



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

**«Αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων πολυ(τερεφθαλικού
αιθυλενεστέρα) (PET) σε μίγματα του με νέους βιοβασιζόμενους
πολυεστέρες ως υλικά συσκευασίας».**

Διπλωματική εργασία

ΕΙΡΗΝΗ ΧΑΤΖΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2024

"Valorization of poly(ethylene terephthalate) (PET) plastic wastes in blends with new biobased polyesters for packaging materials".

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΙΡΗΝΗ ΧΑΤΖΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**«Αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων πολυ(τερεφθαλικού
αιθυλενεστέρα) (PET) σε μίγματα του με νέους βιοβασισμένους
πολυεστέρες ως υλικά συσκευασίας».**

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:

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής Δρ κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ – Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Δρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

Καθηγητής Δρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τουτουνζόγλου

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Χημείας, στο χρονικό διάστημα από τον Οκτώβρη του 2022 έως τον Ιούλιο του 2024.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και επιβλέποντα αυτής της εργασίας κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, για την ανάθεση του ενδιαφέροντος θέματος, τη διαρκή καθοδήγηση και τις γνώσεις που απέκτησα χάρη σε αυτόν στο πεδίο της συνεχώς εξελισσόμενης Επιστήμης των Πολυμερών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Αχιλιά και τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μπικιάρη για τη συμμετοχή τους στην κρίση της διατριβής μου.

Ένα ευχαριστώ οφείλω επίσης και στη διδάκτορα Ελευθερία Ξανθοπούλου για τη σύνθεση του πολυ(βανιλικού προπυλενεστέρα) που πραγματοποίησε και μου παρείχε, δίνοντάς μου έτσι τη δυνατότητα να μελετήσω εξαντλητικά την κρυστάλλωσή του αλλά και να παρασκευάσω τα πρωτότυπα μίγματα που αποτέλεσαν το θέμα της εργασίας μου.

Ευχαριστώ όλους τους Καθηγητές, τους υποψήφιους διδάκτορες καθώς και όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του ερευνητικού εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για τη συνεργασία τους, τη βοήθεια που μου παρείχαν σε τεχνικές δυσκολίες που προέκυψαν και τέλος για το εξίσου σημαντικό ευχάριστο κλίμα που δημιουργούν στο εργαστήριο αυτό.

Ακόμη, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Ίδρυμα Ωνάση, το οποίο μου έκανε την τιμή να με επιλέξει ως υπότροφό του και με στηρίζει σε αυτή μου τη προσπάθειά.

Φυσικά, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους δικούς μου ανθρώπους, οικογένεια και μη, για τη συνεχή συμπαράστασή τους, την υπομονή και τη βοήθεια που μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς αυτούς η ολοκλήρωση των σπουδών μου δεν θα ήταν εφικτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερή ως υλικά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό στη σύγχρονη κοινωνία, ωστόσο τα προβλήματα εξάντλησης των ορυκτών πόρων και της συσσώρευσης πλαστικών απορριμμάτων γιγαντώνονται. Υπάρχει μια μεγάλη στροφή προς τη βιωσιμότητα και την κυκλική οικονομία. Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) είναι ο «γίγαντας» της πετροχημικής βιομηχανίας και το πιο σημαντικό ανακυκλώσιμο πολυμερές. Ωστόσο, η έκταση που συμβαίνει η ανακύκλωσή του και οι ιδιότητες του ανακυκλωμένου πλαστικού θα πρέπει να βελτιωθούν.

Τα πολυμερή από ανανεώσιμους αναμένεται να διαδραματίσουν πρωταρχικό ρόλο στη βιώσιμη ανάπτυξη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν τα πολυμερή από αρωματικά μονομερή κυτταρίνη όπως το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) ή από λιγνίνη π.χ. βανιλικό οξύ (VA) και έχουν καλές ιδιότητες και ταυτόχρονα μικρό αποτύπωμα άνθρακα. Στην πράξη η αντικατάσταση των συμβατικών πετροχημικών πολυμερών είναι πολύ δύσκολη και η χρήση μιγμάτων συμβατικών και βιοβασισμένων πολυμερών, προς δημιουργία βιώσιμων υλικών «κατά παραγγελία» (tailor-made) είναι πολύ ελκυστική.

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), θεωρείται ο βιοβασισμένος αντικαταστάτης του PET, λόγω των ιδιοτήτων του. Ο βασισμένος στο VA, πολυ(βανιλικός προπυλεστέρας) (PPV), είναι νέο πολλά υποσχόμενο βιώσιμο υλικό από λιγνίνη. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε σε πρώτο στάδιο η δυνατότητα εφαρμογής της ανάμιξης ως διεργασίας για την αξιοποίηση του ανακυκλωμένου πολυεστέρα PET. Για την ανακύκλωση με δυναμική αναβάθμιση παρασκευάστηκαν νέα μίγματα του ανακυκλωμένου PET (rePET) με το νέο πολυεστέρα PPV αλλά και με το PEF. Το PEF είναι ένα βιώσιμο πολυμερές με ιδιαίτερα ελκυστικές ιδιότητες, πλην όμως κρυσταλλώνεται αρκετά πιο αργά από το PET. Η διαφορά στην ταχύτητα κρυστάλλωσης δύο πολυμερών συχνά οδηγεί σε διαχωρισμό τα μίγματά τους. Οι πρώτες μελέτες της ομάδας μας που είναι αυτή που πρώτη συνέθεσε και μελέτησε το PPV έδειξαν ότι αυτό κρυσταλλώνεται ταχύτερα από το PEF. Για την πληρέστερη εικόνα των ιδιοτήτων των υλικών και τον καλύτερο σχεδιασμό των βιομηχανικών προϊόντων είναι απαραίτητη η κατανόηση των κρίσιμων σημείων των διεργασιών παραγωγής τους. Πριν την παρασκευή μιγμάτων με rePET, έγινε διεξοδική πειραματική προσομοίωση και μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης του PPV με συμβατικό DSC αλλά και με χρήση της νέας τεχνικής της θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης FSC και της αντίστοιχης της οργανολογίας που μόλις πρόσφατα αποκτήθηκε από το

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Η τεχνική της FSC αποτελεί ένα μοναδικό εργαλείο για την πειραματική προσομοίωση των βιομηχανικών διεργασιών καθώς επιτρέπει θέρμανση και ψύξη με ταχύτατους ρυθμούς, όπως ακριβώς στη βιομηχανία των πλαστικών. Από τη μελέτη με της συμβατική τεχνική DSC, συλλέχθηκε μεγάλος όγκος αποτελεσμάτων και αυτό επέτρεψε να γίνει στη συνέχεια έλεγχος αξιοπιστίας (validation test) των μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μαθηματική ανάλυση της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών, ισόθερμης και μη ισόθερμης, τόσο μετά από ψύξη από το τήγμα όσο και μετά από θέρμανση από το γυαλί. Πολύ σημαντικά αποτελέσματα προέκυψαν με τη χρήση της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης (FSC) τόσο ως προς την κρυστάλλωση όσο και ως προς την τήξη. Η διεξοδική μελέτη με FSC έδειξε πως το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης είναι κυρίαρχο στους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες.

Τα μίγματα rePET-PPV εμφάνισαν μία μετάβαση υάλου σε όλο το εύρος των συστάσεων με την τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου να μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση των μιγμάτων. Αυτό αποτελεί ένδειξη καλής αναμιξιμότητας των δύο πολυμερών στην άμορφη φάση. Η μείωση της θερμοκρασίας τήξης δείχνει αναμιξιμότητα στη φάση του τήγματος. Ας σημειωθεί πως σπανίως τα μίγματα των πολυμερών είναι αναμίξιμα. Επίσης, έγινε μελέτη της δυναμικής κρυστάλλωσης των μιγμάτων, τόσο κατά την ψύξη από το τήγμα, όσο και κατά τη θέρμανση από το γυαλί με διαφορετικούς ρυθμούς. Αρχικά κρυσταλλώνεται το PET και οι κρύσταλλοι PET επάγουν την κρυστάλλωση του PPV που μόνο του κρυσταλλώνεται πιο αργά. Σε κάθε περίπτωση σχηματίζονται μίγματα των κρυστάλλων των δύο πολυμερών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος.

Τέλος, παρασκευάστηκαν μίγματα rePET-PEF, με μικρές περιεκτικότητες σε PEF, καθώς αυτά έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να μπουν σε βιομηχανική παραγωγή. Να σημειωθεί πως ήδη υπάρχει ενδιαφέρον για τέτοια μίγματα καθώς όχι μόνον αυτά μπορούν να παραχθούν βιομηχανικά, αλλά και γιατί και στη φάση της ανακύκλωσης αντικείμενα των δύο πολυεστέρων μπορεί να βρεθούν μαζί. Από την πειραματική μελέτη βρέθηκε ότι τα άμορφα μίγματα εμφανίζουν δύο μεταβάσεις υάλου, ωστόσο οι τιμές των θερμοκρασιών τους συγκλίνουν και εξαρτώνται από τη σύσταση. Άρα τα rePET και PEF είναι μερικώς αναμίξιμα πολυμερή. Μελετήθηκε, ακόμη, η κρυστάλλωση των μιγμάτων αυτών υπό δυναμικές συνθήκες, δηλαδή κατά την ψύξη από το τήγμα και κατά τη θέρμανση από το γυαλί.

Λέξεις κλειδιά: πράσινη χημεία, κυκλική οικονομία, πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, FDCA, βανιλικό οξύ, πολυμερικά μίγματα, βιοδιυλιστήριο, πολυεστέρες, πολυ(βανιλικός προπυλεστέρας), πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας), κρυστάλλωση.

ABSTRACT

Polymers are used extensively in everyday life. However, the problems of depletion of fossil resources used for polymer production and that of plastic waste accumulation are profoundly serious. Thus, there is a change to sustainability and circular economy. Poly(ethylene terephthalate) (PET) is the polymer industry “giant”, and it is also the most important recyclable polymer. The extent of recycling and the recycled plastic properties should be increased.

Polymers from renewable resources are expected to play a key role in sustainable growth. Polymers from aromatic monomers from cellulose such as 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) or from lignin, e.g., vanillic acid (VA) have gained an increasing interest due to their favorable properties and their low carbon footprint. Unfortunately, replacement of fossil based petro-polymers is not easy and thus, the use of blends made of petro-based and biobased polymers to arrive to sustainable materials with tailor-made properties seems quite attractive.

Because of its favorable properties, PEF is considered the biobased alternative to petro-based PET. The polyester of Vanillic acid, poly(propylene vanilate) (PPV), is a novel most promising sustainable material from lignin. In this thesis the potential of polymer blending to be applied as a process for the valorization of recycled PET from plastic wastes was studied. Aiming at upcycling of recycled PET (rePET), rePET was blended with PPV or PEF. PEF is a sustainable polyester having attractive properties; however, it crystallizes much slower than PET. Differences in crystallization rates of blend components often leads to separation. The initial study of our team, which was the first to synthesize and study PPV, showed that this polyester crystallizes faster than PEF. To have a good picture of the materials properties and for a better design of industrial products, the critical points should be realized. Before deciding about the proper polymer pairs for rePET blends, experimental simulation of the crystallization process and the melting of PPV was carried out. Conventional DSC but also the new technique of Fast Scanning Calorimetry (FSC) were elaborate for this purpose. FSC is a unique tool that allows for the simulation of the conditions of industrial polymer processing, as heating and cooling rates similar or faster to those applied in industrial processes can be achieved. A large volume of data was collected and validation of the mathematical models most often used for the analysis of crystallization kinetics of the isothermal and non-isothermal process, upon cooling from the melt or heating

from the glass, was performed. The use of FSC lead to important findings and better understanding of both crystallization and melting. The phenomenon of recrystallization was found to prevail in thermal behavior of PPV upon heating.

The rePET-PPV blends exhibited a single glass transition all over the composition range, with the glass transition temperature (T_g) to vary depending on the blend composition. This indicates miscibility of the blend components in the glassy phase. A melting point depression indicates miscibility in the melt phase. It should be noted that miscibility of polymers is rather rare. Also, the dynamic crystallization of the blends, upon cooling from the melt and upon heating from the glass was studied at various cooling or heating rates, respectively. Upon cooling, first PET crystallizes and the formed PET crystals, induce PPV crystallization. In any case, the blend components crystallize in separate.

Finally, rePET-PEF blends were prepared, having low PEF content. Such blends have significant probability to be industrially produced. They can also appear as during recycling the two polymers may be mixed. The blends showed dual glass transition temperatures in the thermograms upon heating after quenching from the melt, but the two values shifted closer to each other and were composition dependent. Partial miscibility of rePET and PEF. Furthermore, the dynamic non-isothermal crystallization of rePET-PEF blends was investigated. PET mainly crystallized in most cases.

Keywords: green chemistry, circular economy, polymers from renewable resources, FDCA, vanillic acid, polymer blends, biorefinery, polyesters, poly(propylene vanilate), poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), crystallization.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT	vi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xvii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
Κεφάλαιο 1 ^ο Βιώσιμη ανάπτυξη, πράσινη χημεία και κυκλική οικονομία.	3
1.1 Βιώσιμη ανάπτυξη.....	3
1.2 Πράσινη χημεία	4
1.3 Βιώσιμη-αιεφόρος χημεία VS πράσινη χημεία	10
1.4 Κυκλική οικονομία.....	11
Κεφάλαιο 2 ^ο Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους.....	13
2.1 Ιστορική αναδρομή	13
2.2 Μονομερή.....	14
2.2.1 Ορισμός	14
2.2.2 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους	14
2.3 Πολυμερισμός	14
2.4 Πολυμερή	16
2.4.1 Ορισμός	16
2.4.2 Ταξινόμηση	16
2.4.3 Βιοαποικοδομησιμότητα.....	19
2.4.4 Ανακύκλωση	20
2.4.5 Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους.....	22
2.4.6 Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών από ανανεώσιμους πόρους	24
2.4.6.1. Πολυμερή που προέρχονται από την λιγνίνη.....	24
2.4.6.2 Πολυολεφίνες από ανανεώσιμους πόρους.....	25
2.4.6.2.1 Πολυαιθυλένιο από ανανεώσιμους πόρους.....	26
2.4.6.2.2 Πολυπροπυλένιο από ανανεώσιμους πόρους.....	26
2.4.6.2.3 Άλλες πολυολεφίνες από ανανεώσιμους πόρους	27
2.4.6.3 Αλειφατικά πολυμερή μακράς αλυσίδας.....	27
2.6.4.3.1 Αλειφατικά πολυαμίδια μακράς αλυσίδας.....	28
2.4.6.3.2 Αλειφατικοί πολυεστέρες μακράς αλυσίδας	28

2.4.6.3.3 Αλειφατικές πολυουρεθάνες μακράς αλυσίδας.....	29
2.5 Πολυμερικά μίγματα.....	29
2.5.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	29
2.5.2 Κατηγοριοποίηση πολυμερικών μιγμάτων.....	30
2.5.3 Παράμετροι μελέτης της αναμιξιμότητας.....	31
2.5.3.1 Θερμοδυναμική της ανάμιξης.....	31
2.5.3.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.....	32
2.5.3.3 Θερμοκρασία τήξης.....	33
Κεφάλαιο 3 ^ο Βιοδιυλιστήρια.....	35
3.1 Εισαγωγή.....	35
3.2 Το βιοδιυλιστήριο.....	36
3.3 Οι τέσσερις γενιές του βιοδιυλιστηρίου.....	37
3.4 Κατηγορίες πρώτων υλών βιοδιυλιστηρίων.....	37
3.4.1 Γεωργικές καλλιέργειες και υπολείμματα.....	38
3.4.2 Βιομηχανικά απόβλητα.....	38
3.4.3 Αστικά απόβλητα.....	38
3.4.4 Υπολείμματα ξυλείας και βότανα.....	38
3.4.5 Υδρόβιοι οργανισμοί.....	39
3.5 Διεργασίες βιοδιυλιστηρίου.....	39
3.5.1 Διεργασίες προεπεξεργασίας.....	39
3.5.2 Διεργασίες χημικής μετατροπής.....	41
3.5.3 Διεργασίες βιολογικής μετατροπής.....	41
3.6 Κατηγοριοποίηση Βιοδιυλιστηρίων.....	41
3.6.1 Συμβατικά βιοδιυλιστήρια.....	42
3.6.2 Προηγμένα βιοδιυλιστήρια.....	43
3.6.2.1 Βιοδιυλιστήριο ολοκλήρωσης.....	43
3.6.2.2 Ελαιοχημικό βιοδιυλιστήριο.....	43
3.6.2.3 Βιοδιυλιστήριο λιγνοκυτταρίνης.....	44
3.6.2.4 Syngas platform - θερμοχημικό βιοδιυλιστήριο.....	44
3.6.2.5 Βιοδιυλιστήριο υδρογονανθράκων επομένης γενιάς.....	45
3.6.2.6 Πράσινο βιοδιυλιστήριο.....	45
3.6.2.7 Βιοδιυλιστήριο υδατοκαλλιέργειας.....	45
3.6.2.8 Βιοδιυλιστήριο απορριμμάτων.....	46
3.7 Βασικές διαφορές μεταξύ βιοδιυλιστηρίων και συμβατικών διυλιστηρίων.....	48
3.8 Προκλήσεις και μελλοντικές εφαρμογές.....	49
Κεφάλαιο 4 ^ο Πολυεστέρες και πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).....	51

4.1 Εισαγωγικά	51
4.2 Παρασκευή πολυεστέρων	52
4.3 Κατηγορίες πολυεστέρων	52
4.3.1 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες	52
4.3.1.1 Αλειφατικοί πολυεστέρες.....	53
4.3.1.2 Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες.....	53
4.3.1.3 Πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες	54
4.3.2 Δικτυωμένοι πολυεστέρες	54
4.3.3 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες).....	55
4.4 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) PET	55
4.5 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση πολυεστέρων.....	57
4.5.1 Αλειφατικά μονομερή	58
4.5.1.1 Διοξέα	58
4.5.1.2 Διόλες.....	59
4.5.1.3 Άλλα μονομερή	60
4.5.2 Αρωματικά μονομερή	60
Κεφάλαιο 5^ο Πολυμερή από φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)	62
5.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	62
5.2 Σύνθεση του 2,5 FCDA	63
5.3 Φουρανικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους.....	65
5.3.1 Γραμμικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους.....	65
5.3.1.1 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί πολυεστέρες με βάση διόλες C3 ή μεγαλύτερης γραμμικής αλυσίδας.....	65
5.3.1.2 Αλειφατικοί φουρανικοί συμπολυεστέρες.....	66
5.3.2 Κυκλικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους.....	66
5.4 Φουρανικοί αρωματικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους.....	67
5.5 Άλλα φουρανικά πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους	67
5.5.1 Γραμμικά αλειφατικά φουρανικά πολυαμίδια	68
5.5.2 Άλλα πολυαμίδια με βάση το FDCA.....	68
5.5.3 Διάφορα πολυσυμπυκνώματα του FDCA.....	69
5.6 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) PEF	69
5.6.1 Ιδιότητες.....	69
5.6.2 Δομή.....	69
5.6.3 Σύνθεση	70
5.6.4 Εφαρμογές.....	72

5.6.5 Τέλος ζωής	72
Κεφάλαιο 6^ο Πολυμερή από βανιλικό οξύ και πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV)	74
6.1 Εισαγωγή.....	74
6.2 Βανιλίνη.....	74
6.3 Βανιλικό οξύ.....	75
6.4 Πολυμερή με βάση τη βανιλίνη	76
6.5 Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) PEV	77
6.6 Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) PPV	77
Κεφάλαιο 7^ο Κρυστάλλωση πολυμερών.....	79
7.1 Εισαγωγή.....	79
7.2 Γενική διαδικασία κρυστάλλωσης στα πολυμερή.....	80
7.3 Μελέτη κρυστάλλωσης	81
7.3.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση.....	81
7.3.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση	83
7.3.2.1 Κρυστάλλωση από το τήγμα	83
7.3.2.2 Ψυχρή κρυστάλλωση	86
7.3.3 Ανόπτηση	86
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	87
Κεφάλαιο 8^ο Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού	87
8.1 Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων	87
8.1.1 Λήψη ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET	87
8.1.2 Παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(βανιλικό προπυλενεστέρα) PPV	87
8.1.3 Παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) PEF	87
8.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹ H-NMR ¹³ C-NMR).....	88
8.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	89
8.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	90
8.5 Θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (FSC)	92
8.6 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM).....	93
8.7 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	94
Κεφάλαιο 9^ο Αποτελέσματα και συζήτηση - Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) PPV.....	96
9.1 Χαρακτηρισμός PPV.....	96
9.1.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹ H-NMR ¹³ C-NMR).....	96
9.1.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	97
9.1.3 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM).....	97

9.1.4	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	98
9.2	Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα	98
9.2.1	Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από τήγμα με συμβατικό DSC	98
9.2.2	Συμπεριφορά της τήξης του PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.	101
9.2.3	Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στη τήξη του PPV για μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε 3 ενδεικτικές θερμοκρασίες	102
9.2.4	Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από τήγμα με FSC.....	104
9.2.5	Γραμμική μέθοδος Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του PPV	108
9.2.6	Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV	109
9.2.7	Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα	112
9.3	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα.....	116
9.3.1	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC.....	116
9.3.2	Συμπεριφορά τήξης PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.....	118
9.3.3	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα με FSC	121
9.3.4	Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα	122
9.3.5	Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα	127
9.3.6	Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.....	131
9.3.7	Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman.....	135
9.4	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο.....	138
9.4.1	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο με DSC	138
9.4.2	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο με FSC	142
9.4.3	Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο	143
9.4.4	Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο.....	148
Κεφάλαιο 10^ο Αποτελέσματα και συζήτηση – Πολυμερικά μίγματα ανακυκλωμένου		
πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(βανιλικό προπυλενεστέρα) PPV		
10.1	Μελέτη της θέρμανσης όλων των μιγμάτων στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (as received) συγκριτικά.....	152
10.2	Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων από τη ύαλο (quenched).....	154
10.2.1	Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	154
10.2.2	Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στις θερμάνσεις των μιγμάτων από τη ύαλο	159
10.3	Μελέτη της ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα.....	167
10.3.1	Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	167

10.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα.	169
10.3.3 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων μετά την ψύξη από το τήγμα	175
10.3.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	175
10.3.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στις θερμάνσεις των μιγμάτων με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα.....	177
Κεφάλαιο 11^ο Αποτελέσματα και συζήτηση – Πολυμερικά μίγματα ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) PEF	185
11.1 Μελέτη της θέρμανσης όλων των μιγμάτων στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (as received) συγκριτικά.....	185
11.2 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων από τη ύαλο (quenched).....	187
11.2.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	187
11.2.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στις θερμάνσεις των μιγμάτων από τη ύαλο	191
11.3 Μελέτη της ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα.....	197
11.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	197
11.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης από το τήγμα	198
11.3.3 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων μετά την ψύξη από το τήγμα	202
11.3.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά	202
11.3.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στις θερμάνσεις με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα	204
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	209
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	211

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Σύγκριση μεταξύ σταδιακού και αλυσιδωτού πολυμερισμού.

Πίνακας 8.1 Σύσταση και % w/w αναλογίες μιγμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

Πίνακας 9.1 Ενthalπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

Πίνακας 9.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.4 Ενthalπία τήξης, ΔH_m , για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης του PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Πίνακας 9.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.7 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.8 Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 9.9 Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης για θερμάνσεις του PPV από την υάλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.

Πίνακας 9.10 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την υάλο.

Πίνακας 9.11 Τιμές της ενthalπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPV συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υάλο.

Πίνακας 9.12 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την υάλο.

Πίνακας 10.1 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ για τα μίγματα rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV).

Πίνακας 10.2 Τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV (+rePET + PPV) για θέρμανση από την υάλο με $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Πίνακας 10.3 Τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και του rePET.

Πίνακας 10.4 Τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET.

Πίνακας 10.5 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET.

Πίνακα 10.6 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (+rePET + PPV).

Πίνακας 10.7 Τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 10.8 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PET.

Πίνακας 10.9 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και PPV για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PPV.

Πίνακας 10.10 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης για το rePET.

Πίνακας 10.11 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης για το PPV.

Πίνακας 11.1 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν.

Πίνακας 11.2 Τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF (+rePET) για θέρμανση από την υάλου με 20°C/min.

Πίνακας 11.3 Τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

Πίνακας 11.4 Τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

Πίνακας 11.5 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

Πίνακας 11.6 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα (+rePET).

Πίνακας 11.7 Τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς ψύξης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

Πίνακας 11.8 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Πίνακας 11.9 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PEF και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Ταξινόμηση των πλαστικών με κριτήριο την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.

Εικόνα 2.2 Συνθετικές οδοί σύνθεσης αιθυλενίου.

Εικόνα 2.3 Συνθετικές οδοί βιο-προπυλενίου.

Εικόνα 2.4 Συνθετικές οδοί βιο-ολεφινών.

Εικόνα 4.1 Συντακτικός τύπος εστέρα.

Εικόνα 4.2 Ταξινόμηση κυριότερων βιοδιασπώμενων πολυεστέρων.

Εικόνα 4.3 Χημικές δομές πολυ(αδιπικών αλκυλενεστέρων), πολυ(ε-καπρολακτόνης) αντίστοιχα.

Εικόνα 4.4 Μονομερές για την κατασκευή φακών.

Εικόνα 4.5 Χημική δομή PET.

Εικόνα 4.6 Οι χημικές δομές του ηλεκτρικού, φουμαρικού και ιτακονικού οξέος αντίστοιχα.

Εικόνα 4.7 Χημική δομή του κιτρικού οξέος.

Εικόνα 4.8 Χημική δομή 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος και βανιλικού οξέος αντίστοιχα.

Εικόνα 5.1 Πολυσυμπήκνωση BHEFDC με PLA.

Εικόνα 5.2 Μονομερή από FDCA.

Εικόνα 6.1 Χημική δομή βανιλίνης.

Εικόνα 6.2 Χημική δομή βανιλικού οξέος.

Εικόνα 6.3 Σύνθεση PPV από βανιλικό οξύ και 3-χλωροπροπαν-1-όλη.

Εικόνα 7.1 Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Εικόνα 8.1 Τυπικό παράδειγμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Εικόνα 8.2 Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60.

Εικόνα 8.3 Θερμιδόμετρο ταχείας σάρωσης Flash DSC 2+.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 9.1 Φάσματα (α) $^1\text{H-NMR}$ και (β) $^{13}\text{C-NMR}$ του PPV.

Σχήμα 9.2 Κρυσταλλογράφημα XRD του PPV.

Σχήμα 9.3 Μικροφωτογραφίες PLM του PPV κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα στους 165 και 195°C.

Σχήμα 9.4 Καμπύλες της % απομένουσας μάζας και του dTG του PPV με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

Σχήμα 9.5 α) Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πιο γρήγορη.

Σχήμα 9.6 Μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c , με αύξηση της θερμοκρασίας για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.7 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αναφερόμενες θερμοκρασίες.

Σχήμα 9.8 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 165.1°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.

Σχήμα 9.9 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 166.4°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.

Σχήμα 9.10 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 167.9°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.

Σχήμα 9.11 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με 100 °C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Σχήμα 9.12 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 100 °C.

Σχήμα 9.13 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 140 °C.

Σχήμα 9.14 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 160 °C.

Σχήμα 9.15 Διάγραμμα Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPV.

Σχήμα 9.16 α) Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PPV με τον χρόνο $X(t)$, για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή των χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πολύ γρήγορη.

Σχήμα 9.17 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.18 Διαγράμματα Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.19 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, k , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπέρψυξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.20 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.21 α) Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης και β) μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 9.22 Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, T_c και ο βαθμός υπέρψυξης, ΔT , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.23 Θερμογράμματα που προέκυψαν με θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διαφορετικούς ρυθμούς που αναγράφονται.

Σχήμα 9.24 Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , με αύξηση του ρυθμού ψύξης για την τήξη του PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Σχήμα 9.25 Σαρώσεις θέρμανσης FSC του PPV με 1000 K/s μετά από ψύξη από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 9.26 α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$, και β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για την ψύξη του PPV από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Σχήμα 9.27 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυσταλλικότητα $X=50\%$ σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.28 Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.29 Μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης, $1/t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.30 Διαγράμματα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.31 Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης, K_A , και του ρυθμού κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει α) του ρυθμού ψύξης και β) του βαθμού υπέρψυξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.32 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.33 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Σχήμα 9.34 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 10 και 90%.

Σχήμα 9.35 Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης της εξίσωσης Ozawa, $K * (T)$ και του εκθέτη Ozawa, m , με τη θερμοκρασία.

Σχήμα 9.36 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, K_A , για την ισόθερμη κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύξης Ozawa, $K * (T)$, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 9.37 Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 9.38 Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας, ΔE_x , α) από την έκταση της σχετικής κρυσταλλικότητας (τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X\%$) και β) τη μέση θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες περιοχές ρυθμών ψύξης.

Σχήμα 9.39 Σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPV με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.

Σχήμα 9.40 α) Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο για τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης και β) μεγέθυνση στην περιοχή της κρυστάλλωσης.

Σχήμα 9.41 Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου, T_g , της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} και της θερμοκρασίας τήξης, T_m του PPV με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης.

Σχήμα 9.42 Θερμογράμματα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από την ύαλο για το PPV μέσω FSC για ρυθμούς 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10, 20°C/s.

Σχήμα 9.43 (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$ και (β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για τη θέρμανση του PPV από την ύαλο με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Σχήμα 9.44 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{X1/2}$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 9.45 Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 9.46 Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ (min^{-1}) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 9.47 Μεταβολή της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPV συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο.

Σχήμα 9.48 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο α) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 5-95% και β) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 10-90%.

Σχήμα 9.49 Μεταβολή της συνάρτησης θέρμανσης της εξίσωσης Ozawa, $K * (T)$ και του εκθέτη Ozawa, m , με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο.

Σχήμα 9.50 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K * (T)$, με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και την ύαλο.

Σχήμα 10.1 Σαρώσεις θέρμανσης των μιγμάτων rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV) με 20°C/min.

Σχήμα 10.2 Θερμοκρασίες τήξης για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV) συναρτήσει της επί της % ποσότητας του PET στο μίγμα.

Σχήμα 10.3α Σαρώσεις θέρμανσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από την ύαλο με 20°C/min. Σχήμα 10.3β, Σχήμα 10.3γ και Σχήμα 10.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και των κορυφών τήξης, αντίστοιχα.

Σχήμα 10.4α, Σχήμα 10.4β και Σχήμα 10.4γ Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως συναρτήσει της ποσότητας του PET στο μίγμα, αντίστοιχα.

Σχήμα 10.5 Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα rePET-PPV (+rePET +PPV). Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

Σχήμα 10.6 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την θέρμανση από την ύαλο για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης.

Σχήμα 10.7α Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 10.7β Θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 10.7γ Θερμοκρασίες τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 10.8 Σαρώσεις ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με 20°C/min (+rePET +PPV).

Σχήμα 10.9 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με 20°C/min (+rePET +PPV) συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα.

Σχήμα 10.10 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 10.11 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV (+rePET) για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης

Σχήμα 10.12 Τα θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Σχήμα 10.13α Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το rePET.

Σχήμα 10.13β Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PPV.

Σχήμα 10.14 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 10.15(α) Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το rePET.

Σχήμα 10.15(β) Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το PPV.

Σχήμα 10.16 Θερμογράμματα για την ψύξη με 7,5°C/min για τα μίγματα rePET-PPV 50-50 και 30-70 και την επακόλουθη ψύξη με 20°C/min.

Σχήμα 11.1 Σαρώσεις θέρμανσης των μιγμάτων rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν με 20°C/min.

Σχήμα 11.2 Θερμοκρασίες τήξης για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET) συναρτήσει της επί της % ποσότητας του rePET στο μίγμα.

Σχήμα 11.3α Σαρώσεις θέρμανσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από την ύαλο με 20°C/min. Σχήμα 11.3β, Σχήμα 11.3γ και Σχήμα 11.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και της κορυφής της τήξης, αντίστοιχα.

Σχήμα 11.4α, Σχήμα 11.4β και Σχήμα 11.4γ Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα, αντίστοιχα.

Σχήμα 11.5 Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα rePET-PEF (+rePET). Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

Σχήμα 11.6 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την θέρμανση από την ύαλο για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης.

Σχήμα 11.7α Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 11.7β Θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 11.7γ Θερμοκρασίες τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Σχήμα 11.8 Σαρώσεις ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα με 20°C/min (+rePET).

Σχήμα 11.9 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα (+rePET) συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα

Σχήμα 11.10 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 11.11 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς ψύξης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού ψύξης.

Σχήμα 11.12 Τα θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Σχήμα 11.13 Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Σχήμα 11.14 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 11.15 Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PEF και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σύγχρονος άνθρωπος βασίζει την καθημερινότητά του κατά κόρον στα πολυμερή. Ενδεικτικά παραδείγματα που επιβεβαιώνουν αυτή την άποψη αποτελούν υλικά συσκευασίας τροφίμων και ιατρικών προϊόντων, ελαφρά πλαστικά στην αυτοκινητοβιομηχανία και αεροδιαστημική βιομηχανία, ανθεκτικά στη φθορά δομικά υλικά για τη σύγχρονη αρχιτεκτονική, ίνες υψηλής αντοχής για υφάσματα και νέα υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές όπως επίδεσμοι τραυμάτων (1). Δυστυχώς, η πλειονότητα των πολυμερών αυτών (~99%) προέρχεται από ορυκτούς πόρους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός πως το 4-6% του πετρελαίου στην Ευρώπη χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών, εκ των οποίων το 40% αναφέρεται σε υλικά συσκευασίας (2).

Η εκτεταμένη χρήση των πολυμερών αυτών έχει οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα που οι επιπτώσεις τους έχουν ήδη αρχίσει να εντοπίζονται στην καθημερινή ζωή. Τέτοια προβλήματα αποτελούν, παραδείγματος χάριν, η έλλειψη βιοαποικοδομησιμότητας των υλικών ή ικανότητας να υποβληθούν σε ανακύκλωση με αποτέλεσμα την υπερσυσσώρευση απορριμμάτων, όπως και η χρήση μη ανανεώσιμων πόρων κατά την σύνθεση που οδηγεί σε κατασπατάληση των ορυκτών πόρων (3). Με στόχο την καταπολέμηση των προβλημάτων αυτών, έστω και μερικώς, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της προς την βιώσιμη ανάπτυξη που στηρίζει την παραγωγή αγαθών στην χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πόρων αλλά και σε πιο «πράσινες» διεργασίες. Ως προς την συσκευασία τροφίμων που αναφέρθηκε και παραπάνω, η ανάπτυξη βιοβασιζόμενων πολυμερών θα οδηγήσει σε μείωση 2% της κατανάλωσης πετρελαίου. Ωστόσο, επί του παρόντος, μόνο το 1% περίπου των 360 εκατομμυρίων τόνων πλαστικού που παράγονται κάθε χρόνο είναι βιοπλαστικά (2).

Μία από τις πιο χρήσιμες και άμεσα εφαρμοσμένες ιδέες της τάσης αυτής είναι η ανακύκλωση, και συγκεκριμένα η ανακύκλωση των έξι κυριάρχων τύπων πλαστικών εμπορευμάτων της τρέχουσας αγοράς: πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυστυρένιο (PS) (4). Πρωταγωνιστής και εδώ αποτελεί ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας). Συγκεκριμένα ο ανακυκλωμένος πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) rePET μπορεί να βρει εφαρμογή σε μία μεγάλη γκάμα προϊόντων όπως ίνες

χαλιών από πολυεστέρα, υφάσματα για ρούχα, αθλητικά παπούτσια, και αποσκευές (5), δοχεία φύλαξης τροφίμων, φιάλες νερού και αναψυκτικών, έπιπλα κήπου κ.ά. (6). Ωστόσο, δεν έχουν διεξαχθεί ακόμη επαρκείς μελέτες για την χρήση του και σε άλλες πιθανές εφαρμογές, όπως παραδείγματος χάριν σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η προσθετική ή η μηχανική ιστών (5).

Ως προς τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους που προτείνει η βιώσιμη ανάπτυξη, μία από τις πιο σημαντικές τάξεις πολυμερών από ανανεώσιμους και πόρους είναι οι πολυεστέρες. Αυτή η ομάδα πλεονεκτεί σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή λόγω της πιθανής τους βιοαποικοδομησιμότητας, αλλά και στην αφθονία και την εύκολη πρόσβαση στα μονομερή που απαιτούνται για τη σύνθεση τους (7). Οι πολυεστέρες που βασίζονται σε FDCA αλλά και VA, βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος χάρη στις εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Οι πιο σημαντικοί πολυεστέρες των οξέων αυτών είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), ο οποίος αποτελεί πιθανό αντικαταστάτη του του «γίγαντα» της πετροχημικής βιομηχανίας, τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET), χάρη στις υψηλές του ιδιότητες του και την ομοιότητά του με το πετροχημικό ομόλογό του (8) και ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV), ένα νέο υλικό το οποίο και αυτό με τη σειρά του θα μπορούσε δυνητικά να ανταγωνιστεί το τερεφθαλικό του ομόλογο.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η δυνατότητα εφαρμογής της ανάμιξης ως διεργασία για την αξιοποίηση του ανακυκλωμένου πολυεστέρα PET. Για την ανακύκλωση με δυνητική αναβάθμιση παρασκευάστηκαν νέα μίγματα του ανακυκλωμένου PET με βιώσιμα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, PPV και PEF. Ακόμη, πριν την παρασκευή των μιγμάτων με PET, έγινε διεξοδική πειραματική μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης του PPV με συμβατικό DSC αλλά και με χρήση της νέας τεχνικής της θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης FSC, καθώς και αξιολόγηση της αξιοπιστίας (validation test) διαφόρων μαθηματικών προτύπων και μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μαθηματική ανάλυση της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο Βιώσιμη ανάπτυξη, πράσινη χημεία και κυκλική οικονομία.

1.1 Βιώσιμη ανάπτυξη

Στις μέρες μας, ένα αξιόλογο ποσοστό του συνολικού πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως (~8%), χρησιμοποιείται στην σύνθεση πολυμερικών αγαθών, με την ποσότητα να κατανέμεται ισομερώς στις διαδικασίες σύνθεσης (έμμεση χρήση) και στην παροχή πηγής άνθρακα για την σύνθεση των μονομερών (άμεση χρήση). Το ποσοστό αυτό δείχνει να αυξάνεται μονότονα τα τελευταία έτη, με πολλούς να υποστηρίζουν πως η βιομηχανία των πλαστικών μέχρι το 2050 θα απαιτεί σχεδόν το 20%. Η υπόθεση αυτή εγείρει πολλές ανησυχίες τόσο από οικονομικής όσο και ενεργειακής απόψεως για τον απλό λόγο πως το πετρέλαιο που καταναλώνεται στην σύνθεσή των υλικών αυτών καθώς και το ενσωματωμένο ενεργειακό τους περιεχόμενο δεν μπορεί να ανακτηθεί σε μεγάλο βαθμό (9).

Το 2018 η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έφτασε τους 390 εκατομμύρια τόνους εκ των οποίων το 92% ήταν παρθένα πλαστικά και μόλις το 8% προερχόταν από ανακυκλωμένα πλαστικά. Από το σύνολο αυτό καταναλώθηκαν οι 385 περίπου εκατομμύρια τόνοι και παράχθηκαν 250 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών αποβλήτων μετά την χρήση. 75 εκατομμύρια τόνοι απορρίφθηκαν σε χώρους υγειονομικής ταφής, 50 εκατομμύρια τόνοι κάηκαν για ανάκτηση ενέργειας, 75 εκατομμύρια τόνοι απορρίφθηκαν εσφαλμένα στο περιβάλλον και μόλις 50 εκατομμύρια τόνοι ανακυκλώθηκαν (1).

Οι συνέπειες, το κόστος δηλαδή της απόρριψης των υλικών αυτών μετά από μία μόνο χρήση διακρίνεται στο άμεσο κόστος για τις διαδικασίες που οδηγούν στην τελική απόρριψη (μηχανήματα, προσωπικό κ.ά.), το έμμεσο, δηλαδή το περιβαλλοντικό κόστος και τέλος στις οικονομικές απώλειες που αγγίζουν το ποσό των 105 δισεκατομμυρίων ευρώ μόνο για την Ε.Ε. ανά έτος (1). Ως προς το έμμεσο κόστος, δηλαδή την ρύπανση τόσο του εδάφους όσο και των υδάτων, το 2016, το Ίδρυμα MacArthur, μέσω μίας έρευνάς του υποστήριξε πως αν συνεχιστεί ο ίδιος ρυθμός απόρριψης πλαστικών στην θάλασσα, η μάζα τους μέχρι το 2050 θα είναι ίση με τη μάζα των ψαριών (9).

Όλα αυτά έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων δρόμων τόσο ως προς την διαχείριση των απορριμμάτων αλλά και τον σχεδιασμό νέων

φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων, δηλαδή έχουν στρέψει το βλέμμα τους στην βιώσιμη ανάπτυξη. Ο συχνότερα αναφερόμενος ορισμός της βιωσιμότητας προέρχεται από την Παγκόσμια Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (United Nations World Commission on Environment and Development), όπου με την αιχμή της ανάπτυξης γίνεται αναφορά στην *«ικανοποίηση των αναγκών του παρόντος χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες»*. Ο νέος αυτός τρόπος σκέψης στηρίζεται στις εξής βασικές αρχές: τον σχεδιασμό ασφαλών χημικών ουσιών, τη βελτίωση ή ανάπτυξη νέων εναλλακτικών οδών σε διάφορες εφαρμογές, τη μείωση των επιπτώσεων στον άνθρωπο και το περιβάλλον, τη διατήρηση των φυσικών πόρων, τη προώθηση της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης, την αύξηση των ευκαιριών στην αγορά και η εφαρμογή εταιρικής κοινωνικής ευθύνης (10). Οι τομείς της σύγχρονης έρευνας που θα διαδραματίσουν αναπόσπαστο ρόλο στη διαμόρφωση της μελλοντικής βιώσιμης βιομηχανίας πολυμερών είναι οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες, τα αποικοδομήσιμα υλικά, η χημική ανακύκλωση, τα επανεπεξεργάσιμα θερμοσκληρυνόμενα υλικά και η προηγμένη κατάλυση (9).

1.2 Πράσινη χημεία

Η ιδέα της Πράσινης Χημείας δεν είναι καινούρια αλλά πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές τις δεκαετίας του 90, σχεδόν 30 χρόνια πριν. Η Πράσινη Χημεία (Green Chemistry) ως όρος αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Paul Anastas, ο οποίος την όρισε ως: *«η χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων»* (11).

Οι βασικές ιδέες της Πράσινης Χημείας είναι πως μεριμνά, πρώτον, για τον συνολικό κύκλο ζωής ενός προϊόντος, δεύτερον, για την φύση των χημικών προϊόντων και διεργασιών με στόχο την μείωση της επικινδυνότητάς τους και τρίτον, πως αποτελεί ένα ολοκληρωμένο οδηγό αρχών και σχεδιασμού προϊόντων (11).

Η φιλοσοφία της Πράσινης Χημείας συνοψίζεται σε 12 αρχές, τις οποίες ανέπτυξαν ο Paul Anastas και ο John C. Warner και ανέλυσαν στο βιβλίο τους «Green Chemistry Theory and Practice» το 1998 (12). Οι αρχές αυτές αποτελούν κατευθυντήριες οδηγίες για την υλοποίηση των ιδεών της Πράσινης Χημείας (11). Οι αρχές αυτές παρατίθενται στην συνέχεια:

1. *Πρόληψη*: Είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τη ρύπανση παρά να προσπαθούμε να την αντιμετωπίσουμε.
2. *Οικονομία Ατόμων*: Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται μεγιστοποίηση της κατανάλωσης των αντιδρώντων.
3. *Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις*
4. *Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς τους*
5. *Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μίγματα*
6. *Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα*: Ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν συνθέσεις να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.
7. *Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών*
8. *Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων*: Μη απαραίτητα παράγωγά όπως προστατευτικές ομάδες και προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και/ή χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.
9. *Κατάλυση*
10. *Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων*: Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μμεγάλο χρονικό διάστημα.
11. *Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης*: Η προληπτική παρακολούθηση και ο έλεγχος της χημικής διεργασίας.
12. *Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων*: Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μία χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, των εκρήξεων και της ανάφλεξης (11–13).

Ως προς την πρώτη αρχή, την πρόληψη δημιουργίας αποβλήτων, όπως ήδη αναφέρθηκε είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τη ρύπανση παρά να προσπαθούμε να την αντιμετωπίσουμε. Ως απόβλητο μπορεί να χαρακτηριστεί η ανεπιθύμητη παραγωγή ή περίσσεια κάποιου προϊόντος ή αντιδρώντος χωρίς μέριμνα για την μετέπειτα αξιοποίησή του ή η απώλεια αχρησιμοποίητης ενέργειας (11). Στη βιομηχανία των πολυμερών τρεις

είναι οι πηγές αποβλήτων: τα μονομερή λόγω ατελούς πολυμερισμού, τα απόβλητα από χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της διεργασίας χωρίς να καταναλώνονται στην αντίδραση (διαλύτες και αιωρούμενα μέσα), και υλικά εκτός προδιαγραφών που παράγονται λόγω παρεκκλίσεων στις ελεγχόμενες συνθήκες (13). Η πιο διαδεδομένη παράμετρος υπολογισμού των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι ο παράγοντας περιβαλλοντικών επιπτώσεων, E-factor, που εισήχθη από τον Roger Sheldon το 1992. Αυτός ο παράγοντας χρησιμεύει στην ποσοτικοποίηση της ποσότητας των αποβλήτων που παράγονται ανά κιλό προϊόντος. Όμως η πλήρης απουσία αποβλήτων είναι πρακτικά αδύνατη, επομένως νέες καινοτόμες λύσεις πρέπει να εισαχθούν στη βιομηχανία. Μία τέτοια προσέγγιση είναι αυτή της χρήσης των αποβλήτων ως πρώτη ύλη σε μία άλλη διεργασία, προσέγγιση που θα αναφερθεί και παρακάτω (11).

Η δεύτερη αρχή, αυτή της οικονομίας των ατόμων δηλαδή, συνδέεται άμεσα με την πρώτη για την πρόληψη των αποβλήτων (12) αφού επικεντρώνεται στην μέγιστη της αξιοποίηση των αντιδρώντων, με στόχο της προσέγγισης της ιδανικής αντίδρασης, στην οποία το σύνολο των αντιδρώντων θα χρησιμοποιούνται πλήρως για την παραγωγή του προϊόντος. Η οικονομία των ατόμων ορίζεται ως ο λόγος του μοριακού βάρους του επιθυμητού προϊόντος προς τα μοριακά βάρη όλων των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση. Είναι μια θεωρητική αξία που προορίζεται για να αξιολογήσει γρήγορα πόσο αποτελεσματική θα είναι μια αντίδραση (11) καθώς όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του λόγου, τόσο λιγότερα απόβλητα παράγονται (13).

Η τρίτη αρχή αναφέρεται στον σχεδιασμό των λιγότερων επικίνδυνων χημικών συνθέσεων, όπου αυτό είναι δυνατόν για τη χρήση και τη δημιουργία ουσιών που είναι ελάχιστα ή καθόλου τοξικές για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (12). Η μετατροπή των μονομερών προς το τελικό πολυμερές προϊόν απαιτεί την χρήση μεγάλου αριθμού πρόσθετων που βοηθούν στη σύνθεση είτε στη τροποποίηση των τελικών ιδιοτήτων και εγείρουν ανησυχία για την τοξικότητά τους. Αυτά τα πρόσθετα, οι διαλύτες που συχνά βασίζονται στο πετρέλαιο, οι πλαστικοποιητές, οι επιβραδυντές φλόγας, οι χρωστικές ουσίες, καταλύτες κ.α. χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια της σύνθεσης, εγείρουν σοβαρές ανησυχίες για την τοξικότητά τους ειδικά στην περίπτωση μη ελεγχόμενης απόρριψής τους στο περιβάλλον ως υποπροϊόντα. Επομένως, η αρχή αυτή απαιτεί την αντικατάσταση των τοξικών πρώτων υλών με φιλικές προς το περιβάλλον ουσίες (13).

Ως προς τον σχεδιασμό ασφαλέστερων χημικών προϊόντων, πρέπει να σημειωθεί πως παρόλο που έπαιξε και συνεχίζει να παίζει καθοριστικό ρόλο για την κάλυψη διαφόρων αναγκών από φάρμακα έως υλικά, δεν λήφθηκε υπόψιν ο πιθανός κίνδυνος που μπορεί να προέλθει από αυτές (11). Η επίτευξη της ελαχιστοποίησης της τοξικότητας παράλληλα με την διατήρηση της λειτουργικότητάς τους αποτελεί την μεγαλύτερη πρόκληση, καθώς συνδυάζει γνώση της χημείας, των αρχών της τοξικολογίας αλλά και της περιβαλλοντικής επιστήμης (12). Στην περίπτωση των πολυμερών, τα προϊόντα τείνουν να είναι πιο ασφαλή από τις πρώτες ύλες τους (π.χ. μονομερή και διαλύτες). Όμως, σε συνθήκες αποδόμησης και καύσης, τα προϊόντα που εκλύονται ενδέχεται να έχουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Έτσι, πρέπει να υπάρξει μέριμνα για ολόκληρο τον κύκλο ζωής του πολυμερούς (13).

Η επόμενη αρχή αναφέρεται στη χρήση ασφαλέστερων διαλυτών και λοιπών ουσιών που απαιτούνται κατά την σύνθεση. Η ανάγκη για αυτή την αρχή πηγάζει από το γεγονός πως οι διαλύτες αποτελούν την πλειοψηφία της μάζας που «σπαταλάται» στις συνθέσεις και τις διάφορες διεργασίες και πως κατά βάση οι πιο διαδεδομένοι είναι τοξικοί, εύφλεκτοι και διαβρωτικοί. Εξαιτίας αυτού οι επιστήμονες στράφηκαν στην εύρεση ασφαλέστερων λύσεων με ενδεικτικά παραδείγματα τα συστήματα χωρίς διαλύτες, το νερό, τα υπερκρίσιμα υγρά και πιο πρόσφατα τα ιοντικά (11). Ο πολυμερισμός από διάλυμα αποτελεί ακόμη και σήμερα μία χρήσιμη μέθοδο, καθώς ο διαλύτης ως μέσου πολυμερισμού δεν επιτρέπει την αύξηση του ιξώδους λόγω σχηματισμού υψηλών μοριακού βάρους πολυμερικών αλυσίδων. Αυτό σημαίνει βελτιωμένη μεταφορά θερμότητας και πρόληψη της απώλειας θερμικής ενέργειας (13). Επομένως, είναι κατανοητό πως ο πολυμερισμός από διάλυμα είναι μία επιθυμητή διεργασία η οποία πρέπει να μελετηθεί εκτενώς ώστε να ασπαστεί τις αρχές της Πράσινης Χημείας.

Η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης, η οποία αποτελεί και την έκτη αρχή, μπορεί να χωριστεί σε δύο ενότητες, τον σχεδιασμό χημικών συστημάτων με μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις και την εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Αναφορικά με το πρώτο, είναι επιθυμητό ο σχεδιασμός να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, όσο αυτό είναι δυνατόν, για μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων. Ως προς τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, αρκετές έχουν ήδη εισαχθεί στην βιομηχανία, όπως ηλιακή ενέργεια, αιολική ενέργεια, υδροηλεκτρική ενέργεια, γεωθερμική ενέργεια και κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (11). Οι αντιδράσεις πολυμερισμού στη πλειοψηφία τους χαρακτηρίζονται από την εξώθερμη φύση τους. Αυτή η

παραγωγή θερμότητας έχει κινήσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλες διεργασίες που απαιτούνται κατά την σύνθεση πολυμερών, όπως παραδείγματος χάριν στη προθέρμανση διαφόρων ρευμάτων εισόδου (13).

Δυστυχώς ο σύγχρονος κόσμος έχει βασιστεί στη χρήση πετρελαίου και φυσικού αερίου ως πρώτη ύλη στη παραγωγή της πλειοψηφίας προϊόντων με αποτέλεσμα την κατασπατάλησή τους και τον χαρακτηρισμό της στροφής προς τους ανανεώσιμους πόρους ως επιτακτική ανάγκη (11) όπου είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτό (12). Σε αυτά τα πλαίσια μεγάλο ενδιαφέρον έχουν αποκτήσει και τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους. Η χρήση μονομερών από ανανεώσιμους πόρους αποτελεί μια ελκυστική πρόταση λόγω της αφθονίας τους, της παρουσίας ετεροατόμων υψηλής ενέργειας, αλλά και του χαμηλού τους κόστους σε ορισμένες περιπτώσεις. Εννοείται πως υπάρχουν και δυσκολίες στη χρήση τους, όπως για παράδειγμα επίτευξη υψηλής καθαρότητας των μονομερών βιολογικής προέλευσης, όμως λεπτομέρειες πάνω στα μονομερή από ανανεώσιμους πόρους θα δοθούν σε κεφάλαιο που θα ακολουθήσει (13).

Η όγδοη αρχή αναφέρεται στη μείωση ακόμη και εξάλειψη αν είναι δυνατόν ενδιάμεσων παραγώγων καθώς τέτοια βήματα απαιτούν την χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων και κατά συνέπεια οδηγούν στη παραγωγή επιπλέον αποβλήτων (12). Τέτοια βήματα εντοπίζουμε και στον πολυμερισμό κατά την τροποποίηση μονομερών με στόχο την βελτίωση της αντίδρασης (13).

Η ένατη αρχή αναφέρει την χρήση της κατάλυσης ως μέσο βελτίωσης της απόδοσης μιας αντίδρασης, μειώνοντας ταυτόχρονα την απαιτούμενη ενέργεια και αποφεύγοντας την χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας αντιδραστηρίων. Δηλαδή για μεγαλύτερη απόδοση, λιγότερη ενέργεια, λιγότερες πρώτες ύλες και λιγότερα απόβλητα (11,12). Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και τις περισσότερες φορές είναι δυνατή η ανάκτησή τους μετά το πέρας της αντίδρασης και η ανακύκλωσή τους. Αυτό όμως δεν ισχύει στον πολυμερισμό, καθώς ο διαχωρισμός καταλύτη και πολυμερούς είναι δύσκολος (13).

Η δέκατη αρχή της Πράσινης Χημείας υποστηρίζει πως τα προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε μετά την χρήση τους να διασπώνται σε αβλαβείς ενώσεις στο περιβάλλον και να μην συσσωρεύονται ως απόβλητα (12). Όμως, ο σχεδιασμός βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων δεν είναι εύκολος και απαιτεί χρόνο και κόπο. Η βιοαποικοδόμηση συνήθως λαμβάνει χώρα μέσω δύο οδών, αερόβια, στις οποίες η οργανική

ύλη μετατρέπεται σε CO₂, ενέργεια, νερό κ.λπ., από μικροοργανισμούς παρουσία οξυγόνου ή αναερόβια, στην οποία η οργανική ύλη μεταβολίζεται από μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου (13). Έτσι, ο σχεδιασμός αυτός εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του πολυμερούς και πρέπει να επικεντρώνεται στην ύπαρξη και απουσία κάποιων λειτουργικών ομάδων. Συγκεκριμένα, αλογονωμένα τμήματα, διακλαδισμένες αλυσίδες, τεταρτοταγείς άνθρακες και τριτοταγείς αμίνες θα πρέπει να αποφεύγονται. Σε αντίθεση με εστέρες ή αμίδια που αναγνωρίζονται από ένζυμα μπορούν να οδηγήσουν σε διάσπαση του μακρομορίου (11).

Η προτελευταία αρχή, αναφέρεται στην ανάλυση σε πραγματικό χρόνο μιας διεργασίας για πρόληψη του σχηματισμού επικίνδυνων και ανεπιθύμητων ενώσεων. Αυτό συνεπάγεται την εξέλιξη των σημερινών μεθόδων ανάλυσης, που απαιτούν μεγάλες ποσότητες δείγματος, άφθονη χρήση διαλυτών και ενέργειας και ανάπτυξη κινητών οργάνων υψηλής ακριβείας (12). Στον πολυμερισμό η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο θα βοηθήσει πολύ στη σύνθεση πολυμερών με προκαθορισμένες ιδιότητες σε συνδυασμό με μείωση των αποβλήτων. Οι μέχρι τώρα μέθοδοι είναι οικονομικά αποδοτικές, μη καταστροφικές και με ελάχιστες ή καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όμως δεν έχουν πλησιάσει το τέλειο εργαλείο παρακολούθησης (οικονομικά αποδοτικό, εύκολο στην εγκατάσταση, ανθεκτικό σε εκρήξεις, χωρίς την ανάγκη βαθμονόμησης και συντήρησης), με εξαίρεση τους αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας (13).

Η τελευταία αρχή αναφέρει πως οι χημικές ουσίες αλλά και η μορφή με την οποία χρησιμοποιούνται πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα ατυχημάτων (12). Ακόμη και σήμερα πολλές είναι οι ουσίες που ενέχουν σημαντικό κίνδυνο και πρέπει να αντικατασταθούν άμεσα με ασφαλέστερες εναλλακτικές (11). Η πιθανότητα ατυχημάτων στην βιομηχανία των πολυμερών είναι μεγάλη καθώς πέραν της πληθώρας των υλικών και των μορφών τους, πολλές αντιδράσεις πολυμερισμού γίνονται σε συνθήκες αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας (13).

Οι αρχές αυτές έχουν αναδιατυπωθεί από τον Christ το 1999 σε 8 κανόνες ώστε να ανταποκρίνονται καλύτερα στη βιομηχανική χημεία. Οι 8 αυτοί κανόνες αναφέρονται περιληπτικά παρακάτω:

1. Βελτίωση των χημικών διεργασιών με τη βοήθεια νέων οδών σύνθεσης
2. Μετατόπιση της ισορροπίας αντιδράσεων με στόχο την αύξηση της απόδοσης
3. Βελτίωση της επιλεκτικότητας των αντιδράσεων μέσω βελτίωσης της επιλεκτικότητας των καταλυτών και των συνθηκών

4. Ανάπτυξη νέων καταλυτών
5. Βελτιστοποίηση των διεργασιών
6. Αλλαγή των μέσων αντίδρασης
7. Χρήση πρώτων υλών υψηλής καθαρότητας
8. Αντικατάσταση ή/και μείωση των βοηθητικών μέσων (14)

1.3 Βιώσιμη-αιεφόρος χημεία VS πράσινη χημεία

Ο Hutzinger τόνισε πως η πράσινη χημεία δεν πρέπει να συγχέεται με την αιεφόρο-βιώσιμη χημεία καθώς το ουσιαστικό νόημα των όρων είναι διαφορετικό. Βιώσιμη χημεία είναι η συντήρηση και συνέχιση μιας οικολογικής ανάπτυξης, ενώ η πράσινη χημεία εστιάζει στον σχεδιασμό, την κατασκευή και τη χρήση χημικών και χημικών διεργασιών που έχουν μικρό ή καθόλου δυναμικό ρύπανσης και είναι οικονομικά και τεχνολογικά εφικτά. Δηλαδή η πράσινη χημεία εστιάζει στα μηχανικά και τεχνικά ζητήματα, ενώ η βιώσιμη χημεία περιλαμβάνει την ολική εικόνα (10). Στην Ευρώπη, εκτός από το Ηνωμένο Βασίλειο, ο όρος βιώσιμη προτιμάται πλέον έναντι της πράσινης χημείας, μία πρακτική που επεκτείνεται παγκοσμίως, όπως δείχνει η συχνότητα εμφάνισης των όρων βιώσιμη και πράσινη χημεία ανά έτος και αριθμό δημοσιεύσεων. Η βιώσιμη βιομηχανική χημεία περιλαμβάνει την πράσινη χημεία, και δεν αποτελεί έναν εναλλακτικό πολιτικά ορθό ορισμό, όπως συνήθως αναφέρεται στη βιβλιογραφία και σε διαλέξεις, αλλά μια ολιστική προσέγγιση που έχει ως τελικό στόχο την πραγματοποίηση της βιωσιμότητας μέσω της χημείας, που περιλαμβάνει την πράσινη χημεία και την χημική τεχνολογία.

Ο Hutzinger τόνισε επίσης την διαφορετική ετυμολογία που παίρνει ο όρος «green» ανάλογα με το πολιτισμικό- κοινωνικό κλίμα. Στις ΗΠΑ και την Μεγάλη Βρετανία παραδείγματος χάριν η πράσινη χημεία ταυτίζεται με βιομηχανικές μεθόδους που θα μειώσουν τα απόβλητα και την τοξικότητα τους, σε αντίθεση με την Γερμανία, όπου ο όρος «green» έχει πάρει μία περισσότερο πολιτικοκοινωνική χροιά, που προκαλεί φόβο για τυχόν διακοπή της παραγωγής στη χημική βιομηχανία και γενική αντίθεση στα έργα γενετικής μηχανικής και της ατομικής ενέργειας από μέλη του Κόμματος των Πρασίνων (15).

1.4 Κυκλική οικονομία

Με τον όρο κυκλική οικονομία αναφερόμαστε στην δημιουργία κύκλων υλικών, δηλαδή σε μια οικονομία όπου οι πόροι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενός προϊόντος είναι προσωρινά μέρος του και μετά το πέρας της χρήσης του ή της ζωής του θα επαναχρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων προϊόντων. Βασικές αρχές που την διέπουν είναι η μείωση των χρησιμοποιούμενων πόρων τόσο από τους καταναλωτές αλλά και από τις βιομηχανίες κατά την παρασκευή των προϊόντων, η επισκευή και συντήρησή τους, η επαναχρησιμοποίηση τους, η ανακατασκευή και ανακύκλωσή τους (16). Σε μια τέτοια οικονομία η αξία των προϊόντων και των πόρων διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο. Μία από τις νέα και ενδιαφέρουσες ιδέες της κυκλικής οικονομίας είναι η βιομηχανική συμβίωση, δηλαδή η ανάπτυξη δικτύων μεταξύ των διάφορων βιομηχανιών έτσι ώστε τα απόβλητα της μίας να χρησιμοποιούνται ως πόροι από μία άλλη. Τέτοια δίκτυα θα μιμούνται τα φυσικά οικοσυστήματα με αποτέλεσμα μεγαλύτερη οικονομική σκοπιμότητα λόγω της ευκολότερης και φθηνότερης διαθεσιμότητας πόρων και του μειωμένου περιβαλλοντικού αντίκτυπου λόγω λιγότερων εκπομπών και χρήσης πόρων (17).

Οι επιταγές της εποχής που οδήγησαν σε αυτή την στοχοθέτηση και έστρεψαν την προσοχή στην προσπάθεια για στροφή στην κυκλική οικονομία είναι πολλές και εξίσου σημαντικές. Πρώτον, η ταχύτητα κατανάλωσης των πρώτων υλών είναι 50% ταχύτερη από τον ρυθμό αντικατάστασής τους και μέχρι το 2030 το 50% του πληθυσμού θα ζει σε περιοχές με προβλήματα ύδρευσης, γεγονός που απαιτεί την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών, ανακυκλώσιμων ή βιοδιασπώμενων πρώτων υλών που στηρίζουν τα κυκλικά συστήματα παραγωγής. Δεύτερον, ήδη το 50% του πληθυσμού ζει σε πόλεις με την συγκέντρωση των πληθυσμών να δημιουργεί την ανάγκη για ανάπτυξη οικονομιών με εκμετάλλευση των απορριμμάτων. Τρίτον, η πολυθεματική και ανώτερης ποιότητας εκπαίδευση των ατόμων στις αναπτυσσόμενες χώρες, έχει οδηγήσει στην δημιουργία περισσότερο συνειδητοποιημένων καταναλωτών, με την επιθυμία επιλογής πράσινων αγαθών και υπηρεσιών και συμμετοχής στην κυκλική οικονομία. Τέταρτον, στο ίδιο πνεύμα εντοπίζεται και η τάση για κοινή χρήση προϊόντων και κατ' επέκταση επιμήκυνση του κύκλου ζωής τους, σώζοντας έτσι την αξία τους που διαφορετικά θα χανόταν μέσα από σπατάλη υλικών (18).

Όμως, μια στροφή στη κυκλική οικονομία δεν είναι κάτι εύκολο. Σήμερα κατά κύριο λόγο ακολουθείται το μοντέλο της γραμμικής οικονομίας, δηλαδή παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων με στόχο την επιτέλεση μια χρήσης χωρίς μέριμνα για το μέλλον του υλικού. Σε αυτό το μοντέλο δεν δίνεται ιδιαίτερη σημασία ούτε στην πηγή των πόρων, την

φύση των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή αλλά και την τύχη του προϊόντος μετά την χρήση του. Η τύχη των υλικών μετά την χρήση τους οφείλει να είναι μία από τις κύριες ανησυχίες των επιστημόνων. Για αυτό το λόγο μέθοδοι όπως το αποτύπωμα άνθρακα και νερού και η αξιολόγηση του κύκλου ζωής (LCA) γίνονται όλο και περισσότερο πιο δημοφιλείς. Οι μέθοδοι αποτυπώματος συνήθως επικεντρώνονται σε έναν μόνο πόρο, με τον άνθρακα και το νερό να είναι οι πιο δημοφιλείς ή αντιπροσωπεύουν όλες τις επιπτώσεις σε μια ενιαία μονάδα, όπως το οικολογικό αποτύπωμα. Η αξιολόγηση του κύκλου ζωής είναι μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση που λαμβάνει υπόψη μεγάλο αριθμό ροών πόρων και εκπομπών και δίνει μια συνολική εικόνα για ένα υλικό από πριν δημιουργηθεί ακόμη. Αυτή η προσέγγιση έχει τυποποιηθεί στο ISO 14000 και έχει εφαρμοστεί σε πολλά χημικά προϊόντα. Τα αποτελέσματα της έχουν ενσωματωθεί στη λήψη αποφάσεων στη βιομηχανία συνδυάζοντας την μείωση του αντίκτυπου στον κύκλο ζωής με αυτόν της μεγιστοποίησης του κέρδους. Τέλος, μερικά πεδία στα οποία πρέπει να επικεντρωθεί η έρευνα ώστε να επέλθει η μετάβαση από τη γραμμική στη κυκλική οικονομία είναι η εξέταση των πηγών των πρώτων υλών, ο έλεγχος των υποπροϊόντων με στόχο χρήση τους ως πρώτη ύλη σε άλλη διεργασία, η συστηματική εφαρμογή της ανάλυσης του κύκλου ζωής όπως αναφέρθηκε και παραπάνω και γενικά να υιοθετηθεί η αντίληψη πως ο σχεδιασμός κυκλικών συστημάτων οφείλει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψιν πάνω από όλα τις επιδράσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον (19).

Κεφάλαιο 2^ο Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η ίδια η ύπαρξη των ζωντανών οργανισμών στηρίζεται στα πολυμερή, ειδικότερα στις πρωτεΐνες, τους πολυσακχαρίτες και τα νουκλεϊνικά οξέα ως δομικά συστατικά και τροφή αλλά και στον έλεγχο της αναπαραγωγής των κυττάρων τους, με τον Hermann Staudinger να υποστηρίζει πρώτος το 1926 ότι οι ενώσεις αυτές είναι «μακρές αλυσίδες από κοντές επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς». Η μελέτη και γνώση της δομής και των ιδιοτήτων οδήγησε σε επανάσταση στον χώρο της βιομηχανίας με την παρασκευή συνθετικών πολυμερών, όπως πλαστικά, ίνες, ελαστομερή, επιχρίσματα και κόλλες. Χαρακτηριστική αποτελεί η περιγραφή του καθηγητή Guilio Natta για τον εικοστό αιώνα : «αν επρόκειτο να χαρακτηριστεί ο αιώνας μας από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο, όπως στο παρελθόν η εποχή του Λίθου και η εποχή του Χαλκού, θα έπρεπε να ονομαστεί αιώνας των Πολυμερών» (20) .

Η σχέση του ανθρώπου με τα πολυμερή μπορεί να εκφραστεί μέσω τριών περιόδων:

- (i) Πρώτη περίοδος (πριν το 1839): ο άνθρωπος δεν γνωρίζει την έννοια των πολυμερών και χρησιμοποιεί σε καθημερινή βάση φυσικά πολυμερή όπως βαμβάκι, μετάξι, χαρτί κ.ά.
- (ii) Δεύτερη περίοδος (1839-1907): μετά την ανακάλυψη του βουλκανισμού του φυσικού ελαστικού το 1839 από τους Goodyear και Hancock μία νέα εποχή ξεκίνησε για τον άνθρωπο στην οποία μπορούσε πλέον να τροποποιήσει τα φυσικά πολυμερή προς όφελός του. Αλλά χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η πρώτη τεχνητή ίνα Rayon από τροποποιημένη κυτταρίνη και το πρώτο υλικό συσκευασίας που παρασκευάστηκε, το σελοφάν από βισκόζη.
- (iii) Τρίτη περίοδος (από το 1907 μέχρι σήμερα): Το πρώτο συνθετικό πολυμερές αναφέρεται ότι παρασκευάστηκε με συμπύκνωση περίσσειας φορμαλδεΐδης με φαινόλη, το 1907, από τον Baekeland. Η ένωση αυτή ονομάστηκε βακελίτης και αποτέλεσε την έναρξη της παρασκευής των συνθετικών πολυμερών και η διευκρίνιση της δομής και των ιδιοτήτων τους (21) .

2.2 Μονομερή

2.2.1 Ορισμός

Σύμφωνα με την IUPAC, ο όρος μονομερές αναφέρεται σε μια «ουσία που αποτελείται από μονομερή μόρια, τα οποία είναι μόρια που μπορούν να υποβληθούν σε πολυμερισμό και με αυτόν τον τρόπο να συνεισφέρουν τις δομικές μονάδες στη βασική δομή ενός μακρομορίου». Για να χρησιμοποιηθεί μια ένωση ως μονομερές, θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες μπορεί να αντιδράσει, ο αριθμός των οποίων χαρακτηρίζει τη δραστηριότητά του (δι-δραστικά ή τρι-δραστική) (20) .

2.2.2 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους

Η εύρεση ισοδύναμων μονομερών από ανανεώσιμες πηγές για την αντικατάσταση των μονομερών με βάση το πετρέλαιο αποτελεί το επίκεντρο της έρευνας στα πολυμερή σήμερα. Μετασχηματισμοί στα διάφορα συστατικά της βιομάζας, όπως υδατάνθρακες, λιγνίνη, έλαια και πρωτεΐνες, έχουν δείξει πως μπορούν να οδηγήσουν σε επιτυχή σχηματισμό πολυμερών με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Τα μονομερή που προέρχονται από βιομάζα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την φυσική τους μοριακή προέλευση σε:

- (i) πλούσια σε οξυγόνο μονομερή, όπως καρβοξυλικά οξέα, πολυόλες, διανυδροαλδιτόλες και φουράνια
- (ii) πλούσια σε υδρογονάνθρακες μονομερή, συμπεριλαμβανομένων φυτικών ελαίων, λιπαρών οξέων, τερπενίων, τερπενοειδών και ρητινικά οξέα
- (iii) υδρογονανθρακικά μονομερή όπως το βιοαιθέριο, βιο-προπένιο, βιο-ισοπρένιο και βιο-βουτένιο
- (iv) μη υδρογονανθρακικά μονομερή, συγκεκριμένα διοξείδιο του άνθρακα και άνθρακα μονοξείδιο, όπως αναφέρονται από τους Yao και Tang σε πρόσφατο τους έργο (7) .

2.3 Πολυμερισμός

Σύμφωνα με την IUPAC, πολυμερισμός είναι η διεργασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μίγματος μονομερών σε πολυμερές . Η πρώτη ταξινόμηση των αντιδράσεων πολυμερισμού έγινε από τον Carothers, το 1929. Ο Carothers δημιούργησε δύο κατηγορίες

με τα προϊόντα τους, τις αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως και τις αντιδράσεις πολυπροσθήκης. Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) εκτός από τα πολυμερή σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, π.χ. H₂O, NH₃, HCl κλπ σε αντίθεση με τις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition) που δεν λαμβάνει χώρα σχηματισμός ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος (20).

Ο Flory, το 1937, πρότεινε έναν διαφορετικό τρόπο ταξινόμησης των αντιδράσεων πολυμερισμού, ανάλογα με το μηχανισμό τους, σε σταδιακές (step-reactions) και σε αλυσιδωτές αντιδράσεις (chain reactions) πολυμερισμού. Στις σταδιακές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων (-COCl, -OH, -NH₂, -COOH, -NCO κ.λπ.), ενώ στις αλυσιδωτές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων (αντιδράσεις: ελευθέρων ριζών, ανιόντων, κατιόντων) στο άκρο της αναπτυσσόμενης αλυσίδας μακρομορίου. Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί αναφέρονται τα χαρακτηριστικά κάθε πολυμερισμού σε σύγκριση με τον άλλον (20).

Πίνακας 2.1 Σύγκριση μεταξύ σταδιακού και αλυσιδωτού πολυμερισμού.

Σταδιακός πολυμερισμός	Αλυσιδωτός πολυμερισμός
Η πρόοδος συντελείται αργά και σε όλη τη μάζα, με αντιδράσεις μεταξύ μονομερών, ολιγομερών και πολυμερών, γι' αυτό προστίθεται καταλύτης.	Η πρόοδος συντελείται με προσθήκη του μονομερούς σε μικρό αριθμό αναπτυσσόμενων αλυσίδων
Ο βαθμός πολυμερισμού είναι μικρός ως μέτριος	Ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεγάλος
Ο ρυθμός του πολυμερισμού μειώνεται σταθερά όσο οι δραστικές ομάδες καταναλώνονται.	Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται αρχικά καθώς προστίθεται εκκινητής και έπειτα παραμένει σταθερός μέχρι να καταναλωθεί το μονομερές
Αντιδράσεις χωρίς σημαντική παραγόμενη θερμότητα, συνήθως αντιστρεπτές	Αντιδράσεις εξώθερμες, μη-αντιστρεπτές
Το μονομερές έχει τουλάχιστον δύο δραστικές ομάδες	Το μονομερές έχει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό
Το μονομερές καταναλώνεται αμέσως, ενώ το μοριακό βάρος αυξάνεται αργά	Το μονομερές καταναλώνεται σχετικά αργά, ενώ το μοριακό βάρος αυξάνεται αμέσως
Δε χρησιμοποιείται εκκινητής και ο μηχανισμός είναι ο ίδιος σε όλη τον πολυμερισμό	Οι μηχανισμοί έναρξης και προόδου είναι διαφορετικοί
Δεν υπάρχει στάδιο τερματισμού και οι ακραίες ομάδες παραμένουν δραστικές	Συνήθως υπάρχει ένα στάδιο τερματισμού
Αναπτύσσονται όλα τα μακρομόρια στο αντιδρών μίγμα	Μικρή συγκέντρωση αναπτυσσόμενων αλυσίδων 10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁸ mol/L

2.4 Πολυμερή

2.4.1 Ορισμός

Σύμφωνα με την IUPAC, ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται από δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων. Ο αριθμός των επαναλήψεων της δομικής μονάδας ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization).

2.4.2 Ταξινόμηση

Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους:

Με βάση το μοριακό τους βάρος:

- Ως μικρά χαρακτηρίζονται τα πολυμερή μοριακού βάρους μικρότερου από 20.000
- Ως μεγάλα χαρακτηρίζονται τα πολυμερή μοριακού βάρους μεγαλύτερου από 20.000

Με βάση την προέλευση:

- Τα φυσικά πολυμερή λαμβάνονται απευθείας από τη φύση (άμυλο, χιτίνη).
- Τα ημισυνθετικά λαμβάνονται μετά από χημική τροποποίηση των φυσικών πολυμερών.
- Ως συνθετικά χαρακτηρίζονται τα πολυμερή των οποίων τα μονομερή δεν απαντώνται στη φύση (PVC, Nylon 6.6, PET).

Με βάση την σχέση μονομερούς – μονομερούς μονάδας ή τον μηχανισμό σύνθεσης

- Τα πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers) προκύπτουν μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης και δεν φέρουν όλα τα άτομα που περιείχαν τα μονομερή από τα οποία προήλθαν.
- Τα πολυμερή προσθήκης (addition polymers) προκύπτουν μέσω αντιδράσεων προσθήκης και οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή

Με βάση το μηχανισμό σύνθεσης

- Πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού π.χ. Πολυεστέρες Πολυαμίδια Πολυουρεθάνες κλπ (βιβλίο αχιλιά)
- Πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού π.χ. Πολυαιθυλένιο, Πολυπροπυλένιο, Πολυστυρένιο, Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)

Με βάση τον αριθμό των ειδών των μονομερών μονάδων:

- Τα ομοπολυμερή(homopolymers) φέρουν μόνο ένα είδος μονομερούς μονάδας πχ πολυαιθυλενογλυκόλη και προπυλένιο
- Τα συμπολυμερή(copolymers) φέρουν δύο είδη μονομερούς μονάδας πχ πολυ(στυρενιο-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) και πολυ(αδιπικός αιθυλενεστέρας)

Τα συμπολυμερή με βάση την κατανομή των μονομερών μονάδων διακρίνονται σε:

- τυχαία συμπολυμερή (random copolymers) που χαρακτηρίζονται από τυχαία κατανομή των μονομερών μονάδων
- εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers) όπου οι μονομερείς μονάδες εναλλάσσονται στην μακρομοριακή αλυσίδα
- συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers) που αποτελούνται από διάφορα ομοπολυμερή τμήματα, το καθένα από τα οποία δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας
- εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers) όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από έναν βασικό κορμό μίας μονομερούς μονάδας και διακλαδώσεις άλλης μονομερούς μονάδας

Με βάση τη δομή της αλυσίδας:

- Τα γραμμικά πολυμερή (linear) φέρουν μία συνεχή αλυσίδα της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας
- Τα διακλαδισμένα πολυμερή (branched) έχουν πλευρικές αλυσίδες ενωμένες με την κύρια αλυσίδα
- Τα διασταυρωμένα πολυμερή (cross linked) συνδέονται με σταυροδεσμούς - cross links μεταξύ των αλυσίδων
- Τα δικτυωμένα πολυμερή (network) είναι διασταυρωμένα πολυμερή με μεγάλο αριθμό διασυνδέσεων μεταξύ των αλυσίδων

Με βάση την θερμική συμπεριφορά:

- Θερμοπλαστικά (Thermoplastics)

Είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή στα οποία οι αλυσίδες δεν συνδέονται μεταξύ τους. Μαλακώνουν όταν θερμανθούν και σκληραίνουν όταν ψύχονται και το ίδιο συμβαίνει και σε επόμενη θέρμανση και ψύξη π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, PET, nylon.

- Θερμοσκληρυνόμενα (Thermosetting polymers)

Πολυμερή τα οποία έχουν μεγάλη πυκνότητα σταυροδεσμών ώστε να εμφανίζουν τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Γίνονται μαλακά κατά την πρώτη τους θέρμανση και σκληραίνουν μόνιμα όταν ψύχονται και δεν μαλακώνουν αν θερμανθούν ξανά. Έτσι δεν μπορούν να μορφοποιηθούν ξανά με θέρμανση. π.χ. εποξειδικές ρητίνες, πολυουρεθάνες.

- Ελαστομερή (Elastomers)

Αυτά είναι πολυμερή (θερμοπλαστικά ή ελαφρώς διασταυρωμένα) που μπορούν να υποστούν ελαστική παραμόρφωση (επιμήκυνση) $> 200\%$, π.χ. φυσικό ελαστικό. Έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας υπό συνθήκες πλήρους έκτασης η οποία ακολουθείται από άμεση και πλήρη επαναφορά στις αρχικές διαστάσεις μετά από απομάκρυνση φορτίου. Για να χαρακτηριστεί ένα πολυμερές ελαστομερές πρέπει να υπακούει σε κάποια κριτήρια:

- Δεν πρέπει να κρυσταλλώνει εύκολα.
- Να χαρακτηρίζεται από σχετική ελευθερία στην περιστροφή δεσμών.
- Να βρίσκεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g).
- Η μοριακή τους δομή να εμφανίζει μικρό βαθμό διασταυρώσεων.
- Το μοριακό βάρος να είναι μεγάλο.

Με βάση την εφαρμογή:

- Πλαστικά : Πολυαιθυλένιο, Πολυπροπυλένιο, Πολυεστέρες, Πολυαμίδια, Πολυστυρόλιο, Πολυτετραφθοροαιθυλένιο, Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
- Ίνες : Πολυαμίδια, Πολυεστέρες, Πολυπροπυλένιο, Πολυακρυλονιτρίλιο
- Ελαστομερή: Πολυισοπρένιο, Πολυισοβουτυλένιο, Πολυβουταδιένιο, Πολυουρεθάνες, Σιλικόνες

- Επιχρίσματα : Φυσικό και συνθετικό ελαστικό, Πολυουρεθάνες, Πολυβινυλοχλωρίδιο, Ακρυλικά, Εποξειδικές ρητίνες, Σιλικόνες, Φαινολικές ρητίνες, Νιτροκυτταρίνη
- Κόλλες: Εποξειδικές ρητίνες, Πολυ(οξικός βινυλεστέρας), Πολυουρεθάνες, Ρητίνες, Κυανοακρυλικά, Μεθακρυλικά

Με βάση την αλληλεπίδραση με το νερό:

- Τα μη-βιοαποικοδομήσιμα Υδρόφοβα Πολυμερή είναι αδρανείς ενώσεις που παραμένουν άθικτες, π.χ. Πολυαιθυλένιο, πολυ(οξικός βινυλεστέρας), πολυβινυλοχλωρίδιο.
- Οι υδροπηκτές διογκώνονται αλλά δε διαλύονται, π.χ. διασταυρωμένη πολυ(βινυλο πυρρολιδόνη).
- Τα διαλυτά πολυμερή διαλύονται στο νερό π.χ. HPMC, PEG.
- Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή υφίστανται κάποια αντίδραση διάσπασης όπως υδρόλυση οπότε αφομοιώνονται π.χ. πολυ(γαλακτικό οξύ), πολυ(γλυκολικό οξύ).

Με βάση την μορφολογία:

- Τα άμορφα είτε δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν ποτέ, είτε μπορούν να κρυσταλλωθούν, αλλά δεν υπήρχε αρκετός χρόνος στην κατάλληλη θερμοκρασία. Δεν εμφανίζουν τήξη παρά μόνο υαλώδη μετάβαση, η οποία χαρακτηρίζεται από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g κάτω από τη οποία το πολυμερές είναι σκληρό με χαρακτηριστικά γυαλιού και πάνω από την οποία αυξάνεται ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού μέχρι την ρευστοποίησή του.
- Τα ημικρυσταλλικά μπορούν να κρυσταλλωθούν σε κάποιο βαθμό, αλλά περιέχουν και άμορφες περιοχές.
- Τα κρυσταλλικά είναι γενικά πιο άκαμπτα και εμφανίζουν διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης και θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.

2.4.3 Βιοαποικοδομησιμότητα

Ως βιοαποικοδομήσιμα χαρακτηρίζονται εκείνα τα πολυμερή που αποικοδομούνται παρουσία ενζύμων (κυρίως μικροοργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες) προς νερό, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, βιομάζα και ανόργανα άλατα. Αυτά μπορεί να είναι είτε

φυσικά είτε συνθετικά. Η βιοαποικοδόμηση είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται φυσικά χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση, κατά την οποία οργανικές χημικές ουσίες μετατρέπονται σε απλούστερες ενώσεις, ανοργανοποιούνται και αναδιανέμονται μέσω κύκλων, όπως αυτοί του άνθρακα, του αζώτου και του θείου (22). Για παράδειγμα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες βιοαποικοδομούνται από μια ομάδα εστερασών, τις λιπάσες, οι οποίες υδρολύουν τον εστερικό δεσμό. Τα συμβατικά πολυμερή παρασκευάζονται κατά βάση από μη ανανεώσιμα υποπροϊόντα πετρελαίου και φυσικού αερίου (πετροχημικά), και είναι μη βιοδιασπώμενα. Ένα μικρό ποσοστό από αυτά τα προϊόντα ανακυκλώνονται και το υπόλοιπο καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτέφρωσης (23).

2.4.4 Ανακύκλωση

Η ανακύκλωση και η ανάκτηση ενέργειας τόσο από τα πετροχημικά όσο και από τα βιοβασιζόμενα πολυμερή αποτελούν χρήσιμες μεθόδους διαχείρισης τέτοιου είδους απορριμμάτων, ειδικά στην περίπτωση όπου αυτά δεν εμφανίζουν βιοαποικοδομησιμότητα. Μόνο το 9% όλων των πλαστικών που έχουν παραχθεί ποτέ έχουν ανακυκλωθεί και τα πλαστικά υπολείμματα είναι πανταχού παρόντα στο περιβάλλον, όπου γενικά δεν αποικοδομούνται ως τέτοια, αλλά θρυμματίζονται αργά σε μικροπλαστικά και νανοπλαστικά (24). Το 2020, από το σύνολο των χρησιμοποιημένων πλαστικών που συλλέχθηκε, το 42% ανακυκλώθηκε, το 39,5% χρησιμοποιήθηκε για ανάκτηση ενέργειας και το 18,5%, ένα αξιόλογο ποσοστό, κατέληξε στη χωματερή (23). Κατά την διαχείριση πετροχημικών πολυμερών, η ανακύκλωση προτιμάται έναντι της ανάκτησης της ενέργειας, καθώς η δεύτερη, λόγω των αερίων που εκλύονται, συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή και στην υπερθέρμανση του πλανήτη (25).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κατά την ανακύκλωση θα μπορούσαν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες: την πρωτογενή, την δευτερογενή, την τριτογενή και την τεταρτογενή ανακύκλωση. Η πρωτογενής αποτελεί το είδος ανακύκλωσης που λαμβάνει χώρα εντός των μονάδων παραγωγής και οδηγεί σε υλικά ίδιας ποιότητας με τα αρχικά. Η δευτεροταγής ανακύκλωση μπορεί να είναι είτε φυσική, είτε μηχανική ή ακόμη να βασίζεται και σε διαλύτες. Σε αυτήν την ανακύκλωση προκύπτουν πολυμερικά προϊόντα με σχεδόν ίδια ή ελάχιστα κατώτερα χαρακτηριστικά (θερμικά ή μηχανικά) σε σχέση με το αρχικό προϊόν. Η τριτογενής ανακύκλωση, που χαρακτηρίζεται αλλιώς και ως χημική, θερμική ή ανακύκλωση πρώτων υλών, έχει ως στόχο την παραλαβή προϊόντων χαμηλότερου μοριακού βάρους (όπως μονομερή, δευτερεύουσες πολύτιμες

χημικές ουσίες και καύσιμα) μέσω χημικών αντιδράσεων. Περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές όπως ενδεικτικά υδρόλυση και θερμόλυση και αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά εφικτή μέθοδο. Τέλος, ως τεταρτογενή ανακύκλωση αναφέρεται η ανάκτηση ενέργειας μέσω αποτέφρωσης των πλαστικών απορριμμάτων (23,26).

Οι μέθοδοι χημικής ανακύκλωσης με βάση τόσο τη διαδικασία όσο και τον τύπο των παραγόντων που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε χημική και θερμοχημική ανακύκλωση. Επειδή όμως αυτή η εργασία επικεντρώνεται κυρίως στους πολυεστέρες και συγκεκριμένα στον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF) και τον πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), στην συνέχεια θα αναφερθούν πιο αναλυτικά μέθοδοι ανακύκλωσης που συγκαταλέγονται στη χημική ανακύκλωση και άλλες μέθοδοι αποικοδόμησης (ενζυμική και αναγωγική), καθώς αυτές βρίσκουν εφαρμογή στους πολυεστέρων. Πριν όμως αυτό, καλό είναι να αναφερθεί πως η θερμοχημική ανακύκλωση χρησιμοποιείται κυρίως για ανακύκλωση πολυμερών με βάση πολυολεφίνες, μέσω θέρμανσης είτε απουσία οξυγόνου (πυρόλυση ή θερμική/καταλυτική πυρόλυση) είτε με περιορισμένο οξυγόνο (αεριοποίηση) (23).

Η χημική ανακύκλωση περιλαμβάνει την υδρόλυση, την αλκοόλυση και την γλυκόλυση. Αναλυτικότερα, η υδρόλυση των πολυεστέρων αναφέρεται στην διάσπαση των εστερικών ομάδων του πολυμερούς από το νερό. Η διεργασία μπορεί να διεξαχθεί σε όξινο, αλκαλικό ή ουδέτερο περιβάλλον σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό των μονομερών, δηλαδή του διοξέος και της γλυκόλης. Αποτελεί την αντίστροφη αντίδραση σύνθεσης πολυεστέρα και έχουμε άμεση παραλαβή των μονομερών. Με τον όρο αλκοόλυση των πολυεστέρων αναφερόμαστε στο σπάσιμο των εστερικών δεσμών μέσω επίθεσης μιας αλκοόλης (π.χ. μεθανόλης ή αιθανόλης) στην καρβονυλική ομάδα, δηλαδή μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης. Τέλος, η γλυκόλυση είναι μια μέθοδος αποικοδόμησης των πολυεστέρων με τη χρήση μιας γλυκόλης, παραδείγματος χάριν αιθυλενογλυκόλης, διαιθυλενογλυκόλης κ.ά. παρουσία ενός καταλύτη μετεστεροποίησης, κυρίως οξικών μετάλλων. Αποτελεί την πιο χρησιμοποιούμενη και απλή μέθοδο ανακύκλωσης του PET σε βιομηχανικό επίπεδο λόγω των ήπιων συνθηκών αντίδρασης και των λιγότερων πτητικών αντιδραστηρίων σε σύγκριση με την αλκοόλυση (23).

Στη συνέχεια ακολουθούν και δύο ακόμη μέθοδοι αποικοδόμησης των πολυεστέρων, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν μόνο για τους βιοαποικοδομήσιμους. Πρώτη από αυτές της μεθόδου αναφέρεται η ενζυμική αποικοδόμηση, για την οποία έχουν γίνει πολλές μελέτες λόγω των πλεονεκτημάτων που την χαρακτηρίζουν παρόλο που αποτελεί μια

σχετικά καινούρια προσέγγιση. Ενδεικτικά, κατά την χρήση αυτής της μεθόδου έχουμε ήπιες συνθήκες αντίδρασης και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, καθώς επίσης παρέχεται και η δυνατότητα για στερεοειδική αποικοδόμηση των βιοπολυμερών και ενζυματικό επαναπολυμερισμό των λαμβανόμενων μονομερών. Δεύτερη αλλά εξίσου σημαντική είναι ο αναγωγικός αποπολυμερισμός. Μέσω της μεθόδου αυτής, γίνεται μετατροπή των βιοαποικοδομήσιμων πολυεστέρων σε νέες χημικές πρώτες ύλες με χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων υπό ομοιογενώς καταλυόμενες συνθήκες (27).

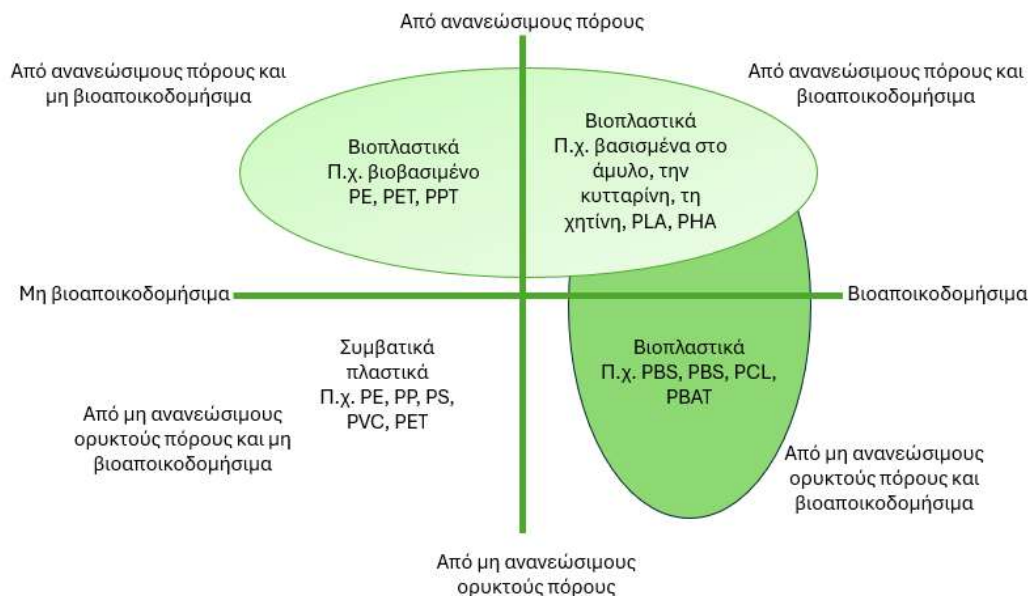
2.4.5 Πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους

Τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση την προέλευσή τους, στα φυσικά και τα συνθετικά. Στα φυσικά πολυμερή ανήκουν η κυτταρίνη, η λιγνίνη, οι πρωτεΐνες και τα τροποποιημένα βιοπολυμερή. Τα συνθετικά πολυμερή προέρχονται από διάφορες πηγές της βιομάζας, φυτικά έλαια, λιπαρά οξέα, φουράνια, τερπένια, ρητινικά οξέα και αμινοξέα.

Τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν επίσης σε τέσσερις κατηγορίες σε σχέση με το αν είναι βιοαποικοδομήσιμα ή όχι και ανάλογα με την πηγή της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους (Εικόνα 2.1). Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες είναι:

- 1) από ανανεώσιμους πόρους και βιοαποικοδομήσιμα
- 2) από ανανεώσιμους πόρους αλλά όχι βιοαποικοδομήσιμα
- 3) πετροχημικά και βιοαποικοδομήσιμα,
- 4) συμβατικά πετροχημικά, που δεν προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα.

Ο όρος βιοπλαστικά χρησιμοποιείται για τις κατηγορίες 1,2 και 3. Η IUPAC ορίζει τα βιοπλαστικά ως «πολυμερή που προέρχονται από τη βιομάζα ή αποτελούνται από μονομερή που προέρχονται από τη βιομάζα» (28).



Εικόνα 2.5 Ταξινόμηση των πλαστικών με κριτήριο την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.

Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 1 μπορούν να παραχθούν από βιολογικά συστήματα (μικροοργανισμοί, φυτά και ζώα) ή να συντεθούν χημικά από πρώτες ύλες όπως π.χ. καλαμπόκι, ζάχαρη, άμυλο κ.λπ. και περιλαμβάνουν συνθετικά πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), βιοπολυμερή από μικροοργανισμούς, όπως οι PHAs και φυσικά απαντώμενα βιοπολυμερή, όπως το άμυλο ή οι πρωτεΐνες. Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 2 μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμους πόρους βιομάζας και είναι μη βιοαποικοδομήσιμα. Η κατηγορία περιλαμβάνει συνθετικά πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, όπως το βιοπολυαιθυλένιο (βίο-PE) και τον βιοπολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (βίο-PET) και φυσικά απαντώμενα βιοπολυμερή όπως το φυσικό καουτσούκ ή το κεχριμπάρι. Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 3 παράγονται από ορυκτά καύσιμα, όπως οι συνθετικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, και είναι πιστοποιημένα βιοαποικοδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα πολυμερή. Η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL), το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA) και ορισμένοι αλειφαρωματικοί συμπολυεστέρες είναι τουλάχιστον εν μέρει βασισμένοι σε πετροχημικά, αλλά μπορούν να αποικοδομηθούν από μικροοργανισμούς. Τα πολυμερή της κατηγορίας 4 είναι τα συμβατικά πετροχημικά πλαστικά (PET, πολυολεφίνες), τα οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμα.

Όπως καταλαβαίνουμε από το σχήμα κάθε βιοβασιζόμενο πολυμερές δεν είναι και βιοαποικοδομήσιμο (π.χ. βίο-πολυαιθυλένιο) και επίσης κάθε βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές δεν είναι βασισμένο σε ανανεώσιμους πόρους, π.χ. η πολυ(ε-καπρολακτόνη) και

το πολυ(γλυκολικό οξύ) παρόλο που είναι πετροχημικής προέλευσης, είναι βιοαποικοδομήσιμα (4). Παρ' όλα αυτά, κάποια πολυμερή εμπίπτουν και στις δύο κατηγορίες, όπως οι πολυυδροξυαλκανοϊκοί εστέρες, οι οποίοι προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και είναι βιοαποικοδομήσιμοι.

2.4.6 Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών από ανανεώσιμους πόρους

Τρεις είναι οι κατηγορίες πολυμερών από ανανεώσιμους πόρους, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην στροφή προς ένα βιώσιμο μέλλον:

- Πολυμερή που προέρχονται από την λιγνίνη
- Πολυολεφίνες από ανανεώσιμους πόρους
- Αλειφατικά πολυσυμπυκνώματα μακράς αλυσίδα (4).

2.4.6.1. Πολυμερή που προέρχονται από την λιγνίνη

Η λιγνίνη αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία συστατικό της λιγνοκυτταρικής βιομάζας και μπορεί να αποτελέσει μία πράσινη εναλλακτική πηγή έναντι των πετροχημικών, με πάνω από 300 δισεκατομμύρια τόνους να υπάρχουν αυτή την στιγμή στην βιόσφαιρα. Παρόλες τις δυνατότητές της, η λιγνίνη χρησιμοποιείται κατά κόρον (~98 %) ως καύσιμο, με το μικρό υπόλοιπο να διατίθεται σε εφαρμογές ως γαλακτωματοποιητές, πρόσθετα τσιμέντου, βοηθήματα σφαιροποίησης κ.λπ. και τα εμπορικά θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και τα σύνθετα πολυμερικά προϊόντα να εντοπίζεται σε αμελητέες ποσότητες. Είναι άμορφη και έχει πολύ υψηλό βαθμό πολυμερισμού (100.000-300.000). Είναι έντονα υδρόφοβη ουσία αδιάλυτη στο νερό και υδρολύεται δύσκολα κυρίως με αλκαλικά διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες (150-180°C). Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η λιγνίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση (29).

Για τον μετασχηματισμό της λιγνίνης σε υλικά προστιθέμενης αξίας απαιτούνται πολλές διεργασίες όπως παραδείγματος χάριν η κλασμάτωση λιγνοκυτταρικής βιομάζας, ο αποπολυμερισμός της λιγνίνης και η χημική αναβάθμιση. Η βιομηχανική παραγωγή λιγνίνης μέσω κλασμάτωσης της βιομάζας πραγματοποιείται παραδοσιακά σε εργοστάσια χαρτοπολτού, παράγοντας πάνω από 50 εκατομμύρια μετρικούς τόνους λιγνίνης ετησίως (30).

Ως προς την δομή, η λιγνίνη αποτελεί ένα πολύ οξυγονωμένο πολύπλοκο άμορφο πολυμερές με αλειφατικές και αρωματικές μονάδες που σχηματίζεται μέσω βιοχημικών διεργασιών διασύνδεσης των μονομερών π-κουμαρυλικής, κωνφερυλικής ή σιναπυλικής αλκοόλης. Σε θερμοκρασία δωματίου έχει υαλώδη δομή και ανάλογα με την μέθοδο απομόνωσης, το μοριακό της βάρος κυμαίνεται μεταξύ 500-50.000 g/mol και η θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου μεταξύ $T_g=90-170$ °C. Κατά την θέρμανση σε θερμοκρασίες πάνω από 250 °C οδηγείται σε αυτοσυμπύκνωση, αποσυντίθεται και δίνει ξυλάνθρακα, πίσσα και μικρά μοριακά θραύσματα (30).

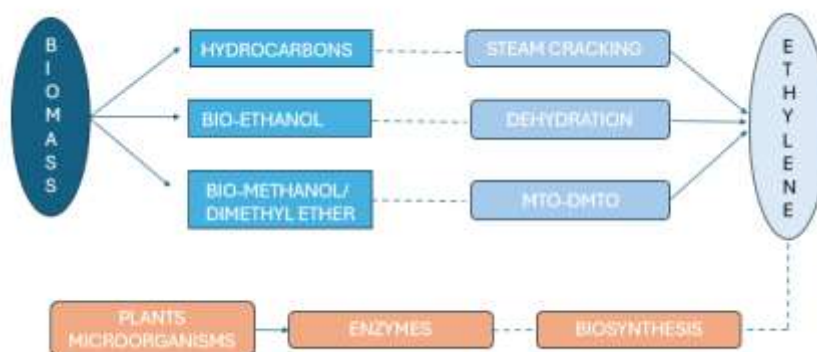
Τρεις είναι οι κύριες οδοί για την παραγωγή πολυμερών με βάση τη λιγνίνη. Η πρώτη οδός χρησιμοποιεί την λιγνίνη ως συστατικό σε πολυμερικά μίγματα θερμοπλαστικών. Μία πρόκληση αυτή της μεθόδου αποτελεί η ασυμβατότητα της λιγνίνης με πολλά πολυμερή, η οποία παρεμποδίζει την παραγωγή μιγμάτων και συνθετικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Επιπλέον, το υψηλό T_g και η τάση αυτοσυμπύκνωσης της λιγνίνης σε υψηλές θερμοκρασίες δυσκολεύει ακόμη περισσότερο την κατάσταση. Λόγω της πολικότητάς της, η λιγνίνη δεν αναμειγνύεται εύκολα με μη πολικά πολυμερή, σε αντίθεση με τις πολυολεφίνες, τα βινυλικά πολυμερή, τους πολυεστέρες, τις πολυουρεθάνες και το φυσικό και συνθετικό καουτσούκ. Ανάλογα με τη συμβατότητα μεταξύ της λιγνίνης και της πολυμερικής μήτρας, παρατηρούνται είτε πλήρως αναμίξιμα μίγματα είτε συστήματα διαχωρισμένων φάσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να ελεγχθούν μέσω της πλαστικοποίησης, χημικής τροποποίησης είτε σύζευξης. Η δεύτερη οδός περιλαμβάνει διάφορες χημικές τροποποιήσεις στα πολυμερικά μοσχεύματα λιγνίνης με στόχο την βελτίωση των διεπιφανειακών ιδιοτήτων της για καλύτερη συμβατότητα με συνθετικά πολυμερή. Η τρίτη οδός αναφέρεται στον αποπολυμερισμό της λιγνίνης σε χημικές ουσίες, οι οποίες μπορούν να μετατραπούν σε μονομερή και στη συνέχεια σε πολυμερή (30).

2.4.6.2 Πολυολεφίνες από ανανεώσιμους πόρους

Οι πολυολεφίνες αποτελούν ένα από τα πιο αξιοποιήσιμα πολυμερή που χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή χημική σταθερότητα και καλή ηλεκτρική μόνωση (30).

2.4.6.2.1 Πολυαιθυλένιο από ανανεώσιμους πόρους

Παραδοσιακά το πολυαιθυλένιο συντίθεται μέσω πυρόλυσης της νάφθας. Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει την προσοχή της στην υποκατάσταση της νάφθας, δημιουργώντας νέες συνθετικές οδούς του πολυαιθυλενίου, οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 2.2 που ακολουθεί. Εκτός από την πυρόλυση της βιομάζας με ατμό, το πολυαιθυλένιο μπορεί να παραχθεί και μέσω καταλυτικής μετατροπής της αιθανόλης που έχει ληφθεί μέσω ζύμωσης βιομάζας όπως άμυλο, σακχαρόζη και κυτταρίνη. Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας παράγει αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε πολυολεφίνες μέσω αντίδρασης Fischer-Tropsch. Σε αιθυλένιο μπορούν να μετατραπούν και τα παράγωγα βιομάζας όπως η μεθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας και να δώσουν στην συνέχεια MTO και DMTO. Ακόμη, τα φυτά και πολλοί μικροοργανισμοί μπορούν να παράγουν αιθυλένιο μέσω του μεταβολισμού τους (30).



Εικόνα 2.2 Συνθετικές οδοί σύνθεσης αιθυλενίου.

2.4.6.2.2 Πολυπροπυλένιο από ανανεώσιμους πόρους

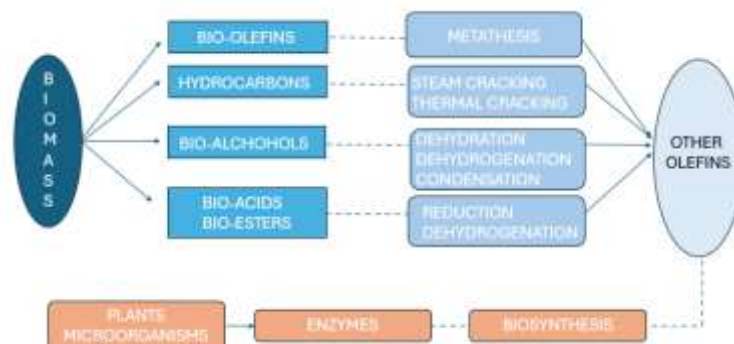
Το πολυπροπυλένιο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη μηχανική και θερμική αντοχή σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε πολυπροπυλένιο με διάφορες διεργασίες, όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 2.3, παραδείγματος χάριν πυρόλυση, αεριοποίηση, ζύμωση, μετάθεση και αφυδρογόνωση (30).



Εικόνα 2.6 Συνθετικές οδοί βιο-προπυλενίου.

2.4.6.2.3 Άλλες πολυολεφίνες από ανανεώσιμους πόρους

Υπάρχουν και άλλες πολυολεφίνες όπως το πολυβουτυλένιο, το πολυβουταδιένιο και το πολυισοπρένιο που μπορούν να ληφθούν από την βιομάζα. Ακόμη το αιθυλένιο και το προπυλένιο από ανανεώσιμους πόρους μπορούν να μετατραπούν μέσω μεταθέσεων σε ολεφίνες μακράς αλυσίδας, είτε μέσω αφυδάτωσης αλκοολών. Παρόμοια με τη βιοσύνθεση αιθυλενίου, μπορούν να ληφθούν αρκετές ολεφίνες μέσω βιολογικού μεταβολισμού, μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο (30).



Εικόνα 2.7 Συνθετικές οδοί βιο-ολεφινών.

2.4.6.3 Αλειφατικά πολυμερή μακράς αλυσίδας

Τα αλειφατικά πολυσυμπυκνώματα όπως πολυαμίδια, πολυεστέρες και πολυαιθέρες γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ συμβατικών πολυολεφινών και πολυσυμπυκνωμάτων και έχουν πολικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς, οι οποίες παρέχουν μοναδικές ιδιότητες όπως ικανότητα αποικοδόμησης, κομποστοποίηση και βιοσυμβατότητα. Συνήθως, περιέχουν μέχρι έξι άνθρακες ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα, με την πολική ομάδα να

καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα, η παρουσία αμιδικών ομάδων παρέχει εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα αλειφατικά πολυμερή μακράς αλυσίδας είναι από τα πιο σημαντικά προϊόντα με βάση τα λιπαρά οξέα με μοναδικές δομές και ιδιότητες. Αυτά διαχωρίζεται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- αλειφατικά πολυαμίδια μακράς αλυσίδας
- αλειφατικοί πολυεστέρες μακράς αλυσίδας
- αλειφατικές πολουρεθάνες μακράς αλυσίδας (30).

2.6.4.3.1 Αλειφατικά πολυαμίδια μακράς αλυσίδας

Τα πολυαμίδια έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορους τομείς όπως την αεροδιαστημική, τα αυτοκίνητα και τα ρούχα λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων. Η δομή τους είναι υψηλά κρυσταλλική, γεγονός που οφείλεται στους ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αμιδικών ομάδων και το σημείο τήξης καθώς και οι μηχανικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από την πυκνότητα των αμιδικών ομάδων. Ωστόσο, η υψηλή απορρόφηση νερού και η κακή τους συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή των παραδοσιακών πολυαμιδίων. Γενικά τα αλειφατικά πολυαμίδια μακράς αλυσίδας συντίθενται κυρίως μέσω πολυσυμπύκνωσης διαμινών και δικαρβοξυλικών οξέων ή αμινοξέων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πολυαμίδιο 11 (PA 11) που συντίθεται από καστορέλαιο μέσω πολυσυμπύκνωσης του 11-αμινο-ενδεκανοϊκού οξέος. Για την παρασκευή αλειφατικών πολυαμιδίων μακράς αλυσίδας από λιπαρά οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί και βιοτεχνολογικές διεργασίες, όπως και καταλυτική αφυδρογόνωση διολών και διαμινών (30).

Μια άλλη προσέγγιση είναι η παρασκευή πολυαμιδίων με διαφορετικές πλευρικές ομάδες μέσω αντιδράσεων πολλαπλών συστατικών, ωστόσο η ανάπτυξη υψηλού μοριακού βάρους πολυαμιδίων με λειτουργικές πλευρικές ομάδες είναι ακόμα μια πρόκληση. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επεξεργασία για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του πολυμερή βιολογικής βάσης (30).

2.4.6.3.2 Αλειφατικοί πολυεστέρες μακράς αλυσίδας

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες μακράς αλυσίδας από λιπαρά οξέα έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον λόγω ενδείξεων ικανότητας αποικοδόμησης και κομποστοποίησης. Παρασκευάζονται κατά κόρον μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης διολών με δικαρβοξυλικά

οξέα ή μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου λακτονών ή πολυμερισμού ADMET, ενώ υπάρχουν και άλλες μέθοδοι όπως μετάθεση ολεφίνης είτε μετεστεροποίηση ελαίων φυκιών. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες μπορούν και εδώ να ρυθμιστούν μέσω ελέγχου της πυκνότητας των εστερικών ομάδων. Επίσης, η εισαγωγή αιθέρων και θειοαιθέρων στην κύρια αλυσίδα των πολυεστέρων οδηγεί στην αύξηση της υδροφιλίας. Τέλος χρησιμοποιώντας μεθόδους επεξεργασίας όπως χύτευση με διαλύτη, έγχυση ή τρισδιάστατη εκτύπωση, οι ιδιότητες των πολυεστέρων μπορούν να τροποποιηθούν (30).

2.4.6.3.3 Αλειφατικές πολουρεθάνες μακράς αλυσίδας

Οι πολουρεθάνες βρίσκουν ευρέως εφαρμογή τόσο στη βιοϊατρική και στη συσκευασία τροφίμων λόγω της πιθανής ικανότητας αποικοδόμησης και των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους. Φέρουν ημικρυσταλλική δομή και τα σημεία τήξεως μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των μεθυλίων κατά μήκος της αλυσίδας μεταξύ των ομάδων ουρεθάνης. Μια πράσινη προσέγγιση για την παρασκευή πολουρεθανών αποτελεί αυτή με βάση το ελαϊκό και το ενδεκυλενικό οξύ. Υπάρχουν πολλές άλλες προσεγγίσεις παρασκευής πολουρεθανών. Στη συνέχεια αναφέρονται μερικά ενδεικτικά παραδείγματα όπως η αντίδραση κυκλοανθρακικού με αμίνη, η καταλυόμενη από βάση αναδιάταξη Lossen και πολυσυμπύκνωση δικαρβαμιδικών διμεθυλεστέρων και διολών (30).

2.5 Πολυμερικά μίγματα

2.5.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα πολυμερικά μίγματα (blends) ορίζονται ως τα υλικά που προέρχονται από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων πολυμερών μεταξύ των οποίων δεν υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί, αλλά μόνο διαμοριακές δυνάμεις (31,32) .

Τα πλεονεκτήματα που πηγάζουν από την μελέτη και παραγωγή τους είναι πως αξιοποιούνται στο έπακρο οι αρχικές ιδιότητες των συστατικών και μπορούν ακόμη και να βελτιωθούν λόγω φαινομένων συνέργειας και πως δημιουργούνται υλικά με τη δυνατότητα συνδυασμού των ιδιοτήτων των αρχικών πολυμερών για τη δημιουργία υλικών «κατά παραγγελία» (tailormade). Η μέθοδος ανάμιξης πολυμερών είναι μια εύκολη και ταχεία διαδικασία παρασκευής των πολυμερικών μιγμάτων που φέρει μικρό κόστος για την

παραγωγική μονάδα, όταν αυτό συγκρίνεται με το κόστος παρασκευής ανάλογων υλικών με τη συνθετική μέθοδο (33).

Οι ιδιότητες που θα φέρει το τελικό υλικό εξαρτώνται από τα επιμέρους συστατικά και την μεταξύ τους κατά βάρος αναλογία, την διεπιφανειακή προσκόλληση, η οποία σχετίζεται με τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών των πολυμερών και τη μορφολογία των φάσεων. Η μορφολογία δείχνει τον τρόπο διασποράς των δύο φάσεων κατά την ανάμιξη και εξαρτάται από την σύσταση και τις παραμέτρους ανάμιξης (χρόνος, είδος αναμίκτη, θερμοκρασία). Το πολυμερές σε περίσσεια σχηματίζει την μήτρα στην οποία διασπείρεται με τη μορφή σφαιρών το πολυμερές σε έλλειμα. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του πολυμερούς σε έλλειμα, θα αυξάνεται ο όγκος των σφαιρών και θα δημιουργούνται μεγάλες και ακανόνιστες φάσεις των δύο πολυμερών, ώσπου θα κυριαρχήσει αυτό που ήταν αρχικά σε έλλειμα και θα αναστραφούν οι ρόλοι (33).

2.5.2 Κατηγοριοποίηση πολυμερικών μιγμάτων

Η κατηγοριοποίηση των πολυμερικών μιγμάτων μπορεί να γίνει μέσω των φάσεων που προκύπτουν. Συγκεκριμένα:

- Πλήρως αναμίξιμα (miscible) ονομάζονται τα πολυμερικά μίγματα στα οποία εντοπίζεται μία μόνο φάση μετά την ανάμιξη και διακρίνονται σε ομοιογενή και ετερογενή. Ομοιογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη ίδιων πολυμερών αλλά με διαφορετικά χαρακτηριστικά π.χ. μοριακά βάρη. Ετερογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη δύο διαφορετικών πολυμερών.
- Μερικώς αναμίξιμα (partly miscible) ονομάζονται τα μίγματα που εμφανίζουν περιορισμένη αναμιξιμότητα στη διεπιφάνεια των δύο συστατικών. Παρατηρείται ένα στρώμα μεταξύ των φάσεων με χαρακτηριστικά που διαφέρουν από εκείνα της κύριας μάζας του μίγματος.
- Μη αναμίξιμα (immiscible) ονομάζονται τα μίγματα στα οποία εντοπίζεται πλήρης διαχωρισμός των πολυμερών. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζει τη μήτρα, ενώ αυτό που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά. Το μέγεθος των σωματιδίων που βρίσκονται σε διασπορά εξαρτάται από τη χημική συνάφεια των δύο πολυμερών, αλλά και τη διεπιφανειακή τάση (31).

Η δυνατότητα ανάμιξης των πολυμερών καθορίζεται κυρίως από τη χημική τους δομή, τη σύσταση, το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού και κάποιες φορές, από τις συνθήκες παραγωγής των μιγμάτων. Τα μη αναμίξιμα πολυμερή διακρίνονται σε συμβατά (compatible) και μη συμβατά (incompatible) με βάση τη μορφολογία τους, αλλά κυρίως με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στα συμβατά πολυμερή διακρίνονται δύο χωριστές φάσεις, ωστόσο έχουν καλή διεπιφανειακή πρόσφυση και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Τα περισσότερα από τα μη αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως μη συμβατά μεταξύ τους, αφού δεν έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιου προϊόντος. Η διεπιφανειακή πρόσφυση δεν επαρκεί για να διασφαλιστεί η μεταφορά τάσεων από τη μία φάση στην άλλη και έτσι, όταν αναπτυχθεί ρωγμή, θα ακολουθεί τη γραμμή ελάχιστης αντίστασης κατά μήκος της διεπιφάνειας (31).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να γίνει διάκριση ανάμεσα στα συμβατά και στα αναμίξιμα μίγματα. Ο όρος συμβατότητα (compatibility) χρησιμοποιείται για να εκφράσει τις μακροσκοπικά παρατηρούμενες μηχανικές ιδιότητες, κατά πόσο δηλαδή το μίγμα που μπορεί να προκύψει από την ανάμιξη δυο συστατικών έχει καλές μηχανικές ιδιότητες και μπορεί να βρει ενδιαφέρουσες τεχνολογικές εφαρμογές. Ο όρος αναμιξιμότητα (miscibility) είναι μια θερμοδυναμική έννοια η οποία χρησιμοποιείται για να εκφράσει την κλίμακα διασποράς των αναμιγνυόμενων φάσεων, κατά πόσο δηλαδή το προκύπτον μίγμα είναι ομογενές. Οι κυριότερες προσπάθειες κατά τη μελέτη της αναμιξιμότητας των πολυμερών επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στη λήψη ομογενών μιγμάτων, χωρίς να αποκλείονται και οι περιπτώσεις με επιθυμητή την ύπαρξη διαφορετικών φάσεων λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν αυτές (33).

2.5.3 Παράμετροι μελέτης της αναμιξιμότητας

2.5.3.1 Θερμοδυναμική της ανάμιξης

Ο κύριος παράγοντας ο οποίος καθορίζει την αναμιξιμότητα δύο πολυμερών είναι η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης ΔG_m . Παρόλο που ο εντροπικός παράγοντας για μικρού μοριακού βάρους ενώσεις είναι αρκετά υψηλός και διασφαλίζει την ανάμιξη, στην περίπτωση των μακρομορίων η εντροπία ανάμιξης είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα ο ενθαλπικός όρος να καθορίζει το αν τελικά θα υπάρχει ή όχι ανάμιξη. Η ανάμιξη τότε στηρίζεται στην ανάπτυξη ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δυο συστατικών (δεσμοί

υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου κ.ά.) οι οποίες οδηγούν σε μείωση της ενθαλπίας ανάμιξης.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad \text{Εξίσωση 1}$$

όπου, H είναι η ενθαλπία, S η εντροπία και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για την επίτευξη της αυθόρμητης ανάμιξης η τιμή της ΔG_m πρέπει να είναι αρνητική, να ισχύει δηλαδή:

$$(\Delta H_m - T \cdot \Delta S_m) < 0$$

Αυτό σημαίνει ότι αυθόρμητη ανάμιξη είναι μόνο η εξώθερμη ($\Delta H_m < 0$), ενώ στην περίπτωση των ενδόθερμων οδηγούμαστε σε ανάμιξη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η εξίσωση αποτελεί ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη για τη διασφάλιση της ανάμιξης, αφού γενικά η σταθερότητα ενός μίγματος εξασφαλίζεται από την θετική τιμή της δεύτερης παραγώγου της ΔG_m στην εξεταζόμενη περιοχή σύστασης (34).

2.5.3.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Τα πολυμερή, κάτω από το σημείο τήξεως τους, παρουσιάζουν δύο φυσικές καταστάσεις: οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν ακίνητες (κατάσταση) και μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία, ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική κατάσταση). Η θερμοκρασία κατά την οποία ένα πολυμερές περνά από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature, T_g) το δε φαινόμενο υαλώδους μετάβαση. Η θερμοκρασία υαλώδους (glass transition) είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη μελέτη της αναμιξιμότητας στα μίγματα των πολυμερών. Τα μη αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν διαχωρισμό σε φάσεις, σε αντίθεση με τα πλήρως αναμίξιμα. Η εύρεση της τιμής της T_g δίνει πληροφορίες για την κατάσταση του μίγματος. Ισχυρός διαχωρισμός των φάσεων συνεπάγεται δύο T_g κοντά στην περιοχή των T_g των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Μελέτες έχουν γίνει και σχετικά με την τιμή του εύρους που εμφανίζει η T_g στα πολυμερικά μίγματα, στα οποία εμφανίζεται μία και διευρυμένη T_g . Έτσι, έχει βρεθεί ότι ενώ στα καθαρά συστατικά η T_g παρουσιάζει εύρος μέχρι και 6°C, για τα μίγματα που θεωρούνται αναμίξιμα το εύρος φτάνει τους 10°C, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 32°C δηλώνουν ότι το μίγμα πλησιάζει το διαχωρισμό.

Τα αναμίξιμα μίγματα και γενικότερα τα μονοφασικά συστήματα εμφανίζουν μια T_g . Η τιμή της μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση των Gordon –Taylor:

$$T_g = w_1 T_{g1} + k w_2 T_g + q w_1 w_2 \quad \text{Εξίσωση 2}$$

ή από την εξίσωση του Fox που αναπτύχθηκε για τυχαία συμπολυμερή:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

όπου T_{gA} , T_{gB} οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών –συστατικών A και B και W_A , W_B το κ.β. ποσοστό των συστατικών A και B του μίγματος. Τέλος, τα μερικώς αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν δύο T_g ελαφρώς μετατοπισμένες σε σχέση με αυτές των καθαρών συστατικών που τα αποτελούν (20)

2.5.3.3 Θερμοκρασία τήξης

Ως θερμοκρασία τήξεως (melting point, T_m) ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης τήξη των κρυστάλλων ενός πολυμερούς. Η τήξη των κρυστάλλων θεωρείται μια πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μετάπτωση και πραγματοποιείται σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών εφόσον όλοι οι κρύσταλλοι του πολυμερούς δεν έχουν το ίδιο μέγεθος. Η τήξη ορίζεται λοιπόν σαν τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφή.

Όταν δύο πολυμερή είναι αναμίξιμα, έχει παρατηρηθεί μείωση της θερμοκρασίας τήξης του κρυσταλλικού συστατικού στο μίγμα, η οποία οφείλεται στη μεταβολή της εντροπίας ανάμιξης και στην ενεργειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των πολυμερικών συστατικών. Η σχέση που συνδέει τη θερμοκρασία τήξης, σε συνθήκες ισορροπίας, με την παράμετρο αλληλεπίδρασης εκφράζεται από την εξίσωση των Flory-Huggins

$$\frac{1}{T_{m(blend)}^o} - \frac{1}{T_{m(pure)}^o} = \frac{-R}{\Delta H^o} \frac{V_2}{V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad \text{Εξίσωση 4}$$

όπου, $T_{m(pure)}^o$ και $T_{m(blend)}^o$ είναι οι θερμοκρασίες τήξεως των κρυστάλλων του καθαρού συστατικού και του ίδιου συστατικού στο μίγμα αντίστοιχα, V_i είναι ο γραμμομοριακός όγκος της δομικής μονάδας του πολυμερούς i , ΔH^o είναι η ενθαλπία τήξης του τέλει κρυστάλλου του κρυσταλλικού πολυμερούς, ϕ_1 είναι το κλάσμα όγκου του άμορφου

συστατικού και χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερών 1 (άμορφο) και 2 (κρυσταλλικό). Είναι επίσης φανερό ότι όταν οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης της κρυσταλλικής φάσης στο μίγμα είναι μικρότερες από αυτές της θερμοκρασίας τήξης του καθαρού κρυσταλλικού υλικού ($T_{m(blend)}^o < T_{m(pure)}^o$) αυτό έχει ως αποτέλεσμα αρνητική παράμετρο αλληλεπίδρασης το οποίο δηλώνει αναμιξιμότητα για το σύστημα.

Η εφαρμογή της εξίσωσης αυτής γίνεται με την παραδοχή της ανεξαρτησίας της θερμοκρασίας από τη σύσταση του μίγματος, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σε αυτά, αλλά παρουσιάζει απόκλιση για τα μίγματα που παρουσιάζουν εξάρτηση της T_m από το κλάσμα βάρους των κρυσταλλικών συστατικών στο μίγμα (33).

Κεφάλαιο 3^ο Βιοδιωλιστήρια

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, η επιστημονική κοινότητα επιθυμώντας να καταπολεμήσει ή έστω να μετριάσει τα προβλήματα που πλήγουν την καθημερινότητα αλλά και τις επιπτώσεις τους, έχει οδηγηθεί στην αναζήτηση νέων δρόμων τόσο ως προς την διαχείριση των απορριμμάτων αλλά και τον σχεδιασμό νέων φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων, δηλαδή έχει στρέψει το βλέμμα της στην βιώσιμη ανάπτυξη. Ο νέος αυτός τρόπος σκέψης όπως έχει ήδη αναλυθεί παραπάνω στηρίζει την παραγωγή αγαθών στην χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών καθώς και σε τεχνολογίες που δεν βλάπτουν το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία. Επίσης, προωθεί την ανακύκλωση ή βιοαποικοδόμηση των υλικών μετά το πέρας της χρήσης του, σε προϊόντα αβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ώστε να μην βλάπτουν την υγεία των ατόμων, αλλά και να αποφεύγονται δυσμενείς συνέπειες στο περιβάλλον από την συσσώρευση απορριμμάτων (18).

Σύμμαχος αυτής της ανάπτυξης αποτελεί η εκμετάλλευση της βιομάζας για τρεις λόγους: πρώτον, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς της και της γρήγορης αναπλήρωσής της, δεύτερον, εξαιτίας της μεγάλης ποικιλομορφίας στην σύνθεσή της και τρίτον, λόγω της δυνατότητας παραγωγής ενώσεων πλατφόρμας (35). Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων ή υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοπονία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας. Επίσης, περιλαμβάνει και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Ουσιαστικά, η βιομάζα αποτελεί την ύλη που έχει άμεση ή έμμεση βιολογική (οργανική) προέλευση. Η οικονομική αξία της βιομάζας καθορίζεται από τα έσοδα από τα διάφορα προϊόντα στην αγορά και το κόστος παραγωγής τους (π.χ. κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας). Στις περισσότερες περιπτώσεις τα προϊόντα με σχετικά υψηλή αγοραία αξία συνδέονται με υψηλό κόστος παραγωγής και αντίστροφα. Επιπλέον, το μέγεθος της ζήτησης είναι επίσης σημαντικό για τον καθορισμό της οικονομικής αξίας της βιομάζας, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις, προϊόντα με υψηλή αγοραία αξία έχουν σχετικά μικρή ζήτηση (π.χ. ειδικές χημικές ουσίες) και αντίστροφα (36).

Ένας από τους πιο πολλά υποσχόμενους τρόπους εκμετάλλευσης της βιομάζας, αποτελεί ο βιοδιωλισμός, ο οποίος κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος, λόγω της ικανότητάς τους για παροχή βιοχημικών σε ανταγωνιστικές τιμές (36), καθιερώνοντας μια βιώσιμη κυκλική οικονομία που στηρίζεται στην ανάκτηση, την επαναχρησιμοποίηση και την επανεπεξεργασία των πόρων της (37). Η βιώσιμη αυτή κυκλική οικονομία χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα, μειωμένη εξάρτηση και αξιοποίηση δευτερευόντων προϊόντων και αποβλήτων από πολυάριθμες πηγές (38).

3.2 Το βιοδιωλιστήριο

Το IEA (international energy agency) Bioenergy Task 42 ορίζει το βιοδιωλιστήριο ως η βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας προς ένα φάσμα εμπορεύσιμων προϊόντων και ενέργειας (39) Το βιοδιωλιστήριο δεν είναι μια εντελώς νέα ιδέα. Πολλές από τις παραδοσιακές τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας όπως η βιομηχανία ζάχαρης, αμύλου και χαρτοπολτού και χαρτιού μπορούν να θεωρηθούν (εν μέρει) βιοδιωλιστήρια (36). Ο σκοπός του βιοδιωλιστηρίου είναι η παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, που προέρχονται από μικρής αξίας πρώτη ύλη, όπως βιομάζα από τη δασοκομία, τη γεωργία, την υδατοκαλλιέργεια και υπολείμματα από τη βιομηχανία και τα νοικοκυριά, συμπεριλαμβανομένου του ξύλου, των γεωργικών καλλιεργειών, των οργανικών υπολειμμάτων (τόσο φυτικής όσο και ζωικής προέλευσης), υπολείμματα δασών και υδρόβια βιομάζα (φύκια) για να παράγει ένα φάσμα εμπορεύσιμων προϊόντων και ενέργειας (36). Ένα βιοδιωλιστήριο μπορεί να παράγει σε μικρές ποσότητες ένα ή και περισσότερα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και, παράλληλα, μεγαλύτερες ποσότητες προϊόντων χαμηλότερης αξίας, όπως είναι, π.χ., καύσιμα κίνησης, ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα. Τα υψηλής αξίας προϊόντα εξασφαλίζουν την κερδοφορία του βιοδιωλιστηρίου, τα παραγόμενα καύσιμα βοηθούν στην κάλυψη των εθνικών αναγκών σε ενέργεια και η παραγωγή ενέργειας μειώνει το κόστος λειτουργίας και περιορίζει πολύ τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (18). Επομένως, η χρήση του βιοδιωλιστηρίου όχι μόνο υποστηρίζει την σχέση περιβάλλοντος-ενέργειας αλλά θωρακίζει και το οικοσύστημα, μετριάζοντας το αποτύπωμα άνθρακα (37).

3.3 Οι τέσσερις γενιές του βιοδυλιστηρίου

Το βιοδυλιστήριο γνώρισε τέσσερις γενιές ανάπτυξης. Η πρώτη γενιά βιοδυλιστηρίων χρησιμοποιούσε ενιαία πρώτη ύλη και τεχνολογία για την παραγωγή περιορισμένου αριθμού προϊόντων. Οι πρώτες ύλες αποτελούνταν κυρίως από σπαρτά με υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα, σπαρτά αραβοσίτου ή άχυρο σίτου. Παρόλο που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων, απαιτείται μεγάλη ποσότητα δημητριακών με πιθανή συνέπεια την αύξηση των τιμών των τροφίμων. Η δεύτερη γενιά βιοδυλιστηρίων χρησιμοποιούσε επίσης μια ενιαία πρώτη ύλη και τεχνολογία, αλλά είχε την ικανότητα παραγωγής μεγαλύτερου αριθμού προϊόντων. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε πέραν των δημητριακών και λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Η τρίτη γενιά βιοδυλιστηρίων έφερε μεγάλη βελτίωση σε σύγκριση με τις άλλες δύο προηγούμενες γενιές, καθώς διαφορετικά προϊόντα μπορούσαν να παραχθούν από διάφορες πρώτες ύλες και τεχνολογίες για να ικανοποιηθούν οι ευέλικτες απαιτήσεις της αγοράς. Παρόλο που σαν γενιά έκανε χρήση όλων των συστατικών της πρώτης ύλης, υπήρξε πρόβλημα τόσο οικονομικής, όσο και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας. Ακόμη, ένας από τους κύριους στόχους της γενιάς αποτέλεσε η αύξηση της οικονομικής αξίας που σχετίζεται με την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τα βιοδυλιστήρια τέταρτης γενιάς αναπτύχθηκαν με βάση αυτά της τρίτης και επικεντρώνονται στην επίτευξη μεγάλης κλίμακας καλλιέργειας μικροφυκών με χαμηλότερο οικονομικό κόστος και μεγαλύτερο περιβαλλοντικό όφελος (40).

3.4 Κατηγορίες πρώτων υλών βιοδυλιστηρίων

Όλα τα είδη απορριμμάτων, είτε σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες βιοδυλιστηρίων για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών μέσω μιας ποικιλίας διεργασιών. Μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων γεωργικών καλλιεργειών και των υπολειμμάτων τους, βιομηχανικά υπολείμματα, αστικά απόβλητα, υδρόβιοι οργανισμοί, υπολείμματα ξυλείας, βότανα και κοπριά, έχει χρησιμοποιηθεί στα βιοδυλιστήρια (40).

Όπως είναι γνωστό, τα γεωργικά, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα απορρίπτονται τυπικά σε χώρους υγειονομικής ταφής, που όχι μόνο καταναλώνουν μεγάλο μέρος γης, αλλά προκαλούν και μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση τέτοιων αποβλήτων. Η

χρήση αυτών των τριών κορυφαίων πρώτων υλών για την παραγωγή καυσίμων ή άλλων προϊόντων υψηλής αξίας έχει μεγάλα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Ωστόσο, η σταθερή διαθεσιμότητα αυτών των πρώτων υλών είναι σημαντική πρόκληση (40). Στη συνέχεια παρατίθενται οι κατηγορίες πρώτων υλών των βιοδιυλιστηρίων:

3.4.1 Γεωργικές καλλιέργειες και υπολείμματα.

Μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 51–84% σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα αλλά και την κατάληψη της γης. Ωστόσο, υπάρχουν προβληματισμοί σχετικά με το ότι επειδή αποτελούν τροφή τόσο για τα ζώα όσο και για τους ανθρώπους, η υπερβολική τους χρήση στα βιοδιυλιστήρια μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των τιμών αλλά και σε ελλείψεις τροφίμων.

3.4.2 Βιομηχανικά απόβλητα.

Γενικά έχουν θετικά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, όμως στην περίπτωση που το εργοστάσιο του βιοδιυλιστηρίου είναι μακριά από μια βιομηχανική μονάδα, το επιπρόσθετο κόστος μεταφοράς πρέπει να ληφθεί υπόψιν.

3.4.3 Αστικά απόβλητα.

Κύρια πρόκληση που αντιμετωπίζεται στην χρήση των αστικών απορριμμάτων ως πρώτη ύλη βιοδιυλιστηρίου, είναι η αποτελεσματική συλλογή τους. Μέχρι να αντιμετωπισθεί αυτό, δεν μπορούμε να σκεφτόμαστε την εκβιομηχανοποίηση των διεργασιών.

3.4.4 Υπολείμματα ξυλείας και βότανα.

Η χρήση υπολειμμάτων ξυλείας για παραγωγή θερμότητας μπορεί να βελτιώσει την απόδοση από 44% σε 72% σε σύγκριση με την παραδοσιακή παραγωγή με φυσικό αέριο. Επιπλέον, το γρασίδι και το άχυρο έχουν καλύτερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν δεν υπάρχει ανταγωνισμός με τον τομέα της σίτισής. των ζωοτροφών.

3.4.5 Υδρόβιοι οργανισμοί.

Τα μικροφύκη αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη ανανεώσιμης βιομάζας για τα βιοδιυλιστήρια, με την ποιότητα των βιοελαίων που εξάγονται να είναι καλύτερη από αυτή των βιοελαίων από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Τα μικροφύκη μπορούν να χρησιμοποιήσουν το CO₂ του αέρα για να παράγουν βιοπροϊόντα, με ικανότητα δέσμευσης 10-50 φορές μεγαλύτερη από τα χερσαία φυτά. Το CO₂ που δεσμεύουν μέσω της φωτοσύνθεσης μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο, αιθανόλη, λίπασμα, προϊόντα υψηλής αξίας, χρωστικές ουσίες και βιοχημικά (40).

3.5 Διεργασίες βιοδιυλιστηρίου

Τα βιοδιυλιστήρια χρησιμοποιούν ένα ευρύ φάσμα διεργασιών τόσο για την προκατεργασία, τη χημική και τη βιολογική μετατροπή (40) . Η επιλογή των κατάλληλων τεχνολογιών εξαρτάται από το είδος των αποβλήτων, το κεφάλαιο και το λειτουργικό κόστος, την απόδοση, τη διαθεσιμότητα ειδικευμένου εργατικού δυναμικού και τη γεωγραφική θέση των εγκαταστάσεων. Κριτήρια επιλογής των κατάλληλων διεργασιών που έχουν προταθεί:

- Η σύσταση των αποβλήτων και ο βιοχημικός χαρακτηρισμός τους
- Τα ποσά παραγωγής απορριμμάτων
- Το ενεργειακό περιεχόμενο για κάθε τύπο αποβλήτων
- Τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί κάθε τεχνολογίας βιοδιυλιστηρίου για το κάθε σύστημα
- Τα τεχνικά και οικονομικά οφέλη κάθε τεχνολογίας βιοδιυλιστηρίου για το συγκεκριμένο σύστημα.
- Η αξιολόγηση του βιοδιυλιστηρίου σε τεχνολογικό, οικονομικό και περιβαλλοντικό επίπεδο .

3.5.1 Διεργασίες προεπεξεργασίας

Η προεπεξεργασία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βήματα κατά την επεξεργασία της πρώτης ύλης καθώς μειώνει το μέγεθός της, βελτιώνει την απόδοση των μετέπειτα διεργασιών, μειώνει την παραγωγή υποπροϊόντων, εξοικονομεί ενέργεια και μειώνει τις εκπομπές. Οι διεργασίες προεπεξεργασίας έχουν κατηγοριοποιηθεί σε φυσικές

(μηχανικός θρυμματισμός και πυρόλυση), φυσικοχημικές (έκρηξη ατμού, ινών αμμωνίας και CO₂), χημικές (οζονόλυση, όξινη και αλκαλική υδρόλυση και επεξεργασία οργανικών διαλυτών), βιολογικές (ενζυματική υδρόλυση) και ηλεκτρικές (εφαρμογή παλμικού ηλεκτρικού πεδίου) ή συνδυασμό αυτών (40) :

(1) Φυσικές διεργασίες προεπεξεργασίας.

Οι πρώτες ύλες θρυμματίζονται με τεμαχισμό και άλεση ώστε να μειωθεί το μέγεθός τους, καθώς αυτό μαζί με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους θα καθορίσουν την ποιότητα των προϊόντων και την απόδοση των μετασχηματισμών.

(2) Χημικές και φυσικοχημικές διεργασίες προεπεξεργασίας.

Παρόλο που οι διεργασίες είναι αποτελεσματικές, εντοπίζονται προκλήσεις όσον αφορά την οικονομική τους αποδοτικότητα αλλά και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις. Η όξινη και αλκαλική υδρόλυση χρησιμοποιούνται συνήθως στο βιοδιυλιστήριο ως διεργασίες προεπεξεργασίας, καθώς το οξύ ή η βάση ενισχύουν τον ρυθμό αντίδρασης, όμως έχουν χαμηλή απόδοση, υψηλό κόστος και αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Κατά την όξινη υδρόλυση, έχουμε επεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με συμπυκνωμένα ή αραιά οξέα. Η βιομάζα είναι συνήθως αλεσμένη και αποξηραμένη εκ των προτέρων ώστε να διατηρηθεί η υψηλή ταχύτητα αντίδρασης. Ωστόσο, τα συμπυκνωμένα οξέα έχουν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω των τοξικών και διαβρωτικών τους ιδιοτήτων και είναι δύσκολο να ανακτηθούν μετά τη διαδικασία της υδρόλυσης για μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

(3) Βιολογικές διεργασίες προεπεξεργασίας.

Η ενζυματική υδρόλυση είναι περιβαλλοντικά και οικονομικά καλύτερη σε σύγκριση με την όξινη και την αλκαλική υδρόλυση. Ο αργός ρυθμός υδρόλυσης είναι το σημαντικότερο μειονέκτημα της διαδικασίας, καθώς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως διαθέσιμη επιφάνεια, κρυσταλλικότητα κυτταρίνης, πολυμερισμός, περιεκτικότητα σε λιγνίνη και συνέργεια ενζύμων. Ωστόσο, η εκτεταμένη κατανάλωση ενέργειας και η χρήση οργανικών διαλυτών προκαλεί έμμεσα σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (40).

3.5.2 Διεργασίες χημικής μετατροπής

Η χημική μετατροπή είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία στα βιοδιωλιστήρια και περιλαμβάνει διεργασίες όπως η πυρόλυση, η υγροποίηση, η αεριοποίηση, η αποτέφρωση, η καύση, η υδροθερμική ενανθράκωση με πολτοποίησή (HTC), η εξουδετέρωση, ο πολυμερισμός, η μετεστεροποίηση και η οξείδωση (40).

3.5.3 Διεργασίες βιολογικής μετατροπής

Η βιολογική μετατροπή περιλαμβάνει διεργασίες όπως αναερόβια χώνευση(AD), ζύμωση, κομποστοποίηση, φωτοσυνθετικές μικροβιακές κυψέλες καυσίμου, μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κυτταρικά συστήματα και βιοηλεκτροχημικά συστήματα (40).

3.6 Κατηγοριοποίηση βιοδιωλιστηρίων

Πριν το 2008, όπου το Task 42 του IEA Bioenergy πρότεινε ένα πιο ολοκληρωμένο σύστημα κατηγοριοποίησης των διαφόρων βιοδιωλιστηρίων, υπήρχαν διάφορα κριτήρια που λαμβανόταν υπόψιν. Ενδεικτικά:

- Με βάση την κατάσταση των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών: συμβατικά - προηγμένα βιοδιωλιστήρια και βιοδιωλιστήρια πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς.
- Με βάση τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται: βιοδιωλιστήρια ολόκληρων καλλιεργειών (WCBRs), ελαιοχημικά βιοδιωλιστήρια, βιοδιωλιστήρια λιγνοκυτταρικής πρώτης ύλης, πράσινα και θαλάσσια βιοδιωλιστήρια.
- Με βάση των ενδιάμεσων προϊόντων: βιοδιωλιστήρια πλατφόρμας αερίου σύνθεσης ή σακχάρων.
- Με βάση τις διεργασίες μετατροπής που εφαρμόζονται: θερμοχημικά, βιοχημικά βιοδιωλιστήρια, βιοδιωλιστήρια δύο πλατφόρμων (36).

Το νέο σύστημα βασίζεται στην πλήρη απεικόνιση της αλυσίδας που ξεκινά από την βιομάζα και καταλήγει στα τελικά προϊόντα. Η ταξινόμηση προσεγγίζεται μέσω τεσσάρων χαρακτηριστικών, των πλατφόρμων, των προϊόντων, των πρώτων υλών και των διαδικασιών μετατροπής (36).

Οι πλατφόρμες (π.χ. C₅/C₆ σάκχαρα, αέριο σύνθεσης, βιοαέριο) μπορούν είτε να δράσουν ως ενδιάμεσα και να συνδέσουν διαφορετικά βιοδιωλιστήρια, είτε ως τελικά

προϊόντα, ο αριθμός των οποίων υποδεικνύει και την πολυπλοκότητα του συστήματος. Τα προϊόντα των βιοδυλιστηρίων διακρίνονται σε δύο κύριες ομάδες, την ενέργεια (π.χ. βιοαιθανόλη, βιοντίζελ, συνθετικά βιοκαύσιμα) και τα προϊόντα (π.χ. χημικά, υλικά, τρόφιμα και ζωοτροφές), ενώ οι πρώτες ύλες σε «καλλιέργειες ενέργειας» από τη γεωργία (π.χ. καλλιέργειες αμύλου, δασοκομία μικρής περιόδου) και σε «υπολείμματα βιομάζας» από τη γεωργία, τη δασοκομία, το εμπόριο και τη βιομηχανία (π.χ. άχυρο, φλοιός, ροκανίδια, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ρεύματα αποβλήτων από την επεξεργασία βιομάζας) (36).

Η ταξινόμηση με βάση τις διεργασίες μετατροπής στηρίχθηκε στη διάκριση των διεργασιών σε τέσσερις κύριες ομάδες. Συγκεκριμένα, στις βιοχημικές, όπως ζύμωση, ενζυματική μετατροπή, τις θερμοχημικές, όπως αεριοποίηση, πυρόλυση, τις χημικές, όπως όξινη υδρόλυση, σύνθεση, εστεροποίηση και τις μηχανικές διεργασίες, όπως κλασμάτωση, συμπίεση. Έτσι, τα συστήματα βιοδυλιστηρίων ταξινομούνται με παράθεση και των τεσσάρων βασικών στοιχείων, δηλαδή των εμπλεκόμενων πλατφορμών, των προϊόντων, των πρώτων υλών και των διαδικασιών (στις περιπτώσεις που απαιτείται). Ενδεικτικά παραδείγματα αποτελούν:

- Βιοδυλιστήριο λαδιού που χρησιμοποιεί ελαιούχους σπόρους για βιοντίζελ, γλυκερίνη και ζωοτροφές και
- Βιοδυλιστήριο πλατφόρμας σακχάρων C₆ για βιοαιθανόλη και ζωοτροφές από καλλιέργειες αμύλου (36).

3.6.1 Συμβατικά βιοδυλιστήρια

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο βιοδυλισμός δεν είναι μια πρωτότυπη ιδέα. Αρκεί να σκεφτεί κανείς την παραγωγή φυτικών ελαίων, μύρας και κρασιού που λαμβάνει χώρα εδώ και χιλιάδες χρόνια. Όμως, ο βιομηχανικός βιοδυλισμός ξεκίνησε με την εισαγωγή των μηχανών ατμού στην παραγωγή χαρτιού τον 19^ο αι. μ.Χ. Ωστόσο, οι περισσότερες καινοτομίες σχετίζονται με τις εξελίξεις στην παραγωγή τροφίμων: κρυσταλλική ζάχαρη, άμυλο πατάτας (αρχές και μέσα του δέκατου ένατου αιώνα), άμυλο από σιτάρι και καλαμπόκι (αρχές του εικοστού αιώνα) και, πρόσφατα, σογιέλαιο, πρωτεΐνες και βιταμίνες. Ενδεικτικά, θα αναφερθούμε στη βιομηχανική παραγωγή αμύλου πατάτας, που πυροδοτήθηκε από τις πρωτοβουλίες του Ολλανδού επιχειρηματία Scholten, το 1839. Η διαθεσιμότητα καθαρού νερού, η πλούσια γεωργική γη και οι φθηνές μεταφορές μέσω καναλιών, διευκόλυναν την ανάπτυξη ενός τέτοιου εργοστασίου, δίνοντας την δυνατότητα

κιάλας στον Scholten να ανοίξει αντίστοιχες δομές σε πάνω από 50 ολλανδικές, γερμανικές και πολωνικές αγροτικές περιοχές. Παράλληλα με το άμυλο, παρήγαγαν μια μεγάλη γκάμα προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των θερμοπλαστικών βιοπολυμερών με βάση το άμυλο. Η μετέπειτα ενοποίηση σε μεγαλύτερα εργοστάσια διευκόλυνε την ανάπτυξη συμπροϊόντων, όπως πρωτεΐνη υψηλής αξίας για ανθρώπινη κατανάλωση και χρήση σε καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Οι ίνες πατάτας που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για ζωοτροφές, χρησιμοποιούταν τώρα και ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τροφίμων υψηλότερης αξίας, ενώ η αιθανόλη από τη ζύμωση του αμύλου πέρα από την παρασκευή βότκας, αναμιγνύονταν έως και 25% με τα καύσιμα μεταφοράς μέχρι την δεκαετία του 1950 (36).

3.6.2 Προηγμένα βιοδιυλιστήρια

3.6.2.1 Βιοδιυλιστήριο ολοκλήρωσης

Σε ένα WCBR, τα κλάσματα σιτηρών και αχύρου υποβάλλονται σε μία σειρά διεργασιών, «ξηρή» ή «υγρή» άλεση, ζύμωση και απόσταξη κόκκων (σιτάρι, σίκαλη ή καλαμπόκι), με στόχο την παραλαβή των τελικών προϊόντων. Η υγρή άλεση περιλαμβάνει μούλιασμα των κόκκων με νερό και προσθήκη διοξειδίου του θείου που ακολουθείται από άλεση. Χρησιμοποιεί γνωστές διεργασίες και επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό αμύλου, κυτταρίνης, λαδιού και πρωτεϊνών. Η στεγνή άλεση χρησιμοποιείται για δημητριακά ολικής αλέσεως (συμπεριλαμβανομένων φύτρων και πίτουρου). Μετά το άλεσμα, ο πολτός αναμειγνύεται με νερό και υποβάλλεται σε επεξεργασία με υγροποιητικά ένζυμα προς διάσπαση του αμύλου. Το στάδιο της ζύμωσης μπορεί να παραληφθεί στην περίπτωση ταυτόχρονης προσθήκης ενζύμων σακχαροποίησης και ζυμών στον ζυμωτήρα. Μετά τη ζύμωση, ο πολτός (που ονομάζεται μύρα) υποβάλλεται σε απόσταξη πολλαπλών στηλών ακολουθούμενη από συμπύκνωση, καθαρισμό και αφυδάτωση της αλκοόλης. Το απόσταγμα στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή «αποξηραμένων κόκκων απόσταξης με διαλυτές ουσίες» (DDGS), που θα χρησιμοποιηθούν ως τροφή για βοοειδή (36).

3.6.2.2 Ελαιοχημικό βιοδιυλιστήριο

Ένα ελαιοχημικό βιοδιυλιστήριο αποτελεί ειδικό παράδειγμα ενός WCBR το οποίο συνδυάζει την παραγωγή βιοντίζελ και υψηλής αξίας προϊόντων με βάση φυτικά έλαια. Χρησιμοποιεί λιπαρά οξέα, εστέρες και γλυκερίνη από ελαιώδεις καλλιέργειες για την

παραγωγή προϊόντων πλατφόρμας. Μακροπρόθεσμα, ο ελαιοχημικός βιοδιυλισμός μπορεί να παράγει ανανεώσιμες πρώτες ύλες για τα συμβατικά διυλιστήρια. Επομένως, η επιτυχία ενός τέτοιου βιοδιυλιστηρίου θα εξαρτηθεί και από την ικανότητα ενσωμάτωσή του στα συμβατικά διυλιστήρια (36).

3.6.2.3 Βιοδιυλιστήριο λιγνοκυτταρίνης

Το βιοδιυλιστήριο λιγνοκυτταρίνης περιλαμβάνει δύλιση της λιγνοκυτταρικής βιομάζας (ξύλο, άχυρο, κ.λπ.) σε ενδιάμεσες εκροές (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη) που μέσω επεξεργασίας θα δώσουν ένα φάσμα προϊόντων και βιοενέργειας. Η βιομάζα σε αυτού του είδους βιοδιυλιστηρίων υφίσταται όξινη και αλκαλική επεξεργασία, ώστε να απελευθερωθεί η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, με την πρώτη να μετατρέπεται περαιτέρω με ενζυματική υδρόλυση σε γλυκόζη, μαννόζη (C₆) και ξυλόζη (C₅) (πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων) (36).

Η λιγνοκυτταρική βιομάζα θεωρείται πως θα αποτελέσει την σημαντικότερη πηγή βιομάζας του μέλλοντος καθώς αποτελεί περίπου το 89,3% της συνολικής μόνιμης βιομάζας και το 42,9% της συνολική παραγωγή βιομάζας κάθε χρόνο παγκοσμίως. Ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί η χρήση χαρτοπολτού και υπολειμμάτων χαρτιού προκειμένου να αυξηθούν τα έσοδα με την παραγωγή καυσίμων και χημικών προστιθέμενης αξίας χωρίς να διαταραχθεί η δασική χλωρίδα (39). Η European Forest-based Technology Platform έχει προτείνει τα βιοδιυλιστήρια μηδενικών αποβλήτων, στα οποία θα παράγονται βιοπροϊόντα και βιοκαύσιμα από δασική βιομάζα και υπολείμματα με χρήση προηγμένης κλασματοποίησης και μετατροπής ακολουθούμενες από διαδρομές σύνθεσης σακχάρων ή αερίου σύνθεσης (36).

3.6.2.4 Syngas platform - θερμοχημικό βιοδιυλιστήριο

Σε αυτόν τον τύπο βιοδιυλιστηρίου, η λιγνοκυτταρική βιομάζα υποβάλλεται σε διεργασίες (μείωση μεγέθους, ξήρανση, διάσπαση) για την παραγωγή κυρίως αερίου σύνθεσης, CO και H₂. Το αέριο σύνθεσης καθαρίζεται σε σύστημα καθαρισμού αερίου υψηλής θερμοκρασίας και συχνά εφαρμόζεται αναμόρφωση ατμού για μεταβολή της αναλογίας CO/H₂. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων, χημικών ουσιών (FT diesel, διμεθυλαιθέρας, αιθυλένιο, προπυλένιο, βουταδιένιο, κ.λπ.) και μιας σειράς αλκοολών συμπεριλαμβανομένης της βιοαιθανόλης (36).

3.6.2.5 Βιοδυλιστήριο υδρογονανθράκων επομένης γενιάς

Όπως χρειάστηκαν πολλά χρόνια ερευνών για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη της σύγχρονης βιομηχανίας πετρελαίου, έτσι απαιτείται μακρόχρονη και διαρκής έρευνα για την ανάπτυξη των βιοδυλιστηρίων υδρογονανθράκων. Η πρόοδος στη νανοεπιστήμη προσφέρει πρωτοφανείς δυνατότητες για τον έλεγχο της μοριακής χημείας και υπόσχεται να επιταχύνει την ανάπτυξη των βιοδυλιστηρίων υδρογονανθράκων. Η καταλυτική επεξεργασία σε υγρή φάση είναι μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία βιοδυλιστηρίου που παράγει λειτουργικούς υδρογονάνθρακες από ενδιάμεσα προϊόντα βιομάζας (π.χ. υδροξυμεθυλοφουρουράλη). Τα ανανεώσιμα παράγωγα φουρανίου με τη σειρά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα δομικά στοιχεία για καύσιμα και πλαστικά από ορυκτά ή για ανάπτυξη βιοκαυσίμων με βάση τους υδατάνθρακες C₅ και C₆ (σάκχαρα, ημικυτταρίνη, κυτταρίνη) (36).

3.6.2.6 Πράσινο βιοδυλιστήριο

Τα πράσινα βιοδυλιστήρια χρησιμοποιούν ως τροφοδοσία ένα ευρύ φάσμα βιομάζας (π.χ. γρασίδι, ζαχαρότευτλα, τριφύλλι) για τη δημιουργία ποικιλίας προϊόντων. Η βασική διεργασία του συγκεκριμένου βιοδυλιστηρίου είναι η μηχανική κλασμάτωση του γρασιδιού σε υγρή φάση που περιέχει υδατοδιαλυτές ενώσεις (γαλακτικό οξύ, αμινοξέα) και σε στερεή φάση που αποτελείται κυρίως από ίνες. Όμως, παρόλο που η χρήση του γρασιδιού είναι δυνητικά πολύ αποδοτική, βελτιώσεις απαιτούνται στη κλασμάτωση του καθώς στην παρούσα φάση είναι δύσκολη και επομένως δαπανηρή. Τα κύρια προϊόντα είναι πρωτεΐνες που χρησιμοποιούνται ως τροφή χοίρων και πουλερικών, ίνες για δομικά και μονωτικά υλικά, γλάστρες φυτών, βιοσύνθετα υλικά, υλικά συσκευασίας, πρώτη ύλη βιοκαυσίμων και διαλυτά συστατικά όπως αμινοξέα, σάκχαρα, οργανικά οξέα και μέταλλα (36).

3.6.2.7 Βιοδυλιστήριο υδατοκαλλιέργειας

Μέχρι στιγμής η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει κυρίως στην εκμετάλλευση της χερσαίας βιομάζας, αδιαφορώντας για τις υδάτινες πηγές, τα φύκη που έχουν αναγνωριστεί από καιρό για τη δυνατότητα μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και ως πιθανή πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα φύκη αποτελούν πηγή πολυσακχαριτών, πολυαμιδίων, καροτενοειδών χρωστικών και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε λιπίδια τα καθιστά ιδανικά για παραγωγή βιοντίζελ,

βιοαιθανόλης και βιοαερίου. Χρησιμοποιούν το παραγόμενο CO₂ ως πηγή άνθρακα για την ανάπτυξή τους, συμβάλλοντας στη μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών CO₂. Ωστόσο, περαιτέρω έρευνα απαιτείται για την μελέτη όλων των επιμέρους διεργασιών και τη μείωση του κόστους για τη παραγωγή και τη συγκομιδή αυτής της βιομάζας (39) .

3.6.2.8 Βιοδυλιστήριο απορριμμάτων

Ο ρυθμός παραγωγής αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) και την Ασία κυμαίνεται από 0,9 έως 1,6 κιλά και 0,7 έως 1,5 kg κατά κεφαλήν ημερησίως αντίστοιχα. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ηλεκτρονικά απόβλητα με τη μορφή ηλεκτρικών συσκευών, κατασκευαστικά απορρίμματα, ιατρικά και βιομηχανικά απόβλητα, οικιακά απόβλητα και απόβλητα αγροτικών δραστηριοτήτων. Σε αυτά ανήκουν ειδικότερα τα απόβλητα τροφίμων, τα απόβλητα βιομάζας (απόβλητα κήπου ή αυλής και πάρκου), τα μέταλλα, το ύφασμα, δέρματα, πλαστικά, χαρτί και χαρτόνι, καουτσούκ, ξύλο και γυαλί (39).

Μια ακόμη σημαντική κατηγορία αποβλήτων είναι αυτή των βιομηχανικών αποβλήτων, η διαχείριση των οποίων σύμφωνα με πρόσφατη οδηγία της Ε.Ε. IPPC (Integrated Pollution Prevention & Control) οφείλει να ακολουθεί την παρακάτω σειρά ιεράρχησης: Μείωση αποβλήτων στην πηγή της παραγωγής τους > Ανακύκλωση στην ίδια παραγωγική διαδικασία > Ανακύκλωση μμέσα στη βιομηχανία > Ανακύκλωση εκτός της βιομηχανίας > Επεξεργασία αποβλήτων > Ασφαλή διάθεση σε κατάλληλους (πλήρως ελεγχόμενους) χώρους (π.χ. χημικής ταφής) > Απευθείας απόθεση/απελευθέρωση στο περιβάλλον (18).

Η αποτελεσματική επεξεργασία των απορριμμάτων είναι κρίσιμη όχι μόνο επειδή μπορεί να αντιμετωπίσει σε μεγάλο βαθμό τις ανησυχίες για την ενεργειακή και την περιβαλλοντική ασφάλεια, αλλά συμβάλλει και στην καλύτερη διαχείριση των ροών αποβλήτων (38) . Ενδεικτικά συμβάλλει:

- Στη προώθηση και εφαρμογή στρατηγικών βιώσιμης διαχείρισης των αποβλήτων
- Στη παροχή μιας κερδοφόρας εναλλακτικής λύσης για διαχείριση των απορριμμάτων σε περιοχές με αυξανόμενη αστικοποίηση·
- Στην υποστήριξη της κυκλικής οικονομίας
- Στη μείωση κατανάλωσης μη ανανεώσιμων πόρων
- Στη μείωση εξάρτησης από εισαγόμενους πόρους

- Στο μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής παρέχοντας χρήσιμα προϊόντα και μείωση του αποτυπώματος άνθρακα (37).

Τα είδη των βιοδυλιστηρίων αποβλήτων εξαρτώνται κυρίως από την προέλευση και φύση της πρώτης ύλης. Τα διαφοροποιημένα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες περιέχουν πολύτιμες ποσότητες πρωτεϊνών, σακχάρων, λιπιδίων, ινών, βιταμινών και βιοενεργών παραγόντων (αντιοξειδωτικά και αντιμικροβιακά μέσα, ένζυμα). Με βάση αυτά μπορούν να παραληφθούν χρωστικές ουσίες, φαρμακευτικά προϊόντα, αρώματα, οργανικά οξέα, βιοπολυμερή, βιοκαύσιμα και λιπάσματα (37). Ενδεικτικά παραδείγματα βιοδυλιστηρίων αποτελούν:

- Βιοδυλιστήριο με βάση τη γεωργία
- Βιοδυλιστήριο δασοκομίας
- Βιοδυλιστήριο βιομηχανικών αποβλήτων
- Βιοδυλιστήριο απορριμμάτων τροφίμων
- Βιοδυλιστήριο ζωικών απορριμμάτων
- Βιοδυλιστήριο λυμάτων
- Δυλιστήριο πλαστικών απορριμμάτων
- Βιοδυλιστήριο με βάση τα φύκια (37).

Οι διεργασίες που χρησιμοποιούν απόβλητα (αστικά στερεά και υγρά απόβλητα) για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας έχουν λάβει αυξανόμενη προσοχή καθώς τα παραγόμενα προϊόντα είναι περιβαλλοντικά αβλαβή και εμφανίζουν βιοαποικοδομησιμότητα (38). Η βιώσιμη χρήση των απορριμμάτων μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις εφαρμογές. Η πρώτη εφαρμογή είναι η παραγωγή υλικών με αυξημένη εμπορική αξία, η δεύτερη είναι η ανάκτηση ενέργειας συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής βιοκαυσίμων και η τρίτη είναι η παραγωγή υλικών για βιομηχανική χρήση (25).

Οι διεργασίες βιοδυλιστηρίων αποβλήτων κατηγοριοποιούνται και αυτές σε θερμοχημικές, φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες, όπως και στα υπόλοιπα βιοδυλιστήρια. Οι θερμοχημικές, όπως πυρόλυση, αεριοποίηση, αποτέφρωση, υγροποίηση, χρησιμοποιούν υψηλές θερμοκρασίες για τη μετατροπή των πρώτων υλών σε καύσιμα, ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Οι φυσικοχημικές, όπως η μετεστεροποίηση, χρησιμοποιούν χημικούς παράγοντες για τη

μετατροπή των πρώτων υλών σε υγρά καύσιμα και βιολογικά προϊόντα. Ενώ, οι βιοχημικές, όπως η αερόβια πέψη, χρησιμοποιούν βιολογικούς παράγοντες για τη μετατροπή διαφορετικών τύπων πρώτων υλών σε καύσιμα και βιοπροϊόντα (39).

Ως προς την βιωσιμότητά αυτών των βιοδυλιστηρίων, η χρήση οργανικών αποβλήτων ως πρώτη ύλη μπορεί να αποτελέσει τον συνδετικό κρίκο μεταξύ της προστασίας του περιβάλλοντος, της βιοοικονομίας και της κυκλικής οικονομίας που προωθείται από την ΕΕ τα τελευταία χρόνια. Η αγορά που στοχεύουν τα προϊόντα βιοδυλιστηρίων αποβλήτων έχει αυξηθεί σταθερά παρά την οικονομική κρίση της τελευταίας δεκαετίας (41). Οι παράγοντες που καθορίζουν το εάν ένα βιοδυλιστήριο μπορεί να χαρακτηριστεί βιώσιμο ή όχι είναι:

- Η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης, η σύσταση και οι ιδιότητές της:
Σε σύγκριση με το συμβατικό βιοδυλιστήριο, ένα βιοδυλιστήριο απορριμμάτων περιλαμβάνει ένα επιπλέον επίπεδο πολυπλοκότητας λόγω της ετερογένειας και της χαμηλής καθαρότητας των απορριμμάτων σε αντίθεση με την βιομάζα.
- Τα θέματα υλικοτεχνικής υποστήριξης όπως π.χ. απόσταση μεταφοράς και ανάγκη για αποθήκευση και εποχιακή ροή των απορριμμάτων
- Οι σύνθετες διεργασίες:
Οι διεργασίες των παραδοσιακών βιοδυλιστηρίων δεν ισχύουν πλήρως για τα βιοδυλιστήρια απορριμμάτων. Τα απόβλητα παρουσιάζουν διακυμάνσεις στη σύσταση και περιέχουν ακαθαρσίες ή άλλα ανεπιθύμητα κλάσματα (π.χ. μικρά πλαστικά) που δεν αφαιρούνται εύκολα. Η προεπεξεργασία των οργανικών αποβλήτων θεωρείται κρίσιμο βήμα για να αντιμετωπίσει η πολυπλοκότητα και η ετερογένεια των απορριμμάτων.
- Η ενσωμάτωση τους στην υπάρχουσα βιομηχανία και διαχείριση αποβλήτων,
- Η διαχείριση παραπροϊόντων (41).

3.7 Βασικές διαφορές μεταξύ βιοδυλιστηρίων και συμβατικών δυλιστηρίων

Η πρώτη ύλη για τα βιοδυλιστήρια είναι αρκετά ετερογενής (χρήσιμα κλάσματα βιομάζας, λιπίδια, πρωτεΐνες, και ούτω καθεξής) με υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο. Τα απλά σάκχαρα (ξυλόζη, γλυκόζη κ.α.), τα φαινολικά, τα λιπαρά οξέα [C₁₀, C₁₂, C₁₆, C₁₈] κ.α. αποτελούν τα βασικά δομικά στοιχεία για το βιοδυλιστήριο. Οι πρώτες ύλες για τα συμβατικά δυλιστήρια, από την άλλη πλευρά,

είναι περισσότερο ομοιογενείς με μέτρια περιεκτικότητα σε θείο και οξυγόνο και τα θεμελιώδη συστατικά του είναι υδρογονάνθρακες, όπως μεθάνιο, αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτάνιο, βενζόλιο, τολουόλιο και άλλα ισομερή. Ως προς τις χημικές αντιδράσεις, τα πετροχημικά διυλιστήρια στηρίζονται κυρίως στην πυρόλυση (θερμική και καταλυτική), την αναμόρφωση, την παραγωγή ετεροκυκλικών ενώσεων. Το βιοδιυλιστήριο συνδυάζει βιολογικές (συμπεριλαμβανομένων των ενζυματικών), χημικές και θερμοχημικές διεργασίες για προεπεξεργασία και παραγωγή διαφόρων προϊόντων. Τέλος, η σύγκριση των τιμών κόστους των ορυκτών πόρων και της βιομάζας αποκαλύπτει ότι υπάρχει υψηλό κόστος για τις διεργασίες παραγωγής ενέργειας και χημικής σύνθεσης. Το κεφάλαιο για την παραγωγή χημικών ενώσεων θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά με χρήση της κατάλληλης βιομάζας ώστε να παραλαμβάνονται απευθείας οι απαιτούμενες μοριακές δομές (36,42).

3.8 Προκλήσεις και μελλοντικές εφαρμογές

Οι μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζουν αυτή την στιγμή τα βιοδιυλιστήρια είναι η προσπάθεια ένταξής τους στην υπάρχουσα αγορά (πετροχημικό χαρακτήρα), η προσπάθεια για παραγωγή όγκων προϊόντων, ικανών να ανταποκριθούν στη ζήτηση της αγοράς, η εύρεση και σταθερή ροή πρώτων υλών, η περιβαλλοντική τους βιωσιμότητα αλλά και η τεχνολογική αλλά και οικονομική αποδοτικότητά τους (42).

Ως προς την περιβαλλοντική τους βιωσιμότητα, παρόλο που τα βιοδιυλιστήρια χρησιμοποιούν πόρους που δεν βασίζονται σε ορυκτά, έχουν τις δικές τους προκλήσεις σε αυτό το μέτωπο. Η καθιέρωση καινοτόμων τεχνολογιών και οδών παραγωγής οδηγεί σε αύξηση της πολυπλοκότητάς τους, με πιθανή συνέπεια το υψηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο και την οικονομική επιβάρυνση. Ενδεικτικά, έχει αποδειχθεί πως όταν χρησιμοποιείται ακέραια βιομάζα, τα αποτελέσματα ερευνών δείχνουν πως έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της κατάληψης της καλλιεργήσιμης γης, των λιπασμάτων και του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται, του ανθρώπινου δυναμικού αλλά και της ενέργειας. Από την άλλη πλευρά, όταν χρησιμοποιούνται υπολείμματα βιομάζας, εντοπίζεται μηδενική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Ακόμη, μελέτες έχουν δείξει πως η αντικατάσταση της βενζίνης από αιθανόλη που προέρχεται από το καλαμπόκι, οδηγεί σε περιβαλλοντική επιβάρυνση με ενισχυμένο ευτροφισμό και έλλειψη νερού. Η βιοαιθανόλη αποδίδει επίσης εκπομπές NOX, δευτερογενείς ρύπους, ακεταλδεΰδη και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) (42).

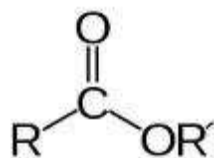
Ως προς την οικονομική τους αποδοτικότητα, πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι πιθανές συνέπειες λόγω του ανταγωνισμού για τους πόρους της βιομάζας μεταξύ τροφίμων και προϊόντων, ο αντίκτυπος της χρήσης του νερού αλλά και της μετέπειτα ποιότητάς του, αλλαγές στη χρήση της καλλιεργήσιμης γης, το ισοζύγιο άνθρακα του εδάφους και η γονιμότητά του, το ισοζύγιο αερίων του θερμοκηπίου, οι επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα, οι δυνητικοί τοξικολογικοί κίνδυνοι και η ενεργειακή αποδοτικότητα. Επιπλέον, τα διάφορα προβλήματα που εντοπίζονται καθόλη την αλυσίδα παραγωγής, όπως η απόκτηση της πρώτης ύλης (καλλιέργεια, παραγωγή, συγκομιδή και αποθήκευση), το κόστος, η προεπεξεργασία, η αξιοποίηση της υπάρχουσας καλλιεργήσιμης γης, η επισιτιστική ανασφάλεια, οι υποδομές και υπηρεσίες, το κεφάλαιο και οι δαπάνες, η βελτιστοποίηση των τεχνολογιών, οι συνεχείς έρευνες για ανάπτυξη, η ποιότητα αλλά και η τιμή των τελικών προϊόντων αποτελούν κάποιους από τους παράγοντες που επηρεάζουν την εμπορευματοποίηση (42).

Για αυτό, μια οικονομία που βασίζεται στη καινοτόμο και οικονομικά αποδοτική χρήση της βιομάζας για την παραγωγή προϊόντων και ενέργειας θα πρέπει να στηριχθεί σε πολύ προσεκτικά ανεπτυγμένα συστήματα βιοδιυλισμού. Η περαιτέρω βελτίωση του βιοδιυλιστηρίου αναμένεται να δημιουργήσει περισσότερες πρώτες ύλες, τεχνολογίες και συμποϊόντα, αξιοποιώντας έξυπνα την περιορισμένη βιομάζα σε βιοδιυλιστήρια πολλαπλών χρήσεων, ενώ ταυτόχρονα ενισχύοντας την οικονομική τους αποδοτικότητα. Τα βιοδιυλιστήρια αναμένεται να συμβάλουν στην αύξηση της ανταγωνιστικότητας και του πλούτου των χωρών, ανταποκρινόμενοι στην ανάγκη παροχής ενός ευρέος φάσματος προϊόντων και ενέργειας με βάση τα βιολογικά προϊόντα με οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά βιώσιμο τρόπο. Ενδεικτικά, μία πολλά υποσχόμενη μελλοντική χρήση των βιοδιυλιστηρίων αποτελεί η παραγωγή βιοκαυσίμων μεταφοράς. Η επιλογή των βιοκαυσίμων θα γίνει με κύριο γνώμονα την ικανότητα ανάμιξής τους με τα συμβατικά καύσιμα, βενζίνη, κηροζίνη, ντίζελ και φυσικό αέριο, ώστε να διατηρηθεί η ήδη υπάρχουσα τεχνολογία στην αυτοκινητοβιομηχανία, ενώ υπολογίζεται πως ο όγκος αλλά και οι τιμές των βιοκαυσίμων θα μπορούν να ανταγωνιστούν τα συμβατικά στην αγορά (36).

Κεφάλαιο 4^ο Πολυεστέρες και πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

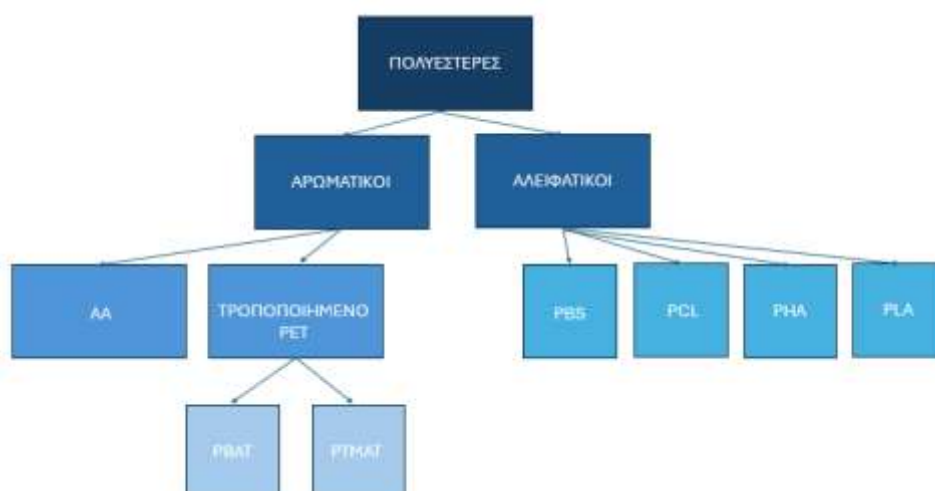
4.1 Εισαγωγικά

Οι εστέρες είναι οργανικές ενώσεις με χαρακτηριστική την εστερική ομάδα και αποτελούν παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων (20).



Εικόνα 4.1 Συντακτικός τύπος εστέρα.

Οι πολυεστέρες είναι πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού και αποτελούν μία από τις πιο υποσχόμενες ομάδες συνθετικών πολυμερών που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές χάρη τόσο στην τεράστια γκάμα μορφών που μπορούν να λάβουν, από ίνες, φιάλες, υλικά συσκευασίας, ελαστικά εξαρτημάτων έως και επιχρίσματα, αλλά και ιδιοτήτων τους, όπως πιθανή βιοαποικοδομησιμότητα και βιοσυμβατότητα σε κάποιες περιπτώσεις, όσο και στο γεγονός πως τα μονομερή σε που απαιτούν λαμβάνονται εύκολα από την φύση (7). Εξαιτίας όλων αυτών η παγκόσμια απαίτηση σε πολυεστέρες αυξάνεται σταθερά περίπου 4% κάθε χρόνο (43).



Εικόνα 4.2 Ταξινόμηση κυριότερων βιοδιασπώμενων πολυεστέρων.

4.2 Παρασκευή πολυεστέρων

Η παρασκευή τους μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους:

1. Πολυεστεροποίηση μιας διόλης με ένα δικαρθονικό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία
2. Μετεστεροποίηση ενός διεστέρα δικαρθονικού οξέος με μία διόλη σε υψηλή θερμοκρασία
3. Αντίδραση χλωριδίων δικαρθονικών οξέων με διόλη σε θερμοκρασία δωματίου προς Παρασκευή πολυανθρακικών εστέρων και αρωματικών πολυεστέρων
4. Πολυεστεροποίηση μιας διόλης με μια πιο δραστική μορφή δικαρθονικών οξέων (ανυδρίτες οξέων)
5. Απλή αυτοσυμπύκνωση ενός υδροξυοξέος

Σε αυτή την περίπτωση εκτός από πολυεστέρες μπορούν να παραχθούν κυκλικά προϊόντα, λακτόνες. Ο καθορισμός του προϊόντος γίνεται με βάση την φύση της ομάδας R. Όταν αυτή είναι αρωματική ή γενικά κυκλική ή αλκυλενομάδα με λιγότερα από έξι άτομα άνθρακα παράγεται πολυεστέρας. Ο πολυμερισμός των λακτονών χαρακτηρίζεται ως διάνοιξης δακτυλίου και ακολουθεί τον μηχανισμό και την κινητική του σταδιακού ή αλυσιδωτού πολυμερισμού ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν (20).

4.3 Κατηγορίες πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- Δικτυωμένοι πολυεστέρες
- Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) (20).

4.3.1 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

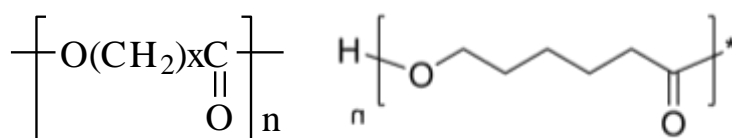
Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή που ανάλογα με τα μονομερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Αλειφατικοί πολυεστέρες
- Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες

- Πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες (20).

4.3.1.1 Αλειφατικοί πολυεστέρες

Οι αλειφατικοί πολυεστέρες προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αλειφατικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης. Είναι συνήθως κρυσταλλικά σώματα με χαμηλό σημείο τήξεως ανάμεσα στους 30-120 °C και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, από -70 ως -30 °C. Έχουν μικρή υδρολυτική και θερμική σταθερότητα και μεγάλη διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες βρίσκουν περιορισμένη εφαρμογή μόνο ως χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα όπως είναι οι πλαστικοποιητές ή οι προπολυμερείς αλκοόλες για την παραγωγή πολυουρεθανών (20,21). Τα πιο σημαντικά μέλη της τάξης αυτής είναι οι πολυ(αδιπικοί αλκυλενεστέρες) και η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (44,45).



Εικόνα 4.3 Χημικές δομές πολυ(αδιπικών αλκυλενεστέρων), πολυ(ε-καπρολακτόνης) αντίστοιχα.

4.3.1.2 Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες

Οι μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής ή αλειφατικής διόλης αντίστοιχα. Σημαντικοί πολυεστέρες της κατηγορίας αποτελούν:

- PET: πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια)
- PEN: πολυ(ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας)

Λόγω του ναφθαλικού δακτυλίου εμφανίζει πιο δύσκαμπτη αλυσίδα και συνεπώς υψηλότερη T_g και T_m σε σχέση με το PET. Πέρα από την υψηλότερη θερμική αντοχή, το PEN φέρει και υψηλότερη αντοχή στον εφελκυσμό, στην UV ακτινοβολία και καλύτερη φραγή στη διέλευση διαφόρων αερίων και υδρατμών. Παρασκευάζεται με διαδικασία ανάλογη του PET από ναφθαλικό διμεθυλεστέρα και αιθυλενογλυκόλη (20).

- PBT: πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT)

Το PBT χρησιμοποιείται αντί του PET σε περιπτώσεις όπου απαιτείται καλύτερη συμπεριφορά κατά την μορφοποίηση με έγχυση εξαιτίας των περισσότερων μεθυλενικών

ομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του σε σύγκριση με το PET, που καθιστούν τις αλυσίδες πιο εύκαμπτες με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλότερες τιμές T_m και T_g . Παρασκευάζεται μέσω αντίδρασης του τереφθαλικού διμεθυλεστέρα με 1,4-βουτανοδιόλη (20).

- PPT: πολυ(τερεφθαλικός προπυλεστέρας)

Εμφανίζει ενδιάμεσες τιμές ιδιοτήτων μεταξύ του PET και του PBT και παρασκευάζεται μέσω πολυσυμπύκνωσης καθαρού τереφθαλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη. Λόγω της καλής του ελαστικότητας χρησιμοποιείται ως ίνες στην κλωστοϋφαντουργία και ως νήματα σε βούρτσες (20).

4.3.1.3 Πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες

Οι πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες φέρουν εξαιρετική θερμική αντοχή και προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής διόλης. Η αντίδραση της ρεσορκινόλης με το χλωρίδιο του τереφθαλικού οξέος, καθώς και της υδροκινόνης με το τереφθαλικό οξύ, οδηγούν σε πολυεστέρες με σημείο τήξης πάνω από 500 βαθμούς Κελσίου. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι πολυαρυλικοί εστέρες που προέρχονται από δισφαινόλες και δικαρβοξυλικά οξέα, με μικρότερη θερμική αντοχή αλλά εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (20).

4.3.2 Δικτυωμένοι πολυεστέρες

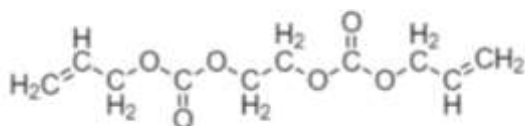
Οι δικτυωμένοι πολυεστέρες κυκλοφορούν στην αγορά ως πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως ελαιοχρώματα, βερνίκια, λάκες κ.ά. και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες: τα μονομερή τους αποτελούνται από πάνω από δύο δραστικές ομάδες οπότε εντοπίζονται σταυροδεσμοί. Παραδείγματα μονομερών που χρησιμοποιούνται είναι το τριμελλιτικό οξύ, ο φθαλικός ανυδρίτης, η γλυκερίνη, η πενταερυθρίτολη και η σορβιτόλη. Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής τροποποιημένες με φυσικά ή συνθετικά λάδια αποτελούν τον σπουδαιότερο τύπο επιχρισμάτων.
- Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες: τα μονομερή είναι διδραστικά που περιέχουν διπλό δεσμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μονομερούς αυτής ομάδας είναι ο

μηλεϊνικός ανυδρίτης, ο οποίος σε συνδυασμό με κορεσμένο οξύ δίνει προϊόντα με μεγάλο ποσοστό σταυροδεσμών. Οι σταυροδεσμοί μπορούν να σχηματιστούν με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά τον σχηματισμό των πολυεστέρων (20).

4.3.3 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)

Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) παρασκευάζονται συνήθως με την χρήση δισφαινόλης-Α και του φωσγενίου. Αυτού του είδους πολυεστέρες βρίσκουν εφαρμογή σε παράθυρα ανθεκτικά στην θραύση, σε διαφανή σκέπαστρα και σε προστατευτικά γυαλιά εργασίας. Μία ακόμη σημαντική εφαρμογή είναι η κατασκευή φακών οράσεως ελαφρότερων από το γυαλί και με περιορισμένο πάχος εξαιτίας του μεγαλύτερου δείκτη διάθλασης. Κατασκευάζονται από το μονομερές:



Εικόνα 4.4 Μονομερές για την κατασκευή φακών.

με αλυσιδωτό πολυμερισμό ελεύθερων ριζών κατά τον οποίο οι δύο ακραίες αλλυλικές ομάδες κάθε μονομερούς γίνονται τμήματα διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων σχηματίζοντας την δομή ενός δικτυωμένου πολυ(ανθρακικού εστέρα) (20).

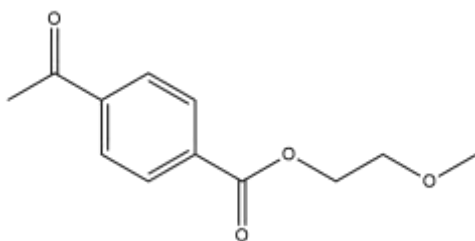
4.4 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) PET

Ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή στη βιομηχανία είναι χωρίς καμία αμφιβολία ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), γνωστός και ως PET. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του ξεπερνά τους 50 εκατομμύρια τόνους (46). Η πιο δημοφιλής του χρήση αποτελεί αυτή της συσκευασίας νερού και διαφόρων άλλων ροφημάτων, με την παγκόσμια παραγωγή των φιαλών αυτών να ξεπερνά τους 15 εκατομμύρια τόνους ετησίως (47). Με σύγκριση του με τους άλλους δημοφιλείς ανταγωνιστές του χώρου, γυάλινα δοχεία και αλουμίνια τενεκεδάκια, έχει επιβεβαιωθεί από πολλές βιβλιογραφικές πηγές πως αποτελεί την καλύτερη επιλογή για τον περιορισμό όσο το δυνατόν είναι εφικτό των περιβαλλοντικών

επιπτώσεων (48). Η ευρεία χρήση του ξεκίνησε στη δεκαετία του ογδόντα, όμως η πατέντα είχε κατοχυρωθεί από το 1973 από τον Nathaniel Wyeth (49).

Είναι ένας ημικρυσταλλικός, θερμοπλαστικός πολυεστέρας με εξαιρετικές ιδιότητες (49). Μπορεί να λάβει διάφορες μορφές, όπως ίνες και μεμβράνες και χρησιμοποιείται για την κατασκευή δισκετών υπολογιστών, φωτογραφικών φιλμ, πλακών ακτινογραφίας, φιαλών, ρουλεμάν, βίδες κ.ά. Παρασκευάζεται από διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος (DMT) και αιθυλενογλυκόλη μέσω μηχανισμού δύο σταδίων. Στο πρώτο έχουμε αντίδραση του διμεθυλεστέρα με περίσσεια αιθυλενογλυκόλης στους 150-200°C παρουσία καταλυτών, συνήθως οξικών αλάτων μετάλλων με σύγχρονη απομάκρυνση της μεθανόλης. Σε αυτό το στάδιο παράγεται κυρίως τερεφθαλικός δις (υδροξυαιθυλεστέρας) (BHET), αλλά και oligομερή PET. Τρεις είναι οι λόγοι που προτιμάται ο διμεθυλεστέρας αντί του οξέος, το χαμηλότερο σημείο τήξης του, η μεγαλύτερη διαλυτότητά του στην γλυκόλη του εστέρα και ο εύκολος καθαρισμός του μέσω ανακρυστάλλωσης ή απόσταξης (20). Το πολυμερές παράγεται στο δεύτερο στάδιο παρουσία Sb_2O_3 στους 290 °C, θερμοκρασία που υπερβαίνει το σημείο τήξης του πολυμερούς, με σύγχρονη απομάκρυνση της αιθυλενογλυκόλης (20).

Στην περίπτωση που το PET προορίζεται για παρασκευή φιαλών, ακολουθείται μία άλλη πορεία λόγω της απαίτησης για μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Στο πρώτο στάδιο έχουμε πολυμερισμό υγρής φάσης και παραλαβή ενός προπολυμερούς που υποβάλλεται σε απότομη ψύξη με νερό για παραλαβή άμορφων κόκκων (pellets). Ακολουθεί πολυσυμπύκνωση σε στερεή φάση (solid state polycondensation), όπου οι κόκκοι θερμαίνονται με ρεύμα θερμού αζώτου σε θερμοκρασίες λίγο χαμηλότερες από την θερμοκρασία τήξης (περίπου 230 °C), με αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους χωρίς καταπόνηση του πολυεστέρα. Το προπολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή συνθετικών ινών για την κλωστοϋφαντουργεία (20).



Εικόνα 4.5 Χημική δομή PET.

Καθώς πορευόμαστε προς μια βιώσιμη οικονομία η ανακύκλωση των ήδη χρησιμοποιούμενων ή η αντικατάσταση των συμβατικών φιαλών με φιάλες PET που παράγεται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμη βιομάζα έχει έρθει στο επίκεντρο της προσοχής. Ως προς την ανακύκλωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα), παρόλο που η ανακύκλωσή του αποτελεί την πιο οικολογική διαχείριση των απορριμμάτων αυτών, οι παρούσες τεχνικές δεν είναι ακόμη σε θέση να κοντραριστούν με την παραγωγή PET στον οικονομικό τομέα. Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει σε αυτό είναι οι προσμίξεις, καθώς έχουν αρνητική επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού. Τέτοιες προσμίξεις μπορεί να είναι, παραδείγματος χάριν, το νερό, οι διάφορες χρωστικές, η ακεταλδεΐδη καθώς και διάφορα οξέα που παράγονται από το PVC που μπορεί να υπάρχει (49).

Το PET ως υλικό μπορεί να υποβληθεί μετά το πέρας της χρήσης του σε επεξεργασία και των τεσσάρων κατηγοριών ανακύκλωση. Συγκεκριμένα, στην πρωτογενή ανακύκλωση τα βιομηχανικά απορρίμματα PET (καθαρό πολυμερές χωρίς πρόσθετα) επαναχρησιμοποιούνται μέσα στη βιομηχανία. Στη δευτερογενή ανακύκλωση, τα απορρίμματα PET υποβάλλονται σε φυσική ή μηχανική επεξεργασία, π.χ. άλεση, τήξη και αναμόρφωση, ενώ στη τριτογενή σε χημική επεξεργασία, όπου έχουμε απομόνωση των συστατικών και επανεπεξεργασία τους για χρήση στην βιομηχανία (π.χ. υδρόλυση, γλυκόλυση, αμινόλυση). Τέλος, στην τεταρτογενή ανακύκλωση, τα απορρίμματα PET υποβάλλονται σε αποτέφρωση με στόχο την ανάκτηση του ενεργειακού περιεχομένου τους (50).

Ως προς την αντικατάσταση των συμβατικών φιαλών με φιάλες PET που παράγεται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμη βιομάζα, δύο είναι οι επικρατέστερες προτάσεις. Συγκεκριμένα, το 30% βιο-PET της Coca Cola και το 100% βιο-PET της Pepsi Cola. Στη πρώτη γίνεται χρήση βιοαιθυλενίου που προέρχεται από βιοαιθανόλη ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιο-αιθυλενογλυκόλης για τη δημιουργία περίπου 30% βιο-PET (43), ενώ στη δεύτερη έχουμε και αντικατάσταση του p-τερεφθαλικού οξέος με βιο-p-ξυλόλιο (46).

4.5 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση πολυεστέρων.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι πολυεστέρες που βασίζονται σε ανανεώσιμους πόρους αρχίζουν να κερδίζουν ακόμη περισσότερο έδαφος στην βιομηχανία των πολυμερών

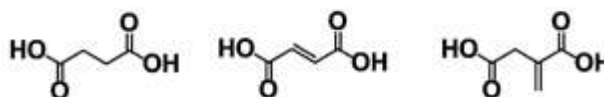
λόγω της τεράστιας ποικιλίας τους και των ιδιοτήτων τους. Στην συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των αλειφατικών και αρωματικών μονομερών από ανανεώσιμους πόρους που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση πολυεστέρων (7).

4.5.1 Αλειφατικά μονομερή

4.5.1.1 Διοξέα

Τα αλειφατικά διοξέα είναι από τα πιο σημαντικά μονομερή από βιομάζα. Από τις πρώτες ύλες για παραγωγή αλειφατικών μονομερών όπως τα διοξέα, πιο σημαντικές είναι οι πολυσακχαρίτες και ειδικότερα η κυτταρίνη, η οποία αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της φυτικής βιομάζας. Ξεχωρίζουν μεταξύ των πρώτων υλών καθώς μπορούν να συμμετάσχουν στην σύνθεση μιας μεγάλης γκάμας πολυμερών, όπως πολυεστέρες, πολυαμίδια και πολυουρεθάνες, που χαρακτηρίζονται από βιοσυμβατότητα και βιοαποικοδομησιμότητα (7)

Ακόμη μία σημαντική ομάδα αλειφατικών μονομερών, ειδικά για την σύνθεση πολυεστέρων αποτελούν οι αλδιτόλες, τα αλδονικά και αλδαρικά οξέα και τα φουρανικά, τα οποία παράγονται από μονοσακχαρίτες μέσω βιολογικών ή χημικών διεργασιών με κύρια παραδείγματα το ηλεκτρικό οξύ (succinic acid, SA), το φουμαρικό οξύ (fumaric acid, FA) και το ιτακονικό οξύ (itaconic acid, IA) (7).



Εικόνα 4.6 Οι χημικές δομές του ηλεκτρικού, φουμαρικού και ιτακονικού οξέος αντίστοιχα.

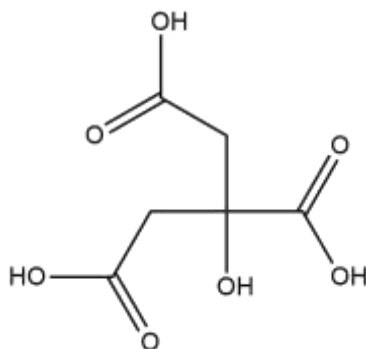
Η παραλαβή του SA έγινε για πρώτη φορά το 1546, από τον Georgius Agricola. Σήμερα η παραλαβή του γίνεται μέσω χημικών διεργασιών, είτε μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης του μηλεϊνικού ανυδρίτη είτε μέσω ζυμώσεων με την χρήση βακτηριακών ενζύμων, με τις δεύτερες να προτιμώνται λόγω της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον (χρήση διοξειδίου του άνθρακα για μετατροπή των υποστρωμάτων στα επιθυμητά προϊόντα). Το ηλεκτρικό οξύ χρησιμοποιείται γενικά και ως πρόδρομο για την σύνθεση άλλων ενώσεων, όπως της 1,4-βουτενοδιόλης, του τετραϋδροφουρανίου και του αδιπικού οξέος (7).

Η απομόνωση του FA έγινε για πρώτη φορά από το *Fumaria officinalis*. Σήμερα η παραλαβή του γίνεται μέσω ισομερισμού του μηλεϊνικού ανυδρίτη, με την επιστημονική

κοινότητα να στρέφεται σε μελέτες για την εύρεση μιας διεργασίας ζύμωσης. Το φουμαρικό οξύ χρησιμοποιείται στην παρασκευή ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών, άλλων συνθετικών πολυμερών και ως ενδιάμεσο για την παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων (π.χ. L-μηλικό οξύ και L-ασπαρτικό οξύ) (7).

Η απομόνωση του ΙΑ, γνωστού και ως μεθυλικό SA, έγινε για πρώτη φορά το 1837 κατά τη διάρκεια θερμικής αποσύνθεσης του κιτρικού οξέος. Σήμερα, το ΙΑ παραλαμβάνεται μέσω σακχαρικής ζύμωσης με τη χρήση του ενζύμου *A. terreus*. Το ιτακονικό οξύ χρησιμοποιείται στη σύνθεση ακόρεστων πολυεστέρων για εφαρμογές στον βιοϊατρικό τομέα (7).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει αναφορά και στο κιτρικό οξύ (CA), ένα τρικαρβοξυλικό οξύ με μία στερεικά παρεμποδισμένη τριτοταγής υδροξυλική ομάδα. Το CA συντίθεται βιομηχανικά μέσω ζύμωσης με χρήση στελεχών του ενζύμου *A. niger* και ποικιλίας υποστρωμάτων όπως κραμβέλαιο, καλαμπόκι και απόβλητα ζυθοποιίας. Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή φαρμακευτικών κιτρικών αλάτων, ζαχαροπλαστικής, αναψυκτικών και αναβραζόντων αλάτων (7).



Εικόνα 4.7 Χημική δομή του κιτρικού οξέος.

4.5.1.2 Διόλες

Ενδεικτικά παραδείγματα υδρογονανθρακικών αλειφατικών διολών που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση πολυεστέρων αποτελούν οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAHs) και πιο συγκεκριμένα το ισοσορβίδιο, ισομαννίδιο και ισοϊδίδιο, η 1,3-προπανοδιόλη (PDO) και η 1,4-βουτανοδιόλη (BDO). Οι DAHS είναι κυκλικοί διυδροξυλαιθέρες, οι οποίοι λαμβάνονται μέσω όξινης αφυδάτωσης εξατολών. Λόγω της διαφοράς της στερεοχημείας των δύο υδροξυλομάδων στους άνθρακες C₂ και C₅ προκύπτουν τρία πιθανά στερεοϊσομερή με διαφορετική δραστηριότητα (από το λιγότερο

δραστικό στο περισσότερο) : ισομαννίδιο, ισοσορβίδιο και ισοϊδίδιο. Ωστόσο, μόνο το ισοσορβίδιο παράγεται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της ικανότητάς του για σύνθεση πολυεστέρων με υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης (7).

Η PDO χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως η σύνθεση πολυμερών, καλλυντικών και διαλυτών. Η σύνθεσή της γίνεται μέσω χημικών πορειών από προπενάλη ή οξείδιο του αιθυλενίου. Βέβαια, σημαντικό μειονέκτημα της είναι ότι η πορεία της σύνθεσης του απαιτεί τη χρήση μη ανανεώσιμων πρώτων υλών και ακραίων συνθηκών αντίδρασης, ενώ παράλληλα απελευθερώνει τοξικά παραπροϊόντα. Για αυτούς τους λόγους, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην εύρεση εναλλακτικών μεθόδων, βασισμένων σε ανανεώσιμα υλικά, με τις μέχρι τώρα ενδείξεις να είναι αρκετά αισιόδοξες ως προς αυτή την κατεύθυνση (7).

Η BDO παράγεται από μηλεϊνικό οξύ, μέσω μιας πατενταρισμένης πορείας από την εταιρία Davy Process Technology. Η 1,4-βουτανοδιόλη χρησιμοποιείται για την σύνθεση τόσο πολυμερών, όσο και ως πρόδρομος για άλλες χημικές ουσίες, παραδείγματος χάριν του τετραϋδροφουρανίου, για αυτό πολλές εταιρείες επενδύουν στην αναζήτηση νέων μεθόδων σύνθεσης από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (7).

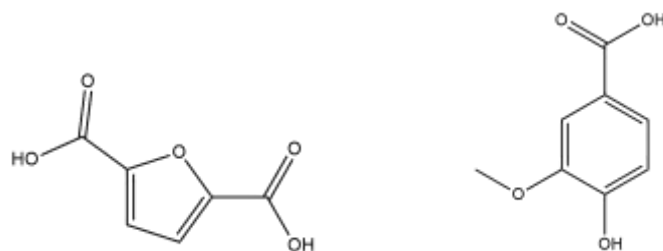
4.5.1.3 Άλλα μονομερή

Τα φυτικά έλαια αποτελούν μία ακόμη σημαντική πηγή δομικών στοιχείων στη σύνθεση αλειφατικών πολυεστέρων. Χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιο-ντίζελ καυσίμων και στην σύνθεση μονομερών και πολυμερών λόγω της διαθεσιμότητας, της βιοαποικοδομησιμότητας και της χαμηλής τους τιμής. Συχνά χρησιμοποιούμενα έλαια προέρχονται από σόγια, καλαμπόκι, tung, λιναρόσπορο και το καστορέλαιο. Τέλος, εξαιρετικά ενδιαφέρουσες είναι οι περιπτώσεις των *suberin* και *cutin*, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση υδροφοβικών και βιοαποικοδομήσιμων πολυεστέρων (7).

4.5.2 Αρωματικά μονομερή

Οι υδρογονάνθρακες και η λιγνίνη αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές αρωματικών μονομερών για την σύνθεση βιώσιμων πολυμερών, με τη δεύτερη να αποτελεί ένα από τα πιο άφθονο συστατικό των φυτών, μαζί με την κυτταρίνη. Κύρια παραδείγματα αποτελούν

το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό (FDCA) και το βανιλικό οξύ (VA), που θα αναφερθούν εκτενώς στα επόμενα κεφάλαια (7,51).



Εικόνα 4.8 Χημική δομή 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος και βανιλικού οξέος αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 5^ο Πολυμερή από φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ και πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)

5.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της προς την ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον πολυμερών υλικών που προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους με στόχο να αντικαταστήσουν τα κλασσικά πετροχημικά πολυμερή (52,53)

Η επιθυμία για αντικατάσταση των πολυμερών αυτών προήλθε από την παγκόσμια εξάντληση των πόρων ορυκτών καυσίμων και τις διακυμάνσεις στις τιμές του πετρελαίου, καθώς και από τη σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση, με το νομοθετικό πλαίσιο των ΗΠΑ και της Ευρώπης να αλλάζει προς όφελος των προϊόντων που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές (52).

Η φύση παρέχει άφθονες πρώτες ύλες (π.χ. σάκχαρα, φυτικά έλαια, παράγωγα λιγνίνης, μεταξύ άλλων), οι οποίες στο πλαίσιο της ιδέας του βιοδιυλιστηρίου, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή χημικών ουσιών υψηλής αξίας όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω. Μεταξύ αυτών εντοπίζονται και ορισμένα κορεσμένα και ακόρεστα δικαρβοξυλικά οξέα, ιδιαίτερα το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), αλλά και το ηλεκτρικό (SA), το φουμαρικό (FA) και το ιτακονικό (IA) οξύ, τα οποία έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στη σύνθεση πολυεστέρων με διαφορετικές εφαρμογές (8).

Ειδικότερα, η αφυδάτωση σακχάρων (π.χ. φρουκτόζη και γαλακτόζη) προς σχηματισμό φουρανίων είναι ένας πολύ γνωστός μετασχηματισμός για την παρασκευή φουρφοουραλών όπως η 5-υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη (HMF) και η 5-μεθοξυμεθυλοφουρφοουράλη (MMF) με υψηλή εκλεκτικότητα (~80%) και ποσοστά μετατροπής (~90%). Η οξείδωση των HMF, MMF και των αιθέρων τους στον αέρα πάνω από διαφορετικούς καταλύτες οδηγεί σε 2,5φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) (54).

Το 2004, το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ επέλεξε το FDCA ως ένα από τα 12 κορυφαία χημικά προϊόντα προστιθέμενης αξίας χάρη στην ειδική χημική του δομή του και αποτελεί τη μόνη αρωματική ένωση που αργότερα χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό στη σύνθεση πολυεστέρα, πολυαμιδίου, εποξειδική ρητίνη και άλλα πολυμερή (52,55).

Το FDCA έχει συμμετρία C_{2v} και η γωνία μεταξύ των δύο ομάδων καρβοξυλικού οξέος είναι 130 (δηλαδή, πιο κοντά στην τιμή των 120 μοίρες που βρίσκονται στο

ισοφθαλικό οξύ, IPA8). Επιπλέον, η διατομική απόσταση μεταξύ των ατόμων άνθρακα του καρβοξυλικού οξέος είναι σημαντικά μικρότερη στο FDCA από ότι στο TA: 4.830 έναντι 5.731 Å αντίστοιχα. Αυτές οι διαφορές έχουν σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του πολυμερούς όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο ρυθμός κρυστάλλωσης (56).

Το FDCA έχει ερευνηθεί εκτενώς τόσο ακαδημαϊκά όσο και βιομηχανικά στη σύνθεση κορεσμένων πολυεστέρων, κυρίως λόγω της ομοιότητάς του με το τερεφθαλικό οξύ (TPA) και της αξιόπιστης δυνατότητας να το αντικαταστήσει στο εγγύς μέλλον (8,28,57).

Παρόλο που είναι λίγες οι μελέτες ανάλυσης ζωής που έχουν πραγματοποιηθεί για το FDCA, όλες έδειξαν πως πλεονεκτεί σε σχέση με το τερεφθαλικό οξύ. Συγκεκριμένα, η παραγωγή FDCA συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή με 1,60 kg CO₂ για κάθε κιλό FDCA, ενώ το δεύτερο φτάνει την τιμή των 1,80 kg CO₂ ανά κιλό οξέος και οι τιμές εξάντλησης ορυκτών των FDCA και TPA είναι 0,44 και 1,17 kg ισοδύναμου πετρελαίου, αντίστοιχα (58). Ωστόσο, δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς στην παρασκευή διασταυρούμενων πολυεστέρων, με ελάχιστες εξαιρέσεις όπως η σύνθεση εποξειδικών ρητινών, φωτοδιασταυρώμενων συμπολυεστέρων, ακρυλικών παραγώγων FDCA και διασυνδεδεμένων πολυ(αμιδικών εστέρων) για επικαλύψεις (8,59).

Ανεξάρτητα από τις μεγάλες δυνατότητές τους ως πολυμερή βιομάζας, οι πολυεστέρες που βασίζονται σε FDCA έχουν τους περιορισμούς τους. Ορισμένα από αυτά εμφανίζουν αργούς ρυθμούς κρυστάλλωσης, έλλειψη βιοαποικοδόμησης και υψηλή ακαμψία και ευθραυστότητα, γεγονός που μπορεί να περιορίσει τη συνολική χρήση τους. Πολλοί ερευνητές έχουν εφαρμόσει τη μέθοδο του συμπολυμερισμού για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των πολυεστέρων που βασίζονται σε FDCA με μια ποικιλία κυκλικών ή αλειφατικών διολών και/ή διοξέων (60). Η εισαγωγή μονομερών όπως η ε-καπρολακτόνη (CL), το αδιπικό οξύ (AA) και το ηλεκτρικό σε φουρανο-πολυεστέρες, είναι ένας απλός τρόπος για να προσδοθεί βιοαποικοδομησιμότητα στους φουρανικούς πολυεστέρες (55).

5.2 Σύνθεση του 2,5 FCDA

Η πρώτη μελέτη σύνθεσης του FDCA έγινε το 1876 από τους Fittig και Heinzelman, οι οποίοι πρότειναν την σύνθεση μέσω αφυδάτωσης του γαλακτικού οξέος με ατμίζον υδροβρωμικό οξύ και λίγα χρόνια αργότερα, το 1888, οι Sohst και Tollens χρησιμοποίησαν

το ισομερές σακχαρικό οξύ για τη σύνθεσή του. Η οξείδωση της 5-υδροξυμεθυλοφουρουράλης (HMF) και των παραγώγων της αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1899, ακολουθούμενη από τη συμπύκνωση της γλυοξάλης με διγλυκολικό διμεθυλεστέρα παρουσία μεθοξειδίου του νατρίου το 1936 ως εναλλακτικές προσεγγίσεις για τη σύνθεση του FDCA (61). Ωστόσο, η ανάπτυξη της συνθετικής διαδικασίας FDCA και των σχετικών πολυμερών διακόπηκε από αυτές τις πρώιμες μελέτες και επαναλήφθηκε μόνο τα τελευταία 10 χρόνια (8).

Η παραγωγή της HMF έχει επίσης προταθεί με χρήση πράσινων διαλυτών, δηλαδή Natural Deep Eutectic Solvents (NADEs), που έχουν θεωρηθεί από τους πιο υποσχόμενους διαλύτες για τη μελλοντική βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας. Μία άλλη πράσινη μέθοδος για την σύνθεση του 2,5-FDCA αποτελεί σε πρώτο στάδιο η σύνθεση 2,5-διακετυλοφουρανίου (2,5-DAF) από φουράνιο και οξικό ανυδρίτη μέσω μιας αντίδρασης Friedel-Crafts δύο σταδίων και μετατροπή του σε 2,5-FDCA με χρήση της αντίδρασης ιωδοφορμίου. Σε όλες τις μελέτες όπου αναφέρετε, το παραληφθέν 2,5-FDCA ήταν υψηλής καθαρότητας (99,9%) με θερμικές ιδιότητες συγκρίσιμες με άλλων οδών σύνθεσης. Αυτή η μέθοδος φέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα ήπιες συνθήκες, ανακυκλώσιμα υποπροϊόντα, μη επιβλαβή απόβλητα, υψηλή καθαρότητα και χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών (62).

Η μεγάλης κλίμακας εκμετάλλευση του FDCA εξαρτάται από δύο βασικά βήματα: πρώτον, την παραγωγή 5-υδροξυμεθυλοφουρουράλης με αφυδάτωση των εξόζων και δεύτερον, την οξειδωτική μετατροπή της σε FDCA (8). Το FDCA λαμβάνεται κυρίως από HMF, αν και ορισμένες μελέτες έθεσαν επίσης τη δυνατότητα παραγωγής του από άλλο προϊόν με βάση τη πεντόζη, π.χ. την φουρουράλη. Η μετατροπή του HMF σε FDCA είναι μια οξειδωτική διαδικασία που μπορεί να λάβει χώρα με διάφορους τρόπους, και αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος από πολλές δεκαετίες πριν, π.χ. μέσω μιας μεθοδολογίας βασισμένης σε καταλύτη Pt/C. Η FDCA παρασκευάστηκε επιτυχώς με οξείδωση HMF χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους νανοσωματιδίων ως καταλύτες και συνθήκες οξείδωσης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχουν και ενζυμικά καταλυόμενες διαδικασίες από τις οποίες λαμβάνεται το FDCA με υψηλές αποδόσεις. Πολύ πρόσφατα έγινε αναφορά μια νέα διαδικασία για την άμεση μετατροπή της φρουκτόζης και της γλυκόζης σε FDCA σε ένα τριφασικό σύστημα με πολύ υποσχόμενες παγκόσμιες αποδόσεις (78 και 50% αντίστοιχα) (8).

Δεδομένου ότι οι προσμίξεις του HMF επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική του μετατροπή σε FDCA, πρόσφατα προτάθηκε μια απλή μέθοδος για την αντιμετώπιση αυτής της κατάστασης με ανάκτηση του HMF σε καθαρότητα >99%. Η διαδικασία βασίστηκε στην απομάκρυνση νερού από το σύστημα αφυδάτωσης της ισοπροπανόλης, με ανάκτηση του FDCA ως το μοναδικό προϊόν, χρησιμοποιώντας καταλυτικά συστήματα βασισμένα σε καταλύτη Au (8).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως πολλές εταιρείες έχουν «πατεντάρει» τις διαδικασίες παραγωγής FDCA τις τελευταίες δύο δεκαετίες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτά από Hoechst (1988), Dupont (2000) ADM (2013) και Avantium (2013), δείχνοντας έτσι την μεγάλη σημασία που ήδη έχει η στροφή στην παραγωγή του αλλά και τον καθοριστικό ρόλο που θα αποκτήσει στο μέλλον (8).

5.3 Φουρανικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους

Η κύρια ομάδα που απασχολεί τους ερευνητές είναι οι φουρανικοί-αλειφατικοί πολυεστέρες, καθώς εντοπίζεται μεγάλη ποικιλία από αλειφατικά μονομερή διαθέσιμα για την προσαρμογή αυτών των πολυεστέρων και κατά συνέπεια μεγάλη ποικιλία τελικών ιδιοτήτων, με μελέτες να έχουν την τάση επιλογής μονομερών που έχουν ληφθεί από ανανεώσιμους πόρους. Η επιλογή αυτή συμβάλει στη βιώσιμη ανάπτυξη και οι πολυεστέρες με βάση αυτά τα μονομερή έχει αποδειχθεί πως πολλές φορές φέρουν βελτιωμένες θερμομηχανικές ιδιότητες ή βιοαποικοδομησιμότητα μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών (8).

5.3.1 Γραμμικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους

Σε αυτή την κατηγορία εντοπίζονται τόσο το πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλένιο)-PEF που θα εξετασθεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο όσο και 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί πολυεστέρες με βάση διόλες C₃ ή μεγαλύτερης γραμμικής αλυσίδας και αλειφατικοί φουρανικοί συμπολυεστέρες (8).

5.3.1.1 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί πολυεστέρες με βάση διόλες C₃ ή μεγαλύτερης γραμμικής αλυσίδας

Εκτενής μελέτη έχει γίνει πάνω στους 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικούς πολυεστέρες με βάση διόλες C₃ ή μεγαλύτερης γραμμικής αλυσίδας, με ενδεικτικά παραδείγματα τους εστέρες που έχουν προέλθει από μονομερή όπως 1,3-προπανοδιόλη, 1,4-βουτανοδιόλη και

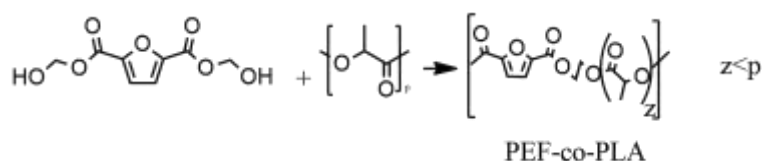
η 1,6-εξανοδιόλη μεταξύ άλλων. Μια από τις πρώτες αναφορές σε συνθέσεις τέτοιων μορίων αποτελεί αυτή των Moore και Kelly's σχετικά με την σύνθεση πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού εξυλενεστέρα) μέσω πολυμετεστεροποίησης τμήματος του DMFDC όσο και με πολυσυμπύκνωση διαλύματος FDCDCI (8).

Πολλές έρευνες έχουν γίνει πάνω στις θερμικές ιδιότητες αυτών των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων). Τα αποτελέσματα που προήλθαν από DSC και TGA δείχνουν μια συνεχή μείωση των T_g και T_m με την αύξηση του αριθμού των ομάδων μεθυλενίου, εκτός από τον πολυεστέρα που παρασκευάζεται από 2,3-βουτανοδιόλη (P2,3BF) (55).

Η PBF κατέχει αναμφίβολα μια προνομιακή θέση μεταξύ αυτών των πολυεστέρων λόγω της ομοιότητάς του με το πολυ(τερεφθαλικό 1,4-βουτυλενεστέρα) με πολλές μελέτες να επιβεβαιώνουν την υπόθεση πως αποτελεί μια ιδανική πιθανή εναλλακτική. Πολλές πορείες σύνθεσης έχουν αναφερθεί σε διάφορες μελέτες με ενδεικτική αυτή της αντίδρασης του FDCA με 1,4-βουτανοδιόλη, μέσω προσέγγισης δύο σταδίων, παρουσία βουτοξειδίου του τιτανίου(IV) ($Ti(OBu)_4$) ως καταλύτη (8).

5.3.1.2 Αλειφατικοί φουρανικοί συμπολυεστέρες

Ο συμπολυμερισμός δηλαδή η ενσωμάτωση περισσότερων της μίας γραμμικής αλειφατικής διόλης στους πολυεστέρες που βασίζεται σε FDCA έχει προσελκύσει μεγάλη μερίδα επιστημόνων σε μια προσπάθεια ελέγχου και των ιδιοτήτων των πολυμερών ακόμη και προσθήκη νέων χαρακτηριστικών, παραδείγματος χάριν βιοαποικοδομησιμότητα. Ενδεικτικό παράδειγμα απεικονίζεται στην Εικόνα 5.1 που ακολουθεί (8).



Εικόνα 5.1 Πολυσυμπύκνωση BHEFDC με PLA.

5.3.2 Κυκλικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους

Η βιβλιογραφία σχετικά με τους κυκλικούς αλειφατικούς πολυεστέρες είναι ελλιπής και οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες αναφέρονται στις 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAHs), οι οποίες ενισχύουν την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Οι 1,4:3,6-

διανυδροεξιτόλες όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι δικυκλικό διυδροξυαιθέρους που προέρχονται από αλκοόλες C₆ σακχάρων, οι οποίες έχουν δύο ομάδες υδροξυλίου στις θέσεις C₂ και C₅ που διαφέρουν στην ενδο ή εξο στερεοχημεία τους, οδηγώντας σε τρία πιθανά στερεοϊσομερή με διαφορετικές δραστηριότητες ισοϊδίδιο > ισοσορβίδιο > ισομαννίδιο, με το ισοσορβίδιο να είναι αυτό που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία (8).

Τα DAH προσδίδουν στους πολυεστέρες νέες ιδιότητες όπως ακαμψία, χειρομορφία, μη τοξικότητα και ανανεώσιμη φύση, ωστόσο η χαμηλή αντιδραστικότητα των δευτερογενών και σχετικά παρεμποδιζόμενων ομάδων υδροξυλίου οδηγεί σε πολυεστέρες με χαμηλό μοριακό βάρος. Τα DAH έχουν συμπολυμεριστεί με πολλά αλειφατικά και αρωματικά διοξεία (8).

5.4 Φουρανικοί αρωματικοί πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους

Οι μελέτες πάνω στους φουρανικούς αρωματικούς πολυεστέρες ξεκίνησαν στα τέλη της δεκαετίας του 1970 από τους Moore και Kelly με την επιστημονική κοινότητα να στρέφει το ενδιαφέρον της τα τελευταία χρόνια λόγω των ενισχυμένων θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων και του υδροκρυσταλλικού χαρακτήρα. Τα μονομερή από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που επιλέγονται για την σύνθεση των συμπολυμερών έχουν ως βάση την λιγνίνη, π.χ. βανιλικό και σαλικυλικό οξύ μεταξύ άλλων, ή προέρχονται από σάκχαρα π.χ. 2,5-δισ(υδροξυμεθυλ)φουράνιο (8).

5.5 Άλλα φουρανικά πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους

Τα πολυαμίδια αποτελούν από τα πιο ενδιαφέροντα μόρια της οικογένειας των φουρανικών πολυσυμπυκνωμάτων λόγω του εύρους εφαρμογής τους. Η σύνθεσή τους γίνεται μέσω συμβατικών τεχνικών πολυμερισμού και εμφανίζουν υψηλά μοριακά βάρη, σημεία τήξεως, εξαιρετικές μηχανικές αποδόσεις και αντοχή σε κρούση και τριβή. Όμως η μελέτη πάνω σε αυτά σχεδόν απουσιάζει (8).

Τα πιο προφανή μονομερή με βάση το φουράνιο που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή πολυαμιδίων είναι το FDCA και τα αντίστοιχα παράγωγα του διμεθυλεστέρα και του διγλωριούχου οξέος, το 2,5-δισ(αμινομεθυλ)φουράνιο (BAMF) και το υδροξυμεθυλ-2-φουρανκαρβοξαμίδιο (HMFA) (8).

5.5.1 Γραμμικά αλειφατικά φουρανικά πολυαμίδια

Οι μελέτες για τα πολυαμίδια που βασίζονται στο FDCA φαίνεται να ξεκίνησαν το 1961 από τους Hopff και Krieger. Η σύνθεση των πολυαμιδίων από τα μονομερή FDCA και εξαμεθυλενοδιαμίνης πραγματοποιήθηκε μέσω τριών προσεγγίσεων, πολυσυμπύκνωση τήγματος του άλατος αμμωνίου, πολυμερισμός τήγματος του DMFDC και διεπιφανειακός πολυμερισμός του FDCDCI και με τις τρεις να εμφανίζουν προβλήματα αποσύνθεσης του πολυαμιδίου σε συγκεκριμένες συνθήκες. Το 1974 οι Heertjes και Kok επανεξετάζοντας το ζήτημα έδειξαν καλύτερες αποδόσεις σε όλες τις παραμέτρους του πολυμερισμού (μοριακό βάρος, εγγενές ιξώδες, θερμοκρασία τήξης) και αποκαρβοξυλίωση του FDCA στους 195 °C περίπου. Τα ληφθέντα πολυαμίδια ήταν διαυγή και εύθραυστα και είχαν από ανοιχτό κίτρινο έως καφέ απόχρωση. Το 2009, οι Grosshardt et al. σε αντίστοιχη εργασία ανέφεραν την παραλαβή μόνο άμορφων πολυαμιδίων, ενώ το 2014 η Avantium και η Solvay πατένταραν βελτιωμένες μεθόδους σύνθεσης πολυαμιδίων με βάση το FDCA. Την ίδια χρονιά οι Andzelm et al. μελέτησαν τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε σύγκριση με τα νάιλον, εμφανίζουν πιο άκαμπτες επίπεδες δομές κοντά στον δακτύλιο φουρανίου και χαμηλότερες πυκνότητες συνεκτικής ενέργειας, ερμηνεύοντας έτσι και τις υψηλότερες τιμές T_g αλλά και τις συγκρίσιμες με το νάιλον μηχανικές επιδόσεις (8).

5.5.2 Άλλα πολυαμίδια με βάση το FDCA

Η κατηγορία αυτή των πολυαμιδίων περιλαμβάνει και έναν μεγάλο αριθμό πολυμερών που έχει σχηματιστεί με χρήση για παράδειγμα κυκλικών αλειφατικών ή αρωματικών διαμινών, με την βιβλιογραφία να παραμένει και εδώ περιορισμένη. Τα κυκλικά αλειφατικά φουρανικά πολυαμίδια παρασκευάστηκαν από μονομερή διαμίνης όπως trans-2,5-διμεθυλ πιπεραζίνη, 2,2-δισ(4-αμινοκυκλοεξυλ)προπάνιο ή δισ(4-αμινοκυκλοεξυλ)μεθάνιο και στην περίπτωση των αρωματικών φουρανικών πολυαμιδίων χρησιμοποιήθηκαν το 2,5-δισ(αμινομεθυλο)φουράνιο, 3,4-δισ(αμινομεθυλο)φουράνιο και δισ(5-(αμινομεθυλ)φουρφοουραλικός) αιθέρας. Τα πολυ((αμινο)αμίδια), που βασίζονται επίσης σε FDCA, παρασκευάστηκαν από 1,2,4,5-βενζιλοτετραμίδιο, 1,5-δι(α- και β-ναφθυλαμινο)-2,4-διαμινοβενζόλιο και 1,5-δι(φαινυλαμινο)-2,4-διαμινοβενζόλιο (8).

5.5.3 Διάφορα πολυσυμπυκνώματα του FDCA

Η έντονη δραστηριότητα όσον αφορά τα πολυμερή φουρανίου έχει οδηγήσει στην σύνθεση πολλών διαφορετικών υλικών όπως πολυεστερικά αμίδια και ουρεθάνες, επιφανειοδραστικές ουσίες και εποξειδικές ρητίνες μεταξύ άλλων, υλικά που βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ζωής (8). Από όσο γνωρίζουμε η ιστορία του PEF έχει ξεκινήσει πριν από αρκετές δεκαετίες, στα τέλη της δεκαετίας του 1940, με μια συνοπτική πατέντα από την Celanese Corporation of America. Όμως η εκτενής έρευνα δεν άνησε μέχρι και τις δύο τελευταίες δεκαετίες όπως και για τα υπόλοιπα πολυμερή από φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (8).

5.6 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) PEF

5.6.1 Ιδιότητες

Το 2009, οι Gandini et al. δημοσίευσαν μια λεπτομερή περιγραφή της σύνθεσης και των ιδιοτήτων του PEF, δείχνοντας ότι αυτός ο ομοπολυεστέρας είναι ημικρυσταλλικός, με θερμοκρασία μετάβασης υάλου (T_g) περίπου $75-80\text{ }^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία τήξης (T_m) στους $210-215\text{ }^\circ\text{C}$. Το PEF αποδείχθηκε επίσης ότι είναι θερμικά σταθερό μέχρι περίπου τους $300\text{ }^\circ\text{C}$ και αποσυντίθεται κυρίως μέσω σχάση δεσμού β-υδρογόνου. Αρκετές άλλες μελέτες εξέτασαν και άλλες ιδιότητες του (28,54). Από μηχανική άποψη, το PEF εμφανίζει υψηλότερο συντελεστή Young σε σύγκριση με το PET (περίπου 2,0 και 1,3 GPa, αντίστοιχα), υψηλότερη τάση διαρροής και υψηλότερη εξάρτηση ρυθμού παραμόρφωσης, που πιθανότατα εξηγείται από τους πρόσθετους περιορισμούς κίνησης σε σύγκριση με το PET. Ως προς τις ιδιότητες φραγμού, το PEF εμφανίζει υψηλότερη απορρόφηση CO_2 από το PET λόγω της διπολικής ροπής του δακτυλίου φουρανίου που θα μπορούσε να αλληλοεπιδράσει ευνοϊκά με τα πολικά μόρια. Όμως, σε αντίθεση με αυτό η διαπερατότητα του είναι έντονα μειωμένη, x19 για το CO_2 , x11 για το O_2 και x2,1 για το H_2O σε σύγκριση πάλι με το PET, γεγονός που αποδίδεται πάλι στις περιορισμένες κινήσεις στο PEF (22).

5.6.2 Δομή

Μελέτες περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου έχουν δείξει πως το μόριο κάθε άλλο παρά γραμμικό είναι. Συγκεκριμένα, η προβαλλόμενη γωνία μεταξύ του δεσμού C^1-C^2 και του δεσμού C^5-C^6 του 2,5-FDCA (129°) είναι πιο κοντά στο ισοφθαλικό οξύ, IPA (120°) παρά στο τερεφθαλικό οξύ, TPA (180° , δηλαδή γραμμικό). Το γεγονός αυτό μαζί

και με την μειωμένη αρωματικότητα του μορίου συμβάλλουν στη χαμηλότερη ομοιοπολική αντοχή του άξονα της αλυσίδας στο PEF σε σύγκριση με το PET. Όσον αφορά το μέγεθος, η διατομική απόσταση κεφαλής-ουράς μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων στο 2,5-FDCA είναι 4,83 Å (22).

Ως προς την διαμόρφωση, τα δύο τμήματα που περιέχουν τις καρβοξυλομάδες μπορούν να υιοθετήσουν δύο διαμορφώσεις, είτε μια anti είτε μια syn διαμόρφωση όπου το καρβονυλικό οξυγόνο είναι στραμμένο μακριά ή προς την κατεύθυνση του φουρανικού οξυγόνου, αντίστοιχα. Ακόμη, τα τμήματα της αιθυλενογλυκόλης (EG) έχουν και αυτά δύο πιθανές διαμορφώσεις, την trans και τη gauche, σχηματίζοντας μια διεδρη γωνία 180° ή 60° αντίστοιχα. Στις άμορφες περιοχές, η ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση είναι η διαμόρφωση περιελιγμένης έλικας anti^{FDCA} – gauche^{EG} (22).

Λόγω της διαμόρφωσης αυτής, δεν ευνοείται το πακετάρισμα των αλυσίδων και σε συνδυασμό με την απουσία γραμμικότητας στο μόριο μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός πως στην υαλώδη κατάσταση το PEF φέρει μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο σε σύγκριση με το PET. Στην ίδια γραμμή κινείται και η διηλεκτρική ισχύς του PEF, η οποία είναι υψηλότερη από την ίδια παράμετρο για το PET (22).

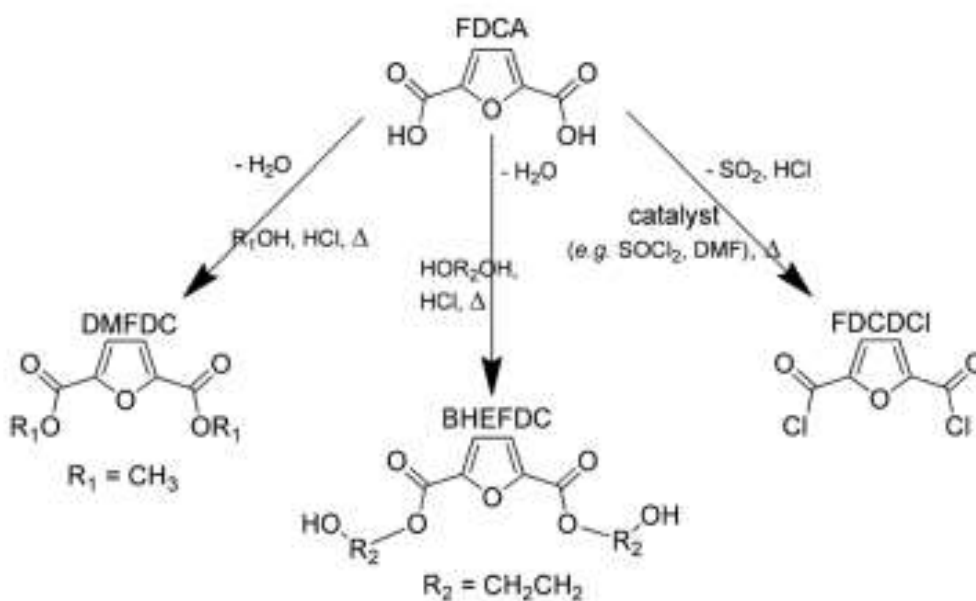
Η κρυστάλλωση (επαγόμενη από διαλύτη ή ψυχρή κρυστάλλωση) στο PEF προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην διαμόρφωση των αλυσίδων, με τις κρυσταλλικές περιοχές να υιοθετούν μια διαμόρφωση syn^{FDCA} trans^{EG}, δηλαδή μια εκτεταμένη ζιγκ-ζαγκ διάταξη. Το ενεργειακό κόστος αυτής της μεταβολής αντισταθμίζεται από τον σχηματισμό μιας σειράς δεσμών υδρογόνου, που ευνοούν το πακετάρισμα των αλυσίδων. Το γεγονός αυτό αποτελεί και εξήγηση του βραδύτερου ρυθμού κρυστάλλωσης των αλυσίδων PEF σε σύγκριση με του PET, ο οποίος είναι περίπου μία τάξη μεγέθους πιο αργός από του PET όπως αναφέρουν οι Parageorgiou et al. και Van Berkel et al (22).

5.6.3 Σύνθεση

Πλήθος οδών έχουν διερευνηθεί μέχρι στιγμής για τη σύνθεση PEF, συμπεριλαμβανομένων διαφόρων προσεγγίσεων πολυσυμπύκνωσης και πολυεστεροποίησης σε διαφορετικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας FDCA ή παράγωγά του (Εικόνα 5.2) (8).

Από τις πιο χρησιμοποιούμενες αποτελεί η προσέγγιση πολυμερισμού τήγματος. Εν ολίγοις, αυτή η προσέγγιση 2 σταδίων αποτελείται από αντιδράσεις εστεροποίησης ή

μετεστεροποίησης FDCA ή DMFD με EG υπό άζωτο και θέρμανση μέχρι 215 °C, ακολουθούμενες από μια αργή απομάκρυνση της περίσσειας διόλης και αντίδραση πολυμετεστεροποίησης με αύξηση της θερμοκρασίας (έως 215–245 °C). Σε μερικές μελέτες έχει εξεταστεί και η προσθήκη ενός τρίτου σταδίου με στόχο την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του πολυεστέρα με πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης (SSP) για αρκετές ημέρες και θέρμανση μεταξύ T_g και T_m . Ως προς τους καταλύτες, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πιο αποδοτικοί αποτελούν το οξείδιο του διβουτυλοκασιτέρου (IV) και το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (IV) με διατήρηση όμως του προβλήματος έγχρωμων προϊόντων (8).



Εικόνα 5.2 Μονομερή από FDCA.

Ωστόσο, η σύνθεση του PEF μέσω της συμβατικής πολυσυμπύκνωσης, μιας χρονοβόρας μεθόδου, οδηγεί σε υποβάθμιση και ανεπιθύμητο χρωματισμό του προϊόντος. Ο χρωματισμός του PEF αποδόθηκε σε τρεις αιτίες, στον ατελή καθαρισμό του 2,5-FDCA, σε παράπλευρες αντιδράσεις όπως η αποκαρβοξυλίωση του 2, 5-FDCA υπό υψηλή θερμοκρασία και στην παρουσία καταλυτών και προσθέτων (62). Λύση σε αυτό το πρόβλημα δίνει η ταχεία σύνθεση PEF μέσω πολυμερισμού με άνοιγμα δακτυλίου (ROP) από κυκλικά oligομερή PEF μέσα σε λίγα λεπτά, καθώς το σημείο τήξης ενός τέτοιου μείγματος κυκλικών oligομερών βρίσκεται γύρω στους 370 °C, πολύ πάνω από τη θερμοκρασία αποικοδόμησης του PEF (~329 °C) (57,63).

Το PEF έχει συντεθεί από άλλες προσεγγίσεις συμπεριλαμβανομένων bulk πολυμετεστεροποίησης του 2,5-δισ(υδροξυαιθυλο)φουρανοδικαρβοξυλικού χρησιμοποιώντας οξείδιο του αντιμονίου(III) και πολυσυμπύκνωσης διαλύματος DCFDC με αιθυλενογλυκόλη. Μια πιο φιλική προς το περιβάλλον πορεία σε όρους θερμοκρασίας και καταλύτη προτάθηκε το 2014 και 2015 από τους Loos et al. και Boeriu et al., όπου έγινε χρήση της β-λιπάσης που προήλθε από τον μύκητα *Candida antarctica* και ήπια θέρμανση, με την ενζυματική αυτή προσέγγιση να εξακολουθεί να θέλει βελτιώσεις (63).

5.6.4 Εφαρμογές

Το PEF λόγω των εξαιρετικών του χαρακτηριστικών, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές όπως για την αποθήκευση αλκοολούχων και μη ποτών, για την αποθήκευση τροφίμων ως μεμβράνες και ως ίνες, αντικαθιστώντας σε πολλές περιπτώσεις όχι μόνο το PET αλλά και άλλα πολυμερή που προέρχονται από μη ανανεώσιμους πόρους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το “Green Fibre Bottle” που προτάθηκε από την Carlsberg Group το 2019 για την αποθήκευση μύρας, ένα υλικό που αποτελείται από συνδυασμό ινών PEF και ξύλου (22).

Το βασικό ζήτημα που παραμένει, όμως, είναι αν η αντικατάσταση αυτή του PET από το PEF είναι οικονομικά εφικτή. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει μια αισιόδοξη άποψη ως προς το ζήτημα τονίζοντας και τα οφέλη που προσφέρονται από αυτή την αντικατάσταση όπως χρήση αποθεμάτων ανανεώσιμων πηγών ζωοτροφών, ιδίως βιομάζας λιγνοκυτταρίνης, μείωση της χρήσης μη ανανεώσιμης ενέργειας (NREU) περίπου από 40% σε 50% και μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) περίπου από 45% σε 55%, σε σύγκριση με το PET (55,64).

5.6.5 Τέλος ζωής

Το PEF παρόλο που βασίζεται εξ ολοκλήρου σε ανανεώσιμους πόρους για την σύνθεσή του, δεν αποτελεί καλό βιοαποικοδομήσιμο πολυεστέρα. Στην προσπάθειά τους να ξεπεράσουν αυτό το πρόβλημα, οι επιστήμονες πρότειναν τον συμπολυμερισμό. Συγκεκριμένα για τους φουρανικούς πολυεστέρες έδειξαν πως η προσθήκη αδιπικού, ισοσορβικού και ηλεκτρικού ενισχύει την ικανότητα βιοαποικοδόμησης του μορίου (22,55).

Πολλές μελέτες έχουν γίνει και πάνω στην ανακύκλωση και αποικοδόμηση του PEF είτε με χρήση πυρόλυσης είτε ενζυματικών συνθηκών, οι οποίες έδειξαν πως και οι δύο

αυτές πορείες (ανακύκλωση και αποικοδόμηση) αποτελούν πολλά υποσχόμενες ρεαλιστικές λύσεις για την επεξεργασία του υλικού μετά το πέρας χρήσης του, που απαιτούν όμως περαιτέρω μελέτη (22,55).

Κατά την ανακύκλωση του PEF εντοπίζονται κάποιες προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπισθούν, τις οποίες επισήμαναν οι Alaerts et al. (2018). Μία από αυτές σχετίζεται με το γεγονός πως το PEF και το PET παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ίδιες εφαρμογές. Εξαιτίας αυτού ο διαχωρισμός των καθαρών ρευμάτων των υλικών που έχουν ανακτηθεί μέσω των παραδοσιακών διεργασιών μηχανικής ανακύκλωσης αποτελεί οριακά μια οικονομικά και τεχνολογικά ανέφικτη διαδικασία. Στην προσπάθεια να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, η Τεχνική Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Πλατφόρμας Φιαλών PET (EBPB) ανέφερε το 2017 την χρήση NIR για τη διάκριση μεταξύ των δύο πολυμερών. Ακόμη, μετά από έρευνα υπέδειξε πως η ύπαρξη έως και 2% PEF (που αντιστοιχεί στη μέγιστη επιτρεπόμενη διείσδυση πολυμερούς στην αγορά) στο ρεύμα ανακύκλωσης του PET δεν δημιουργεί αρνητικές επιπτώσεις στο παραληφθέν προϊόν. Ωστόσο, με την πάροδο των ετών και την αύξηση της χρήσης του PEF, θα πρέπει να αναπτυχθούν καινούριες καλύτερες λύσεις για την διαχείριση των υλικών στο τέλος της ζωής τους, οι οποίες θα είναι σύμφωνες και με την στροφή προς την κυκλική οικονομία. Με βάση αυτή την σκέψη, το 2017 οι Kucherov et al. ανέφεραν την τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση του PEF και την ικανότητα του συγκεκριμένου PEF ακόμη και μετά από διαδοχικούς κύκλους τρισδιάστατης εκτύπωσης και ανακύκλωσης, να δίνει προϊόντα χωρίς υποβάθμιση των χαρακτηριστικών τους, γεγονός που αποδόθηκε στην υψηλή θερμική του σταθερότητα (22,55).

Ως προς την ενζυματική αποικοδόμηση, όχι μόνο του PEF αλλά γενικότερα των φουρανικών πολυεστέρων, νέα τάση αποτελεί η χρήση υδρολυτικών ενζύμων για διάσπαση των δεσμών εστέρα (ή αμιδίου) προς τον σχηματισμό μονομερών διοξέος και διολών (διαμίνης). Τα μόρια αυτά στο ιδανικό σενάριο μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν νέα πολυμερή ή να αποικοδομηθούν σε απλά στοιχεία όπως το CO₂, το νερό και το μεθάνιο (61). Ως προς το PEF οι Pellis et al. το 2016 μελέτησαν την αποικοδόμησή του μέσω της κουτινάσης 1 από τη *Thermobifida cellulolytica*, ενώ το 2018 οι Austin et al. χρησιμοποίησαν την πρόσφατα ανακαλυφθείσα PETase από το βακτήριο *Ideonella sakaiensis* 201-F6 (22,55).

Κεφάλαιο 6° Πολυμερή από βανιλικό οξύ και πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) (PPV)

6.1 Εισαγωγή

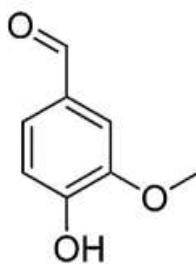
Έχει γίνει πλέον κατανοητό πως τις τελευταίες δεκαετίες τα περιβαλλοντικά ζητήματα έχουν αποκτήσει κυρίαρχη θέση στη σύγχρονη κοινωνία. Η επιστημονική κοινότητα σε μια προσπάθεια της να μετριάσει τα προβλήματα που έχουν προκύψει στράφηκαν στην ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον υλικών που συμφωνούν με τις ιδέες την Πράσινης χημείας και κυκλικής οικονομίας. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο των πολυεστέρων, η σύνθεση πολυμερών με βάση την λιγνίνη έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η λιγνίνη είναι ο δεύτερος πιο άφθονος πόρος της βιομάζας και συγκεκριμένα μη εδώδιμης βιομάζας, με την κυτταρίνη να κρατά ακόμη και σήμερα την πρώτη θέση (65). Μερικά από τα πλεονεκτήματά της αποτελούν η μεγάλη διαθεσιμότητά της, το χαμηλό κόστος αλλά και οι εξαιρετικές φυσικές ιδιότητές της που την καθιστούν ένα από τους πιο αποτελεσματικούς υποψηφίους για αντικατάσταση των πετροχημικών.

Η οξείδωση της λιγνίνης είναι ένας τρόπος για να ληφθούν φαινολικά παράγωγα. Το νιτροβενζόλιο, μερικά μεταλλικά οξείδια, ο αέρας και το οξυγόνο είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά που διατηρούν τους αρωματικούς δακτυλίους λιγνίνης και δίνουν αλδεΰδες και οξέα των οποίων η απόδοση εξαρτάται από το οξειδωτικό, με ή χωρίς καταλύτες (χαλκός (II) και κοβάλτιο (II)) (65). Μεταξύ του πλήθους χημικών ουσιών που προέρχονται από την λιγνίνη εντοπίζονται και η βανιλίνη, η μόνη αρωματική ένωση που εξάγεται βιομηχανικά από τη λιγνίνη και το βανιλικό οξύ (51,66).

6.2 Βανιλίνη

Όμως η βανιλίνη δεν προέρχεται μόνο από λιγνίνη αλλά από διάφορες πηγές. Μπορεί να αποτελεί φυσικό εκχύλισμα του λουλουδιού της ορχιδέας όμως, καθώς η παραγωγή της είναι μικρότερη του 1% της συνολικής παραγωγής βανιλίνης παγκοσμίως, έχουν αναπτυχθεί άλλες βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής. Η τρέχουσα παγκόσμια ζήτηση για βανιλίνη ως πρόσθετο γεύσης και αρώματος υπολογίζεται περίπου στους 20.000 τόνους ετησίως. Σήμερα, το 85% της βανιλίνης παράγεται από την πρώτη ύλη γουαϊακόλη με βάση το πετρέλαιο (67–69). Ωστόσο, η βανιλίνη που παράγεται μέσω αυτής της διαδικασίας δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως "φυσική γεύση βανίλιας" καθώς σύμφωνα με τους κανονισμούς

της ΕΕ, έτσι μπορεί να χαρακτηριστεί μόνο εάν το αρχικό υλικό είναι φυσικό (68,69). Μία νέα τάση στην παραγωγή βανιλίνης είναι μέσω αξιοποίησης της βιοτεχνολογίας. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, αυτή της φυτικής προέλευσης και αυτή των μικροοργανισμών. Στη πρώτη κατηγορία εντάσσονται στρατηγικές που περιέχουν ανάπτυξη φυτικών ιστών ή κυττάρων για τη χρήση των βιοσυνθετικών οδών τους για τη μετατροπή διαφόρων υποστρωμάτων σε βανιλίνη. Δυστυχώς όμως τέτοιες τεχνικές δεν φέρουν υψηλές αποδόσεις. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει προσεγγίσεις που βασίζονται σε χρήση αντιδράσεων βιομετασχηματισμού από φυσικούς ή γενετικά τροποποιημένους μύκητες, ζυμομύκητες ή βακτήρια για την παραγωγή βανιλίνης. Τα πιο διαθέσιμα και πολλά υποσχόμενα υποστρώματα που προκύπτουν από αυτές τις προσεγγίσεις περιλαμβάνουν το φερουλικό οξύ, τα απόβλητα επεξεργασίας ελαιού πίτουρου ρυζιού, η γλυκόζη, ακόμη και θραύσματα λιγνίνης. Οι διαδικασίες αυτές παρόλο που είναι νέα στο χώρο είναι πολλά υποσχόμενες καθώς παράγουν βανιλίνη υψηλού κόστους. Μια τελευταία μέθοδος παραγωγής βανιλίνης αποτελεί αυτή από ξύλο η οποία αντιπροσωπεύει στην περίπου το 15% της συνολικής παραγωγής βανιλίνης. Η προσέγγιση της μετατροπής της λιγνίνης σε βανιλίνη αποτελεί από τις πιο ελπιδοφόρες όσον αφορά τη βιωσιμότητα και την οικονομική αποδοτικότητα (69). Το γεγονός ότι υπάρχουν διαδικασίες παραγωγής βανιλίνης από ξύλο, σε βιομηχανική κλίμακα και με υψηλή βιωσιμότητα, καθιστά τη βανιλίνη ως κορυφαίο δομικό στοιχείο ανανεώσιμων πηγών (69,70).

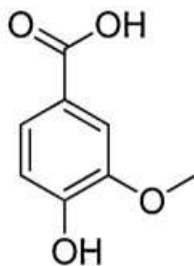


Εικόνα 6.1 Χημική δομή βανιλίνης.

6.3 Βανιλικό οξύ

Το βανιλικό οξύ (VA) ή αλλιώς 4-υδροξυ-3-μεθοξυβενζοϊκό οξύ αποτελεί σημαντική ένωση (71) που προέρχεται από την βανιλίνη ως προϊόν οξείδωσης της λιγνίνης μέσω φιλικών προς το περιβάλλον οδών, ειδικά στην σύνθεση υλικών υψηλής απόδοσης

συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών (67). Σε αυτό σημαντικό ρόλο παίζει τόσο η ύπαρξη του αρωματικού δακτυλίου όσο και οι λειτουργικές ομάδες -OH και -CHO.



Εικόνα 6.2 Χημική δομή βανιλικού οξέος.

6.4 Πολυμερή με βάση τη βανιλίνη

Τα πλεονεκτήματα της βανιλίνης και κατ' επέκταση του βανιλικού οξέος όπως αναφέρθηκαν και παραπάνω, η βιωσιμότητά, η οικονομική αποδοτικότητα και η δυνατότητά χρήσης τους ως βιοβασιζόμενο δομικό στοιχείο για την σύνθεση πλήθους ενώσεων, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αρωματικών βιοβασιζόμενων ενώσεων, πολυμερών και συμπολυμερών (70). Οι προσεγγίσεις για την παραγωγή πολυμερών με βάση την βανιλίνη μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες. Στη πρώτη ομάδα ανήκουν παράγωγα βανιλίνης με μονή ή διπλή δραστηριότητα που δίνουν άμεσα ένα μονοαρωματικό μονομερές. Στη δεύτερη ομάδα έχουμε σύζευξη δύο παραγώγων βανιλίνης για παραγωγή διδραστικού και διαρωματικού μονομερούς με την ίδια λειτουργική ομάδα και στα δύο άκρα. Τέλος, στη τρίτη ομάδα έχουμε την σύνδεση ενός παραγώγου βανιλίνης απευθείας στην επιφάνεια ενός πολυμερούς. Οι μέθοδοι αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί στη παραγωγή ενός ευρέος φάσματος πολυμερών, είτε με σταδιακό είτε με αλυσιδωτό πολυμερισμό. Τα πολυμερή με βάση τη βανιλίνη μπορούν να αξιοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως σύνθετα υλικά, χορήγηση φαρμάκων, επεξεργασία νερού, ως επιβραδυντές φλόγας και ως αντιβακτηριακές επικαλύψεις (69). Τα πολυμερή που έχουν προέλθει από βανιλίνη χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες, καθώς οι αρωματικές ομάδες αυξάνουν τις μηχανικές ιδιότητες και το T_g . (71)

Μερικές βασικές ομάδες πολυμερών που μπορούν να προέλθουν και από βανιλίνη είναι: 1. τα εποξειδικά πολυμερή, θερμοσκληρυνόμενα, που χρησιμοποιούνται ειδικά σε εφαρμογές με απαιτητικές θερμομηχανικές συνθήκες, 2. οι θερμοσκληρυνόμενες φαινολικές ρητίνες που αποτελούν σημαντική κατηγορία πολυμερών λόγω του συνδυασμού χαμηλής τιμής και πολύ καλών θερμομηχανικών ιδιοτήτων. 3. Πολυαλδιμίνες (βάση Schiff από

αλδεΐδη) που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιοχημεία, την οργανική χημεία και στα πολυμερή 4. (Μεθ)ακρυλικά πολυμερή και 5. Πολυεστέρες (69). Στο κεφάλαιο των πολυεστέρων έγινε κατανοητή η σημασία και χρησιμότητα των πολυμερών αυτών, επομένως στη συνέχεια θα αναφερθούν ενδεικτικά δύο από τα πιο σημαντικούς πολυεστέρες που προέρχονται από τη βανιλίνη, ο πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) PEV και ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) PPV. Οι πολυεστέρες αυτοί προβλέπονται κυρίως για εφαρμογή στη συσκευασία, επομένως η πλήρης μελέτη των ιδιοτήτων τους είναι αναγκαία. Ωστόσο, υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες σχετικά με τα υλικά αυτά στη βιβλιογραφία, και στο μεγαλύτερο μέρος τους αναφέρονται σε συμπολυμερή (66).

6.5 Πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) PEV

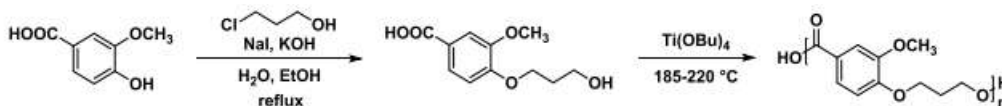
Το PEV ή αλλιώς πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας) είναι ένας νέος βιοβασιζόμενος πολυεστέρας με πολλά υποσχόμενες εφαρμογές και κυρίως ως υλικό συσκευασίας (71). Μπορεί να παρασκευαστεί από βανιλικό οξύ και 2-γλωροαιθανόλη μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων. Καθώς η 2-γλωροαιθανόλη μπορεί να παραχθεί από αιθυλενογλυκόλη, η οποία μπορεί να προέρχεται από βιομάζα, το PEV μπορεί να θεωρηθεί εξ ολοκλήρου βιοβασιζόμενο πολυμερές. Έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι παρασκευής του πολυεστέρα, με ενδεικτικά παράδειγμα αυτό του Lange et al. που χρησιμοποίησε βανιλικό οξύ και οξείδιο του αιθυλενίου παρουσία υδροξειδίου του νατρίου. Όμως, η τεχνική αυτή απαιτεί τη χρήση τοξικών και εκρηκτικών αερίων που έρχεται σε αντίθεση με τις σύγχρονες τάσεις στο χώρο της σύνθεσης (70).

Λόγω της αλειφατικής και αρωματικής δομής του (μακρομοριακή δομή παρουσία αρωματικού παρα-υποκατεστούμενου δακτυλίου και αλληλουχία δύο μεθυλενομάδων) (70) καθώς και παρόμοιων μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων με το PET, το PEV θεωρείται ως δυνητικός βιοβασιζόμενος αντικαταστάτης του. Ωστόσο, δεν έχει ακόμη διερευνηθεί ευρέως (67,70,71).

6.6 Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) PPV

Το PPV ή αλλιώς πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) είναι ένας νέος αλειφατικός και αρωματικός πολυεστέρας που παρουσιάζει εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, συγκρίσιμες με το ομόλογο τερεφθαλικό του, υποδεικνύοντας ότι θα μπορούσε να είναι μια

εναλλακτική βιοβασισόμενη λύση στο τελευταίο (72). Το PPV παράγεται μέσω πολυμερισμού του 4-(3-υδροξυπροποξυ)-3-μεθοξυβενζοϊκού οξέος, ενός μονομερούς που λαμβάνεται από βανιλικό οξύ και 3-χλωροπροπαν-1-όλη, μέσω της αντίδρασης Williamson, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία (73). Η διαδικασία σύνθεσης απεικονίζεται και στην Εικόνα 6.3 που ακολουθεί.



Εικόνα 6.3 Σύνθεση PPV από βανιλικό οξύ και 3-χλωροπροπαν-1-όλη.

Η 3-χλωροπροπαν-1-όλη μπορεί να ληφθεί μέσω μεταβολικών οδών. Επομένως, δυνητικά ο ομοπολυεστέρας θα μπορεί να χαρακτηρίζεται ως πλήρως βιοβασισόμενος στο εγγύς μέλλον (72).

Η σύνθεση πολυ(βανιλικών αλκυλενεστέρων) πρωτοαναφέρθηκε από τους Mialon et al. Εν συντομία, παράγωγα βανιλικού οξέος με διαφορετικό αριθμό τμημάτων αλκυλενίου πολυμερίστηκαν παρουσία Sb_2O_3 και οι λαμβανόμενοι πολυεστέρες έδειξαν μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου (T_g) με αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας (72,73).

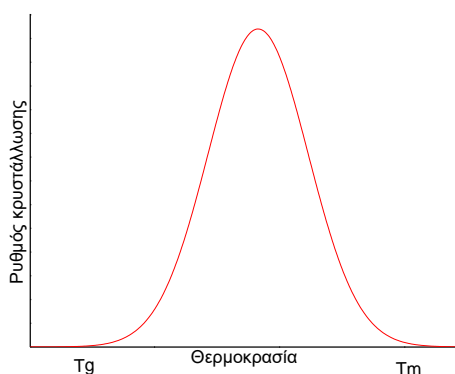
Η πρώτη έρευνα πάνω στη συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PPV υπό ισοθερμικές και δυναμικές συνθήκες συνοδευόμενη από τις νανομηχανικές ιδιότητές του διεξάχθηκε από την ομάδα μας (72). Αυτή έδειξε πως το PPV, ως ημικρυσταλλικό πολυμερές, εμφανίζει $T_m=203^\circ C$ (PEV T_m από 214 έως $264^\circ C$) και $T_{cc} = 130^\circ C$ και το άμορφο δείγμα $T_g = 68^\circ C$ (PEV T_g μεταξύ 75 και $80^\circ C$) (66). Ακόμη κατά τη διάρκεια της ψύξης, εμφανίζει μια ευρεία κορυφή κρυστάλλωσης σε $T_c = 128^\circ C$. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές του πολυ(βανιλικός αιθυλενεστέρας), γεγονός που αποδίδεται στον περιττό αριθμό μεθυλενομάδων (67). Γενικά, ο πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) αποτελεί πολύ καινούριο κομμάτι στην επιστημονική κοινότητα και δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, με αποτέλεσμα να η βιβλιογραφία να είναι ελάχιστη.

Κεφάλαιο 7^ο Κρυστάλλωση πολυμερών

7.1 Εισαγωγή

Με τον όρο κρυστάλλωση αναφερόμαστε στη διεργασία μετατροπής μιας άμορφης δομής, είτε στερεής (ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από την ύαλο) είτε υγρής (κατά την ψύξη από το τήγμα) προς μια οργανωμένη στερεή κρυσταλλική δομή. Η οργάνωση αυτή περιλαμβάνει την μετάβαση από μια κατάσταση τυχαίας περιέλιξης υψηλής εντροπίας προς καταστάσεις μερικής αναδίπλωσης χαμηλότερης εντροπίας. Στις καταστάσεις αυτές έχουμε τον σχηματισμό λεπτών φυλλοειδών δομών σε κλίμακα μήκους νανομέτρων που συνυπάρχουν με άμορφες περιοχές. (74)

Η ωθούσα δύναμη για την κρυστάλλωση είναι η υπέρψυξη ή υπόψυξη (supercooling), όπως περιγράφεται από την εξίσωση $\Delta T = T_m^\circ - T_c$, δηλαδή η διαφορά της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature) T_m° , που είναι η θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων απείρου πάχους, των πιο τέλειων κρυστάλλων (75). Το εύρος θερμοκρασιών όπου μπορεί να συμβεί η κρυστάλλωση είναι μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, T_g , (glass transition temperature) και της θερμοκρασίας τήξης, T_m (melting temperature).



Εικόνα 7.1 Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ως προς το ρυθμό κρυστάλλωσης, παρατηρείται μεταβολή με τη θερμοκρασία με την σχηματιζόμενη καμπύλη να φαίνεται στην Εικόνα 7.1. Η μορφή 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 (76).

7.2 Γενική διαδικασία κρυστάλλωσης στα πολυμερή

Η κρυστάλλωση ξεκινά με μια διαδικασία πυρήνωσης (nucleation) και συνεχίζεται με την ανάπτυξη κρυστάλλων (crystal growth) (78). Τα μακρομόρια διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να οργανώνουν ένα μοτίβο στο οποίο θα εναποτεθούν πρόσθετες πολυμερικές αλυσίδες, επιτρέποντας στον κρύσταλλο να αναπτυχθεί με ένα χαρακτηριστικό ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης (79).

Ως προς το δεύτερο στάδιο, η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα με τη μορφή φυλλιδίων (lamellae). Αυτά αναπτύσσονται ακτινικά από τους πυρήνες που έχουν σχηματιστεί με αναδίπλωση της αλυσίδας κάθετα προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης σχηματίζοντας τους λεγόμενους σφαιρουλίτες. Η εξάπλωση των υπερδομών αυτών συνεχίζει εις βάρος του άμορφου υλικού μέχρι την επιφανειακή πρόσκρουση (impingement) με άλλους σφαιρουλίτες, διεργασία γνωστή ως πρωτογενής κρυστάλλωση. Στη συνέχεια, μια πολύ πιο αργή διαδικασία λαμβάνει χώρα, η δευτερογενής κρυστάλλωση, που περιλαμβάνει τόσο την τελειοποίηση των υπαρχόντων κρυστάλλων (την πύκνωση ή πάχυνση της λαμέλας) λόγω αναδιοργάνωσης της κρυσταλλικής δομής όσο και τον σχηματισμό νέων μικρών κρυσταλλικών δομών μέσα στις άμορφες περιοχές, γνωστό ως infilling (77,80).

Η πρωτογενής πυρήνωση που υφίσταται ένα πολυμερές κατά την υπέρψυξη του από το τήγμα διαιρείται σε τρεις κατηγορίες:

1. Την ετερογενή (heterogeneous) πυρήνωση, την πιο συχνή στα πολυμερή, που προκαλείται από προσμίξεις, ή άλλες επιδράσεις όπως προστιθέμενοι παράγοντες πυρήνωσης, με συνέπεια να μειώνουν το μέγεθος του πυρήνα που απαιτείται για την ανάπτυξη των κρυστάλλων, επιταχύνοντας τη διεργασία.
2. Την ομοιογενή (homogeneous) πυρήνωση, που λαμβάνει χώρα εν απουσία προσχηματισμένων πυρήνων ή ξένων σωματιδίων σε τυχαίες θέσεις πυρήνωσης κατά την υπέρψυξη του τήγματος.
3. Την αυτοπυρήνωση (self-nucleation), που συμβαίνει όταν δεν έχουν τηχθεί πλήρως όλοι οι κρύσταλλοι και δρουν σε επόμενη ψύξη ως προκαθορισμένοι πυρήνες για επανακρυστάλλωση (77).

7.3 Μελέτη κρυστάλλωσης

Η μελέτη και κατανόηση της κρυστάλλωσης και συγκεκριμένα της κινητικής είναι πολύ χρήσιμες στον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας των πολυμερών, καθώς αυτή καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Οι διεργασίες κρυστάλλωσης μπορούν να μελετηθούν μέσω ισόθερμης κρυστάλλωσης και μη ισόθερμης (δυναμικής) κρυστάλλωσης (82,83).

7.3.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Για την μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης, έχουμε γρήγορη ψύξη του δείγματος από το τήγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία T_c ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη, και παραμένει σε αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα (84). Κατά την παραμονή αυτή, παρατηρείται έκλυση σημαντικού ποσού θερμότητας (ενθαλπία κρυστάλλωσης), το οποίο μπορεί να καταγραφεί με χρήση DSC και είναι ανάλογο του βαθμού κρυσταλλικότητας. Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ μπορεί να ληφθεί από ισόθερμα πειράματα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c / dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c / dt) dt} \quad \text{Εξίσωση 5}$$

όπου dH_c η μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt και t ο χρόνος κρυστάλλωσης. Το ολοκλήρωμα του αριθμητή αντιπροσωπεύει τη μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης σε χρόνο t , ενώ το ολοκλήρωμα του παρονομαστή την ολική ενθαλπία κρυστάλλωσης (σε άπειρο χρόνο) για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Στην ισόθερμη κρυστάλλωση, όσο πιο χαμηλή είναι η T_c , τόσο πιο χαμηλή είναι η κρυσταλλικότητα που προκύπτει (84).

Μία από τις πιο διαδεδομένες θεωρίες που χρησιμοποιούνται για μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης πολυμερών είναι η εξίσωση Avrami, που αντιπροσωπεύει την ανεμπόδιστη σφαιρική ανάπτυξη κρυστάλλων (85). Έτσι, στην ισόθερμη κρυστάλλωση, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης t δίνεται με τη σχέση:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Εξίσωση 6}$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας Avrami (που περιέχει την συνολική συνεισφορά πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλου) (31) και n ο εκθέτης Avrami. Και οι δύο παράμετροι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τον τύπο πυρήνωσης. Σε ιδανικές συνθήκες ο εκθέτης n παίρνει ακέραιες τιμές καθώς είναι δείκτης των διαστάσεων των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων (86) και συνήθως λαμβάνει τις τιμές 2 και 3 επειδή αντιπροσωπεύουν αξονίτες (δισδιάστατα συσσωματώματα από λαμέλλες) και σφαιρολίθους (υπερδομικά τρισδιάστατα συσσωματώματα), αντίστοιχα (75).

Με τον όρο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) γίνεται αναφορά στον χρόνο που απαιτείται για να επιτευχθεί το ήμισυ της κρυσταλλικότητας κάθε δείγματος που θα αναπτυχθεί ως το τέλος του πειράματος. Ο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης μπορεί να προσδιοριστεί από την εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο κρυστάλλωσης.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

όπου k, n οι παράμετροι της εξίσωσης Avrami.

Το αντίστροφο της ημιπεριόδου, $1/t_{1/2}$, δίνει το ρυθμό κρυστάλλωσης (ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρολίθων), δηλαδή ισχύει ότι (87):

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 8}$$

Όμως, η εξίσωση αυτή στηρίζεται σε κάποιες παραδοχές, δηλαδή υποθέτει πλήρη κρυστάλλωση του δείγματος, σταθερή πυκνότητα και σχήμα των αναπτυσσόμενων πυρήνων, σταθερό όγκο. Τέλος 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 (80,88,89).

Ως θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature) (T_m°) ενός κρυστάλλου πολυμερούς ορίζεται η θερμοκρασία τήξης ενός τέλει κρυστάλλου που σχηματίζεται από αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους. Αποτελεί σημαντικό μέγεθος, καθώς μέσω αυτής μπορεί να οριστεί η ωθούσα δύναμη της κρυστάλλωσης. Στα περισσότερα πολυμερή, η T_m° δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, δεδομένου ότι η κρυστάλλωση των πολυμερών συμβαίνει σε συνθήκες μακριά από την ισορροπία, όπου ευνοείται κινητικά ο σχηματισμός των φυλλιδίων αναδιπλούμενης αλυσίδας έναντι του σχηματισμού

κρυστάλλων εκτεταμένης αλυσίδας. Για αυτό το λόγο γίνονται ουσιαστικά εκτιμήσεις της μέσω προσεγγίσεων.

Μία τέτοια προσέγγιση αποτελεί η γραμμική μέθοδο Hoffman- Weeks, η οποία αποτελεί μια προσέγγιση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας:

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{1}{2\beta} T_c \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου T_m η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίζεται σε μια θερμοκρασία T_c , β είναι ο λόγος του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών προς το πάχος των αρχικών. (90–93)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως η χρήση της γραμμικής μεθόδου Hoffman- Weeks απαιτεί και κάποιες παραδοχές. Δηλαδή 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 T_c και το χρόνο, iii) η ισόθερμη διαδικασία πάχυνσης των φυλλοειδών κρυστάλλων συμβαίνει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ παρατηρούμενης T_m και T_c (90–96).

7.3.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση

7.3.2.1 Κρυστάλλωση από το τήγμα

Για την μελέτη της κρυστάλλωσης από το τήγμα (melt-crystallization), γίνεται θέρμανση του πολυμερούς μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του και στη συνέχεια ψύξη με συγκεκριμένους ρυθμούς ψύξης α , ενώ η ψυχρή κρυστάλλωση (cold-crystallization) παρατηρείται κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g από την υαλώδη κατάσταση. Κατά την διάρκεια της θέρμανσης λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης (recrystallization/reorganization), δηλαδή μετατροπή των μετασταθών κρυστάλλων σε πιο σταθερές δομές κατά τη θέρμανση (78).

Η κύρια διαφορά των κρυσταλλώσεων αυτών είναι ότι η κρυστάλλωση από το τήγμα ελέγχεται από την πυρήνωση και δίνει πιο μεγάλους κρυστάλλους και πιο εύθραυστο υλικό, ενώ η ψυχρή κρυστάλλωση ή η κρυστάλλωση από ύαλο, ελέγχεται από τη διάχυση και δίνει πιο εύπλαστα υλικά με μικρότερους κρυστάλλους, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες αναπτύσσονται πολλοί πυρήνες (97).

Στην κρυστάλλωση από το τήγμα (melt-crystallization) γίνεται καταγραφή του ρυθμού παραγωγής θερμότητας dH_c/dT συναρτήσει του χρόνου t . Η θερμότητα κρυστάλλωσης, που λαμβάνεται με την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την εξώθερμη κορυφή, μπορεί να μετατραπεί στο σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας $X(T)$ σύμφωνα με την εξίσωση (99):

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Όπου η T_0 υποδηλώνει την αρχική θερμοκρασία κρυστάλλωσης και οι T_c , T_∞ τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε χρόνο t και σε άπειρο χρόνο, δηλαδή μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί (99):

$$t = \frac{T_0 - T_c}{a} \quad \text{Εξίσωση 11}$$

Όπου a ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_0 η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και T_c η θερμοκρασία σε χρόνο t .

Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ από μη ισόθερμα πειράματα υπολογίζεται, όπως και στην ισόθερμη κρυστάλλωση, από την εξίσωση (X). Η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα μελετάται μέσω μιας τροποποιημένης εκδοχής της εξίσωσης Avrami αλλά και της εξίσωσης Ozawa.

Ως προς το μοντέλο Avrami, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 12 (99):

$$X(t) = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad \text{Εξίσωση 12}$$

Όπου Z_t η σταθερά ρυθμού ανάπτυξης (κρυστάλλωσης), που σχετίζεται τόσο με τις παραμέτρους ρυθμού ανάπτυξης όσο και πυρήνωσης και n ο εκθέτης Avrami που σχετίζεται με τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί και στη σύνθετη μορφή Avrami, όπου χρησιμοποιείται η σταθερά K_A αντί της Z_t (όπου $Z_t = K_{An}$):

$$X(t) = 1 - \exp[-(K_A t)^n] \quad \text{Εξίσωση 13}$$

Η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο (100):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

Ένα σημαντικό μειονέκτημα του μοντέλου Avrami είναι πως είναι κατάλληλο για την περιγραφή των πρώιμων μόνο σταδίων της κρυστάλλωσης. Οι επιπλοκές προκύπτουν από τις επιπτώσεις της πρόσκρουσης μεταξύ των περιοχών ανάπτυξης (growth site impingement) και της διαδικασίας δευτερογενούς κρυστάλλωσης, φαινόμενα τα οποία αγνοήθηκαν για λόγους απλότητας (87).

Το μοντέλο Ozawa αποτελεί μια βελτίωση της εξίσωσης Avrami που λαμβάνει υπόψιν της την επίδραση του ρυθμού ψύξης. Σε αυτή την περίπτωση τη θέση της μεταβλητής του χρόνου της εξίσωσης Avrami παίρνει ο ρυθμός ψύξης, α , έτσι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T δίνεται από την εξίσωση (100):

$$X(T) = 1 - \exp\left[-\frac{K^*(T)}{\alpha^m}\right] \quad \text{Εξίσωση 15}$$

Όπου m είναι ο εκθέτης Ozawa, που εξαρτάται από τη διάσταση της ανάπτυξης κρυστάλλου (θεωρητικά πρέπει να ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n (101)) και $K^*(T)$ είναι η συνάρτηση ψύξης ή κινητική σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης, που σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει πόσο γρήγορα προχωρά η κρυστάλλωση. Χρήσιμο στοιχείο του μοντέλου Ozawa είναι η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων της κρυστάλλωσης από το τήγμα με εκείνα που προκύπτουν μέσω της εξίσωσης Avrami στις ισόθερμες συνθήκες.

Για την κινητική ανάλυση γίνεται χρήση των μεθόδων ισομετατροπής που την αξιολογούν την επίδραση του δυναμικού παράγοντα από τον οποίο ελέγχεται η κρυστάλλωση, δηλαδή μελετά την επίδραση της θερμοκρασίας και του βαθμού μετατροπής στην αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης (72). Η φυσική σημασία της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, αμφισβητείται από πολλούς καθώς ο ρυθμός κρυστάλλωσης δεν μπορεί να περιγραφεί από τον απλό νόμο Arrhenius. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων εντοπίζεται και η μέθοδος Friedman. Η εξίσωση Friedman ορίζεται ως :

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{X,i} = \text{constant} - \frac{\Delta E_X}{RT_{X,i}} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

όπου dx/dt είναι ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε δεδομένο βαθμό μετατροπής X , ΔE_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 a_i και ο δείκτης i αναφέρεται σε κάθε μεμονωμένο ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιείται. Ισχύει ότι $\text{Const} = \ln A + \ln[f(X)]$, καθώς για έναν συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής X η $f(X)$ είναι σταθερή, όπως και το $\ln A$, αφού το A είναι η σταθερά του Arrhenius (102).

7.3.2.2 Ψυχρή κρυστάλλωση

Στη ψυχρή κρυστάλλωση η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα λέγεται θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (cold-crystallization temperature, T_{cc}). Το επίθετο «ψυχρή» δόθηκε σε αυτή την κρυστάλλωση καθώς η οργάνωση της άμορφης προς τη κρυσταλλική φάση ξεκινά από χαμηλή θερμοκρασία (με θέρμανση) και όχι από την κατάσταση τήγματος όπως στη συνήθη κρυστάλλωση (84). Και αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g και κάτω από την T_m .

Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε πολυμερή που μπορούν αλλά δεν πρόλαβαν να κρυσταλλωθούν κατά την απότομη ψύξη (quenching). Με αύξηση της υπέρψυξης, μειώνεται η κρυσταλλικότητα του δείγματος και στη περίπτωση που το τήγμα ψυχθεί απότομα σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g , τότε υαλοποιείται (84). Τελείως άμορφα ή με μικρή κρυσταλλικότητα πολυμερή, δύναται να κρυσταλλωθούν σε κάποιο βαθμό κατά τη θέρμανση (20). Στην πρώτη κατηγορία η ΔH_{cc} θα είναι ίση (κατ' απόλυτη τιμή) με την ΔH_m , αφού όσοι κρύσταλλοι έχουν δημιουργηθεί θα οφείλονται μόνο στην ψυχρή κρυστάλλωση. Στη δεύτερη περίπτωση, η τήξη που ακολουθεί θα αντιπροσωπεύει τόσο την αρχική κρυσταλλικότητα όσο και αυτή της ψυχρής κρυστάλλωσης (103).

7.3.3 Ανόπτηση

Με τον όρο ανόπτηση (annealing) αναφερόμαστε στην παρατεταμένη παραμονή ενός πολυμερούς σε σταθερή θερμοκρασία, μεταξύ των T_g και T_m , για κάποιο χρονικό διάστημα (84). Κατά την παραμονή αυτή, η δομή και η μορφολογία του πολυμερούς μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα η T_g να αυξάνεται, πράγμα που βελτιστοποιεί τις εφαρμογές ενός υλικού. Μετά την ανόπτηση, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή ανόπτησης (μεταξύ T_g και T_m) (104).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 8^ο Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού

8.1 Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων

8.1.1 Λήψη ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET

Η λήψη του δείγματος rePET έγινε με διάλυση κομματιών από μπουκάλι νερού σε μίγμα διαλυτών τριφθοροξικού οξέος (CF_3COOH) και χλωροφορμίου (CHCl_3) σε αναλογία 1/4 v/v, καταβύθιση με προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας μη διαλύτης, ψυχρής μεθανόλης (MeOH) και τελικά διήθηση για παραλαβή του ιζήματος, το οποίο ήταν το επιθυμητό δείγμα. Στη συνέχεια αφέθηκε για ξήρανση επί 4 ημέρες σε απαγωγό και τέλος έγινε ξήρανσή του σε πυριαντήριο στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 20min πριν το χαρακτηρισμό του.

8.1.2 Παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(βανιλικό προπυλενεστέρα) PPV

Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(βανιλικό προπυλενεστέρα) PPV. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν με συνδιάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων των πολυμερών σε κοινό διαλύτη, ο οποίος ήταν μίγμα τριφθοροξικού οξέος (CF_3COOH) και χλωροφορμίου (CHCl_3) σε αναλογία 1/4 v/v, καταβύθιση με προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας μη διαλυτή, ψυχρής μεθανόλης (MeOH) και τελικά διήθηση για παραλαβή του ιζήματος, το οποίο ήταν το στερεό μίγμα των πολυμερών. Τα στερεά αφέθηκαν για ξήρανση επί 4 ημέρες σε απαγωγό και τέλος έγινε ξήρανσή τους σε πυριαντήριο στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 20min πριν το χαρακτηρισμό τους. Οι συστάσεις των διαφόρων μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 8.1.

8.1.3 Παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) PEF

Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) PEF. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν με συνδιάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων των πολυμερών σε κοινό διαλύτη, ο οποίος ήταν μίγμα τριφθοροξικού οξέος (CF_3COOH) και χλωροφορμίου (CHCl_3) σε αναλογία 1/4 v/v, καταβύθιση με προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας μη διαλύτης, ψυχρής μεθανόλης

(MeOH) και τελικά διήθηση για παραλαβή του ιζήματος, το οποίο ήταν το στερεό μίγμα των πολυμερών. Τα στερεά αφέθηκαν για ξήρανση επί 4 ημέρες σε απαγωγό και τέλος έγινε ξήρανσή τους σε πυριαντήριο στους 100 °C για 20min πριν το χαρακτηρισμό τους. Οι συστάσεις των διαφόρων μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Σύσταση και % w/w αναλογίες μιγμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

rePET- PEF	rePET- PPV
96-04	96-04
92-08	92-08
88-12	88-12
84-16	84-16
80-20	80-20
	70-30
	50-50
	30-70

Και στις δύο περιπτώσεις προτιμήθηκε η ανάμιξη σε διάλυμα για την παρασκευή των μιγμάτων καθώς με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αποφευχθεί η πραγματοποίηση αντιδράσεων μετεστεροποίησης ή διάσπασης, που δύναται να λάβουν χώρα σε αυξημένες θερμοκρασίες κατά την ανάμιξη τήγματος.

8.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) είναι μια ισχυρή, μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική, μια ειδική φασματοσκοπία πυρήνων με ευρύ φάσμα εφαρμογών. Λαμβάνει χώρα όταν οι πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ισχυρού ομοιογενούς στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ασθενές ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο (παλμός ραδιοσυχνότητας). Οι πυρήνες αντιδρούν εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με συχνότητα χαρακτηριστική του μαγνητικού πεδίου του πυρήνα. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζουν οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (^1H) ή/και νετρονίων (^{13}C), καθώς αυτοί οι πυρήνες έχουν μη μηδενικό πυρηνικό spin, άρα και μη μηδενική μαγνητική ροπή και στροφορμή. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα spin των πυρήνων

προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο. Όταν όμως τοποθετηθούν ανάμεσα στους πόλους ισχυρού μαγνήτη, το spin του πυρήνα μπορεί να διαταχθεί είτε παράλληλα (χαμηλότερη ενέργεια) είτε αντιπαράλληλα (υψηλότερη ενέργεια) προς το εξωτερικό πεδίο. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με έναν ηλεκτρομαγνητικό παλμό (συνήθως συχνότητας ραδιοκυμάτων), λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Σε αυτή την κατάσταση οι πυρήνες αναφέρεται ότι έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξού και ο όρος πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (105).

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας διάλυμα του πολυμερούς σε διαλύτη μίγμα δευτεριωμένου χλωροφορμίου/τριφθοροξικού οξέος (CDCl_3)/(TFA-d1) για τον προσδιορισμό της δομής του πολυμερούς. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο Agilent 500 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) σε θερμοκρασία δωματίου.

8.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Μέσω της περίθλασης ακτίνων-X ευρείας γωνίας (Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD) λαμβάνονται πληροφορίες για την δομή των στερεών σωμάτων, καθώς μπορεί να προσδιοριστεί μεταξύ άλλων ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή το ποσοστό του πολυμερούς που βρίσκεται σε κρυσταλλική φάση. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 0,1 και 100 Å, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης τους, καθιστώντας τις πλέον καταλληλότερες για τον προσδιορισμό αυτό (106).

Μετά την εισαγωγή του δείγματος σε ειδικό φορέα του οργάνου με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς την πηγή των ακτίνων-X, μια λεπτή δέσμη τους προσπίπτει στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα ένα μέρος της τον διαπερνά, ενώ η υπόλοιπη σκεδάζεται ή περιθλάται σε διάφορες κατευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες. Το μέρος της δέσμης που σκεδάζεται ή περιθλάται ανιχνεύεται είτε σε φιλμ ακτίνων-X είτε από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, σε γωνία 2θ ($2\theta > 1^\circ$) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων-X. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος που προκύπτει είναι ανάλογη της έντασης των ακτίνων. Οι τιμές κρυσταλλικότητας μπορούν να υπολογιστούν από τα

γραφήματα WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, A_c και το άμορφο υπόβαθρο, A_{am} , χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_c = \left(1 + \frac{A_m}{A_c}\right)^{-1} \quad \text{Εξίσωση 17}$$

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή ακτίνων- X είναι η λυχνία Coolidge, όπου οι ακτίνες X παράγονται όταν προσπέσουν στην αντικάθοδο ηλεκτρόνια από το πυρακτωμένο νήμα της καθόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, υψηλής διαφοράς δυναμικού (20000-100000 Volt) μεταξύ της καθόδου και της αντικαθόδου (106).

Η περίθλαση φέρει πολλά πλεονεκτήματα καθώς αποτελεί μία απλή, γρήγορη, εύχρηστη και μη καταστροφική για τα δείγματα μέθοδο και επιτρέπει ταυτόχρονο προσδιορισμό δύο ή και περισσότερων ενεργών συστατικών. Όμως δε διαθέτει υψηλά όρια ανίχνευσης και τα δείγματα που μπορούν να αναλυθούν πρέπει να είναι στερεά και μάλιστα κρυσταλλικά.

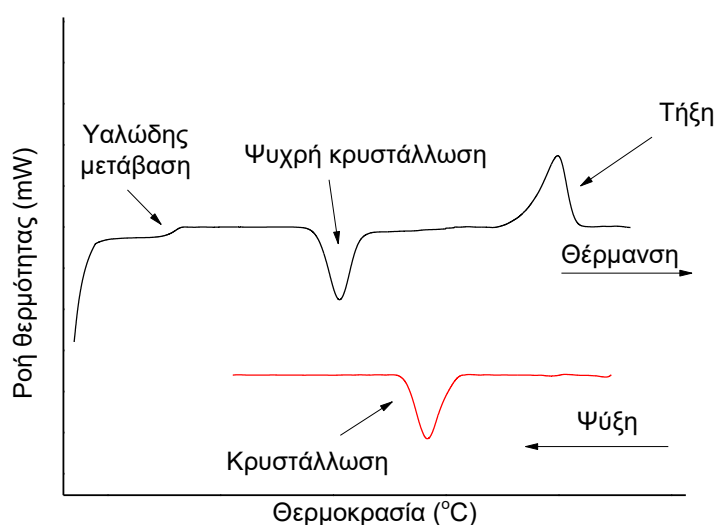
Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων- X των δειγμάτων εκτελέστηκαν με τη χρήση συστήματος SIEMENS Diffract 500 με λυχνία χαλκού και ακτινοβολία CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για μετρήσεις WAXD ήταν σε μορφή σκόνης.

8.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Κατά την θερμική ανάλυση μελετάται η μεταβολή μιας ιδιότητας του προς μελέτη δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο, ενώ η θερμοκρασία του μεταβάλλεται προγραμματισμένα (με μία ορισμένη ταχύτητα) κάτω από ορισμένη ατμόσφαιρα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που εντάσσονται στη θερμική ανάλυση, η δημοφιλέστερη όμως είναι αυτή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Μέσω αυτής καταγράφεται η διαφορά ροής θερμότητας (dH/dt σε mW) που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του μετρούμενου δείγματος (στερεό ή υγρό) ίση με την θερμοκρασία του αδρανούς υλικού αναφοράς, συναρτήσει είτε της θερμοκρασίας είτε του χρόνου κατά την αύξηση, την μείωση ακόμη και τη παραμονή σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. μέσω της καταγραφής αυτής λαμβάνεται η ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά την διάρκεια ενδόθερμων ή εξώθερμων αντίστοιχα θερμικών μεταβολών στο δείγμα. Κατά σύμβαση, οι ενδόθερμες κορυφές απεικονίζονται προς τα πάνω. Η λανθάνουσα θερμότητα μιας μετάπτωσης φάσης πρώτης τάξης (π.χ. τήξη, κρυστάλλωση) προσδιορίζεται με ολοκλήρωση

τη καμπύλης που αντιστοιχεί στην μετάπτωση, προκύπτει δηλαδή από το εμβαδόν της καμπύλης με επιλογή κατάλληλου baseline (106).

Στην Εικόνα 24 που ακολουθεί, φαίνονται τα τυπικά θερμογράμματα που λαμβάνονται κατά την θέρμανση και την ψύξη ενός πολυμερούς. Συγκεκριμένα, κατά την θέρμανση εντοπίζεται η υαλώδης μετάβαση, η ψυχρή κρυστάλλωση και η τήξη, ενώ κατά την ψύξη η υαλώδης μετάβαση και η κρυστάλλωση .



Εικόνα 8.1 Τυπικό παράδειγμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης .

Υπάρχουν δύο τύποι DSC, το DSC ροής θερμότητας (heat flux DSC), όπου το δείγμα και το υλικό αναφοράς βρίσκονται μέσα στον ίδιο φούρνο, δηλαδή θερμαίνονται ή ψύχονται μαζί, σύμφωνα με ένα ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, και το DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC), όπου βρίσκονται σε διαφορετικούς φούρνους, δηλαδή ελέγχονται ανεξάρτητα από ένα καθορισμένο πρόγραμμα πρωτογενούς θέρμανσης.

Το DSC με ροή θερμότητας μετρά απευθείας τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υλικού αναφοράς και του δείγματος και στη συνέχεια τη μετατρέπει σε ροή θερμότητας, διαφορά ενέργειας. Το DSC με αντιστάθμιση ισχύος μετρά τη διαφορά στην ηλεκτρική ισχύ που απαιτείται, για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του συστήματος, όταν στο δείγμα επέρχονται μεταβολές (103).

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των συστημάτων DSC. Ενδεικτικά, αναφέρονται DSC με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Temperature-Modulated DSC), υπερDSC (Hyper DSC), DSC βηματικής σάρωσης (Step-Scan DSC) και θερμοδομετρία ταχείας σάρωσης (FSC) (99).

Για την εκτέλεση των μετρήσεων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το διαφορικό θεرمιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60 τύπου ροής θερμότητας (heat-flux type).



Εικόνα 8.2 Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60.

8.5 Θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (FSC)

Η διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης, παρόλο που αποτελεί την δημοφιλέστερη τεχνική της θερμικής ανάλυσης, δεν μπορεί να προσομοιάσει τις βιομηχανικές συνθήκες, καθώς οι ρυθμοί που χρησιμοποιούνται είναι μικροί. Ακόμη, εξαιτίας των ρυθμών αυτών δεν μπορεί να γίνει μια ολοκληρωμένη μελέτη της κρυστάλλωσης. Και αυτό γιατί στην ισόθερμη κρυστάλλωση, για θερμοκρασίες χαμηλά της θερμοκρασίας τήξης, ξεκινά η κρυστάλλωση κατά την ψύξη, ενώ στη μη ισόθερμη, εμφανίζονται φαινόμενα ανεπιθύμητης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη. Τέλος, η χρήση των ρυθμών αυτών οδηγεί στην εμφάνιση πολλαπλών κορυφών τήξης, καθώς δίνουν τον απαραίτητο χρόνο στους κρυστάλλους να αναδιοργανωθούν και να ανακρυσταλλωθούν (78).

Όλα αυτά απαίτησαν την ανάπτυξη μίας τεχνικής, η οποία θα χρησιμοποιεί πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης. Αυτή η τεχνική είναι η θερμοδομετρία ταχείας σάρωσης (Fast Scanning Calorimetry, FSC), μέσω της οποίας μπορούν να επιτευχθούν ρυθμοί θέρμανσης/ψύξης μέχρι και 10^7 K/s χάρις στο μικρό μέγεθος του φούρνου σε

σύγκριση με τον ογκώδη φούρνο του συμβατικού DSC (78). 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. Ακόμη, προσφέρει την δυνατότητα μελέτης ενός ευρέος φάσματος θερμοκρασιών (-95 έως 1000 °C) (107).

Για τις μετρήσεις FSC που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα PPV χρησιμοποιήθηκε ένα Flash DSC 2+ της Mettler – Toledo. Η μάζα του δείγματος που τοποθετήθηκε στον αισθητήρα FSC ήταν της τάξης των ng. Γενικά υπάρχουν 2 τύποι αισθητήρων τσιπ, ο UFS1 και ο UFH1. Η διαφορά τους έγκειται αποκλειστικά στη διαφορά του εύρους θερμοκρασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Συγκεκριμένα ο UFS1 διαθέτει εύρος -95 έως 500°C ενώ ο UFH1 εύρος -95 έως 1000 °C. Οι τυπικοί ρυθμοί θέρμανσης για το UFS1 είναι από 0,1 έως 40.000 K/s (έως 50.000 K/s για το UFH1) και οι τυπικοί ρυθμοί ψύξης είναι από 0,1 έως 4.000 K/s (έως 40.000 K/s για το UFH1) (107).



Εικόνα 8.3 Θερμιδόμετρο ταχείας σάρωσης Flash DSC 2+.

8.6 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)

Η οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (Polarized Light Optical Microscopy, PLM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της εμφάνισης των μιγμάτων στην κατάσταση τήγματος και της μορφολογίας που δημιουργείται μετά την κρυστάλλωση. Βρίσκει, κυρίως, εφαρμογή σε δείγματα που παρουσιάζουν διπλοδιαθλαστικότητα (birefringence), δηλαδή δείγματα των οποίων ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από την κατεύθυνση της πόλωσης, αλλά και διάδοσης του φωτός, όπου το πολωμένο φως αλληλοεπιδρά έντονα με το δείγμα και δημιουργεί έτσι αντίθεση με το φόντο. Όταν μια ακτίνα φωτός προσπίπτει σε ένα

διπλοδιαθλαστικό υλικό, χωρίζεται με πόλωση σε δύο ακτίνες που παίρνουν ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές. Η ευθυγράμμιση των πολυμερικών μορίων στα φυλλίδια των σφαιρολίθων οδηγεί στην εμφάνιση διπλοδιαθλαστικότητας, που παράγει μια ποικιλία χρωματικών μοτίβων, συμπεριλαμβανομένου του σταυρού της Μάλτας, όταν οι σφαιρόλιθοι παρατηρούνται μεταξύ των διασταυρωμένων πολωτών σε ένα οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο. Για την μελέτη της μορφολογίας των σφαιρολίθων των κρυσταλλικών περιοχών των πολυμερών από ισόθερμη κρυστάλλωση σε ορισμένη θερμοκρασία, χρησιμοποιείται η PLM. Συγκεκριμένα, στην PLM, μια δέσμη πολωμένου φωτός προσπίπτει στο δείγμα και η κατάσταση πόλωσης του φωτός που πέρνα μέσα από το δείγμα ή ανακλάται από αυτό, ανιχνεύεται τοποθετώντας το δείγμα μεταξύ διασταυρωμένων πολωτών (πολωτικών φίλτρων) ενός πολωτικού οπτικού μικροσκοπίου (106).

Για τις μετρήσεις PLM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο πολωμένου φωτός (Nikon, Optiphot-2, Melville, N.Y., USA), εξοπλισμένο με θερμαινόμενη τράπεζα Linkam THMS600, μονάδα ελέγχου της θερμοκρασίας Linkam TP 91 (Linkam Scientific Instruments Ltd, Surrey, UK) και μια κάμερα JenopticProgRes C10Plus (Optical Systems GmbH, Jena, Germany).

8.7 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ή αλλιώς η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού αλλά και το κλάσμα των πτητικών συστατικών του μέσω παρακολούθησης της μεταβολής της μάζας. Η παρακολούθηση αυτή γίνεται υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, συνήθως αέρας ή αδρανές αέριο όπως He ή N₂ και με γραμμική συνήθως αύξηση της θερμοκρασίας. Η καμπύλη που προκύπτει, θερμογράμμα TG, δείχνει την εξάρτηση της μεταβολής της μάζας του δείγματος από τη θερμοκρασία ή τον χρόνο, ενώ η παράγωγός της, (DTG) εκφράζει τη μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (dm/dT) ή του χρόνου (dm/dt). Ακόμη, γίνεται προσδιορισμός της περιεκτικότητας της υγρασίας. Η οργανολογία που χρησιμοποιείται είναι ένας θερμοζυγός, δηλαδή ένας ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας εφοδιασμένος με φούρνο, που περιβάλλει τον χώρο όπου αιωρείται το δείγμα. Αυτό αποτελείται από το υπό μελέτη υλικό τοποθετημένο μέσα σε καψιδίου αλουμίνιας. Στον χώρο του φούρνου διατηρείται αδρανής ατμόσφαιρα με ρεύμα αζώτου. Ως μέθοδος βρίσκει πληθώρα εφαρμογών, όπως στη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, στον

υπολογισμό της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος, στην κινητική αποσύνθεσης ενός προϊόντος, στην επίδραση διαβρωτικής ατμόσφαιρας στα υλικά και στη μέτρηση περιεκτικότητας σε υγρασία και πτητικών ουσιών ενός υλικού (103). Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με όργανο SETARAM SETSYS TG-DTA 16/18.

Η θερμοσταθμική ανάλυση του PPV πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οργάνου SETARAM SETSYS TG-DTA 16/18 (Λυών, Γαλλία). Τα δείγματα ($5,6 \pm 0,05$ mg) τοποθετήθηκαν σε καψίδιο αλουμίνιας, ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα άδειο καψίδιο αλουμίνιας. Για να εξαλειφθεί το φαινόμενο της άνωσης, πραγματοποιήθηκε τυφλή μέτρηση και στη συνέχεια αφαιρέθηκε από την πειραματική καμπύλη. Τα δείγματα PPV θερμάνθηκαν από 300 έως 873 K σε ροή 50 mL/min N₂ με ρυθμό θέρμανσης 20 K/min. Πραγματοποιήθηκε συνεχής καταγραφή τόσο της θερμοκρασίας όσο και του βάρους του δείγματος.

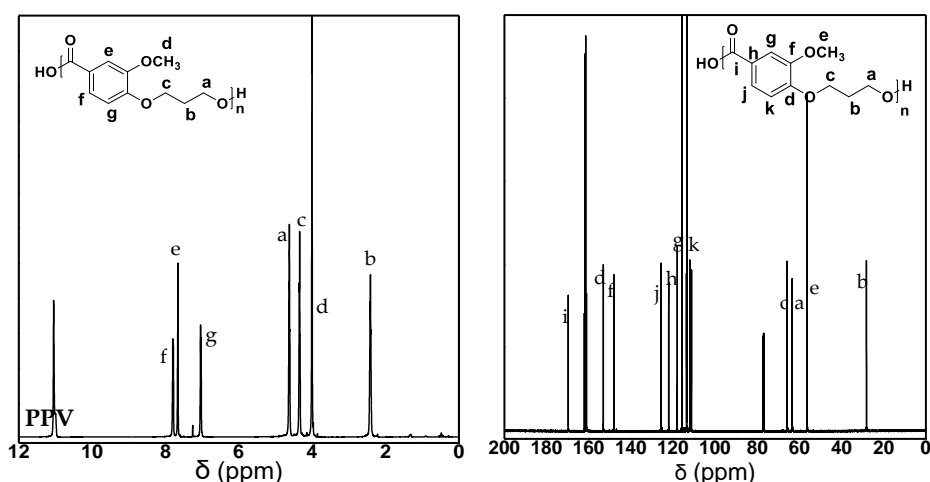
Κεφάλαιο 9^ο Αποτελέσματα και συζήτηση - Πολυ(βανιλικός προπυλενεστέρας) PPV

Στην εργασία αυτή παρότι ο αρχικός σχεδιασμός ήταν η παρασκευή και μελέτη νέων μιγμάτων ανακυκλωμένου πολυεστέρα PET, κρίθηκε σημαντική η μελέτη των μεταβάσεων και των αλλαγών φάσεων του νέου πολυεστέρα PPV ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για την παρασκευή νέων μιγμάτων PET- PPV για πρώτη φορά διεθνώς. Η θερμική συμπεριφορά του PPV, ενός πολυεστέρα από μονομερή από λιγνίνη επίσης πρώτη φορά διεθνώς μελετήθηκε τόσο διεξοδικά. Μάλιστα για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε και η νέα τεχνική της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης για τη μελέτη του πολυμερούς αυτού.

9.1 Χαρακτηρισμός PPV

9.1.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$)

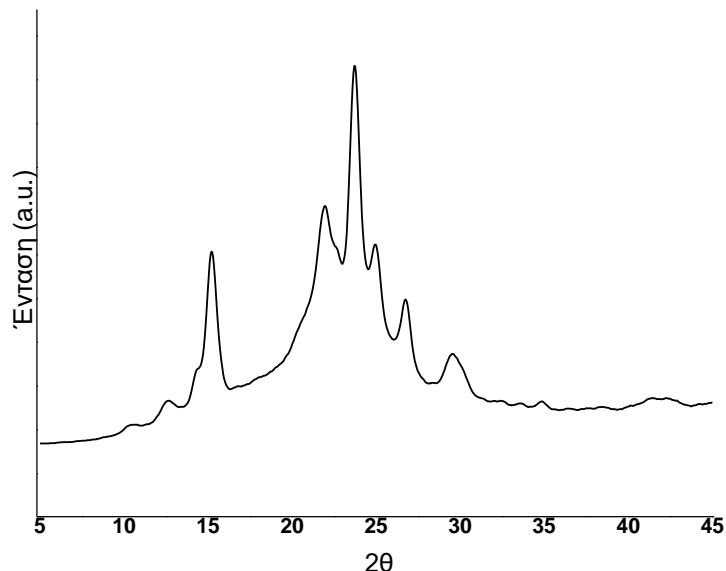
Στο Σχήμα 9.1 που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα NMR, $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$, για το PPV. Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρείται το σήμα συντονισμού των πρωτονίων μεθυλενίου CH_2OH σε μετατοπισμένη θέση λόγω της εστεροποίησης της ομάδας υδροξυλίου στα 4,62 ppm (CH_2a). Ίδια εικόνα παρατηρείται και για τις γειτονικές ομάδες μεθυλενίου CH_2b και c στα 4,62 και 2,41 ppm. Στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ εντοπίζεται μία κορυφή στα 169,6 ppm, που αντιστοιχεί στον άνθρακα του εστέρα. Τέλος, λόγω του εστερικού δεσμού παρατηρείται μετατοπισμένη κορυφή του άνθρακα της ομάδας μεθυλενίου CH_2OH (CH_2a) στα 63,5 ppm.



Σχήμα 9.1 Φάσματα (α) $^1\text{H-NMR}$ και (β) $^{13}\text{C-NMR}$ του PPV.

9.1.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X ευρέος φάσματος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής κατάστασης του PPV. Αυτή έδωσε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με τρεις κύριες κορυφές περίθλασης στις $15,21^\circ$, $21,96^\circ$ και $23,78^\circ$.



Σχήμα 9.2 Κρυσταλλογράφημα XRD του PPV.

9.1.3 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)

Η οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των σφαιρολίθων του PPV. Στο Σχήμα 9.3 φαίνονται οι μικροφωτογραφίες για τις θερμοκρασίες 165 και 195°C . Και στις δύο θερμοκρασίες κρυστάλλωσης εμφανίζονται οι σφαιρόλιθοι με τον σταυρό της Μάλτας. Στους 165°C η πυκνότητα των πυρήνων ήταν σχετικά υψηλή ενώ στους 195°C το σχήμα τους γίνεται όλο και λιγότερο τέλει και έχουν την τάση να μετασχηματίζονται σε αζονίτες.



165°C 4 min

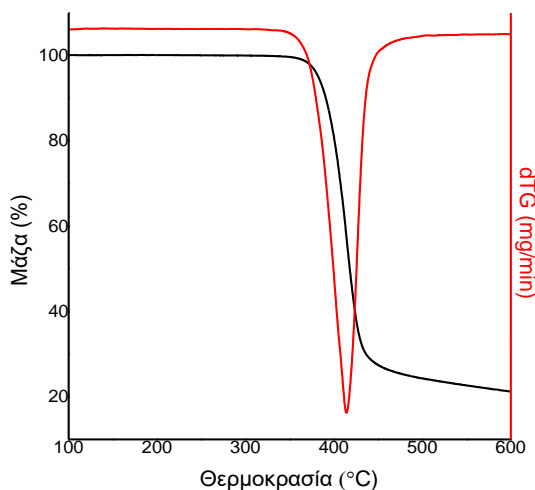


195°C 40 min

Σχήμα 9.3 Μικροφωτογραφίες PLM του PPV κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα στους 165 και 195°C .

9.1.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Για μελέτη της θερμικής διάσπασης του PPV χρησιμοποιήθηκε η θερμοσταθμική ανάλυση TGA. Στο Σχήμα 9.4 φαίνονται οι καμπύλες της % απομένουσας μάζας και του dTG του PPV με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Από αυτές προκύπτει πως για θερμοκρασία έως τους 350°C το PPV παρουσιάζει καλή θερμική σταθερότητα, αφού δεν υπάρχει σημαντική απώλεια μάζας. Για θερμοκρασίες 364, 382 και 391°C παρατηρείται 1, 5 και 10% απώλεια μάζας, αντίστοιχα. Στους 600°C, η υπολειπόμενη μάζα αντιπροσωπεύει περίπου το 20% της συνολικής αρχικής, γεγονός υποδεικνύει ότι ο πολυεστέρας δεν διασπάται πλήρως στη θερμοκρασία αυτή.



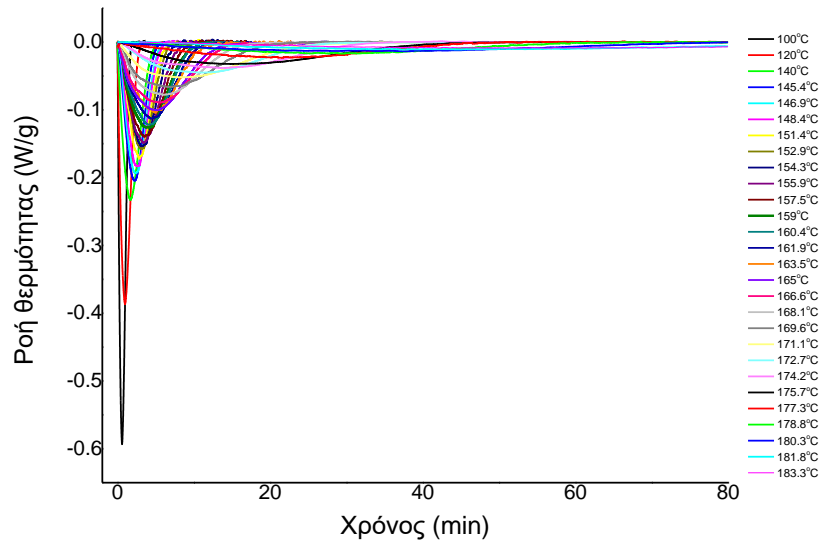
Σχήμα 9.4 Καμπύλες της % απομένουσας μάζας και του dTG του PPV με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

9.2 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα

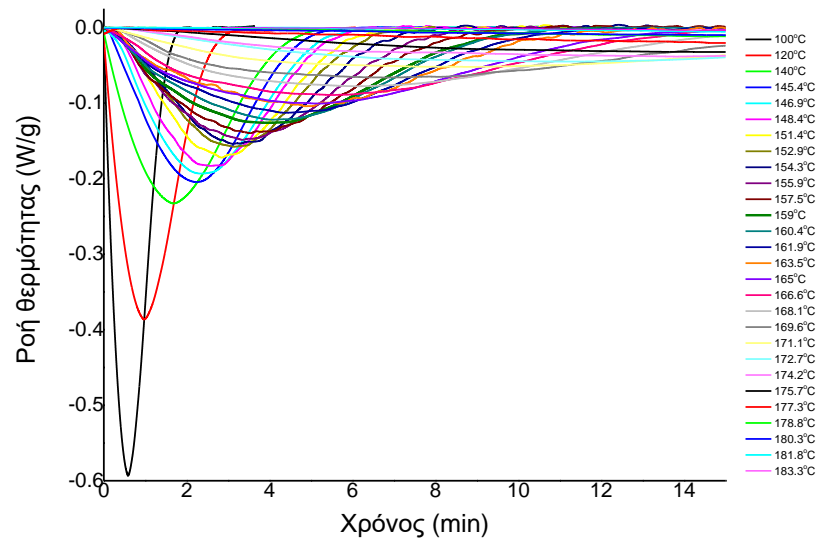
9.2.1 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από τήγμα με συμβατικό DSC

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα μελετήθηκε για εύρος τιμών μεταξύ 100°C και 183.3°C μέσω DSC. Οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης που καταγράφηκαν φαίνονται στο Σχήμα 9.5. Από το σχήμα συμπεραίνεται πως με αύξηση της T_c , ο χρόνος κρυστάλλωσης αυξήθηκε σημαντικά, κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης, η υπέρψυξη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πολύ μικρή. Πριν την λήψη των θερμογραμμάτων αυτών, προηγήθηκε θέρμανση των δειγμάτων με 20°C/min έως του 235 °C με στόχο την διαγραφή της θερμικής ιστορίας του δείγματος. Η ανώτερη τιμή της θέρμανσης επιλέχθηκε με βάση δύο παραμέτρους, πρώτον να είναι

υψηλότερη του σημείου τήξης αλλά όχι και τόσο υψηλή έτσι ώστε να επέλθει θερμική αποδόμηση των πολυμερικών αλυσίδων. Στον Πίνακα 9.1 υπάρχουν οι ενθαλπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και στο Σχήμα 9.6 η μεταβολή αυτών συναρτήσει της T_c .



(α)

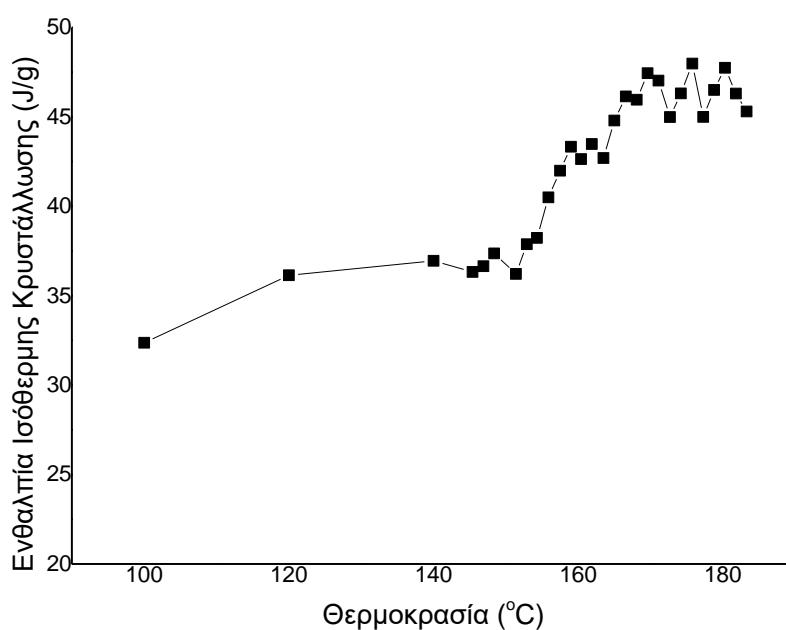


(β)

Σχήμα 9.5 α) Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πιο γρήγορη.

Πίνακας 9.1 Ενthalπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

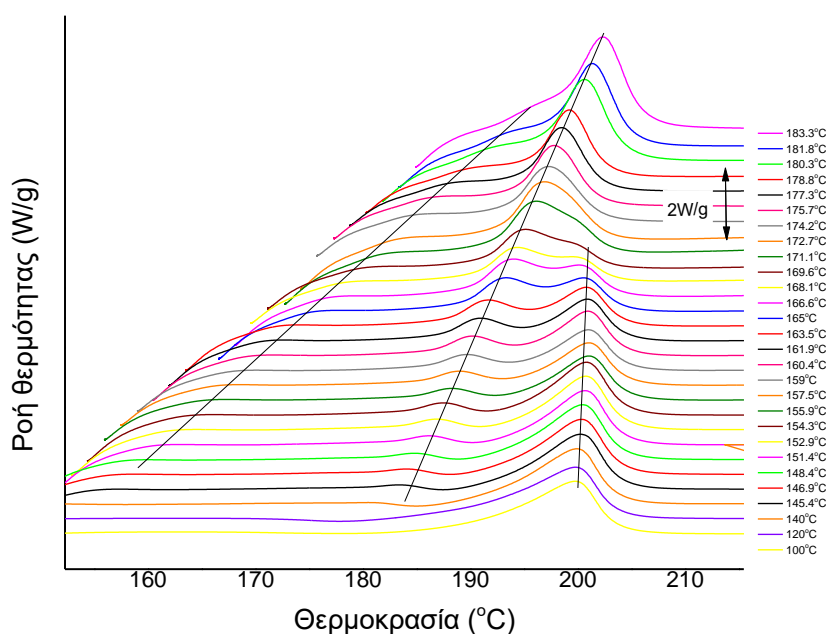
T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
100	32.37	163.5	42.70
120	36.14	165	44.79
140	36.95	166.6	46.14
145.4	34.328	168.1	45.96
146.9	35.65	169.6	47.44
148.4	34.367	171.1	47.03
151.4	34.215	172.7	44.99
152.9	33.88	174.2	46.31
154.3	36.227	175.7	47.98
155.9	40.497	177.3	45.00
157.5	41.99	178.8	46.5
159	43.33	180.3	47.74
160.4	42.64	181.8	46.3
161.9	43.48	183.3	45.3



Σχήμα 9.6 Μεταβολή της ενthalπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c , με αύξηση της θερμοκρασίας για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

9.2.2 Συμπεριφορά της τήξης του PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Στο Σχήμα 9.7 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης με 20°C/min μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV, όπου παρατηρείται συμπεριφορά πολλαπλής τήξης. Η παρουσία των πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όμως για τους πολυεστέρες αποδίδεται κυρίως στον πολυμορφισμό, δηλαδή στην ύπαρξη περισσότερων του ενός τύπου κρυστάλλων στη κρυσταλλική δομή του πολυμερούς υλικού και στο μηχανισμό αναδιοργάνωσης, δηλαδή στη διαδικασία τήξης – ανακρυστάλλωσης – επανάτηξης κατά τη διάρκεια των σαρώσεων θέρμανσης DSC (108).



Σχήμα 9.7 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αναφερόμενες θερμοκρασίες.

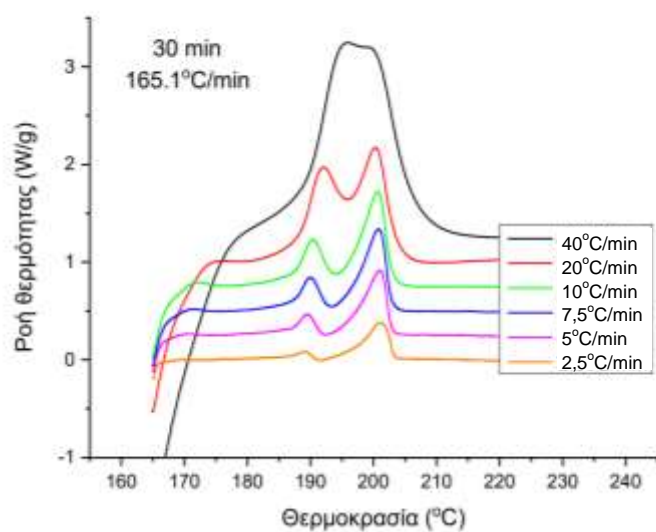
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 9.7, κατά τη θέρμανση μετά από κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες (T_c) προκύπτει μία μεγάλη κορυφή τήξης σε υψηλή θερμοκρασία και μία πάρα πολύ ασθενής σε θερμοκρασία λίγο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c), στην επόμενη θέρμανση η ανώτερης θερμοκρασίας T_{mIII} κορυφή τήξης εμφανίζεται σε όλο και μικρότερη θερμοκρασία. Επίσης εμφανίζεται και μία ενδιάμεσης θερμοκρασίας κορυφή T_{mII} , δηλαδή συνυπάρχουν τρεις

κορυφές τήξης. Η χαμηλής θερμοκρασίας κορυφή T_{mi} και η ενδιάμεσης θερμοκρασίας κορυφή τήξης T_{mII} εμφανίζονται σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Το κυρίαρχο ερώτημα είναι ποια είναι η φύση των τριών κορυφών. Η συνήθης ερμηνεία βασίζεται στην υπόθεση της μερικής τήξης, ανακρυστάλλωσης και τελικής τήξης των τελειοποιημένων κρυστάλλων. Οι διεργασίες τήξης (ενδόθερμη) και ανακρυστάλλωσης (εξώθερμη) είναι ανταγωνιστικές. Έτσι, η χαμηλότερης θερμοκρασίας κορυφή (T_{mi}) θεωρείται ότι προέρχεται από την τήξη των δευτερογενών ατελών κρυστάλλων. Η μεσαίας θερμοκρασίας κορυφή (T_{mII}) είναι η τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων, ενώ η ανώτερης θερμοκρασίας κορυφή (T_{mIII}) αντιστοιχεί στην τήξη των τελειοποιημένων κατά την θέρμανση κρυστάλλων. Τα παραπάνω βασίστηκαν στο παρελθόν κυρίως στην επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη θερμοκρασία και την ένταση των κορυφών τήξης, χρησιμοποιώντας πάντα τη συμβατική τεχνική DSC με τους γνωστούς περιορισμούς στο ρυθμό θέρμανσης. Στην παρούσα εργασία η υπόθεση αυτή διερευνάται παραπέρα με τη χρήση της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης.

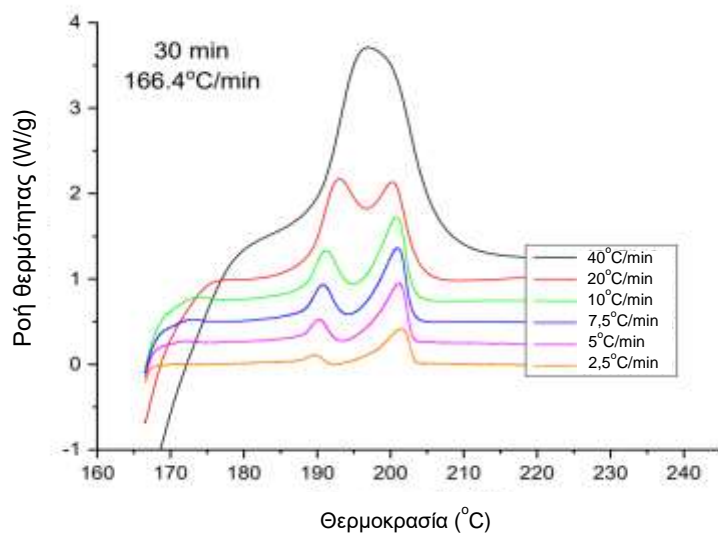
9.2.3 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στη τήξη του PPV για μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε 3 ενδεικτικές θερμοκρασίες

Για περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς πολλαπλών τήξεων μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση και συγκεκριμένα του ρόλου που παίζει ο ρυθμός θέρμανσης, διεξήχθησαν πειράματα ισόθερμης κρυστάλλωσης σε τρεις ενδεικτικές θερμοκρασίες 165.1 °C, 166.4 °C και 167.9 °C με επακόλουθη θέρμανση με ρυθμούς 2.5, 5, 7.5, 10, 20 και 40 °C/min.

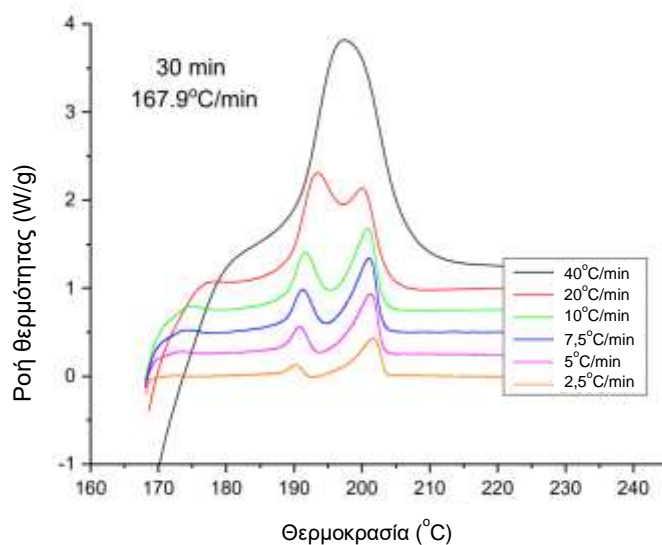
Για τις περιπτώσεις κρυστάλλωσης στις τρεις θερμοκρασίες βλέπουμε πως με μείωση του ρυθμού θέρμανσης οι τρεις κορυφές τήξης που εμφανίζονται διαχωρίζονται όλο και πιο πολύ. Επομένως συμπεραίνουμε πως οι μικρότεροι ρυθμοί δίνουν επαρκή χρόνο στο υλικό να αναδιοργανώσει την κρυσταλλική του δομή και οι διαφορετικές μορφές των κρυστάλλων τήκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 9.8 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 165.1°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.



Σχήμα 9.9 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 166.4°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.



Σχήμα 9.10 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPV μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 167.9°C με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης.

9.2.4 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από τήγμα με FSC

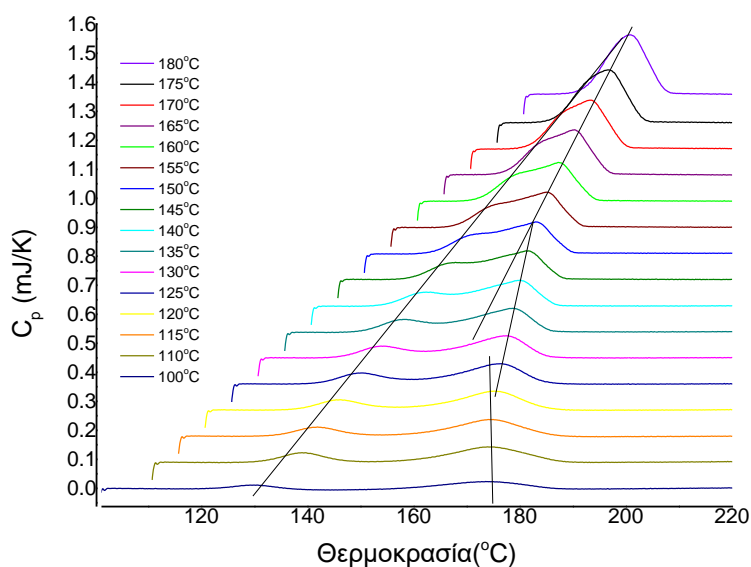
Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα μελετήθηκε για εύρος τιμών μεταξύ 100°C και 180°C με χρήση FSC. Οι ακόλουθες θερμάνσεις με 100 K/s που καταγράφηκαν φαίνονται στο Σχήμα 9.11. Τα θερμογράμματα παρουσιάζουν δύο ενδόθερμες κορυφές τήξης.

Είναι σημαντικό ότι η ανώτερη θερμοκρασία τήξης είναι γενικά μικρότερη των 200°C, αρκετά κάτω από την παρατηρούμενη ανώτερη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς κατά τα πειράματα με συμβατικό DSC.

Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας μετατοπίζεται σταθερά υψηλότερα με την αύξηση της T_c σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης. Έτσι φαίνεται πως η θερμοκρασία της πρώτης κορυφής είναι γραμμική συνάρτηση της T_c . Και μάλιστα η κλίση της αντίστοιχης ευθείας είναι μεγάλη. Για πολύ μεγάλες T_c η κορυφή τήξης χαμηλής θερμοκρασίας έχει ενισχυμένη ένταση και εμφανίζεται ως «ώμος» κοντά και ενωμένη με την κορυφή τελικής τήξης.

Για θερμοκρασίες T_c χαμηλότερες των 120°C η ανώτερης θερμοκρασίας κορυφή μάλλον μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της θερμοκρασίας T_c . Η δομή που σχηματίζεται σε πολύ χαμηλή T_c είναι εύλογο να θεωρηθεί ότι είναι ιδιαίτερα

χαμηλής θερμοδυναμικής σταθερότητας. Συνεπώς, κατά τη θέρμανση με έναν σχετικά γρήγορο ρυθμό οι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν στο ισόθερμο στάδιο, αφού είναι ατελείς και μικροί, αρχίζουν να τήκονται λίγο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία όμως είναι πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (T_m^0). Σε τέτοιους μεγάλους βαθμούς υπόψυξης η κρυστάλλωση και πολύ περισσότερο η ανακρυστάλλωση, γίνονται με πολύ μεγάλους ρυθμούς. Συνεπώς οι ασταθείς κρύσταλλοι υφίστανται σημαντικής έκτασης τελειοποίηση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης με αποτέλεσμα να προκύπτουν τελειοποιημένες δομές που τήκονται τελικά σε υψηλές θερμοκρασίες πολύ πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και σχετικά κοντά στη θερμοκρασία που παρατηρείται στα πειράματα θέρμανσης σε συμβατικό DSC. Μετά από κρυστάλλωση στην περιοχή θερμοκρασιών $120 < T_c < 150^\circ\text{C}$ η ανώτερης θερμοκρασίας κορυφή εμφανίζεται σε θερμοκρασία που αυξάνεται ελαφρά με αύξηση της T_c . Στα θερμογράμματα θέρμανσης μετά από κρυστάλλωση σε $T_c > 150^\circ\text{C}$ η θερμοκρασία της τελικής τήξης (ανώτερης θερμοκρασίας κορυφή) αυξάνεται με αύξηση της T_c , ωστόσο η θερμοκρασία της πρώτης κορυφής (χαμηλότερης θερμοκρασίας) αυξάνεται εντονότερα και τελικά οι δύο κορυφές συνενώνονται.

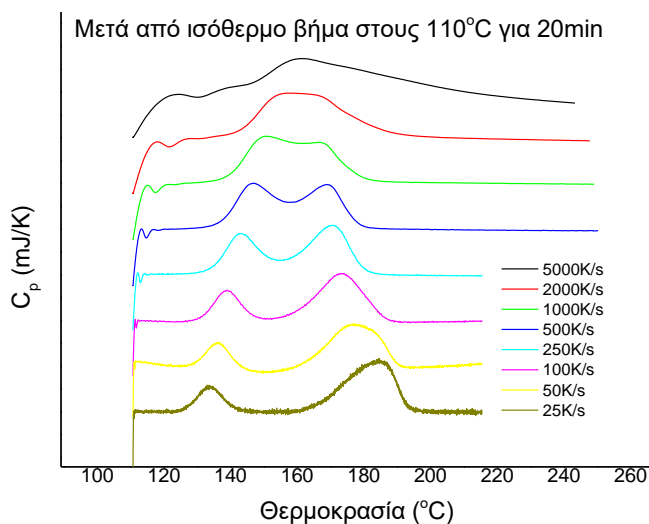


Σχήμα 9.11 Σαρώσεις θέρμανσης F-DSC για το PPV με 100 K/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

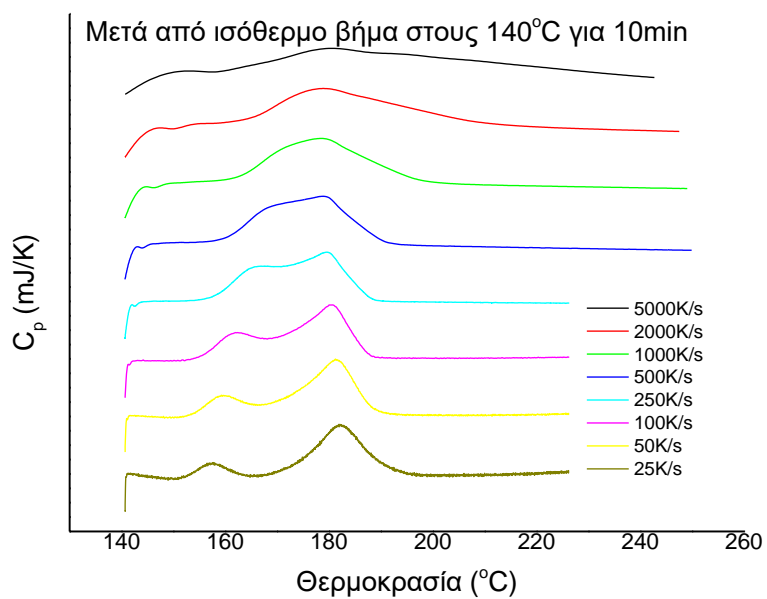
Συνεπώς, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αυξάνεται η σταθερότητα των κρυστάλλων, η τήξη τους γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, άρα πλέον η

απόσταση από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας είναι μικρή και τελικά περιορίζεται η έκταση της ανακρυστάλλωσης. Οπότε κυριαρχεί η χαμηλής θερμοκρασίας κορυφή τήξης. Άρα, η τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων αντιστοιχεί στη χαμηλής θερμοκρασία κορυφή.

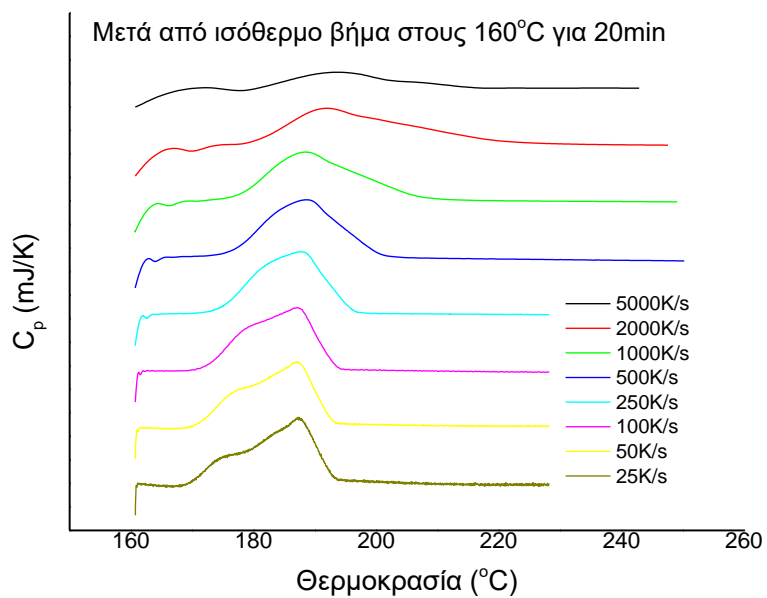
Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην τήξη μετά από τα ισόθερμα βήματα μελετήθηκε για τρεις θερμοκρασίες, 110, 140 και 160 °C με ρυθμούς θέρμανσης, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 και 5000K/s. Παρατηρώντας τα διαγράμματα βλέπουμε πως σε πολύ γρήγορους ρυθμούς εμφανίζεται μία κορυφή καθώς η επίδραση της ανακρυστάλλωσης περιορίζεται, αφού περιορίζεται ο χρόνος που έχει στη διάθεσή του το υλικό για να κρυσταλλωθεί. Σε χαμηλότερους ρυθμούς εμφανίζονται δύο κορυφές τήξης. Ρόλο στην τελική εικόνα της τήξης, παίζει και η θερμοκρασία στην οποία έλαβε χώρα το ισόθερμο στάδιο, καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τους ίδιους ρυθμούς είχαμε καλύτερο διαχωρισμό των κορυφών και περισσότερες κορυφές, π.χ. για θέρμανση με 50 °C/s μετά από κρυστάλλωση στους 110 °C εμφανίζονται τρεις κορυφές τήξης έναντι δύο στα θερμογράμματα για θέρμανσης με τον ίδιο ρυθμό αλλά για υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τέλος, θέρμανση με πολύ υψηλό ρυθμό οδηγεί σε υπέρβαση (superheating) και σφάλμα στη θερμοκρασία. Σημειώνεται πως όλα τα πειράματα έγιναν με το ίδιο δείγμα άρα την ίδια μάζα δείγματος.



Σχήμα 9.12 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 100 °C.



Σχήμα 9.13 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 140 °C.



Σχήμα 9.14 Σαρώσεις θέρμανσης FSC για το PPV με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 160 °C.

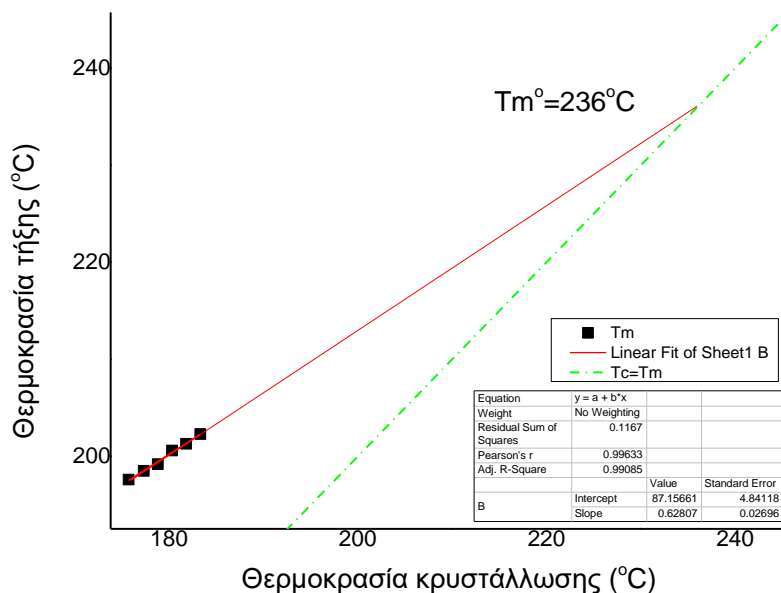
9.2.5 Γραμμική μέθοδος Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του PPV

Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPV υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη γραμμική μέθοδο Hoffman-Weeks, η οποία αποτελεί μια προσέγγιση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{1}{2\beta} T_c \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου T_m η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίζεται σε μια θερμοκρασία T_c , β είναι ο λόγος του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών προς το πάχος των αρχικών.

Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκε το διάγραμμα των μετρούμενων θερμοκρασιών τήξης, T_m , των δειγμάτων PPV που κρυσταλλώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, T_c , ως συνάρτηση των τελευταίων. Η τομή της γραμμικής προέκτασης των πειραματικών τιμών με τη γραμμή $T_m=T_c$, έδωσε $T_m^0 = 236^\circ\text{C}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15.



Σχήμα 9.15 Διάγραμμα Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPV.

Για τον υπολογισμό αυτό έγινε χρήση των T_m των δειγμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η επίδραση της ανακρυστάλλωσης είναι λιγότερο έντονη. Σε

προηγούμενη μελέτη της ομάδας μας όπου προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας λαμβάνοντας όμως υπόψη τη θερμοκρασία τήξης μετά από κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η τιμή της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας είχε βρεθεί 220,5°C (67). Άρα είναι σημαντική η επιλογή της περιοχής θερμοκρασιών κρυστάλλωσης. Πιο ρεαλιστικά είναι τα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιούνται δεδομένα από μελέτη κρυστάλλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες για αποφυγή της ανακρυστάλλωσης όπως σε αυτή την εργασία.

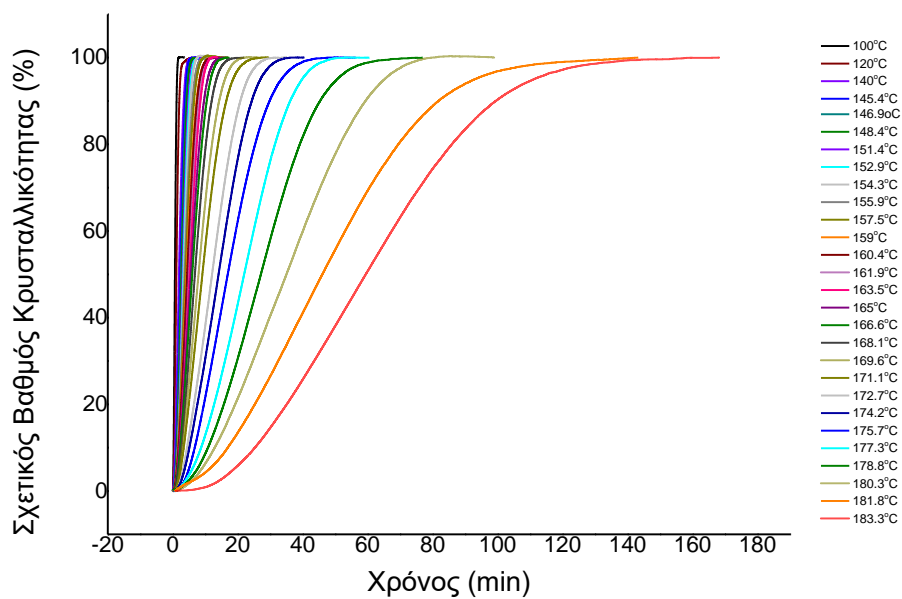
9.2.6 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV

Ο σχετικός βαθμός της κρυσταλλικότητας, $X(t)$, μπορεί να υπολογισθεί από τη σχετική ολοκλήρωση των καμπυλών ισόθερμης κρυστάλλωσης σύμφωνα με την εξίσωση που έχει ήδη αναφερθεί:

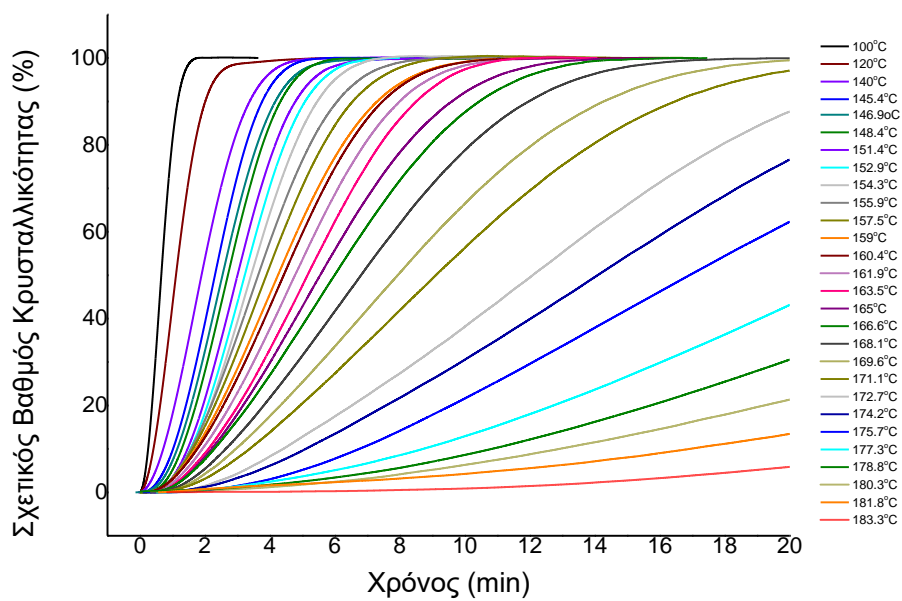
$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad \text{Εξίσωση 5}$$

Όπου όπου dH_c η μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt .

Στο Σχήμα 9.16 φαίνεται η εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας $X(t)$ με τον χρόνο σε διάφορες θερμοκρασίες για το PPV, με την αναμενόμενη σιγμοειδή εξάρτηση από τον χρόνο. Η χρονική εξάρτηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας περιέχει δύο μέρη: τη γρήγορη πρωτογενή κρυστάλλωση (αρχική πυρήνωση και ανάπτυξη) και την αργή δευτερογενή κρυστάλλωση (εσωτερικές τροποποιήσεις και αύξηση πάχους/συνένωση φυλλιδίων, αύξηση βαθμού κρυσταλλικότητας και τελειοποίηση σφαιρόλιθων). Παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, έχουμε και αύξηση του απαιτούμενου χρόνου κρυστάλλωσης, δηλαδή γίνεται αντιληπτό πως το πολυμερές κρυσταλλώνεται ταχύτερα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και η κρυστάλλωση επιβραδύνεται σε υψηλές T_c . Αυτό είναι αναμενόμενο αφού χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης σημαίνει μεγάλο βαθμό υπέρψυξης, άρα μεγάλη ωθούσα δύναμη για κρυστάλλωση, άρα υψηλή ταχύτητα κρυστάλλωσης.



(α)



(β)

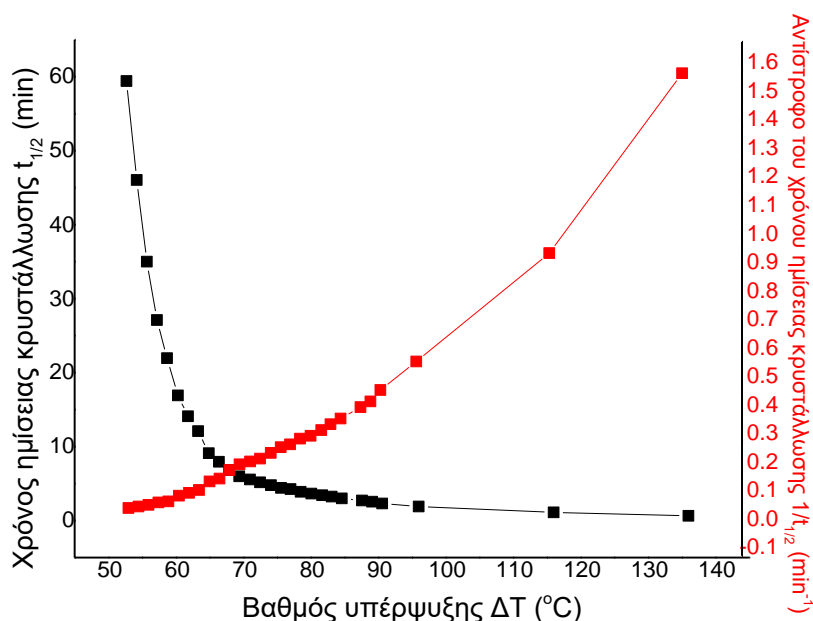
Σχήμα 9.16 α) Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PPV με τον χρόνο $X(t)$, για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή των χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πολύ γρήγορη.

Οι τιμές $t_{1/2}$ προσδιορίστηκαν από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, Σχήμα 9.16 και συνοψίζονται στον Πίνακα 9.2, μαζί με το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ και τον βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^\circ - T_c$, όπου T_m° είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (236°C).

Πίνακας 9.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα.

T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)	$\Delta T = T_m^\circ - T_c$ (°C)
100	0.65	1.54	136
120	1.10	0.91	116
140	1.90	0.53	96
145.4	2.30	0.43	90.6
146.9	2.54	0.39	89.1
148.4	2.71	0.37	87.6
151.4	3.00	0.33	84.6
152.9	3.23	0.31	83.1
154.3	3.42	0.29	81.7
155.9	3.64	0.27	80.1
157.5	3.89	0.26	78.5
159	4.25	0.24	77
160.4	4.42	0.23	75.6
161.9	4.78	0.21	74.1
163.5	5.16	0.19	72.5
165	5.55	0.18	71
166.6	5.99	0.17	69.4
168.1	6.81	0.15	67.9
169.6	7.94	0.12	66.4
171.1	9.11	0.11	64.9
172.7	12.09	0.08	63.3
174.2	14.09	0.07	61.8
175.7	16.92	0.06	60.3
177.3	21.96	0.04	58.7
178.8	27.11	0.036	57.2
180.3	35.01	0.028	55.7
181.8	46.04	0.022	54.2
183.3	59.42	0.017	52.7

Τα διαγράμματα των $t_{1/2}$ και $1/t_{1/2}$ με τον βαθμό υπέρψυξης ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση φαίνονται στο Σχήμα 9.17 που ακολουθεί. Σε αυτά παρατηρούμε πως το $t_{1/2}$ μειώθηκε εκθετικά με αύξηση της υπέρψυξης, ενώ το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$), που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, αυξήθηκε εκθετικά. Έτσι, συμπεραίνουμε πως ο ρυθμός κρυστάλλωσης ήταν πολύ ταχύτερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός αναμενόμενο αφού η υπέρψυξη αποτελεί κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης.



Σχήμα 9.17 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

9.2.7 Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami n, k από τα πειραματικά δεδομένα της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Avrami, δηλαδή της:

$$\log \{-\ln[1 - X(t)]\} = \log k + n \log t \quad \text{Εξίσωση 18}$$

Στη συνέχεια, ακολούθησε γραμμική προσαρμογή της προαναφερόμενης εξίσωσης, από την οποία προκύπτει ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$, η κλίση της οποίας ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με το $\log k$ από όπου υπολογίζεται

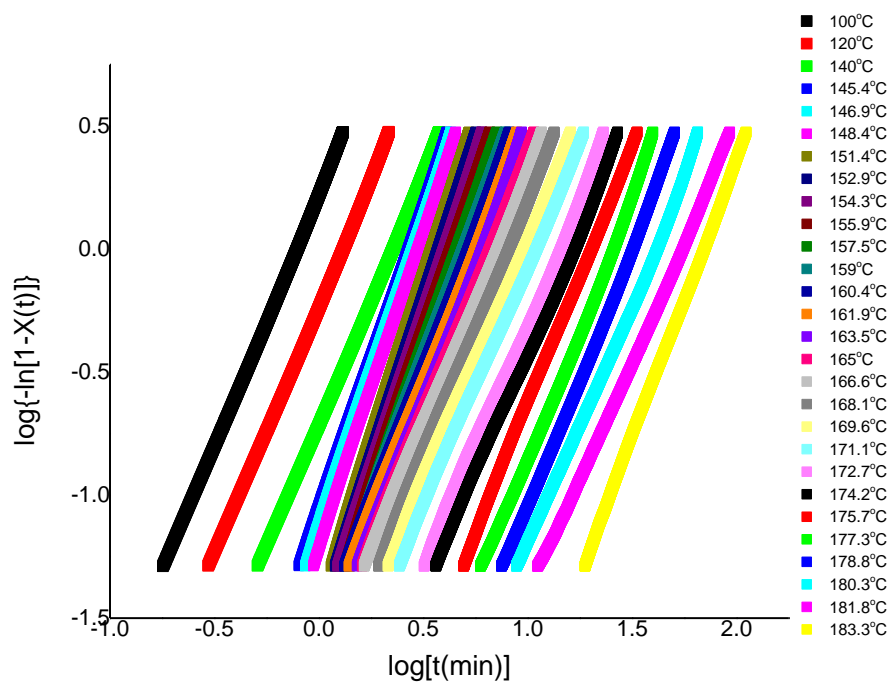
στη συνέχεια η σταθερά k ($k=K^n$). Για την γραμμική προσαρμογή καμπύλης της ανωτέρω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά μόνο τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X=95\%$. Μετά τον υπολογισμό των τιμών n, k υπολογίζεται και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ σύμφωνα με τον τύπο:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

Και ο ρυθμός κρυστάλλωσης από τον τύπο:

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 8}$$

Τα διαγράμματα Avrami φαίνονται στο Σχήμα 9.18 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami συνοψίζονται στον Πίνακα 9.3. Η γραμμική απόκριση στην εξίσωση Avrami, αποτελεί κριτήριο για το αν είναι εφαρμόσιμη η εξίσωση στη διαδικασία αυτή. Σε κάθε περίπτωση φαίνεται πως τα διαγράμματα Avrami παρουσιάζουν καλή γραμμικότητα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη πρωτογενούς κρυστάλλωσης για όλους τους βαθμούς μετατροπής X (109).



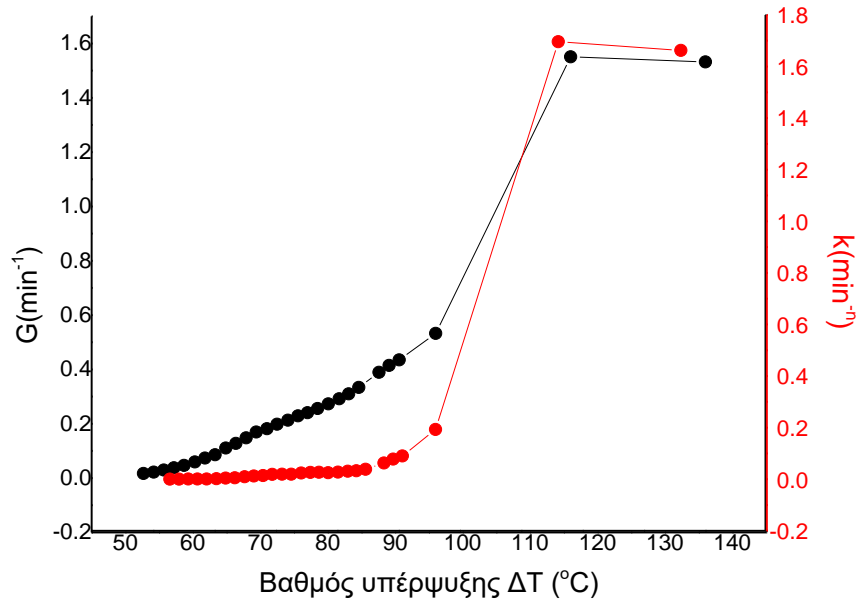
Σχήμα 9.18 Διαγράμματα Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

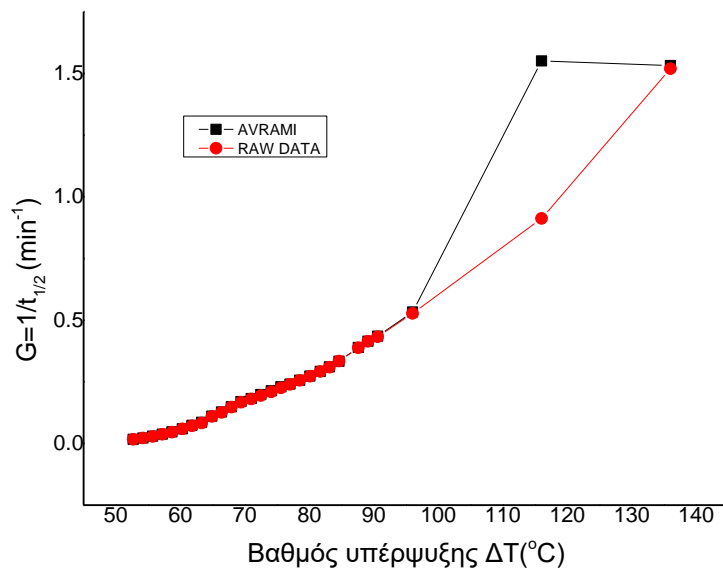
T_c (°C)	n	$k(\text{min}^{-n})$	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min^{-1})
100	2.05	1.66242	0.65264	1.53223
120	2.04	1.69633	0.64486	1.55071
140	2.03	0.19299	1.87734	0.53267
145.4	2.45	0.09015	2.29918	0.43494
146.9	2.48	0.07819	2.41063	0.41483
148.4	2.54	0.06301	2.56955	0.38917
151.4	2.63	0.03862	2.99798	0.33356
152.9	2.61	0.03262	3.22541	0.31004
154.3	2.53	0.03082	3.42297	0.29214
155.9	2.49	0.02734	3.66329	0.27298
157.5	2.44	0.02496	3.90503	0.25608
159	2.28	0.02691	4.1576	0.24052
160.4	2.22	0.02637	4.35996	0.22936
161.9	2.17	0.02419	4.69351	0.21306
163.5	2.21	0.01941	5.04194	0.19834
165	2.1	0.01937	5.49339	0.18204
166.6	2.03	0.01891	5.8957	0.16962
168.1	2.04	0.01413	6.7426	0.14831
169.6	1.96	0.01224	7.84083	0.12754
171.1	1.94	0.00971	9.02655	0.11078
172.7	1.99	0.00521	11.67402	0.08566
174.2	1.98	0.00397	13.56117	0.07374
175.7	2.07	0.002	16.86128	0.05931
177.3	2.15	0.00095	21.43482	0.04665
178.8	2.15	0.000609	26.39492	0.03789
180.3	2.01	0.00058	33.87071	0.02952
181.8	1.95	0.000412	45.08217	0.02218
183.3	2.24	0.000074	59.24912	0.01688

Στο Σχήμα 9.19 φαίνεται η γραφική παράσταση της σταθεράς k και του ρυθμού κρυστάλλωσης $G=1/t_{1/2}$ συναρτήσει του βαθμού υπέρψυξης ΔT . Παρατηρούμε πως οι τιμές των k , G αυξάνονται σχεδόν εκθετικά με αύξηση του βαθμού υπέρψυξης και, κατά συνέπεια, με μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Ο εκθέτης Avrami, n , στην περίπτωση της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα παρουσίασε τιμές από 1.94 έως 2.63 (με μέγιστο στους 151.4 °C). Αυτές οι τιμές του εκθέτη Avrami πιθανότατα αντιστοιχούν σε

δισδιάστατη ανάπτυξη με συνδυασμό θερμικής και στιγμιαίας μη θερμικής πυρήνωσης, που οδηγεί στις κλασματικές τιμές που παρατηρήθηκαν (99).



Σχήμα 9.19 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, k , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπερψύξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.



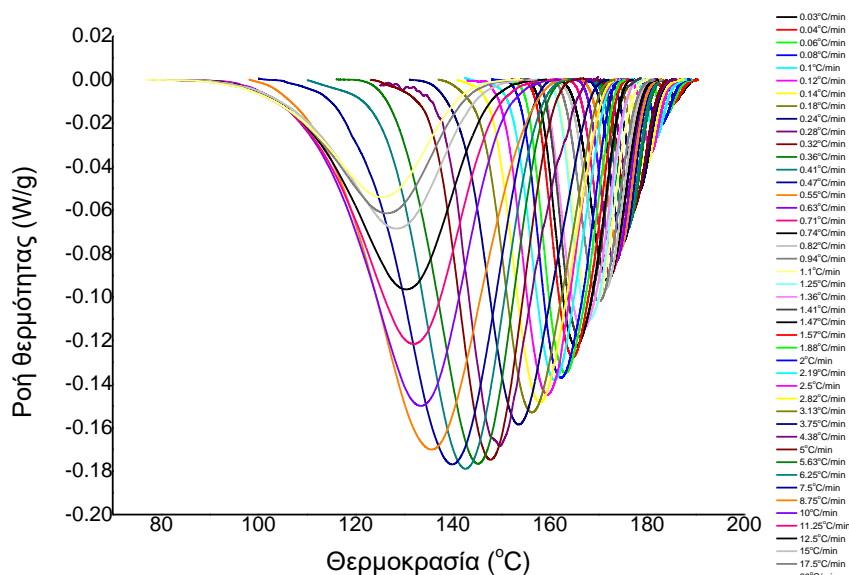
Σχήμα 9.20 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Με σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης από τα αρχικά δεδομένα βαθμού κρυσταλλικότητας $X(t)=f(t)$ και εκείνων από τα δεδομένα της εξίσωσης Avrami παρατηρούμε πως σχεδόν ταυτίζονται για κάθε βαθμό υπέρψυξης, άρα η εξίσωση Avrami περιγράφει καλά την ισόθερμη κρυστάλλωση. Αυτό φαίνεται και καλύτερα στο Σχήμα 9.20.

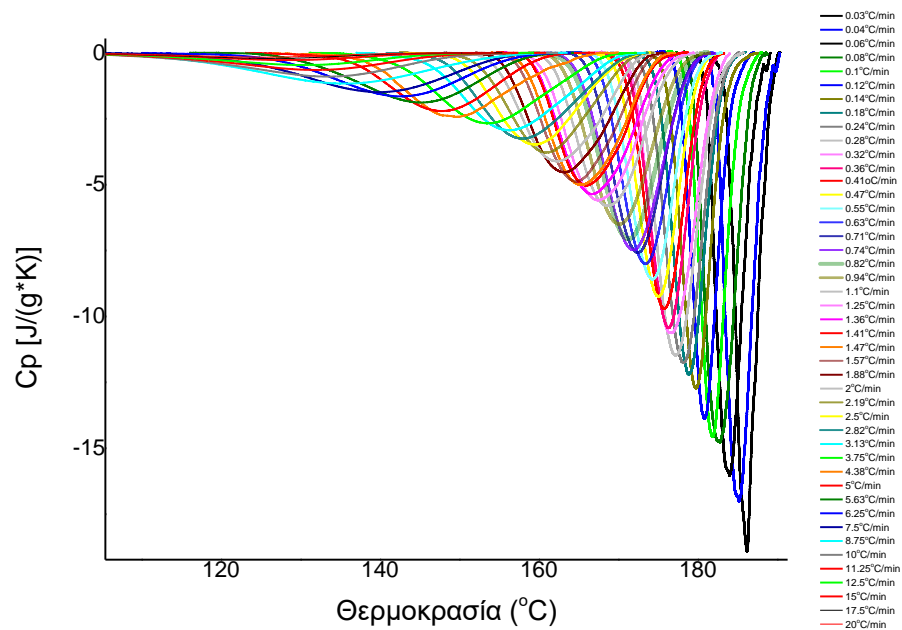
9.3 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα

9.3.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα μελετήθηκε μέσω μιας σειράς πειραμάτων με μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 0.03 έως 20 °C/min, με τη χρήση DSC. Στο Σχήμα 9.21α φαίνονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης, ενώ στο Σχήμα 9.21β η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.



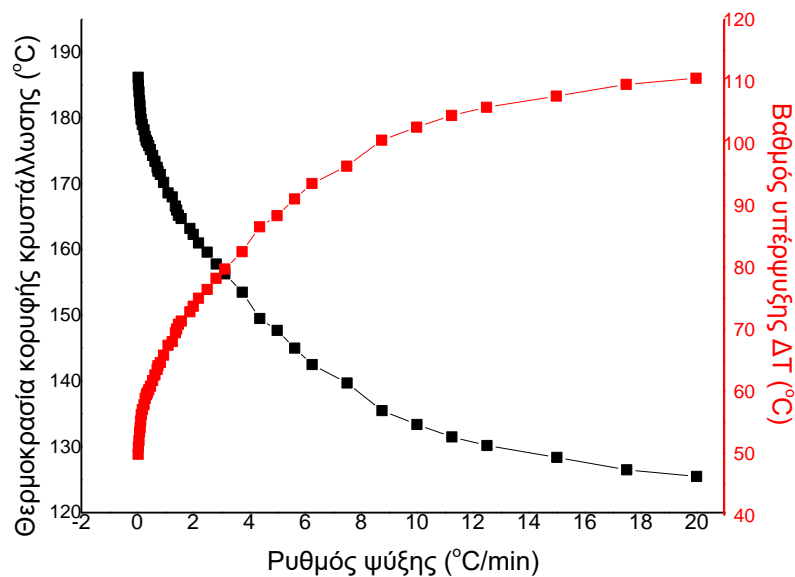
(α)



(β)

Σχήμα 9.21 α) Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης και β) μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

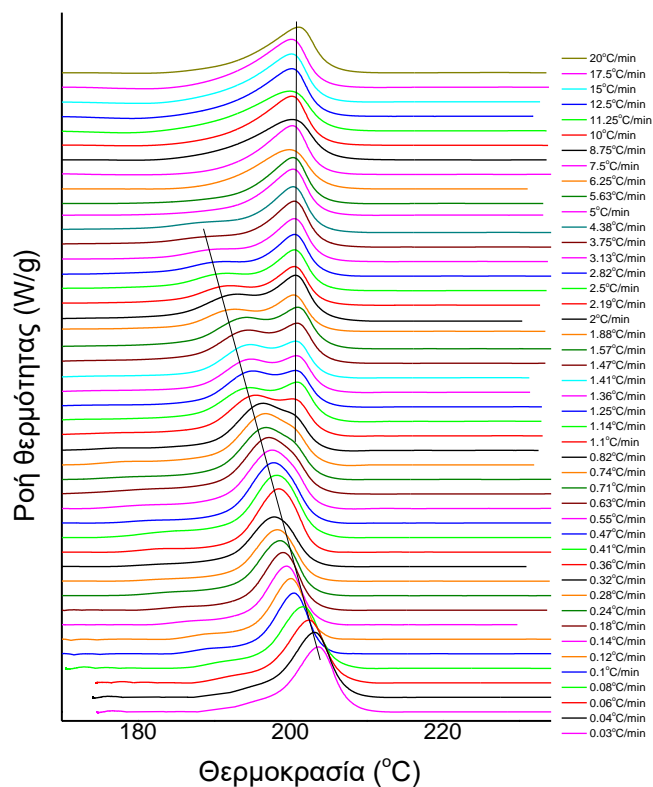
Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης, T_c , από τον ρυθμό ψύξης φαίνεται στο Σχήμα 9.22 και παρουσιάζει σχεδόν εκθετική μείωση με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης παρέχουν στις μακρομοριακές αλυσίδες αρκετό χρόνο για να αλλάξουν τη διαμόρφωσή τους, δηλαδή να μετακινηθούν από το τήγμα στο μέτωπο του κρυστάλλου και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται σε κρυστάλλους- έτσι, η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Επίσης με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης γίνεται ευρύτερη και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως αναμένεται για την κρυστάλλωση σε περιοχή ελεγχόμενη από την πυρήνωση), οπότε η υπέρψυξη ΔT αυξάνεται και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης.



Σχήμα 9.22 Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, T_c και ο βαθμός υπέρψυξης, ΔT , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPV από το τήγμα.

9.3.2 Συμπεριφορά τήξης PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

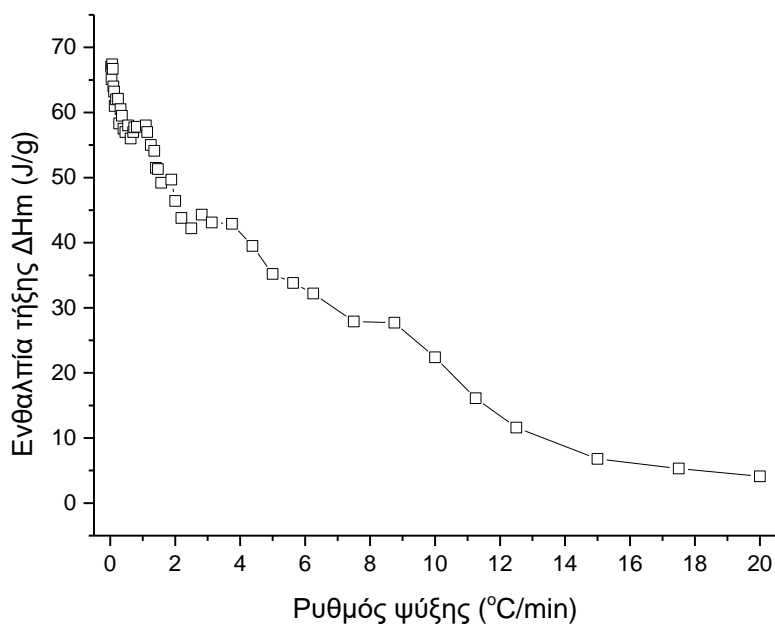
Στο Σχήμα 9.23 φαίνονται τα θερμογράμματα που προέκυψαν με θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διαφορετικούς ρυθμούς, από 0.04 έως $20^\circ\text{C}/\text{min}$ που αναγράφονται και πάνω στο διάγραμμα. Για τους γρήγορους ρυθμούς ψύξης 5.63 έως $20^\circ\text{C}/\text{min}$, η επακόλουθη θέρμανση έδωσε μία κορυφή τήξης. Όσο περνάμε σε πιο αργούς ρυθμούς, 0.47 έως $3.75^\circ\text{C}/\text{min}$ βλέπουμε την εμφάνιση και μίας ακόμη κορυφής τήξης σε χαμηλότερες τιμές. Στους πολύ αργούς ρυθμούς η κορυφή στις υψηλότερες θερμοκρασίες χάνεται και η πρώτη κορυφή γίνεται εντονότερη. Με βάση το διάγραμμα, παρατηρείται ακόμη πως με την μείωση του ρυθμού ψύξης, η πρώτη κορυφή μετακινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενώ η δεύτερη σε χαμηλότερες, έως ότου συγκλίνουν. Η δεύτερη κορυφή τήξης η οποία εμφανίζεται μετά από κρυστάλλωση κατά την ψύξη με γρήγορο ρυθμό αφορά τήξη τελειοποιημένων κρυστάλλων. Ψύξη με γρήγορο ρυθμό οδηγεί σε κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία, άρα μεγάλο βαθμό υπέρψυξης, άρα μεγάλη ταχύτητα κρυστάλλωσης και μικρό βαθμό τελειότητας και μικρά μεγέθη κρυστάλλων. Συνεπώς γρήγορη ψύξη σημαίνει κρυστάλλους μικρής σταθερότητας που τήκονται σε χαμηλή θερμοκρασία και το υλικό ανακρυσταλλώνεται, οπότε τελικά παρατηρείται κυρίως ή και μόνο η κορυφή τήξης των τελειοποιημένων κρυστάλλων.



Σχήμα 9.23 Θερμογράμματα που προέκυψαν με θέρμανση με $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για τους διαφορετικούς ρυθμούς που αναγράφονται.

Στο Σχήμα 9.24 που ακολουθεί φαίνεται η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , με αύξηση του ρυθμού ψύξης και στον Πίνακα 9.4 η τιμή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης του PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για θέρμανση με $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Παρατηρείται πως η ενθαλπία τήξης μειώνεται εκθετικά με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Ο κύριος λόγος είναι πιθανότατα ο περιορισμένος χρόνος που υπάρχει για να κρυσταλλωθεί το πολυμερές σε χαμηλή θερμοκρασία πριν ουσιαστικά αρχίσει να μειώνεται η κινητικότητα των αλυσίδων στις χαμηλές θερμοκρασίες που σημαίνει αργή κρυστάλλωση. Επιπροσθέτως, η μεγάλη ταχύτητα κρυστάλλωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, ισοδύναμα σε μεγάλους βαθμούς υπέρψυξης, σημαίνει κακή ποιότητα κρυστάλλων και δέσμευση των αλυσίδων σε διαφορετικούς κρυστάλλους, άρα τελικά αδυναμία αναδίπλωσης των αλυσίδων και καλά σχηματιζόμενης δομής. Αντίθετα με αργή ψύξη η κρυστάλλωση ξεκινά σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρούς βαθμούς υπέρψυξης,

είναι αργή και δίνεται η δυνατότητα για κρυστάλλωση των αλυσίδων με καλύτερες διαμορφώσεις, άρα τελειότερη δομή χωρίς εμπλοκές και δέσμευση των αλυσίδων και ακινητοποίησή τους. Συνεπώς, με αργή ψύξη προκύπτει τελειότερη δομή με μεγαλύτερη σταθερότητα και υψηλές θερμοκρασίες τήξης αλλά και υψηλότεροι βαθμοί κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 9.24 Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , με αύξηση του ρυθμού ψύξης για την τήξη του PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

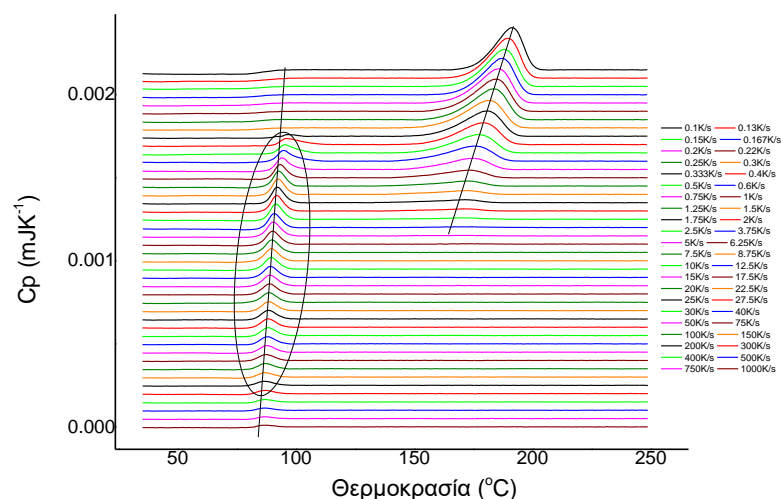
Πίνακας 9.4 Ενθαλπία τήξης, ΔH_m , για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης του PPV μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για θέρμανση με 20°C/min.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	ΔH_m (J/g)	Ρυθμός ψύξης (°C/min)	ΔH_m (J/g)
20	4.1	1.25	55
17.5	5.3	1.14	57
15	6.8	1.1	58
12.5	11.6	0.82	57.8
11.25	16.1	0.74	57.7
10	22.4	0.71	57
8.75	27.7	0.63	56
7.5	27.9	0.55	58
6.25	32.2	0.47	57

5.63	33.8	0.41	57.5
5	35.2	0.36	59.5
4.38	39.5	0.32	60.4
3.75	42.9	0.28	58.3
3.13	43.1	0.24	62
2.82	44.3	0.18	62
2.5	42.2	0.14	61
2.19	43.8	0.12	63.2
2	46.4	0.1	64
1.88	49.7	0.08	66.7
1.57	49.2	0.06	67.4
1.47	51.3	0.04	65.1
1.41	51.5	0.03	67.0
1.36	54.1		

9.3.3 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα με FSC

Η κρυστάλλωση του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα μελετήθηκε και μέσω FSC, για ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 0.1 έως 1000K/s. Στο Σχήμα 9.25 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης FSC του PPV με 1000 K/s μετά από ψύξη από το τήγμα.



Σχήμα 9.25 Σαρώσεις θέρμανσης FSC του PPV με 1000 K/s μετά από ψύξη από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Από ρυθμό ψύξης 0.1 έως 6.25 K/s οι επακόλουθες σαρώσεις θέρμανσης παρουσιάζουν την τήξη των κρυστάλλων. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η επακόλουθη θέρμανση απέδωσε τήξη σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με μικρότερη ενθαλπία, καθώς μειώνεται η κρυσταλλικότητα. Αποτελεσματική πρόληψη της κρυστάλλωσης του PPV επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ρυθμού ψύξης υψηλότερου από 7.5K/s, δεδομένου ότι δεν παρατηρείται η ενδόθερμη κορυφή τήξης κατά τη θέρμανση, άρα βρίσκεται έτσι ο κρίσιμος ρυθμός ψύξης που πρέπει να εφαρμοστεί για να ληφθεί άμορφο το δείγμα (εμποδίζεται η κρυστάλλωση κατά την ψύξη).

Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ρυθμού της προηγούμενης ψύξης και το ύψος του βήματος (αύξηση της διαφορά της ειδική θερμότητας στη μετάβαση υάλου) ολοένα και αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του άμορφου κλάσματος του υλικού. Επιπλέον, η επόμενη θέρμανση μετά από ψύξη με ρυθμούς 0.4K/s έως 200K/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 1000K/s είναι πολύ υψηλός και η κινητική δεν επιτρέπει στο υλικό να κρυσταλλωθεί κατά τη θέρμανση. Άλλωστε για αυτό είχε επιλεγεί και ο συγκεκριμένος γρήγορος ρυθμός θέρμανσης.

9.3.4 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της σχετικής κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, στα δεδομένα των εξώθερμων κρυστάλλωσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω :

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

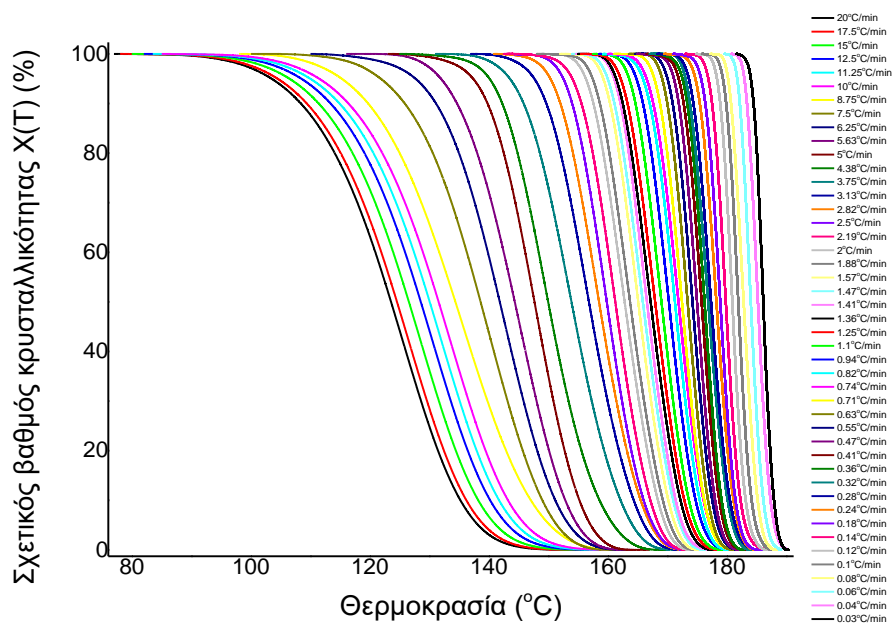
Όπου T_0 η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και T_c και T_∞ οι θερμοκρασίες σε χρόνο t και μετά το πέρας της διαδικασίας της κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Όπως έχει ήδη σημειωθεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί:

$$t = \frac{T_0 - T_c}{a} \quad \text{Εξίσωση 11}$$

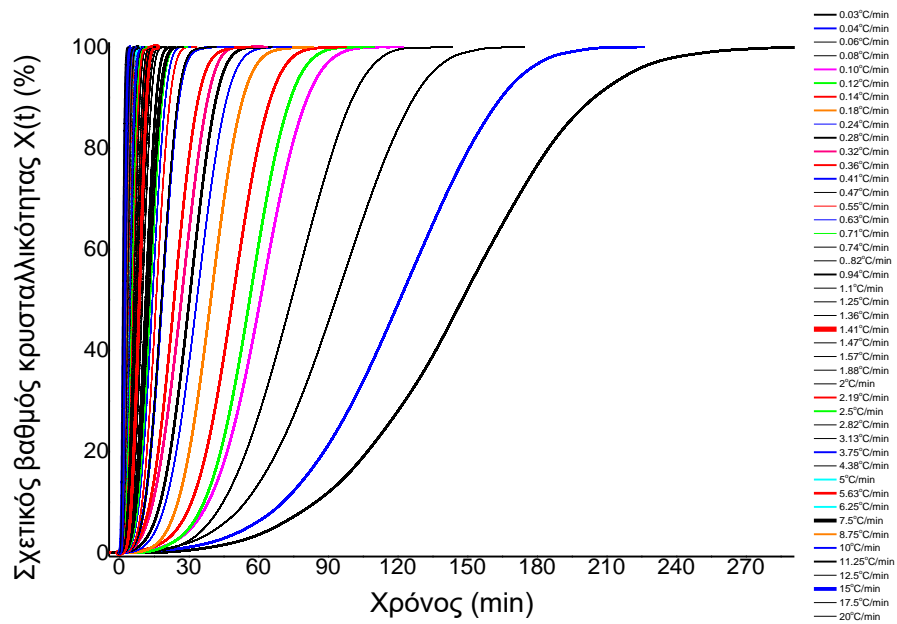
Όπου α ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_0 η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και T_c η θερμοκρασία σε χρόνο t .

Έτσι, οι καμπύλες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T) = f(T)$, μπορούν να μετατραπούν στις αντίστοιχες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t) = f(t)$. Στο Σχήμα 9.26 φαίνεται η εξέλιξη της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου, αντίστοιχα και στον Πίνακα 9.5 οι χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα. Για τον υπολογισμό της υπέρψυξης, χρησιμοποιήθηκε η τιμή $T_m^0 = 236^\circ\text{C}$, όπως υπολογίστηκε προηγουμένως.

Παρατηρώντας τις καμπύλες, και συγκεκριμένα αυτές για $X(t) = f(t)$, θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τρία στάδια: το στάδιο της πυρήνωσης, το στάδιο της ανάπτυξης των κρυστάλλων και το σταθερό στάδιο κρυστάλλωσης. Αρχικά κατά την διάρκεια της ψύξης, όπου η θερμοκρασία είναι υψηλή, ο σχηματισμός κρυστάλλων δεν ευνοείται, επομένως ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας έχει μικρή τιμή. Με πτώση της θερμοκρασίας, οι μοριακές αλυσίδες μπορούν ευκολότερα να οργανωθούν τακτικά στο κρυσταλλικό πλέγμα με αποτέλεσμα η σχετική κρυσταλλικότητα να αυξάνεται ταχύτατα, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Σε μεγαλύτερους χρόνους, όπου η κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί, ο βαθμός κρυσταλλικότητας παραμένει σταθερός με την πάροδο του χρόνου.



(α)



(β)

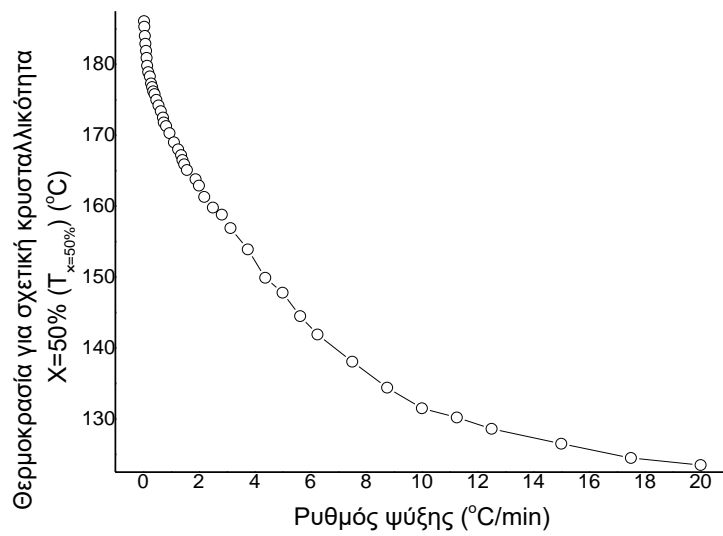
Σχήμα 9.26 α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$, και β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για την ψύξη του PPV από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Πίνακας 9.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα.

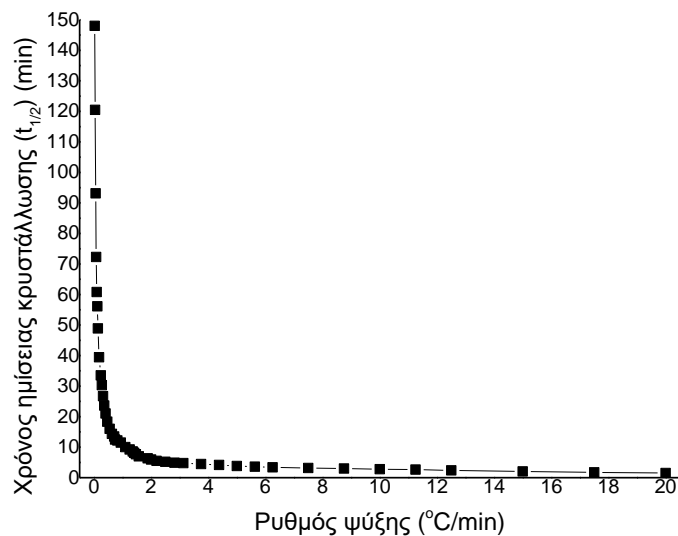
Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T_c (°C)	$\Delta T = T_m^0 - T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)
20	125.5	110.5	1.54	0.6479
17.5	126.5	109.5	1.76	0.56691
15	128.4	107.6	2.06	0.48593
12.5	130.2	105.8	2.47	0.40494
11.25	131.5	104.5	2.64	0.37823
10	133.4	102.6	2.79	0.35882
8.75	135.5	100.5	3.01	0.3324
7.5	139.7	96.3	3.16	0.31681
6.25	142.5	93.5	3.35	0.29863
5.63	145	91	3.56	0.28066
5	147.7	88.3	3.82	0.26162
4.38	149.5	86.5	4.18	0.23917
3.75	153.5	82.5	4.49	0.22286
3.13	156.3	79.7	4.77	0.20959
2.82	157.8	78.2	4.89	0.20435

2.5	159.6	76.4	5.18	0.19323
2.19	161	75	5.51	0.18137
2	162.3	73.7	5.9	0.16953
1.88	163.2	72.8	6.32	0.15824
1.57	164.7	71.3	6.95	0.14387
1.47	165.2	70.8	7.64	0.13095
1.41	166	70	8.11	0.12329
1.36	166.6	69.4	8.57	0.11664
1.25	168	68	9.25	0.10816
1.1	168.6	67.4	10	0.09998
0.94	170.2	65.8	11.48	0.08709
0.82	171.4	64.6	12.16	0.08222
0.74	171.9	64.1	12.84	0.07789
0.71	172.5	63.5	13.45	0.07437
0.63	173.4	62.6	14.34	0.06973
0.55	174.3	61.7	15.97	0.0626
0.47	175.2	60.8	18.3	0.05466
0.41	175.8	60.2	18.44	0.05424
0.36	176.3	59.7	23.70	0.04219
0.32	176.6	59.4	26.80	0.0373
0.28	177.2	58.8	30.27	0.03303
0.24	178.2	57.8	33.49	0.02986
0.18	179	57	39.51	0.02531
0.14	179.8	56.2	48.88	0.02046
0.12	180.8	55.2	56.22	0.01779
0.1	181.9	54.1	60.86	0.01643
0.08	182.6	53.4	74.22	0.01347
0.06	184	52	93.30	0.01072
0.04	185	51	120.92	0.00827
0.03	186.2	49.8	147.76	0.00677

Στο σχήμα 9.27 απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυσταλλικότητα $X=50\%$ σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα. Από αυτό προκύπτει πως με αύξηση του ρυθμού ψύξης η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε σχετική κρυσταλλικότητα ίση με $X=50\%$, μειώνεται εκθετικά.



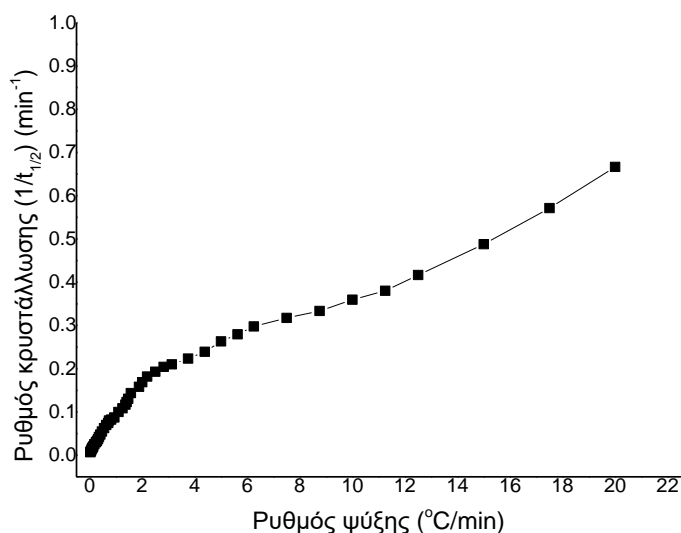
Σχήμα 9.27 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυσταλλικότητα $X=50\%$ σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.



Σχήμα 9.28 Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα

Στο Σχήμα 9.28 και Σχήμα 9.29 φαίνεται η μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, και του ρυθμού κρυστάλλωσης, $1/t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα αντίστοιχα. Παρατηρείται πως ο

χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης μειώνεται εκθετικά με αύξηση του ρυθμού της ψύξης, ενώ ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού της ψύξης. Ακόμη, στους μικρούς ρυθμούς ψύξης παρατηρείται εντονότερη και ταχύτερη αύξηση από ότι στους μεγαλύτερους.



Σχήμα 9.29 Μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης, $1/t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα

9.3.5 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami n , Z_t από τα πειραματικά δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV κατά την ψύξη από το τήγμα, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Avrami, δηλαδή της:

$$\log \{-\ln[1 - X(t)]\} = \log Z_t + n \log t \quad \text{Εξίσωση 19}$$

Στη συνέχεια, ακολούθησε γραμμική προσαρμογή της προαναφερόμενης εξίσωσης, από την οποία προκύπτει ευθεία της μορφής $y=ax+\beta$, η κλίση της οποίας ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με το $\log Z_t$ από όπου υπολογίζεται στη συνέχεια η σταθερά Z_t ($Z_t=K_A^n$). Για την γραμμική προσαρμογή καμπύλης της ανωτέρω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά μόνο τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X=95\%$. Οι παράμετροι Avrami δεν έχουν φυσική σημασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Z_t αυξάνεται με αύξηση του

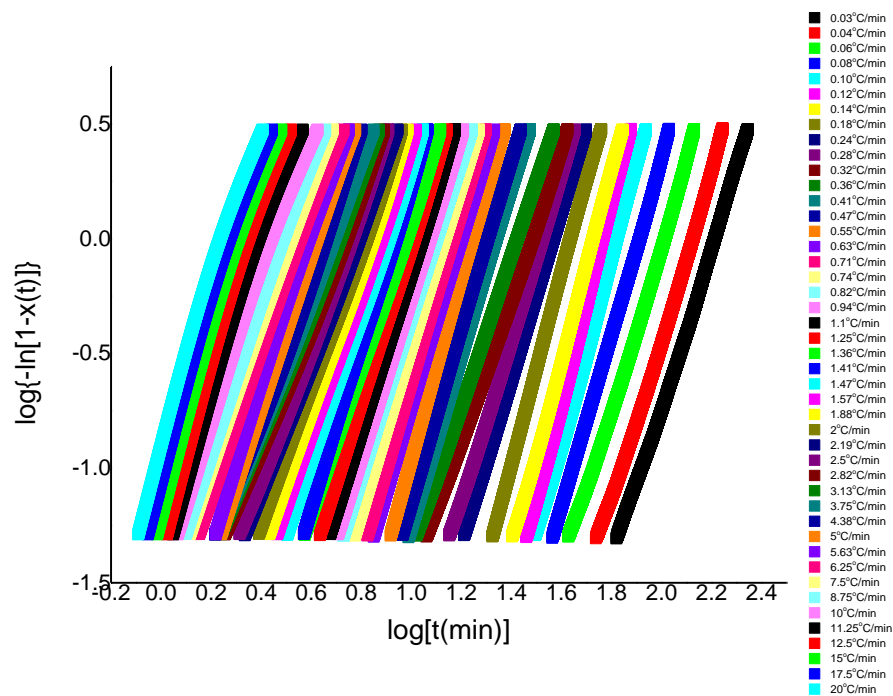
ρυθμού ψύξης, καθώς αποτελεί μέτρο το ρυθμού κρυστάλλωσης, που επιταχύνεται με την υπέρψυξη. Μετά τον υπολογισμό των τιμών n , Z_t υπολογίζεται και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ σύμφωνα με τον τύπο:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

Και ο ρυθμός κρυστάλλωσης από τον τύπο:

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 8}$$

Τα διαγράμματα Avrami φαίνονται στο Σχήμα 9.30 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami συνοψίζονται στον Πίνακα 9.6.



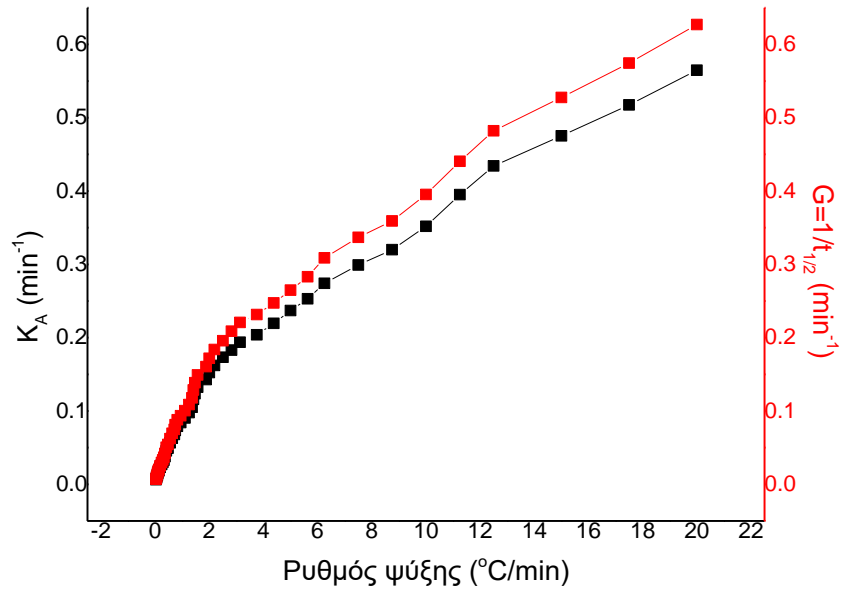
Σχήμα 9.30 Διαγράμματα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Πίνακας 9.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

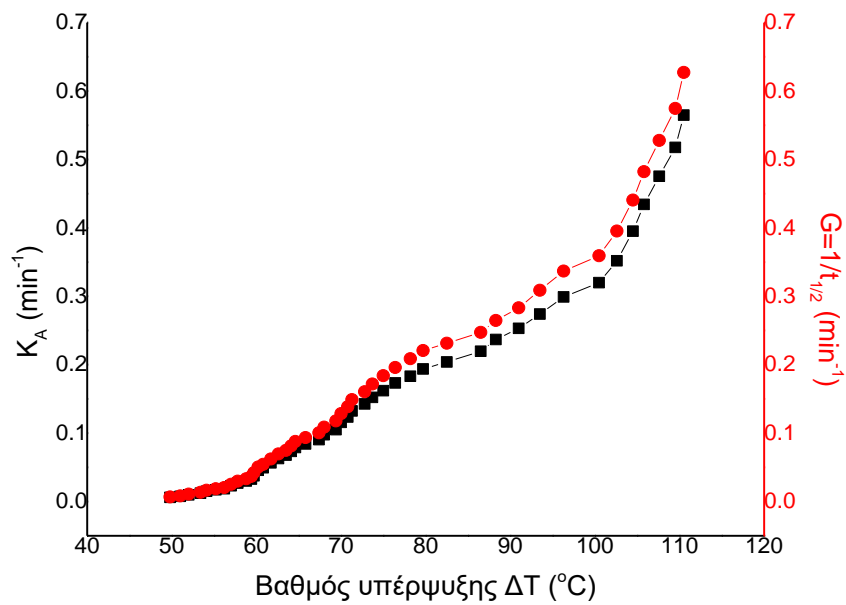
Ρυθμός ψύξης (°C/min)	n	Z_t (min ⁻ⁿ)	K_A (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)
20	3.50	0.13512	0.56482	1.59463	0.62711
17.5	3.50	0.09945	0.51751	1.74041	0.57458
15	3.50	0.07381	0.47531	1.89495	0.52772
12.5	3.50	0.05381	0.4343	2.07386	0.48219

11.25	3.37	0.04377	0.39511	2.27006	0.44052
10	3.14	0.03751	0.35184	2.52937	0.39536
8.75	3.17	0.02708	0.31997	2.78373	0.35923
7.5	3.07	0.02446	0.299	2.96857	0.33686
6.25	3.07	0.01875	0.27402	3.23888	0.30875
5.63	3.27	0.01122	0.25308	3.53205	0.28312
5	3.30	0.00863	0.23692	3.77715	0.26475
4.38	3.09	0.00929	0.21956	4.04449	0.24725
3.75	2.90	0.01005	0.20389	4.32098	0.23143
3.13	2.81	0.00992	0.19384	4.52827	0.22083
2.82	2.79	0.00874	0.18307	4.79025	0.20876
2.5	2.99	0.00529	0.17328	5.10552	0.19587
2.19	2.91	0.00502	0.16211	5.43853	0.18387
2	3.03	0.00333	0.15232	5.81761	0.17189
1.88	3.13	0.00225	0.14273	6.23208	0.16046
1.57	3.12	0.00183	0.1325	6.71014	0.14903
1.47	3.19	0.00127	0.12358	7.21351	0.13863
1.41	3.49	5.39388E-4	0.11581	7.77428	0.12863
1.36	3.21	7.18998E-4	0.10514	8.48607	0.11784
1.25	3.44	3.35135E-4	0.09774	9.19726	0.10873
1.1	3.50	2.23554E-4	0.09041	9.95986	0.1004
0.94	3.51	1.69727E-4	0.08423	10.6951	0.0935
0.82	3.44	1.60735E-4	0.07904	11.37448	0.08792
0.74	3.55	9.41699E-5	0.07334	12.29674	0.08132
0.71	3.73	4.32883E-5	0.06783	13.36429	0.07483
0.63	3.66	4.03415E-5	0.06289	14.38441	0.06952
0.55	3.88	1.46845E-5	0.05664	16.0635	0.06225
0.47	3.74	1.28058E-5	0.0493	18.39337	0.05437
0.41	3.68	1.1487E-5	0.04562	19.84637	0.05039
0.36	3.27	2.23631E-5	0.03769	23.71351	0.04217
0.32	3.16	2.05859E-5	0.03281	27.14196	0.03684
0.28	3.57	3.57723E-6	0.02995	30.13556	0.03318
0.24	3.66	1.82657E-6	0.027	33.50167	0.02985
0.18	4.12	1.75756E-7	0.02302	39.7451	0.02516
0.14	4.15	6.85913E-8	0.0187	48.94023	0.02043
0.12	4.36	1.94246E-8	0.01712	53.70949	0.01862
0.1	4.10	3.35987E-8	0.01506	60.74386	0.01646
0.08	3.78	5.91691E-8	0.01229	73.8525	0.01354
0.06	3.58	6.4042E-8	0.00978	92.31618	0.01083

0.04	3.58	2.5067E-8	0.00754	119.66779	0.00836
0.03	3.47	2.08377E-8	0.00614	146.47312	0.00683



(α)

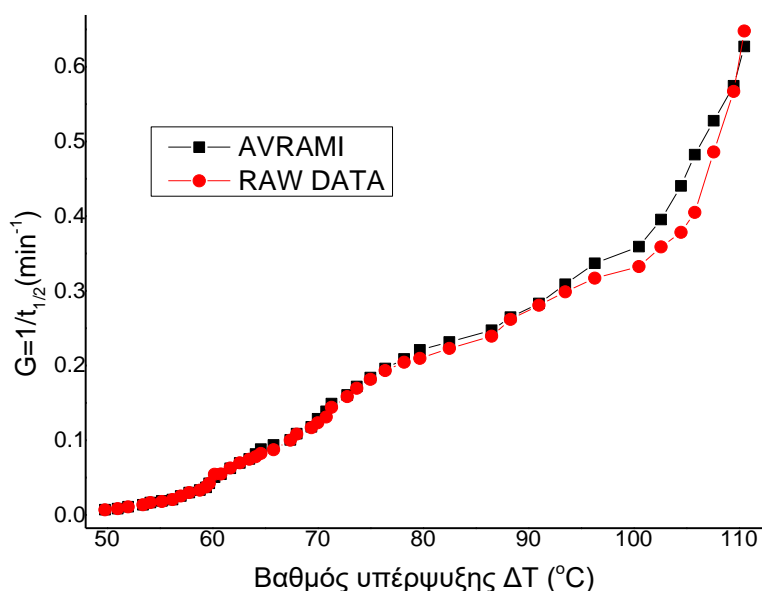


(β)

Σχήμα 9.31 Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης, K_A , και του ρυθμού κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει α) του ρυθμού ψύξης και β) του βαθμού υπέρψυξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Οι τιμές του εκθέτη Avrami κυμαίνονται μεταξύ 2.79 και 4.36, με μέγιστο για ρυθμό ψύξης $0,12^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Η εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης, K_A , καθώς και του $1/t_{1/2}$ από τον ρυθμό ψύξης φαίνονται στο Σχήμα 9.31α, ενώ η εξάρτησή τους από τον βαθμό υπέρψυξης ΔT στο Σχήμα 9.31β. Φαίνεται μια σχεδόν εκθετική αύξηση με το βαθμό υπέρψυξης.

Για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα, στο Σχήμα 9.32 φαίνεται πως οι ρυθμοί κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα αρχικά δεδομένα του βαθμού κρυσταλλικότητας $X(t)=f(t)$ και εκείνοι που υπολογίστηκαν μέσω των δεδομένων της εξίσωσης Avrami σχεδόν ταυτίζονται για κάθε βαθμό υπέρψυξης.



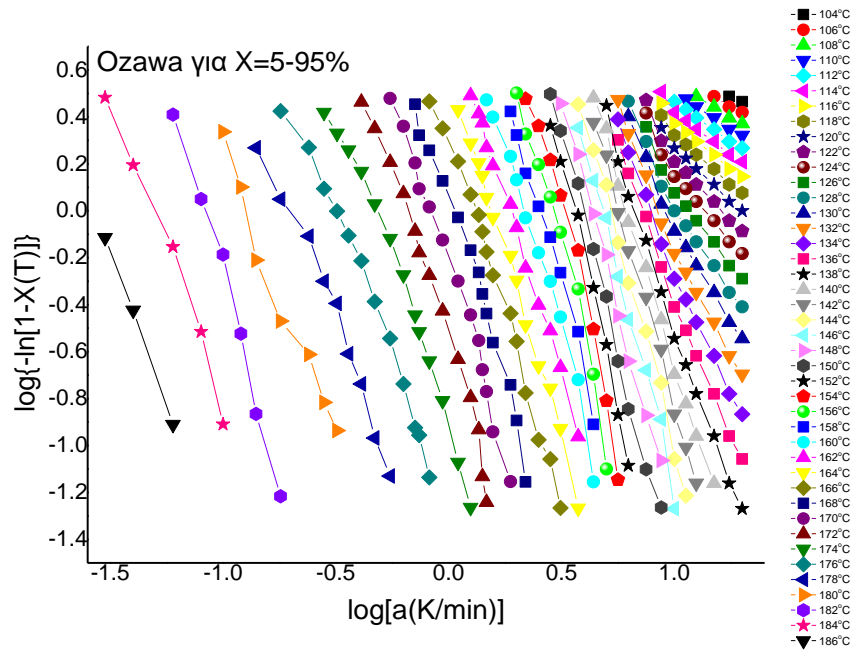
Σχήμα 9.32 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα.

9.3.6 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα

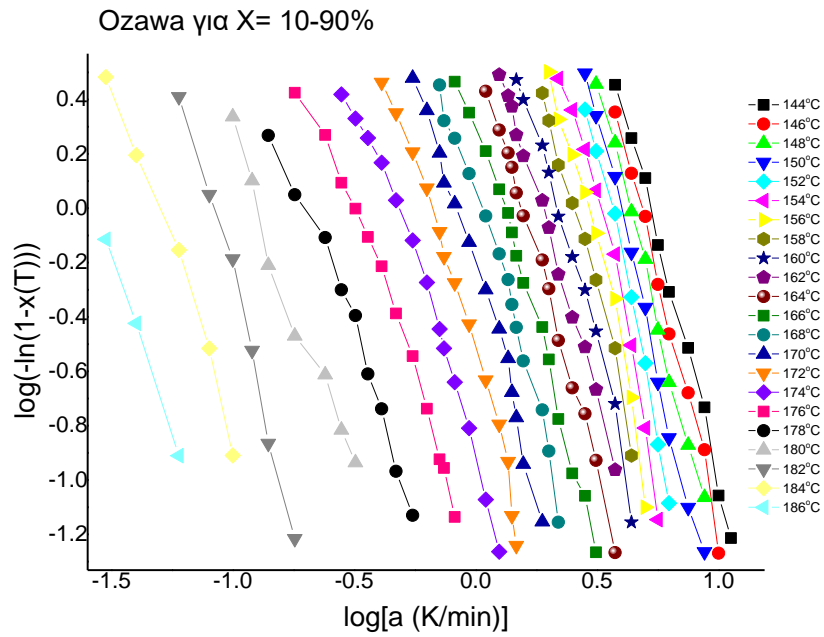
Τα δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα αναλύθηκαν με χρήση της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Ozawa:

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - m \log a \quad \text{Εξίσωση 20}$$

Με βάση αυτή την εξίσωση κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Ozawa (Σχήμα 9.33), των οποίων η κλίση ισούται με τον εκθέτη Ozawa, m , από την κλίση υπολογίζεται ο εκθέτης Ozawa, m , που εξαρτάται από τη διάσταση της ανάπτυξης κρυστάλλου και θεωρητικά ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami και από την τεταγμένη επί την αρχή η $K^*(T)$, που είναι η συνάρτηση ψύξης και σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει πόσο γρήγορα προχωρά η κρυστάλλωση. Για κρυστάλλωση τήγματος, η $K^*(T)$ αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Στον Πίνακα 9.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας εύρους 10-90% (Σχήμα 9.34). Παρατηρείται πως, με αύξηση της θερμοκρασίας, ο εκθέτης Ozawa αυξάνεται, ενώ η $K^*(T)$ μειώνεται, γεγονός που σημαίνει πως η κρυστάλλωση διευκολύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 9.33 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

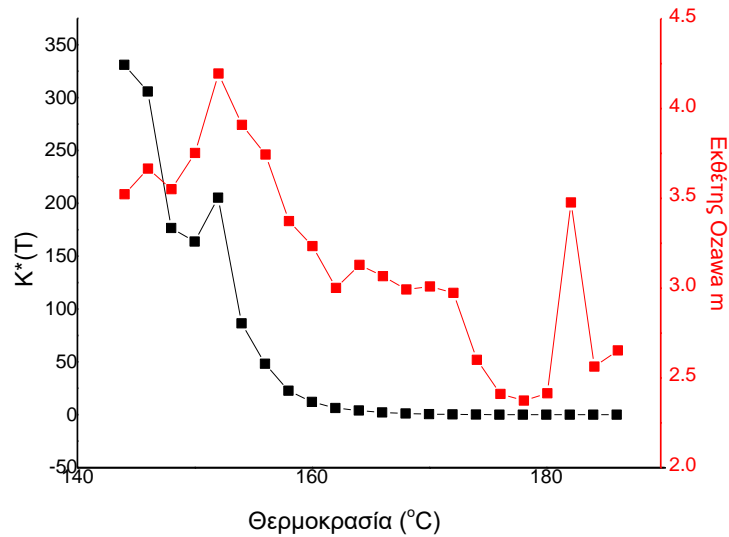


Σχήμα 9.34 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 10 και 90%.

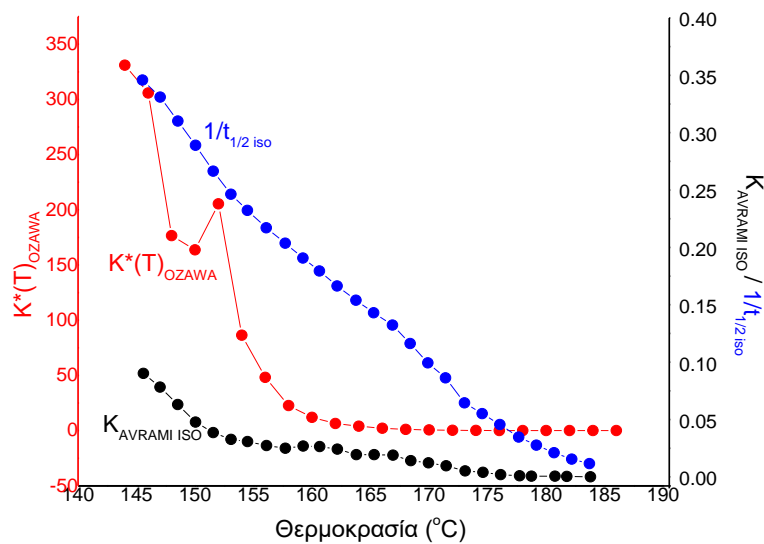
Πίνακας 9.7 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα.

Θερμοκρασία (°C)	Εκθέτης Ozawa m	K*(T)
144	3.52	330.96003
146	3.66	305.77859
148	3.55	176.64075
150	3.75	163.75546
152	4.19	205.35078
154	3.91	86.42065
156	3.74	48.1718
158	3.37	22.66573
160	3.23	12.04544
162	3.00	6.3653
164	3.13	4.00542
166	3.07	2.08105
168	2.99	1.08644
170	3.01	0.56795
172	2.97	0.26401
174	2.60	0.12973
176	2.41	0.05823

178	2.37	0.02126
180	2.41	0.00689
182	3.48	1.69201E-4
184	2.56	4.17441E-4
186	2.65	7.13717E-5



Σχήμα 9.35 Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης της εξίσωσης Ozawa, $K^*(T)$ και του εκθέτη Ozawa, m , με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 9.36 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, K_A , για την ισόθερμη κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύξης Ozawa, $K^*(T)$, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τμήμα συναρτήσεων της θερμοκρασίας.

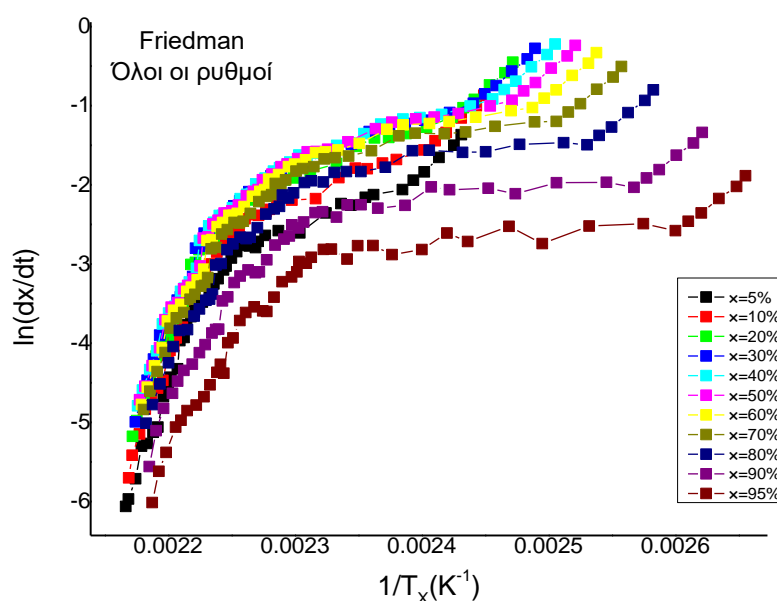
Είναι γεγονός πως γενικά στα διαγράμματα Ozawa παρατηρείται συνήθως μια καμπυλότητα και θεωρείται ότι η εν λόγω μέθοδος δεν είναι ικανοποιητική για την ανάλυση των δεδομένων της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Ωστόσο, συνήθως τα αποτελέσματα που αναλύονται προέρχονται από περιορισμένο αριθμό πειραμάτων, με αρκετά διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν να συσχετισθούν τα πειραματικά δεδομένα. Η μέθοδος Ozawa αποτελεί απόπειρα συσχέτισης των αποτελεσμάτων μη ισόθερμων πειραμάτων ψύξης με αποτελέσματα ισόθερμης κρυστάλλωσης. Όμως μικρός αριθμός δεδομένων και σημεία στο διάγραμμα που αντιστοιχούν σε πολύ διαφορετικούς βαθμούς σχετικής κρυσταλλικότητας (άλλα που αντιστοιχούν στην αρχή της κρυστάλλωσης και άλλα στο τέλος της) προφανώς οδηγούν σε κακή συσχέτιση και καμπυλότητα απόκλιση από την θεωρητικά προβλεπόμενη από το μοντέλο γραμμικότητα. Στην εργασία αυτή, ο μεγάλος αριθμός ρυθμών ψύξης επιτρέπει ανάλυση μεγάλου όγκου δεδομένων και ανάλυση αυτών που αντιστοιχούν σε παρόμοιους ρυθμούς και φάσεις του φαινομένου της κρυστάλλωσης και όχι πάρα πολύ διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Η γραμμικότητα που προκύπτει στα διαγράμματα Ozawa είναι πολύ ικανοποιητική ακόμη κι όταν χρησιμοποιούνται δεδομένα για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών κρυστάλλωσης. Η αντιστοίχιση μεταξύ των σταθερών Ozawa από δεδομένα ψύξης και σταθερών Avrami από ανάλυση δεδομένων ισόθερμης κρυστάλλωσης δεν είναι ιδανική. Ωστόσο υπάρχει αντίστοιχη τάση μεταβολής όπως φαίνεται από τις καμπύλες που δίνουν.

9.3.7 Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman

Σύμφωνα με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του Friedman, διαφορετικές αποτελεσματικές ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίζονται για κάθε σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας, $X=5-95\%$, σύμφωνα με την εξίσωση που αναφέρθηκε και παραπάνω:

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = \text{const} - \frac{\Delta E_X}{RT_{X,i}} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

Η συνάρτηση $X(t)$ διαφορίζεται αρχικά ως προς τον χρόνο για να ληφθεί η στιγμιαία ταχύτητα κρυστάλλωσης, dX/dt . Οι τιμές dX/dt για ένα συγκεκριμένο X για διάφορους ρυθμούς ψύξης σχετίζονται με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_x . Στη συνέχεια, κάνοντας τη γραφική παράσταση του $\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i}$, που έχει ληφθεί σε διάφορους ρυθμούς ψύξης, ως προς το $1/T_x$, πρέπει να ληφθεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με $-\Delta E_X/R$ (99).



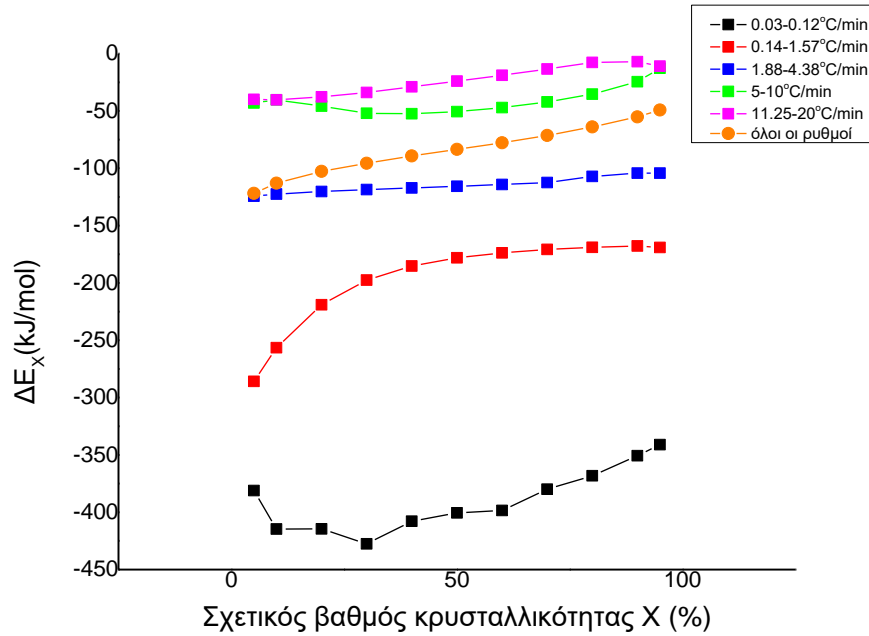
Σχήμα 9.37 Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 9.8 Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης.

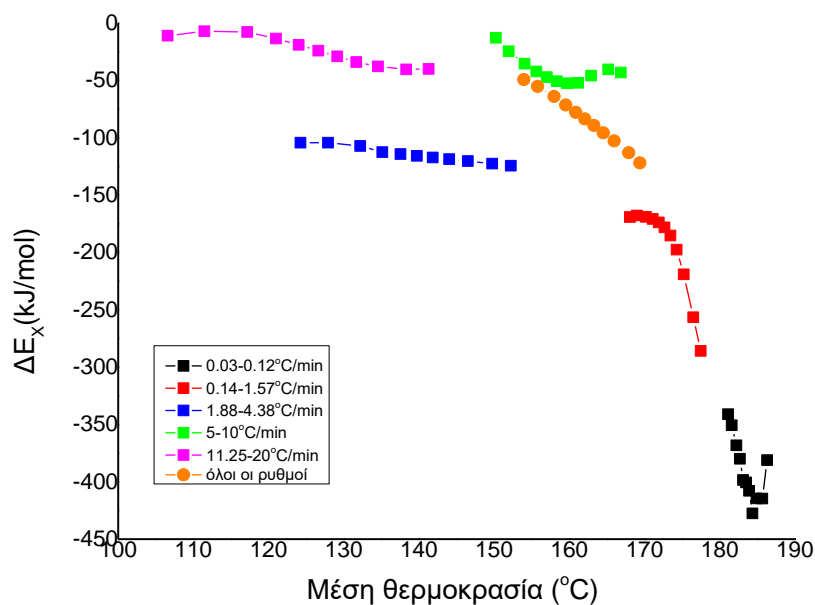
X%	Μέση θερμοκρασία	ΔEx (kJ/mol)
5	169.4	-121.8
10	167.9	-112.94
20	166	-102.6
30	164.5	-95.6
40	163.2	-89.2
50	162.1	-83.5
60	160.8	-77.8
70	159.5	-71.4
80	158	-64
90	155.8	-55.2
95	153.9	-49.2

Με την αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, αυξάνεται η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης κρυστάλλωσης και μειώνεται η θερμοκρασία. Ωστόσο, επειδή οι εφαρμοζόμενοι ρυθμοί ψύξης είναι πάρα πολλοί και το εύρος μεγάλο και επειδή εμφανίζεται καμπυλότητα στο παραπάνω διάγραμμα, χωρίστηκαν 5 σελ ρυθμών

ψύξης (0.03-0.12 °C/min, 0.14-1.57 °C/min, 1.88-4.38 °C/min, 5-10 °C/min και 11.25-20 °C/min) προκειμένου να γίνει η ανάλυση και να εξαχθεί η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως παρουσιάζεται ακολούθως.



(α)



(β)

Σχήμα 9.38 Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας, ΔE_x , α) από την έκταση της σχετικής κρυσταλλικότητας (τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X\%$) και β) τη μέση θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα για τις αναγραφόμενες περιοχές ρυθμών ψύξης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 9.38α όλες οι ενέργειες ενεργοποίησης έχουν αρνητικές τιμές και παρατηρείται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης με αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, μια τυπική συμπεριφορά ποικίλων συστημάτων πολυμερών. Καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, που απέχουν περισσότερο από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης γίνονται μεγαλύτερες, αλλά παραμένουν αρνητικές (110). Η μεταβολή της τιμής ΔE_x 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 (111). Ας σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα οι υπολογισθείσες τιμές δεν αφορούν ακριβώς ενέργεια ενεργοποίησης με τη στενή έννοια του όρου, αλλά κυρίως το συντελεστή εξάρτησης της ταχύτητας του φαινομένου από τη θερμοκρασία. Γι' αυτό και δικαιολογείται το αρνητικό πρόσημο.

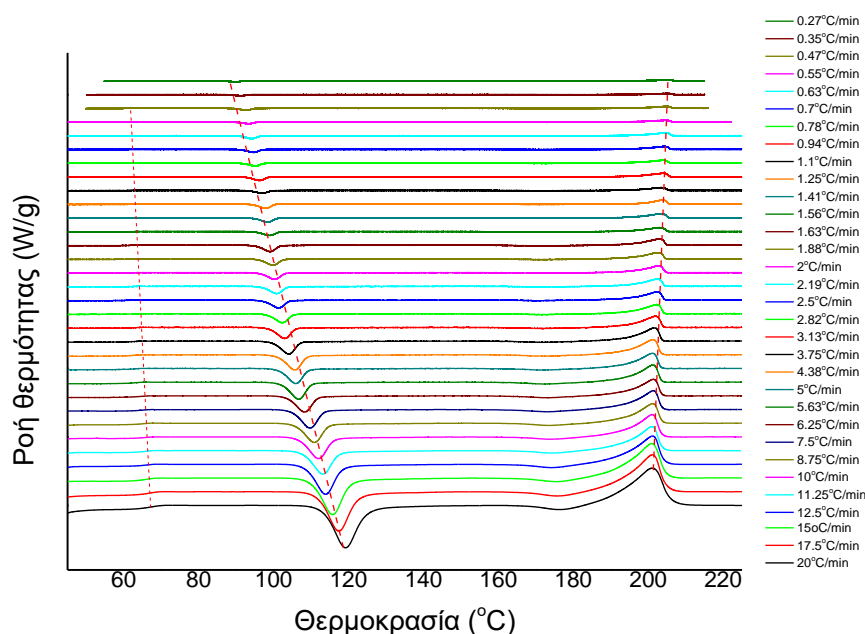
Η τιμή της ΔE_x αυξάνεται με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, για κάθε περιοχή ρυθμών ψύξης, όπως διαπιστώνεται σε διάφορα πολυμερή (110), γεγονός που δείχνει ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Μια απόκλιση από αυτήν την τάση παρατηρείται για τους ρυθμούς 5-10 °C/min, όπου στους χαμηλούς βαθμούς μετατροπής, με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας, μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Επίσης, γίνεται σαφές και από αυτό το διάγραμμα ότι με αύξηση των ρυθμών ψύξης, η μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης μετατοπίζεται χαμηλότερα (110).

9.4 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο

9.4.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο με DSC

Για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για εύρος ρυθμών θέρμανσης από 0.27 έως 20°C/min μέσω DSC. Να σημειωθεί πως είναι πολύ δύσκολη η λήψη πλήρως άμορφου πολυμερούς κατά τη διαδικασία ψύξης ή με απότομη ψύξη πάνω σε πάγο. Ακόμη πιο δύσκολη φαίνεται πως είναι η πρόληψη σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλωσης. Στο Σχήμα 9.39 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPV με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης και στο Σχήμα 9.40 φαίνεται η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται πως οι εξώθερμες κρυστάλλωσης με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης γίνονται πιο ευρείες

και εντοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι αναμενόμενο για τις περιοχές αυτές καθώς ελέγχονται από τη διάχυση. Τέλος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.41, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g και η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} , αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, ενώ η θερμοκρασία τήξης μειώνεται.



Σχήμα 9.39 Σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPV με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.

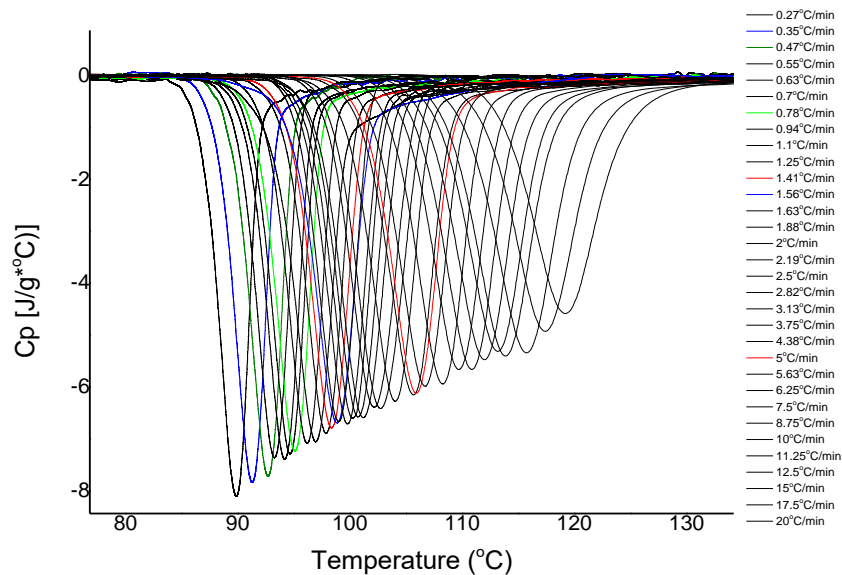
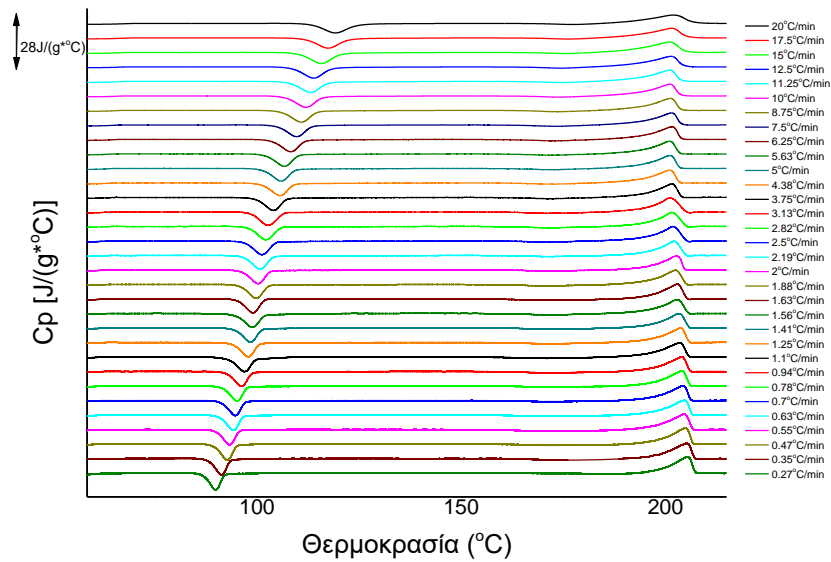
Με γρήγορη θέρμανση περιορίζεται ο χρόνος κρυστάλλωσης, συνεπώς το φαινόμενο ξεκινά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όταν δηλαδή υπάρξει ο απαιτούμενος χρόνος. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, άρα και μεγαλύτερη απόσταση από τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου, η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων είναι αυξημένη και ευνοείται η κρυστάλλωση. Κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία όπως συμβαίνει κατά τη θέρμανση από την ύαλο με αργούς ρυθμούς, δίνει ατελείς κρυστάλλους και επομένως συμβαίνει εκτενής και διαρκής τελειοποίηση της δομής με αποτέλεσμα να είναι υψηλές οι θερμοκρασίες τήξης. Αντίθετα, γρήγορη θέρμανση και κρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία δεν επιτρέπει πλέον μεγάλη έκταση ανακρυστάλλωσης στα πλαίσια μια γρήγορης θέρμανσης κοντά στη θερμοκρασία τήξης. Οπότε αφού δεν υπάρχει χρόνος και δυνατότητα γρήγορης ανακρυστάλλωσης σε τέτοιες υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, οι κρύσταλλοι τήκονται πριν τελειοποιηθούν, άρα είναι εύλογο οι θερμοκρασίες τήξης να είναι

χαμηλότερες κατά τη θέρμανση με γρήγορους ρυθμούς. Ομοίως και η μετάβαση υάλου έχει σχέση με χρόνους χαλάρωσης των τμημάτων των αλυσίδων. Αργοί ρυθμοί παρέχουν τους απαιτούμενους χρόνους, άρα το φαινόμενο της μετάβασης υάλου συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία για αργό ρυθμό θέρμανσης και σε όλο και μεγαλύτερη θερμοκρασία όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης.

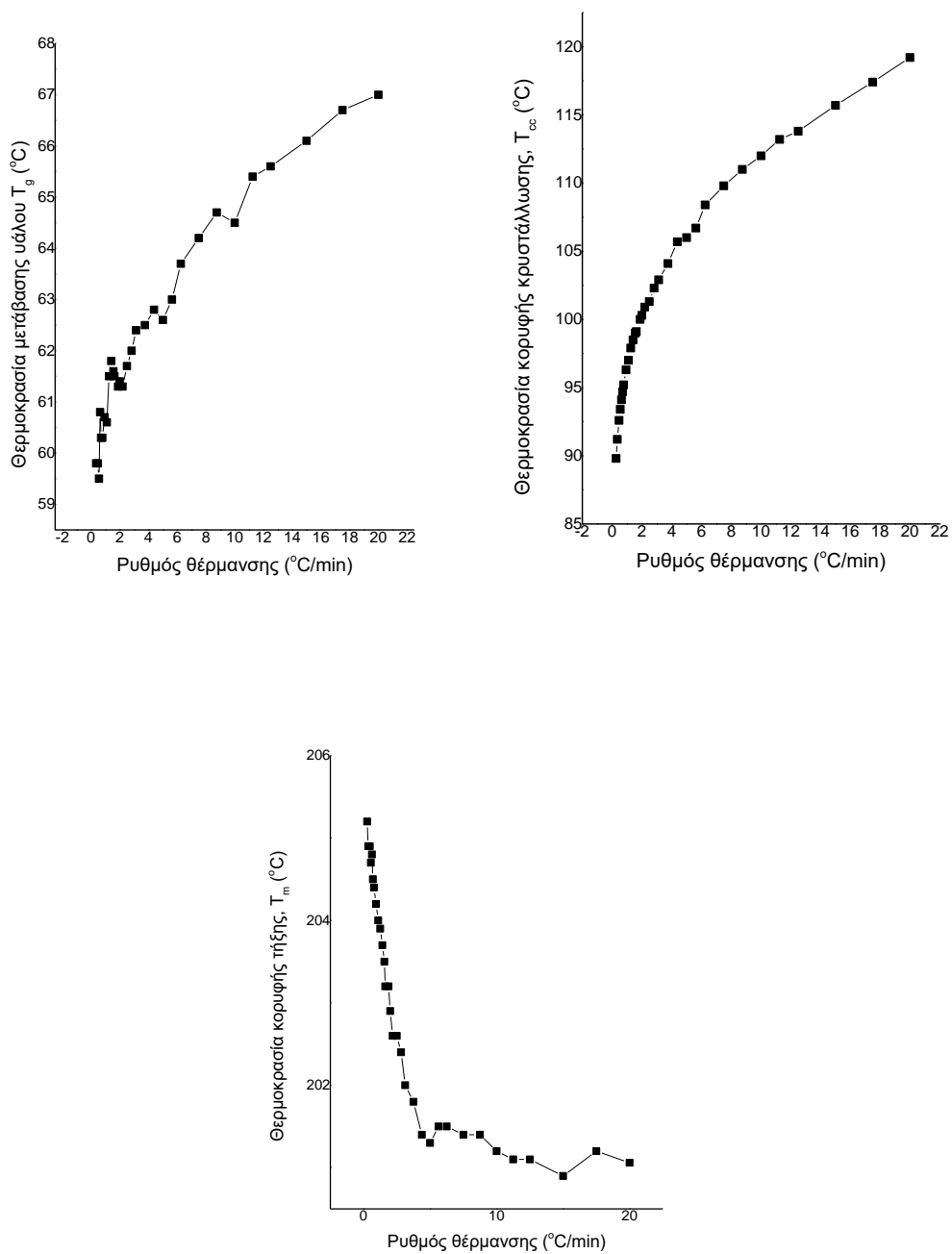
Πίνακας 9.9 Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης για θερμάνσεις του PPV από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Θερμοκρασία μετάβασης υάλου, T_g (°C)	Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} (°C)	Θερμοκρασία τήξης, T_m (°C)
20	67	119.2	201.1
17.5	66.7	117.4	201.2
15	66.1	115.7	200.9
12.5	65.6	113.8	201.1
11.25	65.4	113.2	201.1
10	64.5	112	201.2
8.75	64.7	111	201.4
7.5	64.2	109.8	201.4
6.25	63.7	108.4	201.5
5.63	63	106.7	201.5
5	62.6	106	201.3
4.38	62.8	105.7	201.4
3.75	62.5	104.1	201.8
3.13	62.4	102.9	202
2.82	62	102.3	202.4
2.5	61.7	101.3	202.6
2.19	61.3	100.9	202.6
2	61.4	100.3	202.9
1.88	61.3	100	203.2
1.63	61.5	99.1	203.2
1.56	61.6	99	203.5
1.41	61.8	98.5	203.7
1.25	61.5	97.9	203.9
1.1	60.6	97	204
0.94	60.7	96.3	204.2
0.78	60.3	95.2	204.4

0.7	60.3	94.7	204.5
0.63	60.8	94.1	204.8
0.55	59.5	93.4	204.7
0.47	59.8	92.6	204.9
0.35	59.8	91.2	204.9
0.27	-	89.8	205.2



Σχήμα 9.40 α) Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο για τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης και β) μεγέθυνση στην περιοχή της κρυστάλλωσης.

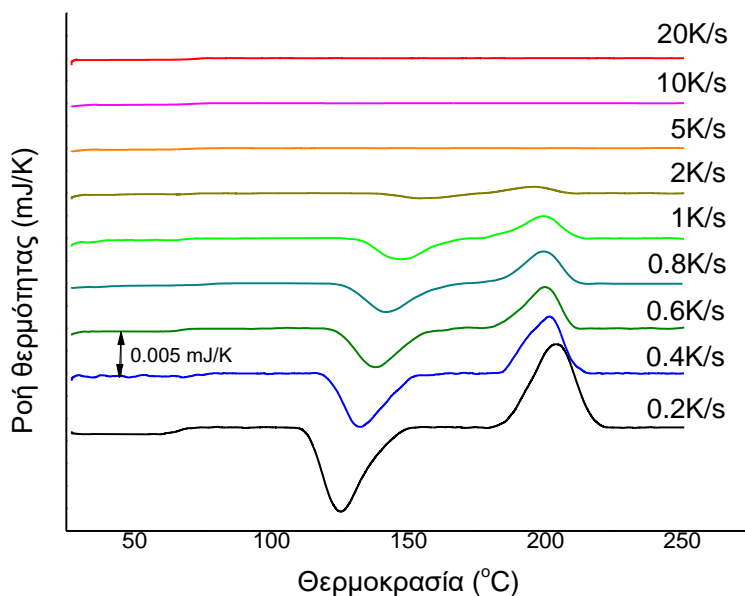


Σχήμα 9.41 Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου, T_g , της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} και της θερμοκρασίας τήξης, T_m του PPV με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης.

9.4.2 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο με FSC

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο για το PPV μελετήθηκε με FSC για ρυθμούς 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10, 20K/s. Από τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνεται πως

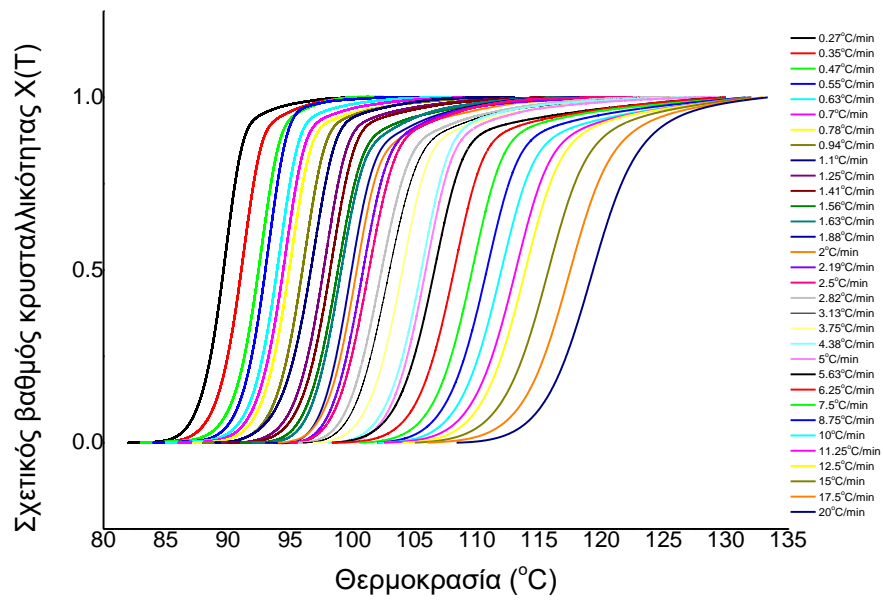
για ρυθμούς 5 έως 20K/s δεν παρατηρείται ούτε ψυχρή κρυστάλλωση ούτε τήξη παρά μόνο μετάβαση υάλου. Από 2 έως 0.2K/s εντοπίζεται και μετάβαση υάλου καθώς και ψυχρή κρυστάλλωση αλλά και τήξη, των οποίων η ένταση αυξάνεται με μείωση του ρυθμού θέρμανσης οπότε παρέχεται και μεγαλύτερος χρόνος.



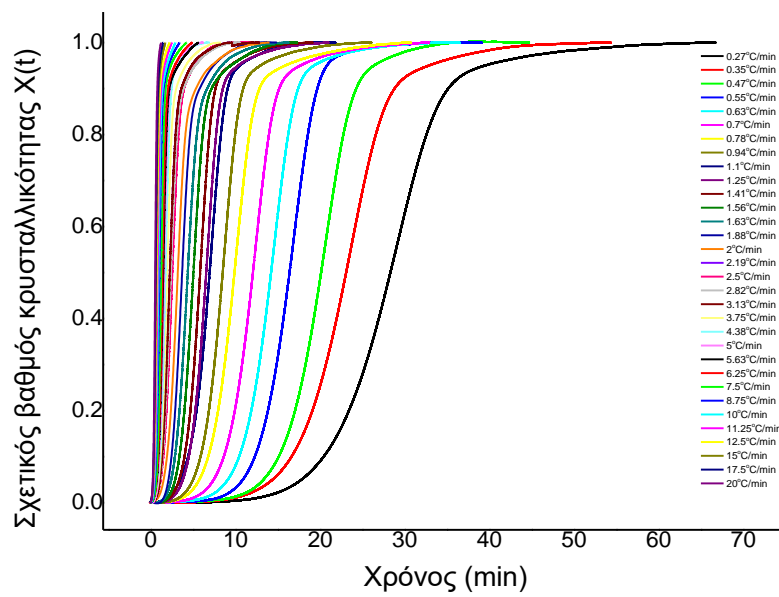
Σχήμα 9.42 Θερμογράμματα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από την υάλο για το PPV μέσω FSC για ρυθμούς 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5, 10, 20K/s.

9.4.3 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την υάλο

Οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας έναντι του χρόνου για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (Σχήμα 9.43β) Αυξάνοντας τον ρυθμό θέρμανσης, η κρυστάλλωση από την υάλο συνέβαινε σε ολοένα και υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά και με αυξανόμενο ρυθμό, όπως φαίνεται από τις τιμές του $1/t_{1/2}$ (Πίνακας 9.10).



(α)

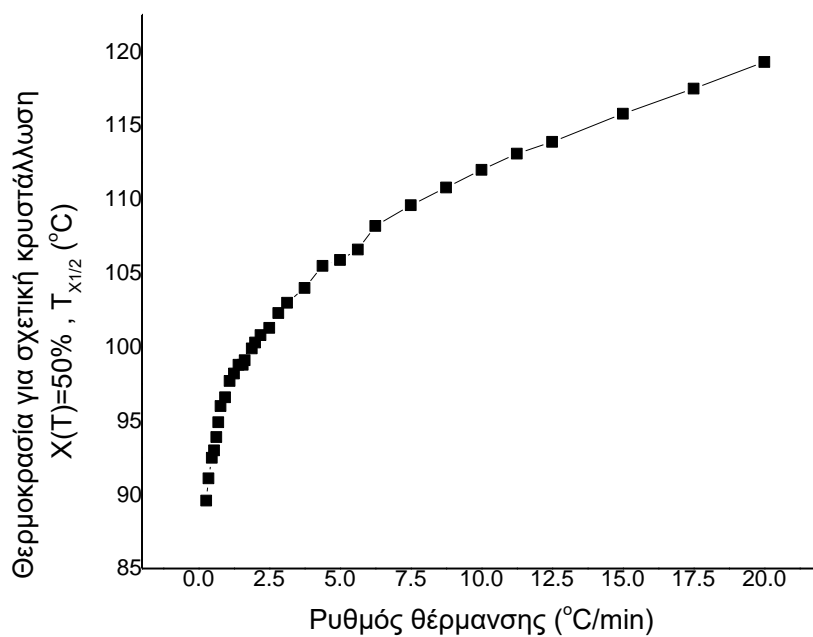


(β)

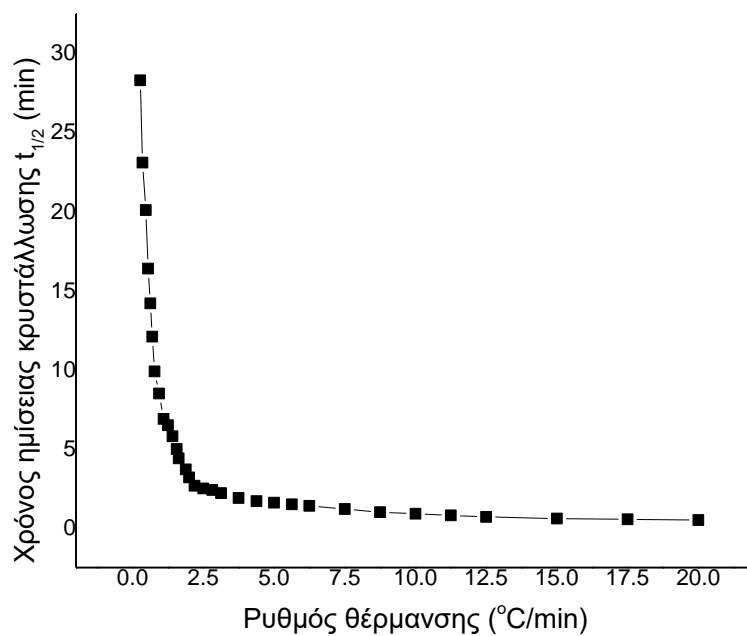
Σχήμα 9.43 (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$ και (β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για τη θέρμανση του PPV από την ύαλο με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Πίνακας 9.10 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPV από την ύαλο.

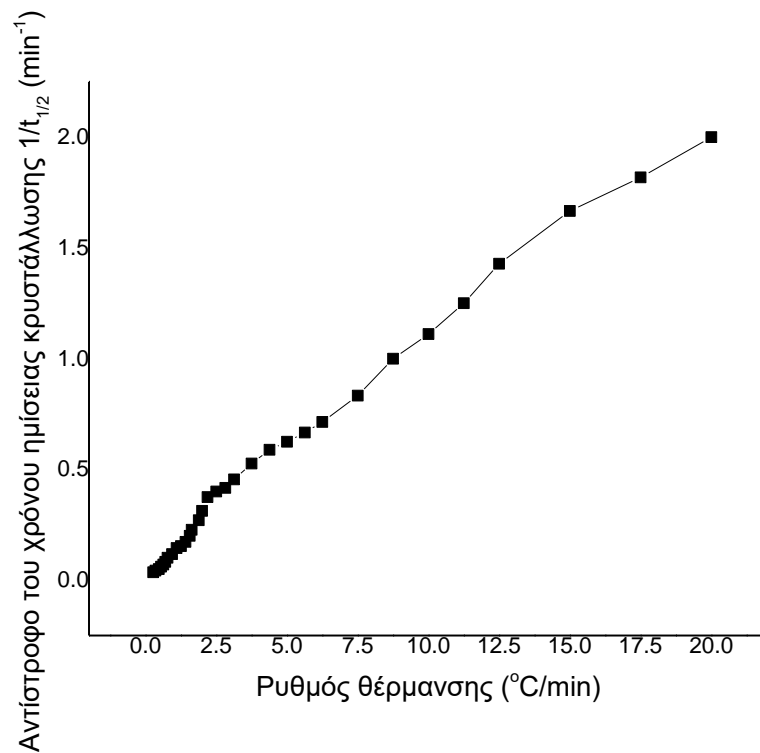
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Θερμοκρασία για σχετική κρυστάλλωση X(T)=50%, T _{X1/2}	Χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης t _{1/2} (min)	Αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης 1/t _{1/2} (min ⁻¹)
20	119.3	0.5	2
17.5	117.5	0.55	1.81818
15	115.8	0.6	1.66667
12.5	113.9	0.7	1.42857
11.25	113.1	0.8	1.25
10	112	0.9	1.11111
8.75	110.8	1	1
7.5	109.6	1.2	0.83333
6.25	108.2	1.4	0.71429
5.63	106.6	1.5	0.66667
5	105.9	1.6	0.625
4.38	105.5	1.7	0.58824
3.75	104	1.9	0.52632
3.13	103	2.2	0.45455
2.82	102.3	2.4	0.41667
2.5	101.3	2.5	0.4
2.19	100.8	2.67	0.37453
2	100.3	3.2	0.3125
1.88	99.9	3.7	0.27027
1.63	99.1	4.4	0.22727
1.56	98.8	5	0.2
1.41	98.8	5.8	0.17241
1.25	98.2	6.5	0.15385
1.1	97.7	6.9	0.14493
0.94	96.6	8.5	0.11765
0.78	96	9.9	0.10101
0.7	94.9	12.1	0.08264
0.63	93.9	14.2	0.07042
0.55	93	16.4	0.06098
0.47	92.5	20.1	0.04975
0.35	91.1	23.1	0.04329
0.27	89.6	28.3	0.03534



Σχήμα 9.44 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{x1/2}$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.



Σχήμα 9.45 Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

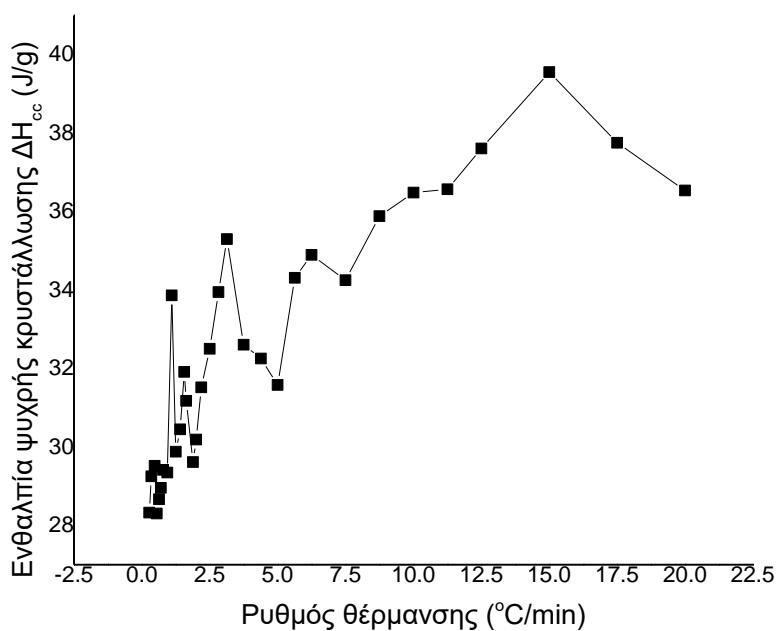


Σχήμα 9.46 Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2} (\text{min}^{-1})$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Πίνακας 9.11 Τιμές της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPV συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο.

Ρυθμός Θέρμανσης (°C/min)	Ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (J/g)
0.27	28.33
0.35	29.25
0.47	29.52
0.55	28.31
0.63	28.67
0.7	28.96
0.78	29.42
0.94	29.35
1.1	33.86
1.25	29.88
1.41	30.45
1.56	31.91
1.63	31.18
1.88	29.62
2	30.19
2.19	31.52
2.5	32.50
2.82	33.95
3.13	35.30
3.75	32.61
4.38	32.25
5	31.58

5.63	34.31
6.25	34.89
7.5	34.25
8.75	35.88
10	36.48
11.25	36.57
12.5	37.61
15	39.56
17.5	37.75
20	36.54

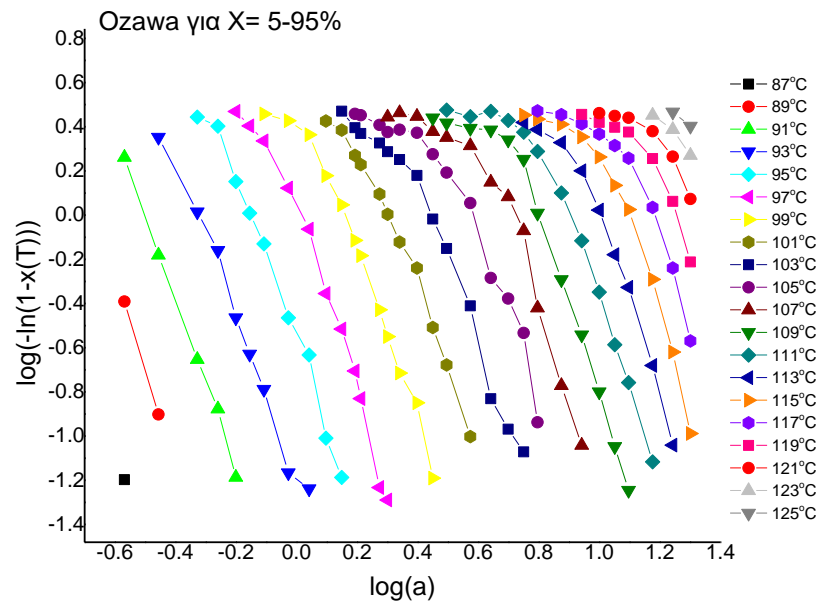


Σχήμα 9.47 Μεταβολή της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPV συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο.

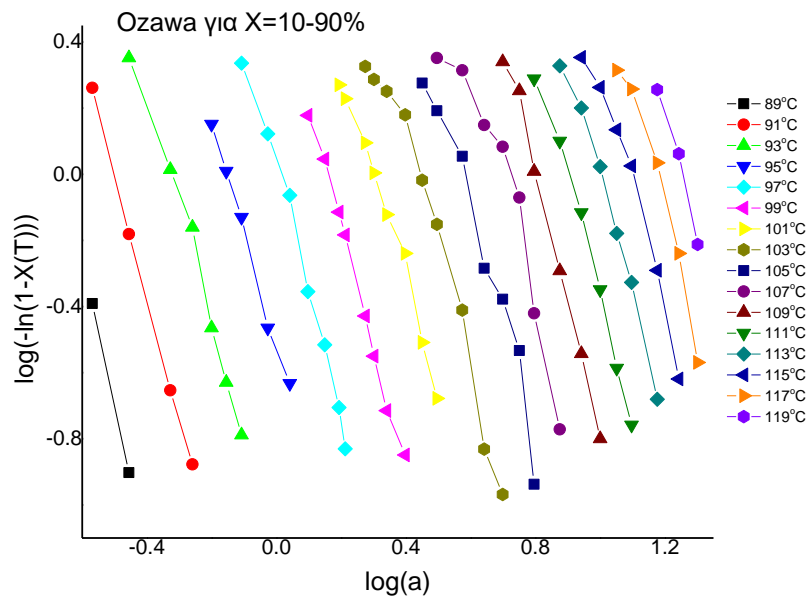
9.4.4 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο

Τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο και στην κρυστάλλωση από το τήγμα παραπάνω αναλύθηκαν σύμφωνα με την εξίσωση Ozawa (Εξίσωση 20). Τα διαγράμματα Ozawa φαίνονται στο Σχήμα 9.48 για σχετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας 5-95% και 10-90%. Γενικά υπάρχει ικανοποιητική γραμμικότητα στα διαγράμματα που δηλώνει ότι η εξίσωση Ozawa όντως ισχύει. Αυτό είναι αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού κατάλληλων πειραματικών δεδομένων που επιτρέπουν τον έλεγχο

αξιοπιστίας/διακρίβωση της μεθόδου. Στον Πίνακα 9.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa.



(α)

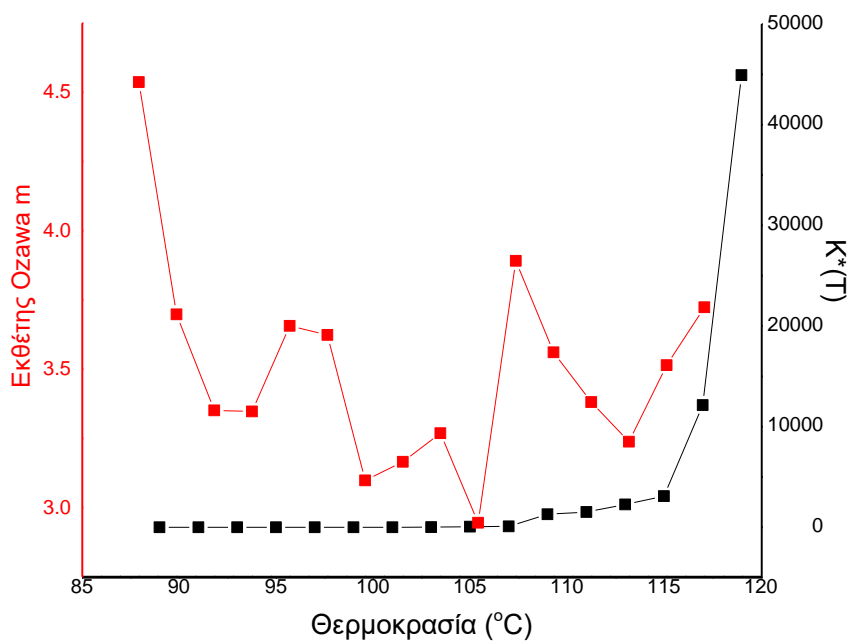


(β)

Σχήμα 9.48 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο α) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 5-95% και β) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 10-90%.

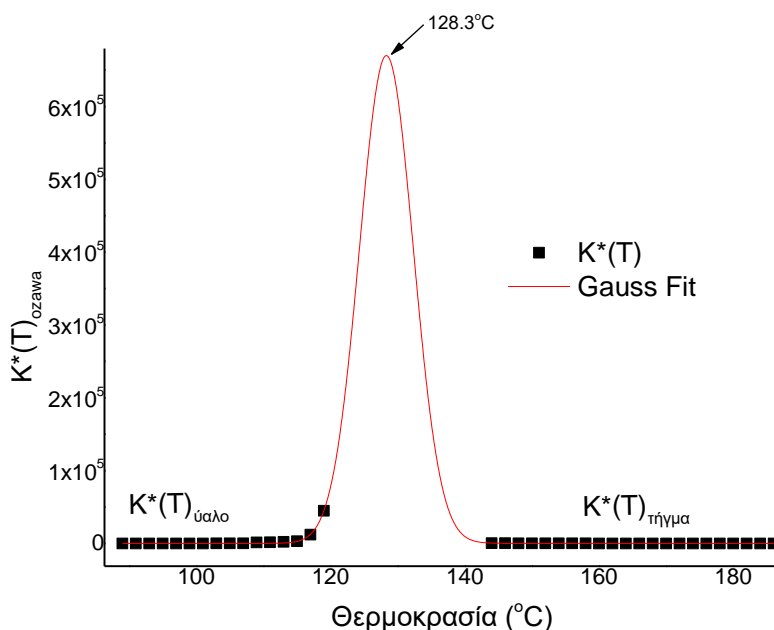
Πίνακας 9.12 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο.

Θερμοκρασία (°C)	Εκθέτης Ozawa m	K*(T)
89	4.54	0.001
91	3.70	0.014
93	3.35	0.076
95	3.35	0.306
97	3.66	1.010
99	3.62	3.657
101	3.10	8.189
103	3.16	20.870
105	3.27	67.208
107	2.95	95.694
109	3.89	1291.557
111	3.56	1520.512
113	3.38	2264.667
115	3.24	3093.622
117	3.51	12135.512
119	3.72	44920.026



Σχήμα 9.49 Μεταβολή της συνάρτησης θέρμανσης της εξίσωσης Ozawa, $K^*(T)$ και του εκθέτη Ozawa, m , με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο.

Από το Σχήμα 9.49 βλέπουμε πως η εξίσωση Ozawa, $K^*(T)$ αυξάνεται εκθετικά με αύξηση της θερμοκρασίας για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από την ύαλο.



Σχήμα 9.50 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K^*(T)$, με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPV από το τήγμα και την ύαλο.

Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K^*(T)$, για συνδυασμένα δεδομένα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα και την ύαλο έχει κωδωνοειδή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (Σχήμα 9.50), άρα η εξίσωση Ozawa φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Για την περιγραφή της μεταβολής χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Gauss. Το μέγιστο του ρυθμού κρυστάλλωσης παρουσιάστηκε στους 128.3°C . Φαίνεται πως η ανάλυση Ozawa οδηγεί σε αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα.

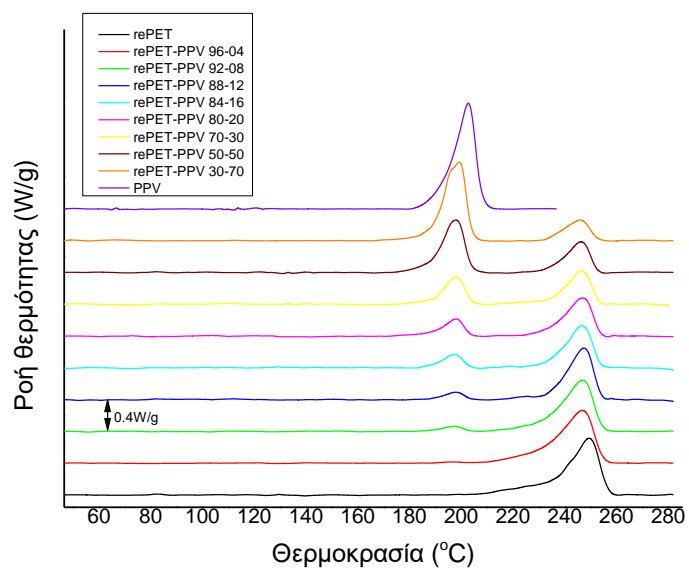
Κεφάλαιο 10^ο Αποτελέσματα και συζήτηση – Πολυμερικά μίγματα ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(βανιλικό προπυλενεστέρα) PPV

Στα πλαίσια της αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) αναζητούνται λύσεις όπως η ανάπτυξη νέων υλικών συσκευασίας υψηλής απόδοσης με χρήση πολυμερών από ανανεώσιμους πόρους με μικρό αποτύπωμα άνθρακα. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δύο σειρές τέτοιων μιγμάτων. Αρχικά αναφέρονται τα νέα μίγματα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)-πολυ(βανιλικού προπυλενεστέρα) (rePET-PPV).

10.1 Μελέτη της θέρμανσης όλων των μιγμάτων στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (as received) συγκριτικά

Στο Σχήμα 10.1 που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν με 20°C/min. Σε αυτό αλλά και σε όλα τα θερμογράμματα που θα ακολουθήσουν περιλαμβάνουν και μέτρηση για το δείγμα rePET και PPV για σύγκριση με τα μίγματα. Παρατηρείται πως εμφανίζονται έως δύο κορυφές τήξης, μία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες T_{mI} , από 196,8 έως 203 °C, που αντιστοιχεί στο PPV και μία σε υψηλότερες T_{mII} , από 245,7 έως 249,5 °C, που αντιστοιχεί στο PET. Άρα τα δύο πολυμερή κρυσταλλώνονται χωριστά στα μίγματα και προκύπτουν μίγματα των κρυστάλλων των διαφορετικών πολυμερών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος.

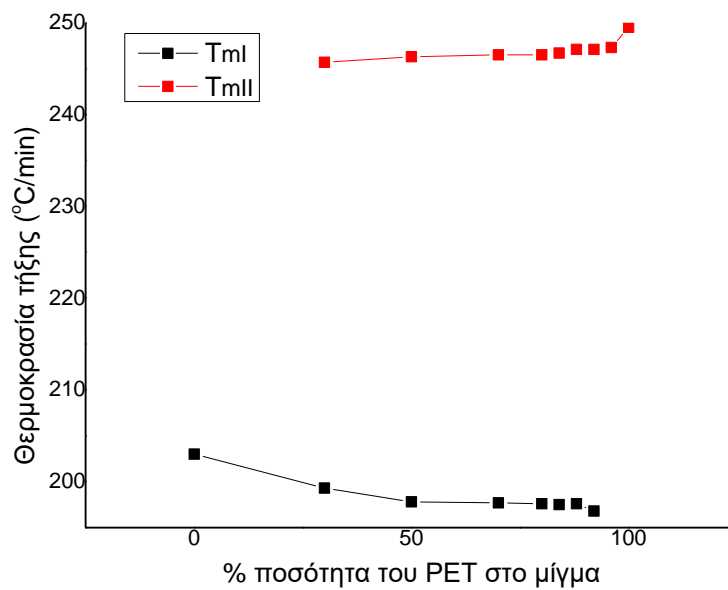
Οι θερμοκρασίες τήξης των συστατικών ανά μίγμα αναφέρονται στον Πίνακα 10.1 που ακολουθεί. Οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης του PPV αυξάνονται με αύξηση της ποσότητας του, και η ένταση της κορυφής, ενώ της δεύτερης μειώνονται. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από το Σχήμα 10.2 που περιέχει τις θερμοκρασίες τήξης συναρτήσει της ποσότητας του PET στο μίγμα.



Σχήμα 10.1 Σαρώσεις θέρμανσης των μιγμάτων rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV) με 20°C/min.

Πίνακας 10.1 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV).

Μίγματα	T _{mI} (°C)	T _{mII} (°C)
100-0	-	249.5
96-04	-	247.3
92-08	196.8	247.1
88-12	197.6	247.1
84-16	197.5	246.7
80-20	197.6	246.5
70-30	197.7	246.5
50-50	197.8	246.3
30-70	199.3	245.7
0-100	203	-



Σχήμα 10.2 Θερμοκρασίες τήξης για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PPV στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET + PPV) συναρτήσει της επί της % ποσότητας του PET στο μίγμα.

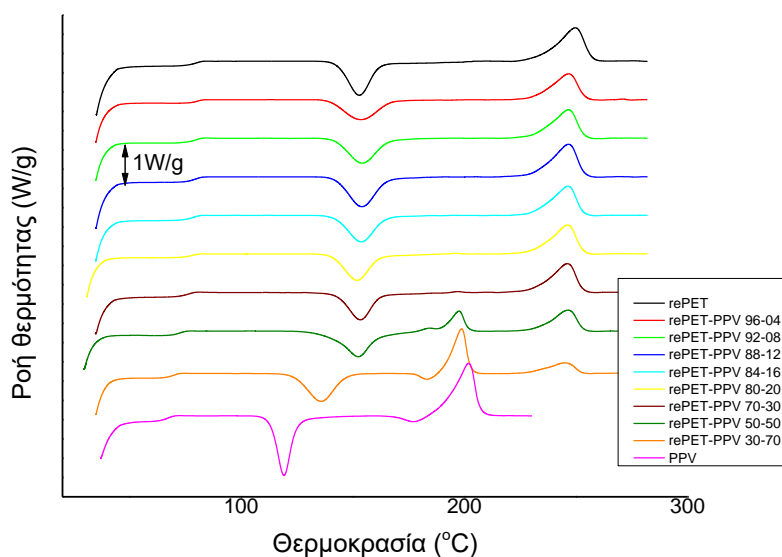
10.2 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων από τη ύαλο (quenched)

10.2.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

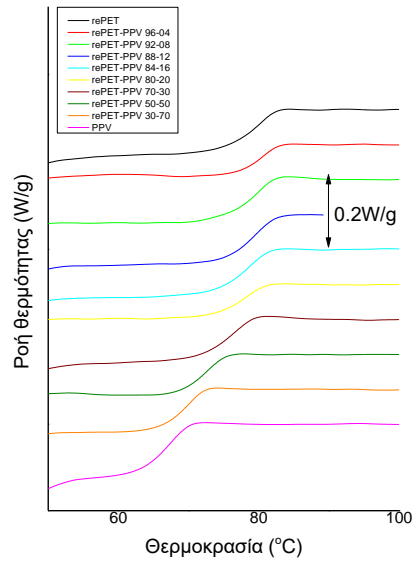
Για την εκτίμηση του βαθμού αναμιξιμότητας των συστατικών των μιγμάτων, είναι σημαντικό εργαλείο η μετατροπή τους σε άμορφα με απότομη ψύξη από το τήγμα και στη συνέχεια η καταγραφή της επόμενης θέρμανσης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Μία μετάβαση υάλου για ένα μίγμα, με τη θερμοκρασία υάλου να μεταβάλλεται μονότονα και συστηματικά με τη σύσταση μεταξύ αυτών των τιμών των καθαρών συστατικών αποτελεί ένδειξη αν όχι απόδειξη της αναμιξιμότητας στην άμορφη φάση. Δύο μεταβάσεις υάλου με τις αντίστοιχες τιμές T_g των συστατικών στο μίγμα να παραμένουν ίδιες με εκείνες των καθαρών πολυμερών είναι απόδειξη έλλειψης αλληλεπιδράσεων και αναμιξιμότητας. Τέλος, στην περίπτωση που να μεν εμφανίζονται δύο μεταβάσεις υάλου αλλά οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έχουν τάση σύγκλισης και μεταβάλλονται συστηματικά με τη σύσταση θεωρείται ότι τα πολυμερή είναι μερικώς αναμίξιμα.

Στο Σχήμα 10.3α που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από την ύαλο με 20°C/min. Στο Σχήμα 10.3β, Σχήμα 10.3γ και Σχήμα 10.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και της κορυφής της τήξης, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 10.2 που ακολουθεί υπάρχουν

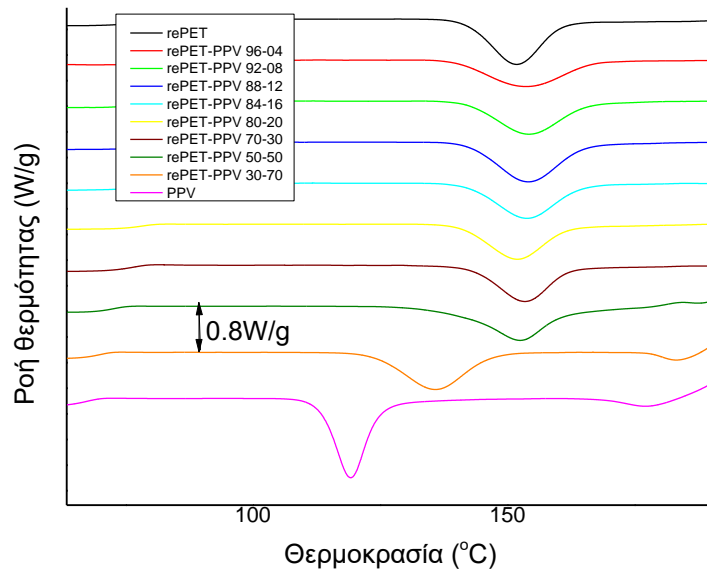
αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως. Στο Σχήμα 10.4α, Σχήμα 10.4β και Σχήμα 10.4γ περιέχονται οι τιμές που προαναφέρθηκαν συναρτήσει της ποσότητας του PET στο μίγμα, αντίστοιχα. Με βάση αυτά παρατηρείται μία μετάβαση υάλου, μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης και έως δύο κορυφές τήξης (σε μεγάλες ποσότητες PPV). Στην περίπτωση των δύο κορυφών, η πρώτη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχεί στο PPV, η ένταση της οποίας μεταβάλλεται αναλογικά με το ποσοστό του υλικού στο μίγμα, ενώ η δεύτερη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες που εμφανίζεται σε όλα τα μίγματα στο PET, που και πάλι η ένταση εξαρτάται από την ποσότητα του στο μίγμα. Με αύξηση της ποσότητας του PPV στα μίγματα παρατηρείται μείωση στην τιμή τόσο της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου όσο και της θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Ως προς τις θερμοκρασίες τήξης, η χαμηλότερη αυξάνεται με αύξηση του PPV, ενώ η υψηλότερη μειώνεται αφού αφορά το PET.



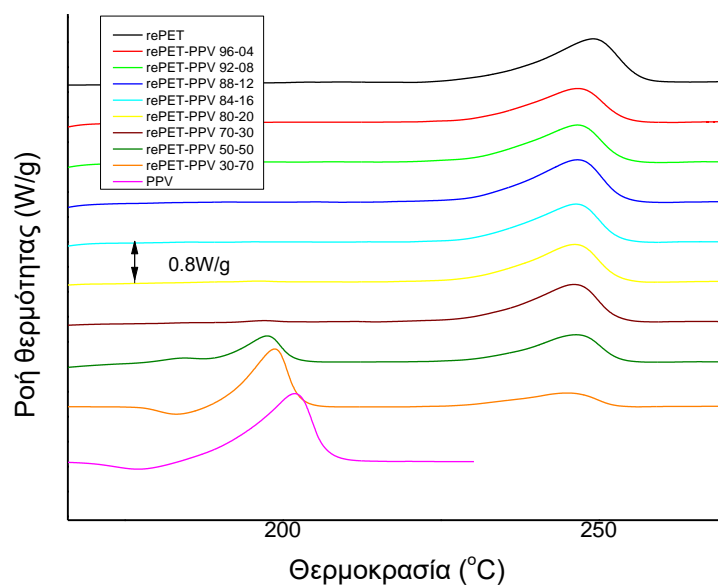
(α)



(β)



(γ)

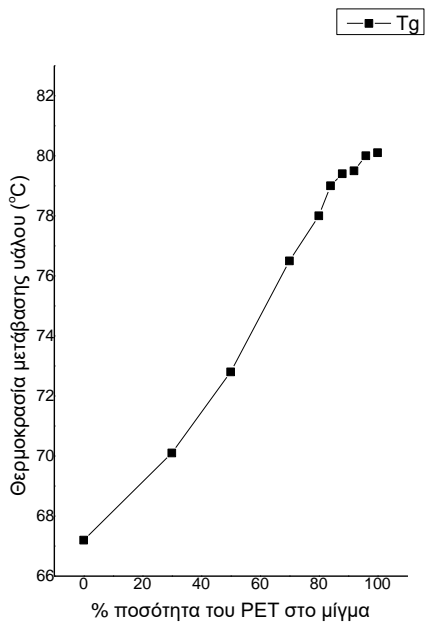


(δ)

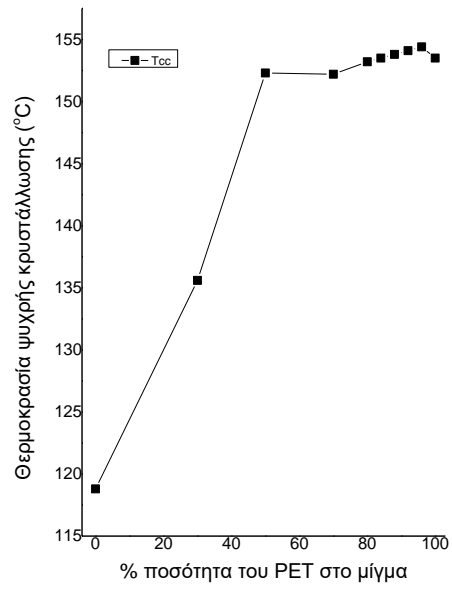
Σχήμα 10.3α Σαρώσεις θέρμανσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από την ύαλο με 20°C/min. Σχήμα 10.3β, Σχήμα 10.3γ και Σχήμα 10.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και των κορυφών τήξης, αντίστοιχα.

Πίνακας 10.2 Τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV (+rePET +PPV) για θέρμανση από την ύαλο με 20°C/min.

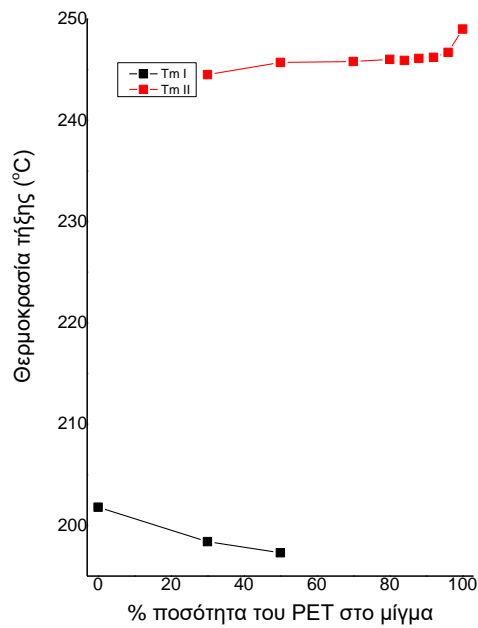
Μίγματα	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{mI} (°C)	T _{mII} (°C)
100-0	80.1	146.3	-	249
96-04	80	153.5	-	246.7
92-08	79.5	154.3	-	246.2
88-12	79.4	154.2	-	246.1
84-16	79	153.9	-	245.9
80-20	78	152	-	246
70-30	76.5	153.5	-	245.8
50-50	72.8	152.6	197.3	245.7
30-70	70.1	136	198.4	244.5
0-100	67.2	118.8	201.8	-



(α)

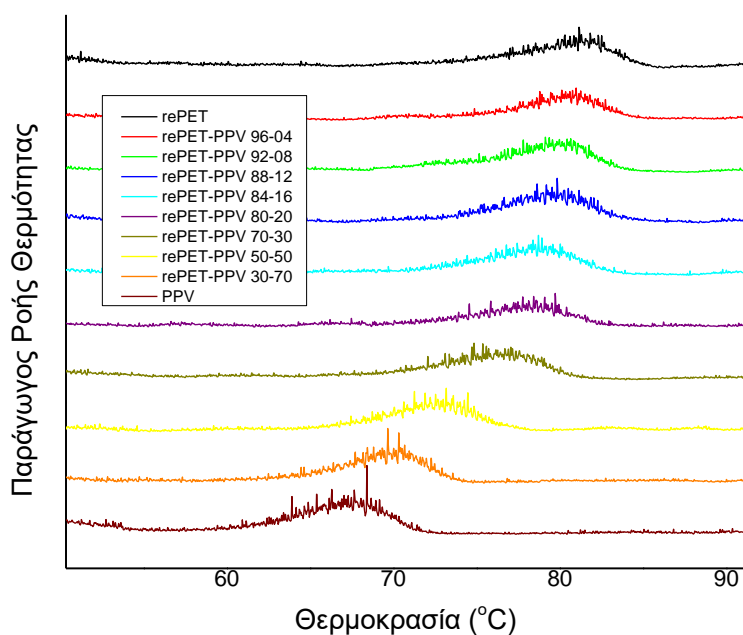


(β)



(γ)

Σχήμα 10.4α, Σχήμα 10.4β και Σχήμα 10.4γ Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως συναρτήσει της ποσότητας του PET στο μίγμα, αντίστοιχα.



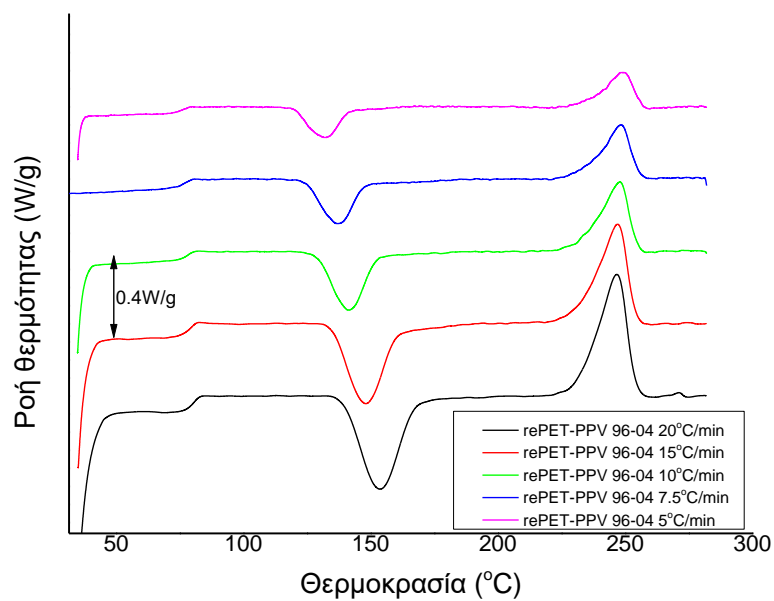
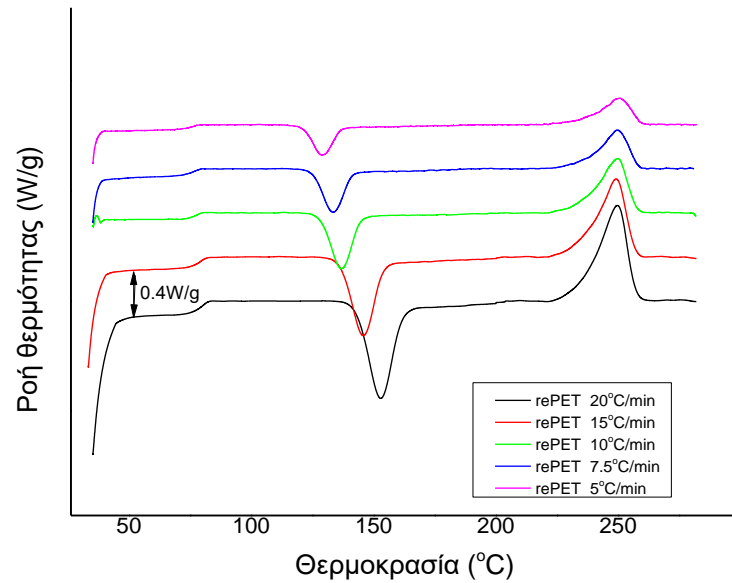
Σχήμα 10.5 Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα rePET-PPV (+rePET+PPV). Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

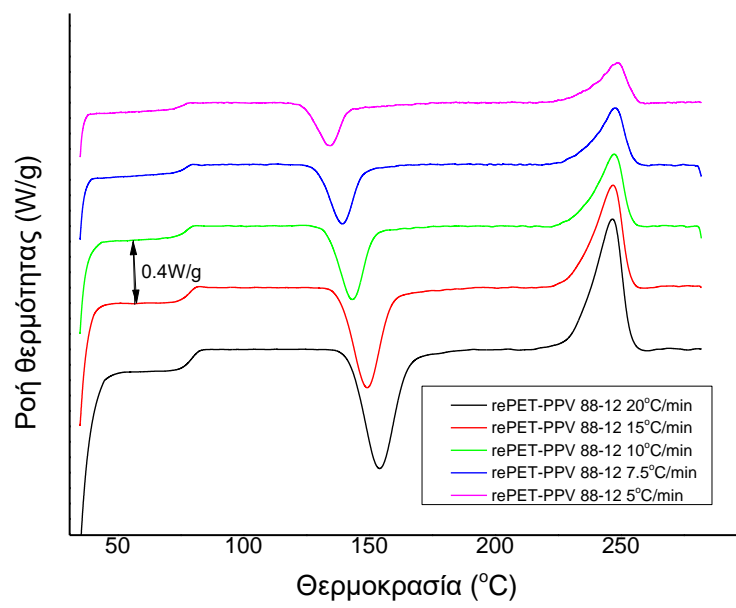
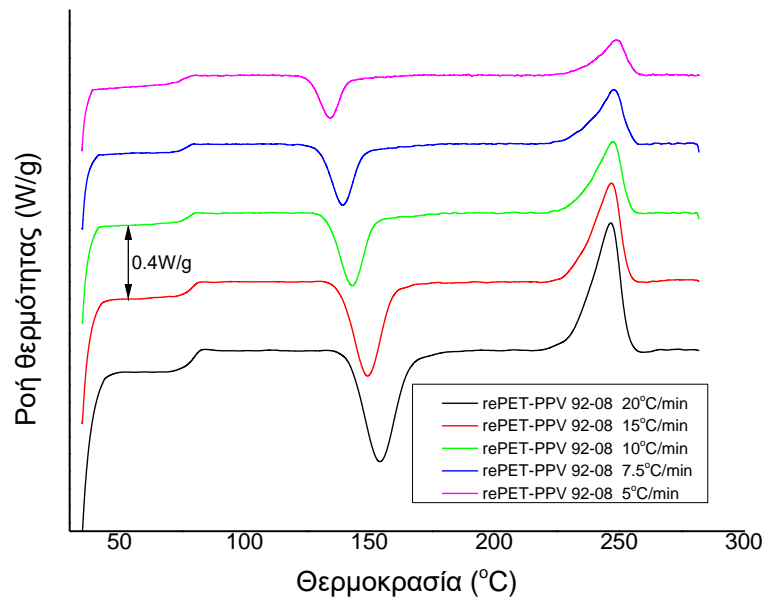
Η παράγωγος της ροής θερμότητας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου ενός πολυμερούς. Από το σχήμα 10.5 φαίνεται η μεταβολή των θερμοκρασιών υάλου, ως θερμοκρασίες κορυφής. Είναι ξεκάθαρο ότι υπάρχει μόνο μία κορυφή στο σήμα της παραγωγού συνεπώς επιβεβαιώνεται ότι υπάρχει μία μετάβαση υάλου που μεταβάλλεται με τη σύσταση. Επίσης, είναι χαρακτηριστικό ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διεύρυνση των κορυφών. Όταν στα μίγματα υπάρχει διεύρυνση της περιοχής μετάβασης υάλου, αυτό υποδεικνύει όχι πολύ καλή αναμιξιμότητα των συστατικών του μίγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διεύρυνση ακόμη και για το μίγμα 30-70 είναι μικρή. Το εύρος των θερμοκρασιών για τις μεταβάσεις υάλου είναι της τάξης των 12-13°C για τα καθαρά πολυμερή ενώ για το μίγμα 50-50 το εύρος της μετάβασης υάλου δεν υπερβαίνει τους 14 °C.

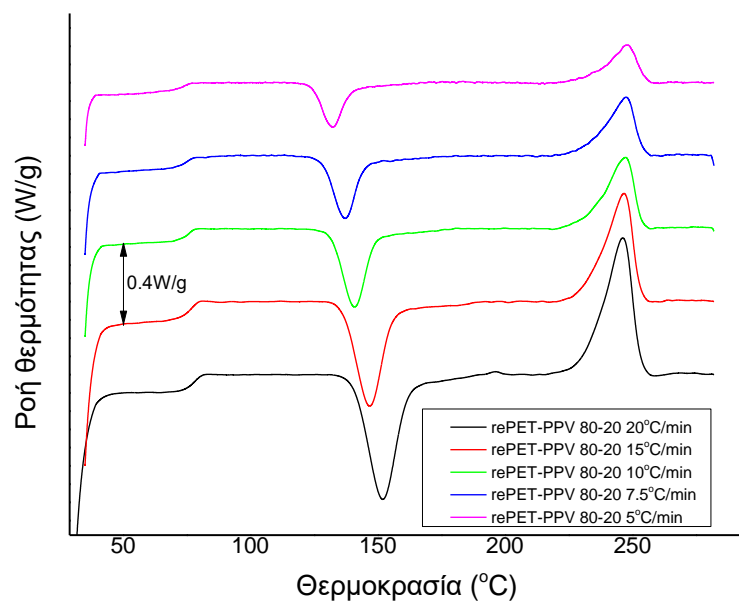
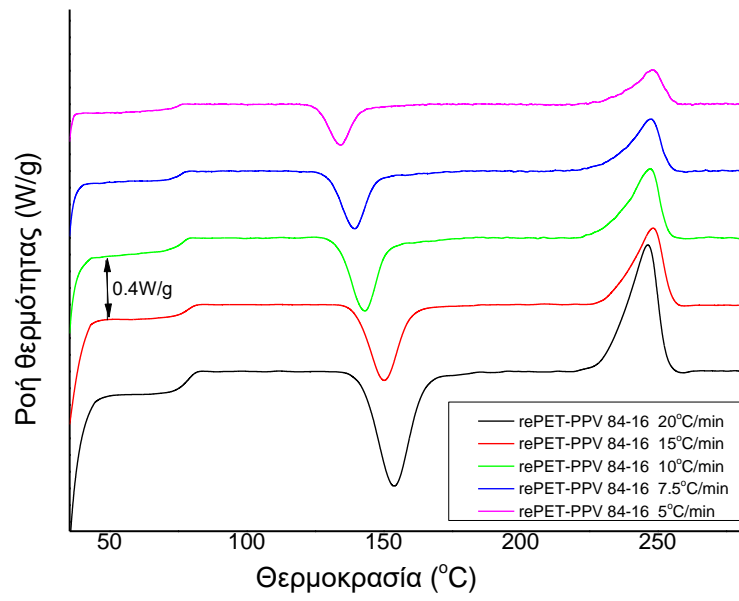
10.2.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στις θερμάνσεις των μιγμάτων από τη υάλου

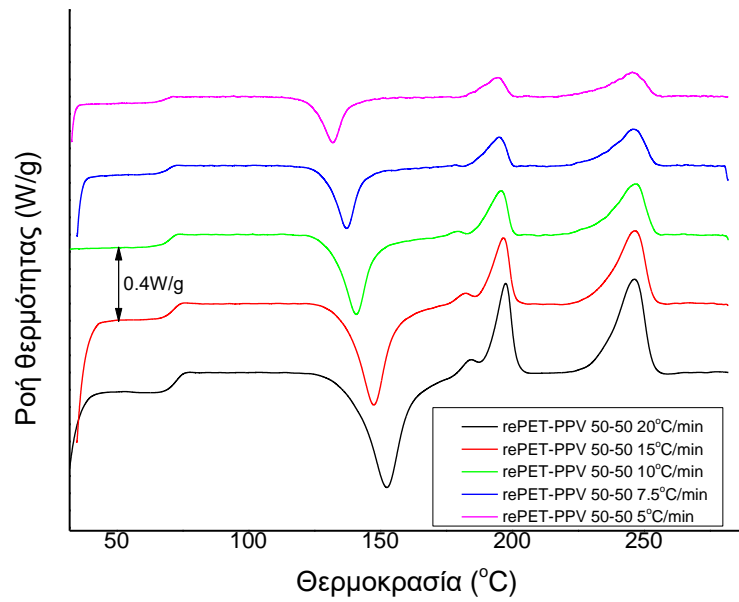
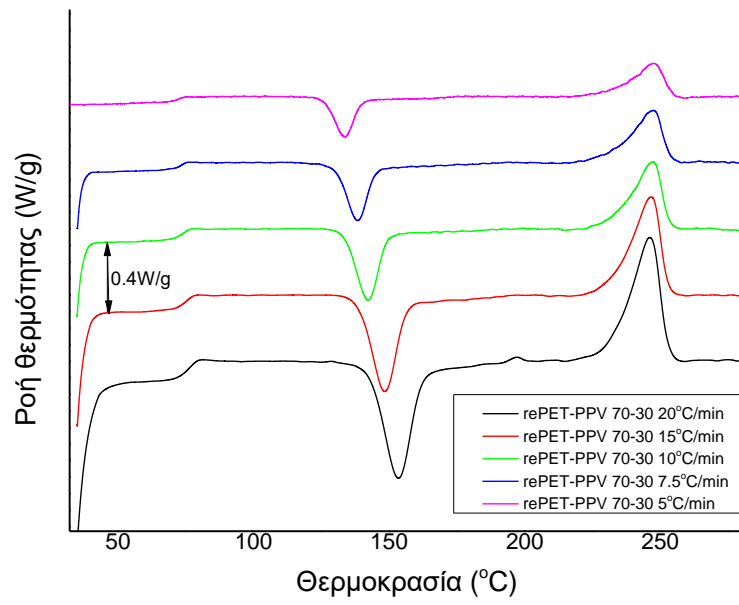
Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στη θέρμανση από την υάλου στα διάφορα μίγματα (+rePET) διεξήχθησαν 5 μετρήσεις με ρυθμούς 5, 7.5, 10, 15,

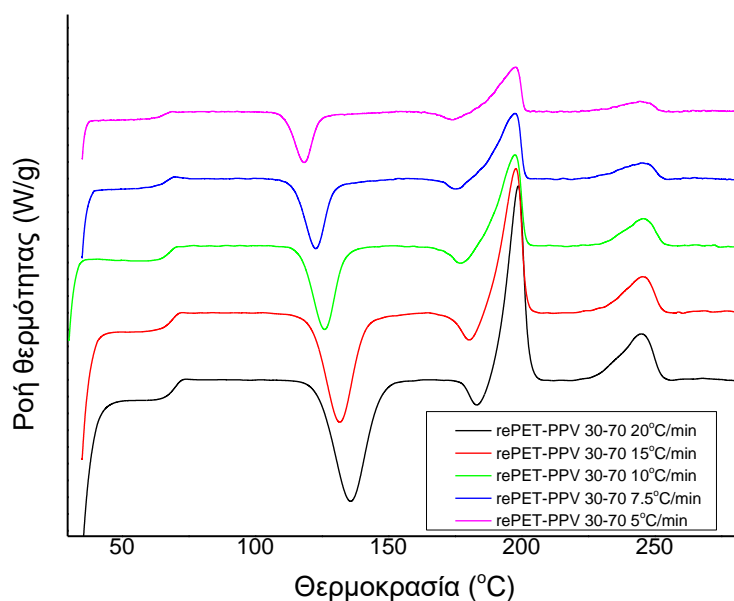
20°C/min. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 10.6 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 10.3 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου που προέκυψαν, στον Πίνακα 10.4 οι τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης και στον Πίνακα 10.5 οι τιμές των θερμοκρασιών τήξης. Στο Σχήμα 10.7 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για όλα τα μίγματα (+rePET).











Σχήμα 10.6 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την θέρμανση από την ύαλο για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 10.3 Τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και του rePET.

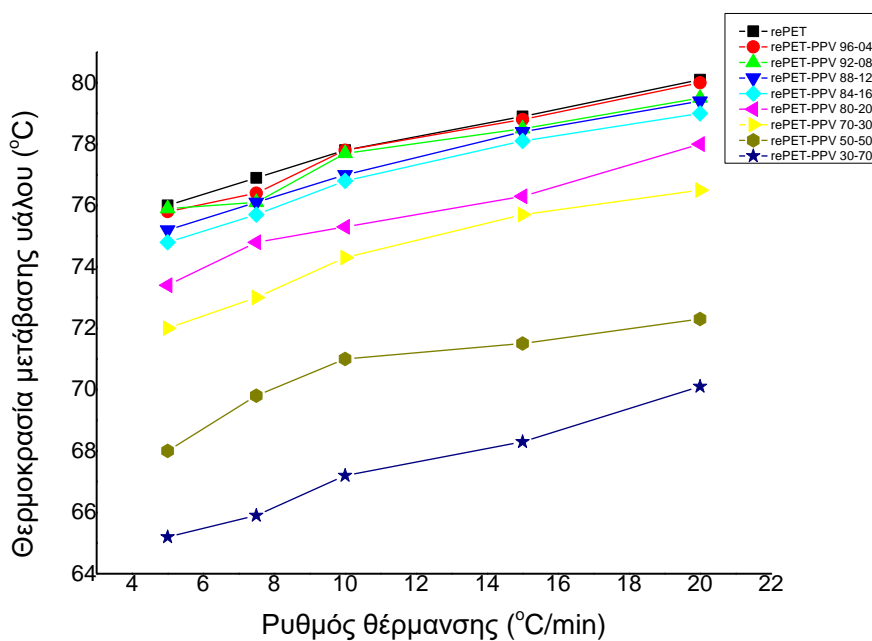
T _g	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20	70-30	50-50	30-70
20°C/min	80.1	80	79.5	79.4	79	78	76.5	72.8	70.1
15°C/min	78.9	78.8	78.5	78.4	78.1	76.3	75.7	71.5	68.3
10°C/min	77.8	77.8	77.7	77	76.8	75.3	74.3	71	67.2
7.5°C/min	76.9	76.4	76.1	76.1	75.7	74.8	73	69.8	65.9
5°C/min	76	75.8	75.9	75.2	74.8	73.4	72	68	65.2

Πίνακας 10.4 Τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET.

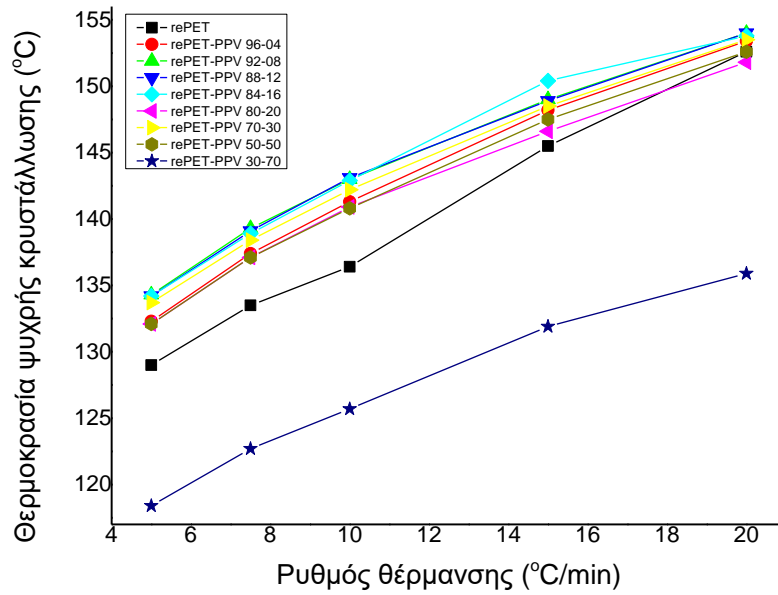
T _{cc}	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20	70-30	50-50	30-70
20°C/min	152.6	153.4	154	154	153.8	151.8	153.5	152.6	135.9
15°C/min	145.5	148.2	149	148.9	150.4	146.6	148.5	147.5	131.9
10°C/min	136.4	141.3	143	143.1	142.9	140.9	142.2	140.8	125.7
7.5°C/min	133.5	137.4	139.3	139.1	138.9	137.1	138.4	137.1	122.7
5°C/min	129	132.3	134.3	134.2	134.2	132.1	133.7	132.1	118.4

Πίνακας 10.5 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET.

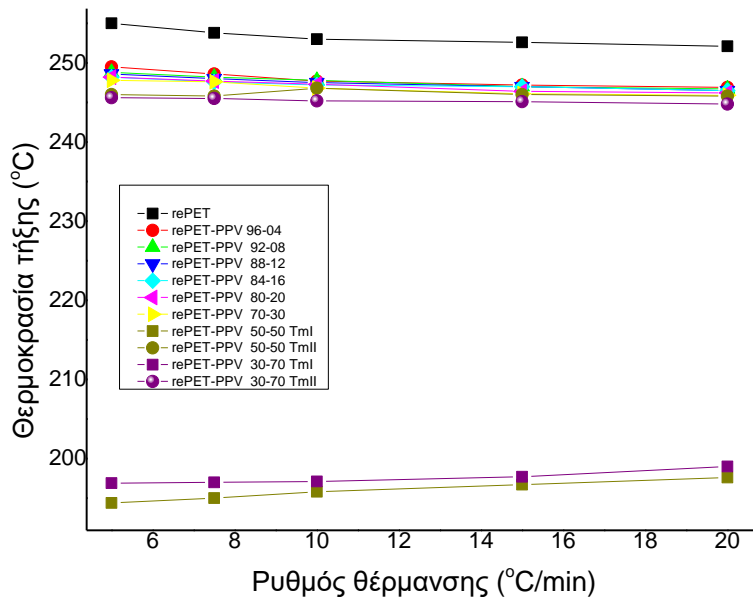
T _m	20°C/min	10°C/min	7.5°C/min	5°C/min	2,5°C/min
100	-	-	-	-	-
	252.1	252.6	253	253.8	255
96-04	-	-	-	-	-
	246.9	247.2	247.7	248.6	249.5
92-08	-	-	-	-	-
	246.7	247	247.8	248.2	248.8
88-12	-	-	-	-	-
	246.5	247	247.5	248	248.6
84-16	-	-	-	-	-
	246.5	247	247.2	247.6	248.2
80-20	-	-	-	-	-
	246.2	246.4	247.3	247.7	248.2
70-30	-	-	-	-	-
	245.9	246.1	246.8	247.6	247.8
50-50	197.6	196.7	195.8	195	194.4
	245.8	246	246.8	245.8	246
30-70	199	197.7	197.1	197	196.9
	244.8	245.1	245.2	245.5	245.6



Σχήμα 10.7α Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.



Σχήμα 10.7β Θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.



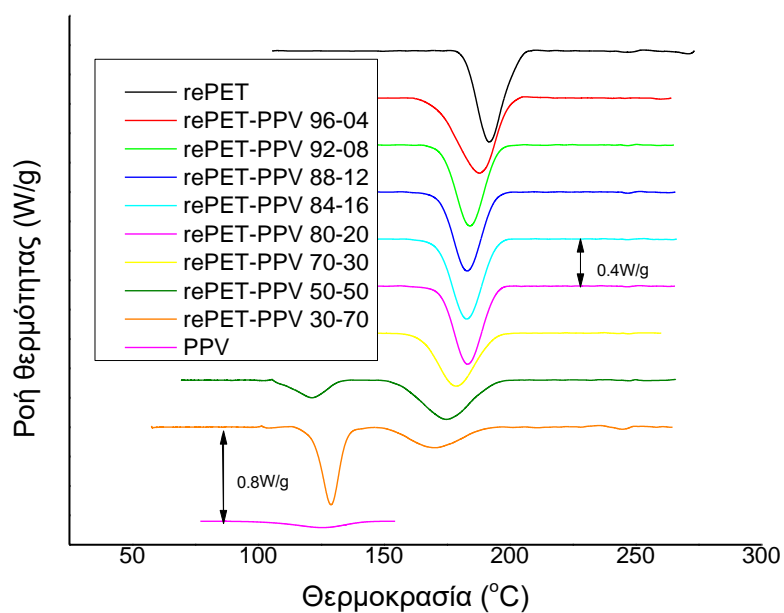
Σχήμα 10.7γ Θερμοκρασίες τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PPV και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου παρατηρούμε πως σε όλα τα δείγματα μειώνεται με μείωση του ρυθμού θέρμανσης, κάτι αναμενόμενο καθώς ο μικρός ρυθμός δίνει χρόνο στο δείγμα να περάσει από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση σε πιο υψηλή θερμοκρασία. Ακόμη, παρατηρούμε πως για ίδιο ρυθμό θέρμανσης η θερμοκρασία μετάβασης υάλου μειώνεται με αύξηση του ποσοστού του PPV στο μίγμα. **Ίδια εικόνα παρατηρείται και για την θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Για το δείγμα rePET παρατηρείται μείωση της τιμής των δύο προαναφερόμενων θερμοκρασιών με μείωση του ρυθμού θέρμανσης, και συγκριτικά με τα μίγματα φέρει ενδιάμεσες τιμές, όχι τις μέγιστες.** Για τις θερμοκρασίες τήξης από την άλλη πλευρά είναι λίγο πιο σύνθετο. Ως προς τον ρυθμό θέρμανσης με μείωσή του έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας κορυφής που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα, ακόμη και στο rePET, ενώ για την δεύτερη που εμφανίζεται στις αναλογίες 50-50 και 30-70 έχουμε μείωση της θερμοκρασίας τήξης. Ως προς την σύγκριση μεταξύ των αναλογιών έχουμε μείωση της υψηλότερης κορυφής με μείωση του ποσοστού rePET. Για την δεύτερη κορυφή τήξης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, που εμφανίζεται για τις αναλογίες 50-50 και 30-70, έχουμε αύξηση της με μείωση του ποσοστού rePET. Τέλος στην αναλογία 30-70, παρατηρείται έντονη κορυφή ανακρυστάλλωσης.

10.3 Μελέτη της ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα

10.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

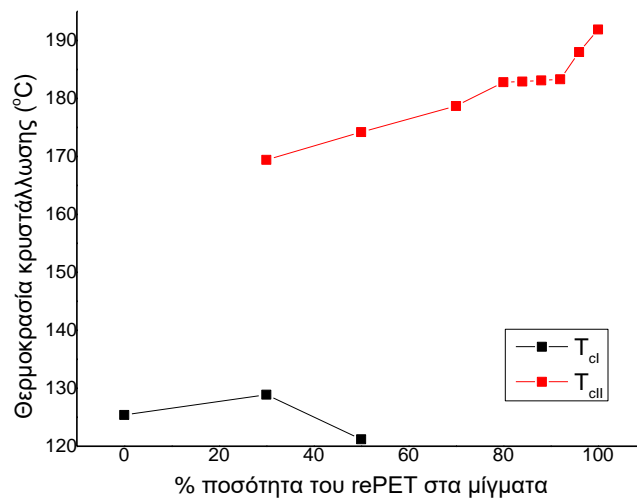
Στο Σχήμα 10.8 που ακολουθεί φαίνονται οι ψύξεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με 20°C/min. Στον Πίνακα 10.6 που ακολουθεί υπάρχουν αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης που προέκυψαν και στο Σχήμα 10.9 φαίνεται διάγραμμα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα. Με βάση αυτά, παρατηρείται η ύπαρξη μίας κορυφής κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε όλα τα δείγματα που μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές με μείωση της ποσότητας rePET που περιέχεται. Ακόμη στις μεγάλες ποσότητες PPV, μίγματα 50-50 και 30-70 παρατηρείται και μια δεύτερη κορυφή κρυστάλλωσης σε μικρότερες θερμοκρασίες, που αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του. Ως προς το δείγμα PPV παρατηρείται κορυφή πολύ μικρής έντασης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως στα μίγματα το PET παρέχει μία ετερογενή επιφάνεια στο PPV, πυρήνες, έτσι ώστε και αυτό με τη σειρά του να κρυσταλλώνεται ευκολότερα από ότι όταν είναι μόνο του.



Σχήμα 10.8 Σαρώσεις ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με 20°C/min (+rePET +PPV).

Πίνακα 10.6 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με 20°C/min (+rePET +PPV).

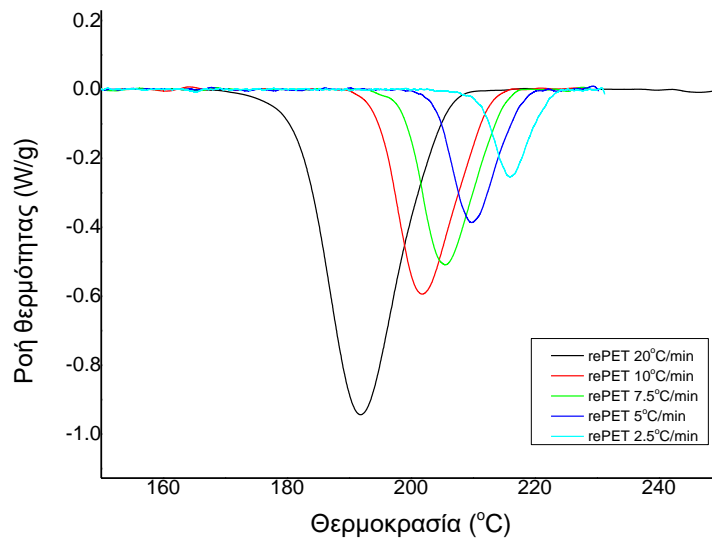
Μίγματα	T _{cI} (°C)	T _{cII} (°C)
100-0	-	191.9
96-04	-	188
92-08	-	183.3
88-12	-	183.1
84-16	-	182.9
80-20	-	182.8
70-30	-	178.7
50-50	121.2	174.2
30-70	128.9	169.4
0-100	125.4	-

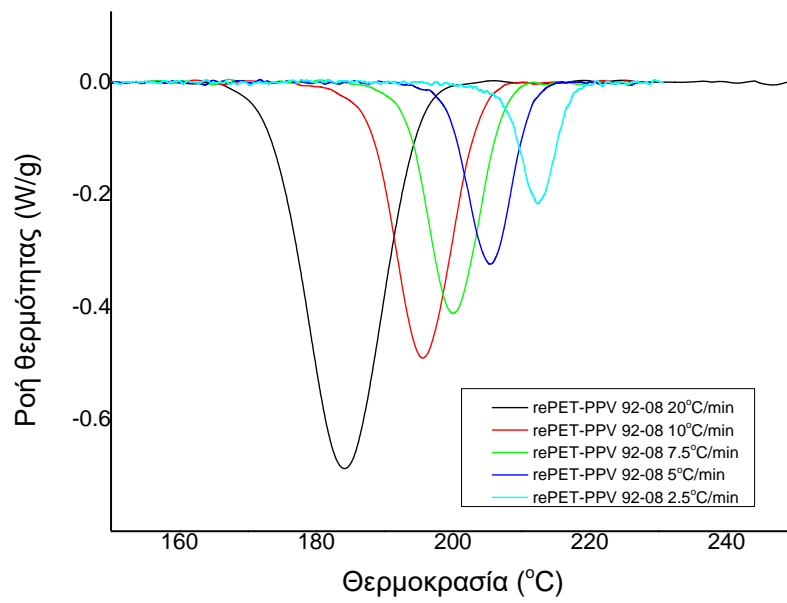
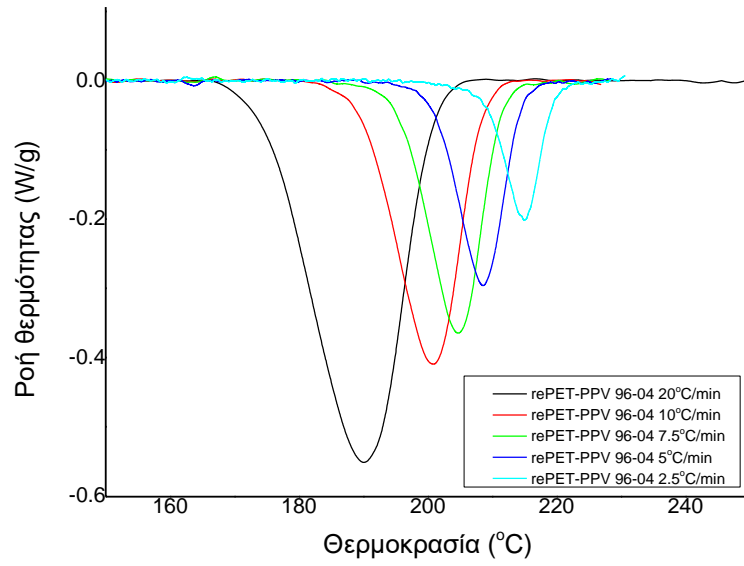


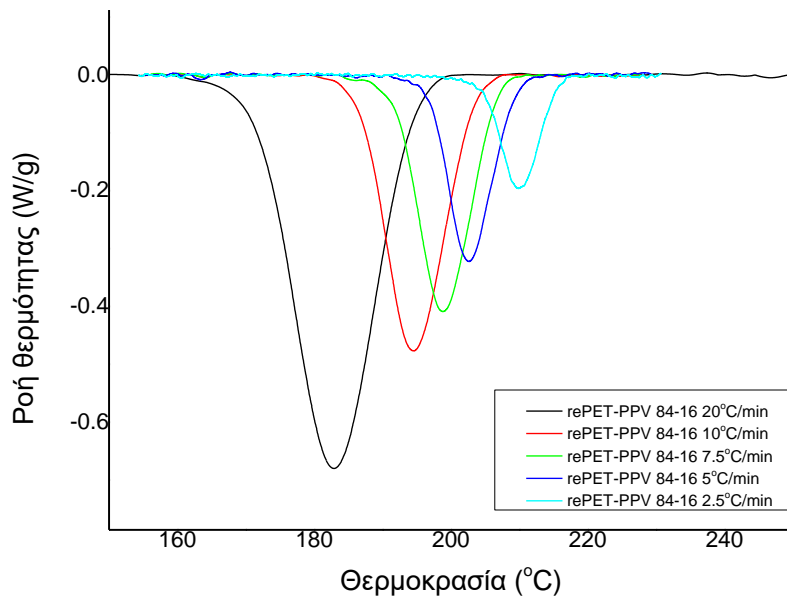
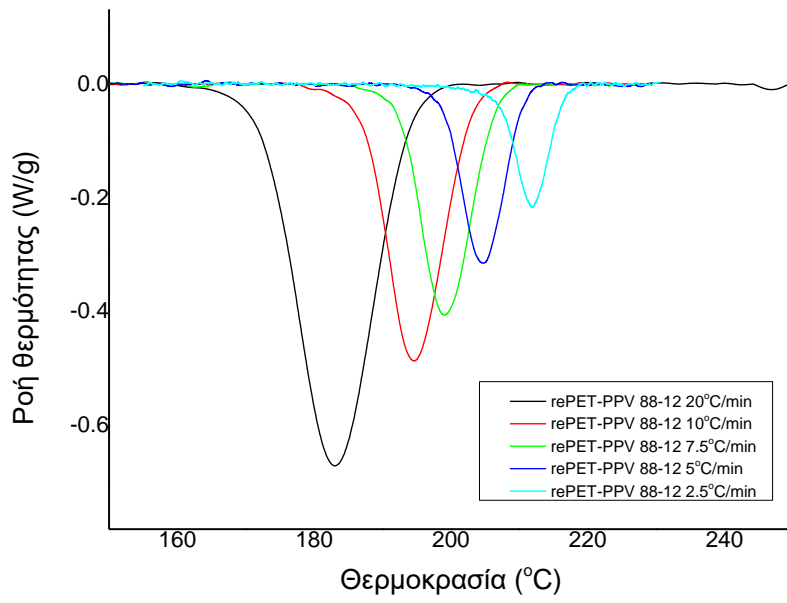
Σχήμα 10.9 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV από το τήγμα με $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (+rePET +PPV) συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα.

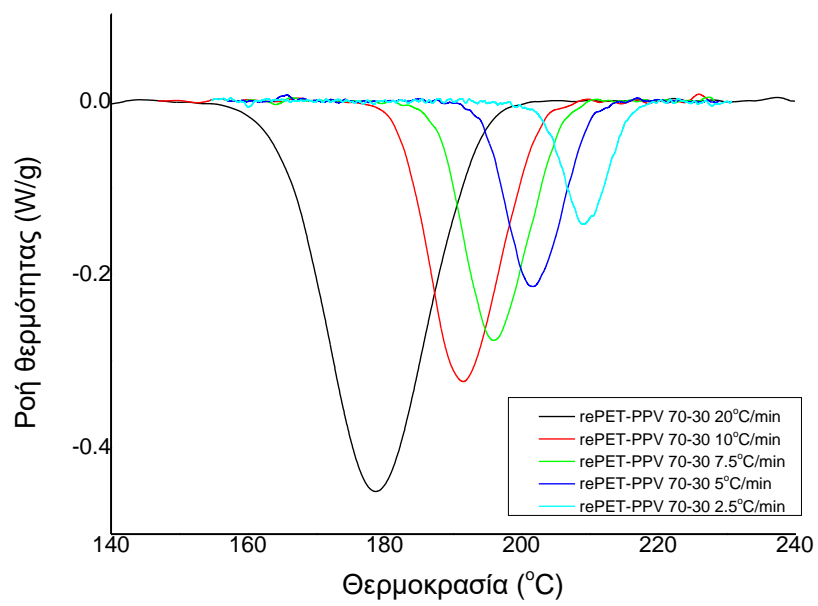
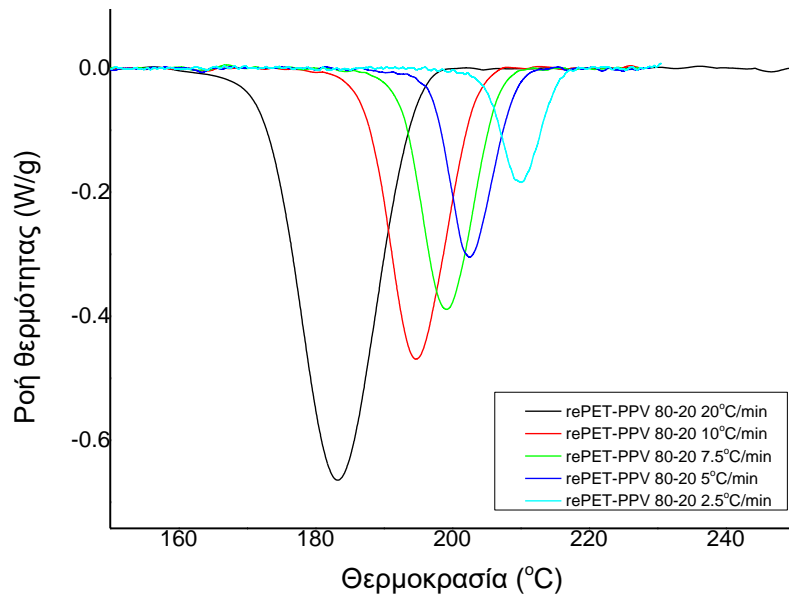
10.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα.

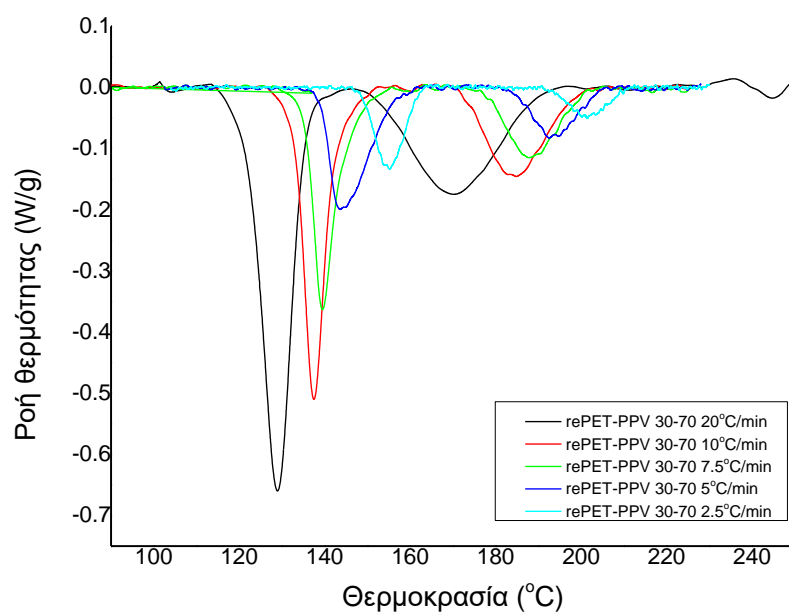
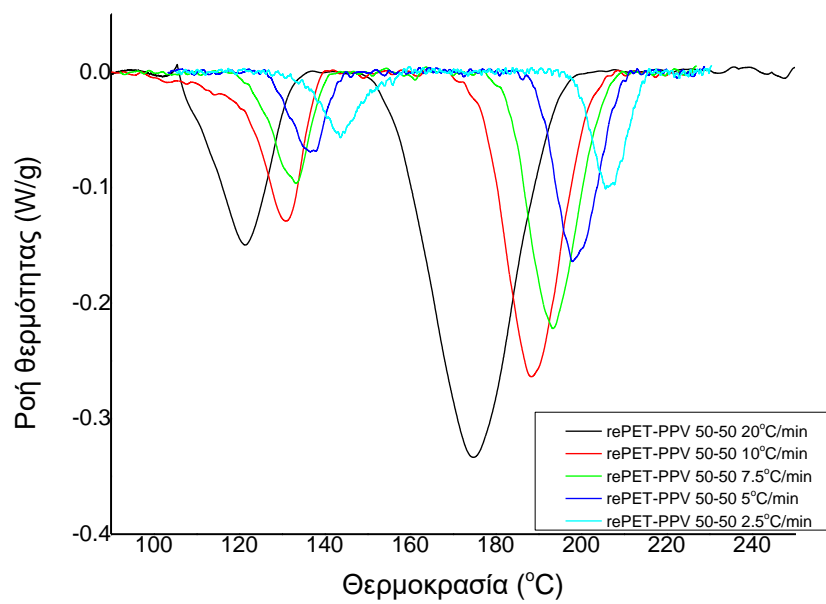
Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στη ψύξη από το τήγμα στα διάφορα μίγματα και το rePET διεξήχθησαν 5 μετρήσεις με ρυθμούς 2.5, 5, 7.5, 10, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 10.10 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 10.7 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης που προέκυψαν και στο Σχήμα 10.11 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για όλα τα δείγματα.







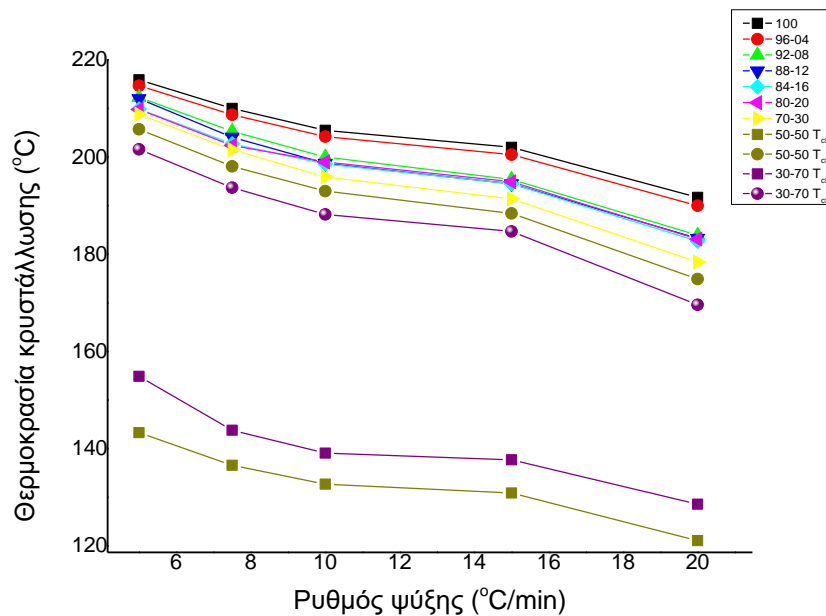




Σχήμα 10.10 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 10.7 Τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

T _c	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20	70-30	50-50		30-70	
20°C/min	191.7	190	183.9	183.3	182.7	183.1	178.4	121.1	174.9	128.6	169.6
10°C/min	202	200.5	195.4	194.5	194.5	194.9	191.4	130.9	188.4	137.7	184.7
7.5°C/min	205.5	204.2	200	198.7	198.6	199	195.9	132.7	193	139.1	188.2
5°C/min	210	208.7	205.3	204.1	202.7	202.4	201.5	136.6	198.1	143.8	193.7
2.5°C/min	215.9	214.7	212.3	212	209.9	209.8	208.8	143.3	205.7	154.9	201.6



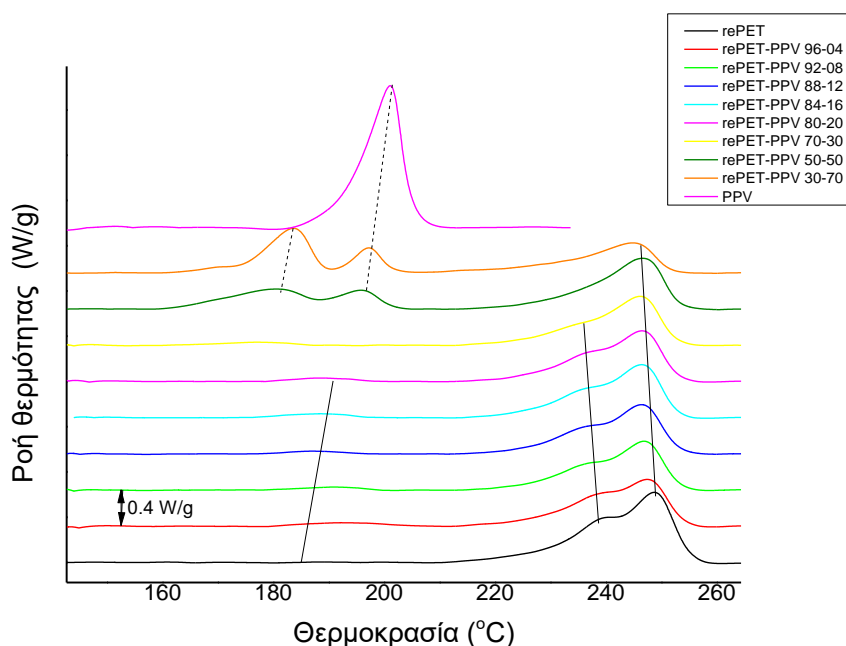
Σχήμα 10.11 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV (+rePET) για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης

Με βάση τα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται μία κορυφή κρυστάλλωσης για όλα τα δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες και μία κορυφή κρυστάλλωσης σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες για τα δείγματα 50-50 και 30-70, όπου η ποσότητα του PPV στο δείγμα είναι αυξημένη, με την ένταση της κορυφής να αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας έντονα. Η κορυφή στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχεί στο rePET, ενώ η δεύτερη στις χαμηλότερες στο PPV. Οι κορυφές αυτές μετακινούνται σε υψηλότερες τιμές με μείωση του ρυθμού ψύξης. Ακόμη, για τον ίδιο ρυθμό παρατηρείται όπως και πριν, η τιμή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης τόσο του rePET όσο και του PPV να μειώνεται με αύξηση της ποσότητας του PPV στα μίγματα.

10.3.3 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων μετά την ψύξη από το τήγμα

10.3.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

Στο Σχήμα 10.12 που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις με 20°C/min των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min. Στον Πίνακα 10.8 και 10.9 που ακολουθεί υπάρχουν αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών τήξεως που προέκυψαν και στο Σχήμα 10.13 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα. Για το rePET στα μίγματα παρατηρούνται τρεις κορυφές τήξης. Μία στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες, λίγο πιο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης που εμφανίζεται μέχρι την αναλογία 70-30, μία σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες που αντιστοιχεί στην ανακρυστάλλωση και μία τρίτη σε υψηλές θερμοκρασίες που αντιστοιχεί στην τελική τήξη. Και οι τρεις μειώνονται με μείωση της ποσότητας του rePET. Για το PPV παρατηρούνται δύο κορυφές τήξης στα μίγματα για αναλογίες 50-50 και 30-70, οι οποίες αυξάνονται με αύξηση της ποσότητας PPV.



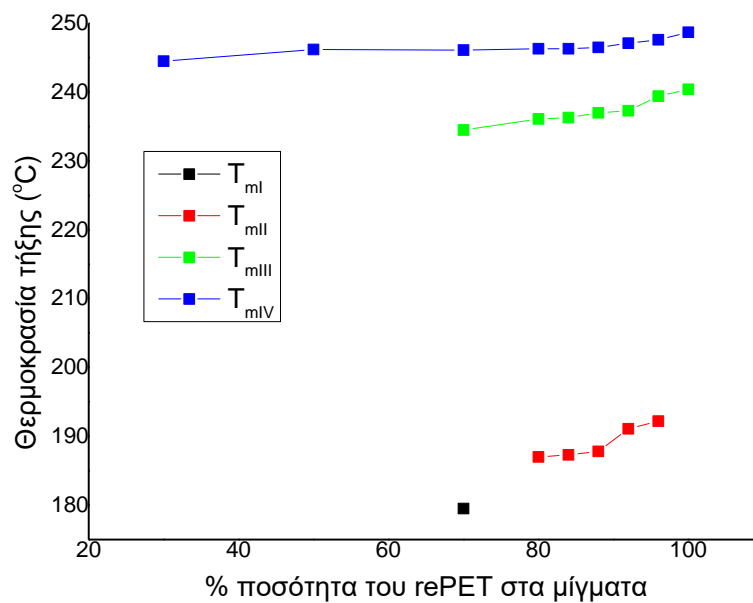
Σχήμα 10.12 Τα θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Πίνακας 10.8 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PET.

Μίγματα	T _{mI} (°C/min)	T _{mII} (°C/min)	T _{mIII} (°C/min)	T _{mIV} (°C/min)
100	-	-	240.4	248.7
96-04	-	192.2	239.4	247.6
92-08	-	191.1	237.3	247.1
88-12	-	187.8	237	246.5
84-16	-	187.3	236.3	246.3
80-20	-	187	236.1	246.3
70-30	179.5	-	234.5	246.1
50-50	-	-	-	246.2
30-70	-	-	-	244.5

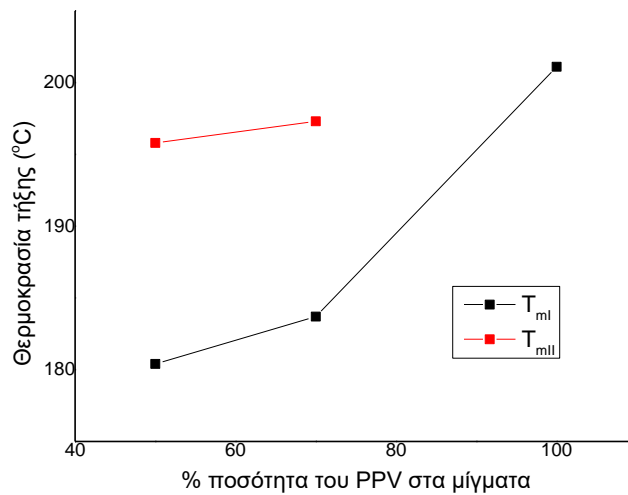
Πίνακας 10.9 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και PPV για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PPV.

Μίγματα	T _{mI} (°C/min)	T _{mII} (°C/min)
04	-	-
08	-	-
12	-	-
16	-	-
20	-	-
30	-	-
50	180.4	195.8
70	183.7	197.3
100	201.1	



(α)

Σχήμα 10.13α Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το rePET.

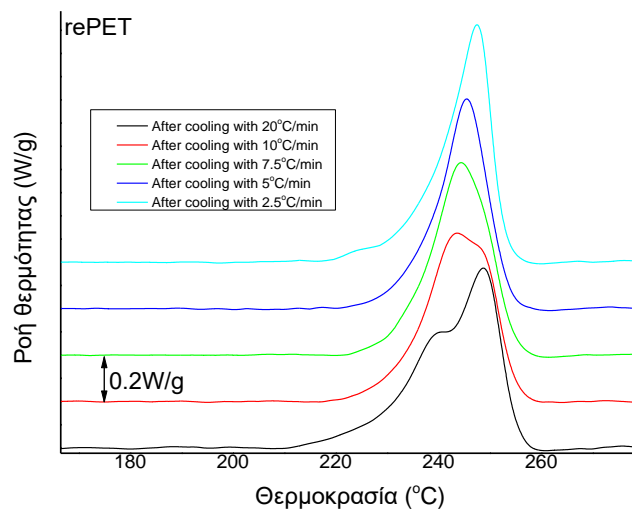


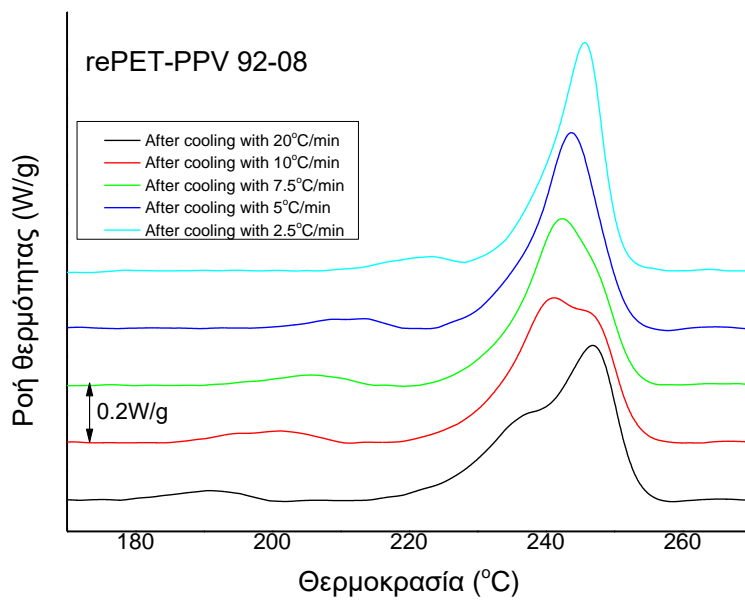
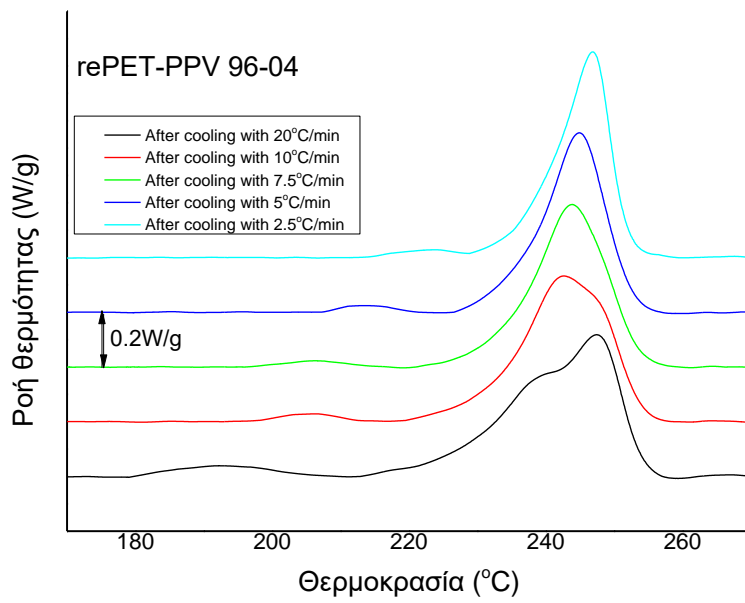
(β)

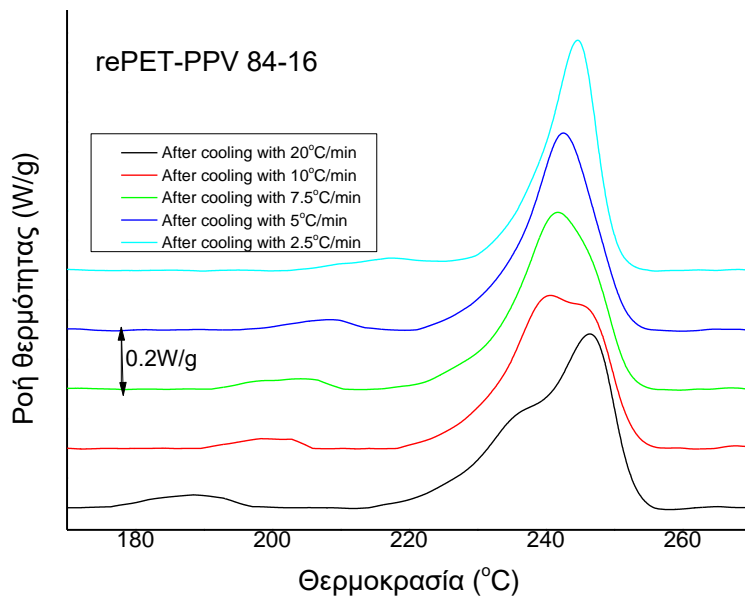
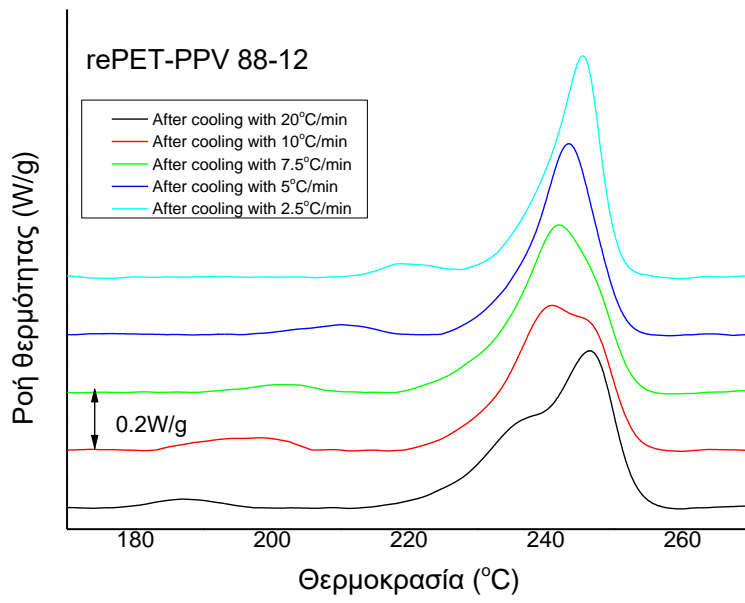
Σχήμα 10.13β Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PPV και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min για το PPV.

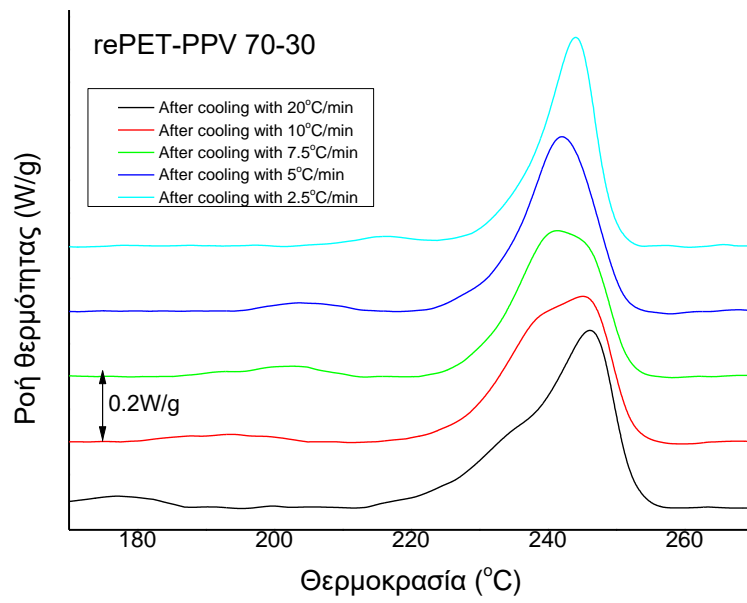
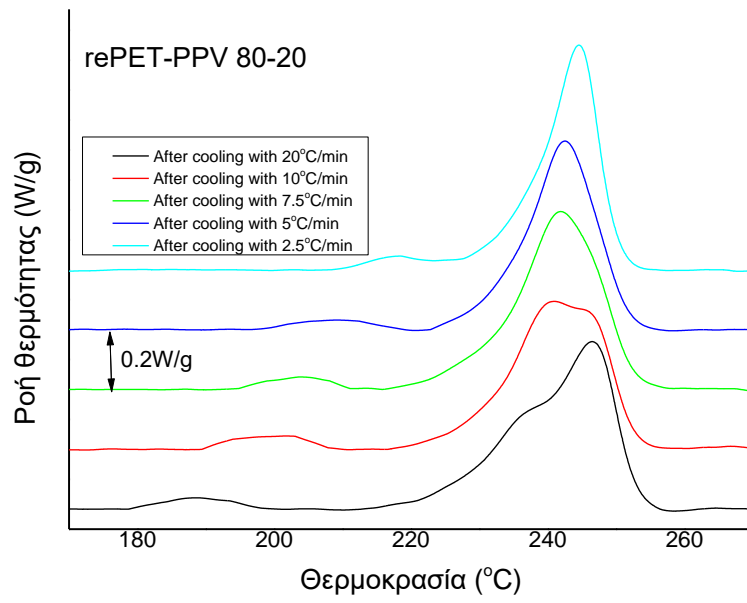
10.3.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στις θερμάνσεις των μιγμάτων με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα

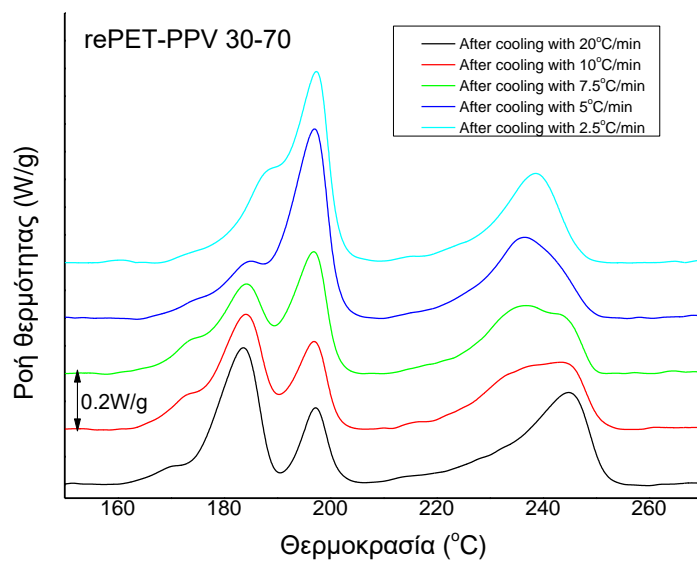
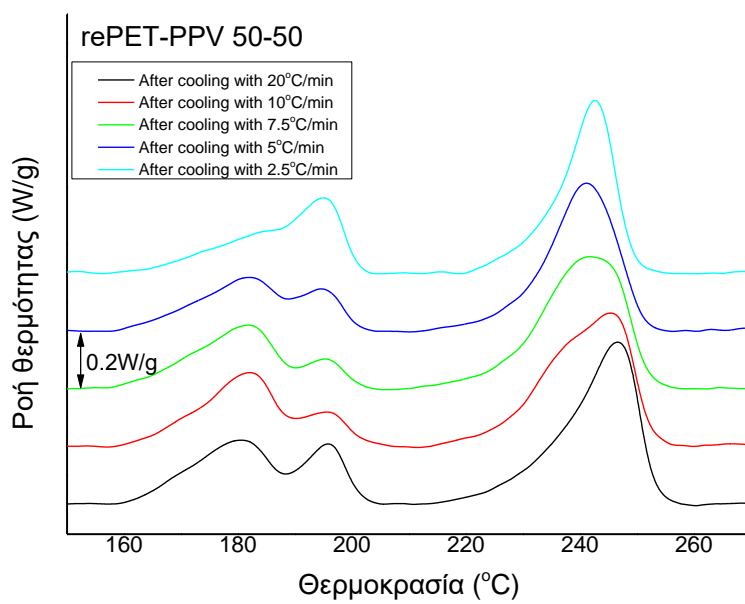
Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στη θέρμανση με 20°C/min των μιγμάτων rePET-PPV και rePET μετά από ψύξη από το τήγμα με ρυθμούς 2.5, 5, 7.5, 10, 20°C/min. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 10.14 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 10.10 και 10.11 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές των θερμοκρασιών τήξης και στο Σχήμα 10.15 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για όλα τα μίγματα.











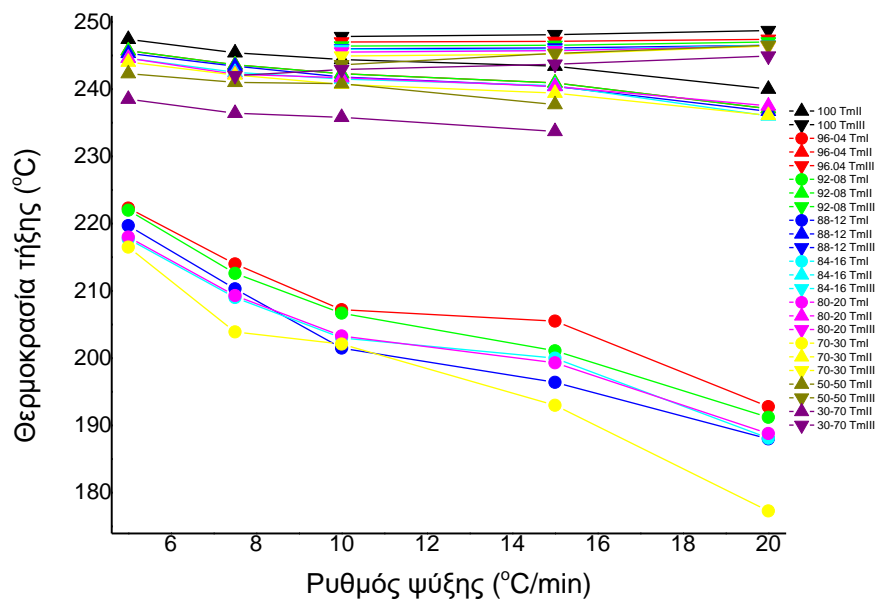
Σχήμα 10.14 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PPV και του rePET για την θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 10.10 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μινιμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης για το rePET.

T_m	20°C/min	10°C/min	7,5°C/min	5°C/min	2,5°C/min
100	-	-	-	-	-
	240	243.4	244.4	245.4	247.4
	248.7	248.1	247.8	-	-
96-04	192.8	205.5	207.2	214	222.3
	238.9	242.5	243.9	244.9	246.9
	247.4	247.1	247	-	-
92-08	191.2	201.1	206.7	212.6	222
	237.1	240.9	242.3	243.6	245.7
	247	246.5	246.4	-	-
88-12	188	196.4	201.5	210.3	219.7
	236.7	240.4	241.8	243.4	245.3
	246.5	246.1	246	-	-
84-16	188.1	200	203	209	217.7
	236	240.5	241.5	242.5	244.6
	246.5	245.8	245.9	-	-
80-20	188.8	199.3	203.3	209.3	218
	237.5	240.4	241.7	242.2	244.6
	246.4	245.7	245.5	-	-
70-30	177.3	193	202.1	203.9	216.5
	236.1	239.4	240.7	242.1	244
	246.4	245.2	244.9	-	-
50-50	-	-	-	-	-
	-	237.7	240.8	241	242.3
	246.5	245.3	243.6	-	-
30-70	-	-	-	-	-
	-	233.7	235.8	236.4	238.5
	244.9	243.7	242.9	242	-

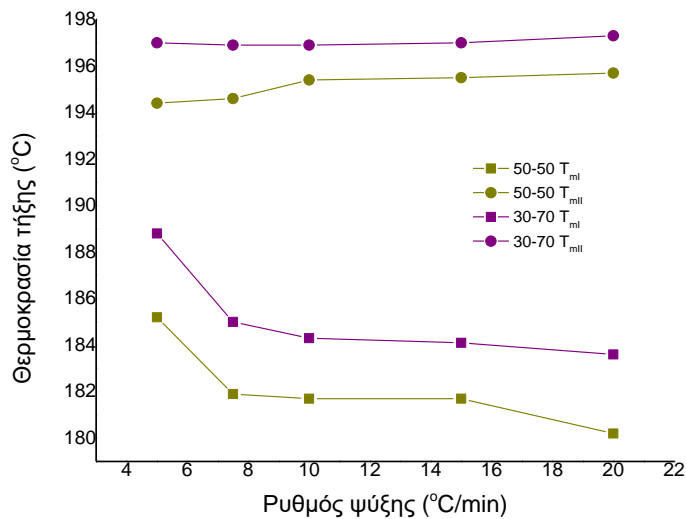
Πίνακας 10.11 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μινιμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης για το PPV.

T_m	20°C/min	10°C/min	7,5°C/min	5°C/min	2,5°C/min
100	-	-	-	-	-
96-04	-	-	-	-	-
92-08	-	-	-	-	-
88-12	-	-	-	-	-
84-16	-	-	-	-	-
80-20	-	-	-	-	-
70-30	-	-	-	-	-
50-50	180.2	181.7	181.7	181.9	185.2
	195.7	195.5	195.4	194.6	194.4
30-70	183.6	184.1	184.3	185	188.8
	197.3	197	196.9	196.9	197



(α)

Σχήμα 10.15(α) Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το rePET.

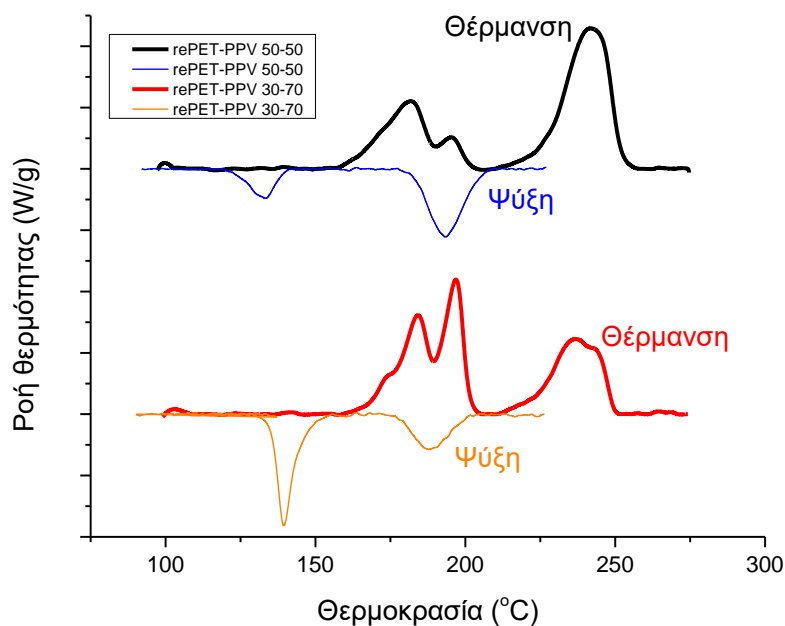


(β)

Σχήμα 10.15(β) Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μιγμάτων rePET-PPV και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το PPV.

Για τις κορυφές τήξης για το rePET παρατηρείται πως η πρώτη κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η δεύτερη σε υψηλότερες και η τρίτη σε χαμηλότερες με αποτέλεσμα στους πολύ αργούς ρυθμούς να συγκλίνουν. Στους γρήγορους

ρυθμούς εμφανίζονται δύο κορυφές λόγω τήξης πρώτα των ατελών κρυστάλλων και μετά τήξης των τελειοποιημένων κρυστάλλων. Για το PPV με μείωση του ρυθμού ψύξης έχουμε αύξηση της έντασης αλλά και της τιμής της δεύτερης κορυφής τήξης, που υπονοεί την ύπαρξη περισσότερων τελειοποιημένων κρυστάλλων.



Σχήμα 10.16 Θερμογράμματα για την ψύξη με $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ για τα μίγματα rePET-PPV 50-50 και 30-70 και την επακόλουθη ψύξη με $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Από τα θερμογράμματα ψύξης για τα μίγματα 50-50 και 30-70 φαίνεται πως τα συστατικά των μιγμάτων κρυσταλλώνονται χωριστά. Στην επόμενη θέρμανση φαίνεται ότι τα συστατικά τήκονται σε θερμοκρασίες λίγο πάνω από την αντίστοιχη θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης. Σε κάθε περίπτωση κατά την ψύξη κρυσταλλώνεται πρώτα το PET.

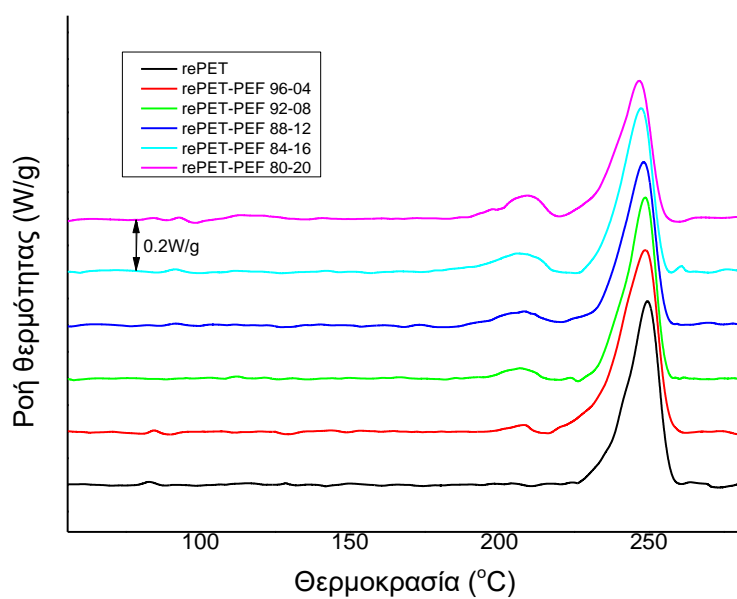
Οι κρύσταλλοι του PET λειτουργούν ως πυρήνες για την κρυστάλλωση του PPV το οποίο όπως είχε φανεί από τη μελέτη του καθαρού πολυμερούς δεν κρυσταλλώνεται γρήγορα. Άρα η ανάμιξη του PPV με το PET επιταχύνει την κρυστάλλωση του PPV.

Κεφάλαιο 11^ο Αποτελέσματα και συζήτηση – Πολυμερικά μίγματα ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) rePET με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) PEF

Μια πολύ ενδιαφέρουσα περίπτωση μιγμάτων ανακυκλωμένου PET είναι αυτή με πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) (PEF). Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF) θεωρείται το βιοβασιζόμενο υποκατάστατο του PET. Ωστόσο, δεν είναι εύκολη η πλήρης αντικατάσταση του PET στην πληθώρα των εφαρμογών του και στο βαθμό που υπάρχουν τεράστιες εγκαταστάσεις για την παραγωγή του, ενώ η παραγωγή του PEF πρακτικά τώρα ξεκινά διεθνώς. Συνεπώς η πρόταση για μερική αντικατάσταση του PET ίσως είναι πιο ρεαλιστική, με δεδομένο πάντως ότι η ανάμιξη του PET με PEF μπορεί να οδηγήσει σε υλικά, συσκευασίας και όχι μόνο, με ιδιότητες ανώτερες από εκείνες του καθαρού PET.

11.1 Μελέτη της θέρμανσης όλων των μιγμάτων στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (as received) συγκριτικά

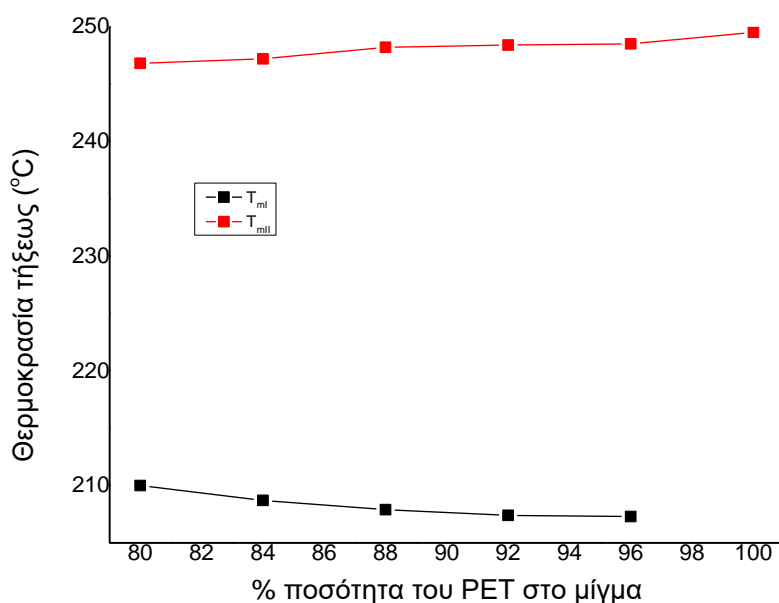
Στο Σχήμα 11.1 που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν με 20°C/min. Σε αυτό αλλά και σε όλα τα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν περιλαμβάνουν και μέτρηση για το δείγμα rePET για σύγκριση με τα μίγματα. Παρατηρείται πως εμφανίζονται δύο κορυφές τήξης, μία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες T_{mI} , από 207,3 έως 210 °C, που αντιστοιχεί στο PEF και μία σε υψηλότερες T_{mII} , από 246,8 έως 249,5 °C, που αντιστοιχεί στο rePET. Οι ακριβείς θερμοκρασίες ανά μίγμα αναφέρονται στον Πίνακα 11.1 που ακολουθεί. Οι τιμές της πρώτης κορυφής τήξης καθώς και η έντασή της αυξάνονται με αύξηση της ποσότητας του PEF, ενώ για τη δεύτερη μειώνονται. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η πρώτη κορυφή τήξης, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ανήκει στο PEF, ενώ η δεύτερη στο PET. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από το Σχήμα 11.2 που περιέχει τις θερμοκρασίες τήξης συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα.



Σχήμα 11.1 Σαρώσεις θέρμανσης των μιγμάτων rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν με 20°C/min.

Πίνακας 11.1 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν.

Μίγματα	T _{mI} (°C)	T _{mII} (°C)
100-0	-	249.5
96-04	207.3	248.5
92-08	207.4	248.4
88-12	207.9	248.2
84-16	208.7	247.2
80-20	210	246.8



Σχήμα 11.2 Θερμοκρασίες τήξης για θέρμανση με 20°C/min για τα μίγματα rePET-PEF στη κατάσταση που παραλήφθηκαν (+rePET) συναρτήσει της επί της % ποσότητας του rePET στο μίγμα.

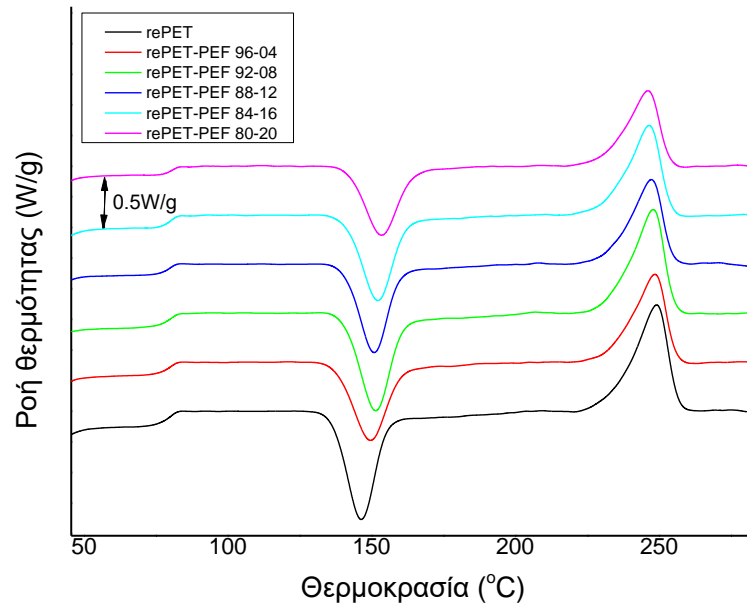
11.2 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων από τη ύαλο (quenched)

11.2.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

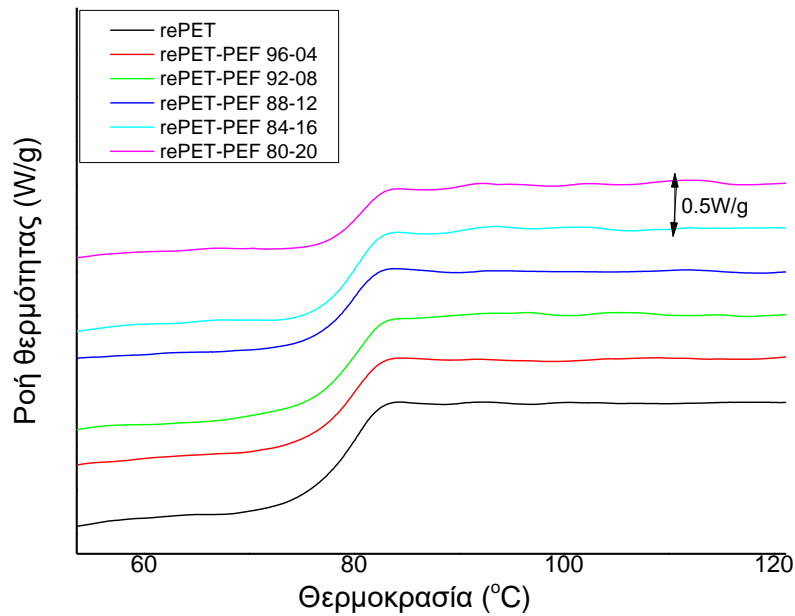
Στο Σχήμα 11.3α που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από την ύαλο με 20°C/min. Στο Σχήμα 11.3β, Σχήμα 11.3γ και Σχήμα 11.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και της κορυφής της τήξης, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 11.2 που ακολουθεί υπάρχουν αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως. Στο Σχήμα 11.4α, Σχήμα 11.4β και Σχήμα 11.4γ περιέχονται οι τιμές που προαναφέρθηκαν συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα, αντίστοιχα.

Αποτέλεσμα αυτού είναι πως παρόλο που τα σήματα για τις μεταβάσεις υάλου αλληλεπικαλύπτονται, είναι αρκετά διακριτά, δείχνοντας διφασικό σύστημα μερικώς αναμίξιμο, καθώς οι θερμοκρασίες μετάβασης υάλου για τα δύο πολυμερή είναι πολύ κοντά. Με βάση αυτά παρατηρείται μία μετάβαση υάλου διευρυμένη, που υποδηλώνει μερική αναμιξιμότητα σε αυτές τις αναλογίες καθώς και μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης και μία κορυφή τήξης που αντιστοιχούν στο ανακυκλωμένο PET. Με αύξηση της ποσότητας του PEF στα μίγματα παρατηρείται αύξηση στη τιμή τόσο της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου

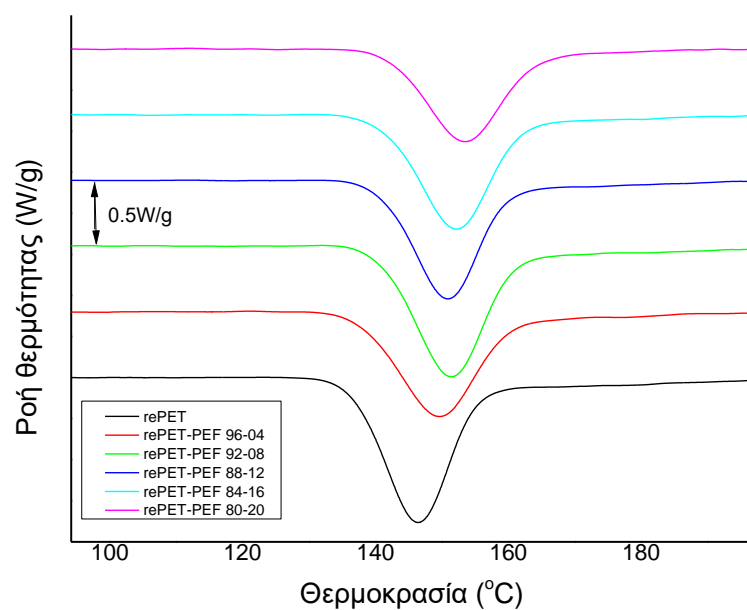
όσο και στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης και μείωση στη θερμοκρασία τήξης. Τέλος, παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, αφού αυτές αντιστοιχούν στο PET και εξαρτώνται από τη ποσότητά του στα μίγματα.



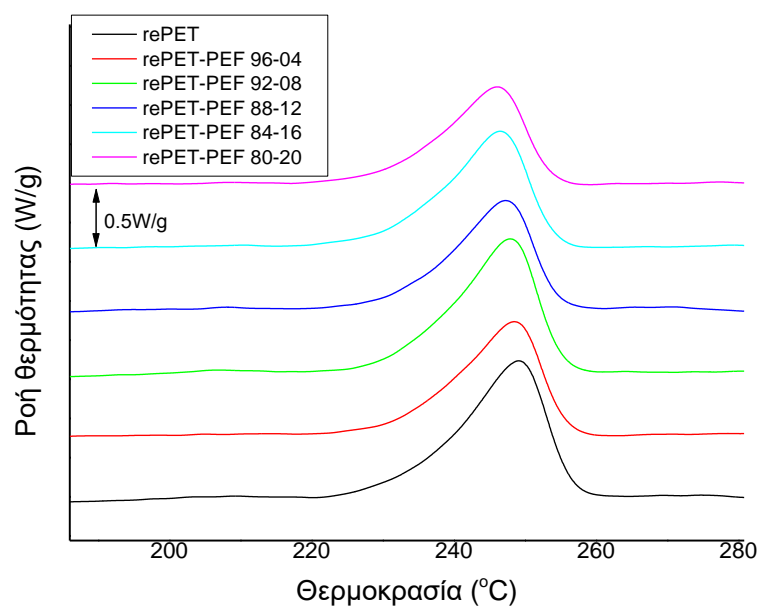
(α)



(β)



(γ)

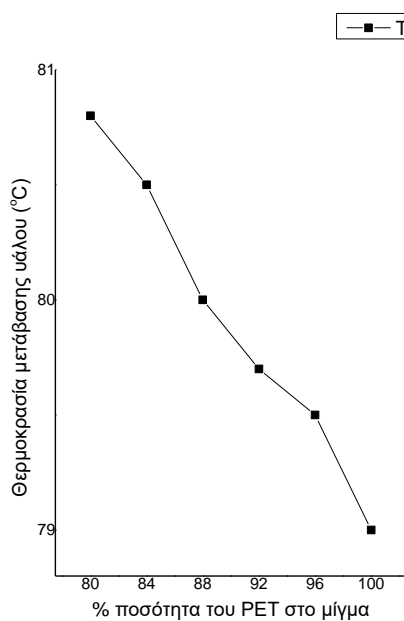


(δ)

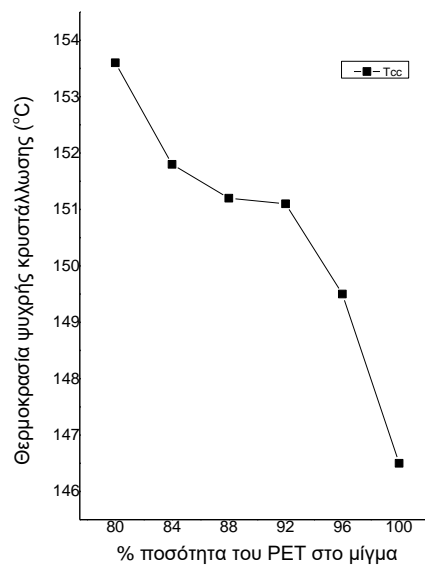
Σχήμα 11.3α Σαρώσεις θέρμανσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από την ύαλο με 20°C/min. Σχήμα 11.3β, Σχήμα 11.3γ και Σχήμα 11.3δ μεγέθυνση των περιοχών της υαλώδους μετάβασης, της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης και της κορυφής της τήξης, αντίστοιχα.

Πίνακας 11.2 Τιμές των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF (+rePET) για θέρμανση από την υάλου με 20°C/min.

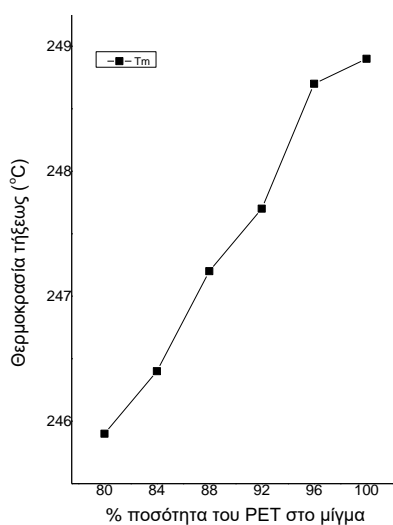
Μίγματα	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)
100-0	79.4	146.5	248.9
96-04	79.5	149.5	248.7
92-08	79.7	151.1	247.7
88-12	80	151.2	247.2
84-16	80.5	151.8	246.4
80-20	80.8	153.6	245.9



(α)

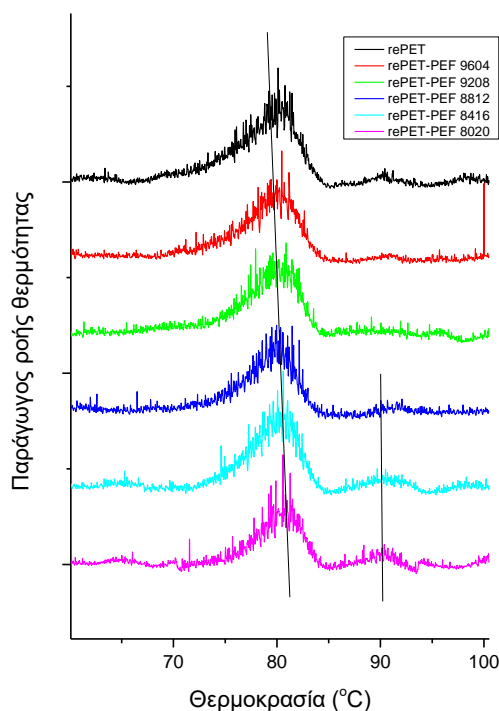


(β)



(γ)

Σχήμα 11.4α, Σχήμα 11.4β και Σχήμα 11.4γ Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξεως συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα, αντίστοιχα.



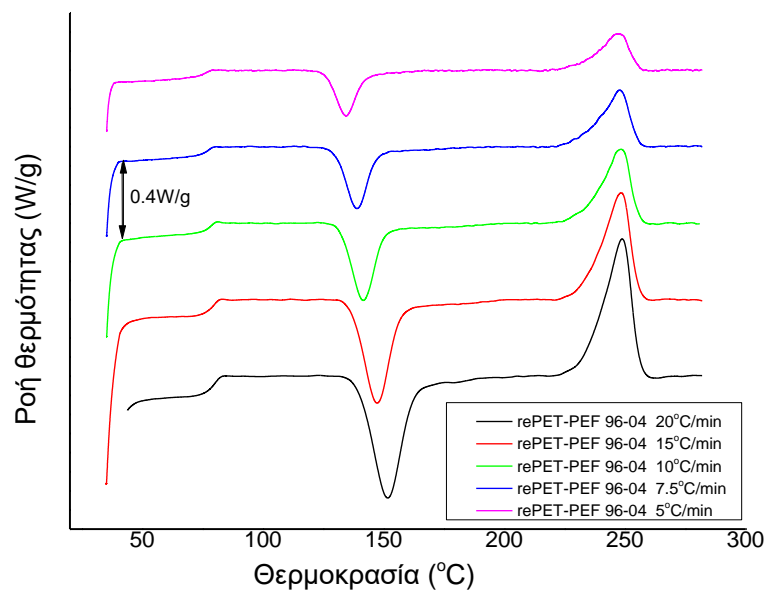
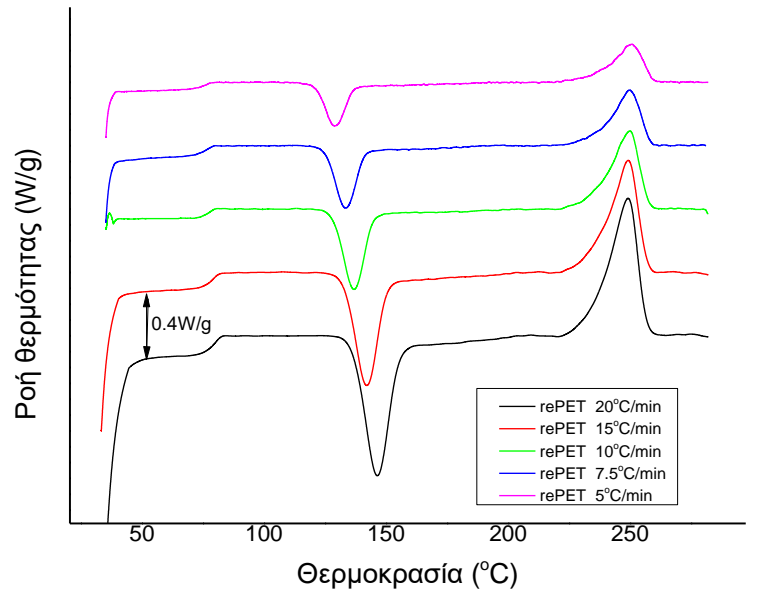
Σχήμα 11.5 Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα rePET-PEF (+rePET). Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

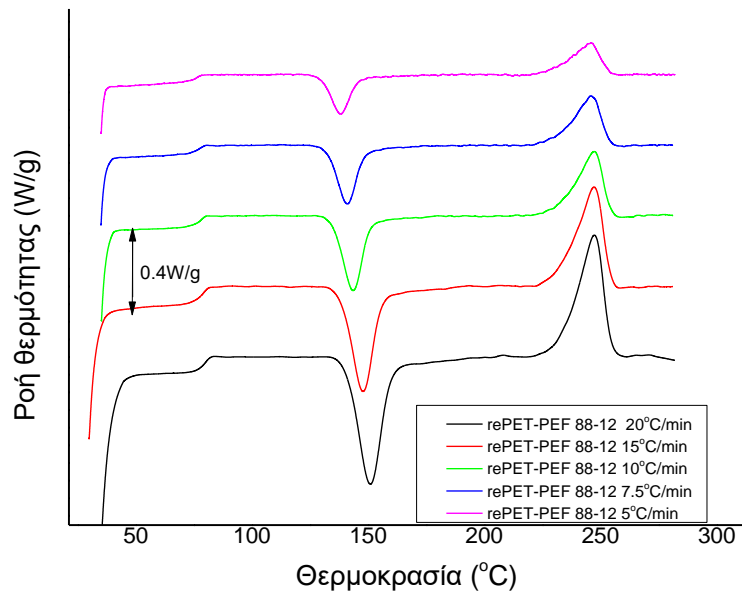
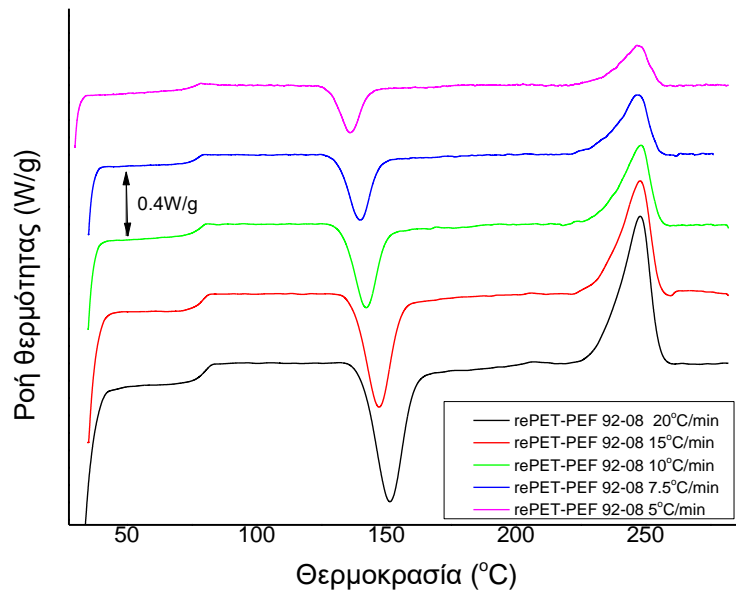
Τόσο από τη μεγέθυνση στα θερμογράμματα ροής θερμότητας στην περιοχή της μετάβασης υάλου, όσο και από τα θερμογράμματα της παραγωγού της ροής θερμότητας φαίνεται ότι με αύξηση της περιεκτικότητας πάνω από 12% σε PEF καθίσταται εμφανής η δεύτερη μετάβαση αυτή του PEF. Και επίσης φαίνεται και η μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου και των δύο συστατικών με τη σύσταση, δείχνοντας ότι τα συστατικά είναι μερικώς αναμίξιμα.

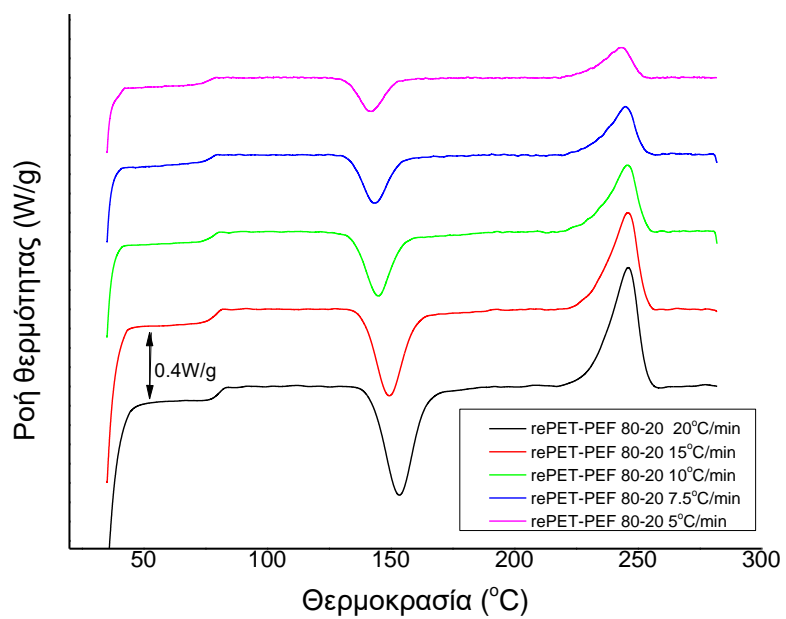
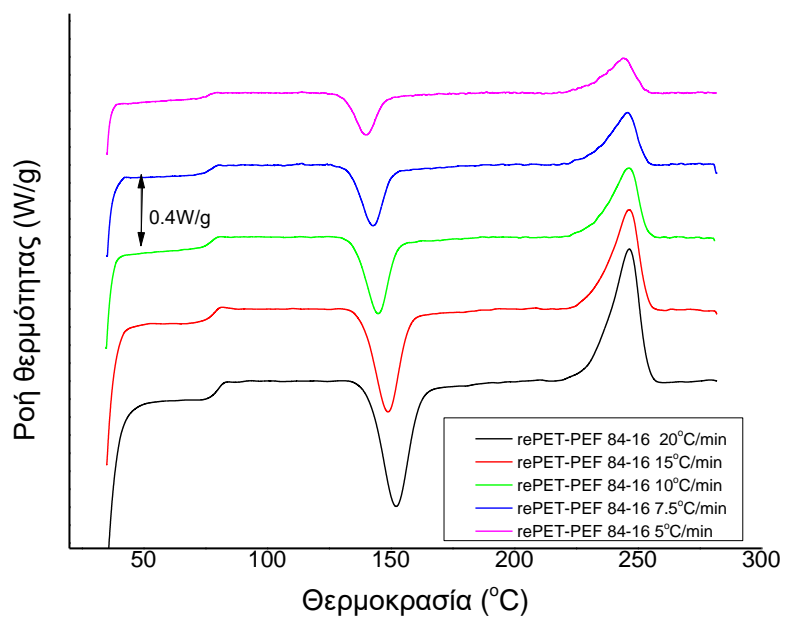
11.2.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στις θερμάνσεις των μιγμάτων από τη ύαλο

Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στη θέρμανση από την ύαλο στα διάφορα μίγματα και το rePET διεξήχθησαν 5 μετρήσεις με ρυθμούς 5, 7.5, 10, 15, 20°C/min. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 11.6 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 11.3 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου που προέκυψαν, στον Πίνακα 11.4 οι τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης και στον

Πίνακα 11.5 οι τιμές των θερμοκρασιών τήξης. Στο Σχήμα 11.7 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για όλα τα μίγματα.







Σχήμα 11.6 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την θέρμανση από την ύαλο για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 11.3 Τιμές θερμοκρασίας μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

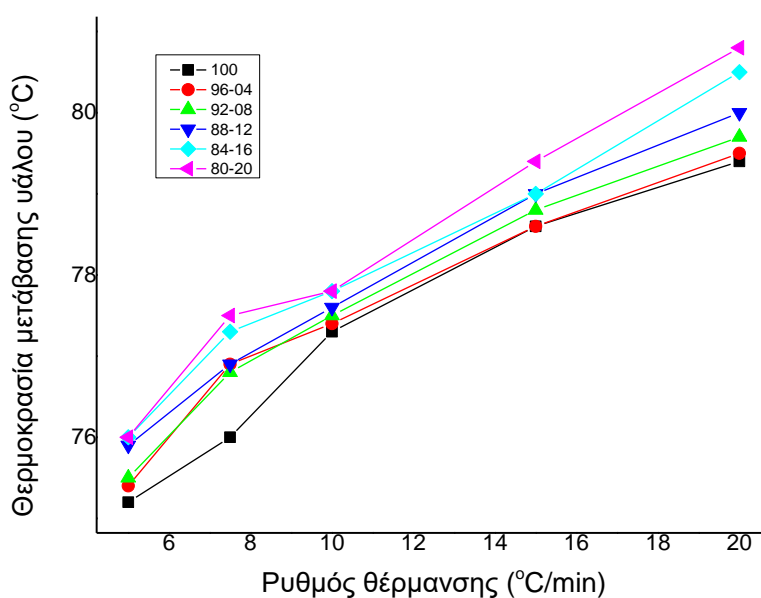
T _g	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20
20°C/min	79.4	79.5	79.7	80	80.5	80.8
15°C/min	78.6	78.6	78.8	79	79	79.4
10°C/min	77.3	77.4	77.5	77.6	77.8	77.8
7.5°C/min	76	76.6	76.8	76.9	77.3	77.5
5°C/min	75.2	75.4	75.5	75.9	76	76

Πίνακας 11.4 Τιμές θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

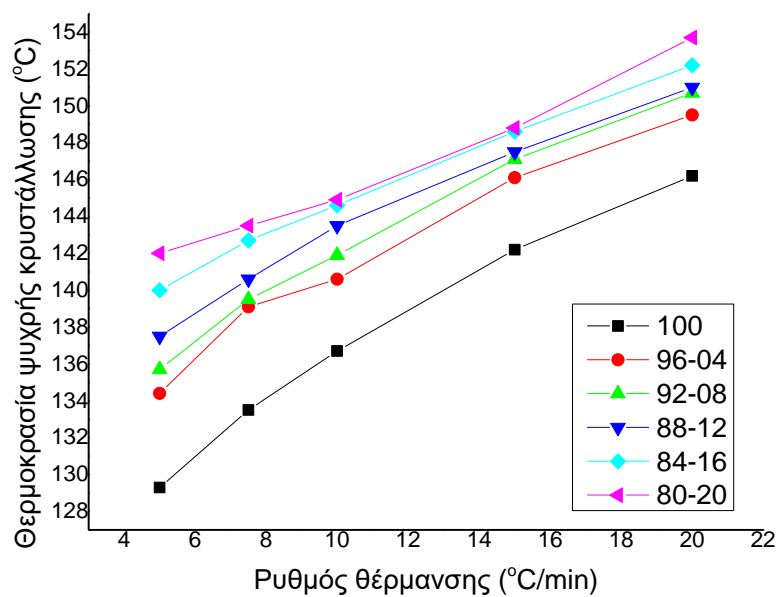
T _{cc}	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20
20°C/min	146.2	149.5	150.7	151	152.2	153.7
15°C/min	142.2	146.1	147.1	147.5	148.6	148.8
10°C/min	136.7	140.6	141.9	143.5	144.6	144.9
7.5°C/min	133.5	139.1	139.5	140.6	142.7	143.5
5°C/min	129.3	134.4	135.7	137.5	140	142

Πίνακας 11.5 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

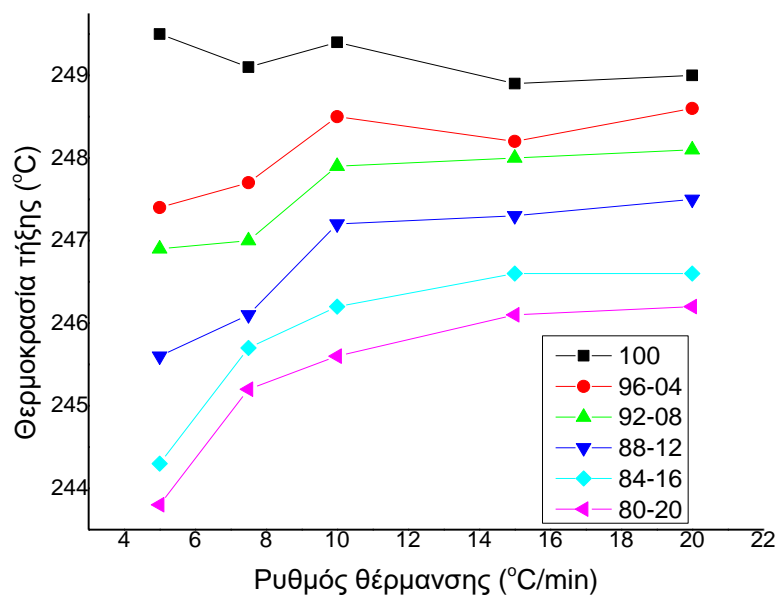
T _m	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20
20°C/min	249	248.6	248.1	247.5	246.6	246.2
15°C/min	248.9	248.2	248	247.3	246.6	246.1
10°C/min	249.4	248.5	247.9	247.2	246.2	245.6
7.5°C/min	249.1	247.7	247	246.1	245.7	245.2
5°C/min	249.5	247.4	246.9	245.6	244.3	243.8



Σχήμα 11.7α Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.



Σχήμα 11.7β Θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.



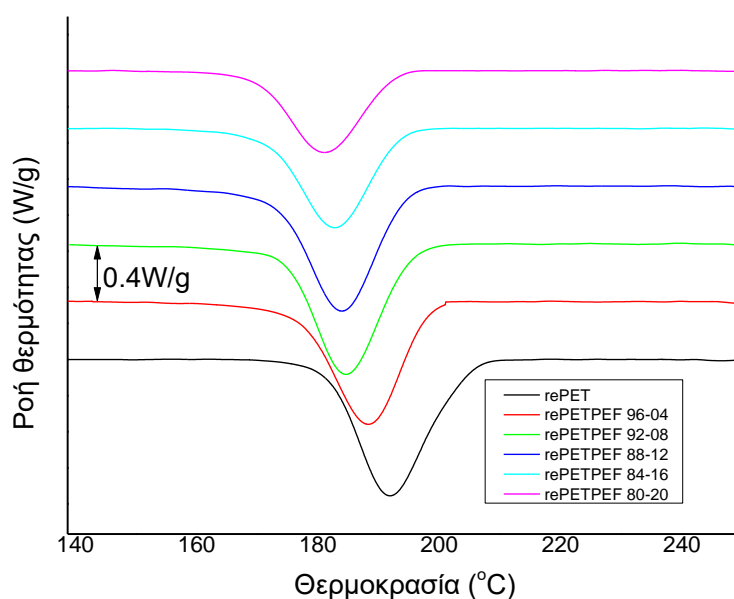
Σχήμα 11.7γ Θερμοκρασίες τήξης για τους 5 ρυθμούς θέρμανσης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου παρατηρείται πως σε όλα τα δείγματα μειώνεται με μείωση του ρυθμού θέρμανσης, κάτι αναμενόμενο καθώς ο μικρός ρυθμός δίνει χρόνο στο δείγμα να περάσει στην άλλη κατάσταση σε πιο χαμηλή θερμοκρασία. Ακόμη, φαίνεται πως για ίδιο ρυθμό θέρμανσης η θερμοκρασία μετάβασης υάλου αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του PEF στο μίγμα. Ίδια εικόνα παρατηρείται και για την θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Για τις θερμοκρασίες τήξης από την άλλη πλευρά είναι λίγο σύνθετο. Τα μίγματα εμφανίζουν την ίδια ακριβώς εικόνα, ενώ το δείγμα rePET με μείωση του ρυθμού εμφανίζει αύξηση στη θερμοκρασία τήξης.

11.3 Μελέτη της ψύξης των μιγμάτων από το τήγμα

11.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

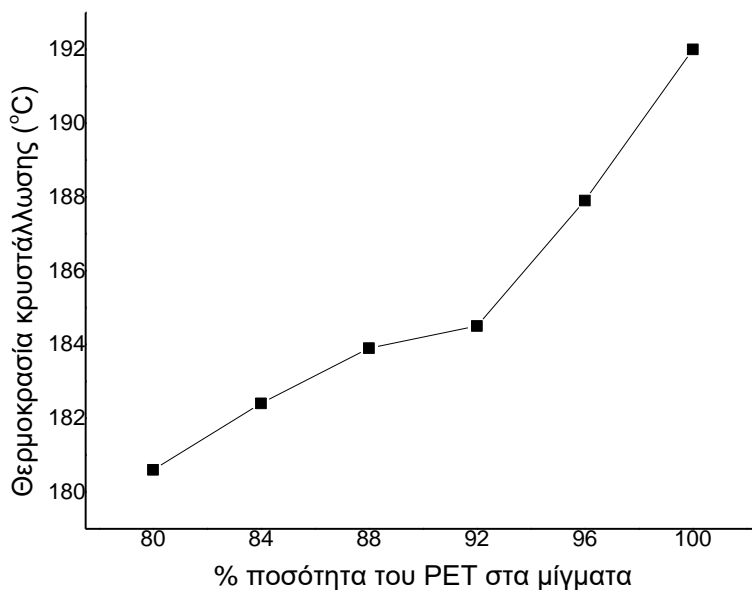
Στο Σχήμα 11.8 που ακολουθεί φαίνονται οι ψύξεις των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα με 20°C/min. Στον Πίνακα 11.6 που ακολουθεί υπάρχουν αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης που προέκυψαν και στο Σχήμα 11.9 φαίνεται διάγραμμα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα. Παρατηρείται μία κορυφή κρυστάλλωσης η οποία με μείωση της ποσότητας του rePET μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες και η ένταση της μειώνεται καθώς μόνο το PET κρυσταλλώνεται.



Σχήμα 11.8 Σαρώσεις ψύξης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα με 20°C/min (+rePET).

Πίνακα 11.6 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα (+rePET).

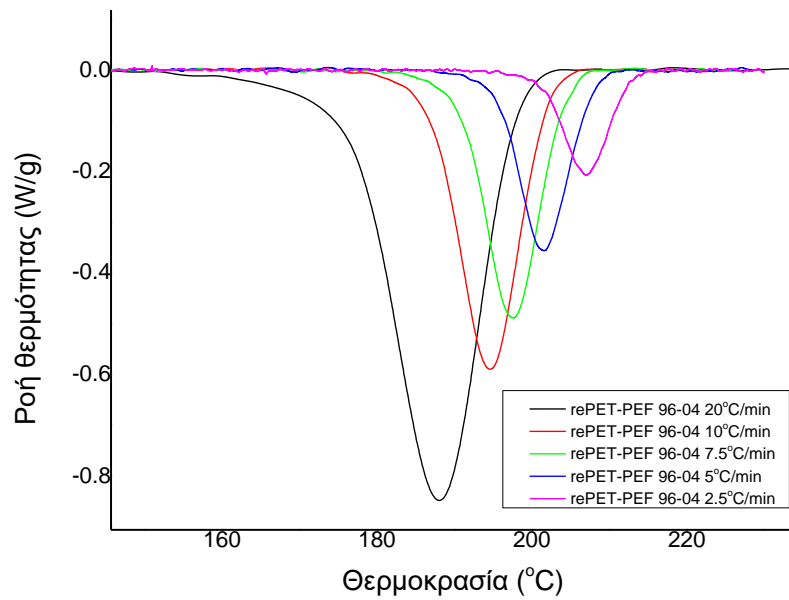
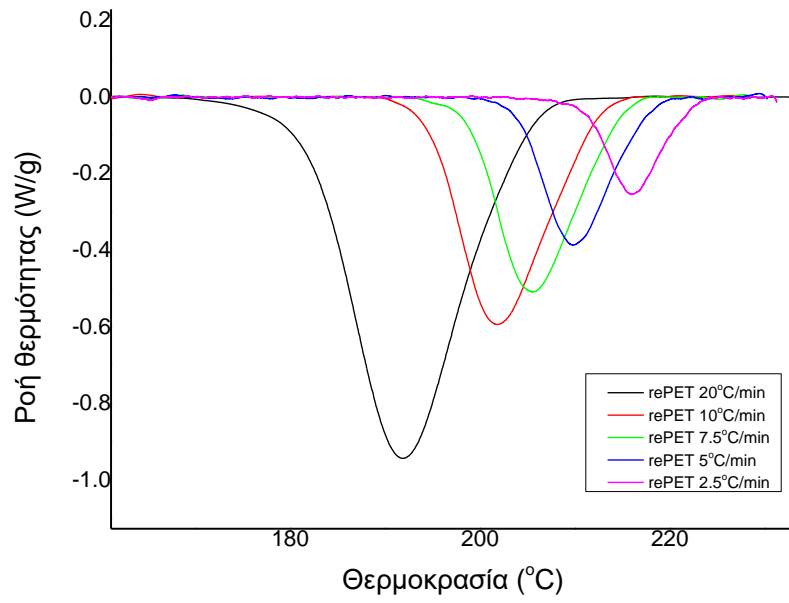
Μίγματα	T _c (°C)
100-0	192
96-04	187.9
92-08	184.5
88-12	183.9
84-16	182.4
80-20	180.6

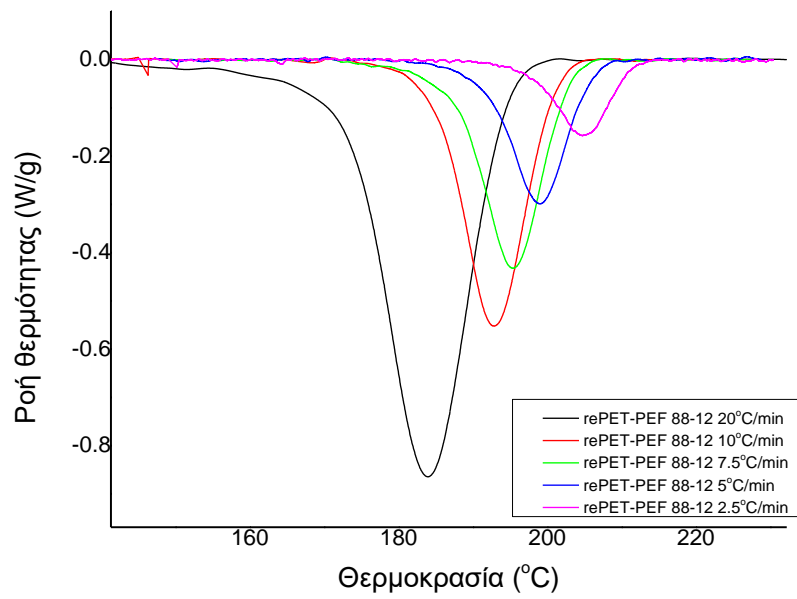
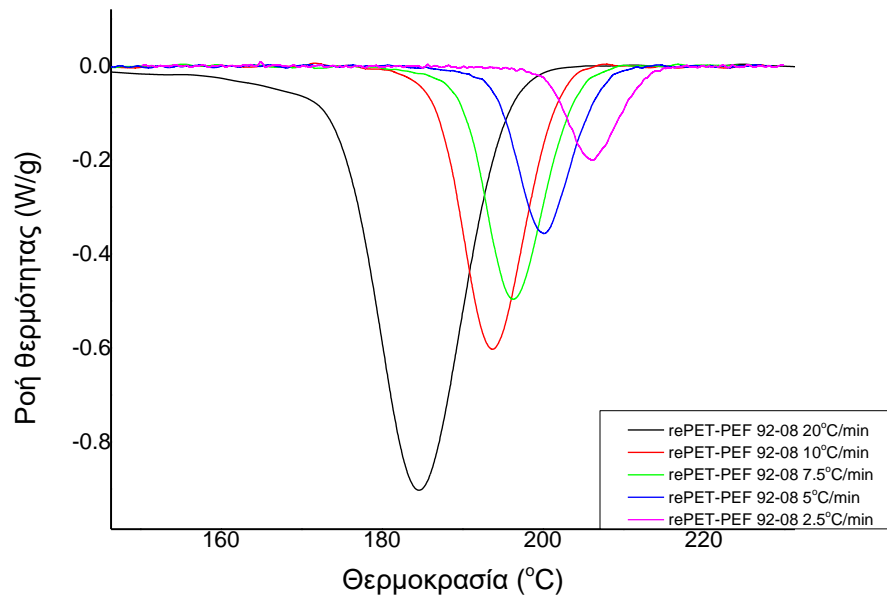


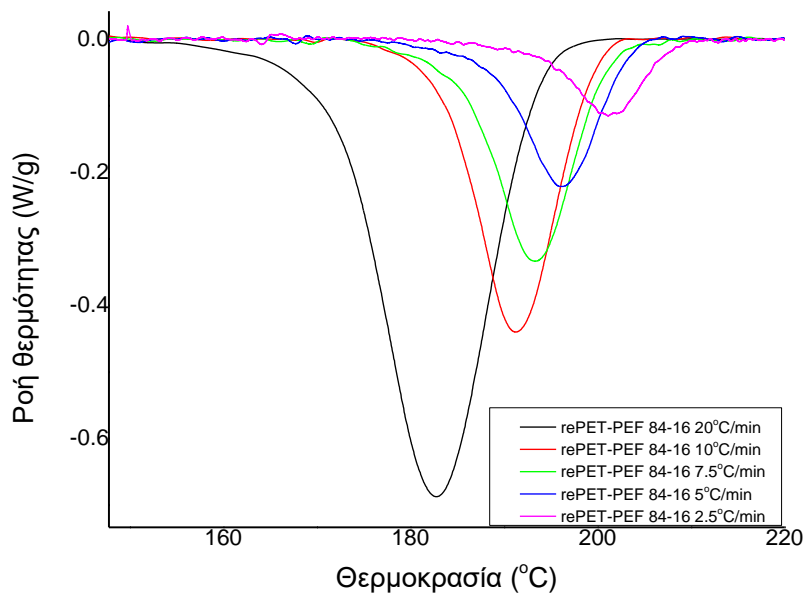
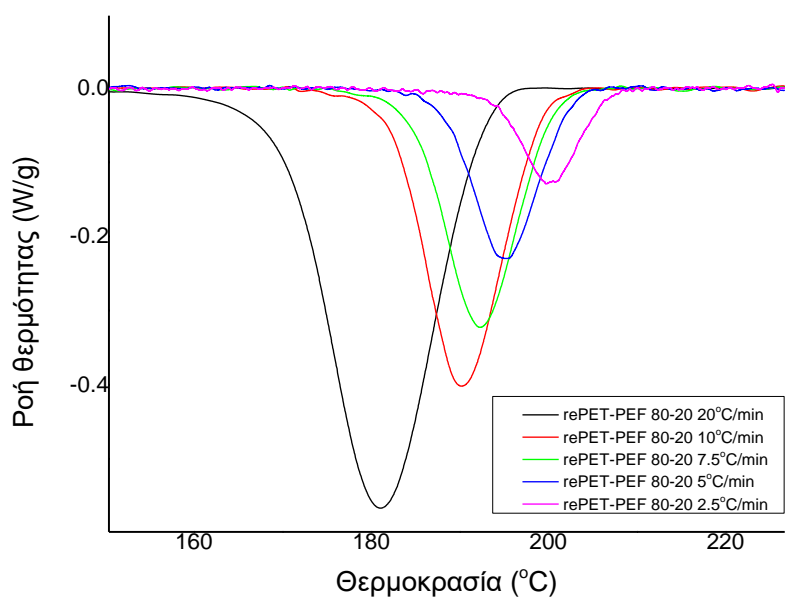
Σχήμα 11.9 Μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF από το τήγμα (+rePET) συναρτήσει της ποσότητας του rePET ανά μίγμα

11.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης από το τήγμα

Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στη ψύξη από το τήγμα στα διάφορα μίγματα και το rePET διεξήχθησαν 5 μετρήσεις με ρυθμούς 2.5, 5, 7.5, 10, 20°C/min. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 11.10 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 11.7 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης που προέκυψαν και στο Σχήμα 11.11 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για όλα τα δείγματα.



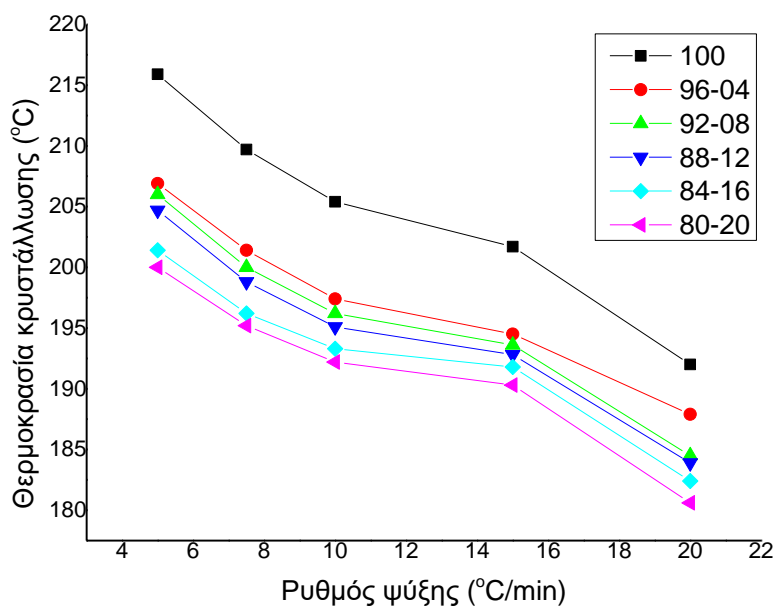




Σχήμα 11.10 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την ψύξη από το τήγμα για τους 5 ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 11.7 Τιμές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς ψύξης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET.

T _c	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20
20°C/min	192	187.9	184.5	183.9	182.4	180.6
10°C/min	201.7	194.5	193.6	192.8	191.8	190.3
7,5°C/min	205.4	197.4	196.2	195.1	193.3	192.2
5°C/min	209.7	201.4	200	198.8	196.2	195.2
2,5°C/min	215.9	206.9	206	204.7	201.4	200



Σχήμα 11.11 Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για τους 5 ρυθμούς ψύξης στα μίγματα rePET-PEF και το rePET συναρτήσει του ρυθμού ψύξης.

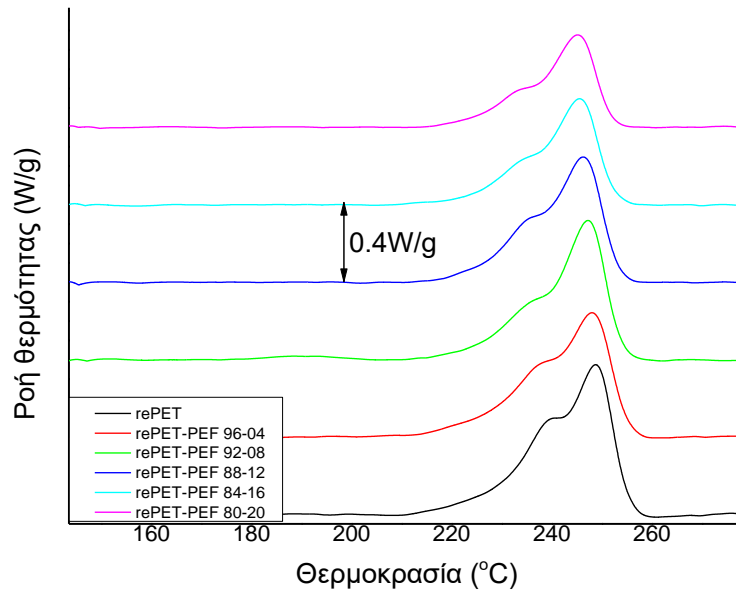
Με βάση τα διαγράμματα αυτά, παρατηρείται μία κορυφή κρυστάλλωσης για όλα τα δείγματα. Η κορυφή αυτή μετακινείται σε υψηλότερες τιμές με μείωση του ρυθμού. Ακόμη, για τον ίδιο ρυθμό παρατηρείται όπως και πριν, η τιμή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης να μειώνεται με αύξηση της ποσότητας του PEF στα μίγματα.

11.3.3 Μελέτη της θέρμανσης των μιγμάτων μετά την ψύξη από το τήγμα

11.3.3.1 Εξέταση των διαφόρων μιγμάτων συγκριτικά

Στο Σχήμα 11.12 που ακολουθεί φαίνονται οι θερμάνσεις με 20°C/min των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min. Στον Πίνακα 11.8 που ακολουθεί υπάρχουν αναλυτικά οι τιμές των θερμοκρασιών τήξεως που προέκυψαν και στο Σχήμα 11.13 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει της ποσότητας του rePET στο μίγμα. Με

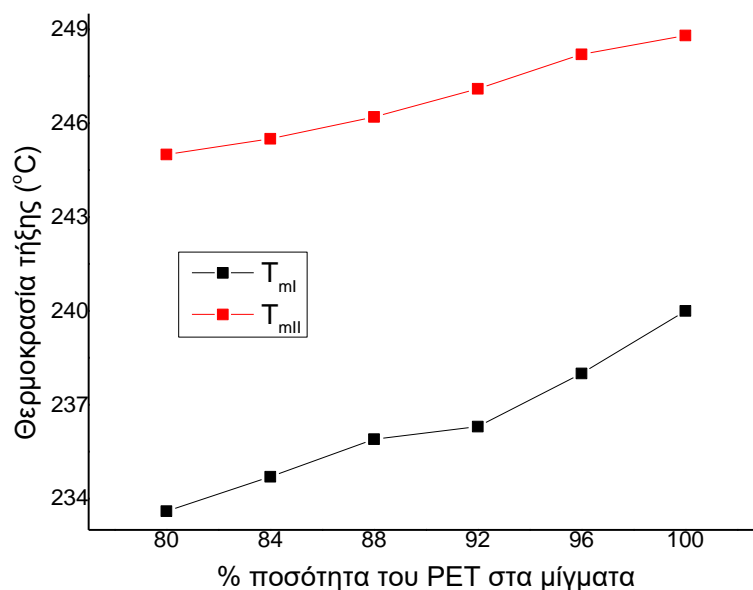
βάση αυτά παρατηρείται πως εμφανίζονται δύο κορυφές τήξης, μία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες T_{mI} , από 233.6 έως 240 °C και μία σε υψηλότερες T_{mII} , από 245 έως 248.8°C. Οι τιμές τόσο της πρώτης κορυφής όσο και της δεύτερης αυξάνονται με αύξηση της ποσότητας του PET.



Σχήμα 11.12 Τα θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Πίνακας 11.8 Τιμές θερμοκρασιών τήξεων για τα μίγματα rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Μίγματα	T_{mI} (°C)	T_{mII} (°C)
100-0	240	248.8
96-04	238	248.2
92-08	236.3	247.1
88-12	235.9	246.2
84-16	234.7	245.5
80-20	233.6	245

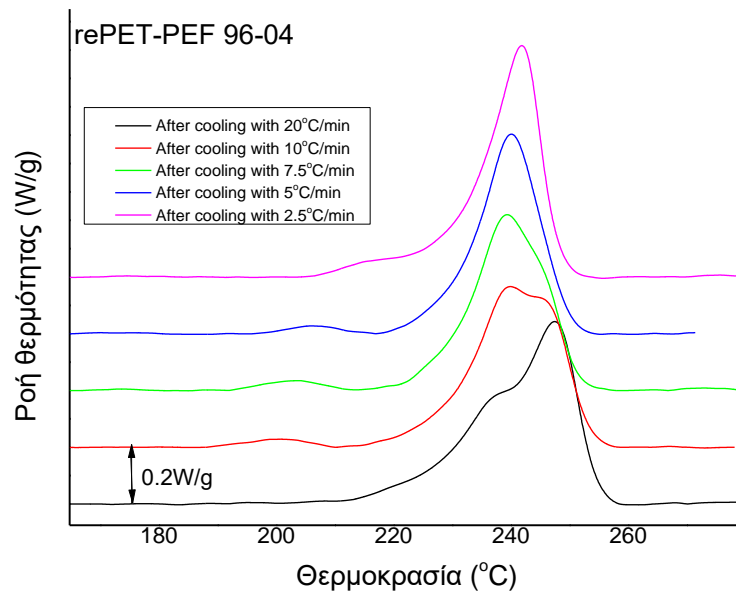
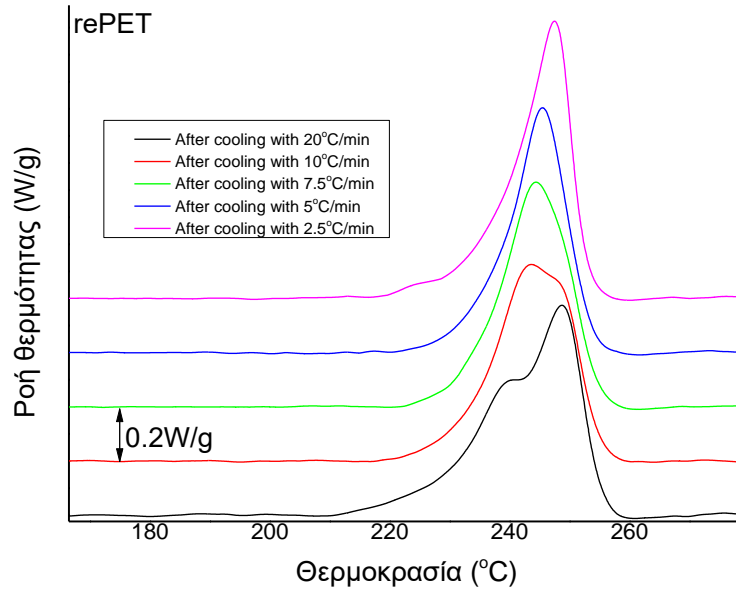


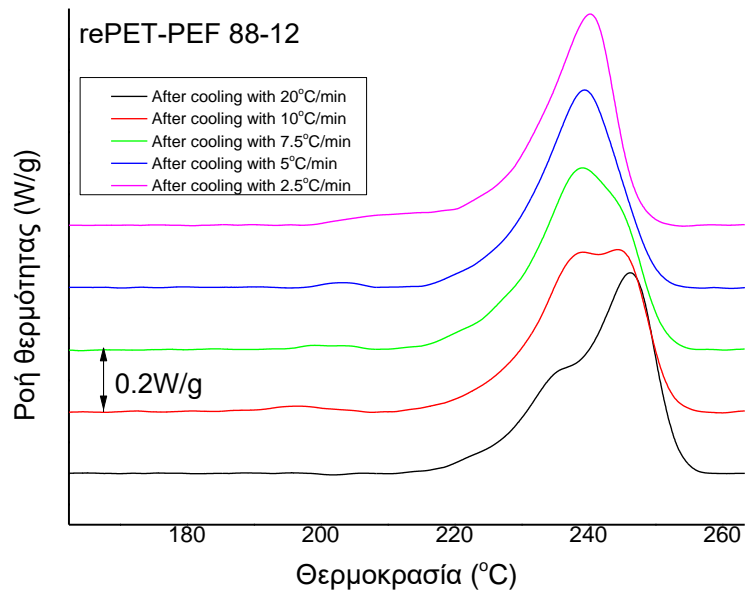
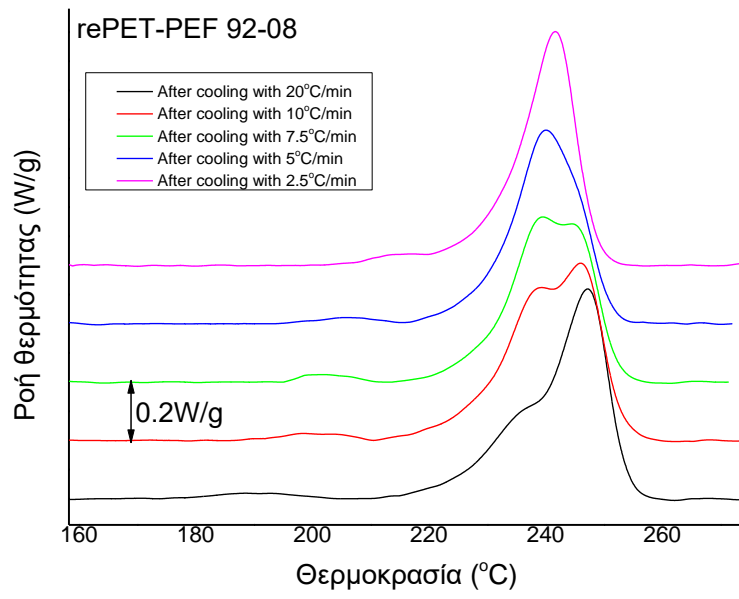
Σχήμα 11.13 Θερμοκρασίες τήξεων για τα μίγματα rePET-PEF και rePET για θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

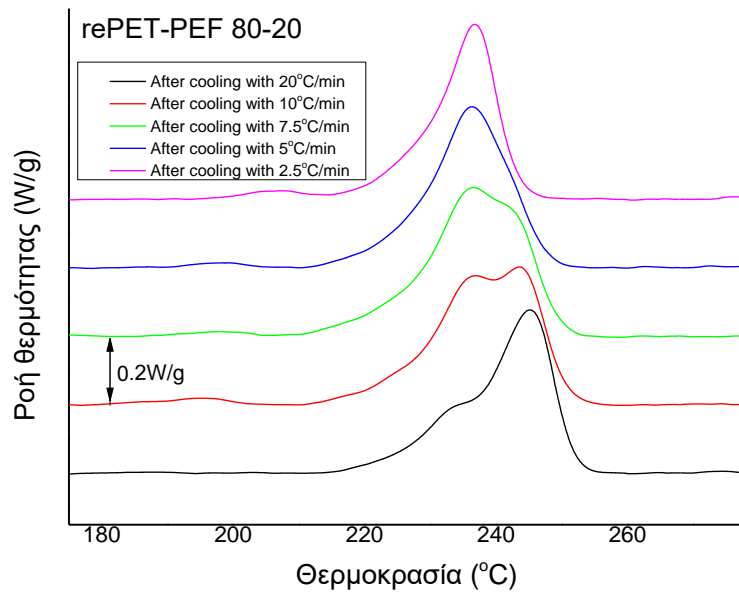
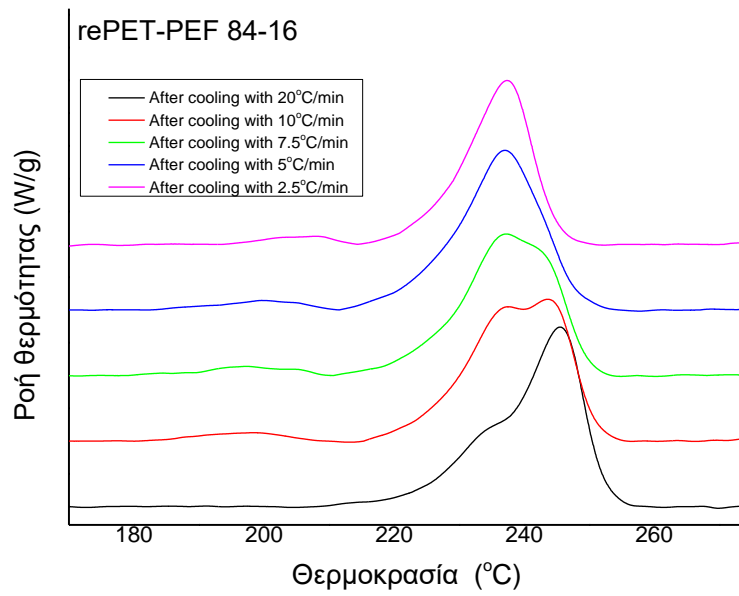
11.3.3.2 Μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στις θερμάνσεις με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα

Για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στη τήξη των μιγμάτων rePET-PEF και rePET διεξήχθησαν θερμάνσεις με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με ρυθμούς 2.5, 5, 7.5, 10, 20°C/min. Τα θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 11.14 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 11.9 αναφέρονται οι ακριβείς τιμές των θερμοκρασιών τήξης και στο Σχήμα 11.15 φαίνονται οι τιμές αυτές συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για όλα τα μίγματα. Στους γρήγορους ρυθμούς (10 και 20°C/min) εντοπίζεται μία κορυφή ψύξης για το rePET. Για τους πιο αργούς ρυθμούς 2.5 έως 7.5°C/min εντοπίζονται δύο κορυφές τήξης, μία σε χαμηλότερες και μία σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης αυξάνεται ενώ η υψηλότερη μειώνεται με μείωση του ρυθμού ψύξης. Ακόμη, παρατηρούμε πως για ίδιο ρυθμό θέρμανσης η θερμοκρασίες τήξης μειώνονται με αύξηση του ποσοστού του PEF στο μίγμα. Η διττή φύση της κορυφής τήξης του PET μπορεί να αποδοθεί στον πολυμορφισμό, δηλαδή στην ύπαρξη περισσότερων του ενός τύπου κρυστάλλων στη κρυσταλλική δομή του πολυμερούς υλικού και στο μηχανισμό αναδιοργάνωσης, δηλαδή στη διαδικασία τήξης – ανακρυστάλλωσης – επανήτηξης κατά τη διάρκεια των σαρώσεων θέρμανσης DSC. Με αργό ρυθμό ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να προκύπτουν σταθερές δομές και

δίνεται μικρότερο περιθώριο θερμοκρασιών για ανακρυστάλλωση, τελειοποίηση και τελική τήξη.



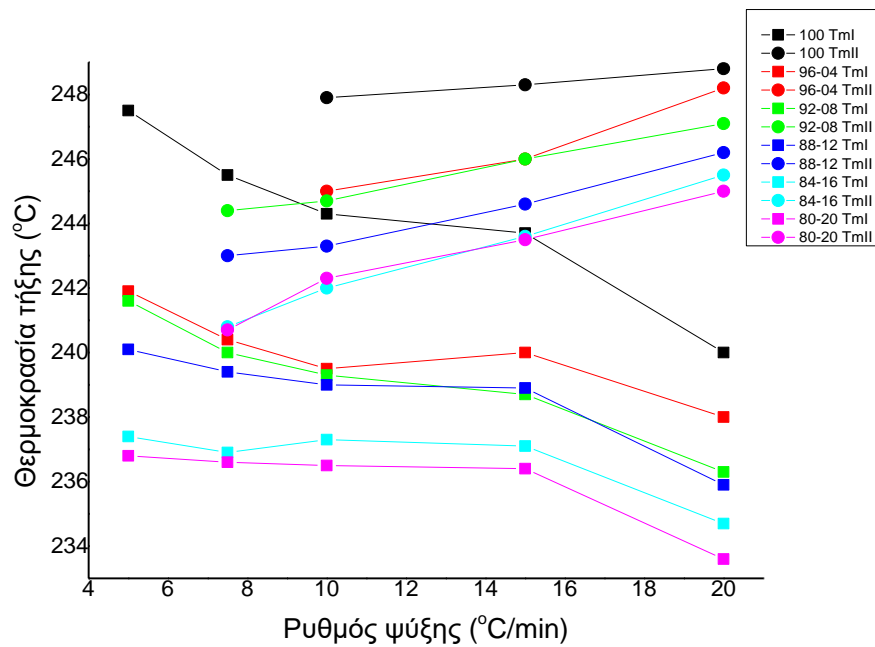




Σχήμα 11.14 Θερμογράμματα των διαφόρων μιγμάτων rePET-PEF και του rePET για την θέρμανση με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

Πίνακας 11.9 Τιμές θερμοκρασίας τήξης για τις θερμάνσεις των μνημάτων rePET-PEF και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα με 5 ρυθμούς ψύξης.

T _m	100	96-04	92-08	88-12	84-16	80-20						
20°C/min	240	248. 8	238	248. 2	236. 3	247. 1	235. 9	246. 2	234. 7	245. 5	233. 6	245
10°C/min	243. 7	248. 3	240	246	238. 7	246	238. 9	244. 6	237. 1	243. 6	236. 4	243. 5
7,5°C/min	244. 3	247. 9	239. 5	245	239. 3	244. 7	239	243. 3	237. 3	242	236. 5	242. 3
5°C/min	245. 5	-	240. 4	-	240	244. 4	239. 4	243	236. 9	240. 8	236. 6	240. 7
2,5°C/min	247. 5	-	241. 9	-	241. 6	-	240. 1	-	237. 4	-	236. 8	-



Σχήμα 11.15 Θερμοκρασίες τήξης για τις θερμάνσεις των μνημάτων rePET-PEF και rePET με 20°C/min μετά από ψύξη από το τήγμα συναρτήσει του ρυθμού ψύξης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε σε πρώτο στάδιο η δυνατότητα εφαρμογής της ανάμιξης ως διεργασία για την αξιοποίηση του ανακυκλωμένου πολυεστέρα PET.

Για την ανακύκλωση με δυναμική αναβάθμιση παρασκευάστηκαν νέα μίγματα του ανακυκλωμένου PET με βιώσιμα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους.

Παρασκευάστηκε μία σειρά μιγμάτων του rePET με το νέο πολυεστέρα PPV που προέρχεται από μονομερή από λιγνίνη και συγκεκριμένα το βανιλικό οξύ. Αλλά και η 1,3-προπανοδιόλη, το δεύτερο μονομερές για τη σύνθεση του PPV παράγεται με βιοτεχνολογικές διεργασίες.

Πριν την παρασκευή μιγμάτων με PET, το PPV μελετήθηκε αναλυτικά ως προς τη θερμική του συμπεριφορά, θερμικές μεταβάσεις, κρυστάλλωση και τήξη τόσο από το τήγμα όσο και από την άμορφα υαλώδη κατάσταση. Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε με συμβατικό DSC αλλά και με χρήση της νέας τεχνικής της θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης FSC.

Μετά από διεξοδική πειραματική μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης, με δεδομένη την ύπαρξη μεγάλου όγκου δεδομένων, έγινε αξιολόγηση ουσιαστικά της αξιοπιστίας (validation test) των διαφόρων μαθηματικών προτύπων και μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μαθηματική ανάλυση της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών. Βρέθηκαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα, όπως το γεγονός ότι ισχύει η εξίσωση του Ozawa, η οποία γενικά αμφισβητείται παρότι αποπειράται να συνδέσει δεδομένα από πειράματα κρυστάλλωσης κατά την ψύξη με την ισόθερμη διεργασία.

Επίσης, έγινε αναλυτικός υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα.

Πολύ ενδιαφέροντα στοιχεία προέκυψαν από τη μελέτη του φαινομένου της πολλαπλής τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση. Η χρήση της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης δείχνει πως η πραγματική θερμοκρασία των πρωτογενών κρυστάλλων που σχηματίζονται κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση, είναι λίγο μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης είναι κυρίαρχο στους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες, ειδικά όταν τα πολυμερή έχουν κρυσταλλωθεί σε χαμηλή θερμοκρασία.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μίγματα gePET-PPV. Τα μίγματα αυτά εμφανίζουν μία μετάβαση υάλου σε όλο το εύρος των συστάσεων με την τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου να μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση των μιγμάτων. Ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι δεν υπάρχει μεγάλη διεύρυνση της περιοχής των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου ακόμη στη σύσταση 50-50. Αυτό αποτελεί ένδειξη καλής αναμιξιμότητας των δύο πολυμερών. Έγινε μελέτη της δυναμικής κρυστάλλωσης των μιγμάτων, τόσο κατά την ψύξη από το τήγμα και κατά τη θέρμανση από το γυαλί με διαφορετικούς ρυθμούς.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν επίσης μίγματα ανακυκλωμένου PET-PEF. Με δεδομένες τις πολύ καλές ιδιότητες του PEF που θεωρείται ο βιοβασιζόμενος ανταγωνιστής του PET στην αγορά πολυεστέρων, τα μίγματα των δύο πολυμερών έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μελετήθηκαν μίγματα αυτού του τύπου με μικρές περιεκτικότητες σε PEF τα οποία έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να μπουν σε βιομηχανική παραγωγή. Βρέθηκε ότι τα άμορφα μίγματα εμφανίζουν δύο μεταβάσεις υάλου αλλά οι τιμές των θερμοκρασιών τους συγκλίνουν και εξαρτώνται από τη σύσταση. Άρα πρόκειται για μερικώς αναμίξιμα πολυμερή. Μελετήθηκε η κρυστάλλωση των μιγμάτων αυτών υπό δυναμικές συνθήκες, δηλαδή κατά την ψύξη από το τήγμα και κατά τη θέρμανση από το γυαλί.

Σε επόμενη φάση θα μπορούσε να μελετηθεί η κρυστάλλωση του PPV αλλά και των μιγμάτων με εκτενή χρήση άλλων μεθόδων χαρακτηρισμού όπως η περιθλασιμετρία ακτίνων X. Όμως θα είχε ακόμη μεγαλύτερο ενδιαφέρον η κλιμάκωση και η παραγωγή των μιγμάτων σε μεγαλύτερες ποσότητες. Αυτό θα επέτρεπε τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων όπως και των ιδιοτήτων φραγής έναντι αερίων. Επίσης προτείνεται για μελλοντική έρευνα η παρασκευή και μελέτη των μιγμάτων πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) PPT με PPV, όπως και η παρασκευή και μελέτη μιγμάτων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) με πολυ(βανιλικό αιθυλενεστέρα) (μίγματα PET-PEV).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mülhaupt R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. *Macromol Chem Phys*. 2013 Jan 25;214.
2. Marshall A, Jiang B, Gauvin RM, Thomas CM. 2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis. *Molecules*. 2022 Jan;27(13):4071.
3. Storz H. Bio-based plastics: status, challenges and trends. *Landbauforsch Volkenrode*. 2014 Jan 1;63:321–32.
4. Nguyen H, Qi P, Rostagno M, Feteha A, Miller S. The quest for high glass transition temperature bioplastics. *J Mater Chem A*. 2018 Apr 4;6.
5. Suhaimi NAS, Muhamad F, Abd Razak NA, Zeimaran E. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications. *Polym Eng Sci*. 2022;62(8):2355–75.
6. Archana A, Moses V, Sagar S, Shivraj V, Chetan S. A Review on Processing of Waste PET (Polyethylene Terephthalate) Plastics. 2015 Jan 1;1:1–13.
7. Vilela C, Sousa AF, Fonseca AC, Serra AC, Coelho JFJ, Freire CSR, et al. The quest for sustainable polyesters – insights into the future. *Polym Chem*. 2014 Apr 1;5(9):3119–41.
8. Sousa AF, Fonseca AC, Serra AC, Freire CSR, Silvestre AJD, Coelho JFJ. New unsaturated copolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and their crosslinked derivatives. *Polym Chem*. 2016 Jan 26;7(5):1049–58.
9. Schneiderman D, Hillmyer M. 50th Anniversary Perspective : There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules*. 2017 May 1;50.
10. Blum C, Bunke D, Hungsberg M, Roelofs E, Joas A, Joas R, et al. The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development. *Sustain Chem Pharm*. 2017 Jun 1;5:94–104.
11. Anastas P, Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev*. 2009 Dec 14;39(1):301–12.
12. Ivanković A, Dronjić A, Martinović Bevanda A, Talić S. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *Int J Sustain Green Energy*. 2017 Jul 26;6:39–48.
13. Dubé M, Salehpour S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromol React Eng*. 2014 Jan 1;8.
14. Lenoir D, Schramm KW, Lalah JO. Green Chemistry: Some important forerunners and current issues. *Sustain Chem Pharm*. 2020 Dec 1;18:100313.
15. Centi G, Perathoner S. From Green to Sustainable Industrial Chemistry. In: *Sustainable Industrial Chemistry* [Internet]. John Wiley & Sons, Ltd; 2009 [cited 2024 May 26]. p. 1–72. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527629114.ch1>

16. Fagnani DE, Tami JL, Copley G, Clemons MN, Getzler YDYL, McNeil AJ. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Redefining Sustainable Polymers. *ACS Macro Lett.* 2021 Jan 19;10(1):41–53.
17. Bakshi BR. The path to a sustainable chemical industry: progress and problems. *Curr Opin Chem Eng.* 2011 Oct 1;1(1):64–8.
18. Ζουμπούλης Α, Ζουμπουλις Α, Πελέκα Ε, Peleka Ε, Τριανταφυλλίδης Κ, Triantafyllidis Κ. Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη [Internet]. 2016 [cited 2024 May 28]. Available from: <http://repository.kallipos.gr/handle/11419/2320>
19. Ganesh KN, Zhang D, Miller SJ, Rossen K, Chirik PJ, Kozlowski MC, et al. Green Chemistry: A Framework for a Sustainable Future. *Organometallics.* 2021 Jun 28;40(12):1801–5.
20. Sideridou I. ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-Γ. Καραγιαννίδη, Ειρ. Σιδερίδου, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Σελ.515, Θεσσαλονίκη 2006. 2006.
21. Αχιλιάς Δ, Achilias D. Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις [Internet]. 2016 [cited 2024 May 26]. Available from: <http://repository.kallipos.gr/handle/11419/1359>
22. Loos K, Zhang R, Pereira I, Agostinho B, Hu H, Maniar D, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Front Chem.* 2020 Jul 31;8:585.
23. Siddiqui MN, Redhwi HH, Al-Arfaj AA, Achilias DS. Chemical Recycling of PET in the Presence of the Bio-Based Polymers, PLA, PHB and PEF: A Review. *Sustainability.* 2021 Jan;13(19):10528.
24. Sheldon RA, Brady D. Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future. *ChemSusChem.* 2022;15(9):e202102628.
25. Ramesh P, Vinodh S. State of art review on Life Cycle Assessment of polymers. *Int J Sustain Eng.* 2020 Aug 17;13:1–12.
26. Thiounn T, Smith R. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *J Polym Sci.* 2020 Apr 1;58.
27. Feghali E, Tauk L, Ortiz P, Vanbroekhoven K, Eevers W. Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters. *Polym Degrad Stab.* 2020 Sep 1;179:109241.
28. Höhnemann T, Steinmann M, Schindler S, Hoss M, König S, Ota A, et al. Poly(Ethylene Furanoate) along Its Life-Cycle from a Polycondensation Approach to High-Performance Yarn and Its Recyclate. *Materials.* 2021 Jan;14(4):1044.
29. Χριστακόπουλος Π, Christakopoulos P, Τόπακας Ε, Topakas Ε. Biotechnology Biofuels [Internet]. 2016 [cited 2024 May 26]. Available from: <http://repository.kallipos.gr/handle/11419/1721>
30. Wang Z, Ganewatta MS, Tang C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. *Prog Polym Sci.* 2020 Feb 1;101:101197.
31. Thomas, Sabu; Grohens, Yves; Jyotishkumar P. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces.* John Wiley & Sons; 2015. 971 p.

32. Qin Y. Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials. In 2016. p. 55–70.
33. Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer*. 2003 Apr 1;44:2799–806.
34. Σιδερίδου-Καραγιαννίδου Ε. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-Γ. Καραγιαννίδη, Ειρ. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιά, Δ. Μπικιάρη. Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2009
35. Solarte Toro J, Rueda-Duran C, Ortiz-Sánchez M, Cardona CA. A comprehensive review on the economic assessment of biorefineries: The first step towards sustainable biomass conversion. *Bioresour Technol Rep*. 2021 Sep 1;15:100776.
36. de Jong E, Jungmeier G. Chapter 1 - Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. In: Pandey A, Höfer R, Taherzadeh M, Nampoothiri KM, Larroche C, editors. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology* [Internet]. Amsterdam: Elsevier; 2015 [cited 2024 May 26]. p. 3–33. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044463453500001X>
37. Talan A, Pokhrel S, Tyagi RD, Drogui P. Biorefinery strategies for microbial bioplastics production: Sustainable pathway towards Circular Bioeconomy. *Bioresour Technol Rep*. 2022 Feb 1;17:100875.
38. Leong HY, Chang CK, Khoo KS, Chew KW, Chia SR, Lim JW, et al. Waste biorefinery towards a sustainable circular bioeconomy: a solution to global issues. *Biotechnol Biofuels*. 2021 Apr 7;14(1):87.
39. Nizami DrAS, Rehan M, Waqas M, Naqvi M, Ouda O, Shahzad K, et al. Waste Biorefineries: Enabling Circular Economies in Developing Countries. *Bioresour Technol*. 2017 Oct 1;241:1101–17.
40. Liu Y, Lyu Y, Tian J, Zhao J, Ye N, Zhang Y, et al. Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021 Apr 1;139:110716.
41. Alibardi L, Astrup TF, Asunis F, Clarke WP, De Gioannis G, Dessì P, et al. Organic waste biorefineries: Looking towards implementation. *Waste Manag*. 2020 Aug 1;114:274–86.
42. Katakojwala R, Mohan SV. A critical view on the environmental sustainability of biorefinery systems. *Curr Opin Green Sustain Chem*. 2021 Feb 1;27:100392.
43. Pouloupoulou N, Kasmi N, Siampani M, Terzopoulou ZN, Bikiaris DN, Achilias DS, et al. Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(alkylene furanoate)/Poly(alkylene terephthalate) (PAF/PAT) Blends. *Polymers*. 2019 Mar 23;11(3):556.
44. Fuller CS, Erickson CL. An X-Ray Study of Some Linear Polyesters. *J Am Chem Soc*. 1937 Feb 1;59(2):344–51.
45. Billingham N. Spectroscopy of Polymers. *Polym Degrad Stab - POLYM DEGRAD STABIL*. 2001 Dec 31;73:567–9.
46. Sheldon RA. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chem*. 2014 Feb 25;16(3):950–63.

47. Fei X, Wang J, Zhu J, Wang X, Liu X. Biobased Poly(ethylene 2,5-furanoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry. *ACS Sustain Chem Eng*. 2020 Jun 15;8(23):8471–85.
48. Sarda P, Hanan J, Lawrence J, Allahkarami M. Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities. *J Polym Sci*. 2021 Nov 5;60.
49. Al-Sabagh A, Yehia FZ, Eshaq G, Rabie A, ElMetwally AE. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egypt J Pet*. 2015 Apr 16;54.
50. Sinha V, Patel M, Patel J. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ*. 2010 Mar 1;18:8–25.
51. Zhang Q, Song M, Xu Y, Wang W, Wang Z, Zhang L. Bio-based polyesters: Recent progress and prospects. *Prog Polym Sci*. 2021 Sep 1;120:101430.
52. Chebbi Y, Kasmi N, Majdoub M, Papageorgiou GZ, Achilias DS, Bikiaris DN. Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Furanoate) Biobased Polyester, III: Extended Study on Effect of Catalyst Type on Molecular Weight Increase. *Polymers*. 2019 Mar 6;11(3):438.
53. Maini L, Gigli M, Gazzano M, Lotti N, Bikiaris DN, Papageorgiou GZ. Structural Investigation of Poly(ethylene furanoate) Polymorphs. *Polymers*. 2018 Mar 9;10(3):296.
54. Gabirondo E, Meléndez Rodríguez B, Arnal C, Lagaron JM, Martínez de Ilarduya A, Sardon H, et al. Organocatalyzed Closed-Loop Chemical Recycling of Thermo-Compressed Films of Poly(ethylene furanoate). *Polym Chem*. 2021 Jan 13;
55. Fei X, Wang J, Zhang X, Jia Z, Jiang Y, Liu X. Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA). *Polymers*. 2022 Feb 6;14:625.
56. Knoop R, Vogelzang W, Haveren J, Van Es D. High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); Critical aspects in synthesis and mechanical property determination. *J Polym Sci Polym Chem*. 2013 Oct 1;51:4191–9.
57. Morales-Huerta JC, Martínez de Ilarduya A, Muñoz-Guerra S. Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by Ring Opening Polymerization. *Polymer*. 2016 Feb 1;87.
58. Totaro G, Sisti L, Marchese P, Colonna M, Romano A, Gioia C, et al. Current Advances in the Sustainable Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid. *ChemSusChem*. 2022;15(13):e202200501.
59. Terzopoulou Z, Karakatsianopoulou E, Kasmi N, Majdoub M, Papageorgiou G, Bikiaris D. Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017 May 1;126.
60. Terzopoulou Z, Papadopoulos L, Zamboulis A, Papageorgiou DG, Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review. *Polymers*. 2020 Dec 26;12(6):1209.
61. Lalanne L, Nyanhongo GS, Guebitz GM, Pellis A. Biotechnological production and high potential of furan-based renewable monomers and polymers. *Biotechnol Adv*. 2021 May 1;48:107707.

62. Wang J, Liu X, Zhu J. From furan to high quality bio-based poly(ethylene furandicarboxylate) (PEF). *Chin J Polym Sci.* 2018 Jan 19;36.
63. Rosenboom JG, Hohl D, Fleckenstein P, Storti G, Morbidelli M. Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers. *Nat Commun.* 2018 Jul 24;9.
64. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Terzopoulou Z, Bikiaris DN. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur Polym J.* 2016 Oct 1;83:202–29.
65. Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog Polym Sci.* 2014 Jul 1;39(7):1266–90.
66. Xanthopoulou E, Klonos PA, Zamboulis A, Terzopoulou Z, Kyritsis A, Pissis P, et al. Molecular mobility investigation of the biobased Poly(ethylene vanillate) and Poly(propylene vanillate). *Polymer.* 2021 Oct 26;233:124197.
67. Xanthopoulou E, Terzopoulou Z, Zamboulis A, Papadopoulos L, Tsongas K, Tzetzis D, et al. Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester. *ACS Sustain Chem Eng.* 2021 Jan 25;9(3):1383–97.
68. Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustain Chem Eng.* 2016 Jan 4;4(1):35–46.
69. Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. *Eur Polym J.* 2015 Jul 1;68:488–502.
70. Gioia C, Banella M, Marchese P, Vannini M, Colonna M, Celli A. Advances in the synthesis of bio-based aromatic polyesters: Novel copolymers derived from vanillic acid and ϵ -caprolactone. *Polym Chem.* 2016 Sep 14;7.
71. Zamboulis A, Papadopoulos L, Terzopoulou Z, Bikiaris DN, Patsiaoura D, Chrissafis K, et al. Synthesis, Thermal Properties and Decomposition Mechanism of Poly(Ethylene Vanillate) Polyester. *Polymers.* 2019 Oct;11(10):1672.
72. Xanthopoulou E, Zamboulis A, Terzopoulou Z, Bikiaris DN, Kourtidou D, Tarani E, et al. Towards novel lignin-based aromatic polyesters: In-depth study of the thermal degradation and crystallization of poly(propylene vanillate). *Thermochim Acta.* 2022 Mar 1;709:179145.
73. Mialon L, Vanderhenst R, Pemba AG, Miller SA. Polyalkylenehydroxybenzoates (PAHBs): biorenewable aromatic/aliphatic polyesters from lignin. *Macromol Rapid Commun.* 2011 Sep 1;32(17):1386–92.
74. Payal RS, Sommer JU. Crystallization of polymers under the influence of an external force field. *Polymers.* 2021;13(13):1–15.
75. Müller AJ, Michell RM, Lorenzo AT. Isothermal crystallization kinetics of polymers. *Polym Morphol Princ Charact Process.* 2016;181–203.
76. D'Amico DA, Cyrus VP, Manfredi LB. Non-isothermal crystallization kinetics from the melt of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and modified clays. *Thermochim Acta.* 2014;594:80–8.

77. Scheirs J, Long TE. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. John Wiley and Sons. 2003. 0–471 p.
78. Furushima Y, Schick C, Toda A. Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry. *Polym Cryst*. 2018;1(2):1–10.
79. Andjelic S, Scogna RC. Polymer crystallization rate challenges: The art of chemistry and processing. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(38):1–15.
80. Kelly CA, Jenkins MJ. Modeling the crystallization kinetics of polymers displaying high levels of secondary crystallization. *Polym J*. 2022;54(3):249–57.
81. Spherulite (polymer physics). In: Wikipedia [Internet]. 2022 [cited 2024 May 30]. Available from: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Spherulite_\(polymer_physics\)&oldid=1075743161](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Spherulite_(polymer_physics)&oldid=1075743161)
82. Di Lorenzo ML, Silvestre C. Non-isothermal crystallization of polymers. Vol. 24, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 1999. 917–950 p.
83. 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.
84. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P. *Thermal Analysis of Plastics*. Publishers H, editor. 2004.
85. Hegde RR, Spruiell JE, Bhat GS. Different crystallization mechanisms in polypropylene-nanoclay nanocomposite with different weight percentage of nanoclay additives. *J Mater Res*. 2012;27(10):1360–71.
86. Αχιλιάς Δ. Κεφάλαιο 7 – Μεταπτώσεις πολυμερών. 2015. 1–26 p.
87. Apiwanthanakorn N, Supaphol P, Nithitanakul M. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). *Polym Test*. 2004 Oct 1;23(7):817–26.
88. Shen QD. 3 - Preparation, Structure and Properties of Fluorine-containing Polymers. In: Dang ZM, editor. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage* [Internet]. William Andrew Publishing; 2018 [cited 2024 May 27]. p. 59–102. (Plastics Design Library). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128132159000038>
89. Din S, Hughes H, O'Reilly N, Fox (née Cathcart) H, O'Ceallaigh T, Ndzie E, et al. An Investigating into the Stability, Crystallization Kinetics and Heating Rate Dependent Crystallisation of Amorphous Posaconazole. *Cryst Growth Des*. 2020 Jul 6;XXXX.
90. 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):8219–29.
91. Taib RM, Yin TC. Determination of the equilibrium melting temperature of polylactic acid/ethylene acrylate copolymer blends. *Mater Today Proc*. 2019;17:1112–6.
92. Huang JW, Kang CC, Chen TH. Isothermal crystallization of poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)/silica nanocomposites. *Polym J*. 2005;37(8):550–9.

93. Papageorgiou GZ, Guigo N, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Exarhopoulos S, Sbirrazzuoli N, et al. On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated scanning calorimetry. *Eur Polym J*. 2015;68:115–27.
94. Tsanaktsis V, Bikiaris DN, Guigo N, Exarhopoulos S, Papageorgiou DG, Sbirrazzuoli N, et al. Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid. *RSC Adv*. 2015;5(91):74592–604.
95. Papageorgiou D, Papageorgiou G, Bikiaris D, Chrissafis K. Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β -nucleating agents. *Eur Polym J*. 2013 Jun 1;49:1577–90.
96. Hoffman JD, Weeks JJ. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J Res Natl Bur Stand Sect Phys Chem*. 1962 Jan;66A(1):13.
97. Guigo N, Forestier E, Sbirrazzuoli N. Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. In: Di Lorenzo ML, Androsch R, editors. *Thermal Properties of Bio-based Polymers* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2019 [cited 2024 May 27]. p. 189–217. Available from: https://doi.org/10.1007/12_2019_51
98. Furushima Y, Schick C, Toda A. Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry. *Polym Cryst*. 2018 Aug 7;1:e10005.
99. Achilias DS, Papageorgiou GZ, Karayannidis GP. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2004;42(20):3775–96.
100. Ong M, Chow W. Kinetics of crystallization for polypropylene/polyethylene/halloysite nanotube nanocomposites. *J Thermoplast Compos Mater*. 2018 Oct 30;33:089270571880795.
101. Vyazovkin S. Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *Polym Cryst*. 2018 Feb 1;1.
102. D'Amico D, Cyras V, Manfredi L. Non-isothermal crystallization kinetics from the melt of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and modified clays. *Thermochim Acta*. 2014 Oct 1;594.
103. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P. Thermal Analysis of Plastics. In: *Thermal Analysis of Plastics* [Internet]. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2004 [cited 2024 May 27]. p. I–XXIX. Available from: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/9783446434141.fm>
104. Sichina WJ (Perkin E. DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics. *Therm Anal- Appl Note Perkin Elmer Instrum*. 2000;1–4.
105. NMR [Internet]. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_magnetic_resonance
106. Τόλιου Η. 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) & πολυ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστερας) (PEF) από ανανεώσιμους πόρους. Πτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Τμήμα Χημείας. 2021.

107. Schawe JEK, Pogatscher S. Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications. In 2016. p. 3–80.
108. Pouloupoulou N, Sbirrazzuoli N, Guigo N, Nikolaidis GN, Papageorgiou DG, Bikiaris D, et al. Towards increased sustainability for aromatic polyesters. *Polymer*. 2021;212:Article number: 123157 (12 pages)-Article number: 123157 (12 pages).
109. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Chrissafis K, Exarhopoulos S, Bikiaris DN. Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate). *Eur Polym J*. 2015 Jun 1;67:383–96.
110. Biswas S, Dutta B, Bhattacharya S. Correlation between nucleation, phase transition and dynamic melt-crystallization kinetics in PAni/PVDF blends. *RSC Adv*. 2015 Sep 2;5(91):74486–98.
111. Tobin MC. The theory of phase transition kinetics with growth site impingement. II. Heterogeneous nucleation. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1976;14(12):2253–7.