δραστηριότητας κάθε καταλύτη. Η συνθετική διαδικασία για την παραλαβή των ομοπολυεστέρων PEV παρουσιάζεται στο Σχήμα 27.



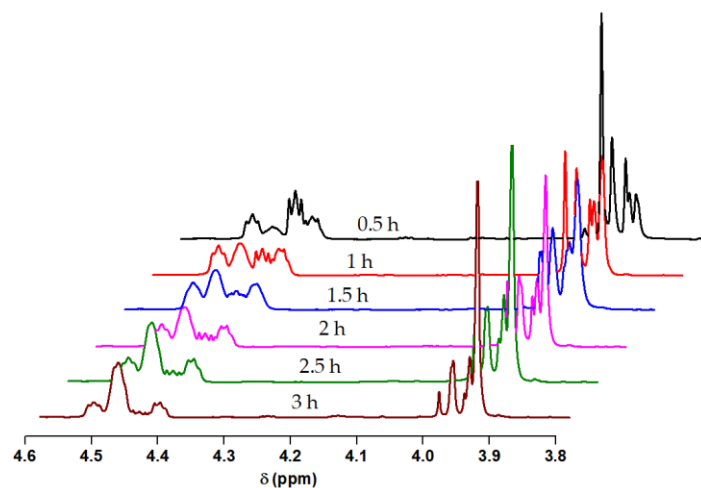
Σχήμα 27. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του πολυ(βανιλικού αιθυλενεστέρα) με τη χρήση διαφορετικών καταλυτών.

Η μετατροπή της καρβοξυλικής ομάδας ($-COOH$) του μονομερούς στην εστερική ομάδα ($COOR$) του PEV αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές τεχνικές, την τιτλοδότηση και τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Τα φάσματα NMR καταγράφηκαν σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο/τριφθοροξικό οξύ ($CDCl_3$)/(TFA- d_1) (4/1 v/v). Ενδεικτικά

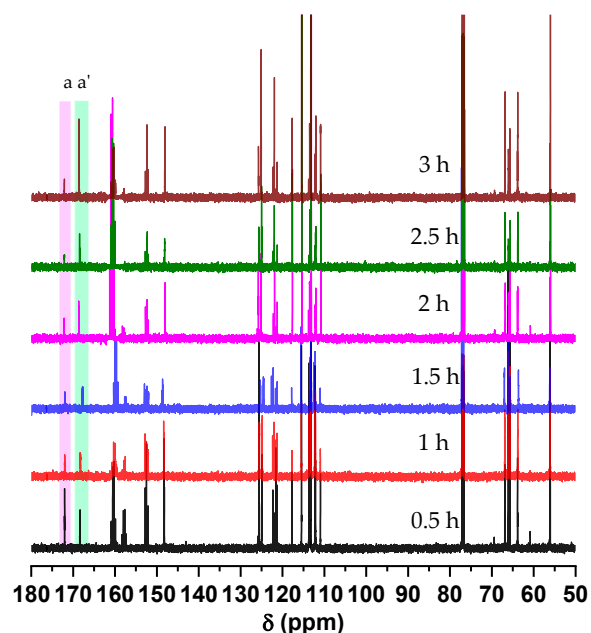
παραδείγματα φασμάτων ^1H NMR και ^{13}C NMR του ακατέργαστου μίγματος της αντίδρασης απεικονίζονται στο Σχήμα 28 και στο Σχήμα 29, αντίστοιχα. Σε φάσματα ^1H NMR, τα πρωτόνια μεθυλενίου του τμήματος $\text{O}-\text{CH}_2\text{b}-\text{CH}_2\text{a}-\text{OH}$ επιλέχθηκαν για την παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης. Αναλυτικά, ως αποτέλεσμα της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, είναι ορατή μια μετατόπιση των προαναφερθέντων πρωτονίων από 4,42 (CH_2a) και 3,91 ppm (CH_2b) στο μονομερές σε 4,48 και 3,99 ppm σε PEV, αντίστοιχα. Καθώς ο χρόνος αντίδρασης αυξανόταν, οι κορυφές του μονομερούς μειώθηκαν σταδιακά και οι αντίστοιχες κορυφές πολυμερούς κυριαρχούσαν στο φάσμα. Όσον αφορά τα φάσματα ^{13}C NMR, μια μοναδική κορυφή, που αποδίδεται στον άνθρακα του καρβοξυλικού οξέος του μονομερούς, εμφανίζεται στα 172,0 ppm (άνθρακας α), ενώ η αντίστοιχη κορυφή του άνθρακα εστέρα στο PEV εμφανίζεται στα 168,4 ppm (άνθρακας α'). Καθώς η αντίδραση προχωρά, η ένταση της κορυφής στα 172,0 ppm μειώνεται μαζί με την αύξηση της κορυφής α'. Η μετατροπή μετά από κάθε μεσοδιάστημα 30 λεπτών υπολογίστηκε από τα φάσματα ^{13}C NMR ενσωματώνοντας τις κορυφές που αντιστοιχούν στο οξύ και τον άνθρακα εστέρα, βάσει της Εξίσωσης 36:

$$\text{Βαθμός μετατροπής (\%)} = \frac{a'}{a+a'} \text{ (Εξίσωση 36)}$$

όπου a είναι το ολοκλήρωμα του άνθρακα του εστέρα και a' το ολοκλήρωμα του άνθρακα του οξέος.



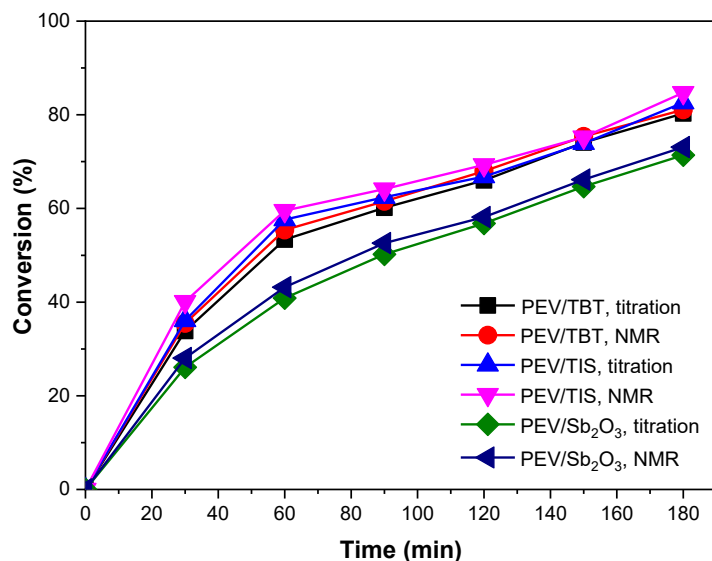
Σχήμα 28. Ενδεικτικά φάσματα ¹H NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου της εστεροποίησης παρουσία καταλύτη TIS.



Σχήμα 29. Ενδεικτικά φάσματα ¹³C NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου της εστεροποίησης παρουσία καταλύτη TIS.

Η εκτίμηση της πρόοδου της αντίδρασης κατά τη διάρκεια του σταδίου εστεροποίησης, παρουσία κάθε καταλύτη, παρουσιάζεται στο Σχήμα 30 και στον Πίνακα 1. Όπως φάνηκε, η υπολογισμένη μετατροπή των ομάδων -COOH χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση το τιτάνιο κυμάνθηκε από 80 έως 85%, ενώ η χρήση του Sb₂O₃ είχε ως αποτέλεσμα μετατροπή 73%. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το TBT και το TIS επιδεικνύουν μεγαλύτερη καταλυτική δράση

κατά το στάδιο εστεροποίησης του PEV, κάτι που συμβαίνει και στην περίπτωση του τερεφθαλικού και του φουρανικού του ομολόγου [139]–[141].



Σχήμα 30. Διάγραμμα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου, υπολογιζόμενη με τιτλοδότηση και NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου εστεροποίησης παρουσία κάθε καταλύτη.

Πίνακας 1. Τιμές μετατροπής για διαφορετικές χρονικές τιμές παρουσία καταλύτη TBT, TIS και Sb₂O₃.

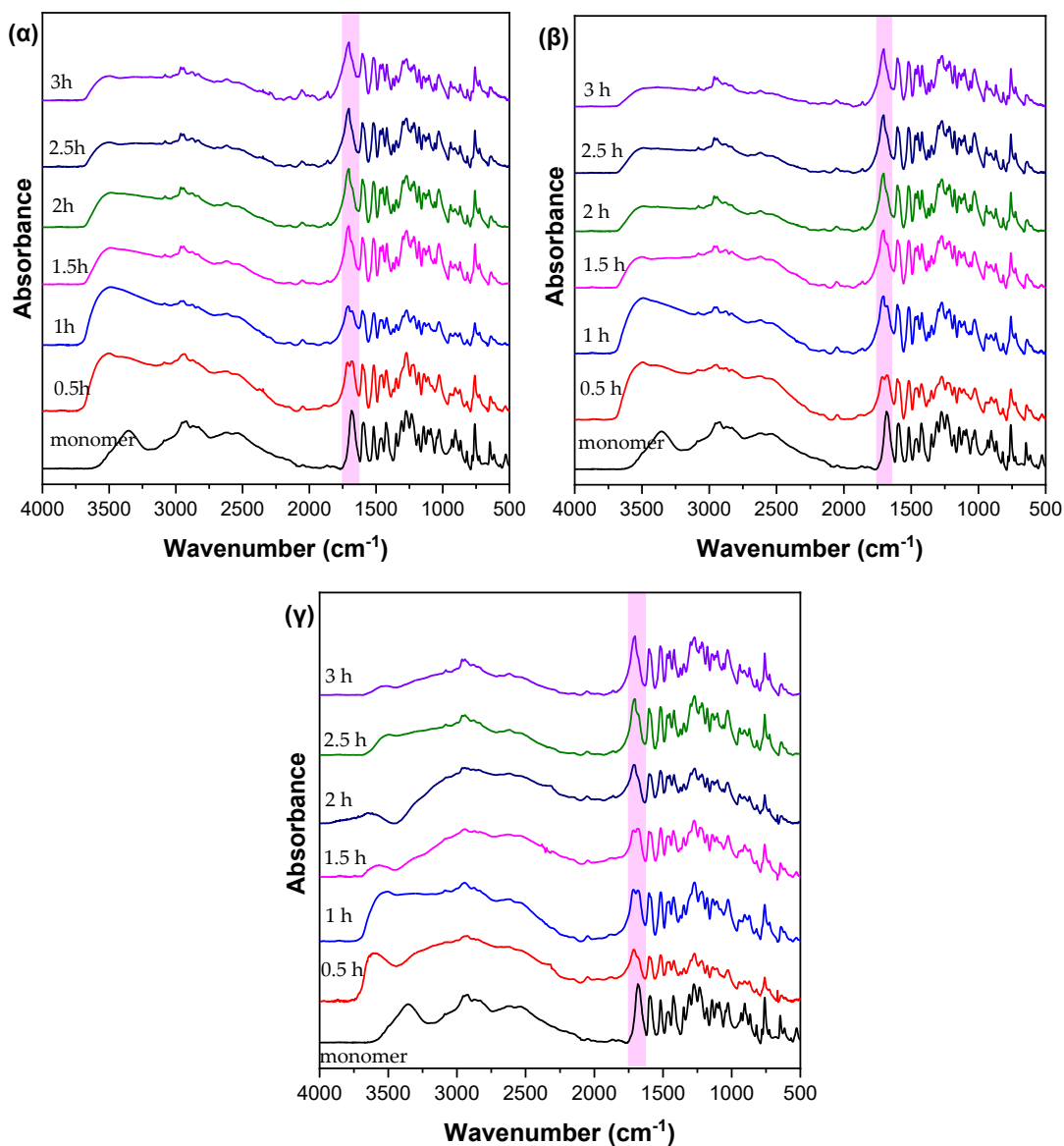
PEV/TBT		
Χρόνος (λεπτά)	Μετατροπή ^α (%)	Μετατροπή ^β (%)
0	0	0
30	33,8	35,4
60	53,4	55,4
90	60,1	61,5
120	66	67,9
150	74,1	75,4
180	80,3	81
PEV/TIS		
Χρόνος (λεπτά)	Μετατροπή ^α (%)	Μετατροπή ^β (%)
0	0	0
30	36,1	40,1
60	57,6	59,5
90	62,4	64,2
120	66,8	69,3
150	73,9	75,2
180	82,6	84,7
PEV/Sb ₂ O ₃		

Χρόνος (λεπτά)	Μετατροπή ^α (%)	Μετατροπή ^β (%)
0	0	0
30	26,1	28,1
60	47,4	43,2
90	50,4	52,6
120	56,8	58,2
150	63,9	66,1
180	71,6	73,1

^α Υπολογιζόμενη από τιτλοδότηση.

^β Υπολογιζόμενη από NMR.

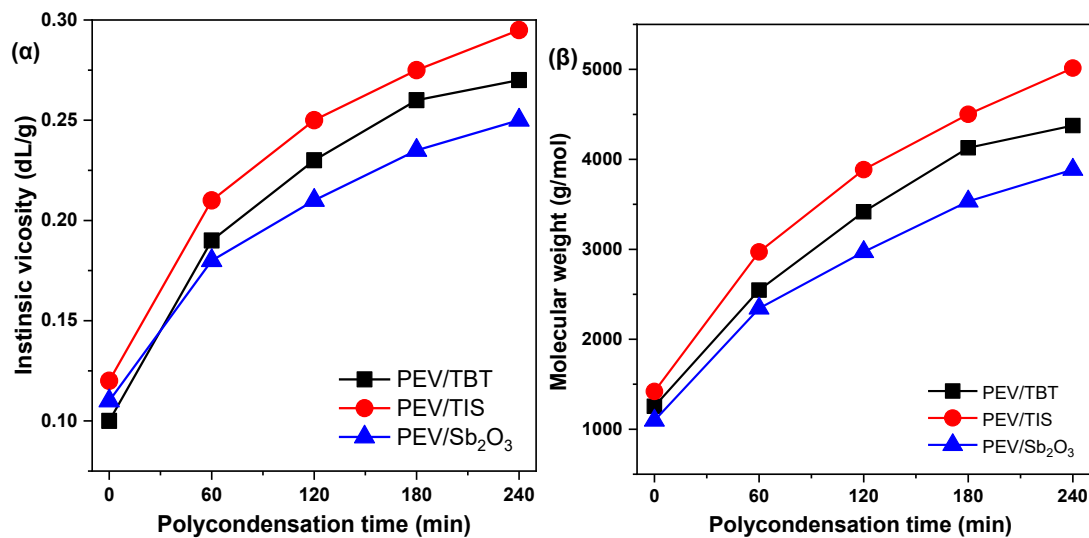
Η πρόοδος της αντίδρασης εστεροποίησης μελετήθηκε, επιπλέον, με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR. Το φάσμα FTIR του μονομερούς καθώς και τα φάσματα του ακατέργαστου μίγματος αντίδρασης σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της αντίδρασης εμφανίζονται στο Σχήμα 31. Εν συντομία, το μονομερές εμφανίζει ευρεία ζώνη απορρόφησης στους 3350-3500 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης της ομάδας υδροξυλίου του τμήματος O-CH₂-CH₂-OH, δύο ξεχωριστές ζώνες στους 2600-3000 cm^{-1} , που συνδέονται με τη δόνηση τάσης των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, ομάδων O-H του καρβοξυλικού οξέος, και μια χαρακτηριστική ζώνη στους 1677 cm^{-1} , λόγω της δόνησης τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος. Όσον αφορά τις πρώτες 2 ώρες του σταδίου εστεροποίησης, δύο κορυφές απορρόφησης είναι εμφανείς στην περιοχή καρβονυλίου του φάσματος, που αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις τάσης του οξέος και του εστερικού δεσμού (στους 1684 και 1708 cm^{-1}), αντίστοιχα. Καθώς η αντίδραση προχωρά, η πρώτη κορυφή μειώνεται και ο σχηματισμός μιας μοναδικής κορυφής στους 1720 cm^{-1} είναι ορατός. Επιπλέον, η μείωση των ζωνών απορρόφησης στους 3350-3500 cm^{-1} και 2600-3000 cm^{-1} επιβεβαίωσε την επιτυχή εστεροποίηση της υδροξυλικής ομάδας και του καρβοξυλικού οξέος. Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με την πρόοδο της αντίδρασης που προσδιορίστηκε με NMR και τιτλοδότηση.



Σχήμα 31. Φάσματα FTIR των δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb₂O₃ κατά το στάδιο της εστεροποίησης.

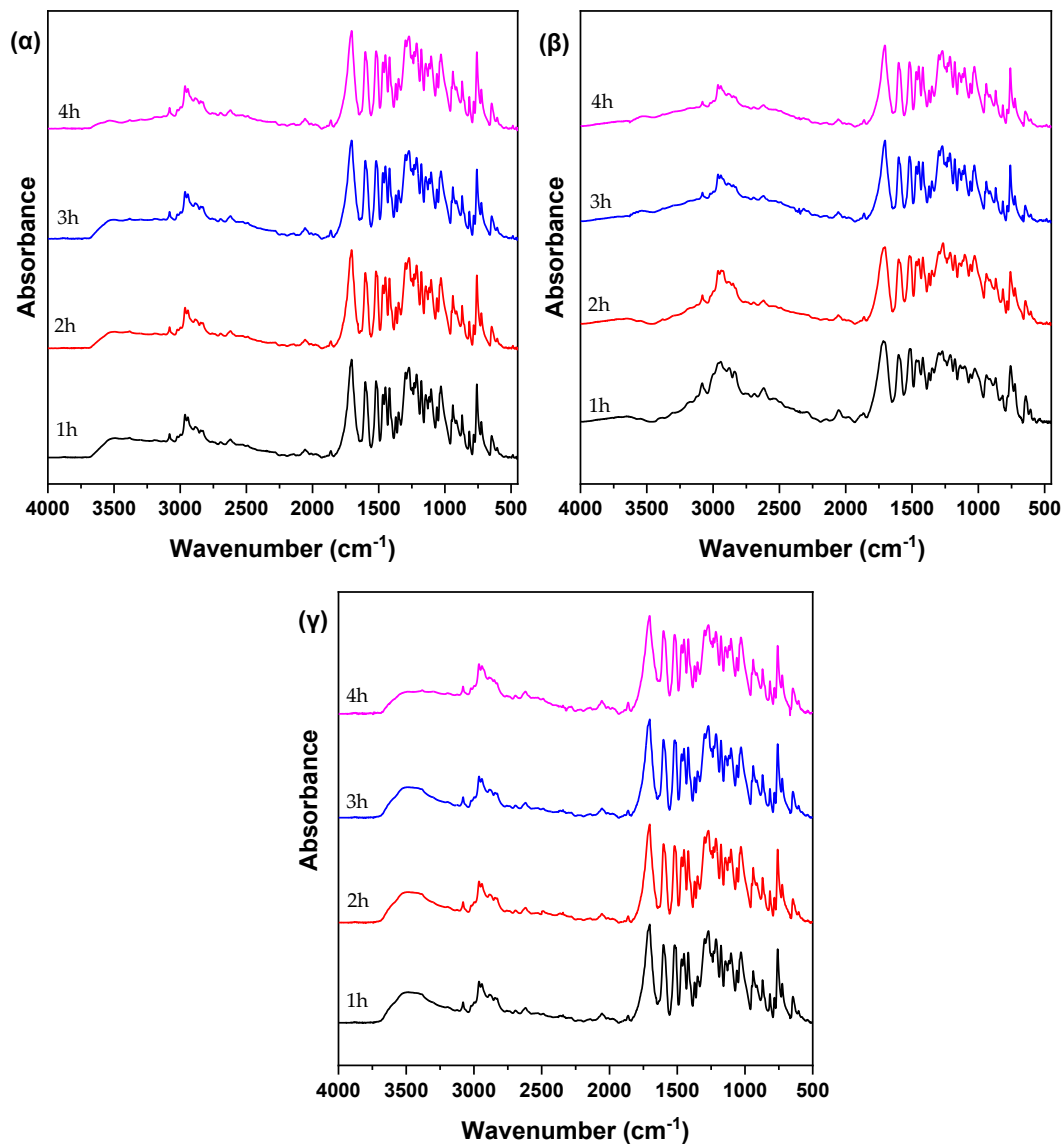
Εκτός από την επίδραση του τύπου καταλύτη στο στάδιο της εστεροποίησης, δόθηκε επίσης έμφαση στην αξιολόγηση της δραστηρότητας τους στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ των δειγμάτων μετρήθηκε σε μίγμα φαινόλης/1,1,2,2-τετραχλωροαιθανίου στους 25 °C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 32(α) και (β), τα δείγματα εμφανίζουν διαφορετικές τιμές εσωτερικού ιξώδους, και κατά συνέπεια διαφορετικές τιμές μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό, λόγω της διαφορετικής δραστηρότητας κάθε καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν PEV/TBT με $[\eta]= 0,27$ dL/g, PEV/TIS με $[\eta]= 0,29$ dL/g και PEV/Sb₂O₃ με $[\eta]= 0,25$ dL/g. Είναι προφανές ότι η χρήση καταλυτών με βάση το

τιτάνιο παρείχε υψηλότερες τιμές IV, και κατά συνέπεια τελικά προϊόντα με υψηλότερες τιμές μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό. Επιπλέον, καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, ανεξάρτητα από τον τύπο καταλύτη που χρησιμοποιείται, υπάρχει μια εμφανής αύξηση του IV. Συνολικά, η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων διακόπηκε σε προεπιλεγμένους χρόνους για να συλλεχθούν δείγματα από το αντιδρών μίγμα. Παρά τη συντομία κάθε δειγματοληψίας, οι διακοπές μπορεί να επηρεάσουν τις τελικές τιμές IV των παραγόμενων πολυεστέρων.



Σχήμα 32. Εξέλιξη των τιμών (α) $[\eta]$ και (β) M_n σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του σταδίου πολυσυμπύκνωσης.

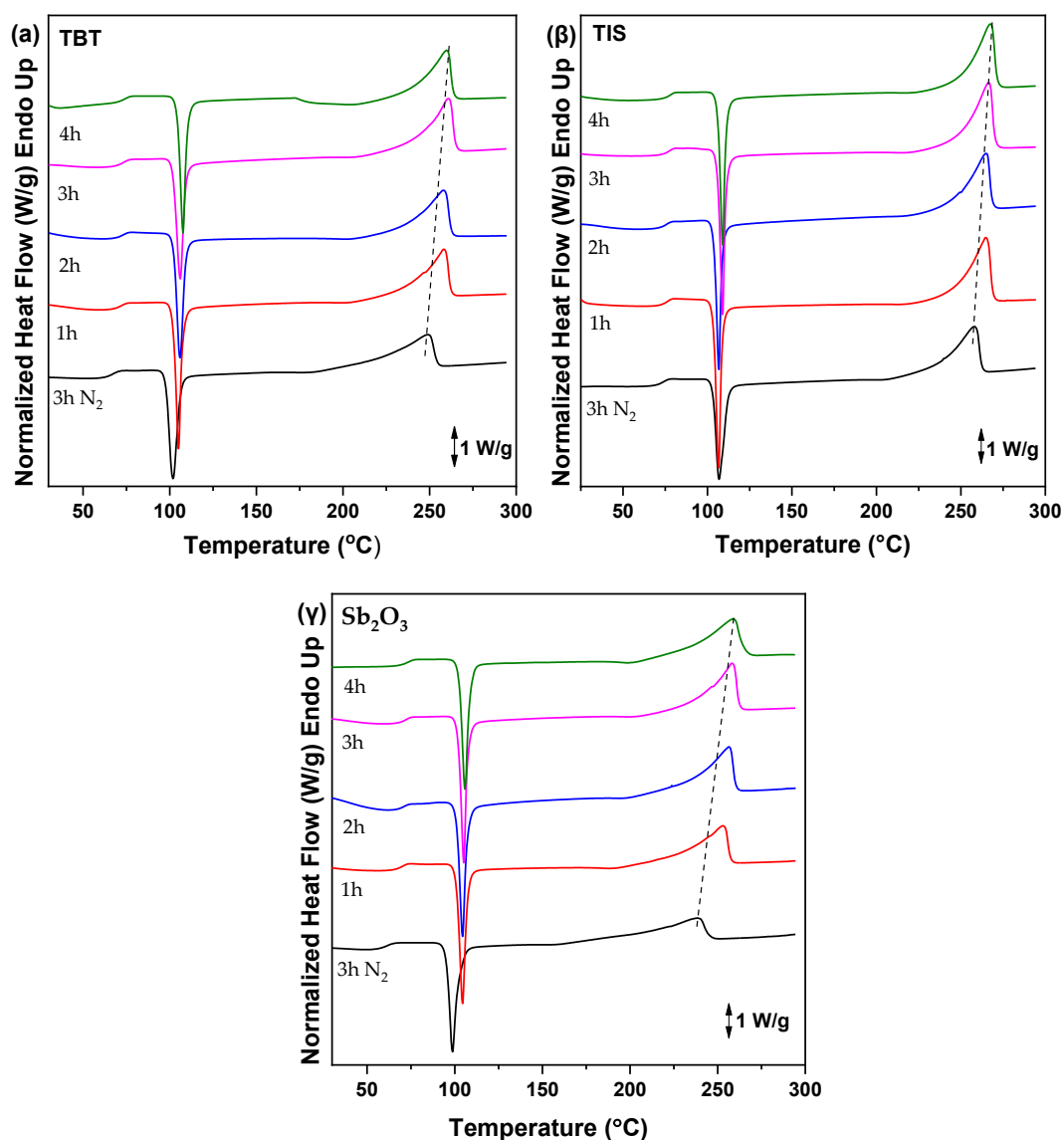
Οι μετρήσεις IV υποστηρίχθηκαν περαιτέρω από ανάλυση FTIR. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 33, σε όλα τα δείγματα, καθώς προχωρά η πολυσυμπύκνωση, η απορρόφηση στους $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ μειώνεται σταδιακά. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην αντίδραση μεταξύ υδροξυ- και καρβοξυτελικών ομάδων i -μερών ($i = 2,3,4,\dots,n$) προς το σχηματισμό πολυμερών. Ωστόσο, η δόνηση τάσης του δεσμού $C=O$ στους 1720 cm^{-1} φάνηκε να μην επηρεάζεται έντονα κατά τη διάρκεια των 4 ωρών αυτού του σταδίου, καταδεικνύοντας ότι η μετατροπή των καρβοξυλικών ομάδων $-COOH$ ολοκληρώθηκε σε υψηλό βαθμό κατά τη διάρκεια του σταδίου εστεροποίησης.



Σχήμα 33. Φάσματα FTIR των δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb₂O₃ κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης.

Καθώς οι θερμικές μεταβάσεις και οι αλλαγές φάσης κυριαρχούν στην επεξεργασία των πολυμερών υλικών και καθορίζουν το παράθυρο θερμοκρασίας αυτής της διαδικασίας, οι θερμοκρασίες τήξης (T_m), ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}) και μετάβασης υάλου (T_g) των συντιθέμενων πολυεστέρων κατά τη διάρκεια του σταδίου πολυσυμπύκνωσης προσδιορίστηκαν με την τεχνική DSC. Οι καμπύλες, που φαίνονται στο Σχήμα 34, απεικονίζουν ξεκάθαρα ότι οι τιμές T_g , T_{cc} και T_m μετατοπίζονται σταδιακά σε υψηλότερες τιμές, μετά την αύξηση του μοριακού βάρους με την αύξηση του χρόνου και της θερμοκρασίας πολυσυμπύκνωσης, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Αναλυτικά, το δείγμα που παρασκευάστηκε παρουσία

καταλυτή TIS μετά το στάδιο της εστεροποίησης εμφανίζει T_g στους $73,2\text{ }^\circ\text{C}$ και λόγω της άμορφης φύσης του παρουσιάζει ψυχρή κρυστάλλωση (T_{cc}) στους $106,7\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι λιώνουν στους $253,1\text{ }^\circ\text{C}$. Ένα παρόμοιο μοτίβο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των άλλων δύο καταλυτών, TBT και Sb_2O_3 . Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι όλες οι θερμικές μεταβάσεις συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες για το πολυμερές που συντέθηκε παρουσία TIS. Μπορεί, επομένως, να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το TIS παρουσίασε υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα.



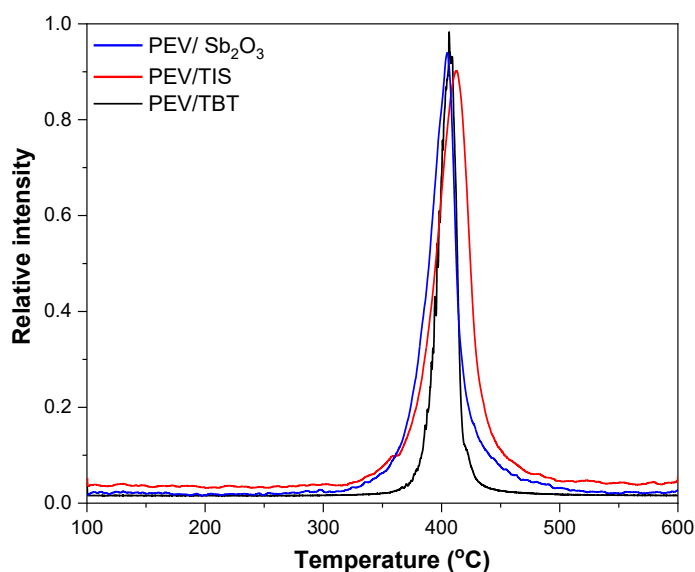
Σχήμα 34. Θερμογράμματα DSC των quenched δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TBT και (γ) PEV/Sb₂O₃ κατά τη θέρμανση με ρυθμό $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων T_g , T_{cc} και T_m των άμορφων δειγμάτων PEV.

PEV/TBT			
Time (min)	Melt-quenched		
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
0	66,7	101,9	248,9
60	72,4	105,9	258
120	72,6	106,1	259,7
180	73	106,6	260,2
240	73,5	107,7	260,9
PEV/TIS			
Time (min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
0	73,2	106,7	253,1
60	75,2	106,7	264,6
120	75,9	106,8	264,8
180	76,7	108,8	266,5
240	77,3	109,1	267,5
PEV/Sb ₂ O ₃			
Time (min)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
0	61,1	98,7	238,6
60	69,1	104,4	253
120	70,2	104,5	256,4
180	72,3	106	257,8
240	72,4	106,2	258,9

Η θερμική σταθερότητα των παραγόμενων πολυεστέρων αξιολογήθηκε με χρήση EGA/MS. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 35, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στην κορυφή θερμοκρασίας αποσύνθεσης των τελικών δειγμάτων. Ωστόσο, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι το PEV που συντέθηκε με καταλύτες με βάση το τιτάνιο έδειξε υψηλότερη θερμική σταθερότητα [142], με κορυφή (που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία όπου παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντων αποδόμησης) στους 407 °C και στους 412 °C

παρουσία TBT και TIS, αντίστοιχα, ενώ το υλικό που καταλύεται από Sb_2O_3 αποικοδομείται στους 405 °C. Αυτές οι παρατηρήσεις υποστηρίζουν την υπόθεση της ανώτερης απόδοσης αυτών των καταλυτών στη σύνθεση πολυεστέρων PEV.



Σχήμα 35. Πυρογράμματα EGA των δειγμάτων PEV παρουσία τριών διαφορετικών καταλυτών.

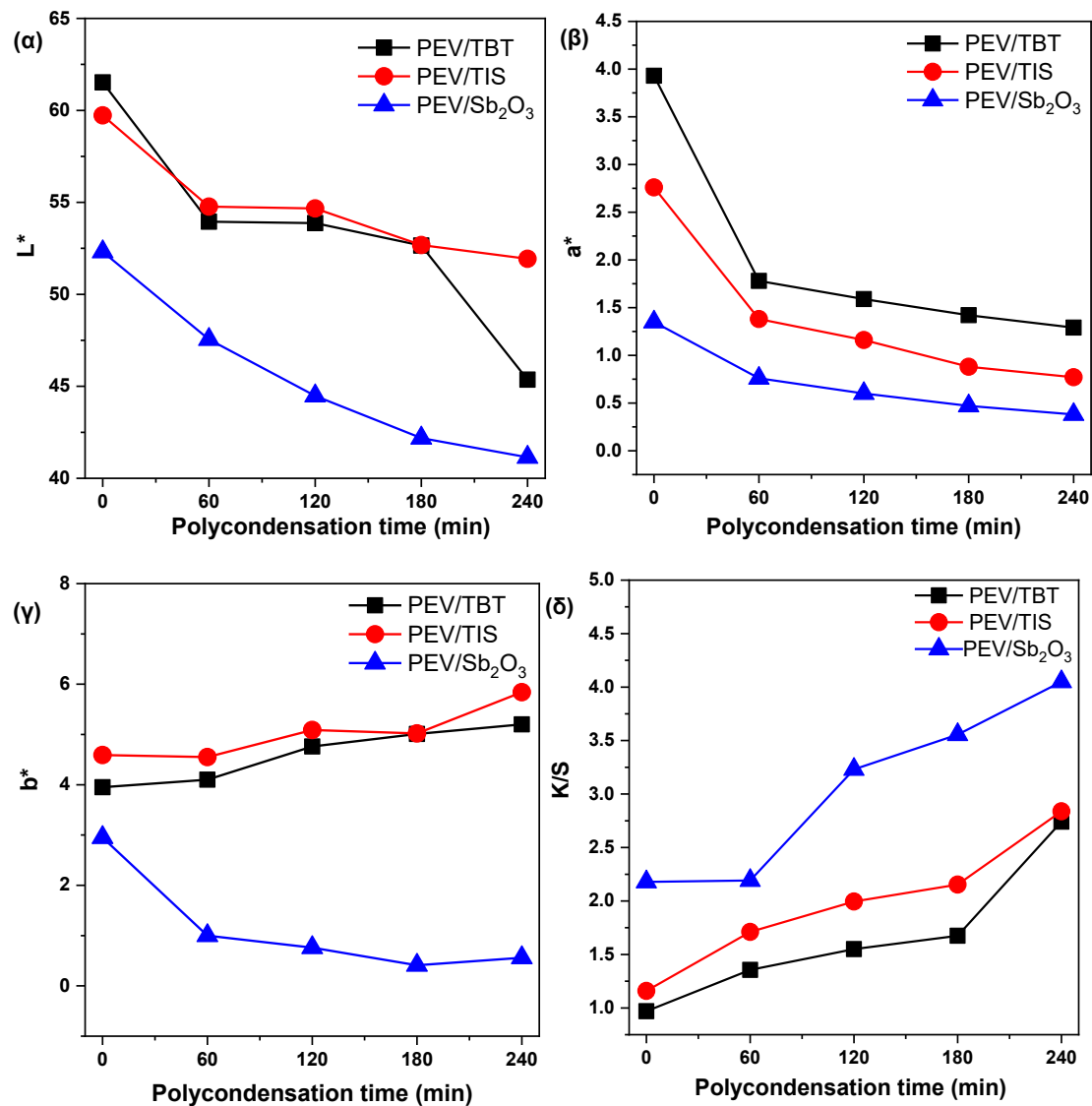
Εκτός από την επίδρασή τους στο μοριακό βάρος των τελικών πολυεστέρων, οι τρεις καταλύτες είχαν επίσης ως αποτέλεσμα διαφορές στον χρωματισμό των υλικών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 13, οι καταλύτες με βάση το τιτάνιο οδήγησαν σε κοκκινοκίτρινα προϊόντα, ενώ η χρήση του Sb_2O_3 έδωσε ένα γκριζωπό χρώμα στο συντιθέμενο πολυμερές.



Εικόνα 13. Εμφάνιση τελικών δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb₂O₃ μετά από 4 ώρες πολυσυμπύκνωσης.

Όσον αφορά τις τιμές του συστήματος χρωμάτων CIEL*a*b*, και στα τρία πολυμερή, υπάρχει σχετικά μεγάλη μείωση της φωτεινότητας ($\Delta L^*=10$) μετά την πρώτη ώρα της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης, ακολουθούμενη από μια σταδιακή

όσο αυξάνεται ο χρόνος. Επιπλέον, υπολογίστηκαν επίσης οι τιμές a^* και b^* (που συνδέονται με τον άξονα πράσινο-κόκκινο και μπλε-κίτρινο αντίστοιχα) κάθε δείγματος (Σχήμα 36(β) και (γ)), αποδεικνύοντας ότι το TBT και το TIS πρόσφεραν πιο έντονες κόκκινες-κίτρινες αποχρώσεις στο αντίστοιχα υλικά σε σύγκριση με το Sb_2O_3 . Τέλος, προσδιορίστηκε το κλάσμα K/S , το οποίο συνδέεται με τη συγκέντρωση του χρώματος στον πολυεστέρα (Σχήμα 36(δ)). Όπως φαίνεται, δείγματα που συντέθηκαν με την παρουσία καταλύτη Sb_2O_3 είχαν υψηλότερη συγκέντρωση χρώματος στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 36. Μεταβολή των (α) L^* , (β) a^* , (γ) b^* , και (δ) των τιμών K/S των δειγμάτων PEV που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς καταλύτες και χρόνους πολυσυμπύκνωσης.

Συνολικά, ο σχηματισμός των χρωματισμένων προϊόντων πολυσυμπύκνωσης μπορεί να αποδοθεί στην παρατεταμένη θέρμανση σε θερμοκρασίες άνω των 240 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, μπορεί να προκληθεί υψηλός βαθμός κιτρινίσματος είτε λόγω της πιθανής αποκαρβοξυλίωσης του αρχικού μονομερούς [84] είτε λόγω του πιθανού σχηματισμού οργανικών ρύπων κατά τον πολυμερισμό. Επιπλέον, ο γκρίζος αποχρωματισμός του PEV στην περίπτωση των καταλυτών Sb_2O_3 μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του Sb^{+3} σε στοιχειώδες Sb^0 παρουσία οξειδίων του άνθρακα. Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με την επίδραση των προαναφερθέντων καταλυτών στον αποχρωματισμό του PET και του πολυ(φουραν-2,5-δικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF) [143]–[145].

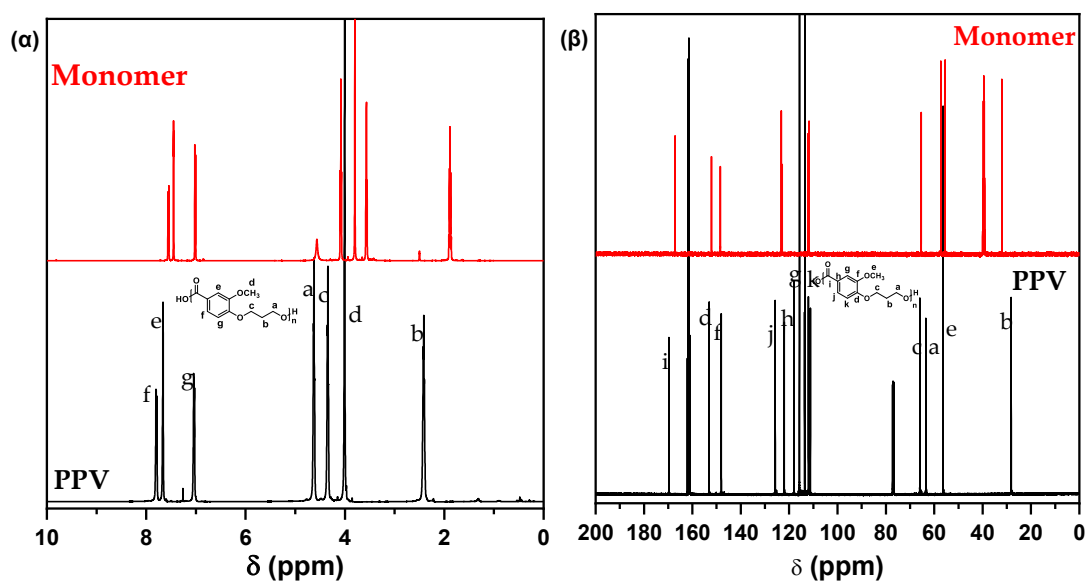
8.4 Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV)

Ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV) παραλήφθηκε μέσω της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη $Ti(OBu)_4$ (TBT) εισήχθησαν στην φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N_2 εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 1 ώρα στους 185°C, 1 ώρα στους 190°C και 1 ώρα στους 195°C, υπό ροή N_2 (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 230 °C και 240 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

Ο ομοπολυεστέρας που προέκυψε ήταν ένα στερεό ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμή εσωτερικού ιξώδους, $[\eta] = 0,68$ dL/g και τιμή μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό, 18200 g/mol, η οποία υπολογίστηκε μέσω της τροποποιημένης εξίσωσης του Berkowitz [146].

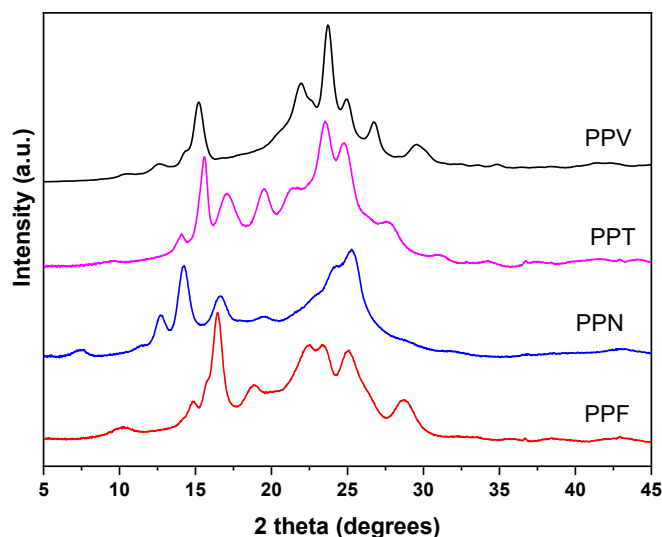
Τα φάσματα NMR (Σχήμα 37(α) και (β)) κατέδειξαν τον επιτυχή πολυμερισμό του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος. Ως αποτέλεσμα της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στα φάσματα 1H NMR, το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου CH_2OH μετατοπίζεται από τα 3,56 ppm στα

4,62 ppm (CH₂a). Επιπλέον, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις γειτονικές ομάδες μεθυλενίου CH₂c και b, στα 4,09 και 1,88 ppm μετατοπίζονται ελαφρώς στα 4,62 και 2,41 ppm. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω από τα φάσματα ¹³C NMR, όπου παρατηρήθηκε η παρουσία μιας κορυφής στα 169,6 ppm, που αντιστοιχεί στον άνθρακα του εστέρα, σε συνδυασμό με την απουσία της κορυφής του άνθρακα του καρβοξυλικού οξέος στα 167,2 ppm. Επιπλέον, ο άνθρακας της ομάδας μεθυλενίου CH₂OH μετατοπίζεται προς τα κάτω (από 57,3 σε 63,5 ppm) λόγω του σχηματισμού του εστερικού δεσμού (CH₂a).



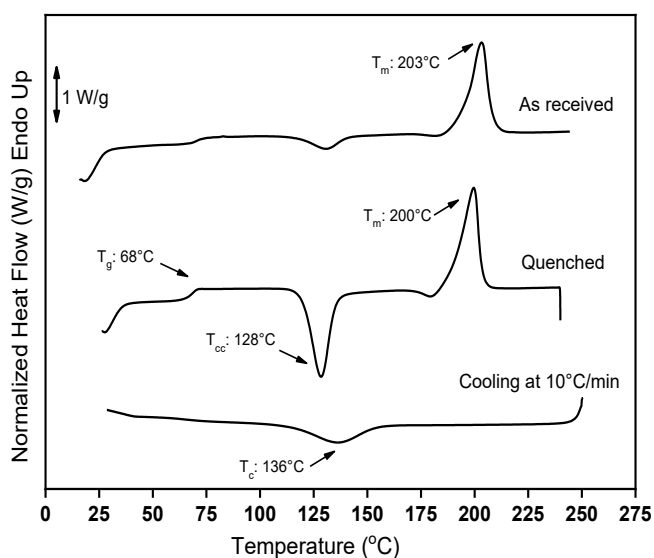
Σχήμα 37. Φάσματα (α) ¹H NMR και (β) ¹³C NMR του PPV και του αρχικού μονομερούς.

Στη συνέχεια, η κρυσταλλική κατάσταση του προκύπτοντος υλικού προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ευρέος φάσματος. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 38, το PPV είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις χαρακτηριστικές κύριες κορυφές περίθλασης στις 15,21°, 21,96° και 23,78°. Μια σύγκριση του κρυσταλλογραφήματος WAXD του PPV με άλλους αλειφαρωματικούς πολυεστέρες παρουσιάζεται στο Σχήμα 38. Η προφανής ομοιότητα μεταξύ των περιθλασιογραμμάτων PPV και PPT μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του βενζοϊκού δακτυλίου και στα δύο υλικά, αντί του ναφθαλενικού και φουρανικού δακτυλίου των PPN και PPF, αντίστοιχα.



Σχήμα 38. Κρυσταλλογραφήματα XRD του PPV και αντίστοιχων αρωματικών πολυεστέρων.

Οι καμπύλες DSC του PPV κατά τη θέρμανση και την ψύξη παρουσιάζονται στο Σχήμα 39. Το PPV είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που υφίσταται τις θερμικές μεταπτώσεις της τήξης, της κρυστάλλωσης και της μετάβασης υάλου. Το δείγμα που ελήφθη, παρουσίασε τιμές $T_m = 203\text{ }^\circ\text{C}$ και $T_{cc} = 128\text{ }^\circ\text{C}$, το άμορφο δείγμα εμφάνισε τιμή $T_g = 68\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ κατά την ψύξη παρουσιάστηκε μια ευρεία κορυφή κρυστάλλωσης, $T_c = 136\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 39. Θερμικές μεταβάσεις του PPV κατά τη θέρμανση και την ψύξη.

Όλες αυτές οι τιμές είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με το PEV, λόγω του περιττού αριθμού των μεθυλενομάδων που περιέχει στο μόριο του [84]. Σε αντίθεση με το PPV, ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF) [115]

παραλαμβάνεται άμορφος και δεν κρυσταλλώνεται κατά την ψύξη ή τη θέρμανση [147], [148]. Μία σύγκριση των θερμικών μεταβάσεων του PPV με το PET, PEV και άλλα θερμοπλαστικά που περιέχουν 3-PDO παρουσιάζεται στον Πίνακα 3. Όπως μπορεί να παρατηρείται, το T_m του PPV είναι πολύ κοντά σε αυτό του πολυ(2,6-ναφθαλενικού προπυλενεστέρα) (PPN).

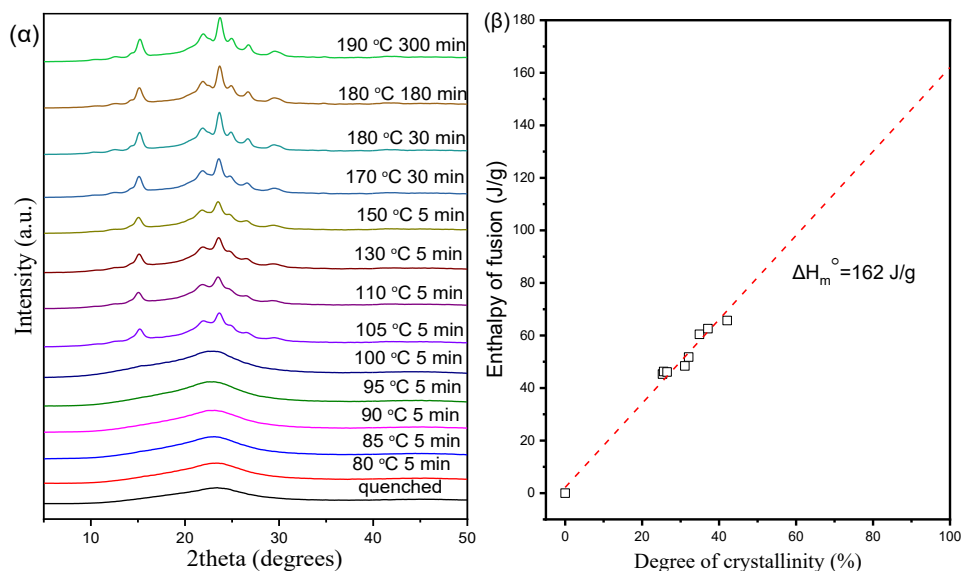
Πίνακας 3. Σύγκριση των θερμικών μεταβάσεων του PPV με τον PEV και άλλα πολυμερή που περιέχουν 1,3-PDO.

Πολυμερές	T_c (°C)	Υπερψύξη ΔT (°C)	As received δείγμα		quenched δείγμα		
			T_m (°C)	T_{cc} (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
PPV	136	84,5	203	130	68	128	200
PEV [84]	145	155	261	210	83	132	259
PET[149]	186	114	251	150	80	150	250
PPF[150]	–	–	180	–	53	–	–
PPT[150]	184	63,5	231	212	47	75	231
PPN [150]	–	–	207	–	86	–	–
PLA [151]	–	–	170–180	125	55–60	125	170–180

Για τον υπολογισμό της πρότυπης ενθαλπίας τήξης (ΔH_m°) του καθαρού κρυσταλλικού PPV, παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων με διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Αρχικά πραγματοποιήθηκε απότομη ψύξη με σκοπό την παραλαβή του δείγματος σε άμορφη κατάσταση, και ακολούθησε ανόπτηση (annealing) σε σταδιακά αυξανόμενες θερμοκρασίες και χρόνους. Μετά από κάθε βήμα ανόπτησης, παραλήφθηκαν κρυσταλλογραφήματα WAXD (Σχήμα 40(α)), από τα οποία υπολογίστηκε ο βαθμός κρυσταλλικότητας με την Εξίσωση 32:

$$X_c = \left(1 + \frac{A_{am}}{A_c}\right)^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 32})$$

όπου A_c είναι οι σχετικό εμβαδόν κάτω των κρυσταλλικών περιοχών και A_{am} το εμβαδόν του άμορφου υποβάθρου, ενώ το αντίστοιχο ΔH_m μετρήθηκε με DSC. Οι τιμές της ενθαλπίας τήξης (που μετρήθηκαν με DSC) παρατίθενται σε συνάρτηση με το βαθμό κρυσταλλικότητας (Σχήμα 40(β)) και η παρέκταση σε 100% κρυσταλλικότητα έδωσε μια τιμή $\Delta H_m^0 = 162 \pm 10 \text{ J/g}$.



Σχήμα 40. (α) Κρυσταλλογραφήματα ακτίνων-Χ ευρέος φάσματος του PPV μετά από ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους, (β) Διάγραμμα πρότυπης ενθαλπίας τήξης- βαθμού κρυσταλλικότητας.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η συμπεριφορά κρυστάλλωσης του νεοσυντιθέμενου πολυεστέρα. Η κινητική της ισοθερμικής κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα, μελετήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, που κυμαίνονται από 150 έως 180 °C. Δεδομένου ότι το T_m του PPV είναι περίπου 200 °C, αυτές οι θερμοκρασίες μπορούν να θεωρηθούν χαμηλές και αντιστοιχούν σε μεγάλες υπερψύξεις. Με βάση την υπόθεση ότι η πρόοδος της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικά ανάλογη με την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση, η σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, $\chi(t)$, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την Εξίσωση 37:

$$\chi(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad (\text{Εξίσωση 37})$$

το dH_c υποδηλώνει τη μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt . Τα όρια t και ∞

δηλώνουν το χρόνο που έχει παρέλθει κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και στο τέλος της διαδικασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Η εξέλιξη του $X(t)$ του PPV με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 41(α). Οι καμπύλες έχουν το τυπικό σιγμοειδές σχήμα και ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η ημιπερίοδος της κρυστάλλωσης $t_{1/2}$, που είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ένα δείγμα στο 50% του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας που μπορεί να αναπτύξει το υλικό κατά τη διαδικασία της ισοθερμικής κρυστάλλωσης, λήφθηκε από τις καμπύλες $X(t)$ και σχεδιάστηκε έναντι της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης στο Σχήμα 41(α).

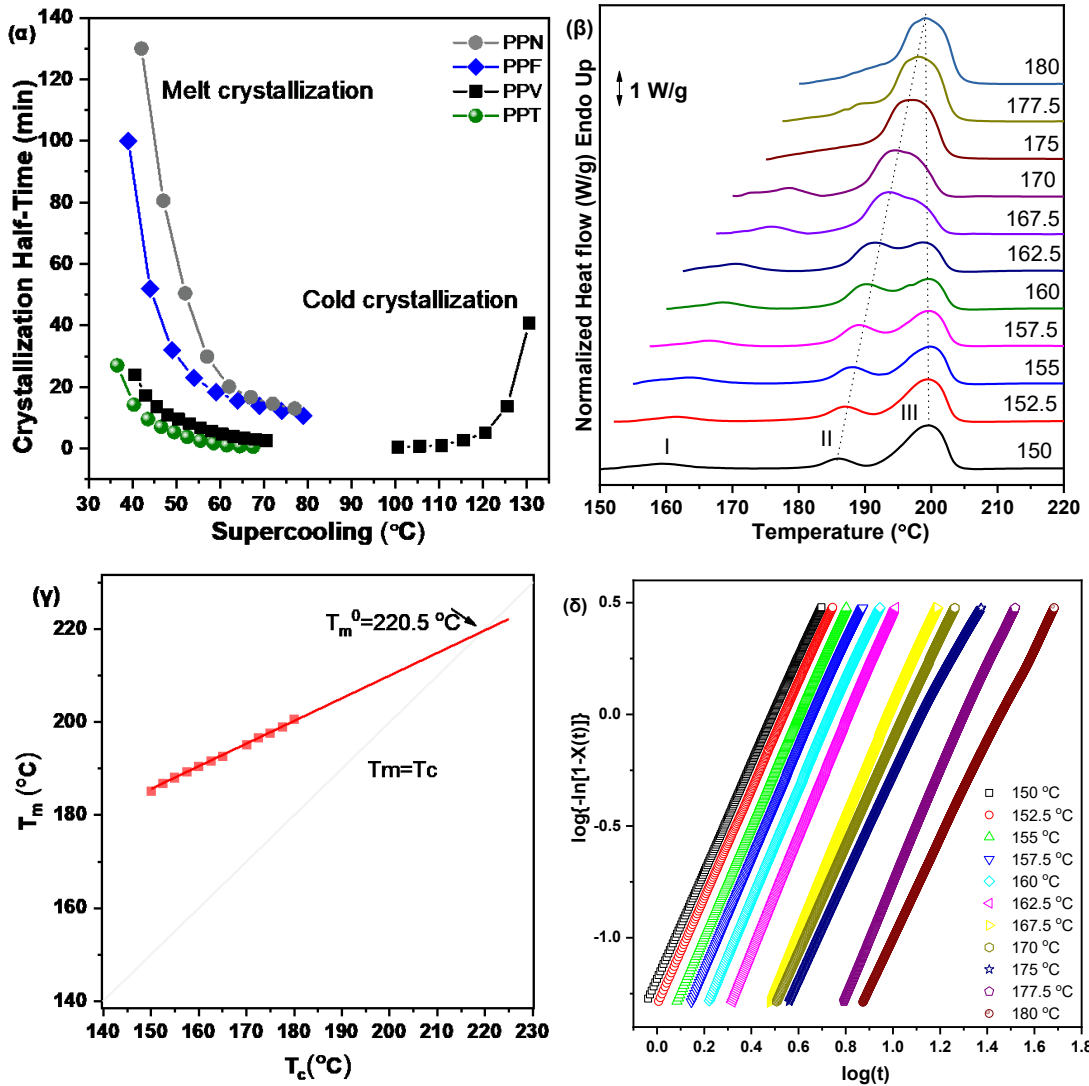
Η κρυστάλλωση του PPV είναι γενικά αργή, πιο αργή από του PPT [106], αλλά πολύ πιο γρήγορη από του PPF [148]. Πιο συγκεκριμένα, ο PPV κρυσταλλώνεται ταχύτερα στις μελετημένες θερμοκρασίες μεταξύ 150 και 160 °C, ενώ μπορεί πιθανώς να κρυσταλλωθεί ακόμη πιο γρήγορα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά δεν μετρήθηκε επειδή κατά την ψύξη του σε χαμηλότερη T_c , παρατηρήθηκε κρυστάλλωση του δείγματος. Άλλα κοινά θερμοπλαστικά όπως ο PET, ο PPT και ο PEN, καθώς και ένας από τους πιο δημοφιλείς βιοπολυεστέρες, ο PEF, κρυσταλλώνουν ταχύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες [106], [152]. Για παράδειγμα, ο PEF και ο PPT, παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό κρυστάλλωσης σε θερμοκρασίες 165-185 °C, καθώς έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης. Το σημείο τήξης ισορροπίας του PPV υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hoffman-Weeks. Πιο συγκεκριμένα, δείγματα PPV κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες μέσω της τεχνικής DSC και καταγράφηκε το T_m τους (Σχήμα 41(β)). Το διάγραμμα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με τις καταγεγραμμένες τιμές T_m (κορυφή II από το Σχήμα 41(β)) έδωσε το γράφημα του Σχήμα 41(γ).

Ως T_m^0 ορίζεται το σημείο τομής της προέκτασης της γραμμικής προσαρμογής του διαγράμματος με την ευθεία $T_m=T_c$. Το μοντέλο περιγράφεται από την Εξίσωση 38:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \left(\frac{1}{\beta} \right) \right] + \frac{T_c}{\beta} \quad (\text{Εξίσωση 38})$$

όπου T_m είναι η καταγεγραμμένη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίζεται σε θερμοκρασία T_c , β είναι η παράμετρος πάχυνσης ίση με L_c/L_c^* . Η παράμετρος πάχυνσης β δείχνει την αναλογία του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών L_c προς αυτή των αρχικών L_c^* [153]. Το T_m^0 του PPV υπολογίστηκε στους 220,5 °C (Σχήμα 41(γ)).

Τα θερμογράμματα DSC του PPV κατά τη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 41(β), όπου η συμπεριφορά πολλαπλής τήξης είναι εμφανής. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_c , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται, μέχρι να συγχωνευθούν σε μια μοναδική κορυφή τήξης για $T_c > 170$ °C, γεγονός που αποδεικνύει ότι η δευτερογενής κρυστάλλωση δεν λαμβάνει χώρα μετά από τη θερμοκρασία αυτή. Η κορυφή II μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν στην αρχή της κρυστάλλωσης. Για να προσδιοριστεί εάν οι διαφορετικές κορυφές τήξης προκαλούνται από την παρουσία διαφορετικών μορφών κρυστάλλων, εξετάστηκαν τα σχέδια WAXD του Σχήμα 40(α). Ο PPV εμφανίζει κορυφές περίθλασης στις ίδιες γωνίες μετά την ανόπτηση σε όλες τις θερμοκρασίες, οι οποίες αλλάζουν σε ένταση μόνο με την αύξηση της T_c , φανερώνοντας το σχηματισμό τελειότερων κρυστάλλων αντί διαφορετικών κρυσταλλικών δομών. Όπως πολλά άλλα θερμοπλαστικά, ο PPV εμφανίζει συμπεριφορά πολλαπλής τήξης είτε λόγω διπλού πληθυσμού λαμελλών, είτε λόγω ανακρυστάλλωσης ή και των δύο.



Σχήμα 41. (α) Ημπερίοδος κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (β) Επακόλουθες σαρώσεις θέρμανσης DSC του PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, (γ) διάγραμμα Hoffman-Weeks του PPV και (δ) Διαγράμματα Avrami του PPV κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης αναλύθηκε με τη μέθοδο Avrami. Η εξίσωση Avrami, η οποία υποθέτει σταθερό ρυθμό πυρήνωσης και σταθερή γραμμική ανάπτυξη, περιγράφει τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X(t)$ σε σχέση με το χρόνο κρυστάλλωσης t ως εξής (Εξισώσεις 2 και 3):

$$X_{(t)} = 1 - \exp(-kt^n) \text{ (Εξίσωση 2)} \quad \text{ή} \quad X_{(t)} = 1 - \exp[-(Kt)^n] \text{ (Εξίσωση 3)}$$

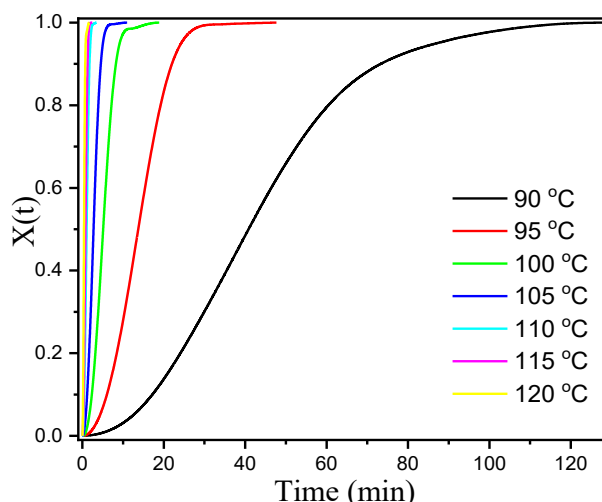
Η εξίσωση X χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα. Εν συνεχεία, το $\log\{\ln[1 - X(t)]\}$ τέθηκε συναρτήσει του $\log t$ και τα γραφήματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 41(δ). Μετά την προσαρμογή του γραμμικού μέρους των γραφημάτων, η κλίση και η τομή των διαγραμμάτων Avrami χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των τιμών των n και k , αντίστοιχα. Μόνο τα πρώτα γραμμικά μέρη χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή, επειδή το μοντέλο Avrami ισχύει συνήθως μέχρι να τελειώσει η πρωτογενής κρυστάλλωση [153]. Μια τιμή $R^2 \geq 0,999$ ή μεγαλύτερη αντιπροσωπεύει μια καλή εφαρμογή, η οποία ελήφθη για όλες τις θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί οι τιμές n κυμαίνονται για όλες τις θερμοκρασίες μεταξύ 2,2-2,5.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPV.

Cold crystallization temperature (°C)	Avrami exponent n	Crystallization rate constant k	Crystallization rate constant K
90	2,04	0.0000030	0,001972
95	2,05	0,0000253	0,005676
100	2,16	0,0001616	0,017652
105	1,98	0,0007313	0,026158
110	1,92	0,0050292	0,063506
115	1,89	0,0093594	0,084348
120	1,90	0,0310420	0,160418
Melt-crystallization temperature (°C)	Avrami exponent n	Crystallization rate constant k	Crystallization rate constant K
150	2,42	0,064693	0,322994
152,5	2,42	0,049324	0,288510
155	2,49	0,031692	0,249887
157,5	2,49	0,022221	0,217206
160	2,51	0,014509	0,184999
162,5	2,59	0,007799	0,153670

167,5	2,56	0,003076	0,104658
170	2,37	0,003253	0,089403
175	2,28	0,002783	0,075606
177,5	2,52	0,000526	0,049972
180	2,21	0,000621	0,035200

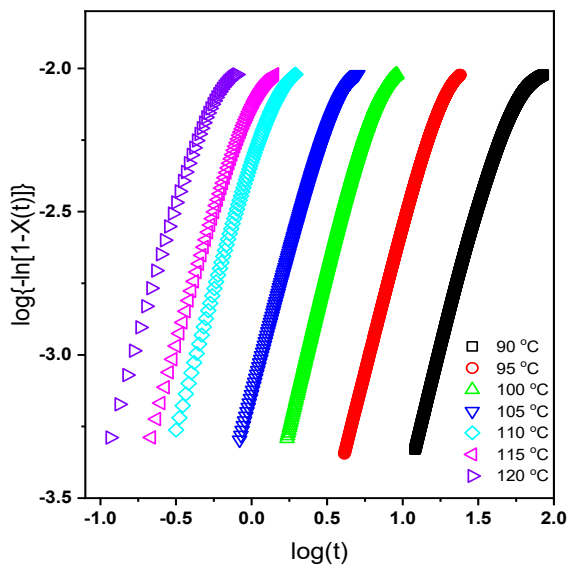
Σε δεύτερο στάδιο, καθώς η κρυστάλλωση ημικρυσταλλικών πολυμερών από την κατάσταση υάλου χρησιμοποιείται συχνά στη βιομηχανία, ειδικά σε εξαρτήματα χυτευμένα με έγχυση που χρειάζονται βελτιωμένη ακαμψία, μελετήθηκε η κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου. Η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης του PPV παρουσιάζονται στο Σχήμα 42 και στο Σχήμα 41(α).



Σχήμα 42. Εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου του PPV σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

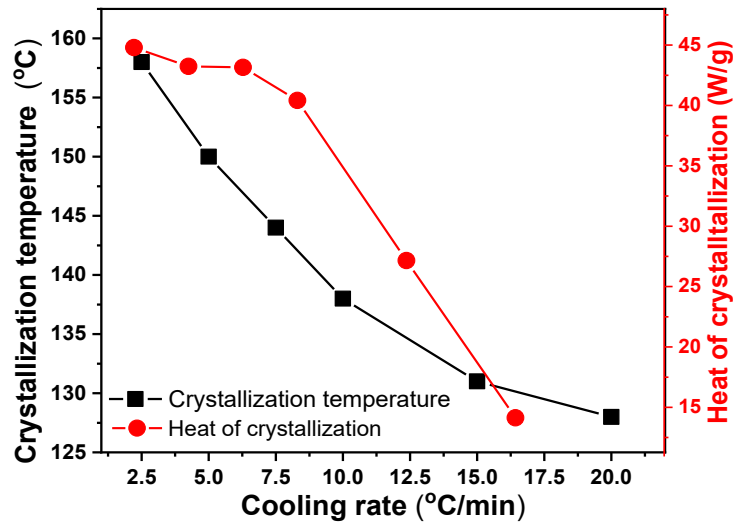
Η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου αναλύθηκε με την ίδια μέθοδο, όπως η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα που περιεγράφηκε προηγουμένως. Τα προκύπτοντα διαγράμματα Avrami παρουσιάζονται στο και οι υπολογισμένες τιμές του εκθέτη Avrami στον Πίνακα 4. Ο εκθέτης Avrami της ισοθερμικής ψυχρής κρυστάλλωσης είναι στην περιοχή 1,89-2,16, μικρότερη από τις τιμές που λαμβάνονται για την ισόθερμη κρυστάλλωση από

το τήγμα. Σε όλες τις θερμοκρασίες ελήφθη τιμή $R^2 \geq 0,999$, και συνεπώς επιτευχθεί καλή γραμμικότητα.



Σχήμα 43. Καμπύλες Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, που κυμαίνονται από 2,5 °C/min έως 20 °C/min. Τόσο η μέγιστη θερμοκρασία κρυστάλλωσης όσο και η θερμότητα της σύντηξης επηρεάζονται από τον ρυθμό ψύξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 44. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο πιο εκτεταμένη είναι η κρυστάλλωση.



Σχήμα 44. Διακύμανση της μέγιστης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του PPV κατά την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , με τη γνωστή σχέση για μη ισοθερμική κρυστάλλωση που ισχύει αυστηρά στην περίπτωση που το δείγμα έχει την ίδια θερμική ιστορία (Εξίσωση 10):

$$t = \frac{(T_o - T_c)}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

όπου α είναι ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_o είναι η θερμοκρασία στην αρχή της κρυστάλλωσης και T_c είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης τη χρονική στιγμή t . Συνεπώς, ο βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας που λήφθηκε από τις σαρώσεις ψύξης του DSC μετατράπηκε σε $X(t)$ ως συνάρτηση του χρόνου (Σχήμα 45(α)). Οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης του PPV σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που λαμβάνονται για το PPT [106] παρουσιάζονται στο Σχήμα 45(β). Όπως παρατηρείται, μόνο ελαφρώς χαμηλότερα από αυτά του PPT με παρόμοια τιμή $[\eta]$.

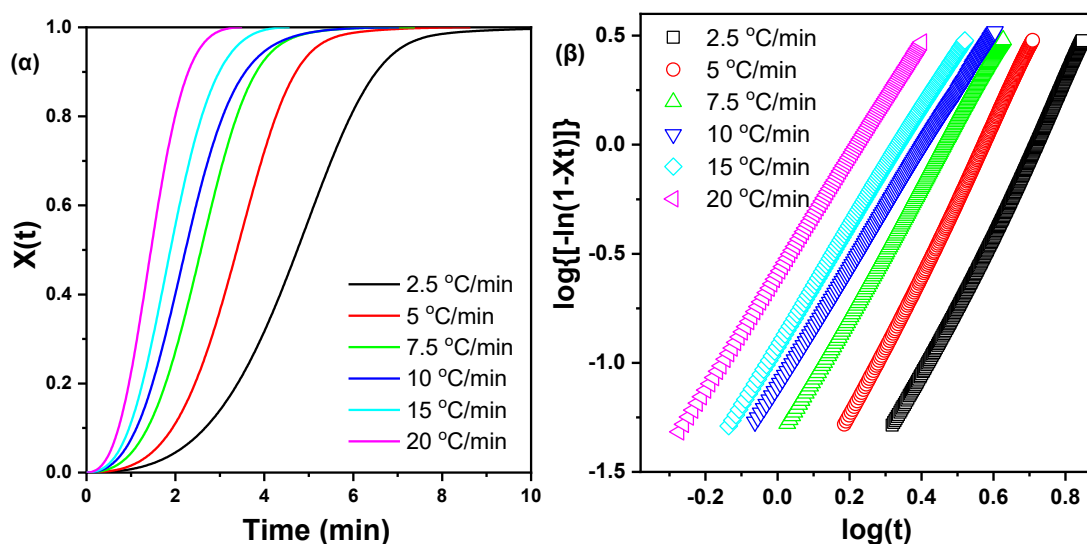
Αναφορικά με την κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, αυτή μπορεί να αναλυθεί μέσω του τροποποιημένου μοντέλου Avrami [110]. Αυτό το μοντέλο περιγράφει τη χρονική εξάρτηση του βαθμού μετατροπής της κρυστάλλωσης X (Εξίσωση 11):

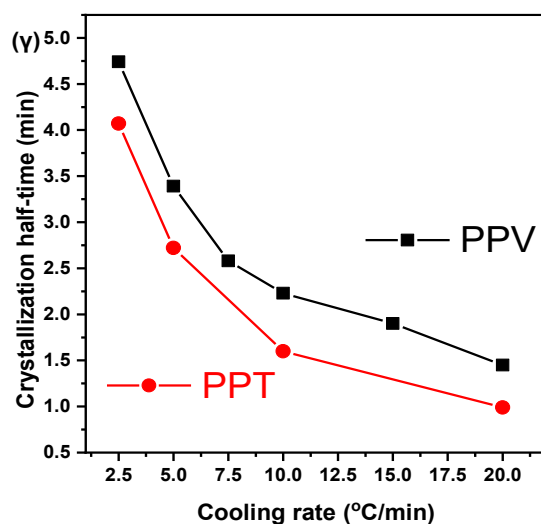
$$X = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

όπου Z_t και n δηλώνουν τη σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης και τον εκθέτη Avrami, αντίστοιχα. Τα Z_t και n μπορούν να υπολογιστούν προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στη διπλή λογαριθμική μορφή της εξίσωσης X. Για να εισαχθεί η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης ή ψύξης στη σταθερά ρυθμού, ο Jeziorny [111] πρότεινε τη σταθερά ρυθμού με ρυθμό Z_c , ο οποίος μπορεί να ληφθεί από την Εξίσωση 12:

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

Τα διαγράμματα του $\log(-\ln(1-X))$ συναρτήσει του $\log t$ που λαμβάνονται από τις καμπύλες που καταγράφονται σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης πρέπει να είναι ευθείες, η κλίση τους να δίνει την τιμή n και η τομή να δίνει το $\log(Z_t)$. Οι γραφικές παραστάσεις του $\log(-\ln(1-X))$ έναντι του $\log t$ για το PPV φαίνονται στο Σχήμα 45(β), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα $X(t)$ στην περιοχή από 5-95%, και οι προκύπτουσες τιμές n και Z_c παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Μια τιμή $R^2 \geq 0,999$ ή μεγαλύτερη αντιπροσωπεύει ένα καλό fitting, και ελήφθη για όλους τους ρυθμούς ψύξης. Ο εκθέτης Avrami n είναι μεταξύ 2,67-3,4. Η αύξηση του ρυθμού ψύξης προκαλεί μείωση του εκθέτη Avrami n και αύξηση της σταθεράς Z_c , όπως τείνουν να κάνουν για το PPT. Καθώς ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και έτσι έχει ταχύτερους ρυθμούς.





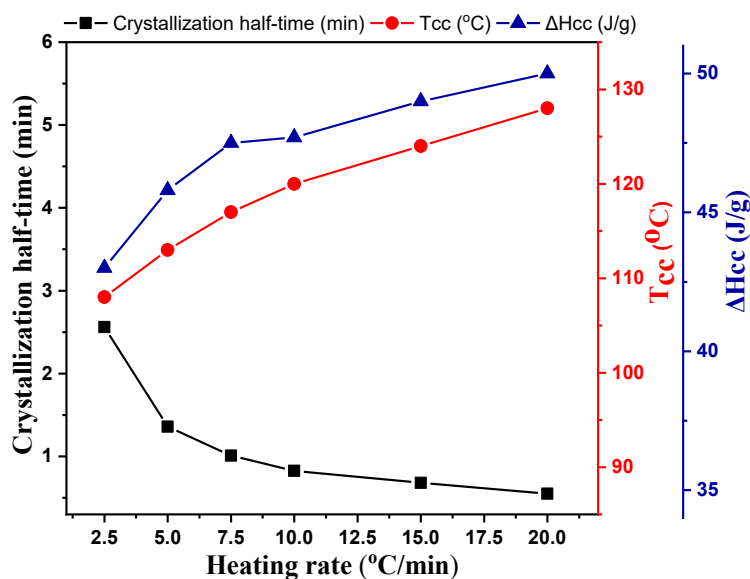
Σχήμα 45. (α) Καμπύλες $X(t)$ ως συνάρτηση του χρόνου, (β) καμπύλες Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (γ) σύγκριση των $t_{1/2}$ του PPV και του PPT κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα ($[\eta]=0,69$ dL/g).

Πίνακας 5. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

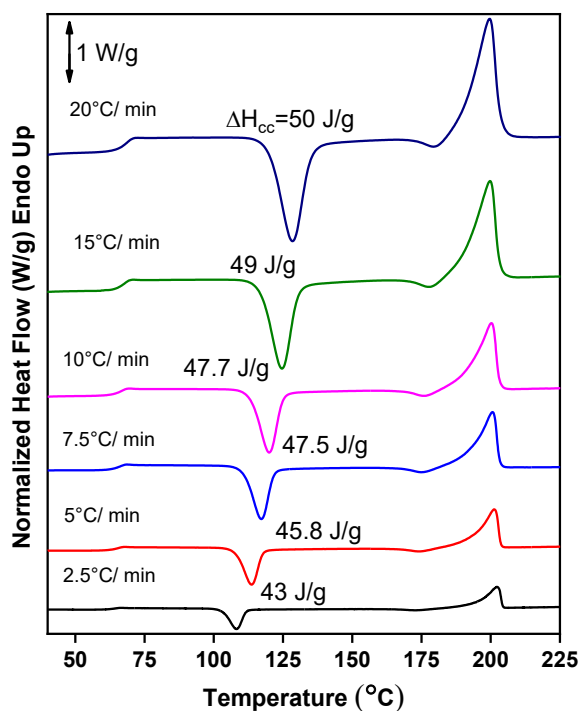
Cooling rate (°C/min)	Melt crystallization		Cold crystallization	
	Avrami exponent n	Jeziorny constant Z_c	Avrami exponent n	Jeziorny constant Z_c
2,5	3,41	0,11	3,04	0,27
5	3,44	0,40	2,91	0,77
7,5	3,01	0,65	3,17	0,89
10	2,71	0,77	2,93	1,02
15	2,71	0,87	3,11	1,06
20	2,67	0,93	3,02	1,07

Οι κορυφές κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου εμφανίστηκαν σε όλες τις σαρώσεις θέρμανσης, για ρυθμούς θέρμανσης έως 20 °C/λεπτό. Αυτό δείχνει ότι η ψυχρή κρυστάλλωση του PPV είναι γρήγορη. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μετατοπίζει τη θερμοκρασία της κορυφής της κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου T_{cc} σε υψηλότερες θερμοκρασίες και το T_m σε χαμηλότερες θερμοκρασίες

(Σχήμα 46), ενώ το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης ακριβώς πριν από την τήξη γίνεται πιο εμφανές (Σχήμα 47).



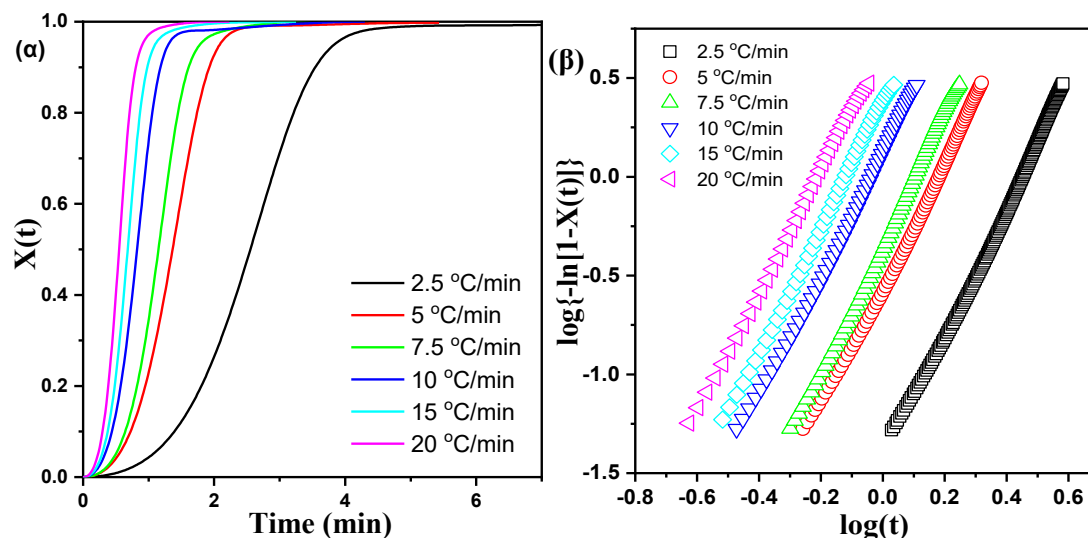
Σχήμα 46. Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην ημιπερίοδο της κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου, της ΔH_{cc} και της T_{cc} του PPV.



Σχήμα 47. Καμπύλες DSC κατά την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το γυαλί.

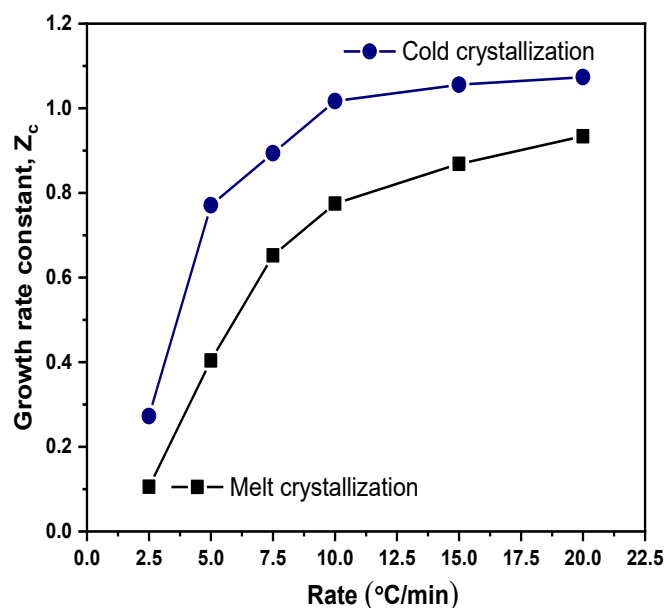
Επιπλέον, το μεγαλύτερο T_m σε αργούς ρυθμούς θέρμανσης είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού τελειότερων κρυστάλλων. Η κινητική της μη

ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου αναλύθηκε με την ίδια μέθοδο όπως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, που περιεγράφηκε προηγουμένως. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ συναρτήσει θερμοκρασίας που ελήφθη από τις σαρώσεις θέρμανσης DSC μετατράπηκε σε $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 48(α)). Η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου αναλύθηκε επίσης με το μοντέλο Avrami [110], και τα προκύπτοντα γραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 48(β).



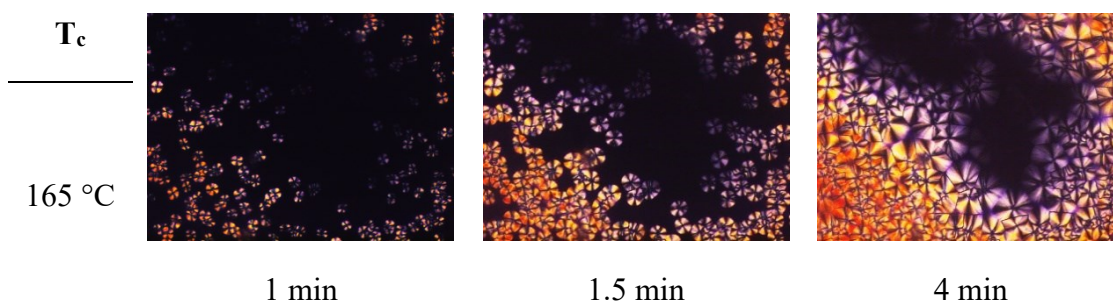
Σχήμα 48. (α) Καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και (β) καμπύλες Avrami κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το γυαλί.

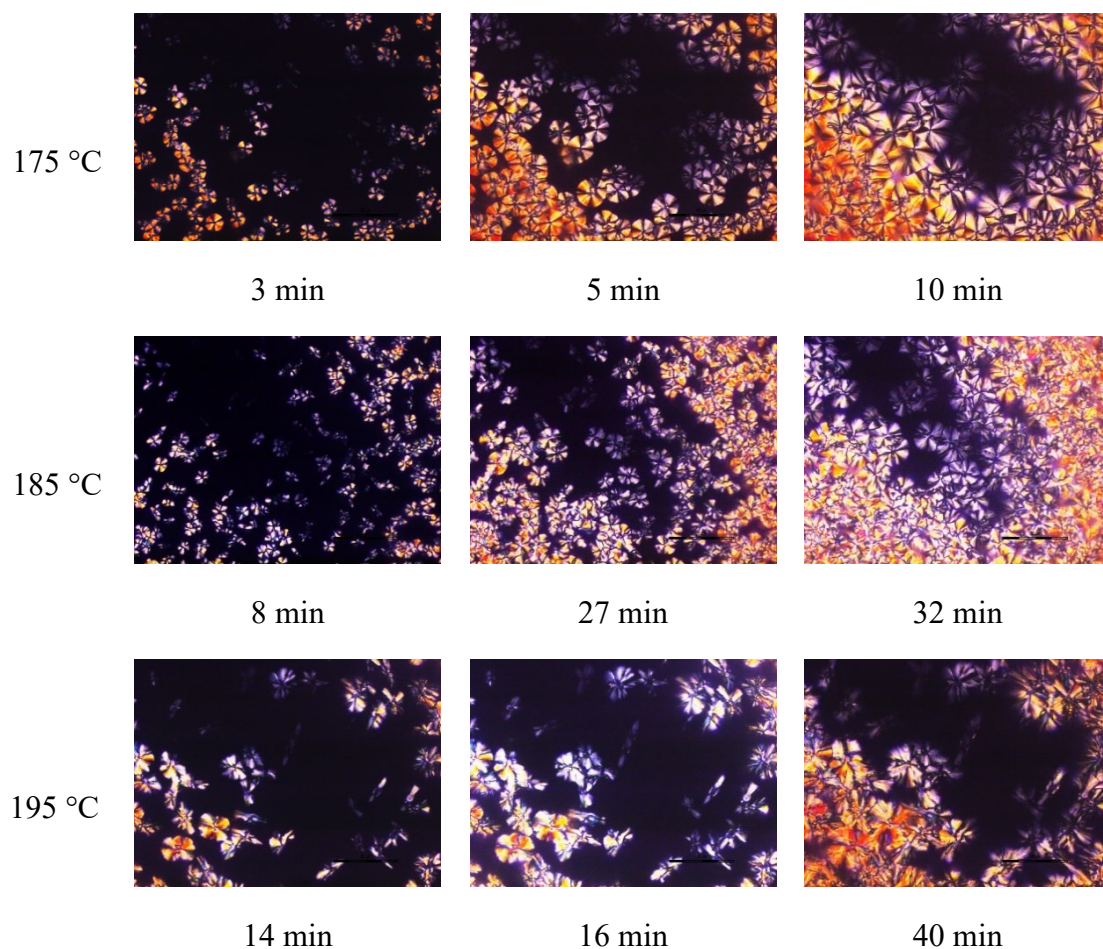
Αξίζει να σημειωθεί, ότι τόσο στην μη ισοθερμική κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου όσο και από το τήγμα, η σταθερά ανάπτυξης Z_c αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ή ψύξης αντίστοιχα, πράγμα που σημαίνει ότι η κρυστάλλωση προχώρησε ταχύτερα στους μεγαλύτερους ρυθμούς. Επιπλέον, εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι οι τιμές Z_c της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την κατάσταση υάλου είναι μεγαλύτερες από τη μη ισοθερμική κρυστάλλωση από το τήγμα (Σχήμα 49), γεγονός που μαρτυρεί ότι όταν κρυσταλλώνεται το PPV υπό δυναμικές συνθήκες, η διαδικασία από το γυαλί είναι ταχύτερη από ό,τι από το τήγμα. Το γεγονός αυτό έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τις τιμές $t_{1/2}$ που υπολογίστηκαν.



Σχήμα 49. Σύγκριση των τιμών της σταθεράς Z_c κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από το γυαλί.

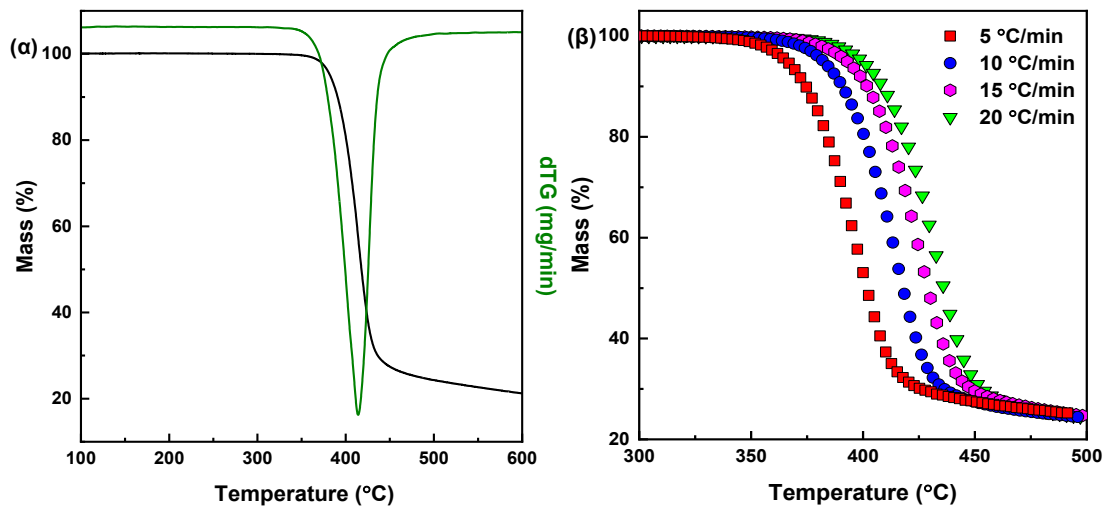
Η μορφολογία των σφαιρόλιθων του PPV εξετάστηκε με PLM. Τα δείγματα τήχθηκαν και στη συνέχεια ψυχθήκαν απότομα σε προκαθορισμένες θερμοκρασίες για να κρυσταλλωθούν ισόθερμα από το τήγμα. Ελήφθησαν μικροφωτογραφίες σε διάφορα χρονικά διαστήματα για κάθε T_c , όπως φαίνεται στο Σχήμα 50. Όπως παρατηρήθηκε, σε $T_c < 165^\circ\text{C}$, η κρυστάλλωση είχε ήδη ξεκινήσει κατά την ψύξη και η παρατήρηση της ισοθερμικής ανάπτυξης των σφαιρόλιθων δεν ήταν δυνατή. Σφαιρόλιθοι με τον στυρό της Μάλτας εμφανίζονται στις περισσότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, το σχήμα των οποίων γίνεται όλο και λιγότερο τέλει καθώς αυξάνεται η T_c . Η πυκνότητα πυρήνων ήταν σχετικά υψηλή σε όλες τις θερμοκρασίες εκτός από την υψηλότερη, τους 195°C , όπου οι σφαιρόλιθοι επιδεικνύουν μια τάση να μετασχηματίζονται σε αξιαλίτες.





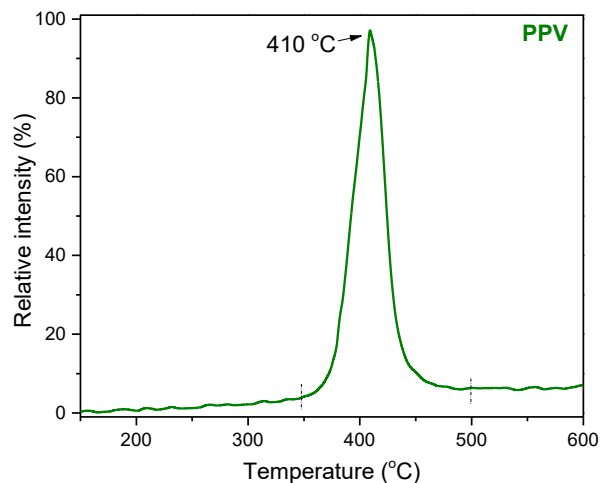
Σχήμα 50. Μικροφωτογραφίες PLM του PPV κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Αναφορικά με το προφίλ θερμικής διάσπασης του PPV, εφαρμόστηκε μελέτη με τη χρήση της τεχνικής TGA. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (5, 10, 15 και 20 °C /λεπτό). Όπως προκύπτει από το Σχήμα 51, ο PPV παρουσιάζει καλή θερμική σταθερότητα, χωρίς να λαμβάνει χώρα κάποια σημαντική απώλεια μάζας μέχρι τους 350 °C. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες 364 °C, 382 °C και 391 °C παρατηρείται 1, 5% and 10% απώλεια μάζας, αντίστοιχα. Τέλος, η υπολειπόμενη μάζα που προκύπτει στους 600 °C αντιπροσωπεύει περίπου το 20% της συνολικής αρχικής μάζας του PPV, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο πολυεστέρας δεν διασπάται πλήρως στη θερμοκρασία αυτή.



Σχήμα 51. Καμπύλες (α) % απομένουσας μάζας και dTG του PPV με ρυθμό θέρμανσης 10 C/min και (β) % απώλειας μάζας του PPV σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Τέλος, για τον πλήρη προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας των υλικών, η γνώση των μηχανισμών αποικοδόμησης είναι απαραίτητη. Μια πρώτη υπόθεση σχετικά με τον μηχανισμό αποικοδόμησης του PPV έχει εξαχθεί από το TGA, ενώ η τεχνική Py-GC/MS εφαρμόστηκε για να προσδιοριστεί ο μηχανισμός αποικοδόμησης του νεοσυντιθέμενου πολυεστέρα. Αρχικά, το PPV υποβλήθηκε σε ανάλυση EGA [154] και το προφίλ που προέκυψε απεικονίζεται στο Σχήμα 52.



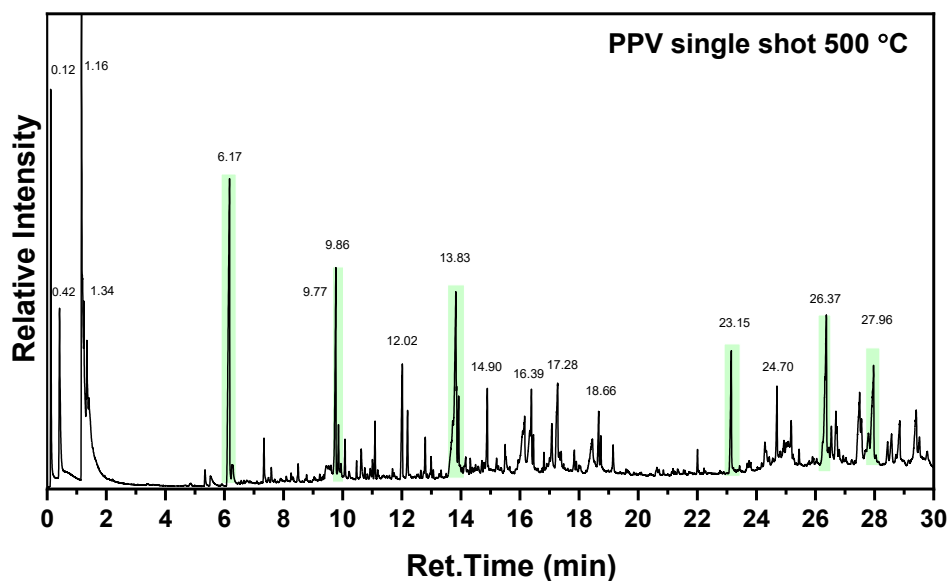
Σχήμα 52. Πυρόγραμμα EGA του PPV.

Όπως φαίνεται, η αποσύνθεση του συντιθέμενου πολυεστέρα ξεκινά μετά από 350-370 °C, θερμοκρασία που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις καμπύλες απώλειας μάζας του TGA. Επιπλέον, η μέγιστη θερμοκρασία, στην οποία

απελευθερώνεται η μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντων πυρόλυσης, ταιριάζει με τη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης από τα γραφήματα DTG. Η θερμοκρασία φλας πυρόλυσης (single-shot) των 500 °C επιλέχθηκε από το πυρόγραμμα EGA, καθώς αντιπροσωπεύει το τέλος της αποικοδόμησης, με σκοπό να ληφθούν τα προϊόντα πυρόλυσης που απελευθερώνονται σε ολόκληρο το εύρος θερμοκρασίας.

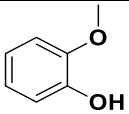
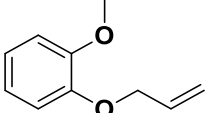
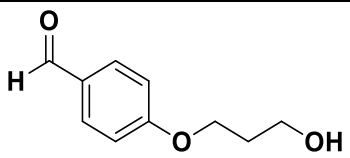
Το PPV αποτελεί ένα πολυμερές με δύο χαρακτηριστικές ομάδες (ένα τμήμα εστέρα και ένα αιθερικό τμήμα) στη δομή του, γεγονός που οδηγεί σε μια πολύπλοκη οδό αποικοδόμησης. Ο μηχανισμός θερμικής αποσύνθεσης των πολυεστέρων έχει διερευνηθεί εκτενώς, καθώς κυριαρχούν στον τομέα των υλικών συσκευασίας. Λόγω της δομικής του ομοιότητας με το PET, ο PPV αναμένεται να ακολουθήσει παρόμοια διαδικασία αποικοδόμησης [155], [156]. Γενικώς, οι πολυεστέρες ακολουθούν δύο κύριες διαδικασίες αποικοδόμησης. Πιο συγκεκριμένα, πολυεστέρες που περιλαμβάνουν β-άτομα υδρογόνου αποικοδομούνται κυρίως με ετερολυτική β-σπάση, η οποία σχετίζεται με τη μεταφορά του ατόμου υδρογόνου από το β-αλκοξυ άτομο άνθρακα του εστέρα του καρβονυλίου που οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων με καρβοξυλικές και βινυλικές ακραίες ομάδες, σε συνδυασμό με ομολυτικές σπάσεις, συμπεριλαμβανομένων των σπάσεων δεσμού ακυλ-οξυγόνου και αλκυλ-οξυγόνου που οδηγούν σε αντίστοιχες ακραίες ομάδες [84], [152], [157]–[159]. Από την άλλη πλευρά, η αποικοδόμηση των πολυαιθέρων συμβαίνει μέσω μηχανισμών με ριζικές αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν ομολυτική διάσπαση και αφαίρεση των σχηματιζόμενων ριζών [160]. Επιπλέον, οι ενώσεις με βάση το VA, λόγω της προέλευσής τους, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποικοδομούνται παρόμοια με τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, όπου κυριαρχούν οι ομολυτικές σπάσεις των δεσμών C-O [161]–[165]. Έτσι, ένας πολύπλοκος μηχανισμός που περιέχει και οδούς ετερολύσεως και ομόλυσης αναμένεται να συμβεί κατά τη θερμική αποσύνθεση του συντιθέμενου πολυεστέρα.

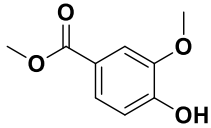
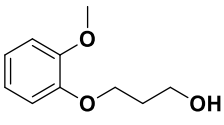
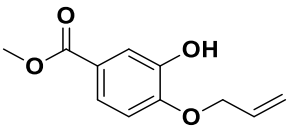
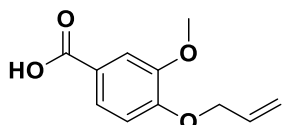
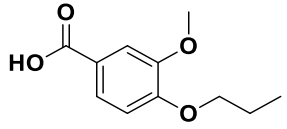
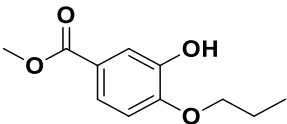
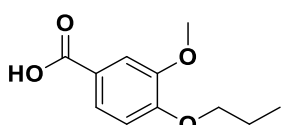
Το χρωματογράφημα ολικού ιόντος (TIC) δίνεται στο Σχήμα 53. Στη συνέχεια, τα κύρια προϊόντα αποικοδόμησης σε κάθε χρόνο έκλουσης ταυτοποιήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας μάζας. Οι δομές των ταυτοποιημένων προϊόντων πυρόλυσης του PPV παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

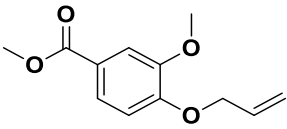
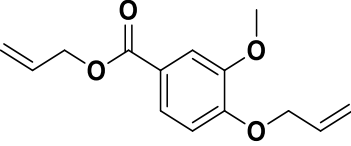
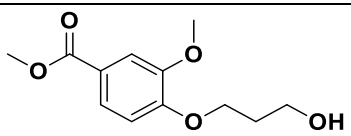
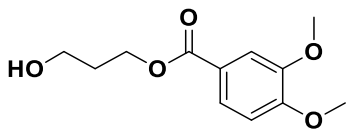
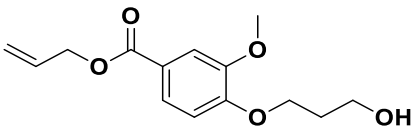
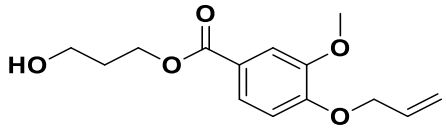


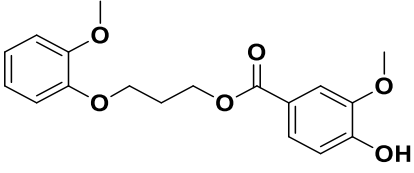
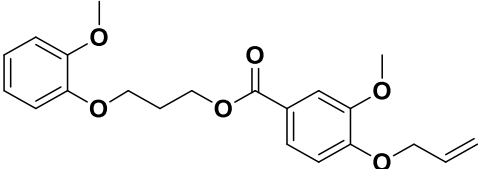
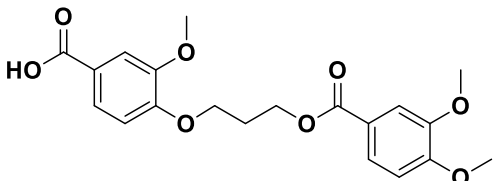
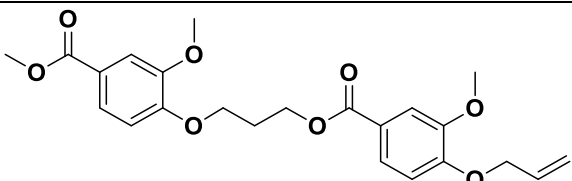
Σχήμα 53. Χρωματογράφημα GC/MS του PPV μετά από πυρόλυση στους 500 °C. Οι βασικές κορυφές επισημαίνονται με πράσινο χρώμα.

Πίνακας 6. Ταυτοποιημένα πιθανά προϊόντα αποικοδόμησης του PPV.

Rt (min)	Mw (amu)	Πιθανή δομή προϊόντος αποικοδόμησης
0,42 , 1.16	28, 44	CO, CO ₂
6,17	124	 2-methoxyphenol
9,77	164	 1-(allyloxy)-2-methoxybenzene
9,86	180	 4-(3-hydroxypropoxy)benzaldehyde

12,02	182	 <p>methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate</p> <p>or</p>  <p>3-(2-methoxyphenoxy)propan-1-ol</p>
13,83	208	 <p>methyl 4-(allyloxy)-3-hydroxybenzoate</p> <p>or</p>  <p>4-(allyloxy)-3-methoxybenzoic acid</p>
13,92	210	 <p>3-methoxy-4-propoxybenzoic acid</p> <p>or</p>  <p>methyl 3-hydroxy-4-propoxybenzoate</p> <p>or</p> 

		3-methoxy-4-propoxybenzoic acid
14,9	222	 <p>methyl 4-(allyloxy)-3-methoxybenzoate</p>
16,39	248	 <p>allyl 4-(allyloxy)-3-methoxybenzoate</p>
17,28	240	 <p>methyl 4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxybenzoate</p> <p>or</p>  <p>3-hydroxypropyl 3,4-dimethoxybenzoate</p>
18,66	266	 <p>allyl 4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxybenzoate</p> <p>or</p>  <p>3-hydroxypropyl 4-(allyloxy)-3-methoxybenzoate</p>

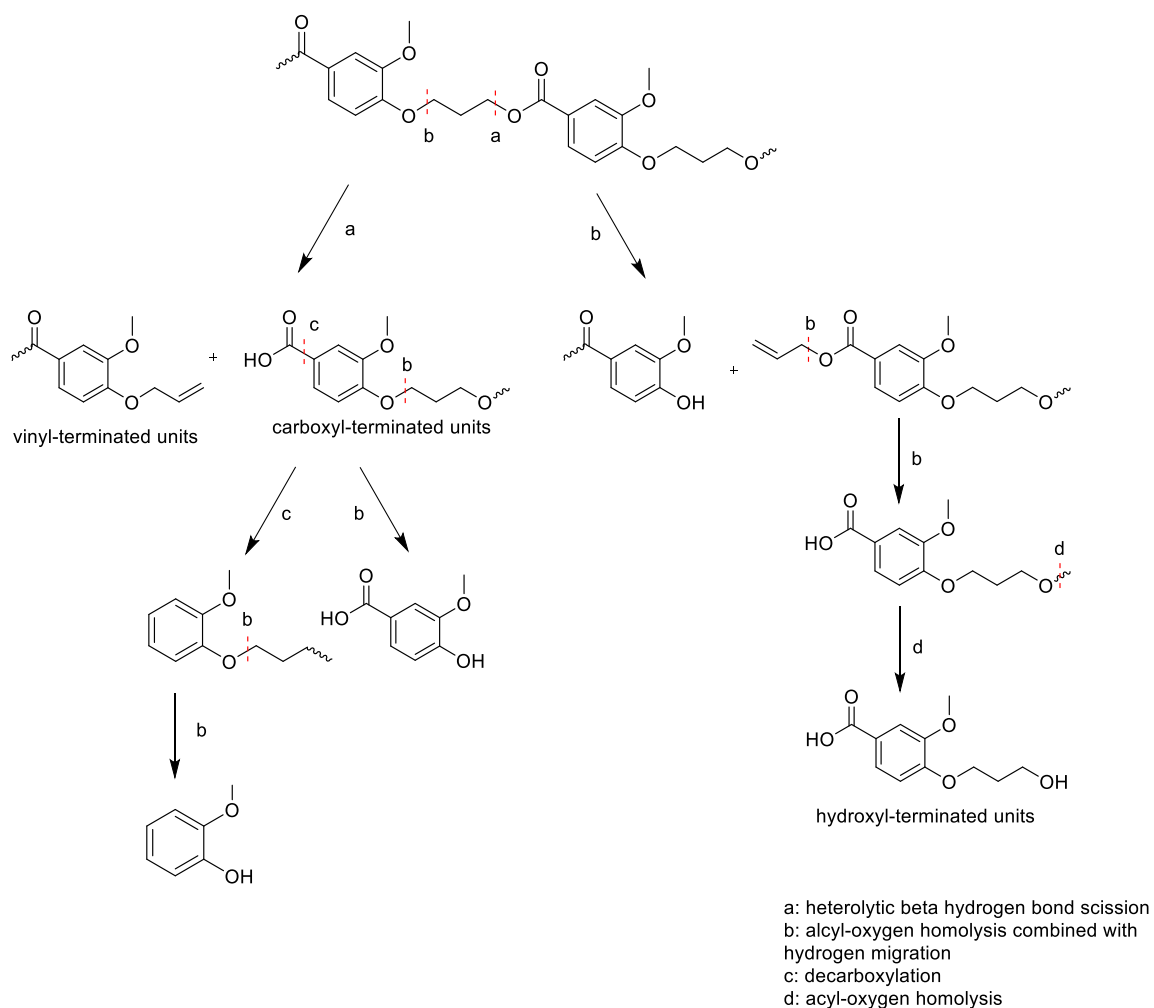
23,15	332	 <p>3-(2-methoxyphenoxy)propyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate</p>
24,7	372	 <p>3-(2-methoxyphenoxy)propyl 4-(allyloxy)-3-methoxybenzoate</p>
26,37	390	 <p>4-(3-((3,4-dimethoxybenzoyl)oxy)propoxy)-3-methoxybenzoic acid</p>
27,96	430	 <p>3-(2-methoxy-4-(methoxycarbonyl)phenoxy)propyl 4-(allyloxy)-3-methoxybenzoate</p>

Η παρουσία πολλαπλών κορυφών στο χρωματογράφημα του PPV (Σχήμα 53) αποκαλύπτει την πολυπλοκότητα του μηχανισμού αποικοδόμησης που ακολουθεί. Σε χαμηλούς χρόνους κατακράτησης, η ανίχνευση πτητικών αερίων, όπως το CO και το CO₂, τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν μετά από ομόλυση ακυλ-οξυγόνου και αλκυλ-οξυγόνου, αντίστοιχα, σε σχετικά μεγάλες ποσότητες, δείχνει ότι οι ομολυτικές οδοί συνέβησαν ταυτόχρονα με την ετερολυτική σχάση β-υδρογόνου, από την αρχή της διαδικασίας αποδόμησης [166].

Έξι κύριες κορυφές καταγράφηκαν σε Rt = 6,17, 9,86, 13,83, 23,15, 26,37 και 27,96 λεπτά και ταυτοποιήθηκαν. Όπως μπορεί να υποθεθεί από τις αντίστοιχες χημικές

δομές των πιθανών ενώσεων, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6, μια σειρά από διάφορες, επακόλουθες ετερολυτικές και ομολυτικές αντιδράσεις σχάσης έλαβαν χώρα μέσω της αποδόμησης του PPV, με αποτέλεσμα ουσίες με υδροξυλ-, καρβοξυλ-, βινυλο- και μεθοξυ-τελικές ομάδες [160], [167], [168].

Μια πιθανή οδός της θερμικής αποικοδόμησης του PPV, συμπεριλαμβανομένων διαφορετικών πιθανών αντιδράσεων σχάσης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 54.

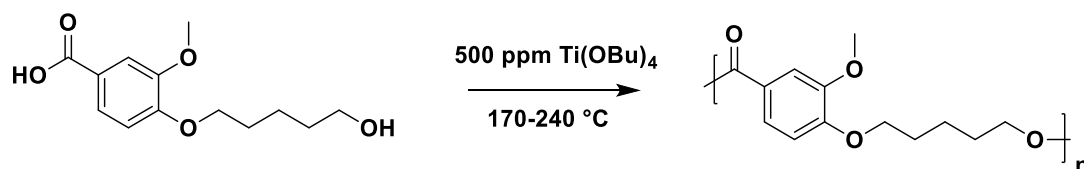


Σχήμα 54. Πιθανός μηχανισμός αποικοδόμησης του PPV.

8.5 Πολυ(βανιλικός πεντυλενεστέρας) (PPeV)

Ο πολυ(βανιλικός πεντυλενεστέρας) (PPeV) συντέθηκε μέσω μίας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 55. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(5-οξυπεντόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και

500 ppm (0,5 mL) καταλύτη $Ti(OBu)_4$ (TBT) εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N_2 εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 1 ώρα στους $170\text{ }^\circ\text{C}$ και στις συνέχειες για 1 ώρα στους $180\text{ }^\circ\text{C}$ και για 2 ώρες στους $190\text{ }^\circ\text{C}$, υπό ροή N_2 (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό ($5,0\text{ Pa}$) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους $210\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους $220\text{ }^\circ\text{C}$ και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους $220\text{ }^\circ\text{C}$, $230\text{ }^\circ\text{C}$ και $240\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα σε κάθε θερμοκρασία.



Σχήμα 55. Σύνθεση του PPeV από το 4-(5-υδροξυ-πεντόξυ)-3-μεθόξυβενζοϊκό οξύ.

Το πολυμερές που ελήφθη ήταν στερεό ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμή εσωτερικού ιξώδους $0,35\text{ dL/g}$ και τιμή μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ίση με 4530 g/mol (SEC) (Πίνακας 7). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος πολυεστέρας συντίθεται για πρώτη φορά στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

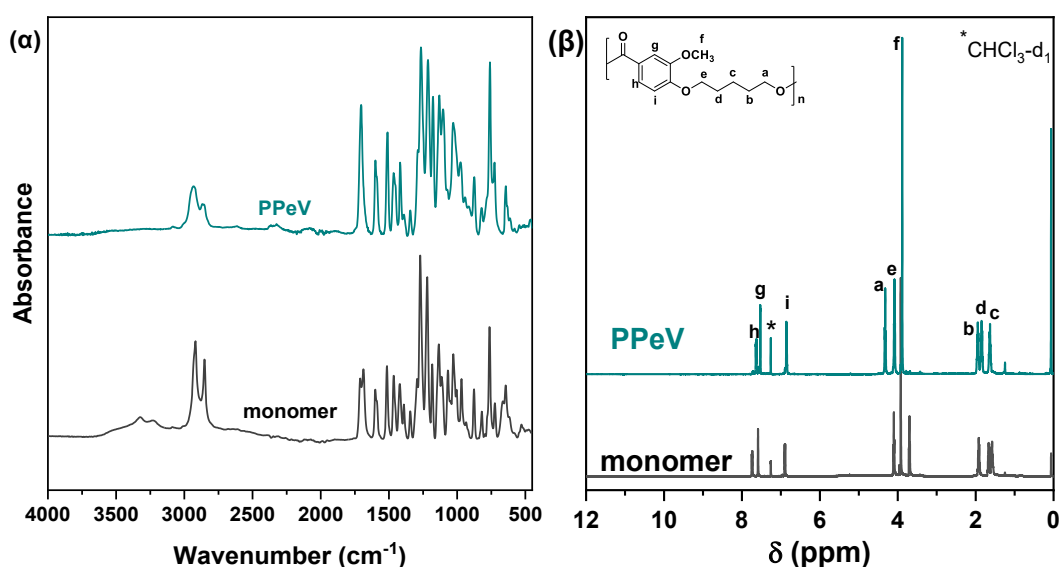
Πίνακας 7. Τιμές εσωτερικού ιξώδους, μέσου μοριακού βάρους και πολυδιασποράς του PPeV.

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)	\mathcal{D}
PPeV	0,35	4530	10149	8356	2,24

Η σύνθεση του επιθυμητού ομοπολυεστέρα μελετήθηκε αρχικά με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR. Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα FTIR του PPeV και του αντίστοιχου μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 56. Η εμφανής μείωση στη που αφορά τους δεσμούς των ελεύθερων υδροξυλίων είναι μια ένδειξη του επιτυχούς πολυμερισμού. Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής

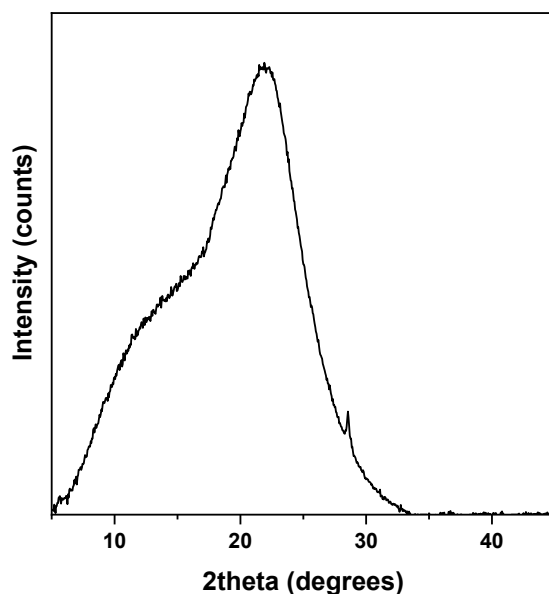
απορρόφησης του δεσμού C=O στα 1706 cm^{-1} στο φάσμα του πολυμερούς, επαληθεύοντας με τον τρόπο αυτό τη σύνθεση του PPeV.

Η υπόθεση της επιτυχούς σύνθεσης του PPeV επιβεβαιώθηκε μέσω της λήψης φασμάτων NMR. Τα φάσματα τόσο του πολυμερούς όσο και του αρχικού μονομερούς παρουσιάζονται στο Σχήμα 56. **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** Πιο συγκεκριμένα, λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στο φάσμα ^1H NMR το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου- CH_2OH μετατοπίζεται από $3,34\text{ ppm}$ σε $4,3\text{ ppm}$ (CH_2, a). Επιπλέον, τα γειτονικά πρωτόνια μετατοπίστηκαν σε υψηλότερες τιμές.



Σχήμα 56. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του PPeV και του αντίστοιχου μονομερούς.

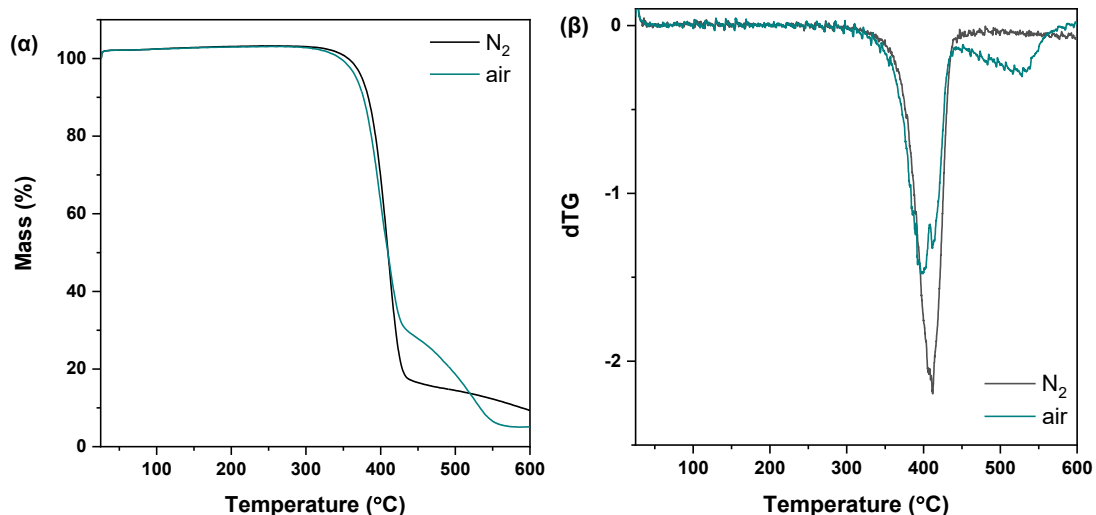
Η κρυσταλλική κατάσταση του PPeV μελετήθηκε με εφαρμογή της κρυσταλλογραφίας XRD. Όπως είναι εμφανές (Σχήμα 57), ο ομοπολυεστέρας εμφανίζεται άμορφος, χωρίς την εμφάνιση κάποιας κρυσταλλικής κορυφής περίθλασης στο κρυσταλλογράφημα του. Εν συνεχεία, το δείγμα ανοπτήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Ωστόσο, το δείγμα παρέμεινε σε άμορφη κατάσταση, δίνοντας το ίδιο μοτίβο στα αντίστοιχα κρυσταλλογραφήματα.



Σχήμα 57. Κρυσταλλογράφημα XRD του PPeV.

Ως επόμενο βήμα, πραγματοποιήθηκε μελέτη των θερμικών μεταβάσεων του PPeV. Όπως προέκυψε, ο PPeV είναι ένα άμορφο πολυμερές που επιδεικνύει μόνο T_g ίση με 35,9 °C.

Επιπλέον, μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα του PPeV με τη χρήση της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Οι καμπύλες TGA και dTG συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα παρατίθενται στο Σχήμα 58. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Όπως παρατηρείται, πρόκειται για έναν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες πολυεστέρα που παρουσιάζει απώλεια μάζας άνω του 5% σε θερμοκρασίες > 365 °C. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε ατμόσφαιρα αέρα η αποικοδόμηση του πολυεστέρα επιταχύνεται, καθώς συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και περιλαμβάνει το στάδιο της οξείδωσης, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες > 450 °C (Σχήμα 58).



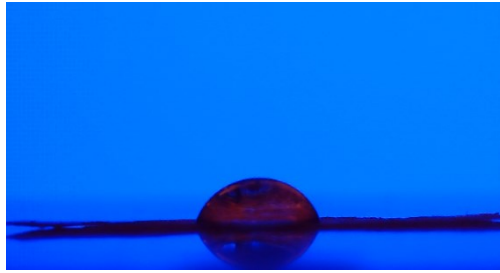
Σχήμα 58. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PPeV.

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PPeV.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)		T _{d,5%} (°C)		T _{d,max} (°C)		Υπόλειμμα (%)	
	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air
PPeV	366	357	375	367	412	395	9,3	5,1

Αναφορικά με τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του PPeV, η υψηλή ευθραυστότητα του υλικού κατά την προετοιμασία των δοκιμών οδήγησε στη μη πραγματοποίηση δοκιμών νανοδιείσδυσης ή αντοχής στον εφελκυσμό.

Τέλος, καθώς η γνώση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του υλικού και του νερού είναι υψίστης σημασίας για τις εφαρμογές συσκευασίας, μελετήθηκε η υδροφιλικότητα του PPeV μέσω της μέτρησης γωνίας επαφής. Όπως προέκυψε, ο PPeV παρουσιάζει ένα υδρόφιλο προφίλ, καθώς η τιμή της μέσης γωνίας επαφής είναι ίση με $62,6 \pm 0,9^\circ$. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην εστερική ομάδα, καθώς τα άτομα οξυγόνου μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό (Εικόνα 14).

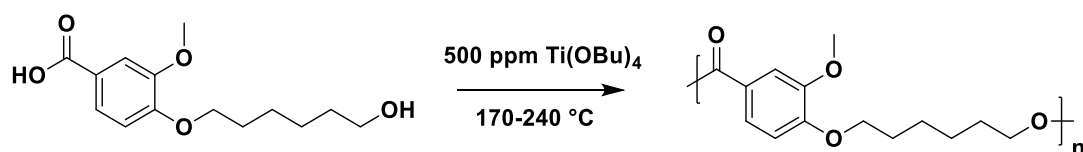


Εικόνα 14. Απεικόνιση του πειράματος μέτρησης γωνίας επαφής του PPeV.

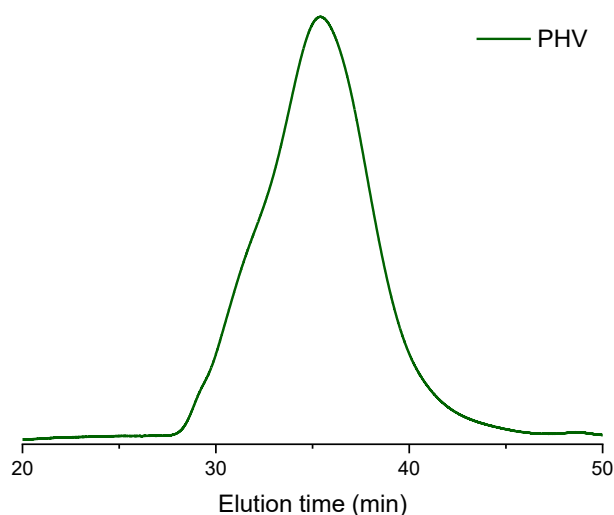
8.6 Πολυ(βανιλικός εξυλενεστέρας) (PHV)

Το PHV συντέθηκε μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 59. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(6-οξυεξόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη TBT εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N_2 εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 1 ώρα στους 170 °C και στις συνέχεια για 1 ώρα στους 180 °C και για 2 ώρες στους 190 °C, υπό ροή N_2 (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 210 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 220 °C, 230 °C και 240 °C για 1 ώρα σε κάθε θερμοκρασία. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

Το πολυμερές που ελήφθη ήταν στερεό ανοιχτού καφέ χρώματος. Το υλικό είχε τιμή εσωτερικού ιξώδους 0,8 dL/g και τιμή μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ίση με 44.200 g/mol (SEC) (Σχήμα 60 και Πίνακας 9). Το PHV είχε συντεθεί προηγουμένως από τους Mialon et al. [83], με τιμή μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό περί τα 3000 g/mol και \bar{D} 2,94. Το βελτιωμένο M_n και \bar{D} του PHV που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, θα μπορούσε να αποδοθεί στη χρήση TBT αντί του Sb_2O_3 , καθώς έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες με βάση το τιτάνιο έχουν υψηλότερη δραστικότητα στον πολυμερισμό μονομερών με βάση το βανιλικό οξύ [138], και/ή το πολύ υψηλό κενό (0,5 Pa) που επιτεύχθηκε.



Σχήμα 59. Σύνθεση του PHV από το 4- (6-υδροξυ-εξόξυ)-3-μεθόξυβενζοϊκό οξύ.

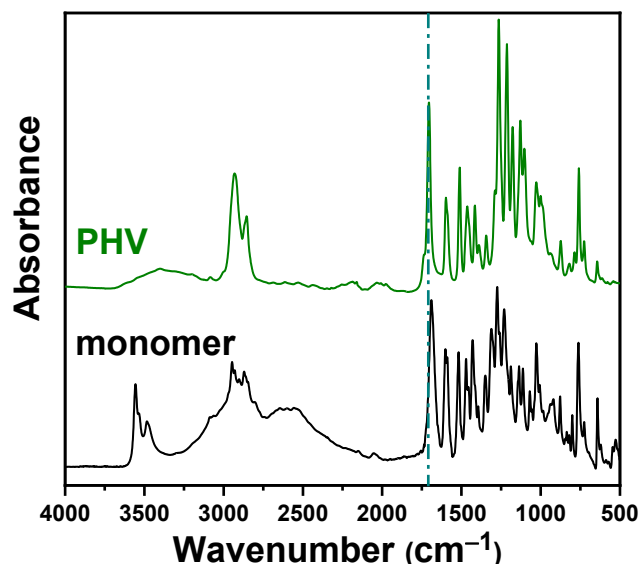


Σχήμα 60. Χρωματογράφημα GPC του PHV.

Πίνακας 9. Τιμές εσωτερικού ιξώδους, μέσου μοριακού βάρους και πολυδιασποράς του PHV.

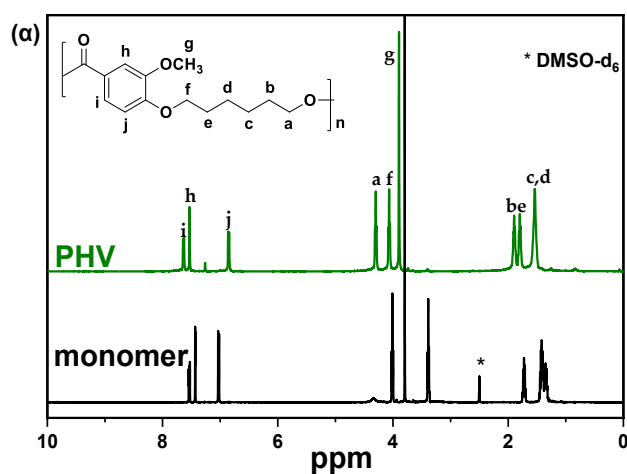
[η] (dL/g)	Retention time (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	Polydispersity Index (Đ)
0,8	35,4	44200	98700	53600	2,23

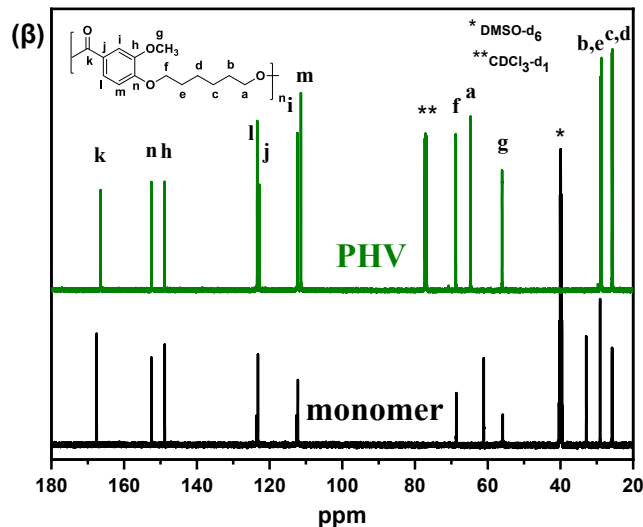
Το PHV αρχικά χαρακτηρίστηκε με FTIR για την επαλήθευση του επιτυχούς πολυμερισμού του 4-(6-υδροξυεξόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 61. Η εμφανής μείωση στις ζώνες του OH, που συνοδεύεται από τη μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του δεσμού C=O στα 1705 cm^{-1} στο φάσμα του πολυμερούς, επαληθεύουν τη σύνθεση του PHV.



Σχήμα 61. Φάσματα FTIR του PHV και του αντίστοιχου μονομερούς.

Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώθηκε περαιτέρω χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία NMR (Σχήμα 62). Πιο συγκεκριμένα, λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στο φάσμα ^1H NMR το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου- CH_2OH μετατοπίζεται από 3,34 ppm σε 4,3 ppm (CH_2, a). Αυτές οι παρατηρήσεις επαληθεύτηκαν περαιτέρω από τα φάσματα ^{13}C NMR, όπου η παρουσία μιας κορυφής στα 166,5 ppm, που αντιστοιχεί σε έναν άνθρακα εστέρα (C,k) σε συνδυασμό με την απουσία της κορυφής καρβοξυλικού οξέος στα 167,5 ppm, επιβεβαιώνει το σχηματισμό του PHV. Επιπλέον, ο άνθρακας της ομάδας μεθυλενίου $-\text{CH}_2\text{OH}$ μετατοπίζεται προς τα κάτω (από 61,1 σε 64,7 ppm) ως αποτέλεσμα του σχηματισμού του εστερικού δεσμού (C,a).



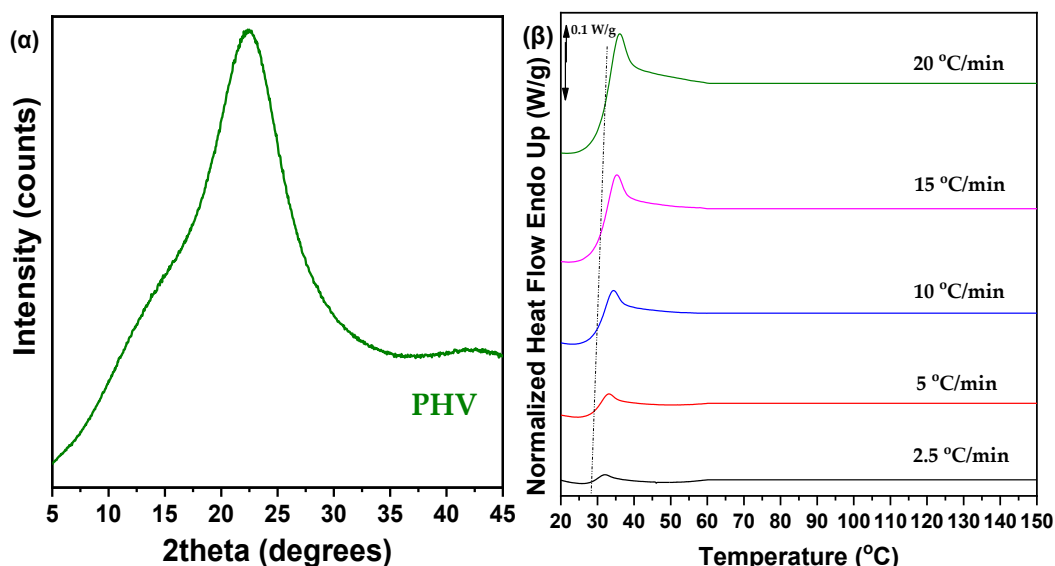


Σχήμα 62. Φάσματα (α) ^1H NMR (β) ^{13}C NMR του 4-(6-υδροξυ-εξόξυ)-3-μεθόξυβενζοϊκού οξέος και του PHV.

Η κρυσταλλική κατάσταση του προκύπτοντος υλικού πριν και μετά την ανακρυστάλλωση του, προσδιορίστηκε με τη χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ ευρέος φάσματος (Σχήμα 63(α)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο PHV εμφανίζεται σε άμορφη κατάσταση. Σε δεύτερη φάση, ο PHV υποβλήθηκε σε διαδικασία ανόπτησης σε πολλαπλές θερμοκρασίες, καθώς και σε διαδικασία εφελκυστικής παραμόρφωσης, με σκοπό την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του. Ωστόσο, αυτές οι διαδικασίες δεν παρατηρήθηκε να επηρεάσαν την κρυσταλλική κατάσταση του υλικού, καθώς αυτό εμφάνισε το ίδιο κρυσταλλογράφημα XRD με το αρχικό δείγμα, σε αντίθεση με την περίπτωση των PEF και PET [169]–[171]. Σε αντίθεση με τον PHV, τα ομόλογά του πολυ(τερεφθαλικός εξυλενεστέρας) (PHT) και πολύ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός εξυλενεστέρας) (PHF) είναι ημικρυσταλλικά υλικά με ταχείς ρυθμούς κρυστάλλωσης [159], [172], [173]. Η ύπαρξη ενός μεθόξυ-υποκαταστάτη καθώς και ενός αιθερικού, αντί εστερικού, δεσμού στο μόριο του PHV, φαίνεται να επηρεάζουν αρνητικά την αναδίπλωση της εύκαμπτης θεωρητικά μεθυλενικής του αλυσίδας. Βάσει της βιβλιογραφίας, αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει και ο πολυ(συριγγικός αιθυλενεστέρας), ο οποίος διαθέτει τις ίδιες ομάδες στο μόριο του [83].

Οι καμπύλες DSC του PHV κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς (2,5 έως 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) παρουσιάζονται στο Σχήμα 63(β). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο PHV επιδεικνύει μόνο T_g σε όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, οι τιμές του οποίου [145]

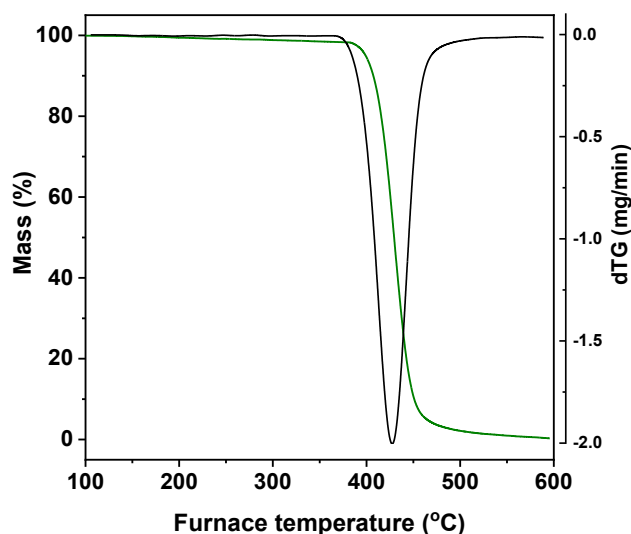
κυμαίνονται από 29,3 °C (σε ρυθμό θέρμανσης 2,5 °C /min) έως 32,1 °C (σε ρυθμό θέρμανσης 20 °C /min), τιμές χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για τα PEV και PPV, λόγω της μακρύτερης, πιο εύκαμπτης μεθυλενικής του αλυσίδας [84], [174]. Παραδόξως, δεν εμφανίστηκαν κορυφές τήξης ή κρυστάλλωσης, σε αντίθεση με τον ομόλογο του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό εξυλενεστέρα) (PHF) και πολυεστέρες με βάση το VA με λιγότερες ομάδες μεθυλενίου. Επιπλέον, ο αντίστοιχος πολυεστέρας (PHV) με χαμηλότερο Mn (~3000 g/ mol) παρουσιάστηκε επίσης άμορφο χωρίς τήξη, υποδηλώνοντας ότι το μοριακό βάρος δεν παίζει ρόλο στην απουσία κρυσταλλικών περιοχών. Σε σύγκριση με τα τερεφθαλικά και φουρανικά ομόλογά του PHT και PHF, το PHV έχει υψηλότερη T_g, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στον μεθόξυ-υποκαταστάτη που φέρει στο μόριο του, ο οποίος μειώνει πιθανώς την κινητικότητα και κατά συνέπεια αυξάνει την T_g.



Σχήμα 63. (α) Κρυσταλλογράφημα XRD και (β) θερμογράμματα DSC, με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, του PHV.

Η θερμική σταθερότητα του PHV εξετάστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική TGA. Για τη μέτρηση αυτή, εφαρμόστηκε ρυθμός θέρμανσης 20 °C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου, προκειμένου να γίνει μια προκαταρκτική αξιολόγηση σχετικά με τα στάδια και την έναρξη της διαδικασίας αποικοδόμησης. Όπως φαίνεται από τις καμπύλες TGA (Σχήμα 64), ο PHV έδειξε καλή θερμική σταθερότητα αφού δεν σημειώθηκε σημαντική απώλεια μάζας (<2%) μέχρι τους 385 °C, ενώ οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούσαν σε απώλεια μάζας 5% και 10% ήταν 399 °C και

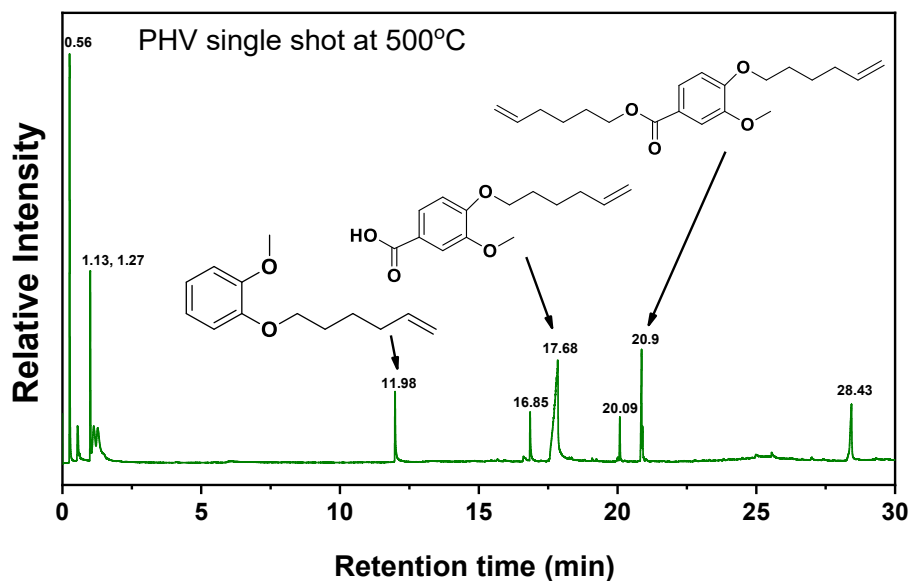
407 °C, αντίστοιχα. Επιπλέον, ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης σημειώθηκε στους 430 °C. Αυτή η τιμή εμφανίστηκε υψηλότερη σε σύγκριση με το τερεφθαλικό και φουρανικό ομόλογό του [172], [173], [175], καθώς και με άλλους βανιλικούς πολυεστέρες με διαφορετικό αριθμό μεθυλενομάδων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό μοριακό βάρος του PHV. Παρατηρήθηκε επίσης από το Σχήμα 64, ότι η υπολειμματική μάζα του PHV έφτασε σε ποσοστό <1% στους 550 °C, υποδεικνύοντας ότι στη θερμοκρασία αυτή επιγχάνεται πλήρης αποικοδόμηση.



Σχήμα 64. Διαγράμματα TGA % απομένουσας μάζας (πράσινη γραμμή) και πρώτης παραγώγου απώλεια μάζας (μαύρη γραμμή) του PHV.

Για την μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησης του PHV εφαρμόστηκε η τεχνική Py-GC/MS. Η θερμοκρασία της πυρόλυσης επιλέχθηκε από τις μετρήσεις TGA και ορίστηκε στους 500 °C, καθώς αντιπροσωπεύει το τέλος της αποικοδόμησης και συνεπώς θα παραληφθούν όλα τα πιθανά προϊόντα που προκύπτουν από αυτή.

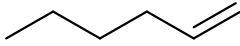
Ο PHV, όπως έχει αναφερθεί, είναι ένα πολυμερές με δύο χαρακτηριστικές ομάδες (μια εστερική και μία αιθερική), οδηγώντας σε μία περίπλοκη οδό αποικοδόμησης. Όπως και στην περίπτωση του PPV, ο PHV αναμένεται να ακολουθήσει μια παρόμοια διαδικασία, που περιλαμβάνει τόσο ομολυτικές όσο και ετερολυτικές σχάσεις. Το TIC του PHV παρατίθεται στο Σχήμα 65, ενώ τα ταυτοποιημένα προϊόντα πυρόλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

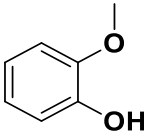
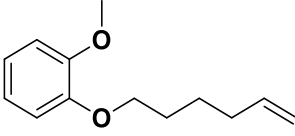
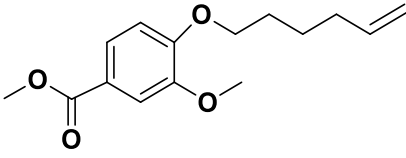
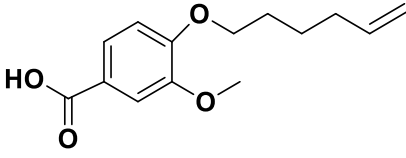
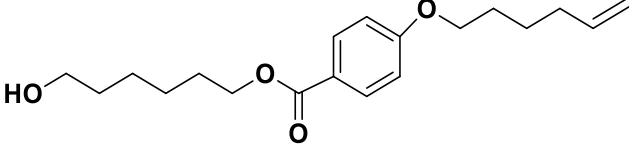
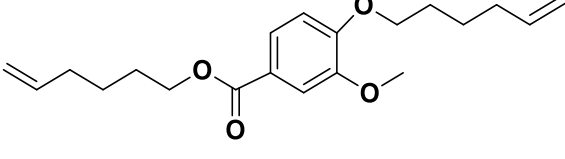


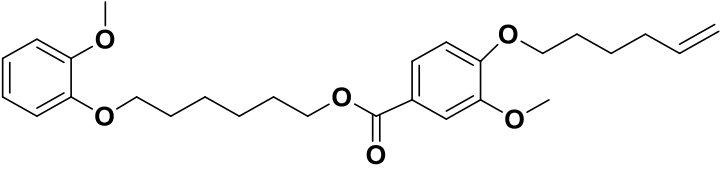
Σχήμα 65. Χρωματογράφημα ολικού ιόντος του PHV. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δομές των κύριων αποικοδόμησης επισημαίνονται με βέλη.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε μικρούς χρόνους έκλυσης, η ανίχνευση πτητικών αερίων, όπως το CO και το CO₂, τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν μετά από ομόλυση ακυλ-οξυγόνου και αλκυλ-οξυγόνου αντίστοιχα, σε σχετικά μεγάλες ποσότητες δείχνει ότι οι ομολυτικές οδοί συμβαίνουν ταυτόχρονα με την ετερολυτική σχάση του β-υδρογόνου, από την αρχή της διαδικασίας της αποικοδόμησης [166]. Επιπλέον, όπως μπορεί να υποτεθεί από τις αντίστοιχες χημικές δομές που παρουσιάζονται στο και στον Πίνακα 10, μία σειρά από διαδοχικές ετερολυτικές και ομολυτικές σχάσεις λαμβάνουν χώρα στη διάρκεια της διαδικασίας αποικοδόμησης του PHV, οδηγώντας και υδρόξυ-, καρβοξυ-, βίνυλο- και μεθόξυ- τελικές ομάδες.

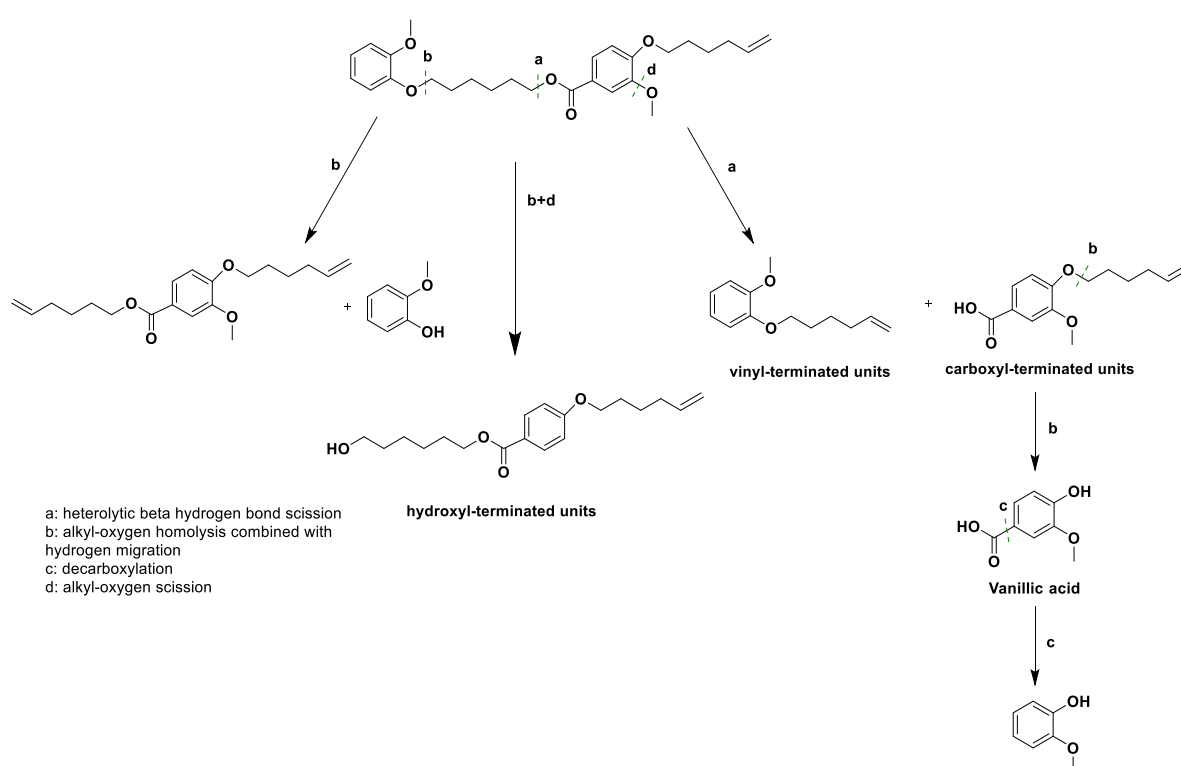
Πίνακας 10. Ταυτοποιημένα προϊόντα αποικοδόμησης του PHV.

Rt (min)	Mw (amu)	Possible compound
0,56 , 1,13	28, 44	CO, CO ₂
1,27	84	

		Hex-1-ene
11,98	124	 <p>2-methoxyphenol</p>
11,98	206	 <p>1-(hex-5-en-1-yloxy)-2-methoxybenzene</p>
16,85	264	 <p>methyl 4-(hex-5-en-1-yloxy)-3-methoxybenzoate</p>
17,68	250	 <p>4-(hex-5-en-1-yloxy)-3-methoxybenzoic acid</p>
20,09	320	 <p>6-hydroxyhexyl 4-(hex-5-en-1-yloxy)benzoate</p>
20,9	332	 <p>hex-5-en-1-yl 4-(hex-5-en-1-yloxy)-3-methoxybenzoate</p>

28,43	456	 <p>6-(2-methoxyphenoxy)hexyl 4-(hex-5-en-1-yloxy)-3-methoxybenzoate</p>
-------	-----	--

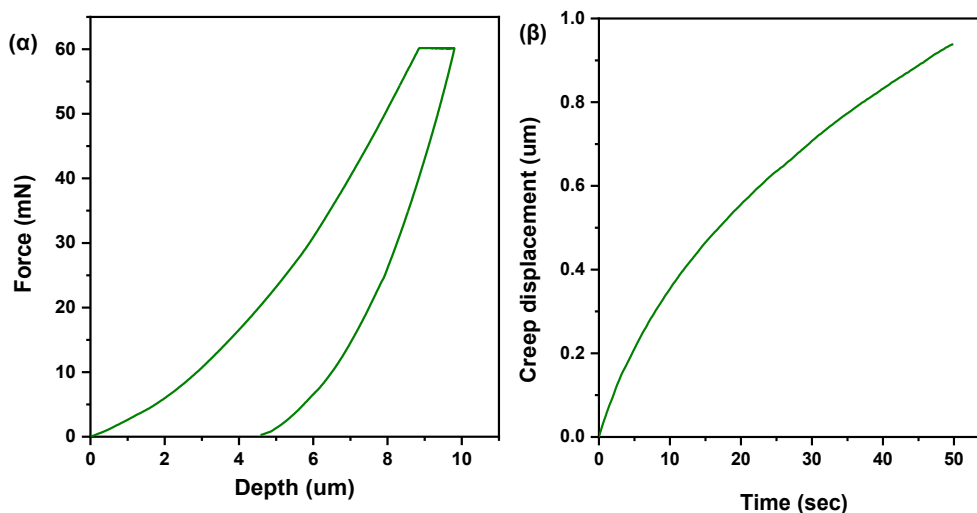
Ο πιθανός μηχανισμός αποικοδόμησης του PHV, ο οποίος περιλαμβάνει πολλαπλές πιθανές αντιδράσεις σχάσης, παρατίθεται στο Σχήμα 66.



Σχήμα 66. Πιθανός μηχανισμός αποικοδόμησης του PHV.

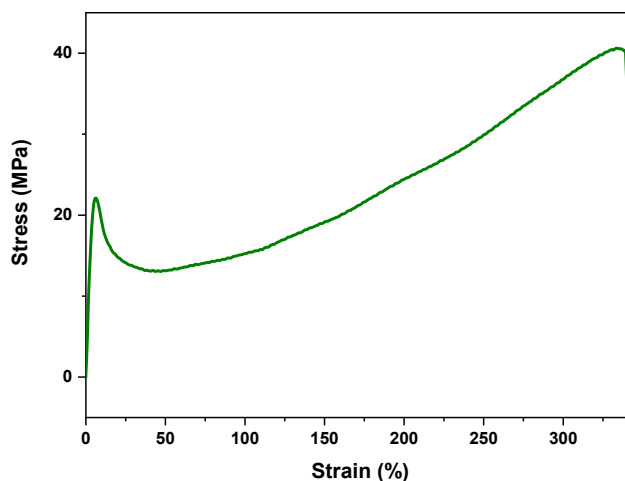
Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες του ομοπολυεστέρα PHV, αυτές μελετήθηκαν τόσο μέσω πειραμάτων νανοδιείσδυσης (Σχήμα 67) όσο και εφελκυσμού (Σχήμα 68). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25 C, δηλαδή σε θερμοκρασία μικρότερη από την T_g του PHV.

Αρχικά, ένα αντιπροσωπευτικό γράφημα Δύναμης-βάθους κατά τη διάρκεια του πειράματος νανοείσδυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 67. Το μέγιστο φορτίο επιτεύχθηκε μετά από διείσδυση βάθους 8,86 μm , δημιουργώντας τιμή σκληρότητας εσοχής 21,5 N/mm^2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι ο PEV και ο PPV, στην άμορφη κατάσταση, ήταν σημαντικά πιο σκληρά πολυμερή, με τιμές σκληρότητας 177,8 N/mm^2 και 146,8 N/mm^2 , αντίστοιχα [84], [174]. Επιπλέον, το μέτρο ελαστικότητας, υπολογισμένο από την καμπύλη αποφόρτισης, έχει μέση τιμή 445 MPa, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού που συζητούνται παρακάτω. Το Σχήμα 67 παρουσιάζει την απόκριση ερπυσμού του υλικού. Όπως παρατηρείται, κάτω από σταθερό φορτίο 60 mN και χρόνο 50 δευτερολέπτων, η εσοχή διείσδυσε σχεδόν 1 μm . Η εφαρμογή σταθερού φορτίου για 50 δευτερόλεπτα ήταν απαραίτητη για τη σωστή μέτρηση μέτρου ελαστικότητας, αφού υπολογίζεται από την αρχική κλίση αποφόρτισης του Σχήμα 67(α). Για χρόνο παραμονής < 50 s, ο ερπυσμός μέσα στο υλικό οδηγεί σε μια μη γραμμική καμπύλη αποφόρτισης που προκαλεί ένα φαινόμενο «μύτης», το οποίο δίνει ασυνήθιστα υψηλή ή ακόμα και αρνητική ακαμψία εκφόρτωσης [176].



Σχήμα 67. Ενδεικτική (α) καμπύλη δύναμης-βάθους και (β) καμπύλη μετατόπισης ερπυσμού σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στη συνέχεια, οι καμπύλες τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης του PHV παρουσιάζονται στο Σχήμα 68.



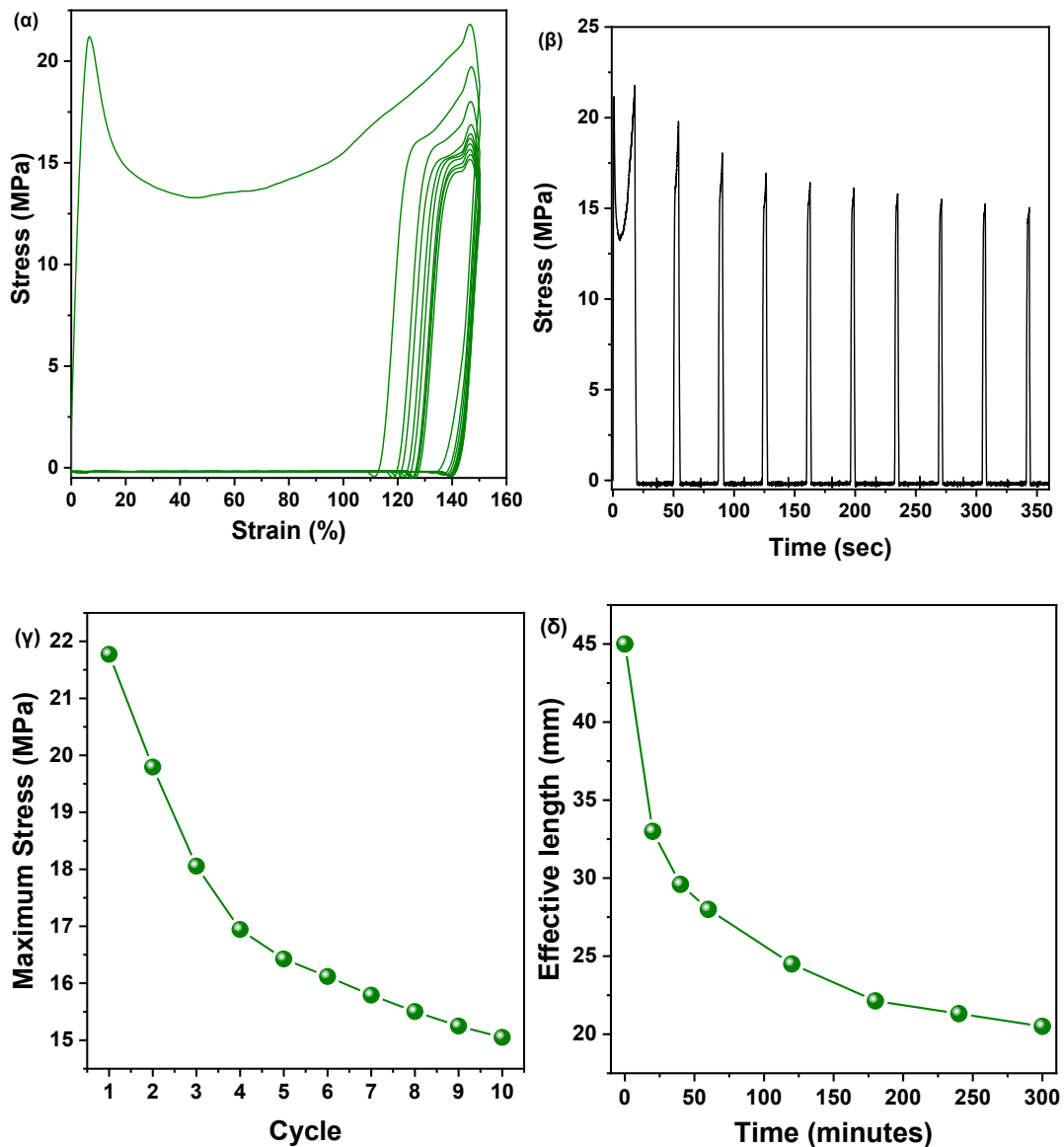
Σχήμα 68. Καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης του PHV.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο PHV παρουσίασε όλκιμη συμπεριφορά, απότομη αύξηση της τάσης σε χαμηλή τιμές τάσης και ελαστοπλαστική παραμόρφωση έως σημαντική αστοχία σε επιμήκυνση μεγαλύτερη από 300%. Το σημείο διαρροής εμφανίστηκε σε παραμόρφωση 7%, ενώ η αντοχή εφελκυσμού έφτασε τα 21,8 MPa. Ο εξαιρετικός συνδυασμός μεγάλης ανηγμένης επιμήκυνσης και εφελκυστικής αντοχής κατά τη θραύση καθιστά τον PHV ένα ελαστομερές υψηλής απόδοσης [177]. Επιπλέον, από την ελαστική περιοχή (Σχήμα 68), υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας στα 520 MPa, τιμή πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή που υπολογίστηκε μέσω του πειράματος νανοδιείσδυσης. Το PHT έχει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά εφελκυσμού, με πολύ μικρή επιμήκυνση. Ωστόσο, η αντοχή στον εφελκυσμό του PHT και του PHV είναι πολύ κοντά. Από την άλλη πλευρά, το PHF είναι πιο ελαστικό και έχει ομοιότητες με το PHV παρά τον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του και η εμφάνιση σημείου διαρροής καθώς και η τιμή ανηγμένης επιμήκυνσής του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό του βάρος. Η διαφορά στην ελαστικότητα των τερεφθαλικών πολυεστέρων με τα φουρανικά και βανιλικά ομόλογά τους προκαλείται από τη διαφορά στη συμμετρία των μονομερών τους. Πιο συγκεκριμένα, η συμμετρία του τερεφθαλικού οξέος επιτρέπει στις αλυσίδες του να ευθυγραμμίζονται και να συσσωρεύονται, ενώ τα ασύμμετρα τμήματα του FDCA και του VA εμποδίζουν να λάβει χώρα αυτό το φαινόμενο [178].

Παρόμοια μηχανική συμπεριφορά με τον PHV έχει παρατηρηθεί σε βιοβασισόμενα συμπολυμερή με 2,5-FDCA [177], [179]. Ωστόσο, αυτά τα θερμοπλαστικά ελαστομερή είναι συμπολυμερή με μακρύτερα μαλακά τμήματα, σε αντίθεση με τον PHV.

Για την περαιτέρω μελέτη της ελαστικότητας και της συμπεριφοράς ανάκτησης σχήματος του PHV, διεξήχθη δοκιμή φόρτισης-αποφόρτισης, διάρκειας 10 κύκλων, επιμήκυνσης 150%. Η καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης της κυκλικής μέτρησης παρατίθεται στο Σχήμα 69(α), ο βρόχος υστέρησης στο Σχήμα 69(β), ο μέγιστος αριθμός τάσης συναρτήσει του κύκλου στο Σχήμα 69(γ) και το ενεργό μήκος έναντι του χρόνου στο Σχήμα 69(δ).

Η υστέρηση είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται λόγω του διαφορετικού ρυθμού τάσεων και παραμορφώσεων. Ο βρόχος υστέρησης (Σχήμα 69(β)), που ισοδυναμεί με απώλεια ενέργειας, μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του αριθμού των κύκλων με αποτέλεσμα σχεδόν συμπίπτουσες τροχιές εφελκυσμού και ανάκτησης μέχρι τον 10^ο κύκλο. Το Σχήμα 69(β) δείχνει ότι όταν το δείγμα επαναφορτώνεται, η τάση που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής καταπόνησης μειώνεται σε κάθε κύκλο. Αυτό το φαινόμενο πυροδοτείται από μια συμπεριφορά μετριασμού της τάσης σε μικροσκοπικό επίπεδο. Κατά τη φόρτωση του δείγματος, οι δεσμοί καταστρέφονται σε μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να διασπώνται οι μοριακές αλυσίδες. Επιπλέον, αυτό το φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα τη μη ανακτήσιμη ενέργεια που καταναλώνεται ως πλαστική παραμόρφωση, η οποία υποστηρίζεται επίσης από τη σταδιακή πτώση της μέγιστης τάσης. Ωστόσο, αυτή η πτώση φαίνεται να σταθεροποιείται κατά τους τελευταίους κύκλους, υποδεικνύοντας ότι επιτυγχάνεται μια κατάσταση ισορροπίας με συνολική μείωση της τάξεως του 31% στη μέγιστη τάση.



Σχήμα 69. (α) Καμπύλη τάσης- ανηγμένης επιμήκυνσης κατά την κυκλική φόρτιση (β) Καμπύλη υστέρησης, (γ) Καμπύλη μέγιστης τάσης συναρτήσει του κύκλου φόρτισης και (δ) ενεργό μήκος συναρτήσει του χρόνου του PHV.

Ο ρυθμός ανάκτησης σχήματος (R_n) κατά τη διάρκεια 10 κύκλων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 11, υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 38:

$$R_n = \frac{L_m - L_n}{L_m - L_{n-1}} \times 100\% \quad (\text{Εξίσωση 38})$$

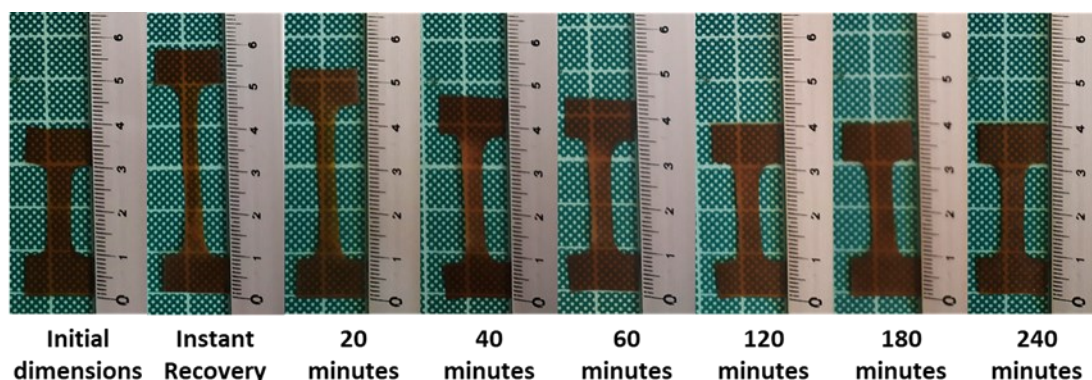
όπου L_m η δεδομένη μέγιστη τάση όπου διεξήχθη η δοκιμή, n ο αριθμός των κύκλων και L_n , L_{n-1} είναι η τάση μετά από έναν πλήρη κύκλο και αφού η ασκούμενη δύναμη έχει μηδενιστεί, αντίστοιχα. Όπως προέκυψε, η τιμή του R_n

ξεκινά από 76,92 % στον πρώτο κύκλο και σταδιακά αυξάνεται σχεδόν σε 100 %, υποδηλώνοντας πλήρη ανάκτηση και εξάλειψη των φαινομένων τριβής στους τελευταίους κύκλους, σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [180]. Η μεγάλη διαφορά του R_n μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου κύκλου είναι συνηθισμένο φαινόμενο στα θερμοπλαστικά με συμπεριφορά ανάκτησης σχήματος και σχετίζεται με το ιστορικό επεξεργασίας του δείγματος [181].

Πίνακας 11. Ρυθμός ανάκτησης σχήματος R_n ως προς τον κύκλο φόρτωσης.

Cycle	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R_n	76.92	90.00	94.44	97.65	98.8	98.9	99.01	99.63	99.88

Σε επόμενο στάδιο, οπτικοποιήθηκε η ικανότητα ανάκτησης σχήματος του PHV, η οποία παρατηρήθηκε αρχικώς με το πέρας των πειραμάτων εφελκυσμού. Πιο συγκεκριμένα, ένα δείγμα τεντώθηκε έως επιμήκυνση 150% και στη συνέχεια αποδεσμεύθηκε και αφέθηκε να ηρεμήσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το ενεργό μήκος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα παχύμετρο υψηλής ακριβείας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συναρτήσει του χρόνου στο Σχήμα 69(δ). Όπως προέκυψε, το δείγμα PHV εμφάνισε αξιοσημείωτο σχήμα ανάκτησης με στιγμιαία ανάκτηση από 50 έως 45 mm, ακολουθούμενη από απότομο ρυθμό ανάκτησης κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15. Στη συνέχεια, η καμπύλη μηδενίζεται και το δείγμα τελικά συρρικνώνεται στο αρχικό πραγματικό μήκος των 20 mm μετά από 5 ώρες.

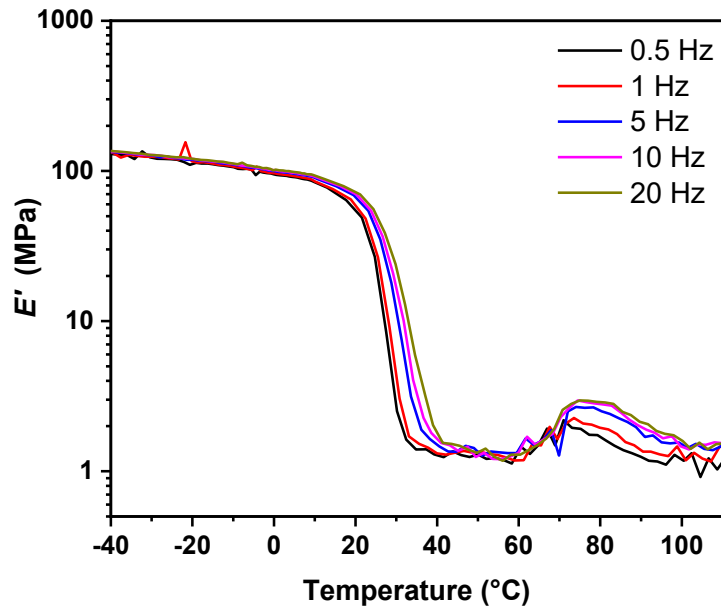


Εικόνα 15. Ανάκτηση σχήματος του PHV με την πάροδο του χρόνου.

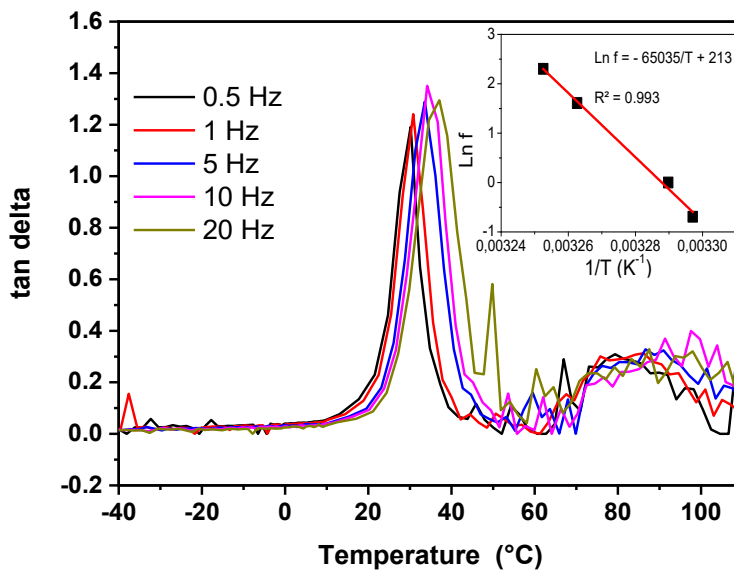
Συμπερασματικά, μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο PHV έχει την ικανότητα να ανακτά το αρχικό του σχήμα σε $T < T_g$, χωρίς κανένα εξωτερικό ερέθισμα. Συνήθως, για να εκδηλώσουν οι πολυ(αιθέρες-εστέρες) συμπεριφορά μνήμης σχήματος απαιτείται ένα εξωτερικό ερέθισμα που μπορεί να είναι είτε η T_g είτε χαμηλής θερμοκρασίας τήξης [181]. Τα περισσότερα θερμοπλαστικά ελαστομερή πολυ(αιθέρα-εστέρα) με θερμικά επαγόμενη μνήμη σχήματος, περιέχουν άκαμπτα, ημικρυσταλλικό τμήματα που δρουν ως φυσικοί σταυροδεσμοί και ένα άμορφο τμήμα με χαμηλή T_g που προσδίδει την ανάκτηση και την απορρόφηση ενέργειας [182], [183]. Καθώς ο PHV δεν περιέχει κρυσταλλικές περιοχές, η ικανότητα του να ανακτά το σχήμα του μπορεί να αποδοθεί στην ελαστικότητα λόγω εντροπίας, η οποία είναι μία συμπεριφορά τύπου ελατηρίου των αλυσίδων του, προκαλούμενη από την σταθερότητα της εντροπίας στην ισορροπία. Ο PHV είναι ένα ελαστομερές λόγω της ευκαμψίας της μακριάς αλειφατικής του αλυσίδας, η οποία περιέχει πολλούς δεσμούς C-C που μπορούν να περιστραφούν ελεύθερα, της παρουσίας του εστερικού δεσμού που έχει ένα χαμηλό φράγμα περιστροφής και του μεθόξυ-υποκαταστάτη του βενζοϊκού δακτυλίου που εμποδίζει τη συσώρευση και την κρυστάλλωση του αρωματικού τμήματος. Απουσία τάσης, ο PHV είναι άμορφος και αποτελείται από τυχαία περιελιγμένες αλυσίδες. Σε αυτή την κατάσταση, η εντροπία είναι υψηλή, επομένως είναι πιο σταθερή. Όταν εφαρμόζεται τάση, εμφανίζεται ελαστική παραμόρφωση και τα «πηνία» αρχίζουν να ξετυλίγονται, μέχρι να επιμηκυνθούν, με ταυτόχρονη μείωση της εντροπίας (λιγότερο πιθανή κατάσταση). Αυτή η μείωση της εντροπίας της διαμόρφωσης προκαλεί μια δύναμη ανάσυρσης, χαρακτηριστικό των εντροπικών συστημάτων τύπου ελατηρίου [178].

Για να προσδιοριστούν πλήρως οι μηχανικές ιδιότητες του PHV, μελετήθηκε η θερμομηχανική του συμπεριφορά με χρήση της τεχνικής DMA. Πιο συγκεκριμένα, οι σαρώσεις DMA πολλαπλών συχνοτήτων του PHV φαίνονται στο Σχήμα 70. Το Σχήμα 70 δείχνει το μέτρο αποθήκευσης του PHV που λαμβάνεται σε διαφορετικές συχνοτήτες. Η πτώση περίπου δύο δεκαδικών μεταξύ 10 °C και 50 °C αντιστοιχεί στη συνεργατική α -χαλάρωση του PHV που συνήθως σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση. Στην υαλώδη κατάσταση, δηλ. για $T < 10$ °C, το μέτρο αποθήκευσης του PHV είναι περίπου 100 MPa, τιμή που έρχεται σε συμφωνία με την εύκαμπτη φύση

του. Η υαλώδης μετάβαση- που είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται από τη συχνότητα - μετατοπίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία όταν αυξάνεται η συχνότητα της μηχανικής πρόκλησης. Το Σχήμα 71 δείχνει τις καμπύλες $\tan\delta$ που λαμβάνονται για τις διαφορετικές συχνότητες. Το μέγιστο της κύριας κορυφής $\tan\delta$ μπορεί να συσχετιστεί με τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου του PHV. Εφαρμόζοντας την εξίσωση του Arrhenius, η φαινομενική ενεργοποίηση της μετάβασης υάλου μπορεί να υπολογιστεί σχεδιάζοντας τον λογάριθμο της συχνότητας ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου. Η γραφική παράσταση Arrhenius για συχνότητες που λαμβάνονται μεταξύ 0,5 και 10 Hz δίνει μια πολύ καλή γραμμική προσαρμογή – με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0,993$ (που φαίνεται στο ένθετο του Σχήμα 71) και οδήγησε σε μια φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης 541 ± 25 KJ/mol. Το φράγμα ενεργοποίησης που βρέθηκε ελαφρώς υψηλότερο από αυτά που βρέθηκαν για το PET (432 KJ/mol) που είναι πολύ πιο άκαμπτος πολυεστέρας σε σύγκριση με τον PHV. Αυτό το σχετικά υψηλό φράγμα που απαιτείται για την έναρξη της διαδικασίας α-χαλάρωσης υποδεικνύει ότι οι αλυσίδες PHV στην άμορφη κατάσταση βρίσκονται σε μια θερμοδυναμικά σταθερή διαμόρφωση που χαρακτηρίζεται από υψηλή εντροπία. Αυτό είναι σε καλή συμφωνία με την προαναφερθείσα συμπεριφορά μνήμης σχήματος του PHV που πιστοποιεί σταθερή θερμοδυναμική κατάσταση για άμορφες περιελιγμένες αλυσίδες.



Σχήμα 70. Σαρώσεις DMA πολλαπλών συχνοτήτων του PHV.

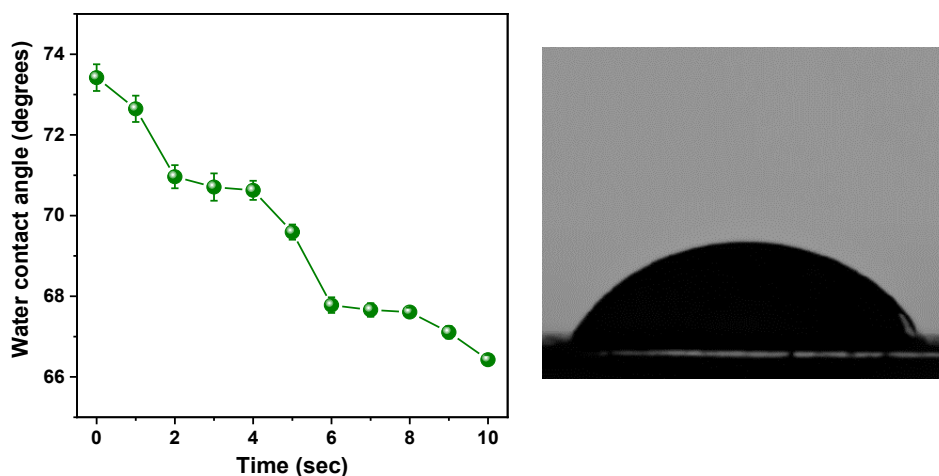


Σχήμα 71. Καμπύλες $\tan\delta$ που λαμβάνονται για τις διαφορετικές συχνότητες στο PHV.

Τέλος, καθώς η γνώση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του υλικού και του νερού είναι υψίστης σημασίας για τις εφαρμογές συσκευασίας, μελετήθηκε η υδροφιλικότητα του PHV μέσω της μέτρησης γωνίας επαφής. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 72(α), το PHV παρουσιάζει ένα υδρόφιλο προφίλ, καθώς η μέση γωνία επαφής είναι $< 90^\circ$ και μειώνεται με το χρόνο επαφής. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην εστερική ομάδα, καθώς τα άτομα οξυγόνου μπορούν να

[158]

σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Μετά από 10 δευτερόλεπτα, η γωνία επαφής μεταξύ της σταγόνας νερού και της επιφάνειας του υλικού σταθεροποιήθηκε, όπως φαίνεται στο Σχήμα 72(β). Ο υδρόφιλος χαρακτήρας του PHV, σε συνδυασμό με την αξιοσημείωτη ελαστικότητα και την ανάκτηση σχήματος, το καθιστά αξιόλογο υποψήφιο για εφαρμογές ιστομηχανικής ή 3D εκτύπωσης.



Σχήμα 72. (α) Μεταβολή της γωνίας επαφής συναρτήσει του χρόνου, (β) απεικόνιση του πειράματος μέτρησης γωνίας επαφής σε χρόνο $t = 10$ sec.

8.7 Πολυ(βανιλικός οκτυλενεστέρας) (POctV)

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, μελετήθηκε επιπρόσθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της εστεροποίησης στο μοριακό βάρος και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για το λόγο αυτό, κατά τη σύνθεση του πολυ(βανιλικού οκτυλενεστέρα), 10 g 4-(8-οξυοκτόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη $Ti(OBu)_4$ (TBT) προστέθηκαν κάθε φορά στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N_2 εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 4 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία (180, 190 °C και 200 °C), υπό ροή N_2 (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε

περαιτέρω στους 230 °C και 240 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

Οι ομοπολυεστέρες που προέκυψαν ήταν στερεά ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμές $[\eta] = 0,25, 0,32$ και $0,37$ dL/g και τιμή μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ίση με 3200, 5200 και 6400 g/mol (SEC) (Πίνακας 12). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο δείκτης πολυδιασποράς κυμαίνεται μεταξύ 2,2-2,8, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία, σε κάθε περίπτωση, ολιγομερών στον τελικό ομοπολυεστέρα.

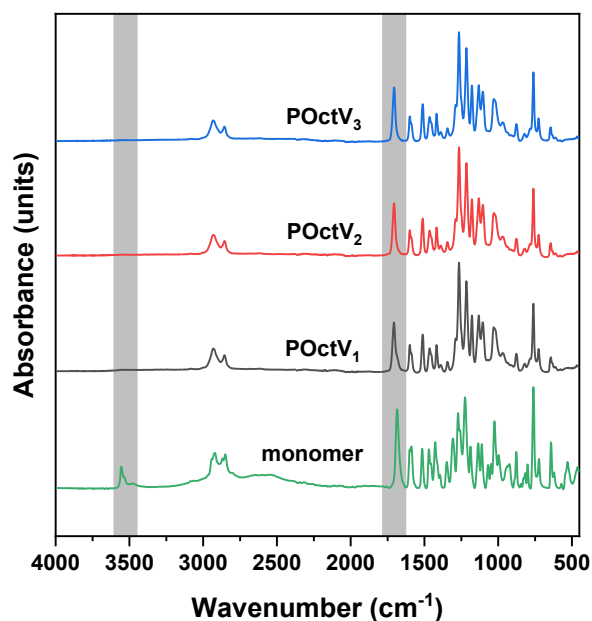
Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η σύνθεση του μονομερούς όσο και των ομοπολυεστέρων πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της εστεροποίησης στο μοριακό βάρος και τις ιδιότητες του τελικού ομοπολυεστέρα.

Πίνακας 12. Τιμές εσωτερικού ξώδους και μοριακού βάρους των ομοπολυεστέρων POctV.

Δείγμα	T_{ϵ} (°C)	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)	\bar{D}
POctV ₁	180	0,25	3200	7100	5000	2,2
POctV ₂	190	0,32	5200	14900	10600	2,8
POctV ₃	200	0,37	6400	16800	14000	2,6

Η επιτυχία της αντίδρασης πολυμερισμού μελετήθηκε αρχικά μέσω της τεχνικής FTIR. Τα φάσματα των τριών ομοπολυεστέρων καθώς και του αρχικού μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 73. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, το μονομερές εμφανίζει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στους $3350-3500$ cm^{-1} , οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H του αλειφατικού τμήματος, δύο ξεχωριστές ζώνες στους $2600-3000$ cm^{-1} , λόγω των δονήσεων τάσης των δεσμευμένων, μέσω δεσμών υδρογόνου, ομάδων O-H του καρβοξυλικού οξέος και μιας οξείας κορυφής απορρόφησης στους 1677 cm^{-1} , που συνδέεται με τη

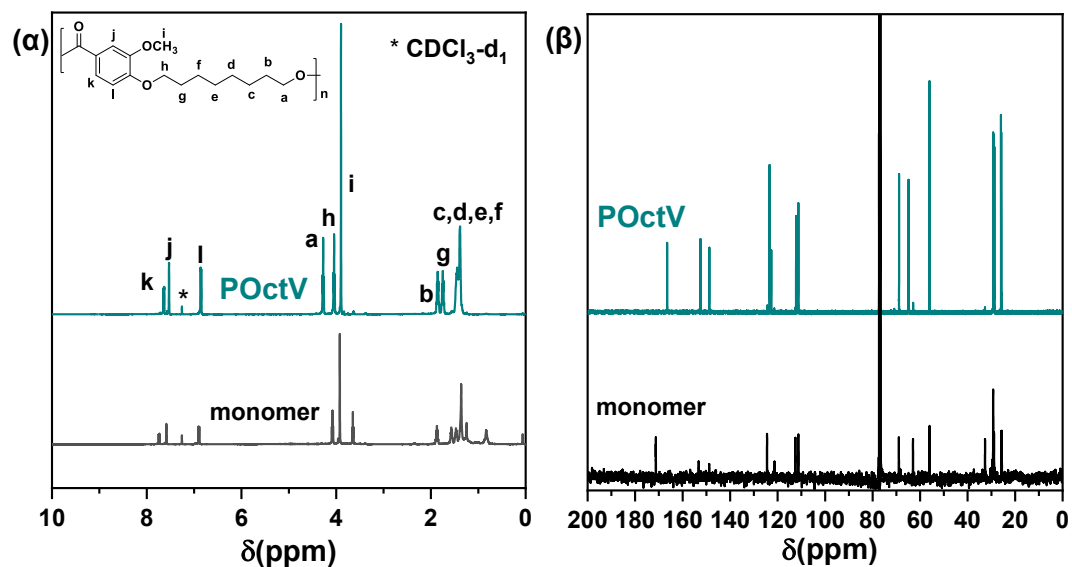
δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος [184]. Η εμφανής μείωση στις ζώνες O-H, συνοδευόμενη από τη μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του δεσμού C=O σε υψηλότερες τιμές απορρόφησης, στα φάσματα των ομοπολυεστέρων, επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση τους. Η περαιτέρω μετατόπιση της προαναφερόμενης κορυφής στο φάσμα του POctV₃, οδηγεί έμμεσα στο συμπέρασμα της απόκτησης ομοπολυεστέρα μεγαλύτερου μοριακού βάρους.



Σχήμα 73. Φάσματα FTIR των POctV διαφορετικού μοριακού βάρους και του αρχικού μονομερούς.

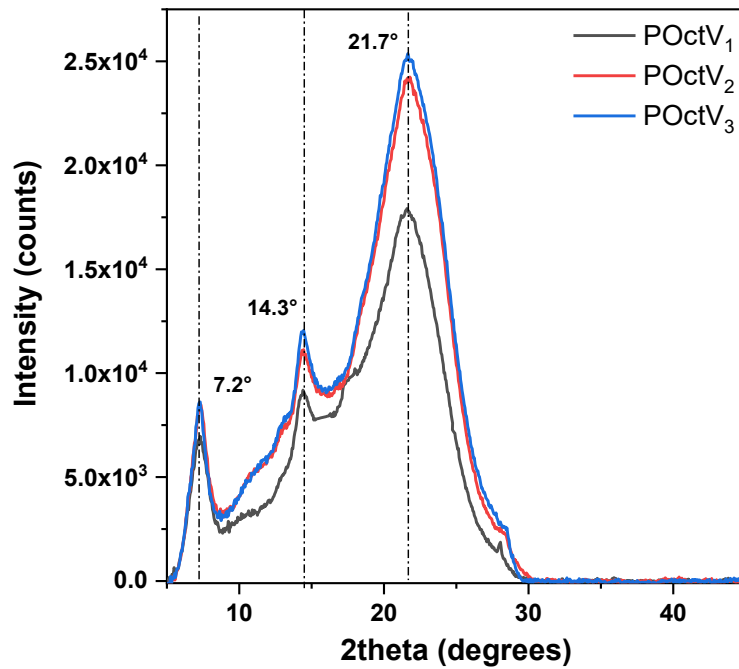
Ο επιτυχής πολυμερισμός του 4-(8-υδροξυόκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος υποστηρίχθηκε περαιτέρω μέσω της φασματοσκοπίας NMR. Τα φάσματα ¹H NMR και ¹³C NMR των ομοπολυμερών POctV και του αντίστοιχου μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 74. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στο φάσμα ¹H NMR το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου-CH₂OH μετατοπίζεται από 3,64 ppm σε 4,27 ppm (CH₂,a). Αυτές οι παρατηρήσεις επαληθεύτηκαν περαιτέρω από τα φάσματα ¹³C NMR, όπου η παρουσία μιας κορυφής στα 166,7 ppm, που αντιστοιχεί σε έναν άνθρακα εστέρα σε συνδυασμό με την απουσία της κορυφής καρβοξυλικού οξέος στα 171,3 ppm, επιβεβαιώνει το σχηματισμό του POctV. Επιπλέον, ο άνθρακας της ομάδας μεθυλενίου -CH₂OH

μετατοπίζεται προς τα κάτω (από 62,7 σε 65,4 ppm) ως αποτέλεσμα του σχηματισμού του εστερικού δεσμού (C,a).



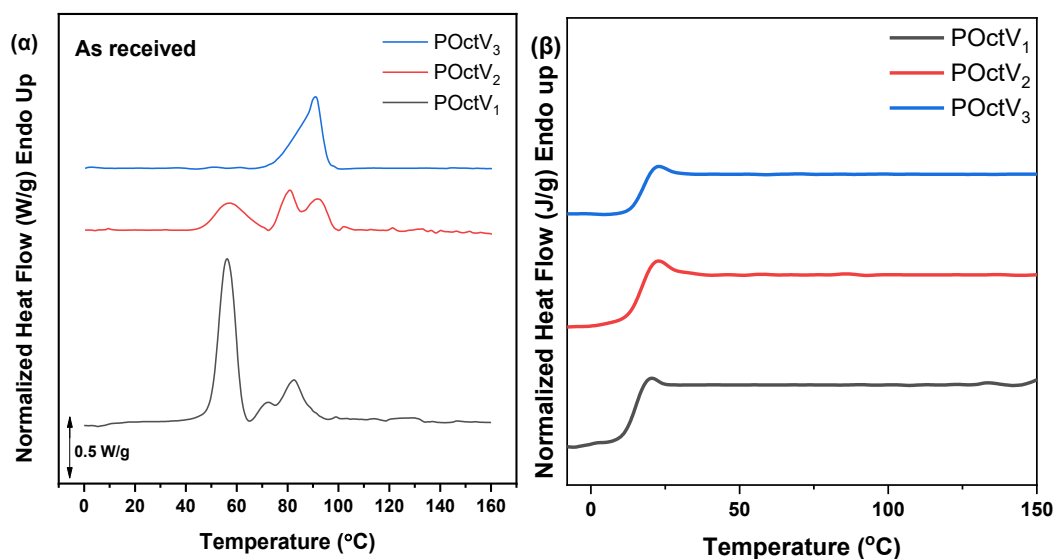
Σχήμα 74. Φάσματα (α) ¹H NMR και (β) ¹³C NMR των ομοπολυμερών POctV και του αντίστοιχου μονομερούς.

Η κρυσταλλική κατάσταση των συντιθέμενων πολυεστέρων μελετήθηκε μέσω της τεχνικής XRD (Σχήμα 75). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε όλα τα κρυσταλλογράφημα παρατηρείται η εμφάνιση κρυσταλλικών κορυφών περίθλασης στις $2\theta = 5^\circ$, 16° και 22° , η ένταση των οποίων αυξάνεται αυξανόμενου του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας κάθε πολυεστέρα υπολογίστηκε μέσω της Εξίσωσης 32. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενης της τιμής του μοριακού βάρους, αυξάνεται και ο X_c .



Σχήμα 75. Κρυσταλλογραφήματα XRD των πολυεστέρων POctV.

Οι θερμικές μεταβάσεις των ομοπολυεστέρων POctV προσδιορίστηκαν με την τεχνική DSC. Τα διαγράμματα και των τριών υλικών, τόσο στην ημικρυσταλλική όσο και στην άμορφη κατάσταση, παρουσιάζονται στο Σχήμα 76. Όπως φαίνεται, αυξανόμενου του μοριακού βάρους η κορυφή της τήξης μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 76(α)). Επιπλέον, στα δείγματα POctV₁ και POctV₂ παρατηρείται η ύπαρξη πολλαπλών κορυφών τήξης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας στο τελικό υλικό. Αντιθέτως, στο δείγμα POctV₃ εμφανίστηκε μία ενιαία κορυφή τήξης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χρήση υψηλής θερμοκρασίας στο στάδιο της εστεροποίησης, οδηγεί σε κρυστάλλους υψηλότερης σταθερότητας και ενός μόνο τύπου. Αναφορά με τις σαρώσεις θέρμανσης μετά από απότομη ψύξη, παρατηρείται και στους τρεις πολυεστέρες μόνο T_g , του οποίου η τιμή αυξάνεται, αυξανόμενου του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά των υλικών κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/min. Όπως προέκυψε, κανένα από τα υλικά δεν εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης. Οι τιμές των θερμικών μεταβάσεων στις οποίες υπόκεινται οι ομοπολυεστέρες POctV παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 13.



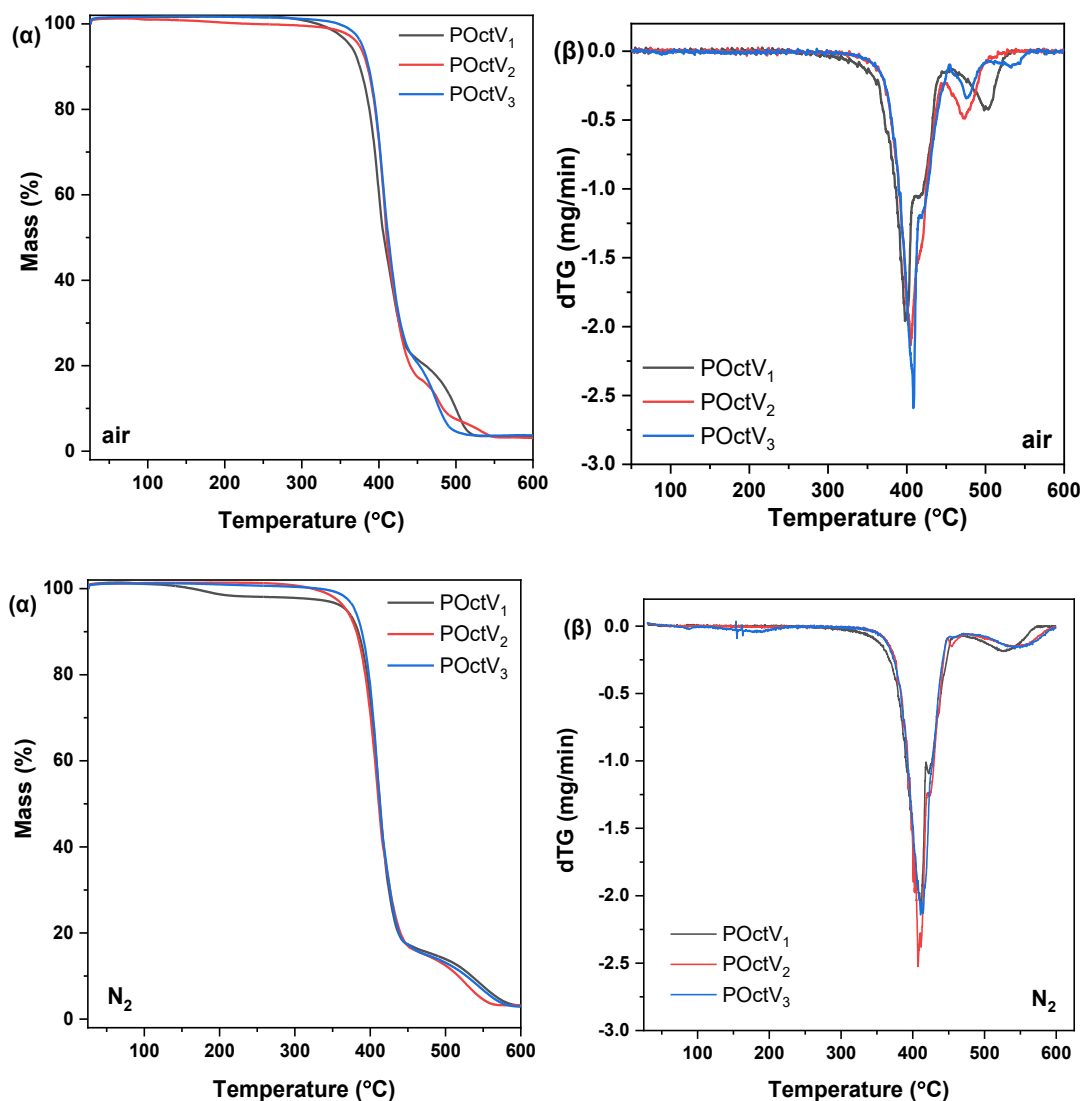
Σχήμα 76. Θερμογράμματα DSC (α) και (β) των ομοπολυεστέρων POctV.

Πίνακας 13. Τιμές των θερμικών μεταβάσεων των ομοπολυμερών POctV.

Δείγμα	As received			Quenched
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _g (°C)
POctV ₁	56,4	72,4	82,1	15,2
POctV ₂	57,3	80,6	91,2	16,8
POctV ₃	-	-	91,4	17,1

Η θερμική σταθερότητα των ομοπολυεστέρων POctV, μελετήθηκε μέσω της τεχνικής TGA. Η μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε υπό δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες, αερίου αζώτου και ατμοσφαιρικού αέρα, με σκοπό την οπτικοποίηση όλων των φαινομένων στα οποία υποβάλλεται το κάθε υλικό. Τα διαγράμματα TGA παρατίθενται στο Σχήμα 77. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, και τα τρία υλικά παραμένουν θερμικά σταθερά για θερμοκρασίες < 350 °C. Όλες οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης παρατίθενται στον Πίνακας 14. Επιπλέον, από τα διαγράμματα dTG μπορεί να παρατηρηθεί ότι η θερμοοξειδωτική διάσπαση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων το πρώτο συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών 350-440 °C και σχετίζεται με την τυχαία σχάση του εστερικού

δεσμού και το δεύτερο (450-550 °C) μπορεί να αποδοθεί στην διεργασία της αποκαρβοξυλίωσης.



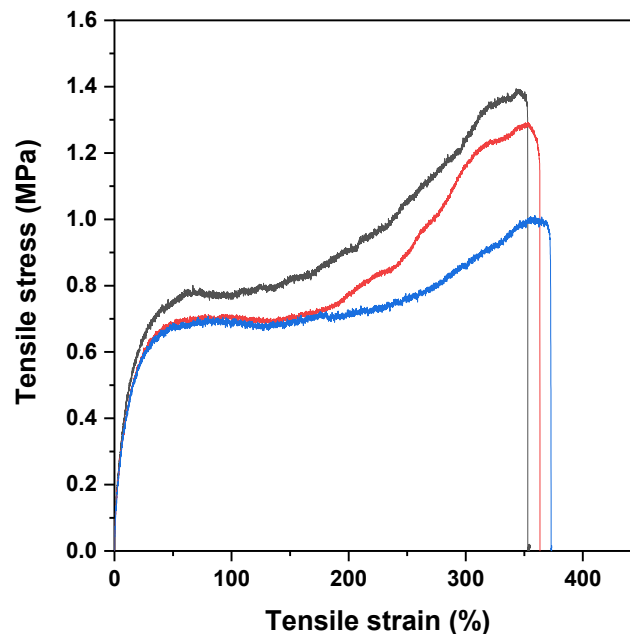
Σχήμα 77. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας των ομοπολυεστέρων POctV.

Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης των πολυεστέρων POctV.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)		T _{d,5%} (°C)		T _{d,max} (°C)		Υπόλειμμα (%)	
	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air
POctV ₁	276	344	368	362	408	400	2,8	3,11
POctV ₂	366	354	369	374	411	406	3,1	3,49

POctV₃	368	367	379	378	413	411	3,2	3,74
--------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Επιπλέον, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων POctV και συγκεκριμένα η αντοχή στον εφελκυσμό. Πιο συγκεκριμένα, προετοιμάστηκαν φιλμ πάχους 0,5 χιλιοστών με τη χρήση θερμοπρέσσας σε θερμοκρασία 100 °C και πίεση 100mbar. Κατά την προετοιμασία δειγμάτων κατάλληλων για τη δοκιμή εφελκυσμού, τα φιλμ των πολυεστέρων POctV₁ και POctV₂ δε διατήρησαν το σχήμα τους, λόγω του χαμηλού τους T_g, με αποτέλεσμα την αδυναμία παραλαβής δοκιμών. Στην περίπτωση του POctV₃, οι καμπύλες τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης παρατίθενται στο Σχήμα 78 και οι χαρακτηριστικές τιμές των μηχανικών του ιδιοτήτων παρουσιάζονται στον Πίνακας 15. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο POctV είναι ένας πολυεστέρας που εμφανίζει προφίλ ελαστομερούς, με μέση τιμή τάσης στο σημείο θραύσης ίση με 1.2 ± 0.2 MPa και μέση τιμή ανηγμένης επιμήκυνσης ίση με 362.3 ± 7.8 %. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μακριά αλειφατική αλυσίδα που περιέχει στο μορίο του ο POctV, η οποία προσδίδει ελαστικότητα στο τελικό πολυμερές.



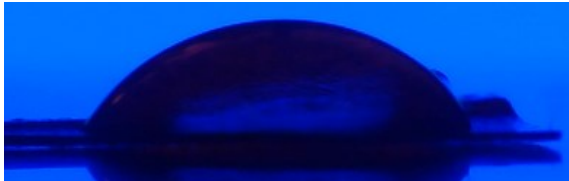
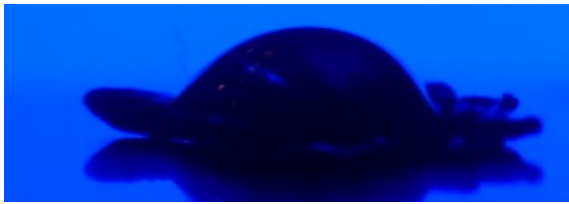
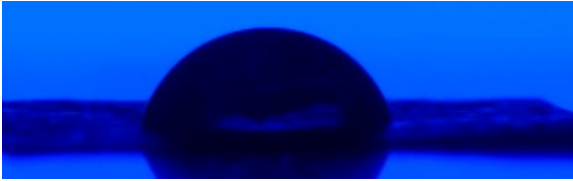
Σχήμα 78. Καμπύλες τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης του POctV₃.

Πίνακας 15. Πίνακας τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων του POctV₃.

Δείγμα	Τάση στο σημείο θραύσης (MPa)	Τάση στο όριο διαρροής (MPa)	Ανηγγμένη επιμήκυνση στο σημείο θραύσης (%)
POctV ₃	1.2 ± 0.2	0.72±0.05	362.3 ± 7.8

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της υδρόφιλου χαρακτήρα των ομοπολυεστέρων POctV. Οι τιμές των γωνιών επαφής καθώς και απεικονίσεις των αντίστοιχων μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 16. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε κάθε περίπτωση προκύπτουν τιμές μικρότερες των 90°, υποδηλώνοντας τον υδρόφιλο χαρακτήρα των ομοπολυμερών POctV. Επιπλέον, αυξανόμενου του μοριακού βάρους του ομοπολυεστέρα προκύπτει μεγαλύτερη τιμή γωνίας επαφής με το νερό. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι ελεύθερες υδροξυλομάδες, οι οποίες δύναται να σχηματίσουν δεσμούς με το νερό, μειώνονται αυξανόμενου του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Επιπλέον, η τιμή της γωνίας επαφής που προκύπτει για τον POctV₃ παρουσιάζεται ελαφρώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με τον PHV. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό των μη πολικών αλκυλενομάδων που περιέχει ο POctV₃ στη μακρομοριακή του αλυσίδα.

Πίνακας 16. Τιμές γωνίας επαφής και απεικονίσεις των μετρήσεων των ομοπολυμερών POctV.

Δείγμα	Τιμή γωνίας επαφής (°)	
POctV ₁	52.3 ± 1.8	
POctV ₂	57.1 ± 0.9	
POctV ₃	66.5 ± 0.6	

8.8 Πολυ(βανιλικός ενυλενεστέρας) (PNonV)

Η σύνθεση του πολυ(βανιλικού ενυλενεστέρα) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(9-οξυενόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη $Ti(OBu)_4$ (TBT) εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N_2 εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 4 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 200 °C, υπό ροή N_2 (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 230 °C και 240 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

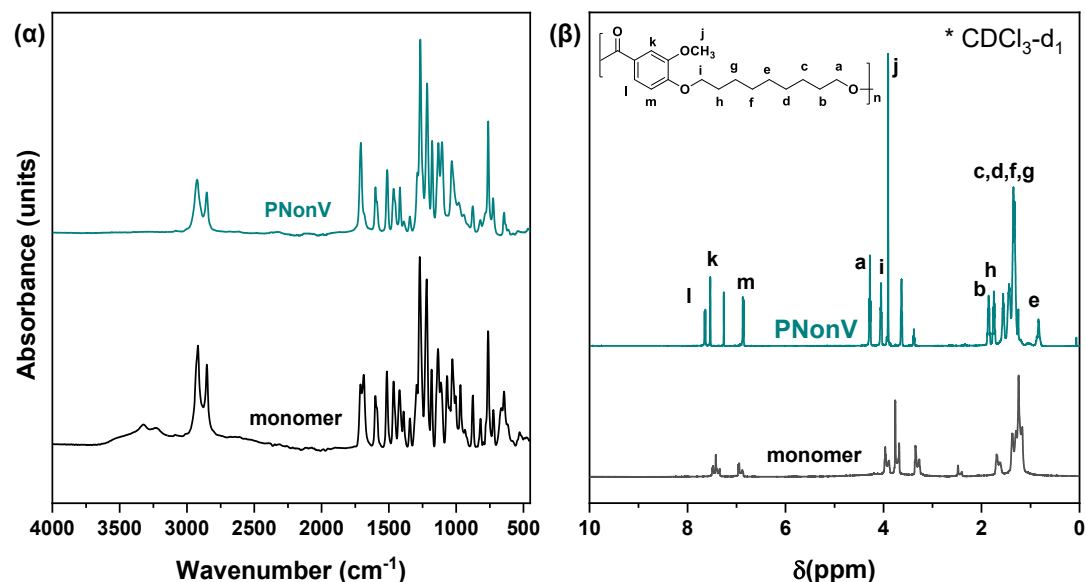
Ο πολυεστέρας που παραλήφθηκε ήταν στερεό ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμή $[\eta] = 0,22$ dL/g και $\overline{M}_n = 4400$ g/mol. Όλες οι χαρακτηριστικές τιμές του μοριακού βάρους του PNV παρατίθενται στον Πίνακα 17. Οι χαμηλές τιμές του εσωτερικού ιξώδους και του μοριακού βάρους, μπορούν να αποδοθούν στη σχετικά χαμηλή καθαρότητα της 9-χλωρο-1-ενανόλης (97%) που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση του μονομερούς.

Πίνακας 17. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PNV (GPC).

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)
PNonV	0,25	3200	7100	5000

Για την επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης του PNonV, το υλικό χαρακτηρίστηκε μέσω FTIR και NMR. Αρχικά, τα φάσματα FTIR του PNonV, καθώς και του αρχικού μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 79. Όπως παρατηρείται, η μείωση της έντασης των κορυφών απορρόφησης που σχετίζονται με τη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλομάδων, σε συνδυασμό με τη μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του οξέος σε υψηλότερες τιμές, υποδηλώνει το σχηματισμό του εστέρα και κατ' επέκταση τον επιτυχημένο πολυμερισμό του αρχικού μονομερούς. Ο επιτυχής πολυμερισμός του 4-(9-υδροξυενόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος

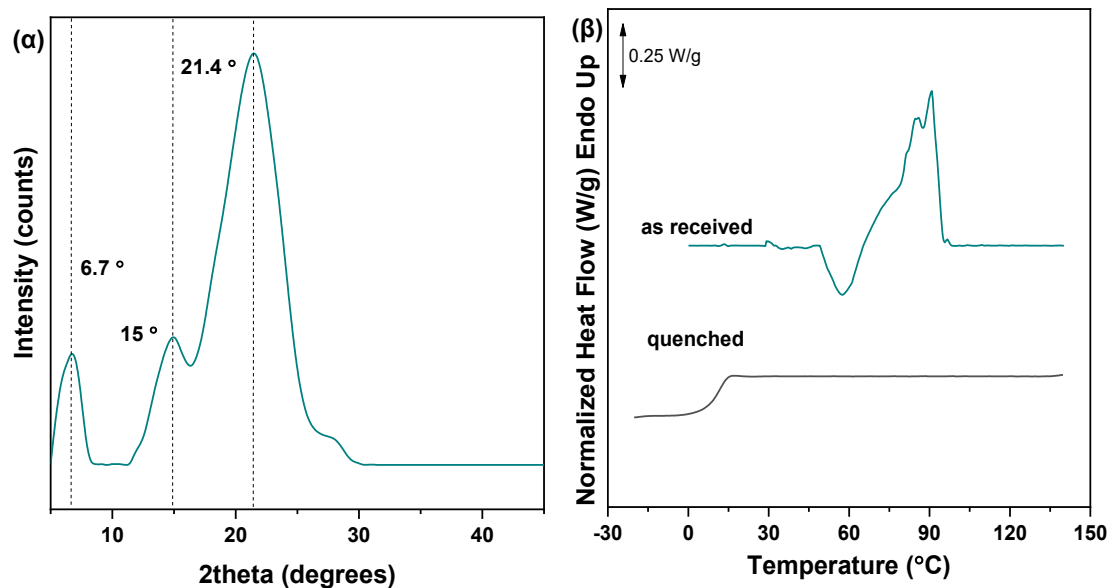
υποστηρίχθηκε περαιτέρω μέσω της φασματοσκοπίας NMR. Τα φάσματα ^1H NMR του PNonV και του αντίστοιχου μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 79. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στο φάσμα ^1H NMR το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου- CH_2OH μετατοπίζεται από 3,64 ppm σε 4,27 ppm (CH_2, a).



Σχήμα 79. (α) Φάσματα FTIR του PNonV και του αρχικού μονομερούς και (β) ^1H NMR του PNonV και του αρχικού μονομερούς.

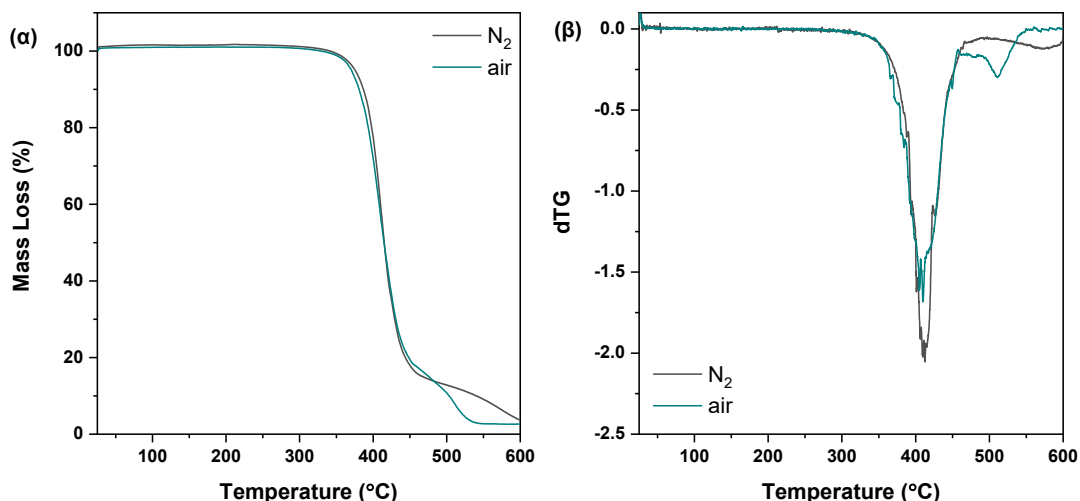
Η κρυσταλλική κατάσταση του PNonV μελετήθηκε με τη λήψη κρυσταλλογραφήματος XRD (Σχήμα 80(α)). Πιο συγκεκριμένα, το υλικό ανακρυσταλλώθηκε και μετρήθηκε υπό σπογγώδη μορφή. Όπως προέκυψε, ο PNonV εμφανίζεται ως ημικρυσταλλικό πολυμερές, με κρυσταλλικές κορυφές περίθλασης σε $2\theta = 6,7, 15$ και $21,4^\circ$.

Οι θερμικές μεταβάσεις του PNonV μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής DSC και τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο Σχήμα 80. Πιο συγκεκριμένα, ο PNonV εμφανίζει μία διπλή κορυφή τήξης σε θερμοκρασίες $T_{m1} = 85.8^\circ\text{C}$ και $T_{m2} = 91.4^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια το δείγμα ψύχθηκε απότομα και κατά την επακόλουθη θέρμανση υποδεικνύει $T_g = 10,4^\circ\text{C}$, ενώ δεν εμφανίζει κορυφή τήξης ή ψυχρής κρυστάλλωσης. Τέλος, ο PNonV δεν εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη του από το τήγμα με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$.



Σχήμα 80. (α) Διάγραμμα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PNV όπως παραλήφθηκε από την αντίδραση και μετά από απότομη ψύξη.

Τέλος, μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα του PNonV με τη χρήση της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Οι καμπύλες TGA και dTG συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα παρατίθενται στο Σχήμα 81. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Όπως παρατηρείται, πρόκειται για έναν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες πολυεστέρα που παρουσιάζει απώλεια μάζας άνω του 5% σε θερμοκρασίες < 375 °C. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε ατμόσφαιρα αέρα η αποικοδόμηση του πολυεστέρα επιταχύνεται, καθώς συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και περιλαμβάνει το στάδιο της οξείδωσης, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες > 500 °C (Σχήμα 81).



Σχήμα 81. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσεως του χρόνου του PNonV.

Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PNonV.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)		T _{d,5%} (°C)		T _{d,max} (°C)		Υπόλειμμα (%)	
	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air
PNonV	361,8	357,5	375,3	370,5	411	409	3,7	2,2

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χαμηλή τιμή T_g που εμφανίζει ο PNonV, οδήγησε στην προετοιμασία μη σταθερού μεγέθους φιλμ, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μελέτη τόσο των μηχανικών του χαρακτηριστικών, όσο και του υδρόφιλου χαρακτήρα του.

8.9 Πολυ(βανιλικός δεκυλενεστέρας) (PDecV)

Ο πολυ(βανιλικός δεκυλενεστέρας) (PDecV) συντέθηκε μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(10-οξυδεκοξυ)-3 μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη Ti(OBu)₄ (TBT) εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού-αερίου N₂ εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 4 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 200 °C, υπό ροή N₂ (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας

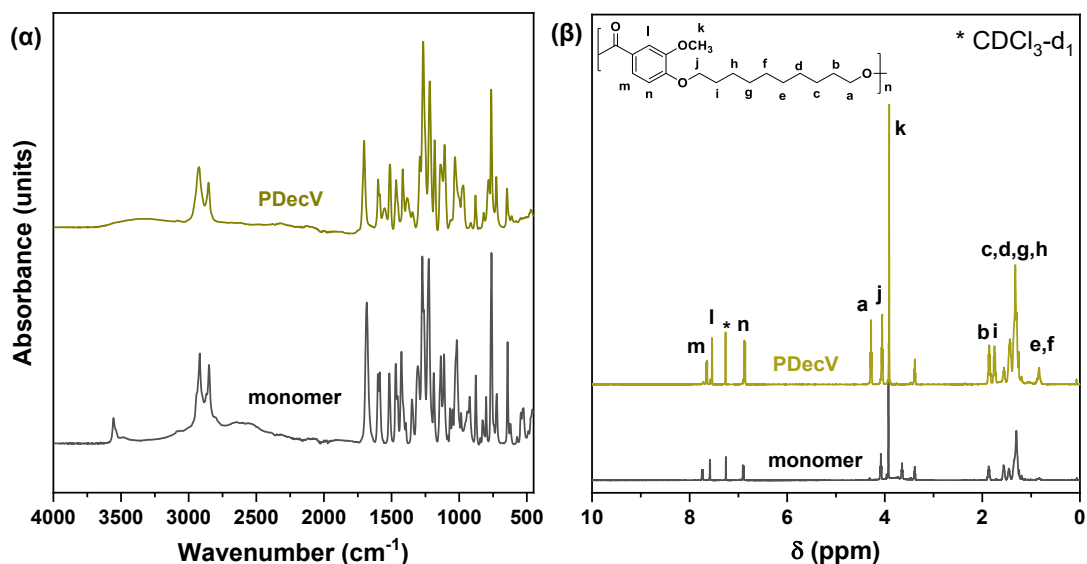
ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 230 °C και 240 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

Το υλικό που προέκυψε ήταν στερεό, ανοιχτού καφέ χρώματος και μαλακής υφής, με τιμή $[\eta] = 0.49$ dL/g και τιμή $M_n = 6400$ g/mol. Αναλυτικά, οι τιμές που σχετίζονται με το μοριακό βάρος του PUndV παρατίθενται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PDecV.

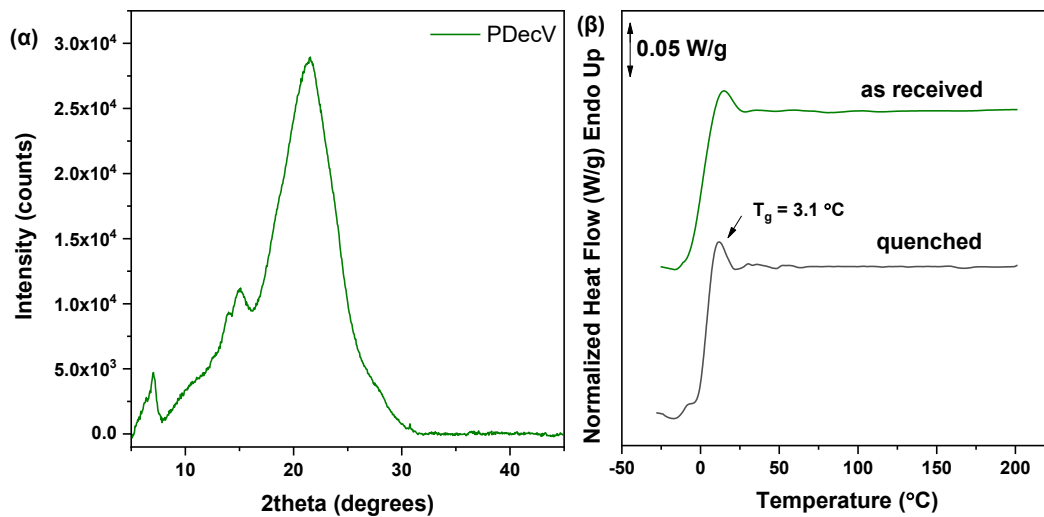
Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)	\bar{D}
PDecV	0.49	2600	6300	4400	2.4

Η επιτυχία της σύνθεσης του PDecV μελετήθηκε με τη χρήση των τεχνικών FTIR και NMR. Τα φάσματα FTIR του PDecV καθώς και του αρχικού μονομερούς παρουσιάζονται στο Σχήμα 82(α). Η μετατόπιση της κορυφής απορρόφηση στους 1720 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος σε υψηλότερες τιμές σε συνδυασμό με την μείωση της έντασης της κορυφής απορρόφησης στους $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλίων της αλειφατικής περιοχής του μονομερούς, επιβεβαιώνει τον επιτυχή πολυμερισμό. Επιπλέον ένδειξη του επιτυχούς πολυμερισμού παρέχεται μέσω της λήψης φασμάτων NMR (Σχήμα 82(β)). Όπως προέκυψε, η μετατόπιση των πρωτονίων -O-CH₂ (CH_{2,a}), λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου, στο φάσμα ¹H NMR από 3,66 ppm σε 4,29 ppm αποτελεί ισχυρή απόδειξη της επιτυχούς παραλαβής του επιθυμητού υλικού. Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση του σήματος απορρόφησης των γειτονικών -CH₂ πρωτονίων σε υψηλότερες τιμές ppm.



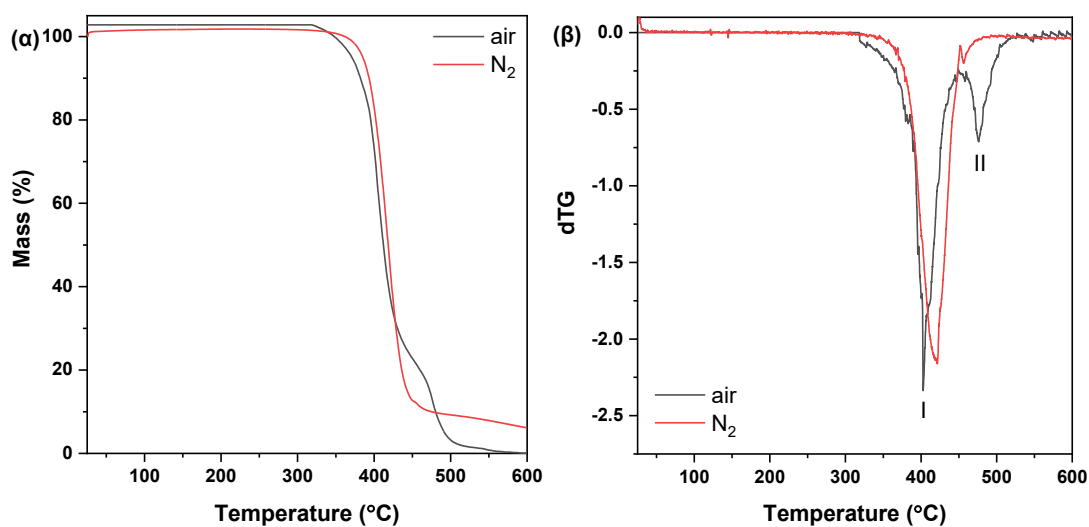
Σχήμα 82. Φάσματα FTIR των PDecV και του αρχικού μονομερούς και (β) ^1H NMR και του PDecV και του αρχικού μονομερούς.

Η κρυσταλλική κατάσταση του PDecV μελετήθηκε μέσω της τεχνικής XRD. Το αντίστοιχο κρυσταλλογράφημα παρατίθενται στο Σχήμα 83(α). Όπως είναι εμφανές, ο PDecV εμφανίζει κρυσταλλικές κορυφές περίθλασης μικρής έντασης. Προχωρώντας στη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων στις οποίες υπόκειται ο νεοσυντιθέμενος ομοπολυεστέρας, λήφθηκαν σαρώσεις θέρμανσης DSC μετά από ανακρυστάλλωση και από απότομη ψύξη Σχήμα 83(β). Ο PDecV εμφανίζεται άμορφος, όπως προκύπτει από την μη ύπαρξη κορυφής τήξης ή κρυστάλλωσης στα διαγράμματα του. Επιπλέον, η τιμή της T_g είναι ίση με $3,1\text{ }^\circ\text{C}$, $7\text{ }^\circ\text{C}$ χαμηλότερη από του PNonV. Η τάση αυτή πιθανώς οφείλεται στο μεγαλύτερο αριθμό αλκυλενομάδων που διαθέτει στο μόριο του και συνεπώς στην αυξημένη κινητικότητα του αλειφατικού του μέρους.



Σχήμα 83. (α) Διάγραμμα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PDecV.

Τέλος, μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα του PDecV με τη χρήση της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Οι καμπύλες TGA και dTG συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα παρατίθενται στο Σχήμα 84. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 20. Όπως παρατηρείται, πρόκειται για έναν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες πολυεστέρα που παρουσιάζει απώλεια μάζας άνω του 5% σε θερμοκρασίες > 370 °C. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε ατμόσφαιρα αέρα η αποικοδόμηση του πολυεστέρα επιταχύνεται, καθώς συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και περιλαμβάνει το στάδιο της οξείδωσης, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες > 450 °C (Σχήμα 84).



Σχήμα 84. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PDecV.

Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PDecV.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)		T _{d,5%} (°C)		T _{d,max} (°C)		Υπόλειμμα (%)	
	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air
PDecV	375	359	385	370	421	402	6,1	0,7

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χαμηλή τιμή T_g που εμφανίζει ο PNonV, οδήγησε στην προετοιμασία μη σταθερού μεγέθους φιλμ, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μελέτη τόσο των μηχανικών του χαρακτηριστικών, όσο και του υδρόφιλου χαρακτήρα του.

8.10 Πολυ(βανιλικός ενδεκυλενεστέρας) (PUndV)

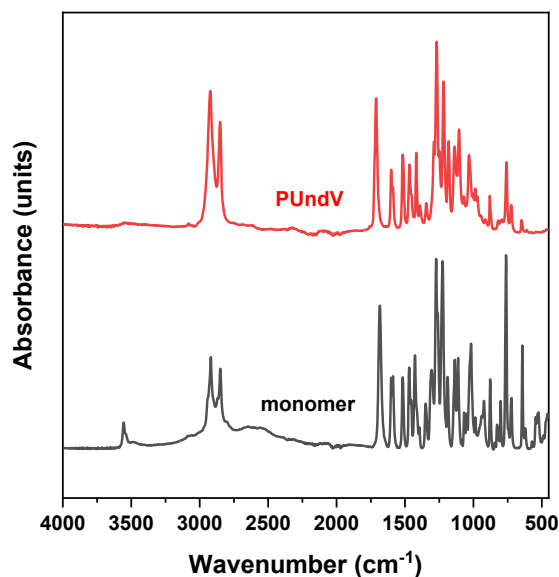
Ο πολυ(βανιλικός ενδεκυλενεστέρας) (PUndV) συντέθηκε μέσω της τεχνικής πολυμερισμού τήγματος. Πιο συγκεκριμένα, 10 g 4-(10-οξυδεκοξυ)-3 μεθοξυβενζοϊκού οξέος και 500 ppm (0,5 mL) καταλύτη Ti(OBu)₄ (TBT) εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ακολούθησε εναλλαγή κενού- αερίου N₂ εις τριπλούν, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τη συσκευή πολυμερισμού. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε για 4 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 200 °C, υπό ροή N₂ (50 mL/min). Έπειτα, εφαρμόστηκε προοδευτικά κενό (5,0 Pa) σε διάστημα 20 λεπτών και η θερμοκρασία αυξήθηκε βαθμιαία στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 360 σε 750 rpm σε διάστημα μίας ώρας. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε 1 ώρα στους 220 °C και η θερμοκρασία αυξήθηκε περαιτέρω στους 230 °C και 240 °C για 1 ώρα κάθε φορά. Τέλος, ο προκύπτων πολυεστέρας αλέστηκε και πλύθηκε με μεθανόλη.

Το υλικό που προέκυψε ήταν στερεό, ανοιχτού καφέ χρώματος και μαλακής υφής, με τιμή $[\eta] = 0,36$ dL/g και τιμή $M_{\bar{n}} = 6400$ g/mol. Αναλυτικά, οι τιμές που σχετίζονται με το μοριακό βάρος του PUndV παρατίθενται στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PUndV.

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	$M_{\bar{n}}$ (g/mol)	$M_{\bar{w}}$ (g/mol)	$M_{\bar{p}}$ (g/mol)	\bar{D}
PUndV	0,36	6400	15000	13000	2,3

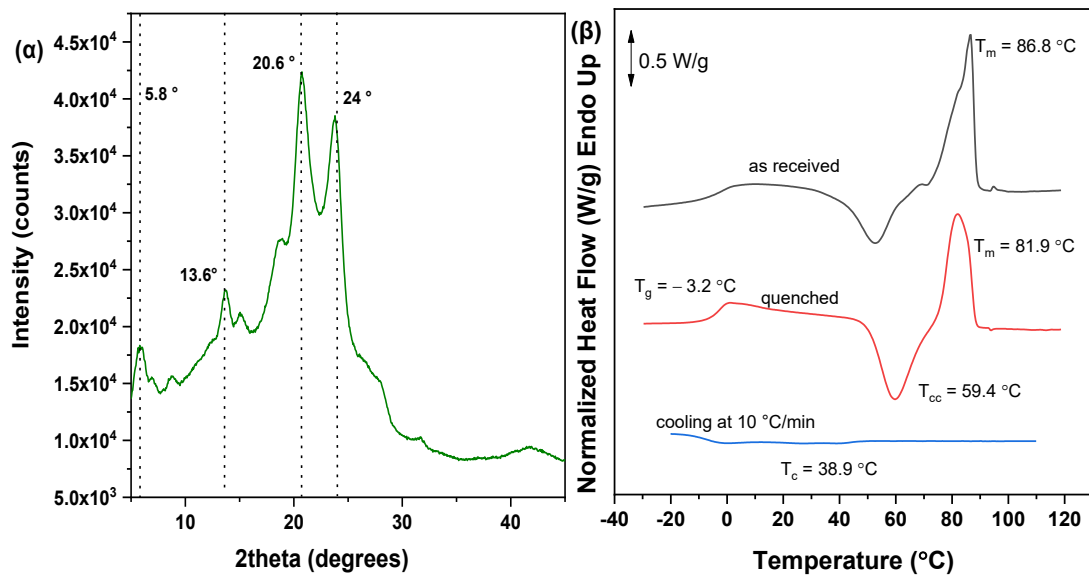
Η επιτυχία της σύνθεσης του PUndV μελετήθηκε μέσω της φασματοσκοπικής μεθόδου FTIR. Τα φάσματα FTIR του PUndV και του αρχικού μονομερούς παρατίθενται στο Σχήμα 85. Πιο αναλυτικά, η εμφανής μείωση στη που αφορά τους δεσμούς των ελεύθερων υδροξυλίων είναι μια ένδειξη του επιτυχούς πολυμερισμού. Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του δεσμού C=O στα 1709 cm^{-1} στο φάσμα του πολυμερούς, επαληθεύοντας με τον τρόπο αυτό τη σύνθεση του PUndV.



Σχήμα 85. Φάσματα FTIR των PUndV και του αρχικού μονομερούς.

Η κρυσταλλική κατάσταση του PUndV μελετήθηκε μέσω της τεχνικής XRD (Σχήμα 86(α)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, το PUndV εμφανίζει κορυφές περίθλασης σε $2\theta = 5,8^\circ, 13,6^\circ, 20,6^\circ$ και 24° .

Οι θερμικές μεταβάσεις του PUndV μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής DSC (Σχήμα 86(β)). Όπως φαίνεται, ο PUndV είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, που εμφανίζει κρυστάλλωση τόσο κατά την ψύξη από το τήγμα όσο και κατά τη θέρμανση από την κατάσταση υάλου. Οι χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων του συντιθέμενου πολυεστέρα παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακας 22.



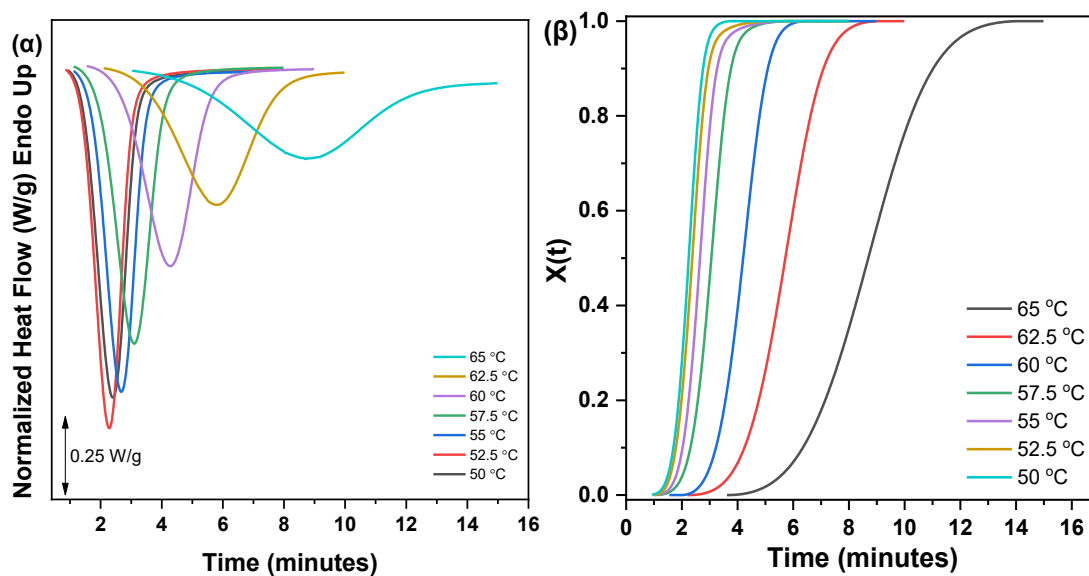
Σχήμα 86. (α) Διάγραμμα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PUndV.

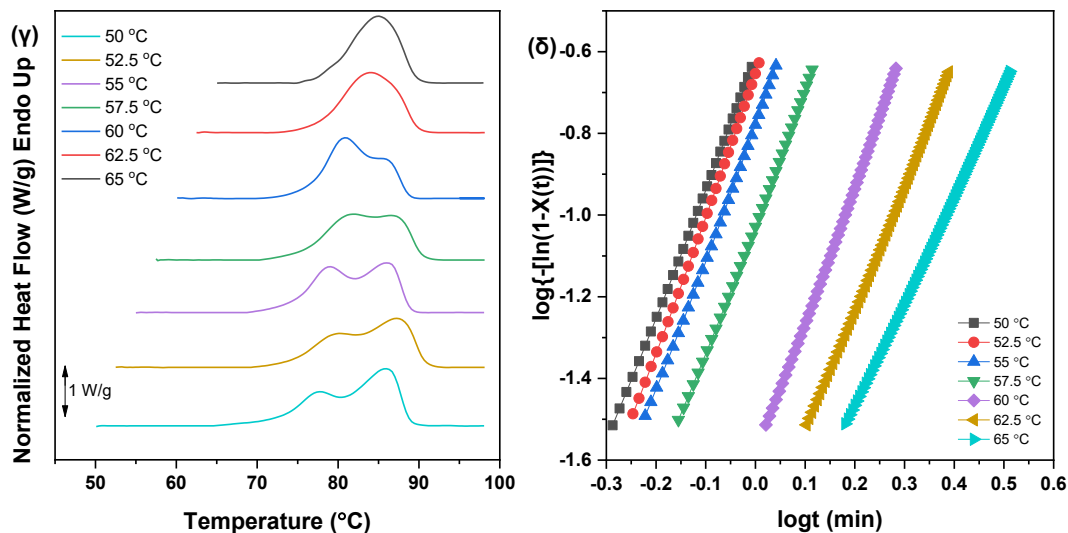
Πίνακας 22. Χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων του PUndV.

Δείγμα	As received	Quenched			Cooling (10 °C/min)
	T _m (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)
PUndV	86,8	-3,2	59,4	81,9	38,9

Η συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PUndV μελετήθηκε τόσο σε ισόθερμες όσο και σε δυναμικές συνθήκες. Αρχικά εξετάστηκε η κινητική κρυστάλλωσης του πολυεστέρα κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. Οι αντίστοιχες καμπύλες παρατίθενται στο Σχήμα 87. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενης της T_c , η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης γίνεται πιο ευρεία, γεγονός που γίνεται ακόμη πιο εμφανές για $T_c = 65\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχήμα 87(α)). Για την περαιτέρω μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης, προσδιορίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, $X(t)$, συναρτήσει του χρόνου για τις προκαθορισμένες τιμές T_c που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήμα 87(β)). Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται βάσει της υπόθεσης ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικώς ανάλογη με την ενέργεια (ενθαλπία κρυστάλλωσης) που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 87, από τις σιγμοειδείς καμπύλες που προκύπτουν, ο $X(t)$ μετατοπίζεται σε υψηλότερους χρόνους, αυξανόμενης της T_c . Καθοριστικό ρόλο στη συγκεκριμένη συμπεριφορά παίζει η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης που είναι η υπερψύξη ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$). Συνεπώς, αυξανόμενης της T_c , η υπερψύξη μειώνεται, ο ρυθμός κρυστάλλωσης

επιβραδύνεται και η εξώθερμη κορυφή γίνεται ευρύτερη, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης, με τον τρόπο αυτό ελαττώνεται, με αποτέλεσμα ο χρόνος που μεσολαβεί για την ολοκλήρωση του φαινομένου να παρατείνεται ακόμη περισσότερο. Επιπλέον, μελετήθηκε η πολλαπλότητα της τήξης του ομοπολυεστέρα PUndV κατά τη θέρμανση με ρυθμό 20 °C/min μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις προκαθορισμένες T_c (Σχήμα 87(γ)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε θερμοκρασίες $T_c < 62.5$ °C εμφανίζεται διπλή κορυφή τήξης, η οποία μπορεί να σχετίζεται με την τήξη κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή I μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων, ενώ η τήξη II στην τήξη των δευτερογενών, πιο σταθερών, κρυστάλλων. Πάνω από τους 62.5 °C, οι κορυφές αυτές ενοποιούνται, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη, πλέον, ενός τύπου κρυστάλλων.





Σχήμα 87. (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (β) $t_{1/2}$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες επακόλουθης θέρμανσης και (δ) καμπύλες Avrami της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PUndV.

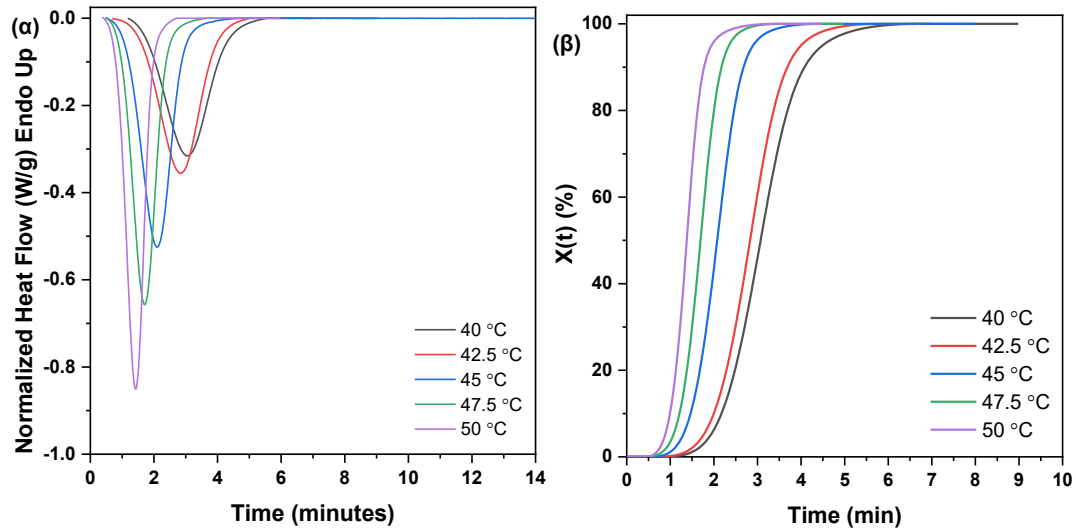
Τέλος, οι καμπύλες Avrami που προκύπτουν για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το τήγμα παρατίθενται στο Σχήμα 87(δ) και οι τιμές n και k που εξάχθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακας 23. Για την προσαρμογή (fitting) των καμπυλών που προκύπτουν χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα γραμμικά κομμάτια, για $X(t) = 3-20\%$, καθώς η εξίσωση Avrami εφαρμόζεται συνήθως έως την ολοκλήρωση της πρωτογενούς κρυστάλλωσης. Για όλες τις θερμοκρασίες, επιτεύχθηκε τιμή $R^2 \geq 0,999$, που αντικατοπτρίζει ένα καλό fitting. Όπως παρατηρείται, οι τιμές n κυμαίνονται από 2,62-3,4. Όπως έχει αναφερθεί και στην περίπτωση του PPV (ενότητα 8.4), αν και θεωρητικά οι τιμές του n είναι ακέραιες, στην πραγματικότητα λαμβάνονται μη ακέραιες στην περίπτωση των πολυμερών, καθώς το φαινόμενο της πυρήνωσης μπορεί να συμβαίνει είτε εντελώς στιγμιαία είτε εντελώς σποραδικά. Επιπλέον, όπως αναμένεται, η τιμή k μειώνεται αυξανόμενης της T_c , σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί για την $t_{1/2}$ (Σχήμα 87(β)).

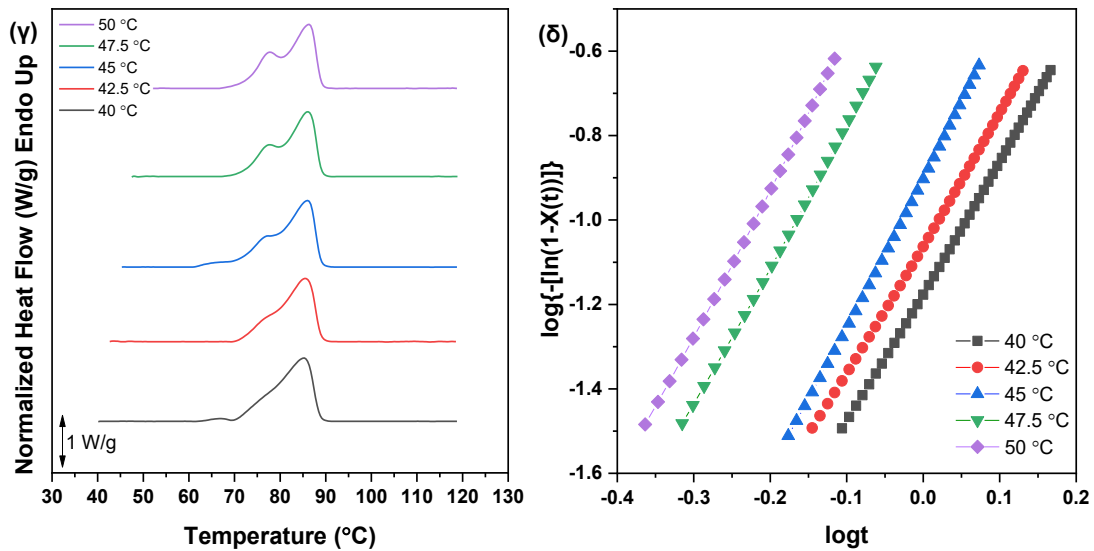
Πίνακας 23. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το τήγμα.

T_c (°C)	n	k (min ⁻¹)	K (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)
50	3,24	0,215	0,622247	1,43
52,5	3,49	0,195	0,625996	1,44
55	3,27	0,166	0,577432	1,55
57,5	3,2	0,0952	0,479539	1,9

60	3,35	0,0252	0,333278	2,7
62,5	3,03	0,0145	0,247281	3,6
65	2,62	0,0101	0,173097	5,03

Αναφορικά με την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο Σχήμα 88(α). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί σε αυτή την περίπτωση, μειούμενης της T_{cc} , η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης γίνεται πιο ευρεία, γεγονός που έχει ως συνέπεια και την επιβράδυνση της κρυστάλλωσης (Σχήμα 88(β)). Επιπρόσθετα, η ύπαρξη πολλαπλότητας τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση (Σχήμα 88(γ)), υποδηλώνει την παρουσία δύο τύπων κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας.



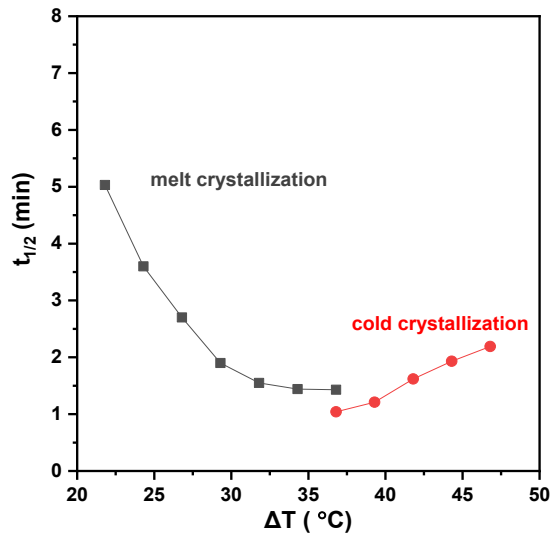


Σχήμα 88. (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (β) $t_{1/2}$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες επακόλουθης θέρμανσης και (δ) καμπύλες Avrami της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το γυαλί του PUndV.

Πίνακας 24. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από την υαλώδη κατάσταση.

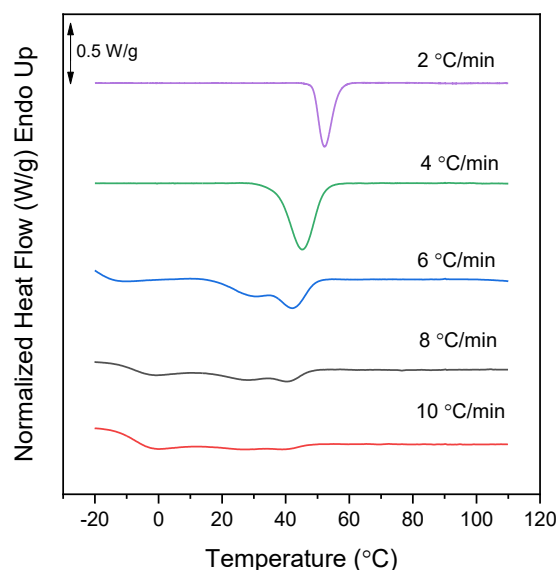
T_{cc} (°C)	n	k (min ⁻¹)	K (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)
40	3,12	0,0594	0,40456	2,19
42,5	3,02	0,0955	0,459465	1,93
45	3,53	0,127	0,55734	1,62
47.5	3,35	0,363	0,738973	1,21
50	3,51	0,598	0,863738	1,04

Συγκρίνοντας την κρυστάλλωση από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου σε ισόθερμες συνθήκες (Σχήμα 89), παρατηρούμε ότι η δεύτερη λαμβάνει χώρα σε μικρότερους χρόνους, γεγονός υποδεικνύει ότι οι συνθήκες θέρμανσης ευνοούν την κρυστάλλωση του PUndV, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του PPV [185].



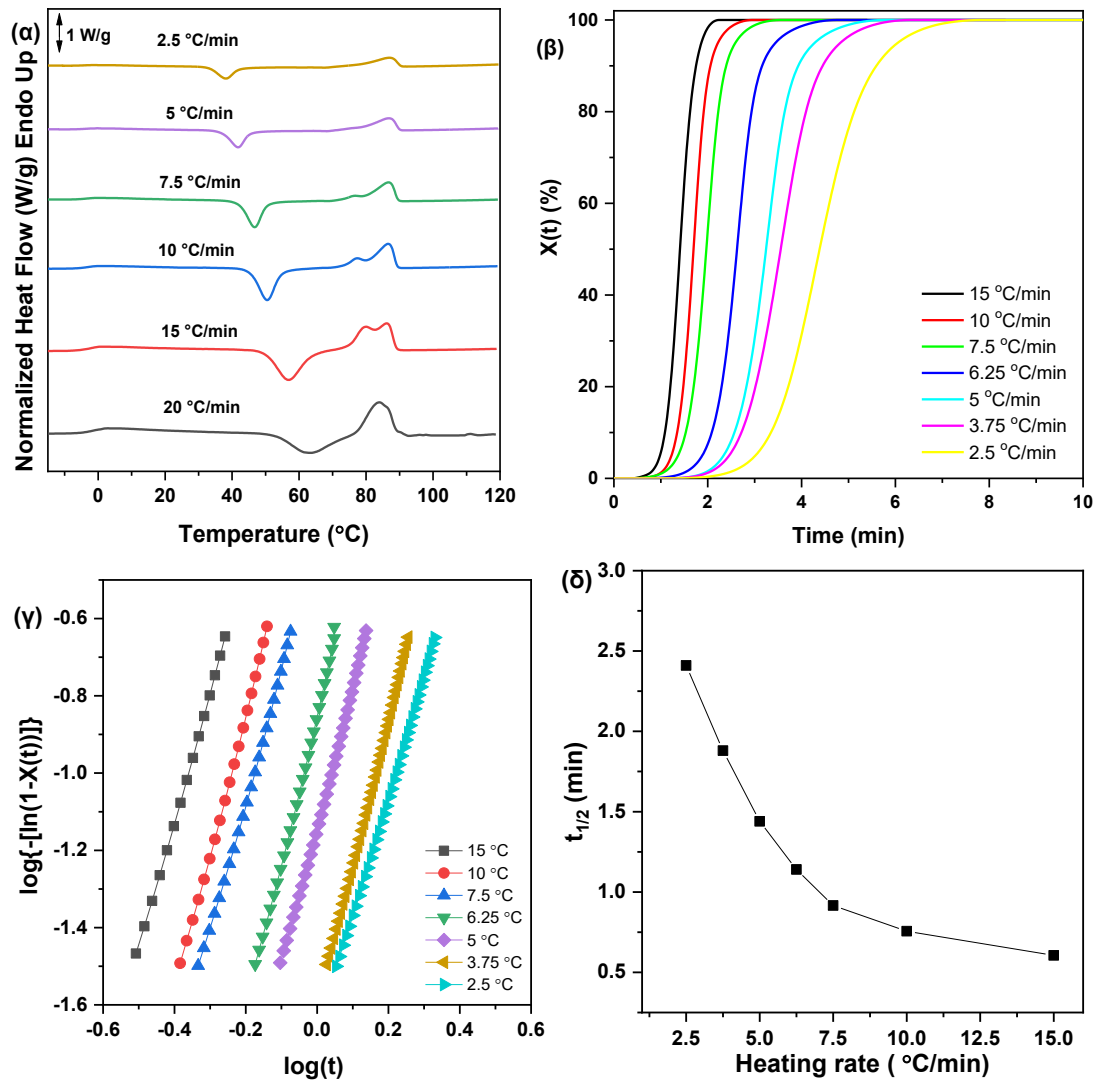
Σχήμα 89. Καμπύλες ημιπεριόδου κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

Καθώς όλες οι διεργασίες στη βιομηχανία είναι δυναμικές, μελετήθηκε η συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PUndV σε μη ισόθερμες συνθήκες. Αρχικά μελετήθηκε η μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του ομοπολυεστέρα από το τήγμα. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα σε ρυθμούς από 2 έως 10 °C/min. Τα αντίστοιχα διαγράμματα εμφανίζονται στο Σχήμα 90. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, στους υψηλότερους ρυθμούς ψύξης (6 έως 10 °C/min) υφίσταται πολλαπλή κρυστάλλωση, η οποία οπτικοποιείται με την παρουσία διπλής κορυφής που αντιστοιχεί στο φαινόμενο αυτό. Η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, καθώς διατίθεται περισσότερος χρόνος ώστε να διευθετηθούν οι μακρομοριακές αλυσίδες στο χώρο και να κρυσταλλώσουν γρηγορότερα.



Σχήμα 90. Θερμογράμματα DSC μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PUndV.

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/min και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 91. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 91(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 91(β) και (δ)). Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής με εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami (Σχήμα 91(δ)). Οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προέκυψαν παρατίθενται στον Πίνακα 25.



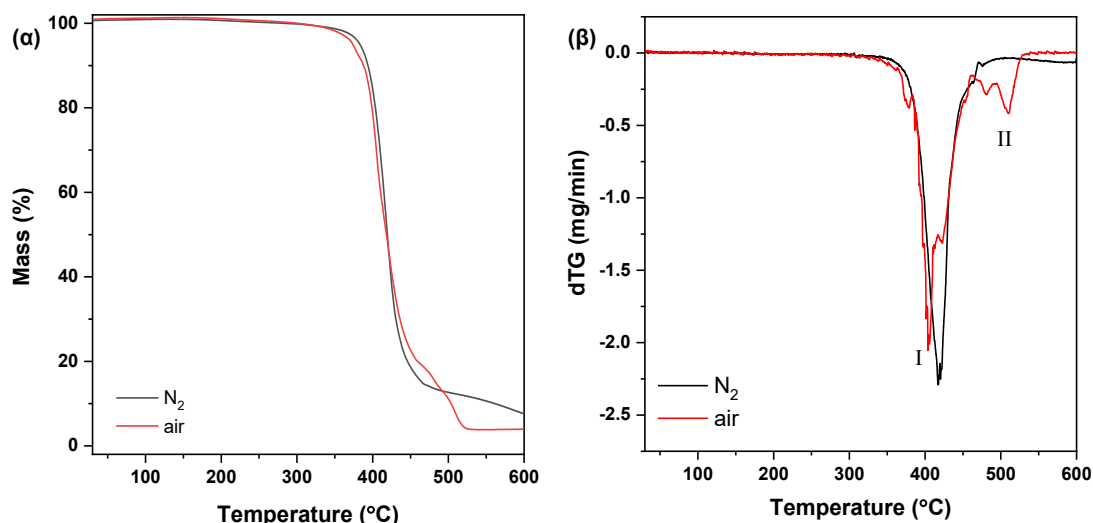
Σχήμα 91. (α) Σαρώσεις DSC κατά την θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (β) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες τροποποιημένης ανάλυσης Avrami (δ) ημιπερίοδος κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου του PUUndV.

Πίνακας 25. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PUUndV από την κατάσταση υάλου.

Heating rate (°C/min)	Cold crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
15	3,3	1,56	1,144254	0,605763
10	3,59	0,733	0,917116	0,75579
7,5	3,35	0,393	0,756699	0,916014
6,25	3,78	0,15	0,605389	1,144961
5	3,58	0,0724	0,480276	1,443226

3,75	3,72	0,0244	0,368555	1,880714
2,5	3,1	0,0208	0,286708	2,417607

Η θερμική σταθερότητα του PUndV μελετήθηκε μέσω μετρήσεων TGA σε ατμόσφαιρα N₂ και αέρα, με σκοπό την εμφάνιση όλων των πιθανών φαινομένων. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 92. Όπως φαίνεται, ο PUndV είναι ένας θερμικά σταθερός πολυεστέρας με θερμοκρασία μέγιστης διάσπασης, T_{d,max}, στους 418 °C (N₂) και 405 °C (ατμοσφαιρικός αέρας). Επιπλέον, από τα διαγράμματα dTG μπορεί να παρατηρηθεί ότι η θερμοοξειδωτική διάσπαση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων το πρώτο συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών 349-463 °C και σχετίζεται με την τυχαία σχάση του εστερικού δεσμού και το δεύτερο (465-536 °C) μπορεί να αποδοθεί στην διεργασία της αποκαρβοξυλίωσης. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 26.



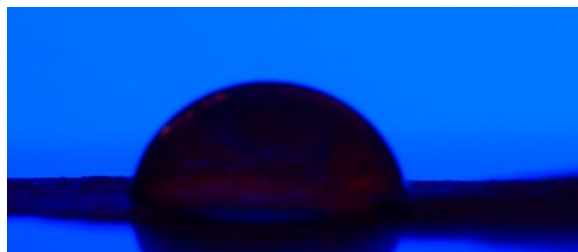
Σχήμα 92. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσεως του χρόνου του PUndV.

Πίνακας 26. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PUndV.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)		T _{d,5%} (°C)		T _{d,max} (°C)		Υπόλειμμα (%)	
	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air	N ₂	air
PUndV	363,5	352,6	383	373	418	404	7,6	3,9

Τέλος, μελετήθηκε ο υδρόφιλος χαρακτήρας του PUndV με την τεχνική μέτρησης της γωνίας επαφής με το νερό (Σχήμα 93). Όπως παρατηρείται, και σε

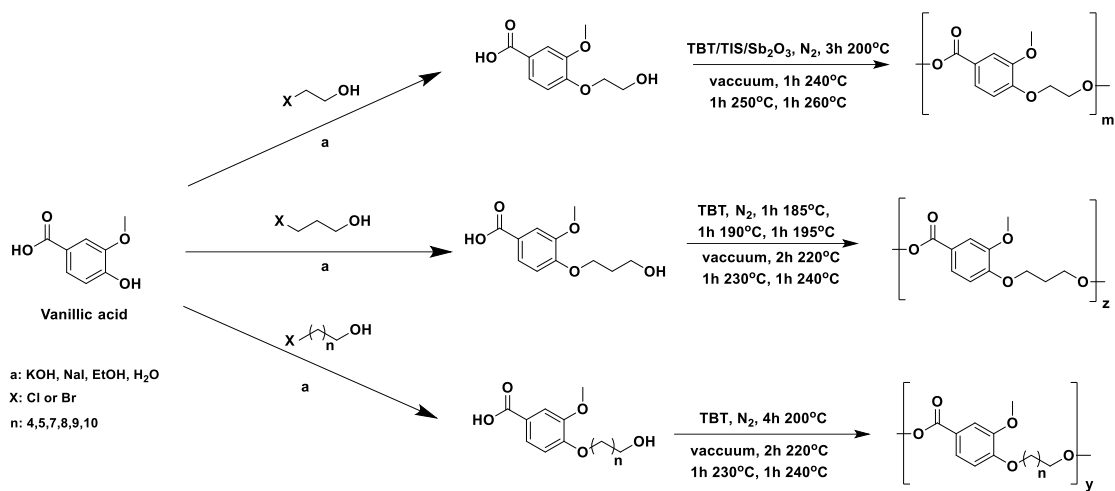
αυτή την περίπτωση, η γωνία επαφής του υλικού με το νερό είναι $<90^\circ$, γεγονός που επιδεικνύει τον υδρόφιλο χαρακτήρα του. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της γωνίας επαφής για το PUndV βρέθηκε ίση με $68,1^\circ \pm 3,1$. Επιπλέον, το PUndV παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή γωνίας επαφής από όλους τους ομοπολυεστέρες που συντέθηκαν. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό των μη πολικών αλκυλενομάδων που περιέχει ο PUndV στη μακρομοριακή του αλυσίδα.



Σχήμα 93. Απεικόνιση της γωνίας επαφής του PUndV με το νερό.

8.11 Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η σύνθεση και οι ιδιότητες ομοπολυεστέρων προερχόμενων από το βανιλικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, τα μονομερή που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στο Κεφάλαιο 7, χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά μονομερή για την παραλαβή των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Δεδομένου ότι το βανιλικό οξύ είναι ένα αλειφαρωματικό βιοπροερχόμενο μόριο, με δομική ομοιότητα με το TPA, οι πολυεστέρες που μπορούν να προκύψουν από αυτό αναμένεται να έχουν συγκρίσιμες φυσικοχημικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες με τα τερεφθαλικά ομόλογά τους. Στο πλαίσιο αυτό, συντέθηκαν συνολικά οκτώ διαφορετικοί ομοπολυεστέρες, με αριθμό μεθυλενομάδων που κυμαίνεται από 2 έως 11, με τη χρήση του πολυμερισμού τήγματος δύο σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε η αντίδραση εστεροποίησης υπό ροή N_2 και με την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών. Έπειτα, ακολούθησε το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, όπου εφαρμόστηκε υψηλό κενό και μεγαλύτερες θερμοκρασίες αντίδρασης, με στόχο την σταδιακή αύξηση του μοριακού βάρους των τελικών πολυμερών (Σχήμα 94).



Σχήμα 94. Συνθετική διαδικασία παραλαβής των ομοπολυεστέρων.

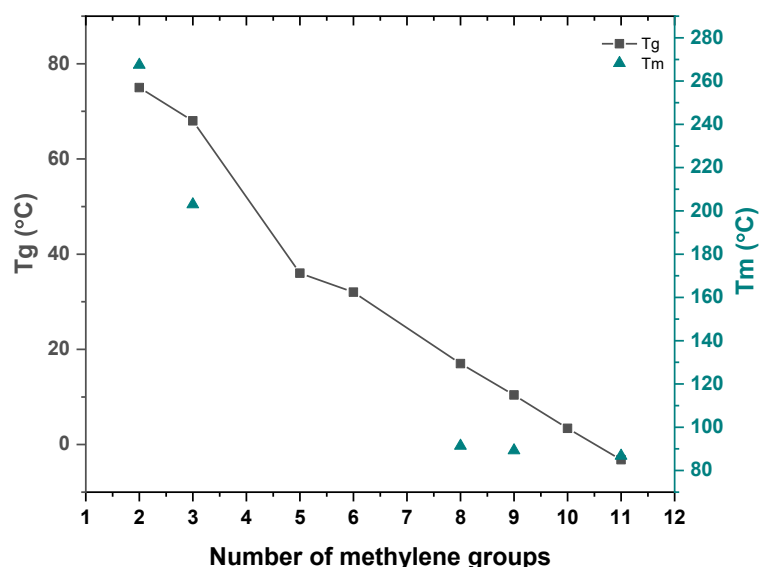
Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες στη σύνθεση των πολυεστέρων είναι ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης, καθώς επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης, καθώς και το χρωματισμό του τελικού προϊόντος [64], [139], [141], [186]. Πιο συγκεκριμένα, οργανομεταλλικές ενώσεις κασσιτέρου, μολύβδου και τιτανίου, όπως το βουτοξείδιο του τιτανίου (TBT), το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TIS) και το οξείδιο του διβουτυλοκασσιτέρου (DBTO), είναι γνωστό ότι καταλύουν τόσο τα στάδια εστεροποίησης όσο και πολυσυμπύκνωσης. Οι καταλύτες οξειδίου μετάλλου (π.χ. TiO₂ και GeO₂) προτιμώνται γενικά για το στάδιο εστεροποίησης, ενώ τα οξικά ή ανθρακικά μέταλλων (π.χ. Zn(CH₃COO)₃ και Sb(CH₃COO)₃) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς κατά τη διάρκεια αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης [187]–[189]. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι το σθένος του ατόμου μετάλλου και η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου καταλύτη μεταβάλλουν τη δραστηριότητά του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [190]. Τέλος, η τοξικότητα αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο για την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη πολυμερισμού, ειδικά για την παρασκευή υλικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων [142], [191]–[193]. Στο πλαίσιο αυτό, μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα τριών διαφορετικών καταλυτών (TBT, TIS και Sb₂O₃) στη σύνθεση και τις ιδιότητες του PEV (Ενότητα 8.3). Η εξέλιξη του σταδίου εστεροποίησης διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές, όπως NMR, ανάλυση τελικής ομάδας και FTIR. Με βάση τα ληφθέντα αποτελέσματα, οι καταλύτες με βάση το τιτάνιο φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική [187]

δράση. Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, η απόδοση των χρησιμοποιούμενων καταλυτών ακολουθεί το ίδιο μοτίβο, με αποτέλεσμα πολυεστέρες με υψηλότερα μοριακά βάρη και, στη συνέχεια, ανώτερες θερμικές μεταπτώσεις (υψηλές τιμές T_g , T_{cc} και T_m) και αυξημένη θερμική σταθερότητα. Δεδομένου ότι ο χρωματισμός στα υλικά παίζει σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές τους εφαρμογές, πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις χρώματος, αποδεικνύοντας ότι ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία επηρεάζουν έντονα τον αποχρωματισμό των τελικών υλικών [138]. Έτσι, για την σύνθεση όλων των ομοπολυεστέρων της παρούσας διδακτορικής διατριβής ως καταλύτης επιλέχθηκε ο TBT.

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη υψηλής απόδοσης του πολυμερισμού τήγματος είναι η σωστή επιλογή θερμοκρασιακού προγράμματος. Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση υψηλότερης θερμοκρασίας στο στάδιο της εστεροποίησης οδηγεί σε υψηλότερο βαθμό μετατροπής του οξέος στον αντίστοιχο εστέρα [141]. Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της εφαρμοζόμενης θερμοκρασίας (180, 190 και 200 °C) κατά το στάδιο της εστεροποίησης στις τελικές ιδιότητες του POctV. Όπως προέκυψε, η χρήση της θερμοκρασίας των 200 °C, οδηγεί σε πολυεστέρα (POctV₃) με υψηλότερες τιμή $[\eta]$ και M_n . Επιπλέον, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις DSC και TGA, ο POctV₃ εμφανίζει ανώτερες θερμοκρασίες θερμικών μεταβάσεων (T_g , T_m) και αυξημένη θερμική σταθερότητα. Ως εκ τούτου, η σύνθεση των ομοπολυεστέρων με αριθμό μεθυλενομάδων 8 έως 11, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της θερμοκρασίας 200 °C κατά το 1^ο στάδιο της αντίδρασης.

Γενικά, η επιτυχημένη σύνθεση όλων των ομοπολυεστέρων επιβεβαιώθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR, ενώ το μοριακό τους βάρος προσδιορίστηκε είτε έμμεσα μέσω του υπολογισμού του $[\eta]$, είτε άμεσα με τη χρήση της τεχνικής GPC. Όπως προέκυψε, οι τιμές του $[\eta]$ των συντιθέμενων υλικών κυμαίνεται από 0,25-0,8 dL/g. Η μεγάλη απόκλιση μεταξύ αυτών των τιμών, πιθανώς να οφείλεται όσο στη δομή και την καθαρότητα του αρχικού μονομερούς όσο και στις εφαρμοζόμενες συνθήκες της αντίδρασης πολυμερισμού. Αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες των υλικών, διαπιστώθηκε ότι αυξανόμενης της αλειφατικής αλυσίδας στο μόριο του ομοπολυεστέρα, οι τιμές των T_m και T_g

ακολουθούν πτωτική τάση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων, με αποτέλεσμα αυτές να διευθετούνται γρηγορότερα στο χώρο, σχηματίζοντας κρυστάλλους (Σχήμα 95).

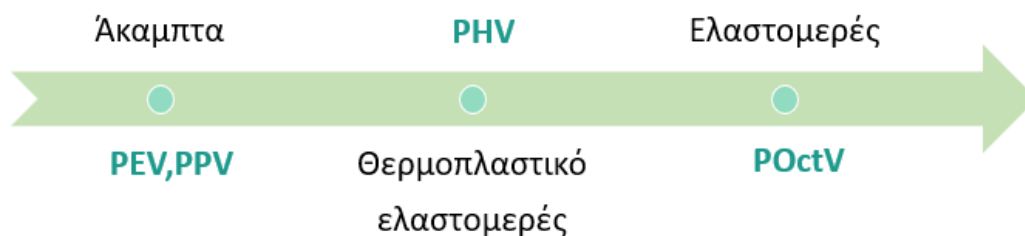


Σχήμα 95. Τάση θερμικών μεταβάσεων συναρτήσει του αριθμού των αλκυλενομάδων του ομοπολυμερούς.

Επιπλέον, κρυστάλλωση από το τήγμα καθώς και από την κατάσταση υάλου παρατηρήθηκε μόνο στους πολυεστέρες PEV, PPV και PUndV [84], [174]. Εξετάζοντας αναλυτικά τον ομοπολυεστέρα PHV, η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύθηκε ως μεσόφαση, κατά την οποία πραγματοποιείται αναδίπλωση των μακρομοριακών αλυσίδων πριν προλάβουν να αναπτυχθούν κρύσταλλοι. Επιπλέον, η μεγάλη ευκαμψία της μακριάς αλειφατικής αλυσίδας του PUndV, οδηγεί στην ανάπτυξη κρυστάλλων τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη από το τήγμα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση των αντίστοιχων κορυφών κρυστάλλωσης. Τέλος, συγκρίνοντας το ρυθμό κρυστάλλωσης του PPV και του PUndV τόσο κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα όσο και από την κατάσταση υάλου, προέκυψε ότι το PUndV κρυσταλλώνεται γρηγορότερα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται αφενός στην μεγαλύτερη ευκαμψία του αλειφατικού τμήματος του PUndV και αφετέρου στη μικρότερη τιμή μοριακού βάρους που εμφανίζει το τελευταίο.

Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες των νεοσυντιθέμενων πολυεστέρων, παρατηρήθηκε υψηλή σκληρότητα στους ομοπολυεστέρες PEV και PPV, ενώ αυξανόμενου του αριθμού των μεθυλενομάδων, τα υλικά υιοθετούσαν

συμπεριφορά θερμοπλαστικού ελαστομερούς (PHV) με αξιοσημείωτη ελαστική επαναφορά. Επιπλέον, ο ομοπολυεστέρας POctV επιδεικνύει συμπεριφορά ελαστομερούς με χαμηλές τιμές αντοχής στον εφελκυσμό και ανηγμένη επιμήκυνση >400 %.



Τέλος, μελετήθηκε ο υδρόφιλος χαρακτήρας των συντιθέμενων πολυμερών, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μελλοντικές τους εφαρμογές. Όπως προέκυψε, όλοι οι ομοπολυεστέρες επιδεικνύουν τιμή γωνίας επαφής $< 90^\circ$, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία των υδρόφιλων ακραίων υδροξυλομάδων στο μόριο τους, οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Επιπλέον, αυξανόμενου του αριθμού των αλκυλενομάδων, παρατηρείται αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής του εκάστοτε υλικού με το νερό. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται πιθανώς στην παρουσία των περισσότερων κατά αριθμό υδρόφοβων αλκυλενομάδων στην μακρομοριακή τους αλυσίδα.

Συνολικά, προέκυψαν ομοπολυεστέρες με ποικίλες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, ισχυρά συνδεδεμένες με τη δομή τους. Τα μοναδικά αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν τα νεοσυντιθέμενα υλικά υποψήφια για πολλαπλές εφαρμογές, όπως η συσκευασία τροφίμων και ποτών, η αναγέννηση οστών και η δημιουργία τρισδιάστατα εκτυπωμένων βιοϋλικών.

Κεφάλαιο 9. Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ

9.1 Γενικά

Το VA αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη βιοπροερχόμενη αρχική ένωση για την παραλαβή πολυμερικών υλικών με αξιοσημείωτες δομικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκε η σύνθεση και η εκτενής μελέτη των ιδιοτήτων νέων καινοτόμων ομοπολυμερών με βάση το βανιλικό οξύ. Βάσει των αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών που προέκυψαν, η παρούσα διατριβή επεκτάθηκε στη σύνθεση συμπολυμερών, συνδυάζοντας δύο αρωματικά συμμονομερή. Πιο συγκεκριμένα, ως αρχικό μονομερές βασισμένο στο VA, χρησιμοποιήθηκε το 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκό οξύ. Η επιλογή του συγκεκριμένου οξέος έγινε βάσει των εξαιρετικών χαρακτηριστικών που προσέδωσε στο πολυμερές που προέκυψε από τον πολυμερισμό του, τον PPV. Επιπλέον, ως αρωματικά συμμονομερή επιλέχθηκαν ο δισ(υδροξυ-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (BHPPF) και ο δισ(υδροξυ-τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (BHPT). Στην πρώτη περίπτωση, σκοπός είναι η σύνθεση υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες φραγής έναντι αερίων, ενώ στη δεύτερη η σύνθεση νέων υλικών με υψηλότερο ρυθμό κρυστάλλωσης. Τα νέα πολυμερικά που θα προκύψουν αναμένεται να έχουν ως τελικές εφαρμογές τη συσκευασία τροφίμων και ποτών καθώς και την παραγωγή υφάνσιμων ινών.

9.2 Σύνθεση και προσδιορισμός των ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων του βανιλικού και του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος

9.2.1 Υλικά

Ο 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας (DMFD), καθαρότητας 98%, προμηθεύθηκε από την εταιρεία Global Chemie (Bangladesh). Η 1,3-προπανοδιολή, καθαρότητας 99%, αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar (Kandel, Germany). Όλα τα υπόλοιπα υλικά και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των τελικών υλικών ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

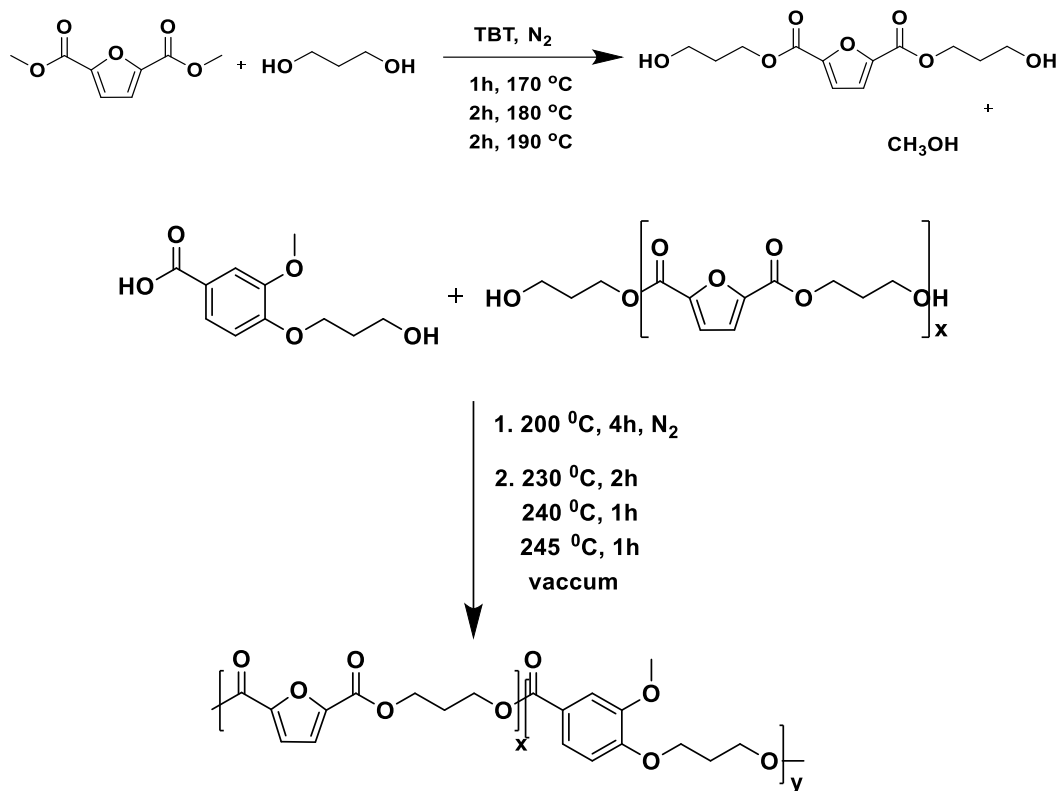
9.2.2 Συνθετική διαδικασία

Η σύνθεση των συμπολυεστέρων βανιλικού και 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού

οξέος χωρίζεται σε τρία μέρη (Σχήμα 96). Αρχικά, παραλήφθηκε ικανή ποσότητα 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος μέσω της συνθετικής διαδικασίας που αναλύθηκε στην ενότητα 7.3.

Στη συνέχεια, συντέθηκε ο δισ(υδροξυ-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοπροπυλενεστέρας) (BHPF), μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης του διμεθυλεστέρα του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (DMFD), με την 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO) σε μία αναλογία mol του διεστέρα και της διόλης ίση με 1/2,2. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετραβουτοξείδιο του τιτανίου (TBT) σε συγκέντρωση 400 ppm ως προς τη μάζα του αντιδρώντος που βρισκόταν σε έλλειμα, δηλαδή του DMFD. Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε αρχικά για 1 ώρα στους 170 °C, 2 ώρες στους 180 °C και άλλες 2 ώρες στους 190 °C. Τέλος, εφαρμόστηκε κενό της τάξης των 0.5 mbar για 15 λεπτά, με στόχο την ολική απομάκρυνση της μεθανόλης, ως παραπροϊόν.

Τέλος, οι συμπολυεστέρες PPVF συντέθηκαν μέσω της πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση) στον ίδιο αντιδραστήρα. Στο πρώτο βήμα της μετεστεροποίησης, η θερμοκρασία στο μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε στους 210 °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. Εν συνεχεία, κατά το δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, εφαρμόστηκε σταδιακά κενό της τάξης των 0.5 Pa, με αρχικό σκοπό να μετατοπιστεί η φορά της αντίδρασης προς τα προϊόντα, καθώς γενικά οι αντιδράσεις εστεροποίησης είναι αμφίδρομες. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 230 °C και η περιστροφή από τα 350 στα 720 rpm. Το αντιδρών μίγμα παρέμεινε στη θερμοκρασία αυτή για 2 ώρες, στους 240 °C για 1 ώρα και τέλος τους 245 °C για άλλη μία ώρα. Το τελικό προϊόν παραλήφθηκε από τον αντιδραστήρα και πλύθηκε με μεθανόλη, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν ολιγομερών.



Σχήμα 96. Συνθετική πορεία παραλαβής των συμπολυεστέρων PPVF.

9.2.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των δομικών, φυσικοχημικών και θερμικών ιδιοτήτων των παραγόμενων συμπολυμερών, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού., οι οποίες περιγράφονται λεπτομερώς στην ενότητα 8.2.

9.2.4. Μελέτη ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων PPVF

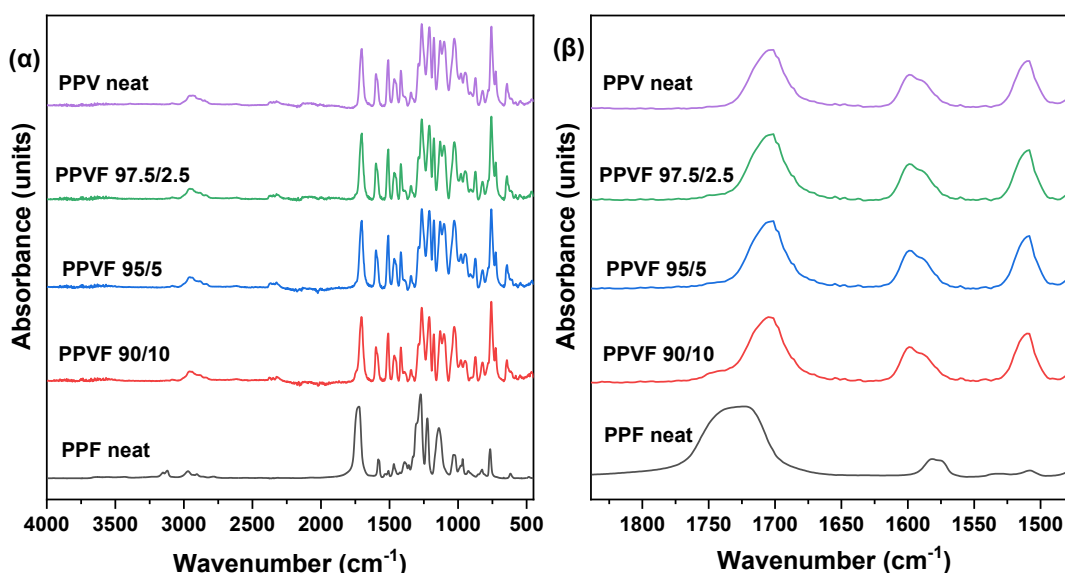
Όλα τα συντιθέμενα υλικά ήταν στερεά ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμές εσωτερικού ιξώδους που κυμαινόταν από 0.35 έως 0.64 dL/g. Αναφορικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τιμών του μοριακού βάρους των τελικών υλικών μέσω GPC, στην περίπτωση του ομοπολυεστέρα PPV και του συμπολυμερούς PPVF 97,5/2,5 δεν κατέστη δυνατή η πλήρης διαλυτοποίηση του υλικού στο διαλύτη (CHCl_3) κατά την προετοιμασία του δείγματος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μέτρηση τους. Όλες οι χαρακτηριστικές τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών παρατίθενται στον Πίνακας 27. Όπως παρατηρείται, αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε PF μονάδες, παρατηρείται μειωμένη τιμή μέσου μοριακού βάρους. Αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί

ότι η υψηλή τιμή του \bar{M}_w , συνδέεται πιθανώς με το υψηλό ποσοστό ολιγομερών στο τελικό υλικό.

Πίνακας 27. Τιμές εσωτερικού ξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών.

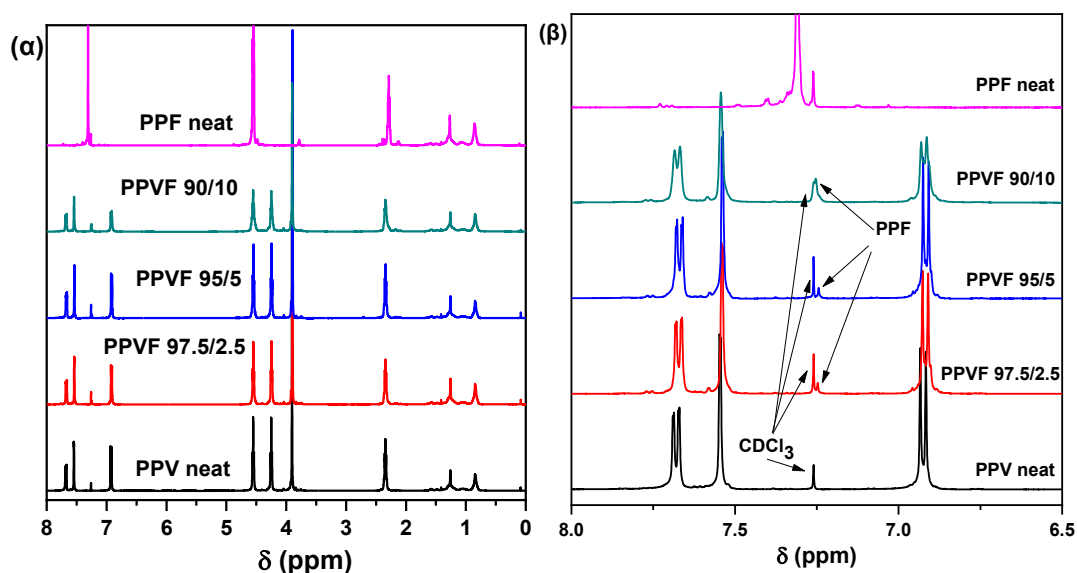
Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PPV neat	0.64	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
PPVF 97,5/2,5	0.37	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
PPVF 95/5	0.38	14300	50800	43100	3,5
PPVF 90/10	0.35	6300	15000	12900	2,3

Η επιτυχία της σύνθεσης των συμπολυμερών PPVF εξετάστηκε μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR. Αρχικά, τα φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 97. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί σε όλα τα υλικά εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του PPV, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 8.4. Στα φάσματα των συμπολυμερών, η παρουσία ενός «ώμου» στους 1750 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O του PPF, ενισχύει την υπόθεση της επιτυχούς σύνθεσης των συμπολυμερών PPVF (Σχήμα 97(β)).



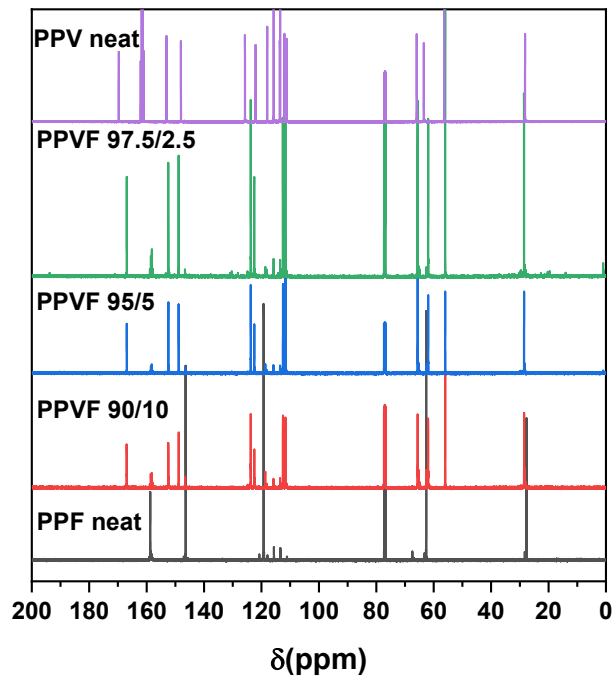
Σχήμα 97. (α) Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων τους, (β) μεγεθυμένα φάσματα FTIR στην περιοχή $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε μέσω των φασμάτων ^1H NMR και ^{13}C NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων τους (Σχήμα 98). Πιο συγκεκριμένα, στα φάσματα ^1H NMR των συμπολυμερών PPVF, η εμφάνιση μίας επιπρόσθετης κορυφής στα 7,29 ppm που αντιστοιχεί στα αρωματικά πρωτόνια του PPF, αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς σύνθεσης των συμπολυεστέρων PPVF (Σχήμα 98(β)).

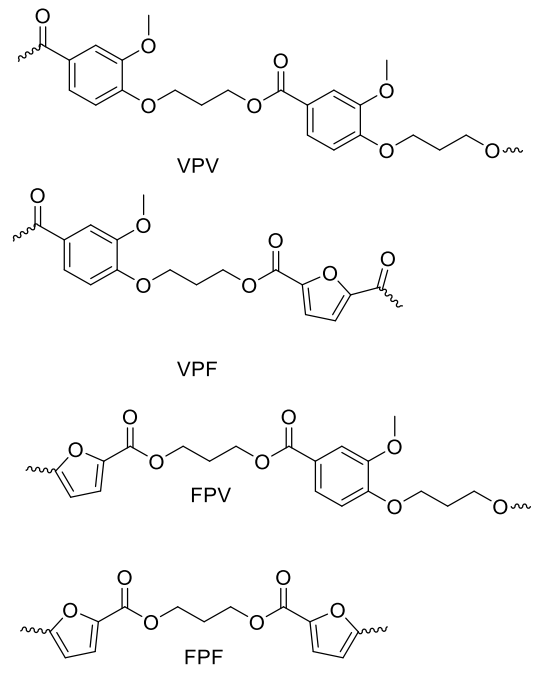


Σχήμα 98. (α) Φάσματα ^1H NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων PPVF και (β) μεγέθυνση των φασμάτων στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.

Επιπλέον, στα φάσματα ^{13}C NMR, η κορυφή απορρόφησης που αντιστοιχεί στον άνθρακα του εστέρα εμφανίζεται στα 169,7 ppm για το PPV και στα 158,8 ppm για το PPF (Σχήμα 99). Επιπλέον, τα σήματα απορρόφησης στα 146,4 και στα 119,4 ppm αντιστοιχούν στα άτομα άνθρακα του φουρανικού δακτυλίου. Τέλος, στα 66-63 ppm εμφανίζονται τα οι άνθρακες $-\text{OCH}_2$ της προπανοδιόλης [194]. Επιπλέον, οι πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων PPVT παρουσιάζονται στο Σχήμα 100. Ωστόσο, λόγω αλληλοεπικάλυψης των σημάτων απορρόφησης των PV και PF μονάδων σε συνδυασμό με το πολύ μικρό ποσοστό των PF μονάδων που περιέχεται στα συμπολυμερή PPVF, δεν κατέστη δυνατή η μελέτη της τυχαιότητας και της αναλογίας mol μέσω της φασματοσκοπίας NMR.



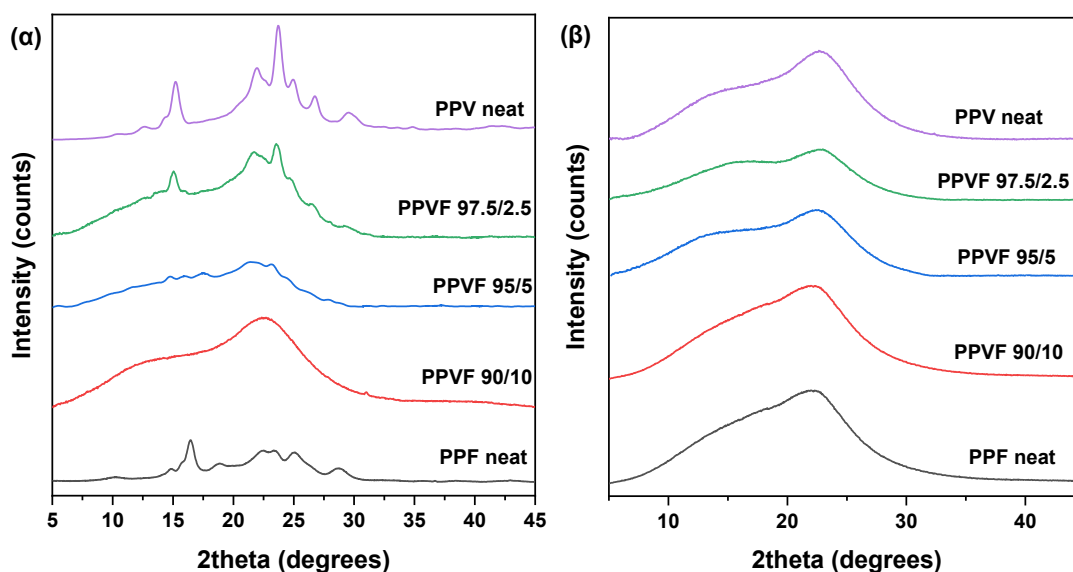
Σχήμα 99. Φάσματα ^{13}C NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων PPVF.



Σχήμα 100. Πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων.

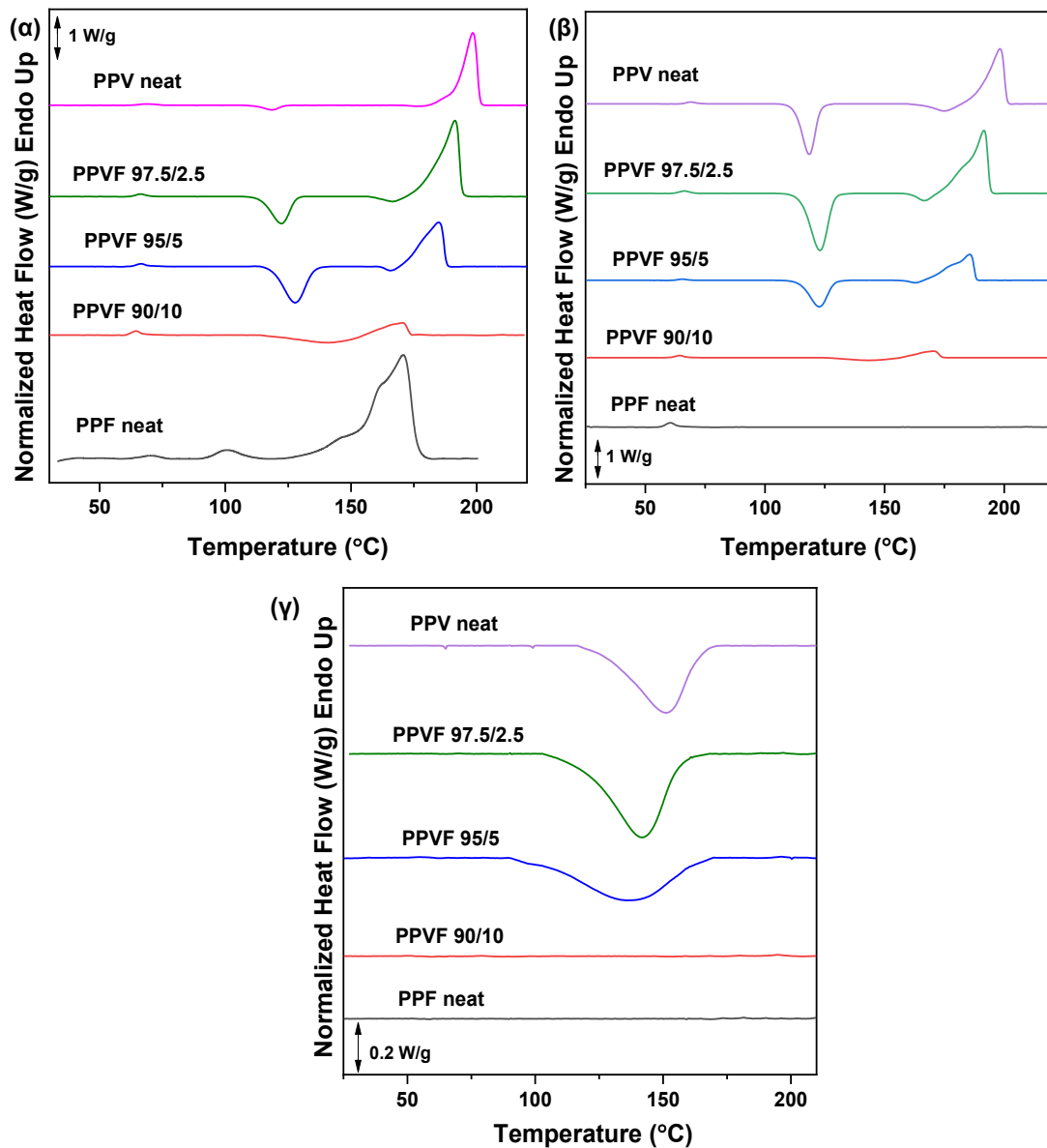
Η κρυσταλλική κατάσταση των ανακρυσταλλωμένων συμπολυμερών PPVF και των ομοπολυεστέρων (PPV και PPF) μελετήθηκε μέσω της κρυσταλλογραφίας XRD (Σχήμα 101). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο PPVF 97,5/2,5 παρουσιάζει σε

μεγάλο βαθμό τις χαρακτηριστικές κρυσταλλικές κορυφές του ομοπολυεστέρα PPV, υποδηλώνοντας ότι πιθανόν να σχηματίζει όμοιους κρυστάλλους. Επιπλέον, στον PPVF 95/5 παρατηρείται η εμφάνιση των κρυσταλλικών κορυφών και των δύο αντίστοιχων ομοπολυεστέρων. Το γεγονός αυτό σχετίζεται είτε με το φαινόμενο της συγκρυστάλλωσης είτε με το φαινόμενο του αποκλεισμού. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο κρυσταλλικές φάσεις πιθανόν να συνυπάρχουν ταυτόχρονα και το συμμοномерές με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα το οποίο μπορεί να κρυσταλλωθεί αποκλείεται από το κρυσταλλικό πλέγμα του κρυσταλλώσιμου συμμοномерούς με την υψηλότερη περιεκτικότητα. Η συγκρυστάλλωση μπορεί να λάβει χώρα όταν δύο μονάδες συμμοномерούς κρυσταλλώνονται σε κάθε κρυσταλλικό πλέγμα. Το συμμοномерές που βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα δρα ως ακαθαρσίες στον κυρίαρχο κρύσταλλο με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους του φύλλου και συνεπώς την πτώση της θερμοκρασίας τήξης. Η άλλη περίπτωση συγκρυστάλλωσης ονομάζεται ισομορφισμός όπου και οι δύο μονάδες συμμοномерών τοποθετούνται σε μια ενιαία κρυσταλλική φάση σε όλες τις συνθέσεις [195], [196].



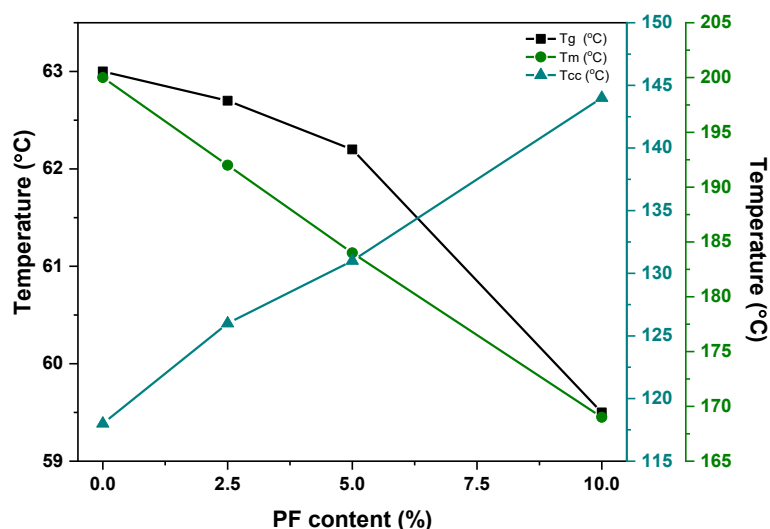
Σχήμα 101. Διαγράμματα XRD των συμπολυμερών PPVF και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων (α) μετά από ανακρυστάλλωση και (β) μετά από απότομη ψύξη.

Οι θερμικές μεταβάσεις των συμπολυμερών PPVF μελετήθηκαν τόσο σε ισόθερμες όσο και σε δυναμικές συνθήκες. Τα θερμογράμματα DSC που λήφθηκαν τόσο κατά την 1^η όσο και κατά την 2^η (μετά από απότομη ψύξη) θέρμανση παρατίθενται στο Σχήμα 102(α) και (β).



Σχήμα 102. Θερμικές μεταβάσεις των συμπολυμερών PPVF (α) σε μορφή σκόνης, (β) στην άμορφη κατάσταση μετά από απότομη ψύξη και (γ) κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/λεπτό.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενου του ποσοστού των μονάδων PF, η τιμή της θερμοκρασίας τήξης μειώνεται. Αναφορικά με τις τιμές της T_{cc} , οι οποίες λαμβάνονται κατά τη θέρμανση από την κατάσταση υάλου, παρατηρείται αυξητική τάση αυξανόμενου του ποσοστού των PF μονάδων. Η τάση αυτή δημιουργείται λόγω του άμορφου χαρακτήρα των PF μονάδων, σε συνδυασμό με την ασύμμετρη δομή του φουρανικού δακτυλίου. Αντίστοιχη τάση παρατηρείται στις τιμές της ΔH_m και ΔH_{cc} (Σχήμα 103). Όλες οι χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων στις οποίες υπόκεινται τα συντιθέμενα υλικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 28.



Σχήμα 103. Τιμές θερμικών μεταβάσεων συναρτήσει του % ποσοστού των PF μονάδων.

Πίνακας 28. Χαρακτηριστικές τιμές θερμικών μεταβάσεων των συμπολυεστέρων PPVF και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων PPV και PPF.

Δείγμα	T _c (°C)	ΔT (°C)	1 ^η θέρμανση (20 °C/min)		Quenched δείγμα		
			T _m (°C)	T _{cc} (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)
PPV	151,3	46,7	198,3	118,4	66,1	118,4	198
PPVF 97,5/2,5	141,5	50,1	191,6	122,4	63,7	123,1	191,5
PPVF 95/5	137,8	47,7	185	127,8	62,3	122,6	185,6
PPVF 90/10	-	-	170,5	138,3	61,3	141,4	170,5
PPF	-	-	170,8	-	55,2	-	-

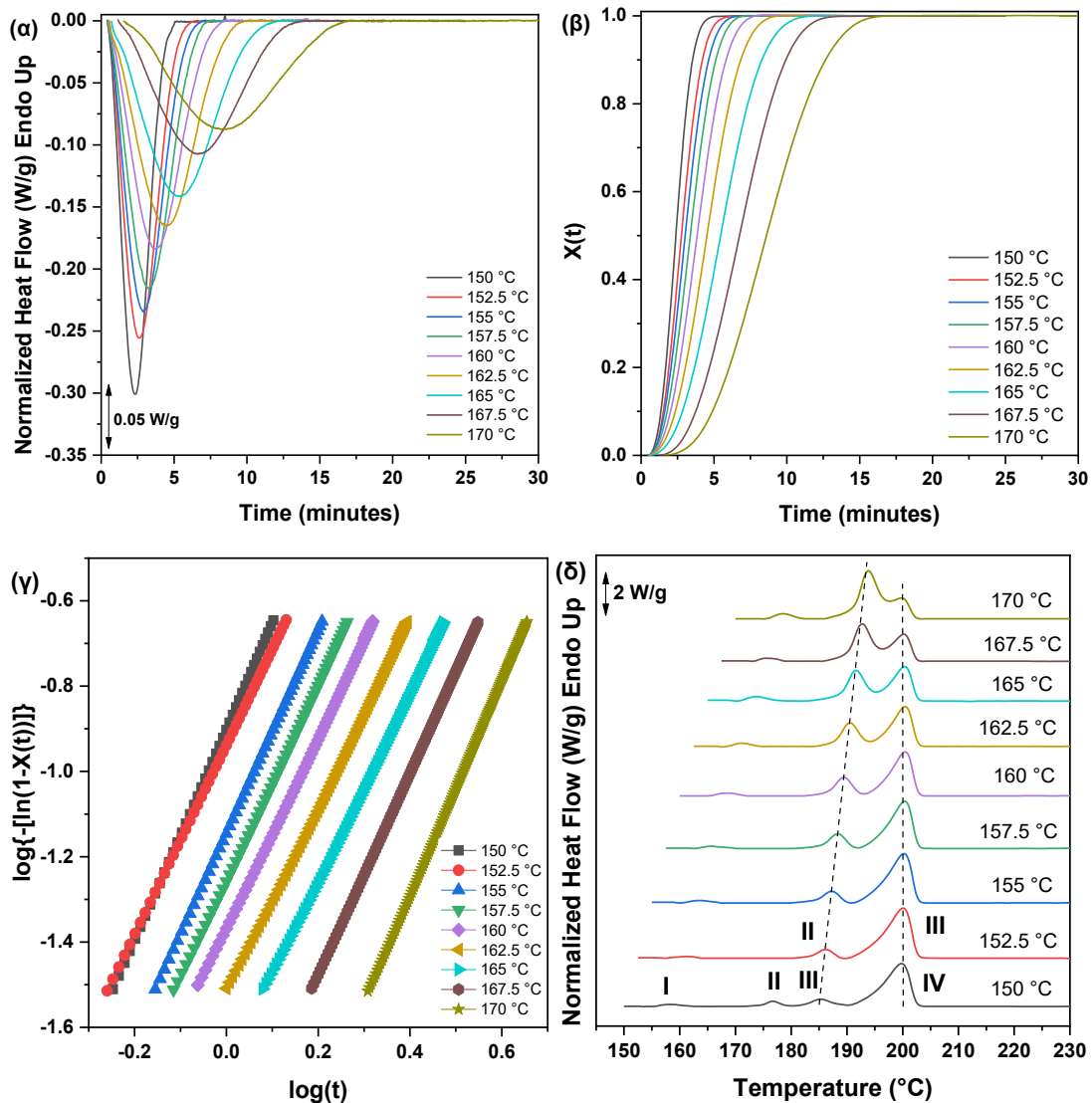
Όπως είναι γνωστό, η συμπεριφορά κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς επηρεάζει πληθώρα των ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένων των μηχανικών ιδιοτήτων, την ικανότητα φραγής έναντι αερίων και τον ρυθμό βιοαποικοδόμησης τους. Επομένως, η μελέτη της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης των συντιθέμενων συμπολυμερών είναι υψίστης σημασίας ώστε να καθοριστούν σε μεγάλο βαθμό οι τα χαρακτηριστικά τους.

Η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα, μελετήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, που κυμαίνονται από 150 έως 170 °C. Δεδομένου ότι το T_m του PPV είναι περίπου 200 °C, αυτές οι θερμοκρασίες μπορούν να θεωρηθούν χαμηλές και αντιστοιχούν σε μεγάλες υπερψύξεις. Οι καμπύλες που προκύπτουν κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές

θερμοκρασίες παρατίθεται στο Σχήμα 104(α). Επιπλέον, η εξέλιξη του $X(t)$ του PPV με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 104(β). Οι καμπύλες έχουν το τυπικό σιγμοειδές σχήμα και ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Τα θερμογράμματα DSC του PPV κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του από το τήγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 104(δ), όπου γίνεται διακριτή η ύπαρξη πολλαπλότητας τήξης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_c , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται. Η κορυφή II μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν στην αρχή της κρυστάλλωσης.

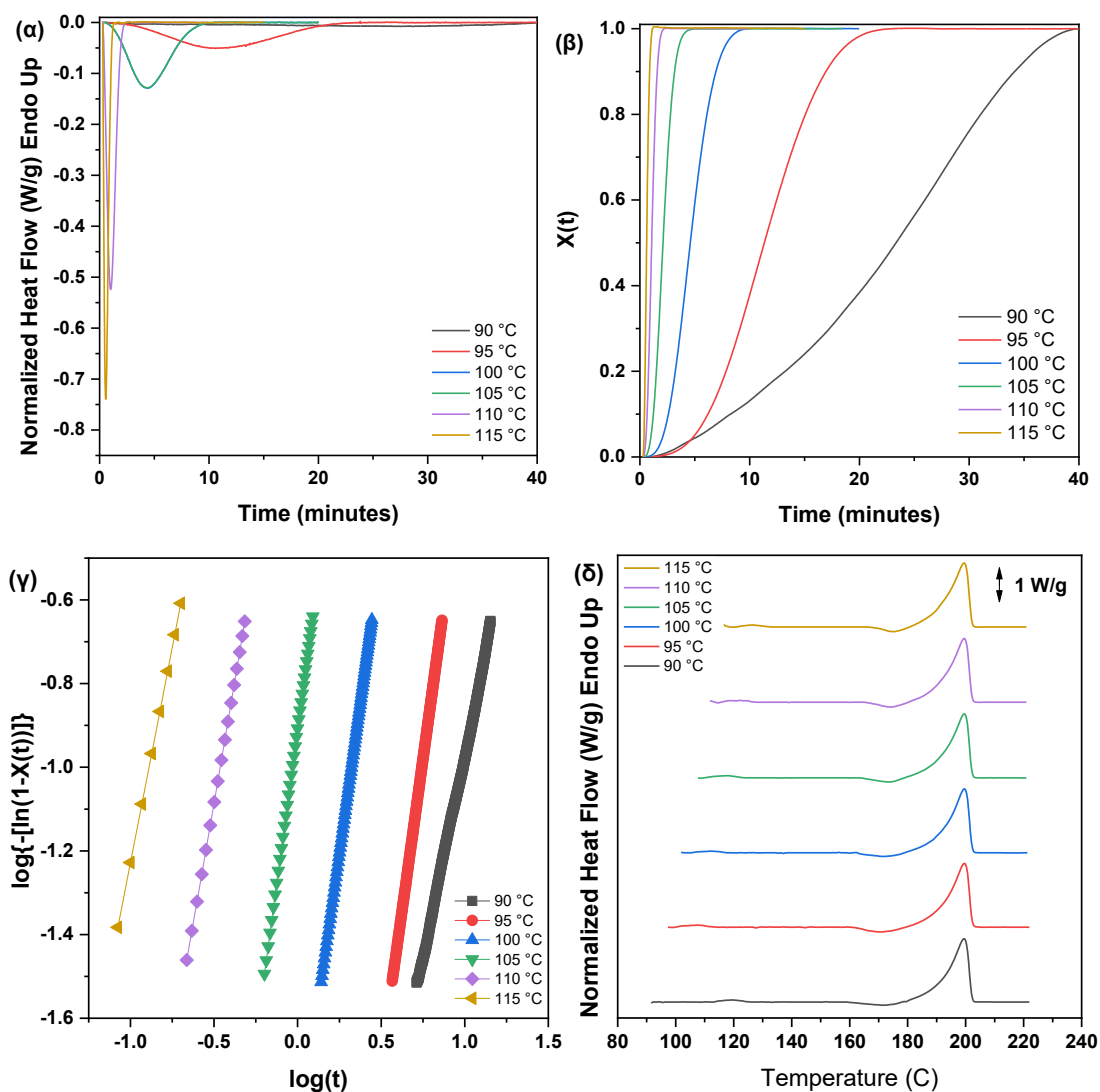
Τέλος, η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα αναλύθηκε με τη μέθοδο Avrami, η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενες ενότητες. Οι καμπύλες Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα σε διαφορετικές T_c παρατίθενται στο Σχήμα 104(γ). Επιπλέον, οι τιμές των n και k που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης Avrami για διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 29. Μόνο τα πρώτα γραμμικά μέρη χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή, επειδή το μοντέλο Avrami ισχύει συνήθως μέχρι να τελειώσει η πρωτογενής κρυστάλλωση [153]. Μια τιμή $R^2 \geq 0,999$ ή μεγαλύτερη αντιπροσωπεύει μια καλή εφαρμογή, η οποία ελήφθη για όλες τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 104.(α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Εν συνεχεία, καθώς η κρυστάλλωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών από την κατάσταση υάλου εφαρμόζεται συχνά στην βιομηχανία, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης του PPV από την κατάσταση αυτή. Οι καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθενται στο Σχήμα 105(α). Επιπλέον εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο Σχήμα 105(β). Η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου αναλύθηκε με

την ίδια μέθοδο, όπως η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα που περιεγράφηκε προηγουμένως. Τα προκύπτοντα διαγράμματα Avrami παρουσιάζονται στο Σχήμα 105(γ) και οι υπολογισμένες τιμές του εκθέτη Avrami στον Πίνακα 29. Όπως προκύπτει, οι τιμές του n σε αυτή την περίπτωση κυμαίνονται από 1,94-2,95.



Σχήμα 105. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 29. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

T_{cc} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
90	1,94	0,00122	0,031486	29,3	150	2,48	0,125	0,432365	1,99

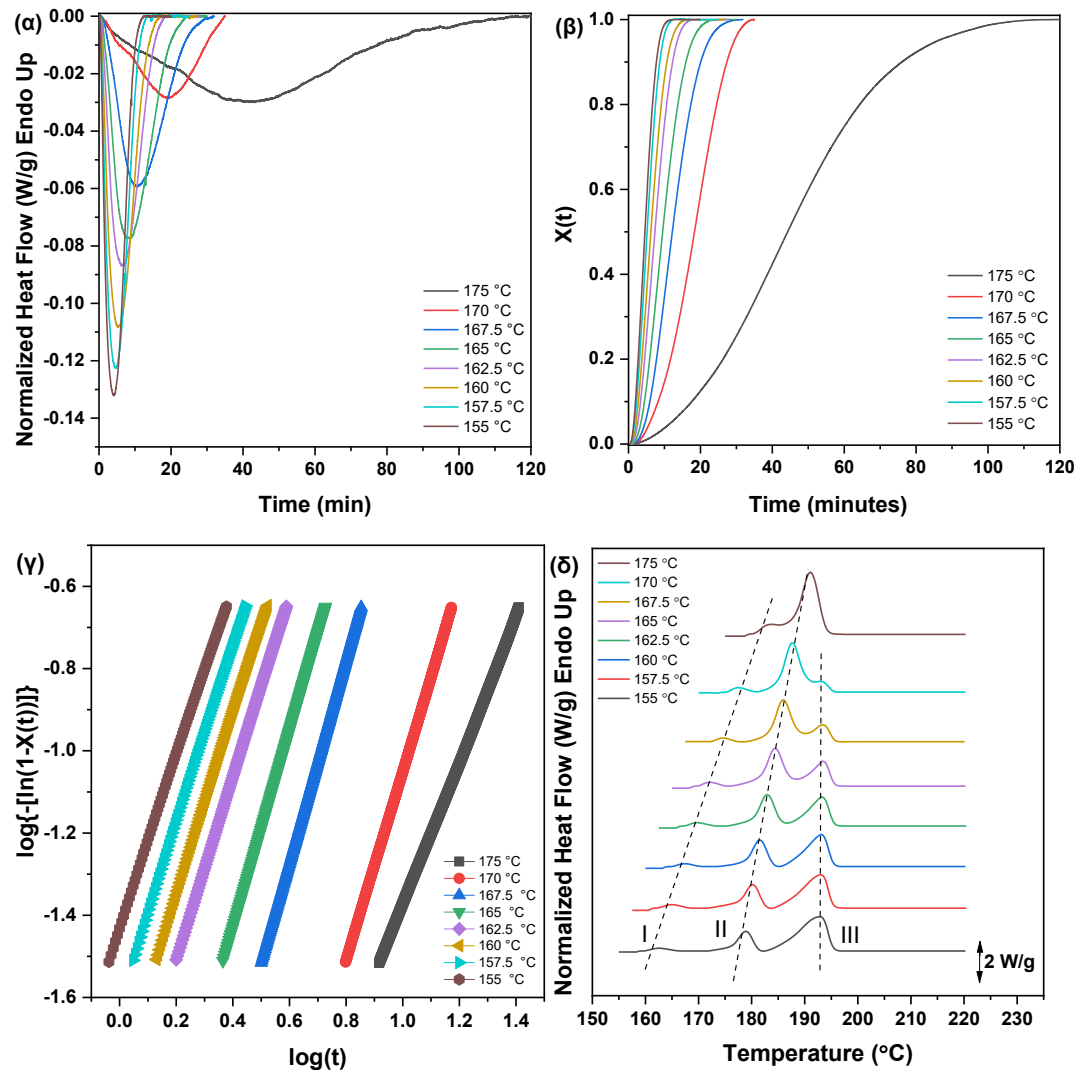
95	2,9	0,000696	0,08152	10,8	152,5	2,23	0,115	0,379130	2,24
100	2,86	0,012	0,213002	4,13	155	2,37	0,0716	0,32873	2,61
105	2,95	0,124	0,49281	1,78	157,5	2,29	0,0554	0,282692	3,01
110	2,33	1,21	1,085251	0,79	160	2,24	0,0426	0,244415	3,47
115	2,06	6,72	2,521364	0,33	162,5	2,19	0,0299	0,201353	4,20
					165	2,2	0,02	0,168943	5,01
					167.5	2,38	0,011	0,150333	5,70
					170	2,52	0,00503	0,12244	7,06

Αναφορικά με το PPVF 97.5/2.5, η κινητική της ισοθερμικής κρυστάλλωσης από το τήγμα, μελετήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 155 έως 175 °C. Και σε αυτή την περίπτωση, οι θερμοκρασίες μπορούν να θεωρηθούν χαμηλές και αντιστοιχούν σε μεγάλες υπερψύξεις. Οι καμπύλες που προκύπτουν κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθεται στο Σχήμα 106(α). Επιπλέον, η εξέλιξη του $X(t)$ του PPVF 97,5/2,5 με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 106(β). Οι καμπύλες έχουν το τυπικό σιγμοειδές σχήμα και ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Η ανάλυση Avrami πραγματοποιήθηκε και για το PPVF 97,5/2,5 και οι αντίστοιχες καμπύλες για κάθε θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 106(γ). Επιπροσθέτως, οι χαρακτηριστικές τιμές που προκύπτουν από την ανάλυση παρατίθενται στον Πίνακα 30. Όπως παρατηρείται οι τιμές του εκθέτη n κυμαίνονται από 2,08-2,46 αντιπροσωπεύοντας μία ανάπτυξη κρυστάλλων με δομή αξιαλιτών.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης (Σχήμα 106(δ)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και να σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_c , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται, μέχρι να συγχωνευθούν σε μια μοναδική κορυφή τήξης για $T_c = 175$ °C, γεγονός που αποδεικνύει ότι η δευτερογενής κρυστάλλωση δεν λαμβάνει χώρα μετά από τη

θερμοκρασία αυτή. Η κορυφή II μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν στην αρχή της κρυστάλλωσης.

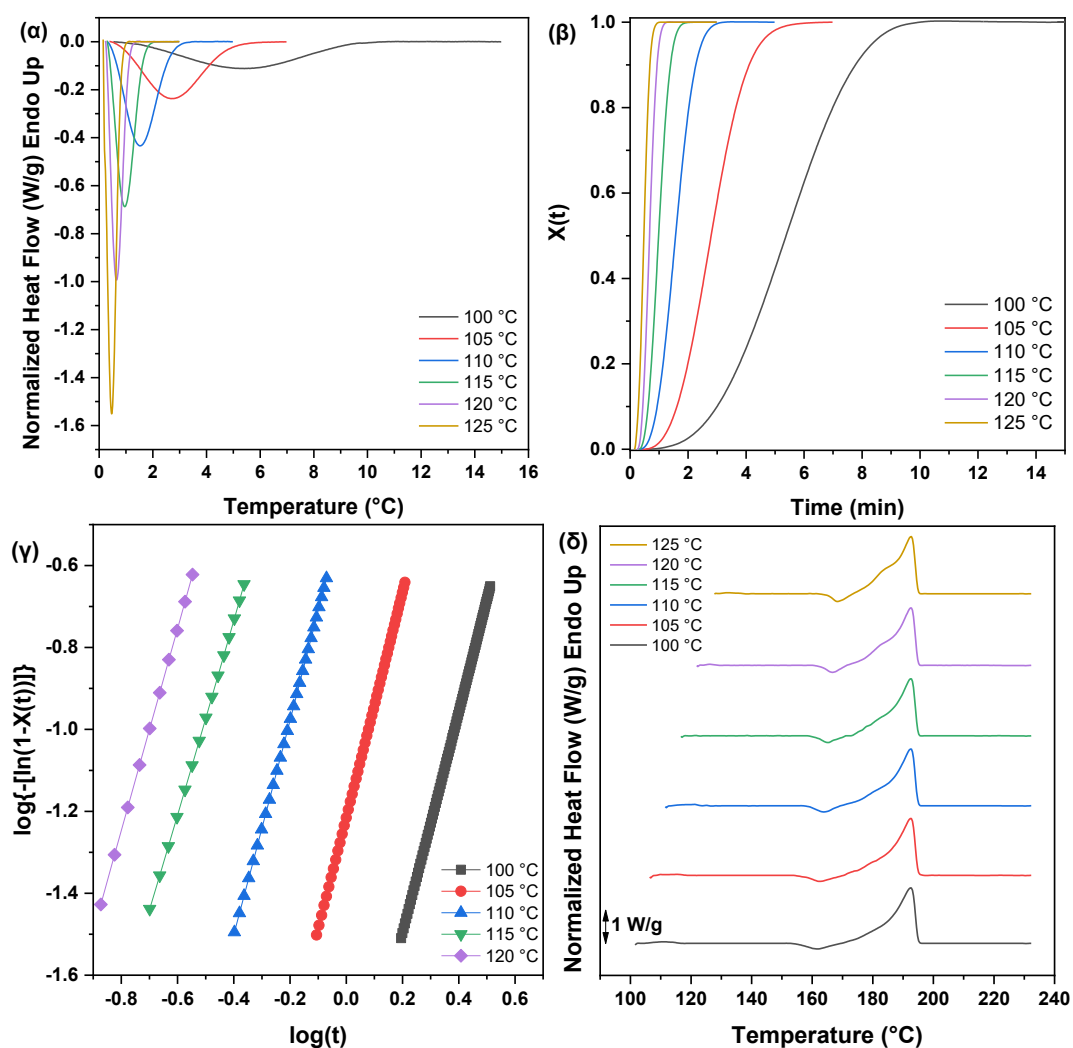


Σχήμα 106. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Και σε αυτή την περίπτωση, μελετήθηκε επιπρόσθετα η κινητική κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε μελέτη σε εύρος θερμοκρασιών που κυμάνθηκε από 100 έως 125 °C. Οι καμπύλες που προκύπτουν κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση στις προκαθορισμένες θερμοκρασίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 107(α), ενώ η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσεως του χρόνου παρατίθεται στο Σχήμα 107(β). Επιπλέον, οι καμπύλες που

προέκυψαν από την ανάλυση Avrami για τις διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης εμφανίζονται στο Σχήμα 107(γ). Σε κάθε περίπτωση, ο συντελεστής γραμμικότητας ήταν $\geq 0,999$, αντικατοπτρίζοντας μια ικανοποιητική γραμμική προσαρμογή.

Τέλος, οι σαρώσεις θέρμανσης DSC μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση στην εκάστοτε T_{cc} παρουσιάζονται στο Σχήμα 107(δ). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενη της εφαρμοζόμενης T_{cc} η αντίστοιχη τιμή της T_m μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

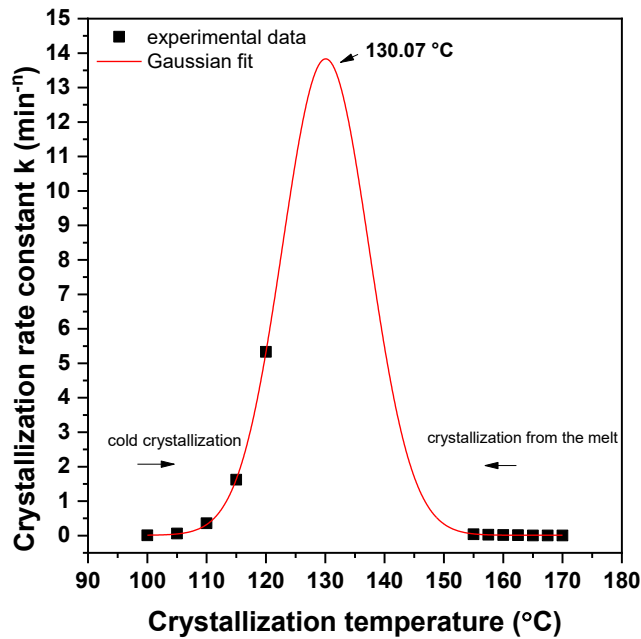


Σχήμα 107. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση PPVF 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 30. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

$T_{cc} (^{\circ}\text{C})$	n	$k (\text{min}^{-n})$	$K (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	n	$k (\text{min}^{-n})$	$K (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
100	2,72	0,00904	0,177252	4,93	155	2,08	0,0375	0,206270	4,06
105	2,74	0,0609	0,360105	2,43	157,5	2,17	0,0249	0,182356	4,63
110	2,64	0,357	0,676949	1,28	160	2,19	0,0163	0,152632	5,54
115	2,36	1,62	1,226811	0,7	162,5	2,22	0,0112	0,132211	6,41
120	2,47	5,33	1,96889	0,44	165	2,39	0,00415	0,100778	8,51
					167,5	2,46	0,00178	0,076257	11,3
					170	2,2	0,00195	0,058640	14,43

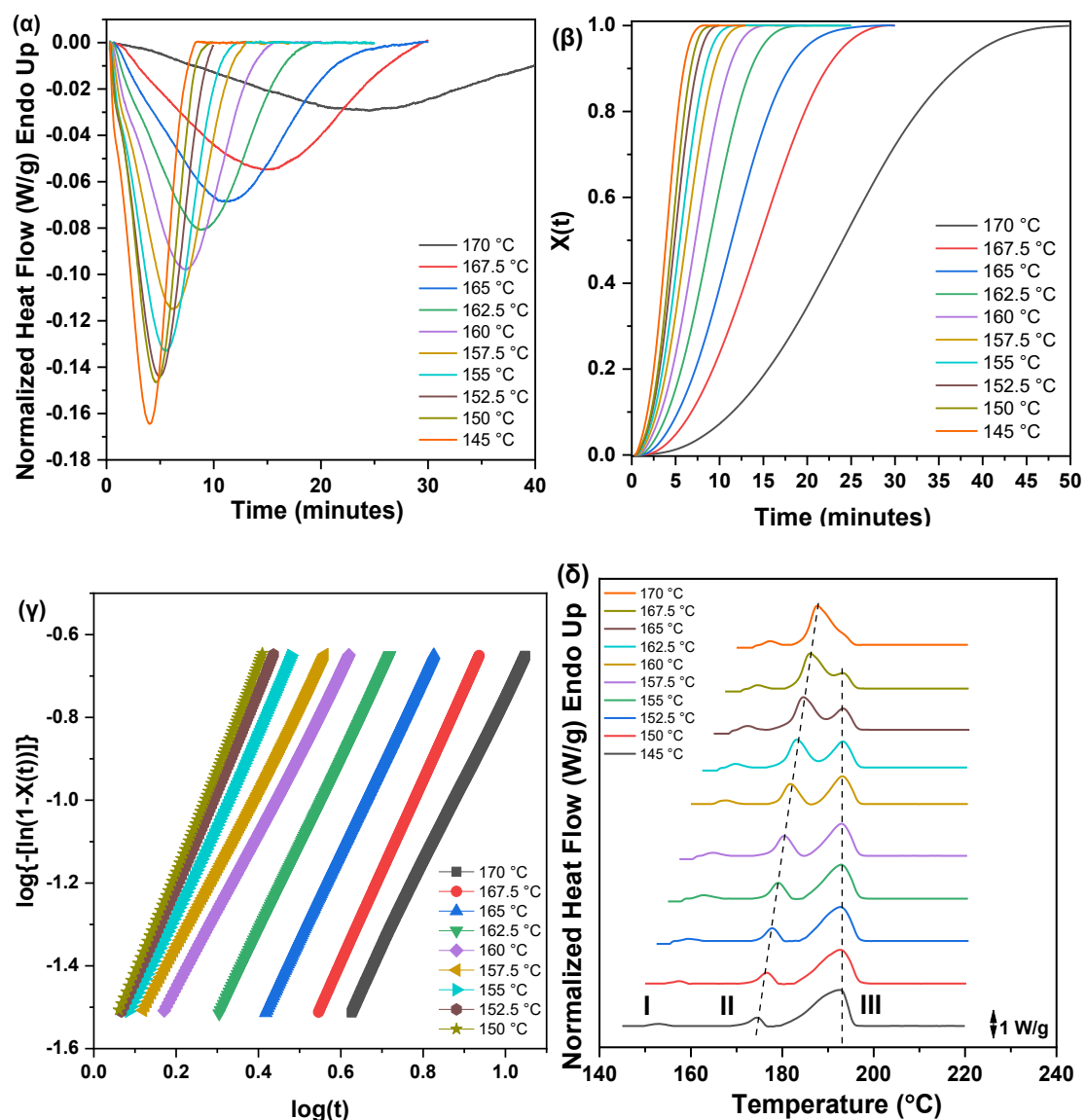
Για να συγκριθεί η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα με την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης k απεικονίστηκε γραφικά έναντι της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Σχήμα 108). Μετά την εκτέλεση Gaussian fit, η προβλεπόμενη θερμοκρασία με τη μεγαλύτερη τιμή k είναι 130,07 °C. Οι τιμές του k αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης από το τήγμα μειώνεται, υποδηλώνοντας επιτάχυνση της διαδικασίας ανάπτυξης κρυστάλλων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι τιμές k είναι μικρότερες για την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.



Σχήμα 108. Καμπύλη σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης k συναρτήσεως της θερμοκρασίας κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου όπως προέκυψαν από την ανάλυση Avrami.

Η μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης τόσο από το τήγμα όσο και από την κατάσταση υάλου εφαρμόστηκε και για το συμπολυμερές PPVF 95/5. Πιο συγκεκριμένα, η κινητική της ισοθερμικής κρυστάλλωσης από το τήγμα, μελετήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 145 έως 170 °C, σε κάθε περίπτωση θερμοκρασίες που μπορούν να θεωρηθούν χαμηλές και αντιστοιχούν σε μεγάλες υπερψύξεις. Οι καμπύλες που προκύπτουν κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθεται στο Σχήμα 109(α). Επιπλέον, το $X(t)$ του PPV σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 109(β). Οι καμπύλες έχουν το τυπικό σιγμοειδές σχήμα και ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Επιπλέον, οι καμπύλες Avrami για το PPVF 95/5 παρουσιάζονται στο Σχήμα 109(γ) και οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης παρατίθεται στον Πίνακα 31. Όπως προκύπτει, οι τιμές του εκθέτη n κυμαίνονται από 1,9-2,47, τιμές που συνδέονται με το σχηματισμό δυσδιάστατων δομών κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης (Σχήμα 109(δ)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και να σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_c , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται, μέχρι να συγχωνευθούν σε μια μοναδική κορυφή τήξης για $T_c = 170$ °C, γεγονός που αποδεικνύει ότι η δευτερογενής κρυστάλλωση δεν λαμβάνει χώρα μετά από τη θερμοκρασία αυτή.

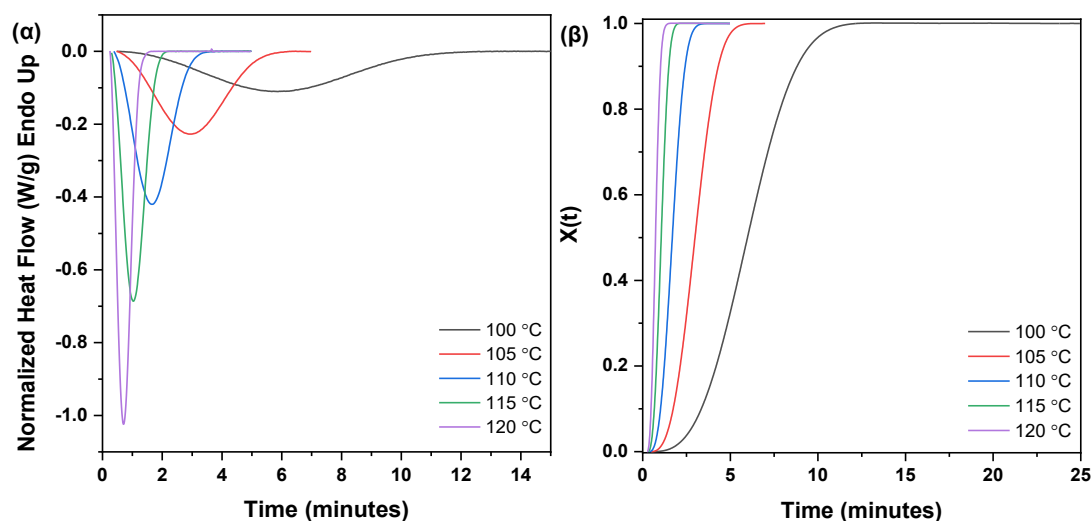


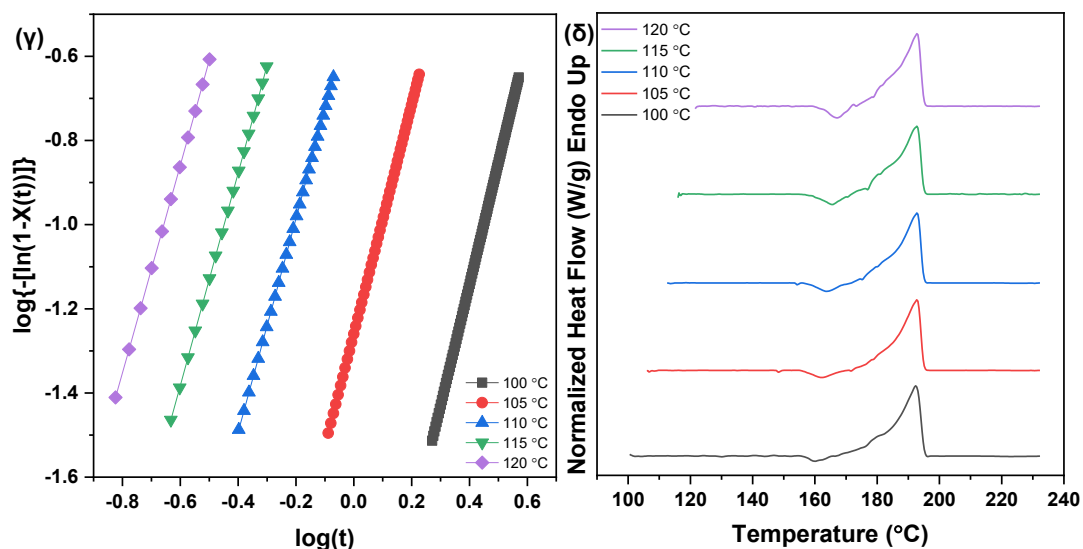
Σχήμα 109. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση

μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Αναφορικά με την μελέτη της κινητικής ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου, εφαρμόστηκε εύρος θερμοκρασιών που κυμάνθηκε από 100 έως 120 °C. Οι καμπύλες που προκύπτουν κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση στις προκαθορισμένες θερμοκρασίες T_{cc} παρουσιάζονται στο Σχήμα 110(α), ενώ η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου παρατίθεται στο Σχήμα 110(β). Επιπλέον, οι καμπύλες που προέκυψαν από την ανάλυση Avrami για τις διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης εμφανίζονται στο Σχήμα 110(γ) και οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης παρατίθενται στον Πίνακα 31. Όπως προκύπτει, αυξανόμενης της θερμοκρασίας T_{cc} , η τιμή του εκθέτη n μειώνεται. Σε κάθε περίπτωση, ο συντελεστής γραμμικότητας ήταν $\geq 0,999$, αντικατοπτρίζοντας μια ικανοποιητική γραμμική προσαρμογή.

Τέλος, οι σαρώσεις θέρμανσης DSC μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση στην εκάστοτε T_{cc} παρουσιάζονται στο Σχήμα 110(δ). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενης της εφαρμοζόμενης T_{cc} η αντίστοιχη τιμή της T_m μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η τάση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες T_{cc} , που αντιστοιχούν σε μεγάλο ΔT , η διαδικασία της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται πιο αργά, με αποτέλεσμα οι μακρομοριακές αλυσίδες να έχουν χρόνο να διευθετηθούν στο χώρο, σχηματίζοντας σταθερότερους και πιο τέλεια δομικά κρυστάλλους.





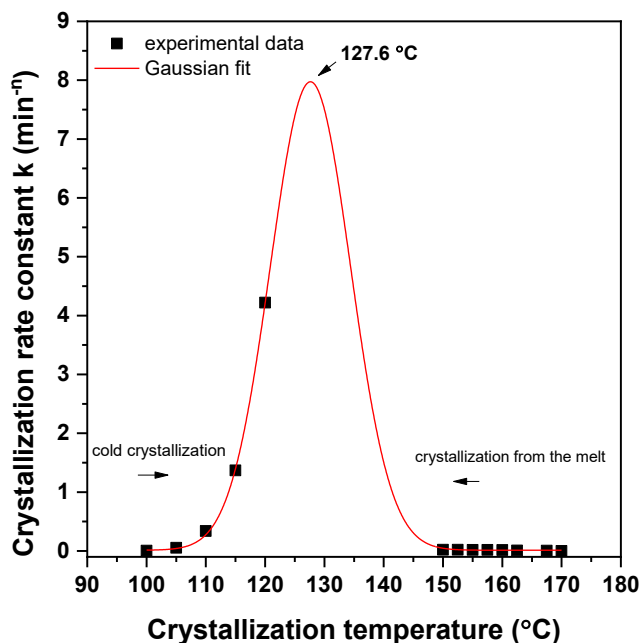
Σχήμα 110. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 31. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

T_{cc} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
100	2,89	0,00503	0,160211	5,498	150	2,47	0,0217	0,212081	4,06
105	2,72	0,0551	0,344499	2,53	152,5	2,37	0,021	0,195918	4,37
110	2,56	0,338	0,654610	1,32	155	2,19	0,0193	0,164872	5,13
115	2,53	1,37	1,132504	0,76	157,5	1,94	0,0179	0,125721	6,58
120	2,47	4,22	1,791277	0,48	160	1,9	0,0146	0,108111	7,62
					162,5	2,07	0,00715	0,091924	9,11
					167,5	2,1	0,00408	0,072814	11,53
					170	2,3	0,00045	0,035065	24,3

Για να συγκριθεί η ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα με την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης k απεικονίστηκε γραφικά έναντι της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Σχήμα 111). Μετά την εκτέλεση Gaussian fit, η προβλεπόμενη θερμοκρασία με τη μεγαλύτερη τιμή k είναι 127,6 °C. Οι τιμές του k αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης από το τήγμα μειώνεται, υποδηλώνοντας επιτάχυνση της διαδικασίας ανάπτυξης κρυστάλλων. Επιπλέον,

παρατηρείται ότι οι τιμές k είναι μικρότερες για την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

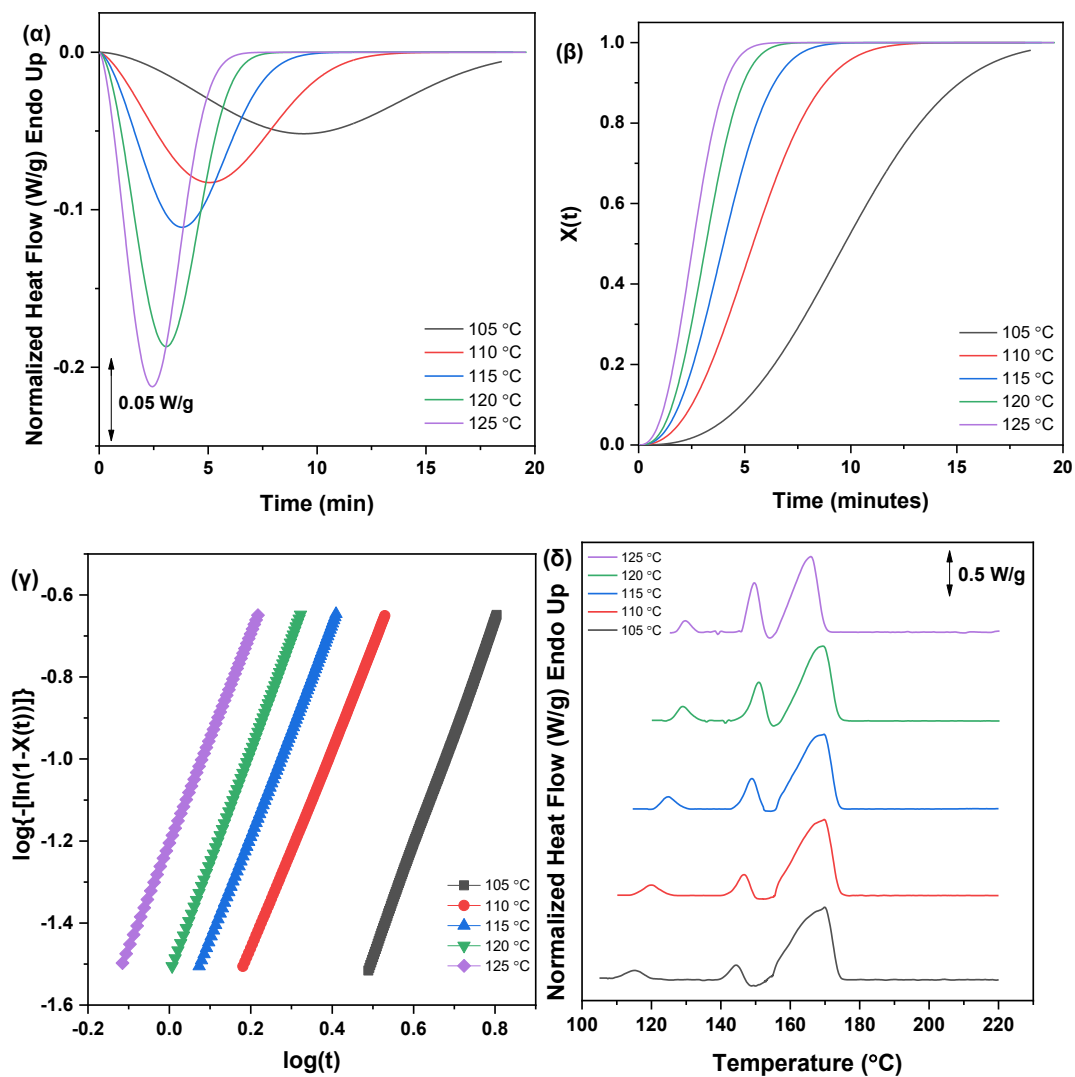


Σχήμα 111. Καμπύλη σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης k συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 5/5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου όπως προέκυψαν από την ανάλυση Avrami.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης του PPVF 90/10 σε ισόθερμες συνθήκες από την κατάσταση υάλου. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε το προφίλ κρυστάλλωσης του υλικού σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 105 $^{\circ}\text{C}$ έως 125 $^{\circ}\text{C}$. Οι καμπύλες ψυχρής κρυστάλλωσης του PPVF 90/10 για διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθενται στο Σχήμα 112(α). Επιπλέον, οι καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες T_{cc} παρουσιάζονται στο Σχήμα 112(β). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης (Σχήμα 112(δ)). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και να αποδίδεται στην τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_{cc} , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση της εξίσωσης Avrami (Σχήμα 112(γ)). Οι χαρακτηριστικές τιμές των σταθερών που προκύπτουν από την ανάλυση Avrami παρουσιάζονται στον Πίνακα 32. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι τιμές του n

[211]

κυμαίνονται από 2,46-2,72. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται συμπεριφορά πολλαπλής τήξης. Πιο συγκεκριμένα, θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 112(δ). Όπως προκύπτει, οι τιμές των T_m ακολουθούν το ίδιο μοτίβο με τα υπόλοιπα συμπολυμερή. Η τάση αυτή, όπως έχει προαναφερθεί, οφείλεται στον αυξημένο χρόνο που έχουν οι μακρομοριακές αλυσίδες του συμπολυμερούς σε χαμηλότερες T_{cc} ώστε να σχηματιστούν πιο σταθεροί κρύσταλλοι και να αναπτυχθούν στο χώρο ως δομές.



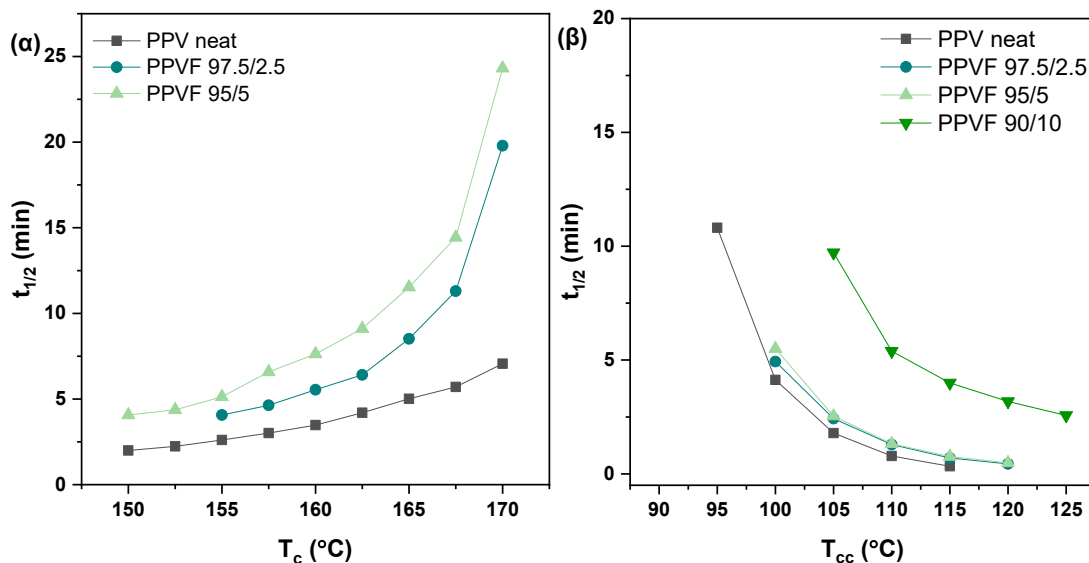
Σχήμα 112. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά

την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 32. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου.

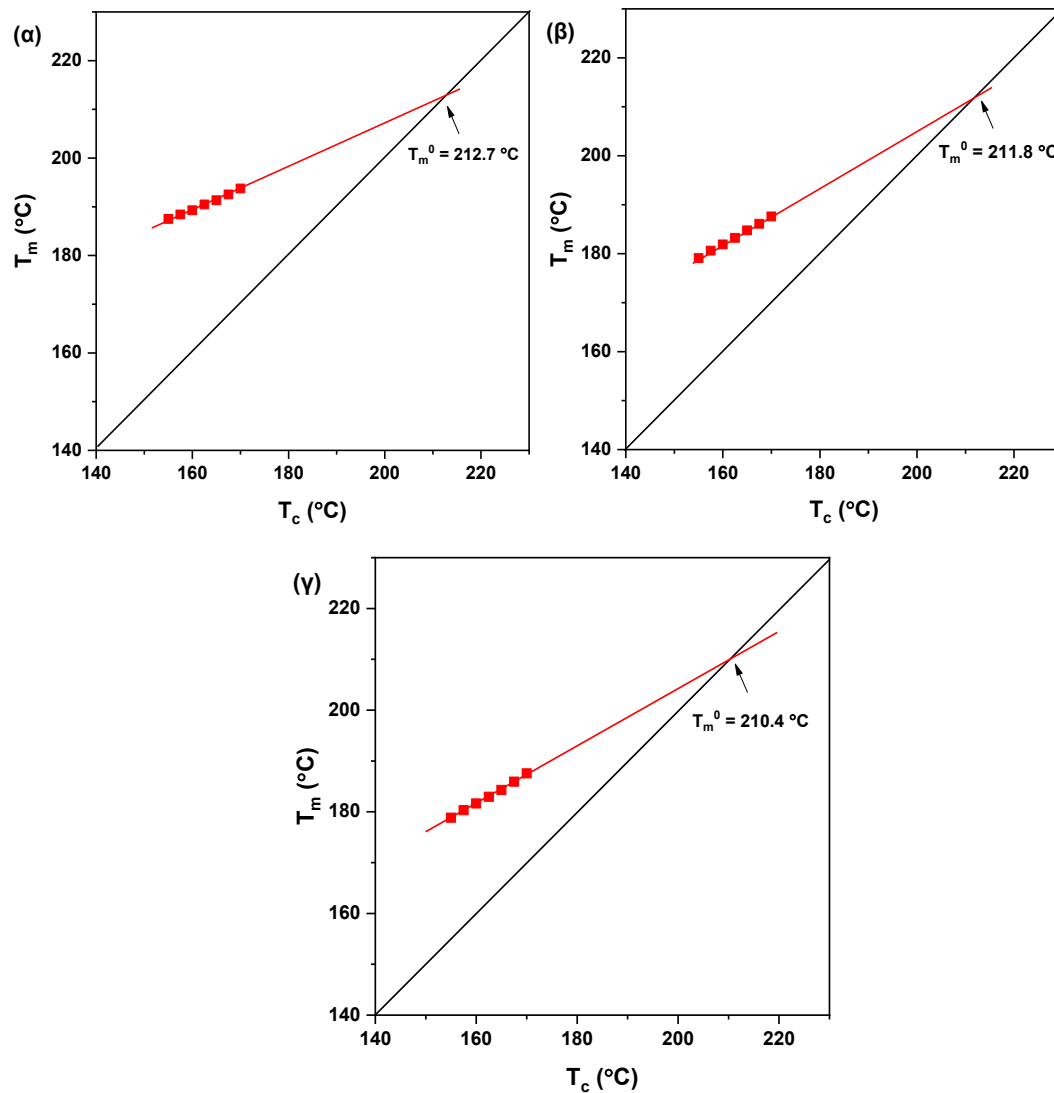
$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	n	$k (\text{min}^{-n})$	$K (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
105	2,71	0,00146	0,089874	9,72
110	2,46	0,011	0,159889	5,39
115	2,56	0,02	0,21694	3,99
120	2,72	0,0298	0,274821	3,18
125	2,55	0,0625	0,337129	2,57

Επιπλέον, θεωρήθηκε χρήσιμη η σύγκριση των ημιπεριόδων κρυστάλλωσης του PPV και των συμπολυεστέρων PPVF τόσο κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση τους από το τήγμα όσο και από την κατάσταση υάλου. Οι καμπύλες $t_{1/2}$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης παρατίθενται στο Σχήμα 113. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, αυξανόμενου του ποσοστού σε PF μονάδες ο ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται, τόσο κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα (Σχήμα 113(α)) όσο και από την κατάσταση υάλου. Η τάση αυτή οφείλεται πιθανόν στην μειωμένη συμμετρία του φουρανικού δακτυλίου των PF μονάδων έναντι του φαινολικού δακτυλίου των PV μονάδων, που δυσχαιραίνει την διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων των συμπολυεστέρων και συνεπώς των σχηματισμό των κρυστάλλων [194].



Σχήμα 113. Καμπύλες ημiperιόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση (α) από το τήγμα και (β) από την κατάσταση υάλου των συμπολυμερών PPVF.

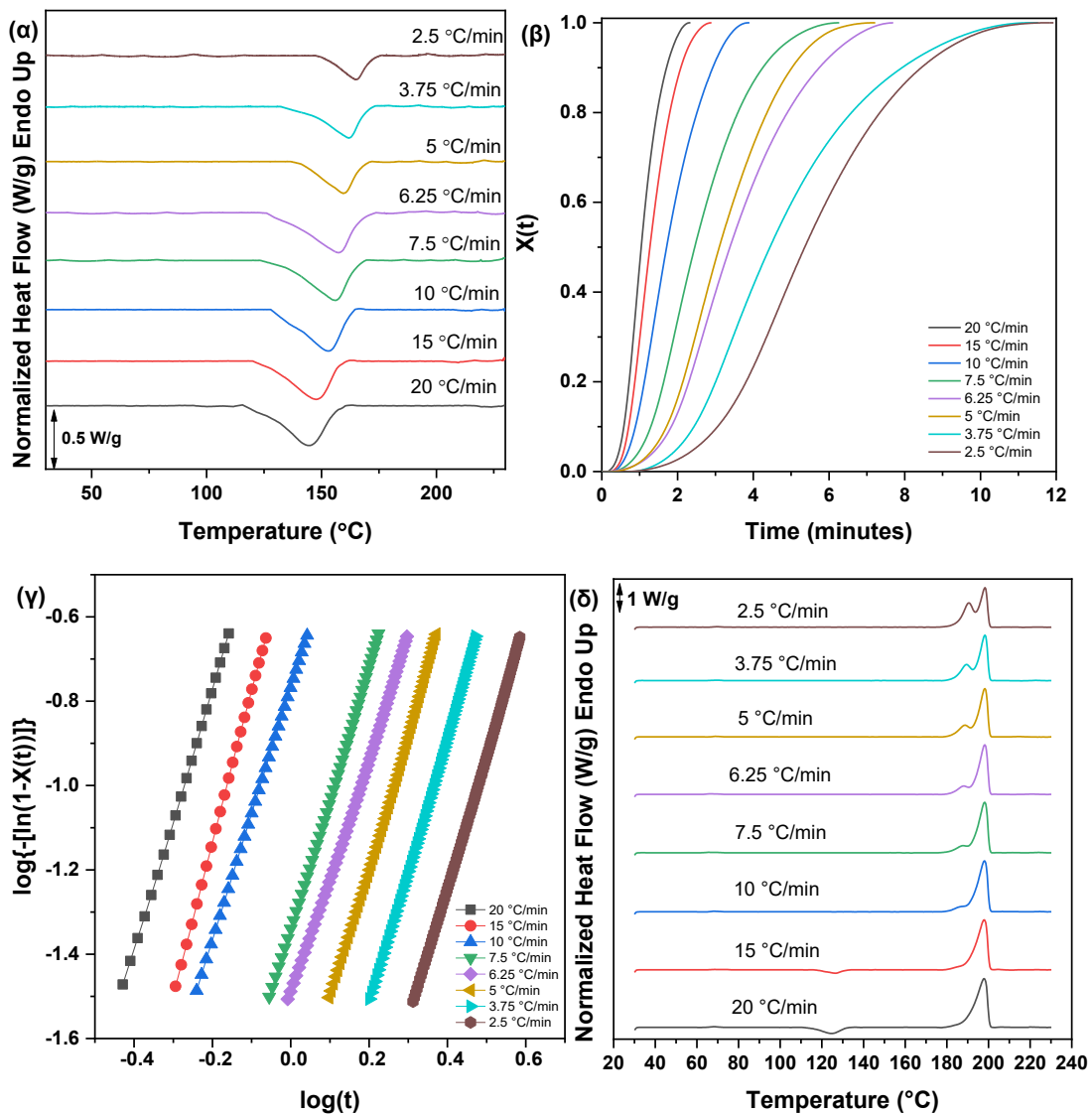
Τέλος, υπολογίστηκε η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας για το PPV, και τους συμπολυεστέρες PPVF 97,5/2,5 και PPVF 95/5, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hoffman-Weeks. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες T_c μέσω της τεχνικής DSC και καταγράφηκε το T_m τους (Το διάγραμμα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης με τις καταγεγραμμένες τιμές T_m (κορυφή II) έδωσε τα γραφήματα του Σχήμα 114). Όπως προέκυψε, η τιμή T_m^0 για το PPV είναι ίση με 212,7 °C, για το PPVF 97,5/2,5 ίση με 211,8 °C και για το PPVF 95/5 ίση με 210,4 °C. Αύτη η μείωση της τιμής της T_m^0 , οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυξανόμενου του ποσοστού των PF μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα των συμπολυμερών, μειώνεται η θερμοδυναμική σταθερότητα των κρυστάλλων που σχηματίζονται, γεγονός που με τη σειρά του πιθανότατα οφείλεται στη αυξημένη ασυμμετρία που παρουσιάζει ο φουρανικός δακτύλιος έναντι του βενζολίου.



Σχήμα 114. Διαγράμματα Hoffman-Weeks του (α) PPV, (β) PPVF 97,5/2,5 και (γ) PPVF 95/5.

Σε επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/λεπτό και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 115. Όπως είναι εμφανές, όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς ψύξης από το τήγμα (Σχήμα 115(β)), ενώ η κινητική του φαινομένου μελετήθηκε με εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami (Σχήμα 115(γ)). Όπως προκύπτει από τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την προαναφερόμενη εξίσωση (Πίνακας 33), οι κρύσταλλοι

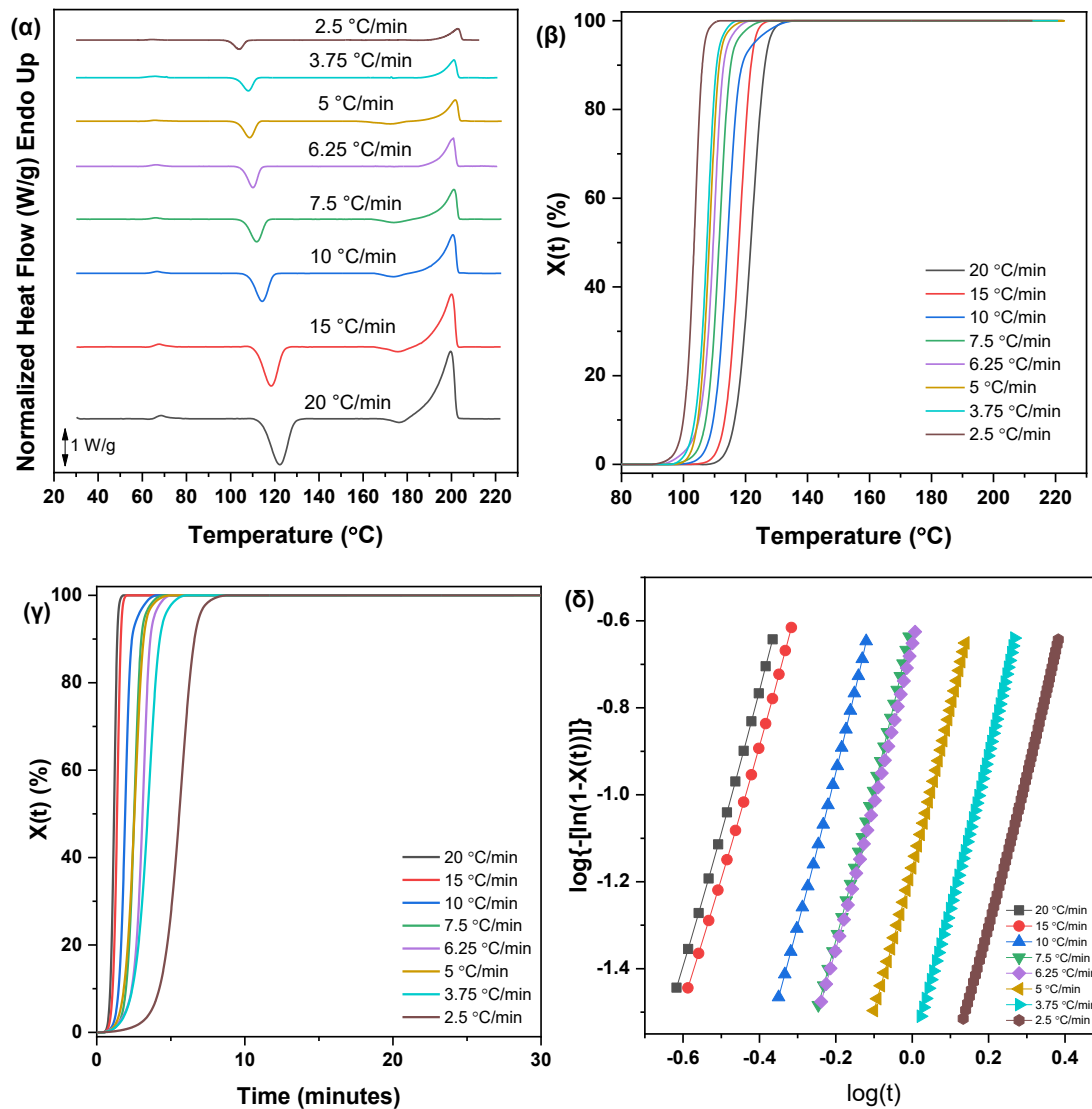
που δημιουργούνται σε κάθε περίπτωση δομούνται στο χώρο ως σφαιρόλιθοι. Τέλος, πραγματοποιήθηκε θέρμανση μετά από κάθε μη-ισόθερμη ψύξη και τα διαγράμματα που προέκυψαν εμφανίζονται στο Σχήμα 115(δ). Όπως αναμενόταν, οι κορυφές τήξης που προκύπτουν μετά από ψύξη με μεγάλο ρυθμό μετατοπίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε λιγότερο σταθερούς θερμοδυναμικά κρυστάλλους, οι οποίοι και τήκονται ευκολότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 115. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPV από το τήγμα με διαφορετικούς

ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/min και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 116. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 116(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 116(β) και (γ)).



Σχήμα 116. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, και (δ) καμπύλες Avrami του PPV από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της κινητικής της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV με την εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami. Οι αντίστοιχες καμπύλες παρατίθενται στο Σχήμα 116(δ), ενώ οι χαρακτηριστικές τιμές που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 33. Όπως παρατηρείται, οι τιμές για το n κυμαίνονται από 2,99-3,61 γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αναπτύσσονται, σε κάθε ρυθμό θέρμανσης, σφαιρόλιθοι.

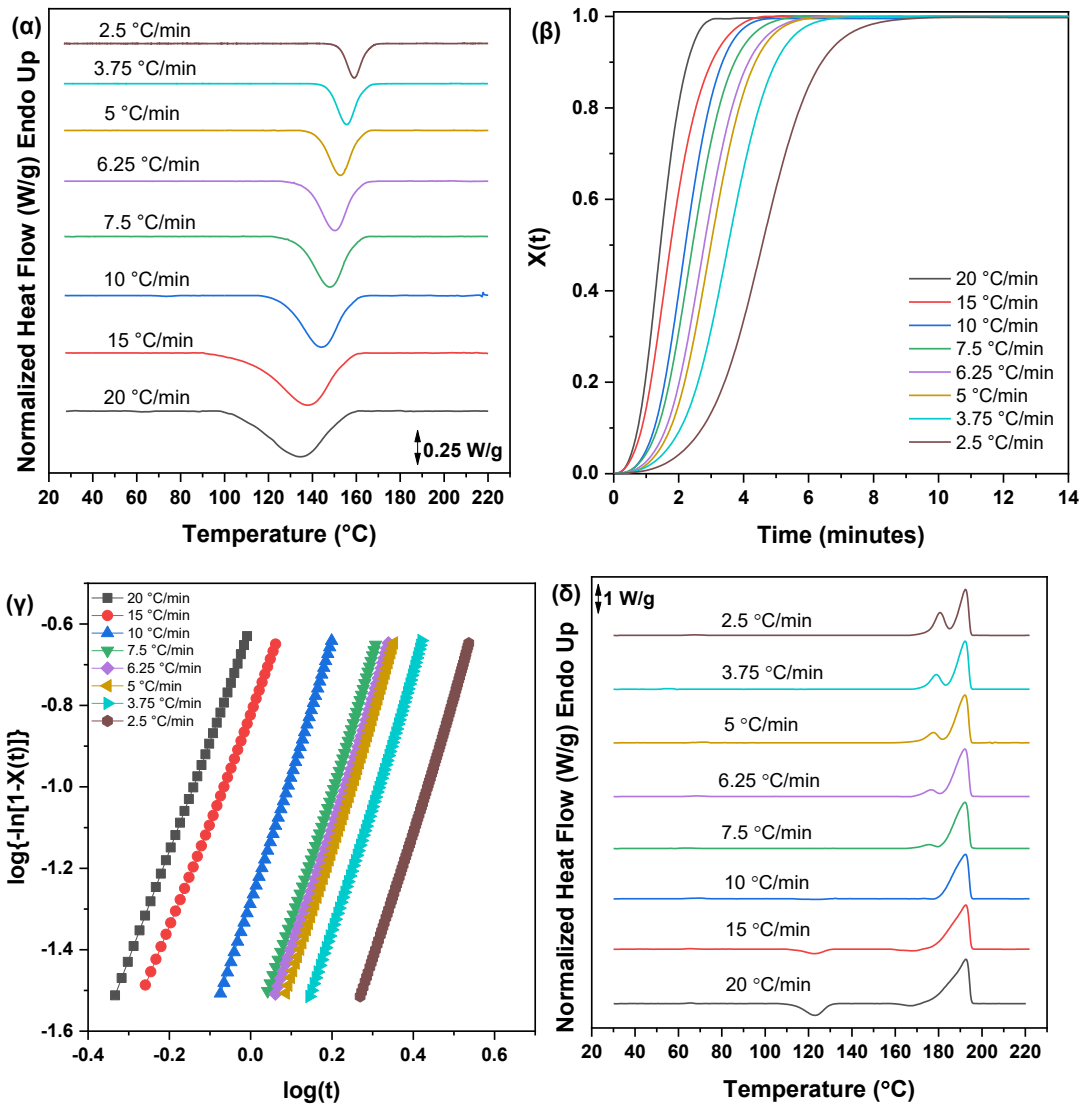
Πίνακας 33. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από την υαλώδη κατάσταση του PPV.

Cooling rate	Melt crystallization
--------------	----------------------

(°C/min)	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
20	3,1	0,7	0,891726	0,99
15	3,61	0,38	0,767660	1,18
10	2,99	0,17	0,642345	1,42
7,5	3,09	0,04	0,367874	2,41
6,25	3,16	0,03	0,294691	2,98
5	2,83	0,015	0,263614	3,37
3,75	3,18	0,007	0,209878	4,24
2,5	3,16	0,003	0,160741	5,53

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/λεπτό και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 117. Όπως είναι εμφανές, όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς ψύξης από το τήγμα (Σχήμα 117(β)), ενώ η κινητική του φαινομένου μελετήθηκε με εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami (Σχήμα 117(γ)). Όπως προκύπτει από τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την προαναφερόμενη εξίσωση (Πίνακας 34), σε κάθε περίπτωση, οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται έχουν το σχήμα σφαίρας.

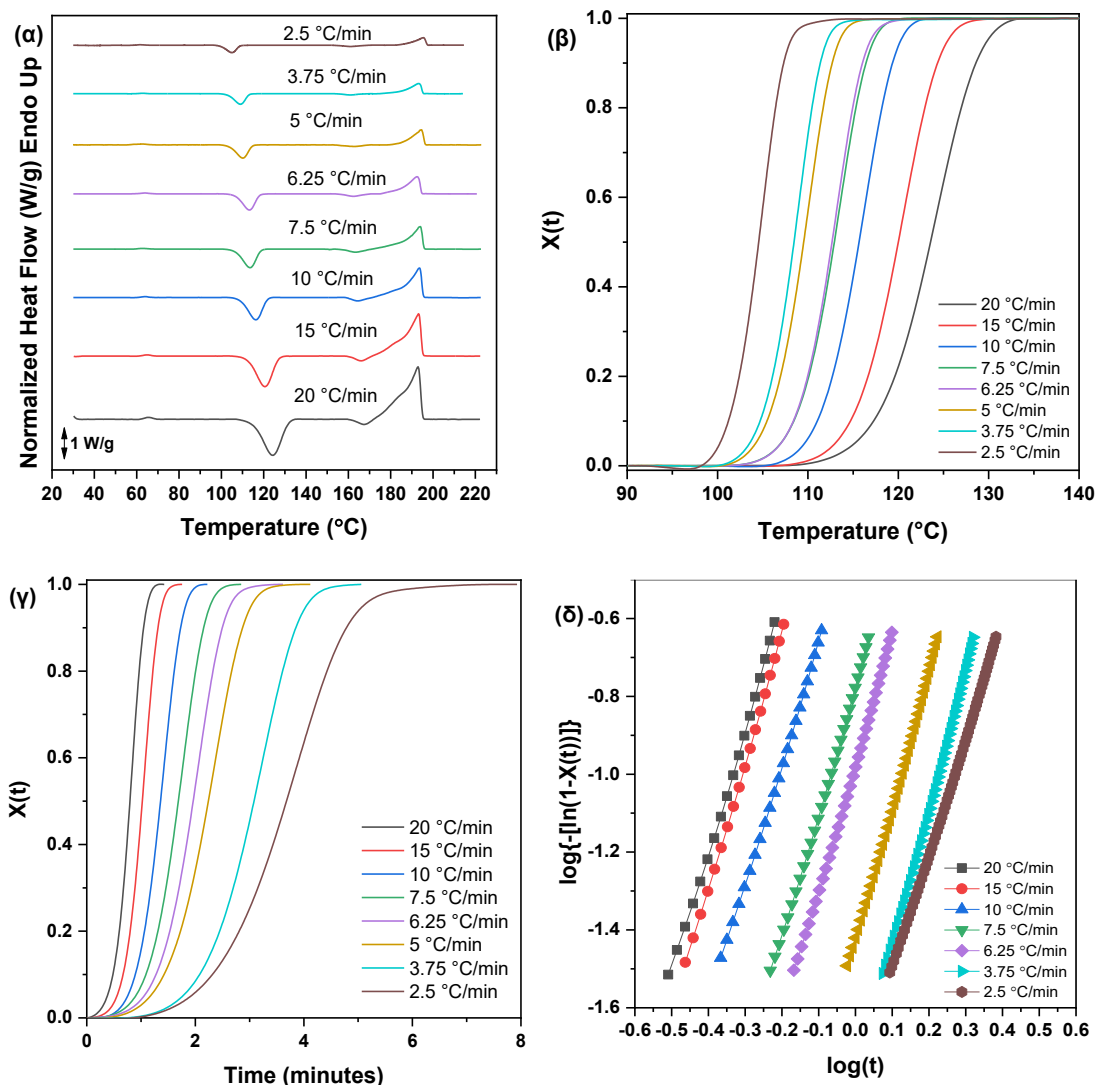
Τέλος, πραγματοποιήθηκε θέρμανση μετά από κάθε μη-ισόθερμη ψύξη και τα διαγράμματα που προέκυψαν εμφανίζονται στο Σχήμα 117(δ). Όπως αναμενόταν, οι κορυφές τήξης που προκύπτουν μετά από ψύξη με μεγάλο ρυθμό μετατοπίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε λιγότερο σταθερούς θερμοδυναμικά κρυστάλλους, οι οποίοι και τήκονται ευκολότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 117. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Και σε αυτό το υλικό, μελετήθηκε επιπρόσθετα η κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/min και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 118. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 118(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις

μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 118(β) και (γ)).



Σχήμα 118. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου, και (δ) καμπύλες

Ανταμι του PPVF 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της κινητικής της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPVF 97,5/2,5 με την εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Ανταμι. Οι αντίστοιχες καμπύλες παρατίθενται στο Σχήμα 118(δ), ενώ οι χαρακτηριστικές τιμές που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 34. Όπως παρατηρείται, οι τιμές για το n κυμαίνονται από 3,04-3,53 γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αναπτύσσονται, σε κάθε ρυθμό θέρμανσης, σφαιρόλιθοι.

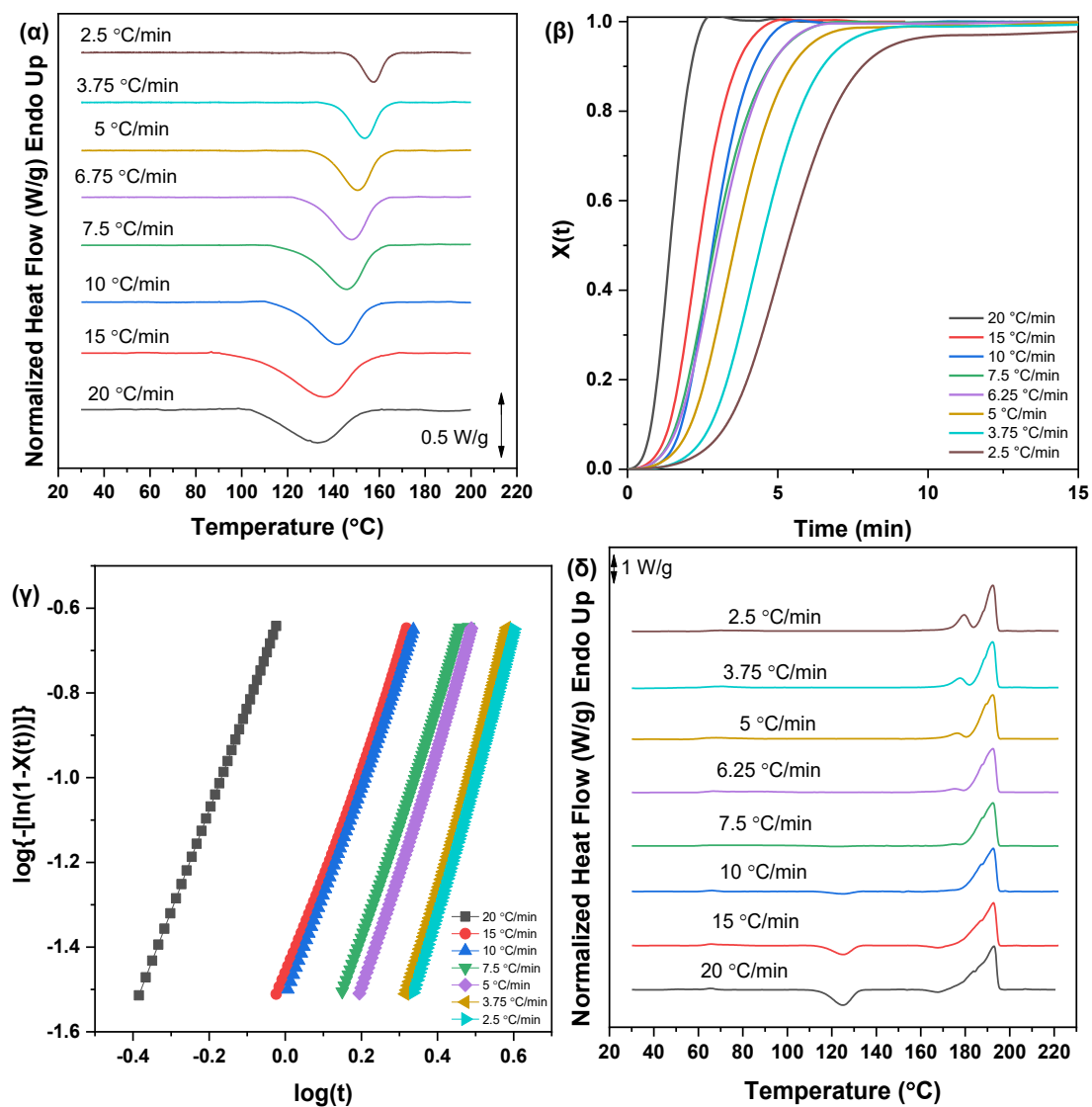
Πίνακας 34. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανταμι για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPVF 97,5/2,5.

Cooling rate (°C/min)	Melt crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)
20	2,71	0,243	0,593317	1,472236
15	2,62	0,151	0,485996	1,789015
10	3,16	0,0521	0,392587	2,268257
7,5	2,94	0,0437	0,344809	2,560238
6,25	3,2	0,0224	0,305107	2,922843
5	3,09	0,0194	0,279184	3,181242
3,75	3,15	0,0104	0,234686	3,792989
2,5	3,23	0,004	0,180969	4,933058

Αναφορικά με το συμπολυμερές PPVF 95/5, διενεργήθηκε μελέτη της κινητικής της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης τόσο από το τήγμα όσο και από την κατάσταση υάλου, εφαρμόζοντας 8 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης ή θέρμανσης, αντίστοιχα. Τα θερμογράμματα DSC που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 119. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς ψύξης από το τήγμα (Σχήμα 119 (β)), ενώ η κινητική του φαινομένου μελετήθηκε με εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Ανταμι (Σχήμα 119(γ)). Όπως προκύπτει από τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την προαναφερόμενη εξίσωση (Πίνακας 35), σε κάθε περίπτωση, οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται έχουν το σχήμα σφαίρας. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το φαινόμενο της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται πιο αργά (μικρότερη τιμή K) σε χαμηλότερους ρυθμούς, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα

ότι η κρυστάλλωση του PPVF 95/5 ευνοείται περισσότερο σε γρηγορότερους ρυθμούς ψύξης.

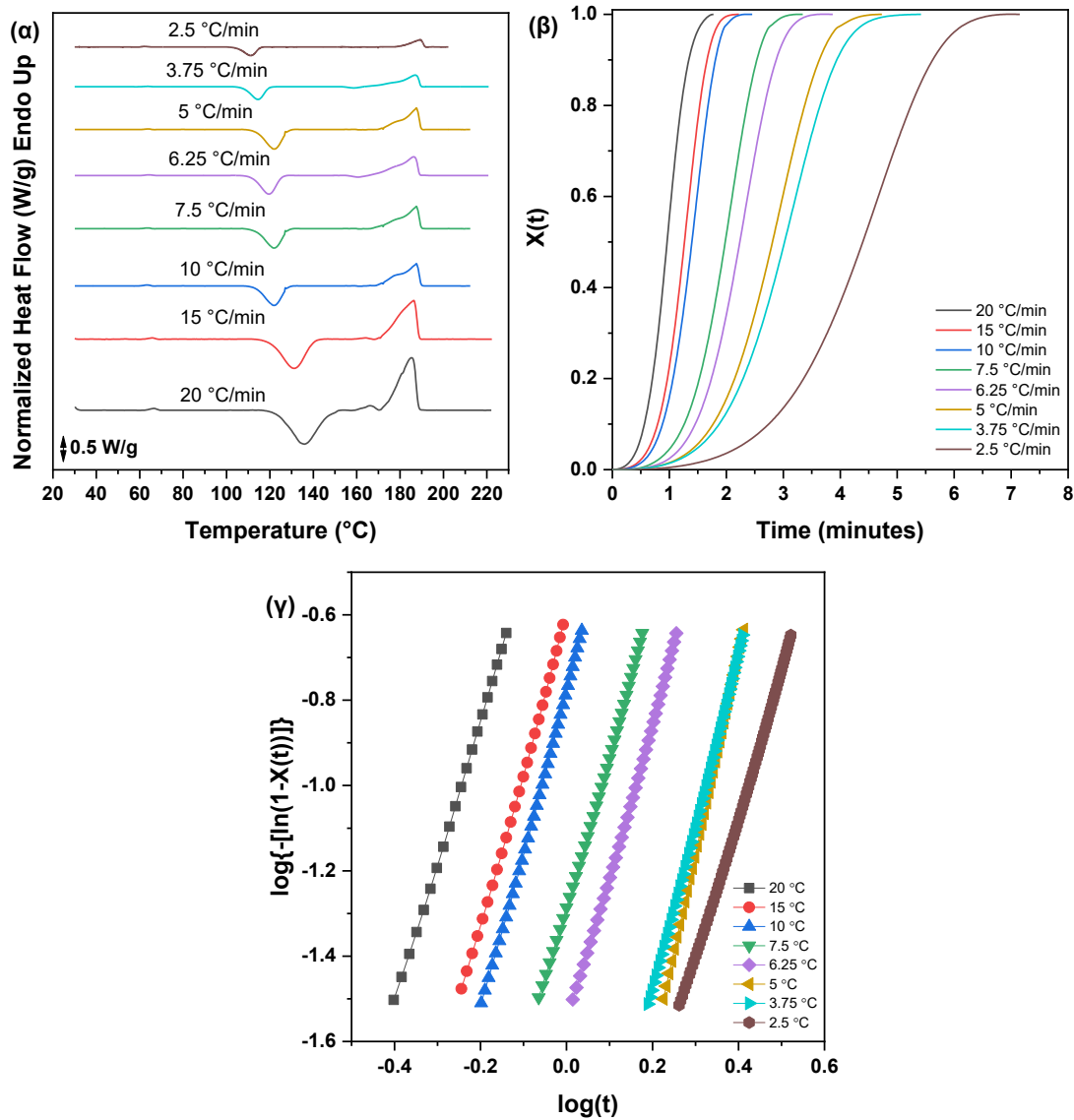
Τέλος, πραγματοποιήθηκε θέρμανση μετά από κάθε μη-ισόθερμη ψύξη και τα διαγράμματα που προέκυψαν εμφανίζονται στο Σχήμα 119(δ). Όπως αναμενόταν, οι κορυφές τήξης που προκύπτουν μετά από ψύξη με μεγάλο ρυθμό μετατοπίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε λιγότερο σταθερούς θερμοδυναμικά κρυστάλλους, οι οποίοι και τήκονται ευκολότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 119. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσεως της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 95/5 από το τήγμα με

διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από την κατάσταση υάλου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, που κυμαίνονται από 2,5 έως 20 °C/λεπτό, και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 120. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 120(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 120(β)). Και σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami. Οι καμπύλες που προέκυψαν από την ανάλυση παρουσιάζονται στο Σχήμα 120(γ), ενώ οι τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν εμφανίζονται αναλυτικά στον Πίνακα 35. Όπως προκύπτει, οι τιμές του εκθέτη n κυμαίνονται από 3,32-4,63. Οι μεγάλες τιμές $n > 4$, πιθανώς να οφείλονται στη σποραδικότητα με την οποία συμβαίνει το στάδιο της πυρήνωσης. Επιπλέον, η σταθερά της αντίδρασης K μειώνεται όσο μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωση του υλικού εννοείται σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης.



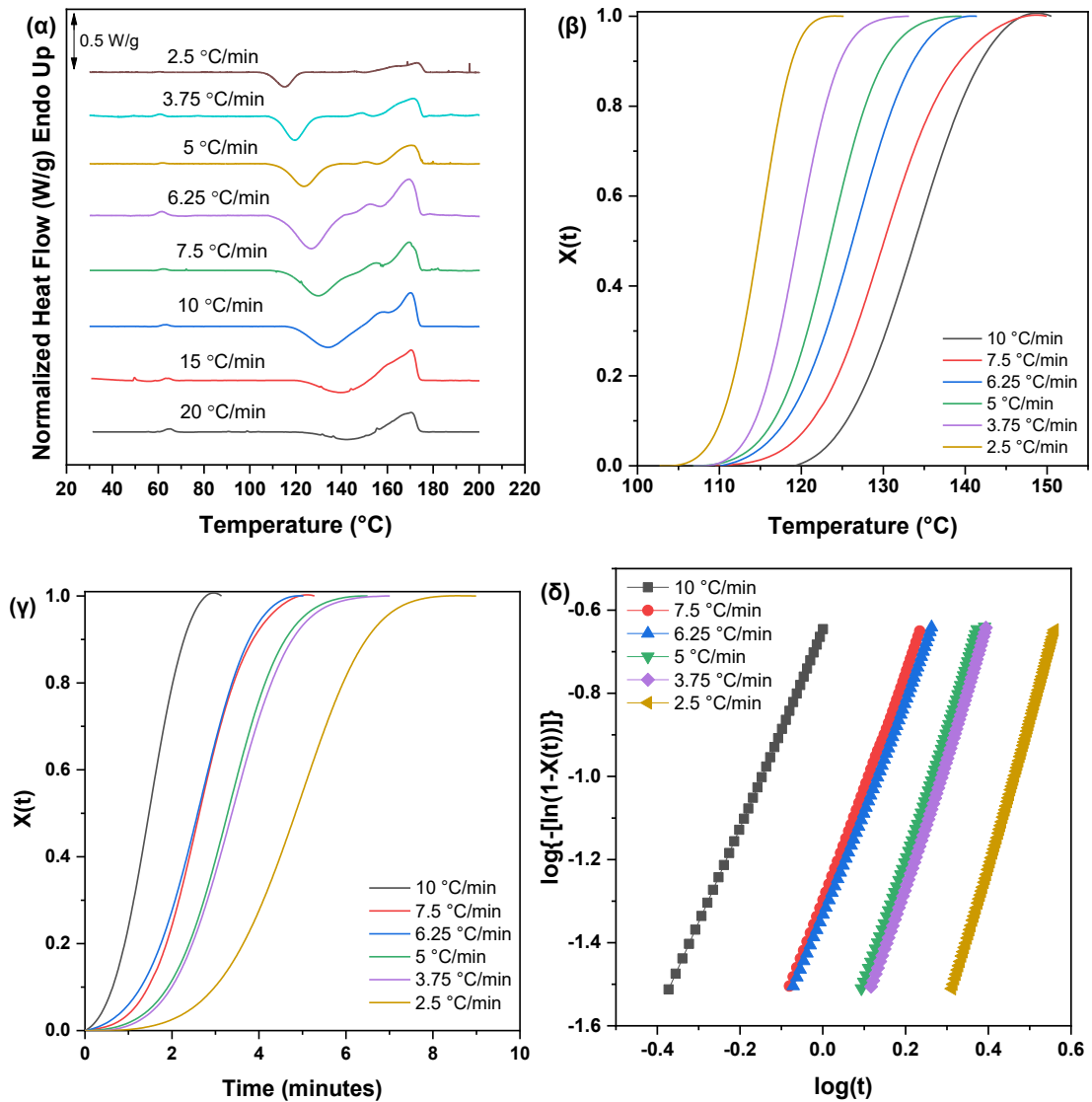
Σχήμα 120. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, και (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 95/5 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 35. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPVF 95/5.

Cooling rate (°C/min)	Melt crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
20	2,42	0,256	0,569470	1,22
15	2,53	0,0332	0,260297	2,66
10	2,57	0,0293	0,253192	2,73
7,5	2,78	0,00845	0,192959	3,51
6,25	2,98	0,00799	0,19776	3,59
5	2,94	0,00793	0,179583	3,86
3,75	3,26	0,00272	0,163326	4,24

2,5	3,25	0,00241	0,156482	4,43
-----	------	---------	----------	------

Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά του συμπολυμερούς PPVF 90/10 κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του από την κατάσταση υάλου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, που κυμαίνονται από 2,5 έως 20 °C/λεπτό, και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 121. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 121(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 121(β) και (γ)). Και σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami. Οι καμπύλες που προέκυψαν από την ανάλυση παρουσιάζονται στο Σχήμα 121(δ), ενώ οι τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν εμφανίζονται αναλυτικά στον Πίνακα 36. Όπως προκύπτει, οι τιμές του εκθέτη n κυμαίνονται από 2,33-3,49. Επιπλέον, η σταθερά της αντίδρασης K μειώνεται όσο μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωση του υλικού εννοείται σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης.



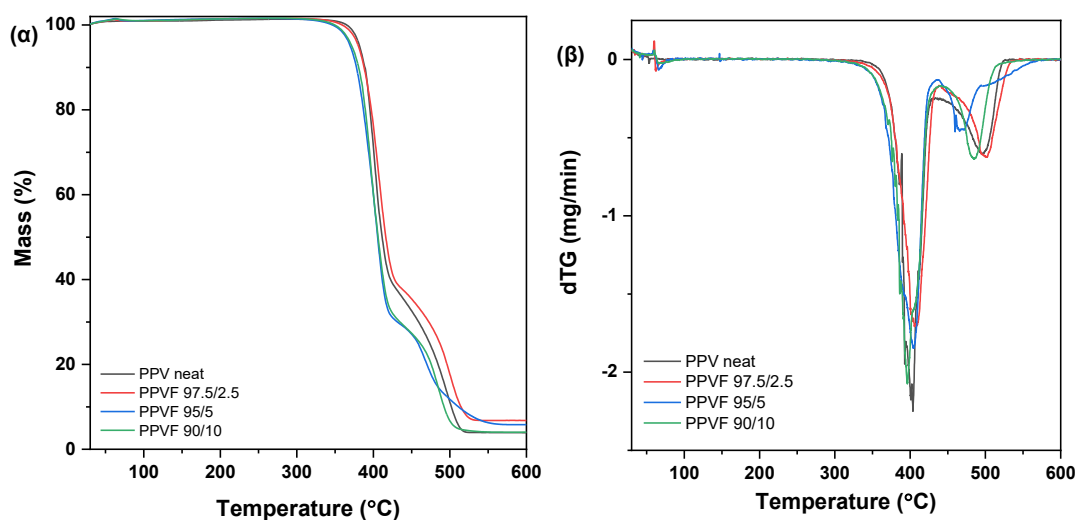
Σχήμα 121. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, γ) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, και δ) καμπύλες Avrami του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 36. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου του PPVF 90/10.

Heating rate (°C/min)	Cold crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
10	2,33	0,222	0,524161	1,32
7,5	2,71	0,0505	0,332284	2,08
6,25	2,58	0,0461	0,303427	2,28

5	3,12	0,0129	0,247982	2,79
3,75	3,1	0,0153	0,259667	2,66
2,5	3,49	0,00242	0,177982	3,89

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, ώστε να μελετηθούν όλες τα πιθανά φαινόμενα κατά τη διάσπαση των πολυμερικών υλικών. Τα διαγράμματα TGA παρατίθενται στο Σχήμα 122. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, όλα τα υλικά παρουσιάζονται θερμικά σταθερά, με απώλεια μάζας <5% σε θερμοκρασίες < 350 °C. Επιπλέον, από τα διαγράμματα dTG μπορεί να παρατηρηθεί ότι η θερμοοξειδωτική διάσπαση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων το πρώτο συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών 349-463 °C και σχετίζεται με την τυχαία σχάση του εστερικού δεσμού και το δεύτερο (436-536 °C) μπορεί να αποδοθεί στην διεργασία της αποκαρβοξυλίωσης. Όλες οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης των συμπολυμερών PPVF παρατίθενται στον Πίνακα 37.



Σχήμα 122. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσεως του χρόνου των πολυμερών PPVF.

Πίνακας 37. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης των συμπολυμερών PPVF.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)	T _{d,5%} (°C)	T _{d,max} (°C)	Υπόλειμμα (%)
PPV neat	375	382	403	3,9
PPVT 97,5/2,5	372	380	408	6,8
PPVT 95/5	360	371	406	5,8

PPVT 90/10	362	369	394	4,1
-------------------	-----	-----	-----	-----

9.3 Σύνθεση και προσδιορισμός των ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων του βανιλικού και του τερεφθαλικού οξέος

9.3.1 Υλικά

Ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) αγοράστηκε από την εταιρεία Honeywell (Charlotte, North Carolina, USA). Η 1,3-προπανοδιόλη, καθαρότητας 99%, αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar (Kandel, Germany). Όλα τα υπόλοιπα υλικά και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των τελικών υλικών ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

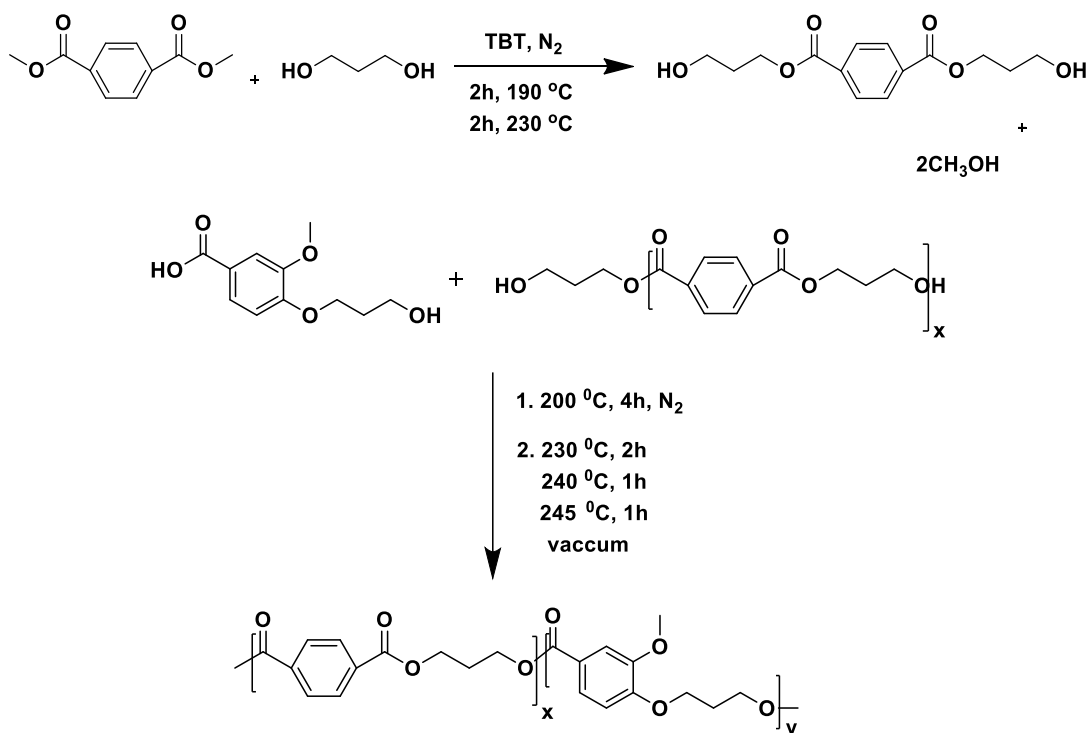
9.3.2. Συνθετική διαδικασία

Η σύνθεση των συμπολυεστέρων βανιλικού και 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος χωρίζεται σε τρία μέρη (Σχήμα 123). Αρχικά, παραλήφθηκε ικανή ποσότητα 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος μέσω της συνθετικής διαδικασίας που αναλύθηκε στην ενότητα 7.3.

Στη συνέχεια, συντέθηκε ο δις(υδροξυ-τερεφθαλικός-προπυλενεστέρας) (BHPT), μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης του διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος (DMT), 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 τετραβουτοξείδιο του τιτανίου (TBT) σε συγκέντρωση 400 ppm ως προς τη μάζα του αντιδρώντος που βρισκόταν σε έλλειμα, δηλαδή του DMT. 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, απ' όπου παραλήφθηκε ως παραπροϊόν μεθανόλη.

Τέλος, οι συμπολυεστέρες PPVT συντέθηκαν μέσω της πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση) στον ίδιο αντιδραστήρα. Στο πρώτο βήμα της μετεστεροποίησης, η θερμοκρασία στο μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε στους 210 °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. Εν συνεχεία, κατά το δεύτερο στάδιο της

πολυσυμπύκνωσης, εφαρμόστηκε σταδιακά κενό της τάξης των 0.5 Pa, με αρχικό σκοπό να μετατοπιστεί η φορά της αντίδρασης προς τα προϊόντα, καθώς γενικά οι αντιδράσεις εστεροποίησης είναι αμφίδρομες. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 230 °C και η περιστροφή από τα 350 στα 720 rpm. Το αντιδρών μίγμα παρέμεινε στη θερμοκρασία αυτή για 2 ώρες, στους 240 °C για 1 ώρα και τέλος τους 245 °C για άλλη μία ώρα. Το τελικό προϊόν παραλήφθηκε από τον αντιδραστήρα και πλύθηκε με μεθανόλη, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν ολιγομερών.



Σχήμα 123. Συνθετική διαδικασία παραλαβής των συμπολυεστέρων PPVT.

Οι συμπολυεστέρες PPVT συντέθηκαν μέσω της πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων (μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση) στον ίδιο αντιδραστήρα. Στο πρώτο βήμα της μετεστεροποίησης, 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. Εν συνεχεία, 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.

9.3.3. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των δομικών, φυσικοχημικών και θερμικών ιδιοτήτων των παραγόμενων συμπολυμερών, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού., οι οποίες περιγράφονται λεπτομερώς στην ενότητα 8.2.

9.3.4. Μελέτη ιδιοτήτων των συμπολυεστέρων PPVT

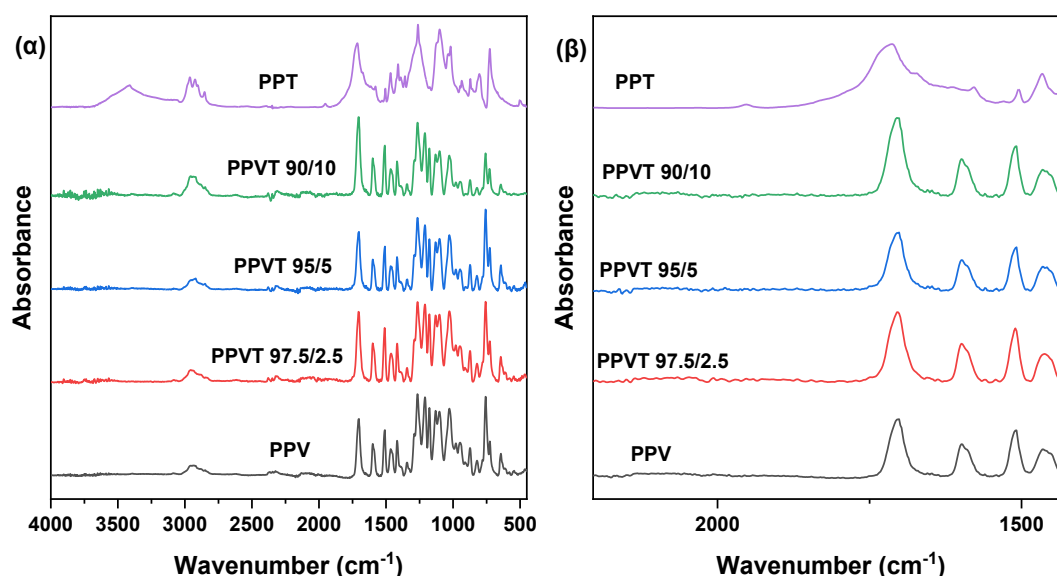
Όλα τα συντιθέμενα υλικά ήταν στερεά ανοιχτού καφέ χρώματος, με τιμές εσωτερικού ιξώδους που κυμαινόταν από 0,43 έως 0,64 dL/g. Αναφορικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τιμών του μοριακού βάρους των τελικών υλικών μέσω GPC, στην περίπτωση του ομοπολυεστέρα PPV δεν κατέστη δυνατή η πλήρης διαλυτοποίηση του υλικού στο διαλύτη (CHCl₃) κατά την προετοιμασία του δείγματος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μέτρηση του. Όλες οι χαρακτηριστικές τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών παρατίθενται στον Πίνακα 38. Σε κάθε περίπτωση η εισαγωγή των PT ομάδων, δείχνει να επιδρά στη μείωση της τιμής του εσωτερικού ιξώδους στο τελικό υλικό. Επιπλέον, η υψηλή τιμή του \bar{D} υποδεικνύει την παρουσία μακρομοριακών αλυσίδων διαφορετικών μοριακών βαρών στα συμπολυμερή.

Πίνακας 38. Τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών.

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_p (g/mol)	\bar{D}
PPV neat	0.64	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
PPVT 97,5/2,5	0.44	9100	20000	16100	2.2
PPVT 95/5	0.45	14300	50800	43100	3.5
PPVT 90/10	0.43	11300	43000	36900	3.8

Η επιτυχία της σύνθεσης των συμπολυμερών PPVT, καθώς και η βαθμός τυχαιότητας των τελικών υλικών μελετήθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR, αντίστοιχα. Αρχικά, τα φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPT και των συμπολυεστέρων τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 124. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί σε όλα τα υλικά εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του PPV, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 8.2. Στα

φάσματα των συμπολυμερών, η μετατόπιση της κορυφής στους 1750 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O του PPT, ενισχύει την υπόθεση της επιτυχούς σύνθεσης των συμπολυμερών PPVT.

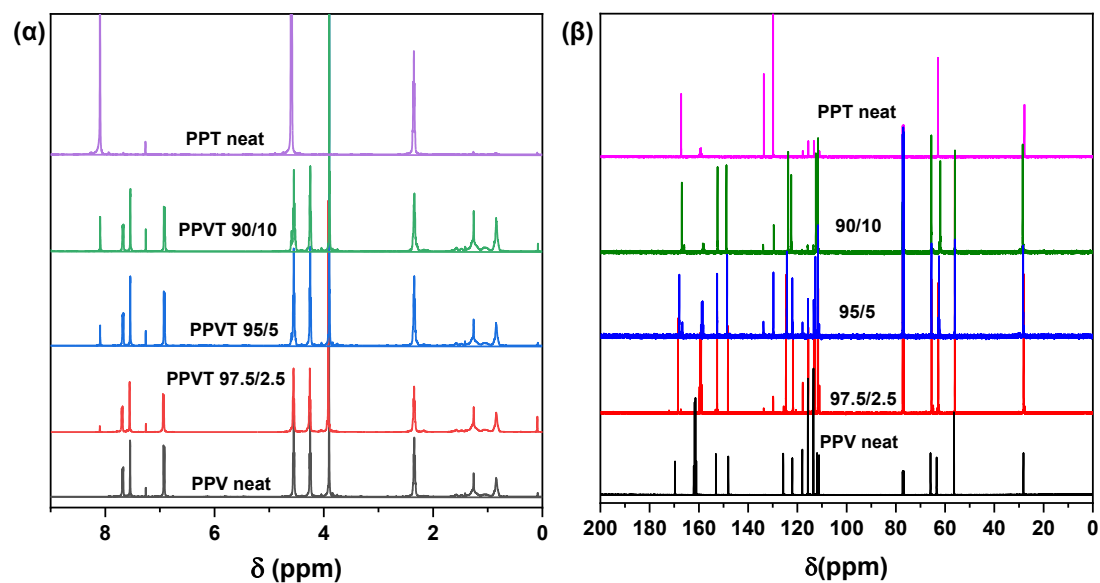


Σχήμα 124. (α) Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPT και των PPVT συμπολυεστέρων τους, (β) μεγενθυμένα φάσματα FTIR στην περιοχή $2100\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$.

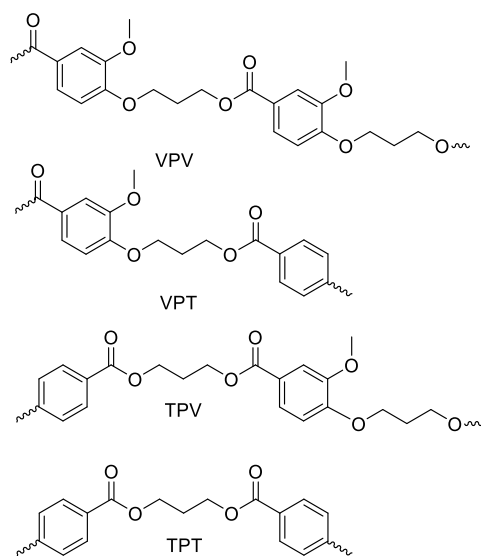
Επιπλέον, η ταυτοποίηση των νεοσυντιθέμενων συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη λήψη φασμάτων NMR. Αρχικά, όσο αφορά τα φάσματα ^1H NMR (Σχήμα 125), η εμφάνιση τόσο των κορυφών στα 8,1 ppm που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια του τερεφθαλικού δακτυλίου, όσο και στα 6,9 ppm που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια του βανιλικού δακτυλίου σε όλα τα συμπολυμερή PPVT, επιβεβαιώνει την επιτυχημένη σύνθεσή τους.

Αναφορικά με τα φάσματα ^{13}C NMR, η κορυφή απορρόφησης που αντιστοιχεί στον άνθρακα του εστέρα εμφανίζεται στα 169,7 ppm για το PPV και στα 167 ppm για το PPT (Σχήμα 125(β)). Επιπλέον, τα σήματα απορρόφησης στα 133,6 και στα 129,8 ppm αντιστοιχούν στα άτομα άνθρακα του τερεφθαλικού δακτυλίου. Τέλος, στα 66-63 ppm εμφανίζονται τα οι άνθρακες $-\text{OCH}_2$ της προπανοδιόλης [194]. Επιπλέον, οι πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων PPVT παρουσιάζονται στο Σχήμα 126. Ωστόσο, λόγω αλληλοεπικάλυψης των σημάτων απορρόφησης των PV και PT μονάδων σε συνδυασμό με το πολύ μικρό ποσοστό των PT μονάδων που περιέχεται στα

συμπολυμερή PPVT, δεν κατέστη δυνατή η μελέτη της τυχαιότητας και της αναλογίας μοι μέσω της φασματοσκοπίας NMR.



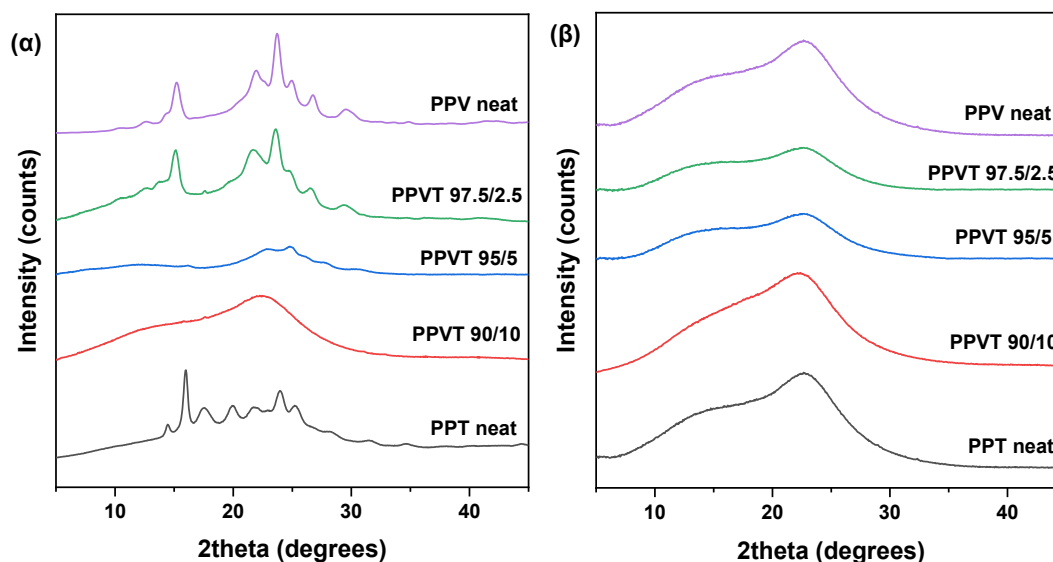
Σχήμα 125. Φάσματα (α) ^1H NMR και (β) ^{13}C NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPT και των συμπολυμερών τους.



Σχήμα 126. Πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων PPVT.

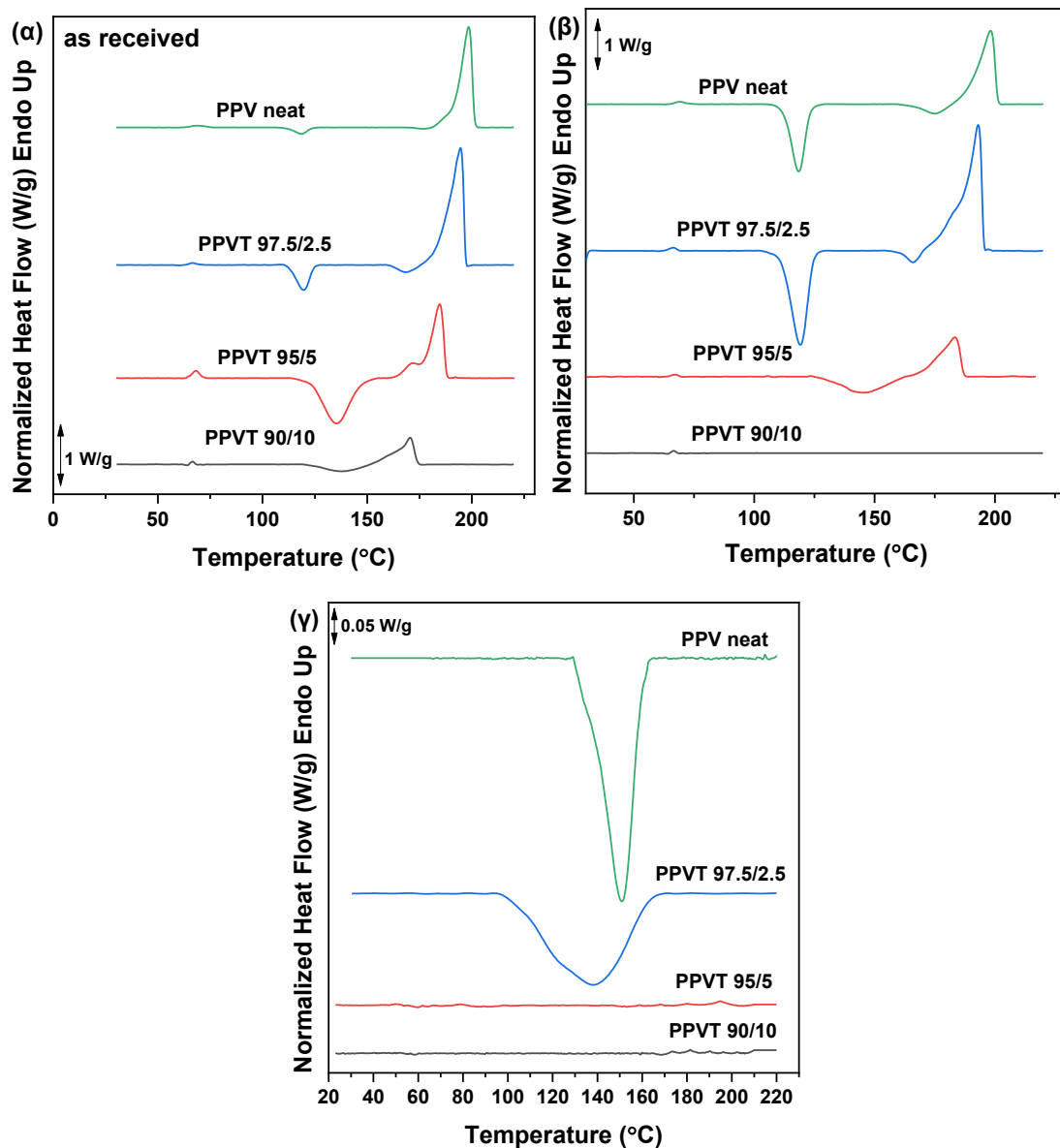
Η κρυσταλλική κατάσταση των ανακρυσταλλωμένων συμπολυμερών PPVT και των ομοπολυεστέρων PPV και PPT μελετήθηκε μέσω της κρυσταλλογραφίας XRD (Σχήμα 127). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ο PPVT 97,5/2,5 παρουσιάζει σε μεγάλο βαθμό της χαρακτηριστικές κρυσταλλικές κορυφές του ομοπολυεστέρα PPV, υποδηλώνοντας ότι πιθανόν να σχηματίζει όμοιους κρυστάλλους. Το γεγονός αυτό

σχετίζεται είτε με το φαινόμενο της συγκρυστάλλωσης είτε με το φαινόμενο του αποκλεισμού. Πιο συγκεκριμένα, οι δύο κρυσταλλικές φάσεις πιθανόν να συνυπάρχουν ταυτόχρονα και το συμμοномерές με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα το οποίο μπορεί να κρυσταλλωθεί αποκλείεται από το κρυσταλλικό πλέγμα του κρυσταλλώσιμου συμμοномерούς με την υψηλότερη περιεκτικότητα. Η συγκρυστάλλωση μπορεί να λάβει χώρα όταν δύο μονάδες συμμοномерούς κρυσταλλώνονται σε κάθε κρυσταλλικό πλέγμα. Το συμμοномерές που βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα δρα ως ακαθαρσίες στον κυρίαρχο κρύσταλλο με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους του φύλλου και συνεπώς την πτώση της θερμοκρασίας τήξης. Η άλλη περίπτωση συγκρυστάλλωσης ονομάζεται ισομορφισμός όπου και οι δύο μονάδες συμμοномерών τοποθετούνται σε μια ενιαία κρυσταλλική φάση σε όλες τις συνθέσεις.



Σχήμα 127. Διαγράμματα XRD των συμπολυμερών PPVT.

Οι θερμικές μεταβάσεις στις οποίες υπόκεινται τα συμπολυμερή PPVT μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής DSC. Τα θερμογράμματα των συμπολυμερών PPVT (α) σε μορφή σκόνης, (β) στην άμορφη κατάσταση μετά από απότομη ψύξη και (γ) κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/λεπτό παρατίθενται στο Σχήμα 128.



Σχήμα 128. Θερμικές μεταβάσεις των συμπολυμερών PPVT (α) σε μορφή σκόνης, (β) στην άμορφη κατάσταση μετά από απότομη ψύξη και (γ) κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/λεπτό.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν μια συμπεριφορά ευτηκτισμού για τα συμπολυμερή, δηλαδή μείωση των σημείων τήξης με την αύξηση του ποσοστού του συμμονομερούς κάτω από το μικρότερο από τα σημεία τήξης των ομοπολυμερών. Η συμπεριφορά αυτή είναι η συνήθης για συμπολυμερή που κρυσταλλώνονται. Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή μονάδων συμμονομερούς στις αλυσίδες του ομοπολυμερούς οδηγεί σε μείωση του πάχους της λαμέλλας που σχηματίζεται κατά την κρυστάλλωση σε δεδομένη θερμοκρασία, αν θεωρηθεί ότι

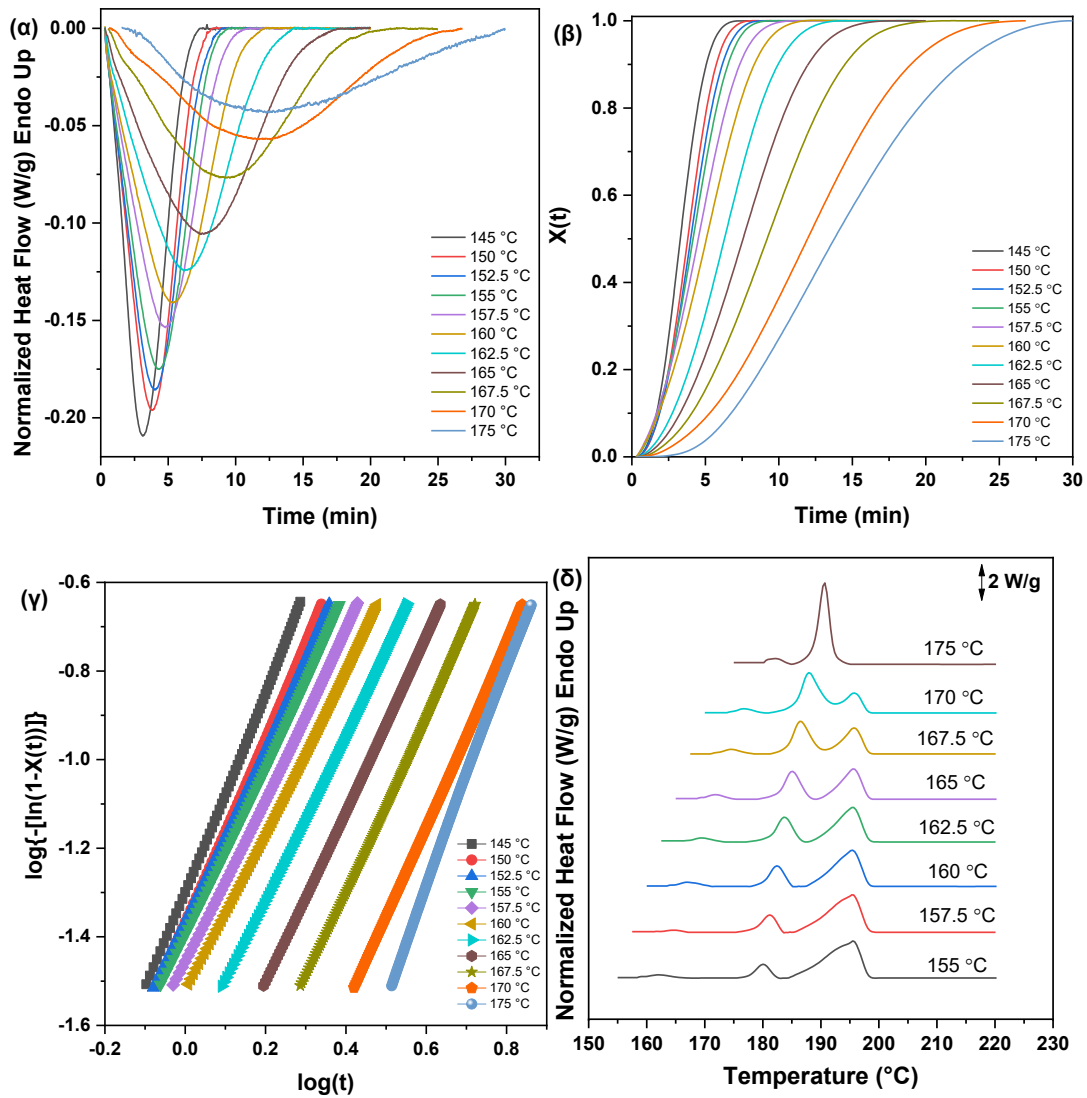
αποκλείονται οι μονάδες του συμμονομερούς από τους κρυστάλλους ή εμφάνιση ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος κατά την πιθανή εισαγωγή των μονάδων του συμμονομερούς στα κρυσταλλούμενα τμήματα. Και στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα είναι η μείωση του σημείου τήξης, που είναι τελικά φθίνουσα συνάρτηση της πιθανότητας εμφάνισης του συμμονομερούς στις αλυσίδες. Επιπλέον, αυξανόμενου του ποσοστού των PT μονάδων παρατηρείται αύξηση της T_g , γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην αυξημένη δυσκαμψία που δημιουργείται από την ύπαρξη των δύο διαφορετικών αρωματικών μονάδων. Όλες οι τιμές των θερμικών μεταβάσεων στις οποίες υπόκεινται οι συμπολυεστέρες PPVT συνοψίζονται στον Πίνακα 39.

Πίνακας 39. Χαρακτηριστικές τιμές θερμικών μεταβάσεων των συμπολυεστέρων PPVT και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων PPV και PPT.

Δείγμα	T_c (°C)	ΔT (°C)	1 ^η θέρμανση (20 °C/min)	Quenched δείγμα		
			T_m (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
PPV	151,3	46,7	198,3	66.1	118.4	198
PPVT 97,5/2,5	138	56,9	194,9	64,3	119,3	193,2
PPVT 95/5	-	-	184,3	64,9	146	184
PPVT 90/10	-	-	170,3	65,3	-	-
PPT	177,6	52,2	229,8	47,3	78,9	227

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης των συμπολυμερών PPVT σε ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες. Αρχικά μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ψύξη από το τήγμα έως μία προκαθορισμένη θερμοκρασία, με στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης του υλικού στην εκάστοτε συνθήκη. Το εύρος θερμοκρασιών κρυστάλλωσης που επιλέχθηκε για τη μελέτη κυμαινόταν από 145 έως 175 °C. Οι καμπύλες που προέκυψαν κατά την ψύξη από το τήγμα παρατίθενται στο Σχήμα 129(α). Βάσει των καμπυλών αυτών, μελετήθηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Σχήμα 129(β)). Όπως προκύπτει, αυξανόμενης της εφαρμοζόμενης T_c , ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας μετατοπίζεται σε υψηλότερους χρόνους, υποδηλώνοντας ότι ο ρυθμός

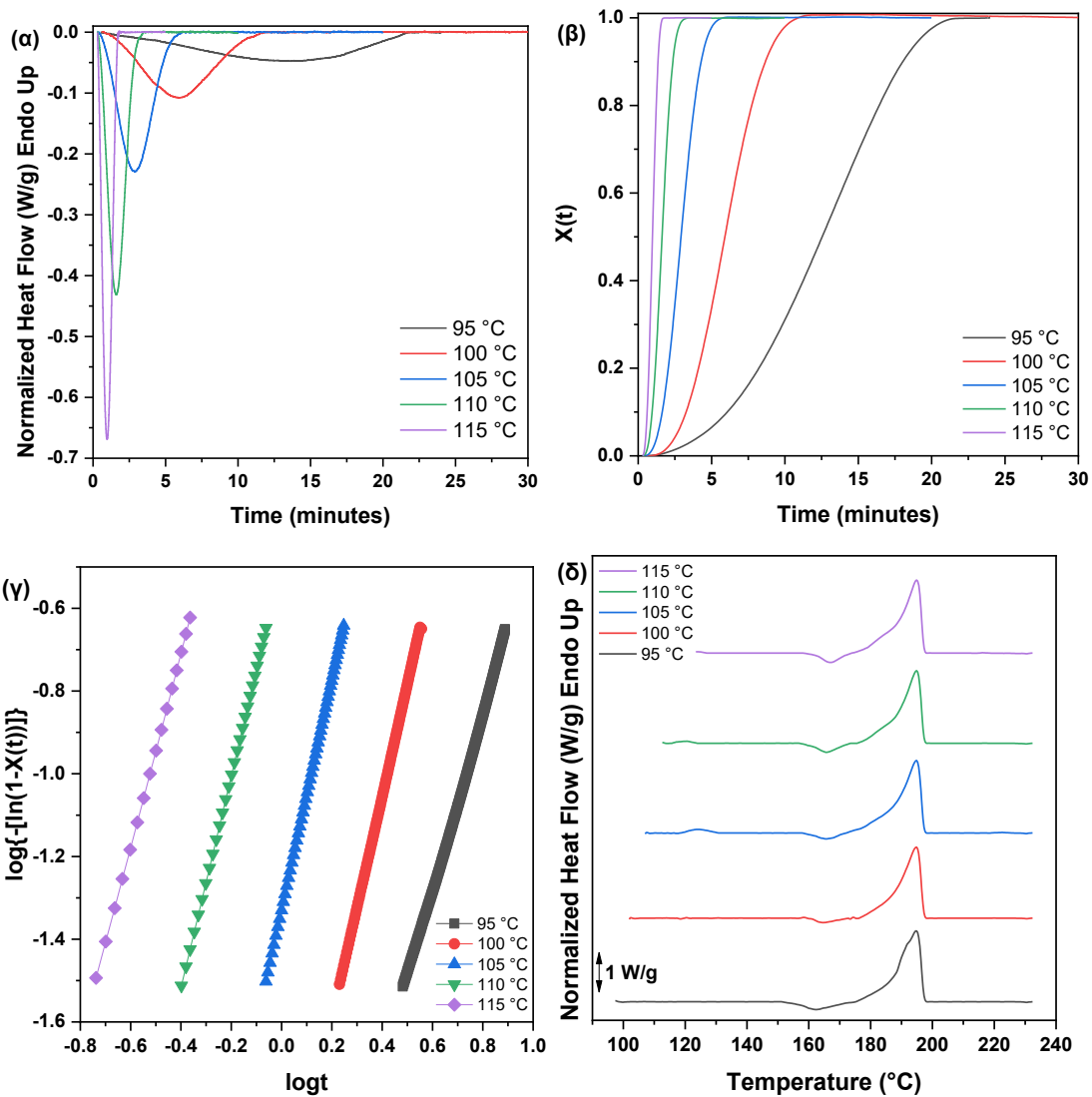
κρυστάλλωσης ελαττώνεται με αύξηση της T_c . Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Avrami για όλες τις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν και οι γραμμικές προσαρμογές που προέκυψαν εμφανίζονται στο Σχήμα 129(γ). Επιπλέον, οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης Avrami παρουσιάζονται στον Πίνακα 40. Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά πολλαπλής τήξης κατά την θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση στις προκαθορισμένες T_c (Σχήμα 129(δ)). Όπως προκύπτει, παρατηρούνται τρεις κύριες κορυφές, με την πρώτη (κορυφή I) να εμφανίζεται λίγους βαθμούς Κελσίου πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων [92]. Επιπλέον, η κορυφή II αυξάνεται στη θερμοκρασία και την ενθαλπία της τήξης καθώς αυξάνεται η T_c , και ταυτόχρονα η κορυφή III μειώνεται, μέχρι να συγχωνευθούν σε μια μοναδική κορυφή τήξης για $T_c > 170$ °C, γεγονός που αποδεικνύει ότι η δευτερογενής κρυστάλλωση δεν λαμβάνει χώρα μετά από τη θερμοκρασία αυτή. Η κορυφή II μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν στην αρχή της κρυστάλλωσης. Γενικώς, όταν ένα πολυμερές μπορεί να κρυσταλλωθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες T_c , που αντιστοιχούν σε συγκριτικά μεγάλες υπερψύξεις, σε θερμοκρασίες δηλαδή στις οποίες επικρατεί ακόμη η διάχυση και όχι η πυρήνωση, η σταθερότητα των κρυστάλλων μειώνεται, με αποτέλεσμα οι λαμέλλες και τα φυλλίδια που σχηματίζονται να χαρακτηρίζονται από μικρότερο πάχος κρυστάλλου και συνεπώς μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια. Συνεπώς, πραγματοποιείται μερική τήξη και έντονη ανακρυστάλλωση, καθώς ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι την τήξη των κρυστάλλων είναι μεγαλύτερος, όποτε και η ανακρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε μεγαλύτερο βαθμό (κορυφή III). Αντίθετα σε μεγαλύτερες T_c , οι δομές των κρυστάλλων που προκύπτουν είναι θερμοδυναμικά σταθερότερες, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες κορυφές τήξης (κορυφή II) να εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης να περιορίζεται αισθητά.



Σχήμα 129. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσεως του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου για το συμπολυμερές PPVT 97,5/2,5, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 95 έως 115 °C. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο Σχήμα 130. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης γίνονται πιο ευρείες μειούμενης της T_{cc} , φαινόμενο που γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό για $T_{cc} = 95$ °C. Για την περαιτέρω μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης, προσδιορίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσεως του χρόνου (Σχήμα 130(β)). Η μετατροπή αυτή γίνεται βάσει της υπόθεσης ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι

γραμμικά ανάλογη με την ενέργεια (ενθαλπία κρυστάλλωσης) που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν το χαρακτηριστικό σιγμοειδές σχήμα, και όπως αναμενόταν, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται αυξανόμενης της T_{cc} . Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Avrami και οι καμπύλες που προκύπτουν μετά από γραμμική προσαρμογή παρατίθενται στο Σχήμα 130(γ), ενώ οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 40. Τέλος, αναφορικά με την μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης κατά την θέρμανση του PPVT μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 130(δ)), παρατηρείται ότι αυξανόμενης της T_{cc} , παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής τήξης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

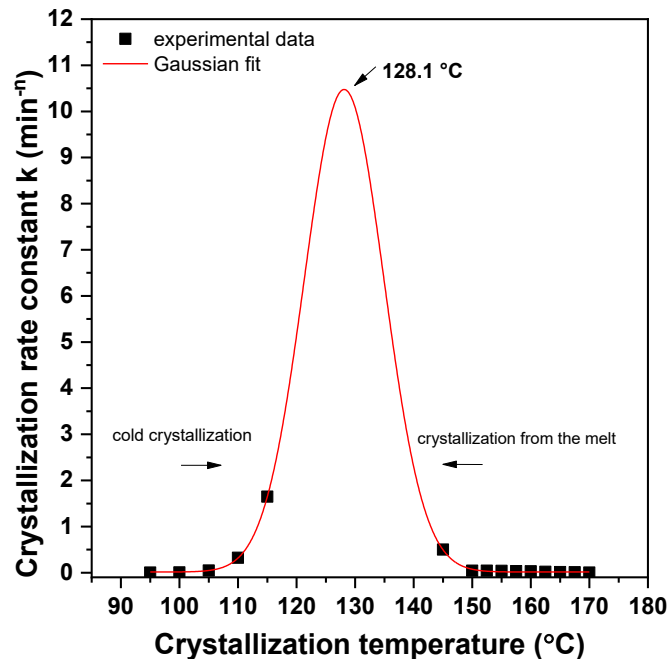


Σχήμα 130. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Ανραμί και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 40. Αποτελέσματα της ανάλυσης Ανραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

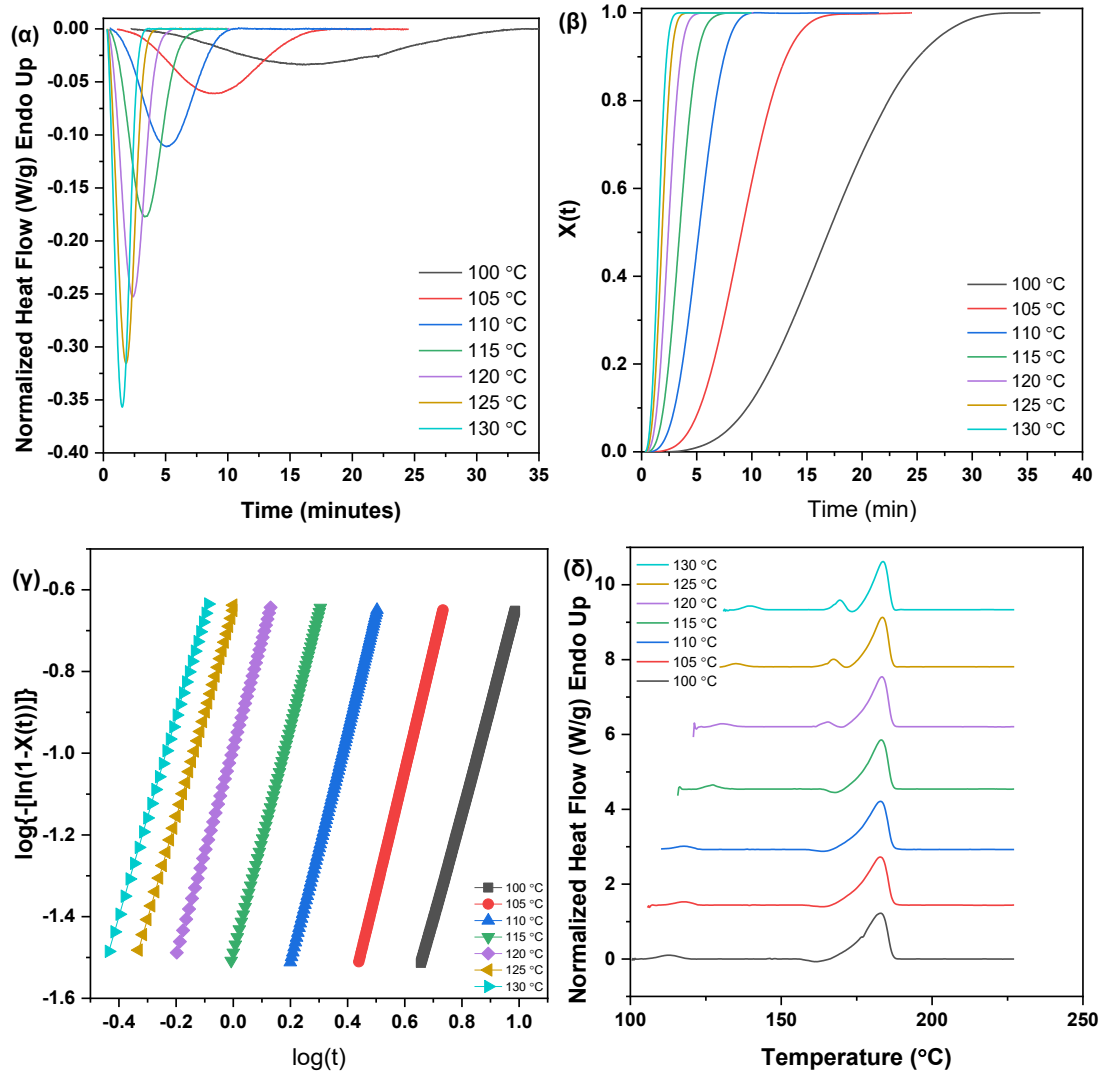
T_{cc} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
95	2,12	0,00288	0,063328	13,28	145	2,25	0,502	0,736172	1,15
100	2,71	0,00687	0,159158	5,49	150	2,1	0,0427	0,222753	3,77
105	2,8	0,0452	0,330896	2,65	152,5	1,98	0,0428	0,203615	4,08
110	2,58	0,324	0,646083	1,342	155	1,93	0,0398	0,18817	4,39
115	2,33	1,65	1,239768	0,69	157,5	1,88	0,0343	0,166303	4,95

160	1,83	0,0293	0,145286	5,63
162,5	1,88	0,0202	0,125485	6,56
165	1,96	0,0125	0,106914	7,76
167,5	1,99	0,00802	0,088475	9,40
170	2,06	0,00409	0,069286	12,08



Επιπλέον, μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου για το συμπολυμερές PPVT 95/5, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 100 έως 130 °C. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο Σχήμα 131. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης γίνονται πιο ευρείες μειούμενης της T_{cc} , φαινόμενο που γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό για $T_{cc} = 100$ °C. Για την περαιτέρω μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης, προσδιορίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 131(β)). Η μετατροπή αυτή γίνεται βάσει της υπόθεσης ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικά ανάλογη με την ενέργεια (ενθαλπία κρυστάλλωσης) που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν το χαρακτηριστικό σιγμοειδές σχήμα, και όπως αναμενόταν, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται αυξανόμενης της T_{cc} . Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση εφαρμόζοντας την εξίσωση Avrami και οι αντίστοιχες καμπύλες, μετά από γραμμική προσαρμογή τους, παρατίθενται στο Σχήμα 131(γ),

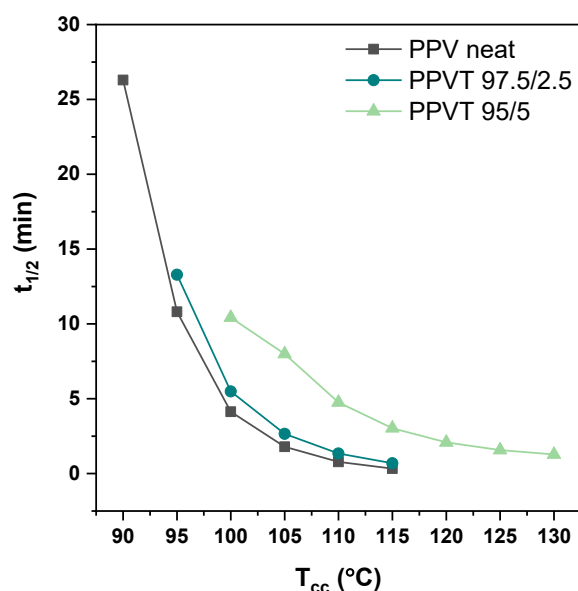
ενώ οι τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 41. Αναφορικά με την μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης κατά την θέρμανση του PPVT μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 131(δ)), παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση την παρουσία διπλής κορυφής στις υψηλότερες θερμοκρασίες T_{cc} (125 και 130 °C), λόγω της παρουσίας κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας.



Σχήμα 131. (α) Καμπύλες DSC κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (γ) Καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPVT 95/5.

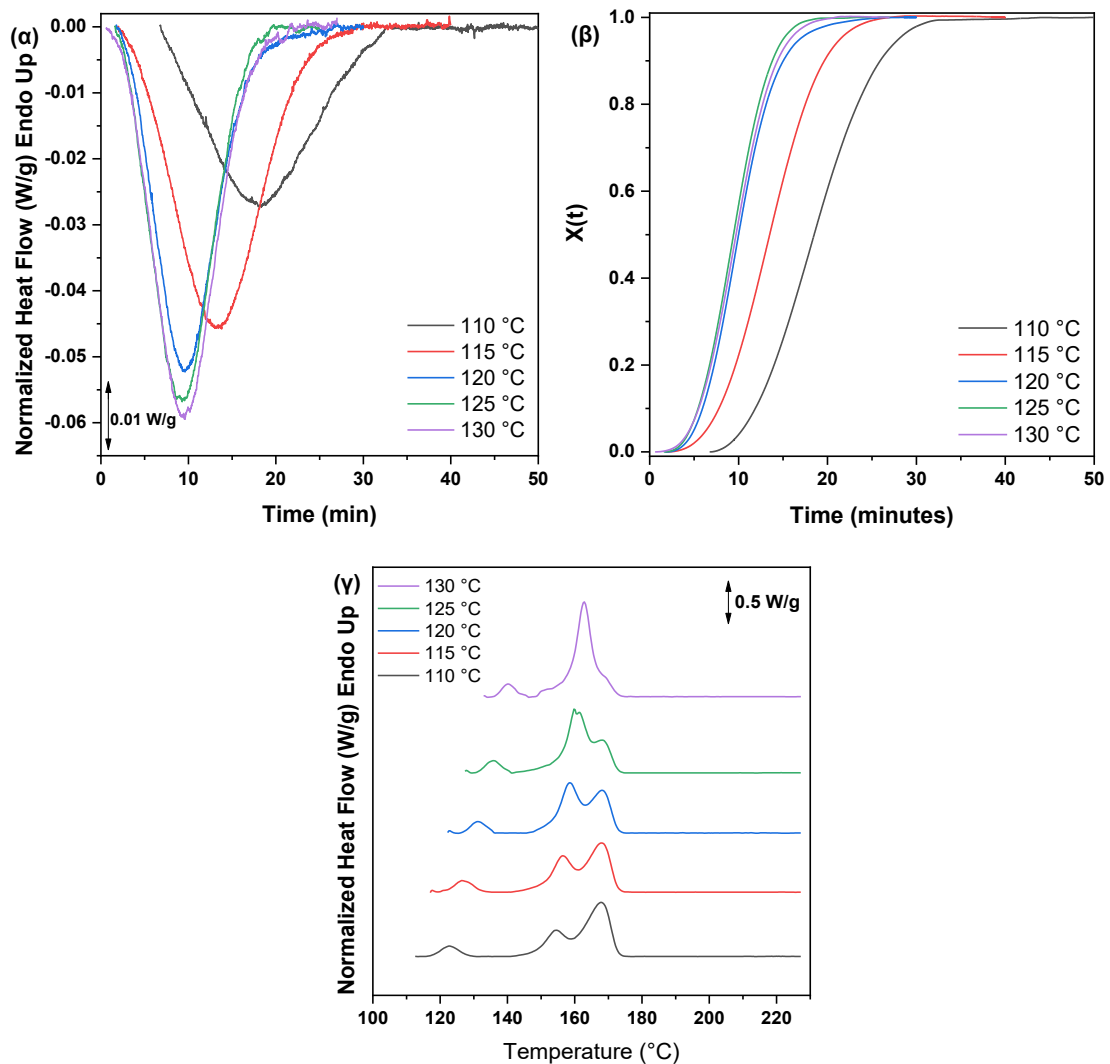
Πίνακας 41. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 95/5 από την κατάσταση υάλου.

T_{cc} (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
100	3,04	0,000557	0,085027	10,43
105	2,93	0,00157	0,110400	7,9
110	2,85	0,00814	0,184878	4,76
115	2,77	0,0322	0,289280	3,03
120	2,58	0,104	0,415915	2,09
125	2,51	0,222	0,549013	1,57
130	2,45	0,378	0,672276	1,28



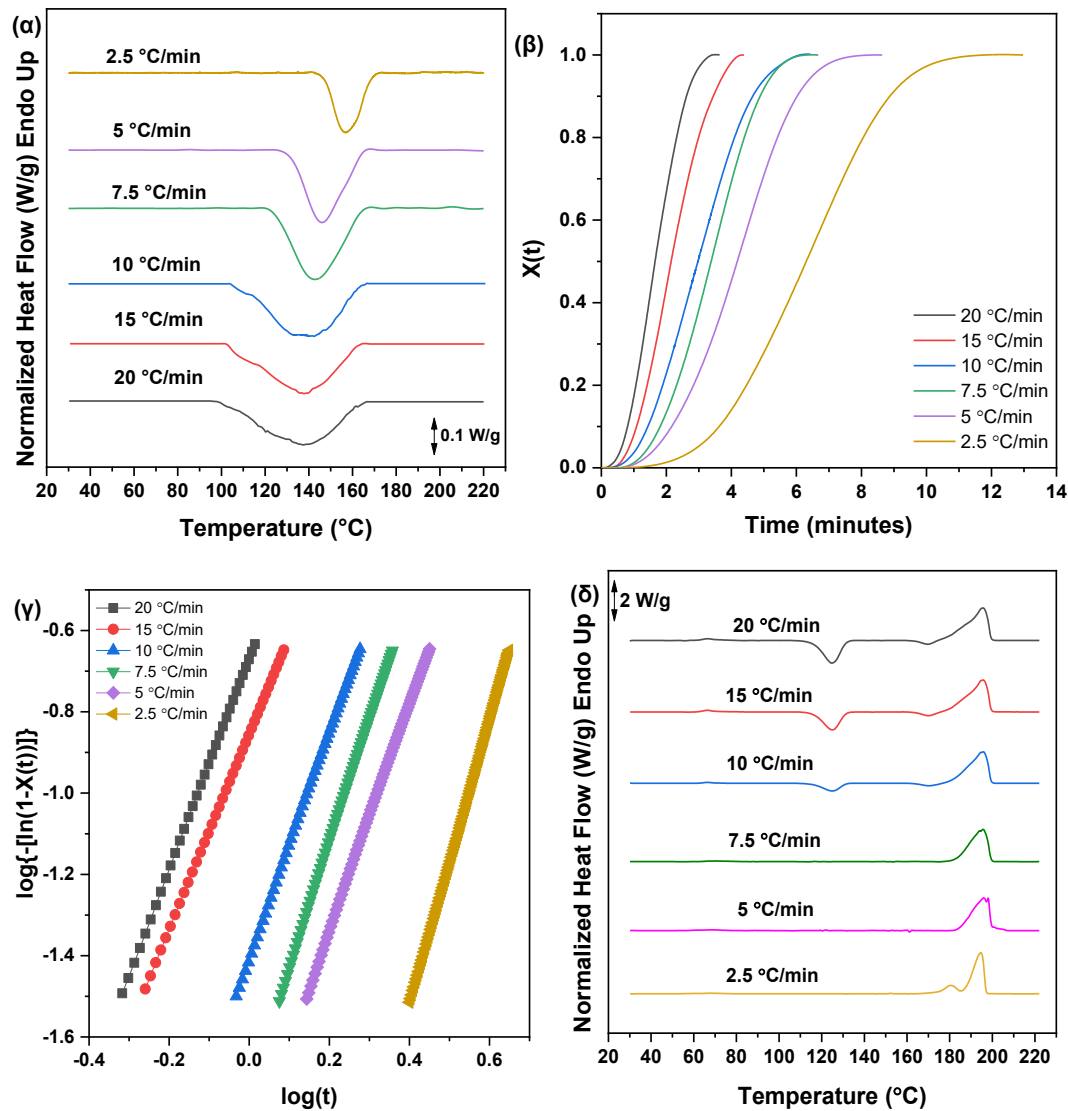
Τέλος, μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου για το συμπολυμερές PPVT 90/10, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 100 έως 130 °C. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στο Σχήμα 132**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης γίνονται πιο ευρείες μειούμενης της T_{cc} , φαινόμενο που γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό για $T_{cc} = 100$ °C. Για την περαιτέρω μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης, προσδιορίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 132(β)). Η μετατροπή αυτή γίνεται βάσει της υπόθεσης ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικά ανάλογη με την ενέργεια (ενθαλπία κρυστάλλωσης) που απελευθερώνεται κατά τη

διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν το χαρακτηριστικό σιγμοειδές σχήμα, και όπως αναμενόταν, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται αυξανόμενης της T_{cc} . Αναφορικά με την μελέτη της πολλαπλότητας της τήξης κατά την θέρμανση του PPVT μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 132(γ)), παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση την παρουσία διπλής κορυφής στις περισσότερες θερμοκρασίες T_{cc} , λόγω της παρουσίας κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας.



Σχήμα 132. (α) Καμπύλες DSC κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσεως του χρόνου του PPVT 90/10 κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου (γ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης.

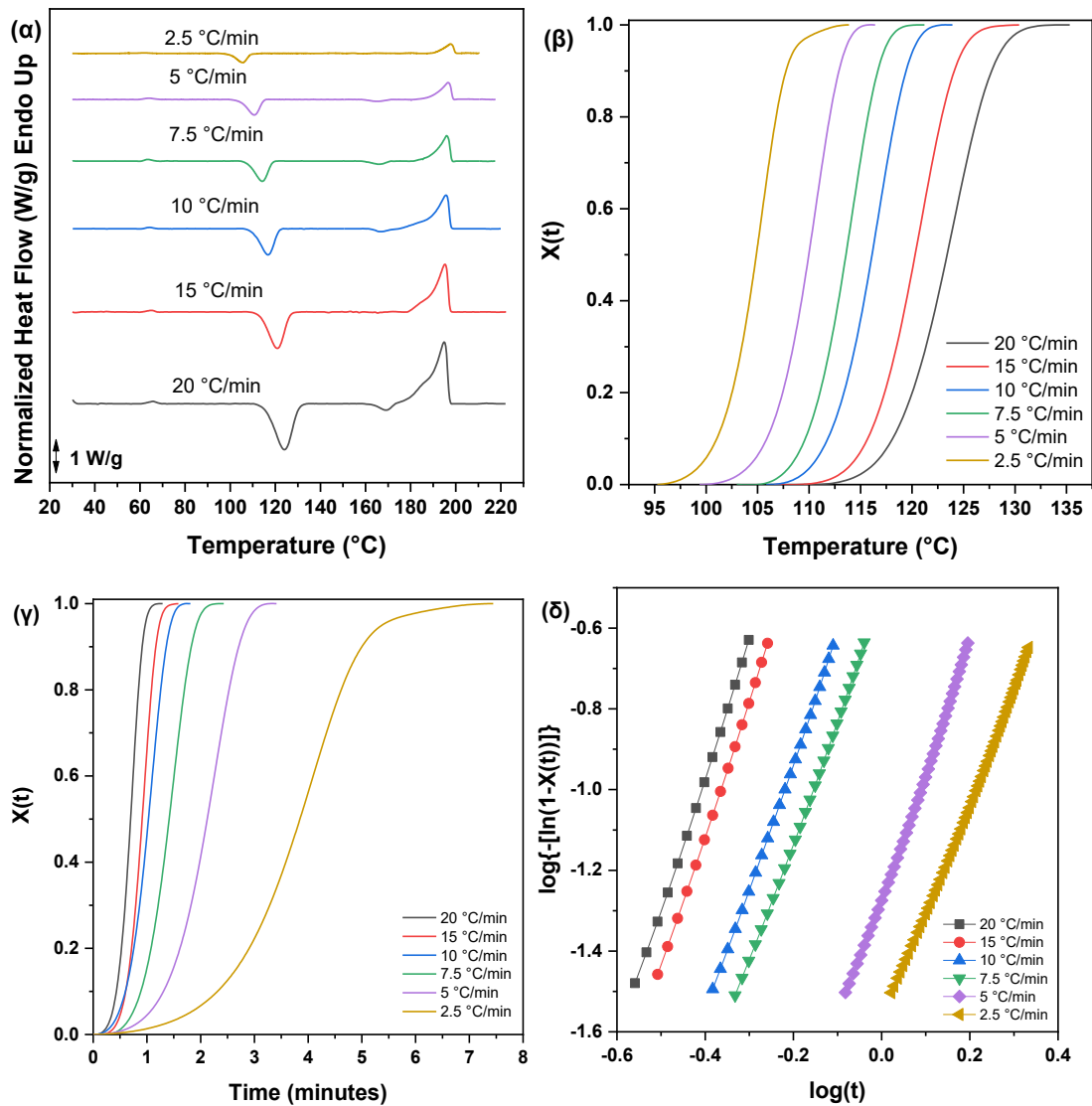
Σε επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPVT 97.5/2.5 από το τήγμα. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/min και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 133. Όπως είναι εμφανές, όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς ψύξης από το τήγμα (Σχήμα 133(β)), ενώ η κινητική του φαινομένου μελετήθηκε με εφαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami (Σχήμα 133(γ)). Όπως προκύπτει από τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την προαναφερόμενη εξίσωση (Πίνακας 42), οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται σε κάθε περίπτωση δομούνται στο χώρο ως σφαιρόλιθοι. Τέλος, πραγματοποιήθηκε θέρμανση μετά από κάθε μη-ισόθερμη ψύξη και τα διαγράμματα που προέκυψαν εμφανίζονται στο Σχήμα 133(δ). Όπως αναμενόταν, οι κορυφές τήξης που προκύπτουν μετά από ψύξη με μεγάλο ρυθμό μετατοπίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε λιγότερο σταθερούς θερμοδυναμικά κρυστάλλους, οι οποίοι και τήκονται ευκολότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 133. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) Καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPVT 97.5/2.5.

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η κινητική της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης, από 2,5 έως 20 °C/min και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 134. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται (Σχήμα 134(α)). Αυτό συμβαίνει διότι κατά την θέρμανση με μικρότερο ρυθμό, παρέχεται περισσότερος χρόνος στις μακρομοριακές αλυσίδες να προσανατολιστούν κατάλληλα στο χώρο και συνεπώς να κρυσταλλώνονται

γρηγορότερα, άρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία τήξης δεν μεταβάλλεται αισθητά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε μεγάλο βαθμό, έχει ως αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να ευνοείται σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς αυξάνεται η ΔT . Επιπλέον, υπολογίστηκε ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου για τους προκαθορισμένους ρυθμούς θέρμανσης από την κατάσταση υάλου (Σχήμα 134(β) και (γ)). Όπως προκύπτει, μειούμενου του ρυθμού θέρμανσης η θερμοκρασία καθώς και ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο της κρυστάλλωσης μειώνονται. Τέλος, εφαρμόστηκε ανάλυση της κινητικής της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα με τη χρήση της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami. Οι καμπύλες που προκύπτουν καθώς και οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων που προκύπτουν επιλύοντας την σχέση Avrami για κάθε ρυθμό θέρμανσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 134(δ) και στον Πίνακα 42.



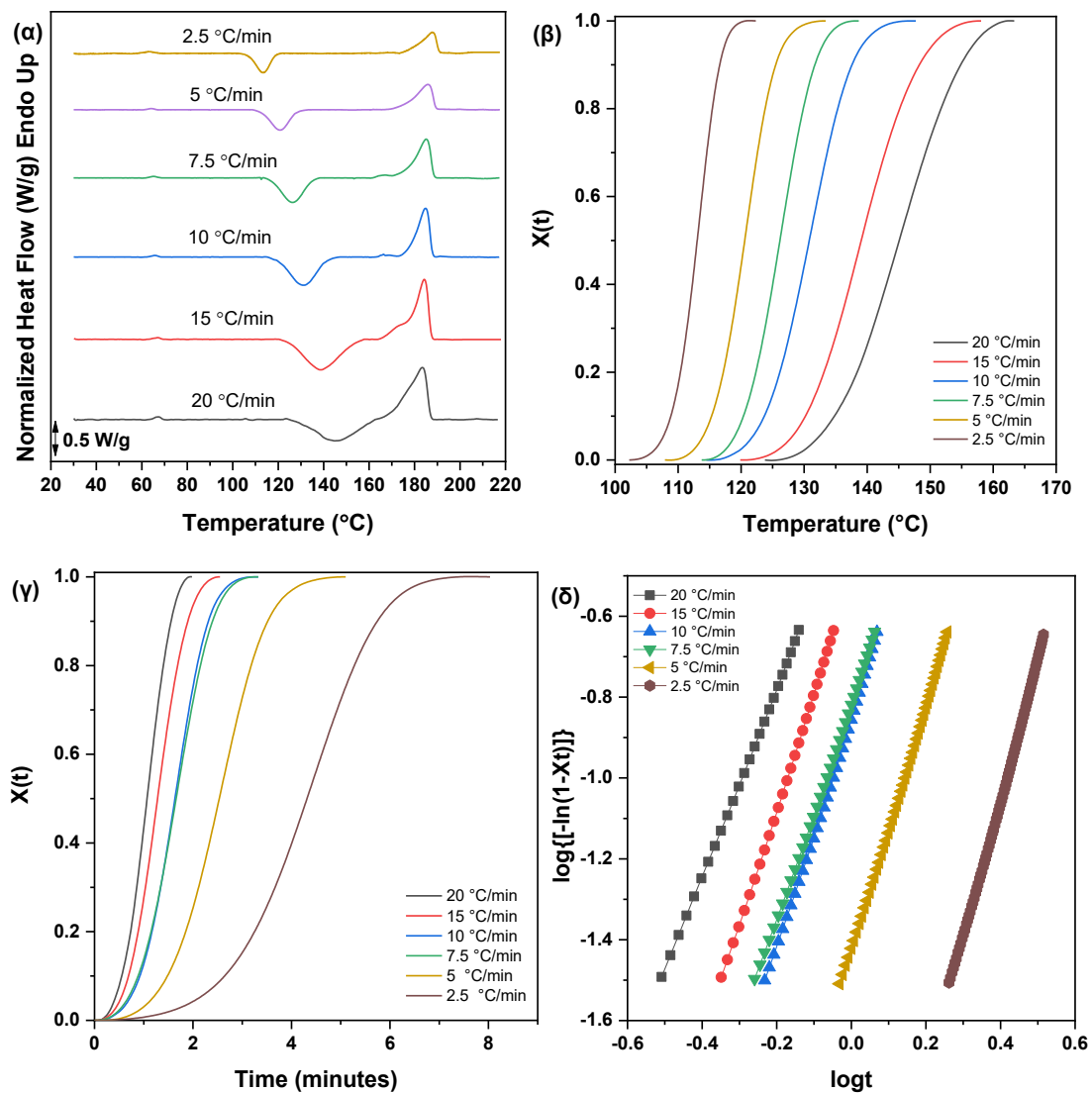
Σχήμα 134. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και (δ) καμπύλες Avrami του PPVT 97.5/2.5.

Πίνακας 42. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97.5/2.5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.

Cooling rate (°C/min)	Melt crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
20	2,57	0,112	0,426625	1,62
15	1,86	0,118	0,316965	2,18
10	2,26	0,0322	0,218655	3,17
7,5	2,95	0,00482	0,163905	3,22
5	3,56	0,00133	0,151399	3,44
2,5	3,64	0,000841	0,142943	4,85
Heating	Cold crystallization			

rate (°C/min)	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
20	3,31	2,27	1,281034	0,54
15	3,3	1,61	1,155246	0,6
10	3,2	0,489	0,799666	0,87
7,5	2,99	0,294	0,664033	1,04
5	3,13	0,0537	0,392862	1,76
2,5	3,19	0,00569	0,197821	3,50

Η μελέτη της κινητικής της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου πραγματοποιήθηκε και στην περίπτωση του συμπολυμερούς PPVT 95/5. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 6 ρυθμοί θέρμανσης που κυμαίνονταν από 2,5 έως 20 °C/λεπτό. Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης παρατίθενται στο Σχήμα 135(α). Επιπλέον, η εξέλιξη του $X(t)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου παρουσιάζονται στο Σχήμα 135(β) και (γ), αντίστοιχα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εφαρμογή μειωμένου ρυθμού θέρμανσης, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας καθώς και του ρυθμού με τον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο της κρυστάλλωσης. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση εξάχθηκαν οι καμπύλες καθώς και οι χαρακτηριστικές παράμετροι Avrami, μετά από την επίλυση της τροποποιημένης, για την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση, εξίσωσης και παρατίθενται στο Σχήμα 135(δ) και στον Πίνακα 43, αντίστοιχα. Οι τιμές του εκθέτη n κυμαίνονται από 2,32-3,4 και αντιπροσωπεύουν τη δημιουργία, στις περισσότερες περιπτώσεις, σφαιρόλιθων.



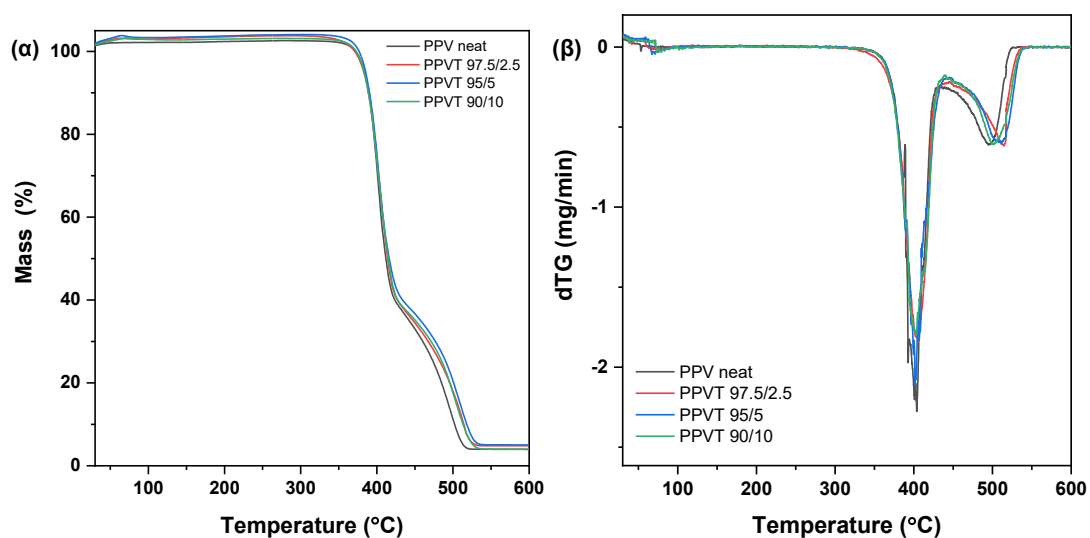
Σχήμα 135. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και (δ) καμπύλες Avrami του PPVT 95/5.

Πίνακας 43. Αποτελέσματα τροποποιημένης εξίσωσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 95/5 από την κατάσταση υάλου.

Heating rate (°C/min)	Cold crystallization			
	n	Zt (min ⁻ⁿ)	K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
20	2.32	0,481	0,729447	0,95
15	2,86	0,311	0,664727	1,04
10	2,86	0,14	0,502856	1,37
7,5	2,68	0,151	0,49391	1,40
5	3,01	0,0372	0,335041	2,06

2,5	3,4	0,00384	0,194764	3,55
-----	-----	---------	----------	------

Η θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών PPVT μελετήθηκε με τη χρήση της τεχνικής TGA. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, ώστε να μελετηθούν όλες τα πιθανά φαινόμενα κατά τη διάσπαση των πολυμερικών υλικών. Τα διαγράμματα TGA παρατίθενται στο Σχήμα 136. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, όλα τα υλικά παρουσιάζονται θερμικά σταθερά, με απώλεια μάζας <5% σε θερμοκρασίες <380 °C. Επιπλέον, αυξανόμενου του ποσοστού των PT μονάδων παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστης θερμικής αποικοδόμησης. Επιπλέον, από τα διαγράμματα dTG μπορεί να παρατηρηθεί ότι η θερμοοξειδωτική διάσπαση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων το πρώτο συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών 360-450 °C και σχετίζεται με την τυχαία σχάση του εστερικού δεσμού και το δεύτερο (450-550 °C) μπορεί να αποδοθεί στην διεργασία της αποκαρβοξυλίωσης. Οι τιμές όλων των θερμοκρασιών αποικοδόμησης παρατίθενται στον Πίνακα 44.



Σχήμα 136. Διαγράμματα TGA (α) % απομένουσας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου των πολυμερών PPVT.

Πίνακας 44. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης των συμπολυεστέρων PPVT.

Δείγμα	T _{d,2%} (°C)	T _{d,5%} (°C)	T _{d,max} (°C)	Υπόλειμμα (%)
PPV neat	375	382	403	3,9
PPVT 97,5/2,5	377	383	403	4,8
PPVT 95/5	378	384	404	5,0
PPVT 90/10	380	385	406	5.46

9.4 Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη των δομικών και θερμικών ιδιοτήτων δύο διαφορετικών σειρών με βάση το βανιλικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, ο PPV, βάσει του πλήρη χαρακτηρισμού των δομικών, θερμικών και μηχανικών του ιδιοτήτων, αποδείχθηκε ένα πολλά υποσχόμενο πολυμερικό υλικό. Υπό το πρίσμα αυτό, πραγματοποιήθηκε ο συνδυασμός του με άλλους αλειφαρωματικούς πολυεστέρες, που μεμονωμένα έχουν μελετηθεί εκτενώς, με σκοπό την παραλαβή νέων συμπολυμερών με μοναδικές ιδιότητες.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των συμπολυεστέρων PPVF σε αναλογίες μαζών 97,5/2,5, 95/5 και 90/10 μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων, με στόχο την επίδραση των PF μονάδων στα τελικά χαρακτηριστικά των νέων υλικών. Η επιτυχημένη σύνθεση των συμπολυεστέρων μελετήθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR, ενώ για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους εφαρμόστηκαν μετρήσεις GPC. Όπως προέκυψε, αυξανόμενου του ποσοστού των PF μονάδων, μειώνεται το η τιμή του ιξώδους και κατά συνέπεια και η τιμή του μοριακού βάρους των συμπολυμερών PPVF. Ωστόσο, λόγω της μικρής αναλογίας των PF μονάδων και της αλληλοεπικάλυψης των κορυφών απορρόφησης στα φάσματα NMR των συμπολυεστέρων, δεν κατέστη δυνατή η μελέτη της τυχαιότητας των PF και PV μονάδων στο μόριο των νεοσυντιθέμενων πολυμερικών υλικών. Επιπλέον, μελετήθηκε η κρυσταλλική κατάσταση των συμπολυεστέρων PPVF, επιδεικνύοντας μία συμπεριφορά ισομορφισμού, φαινόμενο αρκετά σύνηθες στο συμπολυμερισμό [195], [196].

Καθώς οι θερμικές μεταβάσεις στις οποίες υπόκειται ένα πολυμερικό υλικό παίζουν σημαντικό ρόλο στις συνθήκες επεξεργασίας του και στην τελική του εφαρμογή, μελετήθηκαν εκτενώς τα θερμικά χαρακτηριστικά και η συμπεριφορά κρυστάλλωσης των συμπολυμερών PPVF σε ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες. Όπως αναμενόταν, αυξανόμενου του ποσοστού των PF μονάδων στο μόριο του πολυμερούς παρατηρήθηκε μείωση τόσο της T_m όσο και της T_g . Επιπλέον, προέκυψαν μεγαλύτεροι χρόνοι ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, που αποδίδονται στην

μεγαλύτερη δυσκαμψία του φουρανικού δακτυλίου έναντι του φαινολικού που διαθέτουν στο μόριο τους οι PV μονάδες. Αναφορικά με την πολλαπλότητα της τήξης, παρατηρείται σε κάθε περίπτωση η παρουσία δύο τύπων κρυστάλλων.

Επιπλέον, εφαρμόστηκε ανάλυση με επίλυση της εξίσωσης Avrami για τη μελέτη της κρυστάλλωσης σε ισόθερμες συνθήκες και της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami για τη μελέτη κρυστάλλωσης σε δυναμικές συνθήκες. Όπως προέκυψε, η διαδικασία της κρυστάλλωσης επιβραδύνεται σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε μικρή ΔT , όπως και αναμενόταν.

Τέλος, με βάση τις μετρήσεις TGA που πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, προέκυψε ότι αυξανόμενου του ποσοστού PF μονάδων, μειώνεται ελαφρώς η θερμική σταθερότητα του συμπολυμερούς. Σε κάθε περίπτωση, η διάσπαση των υλικών πραγματοποιείται σε δύο στάδια, με το δεύτερο να αντιπροσωπεύει την αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης.

Σε δεύτερη φάση, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των συμπολυεστέρων PPVT σε αναλογίες μαζών 97,5/2,5, 95/5 και 90/10 μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων, με στόχο την επίδραση των PT μονάδων στα τελικά χαρακτηριστικά των νέων υλικών. Η επιτυχημένη σύνθεση των συμπολυεστέρων μελετήθηκε με τη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών FTIR και NMR, ενώ για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους εφαρμόστηκαν μετρήσεις GPC. Όπως προέκυψε, στην περίπτωση των συμπολυεστέρων PPVT, προέκυψαν πολυμερή μεγαλύτερου συγκριτικά μοριακού βάρους.

Αναφορικά με την κρυσταλλική τους κατάσταση και σε αυτή την περίπτωση επικρατεί το φαινόμενο του ιδιοδιμορφισμού, το οποίο αναλύθηκε παραπάνω. Επιπλέον μελετήθηκαν οι θερμικές μεταβάσεις στις οποίες υπόκεινται τα συμπολυμερή PPVT, με το PPVT 95/5 και το PPVT 90/10 να εμφανίζονται άμορφοι. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές των T_m , παρατηρείται η εμφάνιση του φαινομένου του ευτηκτισμού, γεγονός σύνηθες στην περίπτωση αρωματικών συμπολυμερών.

Επιπλέον, εφαρμόστηκε ανάλυση με επίλυση της εξίσωσης Avrami για τη μελέτη της κρυστάλλωσης σε ισόθερμες συνθήκες και της τροποποιημένης εξίσωσης Avrami για τη μελέτη κρυστάλλωσης σε δυναμικές συνθήκες. Όπως

προέκυψε, η διαδικασία της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται με χαμηλότερη ταχύτητα σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε μικρή ΔT , όπως και αναμενόταν.

Τέλος, με βάση τις μετρήσεις TGA που πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, προέκυψε ότι αυξανόμενου του ποσοστού PT μονάδων, αυξάνεται ελαφρώς η θερμική σταθερότητα του συμπολυμερούς. Σε κάθε περίπτωση, η διάσπαση των υλικών πραγματοποιείται σε δύο στάδια, με το δεύτερο να αντιπροσωπεύει την αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης.

Συμπερασματικά, τα υλικά που παρήχθησαν παρέχουν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά, τα οποία θα μπορούσαν να αναλυθούν και να μελετηθούν εκτενώς με στόχο την πλήρη κατανόηση τους.

Κεφάλαιο 10. Γενικά συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη των δομικών, φυσικοχημικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων με βάση το βανιλικό οξύ, ένα βιοπροερχόμενο αρωματικό οξύ, προερχόμενο εν δυνάμει από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Πραγματοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση νέων μονομερών, μέσω μίας αντίδρασης αιθεροποίησης τύπου Williamson. Η πρόοδος της αντίδρασης καθώς και η επιτυχημένη σύνθεση των μονομερών επιβεβαιώθηκε με την χρήση της τεχνικής NMR. Επιπλέον, έλαβε χώρα η θερμική μελέτη των συντιθέμενων υλικών, με σκοπό τον προσδιορισμό του θερμοκρασιακού παραθύρου της αντίδρασης πολυμερισμού τήγματος.
2. Όπως προκύπτει από τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών καταλυτών στην σύνθεση του PEV, οι καταλύτες με βάση το τιτάνιο οδηγούν σε πολυμερικά υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες.
3. Από τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της εστεροποίησης στις τελικές ιδιότητες ενός πολυεστέρα, προέκυψε ότι η υψηλότερη εφαρμοζόμενη θερμοκρασία οδηγεί σε ομοπολυμερή με υψηλότερο μοριακό βάρος και βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες.
4. Αναφορικά, με τους νεοσυντιθέμενους πολυεστέρες παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου αυξανόμενου του αριθμού των αλκυλενομάδων, φαινόμενο που οφείλεται στην αυξημένη κινητικότητα των μακρομοριακών τους αλυσίδων.
5. Ο υδρόφιλος χαρακτήρας των ομοπολυμερών μειώνεται αυξανόμενου του αριθμού των υδρόφιλων αλκυλενομάδων στη μακρομοριακή τους αλυσίδα.
6. Πραγματοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση δύο σειρών συμπολυεστέρων, PPVF και PPVT, σε αναλογίες μαζών 97,5/2,5, 95/5 και 90/10 μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων, με στόχο την επίδραση των PF ή PT μονάδων στα τελικά χαρακτηριστικά των νέων υλικών.

7. Η μελέτη της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκε τόσο σε ισόθερμες όσο και σε δυναμικές συνθήκες, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη ενός δεύτερου αρωματικού δακτυλίου οδηγεί στην επιβράδυνση της διαδικασίας κρυστάλλωσης.
8. Όλα τα πολυμερικά υλικά που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ήταν θερμικά σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες (>350 °C), όπως προέκυψε από τις μετρήσεις TGA.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

1. Η μελέτη της διαπερατότητας έναντι αερίων στα πολυμερικά υλικά της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι σημαντική, με σκοπό την μελλοντική τους εφαρμογή ως υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών.
2. Η μελέτη της τοξικότητας των νεοσυντιθέμενων πολυμερών είναι απαραίτητη με σκοπό την περαιτέρω εφαρμογή τους σε συστήματα αναγέννησης οστών.
3. Είναι χρήσιμη η σύνθεση και η εκτεταμένη μελέτη περισσότερων συστημάτων αρωματικών συμπολυμερών (π.χ. συμπολυμερών πολυ(τερεφθαλικού-co-βανιλικού αιθυλενεστέρα) (PETV) .
4. Οι συντιθέμενοι ομοπολυεστέρες μπορούν ν συνδυαστούν με σκοπό την παραλαβή μιγμάτων ή συμπολυμερών με μοναδικές ιδιότητες.
5. Αναφορικά με τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης των υπό μελέτη πολυμερικών υλικών, είναι χρήσιμη η περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των σχηματιζόμενων κρυστάλλων με εφαρμογή της εξίσωσης Lauritzen-Hoffman και της τεχνικής PLM.

Βιβλιογραφία

- [1] W. B. Jensen, "The origin of the polymer concept," *J. Chem. Educ.*, vol. 85, no. 5, pp. 624–625, 2008, doi: 10.1021/ed085p624.
- [2] R. B. Seymour, "Polymers are everywhere," *J. Chem. Educ.*, vol. 65, no. 4, pp. 327–334, 1988, doi: 10.1021/ed065p327.
- [3] D. Feldman, "Polymer history," *Des. Monomers Polym.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–15, 2008, doi: 10.1163/156855508X292383.
- [4] P. Europe, "Plastics – the Facts 2022," *Plast. Eur.*, no. October, pp. 1–81, 2022, [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- [5] F. Bilo *et al.*, "A sustainable bioplastic obtained from rice straw," *J. Clean. Prod.*, vol. 200, pp. 357–368, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.252.
- [6] J. Rex Whinfield and J. Tennant Dickson, "Polymeric Linear Terephthalic Esters," *Public Law*, vol. 1, pp. 1–7, 1945, [Online]. Available: <https://www.google.com/patents/US2465319>.
- [7] E. Sanchez-Rexach, T. G. Johnston, C. Jehanno, H. Sardon, and A. Nelson, "Sustainable Materials and Chemical Processes for Additive Manufacturing," *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 17, pp. 7105–7119, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02008.
- [8] S. Santra, Z. Shaw, R. Narayanam, V. Jain, and T. Banerjee, "Selective O-Alkylation of 2,2'-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid to Synthesize Biodegradable Polymers for Drug Delivery Applications," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 3465–3473, 2020, doi: 10.1021/acspapm.0c00509.
- [9] M. A. Ali and T. Kaneko, "Syntheses of Aromatic/Heterocyclic Derived Bioplastics with High Thermal/Mechanical Performance," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 35, pp. 15958–15974, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00830.
- [10] P. A. Klonos *et al.*, "Direct and indirect effects on molecular mobility in renewable polylactide-poly(propylene adipate) block copolymers as studied via dielectric spectroscopy and calorimetry," *Soft Matter*, vol. 18, no. 19, pp. 3725–3737, 2022, doi: 10.1039/d2sm00261b.
- [11] A. Vlachopoulos *et al.*, "Poly(Lactic Acid)-Based Microparticles for Drug Delivery Applications: An Overview of Recent Advances," *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 2, 2022, doi: 10.3390/pharmaceutics14020359.
- [12] I. Chrysafi, S. Nanaki, A. Zamboulis, M. Kostoglou, E. Pavlidou, and D. N. Bikiaris, "Poly(Lactic Acid) Block Copolymers with Poly(Hexylene Succinate) as Microparticles for Long-Acting Injectables of Risperidone Drug," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 19, 2022, doi: 10.3390/polym14194111.
- [13] E. A. Nakiou *et al.*, "Poly(Glycerol Succinate) as Coating Material for 1393 Bioactive Glass Porous Scaffolds for Tissue Engineering Applications," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 22, 2022, doi: 10.3390/polym14225028.
- [14] E. Christodoulou, M. Notopoulou, E. Nakiou, M. Kostoglou, P. Barmpalexis, and D. N. Bikiaris, "Branched Poly(ϵ -caprolactone)-Based Copolyesters of Different Architectures and Their Use in the Preparation of Anticancer Drug-Loaded Nanoparticles," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 23, 2022, doi: 10.3390/ijms232315393.
- [15] S. P. Makri *et al.*, "Poly(Lactic Acid) Composites with Lignin and Nanolignin Synthesized by In Situ Reactive Processing," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 10, 2023, doi: 10.3390/polym15102386.
- [16] M. E. Grigora, Z. Terzopoulou, K. Tsongas, D. N. Bikiaris, and D. Tzetzis, "Physicochemical Characterization and Finite Element Analysis-Assisted Mechanical Behavior of Polylactic Acid-Montmorillonite 3D Printed Nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 15, 2022, doi: 10.3390/nano12152641.
- [17] J. K. Haken, "Pyrolysis gas chromatography of synthetic polymers - A bibliography," *J. Chromatogr. A*, vol. 825, no. 2, pp. 171–187, 1998, doi: 10.1016/S0021-9673(98)00607-4.
- [18] M. I. Ul Haq, "Applications of unsaturated polyester resins," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 80, no. 7, pp. 1256–1269, 2007, doi: 10.1134/S1070427207070464.
- [19] Y. Gao, P. romero, H. Zhang, M. Huang, and F. Lai, "Unsaturated polyester resin concrete: A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, p. 116709, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116709.

- [20] S. N. Vouyiouka and C. D. Papaspyrides, "Solid-State Polymerization," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, no. 1939, 2011, doi: 10.1002/0471440264.pst546.
- [21] S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani, and C. D. Papaspyrides, "Solid state polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 10–37, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001.
- [22] A. Rebelein, I. Int-Veen, U. Kammann, and J. P. Scharsack, "Microplastic fibers — Underestimated threat to aquatic organisms?," *Sci. Total Environ.*, vol. 777, p. 146045, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146045.
- [23] C. G. Avio, S. Gorbi, and F. Regoli, "Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat," *Mar. Environ. Res.*, vol. 128, pp. 2–11, 2017, doi: 10.1016/j.marenvres.2016.05.012.
- [24] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "'Production , use , and fate of all plastics ever made' CA 93106; Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, USA.," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. July, pp. 25–29, 2017.
- [25] European Commission, "A new Bioeconomy strategy for a sustainable Europe: Restoring healthy ecosystems and enhancing biodiversity," 2018, doi: 10.3390/su10061745.
- [26] European Commission, "A sustainable Bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment," *Updat. Bioeconomy Strateg.*, p. 107, 2018, doi: 10.2777/478385.
- [27] R. Balu, N. K. Dutta, and N. Roy Choudhury, "Plastic Waste Upcycling: A Sustainable Solution for Waste Management, Product Development, and Circular Economy," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 22, 2022, doi: 10.3390/polym14224788.
- [28] H. Jung *et al.*, "Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste," *Chemosphere*, vol. 320, no. November 2022, p. 138089, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138089.
- [29] C. Caldeira, A. Vlysidis, G. Fiore, V. De Laurentiis, and G. Vignali, "Bioresource Technology Sustainability of food waste biorefinery: A review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment," *Bioresour. Technol.*, vol. 312, p. 123575, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123575.
- [30] A. Roger, M. John, R. A. Sheldon, and J. M. Woodley, "Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 801–838, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00203.
- [31] A. Bruggink, R. Schoevaart, and T. Kieboom, "Concepts of Nature in Organic Synthesis: Cascade Catalysis and Multistep Conversions in Concert," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 7, no. 5, p. 622–640, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/op0340311>.
- [32] R. A. Sheldon and D. Brady, "Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future," *Chem. Eur.*, vol. 202102628, pp. 1–20, 2022, doi: 10.1002/cssc.202102628.
- [33] R. A. Sheldon, "Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 1437–51, 2012, doi: 10.1039/c1cs15219j.
- [34] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, and F. Trifiró, *Sustainable Industrial Processes*. 2009.
- [35] P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, "Design Through the 12 Principles of Green Engineering," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 94A–101A, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/es032373g>.
- [36] L. Georgeson, M. Maslin, and M. Poessinouw, "The global green economy: a review of concepts, definitions, measurement methodologies and their interactions," *Geo Geogr. Environ.*, vol. 4, no. 1, p. e00036, 2017, doi: 10.1002/geo2.36.
- [37] M. Palencia, T. A.Lerma, V. Garcés, M. A.Mora, J. M.Martínez, and S. L.Palencia, "Polymer green chemistry: principles of polymer synthetic green chemistry," in *Eco-friendly Functional Polymers*, 2021, pp. 3–22.
- [38] E. De Jong and G. Jungmeier, "Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries," in *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, 2015, pp. 3–33.
- [39] F. Cherubini *et al.*, "Toward a common classification approach for biorefinery systems," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 3, no. 5, pp. 534–546, 2009, doi: 10.1002/bbb.172.
- [40] J. M. Park, A. Kondo, J. S. Chang, C. Perry Chou, and P. Monsan, *Biorefineries*, vol. 135. 2013.
- [41] R. Mülhaupt, "Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 2, pp. 159–174, 2013, doi: 10.1002/macp.201200439.
- [42] European Commission, "EU Policy Framework on Biobased, Biodegradable and Compostable

- plastics - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions," pp. 1–14, 2022, [Online]. Available: https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-12/COM_2022_682_1_EN_ACT_part1_v4.pdf.
- [43] M. R. and F. S. Michel Vert, Yoshiharu Doi, Karl-Heinz Hellwich, Michael Hess, Philip Hodge, Przemyslaw Kubisa, "Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)," *Pure Appl. Chem.*, 2012.
- [44] H. Thi, H. Nguyen, P. Qi, M. Rostagno, A. Feteha, and S. A. Miller, "The quest for high glass transition temperature bioplastics," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 20, pp. 1–34, 2018, doi: 10.1039/C8TA00377G.
- [45] H. Storz and K. Vorlop, "Bio-based plastics: status, challenges and trends," *Landbauforsch. Volkenrode*, vol. 63, no. 4, pp. 321–332, 2013, doi: 10.3220/LBF.
- [46] M. Winkler, C. Romain, M. A. R. Meier, and C. K. Williams, "Renewable polycarbonates and polyesters from 1,4-cyclohexadiene," *Green Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 300–306, 2015, doi: 10.1039/c4gc01353k.
- [47] C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, "Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 37, pp. 11404–11405, 2004, doi: 10.1021/ja0472580.
- [48] Y. Zhu, C. Romain, and C. K. Williams, "Sustainable polymers from renewable resources," *Nature*, vol. 540, no. 7633, pp. 354–362, 2016, doi: 10.1038/nature21001.
- [49] J. A. Galbis, M. D. G. García-Martín, M. V. De Paz, and E. Galbis, "Synthetic Polymers from Sugar-Based Monomers," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 3, pp. 1600–1636, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00242.
- [50] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's 'top 10' revisited," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 539–55, 2010, doi: 10.1039/b922014c.
- [51] B. Xiao *et al.*, "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) from Biomass-Based Ethylene Glycol: Effects of Miscellaneous Diols," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 22, pp. 5862–5869, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b00487.
- [52] V. Siracusa and I. Blanco, "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 (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2020, doi: 10.3390/APP10155029.
- [53] C. Kim *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*, vol. 13, no. 3, pp. 564–573, 2020, doi: 10.1002/cssc.201902928.
- [54] C. Andreeßen and A. Steinbüchel, "Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 103, no. 1, pp. 143–157, 2019, doi: 10.1007/s00253-018-9483-6.
- [55] M. Habib, M. Trajkovic, and M. W. Fraaije, "The Biocatalytic Synthesis of Syringaresinol from 2,6-Dimethoxy-4-allylphenol in One-Pot Using a Tailored Oxidase/Peroxidase System," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 6, pp. 5549–5552, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01235.
- [56] A. S. Amarasekara, B. Wiredu, and A. Razzaq, "Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin," *Green Chem.*, vol. 14, no. 9, pp. 2395–2397, 2012, doi: 10.1039/c2gc35645g.
- [57] H. Takeshima, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Bio-Based Functional Styrene Monomers Derived from Naturally Occurring Ferulic Acid for Poly(vinylcatechol) and Poly(vinylguaiacol) via Controlled Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 50, no. 11, pp. 4206–4216, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00970.
- [58] H. Liu *et al.*, "Facile synthesis and promising antibacterial properties of a new guaiacol-based polymer," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 9, pp. 1908–1916, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.046.
- [59] A. L. Holmberg, J. F. Stanzione, R. P. Wool, and T. H. Epps, "A facile method for generating designer block copolymers from functionalized lignin model compounds," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 569–573, 2014, doi: 10.1021/sc400497a.
- [60] S. Wang, L. Shuai, B. Saha, D. G. Vlachos, and T. H. Epps, "From Tree to Tape: Direct Synthesis

- of Pressure Sensitive Adhesives from Depolymerized Raw Lignocellulosic Biomass,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 701–708, 2018, doi: 10.1021/acscentsci.8b00140.
- [61] A. L. Holmberg, N. A. Nguyen, M. G. Karavolias, K. H. Reno, R. P. Wool, and T. H. Epps, “Softwood Lignin-Based Methacrylate Polymers with Tunable Thermal and Viscoelastic Properties,” *Macromolecules*, vol. 49, no. 4, pp. 1286–1295, 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.5b02316.
- [62] J. Zhang, Y. Liu, Z. Qi, L. He, and L. Peng, “Progress in the synthesis and properties of 2,5-furan dicarboxylate based polyesters,” *BioResources*, vol. 15, no. 2, pp. 4502–4527, 2020, doi: 10.15376/biores.15.2.4502-4527.
- [63] X. Fei *et al.*, “Biobased Poly(ethylene 2,5-furancoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 23, pp. 8471–8485, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c01862.
- [64] M. B. Banella, J. Bonucci, M. Vannini, P. Marchese, C. Lorenzetti, and A. Celli, “Insights into the Synthesis of Poly(ethylene 2,5-Furandicarboxylate) from 2,5-Furandicarboxylic Acid: Steps toward Environmental and Food Safety Excellence in Packaging Applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 21, pp. 8955–8962, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00661.
- [65] G. Guidotti *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.*, vol. 8, no. 25, pp. 9558–9568, Jun. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02840.
- [66] S. Chen, R. Zou, L. Li, J. Shang, S. Lin, and J. Lan, “Preparation of biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) fibers: Mechanical, thermal and hydrolytic degradation properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 18, 2021, doi: 10.1002/app.50345.
- [67] A. Llevot *et al.*, “From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers To cite this version : HAL Id : hal-01365067 From Lignin - derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 37, no. 1, pp. 9–28, 2016.
- [68] A. C. Fonseca, M. S. Lima, A. F. Sousa, A. J. Silvestre, J. F. J. Coelho, and A. C. Serra, “Cinnamic acid derivatives as promising building blocks for advanced polymers: Synthesis, properties and applications,” *Polym. Chem.*, vol. 10, no. 14, pp. 1696–1723, 2019, doi: 10.1039/c9py00121b.
- [69] S. Wang *et al.*, “Vanillin-Derived High-Performance Flame Retardant Epoxy Resins: Facile Synthesis and Properties,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 5, pp. 1892–1901, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00097.
- [70] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, “Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 4, pp. 1987–1998, 2014, doi: 10.1039/c3gc42613k.
- [71] H. R. Bjørsvik and F. Minisci, “Fine chemicals from lignosulfonates. 1. Synthesis of vanillin by oxidation of lignosulfonates,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 3, no. 5, pp. 330–340, 1999, doi: 10.1021/op9900028.
- [72] Y. V. Erofeev, V. L. Afanas’eva, and R. G. Glushkov, “Synthetic routes to 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde (review),” *Pharm. Chem. J.*, vol. 24, no. 7, pp. 501–510, 1990, doi: 10.1007/BF00765001.
- [73] J. Burri, M. Graf, P. Lambelet, and J. Löliger, “Vanillin: More than a flavouring agent—a potent antioxidant,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 48, no. 1, pp. 49–56, 1989, doi: 10.1002/jsfa.2740480107.
- [74] N. J. Walton, M. J. Mayer, and A. Narbad, “Vanillin,” *Phytochemistry*, vol. 63, no. 5, pp. 505–515, 2003, doi: 10.1016/S0031-9422(03)00149-3.
- [75] M. Fache, B. Boutevin, and S. Caillol, “Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 35–46, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01344.
- [76] K. Y. A. Lin, H. K. Lai, and Z. Y. Chen, “Selective generation of vanillin from catalytic oxidation of a lignin model compound using ZIF-derived carbon-supported cobalt nanocomposite,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 78, pp. 337–343, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.06.029.
- [77] G. Banerjee and P. Chattopadhyay, “Vanillin biotechnology: the perspectives and future,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 99, no. 2, pp. 499–506, 2019, doi: 10.1002/jsfa.9303.
- [78] G. A. Martău, L. F. Călinoiu, and D. C. Vodnar, “Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 109, no. October 2020, pp. 579–592, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.01.059.

- [79] N. J. Gallage and B. L. Møller, "Vanillin-bioconversion and bioengineering of the most popular plant flavor and its de novo biosynthesis in the vanilla orchid," *Mol. Plant*, vol. 8, no. 1, pp. 40–57, 2015, doi: 10.1016/j.molp.2014.11.008.
- [80] T. Kwan and M. Sato, "Nippon Kagaku Zasshi," *Nippon kagaku zasshi*, vol. 91, no. 12, 1970, doi: 10.1246/nikkashi1948.91.12_A63.
- [81] G. Giacobazzi *et al.*, "Water vapor sorption and diffusivity in bio-based poly(Ethylene vanillate)—pev," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, pp. 1–18, 2021, doi: 10.3390/polym13040524.
- [82] C. H. R. M. Wilsens, J. M. G. A. Verhoeven, B. A. J. Noordover, M. R. Hansen, D. Auhl, and S. Rastogi, "Thermotropic polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and vanillic acid: Synthesis, thermal properties, melt behavior, and mechanical performance," *Macromolecules*, vol. 47, no. 10, pp. 3306–3316, 2014, doi: 10.1021/ma500433e.
- [83] L. Mialon, R. Vanderhenst, A. G. Pemba, and S. A. Miller, "Polyalkylenehydroxybenzoates (PAHBs): Biorenewable aromatic/aliphatic polyesters from lignin," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 32, no. 17, pp. 1386–1392, 2011, doi: 10.1002/marc.201100242.
- [84] A. Zamboulis *et al.*, "Synthesis, thermal properties and decomposition mechanism of poly(ethylene vanillate) polyester," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2019, doi: 10.3390/polym11101672.
- [85] N. Kasmi, L. Papadopoulos, Y. Chebbi, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, "Effective and facile solvent-free synthesis route to novel biobased monomers from vanillic acid: Structure–thermal property relationships of sustainable polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 181, p. 109315, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109315.
- [86] T. Goto, T. Iwata, and H. Abe, "Synthesis and Characterization of Biobased Polyesters Containing Anthraquinones Derived from Gallic Acid," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 1, pp. 318–325, 2019, doi: 10.1021/acs.biomac.8b01361.
- [87] K. Yagura, Y. Zhang, Y. Enomoto, and T. Iwata, "Synthesis of highly thermally stable divanillic acid-derived polyamides and their mechanical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 228, no. June, p. 123907, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123907.
- [88] Y. Zhang, E. Yukiko, and I. Tadahisa, "Bio-based vitrimers from divanillic acid and epoxidized soybean oil," *RSC Sustain.*, vol. 1, no. 3, pp. 543–553, 2023, doi: 10.1039/d2su00140c.
- [89] K. Yagura, Y. Enomoto, and T. Iwata, "Synthesis of fully divanillic acid-based aromatic polyamides and their thermal and mechanical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 256, no. June, p. 125222, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.125222.
- [90] W. Lange and O. Kordsachia, "Darstellung und Eigenschaften von aus Vanillin und Syringaaldehyd erhältlichen Polyestern," *Holz als Roh- und Werkst. Eur. J. Wood Wood Ind.*, vol. 39, no. 3, pp. 107–112, 1981, doi: 10.1007/BF02606285.
- [91] C. Gioia, M. B. Banella, P. Marchese, M. Vannini, M. Colonna, and A. Celli, "Advances in the synthesis of bio-based aromatic polyesters: Novel copolymers derived from vanillic acid and ε-caprolactone," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 34, pp. 5396–5406, 2016, doi: 10.1039/c6py00908e.
- [92] Y. Zhang, Y. Enomoto, and T. Iwata, "Synthesis and characterization of biphenyl polyesters derived from divanillic acid and cyclic diols," *Polymer (Guildf)*, vol. 203, no. May, p. 122751, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122751.
- [93] A. D. Jenkins, R. F. T. Stepto, P. Kratochvíl, and U. W. Suter, "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 68, no. 12, pp. 2287–2311, 1996, doi: 10.1351/pac199668122287.
- [94] C. Gioia *et al.*, "Biobased Vanillic Acid and Ricinoleic Acid: Building Blocks for Fully Renewable Copolyesters," *J. Renew. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 126–135, 2018, doi: 10.7569/JRM.2017.634191.
- [95] C. Gioia, M. B. Banella, P. Marchese, M. Vannini, M. Colonna, and A. Celli, "Advances in the synthesis of bio-based aromatic polyesters: Novel copolymers derived from vanillic acid and ε-caprolactone," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 34, pp. 5396–5406, 2016, doi: 10.1039/c6py00908e.
- [96] E. D. Balla *et al.*, "Poly(ethylene furanoate-co-ethylene vanillate) biobased copolymers: Impact of the incorporation of vanillic acid units in poly(ethylene furanoate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 176, no. July, p. 111429, 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111429.
- [97] A. J. Müller, R. M. Michell, R. A. Pérez, and A. T. Lorenzo, "Successive Self-nucleation and Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 65,

- pp. 132–154, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.015.
- [98] R. A. Pérez-Camargo, D. Cavallo, and A. J. Müller, “Recent applications of the Successive Self-nucleation and Annealing thermal fractionation technique,” *Front. Soft Matter*, vol. 2, no. September, pp. 1–48, 2022, doi: 10.3389/frsfm.2022.1003500.
- [99] S. Venkatram, J. McCollum, N. Stingelin, and B. Brettmann, “A close look at polymer degree of crystallinity versus polymer crystalline quality,” *Polym. Int.*, vol. 72, no. 10, pp. 855–860, 2023, doi: 10.1002/pi.6508.
- [100] L. Mandelkern, “The relation between structure and properties of crystalline polymers,” *Polym. J.*, vol. 17, no. 1, pp. 337–350, 1985, doi: 10.1295/polymj.17.337.
- [101] I. C. Sanchez and R. K. Eby, “Crystallization of Random Copolymers.,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 77 A, no. 3, pp. 353–358, 1973, doi: 10.6028/jres.077A.023.
- [102] Z. Wei and P. Song, “Crystallization behavior of semicrystalline polymers in the presence of nucleation agent,” in *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*, S. Thomas, M. Arif P., E. B. Gowd, and N. B. T.-C. in M. P. S. Kalarikkal, Eds. Elsevier, 2018, pp. 433–469.
- [103] A. T. L. Alejandro J. Müller, Rose Mary Michell, “ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERS,” *Polym. Morphol. Princ. Charact. Process.*, 2016.
- [104] J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, “The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding,” *Treatise Solid State Chem.*, pp. 497–614, 1976, doi: 10.1007/978-1-4684-2664-9_7.
- [105] J. K. Fink, *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*, vol. 2. 2011.
- [106] D. S. Achilias, G. Z. Papageorgiou, and G. P. Karayannidis, “Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly (propylene terephthalate),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 20, pp. 3775–3796, 2004.
- [107] N. Apiwanthanakorn, P. Supaphol, and M. Nithitanakul, “Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate),” *Polym. Test.*, vol. 23, no. 7, pp. 817–826, 2004, doi: 10.1016/j.polymertesting.2004.03.001.
- [108] J. G. Van Berkel *et al.*, “Isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene 2,5-furandicarboxylate),” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 300, no. 4, pp. 466–474, 2015, doi: 10.1002/mame.201400376.
- [109] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, “Nonisothermal Crystallization Kinetics by DSC: Practical Overview,” *Processes*, vol. 11, no. 5, pp. 1–30, 2023, doi: 10.3390/pr11051438.
- [110] M. Avrami, “Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei,” *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
- [111] A. Jeziorny, “Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by D.S.C.,” vol. 19, no. 4, pp. 1142–1144, 1978.
- [112] S. Vyazovkin, “Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data,” *Polym. Cryst.*, vol. 1, no. 2, pp. 2–7, 2018, doi: 10.1002/pcr2.10003.
- [113] T. Liu, Z. Mo, and H. Zhang, “Isothermal and nonisothermal melt crystallization kinetic behavior of poly(aryl ether biphenyl ether ketone ketone): PEDEKK,” *J. Polym. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 283–299, 1998, doi: 10.1515/POLYENG.1998.18.4.283.
- [114] H. L. Friedman, “Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 2007, doi: 10.1002/polc.5070060121.
- [115] S. Vyazovkin, “Activation energies and temperature dependencies of the rates of crystallization and melting of polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, p. 1070, 2020, doi: 10.3390/POLYM12051070.
- [116] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [117] S. Vyazovkin and I. Dranca, “Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, no. 1, pp. 20–25, 2006, doi: 10.1002/macp.200500419.
- [118] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, “Isoconversional approach to evaluating the Hoffman-Lauritzen parameters (U^* and K_g) from the overall rates of nonisothermal crystallization,”

- Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 6, pp. 733–738, 2004, doi: 10.1002/marc.200300295.
- [119] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, "Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 10, pp. 4340–4352, 1973, doi: 10.1063/1.1661962.
- [120] P. J. Flory, "Theory of crystallization in copolymers," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 848, pp. 848–857, 1955, doi: 10.1039/tf9555100848.
- [121] V. H. Baur, "Einfluß der sequenzlängenverteilung auf das schmelz-ende von copolymeren," *Die Makromol. Chemie*, vol. 98, no. 1, pp. 297–301, 1966, doi: 10.1002/macp.1966.020980130.
- [122] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, and J. Sedman, "Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications," *Tech. Instrum. Anal. Chem.*, vol. 18, no. C, pp. 93–139, 1997, doi: 10.1016/S0167-9244(97)80013-3.
- [123] N. E. Vollhardt, K.P.C., & Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function*. New York, 1994.
- [124] A. A. Bunaciu, S. Fleschin, and H. Y. Aboul-Enein, "Biomedical Investigations Using Fourier Transform-Infrared Microspectroscopy," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 270–276, 2014, doi: 10.1080/10408347.2013.829389.
- [125] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained*. 2007.
- [126] J. C. Rauschkolb *et al.*, "Parameter estimation of mark-houwink equation of polyethylene glycol (Peg) using molecular mass and intrinsic viscosity in water," *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 1778–1790, 2022, doi: 10.33263/BRIAC122.17781790.
- [127] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriştioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [128] J. Sharma, "Characterization of Polymer Blends by X-Ray Scattering: SAXS and WAXS," *Charact. Polym. Blends Miscibility, Morphol. Interfaces*, vol. 9783527331, pp. 209–236, 2015, doi: 10.1002/9783527645602.ch06.
- [129] C. Ferrari and C. Bocchi, *Strain and composition determination in semiconducting heterostructures by high-resolution x-ray diffraction*. Elsevier B.V., 2008.
- [130] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [131] G. Savvidis, V. Karanikas, M. Zarkogianni, I. Eleftheriadis, N. Nikolaidis, and E. Tsatsaroni, "Screen-Printing of Cotton with Natural Pigments: Evaluation of Color and Fastness Properties of the Prints," *J. Nat. Fibers*, vol. 14, no. 3, pp. 326–334, 2017, doi: 10.1080/15440478.2016.1212761.
- [132] D. K. Schneiderman and M. A. Hillmyer, "50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers," *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 3733–3749, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00293.
- [133] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics recycling: Challenges and opportunities," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0311.
- [134] A. F. Sousa *et al.*, "Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 33, pp. 5961–5983, 2015, doi: 10.1039/c5py00686d.
- [135] A. F. Sousa *et al.*, "Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts," *Green Chem.*, vol. 23, no. 22, pp. 8795–8820, 2021, doi: 10.1039/d1gc02082j.
- [136] J. Sternberg, O. Sequerth, and S. Pilla, "Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 113, p. 101344, 2021, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101344.
- [137] G. F. Bass and T. H. Epps, "Recent developments towards performance-enhancing lignin-based polymers," *Polym. Chem.*, vol. 12, no. 29, pp. 4130–4158, 2021, doi: 10.1039/d1py00694k.
- [138] E. Xanthopoulou, A. Zamboulis, Z. Terzopoulou, M. Kostoglou, D. N. Bikiaris, and G. Z. Papageorgiou, "Effectiveness of esterification catalysts in the synthesis of poly(Ethylene vanillate)," *Catalysts*, vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/catal11070822.
- [139] Z. Terzopoulou *et al.*, "Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation," *Polym. Chem.*,

- vol. 8, no. 44, pp. 6895–6908, 2017, doi: 10.1039/c7py01171g.
- [140] G. P. Karayannidis, C. P. Roupakias, D. N. Bikiaris, and D. S. Achilias, “Study of various catalysts in the synthesis of poly(propylene terephthalate) and mathematical modeling of the esterification reaction,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 4, pp. 931–942, 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00875-3.
- [141] L. Papadopoulos *et al.*, “Investigation of the catalytic activity and reaction kinetic modeling of two antimony catalysts in the synthesis of poly(ethylene furanoate),” *Green Chem.*, vol. 23, no. 6, pp. 2507–2524, 2021, doi: 10.1039/d0gc04254d.
- [142] Z. Terzopoulou, E. Karakatsianopoulou, N. Kasmi, M. Majdoub, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, “Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, no. January, pp. 357–370, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.010.
- [143] L. Finelli, C. Lorenzetti, M. Messori, L. Sisti, and M. Vannini, “Comparison between titanium tetrabutoxide and a new commercial titanium dioxide based catalyst used for the synthesis of poly(ethylene terephthalate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 1887–1892, 2004, doi: 10.1002/app.20171.
- [144] S. M. Aharoni, “The cause of the grey discoloration of PET prepared by the use of antimony-catalysts,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1039–1047, 1998, doi: 10.1002/pen.10272.
- [145] S. Q. Wang, S. Cheng, P. Lin, and X. Li, “A phenomenological molecular model for yielding and brittle-ductile transition of polymer glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 9, 2014, doi: 10.1063/1.4893765.
- [146] E. Xanthopoulou *et al.*, “Molecular mobility investigation of the biobased Poly(ethylene vanillate) and Poly(propylene vanillate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 233, no. September, p. 124197, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124197.
- [147] M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, and C. Lorenzetti, “Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 4162–4166, 2015, doi: 10.1039/c5gc00991j.
- [148] G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, and D. N. Bikiaris, “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 (Guildf.)*, vol. 62, pp. 28–38, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.01.080.
- [149] G. Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, and D. N. Bikiaris, “Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 17, pp. 7946–7958, 2014, doi: 10.1039/C4CP00518J.
- [150] G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, and D. N. Bikiaris, “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 (Guildf.)*, vol. 62, pp. 28–38, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.01.080.
- [151] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, “Poly(lactic acid) modifications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 338–356, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
- [152] G. Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, and D. N. Bikiaris, “Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: Thermal behavior comparison with PET and PEN,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 17, pp. 7946–7958, 2014, doi: 10.1039/c4cp00518j.
- [153] J. D. Hoffman and J. Weeks, “Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene John,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem.*, vol. 66, no. February, 1962.
- [154] F. Nardella, M. Mattonai, and E. Ribechini, “Evolved gas analysis-mass spectrometry and isoconversional methods for the estimation of component-specific kinetic data in wood pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 145, no. October 2019, p. 104725, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104725.
- [155] U. Hujuri, A. K. Ghoshal, and S. Gumma, “Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 6, pp. 3993–4000, 2013, doi: 10.1002/app.39681.
- [156] M. Konstantopoulou *et al.*, “Poly(ethylene furanoate-co-ethylene terephthalate) biobased

- copolymers: Synthesis, thermal properties and cocrystallization behavior," *Eur. Polym. J.*, vol. 89, no. February, pp. 349–366, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.037.
- [157] L. Papadopoulos *et al.*, "Synthesis and characterization of in-situ-prepared nanocomposites based on poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate) and aluminosilicate clays," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 9, 2018, doi: 10.3390/polym10090937.
- [158] X. Yang *et al.*, "Repeated batch production of 1,3-propanediol from biodiesel derived waste glycerol by *Klebsiella pneumoniae*," *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 660–669, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.12.029.
- [159] G. Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D. G. Papageorgiou, K. Chrissafis, S. Exarhopoulos, and D. N. Bikiaris, "Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 383–396, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.08.031.
- [160] I. C. Bounekhel, M.; McNeill, "Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 2. Poly(ether-esters)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, pp. 347–352, 1995.
- [161] T. He *et al.*, "Pyrolysis Mechanism Study of Lignin Model Compounds by Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 2204–2208, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02635.
- [162] X. Jiang, Q. Lu, B. Hu, J. Liu, C. Dong, and Y. Yang, "A comprehensive study on pyrolysis mechanism of substituted β -O-4 type lignin dimers," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 18, no. 11, 2017, doi: 10.3390/ijms18112364.
- [163] M. Rashidi, J. N. Beltramini, and D. Martin, "The selective cleavage of lignin aliphatic C–O linkages by solvent-assisted fast pyrolysis (SAFP)," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 94, no. 3–4, pp. 297–307, 2019, doi: 10.1007/s10847-019-00905-x.
- [164] Q. Lu *et al.*, "A novel interaction mechanism in lignin pyrolysis: Phenolics-assisted hydrogen transfer for the decomposition of the β -O-4 linkage," *Combust. Flame*, vol. 225, pp. 395–405, 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2020.11.011.
- [165] Q. Lu, M. xing Zhou, W. tao Li, X. Wang, M. shu Cui, and Y. ping Yang, "Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil: Analytical Py-GC/MS study," *Catal. Today*, vol. 302, no. August 2017, pp. 169–179, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.08.029.
- [166] M. J. Cooney, P. F. Britt, and A. C. Buchanan, "Flash vacuum pyrolysis of lignin model compounds," *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, vol. 42, no. 1, pp. 89–95, 1997.
- [167] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, and D. Bikiaris, "Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of two new aliphatic biodegradable polyesters poly(propylene glutarate) and poly(propylene suberate)," *Thermochim. Acta*, vol. 505, no. 1–2, pp. 59–68, 2010, doi: 10.1016/j.tca.2010.03.026.
- [168] D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, K. S. Triantafyllidis, and E. V. Antonakou, "Investigation of thermal degradation mechanism of an aliphatic polyester using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and a kinetic study of the effect of the amount of polymerisation catalyst," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 4, pp. 525–536, 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.022.
- [169] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, and N. Billon, "Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET," *Polymer (Guildf.)*, vol. 203, no. April, p. 122755, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122755.
- [170] E. Forestier *et al.*, "Comparative analysis of the mechanical behaviour of pef and pet uniaxial stretching based on the time/temperature superposition principle," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 19, 2021, doi: 10.3390/polym13193295.
- [171] E. Forestier, N. Guigo, C. Combeaud, N. Billon, and N. Sbirrazzuoli, "Conformational Change Analysis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(ethylene terephthalate) under Uniaxial Stretching," *Macromolecules*, vol. 53, no. 19, pp. 8693–8703, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00691.
- [172] N. González-Vidal, A. M. de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, P. Castell, and M. T. Martínez, "Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 789–796, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.01.014.

- [173] Z. Terzopoulou, V. Tsanaktsis, M. Nerantzaki, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, "Decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and aliphatic diols with medium and long chain methylene groups," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 132, pp. 127–136, 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.006.
- [174] E. Xanthopoulou *et al.*, "Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c08346.
- [175] O. M. Sanusi *et al.*, "Calorimetric and dielectric study of renewable poly(hexylene 2,5-furandicarboxylate)-based nanocomposites in situ filled with small amounts of graphene platelets and silica nanoparticles," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, pp. 1–19, 2020, doi: 10.3390/POLYM12061239.
- [176] R. A. Tarefder and H. Faisal, "Effects of Dwell Time and Loading Rate on the Nanoindentation Behavior of Asphaltic Materials," *J. Nanomechanics Micromechanics*, vol. 3, no. 2, pp. 17–23, 2013, doi: 10.1061/(asce)nm.2153-5477.0000054.
- [177] H. Xie, L. Wu, B. G. Li, and P. Dubois, "Modification of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) with aliphatic polycarbonate diols: 1. Randomized copolymers with significantly improved ductility and high CO₂ barrier performance," *Eur. Polym. J.*, vol. 134, no. June, p. 109856, 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109856.
- [178] H. Kim *et al.*, "Remarkable elasticity and enzymatic degradation of bio-based poly(butylene adipate-: Co-furanoate): replacing terephthalate," *Green Chem.*, vol. 22, no. 22, pp. 7778–7787, 2020, doi: 10.1039/d0gc01688h.
- [179] J. Li, Y. Tu, H. Lu, X. Li, X. Yang, and Y. Tu, "Rapid synthesis of sustainable poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-block-poly(tetramethylene oxide) multiblock copolymers with tailor-made properties via a cascade polymerization route," *Polymer (Guildf)*, vol. 237, no. August, p. 124313, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124313.
- [180] W. B. Neng *et al.*, "Biodegradable thermoplastic copolyester elastomers: Methyl branched PBAmT," *E-Polymers*, vol. 21, no. 1, pp. 336–345, 2021, doi: 10.1515/epoly-2021-0024.
- [181] S. Paszkiewicz, I. Irska, A. Zubkiewicz, and A. Szymczyk, "Biobased Thermoplastic Elastomers : Structure-Property Melt Polycondensation," 2021.
- [182] D. Chi, F. Liu, H. Na, J. Chen, C. Hao, and J. Zhu, "Poly(neopentyl glycol 2,5-furandicarboxylate): A Promising Hard Segment for the Development of Bio-based Thermoplastic Poly(ether-ester) Elastomer with High Performance," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 8, pp. 9893–9902, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01105.
- [183] M. Wang and L. Zhang, "Recovery as a Measure of Oriented Crystalline Structure in Poly(ether ester)s Based on Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene terephthalate) Used as Shape Memory Polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 101–112, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990115)37:2<101::AID-POLB1>3.0.CO;2-X.
- [184] M. V. Belkov, S. D. Brinkevich, S. N. Samovich, I. V. Skorniyakov, G. B. Tolstorozhev, and O. I. Shadyro, "Infrared spectra and structure of molecular complexes of aromatic acids," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 78, no. 6, pp. 794–801, 2012, doi: 10.1007/s10812-012-9535-0.
- [185] E. Xanthopoulou *et al.*, "Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 1383–1397, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c08346.
- [186] U. K. Thiele, "The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation," *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 50, no. 3–4, pp. 387–394, 2001, doi: 10.1080/00914030108035115.
- [187] F. Ahmadnian, F. Velasquez, and K. H. Reichert, "Screening of different titanium(IV) catalysts in the synthesis of poly(ethylene terephthalate)," *Macromol. React. Eng.*, vol. 2, no. 6, pp. 513–521, 2008, doi: 10.1002/mren.200800021.
- [188] W. A. MacDonald, "New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation," *Polym. Int.*, vol. 51, no. 10, pp. 923–930, 2002, doi: 10.1002/pi.917.
- [189] I. Shigemoto, T. Kawakami, H. Taiko, and M. Okumura, "A quantum chemical study on the polycondensation reaction of polyesters: The mechanism of catalysis in the polycondensation reaction," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 15, pp. 3443–3450, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.05.055.
- [190] G.-J. M. Gruter, L. Sipos, and M. Adrianus Dam, "Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*,

- vol. 15, no. 2, pp. 180–188, 2011, doi: 10.2174/138620712798868374.
- [191] M. Filella, P. Hennebert, G. Okkenhaug, and A. Turner, "Occurrence and fate of antimony in plastics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, no. May 2019, p. 121764, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121764.
- [192] L. Payán, M. T. Poyatos, L. Muñoz, M. D. La Rubia, R. Pacheco, and N. Ramos, "Study of the influence of storage conditions on the quality and migration levels of antimony in polyethylene terephthalate-bottled water," *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 23, no. 4, pp. 318–327, 2017, doi: 10.1177/1082013217690300.
- [193] M. Sánchez-Martínez, T. Pérez-Corona, C. Cámara, and Y. Madrid, "Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants," *Food Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 816–822, 2013, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.03.067.
- [194] R. O. Ioannidis, E. Xanthopoulou, Z. Terzopoulou, A. Zamboulis, D. N. Bikiaris, and G. Z. Papageorgiou, "Synthesis and thermal investigation of poly(propylene terephthalate-co-2,5-furan dicarboxylate) copolyesters," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 131, no. June 2023, pp. 531–544, 2024, doi: 10.1016/j.jiec.2023.10.058.
- [195] R. A. Pérez-Camargo *et al.*, "Crystallization of isodimorphic aliphatic random copolyesters: Pseudo-eutectic behavior and double-crystalline materials," *Eur. Polym. J.*, vol. 101, no. January, pp. 233–247, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.037.
- [196] ALLEGRA G and BASSI IW, "Isomorphism in Synthetic Macromolecular Systems," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 549–574, 1969, doi: 10.1007/bfb0051143.

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1. Χαρακτηριστική δομή πολυεστέρα.	9
Σχήμα 2. Δομή βανιλικού οξέος.	34
Σχήμα 3. Ενδεικτική δομή εναλλασσόμενων συμπολυμερών.	37
Σχήμα 4. Ενδεικτική δομή τυχαίων συμπολυμερών.	38
Σχήμα 5. Ενδεικτική δομή συμπολυμερών κατά συστάδες.	38
Σχήμα 6. Τυπική καμπύλη θερμικών μεταβάσεων με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).	64
Σχήμα 7. Τυπική καμπύλη θερμικών μεταβάσεων κατά τη διάρκεια πειράματος θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).	66
Σχήμα 8. Συνθετική διαδικασία του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	82
Σχήμα 9. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	82
Σχήμα 10. Συνθετική διαδικασία του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	83
Σχήμα 11. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(5-υδροξυπεντοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	84
Σχήμα 12. Συνθετική διαδικασία του 4-(6-υδροξυεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	85
Σχήμα 13. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(6-υδροξυεξοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	85
Σχήμα 14. Συνθετική διαδικασία του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	86
Σχήμα 15. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	87
Σχήμα 16. Θερμόγραμμα DSC του 4-(8-υδροξυοκτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	88
Σχήμα 17. Συνθετική διαδικασία του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	88
Σχήμα 18. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	89
Σχήμα 19. Θερμόγραμμα DSC του 4-(9-υδροξυενοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	90
Σχήμα 20. Συνθετική διαδικασία του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	90
Σχήμα 21. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	91
Σχήμα 22. Θερμόγραμμα DSC του 4-(10-υδροξυδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	92
Σχήμα 23. Συνθετική διαδικασία του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	93
Σχήμα 24. Φάσματα (α) FTIR και (β) ¹ H NMR του 4-(11-υδροξυενδεκοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	93
Σχήμα 25. Συνθετική διαδικασία του 4-(4-υδροξυβουτοξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος.	94
Σχήμα 26. Φάσματα ¹ H NMR (α) του προϊόντος πριν και μετά την αντίδραση αποπροστασίας και (β) μεγέθυνση στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	95
Σχήμα 27. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του πολυ(βανιλικού αιθυλενοεστέρα) με τη χρήση διαφορετικών καταλυτών.	101

Σχήμα 28. Ενδεικτικά φάσματα ^1H NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου της εστεροποίησης παρουσία καταλύτη TIS.....	103
Σχήμα 29. Ενδεικτικά φάσματα ^{13}C NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου της εστεροποίησης παρουσία καταλύτη TIS.....	103
Σχήμα 30. Διάγραμμα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου, υπολογιζόμενη με τιτλοδότηση και NMR κατά τη διάρκεια του σταδίου εστεροποίησης παρουσία κάθε καταλύτη.	104
Σχήμα 31. Φάσματα FTIR των δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb 2O_3 κατά το στάδιο της εστεροποίησης.	106
Σχήμα 32. Εξέλιξη των τιμών (α) $[\eta]$ και (β) M_n σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του σταδίου πολυσυμπύκνωσης.....	107
Σχήμα 33. Φάσματα FTIR των δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb 2O_3 κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης.	108
Σχήμα 34. Θερμογράμματα DSC των quenched δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TBT και (γ) PEV/Sb 2O_3 κατά τη θέρμανση με ρυθμό 20 °C/λεπτό.	109
Σχήμα 35. Πυρογράμματα EGA των δειγμάτων PEV παρουσία τριών διαφορετικών καταλυτών.	111
Σχήμα 36. Μεταβολή των (α) L^* , (β) a^* , (γ) b^* , και (δ) των τιμών K/S των δειγμάτων PEV που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς καταλύτες και χρόνους πολυσυμπύκνωσης.	112
Σχήμα 37. Φάσματα (α) ^1H NMR και (β) ^{13}C NMR του PPV και του αρχικού μονομερούς.	114
Σχήμα 38. Κρυσταλλογραφήματα XRD του PPV και αντίστοιχων αρωματικών πολυεστέρων.	115
Σχήμα 39. Θερμικές μεταβάσεις του PPV κατά τη θέρμανση και την ψύξη.	115
Σχήμα 40. (α) Κρυσταλλογραφήματα ακτίνων-Χ ευρέος φάσματος του PPV μετά από ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους, (β) Διάγραμμα πρότυπης ενθαλπίας σύντηξης- βαθμού κρυσταλλικότητας.	117
Σχήμα 41. (α) Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (β) Επακόλουθες σαρώσεις θέρμανσης DSC του PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, (γ) διάγραμμα Hoffman-Weeks του PPV και (δ) Διαγράμματα Avrami του PPV κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.	120
Σχήμα 42. Εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου του PPV σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	122
Σχήμα 43. Καμπύλες Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	123
Σχήμα 44. Διακύμανση της μέγιστης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του PPV κατά την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.....	124
Σχήμα 45. (α) Καμπύλες $X(t)$ ως συνάρτηση του χρόνου, (β) καμπύλες Avrami για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (γ) σύγκριση των $t_{1/2}$ του PPV και του PPT κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα ($[\eta]=0,69$ dL/g).....	126
Σχήμα 46. Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην ημιπερίοδο της κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου, της ΔH_{cc} και της T_{cc} του PPV.	127
Σχήμα 47. Καμπύλες DSC κατά την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το γυαλί.	127
Σχήμα 48. (α)Καμπύλες $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και (β) καμπύλες Avrami κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το γυαλί.	128
Σχήμα 49. Σύγκριση των τιμών της σταθεράς Z_c κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από το γυαλί.	129
Σχήμα 50. Μικροφωτογραφίες PLM του PPV κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	130
Σχήμα 51. Καμπύλες (α) % απώλειας μάζας και dTG του PPV με ρυθμό θέρμανσης 10 C/min και (β) % απώλειας μάζας του PPV σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	131
Σχήμα 52. Πυρόγραμμα EGA του PPV.	131
Σχήμα 53. Χρωματογράφημα GC/MS του PPV μετά από πυρόλυση στους 500 °C. Οι βασικές κορυφές επισημαίνονται με πράσινο χρώμα.	133
Σχήμα 54. Πιθανός μηχανισμός αποικοδόμησης του PPV.	137
Σχήμα 55. Σύνθεση του PPeV από το 4- (5-υδροξυ-πεντόξυ)-3-μεθόξυβενζοϊκό οξύ.	138
Σχήμα 56. Φάσματα (α) FTIR και (β) ^1H NMR του PPeV και του αντίστοιχου μονομερούς.	139
Σχήμα 57. Κρυσταλλογράφημα XRD του PPeV.....	140

Σχήμα 58. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PPeV.....	141
Σχήμα 59. Σύνθεση του PHV από το 4-(6-υδροξυ-εξόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκό οξύ.....	143
Σχήμα 60. Χρωματογράφημα GPC του PHV.	143
Σχήμα 61. Φάσματα FTIR του PHV και του αντίστοιχου μονομερούς.	144
Σχήμα 62. Φάσματα (α) ¹ H NMR (β) ¹³ C NMR του 4-(6-υδροξυ-εξόξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος και του PHV.	145
Σχήμα 63. (α) Κρυσταλλογράφημα XRD και (β) θερμογράμματα DSC, με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, του PHV.	146
Σχήμα 64. Διαγράμματα TGA % απώλειας μάζας (πράσινη γραμμή) και πρώτης παραγώγου απώλεια μάζας (μαύρη γραμμή) του PHV.	147
Σχήμα 65. Χρωματογράφημα ολικού ιόντος του PHV. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δομές των κύριων αποικοδόμησης επισημαίνονται με βέλη.	148
Σχήμα 66. Πιθανός μηχανισμός αποικοδόμησης του PHV.....	150
Σχήμα 67. Ενδεικτική (α) καμπύλη δύναμης-βάθους και (β) καμπύλη μετατόπισης ερπυσμού σε συνάρτηση με το χρόνο.....	151
Σχήμα 68. Καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης του PHV.....	152
Σχήμα 69. (α) Καμπύλη τάσης- ανηγμένης επιμήκυνσης κατά την κυκλική φόρτιση (β) Καμπύλη υστέρησης, (γ) Καμπύλη μέγιστης τάσης συναρτήσει του κύκλου φόρτισης και (δ) ενεργό μήκος συναρτήσει του χρόνου του PHV.	154
Σχήμα 70. Σαρώσεις DMA πολλαπλών συχνοτήτων του PHV.	158
Σχήμα 71. Καμπύλες tanδ που λαμβάνονται για τις διαφορετικές συχνότητες στο PHV.....	158
Σχήμα 72. (α) Μεταβολή της γωνίας επαφής συναρτήσει του χρόνου, (β) απεικόνιση του πειράματος μέτρησης γωνίας επαφής σε χρόνο t = 10 sec.	159
Σχήμα 73. Φάσματα FTIR των POctV διαφορετικού μοριακού βάρους και του αρχικού μονομερούς.	161
Σχήμα 74. Φάσματα (α) ¹ H NMR και (β) ¹³ C NMR των ομοπολυμερών POctV και του αντίστοιχου μονομερούς.....	162
Σχήμα 75. Κρυσταλλογραφήματα XRD των πολυεστέρων POctV.....	163
Σχήμα 76. Θερμογράμματα DSC (α) και (β) των ομοπολυεστέρων POctV.	164
Σχήμα 77. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας των ομοπολυεστέρων POctV.....	165
Σχήμα 78. Καμπύλες τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης του POctV ₃	166
Σχήμα 79. (α) Φάσματα FTIR του PNonV και του αρχικού μονομερούς και (β) ¹ H NMR του PNonV και του αρχικού μονομερούς.	169
Σχήμα 80. (α) Κρυσταλλογράφημα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PNV όπως παραλήφθηκε από την αντίδραση και μετά από απότομη ψύξη.	170
Σχήμα 81. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PNonV.	171
Σχήμα 82. Φάσματα FTIR των PDecV και του αρχικού μονομερούς και (β) ¹ H NMR και του PDecV και του αρχικού μονομερούς.	173
Σχήμα 83. (α) Κρυσταλλογράφημα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PDecV.....	174
Σχήμα 84. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PDecV.	175
Σχήμα 85. Φάσματα FTIR των PUndV και του αρχικού μονομερούς.	176
Σχήμα 86. (α) Κρυσταλλογράφημα XRD και (β) θερμογράμματα DSC του PUndV.	177
Σχήμα 87. (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (β) t _{1/2} συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες επακόλουθης θέρμανσης και (δ) καμπύλες Avrami της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PUndV.	179
Σχήμα 88. (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (β) t _{1/2} συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες επακόλουθης θέρμανσης και (δ) καμπύλες Avrami της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το γυαλί του PUndV.	181
Σχήμα 89. Καμπύλες ημιπεριόδου κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	182
Σχήμα 90. Θερμογράμματα DSC μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PUndV.....	183

Σχήμα 91. (α) Σαρώσεις DSC κατά την θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (β) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες τροποποιημένης ανάλυσης Avrami (δ) ημιπερίοδος κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης από την κατάσταση υάλου του PUnDv.	184
Σχήμα 92. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου του PUnDv.	185
Σχήμα 93. Απεικόνιση της γωνίας επαφής του PUnDv με το νερό.	186
Σχήμα 94. Συνθετική διαδικασία παραλαβής των ομοπολυεστέρων.	187
Σχήμα 95. Τάση θερμοκρασιών μετάβασης υάλου συναρτήσει του αριθμού των αλκυλενομάδων του ομοπολυμερούς.	189
Σχήμα 96. Συνθετική πορεία παραλαβής των συμπολυεστέρων PPVF.	193
Σχήμα 97. (α) Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων τους, (β) μεγενθυμένα φάσματα FTIR στην περιοχή 1800-1500 cm ⁻¹	194
Σχήμα 98. (α) Φάσματα ¹ H NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων PPVF και (β) μεγέθυνση των φασμάτων στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων.	195
Σχήμα 99. Φάσματα ¹³ C NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των συμπολυεστέρων PPVF.	196
Σχήμα 100. Πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων.	196
Σχήμα 101. Κρυσταλλογράφηματα XRD των συμπολυμερών PPVF και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων (α) μετά από ανακρυστάλλωση και (β) μετά από απότομη ψύξη.	197
Σχήμα 102. Θερμικές μεταβάσεις των συμπολυμερών PPVF (α) σε μορφή σκόνης, (β) στην άμορφη κατάσταση μετά από απότομη ψύξη και (γ) κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/λεπτό.	198
Σχήμα 103. Τιμές θερμικών μεταβάσεων συναρτήσει του % ποσοστού των PF μονάδων.	199
Σχήμα 104.(α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	201
Σχήμα 105. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	202
Σχήμα 106. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	204
Σχήμα 107. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση PPVF 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	205
Σχήμα 108. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	208
Σχήμα 109. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	210
Σχήμα 110. (α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνο, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	212
Σχήμα 111. Διαγράμματα Hoffman-Weeks του (α) PPV, (β) PPVF 97,5/2,5 και (γ) PPVF 95/5.	215
Σχήμα 112. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPV από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.	216
Σχήμα 113. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, και (δ) καμπύλες Avrami του PPV από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	218
Σχήμα 114. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.	220

Σχήμα 115. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, και (δ) καμπύλες Avrami του PPVF 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	221
Σχήμα 116. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 95/5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.	223
Σχήμα 117. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, και (γ) καμπύλες Avrami του PPVF 95/5 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	225
Σχήμα 118. α) Καμπύλες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει της θερμοκρασίας, (γ) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, και (δ) καμπύλες Avrami του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	227
Σχήμα 119. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου των πολυμερών PPVF.	228
Σχήμα 120. Συνθετική διαδικασία παραλαβής των συμπολυεστέρων PPVT.	230
Σχήμα 121. (α) Φάσματα FTIR των ομοπολυεστέρων PPV και PPF και των PPVT συμπολυεστέρων τους, (β) μεγενθυμένα φάσματα FTIR στην περιοχή 2100-1450 cm ⁻¹	232
Σχήμα 122. Φάσματα (α) ¹ H NMR και (β) ¹³ C NMR των ομοπολυεστέρων PPV και PPT και των συμπολυμερών τους.	233
Σχήμα 123. Πιθανές δομές της κύριας επαναλαμβανόμενης αλυσίδας των συμπολυεστέρων PPVT.	233
Σχήμα 124. Κρυσταλλογραφήματα XRD των συμπολυμερών PPVT.	234
Σχήμα 125. Θερμικές μεταβάσεις των συμπολυμερών PPVT (α) σε μορφή σκόνης, (β) στην άμορφη κατάσταση μετά από απότομη ψύξη και (γ) κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10 °C/λεπτό.	235
Σχήμα 126. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	238
Σχήμα 127. α) Καμπύλες ισόθερμης κρυστάλλωσης, (β) καμπύλες X(t) συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από την κατάσταση υάλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	240
Σχήμα 129. (α) Καμπύλες DSC κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (γ) Καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPVT 95/5.	242
Σχήμα 130. (α) Καμπύλες DSC κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου του PPVT 90/10 κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου (γ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά τη διαδικασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης.	244
Σχήμα 131. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, (β) Καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) Καμπύλες Avrami και (δ) θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PPVT 97.5/2.5.	246
Σχήμα 132. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και (δ) καμπύλες Avrami του PPVT 97.5/2.5.	248
Σχήμα 133. (α) Καμπύλες DSC κατά τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου, (β) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, (γ) καμπύλες σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και (δ) καμπύλες Avrami του PPVT 95/5.	250
Σχήμα 134. Διαγράμματα TGA (α) % απώλειας μάζας και (β) πρώτης παραγώγου απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου των πολυμερών PPVT.	251

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση ακολουθίας διεργασιών ενός βιοδιύλιστηρίου.	19
Εικόνα 2. Ποσοστό συνεισφοράς ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο.	23

Εικόνα 3. Προβλέψεις για την παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών το έτος 2026 [4].	25
Εικόνα 4. Ταξινόμηση πολυμερών και βιοπολυμερών.	28
Εικόνα 5. Πιθανά βιοπροερχόμενα πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση του TPA.	31
Εικόνα 6. Συνθετικές πορείες της EG και της 1,3-PDO βιοτεχνολογικά.	32
Εικόνα 7: Τυπικό ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου Ubbelohde	57
Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση μίας διάταξης Py-GC/MS.	68
Εικόνα 9. Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ανηγμένης επιμήκυνσης.	71
Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση πειράματος νανοδιείσδυσης.	72
Εικόνα 11. Απεικόνιση του συστήματος CIEL*a*b*.	75
Εικόνα 12. Χημικές δομές των χρησιμοποιούμενων καταλυτών: (α) βουτοξείδιο του τιτανίου (TBT), (β) ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TIS) και (γ) τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb ₂ O ₃).	101
Εικόνα 13. Εμφάνιση τελικών δειγμάτων (α) PEV/TBT, (β) PEV/TIS και (γ) PEV/Sb ₂ O ₃ μετά από 4 ώρες πολυσυμπύκνωσης.	111
Εικόνα 14. Απεικόνιση του πειράματος μέτρησης γωνίας επαφής του PPeV.	142
Εικόνα 15. Ανάκτηση σχήματος του PHV με την πάροδο του χρόνου.	155

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1. Τιμές μετατροπής για διαφορετικές χρονικές τιμές παρουσία καταλύτη TBT, TIS και Sb ₂ O ₃ .	104
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων T _g , T _{cc} και T _m των άμορφων δειγμάτων PEV.	110
Πίνακας 3. Σύγκριση των θερμικών μεταβάσεων του PPV με τον PEV και άλλα πολυμερή που περιέχουν 1,3-PDO.	116
Πίνακας 4. Αποτελέσματα από την ανάλυση Avrami για ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPV.	121
Πίνακας 5. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	126
Πίνακας 6. Ταυτοποιημένα πιθανά προϊόντα αποικοδόμησης του PPV.	133
Πίνακας 7. Τιμές εσωτερικού ιξώδους, μέσου μοριακού βάρους και πολυδιασποράς του PPeV.	138
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PPeV.	141
Πίνακας 9. Τιμές εσωτερικού ιξώδους, μέσου μοριακού βάρους και πολυδιασποράς του PHV.	143
Πίνακας 10. Ταυτοποιημένα προϊόντα αποικοδόμησης του PHV.	148
Πίνακας 11. Ρυθμός ανάκτησης σχήματος R _n ως προς τον κύκλο φόρτωσης.	155
Πίνακας 12. Τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των ομοπολυεστέρων POctV.	160
Πίνακας 13. Τιμές των θερμικών μεταβάσεων των ομοπολυμερών POctV.	164
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης των πολυεστέρων POctV.	165
Πίνακας 15. Πίνακας τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων του POctV ₃ .	166
Πίνακας 16. Τιμές γωνίας επαφής και απεικονίσεις των μετρήσεων των ομοπολυμερών POctV.	167
Πίνακας 17. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PNV (GPC).	168
Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PNonV.	171
Πίνακας 19. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PDecV.	172
Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PDecV.	175
Πίνακας 21. Χαρακτηριστικές τιμές μοριακού βάρους του PUndV.	175
Πίνακας 22. Χαρακτηριστικές τιμές των θερμικών μεταβάσεων του PUndV.	177
Πίνακας 23. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το τήγμα.	179
Πίνακας 24. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από το γυαλί.	181
Πίνακας 25. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PUndV από την κατάσταση υάλου.	184
Πίνακας 26. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης του PUndV.	185
Πίνακας 27. Τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών.	194
Πίνακας 28. Χαρακτηριστικές τιμές θερμικών μεταβάσεων των συμπολυεστέρων PPVF και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων PPV και PPF.	199

Πίνακας 29. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	202
Πίνακας 30. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	206
Πίνακας 31. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 95/5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	210
Πίνακας 32. Χαρακτηριστικές τιμές ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVF 90/10 από την κατάσταση υάλου.	213
Πίνακας 33. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανγραμί για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPV.	218
Πίνακας 34. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανγραμί για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPVF 97,5/2,5.	222
Πίνακας 35. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανγραμί για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα και από το γυαλί του PPVF 95/5.	225
Πίνακας 36. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανγραμί για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση υάλου του PPVF 90/10.	227
Πίνακας 37. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης των συμπολυμερών PPVF.	228
Πίνακας 38. Τιμές εσωτερικού ιξώδους και μοριακού βάρους των συντιθέμενων συμπολυμερών. .	231
Πίνακας 39. Χαρακτηριστικές τιμές θερμικών μεταβάσεων των συμπολυεστέρων PPVT και των αντίστοιχων ομοπολυεστέρων PPV και PPT.	236
Πίνακας 40. Αποτελέσματα της ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	240
Πίνακας 41. Αποτελέσματα της ανάλυσης Ανγραμί για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 95/5 από την κατάσταση υάλου.	243
Πίνακας 42. Αποτελέσματα από την ανάλυση Ανγραμί για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 97,5/2,5 από το τήγμα και από την κατάσταση υάλου.	248
Πίνακας 43. Αποτελέσματα τροποποιημένης εξίσωσης Ανγραμί για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPVT 95/5 από την κατάσταση υάλου.	250
Πίνακας 44. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διάσπασης των συμπολυεστέρων PPVT.	251

Συντομογραφίες

ATR	Φασματοσκοπία αποσβένουσας ολικής ανάκλασης
DSC	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
DTG	Πρώτη παράγωγος απώλειας μάζας
FDCA	2,5- φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ
FTIR	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
GPC	Χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής
NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
PDecV	Πολυ(βανιλικός δεκυλενεστέρας)
PEF	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας)
PEV	Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας)
PET	Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)
PHF	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός εξυλενεστέρας)
PHV	Πολυ(βανιλικός εξυλενεστέρας)
PNonV	Πολυ(βανιλικός ενυλενεστέρας)
POctV	Πολυ(βανιλικός οκτυλενεστέρας)
PPeV	Πολυ(βανιλικός πεντυλενεστέρας)
PPF	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας)
PPN	Πολυ(ναφθαλινικός προπυλενεστέρας)
PPT	Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας)
PPV	Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας)
PUndV	Πολυ(βανιλικός ενδεκυλενεστέρας)
T _c	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης
T _{cc}	Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης
T _g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης
T _m	Θερμοκρασία τήξης
TGA	Θερμοσταθμική ανάλυση
TPA	Τερεφθαλικό οξύ
VA	Βανιλικό ή 4-υδρόξυ-3-μεθόξυβενζοϊκό οξύ
XRD	Περίθλαση ακτίνων Χ

Λίστα δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά μετά από διαδικασία κρίσης

- **Eleftheria Xanthopoulou**, Zoi Terzopoulou, Alexandra Zamboulis, Savvas Koltsakidis, Dimitrios Tzetzis, Katerina Peponaki, Dimitris Vlassopoulos, Nathanael Guigo, Dimitrios N. Bikiaris, and George Z. Papageorgiou. Poly(hexylene vanillate): Synthetic Pathway and Remarkable Properties of a Novel Aliphatic Lignin-Based Polyester. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- **Xanthopoulou, E.**, Zamboulis, A., Terzopoulou, Z., Bikiaris, D. N., Kourtidou, D., Tarani, E., Chrisafis, K., & Papageorgiou, G. Z. (2022). Towards novel lignin-based aromatic polyesters: In-depth study of the thermal degradation and crystallization of poly(propylene vanillate). *Thermochimica Acta*, 709.
- **Xanthopoulou E.**, Klonos P., Zamboulis A., Terzopoulou Z., Kyritsis A., Pissis P., Bikiaris Dimitrios N., Papageorgiou, George Z. Molecular mobility investigation of the biobased Poly(ethylene vanillate) and Poly(propylene vanillate), *Polymer* (2021).
- **Xanthopoulou E**, Zamboulis A, Terzopoulou Z, Kostoglou M, Bikiaris DN, Papageorgiou GZ. Effectiveness of Esterification Catalysts in the Synthesis of Poly(Ethylene Vanillate). *Catalysts*. (2021).
- **Xanthopoulou, E.**, Terzopoulou, Z., Zamboulis, A.; Papadopoulos, L., Tsongas, K.; Tzetzis, D.; Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N. Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester. *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2021).

Λίστα ανακοινώσεων σε πανελλήνια και διεθνή επιστημονικά συνέδρια μετά από διαδικασία κρίσης

- **Eleftheria Xanthopoulou**, Alexandra Zamboulis, Zoi Terzopoulou, Dimitrios N. Bikiaris, George Z. Papageorgiou. Oral presentation. Towards sustainability: Exploring the properties of polyesters based on vanillic acid. 14th Hellenic Polymer Society International Conference, 22-25/11/2023, Thessaloniki, Greece.
- **Eleftheria Xanthopoulou**, Alexandra Zamboulis, Zoi Terzopoulou, Dimitrios N. Bikiaris, George Z. Papageorgiou. Oral presentation. Poly(alkylene vanillates): A novel series of sustainable polyesters based on vanillic acid. MEDICTA 2023, 16th

Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 19-21/07/2023, Porto, Portugal.

- **Eleftheria Xanthopoulou**, Zoi Terzopoulou, Alexandra Zamboulis, Nathanaël Guigo, Nicolas Sbirrazzuoli, George Z. Papageorgiou, Dimitrios N. Bikiaris. Oral presentation. Towards sustainability: Exploring the thermal properties of vanillic acid- based polyesters. The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 19-22/09/2022,Palermo, Italy.
- **Eleftheria Xanthopoulou**, Alexandra Zamboulis, Zoi Terzopoulou, Dimitrios N. Bikiaris and George Z. Papageorgiou. Poster presentation. Towards sustainability: Exploring the properties of novel vanillic acid-based polyesters. 9th IUPAC International Conference on Green Chemistry, 05-09/09/2022, Athens, Greece.
- **Eleftheria Xanthopoulou**, Zoi Terzopoulou, Alexandra Zamboulis, Dimitra Kourtidou, Evangelia Tarani, Konstantinos Chrissafis, Dimitrios N. Bikiaris, George Z. Papageorgiou, “Poly (vanillate alkynesters): Synthesis and study of the thermal properties of innovative lignin-derived polyesters”, 9th Panhellenic Conference of Thermal Analysis & Calorimetry, 23-24 September, Thessaloniki, Greece, 2021.
- **Eleftheria Xanthopoulou**, Alexandra Zamboulis , Zoi Terzopoulou, Dimitrios N. Bikiaris, and George Z. Papageorgiou, “Poly(hexylene vanillate): Synthetic pathway and properties of a novel alipharomatic lignin-based polyester”. European Conference on Green and Sustainable Chemistry, 5th EuGSC, (virtual conference), 2021.