

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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΔΙΚΟΥ ΟΚΤΥΔΕΝΕΣΤΕΡΑ)

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΣ ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΡΙΝΗΣ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

 $I\Omega ANNINA\,2024$ 

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



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΔΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΔΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΔΙΚΟΥ ΟΚΤΥΔΕΝΕΣΤΕΡΑ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΣ ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΡΙΝΗΣ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

I $\Omega$ ANNINA 2024

EXPERIMENTAL SIMULATION AND COMPUTATIONAL STUDY OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF THE BIOBASED POLYMER POLY(OCTYLENE 2,5-FURANDICARBOXYLATE)

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



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΚΤΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στον Τομέα Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 06/06/2024 ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ Καθηγητής κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ – Επιβλέπων Καθηγητής Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) είναι ένα από τα δώδεκα πιο σημαντικά μονομερή από βιομάζα. Τα πολυμερή του FDCA ανήκουν στα βιώσιμα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους που αναμένεται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη βιοοικονομία.

Σε αντίθεση με τους περισσότερους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες του FDCA, όπως τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) (PEF) ή τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό προπυλενεστέρα) (PPF), ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,8-οκτυλενεστέρας) (POF) αποτελεί ένα θερμοπλαστικό πολυμερές που κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα λόγω της εύκαμπτης δομής του. Η θερμοκρασία τήξης του POF είναι λίγο μεγαλύτερη από τους 140°C, ενώ η θερμοκρασία μετάβασης υάλου είναι γύρω στους 0°C, ωστόσο είναι αδύνατο να προσδιορισθεί με τη συμβατική τεχνική DSC, αφού το πολυμερές δε μπορεί να ληφθεί εντελώς άμορφο ούτε και με απότομη ψύξη σε υγρό άζωτο.

Στην εργασία αυτή έγινε μια προσπάθεια να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά του POF και να προσομοιωθεί η κρυστάλλωση του πολυμερούς υπό ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες κατά την ψύξη από το τήγμα αλλά και κατά τη θέρμανση από το γυαλί (άμορφη κατάσταση). Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια ελέγχου της αξιοπιστίας των γνωστών μαθηματικών προτύπων για την ανάλυση της κρυστάλλωσης.

Για την πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της συμβατικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης [Differential Scanning Calorimetry (DSC)], αλλά και η νέα τεχνική της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης [Fast Scanning Calorimetry (FSC)] που επιτρέπει θερμάνσεις και ψύξεις με ρυθμούς πολύ υψηλούς, της τάξης των 50.000 °C/s. Η FSC με τους υψηλούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να προλάβει την κρυστάλλωση και να επιτρέψει έτσι τη μελέτη της συμπεριφοράς ακόμη και ενός ταχύτατα κρυσταλλώσιμου πολυμερούς, όπως το POF, κατά τη θέρμανση από το γυαλί. Επίσης, επιτρέπει τη μελέτη της τήξης προλαμβάνοντας σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα αναδιοργάνωσης ή ανακρυστάλλωσης των κρυστάλλων κατά τη θέρμανση.

Πραγματοποιήθηκε αρχικά με χρήση συμβατικού οργάνου DSC μια σειρά πειραμάτων ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, σε διαφορετικής θερμοκρασίες καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 100 ως 135 °C. Η μαθηματική ανάλυση των δεδομένων που καταγράφηκαν έδειξε ότι ισχύει το πρότυπο Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση, ή τουλάχιστον εμφανίζεται γραμμικότητα στα αντίστοιχα διαγράμματα. Αντίθετα, η

5

εφαρμογή της μεθόδου Tobin έδωσε διαγράμματα με καμπυλότητα. Η καταγραφή της θέρμανσης αμέσως μετά από ισόθερμη κρυστάλλωσης έδειξε ότι, όπως συμβαίνει και για άλλους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες, το POF επιδεικνύει συμπεριφορά πολλαπλής τήξης και συγκεκριμένα ως και τρεις κορυφές τήξης. Αύξηση του ρυθμού θέρμανσης οδηγεί σε αύξηση της έντασης και της θερμοκρασίας της μεσαίας κορυφής. Οι ενδείξεις είναι σύμφωνες με τη συνήθη ερμηνεία στη βάση των φαινομένων τελειοποίησης των κρυστάλλων κατά τη θέρμανση - με αναδιοργάνωση στη στερεά κατάσταση ή μερική τήξη και ανακρυστάλλωση - και τελικής τήξης των τελειοποιημένων κρυστάλλων. Για την κατανόηση των φαινομένων έγινε σειρά πειραμάτων με χρήση FSC. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου κρυστάλλωσης, η επίδραση της T<sub>c</sub> και η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης, για ρυθμούς από 0,1 ως και 4000 °C/s (6 ως και 240.000 °C/min). Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως η τήξη του πολυμερούς συμβαίνει αμέσως πάνω από τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης αλλά κατά τη θέρμανση με αργούς ρυθμούς λαμβάνουν χώρα συνεχώς φαινόμενα ανακρυστάλλωσης και εμφανίζεται επομένως και μία τουλάχιστον κορυφή τήξης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα με συμβατικό DSC και 45 διαφορετικούς ρυθμούς από 0,03 °C/min ως 20 °C/min. Η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης καθώς μειώνεται ο διαθέσιμος χρόνος, οπότε ο βαθμός υπέρψυξης αυξάνεται και τελικά αυξάνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης όπως αποδεικνύεται από το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης. Η τροποποιημένη εξίσωση Avrami έδωσε γραμμικότητα στα αντίστοιχα διαγράμματα. Επίσης, εφαρμογή του προτύπου Ozawa που συνήθως θεωρείται ότι αποτυγχάνει να περιγράψει τη δυναμική κρυστάλλωση, έδωσε και αυτή καλή γραμμικότητα για πολλές διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς στην εργασία αυτή υπήρχαν δεδομένα από πολλούς ρυθμούς ψύξης. Σημειώνεται ότι η μέθοδος Ozawa συσχετίζει τα αποτελέσματα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης με την ισόθερμη κρυστάλλωση.

Υπολογίστηκε το αποτελεσματικό φράγμα ενέργειας ή ενέργεια ενεργοποίησης, με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής του Friedman και βρέθηκε μεγαλύτερη κατ' απόλυτη τιμή για αργούς ρυθμούς αφού συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως μικρούς βαθμούς υπέρψυξης. Με χρήση της FSC βρέθηκε ότι η κρυστάλλωση κατά την ψύξη μπορεί να αποτραπεί με ρυθμό ψύξης μεγαλύτερο από 100°C/s, ενώ η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί μπορεί να αποτραπεί με ρυθμό θέρμανσης πάνω από 500°C/s. Η FSC είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική και ανοίγει νέους ορίζοντες στη θερμική ανάλυση και την πειραματική προσομοίωση των φαινομένων που στερεοποίησης κατά τη μορφοποίηση των πολυμερών στη βιομηχανία.

**Λέξεις κλειδιά:** βιοβασιζόμενα πολυμερή, πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, FDCA, πολυ(2,5- φουρανοδικαρβοξυλικός οκτυλενεστέρας), πολυεστέρες, κρυστάλλωση, τήξη, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης

#### ABSTRACT

2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) is among the twelve most important monomers from biomass. FDCA polymers are a class of sustainable materials from renewable resources which are expected to play a key role in the bioeconomy.

In contrast to the most studied FDCA thermoplastic polyesters, e.g. poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) or poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) (PPF) which crystallize very slowly, poly(1,8-octylene 2,5-furandicarboxylate) (POF) is a fast-crystallizing polymer. This is because of the flexible chains of POF. The melting temperature ( $T_m$ ) of POF is a little higher than 140°C, while its glass transition temperature ( $T_g$ ) is about 0°C. However, the latter cannot be determined using standard DSC, since POF cannot be obtained in the glassy amorphous state even by quenching its sample in liquid nitrogen. Fast Scan Calorimetry was used to record the  $T_g$  of POF.

In this thesis an effort was made to study the thermal behavior of POF and simulate the crystallization process of the polymer under both isothermal and non-isothermal conditions upon cooling from the melt or heating from the glass. A large volume of data was collected, and the validity of the models usually used for the analysis of crystallization data was tested.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)] was used, but also the new technique of Fast Scanning Calorimetry (FSC)] was elaborated. FSC allows for the application of heating and cooling at very fast rates, of the order of 50.000 °C/s. Thus, by applying such fast rates, crystallization can be prevented and fast crystallizing polymers, such as POF, can be obtained in the amorphous state. Then, the crystallization upon heating from the glass can be studied. Besides, use of FSC allows for the study of the melting of polymers since it prevents reorganization and/or recrystallization upon heating.

First, a series of isothermal crystallization experiments were performed by using conventional DSC at different temperatures in the range of 100 to 135 °C. It was found that the application of the Avrami equation leads to linearity in the corresponding plots. In contrast, curvature was observed when the Tobin model was applied. POF, similar to other polyesters, shows multiple melting behavior upon subsequent heating after isothermal crystallization. Up to three endothermic melting peaks appeared in the corresponding thermograms. Increase of the heating rate resulted in an increase in both the heat of fusion and the temperature of the middle temperature peak. Such observations are usually interpreted on the basis of the assumption of crystal perfection during heating – involving

reorganization in the solid state or partial melting and recrystallization – and final melting of the perfected crystals. For better understanding of the multiple melting phenomena, FSC was also elaborated and a series of experiments were carried out. The effects of the crystallization time, heating rate for rates from 0.1to 4000  $^{\circ}$ C/s (6 to 240.000  $^{\circ}$ C/min, respectively) were studied. The results showed that melting occurs just above the T<sub>c</sub> but recrystallization takes place, especially upon slow heating. Then, there appears at least one additional melting peak at higher temperatures.

Crystallizations upon cooling from the melt at 45 different cooling rates from 0.03 °C/min to 20 °C/min, were performed using DSC. With increasing cooling rate the crystallization peak temperature decreased, since the available time for crystallization was shorter, but the degree of supercooling and finally the crystallization rate increased. This was proved by the increase in the inverse of crystallization half-time. Linearity in the Avrami plots was observed. In contrast to what is observed when a small number of different cooling rates are applied, in this work the Ozawa plots were found to be linear. It is noted that here numerous cooling rates were tested. It is important that the Qzawa method correlates data collected from non-isothermal experiments with isothermal crystallization characteristics.

The effective energy barrier was determined by applying the isoconversional method of Friedman and its absolute values were found to be high for slow cooling rates. In case of slow cooling crystallization occurs at high temperatures, or equivalently under low supercooling. FSC showed that crystallization can be effectively prevented at cooling at rates faster than 100°C/s, while upon heating form the glass to prevent crystallization, heating rates faster than 500°C/s are needed.

FSC is a new and most promising technique, that opens new horizons in thermal analysis. It allows for experimental simulation of solidification phenomena taking place during industrial processing of polymers.

**Keywords:** biobased polymers, polymers from renewable resources, FDCA, poly(octylene 2,5-furandicarboxylate), polyesters, crystallization, melting, differential scanning calorimetry, fast scanning calorimetry

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	8
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ1	3
1 ΠΡΑΣΙΝΗ XHMEIA	3
1.1 Η Χημεία1	3
1.2 Η Πράσινη Χημεία1	3
1.3 Οι 12 Αρχές Πράσινης Χημείας1	5
1.4 Βιώσιμη Χημεία	2
1.5 Μετρικά Πράσινης Χημείας2	23
1.6 Εκπαίδευση στη βιώσιμη χημεία2	24
2 ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ – ΒΙΩΣΙΜΑ ΚΑΙ ΒΙΟΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	26
2.1 Εισαγωγή	26
2.2 Η Χημική σύσταση της βιομάζας2	28
2.3 Βιοπλαστικά	0
2.3.1 Ορισμοί βιοπλαστικών	60
2.4 Πολυμερή βιολογικής προέλευσης – Βιοπροερχόμενα ή Βιοβασιζόμενα Πολυμερή	52
2.5 Βιοαποικοδόμηση	5
3 ВІОΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ	57
3.1 Ορισμός βιοδιυλιστηρίου - Εισαγωγή3	57
3.2 Ταξινόμηση των βιοδιυλιστηρίων	8
3.3 Μεθοδολογίες προεπεξεργασίας βιομάζας 4	2
3.4 Αξιολόγηση της βιωσιμότητας του κύκλου ζωής των βιοδιυλιστηρίων	3
4 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	5
4.1 Εισαγωγή	5
4.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυεστέρων	5
4.3 Κατηγορίες πολυεστέρων 4	8
4.4 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες4	9
4.5 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) – Polycarbonates (PC) 5	1
4.6 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) – ΡΕΤ	2
4.6.1 Ιδιότητες και εφαρμογές του ΡΕΤ5	2
4.6.2 Σύνθεση του ΡΕΤ	3
4.7 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) - ΡΡΤ	6
5 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΣΕ ΦΟΥΡΑΝΙΚΑ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΦΟΥΡΑΝΙΟΥ	57

	5.1 Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και Φουρφουράλη (FF)	57
	5.2 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-Furandicarboxylic acid - FDCA)	59
	5.3 Παραγωγή FDCA μέσω οξείδωσης της 5-HMF	60
	5.4 Σύγκριση 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) με το τερεφθαλικό οξύ	60
	5.5 Πολυεστέρες του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος	61
	5.5.1 Ιδιότητες φουρανοϊκών πολυεστέρων	61
	5.5.2 Συνθετικές οδοί φουρανοϊκών πολυεστέρων	63
	5.6 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)	63
	5.6.1 Σύνθεση του PEF	64
	5.6.2 Ιδιότητες PEF	65
	5.6.3 Ιδιότητες του PEF συγκριτικά με το PET	66
	5.7 Πολυεστέρες φουρανίου με μακρύτερες αλειφατικές αλυσίδες	68
	5.8 Πολυεστέρες φουρανίου με δύσκαμπτες διόλες	69
	5.9 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός οκτυλενεστέρας) (POF)	70
6	ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	71
	6.1 Γενικά	71
	6.2 Γενική Διαδικασία Κρυστάλλωσης στα Πολυμερή, μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξ	ξης 72
	6.3. Ισόθεομη και μη Ισόθεομη Διεογασία Κουστάλλωσης	72
	64 Κινητική Κουστάλλωσης	
7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
'	7 1 Διαφορική Θεομιδομετοία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)	, , 77
	<ul> <li>7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance- NMR)</li> </ul>	83
	7.3 $\Pi_{sol}(\theta) = \Lambda_{sol}(\theta) + \Lambda_{sol}(\theta) +$	85
	7.4 Mixoosxon(a πο) quévou gontés (Polarized Light Microscony-PLM)	00 02
	7.5 Osouloustoia Taysiac Sáononc (East Scanning Calorimetry – ESC)	_رر ۵۸
Q	$A \square OTE A ESMATA KAISYZHTUSH$	
8		99
	8.1 Βασικός Αυρακτηρισμός του πολοεστέρα	101
	<ul> <li>8.2 Οπτική Μικροσκοπια πολωμένου φωτος (F LW)</li> <li>8.3 Μελέτη της Θερμικής Συμπεριφοράς του POF με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης</li> <li>(Differential Scanning Calorimetry DSC)</li> </ul>	102
	(Differential Scaling Calorimetry – $DSC$ )	102
	8.4.1. Σνετικός βαθμός κουσταλλικότητας	105
	8.5. Μελέτη της συμπεριφοράς τήξης για δείγματα του πολυεστέρα μετά από ιπόθεομη	. 105
	σ.σ. πολατη της συμπεριφορώς της ης για σειγματά του πολύευτερα μετά από τουθερμη κρυστάλλωση	110
	8.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης	110
	8.5.2 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης	112

8.6 Προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας (Tm <sup>°</sup> ) με τη μέθοδο Hoffman-Weeks 
8.7 Ανάλυση Lauritzen-Hoffman11
8.8 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF12
8.8.1 Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF12
8.8.2 Ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF
8.9 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF από το τήγμα
8.10 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF
8.10.1 Ανάλυση Τροποποιημένης Avrami (Τροποποιημένη κατά Jeziorny) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF15
8.10.2 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF
8.11 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕx) με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του Friedman16
8.12 Συμπεριφορά Τήξης μετά τη Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση
8.13 Θερμιδομετρία Ταχείας Σάρωσης (Fast Scanning Calorimetry –FSC) για τη μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης του POF
8.13.1 Θέρμανση του POF με 100 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες
8.13.2 Ψύξη από το τήγμα του POF με διαφορετικούς ρυθμούς
8.13.3 Θέρμανση του POF με 1000 °C/s μετά από ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς
8.13.4 Επίδραση του ρυθμού κατά τη Θέρμανση του POF μετά από απότομη ψύξη με 1500 °C/s
8.13.5 Θέρμανση του POF με 1000 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση - Επίδραση του χρόνου κρυστάλλωσης
8.13.6 Θέρμανση του POF με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 30 °C για 3 min και στους 90 °C για 10 min – Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης 18
ΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
ΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1 ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

## 1.1 Η Χημεία

Η χημεία είναι μια επιστήμη, απαραίτητη για τη σύγχρονη ζωή. Από το σπίτι και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα ρούχα και τον αθλητικό εξοπλισμό, τα αυτοκίνητα και τα ηλεκτρονικά, μέχρι την παραγωγή καυσίμων, τροφίμων, καθαρού πόσιμου νερού, λιπασμάτων και φαρμάκων, η χημεία συμβάλλει στην παραγωγή χιλιάδων προϊόντων στα οποία βασιζόμαστε καθημερινά. Ως εκ τούτου, η χημική βιομηχανία διαδραμάτισε καθοριστικό ρόλο στην κοινωνία, έχει σημαντική συμβολή στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, στην καλύτερη διατροφή, υγιεινή, περίθαλψη και στην αύξηση του προσδόκιμου και της ποιότητας ζωής, χάρη στην έρευνα και τις καινοτομίες της. <sup>1</sup>

Στη σημερινή εποχή , της Τέταρτης Βιομηχανικής Επανάστασης (Βιομηχανία 4.0), δημιουργείται η κατάλληλη ευκαιρία και πρόκληση για τον χημικό τομέα να βοηθήσει την παγκόσμια κοινότητα να κάνει τη μετάβαση στην πλήρη βιωσιμότητα, ώστε να συνεχίσει να παρέχει στις κοινωνίες, προστατεύοντας παράλληλα το μέλλον του πλανήτη.

Παρά τις θετικές συνεισφορές στην καθημερινή ζωή, οι δράσεις της χημικής βιομηχανίας οδηγούν και σε αρνητικές επιπτώσεις, κυρίως στο περιβάλλον, καθώς ευθύνεται για τη μείωση των φυσικών πόρων της γης και για τη δημιουργία ρυπογόνων ουσιών. Ο χημικός τομέας, σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής πετρελαίου και φυσικού αερίου και ο τρίτος υποτομέας της βιομηχανίας, όσον αφορά τις εκπομπές CO<sub>2</sub> (923 μετρικοί τόνοι το 2020), επειδή η μισή από την εισαγόμενη ενέργεια καταναλώνεται ως πρώτη ύλη, ενώ οι εκπομπές απελευθερώνονται στα επόμενα στάδια σε άλλους τομείς.<sup>1</sup>

## 1.2 Η Πράσινη Χημεία

Η πράσινη χημεία, σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) ως κατεύθυνση, είναι « ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και διεργασιών που στοχεύει στη μείωση ή την εξάλειψη της χρήσης ή της παραγωγής επικίνδυνων ουσιών, για τον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά και το περιβάλλον ». Ο ορισμός και η έννοια της Πράσινης Χημείας έκαναν την εμφάνισή τους στις αρχές της δεκαετίας του 1990.<sup>2-4</sup>

Η πράσινη χημεία μπορεί να εφαρμοστεί για το σχεδιασμό φιλικών προς το περιβάλλον συνθετικών πρωτοκόλλων, για συνθετικές διεργασίες στη φαρμακευτική βιομηχανία, για παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον αγροχημικών, νέων ενζύμων για βιοκαταλυτικές χημικές διεργασίες, για χρήση καινοτόμων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για παραγωγή υδρογόνου μέσω καταλυτικής διάσπασης του νερού, για αύξηση της ενεργειακής απόδοσης σε χημικές αντιδράσεις με παράλληλη ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ώστε να είναι εφικτή η μετάβαση προς ένα βιώσιμο μέλλον.<sup>5</sup>

Τα τελευταία χρόνια, η Πράσινη Χημεία έχει εισχωρήσει σε ποικίλα ερευνητικά και τεχνολογικά πεδία, παρέχοντας έρευνα αιχμής και πρακτικές εφαρμογές σε μια πληθώρα χημικών προϊόντων και τεχνολογικών καινοτομιών. Η εφαρμογή της προσέγγισης της πράσινης χημείας σε αυτά τα πεδία δίνει λύσεις, όπως για παράδειγμα, μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη, χρήση CO<sub>2</sub> ως πρώτης ύλης για χημική σύνθεση, ηλεκτροχημικές συνθετικές μέθοδοι και συνθετικές μέθοδοι με χρήση μικροκυμάτων και υπερήχων, αντιδράσεις χωρίς διαλύτες ή χρήση νερού ως διαλύτη, διαχείριση αποβλήτων και λυμάτων, βαφές και χρωστικές ουσίες φιλικές προς το περιβάλλον, καινοτόμα προϊόντα διατροφής, ανάπτυξη της τεχνολογίας βιοπολυμερών κ.λπ.<sup>5</sup>

Η προσέγγιση της πράσινης χημείας επιδιώκει την επίτευξη της βιωσιμότητας σε μοριακό επίπεδο. Λόγω αυτού του στόχου, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι έχει εφαρμοστεί σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας. Η έννοια της πράσινης χημείας είχε αυτόν τον μεγάλο αντίκτυπο, λόγω του γεγονότος ότι ξεπερνά το ερευνητικό εργαστήριο σε απομόνωση και έχει αγγίξει τη βιομηχανία, την εκπαίδευση, το περιβάλλον, και το ευρύ κοινό, ως τρόπος μείωσης του κόστους, καθώς και των κινδύνων για το περιβάλλον, την υγεία και την ασφάλεια. <sup>3</sup>

Για τον σκοπό αυτό, απαιτείται επανεξέταση του σχεδιασμού και της παρακολούθησης των επιπτώσεων του κύκλου ζωής των χημικών διεργασιών και προϊόντων, όπως η προμήθεια πρώτων υλών, ο σχεδιασμός πιο έξυπνων διεργασιών για την μετατροπή των πρώτων υλών σε προϊόντα, η διαχείριση των αποβλήτων της διαδικασίας και η διάθεσή τους, συμπεριλαμβανομένης της καταστροφής ή της ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής. Καθοριστική είναι η μελέτη και η ανάλυση του

14

αποτυπώματος άνθρακα της χημικής βιομηχανίας, η χρήση βιώσιμων πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης βιοαποικοδομήσιμων ή ανακυκλώσιμων προϊόντων και η ακινητοποίηση των βιοκαταλυτών για βιομηχανικές εφαρμογές. Αναγκαία είναι, επίσης, η χρήση τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον για την πρόληψη της ρύπανσης και την αντικατάσταση σπάνιων, ακριβών ή/και τοξικών χημικών ουσιών και υλικών με άλλες άφθονες στη γη, φθηνές και αβλαβείς, που απαιτούν σημαντικά λιγότερη ενέργεια, νερό ή/και οργανικά αντιδραστήρια και διαλύτες σε σχέση με τις ισχύουσες πρακτικές.

Ο στόχος της πράσινης χημείας, δηλαδή, η μείωση των κινδύνων σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής, έχει αποδειχθεί ότι είναι οικονομικά επικερδής. Ο κίνδυνος ορίζεται ως η ικανότητα πρόκλησης δυσμενών συνεπειών στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον. Σε κάθε επίπεδο μιας χημικής διεργασίας ο εγγενής κίνδυνος μπορεί να σχεδιαστεί να ελαχιστοποιηθεί, είτε πρόκειται για τοξικότητα, φυσικούς κινδύνους (π.χ. έκρηξη, αναφλεξιμότητα) ή παγκόσμιους κινδύνους, όπως η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος.<sup>3</sup>

Τα τρία κύρια σημεία, λοιπόν, του πλαισίου της Πράσινης Χημείας μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Η Πράσινη Χημεία σχεδιάζει σε όλα τα στάδια του χημικού κύκλου ζωής.

 Η Πράσινη Χημεία επιδιώκει να σχεδιάσει την εγγενή φύση των χημικών προϊόντων και των διεργασιών ώστε να μειωθεί ο εγγενής τους κίνδυνος.

 Η Πράσινη Χημεία λειτουργεί ως ένα συνεκτικό σύστημα αρχών ή κριτηρίων σχεδιασμού.

## 1.3 Οι 12 Αρχές Πράσινης Χημείας

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η έννοια του σχεδιασμού είναι η πιο σημαντική πτυχή της Πράσινης Χημείας. Περιλαμβάνει τη σύλληψη, την καινοτομία και τον προγραμματισμό. Οι δώδεκα αρχές της Πράσινης Χημείας, που πρότειναν πριν από 26 χρόνια (1998) οι Paul Anastas και John Warner είναι «κανόνες σχεδιασμού» ή κριτήρια που δίνουν τις κατευθυντήριες γραμμές στους χημικούς και όχι μόνο, να επιτύχουν τον επιδιωκόμενο σκοπό της βιωσιμότητας και τον αειφόρο σχεδιασμό. Αποτελούν μια συνολική δομή για το σχεδιασμό των ασφαλέστερων χημικών ουσιών και χημικών

Αυτές είναι:

#### 1) Απόβλητα

Ως απόβλητο μπορεί να θεωρηθεί η δημιουργία οποιουδήποτε υλικού που δεν έχει πραγματική αξία ή η απώλεια ενέργειας που δεν έχει αξιοποιηθεί. Ανάλογα με τη φύση, την τοξικότητα, την ποσότητα ή τον τρόπο με τον οποίο απελευθερώνονται τα απόβλητα παρουσιάζουν διαφορετική επίδραση στο περιβάλλον. Η πρόληψη του σχηματισμού είναι προτιμότερη οδός από τον τρόπο χειρισμού τους.<sup>3</sup>

#### 2) Οικονομία ατόμων

Η Ατομική Οικονομία ή Ατομική Αποδοτικότητα αναφέρεται στην έννοια της μεγιστοποίησης της χρήσης των πρώτων υλών. Μετριέται ως ο λόγος του μοριακού βάρους του επιθυμητού προϊόντος προς τα μοριακά βάρη όλων των αντιδρώντων που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση. Ιδανική θα ήταν η ενσωμάτωση όλων των ατόμων των αντιδρώντων για την παραγωγή του τελικού προϊόντος.<sup>3</sup>

#### 3) Λιγότερο επικίνδυνη χημική σύνθεση

Είναι ανάγκη οι οδοί σύνθεσης να απαρτίζονται από αντιδράσεις αποτελεσματικές και φιλικότερες προς το περιβάλλον. Παραδείγματα αποτελούν οι ενζυμικές αντιδράσεις, οι κυκλοπροσθήκες, οι αλυσιδωτές αντιδράσεις κλπ.<sup>3</sup>

#### 4) Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών ουσιών

Ο σχεδιασμός των χημικών ουσιών για διάφορες λειτουργίες πρέπει να συνεκτιμάται με την πιθανή επικινδυνότητα κατά τη διαδικασία σχεδιασμού. Η επίτευξη της ελαχιστοποίησης της τοξικότητας με παράλληλη διατήρηση της λειτουργίας και της αποτελεσματικότητας απαιτεί την κατανόηση όχι μόνο της χημείας αλλά και των αρχών της τοξικολογίας και της περιβαλλοντικής επιστήμης. Η κατανόηση των ιδιοτήτων ενός μορίου που έχουν αντίκτυπο στο περιβάλλον είναι ζωτικής σημασίας για τη βιώσιμη ανάπτυξη.<sup>3,7</sup>

#### 5) Διαλύτες

Το μεγαλύτερο μέρος των βιομηχανικών αποβλήτων είναι διαλύτες, με τους περισσότερους να είναι εύφλεκτοι, τοξικοί ή/και διαβρωτικοί. Η πτητικότητα και η διαλυτότητά τους έχουν συμβάλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος, ενώ μπορεί και να οδηγήσει και σε σοβαρά ατυχήματα. Συστήματα χωρίς διαλύτες, η χρήση νερού, υπερκρίσιμων ρευστών (SCF-Supercritical fluids) και των ιοντικών υγρών (ionic liquids) ως διαλύτες, θα μπορούσαν να δώσουν λύσεις στην αλόγιστη χρήση των κοινών οργανικών διαλυτών. Το νερό, ο παγκόσμιος διαλύτης, λόγω της αφθονίας και της ασφάλειας του αποτελεί τον καλύτερο υποψήφιο για την εφαρμογή του στις διάφορες αντιδράσεις, αλλά, από την άλλη, ο καθαρισμός του σε περίπτωση μόλυνσης είναι αρκετά ενεργοβόρος. Τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι ουσίες που έχουν θερμανθεί και συμπιεστεί ταυτόχρονα πάνω από τα κρίσιμα σημεία τους. Τα κοινά υπερκρίσιμα ρευστά παράγονται από νερό, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη ή ακετόνη, ενώ αυτό που κυριαρχεί είναι το CO<sub>2</sub>. Η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη πραγματοποιείται με απαέρωση του συστήματος. Ένα άλλο παράδειγμα πιο πράσινων διαλυτών θα ήταν τα ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα σε υγρή κατάσταση σε συνθήκες περιβάλλοντος και αποτελούνται πλήρως από ιόντα. Σε ορισμένα πλαίσια, ο όρος έχει περιοριστεί σε άλατα των οποίων το σημείο τήξης είναι κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως οι 100 °C. Δεν έχουν σχεδόν καθόλου πίεση ατμών και πολύ χαμηλή αναφλεξιμότητα. Ένα οργανικό μείγμα μετατρέπεται σε ένα ιοντικό υγρό με προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα υπό πίεση, δημιουργώντας έναν ασφαλέστερο διαλύτη επί τόπου. Η απελευθέρωση της πίεσης αντιστρέφει το φαινόμενο και το ιοντικό υγρό μετασχηματίζεται εκ νέου στο αρχικό μείγμα, αφαιρώντας έτσι πλήρως τον διαλύτη και εξαλείφοντας τα κουραστικά στάδια καθαρισμού και εκχύλισης. Η τελική επιλογή ενός εναλλακτικού διαλύτη θα πρέπει να συμπεριλάβει εάν η νέα διεργασία θα είναι εξίσου αποτελεσματική και βιώσιμη οικονομικά και περιβαλλοντικά. <sup>3,8–10</sup>

#### 6) Ενεργειακή αποδοτικότητα

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των χημικών διεργασιών θα πρέπει να αναγνωρίζονται για τις περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις τους και θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται. Η μείωση του ενεργειακού φράγματος μιας χημικής αντίδρασης ή η επιλογή των κατάλληλων αντιδρώντων και η χρήση καταλυτών, ώστε ο μετασχηματισμός να μπορεί να προχωρήσει σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση περιβάλλοντος αποτελούν παραδείγματα μείωσης των ενεργειακών απαιτήσεων. Η καλή μόνωση και ο καλά συντηρημένος εξοπλισμός μειώνουν τις απώλειες θερμότητας και ενέργειας. Επίσης, τα απόβλητα που παράγονται από χημικές διεργασίες έχουν συχνά ενεργειακή αξία και μπορούν να μετατραπούν σε χρήσιμο καύσιμο για θέρμανση και παραγωγή ζεστού νερού. <sup>3,7</sup>

Η αυξανόμενη ανησυχία για την εξάντληση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων και η αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας έχουν ωθήσει στην ανάπτυξη ενεργειακά αποδοτικότερων διεργασιών και στην αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ανανεώσιμη ενέργεια είναι η ενέργεια που προέρχεται από φυσικές πηγές οι οποίες αναπληρώνονται με μεγαλύτερο ρυθμό από ό,τι καταναλώνονται. Από την άλλη πλευρά, τα ορυκτά καύσιμα (άνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο) είναι μη ανανεώσιμες πηγές και χρειάζονται εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν. Τα ορυκτά καύσιμα, κατά την καύση τους για την παραγωγή ενέργειας, προκαλούν επιβλαβείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές δημιουργεί πολύ χαμηλότερες εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων και αποτελεί κλειδί για την αντιμετώπιση της κλιματικής κρίσης.<sup>11</sup>

Αρκετές από αυτές τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν προσδιοριστεί στην παραγωγή βιοκαυσίμων, στην ηλιακή ενέργεια (θερμική και φωτοβολταϊκή), αιολική ενέργεια, υδροηλεκτρική ενέργεια, γεωθερμία και τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Σημαντικές προσπάθειες έχουν καταβληθεί για την κατανόηση και το σχεδιασμό χημικών συστημάτων που μπορούν να μετατρέψουν την ηλιακή ακτινοβολία σε βολταϊκή ενέργεια, όπως οι ηλιακές ή φωτοβολταϊκές κυψέλες. Η αρχή τους βασίζεται στην ικανότητα του υλικού που χρησιμοποιείται να απορροφά φωτονική ενέργεια από τις ηλιακές ακτινοβολίες οδηγώντας στο σχηματισμό διεγερμένων καταστάσεων που μπορούν να αναμεταδοθούν και να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα.<sup>3,11</sup>

#### 7) Χρήση Ανανεώσιμων πρώτων υλών

Η χημική βιομηχανία, όλα τα χρόνια, βασίστηκε στην παραγωγή υλικών και ενέργειας από μη ανανεώσιμους ορυκτούς πόρους, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Οι ιδιότητες και η αξία αυτών των παραγώγων είναι πολύ υψηλή, παράλληλα όμως εγείρονται ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η υπερθέρμανση του πλανήτη. Έτσι, το ενδιαφέρον στρέφεται σε εναλλακτικές λύσεις, όπως η χρήση ανανεώσιμων πόρων. Ένας πόρος, εάν μπορεί να αναπληρωθεί σε ένα σχετικό χρονικό διάστημα, προσδιορίζεται ως ανανεώσιμος. Η πιο σημαντική ανανεώσιμη πρώτη ύλη είναι η βιομάζα, η οποία αναφέρεται σε οποιοδήποτε υλικό προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς, κυρίως φυτά. Παραδείγματα αποτελούν το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, αλλά περιλαμβάνει και αστικά απορρίμματα και απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων. Ένα άλλο παράδειγμα ανανεώσιμων πρώτων υλών αποτελούν τα φυσικά πολυμερή, που συνιστούν μια κατηγορία πολυμερών που προέρχονται από τη φύση (φυτά ή ζώα) και υπάρχουν σε αυτά ως δομικά συστατικά των κυττάρων και πηγή τροφής. Περιλαμβάνουν κυρίως υδατάνθρακες (άμυλο, κυτταρίνη, χιτίνη), πρωτεΐνες (κολαγόνο, γλουτένη), νουκλεϊνικά οξέα, πολυεστέρες (PHAs) και λιπίδια. Τα φυσικά πολυμερή λαμβάνονται συνήθως με εκχύλιση από την αρχική τους μορφή στη φύση.<sup>3,12</sup>

#### 8) Μείωση παραγώγων

Η ελαχιστοποίηση ή η αποφυγή αν είναι δυνατόν της περιττής παραγώγισης (χρήση ομάδων αποκλεισμού, προστασία/αποπροστασία, προσωρινή τροποποίηση φυσικών/χημικών διεργασιών) είναι ύψιστης σημασίας, αφού αυτά τα βήματα απαιτούν πρόσθετα αντιδραστήρια και χρήση ενέργειας και μπορούν να δημιουργήσουν απόβλητα.

#### 9) Κατάλυση

Η σύνθεση πολλών προϊόντων περνά μέσα από ένα ή περισσότερα καταλυτικά στάδια. Η κατάλυση θεωρείται σχεδόν πάντα πράσινη οδός. Η μετάβαση από στοιχειομετρικές μεθοδολογίες σε καταλυτικές διεργασίες είναι σημαντική, διότι σε πολλές περιπτώσεις, ο σχηματισμός αποβλήτων συνδέεται με την παραδοσιακή χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας αντιδραστηρίων. Η κατάλυση μπορεί να βελτιώσει την αποδοτικότητα μιας αντίδρασης μειώνοντας την απαιτούμενη εισροή ενέργειας. Προκειμένου, ωστόσο, να προχωρά με γνώμονα τη βιωσιμότητα, θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά ο τύπος και η χημική φύση του καταλύτη, ο τόπος και ο τρόπος προέλευσης των μετάλλων, των αντιδραστηρίων, των χημικών ουσιών και των διαλυτών, καθώς και οι συνθήκες αντίδρασης που απαιτούνται για να προχωρήσει η κατάλυση. Λόγω του ότι οι μεταλλικοί και οργανομεταλλικοί καταλύτες δε θεωρούνται βιώσιμοι, συνίσταται η μείωση της ποσότητάς τους ή όπου είναι εφικτό η αντικατάστασή τους με ένζυμα ή

οργανοκαταλύτες. Η άμεση χρήση καθαρών ενζύμων και οι μετασχηματισμοί που επιτυγχάνονται με μηχανικά τροποποιημένους ζωντανούς οργανισμούς μπορούν να οδηγήσουν σε χημειο-, τοπο- και στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις.<sup>3,9</sup>

#### 10) Βιοαποικοδόμηση

Η απουσία βιοδιασπώμενων υλικών και χημικών ουσιών συμβάλλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος και η ανάπτυξη και η χρήση τους είναι ύψιστης σημασίας. Η βιοαποικοδομησιμότητα εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υλικού και αφορά το μεταβολισμό του από μικροοργανισμούς (βακτήρια, ζύμες, φύκη, νηματοειδείς μύκητες) στο φυσικό τους περιβάλλον, σε ενέργεια, βιομάζα, νερό και διοξείδιο του άνθρακα ή μεθάνιο (σχετίζεται είτε με αερόβιες είτε με αναερόβιες διεργασίες) εντός συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Η κύρια στρατηγική αφορά τη δημιουργία βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών της καθημερινότητας.<sup>14</sup>

Υπάρχουν τέσσερα περιβάλλοντα βιοαποικοδόμησης για τα πολυμερή και τα πλαστικά προϊόντα: το έδαφος, τα υδάτινα περιβάλλοντα, η υγειονομική ταφή και το κομπόστ, με κάθε ένα από αυτά να περιέχει διαφορετικούς μικροοργανισμούς και να περιλαμβάνει διαφορετικές συνθήκες αποικοδόμησης. Οι μικροοργανισμοί βιοδιασπούν τα οργανικά υλικά με τη χρήση των ενζύμων τους. Η ενζυμική δραστηριότητα αναστέλλεται από τον υδρόφοβο χαρακτήρα των πλαστικών και το υψηλό μοριακό βάρος. Η κατάλληλη ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και σύνθετων υλικών για προϊόντα βραχείας διάρκειας μπορεί να περιορίσει σημαντικά την ποσότητα των μη αποικοδομήσιμων πλαστικών αποβλήτων. Η βιοαποικοδόμηση μπορεί να συμβεί με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: την υδρο-βιοαποικοδόμηση (υδρόλυση ακολουθούμενη από οξείδωση) και την οξο-βιοαποικοδόμηση.<sup>15</sup>

Η πολυμερική αλυσίδα ενός συνθετικού πολυμερούς, για να μπορεί να αποικοδομηθεί με ενζυμική κατάλυση, πρέπει να είναι αρκετά εύκαμπτη ώστε να χωράει στο ενεργό κέντρο του ενζύμου. Οι εύκαμπτοι αλειφατικοί πολυεστέρες αποικοδομούνται εύκολα από τα βιολογικά συστήματα, σε αντίθεση με τους δύσκαμπτους αρωματικούς πολυεστέρες, όπως το PET. Τα πολυμερή με κύριες αλυσίδες που περιέχουν κυρίως ομοιοπολικούς δεσμούς παρουσιάζουν μικρή ή καθόλου ευαισθησία σε αντιδράσεις αποικοδόμησης που καταλύονται από ένζυμα. Διάφορες προσεγγίσεις είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν για την εισαγωγή «αδύναμων δεσμών» και για τροποποιήσεις που μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία χρήσιμων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Για παράδειγμα, η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων, ιδίως εστερικών ή αμιδικών ομάδων, στην κύρια αλυσίδα, οι οποίες μπορούν να διασπαστούν με χημική υδρόλυση και η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στην κύρια αλυσίδα ή πάνω στην κύρια αλυσίδα που μπορούν να υποστούν φωτοχημικές αντιδράσεις διάσπασης της αλυσίδας όπως καρβονυλικές ομάδες. Μέσω αυτών των «αδύναμων δεσμών» αρχικά, συμβαίνει ελεγχόμενη αποικοδόμηση ενός αρχικά υψηλού μοριακού βάρους, υδρόφοβου πολυμερούς σε ένα ολιγομερές χαμηλότερου μοριακού βάρους και έπειτα μέσω διεργασιών βιοαποικοδόμησης καταναλώνεται από μικροοργανισμούς.<sup>15</sup>

#### 11) Ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για την πρόληψη της ρύπανσης

Οι μετρήσεις των παραμέτρων και των συγκεντρώσεων της διεργασίας σε πραγματικό χρόνο παρέχουν μερικές φορές πολύτιμες πληροφορίες και υποδείξεις για τον τρόπο με τον οποίο μια διεργασία μπορεί να ρυθμιστεί για την αποφυγή δημιουργίας αποβλήτων, σημαντικών ποσοτήτων παραπροϊόντων, δυσμενών επιπτώσεων και κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, αλλά και για τη μείωση του κόστους, με την εξοικονόμηση ενέργειας και υλικών.<sup>8</sup>

#### 12) Πρόληψη ατυχημάτων

Οι χημικές ουσίες και οι μορφές τους που λαμβάνουν μέρος σε μια χημική διεργασία θα πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα χημικών ατυχημάτων, συμπεριλαμβανομένων εκλύσεων, εκρήξεων και πυρκαγιών.<sup>16</sup>

Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας συμπληρώθηκαν αργότερα με 12 Αρχές Πράσινης Μηχανικής που υποστηρίζουν και προωθούν παρόμοιες πράσινες και φιλικές προς το περιβάλλον πτυχές της μηχανολογίας, βιομηχανικές διεργασίες σε διάφορες βιομηχανίες, χαρακτηριστικά σχεδιασμού για ανακύκλωση σε προϊόντα, ενεργειακή απόδοση και ανανεώσιμες πρώτες ύλες. <sup>5</sup> Επιγραμματικά περιλαμβάνουν: <sup>17</sup>

- 1. Τα υλικά και η ενέργεια πρέπει να είναι εκ φύσεως ακίνδυνα και όχι περιστασιακά.
- 2. Πρόληψη παραγωγής αποβλήτων αντί για επεξεργασία.

 Σχεδιασμός διεργασιών διαχωρισμού και καθαρισμού με ελαχιστοποίηση ενέργειας και υλικών.

4. Μεγιστοποίηση αποτελεσματικότητος προϊόντων και διεργασιών.

5. Σχέσεις παραγωγής και τροφοδοσίας.

6. Διατήρηση πολυπλοκότητας.

7. Ανθεκτικότητα παρά αθανασία.

8. Αποφυγή της αρχής «ένα μέγεθος ταιριάζει σε όλα» και ικανοποίηση αναγκών/ελαχιστοποίηση υπερβολών.

9. Ελαχιστοποίηση ποικιλομορφίας υλικών.

10. Ενσωμάτωση και χρησιμοποίηση τοπικών ροών υλικών και ενέργειας.

11. Σχεδιασμός για «ζωήν μετά θάνατον».

12. Χρήση ανανεώσιμων και όχι εξαντλούμενων υλικών και ενέργειας

## 1.4 Βιώσιμη Χημεία

Η βιώσιμη ή αειφόρος χημεία συνδέεται στενά με τις δώδεκα αρχές της πράσινης χημείας και επικεντρώνεται στην αποσύνδεση της οικονομικής ανάπτυξης από την περιβαλλοντική υποβάθμιση, στην αύξηση της αποδοτικότητας των πόρων και στην προώθησης βιώσιμων τρόπων ζωής.<sup>2</sup>

Ο όρος αειφόρος χημεία ορίστηκε από τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) τη δεκαετία του 1990 ως « μια επιστημονική έννοια που επιδιώκει τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας με την οποία χρησιμοποιούνται οι φυσικοί πόροι για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών σε χημικά προϊόντα και υπηρεσίες ».

Τόσο η «πράσινη» όσο και η «αειφόρος» χημεία αναφέρονται στον πλήρη κύκλο ζωής των χημικών ουσιών και όχι μόνο ένα στάδιό του. Ο όρος «κύκλος ζωής» αναφέρεται στις σημαντικότερες δραστηριότητες κατά τη διάρκεια της ζωής του προϊόντος από την εξόρυξη και την κατεργασία των πρώτων υλών, την κατασκευή, τη χρήση και τη συντήρησή του μέχρι την τελική του διάθεση.<sup>18</sup>

Η βιώσιμη χημεία περιλαμβάνει οικονομικές, κοινωνικές και άλλες πτυχές που σχετίζονται με την παραγωγή και την εφαρμογή χημικών ουσιών και προϊόντων. Ο στόχος δεν είναι αποκλειστικά η πράσινη σύνθεση ή κατασκευή χημικών προϊόντων, αλλά και η συμβολή των προϊόντων αυτών στην ίδια τη βιωσιμότητα. Η ενσωμάτωση των αρχών της

πράσινης και βιώσιμης χημείας στη σύνθεση χημικών ουσιών καθώς και στην κατασκευή νέων υλικών και σύνθετων προϊόντων απαιτεί από τον χημικό που εργάζεται να σκέφτεται με γνώμονα το αύριο και το κοινό καλό και με διεπιστημονικό τρόπο λαμβάνοντας υπόψη τον κόσμο εκτός του στενού πλαισίου του εργαστηρίου. Αυτό περιλαμβάνει τη συνεκτίμηση όχι μόνο των λειτουργιών ενός μορίου που είναι απαραίτητες για την εφαρμογή του, αλλά και του αντίκτυπου και της σημασίας τους στα διάφορα στάδια του κύκλου ζωής του.<sup>6</sup>

## 1.5 Μετρικά Πράσινης Χημείας

Στην προσπάθεια για την ποσοτικοποίηση της εφαρμογής των αρχών της Πράσινης Χημείας και προκειμένου να εναρμονιστούν οι φορείς σε βιομηχανικό και ακαδημαϊκό επίπεδο έχουν διατυπωθεί πολυάριθμα συστήματα μέτρησης. Μια καλή μέθοδος μέτρησης θα πρέπει να είναι σαφώς καθορισμένη, απλή, μετρήσιμη, αντικειμενική και τελικά να οδηγεί στην επιθυμητή συμπεριφορά. Μερικές από τις πιο δημοφιλείς παραμέτρους είναι οι εξής: <sup>6,19</sup>

Ο Συντελεστής Ε (Environmental factor-E factor) μετρά την ποσότητα του προϊόντος σε σύγκριση με την ποσότητα των αποβλήτων. Η αύξηση του συντελεστή Ε, σηματοδοτεί την λιγότερο εξειδικευμένη διαδικασία για την παραγωγή του προϊόντος. Υψηλότερους συντελεστές Ε τείνουν να έχουν οι τομείς της παραγωγής λεπτών υλών και της φαρμακευτικής βιομηχανίας.

- Η Αποτελεσματική απόδοση μάζας (Effective mass yield) υπολογίζει το ποσοστό της μάζας των επιθυμητών προϊόντων σε σχέση με τη μάζα όλων των μη αβλαβών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεσή τους. Αυτός ο συντελεστής οδηγεί στην προσπάθεια αναγνώρισης του γεγονότος ότι δεν είναι όλα τα χημικά προϊόντα ίδια. Αυτή η μονάδα μέτρησης απαιτεί περαιτέρω ορισμό μιας καλοήθους ουσίας. Σύμφωνα με τον Hudlicky, μη βλαβερές ουσίες είναι «εκείνα τα παραπροϊόντα, αντιδραστήρια ή διαλύτες που δεν έχουν κανένα περιβαλλοντικό κίνδυνο που να σχετίζεται με αυτά ». Ουσιαστικά, τίποτα δεν είναι απολύτως αβλαβές και κάθε ουσία έχει κάποιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με αυτή. Οπότε, αν και αποτελεί έναν σημαντικό και πολύ πραγματικό συντελεστή, είναι δύσκολη η ποσοτικοποίησή του. - Η Ατομική απόδοση/οικονομία (Atom efficiency/economy) υπολογίζεται ως το μοριακό βάρος του επιθυμητού προϊόντος διαιρούμενο με το μοριακό βάρος όλων των αντιδρώντων. Ο υπολογισμός της οικονομίας ατόμων μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την ανάγκη πειραματικών αποτελεσμάτων και βοηθά στον εντοπισμό και στην απόρριψη αντιδράσεων χαμηλής ατομικής απόδοσης. Ωστόσο, σε αυτόν τον τύπο ανάλυσης πρέπει να γίνουν παραδοχές. Η ποσότητα των αρχικών υλικών ή αντιδρώντων δεν ισούται με την ποσότητα όλων των παραγόμενων προϊόντων, διότι ορισμένα από τα άτομα των αντιδρώντων που καταναλώνονται δεν αποτελούν μέρος των προϊόντων, αλλά παραμένουν χωρίς να έχουν αντιδράσει ή χάνονται σε κάποιες δευτερεύουσες αντιδράσεις. Επίσης, δε λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό οι διαλύτες και η ενέργεια που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση.

- Η Απόδοση μάζας αντίδρασης (Reaction mass efficiency), αποτελεί ουσιαστικά το αντίστροφο του συντελεστή Ε.

Παρά την ύπαρξη αυτών των παραμέτρων, η πιο σωστή προσέγγιση είναι η αξιολόγηση του κύκλου ζωής, που λαμβάνει υπόψη όλα τα στάδια της ζωής ενός προϊόντος με το σκεπτικό ότι είναι αλληλοεξαρτώμενα και επιτρέπει την εκτίμηση των σωρευτικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από όλα τα στάδια του κύκλου ζωής του προϊόντος. Με την εξέταση ολόκληρου του κύκλου ζωής παρέχεται μια ολοκληρωμένη εικόνα των περιβαλλοντικών πτυχών του προϊόντος ή της διεργασίας.<sup>18</sup>

## 1.6 Εκπαίδευση στη βιώσιμη χημεία

Είναι προφανές ότι η εκπαίδευση στην αειφόρο χημεία περιλαμβάνει διαφορετικές μεθοδολογίες στη διδασκαλία θεμελιωδών εννοιών χημείας, όπου εισάγονται νέοι όροι και νέες φιλοσοφίες. Βασικά θέματα θερμοδυναμικής και κινητικής πρέπει να συζητηθούν όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση της χημικής επεξεργασίας και τη χρήση εκλεκτικών καταλυτών για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης του προϊόντος μειώνοντας τον σχηματισμό παραπροϊόντων. Τέτοιες συζητήσεις διασυνδέουν τις βασικές γνώσεις χημείας με τις αρχές

της πράσινης χημείας και αποτελούν το θεμέλιο πάνω στο οποίο προχωρά η βιωσιμότητα της χημικής επιχείρησης.<sup>20</sup>

Η βιώσιμη χημεία περιλαμβάνει επίσης την περιβαλλοντική χημεία και την νανοχημεία. Η ταχέως αναπτυσσόμενη νανοχημεία αποτελεί σήμερα σπουδαίο παράδειγμα βιώσιμης χημείας αιχμής με την εστίασή της στην ανάπτυξη νέων έξυπνων υλικών για αποθήκευση, παραγωγή και μετατροπή ενέργειας, για τον καθαρισμό του νερού και την αφαλάτωση, για την προώθηση της γεωργικής παραγωγικότητας, την επεξεργασία τροφίμων, την κατασκευή κτιρίων, την παρακολούθηση της υγείας και άλλες εφαρμογές. Από αυτές τις εφαρμογές, η ταχεία πρόοδος στην παραγωγή φωτοβολταϊκών συσκευών και ηλιακών κυψελών επιταχύνει τη βιομηχανία ηλιακής ενέργειας και η ανάπτυξη νανοκαταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου, σε συνδυασμό με συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου νανοσωλήνων άνθρακα, προωθούν το υδρογόνο ως βιώσιμο, εναλλακτικό πόρο καθαρής ενέργειας. Έτσι, η βιωσιμότητα παρέχοντας διαδικασίες και προϊόντα που ωφελούν άμεσα την ανθρωπότητα χωρίς να βλάπτουν το περιβάλλον.<sup>20</sup>

Συμπερασματικά, δεδομένου ότι η «βιωσιμότητα» και η «αειφόρος ανάπτυξη» είναι πολύπλοκες, πολυδιάστατες έννοιες, έτσι και η βιώσιμη χημεία έχει επίσης πολυδιάστατο χαρακτήρα, αγκαλιάζοντας κλάδους που κανονικά δεν ευθυγραμμίζονται με αυτήν, όπως η οικονομία, η λογιστική, οι ανθρωπιστικές επιστήμες, η κοινωνιολογία, οι επιστήμες υγείας, η επιστήμη των τροφίμων και η γεωργική επιστήμη. Επομένως, η επιτυχής εμπλοκή της χημικής εκπαίδευσης με την αειφορία περιλαμβάνει την ανάπτυξη εταιρικών σχέσεων με αυτούς τους κλάδους για τη δημιουργία μιας ενιαίας εκπαιδευτικής πλατφόρμας, με στόχο τη μετάβαση προς την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

## 2 ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ – ΒΙΩΣΙΜΑ ΚΑΙ ΒΙΟΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 2.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερικά υλικά διαδραματίζουν βασικό ρόλο στη σύγχρονη βιομηχανία. Λόγω των εξαιρετικών και πολύ ευέλικτων ιδιοτήτων τους, κατέλαβαν γρήγορα μεγάλη θέση των εμπορευμάτων και έχουν συμβάλει σε μεγάλο βαθμό σχεδόν σε κάθε πτυχή της καθημερινής ζωής. Σήμερα, περίπου το 8% του συνολικού πετρελαίου που παράγεται ετησίως καταναλώνεται για την παρασκευή πολυμερών και κυρίως πλαστικών, με προβλέψεις να κάνουν λόγο ότι ο αριθμός αυτός θα μπορούσε να αυξηθεί στο 20% μέχρι το 2050. Ενώ τα πολυμερή έχουν προσφέρει τεράστια οφέλη και ευκολία στην κοινωνία, έχουν επίσης δημιουργήσει ακούσια μια ανεπιθύμητη συνέπεια στο περιβάλλον.<sup>21,22</sup>

Η πλειονότητα των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα παράγονται από μονομερή που προέρχονται από ορυκτούς υδρογονάνθρακες, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Μικρό μέρος των χρησιμοποιούμενων πλαστικών είναι βιοδιασπώμενα με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται, σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στο φυσικό περιβάλλον δημιουργώντας σοβαρά οικολογικά προβλήματα. Για παράδειγμα, σήμερα πάνω από το 40% των ~80 εκατομμυρίων τόνων πλαστικών συσκευασιών που χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο απορρίπτεται σε χωματερές, ενώ ένα 32% διαφεύγει από το σύστημα συλλογής ή απορρίπτεται παράνομα. Η χερσαία πλαστική ρύπανση που αναπόφευκτα προκύπτει συχνά διεισδύει στα θαλάσσια και τα οικοσυστήματα γλυκού νερού με την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα πάνω από το 80% των αποβλήτων που συσσωρεύονται στις ακτές να είναι πλαστικά. <sup>22,23</sup>

Η αυξανόμενη ανησυχία για τις ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές και κοινωνικοοικονομικές συνέπειες των πετροχημικών σχετικά με τη βιωσιμότητα, τις εκπομπές αερίων, τη διάθεση μετά τη χρήση και τη δυνατότητα ανακύκλωσης, την υπερθέρμανση του πλανήτη, την εξάντληση των ορυκτών πόρων και την ανομοιόμορφη κατανομή τους σε όλο τον κόσμο, θέτει περιορισμούς στη βιομηχανία πολυμερών και οδήγησε τις τελευταίες δεκαετίες σε αυξημένη κοινωνική και οικονομική ζήτηση για εναλλακτικές πηγές ενέργειας, υλικά και πόρους. Μια λύση για την εξάλειψη αυτών των προβλημάτων είναι η στροφή της βιομηχανικής και ακαδημαϊκής κοινότητας στη χρήση

βιώσιμων πόρων και ανανεώσιμων πρώτων υλών αντί των ορυκτών πόρων, με τις πρώτες ύλες βιομάζας για την ανάπτυξη χημικών προϊόντων, πολυμερών και διάφορων υλικών να αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη λύση προς την κατεύθυνση της βιωσιμότητας και της προστασίας του περιβάλλοντος.<sup>21,24,25</sup>

Πληθώρα ανανεώσιμων αρχικών υλικών έχουν μέχρι σήμερα διερευνηθεί για την παρασκευή βιοβασιζόμενων πολυμερών, όπως σάκχαρα και πολυσακχαρίτες, φυτικά έλαια, λιγνίνη, παράγωγα ρητίνης πεύκου και πρωτεΐνες. Τα φυτικά έλαια, μεταξύ των διαφόρων πηγών πρώτων υλών βιολογικής προέλευσης, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αρχικά υλικά στη βιομηχανία πολυμερών λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους, της χαμηλής τοξικότητάς τους και του σχετικά χαμηλού κόστους. Τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες αποτελούν στρατηγικό τομέα βιώσιμης ανάπτυξης για τον μετριασμό των επιπτώσεων στο περιβάλλον σε συνδυασμό με κοινωνικές, ανθρώπινης υγείας και οικονομικές προοπτικές.<sup>24</sup>

Ο κύριος στόχος είναι η μετατροπή των χημικών προϊόντων πλατφόρμας που προέρχονται από πρώτες ύλες βιομάζας σε μονομερή και η χρήση τους ως δομικά στοιχεία για νέα πολυμερικά υλικά. Η αντικατάσταση των γνωστών και ευρέως χρησιμοποιούμενων μονομερών που προέρχονται από το πετρέλαιο με ανανεώσιμες εναλλακτικές λύσεις είναι ελκυστική και έχει προσελκύσει μεγάλο μέρος της έρευνας τόσο στον ακαδημαϊκό χώρο όσο και στη βιομηχανία για την παραγωγή πολυμερών βιολογικής προέλευσης. Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη ποικιλομορφία της βιομάζας που αποτελείται από πολυσακχαρίτες, αρωματικές ενώσεις, τριγλυκερίδια, πρωτεΐνες κ.λπ., είναι δυνητικά προσβάσιμος μεγάλος αριθμός εναλλακτικών μονομερών και καινοτόμων πολυμερών.

Ένας δρόμος που έχει προσελκύσει σημαντική ερευνητική προσπάθεια είναι η σύνθεση παραδοσιακών μονομερών και χημικών ουσιών πλατφόρμας, ανάλογων με αυτών που προέρχονται από ορυκτούς πόρους, από ανανεώσιμες πηγές. Έχουν ήδη περιγραφεί οδοί για τη σύνθεση συμβατικών πετροχημικών προϊόντων, όπως του αιθυλενίου, της αιθυλενογλυκόλης, του τερεφθαλικού οξέος, του π-ξυλολίου, του βενζολίου, του τολουολίου, του ηλεκτρικού οξέος, του ισοπρενίου και της 1,4-βουτανοδιόλης από ανανεώσιμες πηγές και γίνονται εντατικές έρευνες για την εξεύρεση αποτελεσματικών τρόπων για την παραγωγή παραδοσιακών πολυμερών, όπως το PE, το PP, το PET και το PS, από ανανεώσιμες πηγές.<sup>22</sup>

Μια άλλη κατεύθυνση είναι ο σχεδιασμός εντελώς νέων βιοπροερχόμενων πολυμερών που μπορούν να ανταγωνιστούν τα υπάρχοντα πετροχημικά πολυμερή και απαιτεί ολοκληρωμένη γνώση των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων των πολυμερών και επιλογή άφθονων, χαμηλού κόστους, αρχικών υλικών που μπορούν να παραχθούν σε βιομηχανική κλίμακα.<sup>22</sup>

## 2.2 Η Χημική σύσταση της βιομάζας

Η βιομάζα είναι πιθανό να αποτελέσει στο μέλλον την κύρια ανανεώσιμη πηγή άνθρακα που θα υποκαταστήσει τους υδρογονάνθρακες, καθώς δεν ανταγωνίζεται τη βιομηχανία τροφίμων και είναι εύκολα διαθέσιμη ως μέρος διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων, π.χ. της γεωργίας, της δασοκομίας και της βιομηχανίας χαρτιού. Η βιομάζα έχει μεγάλες δυνατότητες να παρέχει θερμότητα και ενέργεια στη βιομηχανία και να παρέχει πρώτες ύλες για την παραγωγή ενός ευρέος φάσματος χημικών ουσιών και υλικών ή βιοπροϊόντων. Η παγκόσμια παραγωγή βιομάζας από χερσαία φυτά εκτιμάται σε (170-200) × 10<sup>9</sup> τόνους/έτος, με το 70% περίπου να αντιπροσωπεύει τα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών. Η χημική σύσταση της βιομάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή της. Γενικά, η βιομάζα αποτελείται από 38%-50% κυτταρίνη, 23%-32% ημικυτταρίνες και 15%-25% λιγνίνη. Η λιγνοκυτταρίνη, όπως λέγεται, είναι ένας χαμηλού κόστους πόρος μονοσακχαριτών και φαινολικών ενώσεων. Η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες είναι πολυσακχαρίτες που αποτελούνται από εξόζες και πεντόζες και η λιγνίνη είναι ένα 26,27 διακλαδισμένο πολυμερές αρωματικών αλκοολών.

Η κυτταρίνη είναι ένας μη διακλαδισμένος αδιάλυτος στο νερό πολυσακχαρίτης που αποτελείται από μερικές εκατοντάδες έως δεκάδες χιλιάδες μονάδες γλυκόζης και μπορεί να υδρολυθεί σε γλυκόζη από οξέα ή ένζυμα και η γλυκόζη που σχηματίζεται να ζυμωθεί σε αιθανόλη με υψηλή απόδοση. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο βιοπολυμερές που συντίθεται από τη φύση και η ποσότητά της εκτιμάται σε περίπου 2 x10<sup>9</sup> τόνους ετησίως.<sup>27</sup>

Οι **ημικυτταρίνες** είναι πολυμερικά υλικά, αν και χαμηλότερου μοριακού βάρους από την κυτταρίνη, που αποτελούνται από C6-σάκχαρα (γλυκόζη, μαννόζη και γαλακτόζη) και C5-σάκχαρα (κυρίως ξυλόζη και αραβινόζη).<sup>27</sup>

Το τρίτο συστατικό, η λιγνίνη είναι ένα πολυμερές υψηλής διασταύρωσης που αποτελείται από υποκατεστημένες μονάδες φαινυλοπροπανίου. Λειτουργεί ως κόλλα, συγκρατώντας τις ίνες κυτταρίνης και ημικυτταρίνης. Τα φυτά και τα φυτικά κύτταρα μπορούν επίσης να συνθέτουν σύνθετους μεταβολίτες που αντιπροσωπεύουν έναν τεράστιο πόρο χημικής ποικιλομορφίας. Αν και αυτοί οι σύνθετοι μεταβολίτες είναι γενικά χαμηλού όγκου, θα μπορούσαν να παραχθούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, αρώματα, καλλυντικά, ειδικές χημικές ουσίες (χρωστικές ουσίες κ.λπ.) και άλλα, μέσω βιοδιύλισης.<sup>27</sup>

Η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη διαφέρουν δραματικά ως προς τη σύσταση ή/και τη δραστικότητα και επομένως απαιτείται κλασματοποίηση της λιγνοκυτταρίνης πριν από την περαιτέρω επεξεργασία. Ωστόσο, οι πολύ ισχυρές αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις των συστατικών που σχηματίζουν το σύνθετο λιγνοκυτταρινούχο υλικό δυσχεραίνουν την αποτελεσματική κλασματοποίηση. Γενικά, η κλασματοποίηση εξετάζει τη διαδοχική επιλεκτική διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών και της λιγνίνης αφήνοντας την κυτταρίνη ως στερεό υπόλειμμα. Κατά τον αποπολυμερισμό και τον περαιτέρω μετασχηματισμό της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, καθίστανται διαθέσιμα χημικά προϊόντα πλατφόρμας με βάση τη βιομάζα, προσφέροντας την ευκαιρία για προσαρμοσμένους μετασχηματισμούς προς εναλλακτικά μονομερή για την παραγωγή πολυμερών. Συνεπώς, η ροή εργασίας για την παραγωγή νέων πολυμερών με βάση τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα περιλαμβάνει (1) την κλασματοποίηση της λιγνοκυτταρίνης στα τρία συστατικά της, ακολουθούμενη από (2) αποπολυμερισμό σε υδατάνθρακες και αρωματικά μονομερή, (3) επακόλουθους καταλυτικούς ή θερμικούς μετασχηματισμούς σε χημικές ουσίες πλατφόρμας, (4) την περαιτέρω μετατροπή τους στα επιθυμητά εναλλακτικά μονομερή και (5) τον τελικό πολυμερισμό αυτών των μονομερών.<sup>26</sup>

## 2.3 Βιοπλαστικά

Η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των πλαστικών αποβλήτων και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Greenhouse Gases-GHG) που σχετίζονται με τα πλαστικά, κινητοποιεί τη μετάβαση προς μια "κυκλική οικονομία", δηλαδή από τη βιώσιμη προμήθεια έως το σχεδιασμό των προϊόντων και στη διασφάλιση ότι τα πλαστικά δεν γίνονται απόβλητα αλλά αντίθετα επανέρχονται στην οικονομία ως πολύτιμα τεχνικά υλικά ή βιολογικά θρεπτικά συστατικά (αύξηση της αποδοτικότητας των πόρων). <sup>28</sup>

Τα βιοπλαστικά μπορούν να συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην κυκλική βιώσιμη οικονομία (βιοοικονομία) με ελπιδοφόρα χαρακτηριστικά που κυριαρχούν στους κύκλους ζωής τους, όπως η χρήση ανανεώσιμων πόρων, χαμηλότερο ανθρακικό αποτύπωμα, η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων, η βιοαποικοδόμηση, η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση. Ο τομέας των βιοπλαστικών είναι ταχέως αναπτυσσόμενος και καινοτόμος, και έχει τη δυνατότητα να αποσυνδέσει την οικονομική ανάπτυξη από την εξάντληση των πόρων και τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.<sup>28,29</sup>

#### 2.3.1 Ορισμοί βιοπλαστικών

Τα **βιοπλαστικά** είναι πλαστικά που είτε κατασκευάζονται από ανανεώσιμες πηγές [«βιολογικής βάσης» ή βιοβασιζόμενα ή βιοπροερχόμενα (bio-based)] και περιλαμβάνουν τα πολυμερή που παράγονται από πολυμερισμό μονομερών που προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους δηλαδή από βιομάζα και τα πολυμερή που εξάγονται άμεσα από βιομάζα, είτε είναι βιοδιασπώμενα (biodegradable), είτε παράγονται μέσω βιολογικών διεργασιών, είτε συνδυασμός αυτών. Ορισμένα βιοδιασπώμενα πλαστικά που προέρχονται από ορυκτούς πόρους αναφέρονται επίσης ως βιοπλαστικά, ωστόσο, η χρήση αυτής της ορολογίας μπορεί να είναι παραπλανητική. Τα βιοπλαστικά έχουν τις ίδιες ή παρόμοιες ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά, αλλά προσφέρουν πρόσθετα οφέλη, όπως μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα, καλύτερες λειτουργικότητες ή πρόσθετες επιλογές διαχείρισης αποβλήτων, όπως η οργανική ανακύκλωση. Επί του παρόντος, τα βιοπλαστικά αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το ένα τοις εκατό των 390 εκατομμυρίων τόνων πλαστικού που παράγονται ετησίως και αυτά που είναι 100% βιολογικής προέλευσης (biobased) παράγονται σήμερα σε κλίμακα ~2 εκατομμυρίων τόνων ετησίως.<sup>28,29</sup> Τα βιοπλαστικά μπορούν **να ταξινομηθούν** με πολλούς τρόπους με βάση, για παράδειγμα, την προέλευσή τους, τη χημική σύσταση, τις μεθόδους σύνθεσης και τις εφαρμογές. Το Σχήμα 11.3 ταξινομεί τα βιοπολυμερή με βάση προέλευση και τις μεθόδους παραγωγής των υλικών.

Τα βιοπλαστικά μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες: <sup>29</sup>

Βιοβασιζόμενα (ή μερικώς βιοβασιζόμενα), μη βιοδιασπώμενα πλαστικά, όπως το βιο-PE, PP, PET (τα λεγόμενα drop-in solutions, δηλαδή βιοπλαστικά που είναι χημικά πανομοιότυπα με τα αντίστοιχα ορυκτών καυσίμων, αλλά κατασκευάζονται από ανανεώσιμες πηγές), τα βιολογικής βάσης πολυμερή τεχνικών επιδόσεων, όπως βιολογικής βάσης πολυαμίδια (bio-PA), ο πολυ (τερεφθαλικός τριμεθυλενεστέρας) (bio-PTT) ή εντελώς νέα πολυμερή όπως το PEF.

Βιοβασιζόμενα και βιοδιασπώμενα πλαστικά, όπως φυσικά πολυμερή που εξάγονται από βιομάζα, όπως κυτταρίνη, άμυλο ή διάφορα μείγματα αμύλου και αυτά που συντίθεται χημικά ή βιολογικά, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), οι πολυϋδροξυαλκανοϊκοί εστέρες (PHAs), ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBS).

Πλαστικά που βασίζονται σε ορυκτούς πόρους και είναι βιοδιασπώμενα, όπως PBAT, PCL, αλλά που μπορεί κάλλιστα να είναι τουλάχιστον εν μέρει βιολογικής βάσης στο μέλλον ή σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ήδη.



Εικόνα 2.1: Ταξινόμηση πολυμερών με βάση την προέλευση τους και την τελική τους διάθεση.

## 2.4 Πολυμερή βιολογικής προέλευσης – Βιοπροερχόμενα ή Βιοβασιζόμενα Πολυμερή

Πολλές φορές ο όρος «πολυμερή βιολογικής προέλευσης» συγχέεται με άλλους όρους όπως βιοπολυμερή, βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή και βιοαπορροφήσιμα πολυμερή. Ένα ευρύ φάσμα φυσικών πολυμερών που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές είναι διαθέσιμα για διάφορες εφαρμογές. Αυτά τα βιοπολυμερή προέρχονται από ένα ποικίλο σύνολο πολυσακχαριτών, πρωτεϊνών, λιπιδίων, πολυεστέρων, πολυφαινολών και ειδικών πολυμερών που παράγονται από βακτήρια, μύκητες, φυτά και ζώα. Τα βιοπολυμερή είναι βιοαποικοδομήσιμα, αλλά αυτή η κατηγορία πολυμερών δεν περιλαμβάνει τα τεχνητά συντιθέμενα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή. Ο όρος βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή περιλαμβάνει τόσο τα φυσικά παραγόμενα όσο και τα συνθετικά και χρησιμοποιείται επίσης για ιατρικές, φαρμακευτικές και βιο-μηχανολογικές εφαρμογές, όπου σε αυτές τις περιπτώσεις μπορούν να ονομαστούν και ως βιοαπορροφήσιμα πολυμερή.<sup>25,30</sup>

Τα βιοπροερχόμενα ή βιοβασιζόμενα πολυμερή είναι μακρομόρια που προέρχονται από φυτά, δένδρα, βακτήρια, φύκια ή άλλους βιοανανεώσιμους πόρους . Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ορίζονται ως υλικά των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες υφίστανται φθορά και αποικοδομούνται πλήρως όταν εκτίθενται σε μικροοργανισμούς, διοξείδιο του άνθρακα (αερόβιες διεργασίες), μεθάνιο (αναερόβιες διεργασίες) και νερό (αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες). Τα βιοπροεργόμενα πολυμερή να είναι βιοαποικοδομήσιμα (π.χ. πολυγαλακτικό οξύ, άμυλο, μπορεί πολυυδροξυαλκανοϊκοί εστέρες ) ή να αποικοδομούνται μέσω μικροβιακών διεργασιών όπως η κομποστοποίηση ή μη αποικοδομήσιμα (π.χ. βιοπολυαιθυλένιο). Αντίθετα, δεν βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι όλα τα βιολογικής προέλευσης (π.χ. πολυκαπρολακτόνη). 24,31

Τα βιοπροερχόμενα πολυμερή και τα σύνθετα υλικά βιολογικής προέλευσης βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, λόγω των δυνατοτήτων τους για βιοαποικοδομησιμότητα, της χαμηλής τοξικότητας, της οικονομικής αποδοτικότητας, της συμβολής τους στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και στις σχετικές θετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως οι μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ρυπογόνων αερίων. Ο βιώσιμος χαρακτήρας αυτών των πολυμερών επιτρέπει τη χρήση τους για γενικές και μηχανολογικές εφαρμογές. Η επέκταση αυτή οφείλεται στην αξιοσημείωτη πρόοδο στις διαδικασίες για τη διύλιση των πρώτων υλών βιομάζας με σκοπό την παραγωγή βιοβασιζόμενων δομικών μονάδων που επιτρέπουν στα παραγόμενα πολυμερή να έχουν πιο ευέλικτες και προσαρμόσιμες χημικές δομές και να επιτυγχάνουν στοχευμένες ιδιότητες και λειτουργικότητες. Από την άλλη μεριά, η ευρεία χρήση τους είναι περιορισμένη λόγω εγγενούς δυσκολίας στη διασφάλιση της αναπαραγωγιμότητας των κύριων ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, αν και οι πολυυδροζυαλκανοϊκοί εστέρες (PHAs) μπορούν να παραχθούν από αρκετούς ξεχωριστούς μικροοργανισμούς, η σύνθεση του πολυμερούς διαφέρει ανάλογα με την πρόσληψη τροφής των μικροοργανισμών. Η πρώτη γενιά πολυμερών βιολογικής βάσης αφορούσε την παραγωγή πολυμερών από γεωργικές πρώτες ύλες όπως πατάτες, καλαμπόκι και άλλες πρώτες ύλες υδατανθράκων.<sup>24,31</sup>

Γενικά, τα βιοπροερχόμενα πολυμερή ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: <sup>25,31</sup> - **1η κατηγορία**: πολυμερή φυσικής προέλευσης από βιομάζα: άμεση χρήση της βιομάζας ως πολυμερές υλικό, συμπεριλαμβανομένων των χημικά τροποποιημένων πολυμερών, όπως κυτταρίνη, οξική κυτταρίνη, άμυλο, χιτίνη, χιτοζάνη, τροποποιημένο άμυλο, πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα και πολυσακχαρίτες κ.λπ. - **2η κατηγορία** : βιο-μηχανολογικά πολυμερή: βιοσυντιθέμενα με τη χρήση μικροοργανισμών, π.χ. βακτηρίων και φυτών, όπως πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες (PHAs), πολυ(γλουταμινικό οξύ), κ.λπ.

- 3<sup>η</sup> κατηγορία : σύνθεση βιοβασιζόμενων μονομερών από ανανεώσιμες πηγές με ζύμωση/συμβατική χημεία ακολουθούμενη από πολυμερισμό (π.χ. πολυγαλακτικό οξύ (PLA), πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας (PBS), βιοπολυολεφίνες, βιοπολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (bio-PET).



Εικόνα 2.2: Συνηθέστερες κατηγορίες πολυμερών βιολογικής προέλευσης που παράγονται με διάφορες διεργασίες.

## 2.5 Βιοαποικοδόμηση

Η βιοαποικοδόμηση χαρακτηρίζεται ως το γεγονός που λαμβάνει χώρα μέσω της δράσης ενζύμων ή/και της χημικής αποσύνθεσης που σχετίζεται με ζωντανούς οργανισμούς ή τα προϊόντα έκκρισης τους και περιγράφεται ως η μικροβιακή πέψη και η μεταβολική μετατροπή ενός πολυμερούς υλικού σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και άλλες ανόργανες ενώσεις.<sup>32</sup>

Με άλλα λόγια, η βιοαποικοδόμηση συνίσταται στη διάσπαση της ύλης, στον αποπολυμερισμό των πολυμερών ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας μικροοργανισμών, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια, οι οποίοι συνήθως εκκρίνουν ένζυμα που διασπούν συγκεκριμένους χημικούς δεσμούς ή εκτελούν πολύ συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις, οδηγώντας σε προϊόντα χαμηλότερου μοριακού βάρους που μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν σε άλλες διεργασίες, από άλλους οργανισμούς.

Επειδή τα ένζυμα δρουν σε πολύ συγκεκριμένους χημικούς δεσμούς, είναι δυνατόν να σχεδιαστούν πολυμερικά υλικά που μπορούν να διασπαστούν από ένζυμα που παράγονται από βιολογικούς ή γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς.<sup>24</sup>

Μια μορφή βιοαποικοδόμησης είναι η κομποστοποίηση. Τα κομποστοποιήσιμα υλικά διασπώνται πλήρως στα βασικά τους μέρη (νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα) υπό ειδικές συνθήκες κομποστοποίησης με ρυθμό που συνάδει με παρόμοια οργανικά υλικά (εντός 90-180 ημερών σε βιομηχανική μονάδα κομποστοποίησης και μέχρι 360 σε οικιακό σύστημα κομποστοποίησης) και δεν απελευθερώνουν επιβλαβή υπολείμματα ή τοξίνες. Όλα τα κομποστοποιήσιμα προϊόντα είναι βιοδιασπώμενα, αλλά δεν είναι όλα τα βιοδιασπώμενα προϊόντα κομποστοποιήσιμα.

Κάθε βιοαποικοδομήσιμο υλικό διασπάται, αν του δοθεί αρκετός χρόνος και δεν υπάρχει χρονικό όριο για τη βιοαποικοδόμηση. Σε αντίθεση με το κομποστοποιήσιμο, ο όρος βιοαποικοδομήσιμο δεν υπόκεινται σε ρυθμιστικούς κανόνες και δεν πραγματοποιούνται δοκιμές για να διασφαλιστεί ότι το προϊόν είναι απαλλαγμένο από επικίνδυνες τοξίνες.

Επιπλέον, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι αβιοτικές αντιδράσεις (π.χ. φωτοαποικοδόμηση, οξείδωση και υδρόλυση) που μπορούν επίσης να αλλοιώνουν το πολυμερές πριν, κατά τη διάρκεια ή αντί της βιοαποικοδόμησης λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων. Μέσω υδρόλυσης, που μπορεί να ενισχυθεί από μικροβιακά ένζυμα, οξέα ή

βάσεις, διασπώνται ευαίσθητοι δεσμοί σε άμορφες περιοχές ενός πολυμερούς, με τους αλειφατικούς πολυεστέρες, εξαιτίας των εστερικών τους δεσμών, να αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα. Επιπλέον, η αποικοδόμηση μπορεί να γίνει μέσω χρήσης υπεριώδους φωτός (φωτοαποικοδόμηση) ή διάσπαση μέσω οξείδωσης (οξοαποικοδόμηση).

Ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική δομή του πολυμερούς, τα διάφορα πρόσθετα, τις περιβαλλοντικές συνθήκες (όπως η παρουσία H<sub>2</sub>O και O<sub>2</sub>) και τους μικροοργανισμούς που μπορεί να χρησιμοποιηθούν (μικροβιακό περιβάλλον). Οι απαιτούμενες συνθήκες για βιοαποικοδόμηση, συχνά δεν πληρούνται στο οικιακό κομπόστ, σε ανοιχτά ύδατα ή ακόμη και σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις κομποστοποίησης.<sup>28</sup>
# 3 ΒΙΟΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ

#### 3.1 Ορισμός βιοδιυλιστηρίου - Εισαγωγή

Οι περιβαλλοντικές και πολιτικές ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις της συνεχιζόμενης χρήσης ορυκτών καυσίμων, την εξάντλησή τους και την ασφάλεια του εφοδιασμού, σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού, δημιούργησαν την ανάγκη για ανανεώσιμες πηγές άνθρακα. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, υπήρξε μια παγκόσμια πολιτική στροφή προς τη χρήση της βιομάζας ως τοπικής, ανανεώσιμης και χαμηλών εκπομπών άνθρακα πρώτης ύλης. Η έννοια του «βιοδιυλιστηρίου» αποτελεί βασικό εργαλείο για τη χρήση της βιομάζας με καθαρό, αποτελεσματικό και ολιστικό τρόπο, μεγιστοποιώντας παράλληλα την αξία και ελαχιστοποιώντας τις επιπτώσεις.

Η αρχική προσπάθεια για τον ορισμό του βιοδιυλιστηρίου πραγματοποιήθηκε από τους Kamm et al. (1998), που το χαρακτήρισαν ως ένα σύνθετο σύστημα βιώσιμων, φιλικών προς το περιβάλλον και τους πόρους τεχνολογιών, για την ολοκληρωμένη αξιοποίηση και εκμετάλλευση των βιολογικών πρώτων υλών. Σύμφωνα με την IEA Bioenergy Task 42<sup>33,34</sup> η βιοδιύλιση αφορά τη βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας σε ένα φάσμα εμπορεύσιμων προϊόντων (τρόφιμα, ζωοτροφές, υλικά, χημικά) και ενέργειας (καύσιμα, ενέργεια, θερμότητα).<sup>35–37</sup>

Το βιοδιυλιστήριο είναι μια εγκατάσταση, μια διεργασία, ένα εργοστάσιο ή ένα σύμπλεγμα εγκαταστάσεων που μετατρέπει τις πρώτες ύλες βιομάζας σε ένα ευρύ φάσμα ωφέλιμων προϊόντων και ενέργειας και προσομοιάζει το διυλιστήριο πετρελαίου, με τη διαφορά ότι το πρώτο χρησιμοποιεί μια ποικιλία πρώτων υλών (πιο ογκώδης από τους ορυκτούς πόρους) και μεγαλύτερο εύρος τεχνολογιών επεξεργασίας. <sup>35–39</sup>

Είναι σημαντικό το βιοδιυλιστήριο να χρησιμοποιεί μια σειρά από χαμηλής αξίας, τοπικής προέλευσης πρώτες ύλες οι οποίες δεν ανταγωνίζονται τον τομέα των τροφίμων. Η αρχική διεργασία της ολοκληρωμένης αυτής μονάδας επεξεργασίας είναι η κλασματοποίηση των πόρων βιομάζας (χερσαίες και υδρόβιες καλλιέργειες, γεωργικά, δασοκομικά, βιομηχανικά, αστικά υπολείμματα/απορρίμματα) στα ενδιάμεσα προϊόντα τους (όπως σάκχαρα, πρωτεΐνες, έλαια, τριγλυκερίδια και ίνες/λιγνίνη) και ακολουθεί η περαιτέρω καταλυτικά υποστηριζόμενη βιοχημική ή/και θερμοχημική επεξεργασία για την παραγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων βιολογικής βάσης (συστατικά τροφίμων ή

ζωοτροφών, χημικές ουσίες και υλικά) και βιοενέργειας (βιοκαύσιμα, ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα). <sup>36,38</sup>

Αρκετοί οικονομικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως η παγκόσμια υπερθέρμανση, η εξοικονόμηση ενέργειας, η ασφάλεια του εφοδιασμού και οι γεωργικές πολιτικές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη αυτών των βιομηχανιών. Η αποτελεσματική και βιώσιμη εκμετάλλευση της βιομάζας μέσω της προσέγγισης του βιοδιυλιστηρίου μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στην κάλυψη των μελλοντικών αναγκών σε τρόφιμα, ζωοτροφές, χημικά, υλικά, καύσιμα μεταφοράς, ενέργεια και θερμότητα. Στην παρούσα φάση, η βιομηχανία χαρτοπολτού και χαρτιού, η βιομηχανία βιοκαυσίμων και η βιομηχανία τροφίμων αποτελούν κάποιες μονάδες βιοδιυλιστηρίου που λειτουργούν σε εμπορική κλίμακα με ταυτόχρονη ανάπτυξη πολλών νέων προηγμένων. Η παραγωγή βιοκαυσίμων μεταφοράς αποτελούσε την κύρια εστίαση των συστημάτων βιοδιυλιστηρίων, τα οποία τέθηκαν σε λειτουργία τα τελευταία χρόνια, ωστόσο τα βιοπροερχόμενα προϊόντα υψηλότερης αξίας (π.χ. βιοχημικά, βιοϋλικά) τραβούν όλο και περισσότερο την προσοχή των εμπλεκόμενων φορέων. Οι μονάδες μετατροπής βιομάζας, προκειμένου να αποδώσουν και να έχουν ουσιαστικό ρόλο στη σημερινή κοινωνία απαιτούν παρόμοιες έννοιες εγκαταστάσεων με τα σημερινά διυλιστήρια και τις χημικές μονάδες. 35,38

#### 3.2 Ταξινόμηση των βιοδιυλιστηρίων

Οι πλατφόρμες συνδέονται με τις πρώτες ύλες και τα προϊόντα ή άλλες πλατφόρμες μέσω διεργασιών μετατροπής με τη χρήση συγκεκριμένων τεχνολογιών. Εάν απαιτείται, είναι δυνατή η προσθήκη ολόκληρων πλατφορμών και η εισαγωγή πρόσθετων σειρών προϊόντων. Το αποτέλεσμα των διεργασιών οδηγεί στην παραγωγή βιοκαυσίμων μεταφοράς (π.χ. βιοντίζελ, βιοαιθανόλη, βιοκαύσιμα Fischer-Tropsch (FT), βιομεθάνιο από αναβαθμισμένο βιοαέριο και συνθετικό φυσικό αέριο) και βιοϋλικών/βιοπροϊόντων (όπως ζωοτροφές, γλυκερόλη, χαρτοπολτός και χαρτί, αμινοξέα, γαλακτικά οξέα, λιπάσματα, κεριά, H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>). <sup>38</sup>

Τα βιοδιυλιστήρια μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τέσσερα κύρια χαρακτηριστικά: 1.) τις πλατφόρμες, 2.) τα προϊόντα, 3.) τις πρώτες ύλες, και 4.) τις διεργασίες μετατροπής. <sup>36-38</sup>  Πλατφόρμες: Αποτελούν το σημαντικότερο χαρακτηριστικό στην ταξινόμηση των βιοδιυλιστηρίων και ο αριθμός τους αποτελεί ένδειξη της πολυπλοκότητας του συστήματος.<sup>38</sup> Οι πλατφόρμες αφορούν:

ενδιάμεσα προϊόντα στη δομή του βιοδιυλιστηρίου τα οποία μπορούν να μετατραπούν
περαιτέρω σε άλλα ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα,

- σύνδεσμοι μεταξύ διαφορετικών εννοιών βιοδιυλιστηρίων,
- τελικά προϊόντα ενός βιοδιυλιστηρίου. <sup>36–38</sup>

Τα σημαντικότερα ενδιάμεσα προϊόντα είναι:

- Βιοαέριο (biogas) από αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion).
- Αέριο σύνθεσης (syngas) από αεριοποίηση (gasification).
- Υδρογόνο από αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου, αναμόρφωση με ατμό, ηλεκτρόλυση νερού και ζύμωση.
- Σάκχαρα C6 από την υδρόλυση σακχαρόζης, αμύλου, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης.
- Σάκχαρα C5 (π.χ. ξυλόζη, αραβινόζη: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), από υδρόλυση ημικυτταρίνης και παράπλευρα ρεύματα τροφίμων και ζωοτροφών.
- Μίγματα C5-C6 σακχάρων και πρωτεΐνες.
- Λιγνίνη από την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.
- Υγρό από πυρόλυση («έλαιο πυρόλυσης»).
- ο Έλαια από ελαιούχες καλλιέργειες και φύκια.
- Οργανικά διαλύματα από υγρή βιομάζα.
- Ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. <sup>36–39</sup>

Τόσο το αέριο σύνθεσης όσο και το έλαιο πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πιο αποδοτικά και καθαρά καύσιμα συγκριτικά με τη στερεή βιομάζα, αλλά και με χημική μετατροπή να οδηγήσουν σε άλλα πολύτιμα καύσιμα και χημικές ουσίες. Η ηλεκτρική ενέργεια και η θερμότητα μπορούν να καλύπτονται από εξωτερική παροχή ή μπορούν να παραχθούν εντός της μονάδας βιοδιύλισης, π.χ. από υπολείμματα της διεργασίας. Επίσης, πρέπει να καθοριστεί αν η ηλεκτρική ενέργεια και η θερμότητα παράγονται: απευθείας από πρώτες ύλες βιομάζας, από υπολείμματα διεργασιών, από ορυκτά καύσιμα, ή άλλες μορφές ανανεώσιμης ενέργειας (π.χ. αιολική, ηλιακή). <sup>38,39</sup> 2) Προϊόντα: Ανάλογα με τη μετατροπή της βιομάζας σε ενεργειακό ή μη προϊόν, τα βιοδιυλιστήρια μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες. Σε αυτά που λειτουργούν:

Με γνώμονα την ενέργεια: ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων και
βιοενέργειας (π.χ. βιοαιθανόλη, βιοντίζελ, ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και συνθετικά
βιοκαύσιμα).

Με γνώμονα το προϊόν : ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή βιοπροϊόντων (π.χ. τρόφιμα/τροφές/χημικά/υλικά).

Ωστόσο, η βιοενέργεια είναι δυνατόν να παράγεται ταυτόχρονα κατά την παραγωγή βιοπροϊόντων. <sup>35–37</sup>

3) Πρώτες ύλες: Οι πρώτες ύλες των βιοδιυλιστηρίων μπορεί να είναι ενεργειακές καλλιέργειες από τη γεωργία (π.χ. λιγνοκυτταρινούχες καλλιέργειες, καλλιέργειες ζάχαρης, καλλιέργειες αμύλου, καλλιέργειες ελαιούχων φυτών, δασοκομία μικρού κύκλου) και την υδατοκαλλιέργεια (θαλάσσια βιομάζα, φύκια), υπολείμματα βιομάζας από τη γεωργία, τη δασοκομία, το εμπόριο και τη βιομηχανία (π.χ. άχυρο, φλοιός, ροκανίδια ξύλου από δασικά υπολείμματα, γρασίδι, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και αστικά στερεά απόβλητα).

Τα βιοδιυλιστήρια μπορούν να ομαδοποιηθούν ως προς τους αρχικούς πόρους σε αυτά της πρώτης γενιάς (ενεργειακές καλλιέργειες, βρώσιμοι ελαιούχοι σπόροι, καλλιέργειες τροφίμων, ζωικά λίπη κ.λπ.), της δεύτερης γενιάς (λιγνοκυτταρινική βιομάζα) και τρίτης ή τέταρτης γενιάς (φύκια και άλλοι μικροοργανισμοί). <sup>35,37</sup>

Επίσης, τα βιοδιυλιστήρια μπορούν να ταξινομηθούν ως προς τις κύριες πρώτες ύλες σε:

i) βιοδιυλιστήρια με βάση τη λιγνοκυτταρίνη (LCFBR-Lignocellulose Feedstock Based-Biorefinery) που χρησιμοποιούν ξηρές πρώτες ύλες της φύσης, βιομάζα με βάση την κυτταρίνη (ξύλο, άχυρο κ.λπ.) ii) βιοδιυλιστήρια ολικής καλλιέργειας, που χρησιμοποιούν μια ολόκληρη καλλιέργεια, όπως τα δημητριακά και iii) πράσινα βιοδιυλιστήρια που χρησιμοποιούν φυσική, υγρή βιομάζα, όπως γρασίδι, πράσινες καλλιέργειες, φυτά, αλφάλφα, ανώριμα δημητριακά κ.ά.<sup>37,39</sup>

Επιπλέον, έχει εισαχθεί η έννοια του βιοδιυλιστηρίου δύο πλατφορμών, της πλατφόρμας σακχάρων και της πλατφόρμας αερίου σύνθεσης που μπορούν να παράγουν ενέργεια και χημικά προϊόντα ως τελικά προϊόντα. Η πλατφόρμα σακχάρων χρησιμοποιεί μεθοδολογίες βιοχημικής μετατροπής (ζύμωση σακχάρων που λαμβάνονται από τη βιομάζα). Αναλυτικότερα, μετά την προετοιμασία της πρώτης ύλης (μείωση μεγέθους), οι τεχνολογίες μετατροπής απαρτίζονται από τρία βασικά στάδια: i) Μετατροπή της βιομάζας σε σάκχαρο ή άλλη πρώτη ύλη ζύμωσης, ii) Βιομετατροπή αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων βιομάζας με τη χρήση βιοκαταλυτών και iii) Μεταποίηση προϊόντων για την παραγωγή χημικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας, καυσίμου αιθανόλης και άλλων καυσίμων, θερμότητας ή/και ηλεκτρικής ενέργειας. Η πλατφόρμα αερίου σύνθεσης χρησιμοποιεί τεχνολογίες θερμοχημικής μετατροπής (αεριοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης).

4) Διεργασίες μετατροπής: Υπάρχουν πολλαπλές διαδρομές για τη μετατροπή της βιομάζας σε διάφορα προϊόντα προστιθέμενης αξίας και κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις κύριες ομάδες:

**Μηχανικές/φυσικές**: Διεργασίες που επιφέρουν μείωση του μεγέθους ή διαχωρισμό των συστατικών της πρώτης ύλης, ενώ η χημική δομή των συστατικών της βιομάζας διατηρείται. Περιλαμβάνεται η προεπεξεργασία, η κλασματοποίηση, η συμπίεση, η άλεση, ο διαχωρισμός, η απόσταξη. <sup>36,37</sup>

**Βιοχημικές/Βιοτεχνολογικές/Βιολογικές**: Διεργασίες που πραγματοποιούνται υπό χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, με χρήση μικροοργανισμών ή ενζύμων, όπως η ζύμωση (σακχάρων), η αναερόβια χώνευση κ.λπ. Οι κύριες διεργασίες αυτού του τύπου αφορούν τη ζύμωση σακχάρων που εξάγονται από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες. <sup>36,37,39</sup>

**Χημικές**: Το υπόστρωμα υφίσταται αλλαγή με τη δράση μιας εξωτερικής χημικής ουσίας (π.χ. υδρόλυση, σύνθεση, εστεροποίηση, μετεστεροποίηση, υδρογόνωση, οξείδωση, πολτοποίηση). <sup>36,37</sup>

Θερμοχημικές: Οι πρώτες ύλες υποβάλλονται σε δραστικές συνθήκες (υψηλή πίεση ή/και υψηλή θερμοκρασία, με ή χωρίς καταλύτη) και περιλαμβάνουν την αεριοποίηση (θέρμανση της βιομάζας με περίπου το ένα τρίτο του οξυγόνου που είναι απαραίτητο για πλήρη καύση για την παραγωγή αερίου σύνθεσης), την υδροθερμική αναβάθμιση και την πυρόλυση (θέρμανση της βιομάζας απουσία οξυγόνου, παραγωγή ελαίου πυρόλυσης) μεταξύ άλλων. <sup>36,37,39</sup>

# 3.3 Μεθοδολογίες προεπεξεργασίας βιομάζας

Λόγω των ακαθόριστων χαρακτηριστικών της βιομάζας, απαιτείται να υποστεί προεπεξεργασία και να τυποποιηθεί πριν από τις τεχνολογίες μετατροπής προκειμένου να ληφθεί το επιθυμητό μέγεθος σωματιδίων βιομάζας, να ελεγχθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία, καθώς και να απομακρυνθεί η λιγνίνη για την αύξηση της απόδοσης του προϊόντος.<sup>35,37</sup> Οι τεχνολογίες προεπεξεργασίας βιομάζας (Biomass pretreatments) αλλάζουν/αφαιρούν δομικούς και συνθετικούς περιορισμούς για να βελτιώσουν τον ρυθμό υδρόλυσης και να αυξήσουν τις αποδόσεις ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη. Οπότε, είναι δυνατόν να διαχωριστούν **α**) σε εκείνες που σχετίζονται με χημικούς και βιοχημικούς περιορισμούς, όπως η ανάκτηση της κυτταρίνης, η πεπτικότητα, ο σχηματισμός παραπροϊόντων/αναστολέων και **β**) σε εκείνες που αφορούν το κόστος της βιοιδεργασίας, όπως η χρήση νερού και η ενεργειακή αποδοτικότητα.

Ταυτόχρονα, ο ευρύτερος διαχωρισμός των μεθόδων προεπεξεργασίας της βιομάζας αφορά τις βιολογικές, τις φυσικές, τις χημικές και τις φυσικοχημικές.<sup>35,37</sup>

Η **βιολογική προεπεξεργασία**, περιλαμβάνει την προεπεξεργασία της βιομάζας υπό την παρουσία μικροοργανισμών, που αποδομούν τη λιγνίνη και μεταβάλλουν τη δομή της λιγνοκυτταρίνης. Είναι διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον και σχετικά χρονοβόρα.<sup>35,37</sup>

Στη φυσική προεπεξεργασία, για την επίτευξη ομοιομορφίας του ρυθμού τροφοδοσίας στο βιοδιυλιστήριο, η βιομάζα συνήθως τεμαχίζεται και αλέθεται με σφυρόμυλο. Η πελλετοποίηση και η μπρικετοποίηση είναι φυσικές διεργασίες για τη συμπίεση της βιομάζας σε συμπυκνωμένη μορφή με σχήμα πελλέτας και μπρικέτας για τη βελτίωση της μεταφοράς, του χειρισμού και της αποθήκευσής της. Η βιομάζα κονιορτοποιείται και ξηραίνεται σύμφωνα με το απαιτούμενο μέγεθος της συμπυκνωμένης βιομάζας και εν συνέχεια εξωθείται συνεχώς με κοχλία μέσω κωνικής μήτρας για την παραγωγή πελλέτας ή μπρικέτας, με μέγεθος που εξαρτάται από τις απαιτήσεις της αγοράς και του βιοδιυλιστηρίου. <sup>35,37</sup>

Η χημική προεπεξεργασία εμπεριέχει τη χρήση οξέων, αλκαλίων και οργανικών διαλυμάτων. Για παράδειγμα, πριν από τη διαδικασία υδρόλυσης χρησιμοποιείται αραιό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> γιατί βοηθά στη διάσπαση της ξυλόζης. Πρέπει να επισημανθεί ότι απαιτείται εξουδετέρωση πριν από τις διεργασίες μετατροπής εξαιτίας των διαβρωτικών ιδιοτήτων των οξέων. Από την άλλη πλευρά, ο ασβέστης, το αλκαλικό υπεροξείδιο κ.λπ. που αποτελούν αλκαλική προεπεξεργασία, απαιτούν ηπιότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Η προεπεξεργασία με οργανικούς διαλύτες (όπως αλκοόλη, οργανικά οξέα, ακετόνη) οδηγεί στην εκχύλιση της λιγνίνης από τη βιομάζα, που στη συνέχει μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας.<sup>35,37</sup>

Η φυσικοχημική προεπεξεργασία ενσωματώνει τόσο φυσικές όσο και χημικές επιδράσεις με συνήθη χρήση ζεστού νερού και έκρηξης ατμού. Το πρώτο επιτυγχάνει τη διάλυση της βιομάζας αφαιρώντας μέρος της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης. Στη δεύτερη περίπτωση, με τον ατμό υψηλής πίεσης, η βιομάζα θερμαίνεται γρήγορα και διατηρείται για ορισμένο χρονικό διάστημα για να προαγάγει την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και έπεται η ταχεία απελευθέρωση της πίεσης.

Αφού η ακατέργαστη βιομάζα υποστεί προεπεξεργασία σε διάφορα συστήματα προεπεξεργασίας για την τυποποίησή της, η προεπεξεργασμένη βιομάζα μπορεί στη συνέχεια να υποστεί επεξεργασία στις πλατφόρμες μετατροπής.<sup>35,37</sup>

# 3.4 Αξιολόγηση της βιωσιμότητας του κύκλου ζωής των βιοδιυλιστηρίων

Ένας σημαντικός παράγοντας για τη δημιουργία βιοδιυλιστηρίων είναι η βιωσιμότητα. Είναι ύψιστης σημασίας η αξιολόγηση των βιοδιυλιστηρίων σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής (κατασκευή-λειτουργία-αποξήλωση) σχετικά με την περιβαλλοντική, οικονομική και κοινωνική βιωσιμότητά τους. Για αυτό το λόγο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μεθοδολογία Αξιολόγησης της βιωσιμότητας του κύκλου ζωής (Life Cycle Sustainability Assessment - LCSA). Συνδυάζει καθιερωμένες μεθόδους για την αξιολόγηση περιβαλλοντικών, οικονομικών και κοινωνικών παραμέτρων βιωσιμότητας λαμβάνοντας υπόψη τους πόρους, τη ζήτηση, τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG), τη ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας, το κόστος παραγωγής, την προστιθέμενη αξία και τις κοινωνικές επιπτώσεις στον πληθυσμό, στους εργαζόμενους και στους ενδιαφερόμενους φορείς. Επιπλέον, πρέπει να αξιολογηθούν οι πιθανές συνέπειες λόγω του ανταγωνισμού για τους πόρους τροφής και βιομάζας, οι αλλαγές στη χρήση γης, οι επιπτώσεις στη χρήση και την ποιότητα του νερού, το ισοζύγιο αποθεμάτων άνθρακα και οι επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα.<sup>38</sup>

Οι στρατηγικές εφαρμογής των βιοδιυλιστηρίων αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι και διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην εγκαθίδρυση της ιδέας της βιοοικονομίας για την αειφόρο ανάπτυξη. Στόχος του βιοδιυλιστηρίου είναι μέσω της βιώσιμης και αποδοτικής παραγωγής, να ανακύψουν θετικές συνέπειες σε περιβαλλοντικό, κοινωνικό και οικονομικό επίπεδο. Ιδιαίτερα, είναι εφικτή η αξιοποίηση των αποβλήτων (γεωργικών, αστικών και βιομηχανικών) για την προμήθεια νέων δομικών στοιχείων για την παραγωγή νέων υλικών με καινοτόμα χαρακτηριστικά με απώτερο στόχο τη μείωση των εκπομπών επικίνδυνων προϊόντων και αερίων του θερμοκηπίου. Παράλληλα, η αξιοποίηση της βιομάζας δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών χώρου. <sup>36,38</sup>

# 4 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

## 4.1 Εισαγωγή

Οι πολυεστέρες είναι μια κατηγορία πολυμερών που περιέχουν την εστερική λειτουργική ομάδα στην κύρια αλυσίδα τους. Μπορεί να απαντώνται φυσικά όπως υμενίνη (κουτίνη), σουβερίνη, αλλά κατά κύριο λόγο είναι συνθετικοί και παράγονται μέσω σταδιακού πολυμερισμού. Σήμερα οι πολυεστέρες αποτελούν μία από τις πιο σημαντικές τάξεις συνθετικών πολυμερών και βρίσκουν εφαρμογή με τη μορφή ινών, μεμβρανών, φιαλών, υλικών συσκευασίας, εξαρτημάτων και επιχρισμάτων. <sup>40</sup>

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες υπήρξαν αντικείμενο της ερευνητικής προσπάθειας του Carothers τη δεκαετία του 1930. Το 1941 οι J. R.Whinfield και J. T. Dickson της Calico Pronters Association προχώρησαν στην εφεύρεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), ενός αλειφαρωματικού πολυεστέρα που κυκλοφόρησε στο εμπόριο σε μορφή ινών και φιλμ. Μετέπειτα ακολούθησε η επιτυχής εκμετάλλευση του PET από την ICI, ενώ η DuPont έλαβε άδεια από την ICI για την παραγωγή PET στις Ηνωμένες Πολιτείες.<sup>12,41,42</sup>

# 4.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυεστέρων

Οι κύριες τεχνικές 12,42 που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πολυεστέρων είναι:

1. Πολυεστεροποίηση διόλης με δικαρβοξυλικό οξύ,



 Μετεστεροποίηση διεστέρα, συνήθως διμεθυλεστέρα δικαρβοξυλικού οξέος με διόλη,



Οι δύο πρώτες αυτές μέθοδοι πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως εφαρμόζεται πολυμερισμός σε κατάσταση τήγματος. <sup>42</sup>

3. Αντίδραση διχλωριδίων δικαρβοξυλικών οξέων με διόλη,



Τα χλωρίδια των δικαρβοξυλικών οξέων αντιδρούν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αντίδραση αυτού του τύπου παράγονται πολυανθρακικοί εστέρες και αρωματικοί πολυεστέρες.<sup>42</sup>

4. Πολυεστεροποίηση διόλης με μια δραστική μορφή διακαρβοξυλικών οξέων, όπως ανυδρίτες οξέων,



Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόζεται στην παραγωγή αλκυδικών ρητινών.

Η αντίδραση με ανυδρίτες και χλωρίδια οξέων είναι ταχύτερη και μπορεί να συμβεί με ουσιαστικά μη αναστρέψιμο τρόπο. Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές θεωρούνται ως τα λεγόμενα αντιδραστήρια «υψηλής ενέργειας», δεδομένου ότι συχνά περιλαμβάνουν πρόσθετη ενέργεια που απαιτεί βήματα στην παραγωγή τους και έτσι είναι λιγότερο κατάλληλα για μεγάλης κλίμακας παραγωγή υλικών.<sup>43</sup>

5. Αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος,



Η αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος δε χρησιμοποιείται ιδιαίτερα. Τα πολυμερή αυτής της τάξης παράγονται με αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου που τελικά οδηγεί σε συμπύκνωση του προκύπτοντος υδροξυοξέος.<sup>42</sup>

6. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίων κυκλικών εστέρων και αιθέρων,



Κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις περιλαμβάνει την πυρηνόφιλη προσθήκη στην ομάδα καρβονυλίου. Ο σχηματισμός πολυεστέρα με άμεση εστεροποίηση (αντίδραση μεταξύ οξέος και αλκοόλης) και μετεστεροποίηση είναι σχετικά αργός με κάθε βήμα αντιστρεπτό. Για αυτό, χρησιμοποιούνται όξινοι καταλύτες που συντονίζουν το καρβονυλικό οξυγόνο ενισχύοντας την ηλεκτρονιόφιλη φύση του καρβονυλικού άνθρακα προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης. <sup>42,43</sup>

## 4.3 Κατηγορίες πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες με βάση τη χημική δομή τους:

- α) θερμοπλαστικοί πολυεστέρες,
- β) Θερμοσκληρυνόμενοι (δικτυωμένοι πολυεστέρες),
- γ) πολυ(ανθρακικοί εστέρες). <sup>12,40,42</sup>

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή που ανάλογα με τα μονομερή από τα οποία προέρχονται διακρίνονται σε :

 i) αλειφατικούς, οι οποίοι παράγονται με αντίδραση εστεροποίησης ενός αλειφατικού δικαρβοξυλικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης, ii) αλειφαρωματικούς πολυεστέρες, και παράγονται με αντίδραση αλειφατικού
δικαρβοξυλικού οξέος με μία αρωματική διόλη ή αντίστροφα, ενός αρωματικού
δικαρβοξυλικού οξέος με μία αλειφατική διόλη,

iii) πλήρως αρωματικούς πολυεστέρες. Οι πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες προέρχονται από αντίδραση εστεροποίησης ενός αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος και μιας αρωματική διόλης.

#### 4.4 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Η δομή των θερμοσκληρυνόμενων πολυεστέρων είναι ένα εξαιρετικά διασυνδεδεμένο σύστημα στο οποίο η πυκνότητα του δικτύου εξαρτάται από τις διαθέσιμες θέσεις διακλάδωσης, είτε μέσω πολλαπλών λειτουργικών ομάδων είτε μέσω ακορεστότητας. Οι δικτυωμένοι πολυεστέρες στο εμπόριο αναφέρονται με το όνομα πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και μπορούν να ταξινομηθούν σε: α) κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες και β) ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες. <sup>42,44</sup>

Οι κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες παράγονται από μονομερή που έχουν περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες και επομένως η δημιουργία σταυροδεσμών λαμβάνει χώρα κατά την αντίδραση πολυεστεροποίησης. <sup>42</sup> Χρησιμοποιούνται κυρίως ως χρώματα ή βερνίκια από τη βιομηχανία επιστρώσεων. Τα συνήθη αντιδρώντα για τις κορεσμένες αλκυδικές ρητίνες είναι μια πολυόλη και ένα οξύ ή ανυδρίτης, ενώ οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες βασίζονται σε φθαλικό ανυδρίτη, γλυκερόλη και μονοκαρβοξυλικά οξέα (glyptal). Η γλυπτάλη, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως ως συγκολλητικό ή τροποποιημένη με φυσικά ή συνθετικά έλαια για επιχρίσματα, σχηματίζεται με την αντίδραση γλυκερόλης και φθαλικού ανυδρίτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 9-13. Η αντίδραση αφήνεται να συνεχιστεί έως ότου ληφθεί ένα παχύρρευστο υγρό, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μεταφερθεί σε καλούπι για περαιτέρω ανάπτυξη δικτύου (σκλήρυνση).



Εικόνα 4.1: Σχηματισμός ρητίνης γλυπτάλης. 46

Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως το συστατικό της μήτρας των σύνθετων υλικών από υαλοβάμβακα και παράγονται από διδραστικά μονομερή, ένα εκ των οποίων έχει διπλό δεσμό. Οι σταυροδεσμοί στην περίπτωση αυτή σχηματίζονται με ανόρθωση των διπλών δεσμών.<sup>42</sup> Πιο συγκεκριμένα, οι θερμοσκληρυνόμενοι αυτοί πολυεστέρες μπορούν να ληφθούν με συμπολυμερισμό τόσο κορεσμένων οξέων (π.χ. φθαλικού ανυδρίτη) όσο και ακόρεστων οξέων (π.χ. μηλεϊνικού ανυδρίτη) με μια διόλη, όπως η προπυλενογλυκόλη ή η διαιθυλενογλυκόλη, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 9-15. 43,45

Μετά την αρχική πολυσυμπύκνωση με διόλη σε μοριακό βάρος 1.000-5.000, η αντίδραση διακόπτεται, το υψηλό ιξώδες μειώνεται με αραίωση με ακόρεστο μονομερές (π.χ. στυρόλιο) και η ρητίνη αναμιγνύεται με ίνες γυαλιού ή άλλα ενισχυτικά υλικά. Έπειτα, ακολουθεί θερμική σκλήρυνση παρουσία υπεροξειδίων ή άλλων πηγών ελευθέρων ριζών στις θέσεις διπλού δεσμού του προπολυμερούς αποδίδοντας ένα εξαιρετικά διασυνδεδεμένο δίκτυο. Η ενσωμάτωση του κορεσμένου οξέος χρησιμεύει στη μείωση της πυκνότητας των σταυροδεσμών και κατά συνέπεια της ευθραυστότητας της ρητίνης.



Εικόνα 4.2: Σχηματισμός μιας ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης. 45

## 4.5 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) – Polycarbonates (PC)

Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) είναι πολυεστέρες του ασταθούς ανθρακικού οξέος και έχουν ανθρακικούς δεσμούς (-O-(C=O)-O-). Αρχικά παράχθηκαν από την αντίδραση του φωσγενίου [COCl<sub>2</sub>] με τη δισφαινόλη Α (BPA) και, ως εκ τούτου, ονομάζονται πολυ(ανθρακικοί εστέρες δισφαινόλης-Α). Το φωσγένιο μπορεί να αντικατασταθεί από τον ανθρακικό διφαινυλεστέρα, ενώ η BPA παραμένει η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φαινόλη. Οι PC συνδυάζουν υψηλή αντοχή σε αυξημένες θερμοκρασίες, υψηλή αντοχή σε κρούση και διαύγεια, διατηρώντας ικανοποιητικά τις ιδιότητές τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χημικά είναι ανθεκτικά στα αραιά οξέα αλλά προσβάλλονται έντονα από αλκάλια και βάσεις όπως οι αμίνες. Διαθέτουν υψηλή διαπερατότητα τόσο στους υδρατμούς όσο και στα αέρια και πρέπει να επιστρωθούν εάν απαιτούνται αξιόλογες ιδιότητες φραγμού. Ενώ οι PC μπορούν να προσανατολιστούν, δεν υπάρχει μείωση της διαπερατότητας, αν και η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται. <sup>41</sup>



Εικόνα 4.3: Αντίδραση παραγωγής πολυ(ανθρακικών εστέρων).

# 4.6 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) - ΡΕΤ

#### 4.6.1 Ιδιότητες και εφαρμογές του ΡΕΤ

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET ή PETE) είναι ένας θερμοπλαστικός ημιαρωματικός πολυεστέρας με Tm=267°C και Tg μεταξύ 67°C και 80°C που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ποικίλες εφαρμογές. Παρουσιάζει καλή σταθερότητα διαστάσεων, αντοχή σε χτυπήματα, στην υγρασία, στις αλκοόλες και στους διαλύτες. Πρωταγωνιστεί στην αγορά πλαστικών, αλλά λόγω της πολύ πιο αργής αποικοδομησιμότητάς του δημιουργεί σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα.



Poly(ethylene terephthalate) - PET

Εικόνα 4.4: Η χημική δομή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)-ΡΕΤ.

Ο πολυεστέρας, PET, χρησιμοποιείται στην παραγωγή φιαλών, ταινιών, φύλλων, μεμβρανών και ινών. Εξαιτίας του εξαιρετικού φραγμού στο O2 και στο CO2, το PET χρησιμοποιείται για παραγωγή φιαλών για τη συσκευασία τροφίμων, όπως αναψυκτικών, νερού, ελαίων, γάλακτος και αλκοολούχων ποτών. Με ταχεία ψύξη παράγεται ένα πιο άμορφο υλικό από το οποίο κατασκευάζεται διαφανές φιλμ. Έτσι, ο πολυεστέρας γρησιμοποιείται σε μαγνητικές ταινίες εγγραφής, βιντεοταινίες, φωτογραφικά φιλμ και πλάκες ακτινογραφίας, αλλά και μόνωση πυκνωτών και άλλες χρήσεις. Οι ίνες παράγονται εάν το προϊόν ωθείται μέσω μιας μικρής οπής. Με εφαρμογή τάσης, καθώς ο πολυεστέρας αναδύεται από την οπή, οι πολυμερικές αλυσίδες ευθυγραμμίζονται, δίνοντας στις ίνες πρόσθετη αντοχή προς την κατεύθυνση του τραβήγματος. Επίσης, το PET χρησιμοποιείται για την παραγωγή με έγχυση (injection) μηγανολογικών εξαρτημάτων με αντοχή σε σημαντικές μηχανικές καταπονήσεις, όπως βίδες, παξιμάδια, ροδέλες, γρανάζια κ.ά. Το ΡΕΤ είναι ένα από τα πλέον ανακυκλώσιμα θερμοπλαστικά και έχει τον αριθμό "1" ως σύμβολο ανακύκλωσης. Για την υποβοήθηση της υποβάθμισης του ΡΕΤ περιλαμβάνονται πρόσθετα, ωστόσο, καθίσταται δυσκολότερη η έτοιμη ανακύκλωση και η παρουσία αυτών των προσθέτων περιορίζει τον αριθμό των φορών που μπορεί να ανακυκλωθεί το PET. Αν και το ανακυκλωμένο ΡΕΤ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για φιάλες ποτών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή άλλων προϊόντων, όπως μονωτικές πλάκες, ή μπορεί να διασπαστεί θερμικά ή χημικά στα μονομερή του, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον πολυμερισμό πρωτογενούς ρητίνης. 41,43,45

#### 4.6.2 Σύνθεση του ΡΕΤ

Η βιομηχανική σύνθεση του ΡΕΤ μπορεί να λάβει χώρα με δύο διαφορετικούς τρόπους αναφορικά με τα χρησιμοποιούμενα μονομερή. Στον πρώτο τρόπο παραγωγής που αποτελεί και την παραδοσιακή μέθοδο, ως μονομερή χρησιμοποιούνται η αιθυλενογλυκόλη (ethylene glycol-EG) και ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (dimethyl terephthalate - DMT) με παραπροϊόν τη μεθανόλη. Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει την αντίδραση του τερεφθαλικού οξέος (terephthalic acid-TPA/PTA) με την αιθυλενογλυκόλη, με ταυτόχρονη παραγωγή νερού.<sup>12,47</sup>



Εικόνα 4.5: Μέθοδοι παραγωγής του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)-ΡΕΤ μέσω του τερεφθαλικού οξέος και του διμεθυλεστέρα του.

Η παραδοσιακή διαδρομή για τη σύνθεση του εμπορικού ΡΕΤ περιλαμβάνει δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση του διμεθυλεστέρα με περίσσια αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασίες κοντά στους 200°C (150-200 °C), ενώ ως καταλύτες χρησιμοποιούνται οξικά άλατα μετάλλων, όπως οξικός ψευδάργυρος ή οξικό μαγγάνιο. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απομακρύνεται συνεχώς μεθανόλη και παράγεται τερεφθαλικός δις-(υδροξυαιθυλέστερας) [bis(hydroxyethyl terephthalate) (BHET)] και ολιγομερή του ΡΕΤ (n=1-4). Στο δεύτερο στάδιο της εστεροποίησης, χρησιμοποιείται συνήθως τριοξείδιο του αντιμονίου Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως καταλύτης και η αύξηση της θερμοκρασίας (κοντά στους 300 °C) οδηγεί στο σχηματισμό ΡΕΤ υψηλού μοριακού βάρους, ενώ η αιθυλενογλυκόλη αποστάζεται με τη βοήθεια κενού.<sup>12,45</sup>



Διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος (DMT)



Τερεφθαλικός δισ(υδροξυ αιθυλέστερας) (BHET)



Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)]

Εικόνα 4.6: Η παραδοσιακή εμπορική μέθοδος παραγωγής του ΡΕΤ με τη χρήση του τερεφθαλικού διμεθυλεστέρα.<sup>12</sup>

Στο παρελθόν, κυριαρχούσε η παραγωγή του ΡΕΤ με τη χρήση του διμεθυλεστέρα, καθώς έχει χαμηλότερο σημείο τήξης, μεγαλύτερη διαλυτότητα στη γλυκόλη του εστέρα και καθαρίζεται ευκολότερα από το οξύ με την εφαρμογή ανακρυστάλλωσης ή και με απόσταξη. Ωστόσο, σήμερα τα προβλήματα αυτά έχουν περιοριστεί αρκετά και η απευθείας εστεροποίηση του TPA με την EG για τη σύνθεση PET κερδίζει συνεχώς έδαφος παράγοντας πολυεστέρες καλύτερης ποιότητας με μικρότερη περιεκτικότητα σε καρβοξυλικές ακραίες ομάδες.<sup>12,47</sup>

### 4.7 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) - PPT

Ένας άλλος σημαντικός πολυεστέρας που προέρχεται από ορυκτούς πόρους είναι ο πολυ(τερεφθαλικός τριμεθυλενεστέρας) - (PTT) ή πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) - (PPT) (ή 3GT). Είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση τήγματος 1,3-προπανοδιόλης (PDO) είτε με τερεφθαλικό οξύ (TPA) είτε με το διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος (DMT). Αν και ήταν ένας από τους τρεις πολυεστέρες που συντέθηκαν για πρώτη φορά από τους Whinfield και Dickson το 1941, η εμπορευματοποίηση του ξεκίνησε το 1998, επειδή η 1,3-προπανοδιόλη ήταν πολύ ακριβή και ήταν διαθέσιμη μόνο ως μικρού όγκου εκλεκτική χημική ουσία. Είναι από 45 °C-65 °C και σημείο τήξης Tm=228 °C. <sup>48,49</sup>

Οι περισσότερες από τις εφαρμογές του πολυεστέρα μέχρι σήμερα έχουν επικεντρωθεί σε εφαρμογές κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και ινών χαλιών, επειδή το PTT έχει ένα συνδυασμό πολλών ιδιοτήτων ιδιαίτερα κατάλληλων για αυτές τις εφαρμογές. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν νήματα σε βούρτσες, μεμβράνες καλύτερων χαρακτηριστικών από το PET, θερμοπλαστικά μηχανικής και χυτά προϊόντα.<sup>48,49</sup>

# 5 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΣΕ ΦΟΥΡΑΝΙΚΑ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΦΟΥΡΑΝΙΟΥ

# 5.1 Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και Φουρφουράλη (FF)

Τα φουρανικά μονομερή έχουν βιώσιμο χαρακτήρα, καθώς προέρχονται από ευρέως διαθέσιμους ανανεώσιμους πόρους και μπορούν να οδηγήσουν στην παρασκευή υλικών με πρωτότυπες ιδιότητες, που συνδέονται με τη φύση του ετεροκυκλικού φουρανικού δακτυλίου και προσομοιάζουν σε μεγάλο βαθμό τα αντίστοιχα υλικά ορυκτής προέλευσης. Έτσι, τα τελευταία χρόνια υπάρχει τεράστιο ενδιαφέρον για τα **φουρανικά πολυμερή** σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο.<sup>50</sup>

Ο μεγαλύτερος αριθμός φουρανικών μονομερών παρασκευάζονται από δύο παράγωγα φουρανίου πρώτης γενιάς, την 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (Hydroxymethylfurfural-HMF) και την φουρφουράλη (Furfural-FF) που αποτελούν και παρασκευάζονται εύκολα σημαντικά χημικά προϊόντα πλατφόρμας από πολυσακχαρίτες ή σάκχαρα που φέρουν αντίστοιχα πεντόζη και εξόζη. Αρχικά, η καταλυόμενη από οξύ υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης οδηγεί στα αντίστοιχα μονομερή υδατανθράκων γλυκόζη και ξυλόζη. Έπειτα, η παραγωγή των προιόντων αφυδάτωσης HMF και FF βασίζεται στην επεξεργασία της γλυκόζης και της ξυλόζης υπό όξινες συνθήκες. (Εικόνα 5.1) 50-52



Εικόνα 5.1: Οδοί για την παραγωγή 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (HMF) και φουρφουράλης (FF) από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. <sup>26</sup>

Η σύνθεση των ΗΜF και FF από υδατάνθρακες είναι γνωστή εδώ και πολλά χρόνια. Η FF λόγω της σχετικά εύκολης παρασκευής με απόσταξη, παρήχθη εμπορικά ήδη το 1923 και σήμερα η παγκόσμια παραγωγή της έχει παγιωθεί πλήρως και εκτιμάται σε περίπου 250.000 τόνους ανά έτος. Η ΗΜF, αντίθετα, μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε λεβουλινικό οξύ και μυρμηκικό οξύ μέσω αντίδρασης επανυδάτωσης και έτσι η παραγωγή της παρουσιάζει προβλήματα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί σε μεγάλο βαθμό με τη μετάβαση σε μη υδατικούς διαλύτες, ωστόσο, δεδομένου ότι οι διεργασίες κλασμάτωσης της βιομάζας χρησιμοποιούν κυρίως νερό, η απομάκρυνσή του είναι ενεργοβόρα. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου και την ανάπτυξη βελτιωμένων βιομηχανικών διεργασιών για την παραγωγή της, τα προβλήματα αυτά περιορίζονται και η ΗΜF, που κυριαρχεί στις μελέτες για την αξιοποίησή της σε σχέση με τη φουρφουράλη, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μόριο πλατφόρμας προερχόμενο από μόνο-, ολίγο- ή πολυσακχαρίτες, που μπορεί να οδηγήσει σε πληθώρα μονομερών, εκλεκτών χημικών ουσιών και σε συστατικά καυσίμων.<sup>26,50</sup>

Δύο κύριες στρατηγικές είναι δυνατές για την παραγωγή πολυμερών από αυτές τις δομικές μονάδες με βάση το φουράνιο. Η πρώτη, βασίζεται σε δομές που προέρχονται από τη φουρφουράλη με την προσθήκη διαφόρων βινυλικών τμημάτων και ακρυλικών ή οξιρανικών ομάδων στον ετεροκυκλικό δακτύλιο και αναφέρεται σε τμήματα που είναι επιρρεπή στον αλυσιδωτό πολυμερισμό ή συμπολυμερισμό. Συνεπώς, η φουρφουράλη αποτελεί σημαντικό μόριο πλατφόρμας για την παρασκευή ακόρεστων φουρανικών ενώσεων. <sup>51,52</sup>

Η δεύτερη, αφορά μόρια για μηχανισμούς σταδιακής ανάπτυξης, δηλαδή στηρίζεται στη δυνατότητα μετατροπής της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης σε μονομερή με δύο λειτουργικές ομάδες που προκύπτουν μέσω της εισαγωγής, μεταξύ άλλων, καρβοξυ-, υδροξυλικών, αμινο- ή ισοκυανικών λειτουργικών ομάδων. Η ΗΜF δεν είναι επαρκώς σταθερή για να αποθηκευτεί και οι πρόσφατες στρατηγικές παραγωγής προβλέπουν την επί τόπου οξείδωσή της προς την αντίστοιχη διαλδεΰδη ή διοξύ, δύο αρκετά σταθερές κρυσταλλικές ενώσεις. Έτσι, μέσω πολυσυμπύκνωσης είναι δυνατόν να συντεθούν πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες και άλλα πολυμερή από πρόδρομες ουσίες που βασίζονται σε φυτικούς ανανεώσιμους πόρους.<sup>51,52</sup>

Η κύρια αιτία που η ΗΜΕ έχει λάβει σημαντική προσοχή, αποτελεί το προϊόν οξείδωσής της, το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), που μπορεί να υποκαταστήσει το τερεφθαλικό (TPA) και το ισοφθαλικό οξύ. Η AVA Biochem BSL AG ξεκίνησε την πρώτη βιομηχανική μονάδα παραγωγής HMF το 2013 με μικρή δυναμικότητα 20 τόνων ανά έτος.<sup>26</sup>

## 5.2 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-Furandicarboxylic acid - FDCA)

Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) είναι ένα μέλος της οικογένειας των φουρανίων και έχει μεγάλες δυνατότητες ως μονομερές για τη σύνθεση πολυεστέρων, πολυουρεθανών, πολυαμιδίων, πολυιμιδίων και πολυεστερικών πολυολών. Το FDCA έχει πολλούς λόγους που εξηγούν την αυξανόμενη επιρροή του στον χώρο των πολυμερών, με το βιώσιμο χαρακτήρα του να είναι ο κυριότερος. Το FDCA είναι βιοπροερχόμενο και μπορεί να σχηματιστεί από C-6 σάκχαρα και πολυσακχαρίτες με C-5 γλυκοζιτικές 5μονάδες. Η κύρια οδός παραγωγής του είναι n οξείδωση της υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (HMF), η οποία παράγεται από λιγνοκυτταρίνη ή φρουκτόζη. Η ταχεία ανάπτυξη μεθόδων για την εκμετάλλευση της ανανεώσιμης βιομάζας έχει οδηγήσει μεγάλες εταιρείες της χημικής βιομηχανίας, όπως η Avantium, η DuPont και η BASF να ασχοληθούν με τη μαζική παραγωγή FDCA. Η Avantium ανακοίνωσε την ανακάλυψη μιας φθηνής μεθόδου για την παραγωγή FDCA από σάκχαρα με την Cargill που είναι από τους μεγαλύτερους παρόχους ακατέργαστων υλικών βιολογικής προέλευσης να την προμηθεύει με πρώτη ύλη βασισμένη σε άμυλο για τη λειτουργία της πιλοτικής της μονάδας. Η σύνθεση του FDCA διευκολύνεται το τελευταίο διάστημα, καθώς ξεπερνιούνται ορισμένα τεχνικά εμπόδια στην ανάπτυξη αποτελεσματικών και επιλεκτικών μεθόδων παρασκευής της ΗΜΕ. Το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς 2,5φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος αντιπροσώπευε 483 εκατομμύρια δολάρια το 2021 και εκτιμάται ότι μέχρι το 2030 θα επιτευχθεί μέγεθος αγοράς 1.022 εκατομμυρίων δολαρίων. 53-55

#### 5.3 Παραγωγή FDCA μέσω οξείδωσης της 5-HMF

Λόγω των μεγάλων δυνατοτήτων του FDCA, η παρασκευή του μέσω της οξείδωσης της HMF (και των παραγώγων) έχει τύχει σημαντικής προσοχής τα τελευταία χρόνια. Έχουν μελετηθεί ποικίλα καταλυτικά συστήματα και μέθοδοι για την αντίδραση οξείδωσης της HMF προς FDCA που στην πραγματικότητα είναι μια σειρά από στάδια οξείδωσης, τα οποία ανάλογα με τη φύση του καταλύτη προκύπτει διαφορετική πορεία (Εικόνα 5.2). Για παράδειγμα, η αρχική οξείδωση της αλδεϋδομάδας δίνει 5υδροξυμεθυλο-2-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ (HMFCA), ενώ η αρχική οξείδωση της αλκοόλης οδηγεί σε 2,5-διφορμυλοφουράνιο (DFF). Η περαιτέρω οξείδωση αυτών των προϊόντων θα οδηγήσει αρχικά σε 5-φορμυλο-2-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ (FFCA) και τελικά σε 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA). Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ομοιογενών μεταλλικών αλάτων, με τη χρήση ενζύμων ή με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών που υποστηρίζονται και ηλεκτροχημικά.<sup>26</sup>



Εικόνα 5.2: Οξείδωση της HMF σε FDCA.  $^{26}$ 

# 5.4 Σύγκριση 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) με το τερεφθαλικό οξύ

Το κυριότερο πλεονέκτημά του FDCA, ωστόσο, εκτός από την πράσινη προέλευση του είναι η δομική του ομοιότητα με το τερεφθαλικό οξύ και το FDCA έχει θεωρηθεί και μελετάται ως υποκατάστατο του τερεφθαλικού οξέος. Το τερεφθαλικό οξύ βασίζεται σε ορυκτούς πόρους και χρησιμοποιείται κυρίως στη σύνθεση μεγάλης κλίμακας πολυεστέρων (π.χ. PET) και πολυαμιδίων (π.χ. πολυ(φθαλαμίδια), αραμίδια), τα οποία χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και περιέκτες αναψυκτικών. Η αναζήτηση ενός αντίστοιχου του τερεφθαλικού οξέος από ανανεώσιμες πηγές είναι καίρια λόγω της σπουδαιότητας των βιοπλαστικών. Η αγορά του TPA υπερβαίνει τους 50.000 κιλοτόνους ετησίως, γεγονός που καταδεικνύει τις μεγάλες δυνατότητες αντικατάστασης από FDCA που προέρχεται από βιομάζα. <sup>54</sup>

Η δυσκαμψία του πενταμελούς δακτυλίου του FDCA ενισγύει τις θερμομηγανικές ιδιότητες των πολυμερών που μπορούν να προκύψουν και διακρίνεται από άλλα βιομονομερή. Παρόλο που η δυσκαμψία των δακτυλίων στο FDCA και στο TPA προσδίδει κοινά χαρακτηριστικά, υπάρχουν αποκλίσεις στο μέγεθος, τη γεωμετρία και την πολικότητα μεταξύ βενζολικού και φουρανικού δακτυλίου καθιστώντας διαφορές στις μακροοικονομικές επιδόσεις των πολυεστέρων που βασίζονται σε αυτά. Αρχικά, η διατομική απόσταση μεταξύ των καρβοξυλομάδων στο FDCA είναι 4,830 Å, ενώ στο TPA, είναι 5,731 Å . Επίσης, ενώ το τερεφθαλικό οξύ παρουσιάζει γραμμική δομή, τα άτομα άνθρακα των καρβοξυλικών ομάδων είναι μη γραμμικά στο FDCA με γωνία 129,4° (η γωνία μεταξύ των καρβονυλίων και του φουρανικού δακτυλίου). Η δομή του μαζί με την πολικότητα που προσδίδεται από το άτομο του οξυγόνου, κάνουν πιο δύσκολη την αναστροφή του φουρανικού δακτυλίου συγκριτικά με τον βενζολικό. Αυτές οι αποκλίσεις παράγουν ένα «φαινόμενο πεταλούδας» που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μακροαποδόσεις των φουρανικών πολυεστέρων συγκριτικά με τους αντίστοιχους τερεφθαλικούς με αποτέλεσμα να υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις θερμομηχανικές, φραγμού και αντιυπεριώδους ακτινοβολίας ιδιότητες. 53,56

### 5.5 Πολυεστέρες του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος

#### 5.5.1 Ιδιότητες φουρανοϊκών πολυεστέρων

Οι φουρανοϊκοί ή πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) [Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate's) ή poly(alkylene furanoates)-PAFs], είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, γενικά μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους. Οı πολυεστέρες αυτοί προέρχονται από 2.5το φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και μελετώνται ευρέως λόγω της μεγάλης κλίμακας εφαρμογής τους και του βιώσιμου χαρακτήρα τους. Επιδεικνύουν εξαιρετικές θερμικές, μηχανικές και ιδιότητες φραγμού αερίων και σε πολλές περιπτώσεις ανώτερες από τους αντίστοιχους τερεφθαλικούς πολυεστέρες. Παρουσιάζουν υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, μέτριες θερμοκρασίες τήξης και αργή κρυστάλλωση, πολύ πιο αργή συγκριτικά με τους τερεφθαλικούς πολυεστέρες λόγω της μη γραμμικότητας και του μόνιμου διπόλου στο FDCA. Επιπλέον, παρουσιάζουν πολλαπλές τήξεις, κυρίως λόγω της ανακρυστάλλωσης και της τελικής τήξης. Κατά συνέπεια, θεωρούνται τα πιο αξιόπιστα alter ego των πολυεστέρων με βάση το τερεφθαλικό οξύ. Μεταξύ των PAFs, αυτοί που έχουν προσελκύσει περισσότερο το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας βιοπλαστικών είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PEF), ή πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός τριμεθυλενεστέρας) (PTF), ο πολυ(2,5- φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (PCHDMF).<sup>57–59</sup>



Εικόνα 5.3: Η ταξινόμηση με βάση την προέλευση και το τέλος ζωής και η δομή των πολυ(2,5φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων)-PAFs.

#### 5.5.2 Συνθετικές οδοί φουρανοϊκών πολυεστέρων

Η παραγωγή των φουρανικών πολυεστέρων μπορεί να συμβεί μέσω τριών κυρίως μεθόδων: με πολυμερισμό τήγματος, με εστεροποίηση διαλύματος και πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (Ring Opening Polymerization-ROP). Με βάση τα αρχικά υλικά ο πολυμερισμός τήγματος μπορεί να χωριστεί περαιτέρω σε δύο μεθόδους, δηλαδή απευθείας εστεροποίηση με FDCA ή μετεστεροποίηση με χρήση του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (DMFD). Βιομηχανικά ευνοείται η άμεση εστεροποίηση για την αποφυγή ενός πρόσθετου σταδίου εστεροποίησης, ενώ η μετεστεροποίηση προτιμάται στην εργαστηριακή σύνθεση για την παραγωγή πολυεστέρων με νέες δομές.<sup>53</sup>

Ο πολυμερισμός διαλύματος, είχε δοκιμαστεί στην πρώιμη διερεύνηση της σύνθεσης φουρανικών πολυεστέρων, αλλά απαιτούσε πολλαπλά στάδια απομόνωσης και καθαρισμού και τελικά οδήγησε σε χαμηλή απόδοση και χαμηλό μοριακό βάρος. Ωστόσο, ο πολυμερισμός διαλύματος είναι μια επιλογή, λαμβάνοντας υπόψη ότι μερικές φορές το σημείο τήξης του προϊόντος είναι πολύ υψηλό. Μέσω ROP, που αποτελεί την κύρια μέθοδο βιομηχανικής παραγωγής PLA, έχουν συντεθεί πολυεστέρες από κυκλικούς εστέρες ή ανυδρίτες.<sup>53</sup>

Η πρώτη αναφορά σύνθεσης φουρανικών πολυεστέρων χρονολογείται από το 1946, όταν η Celanese Corporation of America ζήτησε αίτηση διπλώματος ευρεσιτεχνίας για τη σύνθεση PEF με μετεστεροποίηση FDCA. Στη συνέχεια, με πολλές έρευνες και αφοσίωση στη σύνθεση πολυεστέρα με βάση το FDCA, οι έρευνες απέκτησαν δυναμική γύρω στο 2010.<sup>53</sup>

### 5.6 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)

Από την οικογένεια των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων), ξεχωρίζει ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), που παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τον εμπορικά κυρίαρχο πολυεστέρα PET, αποτελώντας το ετεροκυκλικό ανάλογό του. Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF) είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας βιολογικής προέλευσης με ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο ως υποκατάστατο του PET σε ορισμένες εφαρμογές.<sup>50,60</sup>



Εικόνα 5.4: Χημική δομή του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα)-(PEF).

Το ενδιαφέρον για το PEF σε ακαδημαϊκό και εμπορικό επίπεδο είναι πολύ μεγάλο κυρίως λόγω της ενισχυμένης βιωσιμότητάς του, των εγγενώς υψηλότερων ιδιοτήτων φραγμού, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και του μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με το PET για άμορφα υλικά. Αυτός ο πολυεστέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συσκευασίες, ίνες, φιλμ και θερμοδιαμορφωμένα αντικείμενα, αλλά το επίκεντρο εστιάζεται γύρω από την εφαρμογή του στη συσκευασία τροφίμων και στις φιάλες αναψυκτικών.<sup>59</sup> Ο κύριος σκοπός ήταν η σύνθεση ενός πολυεστέρα που θα προέρχεται εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πηγές και θα μπορέσει να αποτελέσει εναλλακτικό βιώσιμο υλικό του PET, καθώς θα μπορούσε να εμφανίζει παρόμοιες και ανώτερες ιδιότητες με τον αντίστοιχο πολυεστέρα που προέρχεται από ορυκτούς πόρους, ώστε να μπορέσει να τον πλαισιώσει στην παραγωγή και σε βάθος χρόνου να μπορέσει να τον αντικαταστήσει. Το PEF δεν είναι βιοδιασπώμενο αλλά είναι ανακυκλώσιμο στο ρεύμα PET.

#### 5.6.1 Σύνθεση του PEF

Αρχικά, σάκχαρα, όπως η φρουκτόζη ή η γλυκόζη μέσω αντιδράσεων με οξέα και αφυδάτωση μπορούν να μετατραπούν σε 5-υδροξυμεθυλική φουρφουράλη (HMF) και με οξείδωσή της να ληφθεί το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA).<sup>60</sup>

Η σύνθεση του PEF, όπως και για τους άλλους πολυεστέρες, είναι ένας πολυμερισμός σταδιακής ανάπτυξης που μπορεί να προχωρήσει μέσω δύο οδών, δηλαδή, της άμεσης εστεροποίησης με FDCA ή της μετεστεροποίησης με χρήση 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα. Η απευθείας εστεροποίηση καταλύεται εγγενώς από τις καρβοξυλικές ομάδες του FDCA, ενώ για την αύξηση του ρυθμού μετεστεροποίησης χρησιμοποιείται συχνά ένας καταλύτης τιτανίου. Και τα δύο μονοπάτια οδηγούν στο σχηματισμό δις(υδροξυαιθυλ)-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (BHEF). Έπειτα, πραγματοποιείται πολυσυμπύκνωση του BHEF μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης στη φάση τήγματος, συχνά καταλυόμενη από Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την παραγωγή του PEF. Προκειμένου να αυξηθεί το μοριακό βάρος του PEF, για να είναι κατάλληλο για μηχανολογικές εφαρμογές είναι αναγκαία η εφαρμογή ενός πρόσθετου σταδίου πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization-SSP).  $^{25,56,60}$ 

Είναι σημαντικό ότι τόσο οι αντιδράσεις πολυμερισμού, όσο και οι αντιδράσεις οξείδωσης είναι ανάλογες με τις βιομηχανικές διεργασίες για την παραγωγή ΡΕΤ και η δυνατότητα χρήσης της υπάρχουσας υποδομής θα μπορούσε να επιταχύνει την αξιοποίηση και παραγωγή του βιοπροερχόμενου ΡΕΓ. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από επιστημονικές μελέτες έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε πιλοτική και επερχόμενη βιομηχανική παραγωγή του ΡΕΓ. Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζεται το σχέδιο της Avantium για την παραγωγή ΡΕΓ από FDCA που προέρχεται από φρουκτόζη.<sup>25</sup>



Εικόνα 5.5: Διαδικασία παραγωγής PEF από την Avantium.<sup>25</sup>

#### 5.6.2 Ιδιότητες PEF

Η αρχή έγινε το 2008, όπου αναφέρθηκαν κάποιες αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με το PEF και των γνωστών σήμερα πολυμερισμών του. Το 2009, οι Gandini et.al.<sup>61</sup> ανέφεραν μια πρωτοποριακή εργασία στην οποία χρησιμοποιήθηκε μια ποικιλία μεθόδων για τη σύνθεση του PEF. Περίπου την ίδια εποχή έγιναν ευρέως γνωστές οι θερμικές ιδιότητες του PEF και ακολούθησαν κι άλλες μελέτες, αυξάνοντας την επιστημονική κατανόηση των

φυσικών ιδιοτήτων του καταδεικνύοντας την καλή θερμομηχανική συμπεριφορά του και τις εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού.<sup>25,53</sup>

Ο χαρακτηρισμός του PEF γίνεται με την αξιολόγηση των θερμικών ιδιοτήτων (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωση, θερμοκρασία τήξης, θερμοκρασία αποικοδόμησης), με διεργασίες κρυστάλλωσης σε ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες, με τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού σε O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκρισή του με το PET.<sup>50</sup>

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg) μετρήθηκε στους 80 °C, υψηλότερη από εκείνη του PET (75 °C) και η θερμοκρασία τήξης (Tm) βρέθηκε κοντά στους 210 °C, πολύ χαμηλότερη από εκείνη του PET ( $\approx 260$  °C). Η θερμοκρασία αποικοδόμησης του PEF είναι περίπου 300 °C και οδηγεί σε σχάση δεσμών β-υδρογόνου. Η κινητική κρυστάλλωσης του PEF είναι χαμηλότερη από εκείνη του PET.<sup>25,53,56</sup>

Επίσης, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του PEF και βρέθηκε ένα μέτρο εφελκυσμού 2100 MPa και αντοχή σε εφελκυσμό της τάξης των 66,7 MPa, κοντινές τιμές με εκείνες του PET (2000 MPa και 45 MPa). Η ευθραυστότητα και η ακαμψία του PEF έχουν ως αποτέλεσμα περίπου 4% επιμήκυνση κατά τη θραύση.<sup>53</sup>

Παράλληλα, η μελέτη των ιδιοτήτων φραγμού του PEF οδήγησε σε αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Το άμορφο PEF παρουσιάζει 11-πλάσια μείωση της διαπερατότητας σε οξυγόνο, μείωση κατά 19 φορές στη διαπερατότητα διοξειδίου του άνθρακα και μείωση κατά 2,8 φορές στη διαπερατότητα του νερού σε σύγκριση με το άμορφο PET. <sup>53,56,58</sup>

Τέλος, το άμορφο PEF παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ( $\rho = 1,4299 \text{ g/cm}^3$ ) σε σχέση με αυτή του PET (1,3346 g/cm<sup>3</sup>). <sup>58</sup>

#### 5.6.3 Ιδιότητες του PEF συγκριτικά με το PET

Οι φουρανικοί και οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν ομοιότητες στις δομές τους, καθώς βασίζονται σε FDCA και TA, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι κύριες διαφορές μεταξύ τους έγκεινται στο μέγεθος των δακτυλίων, τη γεωμετρία και την πολικότητα του φουρανικού και του βενζολικού δακτυλίου όπως παρουσιάστηκε πιο πάνω και ως εκ τούτου έχουν αντίκτυπο στις διαφορετικές ιδιότητες του PEF και του PET. <sup>56,58</sup>

Η μείωση του συντελεστή διάχυσης και διαπερατότητας του PEF σε αέρια συγκριτικά με το PET, έχει αποδοθεί σε μειωμένη κινητικότητα της αλυσίδας του PEF που σχετίζεται με τη χαμηλότερη γωνία δεσμού των καρβοξυλικών ομάδων του φουρανικού δακτυλίου σε σύγκριση με τη γραμμική διάταξη στον βενζολικό δακτύλιο. <sup>53,56,58,59</sup>

Οι βελτιωμένες ιδιότητες του PEF αναφέρθηκαν σε μια εργασία των Burgess et al. και αποδόθηκαν στη διαφορετική δυσκαμψία και τις διαδικασίες κίνησης των αρωματικών δακτυλίων που υπάρχουν στη δομή του PEF.<sup>59</sup> Ενώ τόσο οι κινήσεις αναστροφής του φαινολικού δακτυλίου όσο και οι κινήσεις καρβονυλίου συμβάλλουν στη συμπεριφορά χαλάρωσης του PET, η κίνηση αναστροφής του δακτυλίου στο PEF παρεμποδίζεται έντονα κατά τρόπο ώστε μόνο οι κινήσεις καρβονυλίου και οι μικρής κλίμακας συνεργατικές κινήσεις του φουρανικού δακτυλίου πιστεύεται ότι συμβάλλουν στη συμπεριφορά χαλάρωσης του PEF. Επιπλέον, η πραγματική αναστροφή του δακτυλίου φουρανίου στο PEF παρεμποδίζεται από τον μη γραμμικό άξονα περιστροφής του δακτυλίου φουρανίου σε συνδυασμό με την πολικότητα του δακτυλίου.<sup>59</sup> Σε μια άλλη έρευνα, το PEF παρουσίαζε καλύτερη ιδιότητα φραγμού, παρόλο που είχε υψηλότερο ελεύθερο όγκο από τον πολυ(2,5-θειοφαινυλοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) και αποδόθηκε στην υψηλότερη διπολική ροπή του φουρανικού δακτυλίου.

Οι ανώτερες μηχανικές ιδιότητες του PEF και οι πολύ υψηλότερες ιδιότητες φραγμού σε αέρια (π.χ. O<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>) ή υγρά (π.χ. H<sub>2</sub>O) συγκριτικά με το PET, είναι επωφελείς για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων και ποτών, όπως τα μπουκάλια. <sup>56</sup> Οι βασικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του PEF συνοψίζονται στον πίνακα 1.

Ιδιότητα	PEF	PET
Πυκνότητα άμορφου	$1.428 \text{ g/cm}^3$	$1.335 \text{ g/cm}^3$
πολυμερούς		
Πυκνότητα κρυσταλλικού	$1.565 \text{ g/cm}^3$	$1.453 \text{ g/cm}^3$
πολυμερούς		
Διαπερατότητα από Ο2	0.0107 barrer	0.114 barrer
Διαπερατότητα από CO <sub>2</sub>	0.026 barrer	0.46 barrer
Θερμοκρασία μετάβασης υάλου	$\approx 88 \ ^{\circ}C$	≈ 79 °C
(Tg)		
Θερμοκρασία τήξης (Tm)	210-230 °C	250-270 °C
Μέτρο ελαστικότητας (Ε)	3.1-3.3 GPa	2.1-2.2 GPa
Αντοχή στο σημείο διαρροής	90-100 MPa	50-60 MPa
Χρόνος κρυστάλλωσης	20-30 min	2-3 min

Πίνακας 1: Σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων του PEF και του PET. <sup>12</sup>

# 5.7 Πολυεστέρες φουρανίου με μακρύτερες αλειφατικές αλυσίδες

Οι θερμικές ιδιότητες των πολυεστέρων με βάση το FDCA καθορίζονται από τη δομή τους και τις ιδιαίτερες τοπικές και ολικές κινήσεις που συνδέονται με την παρουσία του φουρανικού δακτυλίου. <sup>56</sup> Με σκοπό την παραγωγή ποικίλων φουρανικών πολυεστέρων [(πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων)] και τη μελέτη των δομικών τους χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων, μελετάται ο πιθανός πολυμερισμός του FDCA με διάφορες διόλες, τόσο αλειφατικές όσο και αρωματικές. Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλειφατικές διόλες μακράς αλυσίδας (C3-C18). Παραδείγματα αποτελούν η 1,3-προπανοδιόλη, η 1,4-βουτανοδιόλη, η 1,6-εξανοδιόλη, η 1,8-

οκτανιοδιόλη. Οι πολυεστέρες της οικογένειας των PAFs, με την αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων στη δομή της γλυκόλης, εμφανίζουν χαμηλότερο Tg και Tm που συνδέεται με την υψηλότερη ευκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων.<sup>25,50,53</sup>

Oi Tm kai Tg yia to PEF eívai 211 °C kai 86 °C, yia to PPF eívai 172 °C kai 57 °C, yia to PBF oi timés eívai 172 °C kai 44 °C, kai tou PHF eívai 144 °C kai 13 °C, avtístoixa. <sup>59</sup>

Η ζυγή/περιττή φύση της αλειφατικής αλυσίδας είναι επίσης σημαντική. Τα πολυμερή με άρτιους αριθμούς μεθυλενομάδων (PBF,PHF,POF,PDeF,PDoF) είναι περισσότερο διατεταγμένα από αυτά με περιττούς. Έτσι, αυτοί οι πολυεστέρες κρυσταλλώνονται ευκολότερα, καθώς βελτιώνεται η ικανότητά τους να δημιουργούν χωρική οργάνωση λόγω της συμμετρίας στην αλυσίδα μεθυλενίου. Αντίθετα, οι φουρανικοί πολυεστέρες που αποτελούνται από μια αλειφατική αλυσίδα με περιττό αριθμό (PPF, PPeF, PHepF, PNF) έχουν χαμηλότερα σημεία τήξης και δεν μπορούν να επιτύχουν υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Η περιττή φύση δυσχεραίνει τις αλυσίδες να διαταχθούν σε μια οργανωμένη και περιοδική δομή οδηγώντας σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Καθώς αυξάνεται η αλειφατική αλυσίδα, γίνεται όλο και πιο δύσκολο για αυτούς τους πολυεστέρες να κρυσταλλωθούν και με συνέπεια να υποβαθμίζονται οι θερμικές τους ιδιότητες και οι ιδιότητες φραγμού.

# 5.8 Πολυεστέρες φουρανίου με δύσκαμπτες διόλες

Ένα από τα σημαντικά ζητήματα των αλειφατικών πολυεστέρων μακράς αλυσίδας είναι η χαμηλή Tg, η οποία μειώνει δραματικά το εύρος θερμοκρασιών εφαρμογής τους. Για να προσδώσουν την επιθυμητή ακαμψία στους πολυεστέρες φουρανίου, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές αναφορές οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAH), οι οποίες έχουν τρία στερεοϊσομερή ανάλογα με τη στερεοχημεία των δύο υδροξυλικών ομάδων. Μεταξύ αυτών, το ισοσορβίδιο (ISB) είναι το πιο ευρέως μελετημένο και χρησιμοποιείται λόγω της δύσκαμπτης και ογκώδους δομής και του βιώσιμου χαρακτήρα του. Στην μελέτη αυτών των πολυεστέρων, η αρωματικότητα του ισοσορβιδίου και του ισοιωδιδίου, προσέδωσε μακρομοριακή δυσκαμψία, με αποτέλεσμα οι προκύπτοντες πολυεστέρες να έχουν υψηλά Tg (180° C και 140° C αντίστοιχα).

χρησιμοποιηθούν αποτελούν βενζυλικές δομές όπως το 1,4-διυδροξυμεθυλοβενζόλιο και δισφαινόλες όπως η υδροκινόνη κ.ά. <sup>50,53,59</sup>



Εικόνα 5.6: Χημικές δομές των διανυδροεξιτολών: α)ισοσορβιδίου, β) ισοοειδίου και γ) ισομαννιδίου.

# 5.9 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός οκτυλενεστέρας) (POF)

Στην παρούσα εργασία, μελετάται ο πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός οκτυλενεστέρας)-POF που παράγεται από πολυμερισμό του FDCA με την 1,8οκτανιοδιόλη. Το POF είναι ένα πολυμερές που κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα λόγω της μεγαλύτερης ευκαμψίας της αλυσίδας του. Η ευελιξία αυτή αυξάνεται με τον αριθμό των ομάδων μεθυλενίου, γεγονός που οδηγεί σε μεγάλη δυσκολία στην παραγωγή ενός πλήρως άμορφου πολυμερούς.



Εικόνα 5.7: Χημική δομή του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οκτυλενεστέρα)-(POF).

# 6 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### **6.1** Γενικά

Η κρυστάλλωση είναι η διεργασία μετατροπής στερεής άμορφης δομής (ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση) ή υγρής άμορφης δομής (κατά την ψύξη) σε μια πιο οργανωμένη στερεή κρυσταλλική μορφή. Η κρυστάλλωση των πολυμερών περιλαμβάνει τη μερική ευθυγράμμιση των μοριακών αλυσίδων, μεταβαίνοντας από μια κατάσταση τυχαίας περιέλιξης υψηλής εντροπίας σε καταστάσεις μερικής αναδίπλωσης χαμηλότερης εντροπίας για το σχηματισμό λεπτών φυλλοειδών δομών σε κλίμακα μήκους νανομέτρων. Αυτές οι κρυσταλλικές περιοχές συνυπάρχουν με άμορφες περιοχές.<sup>62</sup>

Οι μέθοδοι πρόκλησης κρυστάλλωσης των πολυμερών είναι : η αργή ψύξη από την κατάσταση τήγματος, η ανόπτηση (annealing) μεταξύ των θερμοκρασιών Tg και Tm, η εξάτμιση από ένα διάλυμα πολυμερούς, καθώς και το τέντωμα και η ευθυγράμμιση των μακρομορίων με την εφαρμογή μηχανικής τάσης.

Η κρυστάλλωση πολυμερών με επαρκή δομική κανονικότητα μπορεί να συμβεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών που περιορίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ή μετάπτωσης, Tg, (glass transition temperature) και τη θερμοκρασία τήξης, Tm (melting temperature). Η ωθούσα δύναμη για την κρυστάλλωση είναι η υπέρψυξη ή υπόψυξη (supercooling), όπως περιγράφεται από την εξίσωση  $\Delta T = Tm^{\circ}$  - Tc, δηλαδή η διαφορά της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature) Tm°, που είναι η θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων απείρου πάχους, των πιο τέλειων κρυστάλλων.

Ο ρυθμός κρυστάλλωσης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα μια καμπύλη σε σχήμα καμπάνας, σύμφωνα με την εικόνα 6.1. Το χαρακτηριστικό σχήμα της καμπύλης οφείλεται στη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των κρυστάλλων λόγω της αύξησης του ιξώδους του συστήματος στην περιοχή θερμοκρασιών κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, καθώς και στη χαμηλότερη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης όταν το υλικό είναι κοντά στη θερμοκρασία τήξης.



Εικόνα 6.1: Μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

# 6.2 Γενική Διαδικασία Κρυστάλλωσης στα Πολυμερή, μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης

Η κρυστάλλωση των πολυμερών γενικότερα, είτε πρόκειται για ψύξη από το τήγμα είτε για θέρμανση άμορφου υλικού από το γυαλί είναι μηχανισμός δύο σταδίων. Περιλαμβάνει αρχικά το σχηματισμό πυρήνων (πυρήνωση-nucleation) που προϋποθέτει ένα κρίσιμο όριο μεγέθους (critical size of nucleus) δηλαδή με εντοπισμένο σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερών φάσεων στο τήγμα ή στο κορεσμένο διάλυμα ακολουθούμενη από την ανάπτυξη των κρυστάλλων (growth) με την αύξηση του χρόνου κρυστάλλωσης . <sup>64–66</sup> Τα μακρομόρια διατάσσονται σε ένα οργανωμένο μοτίβο, σχηματίζοντας μια θέση πάνω στην οποία θα εναποτεθούν πρόσθετες πολυμερικές αλυσίδες, επιτρέποντας στον κρύσταλλο να αναπτυχθεί με ένα χαρακτηριστικό ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης. <sup>67</sup>

Η ανάπτυξη γίνεται με τη μορφή φυλλιδίων (lamellae) που αναπτύσσονται ακτινικά από τους πυρήνες με αναδίπλωση αλυσίδας κάθετα προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης σχηματίζοντας τους λεγόμενους σφαιρόλιθους. Οι υπερδομές αυτές συνεχίζουν να εξαπλώνονται εις βάρος του άμορφου υλικού μέχρι την εμφάνιση επιφανειακής πρόσκρουσης (impingement) με άλλους σφαιρόλιθους, διεργασία γνωστή ως πρωτογενής
κρυστάλλωση. Ακολουθεί στη συνέχεια μια πολύ πιο αργή διαδικασία δευτερογενούς κρυστάλλωσης που περιλαμβάνει τόσο την τελειοποίηση των υφιστάμενων κρυστάλλων (την πύκνωση ή πάχυνση της λαμέλας) λόγω αναδιοργάνωσης της κρυσταλλικής δομής, όσο και το σχηματισμό νέων μικρών κρυσταλλικών δομών μέσα στις άμορφες περιοχές, γνωστό ως infilling. <sup>64,68</sup> Το στάδιο της ανάπτυξης κρυστάλλων μπορεί να αναλυθεί σε κατηγορίες (δευτερογενούς) πυρήνωσης στην επιφάνεια ήδη υπαρχόντων κρυστάλλων.



Εικόνα 6.2: Σχηματική απεικόνιση των δομών σφαιρόλιθου, φυλλιδίων και άμορφης φάσης.<sup>69</sup>

Η πρωτογενής πυρήνωση που υφίσταται ένα πολυμερές κατά την υπέρψυξή του από το τήγμα μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις γενικούς τύπους, στην ετερογενή (heterogeneous), ομοιογενή (homogeneous) και στην αυτό-πυρήνωση (self-nucleation).<sup>64</sup>

Η ετερογενής πυρήνωση, που είναι η πιο συχνή στα πολυμερή, προκαλείται από προσμίξεις, όπως σωματίδια καταλύτη, σωματίδια σκόνης ή άλλες επιδράσεις και από εξωτερικά πρόσθετα, όπως προστιθέμενοι παράγοντες πυρήνωσης, με συνέπεια να μειώνουν το μέγεθος του πυρήνα που απαιτείται για την ανάπτυξη των κρυστάλλων, επιταχύνοντας τη διεργασία. Χωρίζεται στην περίπτωση όπου όλοι οι κρύσταλλοι αρχίζουν να αναπτύσσονται ταυτόχρονα (στιγμιαία, αθερμική) και στην περίπτωση όπου νέοι κρύσταλλοι αναπτύσσονται καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας κρυστάλλωσης. (σποραδική, θερμική).

Η ομοιογενής πυρήνωση λαμβάνει χώρα εν απουσία προσχηματισμένων πυρήνων ή ξένων σωματιδίων σε τυχαίες θέσεις πυρήνωσης κατά την υπέρψυξη του τήγματος και ο τρόπος πυρήνωσης είναι σποραδικός. <sup>64,66</sup>

Η αυτοπυρήνωση, συμβαίνει όταν μικροσκοπικές περιοχές υψηλού βαθμού τάξης παραμένουν στο τήγμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, δηλαδή δεν έχουν τηχθεί πλήρως όλοι οι κρύσταλλοι και αυτά τα μη λιωμένα κρυσταλλικά θραύσματα δρουν σε επόμενη ψύξη ως προκαθορισμένοι πυρήνες για επανακρυστάλλωση.

## 6.3 Ισόθερμη και μη Ισόθερμη Διεργασία Κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση, όπως κάθε μετασχηματισμός φάσης, υπακούει στους νόμους της θερμοδυναμικής που λένε αν, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, μπορούν να υπάρξουν κρύσταλλοι ή όχι, με βάση την ελεύθερη ενέργεια. Το εάν πραγματοποιείται η κρυστάλλωση, και η ταχύτητά της, καθορίζεται από την κινητική της διεργασίας. Οι διεργασίες κρυστάλλωσης μπορούν να μετρηθούν μέσω μη ισόθερμης (δυναμικής) κρυστάλλωσης και ισόθερμης κρυστάλλωσης είτε κατά την ψύξη από το τήγμα είτε κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση. <sup>70,71</sup>

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του πολυμερούς βασίζεται στην παρατήρηση της κρυστάλλωσης με το χρόνο σε μια επιλεγμένη σταθερή θερμοκρασία, η οποία αμελεί την επίδραση της θερμοκρασίας και απλοποιεί το μοντέλο για τον χαρακτηρισμό της κρυστάλλωσης. Η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης k(T) ή K(T) είναι ένα από τα πιο σημαντικά αποτελέσματα της ισόθερμης κρυστάλλωσης.<sup>71</sup>

Οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες, ωστόσο, διεξάγονται υπό μη ισόθερμες συνθήκες και ως εκ τούτου η μελέτη της μη ισόθερμης ή δυναμικής κρυστάλλωσης των πολυμερών είναι πολύ σημαντική για την απόκτηση αποτελεσματικών πληροφοριών, ιδίως για την επίδραση του θερμοκρασιακού πεδίου στην κρυστάλλωση. Η μελέτη της κρυστάλλωσης υπό μη ισόθερμες συνθήκες είναι σαφώς πολύ πιο περίπλοκη από ό,τι για τις ισόθερμες συνθήκες, δεδομένου ότι πρέπει να λαμβάνεται μια ακόμη μεταβλητή, η θερμοκρασία ως συνάρτηση του χρόνου, T(t) σε όλες τις θεωρητικές επεξεργασίες.

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση πραγματοποιείται γενικά υπό συνθήκες συνεχούς ψύξης και η σχέση θερμοκρασίας-χρόνου μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

 $T(t)=Ti-at, όπου Ti η αρχική θερμοκρασία έναρξης του συμβάντος, α=|dT/dt|, ο σταθερός ρυθμός ψύξης.^{70-72}$ 

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών μπορεί να λάβει χώρα και μετά την απόσβεση των υλικών κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μέσω ταχείας ψύξης (quenching), ακολουθούμενη από θέρμανση, διεργασία γενικά γνωστή ως ψυχρή κρυστάλλωση ή θέρμανση από το γυαλί (cold-crystallization). Αν και από επιστημονική άποψη έχει τεράστια σημασία, η ψυχρή κρυστάλλωση έχει μικρό τεχνολογικό ενδιαφέρον, δεδομένου ότι η επεξεργασία των πολυμερών γίνεται στη φάση του τήγματος και το μέγεθος, η διάσταση και η κατανομή των κρυσταλλιτών που αναπτύσσονται κατά την ψύξη από το τήγμα καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες των υλικών.<sup>70</sup>

### 6.4 Κινητική Κρυστάλλωσης

Δεδομένου ότι η διεργασία κρυστάλλωσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους (π.χ. ρυθμός ψύξης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης κ.λπ.), είναι απαραίτητη η γνώση και η κατανόηση της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών. Ο τρόπος με τον οποίο κρυσταλλώνεται ένα πολυμερές, συμπεριλαμβανομένης της κρυσταλλικότητας και της κινητικής της κρυστάλλωσης αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας πολυμερών, για τον προσδιορισμό του μηχανισμού κρυστάλλωσης και για τον έλεγχο της μορφολογίας τους, δεδομένου ότι οι λαμβανόμενες κινητικές παράμετροι μπορούν να παρέχουν τους παράγοντες που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του υλικού, όπως θερμομηχανικές ιδιότητες στερεάς κατάστασης (π.χ. ανθεκτικότητα, αντοχή, δυσκαμψία, αντίσταση στην παραμόρφωση ελαστικότητα, διαφάνεια, διαπερατότητα κ.ά.). Για παράδειγμα, εάν η πρωτογενής κρυστάλλωση συμβαίνει αργά, κατά την ψύξη από τη φάση του τήγματος, δημιουργούνται μόνο λίγοι πυρήνες που αναπτύσσονται σε μεγάλους σφαιρόλιθους, καθιστώντας το υλικό

Με την επιλογή της μεθόδου ισόθερμης ή μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του πολυμερούς μπορεί να περιγραφεί η κινητική της κρυστάλλωσης μέσω της DSC. Τα αποτελέσματα της DSC είναι συνάρτηση της θέρμανσης ή της ψύξης, που χαρακτηρίζονται από ρυθμό θέρμανσης/ψύξης α (°C/min).<sup>71</sup>

75

Ο χαρακτηρισμός της κρυστάλλωσης του πολυμερούς μέσω της μεθόδου DSC βασίζεται σε παραμετροποιημένα μοντέλα που αποτελούνται από εξαρτώμενους από το χρόνο (t) (κινητικούς) και τη θερμοκρασία (T) (θερμοδυναμικούς) όρους που προβλέπουν το βαθμό μετατροπής (X). Ο χρονικά εξαρτώμενος όρος έχει ως απόκριση τη σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης k(T) που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Με βάση μακροκινητικά μοντέλα, εξετάζεται κατά πόσο μπορούν να περιγράψουν επιτυχώς τόσο την ισόθερμη όσο και τη μη ισόθερμη διεργασία κρυστάλλωσης.<sup>71</sup>

# 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# 7.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Η θερμική ανάλυση ορίζεται από τη Διεθνή Συνομοσπονδία Θερμικής Ανάλυσης (International Confederation for Thermal Analysis - ICTA) ως "όρος που περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών στις οποίες προσδιορίζεται ή/και καταγράφεται μια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας και/ή του προϊόντος (ή των προϊόντων) της αντίδρασής της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας". Περιλαμβάνει ένα τεράστιο φάσμα τεχνικών και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μέλος της.<sup>75</sup>

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια πειραματική θερμοαναλυτική τεχνική που μετρά τη διαφορά στο ποσό θερμότητας ή στο ρυθμό ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος S και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς R (συνήθως ένα άδειο δοχείο δείγματος), ενώ και τα δύο υπόκεινται σε πανομοιότυπο ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας (θέρμανση, ψύξη ή ισόθερμο). Η DSC μετρά την ενέργεια που απαιτείται για την εγκαθίδρυση μιας σχεδόν μηδενικής θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του δείγματος και της αναφοράς.<sup>75–78</sup>

Τα δείγματα είναι συνήθως στερεά, μπορεί να είναι σε μορφή σκόνης, όπως μέταλλα, κεραμικά, οργανικά και ανόργανα υλικά και κυρίως πολυμερή. Μπορούν επίσης να δοκιμαστούν υγρά δείγματα.





Όταν ένα δείγμα υφίσταται μια φυσική μετατροπή, όπως μια μετάβαση φάσης, θα πρέπει να ρέει περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα προς αυτό από ό,τι προς το σημείο αναφοράς, με βάση το αν είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη η διεργασία, προκειμένου να διατηρηθούν και τα δύο στην ίδια θερμοκρασία. Επομένως, η DSC είναι σε θέση να μετρήσει την ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια κάποιας μετάβασης παρατηρώντας τη διαφορά στη ροή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και της αναφοράς. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις καμπύλες της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης εξαρτώνται από την προετοιμασία του δείγματος και από την ευαισθησία του οργάνου.<sup>75,76</sup> Τα ακόλουθα φαινόμενα (εικόνα 7.2) είναι τα πιο συνηθισμένα που προκύπτουν από ένα πείραμα DSC για ένα πολυμερές.



Εικόνα 7.2 : Σχηματική απεικόνιση των κύριων φαινομένων που ανιχνεύονται με DSC σε ένα πολυμερές.

Οι καμπύλες DSC αντικατοπτρίζουν χημικές ή/και φυσικές αλλαγές στην ενέργεια του υπό εξέταση συστήματος. Τα πολυμερή μπορούν κατεξοχήν να μελετηθούν με DSC, καθώς οι θερμικές μεταβάσεις και αντιδράσεις (μετάβαση υάλου, κρυστάλλωση, τήξη, σκλήρυνση κ.ά.) που υφίστανται λόγω ενεργειακών επιδράσεων παρουσιάζουν χαρακτηριστικές καμπύλες DSC. Για το πείραμα απαιτούνται μικρά δείγματα (της τάξης των λίγων mg) και εφαρμόζονται γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης (από μερικά δέκατα του βαθμού έως πολλές δεκάδες βαθμούς ανά λεπτό - περίπου μέχρι 100 °C/min), οι ακραίοι χρησιμοποιούνται συνήθως για την επιβολή κάποιου θερμικού ιστορικού στο δείγμα (ανόπτηση ή απόσβεση), ενώ οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι ρυθμοί για εργασίες ρουτίνας είναι 10-20 °C/min. Οι κύριες χρήσεις περιορίζονται στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ Tg και Tm, καθώς σε αυτό το εύρος μπορεί να κρυσταλλωθεί το πολυμερές.<sup>75,76,78</sup>

Με τη βοήθεια λογισμικού ενεργοποιούνται τα θερμαντικά σώματα που βρίσκονται κάτω από το δοχείο του δείγματος και της πλευράς της αναφοράς θερμαίνοντάς τα με τον ίδιο ρυθμό. Προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία του δοχείου δείγματος με τον ίδιο

ρυθμό με το δοχείο αναφοράς θα πρέπει να διοχετεύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας σε αυτό και έτσι, η μέτρηση αυτής της διαφοράς στη ροή θερμότητας αντιπροσωπεύει ένα πείραμα DSC.<sup>80</sup>

Μέσω της τεχνικής DSC, μπορεί να μετρηθεί η θερμοχωρητικότητα της μελετώμενης ουσίας, δηλαδή το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να επιτευχθεί μια ορισμένη αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαίρεση της προσφερόμενης θερμότητας με την προκύπτουσα αύξηση της θερμοκρασίας προσδίδει τη θερμοχωρητικότητα.<sup>80</sup>

Κατά την υαλώδη μετάβαση αυξάνεται η ροή θερμότητας και η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς. Τα πολυμερή έχουν υψηλότερη θερμοχωρητικότητα πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης απ' ότι κάτω από αυτή. Στην υαλώδη μετάπτωση, η οποία αποτελεί θερμοδυναμική μετάβαση 2<sup>ης</sup> τάξης, δεν υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από το πολυμερές, απλά αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς. <sup>80</sup>

Αυξανομένης της θερμοκρασίας, περνώντας την υαλώδη μετάβαση, τα πολυμερή έχουν μεγάλη κινητικότητα και οι αλυσίδες γλιστρούν η μία έναντι της άλλης. Στην κατάλληλη θερμοκρασία, αποκτούν αρκετή ενέργεια για να κινηθούν σε πολύ διατεταγμένες διατάξεις σχηματίζοντας τους λεγόμενους κρυστάλλους. Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη διεργασία, εκλύεται θερμότητα και έτσι ο θερμαντήρας προσφέρει λιγότερη θερμότητα για να διατηρήσει τη θερμοκρασία του δοχείου δείγματος σε άνοδο.<sup>80</sup>

Η τήξη των κρυστάλλων του πολυμερούς, είναι ενδόθερμη διεργασία και πρέπει να απορροφηθεί θερμότητα για να συμβεί. Η τήξη είναι μια μετάβαση πρώτης τάξης και η θερμοκρασία του πολυμερούς θα αυξηθεί αφού λιώσουν όλοι οι κρύσταλλοι. Έτσι, σε αντίθεση με την κρυστάλλωση, ο θερμαντήρας θα πρέπει να προσδώσει περισσότερη θερμότητα στο πολυμερές προκειμένου να λιώσουν οι κρύσταλλοι και να συνεχίσει η θερμοκρασία να αυξάνεται με τον ίδιο ρυθμό συγκριτικά με το άδειο δοχείο αναφοράς. Η θέση και το μέγεθος της κορυφής τήξης παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος και την ποιότητα των κρυστάλλων. Οι αντιδράσεις, συνήθως εξώθερμες, είναι ποιοτικά παρόμοιες με την κρυστάλλωση, αν και γενικά εκτείνονται σε θερμοκρασίες πολλών δεκάδων.

Τα διαφορικά θερμιδόμετρα σάρωσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τους μηχανισμούς λειτουργίας τους:

#### DSC ροής θερμότητας (Heat Flux DSC)

Το DSC με ροή θερμότητας, που ονομάζεται επίσης και «ποσοτική DTA», μετρά απευθείας τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υλικού αναφοράς και του δείγματος και στη συνέχεια τη μετατρέπει σε ροή θερμότητας, διαφορά ενέργειας. Το υλικό που περιέχεται σε ένα ταψί και ένα κενό αναφοράς συνδέονται με ένα θερμοηλεκτρικό μεταλλικό μπλοκ με υψηλή θερμική αγωγιμότητα που εξασφαλίζει καλή ροή θερμότητας μεταξύ S και R και η διάταξη περικλείεται σε έναν ενιαίο κλίβανο που θερμαίνεται με γραμμικό ρυθμό θέρμανσης. Για μια ιδανικά συμμετρική διάταξη, το ίδιο ποσό θερμότητας ρέει στις πλευρές του δείγματος και της αναφοράς και η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ είναι μηδέν. Σε μια μετάβαση φάσης, υπάρχει μεγάλη μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα (Cp) του δείγματος, η οποία οδηγεί σε διαφορά θερμοκρασιών μεταξύ του δείγματος και της αναφοράς που είναι ανάλογη προς τη διαφορά των ρυθμών ροής θερμότητας προς το δείγμα και την αναφορά.

#### DSC αντιστάθμισης ισχύος (Power Compensation DSC)

Το DSC με αντιστάθμιση ισχύος ανήκει στην κατηγορία των θερμιδομέτρων με αντιστάθμιση θερμότητας. Το δείγμα και η αναφορά τοποθετούνται σε ξεχωριστούς κλιβάνους που θερμαίνονται από ξεχωριστούς θερμαντήρες. Το δείγμα και το δοχείο αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία. Μόλις επέλθουν μεταβολές στο δείγμα, οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς αντισταθμίζονται με τη μεταβολή της θερμότητας που απαιτείται για να διατηρηθούν και τα δύο δοχεία στην ίδια θερμοκρασία. Η διαφορά στην ηλεκτρική ισχύ που απαιτείται, για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του συστήματος όσο το δυνατόν πιο κοντά είναι ευθέως ανάλογη με τις μεταβολές της ενέργειας που συμβαίνουν στο δείγμα και απεικονίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.<sup>77,78,81–83</sup>



Εικόνα 7.3: Σχηματικό διάγραμμα των τύπων DSC, (α) ροής θερμότητας και (β) αντιστάθμισης ισχύος.

Επίσης υπάρχουν και κάποιες παραλλαγές:

- DSC με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Temperature-Modulated DSC)
- Υπερ DSC (Hyper DSC)
- DSC πίεσης (Pressure DSC)
- Βηματικής σάρωσης DSC (Step-Scan DSC)
- Υψηλού ρυθμού DSC (High Rate DSC)
- Ταχείας σάρωσης DSC (FSC)  $^{76}$

Για την εκπόνηση της διατριβής χρησιμοποιήθηκε ένα Shimadzu DSC-60, τύπου ροής θερμότητας με ρυθμό προγράμματος 0 - 99 °C/min.



Εικόνα 7.4: Διαφορικό Θερμιδόμετρο Σάρωσης Shimadzu DSC-60.

# 7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance-NMR)

φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Η Resonance-NMR) είναι μια ισχυρή, μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική, μια ειδική φασματοσκοπία πυρήνων (Πυρηνικός) με ευρύ φάσμα εφαρμογών. Βασίζεται στη μελέτη αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και μιας μεγάλης ποικιλίας από πυρήνες ατόμων χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο μαγνήτη (Μαγνητικός) για να διερευνήσει τις εγγενείς ιδιότητες spin των ατομικών πυρήνων. Η NMR χρησιμοποιεί ένα συστατικό της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (κύματα ραδιοσυχνότητας) για την προώθηση μεταβάσεων μεταξύ πυρηνικών ενεργειακών επιπέδων (Συντονισμός). Οι πιο συνηθισμένοι πυρήνες που αναλύονται με NMR είναι το <sup>1</sup>Η και το ισότοπο του άνθρακα  $^{13}$ C, καθώς και οι  $^{19}$ F και  $^{31}$ P, οι οποίοι έχουν spin I = 1/2. Ουσιαστικά, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες φασματοσκοπίες NMR είναι του  $^{1}$ H και  $^{13}$ C, διότι αυτά τα άτομα κυριαρχούν στις οργανικές ενώσεις. Με τη χρήση χιλιοστογραμμαρίων ή και μικρογραμμαρίων δείγματος, είναι δυνατή η λήψη δεδομένων υψηλής ποιότητας για τον προσδιορισμό της πλήρους δομής χημικών και βιολογικών ενώσεων. Τα δείγματα που αναλύονται μπορούν να είναι υγρά ή στερεά ή και οι δύο τύποι αναλύσεων μπορούν να εφαρμοσθούν παράλληλα. Ωστόσο, τα περισσότερα δείγματα είναι εκείνα που διαλύονται σε διαλύτη, κυρίως δευτεριωμένο. <sup>84–86</sup>

Ένας πυρήνας με περιττό αριθμό πρωτονίων και/ή περιττό αριθμό νετρονίων χαρακτηρίζεται από μια κβαντομηχανική ιδιότητα που ονομάζεται πυρηνικό spin (ιδιοπεριστροφή) και μπορεί να ανιχνευθεί με ένα φασματόμετρο NMR. Ένα περιστρεφόμενο πρωτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως μια περιστρεφόμενη φορτισμένη σφαίρα, η οποία δημιουργεί μαγνητικό πεδίο που καλείται μαγνητική ροπή και προσομοιάζει έναν ευθύγραμμο μαγνήτη.<sup>85</sup>

Όταν ένας πυρήνας ατόμου υπόκειται στην επίδραση ενός ισχυρού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (B<sub>0</sub>), η αλληλεπίδραση μεταξύ της μαγνητικής ροπής και του μαγνητικού πεδίου είναι κβαντισμένη και η μαγνητική ροπή πρέπει να προσανατολιστεί είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Ο παράλληλος προσανατολισμός συνδέεται με ελαφρώς χαμηλότερη ενέργεια και επομένως έχει υψηλότερο πληθυσμό. Μεταξύ των δύο καταστάσεων spin υπάρχει μια μετρήσιμη διαφορά ενέργειας (ΔΕ). Η κίνηση ενός περιστρεφόμενου φορτισμένου σωματιδίου σε

εξωτερικό μαγνητικό πεδίο με συγκεκριμένη συχνότητα είναι παρόμοια με εκείνη ενός περιστρεφόμενου γυροσκοπίου σε βαρυτικό πεδίο και ονομάζεται μετάπτωση (precession). Εξαιτίας της μετάπτωσης και του πλεονάσματος των πυρήνων σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, δημιουργείται ένα ολικό διάνυσμα μαγνήτισης που ευθυγραμμίζεται με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. <sup>85,86</sup>



Εικόνα 7.5: Ο προσανατολισμός των δύο ενεργειακών καταστάσεων spin υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Η ολική μαγνήτιση των πυρήνων στον παράλληλο προσανατολισμό ευθυγραμμίζεται με τον άξονα z σε ένα σύστημα xyz, αν και η μετάπτωση κάθε πυρήνα είναι τυχαία. Ωστόσο, όταν το δείγμα ακτινοβολείται με βραχύ παλμό ενέργειας RF που καλύπτει όλο το εύρος των επιθυμητών ραδιοσυχνοτήτων, οι πυρήνες στρέφονται συνεκτικά και οι επιμέρους πυρήνες απορροφούν ενέργεια και διεγείρονται ταυτόχρονα στην κατάσταση β spin. Τότε λέγεται ότι οι πυρήνες βρίσκονται σε συντονισμό. Ο παλμός προκαλεί την μετατόπιση της συνολικής μαγνήτισης από τον άξονα z προς το οριζόντιο επίπεδο xy. Μετά τη διέγερση, οι πυρήνες αρχίζουν να επιστρέφουν (ή να φθίνουν) στις αρχικές καταστάσεις spin και η ολική μακροσκοπική μαγνήτιση αποκλίνει πίσω στον άξονα z. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται NMR χαλάρωση, και περιλαμβάνει τόσο τη χαλάρωση spin-πλέγματος (T1) και τη χαλάρωση spin-spin (T2). Καθώς κάθε είδος πρωτονίου φθίνει, ελευθερώνει ενέργεια με καθορισμένο τρόπο προκαλώντας ασθενή ρεύματα στα πηνία του ανιχνευτή. Αυτό το περίπλοκο σήμα συντονισμού που καταγράφεται ονομάζεται ελεύθερα επαγόμενη φθίνουσα ταλάντωση (free induction decay (FID)), η οποία είναι το άθροισμα όλων των ηλεκτρικών ωθήσεων που δημιουργούνται από κάθε είδος πρωτονίου και καταγράφεται από το φασματόμετρο ως συνάρτηση του χρόνου. Μετατρέπεται σε φάσμα (δηλαδή στο πεδίο της συχνότητας) με την εκτέλεση ενός μετασχηματισμού Fourier. Επειδή η FID λαμβάνεται σε χρονικό διάστημα 1-2 δευτερολέπτων είναι δυνατό να ληφθούν εκατοντάδες έως και χιλιάδες FIDs σε λίγα λεπτά και να υπολογιστεί ο μέσος όρος τους. Οι πολλαπλές σαρώσεις βοηθούν στην αύξηση του λόγου σήματος προς θόρυβο προκειμένου οι ενδιαφερόμενες κορυφές να διαχωριστούν από το θόρυβο υποβάθρου.

#### Χημική μετατόπιση και φαινόμενο προστασίας

Ο συνολικός πληθυσμός των εξεταζόμενων πυρήνων στο δείγμα καθορίζει τη συνολική μαγνήτιση του συστήματος στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, B<sub>0</sub>. Η ακριβής συχνότητα ενός μοναδικού πληθυσμού πρωτονίων (δηλαδή, όλα τα πρωτόνια σε μια συγκεκριμένη χημική θέση στο μόριο), ωστόσο, εξαρτάται επίσης από το άμεσο περιβάλλον του πυρήνα, κυρίως από την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους που περιβάλλει τους πυρήνες, η οποία καθορίζει το ηλεκτρονιακό περιβάλλον των πυρήνων. Παρουσία εξωτερικού μαγνητικό πεδίο που αντιτίθεται στο εξωτερικό πεδίο, προστατεύοντας τους πυρήνες από το εφαρμοζόμενο πεδίο και αναφέρεται ως φαινόμενο «προστασίας». Το ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και το ασθενές επαγόμενο μαγνητικό πεδίο λόγω των ηλεκτρονίων απαρτίζουν τα δύο μαγνητικά πεδία στα οποία υπόκεινται οι πυρήνες. Επομένως, το ολικό μαγνητικό πεδίο που αντιλαμβάνονται οι πυρήνες είναι λίγο μικρότερο του εξωτερικού παδιό.

Οι πυρήνες χαρακτηρίζονται από διαφορετικά ηλεκτρονιακά περιβάλλοντα και έτσι θα παρουσιάζουν διαφορετική ΔΕ μεταξύ των α και β καταστάσεων spin και επομένως θα απορροφούν σε διαφορετικές ραδιοσυχνότητες δίνοντας τη χημική μετατόπιση των πυρήνων. Μετά την επεξεργασία των δεδομένων NMR, οι διαφορές αυτές οδηγούν σε μια σειρά σημάτων συντονισμού, καθένα από τα οποία αντιπροσωπεύει έναν μοναδικό πληθυσμό πυρήνων στο φάσμα NMR. Οι πυρήνες που έχουν σχετικά πυκνό ηλεκτρονιακό νέφος θεωρούνται ότι προασπίζονται (ή προστατεύονται) από τα ηλεκτρόνια, μια και το ηλεκτρονιακό νέφος αντιτίθεται προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και οι συντονισμοί

βρίσκονται στη δεξιά, ή ανοδική πλευρά του φάσματος, με χαμηλότερη χημική μετατόπιση. Καθώς αυξάνεται η αποπροστασία, οι συντονισμοί μετατοπίζονται περισσότερο προς τα αριστερά ή προς τα κάτω στο φάσμα με προοδευτικά υψηλότερη χημική μετατόπιση. Το φαινόμενο της προστασίας είναι υπεύθυνο για τις μικρές, αλλά ανιχνεύσιμες, διαφορές στις συχνότητες συντονισμού πυρήνων, π.χ. πρωτονίων και επιτρέπει τη διερεύνηση του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος κάθε ατόμου υδρογόνου (αν πρόκειται για <sup>1</sup>H NMR) στο μόριο. <sup>85,86</sup>

#### NMR



Εικόνα 7.6: Το φαινόμενο προστασίας και η χημική μετατόπιση σε ένα φάσμα NMR.

#### Χαρακτηριστικά φάσματος

Διάφορες πληροφορίες μπορούν να βοηθήσουν στον προσδιορισμό των δομικών πληροφοριών καθώς και των χημικών διεργασιών που μπορεί να συμβαίνουν στο δείγμα όπως η χημική μετατόπιση, το σχήμα της κορυφής, το εύρος γραμμής και η ένταση. Η θέση κάθε σήματος (χημική μετατόπιση) παρέχει πληροφορίες σχετικά με το τοπικό χημικό περιβάλλον των ατόμων μέσα στο μόριο. Το εμβαδόν κάθε κορυφής υποδεικνύει τον αριθμό των ατόμων που προκαλούν το σήμα και η μορφή του σήματος παρέχει πληροφορίες για τα γειτονικά άτομα.<sup>85,87</sup>

# 7.3 Περίθλαση Ακτίνων-χ Ευρείας Γωνίας (wide angle x-ray diffractionwaxd)

Η περίθλαση ακτίνων-X (X-ray diffraction) είναι μια κοινή τεχνική που προσδιορίζει τη σύσταση ή την κρυσταλλική δομή ενός δείγματος. Όταν οι ακτίνες-X αλληλεπιδρούν με μια κρυσταλλική ουσία, περιθλώνται, παράγοντας ένα μοτίβο περίθλασης. Στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, η σκέδαση ακτίνων-X ευρείας γωνίας (Wide Angle X-ray

Scattering-WAXS) ή η περίθλαση ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (Wide Angle X-ray Diffraction-WAXD) είναι η ανάλυση των κορυφών Bragg που σκεδάζονται σε μεγάλες γωνίες, οι οποίες (σύμφωνα με το νόμο του Bragg) προκαλούνται από δομές μεγέθους κάτω του νανομέτρου. Το περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (Wide Angle X-ray Diffractogram-WXRD) που λαμβάνεται από μια καθαρή ουσία είναι σαν ένα δακτυλικό αποτύπωμα για αυτήν και συνεισφέρει στην αποκάλυψη διάφορων χρήσιμων δομικών χαρακτηριστικών σχετικά με κρυσταλλικά υλικά και για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των πολυμερών. Ο όρος WAXS χρησιμοποιείται συνήθως στις επιστήμες των πολυμερών για να διαφοροποιηθεί από την SAXS. Η κύρια διαφορά μεταξύ των μετρήσεων SAXS και WAXS σε ένα όργανο έγκειται στο γεγονός ότι ο ανιχνευτής τοποθετείται είτε κοντά στο το δείγμα (για τις μεγαλύτερες γωνίες που εμπλέκονται στην WAXS) είτε σε μεγάλη απόσταση (για τις μικρότερες γωνίες που απαιτούνται στην SAXS). Η αυξανόμενη γωνία μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή στην WAXS ανιχνεύει μικρότερες κλίμακες μήκους. Ένα πείραμα περίθλασης που περιλαμβάνει 2θ > 1° αναφέρεται γενικά ως σκέδαση/περίθλαση ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (WAXS/WAXD) και αποκαλύπτει τη δομή σε d=0,1-10 Å (επίπεδο ατόμων και μορίων) και εκείνο με 2 $\theta$  < 0,3 ° εμπίπτει στην κατηγορία SAXS αποκαλύπτοντας τη δομή σε d~10-100 nm (δομή της μεσοκλίμακας που προκύπτει από τα συσσωματώματα ατόμων και μορίων). 88-92

Η περίθλαση είναι ένα γενικό φαινόμενο όλων των κυμάτων που ορίζεται ως εξής: «όταν ένα φωτεινό κύμα περνάει από μια γωνία ή μια άκρη ενός ανοίγματος ή μιας σχισμής τείνει να λυγίσει γύρω από αυτό το εμπόδιο, δίνοντας γεωμετρική σκιά του εμποδίου». Η σκέδαση αφορά τη διαδικασία απορρόφησης και αναδημιουργίας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Όταν ένα κύμα αλληλεπιδρά με ένα σημειακό αντικείμενο και σκεδάζεται από αυτό, το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι ένα νέο κύμα, το οποίο διαδίδεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία υφίσταται ενισχυτική ή αποσβεστική συμβολή. Στην ενισχυτική συμβολή, το πλάτος του κύματος αυξάνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, ενώ στην αποσβεστική συμβολή τα κύματα αλληλοεξουδετερώνονται και δεν απομένει κανένα κύμα. Αν και η περίθλαση αναφέρεται στη συμβολή των ακτινοβολιών που σκεδάζονται από δομικά χαρακτηριστικά του δείγματος, οι όροι μοτίβο σκέδασης και περίθλασης χρησιμοποιούνται συχνά εναλλακτικά.<sup>89,90,92</sup>

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδίδεται σε κύματα ή σωματίδια με διαφορετικά μήκη κύματος και συχνότητες. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ κυμαίνονται από 0,01 έως 10 nm, που αντιστοιχούν σε συχνότητες στην περιοχή 3x10<sup>16</sup> έως 3x10<sup>19</sup> Hz. Οι δέσμες ακτίνων-Χ επιλέγονται επειδή το μήκος κύματός τους είναι παρόμοιο με την απόσταση μεταξύ των ατόμων στο δείγμα, οπότε η γωνία περίθλασης θα επηρεαστεί από την απόσταση των ατόμων στο μόριο. Όταν οι ακτίνες-Χ κατευθύνονται στα στερεά σώματα, "ανακλώνται" από τα άτομα της δομής και αλλάζουν την κατεύθυνση της δέσμης σε κάποια διαφορετική γωνία, θ, από την αρχική δέσμη, τη λεγόμενη γωνία περίθλασης. Ορισμένες από αυτές τις διαθλώμενες ακτίνες αλληλοεξουδετερώνονται, αλλά αν οι ακτίνες έχουν παρόμοια μήκη κύματος, τότε συμβαίνει ενισχυτική συμβολή. Ένα κρυσταλλικό στερεό μπορεί να αποτελείται από άτομα (ηλεκτρόνια) που βρίσκονται σε κανονικές αποστάσεις μεταξύ τους και αναφέρονται ως φανταστικά επίπεδα και η μεταξύ τους απόσταση ονομάζεται απόσταση d (d-spacing). Δεδομένου ότι κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το μοναδικό του μοτίβο της απόστασης d (μοτίβο σκόνης), μπορούν να προσδιοριστούν τα χημικά χαρακτηριστικά του.<sup>89,90,92</sup>

Η ενισχυτική συμβολή υπακούει στο νόμο του Bragg και οι κορυφές περίθλασης για την ενισχυτική συμβολή συλλέγονται και αναλύονται. Η γωνία περίθλασης μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της διαφοράς μεταξύ των ατομικών επιπέδων χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \ \#(1)$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός (τάξη περίθλασης), λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προστίθεται, θ είναι η γωνία περίθλασης δηλαδή η γωνία μεταξύ της ακτινοβολίας και των ατομικών επιπέδων (γωνία Bragg) και d είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων. Η απόσταση μεταξύ ατομικών επιπέδων μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σύστασης ή της κρυσταλλικής δομής.<sup>89-92</sup>



Εικόνα 7.7: Περίθλαση ακτίνων-Χ από επίπεδα πλέγματος που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d. 91

#### Οργανολογία - Εκτέλεση Πειράματος

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ διαθέτει συνήθως τα ακόλουθα στοιχεία: πηγή ακτίνων-Χ, συμβολομετρική διάταξη, σύστημα τοποθέτησης του δείγματος, ανιχνευτή και λογισμικό ανάλυσης δεδομένων. Η βασικότερη συσκευή μέτρησης ακτίνων-Χ είναι ένα περιθλασίμετρο σκόνης που περιλαμβάνει έναν συμβολόμετρο, μια υποδοχή δείγματος και έναν μετρητή που σαρώνει κατά μήκος του τόξου 2θ (Εικόνα 7.8,7.9). Η συσκευή του τύπου που παρουσιάζεται στο σχήμα είναι βελτιστοποιημένη για τη συλλογή δεδομένων σε γεωμετρία ανάκλασης ή Bragg-Brentano, τον πιο συνηθισμένο τρόπο περίθλασης σκόνης, καθώς το δείγμα είτε περιστρέφεται (ή γέρνεται) σε ένα εύρος γωνιών σε σχέση με τη δέσμη, ώστε να παραχθεί γραμμική σάρωση. Επιπλέον, δεδομένα XRD από πολυμερή μπορούν να ληφθούν σε γεωμετρία διέλευσης, όπου οι ακτίνες-Χ διέρχονται μέσα από το δείγμα.<sup>91,92</sup>



Εικόνα 7.8: Γεωμετρία ανάκλασης για XRD (κοινή με τη διαμόρφωση τύπου Bragg-Brentano).<sup>91</sup>



Εικόνα 7.9: Οργανολογία για WAXD. 92

Το δείγμα σαρώνεται σε γωνιόμετρο ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας. Το γωνιόμετρο είναι ένα όργανο που είτε μετρά τις γωνίες, είτε επιτρέπει την περιστροφή ενός αντικειμένου σε μια ακριβή γωνία. Οι ακτίνες-Χ σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια ενός υλικού. Το WAXS καλύπτει συνήθως γωνίες 5-60 μοιρών. Η γωνία μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της πηγής είναι η γωνία Bragg (θ). Η γωνία μεταξύ της προβολής της πηγής και του ανιχνευτή είναι 2θ. Η μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης δέσμης ακτίνων-Χ συναρτήσει της γωνίας περίθλασης 2θ δίνει το διάγραμμα περίθλασης (diffraction pattern) του υλικού. Το μοτίβο XRD για κρυσταλλικά υλικά (και ημικρυσταλλικά υλικά) παρουσιάζει έντονα μέγιστα (κορυφές) στις αντίστοιχες γωνίες περίθλασης, ενώ για τα

άμορφα στερεά, τέτοιες κορυφές απουσιάζουν και εμφανίζεται ένα ευρύ μέγιστο (καμπούρα).<sup>89</sup>

Επειδή τα περισσότερα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά, η κρυσταλλικότητα εκφράζεται μέσω του βαθμού κρυσταλλικότητας, ο οποίος είναι ένα μέτρο του βαθμού στον οποίο το υλικό είναι κρυσταλλικό.<sup>90</sup> Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (Xc) μπορεί να υπολογιστεί από τα διαγράμματα WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, Ac και το άμορφο υπόβαθρο, Aam, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_c = \frac{Ac}{Am + Ac} \ \#(2)$$

#### Ερμηνεία δεδομένων

Στα διαγράμματα περίθλασης, η θέση, η ένταση και το σχήμα της κορυφής είναι σημαντικά για τον καθορισμό των παραμέτρων πλέγματος, της ομάδας χώρου, της χημικής σύνθεσης, της κρυσταλλικής δομής, ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις φάσεων, μέγεθος κρυστάλλων, κ.λπ. Οι θέσεις 2θ αντιστοιχούν σε μια ορισμένη απόσταση μεταξύ των κρυστάλλων ή των ατόμων στα δείγματα, η οποία καθορίζεται από τη γωνία περίθλασης της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X που στέλνεται στο δείγμα. Η ένταση των κορυφών σχετίζεται με την ποσότητα των μορίων σε αυτή τη φάση ή με αυτή την απόσταση, ενώ το πλάτος των κορυφών είναι αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους του κρυστάλλου. Μια ευρύτερη κορυφή υποδηλώνει ότι μπορεί να υπάρχει μικρότερος κρύσταλλος, ατέλεια στην κρυσταλλική δομή ή ότι το δείγμα μπορεί να είναι άμορφο, ενώ ένας μεγαλύτερος κρύσταλλος υποδηλώνεται από μια λεπτότερη κορυφή. Για μικρότερα δείγματα, τα μοτίβα που προσδιορίζονται με την ανάλυση XRD μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της σύστασης ενός δείγματος.<sup>89,90</sup>

#### 7.4 Μικροσκοπία πολωμένου φωτός (Polarized Light Microscopy-PLM)

Η μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM) χρησιμοποιεί πολωμένο φως για την απόκτηση ουσιαστικών πληροφοριών οπτικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη υλικών και ιδιαίτερα για την εξέταση της κρυσταλλικής δομής τους. Είναι μια τεχνική ενίσχυσης της αντίθεσης που βελτιώνει την ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται με διπλοθλαστικά (ή διπλά διαθλαστικά) υλικά. Η αντίθεση της εικόνας προκύπτει από την αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με ένα διπλοθλαστικό υλικό για την παραγωγή δύο μεμονωμένων συνιστωσών κύματος που η καθεμία είναι πολωμένη σε αμοιβαία κάθετα επίπεδα. Τα μικροσκόπια πολωμένου φωτός έχουν υψηλό βαθμό ευαισθησίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποιοτικές όσο και για ποσοτικές πληροφορίες που στοχεύουν σε ένα ευρύ φάσμα δειγμάτων με ανισοτροπικές οπτικές ιδιότητες. Ένα αντικείμενο φωτίζεται ομοιόμορφα σε μια σχετικά μεγάλη περιοχή και το φως συλλέγεται με ένα σύστημα φακών που σχηματίζει μια μεγεθυμένη εικόνα. Ο αντικειμενικός φακός παράγει μια μεγεθυμένη εικόνα, και ο προσοφθάλμιος φακός μετατρέπει τις πληροφορίες αυτές σε μορφή που ταιριάζει με την ανθρώπινη οπτική οξύτητα. <sup>93,94</sup>

Το φως κανονικά δονείται σε όλους τους προσανατολισμούς και αναφέρεται ως «κοινό» ή «μη πολωμένο» λευκό φως, ενώ στο επίπεδο πολωμένο φως υπάρχει μόνο μία κατεύθυνση δόνησης. Οποιαδήποτε συσκευή επιτρέπει τη διέλευση μόνο του φωτός που δονείται σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο (πολωμένο φως) αναφέρεται ως πολωτής ή πολωτικό φίλτρο (polar or polarizer). Σε ένα πολωτικό μικροσκόπιο υπάρχουν δύο πολωτικά φίλτρα, ο πολωτής και ο αναλυτής. Στη διαδρομή του φωτός ο πολωτής του αντικειμενικού φακού και των σωλήνων παρατήρησης ή της θύρας της κάμερας. Το δείγμα τοποθετείται σε περιστρεφόμενη τράπεζα μεταξύ των δύο πολωτών που είναι προσανατολισμένοι σε ορθή γωνία μεταξύ τους (είναι διασταυρωμένοι). Αυτά τα δύο αποτελούν τα βασικά εξαρτήματα του πολωτικού μικροσκοπίου, αλλά απαρτίζεται και από άλλα λειτουργικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 7.10: Σχηματική διάταξη βασικών χαρακτηριστικών για μια ανάλυση δείγματος με PLM.

Ισότροπα χαρακτηρίζονται τα υλικά που επιδεικνύουν τις ίδιες οπτικές ιδιότητες όταν εξετάζονται προς όλες τις κατευθύνσεις και έχουν μόνο ένα δείκτη διάθλασης και κανέναν περιορισμό στην κατεύθυνση δόνησης του φωτός που τα διαπερνά. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν διάφορα αέρια, υγρά, άκαμπτα γυαλιά και κυβικοί κρύσταλλοι. Αντιθέτως, ανισότροπα χαρακτηρίζονται τα υλικά (κρύσταλλοι, ημικρυσταλλικά πολυμερή, υγροί κρύσταλλοι) που έχουν οπτικές ιδιότητες που είναι διαφορετικές ανάλογα με τον προσανατολισμό του προσπίπτοντος φωτός με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες. Έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης ή ταχύτητα του φωτός σε διαφορετικούς προσανατολισμούς που συνήθως οφείλονται στη μοριακή ευθυγράμμιση.<sup>94,97</sup>

Η τεχνική της πολωτικής μικροσκοπίας εκμεταλλεύεται τη συμβολή των διαιρεμένων φωτεινών ακτίνων, καθώς επανενώνονται κατά μήκος της ίδιας οπτικής διαδρομής, για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τα ανισότροπα υλικά.<sup>94</sup>

Αρχικά το φως πολώνεται στο επίπεδο του πολωτή. Συνήθως ο πολωτής και ο αναλυτής βρίσκονται σε διασταυρούμενο προσανατολισμό, έτσι ώστε το επίπεδο φως που αφήνει να περάσει το πρώτο φίλτρο να αποκλείεται πλήρως από το δεύτερο φίλτρο. Ο πολωτής είναι τοποθετημένος σε προσανατολισμό "Ανατολή-Δύση", και επιτρέπει τη διέλευση μόνο του φωτός που δονείται σε αυτόν τον προσανατολισμό, ενώ ο αναλυτής τοποθετείται σε προσανατολισμό "Βορρά-Νότου", επιτρέποντας τη διέλευση μόνο του φωτός που δονείται σε αυτόν τον προσανατολισμό. Επομένως, το δείγμα φαίνεται σκοτεινό, εκτός από τις διπλοθλαστικές δομές (οπτικά ανισότροπες) που είναι φωτεινό έναντι του σκοτεινού φόντου. Το διπλοθλαστικό ή διπλά διαθλώμενο δείγμα (ανισότροπο) έχει τη μοναδική ιδιότητα ότι μπορεί να παράγει δύο ξεχωριστές συνιστώσες κύματος, όταν ένα κύμα περνάει από μέσα του, στρέφει δηλαδή το επίπεδο πολωμένο φως. Εάν το δείγμα είναι οπτικά ανισότροπο, το φως θα επιβραδυνθεί κατά μήκος ενός άξονα της διαδρομής του, με αποτέλεσμα να περιστρέφεται καθώς διέρχεται από το δείγμα. Το υλικό δηλαδή ενεργεί ως διαχωριστής δέσμης, διαιρώντας τις ακτίνες φωτός σε δύο ορθογώνιες συνιστώσες. Οι δύο κάθετες συνιστώσες του φωτός ταξιδεύουν προς διαφορετικές κατευθύνσεις με διαφορετικές ταχύτητες μέσα στο δείγμα και εμφανίζουν διαφορετικούς δείκτες διάθλασης. Σε διπλοθλαστικά υλικά οι συνιστώσες του φωτός δεν είναι σε φάση, όταν εξέρχονται του δείγματος, αλλά επανασυνδυάζονται (διανυσματικό άθροισμα) με ενισχυτική (παράγεται μια ποικιλία χρωματικών μοτίβων, συμπεριλαμβανομένου του σταυρού της Μάλτας) ή αποσβεστική συμβολή όταν διέρχονται από τον αναλυτή. Τα σκοτεινά τμήματα της κρυσταλλικής δομής είναι τα τμήματα όπου ο προσανατολισμός είναι είτε κάθετος είτε παράλληλος προς τον άξονα πόλωσης του διαδιδόμενου φωτός, έτσι ώστε το φως να μην περιστρέφεται καθώς διέρχεται μέσα από το δείγμα. Με την αποσβεστική συμβολή το δείγμα δεν είναι πλέον ορατό υπό διασταυρούμενη πόλωση. Όταν το δείγμα περιστρέφεται σε γωνία 45° σε σχέση με τους πολωτές, θα εμφανίσει μέγιστη φωτεινότητα, αλλά θα είναι εντελώς σκοτεινό στη διεύθυνση 90° λόγω αποσβεστικής συμβολής των ακτίνων φωτός. Κατά τη διάρκεια μιας πλήρους περιστροφής 360°, τα διπλοθλαστικά μέρη θα μεταβληθούν από σκούρα σε φωτεινά και αντίστροφα τέσσερις φορές. 94-99

### 7.5 Θερμιδομετρία Ταχείας Σάρωσης (Fast Scanning Calorimetry – FSC)

Κατά την επεξεργασία των πολυμερών το υλικό υφίσταται υψηλές τάσεις λόγω της ροής του τήγματος, της κρυστάλλωσης με υψηλούς ρυθμούς ψύξης και της στερεοποίησης υπό υψηλή πίεση. Η προκύπτουσα δομή είναι επομένως μετασταθής και τείνει να αναδιοργανώνεται κατά τις επακόλουθες διεργασίες θέρμανσης (γήρανση και ανόπτηση). Υπό συνθήκες ταχείας ψύξης, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή κρυσταλλώνονται με υψηλά επίπεδα υπέρψυξης και η προκύπτουσα κρυσταλλική δομή είναι συνήθως ασταθής κατά τη θέρμανση. Κατά τη θέρμανση με τυπικούς ρυθμούς για την ανάλυση με συμβατική DSC παρατηρείται αναδιοργάνωση και η δομή του δείγματος αλλάζει. Αποτελεσματικά, η τήξη εντοπίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες μη αντιπροσωπευτικές της αρχικής δομής. Η αναδιοργάνωση κατά τη θέρμανση εξαρτάται από τη θερμική σταθερότητα των αρχικών κρυστάλλων και το ρυθμό κρυστάλλωσης. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, τα φαινόμενα αναδιοργάνωσης περιορίζονται, ενώ η εξαιρετικά γρήγορη θέρμανση καταστέλλει την ανακρυστάλλωση και την αναδιοργάνωση και επιτρέπει την εξέταση των γεγονότων τήξης χωρίς τις επιδράσεις αυτών των διαδικασιών. <sup>154,155</sup>

Το πεδίο της θερμικής ανάλυσης έχει επεκταθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη θερμιδομέτρων ταχείας σάρωσης με ρυθμούς σάρωσης σε εύρος πολλών τάξεων μεγέθους (10<sup>-3</sup> - 10<sup>7</sup> K/s). Στην FSC, ο τυπικός ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0,1 έως 40.000 K/s (6-2.400.000 K/min) και είναι εξαρτώμενος από τις πειραματικές συνθήκες, το εύρος θερμοκρασίας και τις ιδιότητες του δείγματος. Υπάρχει επομένως μια περιοχή στην οποία οι χαμηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης του Flash DSC και οι υψηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ενός συμβατικού DSC επικαλύπτονται. Δηλαδή, το Flash DSC συμπληρώνει ένα συμβατικό DSC επιτρέποντας την απόκτηση μιας ευρύτερης εικόνας για την διεργασία της κρυστάλλωσης των πολυμερών και άλλων υλικών, καθώς ο συνδυασμός των δύο οργάνων καθιστά προσιτή μια περιοχή ρυθμών θέρμανσης και ψύξης μεγαλύτερη από επτά δεκάδες.<sup>157</sup>

Για τη σωστή μελέτη του εκάστοτε δείγματος πρέπει να πληρούνται διάφορες απαιτήσεις, όπως χρήση λεπτού δείγματος, καλή θερμική επαφή του δείγματος με το θερμιδόμετρο και το περιβάλλον αέριο και του θερμιδόμετρου με τον αισθητήρα, μικρή θερμοχωρητικότητα κ.ά.<sup>157</sup>

Υπάρχουν δύο τύποι αισθητήρων τσιπ, ο UFS1 και ο UFH1. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας για τον πρώτο είναι 500 °C και για τον δεύτερο 1000 °C. Η περιοχή δείγματος είναι μεγαλύτερη για τον UFS1 και διαθέτει 16 θερμοστοιχεία, ενώ ο UFH1 4. Ο αισθητήρας chip πρέπει να εγκατασταθεί, να προετοιμαστεί και να διορθωθεί κατάλληλα για το εύρος θερμοκρασίας του πειράματος. Οι τυπικοί ρυθμοί θέρμανσης για το UFS1 είναι από 0,1 έως 40.000 K/s (έως 50.000 K/s για το UFH1). <sup>157,158</sup>

95



Εικόνα 7.11: Mettler Toledo Flash DSC 2+ και ο αισθητήρας UFS1 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. 155

Αρχικά, είναι απαραίτητο να οριστούν η θερμοκρασία της υποστήριξης του αισθητήρα στην κατάσταση αναμονής ( $\mathbf{T}_{standby}$ ) και η θερμοκρασία στην κατάσταση ετοιμότητας ( $\mathbf{T}_{ready}$ ), που είναι η θερμοκρασία της υποστήριξης του αισθητήρα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και μεταξύ των επόμενων μετρήσεων, όταν ο αισθητήρας τσιπ δεν χρειάζεται να αντικατασταθεί.<sup>157,158</sup> Για το POF η Tstandby ορίστηκε ίση με 25 °C και η Tready ίση με - 40 °C.

Πριν την τοποθέτηση του δείγματος στον αισθητήρα, πραγματοποιείται η μέθοδος προετοιμασίας μία φορά για κάθε αισθητήρα τσιπ και αποτελείται από 2 βήματα, τη διαδικασία προετοιμασίας (conditioning procedure) και τη διαδικασία διόρθωσης (correction procedure). Η πρώτη ελέγχει τη σωστή συμπεριφορά του αισθητήρα θερμαίνοντάς τον έως τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας για να διαγραφούν πιθανές επιδράσεις μνήμης. Η διαδικασία εκτελείται δύο έως τρεις φορές σε θερμοκρασία  $T_{SS}$  = Tstandby για να ανακουφιστούν οι τάσεις στα σύρματα του αισθητήρα εντός της μεμβράνης του αισθητήρα. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του θορύβου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και η επίτευξη αποδεκτούς βασικής γραμμής (baseline) αισθητήρα. Η διαδικασία διόρθωσης συγκρίνει το σήμα του θερμοστοιχείου με τη θερμοκρασιακή συμπεριφορά των αντιστάσεων θέρμανσης, η Οποία προσδιορίζεται κατά τη διάρκεια τη θερμοκρασία του βήματος, η T<sub>SS</sub> πρέπει να εξισορροπηθεί με τη θερμοκρασία ετοιμότητας (Tss=Tready). Σε αυτό το βήμα, το σήμα του θερμοστοιχείου διορθώνεται σε σχέση με την πραγματική θερμοκρασία ψυχρής σύνδεσης (cold junction)

(T<sub>SS</sub>). Αυτό είναι σημαντικό, καθώς η θερμοκρασία της ψυχρής συμβολής μπορεί να μεταβληθεί για διαφορετικούς αισθητήρες τσιπ και εξασφαλίζει έτσι την ακριβή βαθμονόμηση της θερμοκρασίας της θερμής σύνδεσης. <sup>157,158</sup>

Έπειτα, πριν την έναρξη του βασικού πειράματος, είναι βοηθητική η πρότηξη του δείγματος στον αισθητήρα για την αύξηση της θερμικής επαφής στην οποία συμβάλλει ένα μέσο επαφής (π.χ. έλαιο σιλικόνης). Εάν απαιτείται, η κυψελίδα μέτρησης είναι προετοιμασμένη για μετρήσεις χαμηλού οξυγόνου.<sup>157,158</sup>

Τα πειράματα θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης (FSC) πραγματοποιήθηκαν σε ένα Flash DSC 2+ (Mettler Toledo) χρησιμοποιώντας το θερμιδόμετρο τσιπ UFS1. Το εμπορικό θερμιδόμετρο ταχείας σάρωσης Flash DSC 2+ βασίζεται στην τεχνολογία αισθητήρων μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS). Κάθε αισθητήρας έχει συγκεκριμένο σειριακό αριθμό και είναι εσωτερικά βαθμονομημένος από την Mettler-Toledo. Στη συνέχεια, ο αριθμός αυτός εισάγεται στο λογισμικό STAR για την αξιολόγηση των δεδομένων. Η βαθμονόμηση ελέγχθηκε επίσης με τη χρήση δειγμάτων ινδίου. Μικρά δείγματα POF κόπηκαν απαλά με μικροτόμο και στη συνέχεια για τη μείωση του μεγέθους το υλικό κόπηκε περαιτέρω με λεπίδα νυστεριού κάτω από οπτικό μικροσκόπιο και τοποθετήθηκε απευθείας στην περιοχή δείγματος στο κέντρο του αισθητήρα με τη βοήθεια τρίχας, ενώ η περιοχή αναφοράς παρέμεινε ελεύθερη.



Εικόνα 7.12: Αριστερά παρουσιάζεται το θερμιδόμετρο ταχείας σάρωσης Flash DSC 2+ και δεξιά τα τμήματα της ανοιχτής κυψελίδας μέτρησης του Flash DSC 2+.

Έγινε μια πρώτη θέρμανση στους 175 °C προκειμένου να λιώσει το δείγμα POF και να απλωθεί ομοιόμορφα στον αισθητήρα με τη βοήθεια ενός πολύ λεπτού πινέλου. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει τη λήψη λεπτού στρώματος POF στον αισθητήρα και αναμένεται έτσι ομοιογενής θέρμανση/ψύξη.

# 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

## 8.1 Βασικός Χαρακτηρισμός του πολυεστέρα

Η χημική δομή και το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR) του πολυεστέρα παρουσιάζονται στην εικόνα 8.1( $\alpha$ , $\beta$ ).



Εικόνα 8.1(α) : Χημική δομή του POF.



Εικόνα 8.1(β) : Φάσμα <sup>1</sup>H NMR.

Το φάσμα του POF παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια "a": 7,32 d (2H, s), δηλαδή στα αρωματικά πρωτόνια CH του φουρανικού δακτυλίου και στα υπόλοιπα πρωτόνια της μεθυλενικής αλυσίδας. Τα πρωτόνια "b": 4,45 d (4H, t), βρίσκονται δίπλα στον εστερικό δεσμό της επαναλαμβανόμενης μακρομοριακής αλυσίδας και είναι πιο αποπροστατευμένα λόγω της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας των οξυγόνων. Τα άλλα πρωτόνια αντιστοιχούν στις υπόλοιπες μεθυλένο ομάδες -CH<sub>2</sub>-, πρωτόνια "c": 1,80 d (4H, q) και πρωτόνια "d, d'": 1,45 d (8H, s) που είναι πιο προστατευμένα. Το φάσμα επιβεβαιώνει τη χημική δομή του πολυεστέρα.

Η ημικρυσταλλική δομή του POF μπορεί να φανεί στο περιθλασίγραμμα WAXD του σχήματος 8.2. Όπως παρατηρείται, το δείγμα είναι κρυσταλλικό, αλλά σημαντικό είναι και το άμορφο περιεχόμενο.



Εικόνα 8.2: Μοτίβο WAXD του POF.

## 8.2 Οπτική Μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)

Με την τεχνική μικροσκοπίας πολωμένου φωτός είναι δυνατή η παρατήρηση της μορφολογίας δειγμάτων κατά τη διάρκεια διαφορετικών θερμικών επεξεργασιών. Στην εικόνα 8.3(α) ο πολυεστέρας ψύχθηκε από το τήγμα με ρυθμό (90 °C/min) και στην εικόνα 8.3(β, γ και δ) κρυσταλλώθηκε ισόθερμα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (125, 130, 134 °C) αντίστοιχα. Είναι εμφανές, ότι το POF σχηματίζει μικρούς σφαιρόλιθους διαμέτρου μικρότερης από 10μm. Σε χαμηλές θερμοκρασίες σχηματίστηκαν συμπυκνωμένοι σφαιρόλιθοι που εμφάνιζαν τον χαρακτηριστικό σταυρό της Μάλτας, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης οδήγησε στην εμφάνιση πιο διάχυτων μορφολογιών. Παρόμοιες παρατηρήσεις με αυτές για το POF πραγματοποιήθηκαν για τα άλλα μέλη της οικογένειας των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων) οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι φουρανικές αυτές ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη πυκνότητα πυρήνωσης, αλλά μάλλον περιορισμένους ρυθμούς ανάπτυξης.



Εικόνα 8.3: Φωτογραφίες PLM που δείχνουν τους σφαιρόλιθους POF που αναπτύσσονται (α) κατά την ψύξη από το τήγμα με 90 °C/min στους 110 °C, (β) ισόθερμα στους 125 °C, (γ) ισόθερμα στους 130 °C, (δ) ισόθερμα στους 134 °C.

# 8.3 Μελέτη της Θερμικής Συμπεριφοράς του POF με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Η θερμική συμπεριφορά του POF μελετήθηκε αρχικά με DSC. Από τις τυπικές σαρώσεις DSC η θερμοκρασία τήξης βρέθηκε στους 147 °C, ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του δείγματος μετά την ψύξη με 20 °C/min βρέθηκε περίπου στους 94 °C. Οι ρυθμοί ψύξης που εφαρμόζονται σε ένα συμβατικό όργανο DSC για την απόσβεση του πολυεστέρα δεν είναι αρκετά γρήγοροι ώστε να επιτευχθεί η υαλώδης κατάστασή του διότι οι μακρομοριακές αλυσίδες του δείγματος παρουσιάζουν υψηλή ευκαμψία και το πολυμερές κρυσταλλώνεται γρήγορα. Έτσι, για τη μελέτη της υαλώδους κατάστασης και την ανίχνευση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εφαρμόστηκε η θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης. Αρχικά, ο πολυεστέρας ψύχθηκε απότομα από το τήγμα με 1500 °C/s, για να ληφθεί άμορφος και ακολούθως θερμάνθηκε με 0,33 °C/s. Όπως παρατηρείται στην εικόνα 8.5, η Tg βρέθηκε ίση με -2 °C, η οποία συνοδεύτηκε από ψυχρή κρυστάλλωση στους 21 °C και τελική τήξη, με μέγιστη θερμοκρασία τήξης Tm = 142 °C.



Εικόνα 8.4: Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min του αρχικού ημικρυσταλλικού δείγματος POF και κατά την ψύξη από το τήγμα με 20 °C/min.



Εικόνα 8.5: Σάρωση θέρμανσης FSC με 0,33 °C/s δείγματος POF που είχε προηγουμένως ψυχθεί από το τήγμα με 1500 °C/s (90.000 °C/min).

## 8.4 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF από το τήγμα

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του POF μελετήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες μετά από τήξη στους 170 °C ( $\approx 25^{\circ}$ C πάνω από το σημείο τήξης) και ταχεία ψύξη από το τήγμα. Πιο αναλυτικά, ζυγίζονται δείγματα με μάζες που κυμαίνονται σε 5-6 mg, τοποθετούνται σε δοχεία αλουμινίου και καλύπτονται με καπάκια αλουμινίου προτού σφραγιστούν με πρέσα για την εισαγωγή στο DSC. Αρχικά, το δείγμα θερμαίνεται από τους 20 °C με ρυθμό 20 °C/min στους 170 °C για να λιώσουν όλοι οι πυρήνες κρυστάλλων που πιθανόν να υπάρχουν, δηλαδή να διαγραφεί η θερμική ιστορία του δείγματος. Η θερμοκρασία αυτή είναι αρκετά υψηλότερη από το μετρούμενο σημείο τήξης, αν και όχι πολύ υψηλή, ώστε να αποφευχθεί η τυχόν θερμική αποικοδόμηση των πολυμερικών αλυσίδων. Έπειτα, από την κατάσταση τήγματος, το δείγμα ψύχεται με τον πιο γρήγορο ρυθμό ψύξης που μπορεί να πετύχει το όργανο (99 °C/min) στην επιθυμητή θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης

προκειμένου να μην προλάβει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη, αλλά να μελετηθεί αποκλειστικά η ισόθερμη κρυστάλλωση. Έπειτα, γίνεται η καταγραφή της μεταβολής της ροής θερμότητας ως συνάρτηση του χρόνου, για δεδομένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης με την κρυστάλλωση να διαρκεί μέχρι να γίνει πρακτικά σταθερός ο ρυθμός ροής θερμότητας (επαναφορά στη βασική γραμμή). Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης που εφαρμόστηκαν για την ισόθερμη μελέτη είναι 27 και κυμαίνονται μεταξύ 100-135 °C. Μετά την πλήρη κρυστάλλωση, πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις θέρμανσης των κρυσταλλωμένων δειγμάτων με ρυθμό 20 °C/min.

Οι καμπύλες DSC ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF σε διαφορετικές ενδεικτικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης από 100-135 °C παρουσιάζονται στο σχήμα 1.



Εικόνα 8.6: Θερμογράμματα DSC κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF σε διαφορετικές ενδεικτικές θερμοκρασίες.

Αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της υπόψυξης και άρα χαμηλότερο ρυθμό πυρήνωσης και ανάπτυξης. Έτσι, παρατηρείται ότι

με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επιβραδύνεται, η εξώθερμη κορυφή γίνεται ευρύτερη και ο χρόνος για την επίτευξη της κορυφής αυξάνεται. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η κρυστάλλωση ήταν πολύ γρηγορότερη συγκριτικά με τις υψηλότερες θερμοκρασίες και ολοκληρωνόταν σε συντομότερο χρονικό διάστημα.

#### 8.4.1 Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας

Η κρυστάλλωση των πολυμερικών τηγμάτων συνοδεύεται από σημαντική απελευθέρωση θερμότητας (η οποία μπορεί να μετρηθεί με DSC). Με την υπόθεση ότι η ανάπτυξη της κρυσταλλικότητας είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, η σχετική κρυσταλλικότητα ως συνάρτηση του χρόνου, X(t), μπορεί να ληφθεί μέσω της ολοκλήρωσης των εξώθερμων κρυστάλλωσης <sup>100</sup>. Αρχικά υπολογίζεται το εμβαδόν της εξώθερμης κορυφής εντός του χρόνου κρυστάλλωσης t, δηλαδή η εύρεση των σχετικών εμβαδών, που αντιστοιχούν σε κάθε χρονική στιγμή και στη συνέχεια διαιρείται με το συνολικό εμβαδόν κρυστάλλωσης κάτω από την κορυφή. Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dHc}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dHc}{dt}\right) dt} \#(3)$$

όπου dHc δηλώνει τη μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt. Ο αριθμητής αντιπροσωπεύει τη θερμότητα που έχει εκλυθεί σε χρόνο t και ο παρονομαστής τη συνολική θερμότητα που εκλύθηκε μέχρι το τέλος της διεργασίας.<sup>101</sup>

Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζεται η μεταβολή της σχετικής κρυσταλλικότητας με το χρόνο κρυστάλλωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες για το POF.



Εικόνα 8.7 : Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF σε διάφορες θερμοκρασίες.

Λαμβάνονται τυπικές σιγμοειδείς καμπύλες υποδεικνύοντας τη γρήγορη κρυστάλλωση του πρωτογενούς σταδίου που περιλαμβάνει αρχική πυρήνωση και ανάπτυξη και την πιο αργή του δευτερογενούς σταδίου, που περιλαμβάνει εσωτερικές αλλαγές και την τελειοποίηση εντός των σφαιρόλιθων. Ο χρόνος κρυστάλλωσης παρατείνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι το πολυμερές κρυσταλλώνεται ταχύτερα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και η κρυστάλλωση επιβραδύνεται σε υψηλές Tc. Η χρονική εξάρτηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας περιέχει δύο μέρη: γρήγορη πρωτογενή κρυστάλλωση και αργή δευτερογενή κρυστάλλωση.

<b>Tc</b> ( <sup>o</sup> <b>C</b> )	$t_{1/2}(min)$
100	0,53
102,5	0,63
105	0,83
106	0,91
107,5	1,06
108,5	1,18
110	1,4
111	1,65
112,5	1,95
113,5	2,2
115	2,68
116	2,98
117,5	3,7
118,5	4,3
120	5,36
121	6,71
122,5	8,54
123,5	9,84
125	12,97
126	16,21
127,5	21,93
128,5	27,6
130	38,48
131	49,22
132,5	62,11
133,5	93,87
135	121,86

**Πίνακας 2** : Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης για συγκεκριμένες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης του POF όπως εξάγονται πειραματικά από το διάγραμμα X = f(t) (Εικόνα 8.2).

Από τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση μπορεί να εξαχθεί μια άλλη σημαντική παράμετρος: η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης ( $t_{1/2}$ ), που είναι ο χρόνος που απαιτείται από το δείγμα να επιτύχει το 50% της συνολικής κρυσταλλικότητας που είναι ικανό να αναπτύξει κατά τη διάρκεια της ισόθερμης διεργασίας κρυστάλλωσης σε δεδομένη θερμοκρασία, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης.<sup>102,103</sup> Οι τιμές  $t_{1/2}$  συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Στο σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (t<sub>1/2</sub>), όπως εξάγεται από το διάγραμμα X=f(t) με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tc).



Εικόνα 8.8: Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για το POF, με το εσωτερικό σχήμα να απεικονίζει το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Από τα δεδομένα που εμφανίζονται στο διάγραμμα, είναι προφανές ότι οι τιμές t<sub>1/2</sub> αυξάνονται σχεδόν εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Επομένως, οι ρυθμοί κρυστάλλωσης μειώνονται με την αύξηση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης
δηλαδή απαιτείται πολύ περισσότερος χρόνος σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να κρυσταλλωθεί το πολυμερές, γεγονός που οφείλεται στην ελεγχόμενη από τη διάχυση κρυστάλλωση. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (έως 120 °C) το POF κρυσταλλώνεται σχετικά γρήγορα, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή κινητικότητα των αλυσίδων πολυεστέρες 2,5μακρομοριακών του συγκριτικά με τους του φουρανοδικαρβοξυλικού αριθμό οξέος μικρότερο μεθυλενομάδων με στην επαναλαμβανόμενη ομάδα.

Επίσης, κατασκευάζεται το διάγραμμα του  $t_{1/2}$  και  $1/t_{1/2}$  συναρτήσει του βαθμού υπέρψυξης, επιβεβαιώνοντας τα προηγούμενα αποτελέσματα, καθώς καταδεικνύεται ότι με αύξηση της υπέρψυξης, δηλαδή με κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης και αυξάνεται η αντίστροφός της, που είναι ένδειξη της ταχύτητας της κρυστάλλωσης.



Εικόνα 8.9: Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με την αύξηση της υπέρψυξης.

## 8.5 Μελέτη της συμπεριφοράς τήξης για δείγματα του πολυεστέρα μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση

#### 8.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης

Η συμπεριφορά τήξης του πολυεστέρα μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα διερευνήθηκε με DSC. Στην εικόνα 8.10 παρουσιάζονται τα τυπικά ίχνη θέρμανσης DSC για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και όπως παρατηρείται, το POF παρουσίασε συμπεριφορά πολλαπλής τήξης.



Εικόνα 8.10: Σαρώσεις θέρμανσης DSC με 20 °C/min μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στις ενδεικνυόμενες θερμοκρασίες για το POF.

Οι επακόλουθες σαρώσεις θέρμανσης των δειγμάτων που κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα από το τήγμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης που κυμαίνονται από 100 έως 115 °C, αποδίδουν εμφανώς πολλαπλή τήξη (τρεις κορυφές τήξης, Ι, ΙΙ και ΙΙΙ). Στα ίχνη θέρμανσης που αντιστοιχούν σε δείγματα που κρυσταλλώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (Tcs), οι κορυφές τήξης συνέπεσαν. Η κορυφή μέσης θερμοκρασίας (κορυφή ΙΙ) αυξανόταν τόσο στη θερμοκρασία όσο και στη θερμότητα τήξης με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, οπότε θα πρέπει να αποδοθεί στην τήξη των αρχικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν κατά το στάδιο της ισοθερμοκρασίακής κρυστάλλωσης. Τέλος, η τελική κορυφή τήξης (κορυφή ΙΙΙ) αυξήθηκε σε θερμοκρασία κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Είναι γνωστό ότι η πλειονότητα των πολυεστέρων παρουσιάζει πολλαπλή συμπεριφορά τήξης σε τυπικές σαρώσεις θέρμανσης DSC μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω του φαινομένου τήξηςανακρυστάλλωσης και επακόλουθης τήξης ή της τήξης κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας (μηχανισμός διπλής μορφολογίας). Ο μηχανισμός διπλής μορφολογίας προϋποθέτει το σχηματισμό κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση, πριν από τη σάρωση θέρμανσης DSC, δύο ή περισσότερων διαφορετικών κρυσταλλικών δομών, δηλαδή (α) δύο ή περισσότερες τροποποιήσεις (πολυμορφισμός), (β) σε τουλάχιστον δύο πληθυσμούς φυλλιδίων διαφορετικής σταθερότητας ή (γ) διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες (πάχος, κατανομή, τελειότητα ή σταθερότητα των φυλλιδίων).

Η πρώτη μικρή κορυφή τήξης (Ι), η οποία δεν είναι και τόσο εύκολα διακριτή, είναι αναγνωρισμένη και ως κορυφή ανόπτησης (annealing peak), παρατηρείται σε θερμοκρασίες ελαφρώς υψηλότερες από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής αυξάνεται με την ταυτόχρονη αύξηση της Τc. Η προέλευσή της συνδέεται με την τήξη των δευτερογενών κρυστάλλων, ατελών κρυστάλλων μικρής θερμοδυναμικής σταθερότητας ή ακόμη και με τη μη αντιστρεπτή ενθαλπική χαλάρωση/φυσική γήρανση του άκαμπτου άμορφου κλάσματος (rigid amorphous fraction) του πολυμερούς.<sup>101,107,108</sup>

Η κορυφή ΙΙ εμφανίζεται ευδιάκριτα μόνο για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν σε θερμοκρασίες από 100 έως 115 °C και η θερμοκρασία της κορυφής αυξανόταν με την αύξηση της Tc, γεγονός που δείχνει μεγαλύτερη σταθερότητα των κρυστάλλων λόγω της υψηλότερης τελειότητας. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας γινόταν ώμος στην κύρια κορυφή τήξης (κορυφή III), έως ότου οι 2 κορυφές συμπέσουν. Με τη συγχώνευση της κορυφής II και III, υπήρξε μετατόπιση της κορυφής αυτής προς υψηλότερες θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη αύξηση της Tc. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά της κορυφής II έδειξε ότι αντιπροσωπεύει την τήξη των μη σταθερών αρχικών κρυστάλλων, δηλαδή την τήξη των πραγματικών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν κατά το ισόθερμο στάδιο. 101,107,108

Η κορυφή ΙΙΙ που έχει και την μεγαλύτερη ένταση αντιπροσωπεύει την τελική τήξη του αναδιοργανωμένου/ανακρυσταλλωμένου υλικού, δηλαδή τους κρυστάλλους που σταθεροποιούνται μέσω των διαδικασιών τελειοποίησης κατά τη θέρμανση. Οι μη σταθεροί κρύσταλλοι της κορυφής ΙΙ, λιώνουν μερικώς σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και στη συνέχεια ανακρυσταλλώνονται κατά τη διαδικασία θέρμανσης για την απόκτηση τελειότερης δομής.<sup>101,107,108</sup>

#### 8.5.2 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Για την περαιτέρω διερεύνηση των πολλαπλών κορυφών τήξης, έγιναν πειράματα ισόθερμης κρυστάλλωσης σε τρεις ενδεικτικές θερμοκρασίες 105 °C, 107,5 °C και 110 °C και ακολούθησε θέρμανση με ρυθμούς 2.5, 5, 10, 20 και 40 °C/min, με σκοπό να δειχθεί η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη συμπεριφορά τήξης του πολυεστέρα (Εικόνα 8.11).



(β)





Εικόνα 8.11: Θερμογράμματα DSC για την τήξη δείγματος POF με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους (α)105 °C, (β)107,5 °C, (γ) 110 °C.

Η 1<sup>η</sup> κορυφή τήξης χαμηλότερης θερμοκρασίας εμφανίζεται σε όλους τους ρυθμούς λίγους βαθμούς υψηλότερα από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του υλικού (3-4 °C) και μετατοπίζεται λίγους βαθμούς υψηλότερα αυξανομένου του ρυθμού θέρμανσης. Όπως προαναφέρθηκε, αυτή η κορυφή αφορά την τήξη των ασταθών δευτερογενών κρυστάλλων που λόγω της μικρής τους σταθερότητας τήκονται σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία. <sup>101,107–</sup>

Η ενδιάμεση κορυφή τήξης μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Μέχρι το ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, η κορυφή αυτή ξεχωρίζει από την 3<sup>η</sup> κορυφή, με την εφαρμογή ρυθμού θέρμανσης 20 °C/min εμφανίζεται σαν ώμος στην 3<sup>η</sup> κορυφή και με γρήγορο ρυθμό θέρμανσης 40 °C/min, είναι ελάχιστα διακριτή. Η ενδιάμεση αυτή κορυφή τήξης, αφορά τους πρωτογενείς, κύριους, αρχικούς κρυστάλλους που σχηματίστηκαν στο ισόθερμο στάδιο και δεν αφορά το αναδιοργανωμένο υλικό. Αντίθετα, η κορυφή τήξης που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, αφορά την τήξη κρυστάλλων που προέκυψαν από τελειοποίηση των ήδη υπαρχόντων με αναδιοργάνωση στη στερεά κατάσταση ή μερική τήξη και ανακρυστάλλωση των δευτερογενών κρυστάλλων και αφορά το τελειοποιημένο υλικό. 101,107-111

Με αργούς ρυθμούς θέρμανσης υπάρχει χρόνος να λιώσει μερικώς το υλικό και να ανακρυσταλλωθεί (είναι εμφανής η εξώθερμη ανακρυστάλλωσης μετά την ενδιάμεση κορυφή τήξης), να σχηματίσει κρυστάλλους υψηλής τελειότητας και για αυτό είναι πολύ έντονη η 3<sup>η</sup> κορυφή. Όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, το δείγμα δεν προλαβαίνει να τελειοποιηθεί καλά και να σχηματίσει σταθερή δομή και μετατοπίζεται πιο χαμηλά η κορυφή. Στους ρυθμούς θέρμανσης 20 και 40 °C/min, το πολυμερές δεν προλαβαίνει να αναπτύξει αρκετά υψηλή κρυσταλλική τελειότητα, και επομένως, η συμπεριφορά τήξης αντιπροσωπεύεται από μια διευρυμένη κορυφή που οφείλεται στην υπερθέρμανση. Έτσι, αποδεικνύεται ότι η κορυφή ΙΙΙ σχετίζεται με την τήξη των σταθερών κρυστάλλων που δημιουργούνται από ανακρυστάλλωση/αναδιοργάνωση.

Όσο πιο χαμηλή είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, με την επακόλουθη θέρμανση από αυτή τη θερμοκρασία, το υλικό τήκεται λίγους βαθμούς παραπάνω, βρίσκεται χαμηλά από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και η ωθούσα δύναμη για κρυστάλλωση είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα να ανακρυσταλλωθεί, για να δώσει μια πιο τέλεια δομή και παρατηρείται πολύ πιο έντονη η τελευταία κορυφή, υποδεικνύοντας αυξημένη κρυσταλλική σταθερότητα. Το υλικό, επομένως θα αναδιοργανωθεί και θα ανακρυσταλλωθεί έντονα και αυτό είναι δυνατό να επιτευχθεί με αργούς ρυθμούς θέρμανσης που δίνεται χρόνος στο υλικό να τελειοποιήσει τη δομή του και παρατηρείται κατά τη θέρμανση με ρυθμούς 2.5, 5 και 10 °C/min. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (105°C  $\rightarrow$  107,5 °C  $\rightarrow$  110 °C), προφανώς δημιουργείται μια πιο τέλεια δομή, η μεσαία κορυφή ενισχύεται και αρχίζει να γίνεται συγκρίσιμη με την 3<sup>η</sup> κορυφή. <sup>101,107–111</sup>

# 8.6 Προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας (Tm<sup>o</sup>) με τη μέθοδο Hoffman-Weeks

Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature) ενός κρυστάλλου πολυμερούς ορίζεται ως η θερμοκρασία τήξης ενός τέλειου κρυστάλλου που σχηματίζεται από αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους. Το μέγεθος αυτό αποτελεί μια από τις

σημαντικότερες θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερών που έχουν δυνατότητα κρυστάλλωσης, καθώς είναι η θερμοκρασία αναφοράς από την οποία ορίζεται η ωθούσα δύναμη για την κρυστάλλωση. Οι διεργασίες κρυστάλλωσης στα πολυμερή θεωρούνται γενικά ότι συμβαίνουν μέσω μιας ακολουθίας πρωτογενών μηγανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλων, οι ρυθμοί των οποίων, σε μια θερμοκρασία Τ, είναι συνάρτηση της υπέρψυξης,  $\Delta T = Tm^{\circ}$  - T, όπου Tm<sup>o</sup> είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας. Επιπλέον, η γνώση αυτού του θερμοδυναμικού μεγέθους είναι απαραίτητη για τη σωστή κατανόηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της κρυστάλλωσης και των ρυθμών γραμμικής κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθώς και για την αξιολόγηση και τη σύγκριση των θεωριών κρυστάλλωσης. Ωστόσο, για τα περισσότερα πολυμερή, η Tm<sup>o</sup> δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά, δεδομένου ότι η κρυστάλλωση των πολυμερών γενικά συμβαίνει σε αξιοσημείωτο ρυθμό μόνο σε συνθήκες μακριά από την ισορροπία, όπου ευνοείται κινητικά ο σχηματισμός των φυλλιδίων αναδιπλούμενης αλυσίδας έναντι του σχηματισμού κρυστάλλων εκτεταμένης αλυσίδας. Ουσιαστικά, αυτό που συμβαίνει στην πράξη είναι εκτιμήσεις του θερμοδυναμικού σημείου τήξης, που λαμβάνονται συνήθως μέσω διαδικασιών προεκβολής, οι οποίες περιλαμβάνουν τις προσεγγίσεις Gibbs-Thompson και Flory-Vrij, τη διαδικασία Hoffman-Weeks και την προσαρμογή των δεδομένων του ρυθμού ανάπτυξης σε αρκετά χαμηλή υπέρψυξη με την κλασική θεωρία της ανάπτυξης των φυλλοειδών κρυστάλλων. Η δυνατότητα εφαρμογής των δύο τελευταίων μεθόδων στηρίζεται στην παραδοχή ενός συγκεκριμένου μοντέλου κρυσταλλικής ανάπτυξης. 112-115

Η διαδικασία Hoffman -Weeks είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη και εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό του Tm<sup>o</sup>. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή, το Tm<sup>o</sup> μπορεί να εξαχθεί με τη γραφική παράσταση των παρατηρούμενων θερμοκρασιών τήξης (Tm) ισοθερμικά κρυσταλλωμένων δειγμάτων έναντι της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Tc). Η Tm<sup>o</sup> εκτιμάται με την προεκβολή της ευθείας που προκύπτει (από τη γραμμική παλινδρόμηση των σημείων με υψηλό συντελεστή συσχέτισης, R<sup>2</sup>) ώστε να τέμνει την ευθεία Tm = Tc, η οποία συνεπάγεται την παρέκταση σε άπειρο πάχος λαμέλλας. Η εξάρτηση του Tm από το Tc περιγράφεται από την εξίσωση Hoffman Weeks και δίνεται ως εξής:

$$Tm = T_m^o \left[ 1 - \frac{1}{\beta} \right] + \frac{Tc}{\beta} \#(4)$$

όπου Tm είναι η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίζεται σε μια θερμοκρασία Tc, β είναι ο λόγος του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών (l) προς το πάχος των αρχικών (l\*). Η τιμή του 1/β μπορεί να θεωρηθεί μεταξύ 0 και 1,  $1/\beta = 0$  σημαίνει Tm = Tm<sup>o</sup>, ενώ  $1/\beta = 1$  σημαίνει Tm = Tc, υποδεικνύοντας ότι οι κρύσταλλοι είναι πιο σταθεροί για  $1/\beta = 0$  και είναι εγγενώς ασταθείς για  $1/\beta = 1$  στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. <sup>110,112–115</sup>

Οι απαραίτητες παραδοχές για την εφαρμογή της θεωρίας αυτής είναι ότι i) οι πλευρικές διαστάσεις πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερες από το πάχος των φυλλιδίων- ii) ο συντελεστής πάχυνσης (thickening coefficient) είναι ανεξάρτητος από την Τc και το χρόνο, iii) η ισόθερμη διαδικασία πάχυνσης των φυλλοειδών κρυστάλλων συμβαίνει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ παρατηρούμενης Tm και Tc. Η υπόθεση αυτή αποδεικνύεται ότι υποεκτιμά τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και υπερεκτιμά τον συντελεστή πάχυνσης. Η εικόνα 8.12 δείχνει το διάγραμμα Hoffman-Weeks για το POF. <sup>110,112–116</sup>



Εικόνα 8.12 : Διάγραμμα γραμμικής Hoffman-Weeks για την εκτίμηση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του POF.

Το διάγραμμα προέκυψε από τις μετρούμενες θερμοκρασίες τήξης Tms των δειγμάτων που κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (Tcs) μετά από θέρμανση με ρυθμό 20 °C/min και χρησιμοποιώντας τις κορυφές τήξης ενδιάμεσης θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στους πρωτογενείς κρυστάλλους σε σχέση με την Tc. Η τομή της γραμμικής προεκβολής στην ευθεία Tm=Tc, έδωσε την τιμή Tm<sup>o</sup> = 160,8 °C.

#### 8.7 Ανάλυση Lauritzen-Hoffman

Τα κινητικά δεδομένα της ισόθερμης κρυστάλλωσης πολυμερών μπορούν να αναλυθούν με τη χρήση του ρυθμού ανάπτυξης σφαιρόλιθων στο πλαίσιο της θεωρίας δευτερογενούς πυρήνωσης που προτάθηκε από τους Lauritzen και Hoffman. Σύμφωνα με τη θεωρία, ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης μπορεί να ελεγχθεί από την πυρήνωση και τη μεταφορά των μακρομορίων στο τήγμα. Η θεωρία προβλέπει ότι ο ρυθμός ανάπτυξης (G(T)) μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της υπέρψυξης ΔΤ σύμφωνα με τη σχέση:

$$G = G_0 exp\left(-\frac{U^*}{R(Tc - T_{\infty})}\right) exp\left(-\frac{Kg}{Tc(\Delta T)f}\right) \#(5)$$

όπου G<sub>0</sub> είναι ο προεκθετικός παράγοντας, U\* και T∞ είναι οι παράμετροι Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) που περιγράφουν τη μεταφορά των πολυμερικών τμημάτων διαμέσου της ενδιάμεσης φάσης υγρού/κρυστάλλου, U\* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης διάχυσης για τη μεταφορά των κρυσταλλοποιήσιμων τμημάτων στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού, T∞ είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία σταματά η διάχυση, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (R=8,314 J/mol K), Kg είναι η σταθερά πυρήνωσης, ΔT δηλώνει την υπέρψυξη και f είναι ένας διορθωτικός συντελεστής ο οποίος είναι κοντά στη μονάδα σε υψηλές θερμοκρασίες και εκφράζεται ως f = 2Tc/(Tm<sup>o</sup> + Tc). Ο πρώτος εκθετικός όρος της παραπάνω έκφρασης σχετίζεται με τη συμβολή της διαδικασίας διάχυσης στον ρυθμό ανάπτυξης, ενώ ο δεύτερος εκθετικός όρος είναι η συμβολή της διαδικασίας πυρήνωσης. Οι γενικά αποδεκτές παράμετροι VFTH είναι U\* = 1500 cal/mol και T∞ = (Tg-30) K. Στην παρούσα εργασία, η παράμετρος U\* ορίστηκε ίση με 1500 cal/mol = 6276 J/mole, η Tg ίση με 271,15 K από αποτελέσματα με FSC έπειτα από θέρμανση άμορφου δείγματος με ρυθμό 20 °C/min (βλέπε παρακάτω), ενώ το σημείο τήξης ισορροπίας ορίστηκε ίσο με 433,95 K βάσει υπολογισμών με τη γραμμική μέθοδο Hoffman-Weeks. <sup>117–120</sup>

Ο υπολογισμός του Kg για δευτερογενή ή ετερογενή πυρήνωση μπορεί να προκύψει από:

$$K_g = \frac{jb_0 \sigma \sigma_e T_m^o}{k_B \left( \Delta H_f \right)} \#(6)$$

όπου j = 4 για τα καθεστώτα I και III και j = 2 για το καθεστώς II, b<sub>0</sub> είναι το πάχος ενός μεμονωμένου στελέχους στον κρύσταλλο, σ είναι η ειδική ελεύθερη ενέργεια της πλευρικής επιφάνειας, σε είναι η ειδική ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας αναδίπλωσης, οι οποίες μετρούν το έργο που απαιτείται για τη δημιουργία μιας νέας επιφάνειας, k<sub>B</sub> είναι η σταθερά του Boltzmann (k<sub>B</sub> = 1,38 x 10<sup>-23</sup> J/K) και  $\Delta H_f$  ( $\Delta H_f = \Delta h_f x \rho_c$ ) είναι η ενθαλπία τήξης.<sup>121,122</sup>

Η θεωρία LH υποθέτει ότι ο κρίσιμος πυρήνας είναι ένα απλό τμήμα αλυσίδας που δημιουργείται από τυχαία διακύμανση, με διάσταση μεγαλύτερη από το ελάχιστο πάχος του φυλλιδίου lmin. Άλλα τμήματα αλυσίδας εναποτίθενται περαιτέρω στο μέτωπο του κρυστάλλου για να ολοκληρώσουν τη διαδικασία ανάπτυξης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την πλευρική εξάπλωση και το σχηματισμό ενός νέου στρώματος, και στη συνέχεια περιμένουν το επόμενο γεγονός πυρήνωσης.<sup>123</sup> Στο βασικό μοντέλο LH, η πρώτη πυρήνωση συνδέεται με τη δημιουργία της πρώτης επιφάνειας ανάπτυξης, όπου Lp είναι η πλευρική της διάσταση. Η δεύτερη πυρήνωση αντιστοιχεί στην προσθήκη μορίων πολυμερούς στο αναπτυσσόμενο μέτωπο, το οποίο θεωρείται ως στέλεχος, όπου V = Lab είναι ο όγκος του.<sup>124</sup>



Εικόνα 8.13: Μοντέλο του μετώπου ανάπτυξης των Lauritzen και Hoffman με τμήματα αλυσίδας πλάτους a, πάχους b και ύψους L. G είναι ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης και g ο ρυθμός πλευρικής αύξησης.<sup>124</sup>

Υπάρχουν δύο τρόποι για την προσάρτηση των τμημάτων των αλυσίδων στο μέτωπο ανάπτυξης. Ο πρώτος είναι να τοποθετηθεί το τμήμα αλυσίδας στην επιφάνεια ανάπτυξης προς την κατεύθυνση του ρυθμού ανάπτυξης G και ο δεύτερος είναι να προστεθεί προς την κατεύθυνση του πλευρικού ρυθμού g (εικόνα 8.13). Κατά συνέπεια, σύμφωνα με τον ανταγωνισμό μεταξύ του ρυθμού εναπόθεσης των δευτερογενών πυρήνων (i) και του ρυθμού πλευρικής επιφανειακής εξάπλωσης (g) δημιουργούνται τρία διαφορετικά καθεστώτα: <sup>124,125</sup>

Για μικρό βαθμό υπέρψυξης, δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα στο καθεστώς Ι, όπου ο ρυθμός δευτερογενούς πυρήνωσης είναι πολύ μικρότερος από τον ρυθμό επιφανειακής διασποράς. ( i << g). Με άλλα λόγια, όλο το υπόστρωμα καλύπτεται με τμήματα των αλυσίδων πριν από την προσθήκη προς την κατεύθυνση ανάπτυξης. Σε μέτριες υπερψύξεις, ο ρυθμός δευτερογενούς πυρήνωσης είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό επιφανειακής διασποράς, δηλαδή η ανάπτυξη των τμημάτων των αλυσίδων πριν από την προσθήκη προς την κατεύθυνση ανάπτυξης. Σε μέτριες υπερψύξεις, ο ρυθμός δευτερογενούς πυρήνωσης είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό επιφανειακής διασποράς, δηλαδή η ανάπτυξη των τμημάτων των αλυσίδων πραγματοποιείται ταυτόχρονα και στις δύο κατευθύνσεις και η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα στο καθεστώς ΙΙ. Η ανάπτυξη των τμημάτων των αλυσίδων γίνεται ουσιαστικά με την εναπόθεση νέων βλαστών (germs) στην κατεύθυνση της ανάπτυξης. Το καθεστώς αυτό επιτυγχάνεται σε χαμηλή θερμοκρασία. Το καθεστώς ΙΙΙ αναδύεται σε υψηλό επίπεδο υπέρψυξης, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης,

όπου ο δευτερογενής ρυθμός πυρήνωσης γίνεται μεγαλύτερος από τον ρυθμό επιφανειακής διασποράς και η ανάπτυξη γίνεται ουσιαστικά με την εναπόθεση νέων βλαστών (germs) στην κατεύθυνση της ανάπτυξης (i >>g). Η συμπεριφορά των καθεστώτων εξαρτάται από το πολυμερές και από τις συνθήκες κρυστάλλωσης. <sup>124,125</sup>



## $1/(T_c \Delta T f)$

Εικόνα 8.14: Ανάλυση των τριών διαφορετικών καθεστώτων με βάση την προσάρτηση των στελεχών στο μέτωπο ανάπτυξης.<sup>125</sup>

Στη θέση του ρυθμού ανάπτυξης των σφαιρόλιθων G, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από πειράματα ισόθερμης κρυστάλλωσης με DSC (G  $\approx (t_{1/2})^{-1}$ ). Επομένως, μετά τον λογαριθμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης (1), μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά πυρήνωσης Kg από την έκφραση :

$$ln(G) + \frac{U^*}{R(Tc - T\infty)} = ln(G_0) - \frac{Kg}{Tc(\Delta T)f} \#(7)$$

Η γραφική παράσταση της αριστερής πλευράς της εξίσωσης (2) ως προς  $1/\text{Te}(\Delta T)$ f δίνει συνήθως μια ευθεία γραμμή με κλίση και τεταγμένη επί την αρχή ίσες με τη σταθερά

πυρήνωσης -Kg και G<sub>0</sub>, αντίστοιχα. <sup>117–120,126</sup> Το διάγραμμα Lauritzen-Hofmann για το POF απεικονίζεται παρακάτω.

Τα κρίσιμα σημεία καμπής, που αναγνωρίζονται από την αλλαγή της κλίσης της γραμμής, όταν εμφανίζονται σε ένα τέτοιο διάγραμμα, έχουν αποδοθεί σε μεταβάσεις καθεστώτος που συνοδεύονται από μορφολογικές αλλαγές των σχηματιζόμενων κρυστάλλων. <sup>127</sup> Στους 120 °C παρατηρήθηκε σημείο καμπής, το οποίο πιθανότατα αντιστοιχεί στη μετάβαση από το καθεστώς ΙΙΙ στο καθεστώς ΙΙ για το POF. Οι υπολογισμένες τιμές της σταθεράς πυρήνωσης Kg για κάθε καθεστώς κρυστάλλωσης φαίνονται στην εικόνα 8.15, ενώ η σχέση μεταξύ των παραμέτρων Kg είναι κοντά στη θεωρητική πρόβλεψη KgIII = 2KgII.<sup>102</sup>





Εικόνα 8.15: Διαγράμματα Lauritzen-Hoffman για το POF.

#### 8.8 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF

#### 8.8.1 Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF

Η λεγόμενη μέθοδος Avrami<sup>128</sup> είναι ένα μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μελέτη και τον προσδιορισμό της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών. Το μοντέλο Avrami αποτελεί την πιο συνηθισμένη προσέγγιση για την ανάλυση του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης υπό ισόθερμες συνθήκες, ιδίως για τα πρώτα στάδια της διεργασίας.<sup>129</sup>

Το μοντέλο προτείνει ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης σε ένα πολυμερικό σύστημα είναι ανάλογος της ποσότητας άμορφου υλικού που παραμένει σε κάθε δεδομένη χρονική στιγμή. Η εξίσωση Avrami, η οποία αντιπροσωπεύει την ανεμπόδιστη σφαιρική ανάπτυξη κρυστάλλων,<sup>130</sup> προέκυψε από προηγούμενη εργασία του Poisson με βάση τα επεκτεινόμενα κύματα που δημιουργούνται από σταγόνες βροχής σε μια μικρή λίμνη. Η εξίσωση του μοντέλου περιλαμβάνει το κλάσμα του κρυσταλλικού υλικού που σχηματίζεται σε δεδομένη χρονική στιγμή, τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης, μια σταθερά ταχύτητας που εξαρτάται από το πολυμερές και τις συνθήκες κρυστάλλωσης και έναν εκθέτη Avrami που περιγράφει τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης και έχει την εξής μορφή :

$$X(t) = 1 - exp(-kt^n) \#(8)$$

ή

$$X(t) = 1 - exp[-(Kt)^{n}] \#(9)$$

όπου X(t) είναι ο βαθμός μετατροπής ή ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας τη χρονική στιγμή t, δηλαδή το κρυσταλλικό κλάσμα όγκου ή βάρους του υλικού , k ((1/min<sup>n</sup>)) είναι η σταθερά ταχύτητας που συνδέεται με την ανάπτυξη πυρήνωσης, K (1/min) είναι η τυπική σταθερά ταχύτητας Ανταπί και n ο εκθέτης Avrami. Δεδομένου ότι οι μονάδες του k είναι συνάρτηση του n (χρόνος <sup>-n</sup>), προτιμάται να χρησιμοποιείται η σύνθετη μορφή Avrami (εξίσωση 9) χρησιμοποιώντας την K αντί για k (όπου k =K<sup>n</sup>). Τόσο το K όσο και το n εξαρτώνται από τον τύπο/μηχανισμό της πυρήνωσης και τη γεωμετρία της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Πιο συγκεκριμένα, το K αποτελεί τη συνολική σταθερά ταχύτητας που προκύπτει από τους ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης και ο εκθέτης Avrami n εξαρτάναι από τη γεωμετρία της κρυσταλλικής ανος που προκύπτει από τους ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης και τη φύση της πυρήνωσης και ανάπτυξης. <sup>120,125,131–133</sup>

Η εξίσωση Avrami είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη εξίσωση, κυρίως για την ανάλυση της κινητικής της ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών. Στην πραγματικότητα, η κρυστάλλωση των πολυμερών είναι πολύ πολύπλοκη για να περιγράφεται από μια απλή έκφραση όπως η εξίσωση Avrami και έτσι υπάρχουν ελλείψεις στο μοντέλο. Για παράδειγμα, το μοντέλο Avrami υποθέτει πλήρη κρυστάλλωση του δείγματος, η οποία μπορεί να συμβεί ή όχι ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης. Υποθέτει επίσης σταθερή πυκνότητα και σχήμα των αναπτυσσόμενων πυρήνων. την κρυστάλλωση είναι ανακριβής, διότι το δείγμα τείνει να συρρικνώνεται κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Επιπλέον, το μοντέλο εφαρμόζεται μόνο για την πρωτογενή κρυστάλλωση, ενώ η δευτερογενής κρυστάλλωση και οι διεργασίες τελειοποίησης κρυστάλλων δεν λαμβάνονται υπόψη με αποτέλεσμα να προσδιορίζονται τακτικά μη ακέραιες τιμές για τον εκθέτη Avrami. Για αυτούς τους λόγους, πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει εναλλακτικές λύσεις, όπως τα απλουστευμένα μοντέλα Hillier, Tobin, Malkin και Urbanovici-Segal, πολλά από τα οποία αποτελούν επεκτάσεις ή προσαρμογές της κλασικής ανάλυσης. <sup>66,68,125,134</sup>

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων της εξίσωσης Avrami χρησιμοποιείται η διπλή λογαριθμική μορφή της εξίσωσης :

$$log\{-[ln(1-X(t))]\} = log(k) + n log(t) \#(10)$$

Οι τιμές n και k για κάθε θερμοκρασία κρυστάλλωσης μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα της γραφικής παράστασης του  $\log(-\ln(1 - X(t)))$  έναντι  $\log t$ . <sup>120,131–133</sup>

Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για το POF παρουσιάζονται στην εικόνα 8.16.



Εικόνα 8.16: Διαγράμματα Avrami του  $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$  συναρτήσει του  $\log[t]$  για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF [X(t): 5-95 %].

Εμφανίζεται μια αρκετά καλή γραμμική σχέση για την ισόθερμη κρυστάλλωση των δειγμάτων POF από το τήγμα. Όλες οι γραμμές ήταν σχεδόν ευθείες για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και παράλληλες μεταξύ τους, μετατοπιζόμενες σε υψηλότερο χρόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Από την κλίση και την τομή των διαγραμμάτων Avrami, υπολογίστηκαν οι τιμές των n και k, αντίστοιχα, και ακολούθως του K και οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον πίνακα 1.

**Πίνακας 3.** Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami και άλλων κινητικών παραμέτρων για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF (X(t): 5-95 %).

T <sub>c</sub> ( <sup>o</sup> C)	n	k (min <sup>-n</sup> )	K (min <sup>-1</sup> )	Adj.R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min) από τα	$\begin{array}{c} t_{1/2}(min) \\ (t_{1/2} {=} {(ln2/k)}^{1/n}) \end{array}$
					πειραματικά δεδομένα X(t)	
100	2,81	3,838	1,614	0,99591	0,53	0,54
102,5	2,65	2,215	1,350	0,99647	0,63	0,65
105	2,31	1,301	1,121	0,99980	0,83	0,76
106	2,52	0,792	0,912	0,99317	0,91	0,95
107,5	2,80	0,575	0,820	0,99948	1,06	1,07
108,5	3,09	0,390	0,734	0,99669	1,18	1,20
110	2,84	0,252	0,616	0,99654	1,4	1,43
111	3,18	0,129	0,526	0,99505	1,65	1,70
112,5	2,95	0,117	0,441	0,99540	1,95	2
113,5	3,02	0,089	0,391	0,99649	2,21	2,26
115	2,93	0,059	0,322	0,99737	2,68	2,74
116	2,86	0,036	0,287	0,99705	2,99	3,06
117,5	2,73	0,028	0,234	0,99949	3,7	3,73
118,5	2,89	0,019	0,202	0,99906	4,3	4,36
120	2,62	9,82 x 10 <sup>-3</sup>	0,161	0,99979	5,36	5,4
121	2,76	8,34 x 10 <sup>-3</sup>	0,134	0,99917	6,72	6,54
122,5	2,73	3,89 x 10 <sup>-3</sup>	0,101	0,99930	8,54	8,66
123,5	2,72	1,91 x 10 <sup>-3</sup>	0,088	0,99966	9,86	9,98
125	2,48	1,33 x 10 <sup>-3</sup>	0,067	0,99889	12,96	12,9
126	2,68	1,22 x 10 <sup>-3</sup>	0,053	0,99937	16,21	16,47
127,5	2,45	3,8 x 10 <sup>-4</sup>	0,039	0,99833	21,86	21,9
128,5	2,62	3,6 x 10 <sup>-4</sup>	0,031	0,99942	27,62	27,98
130	2,76	3,00 x 10 <sup>-5</sup>	0,023	0,99921	38,5	38,1
131	2,53	3,76 x 10 <sup>-5</sup>	0,018	0,99972	49,22	48,55
132,5	2,32	4,78 x 10 <sup>-5</sup>	0,014	0,99967	62,11	62,21
133,5	2,48	9,4 x 10 <sup>-6</sup>	9,4 x 10 <sup>-3</sup>	0,99784	93,87	91,81
135	2,44	5,88 x 10 <sup>-6</sup>	7,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,99766	121,86	119,79

Επιπλέον, για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε το αρχικό γραμμικό τμήμα που παρατηρείται σε αυτά τα διαγράμματα Avrami, ενώ η απόκλιση η οποία παρατηρείται μετά από αυτό το αρχικό γραμμικό τμήμα αποδίδεται συχνά στη δευτερογενή κρυστάλλωση, εάν εξεταστεί ολόκληρο το εύρος κρυστάλλωσης. Έτσι, η προσαρμογή στην εξίσωση (1) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή X(t):10-70%. Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για το POF σε αυτό το εύρος κρυστάλλωσης

παρουσιάζονται στην εικόνα 8.17 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα 4.



Εικόνα 8.17: Διαγράμματα Avrami του  $\log\{-\ln[1-x(t)]\}$  συναρτήσει του  $\log[t]$  για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF [X(t): 10-70 %].

**Πίνακας 4.** Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami και άλλων κινητικών παραμέτρων για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF (X(t): 10-70 %).

T <sub>c</sub> ( <sup>o</sup> C)	n	k (min <sup>-n</sup> )	K (min <sup>-1</sup> )	Adj.R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min) από τα πειραματικά δεδομένα X(t)	$\begin{array}{c} t_{1/2}  (min) \\ (t_{1/2} = (ln2/k)^{1/n}) \end{array}$
100	2,94	4,463	1,663	0,99783	0,53	0,53
102,5	2,68	2,362	1,378	0,99765	0,63	0,63
105	2,56	1,107	1,041	0,99956	0,83	0,83
106	2,7	0,873	0,951	0,99887	0,91	0,92
107,5	2,8	0,585	0,826	0,99975	1,06	1,06
108,5	3,17	0,407	0,753	0,99844	1,18	1,18

110	2,72	0,328	0,664	0,99921	1,32	1,32
111	2,89	0,227	0,599	0,99909	1,47	1,47
112,5	2,92	0,117	0,480	0,99874	1,83	1,84
113,5	2,93	0,081	0,424	0,99930	2,08	2,08
115	2,86	0,046	0,341	0,99954	2,56	2,58
116	2,94	0,029	0,298	0,99941	2,95	2,96
117,5	2,75	0,020	0,243	0,99996	3,7	3,61
118,5	2,97	8,96 x 10 <sup>-3</sup>	0,204	0,99974	4,3	4,32
120	2,68	7,62 x 10 <sup>-3</sup>	0,162	0,99990	5,36	5,38
121	2,67	5,59 x 10 <sup>-3</sup>	0,143	0,99988	6,06	6,08
122,5	2,72	2,24 x 10 <sup>-3</sup>	0,106	0,99990	8,2	8,23
123,5	2,81	1,11 x 10 <sup>-3</sup>	0,089	0,99988	9,84	9,89
125	2,55	1,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,067	0,99929	12,97	13,00
126	2,9	2,26 x 10 <sup>-4</sup>	0,055	0,99998	15,91	15,93
127,5	2,53	2,83 x 10 <sup>-4</sup>	0,04	0,99882	21,93	21,87
128,5	2,92	4,45 x 10 <sup>-5</sup>	0,032	0,99991	27,33	27,28
130	2,76	2,91 x 10 <sup>-5</sup>	0,023	0,99962	38,48	38,55
131	2,64	2,40 x 10 <sup>-5</sup>	0,018	0,99998	49,22	48,95
132,5	2,36	4 x 10 <sup>-5</sup>	0,014	0,99991	62,11	62,54
133,5	2,44	1,09 x 10 <sup>-5</sup>	9,3 x 10 <sup>-3</sup>	0,99908	93,87	92,91
135	2,41	6,5 x 10 <sup>-6</sup>	7,04 x 10 <sup>-3</sup>	0,99925	121,86	121,95

Η συσχέτιση είναι πολύ υψηλή ( $\mathbb{R}^2 > 0,99$ ), (μεγαλύτερη συγκριτικά με την ανάλυση για X(t): 5-95%) υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του Avrami για την περιγραφή της κινητικής της ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF.

Οι παράμετροι Avrami k και K είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ένδειξη ότι η διεργασία χρειάζεται περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Είναι γνωστό ότι η τιμή του n εξαρτάται ισχυρά τόσο από τον μηχανισμό πυρήνωσης όσο και από τη μορφολογία της κρυσταλλικής ανάπτυξης και ιδανικά το n είναι ακέραιος αριθμός. Ωστόσο, η ερμηνεία του εκθέτη n δεν είναι απλή και ο προσδιορισμός του μπορεί να περιπλέκεται από παράγοντες όπως οι μεταβολές όγκου λόγω μετασχηματισμού φάσεων, η ατελής κρυστάλλωση, η ανόπτηση ή διαφορετικοί μηχανισμοί που εμπλέκονται κατά τη διεργασία οδηγώντας σε κλασματικές τιμές του n. Για να ερμηνευτεί σωστά ο δείκτης Avrami, είναι απαραίτητο να υπάρχουν σωστές και σαφείς πληροφορίες σχετικά με την πυρήνωση, τη μορφολογία, και τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης των πολυμερών. 70,125

Ο εκθέτης Avrami n που προέκυψε για την περίπτωση του POF ήταν στο εύρος 2,36-2,97. Γενικά, όταν οι τιμές του n είναι κοντά στο 2, αυτό αποτελεί ένδειξη δισδιάστατης ανάπτυξης των κρυστάλλων, ενώ όταν το n είναι κοντά στο 3 ή υψηλότερο, το γεγονός αυτό σχετίζεται με ετερογενή πυρήνωση που ακολουθείται από τρισδιάστατη ανάπτυξη. Έτσι, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πιθανή δισδιάστατη ανάπτυξη τύπου δίσκου ή τρισδιάστατη ανάπτυξη τύπου σφαίρας, με πιο πιθανή την 3D ανάπτυξη.

Επιπλέον, το  $t_{1/2}$  μπορεί να προκύψει σύμφωνα με την εξίσωση : <sup>103</sup>

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \#(11)$$

Όπως παρατίθεται στον Πίνακα 4, οι τιμές του t<sub>1/2</sub> που προκύπτουν από την εξίσωση συμφωνούν με εκείνες που προκύπτουν πειραματικά από το Σχήμα 8.17, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάλυση Avrami λειτουργεί πολύ καλά στην περιγραφή της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του POF.

Επιπλέον, ακολουθήθηκαν οι κατευθυντήριες γραμμές για την εφαρμογή της θεωρίας Avrami, όπως αναφέρονται από τους Lorenzo et al. <sup>135</sup> και ο προσδιορισμός των παραμέτρων Avrami πραγματοποιήθηκε για  $X(t) \in [0.05, 0.3]$  με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον πίνακα 5.



Εικόνα 8.18: Διαγράμματα Avrami του  $\log\{-\ln[1-x(t)]\}$  συναρτήσει του  $\log[t]$  για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF [X(t): 5-30 %].

T <sub>c</sub> ( <sup>o</sup> C)	n	k (min <sup>-n</sup> )	K (min <sup>-1</sup> )	Adj. R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min) από τα πειραματικά	$\begin{array}{c} t_{1/2}  (min) \\ (t_{1/2} = (ln2/k)^{1/n}) \end{array}$
100	3 25	6 142	1 748	0 99996	οεοομενα x(t) 0.53	0.51
102 5	3,23	3 637	1 503	0 99875	0.63	0.59
102,3	2 85	1 330	1 105	0.9981/	0.83	0.80
105	2,05	1 03/	1,105	0,9985/	0,03	0.88
107 5	2 90	0.627	0.855	0 99944	1.06	1.03
107,5	2,55	0,027	0,855	0,99944	1,00	1,05
108,5	3,0	0,443	0,730	0,99891	1,10	1,13
110	3,31	0,205	0,670	0,99880	1,4	1,34
111	3,15	0,228	0,625	0,99961	1,47	1,42
112,5	3,26	0,109	0,507	0,99922	1,83	1,76
113,5	3,14	0,075	0,438	0,99986	2,08	2,03
115	3,03	0,042	0,351	0,99983	2,56	2,52
116	3,11	0,025	0,305	0,99988	2,95	2,91
117,5	2,79	0,018	0,237	0,99998	3,7	3,7
118,5	3,03	8,43 x 10 <sup>-3</sup>	0,207	0,99999	4,3	4,29
120	2,55	8,96 x 10 <sup>-3</sup>	0,157	0,99966	5,36	5,50
121	2,54	6,64 x 10 <sup>-3</sup>	0,139	0,99933	6,06	6,23
122,5	2,6	2,75 x 10 <sup>-3</sup>	0,104	0,99967	8,2	8,39
123,5	2,68	1,41 x 10 <sup>-3</sup>	0,086	0,99931	9,84	10,1
125	2,28	1,63 x 10 <sup>-3</sup>	0,060	0,99820	13,33	14,22
126	2,67	3,87 x 10 <sup>-4</sup>	0,053	0,99874	15,91	16,53
127,5	2,18	6,97 x 10 <sup>-4</sup>	0,036	0,99788	21,93	23,72
128,5	2,8	6,22 x 10 <sup>-5</sup>	0,031	0,99949	27,33	27,88
130	2,56	5,45 x 10⁻⁵	0,022	0,99949	38,48	40,11
131	2,55	3,21 x 10⁻⁵	0,017	0,99968	49,22	50,09
132,5	2,28	5,42 x 10 <sup>-5</sup>	0,013	0,99988	62,11	63,28
133,5	2,25	2,34 x 10 <sup>-5</sup>	8,7 x 10 <sup>-3</sup>	0,99973	93,87	97,14
135	2,2	1,63 x 10⁻⁵	6,6 x 10 <sup>-3</sup>	0,99931	122,16	127,04

**Πίνακας 5.** Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami και άλλων κινητικών παραμέτρων για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF (X(t): 5-30 %).

Και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται πολύ καλή γραμμική συμπεριφορά. Οι σταθερές ταχύτητας k και K μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Όσον αφορά τον εκθέτη Avrami, παρατηρείται μια πτωτική τάση με την αύξηση της Tc, που είναι πιο ξεκάθαρη σε σχέση με την ανάλυση στο εύρος κρυστάλλωσης X(t): 10-70%.

Το εύρος που κυμαίνονται οι τιμές n (2,18-3,31) είναι μεγαλύτερο σε σχέση με προηγουμένως, αλλά και πάλι είναι κοντά στο 3. Επιπλέον, μέχρι τους 115 °C, το n υπολογίζεται μεγαλύτερο στην περίπτωση του X(T): 5-30 %, ενώ για T > 115 °C, είναι πιο μικρό. Τέλος, τα  $t_{1/2}$  που υπολογίζονται πειραματικά είναι παραπλήσια με αυτά της εξίσωσης, ωστόσο το σφάλμα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την προηγούμενη ανάλυση (X(t): 10-70%), όπου οι αποκλίσεις ήταν πολύ μικρές. Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή του K και του G σε σχέση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για τις περιοχές του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας στην οποία έγινε η ανάλυση.







Εικόνα 8.19: Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami K(min<sup>-1</sup>) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση (G  $\approx 1/t_{1/2}$ ) με τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης.

#### 8.8.2 Ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF

Ο Tobin έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της εξίσωσης Avrami στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων στα μεταγενέστερα στάδια της κρυστάλλωσης, πρότεινε μια διαφορετική έκφραση που περιγράφει την κινητική του μετασχηματισμού φάσεων με έμφαση στην πρόσκρουση στην περιοχή ανάπτυξης και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$X(t) = \frac{(K_t t)^{n_t}}{1 + (K_t t)^{n_t}} \#(12)$$

όπου K<sub>t</sub> είναι η σταθερά ρυθμού Tobin και n<sub>t</sub> ο εκθέτης Tobin. Ο εκθέτης Tobin δεν χρειάζεται να είναι ακέραιος και διέπεται κυρίως από διαφορετικούς τύπους μηχανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης. Σύμφωνα με τις αρχικές δημοσιεύσεις, η σταθερά ρυθμού Tobin γράφεται με τη μορφή της σύνθετης σταθεράς ρυθμού Tobin kt (δηλαδή k<sub>t</sub>= K<sub>t</sub><sup>nt</sup>), η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του εκθέτη Tobin nt, όπως και στην περίπτωση με την k στην εξίσωση Avrami. Συνεπώς προτιμάται η χρήση της σταθεράς K<sub>t</sub>, που είναι ανεξάρτητη του εκθέτη n<sub>t</sub> και οι μονάδες της είναι (χρόνος)<sup>-1</sup>.

$$X(t) = \frac{k_t t^{n_t}}{1 + k_t t^{n_t}} \#(13)$$

Η εξίσωση (11) μπορεί να γραφτεί με την λογαριθμική της μορφή:

$$\log\left[\frac{X(t)}{1-X(t)}\right] = \log k_t + n_t \log t \,\#(14)$$

Οι παράμετροι κρυστάλλωσης Tobin nt και kt μπορούν να ληφθούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της γραφικής παράστασης του log[X(t)/(1 - X(t))] έναντι του log t.  $^{68,109,115,136-138}$  Η γραφική παράσταση με την ανάλυση Tobin παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα και οι τιμές των παραμέτρων Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF συνοψίζονται στον πίνακα 6.



Εικόνα 8.20: Διαγράμματα Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF.

Tc (°C)	n <sub>t</sub>	$K_t (min^{-1})$
100	3,76	1,917
102,5	3,47	1,608
105	3,34	1,229
106	3,48	1,109
107,5	3,63	0,961
108,5	4,07	0,859
110	3,76	0,727
111	4,25	0,612
112,5	3,95	0,519
113,5	4,05	0,459
115	3,91	0,378
116	3,85	0,340
117,5	3,62	0,276
118,5	3,75	0,240
120	3,48	0,191
121	3,91	0,151
122,5	3,65	0,119
123,5	3,63	0,104
125	3,32	0,0768
126	3,61	0,0626
127,5	3,3	0,0470
128,5	3,77	0,0373
130	3,6	0,0267
131	3,42	0,0207
132,5	3,08	0,0165
133,5	3,2	0,0111
135	3,16	0,00846
L		I

**Πίνακας 6**. Τιμές των κινητικών παραμέτρων Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF.



Εικόνα 8.21: Διαγράμματα Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF [X(t): 10-80 %].

Σύμφωνα με τον πίνακα, ο εκθέτης Tobin nt, που υπολογίστηκε για  $X(t) \in [0.1, 0.8]$ , βρέθηκε να κυμαίνεται από 3,08 έως 4,25. Συγκριτικά με τον εκθέτη Avrami n, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ο εκθέτης Tobin έχει σταθερά μεγαλύτερη τιμή. Η σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης Tobin Kt μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, παρόμοια με τη σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης Avrami K.

Επιπλέον, εφαρμόστηκε η ανάλυση Tobin για τα δεδομένα  $X(t) \in [0.05, 0.3]$  και παρατηρήθηκε μια πάρα πολύ καλή γραμμικότητα υποδεικνύοντας ότι για αυτό το εύρος σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, το μοντέλο φαίνεται να έχει επιτυχία για την ισόθερμη κρυστάλλωση του πολυεστέρα. Ο εκθέτης Tobin έχει μικρότερες τιμές από το  $X(t) \in [0.05, 0.3]$  και κυμαίνεται από 2,35 έως 4,1, ενώ και πάλι έχει μεγαλύτερη τιμή από τον εκθέτη Avrami n. Η σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης Tobin Kt έχει σχεδόν ίδιες τιμές με αυτές στον πίνακα 6.



Εικόνα 8.22: Διαγράμματα Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF [X(t): 5-30 %].

**Πίνακας 7**. Τιμές των κινητικών παραμέτρων Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του POF (X(t): 5-30 %)

Tc (°C)	n <sub>t</sub>	$K_t (min^{-1})$	Adj. R <sup>2</sup>
100	3,51	1,873	0,99984
102,5	3,43	1,614	0,99972
105	3,08	1,196	0,99940
106	3,29	1,089	0,99958
107,5	3,23	0,922	0,99995
108,5	3,89	0,849	0,99978
110	3,58	0,717	0,99973
111	4,1	0,607	0,99981
112,5	3,78	0,512	0,99984
113,5	3,73	0,447	0,99999
115	3,55	0,366	0,99998

116	3,44	0,326	0,99994
117,5	3,02	0,257	0,99947
118,5	3,18	0,224	0,99947
120	2,75	0,171	0,99865
121	3,3	0,142	0,99923
122,5	2,98	0,110	0,99904
123,5	2,89	0,0936	0,99805
125	2,46	0,0661	0,99633
126	2,78	0,0558	0,99670
127,5	2,35	0,0394	0,99586
128,5	3,02	0,0340	0,99835
130	2,77	0,0238	0,99834
131	2,75	0,0188	0,99875
132,5	2,46	0,0148	0,99914
133,5	2,43	0,00967	0,99881
135	2,37	0,00730	0,99802

### 8.9 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF από το τήγμα

Οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες διεξάγονται υπό μη ισόθερμες συνθήκες και η επιτυχής ανάπτυξη διεργασιών που περιλαμβάνει ημικρυσταλλικά πολυμερή απαιτεί τη γνώση των μη ισόθερμων διεργασιών κρυστάλλωσης και τήξης και την κινητική τους.

Κινητικά μοντέλα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας. Η προγνωστική συμπεριφορά ενός αναλυτικού μοντέλου είναι χρήσιμη, δεδομένου ότι το μοντέλο μπορεί να εισαχθεί σε πρωτόκολλα επεξεργασίας και κατασκευής για την ανάπτυξη και ελέγχου των διεργασιών στις οποίες η κρυστάλλωση είναι ένα από τα πολλά ταυτόχρονα φαινόμενα, π.χ. χύτευση, εμφύσηση, κλώση, κ.λπ.<sup>72</sup>

Οι μελέτες που σχετίζονται με την κινητική της κρυστάλλωσης των πολυμερών έχουν μεγάλη σημασία στην επεξεργασία πολυμερών, λόγω του γεγονότος ότι οι φυσικές ιδιότητες που προκύπτουν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφολογία που σχηματίζεται και την έκταση της κρυστάλλωσης που λαμβάνει χώρα κατά την επεξεργασία, δηλαδή τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Επομένως, είναι ύψιστης σημασίας η κατανόηση των σχέσεων επεξεργασίας-δομής-ιδιοτήτων των υπό μελέτη υλικών.

Η διεργασία μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για τον χαρακτηρισμό της κρυστάλλωσης των πολυμερών πραγματοποιείται με τη χρήση διαφόρων ρυθμών θέρμανσης ή ψύξης (α). Καθώς μελετάται η μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα, εφαρμόζεται σταθερός ρυθμός ψύξης.

Το πείραμα ξεκίνησε με θέρμανση των δειγμάτων από τη θερμοκρασία δωματίου στους 170°C με ρυθμό 20 °C/min και στη συνέχεια τα δείγματα ψύχθηκαν από το τήγμα με διαφορετικούς σταθερούς ρυθμούς ψύξης. Συγκεκριμένα, για τη μελέτη της διεργασίας και την ανάλυση της κινητικής της εφαρμόστηκαν 45 ρυθμοί ψύξης που κυμαίνονται από 0,03 °C/min μέχρι 20 °C/min και καταγράφηκε η ροή θερμότητας κατά την κρυστάλλωση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας . Για τους πιο αργούς ρυθμούς ψύξης, αρχικά εφαρμόστηκε ψύξη με 20 °C/min μέχρι περίπου τους 140 °C και από αυτήν τη θερμοκρασία έγινε η επακόλουθη ψύξη με τον υπό μελέτη ρυθμό, ενώ για τους γρηγορότερους ρυθμούς ψύξης (10-20 °C/min), εφαρμόστηκε απευθείας η ψύξη από το τήγμα με αυτούς τους ρυθμούς. Οι καμπύλες DSC για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης εμφανίζονται στην εικόνα 8.23.



Εικόνα 8.23: Καμπύλες DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια σαρώσεων ψύξης από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Όπως προκύπτει από τα ίχνη DSC, εμφανίστηκαν τυπικές εξώθερμες κρυστάλλωσης για κάθε εφαρμοζόμενο ρυθμό ψύξης, όπως παρατηρείται για τα κοινά πολυμερή με δυνατότητα κρυστάλλωσης. Ο μηχανισμός της αλλαγής φάσης εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης. Η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και γίνεται πιο ευρεία, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης παρέχουν στις μακρομοριακές αλυσίδες αρκετό χρόνο για να αλλάξουν τη διαμόρφωσή τους, το δείγμα έχει αρκετό χρόνο για να μετακινηθούν τα τμήματα της αλυσίδας από το τήγμα στο μέτωπο του κρυστάλλου και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται σε κρυστάλλουςέτσι, η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Ο ταχύτερος ρυθμός ψύξης δεν επιτρέπει στο πολυμερές να ανταποκριθεί άμεσα και να αρχίσει να κρυσταλλώνεται, με αποτέλεσμα η συνολική διεργασία κρυστάλλωσης να μετατοπίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία, όπως αποδεικνύεται και από το ακόλουθο σχήμα, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης (που αντιστοιχεί στο μέγιστο της εξώθερμης κορυφής) με το ρυθμό ψύξης από το τήγμα.



Εικόνα 8.24: Μεταβολή της Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το POF.

Με διαίρεση του ρυθμού ροής θερμότητας (W/g) με τον εφαρμοζόμενο ρυθμό ψύξης σε κάθε πείραμα προκύπτει η ειδική θερμότητα (J/g  $^{\circ}$ C). Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η ειδική θερμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς για τον πολυεστέρα.



Εικόνα 8.25: Ειδική θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF ψύχοντας από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

Με ολοκλήρωση των εξώθερμων κρυστάλλωσης, μπορεί να προκύψει η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔHc (J/g) που εκλύεται κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης. Ο πίνακας που ακολουθεί συνοψίζει τα αποτελέσματα.

Παρατηρείται η τάση της μείωσης της θερμότητας κρυστάλλωσης με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, γεγονός που δείχνει ότι ο τελικός επιτεύξιμος βαθμός κρυσταλλικότητας μειώθηκε επίσης.<sup>116</sup>

Από τα θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα μπορεί να προκύψει ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας από την εκλυόμενη θερμότητα κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. **Πίνακας 8**. Ενθαλπία (ΔΗ) της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα για το POF ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης.

Ρυθμός Ψύξης (°C/min)	ΔΗκρυστάλλωσης (J/g)
0,03	64,28
0,04	56,94
0,05	61,63
0,06	50,6
0,09	50,99
0,12	50,43
0,16	52,84
0,18	45,67
0,24	50,52
0,28	50,67
0,32	48,53
0,37	51,1
0,44	45,25
0,47	47,71
0,5	44,44
0,55	50,36
0,63	50,22
0,74	46,03
0,79	49,49
0,88	45,46
0,94	52,15
1	47,43
1,1	46,45
1,25	46,52
1,5	46,77
1,57	44,74
1,75	46,58
1,88	44,53
2	48,31
2,19	46,97
-------	-------
2,5	45,26
3,13	45,23
3,5	47,34
3,75	44,67
4,38	44,21
5	44,12
6,25	43,76
7,5	44,04
8,75	44,21
10	43,78
11,25	43,83
12.5	45,84
15	45,61
17,5	44,12
20	44,66

Ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, X(T), μπορεί να εκφραστεί ως εξής  $^{63,73,126}$ :

$$X(T) = \frac{\int_{T0}^{Tc} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT}{\int_{T0}^{T\infty} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT} \#(15)$$

όπου  $T_0$  υποδηλώνεται η αρχική θερμοκρασία κρυστάλλωσης, Τς και  $T\infty$  η θερμοκρασία κρυστάλλωσης τη χρονική στιγμή t και μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, dHc είναι η ενθαλπία κρυστάλλωσης που εκλύεται κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου εύρους θερμοκρασιών dT. <sup>101,127</sup> Στην εικόνα 8.26 παρουσιάζεται η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 8.26: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά την ψύξη του POF από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

Όλες οι καμπύλες έχουν το ίδιο σιγμοειδές σχήμα, υποδεικνύοντας ότι μόνο η επιβραδυντική επίδραση του ρυθμού ψύξης τα διαχωρίζει μεταξύ τους. <sup>139</sup>

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι με την αύξηση του ρυθμού ψύξης η έναρξη και η πρόοδος της διεργασίας κρυστάλλωσης συμβαίνει σε ολοένα και μικρότερες θερμοκρασίες και παράλληλα σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Από το παραπάνω διάγραμμα για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να εξαχθεί η θερμοκρασία για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας X(T)=50%. Η γραφική παράσταση αυτού του μεγέθους ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης παρουσιάζεται στην εικόνα 8.27 και καταδεικνύεται πως με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές προς επιβεβαίωση των προηγούμενων αποτελεσμάτων.



Εικόνα 8.27: Μεταβολή της Θερμοκρασίας στο σημείο όπου η κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ (X(T)=50% - T<sub>1/2</sub>) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης από το τήγμα για το POF.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, Τς, μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t, χρησιμοποιώντας τη γνωστή σχέση για μη ισόθερμες διεργασίες κρυστάλλωσης, η οποία ισχύει αυστηρά όταν το δείγμα υφίσταται την ίδια θερμική ιστορία με αυτή που έχει προγραμματιστεί από τον κλίβανο DSC.

$$t = \frac{T_0 - T}{a} \#(16)$$

Όπου α είναι ο σταθερός ρυθμός ψύξης,  $T_0$  είναι η θερμοκρασία κατά την έναρξη της κρυστάλλωσης και Τ είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε χρόνο t. <sup>74,133,140</sup>

Έτσι, τα πειραματικά δεδομένα για τον βαθμό κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που προέκυψαν από τις σαρώσεις ψύξης DSC μπορούν να μετατραπούν σε δεδομένα ως συνάρτηση του χρόνου, όπως φαίνεται ακολούθως στην εικόνα 8.28 για το POF.



Εικόνα 8.28: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση του χρόνου κατά την ψύξη του POF από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

Είναι εμφανές ότι όλες οι καμπύλες έχουν το ίδιο σιγμοειδές προφίλ και η εφαρμογή ολοένα και υψηλότερου ρυθμού ψύξης οδηγεί σε συντομότερους χρόνους για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης. Από το διάγραμμα μπορεί να εξαχθεί η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης t<sub>1/2</sub> και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα επιβεβαιώνουν την αύξηση στην ταχύτητα κρυστάλλωσης με την αύξηση του ρυθμού ψύξης από το τήγμα.

**Πίνακας 9**. Μεταβολή της ημιπεριόδου μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα για το POF συναρτήσει του εφαρμοζόμενου ρυθμού ψύξης.

Ρυθμός	t <sub>1/2</sub>
Ψύξης	(min)
(°C/min)	
0,03	154,62
0,04	111,68
0,05	85,74
0,06	78,96
0,09	62,54
0,12	49,75
0,16	40,59
0,18	35,15
0,24	27,56
0,28	24,95
0,32	23,29
0,37	20,48
0,44	17,83
0,47	16,52
0,5	15,59
0,55	15,48
0,63	14,53
0,74	12,76
0,79	11,82
0,88	11,31
0,94	10,65
1	10,03
1,1	8,88
1,25	7,74
1,5	6,58
1,57	6,43
1,75	5,82

1,88	5,24
2	5,03
2,19	4,65
2,5	4,10
3,13	3,50
3,5	3,18
3,75	3,02
4,38	2,68
5	2,46
6,25	2,17
7,5	1,93
8,75	1,76
10	1,59
11,25	1,45
12,5	1,36
15	1,20
17,5	1,10
20	0,98

Στην εικόνα 8.29 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF.



Εικόνα 8.29: Εξέλιξη του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF.

Αυξανομένου του ρυθμού ψύξης από το τήγμα, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε ολοένα και χαμηλότερες θερμοκρασίες, άρα αυξάνεται ο βαθμός υπέρψυξης ΔΤ (ΔT=Tm<sup>o</sup>-Tc). Επίσης, το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης  $1/t_{1/2}$  (1/min), που αποτελεί ένδειξη της ταχύτητας κρυστάλλωσης, αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού υπέρψυξης, δηλαδή με την αύξηση της ωθούσας δύναμης για κρυστάλλωση, επιταχύνεται η διεργασία.

Επίσης, η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης t<sub>1/2</sub>, όπως και για τις ισόθερμες συνθήκες, μπορεί να προσδιοριστεί από τη διορθωμένη σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης Zc ως εξής:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Zc}\right)^{1/n} \#(17)$$

#### 8.10 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF

Για την ποσοτική περιγραφή της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία διάφορα μοντέλα, η πλειονότητα των οποίων βασίζεται στην εξίσωση Avrami. Στην παρούσα έρευνα η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του POF από το τήγμα αναλύθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Avrami που επεκτάθηκε σε μη ισοθερμικές συνθήκες (του τροποποιημένου κατά Jeziorny Avrami), καθώς και με τη μέθοδο Ozawa.

### 8.10.1 Ανάλυση Τροποποιημένης Avrami (Τροποποιημένη κατά Jeziorny) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF

Μια άλλη προσέγγιση που έχουν χρησιμοποιήσει αρκετοί ερευνητές είναι η χρήση της ανάλυσης Avrami για δεδομένα που λαμβάνονται σε μη ισόθερμες μετρήσεις <sup>141</sup>. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η εξίσωση (8) μπορεί να τροποποιηθεί με τη χρήση του μετασχηματισμού (16) προκειμένου να περιγραφεί η κινητική της κρυστάλλωσης υπό μη ισόθερμες συνθήκες:

$$X(t) = 1 - exp(-Z_t t^n) \#(18)$$

Όπου X(t) είναι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας τη χρονική στιγμή t, Zt είναι η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης που περιλαμβάνει τόσο τις παραμέτρους πυρήνωσης όσο και τις παραμέτρους του ρυθμού ανάπτυξης και n είναι ο εκθέτης Avrami που σχετίζεται με το μηχανισμό κρυστάλλωσης. Και πάλι τα Zt και n μπορούν να υπολογιστούν με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε μια εξίσωση παρόμοια με την εξίσωση (10):

$$log\{-[ln(1 - X(t))]\} = log(Zt) + n log(t) \#(19)$$

Με τη γραφική παράσταση του log{-ln[1-X(t)]} έναντι του log(t) για κάθε ρυθμό ψύξης, μπορεί να προκύψει μια ευθεία, από την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι Avrami Zt και n. Ωστόσο, στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση οι τιμές των n και Zt έχουν διαφορετική φυσική σημασία <sup>142,143</sup> με την ισόθερμη κρυστάλλωση, λόγω του γεγονότος ότι σε μη ισόθερμες συνθήκες η θερμοκρασία μεταβάλλεται διαρκώς και συνεπώς η πυρήνωση και ο ρυθμός ανάπτυξης των σφαιρόλιθων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. <sup>72,129,143</sup>

Η Ζt είναι ανεπαρκής για την περιγραφή της κρυστάλλωσης, καθώς η ταχύτητα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο ρυθμό ψύξης. Λαμβάνοντας υπόψη τις μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης, Ο Jeziorny <sup>144</sup> πρότεινε την τροποποιημένη παράμετρο ρυθμού κρυστάλλωσης Zc, που υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$log(Z_c) = \frac{log(Z_t)}{|a|} \#(20)$$

Όπου α είναι ο γραμμικός ρυθμός ψύξης. 118,145

Στην εικόνα 8.30 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ανάλυσης Avrami υπό μη ισόθερμες συνθήκες για τον πολυεστέρα.



Εικόνα 8.30: Διαγράμματα Avrami του log {-[ln(1-X(t)]} συναρτήσει του log t για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.



Εικόνα 8.31: Διαγράμματα Avrami του log {-[ln(1-X(t)]} συναρτήσει του log t για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμούς 0.03, 0.12, 0.5, 1.5, 5 και 20 °C/min.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami υπό μη ισόθερμες συνθήκες για τον πολυεστέρα κατέδειξαν ότι οι καμπύλες είναι σχεδόν παράλληλες μεταξύ τους και κάθε καμπύλη παρουσιάζει ένα αρχικό γραμμικό τμήμα. Σε σύγκριση με τις καμπύλες της εικόνας 8.17, η γραμμικότητα των καμπυλών για όλα τα δείγματα στην εικόνα 8.30 είναι εμφανώς χαμηλότερη. Συνήθως, το γραμμικό τμήμα θεωρείται ότι οφείλεται στην πρωτογενή κρυστάλλωση και η απόκλιση στη δευτερογενή κρυστάλλωση.<sup>129</sup> Για αυτό τον λόγο, οι κινητικές παράμετροι η και Zt και κατ'επέκταση Zc υπολογίστηκαν για το βαθμό κρυσταλλικότητας στο εύρος X(t): 10-70% και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 10 :

Ρυθμός ψύξης	n	Zt (min <sup>-n</sup> )	Zc (min <sup>-1</sup> )	Adj. R <sup>2</sup>
(°C/min)				
20	5,04	0,73573	0,98477	0,99992
17,5	5,09	0,43229	0,95321	0,99995
15	4,72	0,28645	0,92003	0,99928
12,5	4,68	0,16025	0,86374	0,99875
11,25	5,10	0,10327	0,81725	0,99977
10	5,11	0,06466	0,76044	0,99946
8,75	5,05	0,0405	0,6932	0,99882
7,5	5,01	0,02554	0,61322	0,99860
6,25	4,88	0,01579	0,51493	0,99820
5	4,63	0,01084	0,40456	0,99792
4,38	4,58	0,00744	0,32659	0,99767
3,75	4,54	0,00463	0,23855	0,99750
3,5	4,54	0,00362	0,20062	0,99889
3,13	4,48	0,00255	0,14844	0,99676
2,5	4,37	0,00146	0,07345	0,99645
2,19	4,37	8,31208 x 10 <sup>-4</sup>	0,03922	0,99746
2	4,43	5,37965 x 10 <sup>-4</sup>	0,02319	0,99887
1,88	4,33	5,34515 x 10 <sup>-4</sup>	0,01818	0,99716
1,75	4,51	2,47979 x 10 <sup>-4</sup>	0,0087	0,99840
1,57	4,46	1,72578 x 10 <sup>-4</sup>	0,00401	0,99662
1,5	4,44	1,60136 x 10 <sup>-4</sup>	0,00295	0,99796
1,25	4,24	1,19248 x 10 <sup>-4</sup>	7,26374 x 10 <sup>-4</sup>	0,99550
1,1	4,42	4,43162 x 10 <sup>-5</sup>	1,10237 x 10 <sup>-4</sup>	0,99595
1	4,66	1,49183 x 10 <sup>-5</sup>	1,49183 x 10 <sup>-5</sup>	0,99647
0,94	4,08	4,42568 x 10 <sup>-5</sup>	2,3338 x 10 <sup>-5</sup>	0,99589
0,88	4,50	1,24842 x 10 <sup>-5</sup>	2,67721 x 10 <sup>-6</sup>	0,99521
0,79	4,11	2,73215 x 10 <sup>-5</sup>	1,6727 x 10 <sup>-6</sup>	0,99643
0,74	4,55	6,37749 x 10 <sup>-6</sup>	9,5336 x 10 <sup>-8</sup>	0,99628

**Πίνακας 10**. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του POF.

0,63	4,1	1,18793 x 10 <sup>-5</sup>	1,52127 x 10 <sup>-8</sup>	0,99595
0,55	3,92	1,49426 x 10 <sup>-5</sup>	1,6836 x 10 <sup>-9</sup>	0,99593
0,5	4,09	9,36677 x 10 <sup>-6</sup>	8,77364 x 10 <sup>-11</sup>	0,99641
0,47	3,73	1,98421 x 10 <sup>-5</sup>	9,88262 x 10 <sup>-11</sup>	0,99603
0,44	4,21	3,77057 x 10 <sup>-6</sup>	4,71694 x 10 <sup>-13</sup>	0,99625
0,37	3,61	1,28634 x 10 <sup>-5</sup>	6,05416 x 10 <sup>-14</sup>	0,99486
0,32	3,89	3,41083 x 10 <sup>-6</sup>	8,22602 x 10 <sup>-18</sup>	0,99584
0,28	3,82	3,18188 x 10 <sup>-6</sup>	2,32654 x 10 <sup>-20</sup>	0,99784
0,24	3,52	5,9369 x 10 <sup>-6</sup>	1,67174 x 10 <sup>-22</sup>	0,99594
0,18	4,32	1,43249 x 10 <sup>-7</sup>	9,51218 x 10 <sup>-39</sup>	0,99857
0,16	3,76	6,12614 x 10 <sup>-7</sup>	1,47877 x 10 <sup>-39</sup>	0,99747
0,12	4,17	5,73879 x 10 <sup>-8</sup>	4,53764 x 10 <sup>-61</sup>	0,99753
0,09	4,13	2,66859 x 10 <sup>-8</sup>	7,03979 x 10 <sup>-85</sup>	0,99757
0,06	3,70	6,62357 x 10 <sup>-8</sup>	2,24647 x 10 <sup>-120</sup>	0,99565
0,05	3,43	1,60562 x 10 <sup>-7</sup>	1,29658 x 10 <sup>-136</sup>	0,99538
0,04	4,06	3,34441 x 10 <sup>-9</sup>	1,28233 x 10 <sup>-212</sup>	0,99751
0,03	3,91	1,89221 x 10 <sup>-9</sup>	1,70739 x 10 <sup>-291</sup>	0,99604

Σε όλους τους εφαρμοζόμενους ρυθμούς ψύξης το  $\mathbb{R}^2 > 0,99$  και αποδεικνύεται ότι η ανάλυση Avrami μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για το POF. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα, οι τιμές του n εμφανίζουν μια πτωτική τάση καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης. Ο εκθέτης Avrami κυμαίνεται από 3,43-511 κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση, υποδεικνύοντας ότι ο τρόπος πυρήνωσης και ανάπτυξης είναι πιο περίπλοκος από την ισόθερμη διεργασία.<sup>139</sup> Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Ζε μειώνεται με τη μείωση του ρυθμού ψύξης. Οι τιμές του εκθέτη Avrami παρατηρείται ότι είναι υψηλότερες από εκείνες που υπολογίζονται για ισόθερμες συνθήκες, κάτι που εμφανίζεται κατά γενικό κανόνα σε μη ισόθερμες συνθήκες.

Τέλος, έχει αναφερθεί ότι στην τροποποιημένη εξίσωση Avrami του Jeziorny οι τιμές n και Zc δεν έχουν σαφές φυσικό νόημα για τη δυναμική κρυστάλλωση και αποδίδει λανθασμένες τιμές για το n, καθώς η εξίσωση Avrami αφορά μια ισόθερμη διεργασία και δεν είναι κατάλληλη για την ποιοτική περιγραφή της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας σε ένα συνεχώς μεταβαλλόμενο περιβάλλον. Σαν αποτέλεσμα, είναι δύσκολη η εκτίμηση της κρυσταλλικής γεωμετρίας ακολουθώντας το φυσικό νόημα της τιμής n από την ισόθερμη κρυστάλλωση. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή του μοντέλου Avrami κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση έχει βρει και συνεχίζει να βρίσκει εφαρμογή στον χαρακτηρισμό του μηχανισμού κρυστάλλωσης διαφόρων πολυμερών ή πολυμερικών σύνθετων υλικών.

#### 8.10.2 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF

Έχουν πραγματοποιηθεί ποικίλες τροποποιήσεις της εξίσωσης Avrami προκειμένου να μοντελοποιηθεί η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Το μοντέλο Ozawa<sup>146</sup> είναι μια επέκταση του μοντέλου Avrami, το οποίο λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις της κατανομής του μεγέθους των κρυσταλλιτών στην κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών υποθέτοντας ότι η κρυστάλλωση σε μη ισόθερμες συνθήκες είναι το αποτέλεσμα ενός άπειρου αριθμού ισόθερμων βημάτων κρυστάλλωσης. Ο Ozawa έλαβε υπόψη του την επίδραση του ρυθμού ψύξης στη δυναμική κρυστάλλωση τροποποιώντας κατάλληλα την εξίσωση Avrami και η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα με σταθερό ρυθμό ψύξης.<sup>140</sup>

Σύμφωνα με τη θεωρία του Ozawa, ο βαθμός μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας Τ, X(T), δίνεται από την εξίσωση <sup>74,118,145</sup> :

$$X(T) = 1 - exp\left(-\frac{K^*(T)}{a^m}\right) \qquad \#(21)$$

ή

$$ln[1 - X(T)] = -\frac{K^*(T)}{a^m} \#(22)$$

όπου X(T) αντιπροσωπεύει το σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας, K\*(T) είναι η συνάρτηση κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, σχετίζεται με το συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και δείχνει πόσο γρήγορα γίνεται η κρυστάλλωση, m είναι ο υπολογιζόμενος εκθέτης Ozawa που εξαρτάται από τον τρόπο πυρήνωσης και τη διάσταση της κρυσταλλικής ανάπτυξης και α είναι ο ρυθμός ψύξης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κινητικές παράμετροι Ozawa (δηλαδή K\*(T) και m) διατηρούν παρόμοια φυσική σημασία με εκείνες των Avrami.<sup>147,148</sup>

Λογαριθμίζοντας, προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση :

$$log\{-ln[1 - X(T)]\} = log K^{*}(T) - m log a \ \#(23)$$

Η εγκυρότητα της μεθόδου Ozawa μπορεί να προσδιοριστεί από τη γραμμικότητα της γραφικής παράστασης του αριστερού μέλους της εξίσωσης ως προς το loga, για συγκεκριμένες θερμοκρασίες και οι κινητικές παράμετροι m και K\*(T) μπορούν να προκύψουν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή, αντίστοιχα.<sup>149</sup> Στην ακόλουθη εικόνα 8.32 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ανάλυσης Ozawa και στον πίνακα 11 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα.



Εικόνα 8.32: Διαγράμματα Ozawa του log $\{-\ln[1-X(T)]\}$  συναρτήσει του log(α) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF.

T(°C)	m – εκθέτης Ozawa	Κ*- σταθερά Ozawa	Adj. R <sup>2</sup>
100	2.15		0.00526
100	3 20	1836 79	0,99530
102	3.18	1281 18	0,99030
102 5	3 20	1132 50	0.99838
102,5	3 21	990 2/	0,99883
101	3 16	627.38	0,99939
105	3 15	121,50	0,99961
105	3 17	312.85	0,99985
106 5	3,17	260.26	0.99977
100,5	3 17	215 57	0,99956
107 5	3 18	177 97	0.99934
107,5	3.07	115 24	0.99870
108 5	3.08	96.665	0,99889
109	3.09	80,605	0,99901
110	3 10	53 624	0,99907
111	3 10	34 896	0,99904
112	3 13	23 056	0,99883
112 5	3 16	19 182	0,99856
112,5	3.02	12 522	0,9985/
113 5	3.02	9 759	0.99834
113,5	3.02	7 716	0,99832
115	2 89	3 614	0.99747
116	2,00	2 106	0.99693
116.5	2,30	1 736	0.99667
117	3,00	1 379	0 99692
117 5	2 95	1 024	0 99645
118	3,07	0.849	0,99609
118.5	3.10	0.629	0.99624
119.5	3.24	0.387	0.99532
120	3.14	0.301	0.99551
121	3.23	0.174	0.99566
121.5	3.29	0.130	0.99494
122	3.30	0.0983	0.99373
122.5	3.16	0.0749	0.99213
123	3.20	0.0551	0.99042
123.5	3.20	0.0415	0.98694
124	2.74	0.0420	0.99306
124.5	2.49	0.0385	0.99546
125	2,51	0,0281	0,99553
125,5	2,45	0,0216	0,99626
126	2.49	0.0152	0.99587
126.5	2.46	0.0118	0.99527
127	2.60	6.80 x 10 <sup>-3</sup>	0.99269
127.5	2.67	$4.30 \times 10^{-3}$	0.98913
,	_,	.,	0,000 = 0

**Πίνακας 11**. Κινητικές παράμετροι μη ισόθερμης κρυστάλλωσης για το POF με βάση την ανάλυση Ozawa.

128	2,79	2,46 x 10 <sup>-3</sup>	0,98852
128,5	2,79	1,73 x 10 <sup>-3</sup>	0,98794
129	2,95	8,65 x 10 <sup>-4</sup>	0,98278
130	3,48	1,033 x 10 <sup>-4</sup>	0,98570
131	3,53	3,72 x 10 <sup>-5</sup>	0,99198
131,5	3,65	1,64 x 10 <sup>-5</sup>	0,98987
132	3,86	5,56 x 10 <sup>-6</sup>	0,99396
132,5	4,18	1,45 x 10 <sup>-6</sup>	0,99756
133	5,10	6,86 x 10 <sup>-8</sup>	0,98932
133,5	3,01	1,56 x 10⁻⁵	0,99348
134	3,12	6,42 x 10 <sup>-6</sup>	0,99149
135	3,78	2,30 x 10 <sup>-7</sup>	0,99056
135.5	4,24	2,31 x 10 <sup>-8</sup>	0,99998

Με βάση τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 8.26 και τους συντελεστές συσχέτισης R<sup>2</sup> που παρατίθενται στον Πίνακα 9, διαπιστώνεται ότι η εξίσωση Ozawa έχει ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα και μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη συμπεριφορά κρυστάλλωσης του POF στο μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος.

Για τις περισσότερες θερμοκρασίες δεν παρατηρήθηκε αυξημένη καμπυλότητα και φαίνεται ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες (>120 °C) μειώνεται η γραμμική συμπεριφορά σε σχέση με τις πιο χαμηλές. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι οι εφαρμοζόμενοι ρυθμοί ψύξης είναι πάρα πολλοί και το θερμοκρασιακό διάστημα ευρύ, οπότε είναι αναμενόμενες οι αποκλίσεις από την ευθεία.

Σημειώνεται ότι οι τιμές του εκθέτη Ozawa m μέχρι τους 130 °C είναι σχετικά μικρότερες από εκείνες του εκθέτη Avrami n (3,43-5,11) που προέκυψαν με την τροποποιημένη Avrami που παρουσιάστηκε παραπάνω κάτι που έχει παρατηρηθεί και για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση σε άλλα πολυμερή. Ωστόσο, για  $\theta > 130$  °C λαμβάνονται αυξημένες τιμές. Η σταθερά Ozawa K\*(T), όπως και στις περιπτώσεις με τις σταθερές Tobin και Avrami μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της μεθόδου Ozawa είναι η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων της κρυστάλλωσης κατά τη συνεχή ψύξη με εκείνα που προκύπτουν με τη βοήθεια της εξίσωσης Avrami σε ισόθερμες συνθήκες. Αναφέρεται ότι όταν οι τιμές λαμβάνονται με τη μέθοδο Ozawa είναι πάντα χαμηλότερες από τις τιμές Avrami για τις ισόθερμες συνθήκες, αλλά στην παρούσα μελέτη κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώνεται. Ο Ozawa, κατά την εξαγωγή της εξίσωσης, αγνόησε τη δευτερογενή κρυστάλλωση και την εξάρτηση του μήκους αναδίπλωσης από τη θερμοκρασία. <sup>65</sup> Έτσι, εάν οι ρυθμοί ψύξης κυμαίνονται σε εύρος και εάν εμφανίζεται μεγάλη ποσότητα κρυστάλλωσης ως αποτέλεσμα δευτερογενών διεργασιών, το μοντέλο Ozawa δεν θα είναι επαρκές για την περιγραφή της συμπεριφοράς της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.<sup>139</sup> Επιπλέον, η ανάλυση Ozawa είναι γνωστό ότι δεν μπορεί να περιγράψει επαρκώς την κινητική κρυστάλλωσης πολυμερών όπως το PE, το PEEK και το Nylon-11, για τα οποία ένα μεγάλο μέρος της κρυσταλλικότητας αποδίδεται στη δευτερογενή κρυστάλλωση.<sup>145</sup> Ωστόσο, οι Οι Lopez and Wilkes <sup>150</sup> ισχυρίστηκαν ότι, κατά την ψύξη, η δευτερογενής κρυστάλλωση θα πρέπει να απουσιάζει, δεδομένου ότι η θερμοκρασία μειώνεται συνεχώς.

Η εξίσωση του Ozawa θα πρέπει να βρίσκει μικρή εφαρμογή στη μοντελοποίηση της εξέλιξης της κρυστάλλωσης κατά την επεξεργασία πολυμερών, επειδή υποτίθεται σταθερός ρυθμός ψύξης και απαιτούνται τιμές της σχετικής κρυσταλλικότητας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.<sup>151</sup>

Επιπλέον, η αποτυχία του μοντέλου Ozawa έχει συνδεθεί και αποδίδεται στο γεγονός ότι η μη ισόθερμη διεργασία κρυστάλλωσης είναι δυναμική και ο ρυθμός κρυστάλλωσης δεν μπορεί να είναι σταθερός. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης πρέπει να είναι συνάρτηση του χρόνου κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης. Όταν η διεργασία απομακρύνεται από την πρωτογενή κρυστάλλωση παρατηρείται μη γραμμικότητα. Υποστηρίζεται επίσης ότι η διαφορά μεταξύ των μετρούμενων τιμών κρυστάλλωσης και της προβλεπόμενης διεργασίας κρυστάλλωσης μπορεί να οφείλεται σε χωρικούς περιορισμούς της ανάπτυξης σφαιρόλιθων.<sup>145</sup>

# 8.11 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕx) με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του Friedman

Ο προσδιορισμός της πραγματικής ενέργειας ενεργοποίησης ( $\Delta E_x$ ) είναι απαραίτητος για το χαρακτηρισμό της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερικών τηγμάτων. Από την άποψη αυτή, οι ανεξάρτητες από το μοντέλο αντίδρασης μέθοδοι ισομετατροπής πλεονεκτούν σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Μια μέθοδος ισομετατροπής μπορεί να εφαρμοστεί σε μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις για την αξιολόγηση της εξάρτησης

της ΔΕ από το βαθμό μετατροπής (X) και τη θερμοκρασία (T), στοιχεία σημαντικά για την ανίχνευση και τη διαλεύκανση της πολύπλοκης κινητικής και του μηχανισμού ανάπτυξης κρυστάλλων σε πολυμερικά συστήματα. Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, διαφορετικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης υπολογίζονται για κάθε βαθμό κρυσταλλικότητας.<sup>65</sup>

Μεταξύ των διαφόρων υφιστάμενων μεθόδων ισομετατροπής, η διαφορική μέθοδος του Friedman <sup>152</sup> και η προηγμένη μέθοδος ολοκλήρωσης του Vyazovkin είναι οι πλέον κατάλληλες για χρήση, <sup>63</sup> για μια διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη, όπως η μη ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών.

Η μέθοδος ισομετατροπής χωρίς μοντέλο που προτάθηκε από τον Friedman μπορεί να εφαρμοστεί στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση πολυμερών και επιτρέπει την εξαγωγή των μεταβολών της ενέργειας ενεργοποίησης και των άλλων παραμέτρων Arrhenius για την κινητική και τον μηχανισμό πολλαπλών βημάτων ανάλογα με τη θερμοκρασία και την έκταση της μετατροπής.<sup>153</sup>

Στην παρούσα έρευνα, για την εκτίμηση της (αποτελεσματικής) ενέργειας ενεργοποίησης ΔΕ για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση τήγματος του POF εφαρμόστηκε η διαφορική μέθοδος ισομετατροπής του Friedman. Επιπλέον, δεν εφαρμόστηκε η διαδικασία του Kissinger για τον προσδιορισμό της ΔΕ, καθώς διαμορφώθηκε μόνο για πειράματα θέρμανσης, δηλαδή για θετικές τιμές α. <sup>139</sup>

Είναι γνωστό ότι η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, κατά την κρυστάλλωση από την υαλώδη ή την κατάσταση τήγματος. Η φυσική σημασία της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αμφιλεγόμενη επειδή ο ρυθμός κρυστάλλωσης δεν υπακούει σε έναν απλό νόμο Arrhenius. Η ενέργεια ενεργοποίησης, κατά τη στερεοποίηση από το τήγμα, λαμβάνει αρνητικές τιμές και αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, μια τυπική συμπεριφορά αντι-Arrhenius, δηλαδή, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα επιταχύνεται η κρυστάλλωση. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι ίση με μηδέν στο μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης και με συνεχή μείωση της θερμοκρασίας, η ενέργεια ενεργοποίησης αλλάζει πρόσημο από αρνητικό σε θετικό. Έτσι, με την εκτέλεση πειραμάτων κρυστάλλωσης σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές μπορούν να ληφθούν διαφορετικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης.<sup>63</sup>

Επομένως, εδώ, η ΔΕx προσδιορίζεται ως η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σχετική συμβολή των διεργασιών μεταφοράς μάζας και πυρήνωσης στο ρυθμό της κρυστάλλωσης

και, συνεπώς, νοείται ως συνολική αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης και όχι ως ενέργεια ενεργοποίησης, που αντιπροσωπεύει το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος στη διεργασία κρυστάλλωσης, αν και σε πολλές περιπτώσεις έχει ερμηνευθεί κατά αυτόν τον τρόπο.<sup>63,116,153</sup>

Η εξίσωση Friedman εκφράζεται ως :

$$ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{X,i} = constant - \frac{\Delta Ex}{RT_{X,i}} \#(24)$$

όπου dx/dt είναι ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε δεδομένο βαθμό μετατροπής X,  $\Delta E_X$  είναι η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης σε μια δεδομένη μετατροπή X,  $T_{X,i}$  είναι το σύνολο των θερμοκρασιών που σχετίζονται με ένα δεδομένο βαθμό κρυσταλλικότητας X σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης ai και ο δείκτης i αναφέρεται σε κάθε μεμονωμένο ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιείται. <sup>63,65,120</sup>

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η συνάρτηση X(t) που λαμβάνεται από την ολοκλήρωση των πειραματικά μετρούμενων καμπυλών ρυθμών κρυστάλλωσης διαφορίζεται αρχικά ως προς το χρόνο για να ληφθεί ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης, dX/dt. Επιπλέον, με την επιλογή κατάλληλων βαθμών κρυσταλλικότητας (π.χ. από 5 έως 95%) οι τιμές του dX/dt σε ένα συγκεκριμένο X για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης συσχετίζονται με την αντίστοιχη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε αυτό το X, δηλαδή T<sub>x</sub>. Σε ένα δεδομένο βαθμό κρυσταλλικότητας, η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση (ΔEx/R) της γραμμικής προσαρμογής του διαγράμματος της αριστερής πλευράς της εξίσωσης (21) ως προς  $1/T_x$  για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. 65,120,139,153

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (0,03-20 °C/min) από την έκταση της σχετικής κρυσταλλικότητας που κυμαίνεται από 0,05-0,95 για το POF.



Εικόνα 8.33: Διαγράμματα Friedman του ln(dX/dt) συναρτήσει του  $1/T_X$  για το POF σε διαφορετικούς σχετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας.

Πίνακας	12.	Τιμές	της	ενέργειας	ενεργοποίησης	κρυστάλλωσης	του	POF	για
διαφορετι	κούς (	σχετικοι	ύς βα	θμούς κρυστ	ταλλικότητας.				

Σχετικός βαθμός	Ενέργεια
κρυσταλλικότητας	ενεργοποίησης
(%)	κρυστάλλωσης
	(kJ/mol)
5	-199,54
10	-194,37
20	-186,42
30	-179,79
40	-173,74
50	-168,04
60	-162,54
70	-156,79

80	-150,83
90	-142,55
95	-136,78

Με την αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης κρυστάλλωσης. Ωστόσο, επειδή οι εφαρμοζόμενοι ρυθμοί ψύξης είναι πάρα πολλοί και το εύρος μεγάλο και επειδή εμφανίζεται καμπυλότητα στο παραπάνω διάγραμμα, χωρίστηκαν 5 σετ ρυθμών ψύξης (0,03-0,09 °C/min, 0,12-0,37 °C/min, 0,44-1,25 °C/min, 1,5-4,38 °C/min και 5-20 °C/min) προκειμένου να γίνει η ανάλυση και να εξαχθεί η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως παρουσιάζεται ακολούθως.



Εικόνα 8.34: Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης ( $\Delta E_x$ ) από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Σύμφωνα με το διάγραμμα όλες οι εκτιμώμενες ενέργειες ενεργοποίησης έχουν αρνητικές τιμές. Παρατηρείται η γενική τάση της αύξησης της ενέργειας ενεργοποίησης με

την έκταση της κρυστάλλωσης του τήγματος και τη μείωση της θερμοκρασίας, μια τυπική συμπεριφορά ποικίλων συστημάτων πολυμερών.<sup>63</sup> Για τους ρυθμούς 0,03-0,09 °C/min, με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας παρατηρείται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης μέχρι περίπου 90% βαθμό μετατροπής, ενώ παρατηρείται μια μικρή πτώση για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 95 %. Επίσης, για τους ρυθμούς 0,44-1,25 °C/min προκύπτει μια πτώση στη ΔΕ σε χαμηλά επίπεδα βαθμού μετατροπής (5-30 %), ενώ με την πρόοδο της κρυστάλλωσης, η ΔΕ αυξάνεται, όπως συμβαίνει και με τους υπόλοιπους εφαρμοζόμενους ρυθμούς ψύξης. Ιδιαίτερα σε πιο αργούς ρυθμούς ψύξης (0,03-0,37 °C/min), η ΔΕ παίρνει μεγάλες αρνητικές τιμές σε χαμηλά επίπεδα μετατροπής που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, που απέχουν περισσότερο από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, άρα η υπέρψυξη είναι μεγάλη και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης γίνονται μεγαλύτερες, αλλά παραμένουν αρνητικές. 65,120 Η μεταβολή της τιμής ΔΕ με το σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας αποδίδεται στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ενεργειακού φράγματος για την πυρήνωση, το οποίο μειώνεται με την αύξηση του βαθμού μετατροπής του τήγματος ή μείωση της θερμοκρασίας κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα. 147

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί επίσης να απεικονιστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας μια μέση θερμοκρασία που σχετίζεται με κάθε τιμή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας.<sup>116</sup> Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του  $\Delta E_X$  με τη μέση θερμοκρασία (T<sub>avg</sub>) για ένα συγκεκριμένο X για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 8.35: Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕχ) από τη μέση θερμοκρασία.

Η τιμή της ΔE<sub>x</sub> αυξάνεται με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, για κάθε περιοχή ρυθμών ψύξης, όπως διαπιστώνεται σε διάφορα πολυμερή,<sup>65</sup> γεγονός που δείχνει ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Μια απόκλιση από αυτήν την τάση παρατηρείται για τους ρυθμούς 0,44-1,25 °C/min, όπου στους χαμηλούς βαθμούς μετατροπής, με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας, μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Οι παρατηρούμενες ιδιαίτερα αρνητικές τιμές της ΔΕ καθώς μειώνεται η μέση θερμοκρασία, για τους αργούς ρυθμούς ψύξης, υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ελάχιστος σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Επίσης, γίνεται σαφές και από αυτό το διάγραμμα ότι με αύξηση των ρυθμών ψύξης, η μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης μετατοπίζεται χαμηλότερα. Η παρατηρούμενη ασυνέχεια που εμφανίζεται στους πιο αργούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να αποδοθεί σε αλλαγή του μηχανισμού κρυστάλλωσης.

### 8.12 Συμπεριφορά Τήξης μετά τη Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση

Οι επακόλουθες συμπεριφορές θέρμανσης για τα δείγματα POF που κρυσταλλώθηκαν μη ισόθερμα με διαφορετικούς ενδεικνυόμενους ρυθμούς ψύξης διερευνήθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min και παρουσιάζονται στην εικόνα 8.36.



Εικόνα 8.36: Οι επακόλουθες ενδόθερμες τήξης για το POF (καταγεγραμμένες με ρυθμό θέρμανσης 20 °C min<sup>-1</sup>) μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Για τις επακόλουθες θερμάνσεις μετά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση με διαφορετικούς ρυθμούς, παρατηρούνται τριπλές ενδόθερμες τήξης και χαρακτηρίζονται ως κορυφές Ι, ΙΙ και ΙΙΙ για τις κορυφές τήξης χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας αντίστοιχα. Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης η κορυφή Ι μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και δεν είναι τόσο έντονη. Με την εφαρμογή ρυθμού ψύξης 2,5 °C/min και με περαιτέρω αύξηση, κάνει την εμφάνισή της η κορυφή ΙΙ, αρχικά ως ώμος στην κορυφή III, ενώ στη συνέχεια διαχωρίζεται και γίνεται πιο εμφανής. Η θέση της κορυφής ΙΙ μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, ενώ η κορυφή ΙΙΙ φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις αλλαγές στο ρυθμό ψύξης. Η 1<sup>η</sup> κορυφή αφορά την τήξη των πρωτογενών κρυσταλλιτών, που είναι ασταθείς και λιώνουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και οι κορυφές ΙΙ,ΙΙΙ αφορούν την τήξη του ανακρυσταλλωμένου υλικού κατά την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Με αργό ρυθμό, η κρυστάλλωση προχωράει πιο αργά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο τέλειοι και σταθεροί κρύσταλλοι, εν αντιθέσει με το γρήγορο ρυθμό ψύξης, όπου λαμβάνονται περισσότεροι ατελείς κρύσταλλοι.

# 8.13 Θερμιδομετρία Ταχείας Σάρωσης (Fast Scanning Calorimetry – FSC) για τη μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης του POF

Η θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (Fast Scanning Calorimetry-FSC) είναι ένα αποτελεσματικό αναλυτικό εργαλείο για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς διαφόρων υλικών και ιδιαίτερα πολυμερών. Γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης επιτρέπουν μελέτες σε χρονικές κλίμακες απρόσιτες με τα συμβατικά θερμιδόμετρα. Η θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης είναι δυνατό να εφαρμόσει αυτούς τους ρυθμούς και να προσομοιάσει εμπορικές διεργασίες για την μελέτη υλικών και την κατανόηση φαινομένων που δεν ήταν δυνατό να επιτευχθεί με άλλες τεχνικές ανάλυσης. Η FSC είναι επομένως μια αποτελεσματική τεχνική για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερών σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (-95 έως 1000 °C), συμπεριλαμβανομένης της πυρήνωσης και της κρυστάλλωσης, της αναδιοργάνωσης, της τήξης και της υαλώδους μετάβασης σε ένα ευρύ φάσμα ρυθμών σάρωσης. Η τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα να εκτελούνται πολύ γρήγορες σαρώσεις ψύξης ή θέρμανσης, έτσι ώστε η κρυστάλλωση σε ψύξη ή η ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση να μπορούν να αποτραπούν.<sup>155,156</sup>

Ειδικότερα, με τη θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης είναι δυνατή η διερεύνηση της αναδιοργάνωσης και του σχηματισμού δομής κατά τη θέρμανση, ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς του αρχικού δείγματος με καταστολή της αναδιοργάνωσης ή της διάχυσης κατά τη θέρμανση, η προσομοίωση τεχνικών διεργασιών ψύξης εφαρμόζοντας τον αντίστοιχο ρυθμό ψύξης, η μέτρηση της κινητικής της κρυστάλλωσης και ταχέων αντιδράσεων σε ένα ευρύ φάσμα ρυθμών ψύξης και πολλές άλλες διαδικασίες που δεν είναι δυνατό να διερευνηθούν με τους ρυθμούς σάρωσης που χρησιμοποιούνται με το συμβατικό DSC. <sup>155,157</sup> Σε αυτή την εργασία αναπτύχθηκε η τεχνική FSC για να μελετηθεί διεξοδικά η συμπεριφορά κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς, η επίδρασή τους κατά την ακόλουθη θέρμανση, η ανάλυση κρυστάλλωσης και τήξης άμορφου POF και η συμπεριφορά τήξης ισόθερμα κρυσταλλωμένων δειγμάτων POF.

### 8.13.1 Θέρμανση του POF με 100 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ακόλουθη τήξη του POF με 100 °C/s.



Εικόνα 8.37: Σαρώσεις θέρμανσης με FSC για το POF με 100 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Το διάγραμμα παρουσιάζει διπλή ενδόθερμη τήξης κατά τη θέρμανση με 100°C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση για όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες μεταξύ 30 και 90°C, συνεπώς ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε δεν απέτρεψε την ανακρυστάλλωση. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας μετατοπίζεται υψηλότερα με την αύξηση της Tc, ενώ για την κορυφή υψηλής θερμοκρασίας, η εικόνα είναι διαφορετική. Με την αύξηση από τους 30 °C έως τους 75 °C, παρατηρείται προοδευτικά μια μικρή μείωση στην Tm (Για Tc=30°C, Tm=130 °C και για Tc=75 °C, Tm=127 °C), ενώ για Tc >75 °C, η Tm της 2<sup>ης</sup> ενδόθερμης αρχίζει να αυξάνεται. Ρόλο σε αυτά τα αποτελέσματα, διαδραματίζει εκτός από την θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης, σαφώς, ο χρόνος της ισόθερμης κρυστάλλωσης, καθώς σχηματίζονται κρύσταλλοι διαφορετικής σταθερότητας. Στους 30 °C, ο χρόνος παραμονής ήταν 240 sec και με περαιτέρω αύξηση της Tc κατά 5 °C, ο χρόνος αυξανόταν κατά 30 sec, μέχρι δηλαδή τα 10 min στους 90 °C. Η υψηλότερη τελειότητα των κρυστάλλων POF που συνδέονται με την υψηλότερη θερμοκρασία της 1<sup>ης</sup> ενδόθερμης τήξης είναι η συνέπεια της εσωτερικής διαδικασίας σταθεροποίησης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης. <sup>110</sup>

#### 8.13.2 Ψύξη από το τήγμα του POF με διαφορετικούς ρυθμούς

Η κρυστάλλωση μελετήθηκε και με FSC κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς που κυμαίνονταν από 0.1-100 °C/s.





Εικόνα 8.38: Σαρώσεις ψύξης με FSC του POF από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης που κυμαίνονται από 0,1 έως 100 °C/s. (Μέθοδος: Θέρμανση με 1.000°C/s από -40°C έως 170°C, ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς από τους 170°C στους -40 °C (ίχνη που παρουσιάζονται) και τελική θέρμανση με 1.000 °C/s από -40°C στους 170°C (Εικόνα 8.39).

Από τα πειράματα ψύξης, παρατηρείται ότι με την εφαρμογή πιο γρήγορου ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω της καθυστερημένης έναρξης της κρυστάλλωσης και γίνεται πιο ευρεία, ενώ παράλληλα η ενθαλπία κρυστάλλωσης μειώνεται. Για ψύξη με ρυθμό πάνω από 50 °C/s το πολυμερές δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί. Μια άλλη σχετική παρατήρηση, είναι η αυξημένη ανάδειξη του Tg με το ρυθμό ψύξης, καθώς ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται, το άμορφο κλάσμα αυξάνεται, και συνοδεύεται από αυξημένη μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας (ΔCp) στην υαλώδη μετάβαση.

## 8.13.3 Θέρμανση του POF με 1000 °C/s μετά από ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς

Μελετάται, επίσης, η επίδραση της προηγούμενης ψύξης του υλικού κατά την ακόλουθη θέρμανση με ρυθμό 1000 °C/s και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.





Εικόνα 8.39: Σαρώσεις θέρμανσης με FSC του POF με 1000 °C/s μετά από ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. (Μέθοδος: Θέρμανση με 1.000°C/s από -40°C έως 170°C, ψύξη με

διαφορετικούς ρυθμούς από τους 170°C στους -40 °C και τελική θέρμανση με 1.000°C/s από -40°C στους 170°C (ίχνη που παρουσιάζονται).

Με ψύξη από το τήγμα μέχρι 100 °C/s οι ακόλουθες σαρώσεις θέρμανσης παρουσιάζουν την τήξη των κρυστάλλων POF. Αποτελεσματική απόσβεση του δείγματος POF επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ρυθμού ψύξης υψηλότερου από 100 °C/s, δηλαδή το πολυμερές δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί, δεδομένου ότι δεν παρατηρείται η ενδόθερμη τήξης κατά τη θέρμανση. Έτσι, βρίσκεται ο κρίσιμος ρυθμός ψύξης που πρέπει να εφαρμοστεί για να ληφθεί άμορφο το δείγμα (εμποδίζεται η κρυστάλλωση κατά την ψύξη). <sup>116</sup>

Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η επακόλουθη θέρμανση απέδωσε τήξη σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με μικρότερη ενθαλπία, καθώς μειώνεται η κρυσταλλικότητα. Δηλαδή, η μείωση της εξώθερμης κρυστάλλωσης καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης (Εικόνα 8.38) αντιστοιχεί σε μείωση της κορυφής τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση.(Εικόνα 8.39). Ενδεικτικά, η θερμοκρασία τήξης είναι 148,5 °C μετά την προηγούμενη ψύξη από το τήγμα με 0,1 °C/s, ενώ είναι Tm=125 °C, όταν ψύχθηκε το υλικό με 40 °C/s. Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ρυθμού της προηγούμενης ψύξης (κυμαίνεται από 38°C έως 18°C) και το ύψος του βήματος ολοένα και αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του άμορφου κλάσματος του υλικού. Με άλλα λόγια, το Tg είναι υψηλότερο στα κρυσταλλωμένα δείγματα. Επιπλέον, η επόμενη θέρμανση μετά από ψύξη με ρυθμούς 3,75 °C/s έως 150 °C/s παρουσίασε μια ενδόθερμη κορυφή ενθαλπικής χαλάρωσης, η οποία γίνεται πιο έντονη, καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης. Κρυστάλλωση από το γυαλί δεν εμφανίστηκε σε καμία περίπτωση, καθώς ο ρυθμός θέρμανσης 1000 °C/s είναι πολύ υψηλός και η κινητική δεν επιτρέπει στο υλικό να κρυσταλλωθεί κατά τη θέρμανση.

### 8.13.4 Επίδραση του ρυθμού κατά τη Θέρμανση του POF μετά από απότομη ψύξη με 1500 °C/s

Μελετήθηκε η συμπεριφορά κατά τη θέρμανση μετά από ψύξη με 1500 °C/s (Εικόνα 8.40).



Heating at the indicated rates after cooling at 1000°C/s

Εικόνα 8.40: Σαρώσεις θέρμανσης FSC άμορφου POF με διαφορετικούς ρυθμούς που κυμαίνονται από 0,33 έως 1500 °C/s μετά από απότομα πάγωμα από το τήγμα (quenching) με ρυθμό 1.500 °C/s. (Μέθοδος: Θέρμανση με 1.000°C/s από τους -40 έως τους 170°C/s, ψύξη με 1.500°C/s από τους 170°C στους -40°C και θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς (ίχνη που παρουσιάζονται) από τους -40 °C στους 170 °C ).

Κατά τις αργές θερμάνσεις το POF κρυσταλλώνεται. Με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, η θερμοκρασία μετάβασης υάλου και η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ή κρυστάλλωσης από το γυαλί (κατά τη θέρμανση) (cold-crystallization) αυξάνονται. Με ρυθμό θέρμανσης 1 °C/s, η  $T_{cc}=27$  °C και με 100 °C/s η  $T_{cc}=86$  °C. <sup>159</sup> Όσον αφορά την τήξη των κρυστάλλων που σχηματίζονται κατά τη θέρμανση του πολυμερούς, αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης η κορυφή τήξης εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η ενθαλπία τήξης έχει την τάση να μειώνεται. Με ρυθμό θέρμανσης 200 °C/s (12.000 °C/min) παρατηρείται θερμοκρασία τήξης Tm=128 °C, ενώ με ρυθμό θέρμανσης 1°C/s (60 °C/min) η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης είναι Tm=140 °C. Με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης περιορίζεται η κρυστάλλωση του άμορφου POF και είναι αδύνατη κατά τη θέρμανση με ρυθμούς πάνω από 500 °C/s, καθώς απουσιάζει η εξώθερμη κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης και κατ'επέκταση η κορυφή τήξης.

Εφόσον το υλικό είναι πλήρως άμορφο μετά από το απότομο πάγωμα από το τήγμα, κατά την επόμενη θέρμανση, η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης θα πρέπει να ισούται με την ενθαλπία τήξης. Κάτι τέτοιο είναι εμφανές με τους ρυθμούς θέρμανσης. Ωστόσο, με την εφαρμογή αργών ρυθμών θέρμανσης, η ενθαλπία τήξης αυξάνεται σε σχέση με την ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης. Αυτό συμβαίνει, διότι με αργούς ρυθμούς θέρμανσης, το πολυμερές κρυσταλλώνεται σε χαμηλή θερμοκρασία, πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξης και με την αύξηση της θερμοκρασίας η ωθούσα δύναμη για κρυστάλλωση είναι μεγάλη. Έτσι, τελειοποιείται η δομή του πολυμερούς. ανακρυσταλλώνεται σε μεγάλο βαθμό (εμφανής η εξώθερμη κορυφή ανακρυστάλλωσης) και η προκύπτουσα κορυφή τήξης συμπεριλαμβάνει την τήξη των πιο τέλειων κρυστάλλων που σχηματίζονται με αργή θέρμανση και για αυτό εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερη ενθαλπία τήξης ΔHf. Ουσιαστικά η συμπεριφορά αυτή των θερμογραμμάτων προκύπτει από μια σειρά μη διακριτών πολλαπλών διεργασιών τήξης και κρυστάλλωσης, που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της κύριας εξώθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης και της κύριας ενδόθερμης τήξης, ώστε να αυξάνεται η σταθερότητα του κρυστάλλου με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η Tm σχετίζεται με την κρυσταλλική σταθερότητα και, επομένως, η κρυστάλλωση σε υψηλότερη θερμοκρασία αυξάνει το πάχος των φυλλιδίων και η τήξη του αντίστοιχου φυλλιδίου συμβαίνει σε αυξημένες θερμοκρασίες. 159

## 8.13.5 Θέρμανση του POF με 1000 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση - Επίδραση του χρόνου κρυστάλλωσης (FSC)

Τα ακόλουθα θερμογράμματα FSC παρουσιάζουν την επίδραση του χρόνου κρυστάλλωσης στην συμπεριφορά τήξης του δείγματος που κρυσταλλώθηκε στους (a) 30  $^{\circ}$ C και (β) 90  $^{\circ}$ C.





Eikóva 8.41: Σαρώσεις θέρμανσης FSC του POF με 1000 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση για διαφορετικούς χρόνους στους (a) 30 °C και (β) 90 °C. (Μέθοδος: Θέρμανση με 1.000°C/s από - 40°C έως 170°C, ψύξη με 1.000°C/s από τους 170°C στους 30 °C (και 90 °C) και παραμονή για 5-120 sec (10-360 sec). Ψύξη με 1.000°C/s από τους 30 °C (και 90 °C) στους -40°C και τελική θέρμανση (ίχνη που παρουσιάζονται) με 1.000°C/s από -40°C στους 170°C).

Κατά τη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 30 °C προκύπτουν δύο κορυφές τήξης για κάθε χρόνο κρυστάλλωσης. Από την εφαρμογή 20 s και για περαιτέρω παραμονή στους 30 °C, διακρίνεται εμφανώς η διπλή κορυφή τήξης. Ο ρυθμός θέρμανσης 1000°C/s που εφαρμόζεται είναι αρκετά γρήγορος για να αποτρέψει τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση ενός άμορφου δείγματος (heating after quenching), αλλά όχι αρκετά γρήγορος για να αποτρέψει την περαιτέρω κρυστάλλωση των ήδη σχηματισμένων κρυστάλλων στην Τς που καταδεικνύεται από τη διπλή συμπεριφορά τήξης. Το βήμα στην περιοχή υαλάδους μετάπτωσης, μειώνεται με την αύξηση του χρόνου κρυστάλλωσης στην Τς, γεγονός που συνάδει με μια αύξηση της κρυσταλλικότητας. Τα εμβαδά και των δύο κορυφών τήξης αυξάνονται με τον χρόνο ισόθερμης κρυστάλλωσης, αν και σε μικρό βαθμό, γεγονός που αποτελεί απόδειξη της ανάπτυξης κρυσταλλικών δομών. Με την αύξηση του χρόνου, η 1<sup>η</sup> κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας μετατοπίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, ενώ η 2<sup>η</sup> κορυφή υψηλής θερμοκρασίας από τα 20 s και πάνω εμφανίζεται

ουσιαστικά στην ίδια θερμοκρασία ( $\approx 129$  °C), ανεξαρτήτου του χρόνου ισόθερμης κρυστάλλωσης. Ιδιαίτερα διακριτή κατά τη θέρμανση μετά από παραμονή για 10s στους 30 °C είναι η εξώθερμη κορυφή που δείχνει τη θερμότητα που παράγεται λόγω της ανακρυστάλλωσης του POF μεταξύ των δύο ενδόθερμων κορυφών τήξης, λόγω της εναπομένουσας τάξης των κρυστάλλων που λιώνουν κοντά στους 60 °C στην 1<sup>η</sup> κορυφή τήξης. <sup>110</sup>

Κατά τη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 90 °C εμφανίζονται μονές κορυφές τήξης και αντιπροσωπεύουν την ανάπτυξη ενός μονοκρυσταλλικού πληθυσμού. Η Tm και το εμβαδόν των κορυφών τήξης αυξάνονται με την αύξηση του χρόνου στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης (90°C), γεγονός που υποδηλώνει σταθεροποίηση της δομής και ανάπτυξη τελειότερων κρυστάλλων. Η μετάβαση από τα 10 s στα 30 s έχει εμφανές αποτέλεσμα στην κορυφή τήξης, υποδεικνύοντας την ανάπτυξη μιας σταθερής κρυσταλλικής δομής, ενώ η αύξηση από τα 30 s έως τα 360 s οδηγεί σε μικρή αύξηση της θερμότητας τήξης (ΔHf).

8.13.6 Θέρμανση του POF με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 30 °C για 3 min και στους 90 °C για 10 min – Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Μελετήθηκε η τήξη κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση.


Heating of POF at different rates after iso Cryst at 30°C



Εικόνα 8.42: Σαρώσεις θέρμανσης FSC του POF με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους (a) 30 °C για 3min και (β) 90 °C για 10 min (Μέθοδος: Θέρμανση με 1.000°C/s από -40°C έως 170°C, ψύξη με 1.000°C/s από τους 170°C στους 30 °C (και 90 °C) και παραμονή για 3 min (και 10 min). Ψύξη με 1.000°C/s από τους 30 °C (και 90 °C) στους -40°C και τελική θέρμανση (ίχνη που παρουσιάζονται) με διαφορετικούς ρυθμούς από -40°C στους 170°C).

Θερμαίνοντας μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 30 °C, παρατηρείται ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μειώνεται η θερμοκρασία της κορυφής ανώτερης θερμοκρασίας και η θερμότητα τήξης, ενώ αυξάνονται για την κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας. Οι μετασταθείς κρύσταλλοι είναι πολύ ευαίσθητοι στο ρυθμό θέρμανσης και είναι επιρρεπείς στην ανακρυστάλλωση σε πιο σταθερές μορφές όταν χρησιμοποιούνται αργοί ρυθμοί θέρμανσης. Για αργούς ρυθμούς θέρμανσης, η ανακρυστάλλωση διαρκεί περισσότερο και συνεπώς οδηγεί σε μεγαλύτερη τήξη σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η σταδιακή μείωση λοιπόν του μεγέθους και της θέσης της κορυφής ανώτερης θερμοκρασίας με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, οφείλεται στη μείωση του χρόνου ανά μονάδα θερμοκρασίας για την ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση, γεγονός που υποδηλώνει ότι το φαινόμενο της διπλής τήξης είναι συνέπεια ενός μηχανισμού τήξης-ανακρυστάλλωσης- επανάτηξης και όχι ενός διπλού κρυσταλλικού πληθυσμού. Οι θερμικά σταθεροί κρύσταλλοι, εάν ο ρυθμός θέρμανσης αποτρέπει την ανακρυστάλλωση, τήκονται σε μία μόνο ενδόθερμη τήξης. <sup>159, 110</sup>

Μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση στους 90° C, με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης εμφανίζεται λίγο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και ενισχύεται, η κορυφή τήξης χαμηλότερης θερμοκρασίας σε σχέση με την κορυφή ανώτερης θερμοκρασίας. Για ρυθμούς θέρμανσης πάνω από 100 °C/s υπάρχει υπέρβαση (superheating) λόγω της μικρής θερμικής αγωγιμότητας του πολυμερούς.

Η κρυσταλλική σταθερότητα μεγαλώνει με αύξηση της Tc (Lauritzen και Hoffman (1973)), μειώνοντας το βαθμό ανακρυστάλλωσης και απαιτώντας κατά συνέπεια βραδύτερο ρυθμό θέρμανσης για την απομάκρυνση της παρουσίας διπλής τήξης. Η ισόθερμη κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες συνδέεται με την ανάπτυξη μικρών, θερμικά ασταθών κρυστάλλων οι οποίοι λιώνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρέχοντας σταθερά σημεία πυρήνωσης για ανακρυστάλλωση και περαιτέρω τήξη αφού είναι μεγάλη η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για την ανακρυστάλλωση. Αντιθέτως, η κρυστάλλωση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες επιτρέπει την ανάπτυξη μεγαλύτερων, πιο σταθερών

κρυστάλλων, μειώνοντας τη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για ανακρυστάλλωση. Κατά συνέπεια, οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η χαμηλής θερμοκρασίας κορυφή σχετίζεται με την τήξη των αρχικών κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια του ισόθερμου σταδίου και η πραγματική θερμοκρασία τήξης είναι λίγο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ η κορυφή υψηλής θερμοκρασίας πρέπει να αποδοθεί σε τήξη των κρυσταλλιτών που επανακρυσταλλώθηκαν κατά τη διάρκεια της επακόλουθης θέρμανσης.<sup>159, 110</sup>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την εργασία αυτή προέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα για την ισόθερμη και μη ισόθερμη κρυστάλλωση του POF μέσω της χρήσης των τεχνικών διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και θερμιδομετρίας ταγείας σάρωσης (FSC). Το POF λόγω της εύκαμπτης δομής του (8 μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα), κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα. Όπως προέκυψε για την ισόθερμη κρυστάλλωση, το μοντέλο Avrami ισχύει, σε αντίθεση με το πρότυπο Tobin που δεν εμφάνισε αρκετά γραμμικό χαρακτήρα. Ο πολυεστέρας τήκεται κατά βάση μετά τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης, αλλά λόγω των συνεχών φαινομένων ανακρυστάλλωσης εμφανίζεται κορυφή τήξης και σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Η εφαρμογή της θεωρίας Ozawa ήταν επιτυχής για τη δυναμική κρυστάλλωση του POF κατά την ψύξη του από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς. Με εφαρμογή της διαφορικής μεθόδου ισομετατροπής του Friedman, προέκυψε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή για αργούς ρυθμούς, αφού συμβαίνει σε μικρούς βαθμούς υπέρψυξης. Με την χρήση της FSC, κατέστη δυνατή η λήψη του πολυμερούς στην άμορφη υαλώδη κατάσταση και η μελέτη της κρυστάλλωσης του άμορφου POF. Η κρυστάλλωση κατά την ψύξη μπορεί να αποτραπεί με ρυθμό ψύξης μεγαλύτερο των 100 °C/s, ενώ η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση μπορεί να αποτραπεί με ρυθμό πάνω από 500  $^{\circ}$ C/s.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Colberg, J.; Kuok Hii, K.; Koenig, S. G. Importance of Green and Sustainable Chemistry in the Chemical Industry. *Org. Process Res. Dev.* 2022, 26 (8), 2176– 2178. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00171.
- Mutlu, H.; Barner, L. Getting the Terms Right: Green, Sustainable, or Circular Chemistry? *Macromol. Chem. Phys.* 2022, 223 (13), 1–7. https://doi.org/10.1002/macp.202200111.
- (3) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. https://doi.org/10.1039/b918763b.
- (4) Benefits of Green Chemistry, United States Environmental Protection Agency, Https://Www.Epa.Gov/Greenchemistry/Benefits-Green-Chemistry.
- (5) Valavanidis, A. Green Chemistry and New Technological Developments. New Avenues for the Green Economy and Sustainable Future of Science and Technology. *www.chem.uoa.gr* 2016, 1–33.
- Kümmerer, K.; Clark, J. Green and Sustainable Chemistry. *Sustain. Sci.* 2016, 43– 59. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7242-6\_4.
- (7) Ivanković, A.; Dronjić, A.; Martinović Bevanda, A.; Talić, S. Review of 12
  Principles of Green Chemistry in Practice. *Int. J. Sustain. Green Energy* 2017, 6 (3), 39–48. https://doi.org/10.11648/j.ijrse.20170603.12.
- (8) Technologies for Sustainability Systems-Principles of Green Chemistry https://www.e-education.psu.edu/eme807/node/534 (accessed Feb 25, 2024).
- (9) Constable, D. J. C. Green and Sustainable Chemistry The Case for a Systems-Based, Interdisciplinary Approach. *iScience* 2021, 24 (12). https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103489.
- (10) Ionic liquid https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\_liquid (accessed Mar 6, 2024).
- (11) What is renewable energy? United Nations-Climate action https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy (accessed Feb 25, 2024).

- (12) Αχιλιάς, Δ.; Παπαγεωργίου, Γ. Χημεία Πολυμερών; ΚΑΛΛΙΠΟΣ, ΑΝΟΙΚΤΕΣ
   ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ, 2023. https://doi.org/10.57713/kallipos-267.
- (13) The 12 Principles of Green Chemistry,Merck https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technicalarticle/analytical-chemistry/green-chemistry-principles (accessed Feb 25, 2024).
- (14) Kunkel, A.; Becker, J.; Borger, L.; HAMPRECHT, J.; KOLTZENBURG, S.;
  LOOS, R.; SCHICK, M. B.; SCHLEGEL, K.; SINKEL, C.; SKUPIN, G.;
  YAMAMOTO, M. Polymers, Biodegradable. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 2016, 1–29. https://doi.org/10.1002/14356007.n21\_n01.pub2.
- Hodzic, A. *Re-Use, Recycling and Degradation of Composites*; Woodhead
   Publishing Limited, 2004. https://doi.org/10.1016/B978-1-85573-739-6.50015-4.
- (16) Principles of Green Chemistry, Center for Green Chemistry and Green Engineering, Yale University https://greenchemistry.yale.edu/about/principles-greenchemistry (accessed Feb 25, 2024).
- (17) Anastas, P.; Zimmerman, J. Design through the 12 Principles of Green Engineering. *Environ. Sci. Technol.* 2003, *37*, 94A-101A. https://doi.org/10.1021/es032373g.
- (18) Scientific Applications International Corporation, S. LIFE CYCLE ASSESSMENT: PRINCIPLES AND PRACTICE. 2006, 88.
- (19) Green chemistry metrics https://en.wikipedia.org/wiki/Green\_chemistry\_metrics (accessed Feb 26, 2024).
- (20) Sambhudevan, S. Green Chemistry and Sustainability https://www.amrita.edu/news/green-chemistry-and-sustainability/ (accessed Dec 14, 2023).
- (21) Anjana, N. New Method of Creating Sustainable Polymers with Biomass https://worldbiomarketinsights.com/new-method-of-creating-sustainable-polymerswith-biomass/ (accessed Nov 25, 2023).
- (22) Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules* 2017, *50* (10), 3733–3749. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00293.

- (23) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* 2017, *3* (7), 25–29. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782.
- (24) Garrison, T. F.; Murawski, A.; Quirino, R. L. Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability. *Polymers (Basel)*. 2016, 8 (7), 1–22. https://doi.org/10.3390/polym8070262.
- (25) Nakajima, H.; Dijkstra, P.; Loos, K. The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers That Are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed. *Polymers (Basel).* 2017, 9 (10). https://doi.org/10.3390/polym9100523.
- (26) Delidovich, I.; Hausoul, P. J. C.; Deng, L.; Pfützenreuter, R.; Rose, M.; Palkovits, R. Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production. *Chem. Rev.* 2016, *116* (3), 1540–1599. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00354.
- (27) Popa, V. I. *Biomass for Fuels and Biomaterials*; Elsevier B.V., 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63774-1.00001-6.
- (28) Rosenboom, J. G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a Circular Economy.
   *Nat. Rev. Mater.* 2022, 7 (2), 117–137. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8.
- (29) BIOPLASTICS-Facts and Figures; 2023.
- Kaplan, D. L. Introduction to Biopolymers from Renewable Resources. *Biopolym.* from Renew. Resour. 1998, 1–29. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8\_1.
- (31) Babu, R. P.; O'Connor, K.; Seeram, R. Current Progress on Bio-Based Polymers and Their Future Trends. *Prog. Biomater.* 2013, 2 (1), 8. https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8.
- (32) Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polym. Int.* 1998, 47 (2), 89–144. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(1998100)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F.
- (33) Jong, E. de; Higson, A.; Walsh, P.; Wellisch, M. Task 42 Biobased Chemicals -

Value Added Products from Biorefineries. *A Rep. Prep. IEA Bioenergy-Task* **2011**, 36.

- (34) Cherubini, F.; Jungmeier, G.; Wellisch, M.; Willke, T.; Skiadas, I.; Van Ree, R.; De Jong, E. Toward a Common Classification Approach for Biorefinery Systems. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 2014, *3* (5), 534–546. https://doi.org/10.1002/bbb.172.
- (35) Ng, D. K. S.; Ng, K. S.; Ng, R. T. L. *Integrated Biorefineries*; Elsevier, 2017; Vol. 4. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10138-1.
- (36) Biorefinery https://en.wikipedia.org/wiki/Biorefinery (accessed Feb 7, 2024).
- (37) Takkellapati, S.; Li, T.; Gonzalez, M. A. An Overview of Biorefinery-Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. *Clean Technol. Environ. Policy* 2018, 20 (7), 1615–1630. https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5.
- (38) Hingsamer, M.; Jungmeier, G. *Biorefineries*; Elsevier Inc., 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00005-4.
- (39) Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Gírio, F. M. Hemicellulose Biorefineries: A Review on Biomass Pretreatments. J. Sci. Ind. Res. (India). 2008, 67 (11), 849–864.
- (40) Kumari, A.; Neethu, N.; Palaparthi, A.; Shalini, S.; Sai, J. C. Polyesters A Review.
   2017. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35328.40966.
- (41) Robertson, G. L. Food Packaging Principles and Practice; 2013. https://doi.org/10.1201/b21347-9.
- (42) Γιώργος Π. Καραγιαννίδης Ειρήνη Δ. Σιδερίδου, Χημεία Πολυμερών, Εκδόσεις
   Ζήτη , (2010). 2010.
- (43) Charles E.Carraher, J. *Carraher's Polymer Chemistry*, 9th ed.; CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
- (44) Campbell, R. W. Polyesters. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* 2001, 7171–7172. https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01271-7.
- (45) Fried, J. R. Polymer Science & Technology, 3rd ed.; 2014.
- (46) Motlatle, A. M.; Ray, S. S.; Ojijo, V.; Scriba, M. R. Polyester-Based Coatings for

Corrosion Protection. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14* (16). https://doi.org/10.3390/polym14163413.

- (47) Αχιλιάς, Δ. Η Επιστήμη Των Πολυμερών Μέσα Από Λυμένες Ασκήσεις;
   Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- (48) Chuah, H. H. Poly(Trimethylene Terephthalate). *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 2003, 3 (7), 544–558. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst292.
- (49) Sarath Chandran, C.; Chin Han, C.; Siti Rozana Abd, K. Poly(Trimethylene Terephthalate)—The New Generation of Engineering Thermoplastic Polyester. *Phys. Chem. Macromol.* 2014, No. April, 573–617. https://doi.org/10.1201/b16706-22.
- (50) Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem. Rev.* 2016, *116* (3), 1637–1669. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00264.
- (51) Gandini, A.; Coelho, D.; Gomes, M.; Reis, B.; Silvestre, A. Materials from Renewable Resources Based on Furan Monomers and Furan Chemistry: Work in Progress. J. Mater. Chem. 2009, 19 (45), 8656–8664. https://doi.org/10.1039/b909377j.
- (52) Gandini, A.; Lacerda, T. M. Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives. *Molecules* 2022, 27 (1), 1– 26. https://doi.org/10.3390/molecules27010159.
- (53) Fei, X.; Wang, J.; Zhang, X.; Jia, Z.; Jiang, Y.; Liu, X. Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarbonxylic Acid (FDCA). *Polymers* (*Basel*). 2022, *14* (3). https://doi.org/10.3390/polym14030625.
- Jiang, M.; Liu, Q.; Zhang, Q.; Ye, C.; Zhou, G. A Series of Furan-Aromatic Polyesters Synthesized via Direct Esterification Method Based on Renewable Resources. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2012, 50 (5), 1026–1036. https://doi.org/10.1002/pola.25859.
- (55) 2,5-Furandicarboxylic Acid Market Size Global Industry, Share, Analysis, Trends and Forecast 2022 - 2030 https://www.acumenresearchandconsulting.com/2-5furandicarboxylic-acid-fdca-market.

- (56) Guigo, N.; Forestier, E.; Sbirrazzuoli, N. Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. *Adv. Polym. Sci.* 2019, 283, 189–217. https://doi.org/10.1007/12\_2019\_51.
- (57) Robles-Hernández, B.; Soccio, M.; Castrillo, I.; Guidotti, G.; Lotti, N.; Alegría, Á.; Martínez-Tong, D. E. Poly(Alkylene 2,5-Furanoate)s Thin Films: Morphology, Crystallinity and Nanomechanical Properties. *Polymer (Guildf)*. 2020, 204 (July). https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122825.
- (58) Poulopoulou, N.; Kasmi, N.; Siampani, M.; Terzopoulou, Z. N.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Papageorgiou, D. G.; Papageorgiou, G. Z. Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(Alkylene Furanoate)/Poly(Alkylene Terephthalate) (PAF/PAT) Blends. *Polymers (Basel).* 2019, *11* (3). https://doi.org/10.3390/polym11030556.
- (59) Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D. N.
  Production of Bio-Based 2,5-Furan Dicarboxylate Polyesters: Recent Progress and Critical Aspects in Their Synthesis and Thermal Properties. *Eur. Polym. J.* 2016, *83*, 202–229. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004.
- (60) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature* 2016, 540 (7633), 354–362. https://doi.org/10.1038/nature21001.
- (61) Gandini, A.; A, S.; Neto, C. .; Sousa, A.; Gomes, M. The Furan Counterpart of Poly(Ethylene Terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2009, 47, 295–298. https://doi.org/10.1002/pola.23130.
- (62) Payal, R. S.; Sommer, J. U. Crystallization of Polymers under the Influence of an External Force Field. *Polymers (Basel)*. 2021, *13* (13), 1–15. https://doi.org/10.3390/polym13132078.
- D'Amico, D. A.; Cyras, V. P.; Manfredi, L. B. Non-Isothermal Crystallization Kinetics from the Melt of Nanocomposites Based on Poly(3-Hydroxybutyrate) and Modified Clays. *Thermochim. Acta* 2014, *594*, 80–88. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.023.
- (64) Scheirs, J.; Long, T. E. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. John Wiley and Sons.; 2003.

- (65) Biswas, S.; Dutta, B.; Bhattacharya, S. Correlation between Nucleation, Phase Transition and Dynamic Melt-Crystallization Kinetics in PAni/PVDF Blends. *RSC Adv.* 2015, 5 (91), 74486–74498. https://doi.org/10.1039/c5ra15989j.
- (66) Shen, Q. D. Preparation, Structure and Properties of Fluorine-Containing Polymers; Elsevier Inc., 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813215-9.00003-8.
- (67) Andjelic, S.; Scogna, R. C. Polymer Crystallization Rate Challenges: The Art of Chemistry and Processing. J. Appl. Polym. Sci. 2015, 132 (38), 1–15. https://doi.org/10.1002/app.42066.
- (68) Kelly, C. A.; Jenkins, M. J. Modeling the Crystallization Kinetics of Polymers Displaying High Levels of Secondary Crystallization. *Polym. J.* 2022, *54* (3), 249– 257. https://doi.org/10.1038/s41428-021-00581-0.
- (69) Cheng, J. J.; Polak, M. A.; Penlidis, A. Influence of Micromolecular Structure on Environmental Stress Cracking Resistance of High Density Polyethylene. *Tunn. Undergr. Sp. Technol.* 2011, *26* (4), 582–593. https://doi.org/10.1016/j.tust.2011.02.003.
- Di Lorenzo, M. L.; Silvestre, C. Non-Isothermal Crystallization of Polymers; 1999;
   Vol. 24. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00019-2.
- (71) Yang, K.; Zhang, X.; Venkataraman, M.; Wiener, J.; Militky, J. Characterization of Polymer Crystallization by Using Thermal Analysis. *Polym. Cryst. Methods*, *Charact. Appl.* 2023, 13–31. https://doi.org/10.1002/9783527839247.ch2.
- Matos Costa, A. R.; Noryuki Ito, E.; Cavalho, L. H.; Canedo, E. L. Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate), Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) and Its Mixture. *Polimeros* 2019, 29 (1), 1–16. https://doi.org/10.1590/0104-1428.11217.
- (73) Limwanich, W.; Phetsuk, S.; Meepowpan, P.; Kungwan, N.; Punyodom, W.
   Kinetics Studies of Non-Isothermal Melt Crystallization of Poly(ε-Caprolactone) and Poly(L-Lactide). *Chiang Mai J. Sci.* 2016, 43 (2), 329–338.
- (74) Liu, Y.; Wang, L.; He, Y.; Fan, Z.; Li, S. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide). *Polym. Int.* 2010, 59 (12), 1616–1621.

https://doi.org/10.1002/pi.2894.

- (75) Richardson, M. Thermal Analysis. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; 1989; Vol. 1, pp 867–901. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00036-7.
- (76) Kodre, K.; Attarde, S.; Yendhe, P.; Patil, R.; Barge, V. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Res. Rev. J. Pharm. Anal.* 2014, *3* (3), 11–22.
- (77) Almoselhy, R. I. M. Applications of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Oils and Fats Research. A Review. *Am. Res. J. Agric.* 2020, 6 (1), 1–9. https://doi.org/10.21694/2378-9018.20002.
- (78) Sherif Stino, S. Thermal Analysis of Dental Materials: A Review. *Biomater. J.* **2022**, *1* (2), 13–23. https://doi.org/10.5281/znodo.5829408.
- (79) NETZSCH. DSC systems https://analyzingtesting.netzsch.com/en/products/differential-scanning-calorimeter-dsc-differentialthermal-analyzer-dta (accessed Feb 20, 2024).
- (80) Differential Scanning Calorimetry https://pslc.ws/macrog/level5.htm (accessed Aug 29, 2023).
- (81) Tagliati, S. Development and Characterization of a Membrane-Based Nanocalorimeter for Low Temperatures, Stockholm University, 2010.
- (82) Karan Parwani. Thermal Analysis of Cobalt Chloride Using DSC. *Int. J. Sci. Res.*2019, 8 (6), 1479–1483.
- (83) Nicula, R. Introduction to Differential Scanning Calorimetry. 2002.
- (84) Introduction to NMR, Libre Texts Chemistry.
- (85) Klein, D. Οργανική Χημεία (Ελληνική Έκδοση), 2nd ed.; Utopia, 2015.
- (86) Suzanne Nielsen, S. *Food Analysis*, 4th ed.; Springer New York, NY, 2010; Vol. 67. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1.
- (87) JEOL. NMR Basics https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Analytical-Instruments/NMR-Basics.
- (88) Wide-angle X-ray scattering https://en.wikipedia.org/wiki/Wide-angle\_X-

ray\_scattering (accessed Feb 22, 2024).

- (89) Diffraction Techniques, Libre Texts Chemistry, Franklin & Marchall College.
- Bishnoi, A.; Kumar, S.; Joshi, N. Wide-Angle X-Ray Diffraction (WXRD); Elsevier Inc., 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00009-2.
- (91) Thomas, S.; Grohens, Y.; Jyotishkumar, P. Characterization of Polymer Blends -Miscibility, Morphology and Interfaces; 2014.
- Murthy, N. S. X-Ray Diffraction from Polymers. *Polym. Morphol. Princ. Charact. Process.* 2016, 14–36. https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch2.
- (93) Grubb, D. T. 2.17 Optical Microscopy; Elsevier B.V., 2012; Vol. 1–10. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00035-2.
- (94) Robinson, P.; Davidson, M. Polarized Light Microscopy https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-lightmicroscopy (accessed Feb 9, 2024).
- (95) FRANDSEN, A. F. Polarized Light Microscopy; 2016.
- (96) Oldenbourg, R. Polarized Light Microscopy: Principles and Practice. *Cold Spring Harb. Protoc.* 2013, 2013 (11), 1023–1036. https://doi.org/10.1101/pdb.top078600.
- (97) BIREFRINGENCE IN CRYSTALLINE POLYMERS https://www.campoly.com/blog/2013-09-birefringence-crystalline-polymers/ (accessed Feb 9, 2024).
- (98) Alhajji, E. M. Polarizing Optical Microscopy: Birefringence Analysis and the Effect of Different Crystallization Temperatures on the Spherulitic Microstructure; 2016.
- (99) The Analysis of Liquid Crystal Phases Using Polarized Optical Microscopy, Libre Texts - Chemistry.
- (100) Peng, Z.; Kong, L. X.; Li, S. D. Isothermal Crystallisation Behaviour and Kinetics of Polyvinylalcohol/Silica Nanocomposite. *Synth. Met.* 2005, *152* (1–3), 321–324. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.216.
- (101) Papageorgiou, G. Z.; Tsanaktsis, V.; Papageorgiou, D. G.; Exarhopoulos, S.;
   Papageorgiou, M.; Bikiaris, D. N. Evaluation of Polyesters from Renewable
   Resources as Alternatives to the Current Fossil-Based Polymers. Phase Transitions

of Poly(Butylene 2,5-Furan-Dicarboxylate). *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (16), 3846–3858. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.025.

- (102) Celli, A.; Zanotto, E. D.; Avramov, I. Primary Crystal Nucleation and Growth Regime Transition in Isotactic Polypropylene. *J. Macromol. Sci. - Phys.* 2003, *42 B*(2), 387–401. https://doi.org/10.1081/MB-120017126.
- (103) Li, J.; Qiu, Z. Fully Biodegradable Poly(Butylene Succinate-Co-1,2-Decylene Succinate)/Cellulose Nanocrystals Composites with Significantly Enhanced Crystallization and Mechanical Property\*. *Polymer (Guildf)*. 2022, 252 (May), 124946. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124946.
- (104) Jaques, N. G.; Dos Santos Silva, I. D.; Da Cruz Barbosa Neto, M.; Ries, A.; Canedo, E. L.; Wellen, R. M. R. Effect of Heat Cycling on Melting and Crystallization of PHB/TiO2 Compounds. *Polimeros* 2018, 28 (2), 161–168. https://doi.org/10.1590/0104-1428.12416.
- (105) Lee, Y.; Porter, R. S. Double-Melting Behavior of Poly(Ether Ether Ketone). *Macromolecules* 1987, 20, 1336–1341.
- (106) Avila-Orta, C. A.; Medellín-Rodríguez, F. J.; Wang, Z. G.; Navarro-Rodrígueza, D.; Hsiao, B. S.; Yeh, F. On the Nature of Multiple Melting in Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) and Its Copolymers with Cyclohexylene Dimethylene Terephthalate (PET/CT). *Polymer (Guildf)*. 2003, 44 (5), 1527–1535. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00832-7.
- (107) Papageorgiou, D. G.; Tsetsou, I.; Ioannidis, R. O.; Nikolaidis, G. N.; Exarhopoulos, S.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Papageorgiou, G. Z. A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Alipharomatic Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate) Blends. *Polymers (Basel).* 2021, *13* (7). https://doi.org/10.3390/polym13071070.
- (108) Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. Crystallization and Melting Behavior of Three Biodegradable Poly(Alkylene Succinates). A Comparative Study. *Polymer (Guildf)*.
  2005, 46 (26), 12081–12092. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.073.
- (109) Papageorgiou, G. Z.; Panayiotou, C. Crystallization and Melting of Biodegradable Poly(Propylene Suberate). *Thermochim. Acta* 2011, 523 (1–2), 187–199. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.023.

- (110) Papageorgiou, G. Z.; Guigo, N.; Tsanaktsis, V.; Papageorgiou, D. G.; Exarhopoulos, S.; Sbirrazzuoli, N.; Bikiaris, D. N. On the Bio-Based Furanic Polyesters: Synthesis and Thermal Behavior Study of Poly(Octylene Furanoate) Using Fast and Temperature Modulated Scanning Calorimetry. *Eur. Polym. J.* 2015, 68, 115–127. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.011.
- (111) Papageorgiou, G. Z.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N. Synthesis of Poly(Ethylene Furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, *16* (17), 7946–7958. https://doi.org/10.1039/c4cp00518j.
- (112) Hoffman, J. D.; Weeks, J. Jresv66An1p13\_A1b. 1962, 66 (February).
- (113) Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman-Weeks Extrapolations. *Macromolecules* 1998, *31* (23), 8219–8229. https://doi.org/10.1021/ma980747y.
- (114) Taib, R. M.; Yin, T. C. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polylactic Acid/Ethylene Acrylate Copolymer Blends. *Mater. Today Proc.* 2019, *17*, 1112–1116. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.531.
- (115) Huang, J. W.; Kang, C. C.; Chen, T. H. Isothermal Crystallization of Poly(Ethylene-Co-Glycidyl Methacrylate)/Silica Nanocomposites. *Polym. J.* 2005, *37* (8), 550–559. https://doi.org/10.1295/polymj.37.550.
- (116) Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N.; Guigo, N.; Exarhopoulos, S.; Papageorgiou, D. G.; Sbirrazzuoli, N.; Papageorgiou, G. Z. Synthesis, Properties and Thermal Behavior of Poly(Decylene-2,5-Furanoate): A Biobased Polyester from 2,5-Furan Dicarboxylic Acid. *RSC Adv.* 2015, 5 (91), 74592–74604. https://doi.org/10.1039/c5ra13324f.
- (117) Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding. *Treatise Solid State Chem.* **1976**, 497–614. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2664-9\_7.
- (118) Huang, J.-W. Dispersion, Crystallization Kinetics, and Parameters of Hoffman– Lauritzen Theory of Polypropylene and Nanoscale Calcium Carbonate Composite. *Polym. Eng. Sci.* 2009, 49 (9), 1855–1864. https://doi.org/10.1002/pen.21337.

- (119) Tarani, E.; Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N.; Chrissafis, K. Kinetics of Crystallization and Thermal Degradation of an Isotactic Polypropylene Matrix Reinforced with Graphene/Glass-Fiber Filler. *Molecules* 2019, 24 (10). https://doi.org/10.3390/molecules24101984.
- (120) Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. Crystallization Kinetics and Nucleation Activity of Filler in Polypropylene/Surface-Treated SiO2 Nanocomposites. *Thermochim. Acta* 2005, *427* (1–2), 117–128. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.09.001.
- (121) Mucha, M.; Królikowski, Z. Application of DSC to Study Crystallization Kinetics of Polypropylene Containing Fillers. J. Therm. Anal. Calorim. 2003, 74 (2), 549– 557. https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000005193.66789.ea.
- (122) Bosq, N.; Guigo, N.; Zhuravlev, E.; Sbirrazzuoli, N. Nonisothermal Crystallization of Polytetrafluoroethylene in a Wide Range of Cooling Rates. *J. Phys. Chem. B* 2013, *117* (12), 3407–3415. https://doi.org/10.1021/jp311196g.
- (123) Zhang, M. C.; Guo, B. H.; Xu, J. A Review on Polymer Crystallization Theories;
  2017; Vol. 7. https://doi.org/10.3390/cryst7010004.
- (124) Bahloul, A.; Doghri, I.; Adam, L. An Enhanced Phase Field Model for the Numerical Simulation of Polymer Crystallization. *Polym. Cryst.* 2020, *3* (4). https://doi.org/10.1002/pcr2.10144.
- (125) Geschke, D. Physical Properties of Polymers Handbook; 1997; Vol. 199. https://doi.org/10.1524/zpch.1997.199.part\_1.128.
- (126) Zhou, Y. G.; Wu, W. Bin; Lu, G. Y.; Zou, J. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Predictive Modeling in the Solidification of Poly(Cyclohexylene Dimethylene Cyclohexanedicarboxylate) Melt. *J. Elastomers Plast.* 2017, 49 (2), 132–156. https://doi.org/10.1177/0095244316641327.
- (127) Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Karayannidis, G. P. Estimation of Thermal Transitions in Poly(Ethylene Naphthalate): Experiments and Modeling Using Isoconversional Methods. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (12), 2565–2575. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.031.
- (128) Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I: General Theory. J. Chem. Phys. 1939, 7

(12), 1103–1112. https://doi.org/10.1063/1.1750380.

- (129) Chen, G.; Chen, Y. E.; Huang, Y. Study on Crystallization Behaviour of Polypropylene Containing Nano-Calcium Carbonate and Organic Nucleating Agents. *Asian J. Chem.* **2007**, *19* (6), 4763–4776.
- (130) Hegde, R. R.; Spruiell, J. E.; Bhat, G. S. Different Crystallization Mechanisms in Polypropylene-Nanoclay Nanocomposite with Different Weight Percentage of Nanoclay Additives. *J. Mater. Res.* 2012, 27 (10), 1360–1371. https://doi.org/10.1557/jmr.2012.37.
- (131) Nasr, A.; Svoboda, P. Influence of Fusion Temperature on Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6. *Polymers (Basel)*. 2023, *15* (8). https://doi.org/10.3390/polym15081952.
- (132) Achilias, D. S.; Papageorgiou, G. Z.; Karayannidis, G. P. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene Terephthalate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2004, 42 (20), 3775–3796. https://doi.org/10.1002/polb.20239.
- (133) Herrero, C. R.; Acosta, J. L. Effect of Poly(Epichlorhydrin) on the Crystallization and Compatibility Behavior of Poly(Ethylene Oxide)/Polyphosphazene Blends. *Polym. J.* **1994**, *26* (7), 786–796. https://doi.org/10.1295/polymj.26.786.
- (134) Din, S. U.; Hughes, H.; O'Reilly, N. J.; Cathcart, H.; O'Ceallaigh, T.; Ndzie, E.; McLoughlin, P. Investigation into the Stability, Crystallization Kinetics, and Heating Rate Dependent Crystallization of Amorphous Posaconazole. *Cryst. Growth Des.* 2020, 20 (8), 5129–5142. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00312.
- (135) Lorenzo, A. T.; Arnal, M. L.; Albuerne, J.; Müller, A. J. DSC Isothermal Polymer Crystallization Kinetics Measurements and the Use of the Avrami Equation to Fit the Data: Guidelines to Avoid Common Problems. *Polym. Test.* 2007, *26* (2), 222– 231. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.005.
- (136) Tobin, M. C. Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. I. Homogeneous Nucleation. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974, 12 (2), 399–406. https://doi.org/10.1002/pol.1974.180120212.
- (137) Tobin, M. C. The Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site

Impingement. II. Heterogeneous Nucleation. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1976, 14 (12), 2253–2257. https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141210.

- (138) Supaphol, P. Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici Segal Macrokinetic Models to Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene. *Thermochim. Acta* 2001, *370* (1–2), 37–48. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00767-X.
- (139) Dhanvijay, P.; Shertukde, V.; Kalkar, A. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(ε-Caprolactone). J. Appl. Polym. Sci. 2012, 124, 1333–1433. https://doi.org/10.1002/app.34045.
- (140) Lou, F. L.; Xu, Y.; Pang, H.; Chen, Y. H.; Xu, J. Z.; Li, Z. M.; Lu, A. Non-Isothermal Crystalliztion Kinetics of Poly(Phenylene Sulfide) with Low Crosslinking Levels. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.* 2013, *31* (3), 462–470. https://doi.org/10.1007/s10118-013-1235-6.
- (141) Lee, S. W.; Ree, M.; Park, C. E.; Jung, Y. K.; Park, C. S.; Jin, Y. S.; Bae, D. C. Synthesis and Non-Isothermal Crystallization Behaviors of Poly(Ethylene Isophthalate-Co-Terephthalate)S. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40* (25), 7137–7146. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00119-6.
- (142) Mya, K. Y.; Pramoda, K. P.; He, C. B. Crystallization Behavior of Star-Shaped Poly(Ethylene Oxide) with Cubic Silsesquioxane (CSSQ) Core. *Polymer (Guildf)*. **2006**, 47 (14), 5035–5043. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.068.
- (143) Jiang, J.; Guo, Q.; Cai, Y. Nonisothermal Crystallization and Melting Behavior of In-Situ Polymerized Nylon 11/Nylon 66 Composites. *Polym. Polym. Compos.* 2011, 19 (2–3), 55–68. https://doi.org/10.1177/0967391111019002-302.
- (144) Jeziorny, A. Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-Isothermal Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) Determined by d.s.C. *Polymer* (*Guildf*). 1978, 19, 1142–1144. https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90060-5.
- (145) Kuo, M. C.; Huang, J. C.; Chen, M. Non-Isothermal Crystallization Kinetic Behavior of Alumina Nanoparticle Filled Poly(Ether Ether Ketone). *Mater. Chem. Phys.* 2006, 99 (2–3), 258–268. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.021.
- (146) Ozawa, T. Kinetics of Non-Isothermal Crystallization. 150–158.

- (147) Supaphol, P.; Dangseeyun, N.; Srimoaon, P.; Nithitanakul, M. Nonisothermal Melt-Crystallization Kinetics for Three Linear Aromatic Polyesters. *Thermochim. Acta* 2003, 406 (1–2), 207–220. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00258-2.
- (148) Zhang, Z.; Xiao, C.; Dong, Z. Comparison of the Ozawa and Modified Avrami Models of Polymer Crystallization under Nonisothermal Conditions Using a Computer Simulation Method. *Thermochim. Acta* 2007, 466 (1–2), 22–28. https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.10.004.
- (149) Sajkiewicz, P.; Carpaneto, L.; Wasiak, A. Application of the Ozawa Model to Non-Isothermal Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer (Guildf)*. 2001, 42 (12), 5365–5370. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00934-4.
- (150) López, L. C.; Wilkes, G. L. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(p-Phenylene Sulphide). *Polymer (Guildf)*. **1989**, *30* (5), 882–887. https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90186-9.
- (151) Mubarak, Y.; Harkin-Jones, E. M. A.; Martin, P. J.; Ahmad, M. Modeling of Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene. *Polymer (Guildf)*. **2001**, 42 (7), 3171–3182. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00606-6.
- (152) Friedman, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char- forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp. 1964, 6 (1), 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121.
- (153) Kalkar, A. K.; Deshpande, V. D.; Vatsaraj, B. S. Isoconversional Kinetic Analysis of DSC Data on Nonisothermal Crystallization: Estimation of Hoffman-Lauritzen Parameters and Thermal Transitions in PET/MMT Nanocomposites. *Polymer* (*Guildf*). 2014, 55 (26), 6948–6959. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.068.
- (154) Schawe, J. E. K. Thermal Characterization of the As-Received Polymer Sample Using Fast Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* 2016, 635, 34–38. https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.04.021.
- (155) Toda, A.; Androsch, R.; Schick, C. Insights into Polymer Crystallization and Melting from Fast Scanning Chip Calorimetry. *Polymer (Guildf)*. 2016, *91*, 239– 263. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.038.
- (156) Arbeiter, D.; Oschatz, S.; Illner, S.; Grabow, N. Study of Poly(L-Lactide) Using

Fast Scanning Calorimetry. *Curr. Dir. Biomed. Eng.* **2020**, *6* (3), 0–3. https://doi.org/10.1515/cdbme-2020-3109.

- (157) Schawe, J.; Pogatscher, S. Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications; 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31329-0\_1.
- (158) Mettler Toledo. Flash Differential Scanning Calorimetry Gain New Insight into Materials. 2021.
- (159) Marsh, J. CHARACTERISATION OF CRYSTALLISATION AND MELTING IN THERMOPLASTIC POLYMERS USING CHIP CALORIMETRY, University of Birmingham, 2016.