

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



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ  
ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ  
ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ) ΜΕ  
ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ: ΤΣΕΤΣΟΥ ΕΙΡΗΝΗ  
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024**

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



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

***ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ  
ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ  
ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ) ΜΕ  
ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΑΙΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)***

**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: 13/09/2024

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ- Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ

|                      |          |
|----------------------|----------|
| <b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....</b> | <b>6</b> |
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b> | <b>7</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b> | <b>9</b> |

## ***I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Πράσινη Χημεία .....                                                                                       | 12 |
| 1.1. Η Χημεία. Αντικείμενο μελέτης. Οφέλη στην κοινωνία. Αφορισμοί.....                                       | 12 |
| 1.2. Η Πράσινη Χημεία. Αναγκαιότητα ύπαρξης.....                                                              | 14 |
| 1.3. Βασικές αρχές της Πράσινης Χημείας .....                                                                 | 16 |
| 1.4. Παραδείγματα χημικών διεργασιών με βάση τις αρχές της Πράσινης Χημείας.<br>Σύγχρονες εφαρμογές.....      | 19 |
| 2. Πολυμερή.....                                                                                              | 21 |
| 2.1. Ορισμός. Κατηγορίες.....                                                                                 | 21 |
| 2.2. Συνθετικά πολυμερή. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....                                                 | 25 |
| 2.3. Ο ρόλος των πολυμερών στη συσκευασία. Σύγκριση με παραδοσιακά υλικά.....                                 | 26 |
| 2.4 Βιοβασιζόμενα πολυμερή.....                                                                               | 29 |
| 3. Πολυεστέρες.....                                                                                           | 32 |
| 3.1. Ορισμός. Μέθοδοι παρασκευής. Κατηγορίες πολυεστέρων.....                                                 | 32 |
| 3.2. PET. Δομή. Προέλευση. Χρήσεις.....                                                                       | 35 |
| 3.2.1. Βιοβασιζόμενο PET. ....                                                                                | 39 |
| 3.3. PEF. Το «πράσινο» εναλλακτικό του PET. Δομή. Προέλευση. Σύγκριση με το<br>PET ως προς τις ιδιότητες..... | 40 |
| 4. Πολυμερικά μίγματα.....                                                                                    | 44 |
| 4.1. Ορισμός. Σκοπός παρασκευής. Κατηγορίες.....                                                              | 44 |
| 4.2. Συμβατοποίηση μιγμάτων. Σκοπός.....                                                                      | 48 |
| 4.3. Δραστική ανάμιξη μιγμάτων πολυμερών.....                                                                 | 49 |
| 4.4. Υαλώδης μετάβαση στα πολυμερικά μίγματα. Ερμηνεία.....                                                   | 50 |

## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. Σύνθεση των πολυμερών και των μιγμάτων αυτών.....                                                                                                                                                                     | 52 |
| 5.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....                                                                                                                                                                                     | 52 |
| 5.2.1. Σύνθεση του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα.....                                                                                                                                                          | 52 |
| 5.2.2. Σύνθεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) και του<br>πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF).....                                                                                            | 53 |
| 5.3. Σύνθεση τριών συμπολυμερών πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα- co-<br>2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PETF).....                                                                                             | 55 |
| 5.4. Παρασκευή δυαδικών πολυμερικών μιγμάτων με διάφορες αναλογίες PET/PEF                                                                                                                                               | 55 |
| 6. Μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων.....                                                                                                                                                                    | 57 |
| 6.1. Εκτίμηση του εσωτερικού ιξώδους των καθαρών πολυμερών και των<br>πολυμερικών μιγμάτων με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας.....                                                                                            | 57 |
| 6.2. Μελέτη της κρυσταλλικότητας των πολυμερικών μιγμάτων με περιθλασιμετρία<br>ακτίνων-X ευρείας γωνίας, WAXD.....                                                                                                      | 58 |
| 6.3. Μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων με θερμοσταθμική<br>ανάλυση (TGA), με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και με διαφορική<br>θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC)..... | 61 |
| 6.4. Μελέτη της δομής των πολυμερικών μιγμάτων με φασματοσκοπία πυρηνικού<br>μαγνητικού συντονισμού $^{13}\text{C}$ NMR.....                                                                                             | 68 |
| 6.5. Μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων με οπτική μικροσκοπία<br>πολωμένου φωτός (PLM).....                                                                                                                 | 70 |

## **III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.1. Εσωτερικό ιξώδες πολυμερών.....                                                            | 74  |
| 7.2. Διαγράμματα WAXD των πολυμερικών μιγμάτων.....                                             | 74  |
| 7.3. Θερμογράμματα TGA, DSC και MTDSC των πολυμερικών μιγμάτων.....                             | 75  |
| 7.4. Φάσματα $^{13}\text{C}$ NMR του πολυμερικού μίγματος PET/PEF 50/50.....                    | 107 |
| 7.5. Μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων με τη χρήση πολωτικού<br>μικροσκοπίου..... | 109 |
| Συμπεράσματα.....                                                                               | 113 |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b> | <b>114</b> |
|--------------------------|------------|

*Στις κόρες μου, Ελίνα και Ζωή.*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας αποτελεί ένα ορόσημο στην ακαδημαϊκή μου ζωή και την ολοκλήρωση ενός ταξιδιού γεμάτου γνώση, πολλών ευχάριστων στιγμών αλλά και μεγάλων προκλήσεων. Συνοδοιπόροι σε αυτό το ταξίδι υπήρξαν οι συμφοιτητές και οι καθηγητές μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τους οποίους ευχαριστώ για την αποδοχή, τη συνεργασία και τη βοήθειά τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου για το πολύ ενδιαφέρον θέμα που μου ανέθεσε, που σχετιζόταν άμεσα με τους κοινωνικούς μου προβληματισμούς, για την ενθάρρυνση, τη συνεχή υποστήριξη και ανατροφοδότηση και την υπομονή του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και ιδιαίτερα τον κ. Δημήτριο Μπικιάρη για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να χρησιμοποιήσω τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό του εργαστηρίου για τη σύνθεση των υλικών μου.

Ως μια εργαζόμενη μητέρα δύο μικρών παιδιών με ελάχιστο ελεύθερο χρόνο δε θα μπορούσα να μην αναγνωρίσω τη συμβολή της οικογένειάς μου, ιδιαίτερα του συζύγου μου, στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής και τους ευχαριστώ από καρδιάς τόσο για το χρόνο που μου διέθεσαν για την έρευνα και τη συγγραφή της διατριβής μου όσο και για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Παρότι η επιτυχής ολοκλήρωση ενός προγράμματος σπουδών είναι κατά βάση μια μοναχική δουλειά δε θα ήταν εφικτή χωρίς τους ανθρώπους που μας πλαισιώνουν, μας παρέχουν κίνητρα και μας υποστηρίζουν ποικιλοτρόπως.

«Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη να εύχεται να είναι μακρύς ο δρόμος»

Κωνσταντίνος Καβάφης

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Πλέον υφίστανται πολύ σημαντικά προβλήματα λόγω της μείωσης των ορυκτών πόρων από τις οποίες προέρχονται οι πρώτες ύλες για τα συμβατικά πολυμερή, αλλά και λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την ιδιαίτερα εκτεταμένη χρήση των μη βιώσιμων πλαστικών τις τελευταίες δεκαετίες.

Η χρήση πολυμερών από βιομάζα φαίνεται πως μπορεί να βοηθήσει στο μετριασμό αν όχι στην επίλυση των παραπάνω προβλημάτων. Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστερας) (PET) θεωρείται ο γίγαντας της βιομηχανίας πλαστικών. Ωστόσο, παρά τις προσπάθειες για παραγωγή του από βιομάζα, το PET παραμένει ένα συμβατικό πλαστικό από ορυκτούς πόρους.

Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) αποτελεί ένα νέο αρωματικό μονομερές από βιομάζα. Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστερας) (PEF) είναι ένα πολλά υποσχόμενο νέο πλήρως βιοβασιζόμενο και ανακυκλώσιμο πολυμερές του FDCA με ιδιότητες ανώτερες του PET, ειδικά ως προς τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_{gPEF} = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$  έναντι  $T_{gPET} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και τις ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Παράλληλα η παραγωγή του PEF συνδέεται με μείωση των εκπομπών  $\text{CO}_2$  της τάξης του 50% όπως και με αντίστοιχη μείωση σε κατανάλωση ενέργειας. Τέλος, αναφέρεται πως το PEF έχει επιπλέον καλύτερα χαρακτηριστικά βιοαποικοδόμησης από το PET το οποίο θεωρείται ότι θα μπορούσε να αντικαταστήσει. Σήμερα ωστόσο δεν είναι εύκολη και δεν διαφαίνεται μια άμεση αντικατάσταση του PET.

Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν μίγματα των δύο πολυεστέρων PET και PEF σε 12 διαφορετικές αναλογίες. Ο σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της αναμιξιμότητας των δύο πολυμερών, των θερμικών τους ιδιοτήτων και της κρυστάλλωσης των μιγμάτων. Λόγω των μικρών διαθέσιμων ποσοτήτων PEF η παρασκευή έγινε με τη μέθοδο της διάλυσης στο ίδιο διάλυμα και καταβύθισης στη συνέχεια. Με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκαν και οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης που θα μπορούσαν να λάβουν χώρα αν η ανάμιξη γινόταν σε κατάσταση τήγματος με χρήση εξωθητή (extruder) οι οποίες οδηγούν σε αυξημένη αναμιξιμότητα/συμβατότητα.

Μετά την παρασκευή των μιγμάτων έγινε καταγραφή των διαγραμμάτων ακτίνων-X ευρείας γωνίας και παρατηρήθηκε πως και τα δύο πολυμερή κρυσταλλώνονται, αλλά ωστόσο χωριστά, δίνοντας τελικά μίγματα κρυστάλλων PET και PEF. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι σχετικά περιορισμένος σε ενδιάμεσες

συστάσεις. Τα καθαρά πολυμερή και τα μίγματα μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC). Τα θερμογράμματα των κρυσταλλωμένων μιγμάτων όπως προέκυψαν από την παρασκευή τους έδειξαν μείωση της θερμοκρασίας τήξης του κάθε πολυμερούς με αύξηση του ποσοστού του δεύτερου συστατικού. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη αναμιξιμότητας. Επίσης, τα θερμογράμματα DSC των άμορφων δειγμάτων, που προέκυψαν μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα, έδειξαν δύο μεταβάσεις υάλου, με εξαίρεση τα μίγματα όπου το ποσοστό του δεύτερου συστατικού είναι κάτω από 10 wt%. Ωστόσο, υπήρξε μία σύγκλιση των τιμών T<sub>g</sub> των συστατικών, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει μερική αναμιξιμότητα των συστατικών. Η έρευνα επεκτάθηκε στην προσθήκη στα μίγματα τυχαίων συμπολυμερών πολυ(τερεφθαλικών/2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αιθυλενεστέρων) (PETF copolymers) σε ποσοστό 10 wt% ως συμβατοποιητές. Η μελέτη των άμορφων δειγμάτων με DSC επιβεβαίωσε τη συμβατοποίηση και την καλύτερη ομογενοποίηση των μιγμάτων καθώς δεν ήταν πλέον τόσο εμφανής η ύπαρξη δύο μεταβάσεων υάλου.

Τελικά μελετήθηκε η δραστική ανάμιξη μέσα στο καψίδιο του DSC, προσομοιώνοντας τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάμιξη των πολυμερών σε εξωθητή (extruder). Χρησιμοποιήθηκαν τα μίγματα τα οποία είχαν αρχικά παρασκευαστεί χωρίς συμβατοποιητή και τα οποία θερμάνθηκαν για διαφορετικούς χρόνους σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από τις θερμοκρασίες τήξης και των δύο συστατικών. Στα θερμογράμματα των δειγμάτων που λήφθηκαν μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα παρατηρήθηκε πως αυξάνοντας το χρόνο τήξης προοδευτικά οι μεταβάσεις υάλου μετατοπίστηκαν σε κοντινότερες θερμοκρασίες και μετά από παρατεταμένο συνολικό χρόνο τήξης πλέον προέκυψε μόνο μία μετάβαση υάλου. Αυτό είναι απόδειξη ότι σχηματίστηκαν συσταδικά και τελικά τυχαία συμπολυμερή, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και με φασματοσκοπία NMR. Συνεπώς, τα δύο πολυμερή μπορούν να συνδυαστούν για την παραγωγή νέων βιώσιμων υλικών συσκευασίας καθώς είναι δυνατή η συμβατοποίησή τους ακόμη και για ενδιάμεσες συστάσεις.

Λέξεις κλειδιά: πράσινη χημεία, πολυμερή, πολυεστέρες, βιοβασιζόμενα, FDCA, PET, PEF, πολυμερικά μίγματα, αναμιξιμότητα, υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση.

## ABSTRACT

Polymers from renewable resources have gained interest in recent years. Significant problems have appeared due to the reduction of the mineral resources from which the raw materials for conventional polymers came, but also due to the environmental impact of the particularly extensive use of unsustainable plastics in recent decades. The use of biomass based polymers seems to help mitigate if not solve the above problems. Poly(ethylene terephthalate) (PET) is considered the giant of the plastics industry. However, despite efforts to produce it from biomass, PET remains a conventional plastic from fossil resources.

2,5-Furanodicarboxylic acid (FDCA) is a new aromatic monomer from biomass. Poly(2,5-ethylene furanodicarboxylate) (PEF) is a promising new fully biobased and recyclable polymer of FDCA with properties superior to PET, especially in terms of glass transition temperature ( $T_{gPEF} = 89^{\circ}\text{C}$  vs.  $T_{gPET} = 80^{\circ}\text{C}$ ) and the gas barrier properties. At the same time, the production of PEF is associated with a 50% reduction in  $\text{CO}_2$  emissions, as well as a corresponding reduction in energy consumption. Finally, it is reported that PEF has better biodegradation characteristics than PET, which it is considered to replace. Today, however, an immediate replacement of PET is not in sight.

In this work, 12 blends of the two polyesters PET and PEF were prepared having different compositions. The aim of the work was to study the miscibility of the two polymers, PET and PEF, their thermal properties and the crystallization of the blends. Due to the small amounts of PEF available, the preparation was done by the method of dissolution in the same solution and subsequent precipitation. Besides, in this way, the transesterification reactions that could take place if the mixing was done in a melt state using an extruder were avoided. It is noted that transesterification reactions lead to increased miscibility/compatibility. This was studied in a second stage.

After the blends were prepared, the wide-angle X-ray patterns were recorded and it was observed that both polymers crystallized, but still separately, giving final mixtures of PET and PEF crystals. The degree of crystallinity was relatively limited in case of blends with intermediate compositions. The pure polymers and blends were studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and temperature modulated differential scanning calorimetry (MDSC). The thermograms of the crystallized blends, as obtained from their preparation, showed a decrease in the melting temperature of each polymer with an increase in the percentage of the second component. This is an indication of

miscibility. Also, the DSC thermograms of the amorphous samples, obtained after melt-quenching, showed two glass transitions, with the exception of the blends where the percentage of the second component was below 10 wt%. However, there was a convergence of the  $T_g$  values of the components, which may indicate partial miscibility of the components. The research was extended with the study of compatibilization with addition of 10 wt% poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PETF) copolymers as compatibilizers to the blends. The study of the amorphous samples by DSC confirmed the compatibilization and the better homogenization of the blends, as the existence of two glass transitions was no longer so evident.

Finally, reactive blending inside the DSC pan was studied, simulating the phenomena that take place during the melt mixing of the polymers in an extruder. The blends which were initially prepared, without any compatibilizer, were heated for different times at elevated temperatures above the melting temperatures of both components. In the subsequent heating scans of the melt-quenched samples, it was observed that by increasing the melting time, the glass transitions were progressively merged and finally only one glass transition had left. This is evidence that block and ultimately random copolymers were formed. This fact was also confirmed by NMR spectroscopy. Therefore, the two polymers can be combined to produce new sustainable packaging materials as they can be compatibilized even for intermediate recommendations.

Key words: green chemistry, polymers, polyesters, biobased, FDCA, PET, PEF, polymer blends, miscibility, glass transition, crystallization.

## *ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*

## **Κεφάλαιο 1. Πράσινη Χημεία**

### **1.1. Η Χημεία. Αντικείμενο μελέτης. Οφέλη στην κοινωνία. Αφορισμοί.**

Η Χημεία είναι η επιστήμη που μελετά την ύλη και συγκεκριμένα τη σύνθεση, τη δομή, τις ιδιότητες και τον τρόπο με τον οποίο οι χημικές ουσίες αντιδρούν μεταξύ τους, δηλαδή μετατρέπονται σε ουσίες με διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Κανένας άλλος επιστημονικός κλάδος δεν έχει προσφέρει τόσα πολλά αφού καθετί που υπάρχει στην ξηρά, στη θάλασσα και στον αέρα αποτελείται από χημικές ουσίες σε μια αδιάκοπη αλληλουχία αντιδράσεων. Το ίδιο το ανθρώπινο σώμα είναι ένα θαυματουργό εργαστήριο χημείας που αποτελείται από τρισεκατομμύρια κύτταρα, από τα οποία το καθένα αποτελείται από εκατοντάδες χημικές ουσίες που βρίσκονται σε συνεχή «χημική» εξάρτηση με το φυσικό περιβάλλον [1]. Η Χημεία κατέχει μια σημαντική θέση ανάμεσα στις θετικές επιστήμες, βασικές και εφαρμοσμένες [2] και τα πεδία εφαρμογών της επεκτείνονται σε άλλες επιστήμες, όπως η Φυσική, η Βιολογία, η Γεωλογία, η Μηχανική, η Οικονομία κ.ά.

Σε ένα μεγάλο βαθμό το βιοτικό επίπεδο του σύγχρονου ανθρώπου οφείλεται στα επιτεύγματα της Χημείας. Πράγματι, η ανάπτυξη της επιστήμης οδήγησε στην ιατρική επανάσταση του 20<sup>ου</sup> αιώνα, στη διάρκεια της οποίας η ανάπτυξη φαρμάκων, όπως τα αντιβιοτικά, καθώς και εμβολίων ήταν καθοριστική για τη θεραπεία/πρόληψη σοβαρών ασθενειών [3]. Αυτή η πρόοδος είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί το προσδόκιμο ζωής από τα 47 έτη που ήταν το 1900 στα 80,8 χρόνια το 2022 [4]. Επίσης, τα παγκόσμια αποθέματα τροφίμων παρουσίασαν εκρηκτική αύξηση εξαιτίας της ανάπτυξης φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων. Σε κάθε πεδίο της καθημερινής ζωής- ρουχισμός, βαφές, μεταφορές, επικοινωνίες, στέγαση κ.ά.- η ανάπτυξη της χημείας συνέβαλε καθοριστικά στη βελτίωση της ζωής δισεκατομμυρίων ανθρώπων.

Αυτά τα απίστευτα επιτεύγματα είχαν ωστόσο ένα βαρύ τίμημα όσον αφορά την υγεία των ανθρώπων και των υπόλοιπων έμβιων όντων αλλά και στο περιβάλλον γενικότερα. Αποδείχτηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος της ευθύνης είχαν οι συνθετικές χημικές ουσίες, σε όλα τα στάδια του «κύκλου ζωής» τους (παρασκευή, χρήση και διάθεση). Το γεγονός αυτό οδήγησε στη θέσπιση μέτρων καταγραφής και ελέγχου καθώς και νομοθετικών ρυθμίσεων σε αρκετές χώρες για τον περιορισμό ή την πρόληψη των βλαπτικών επιπτώσεων αυτών των ουσιών. Για παράδειγμα στις ΗΠΑ τηρείται

αρχείο με την ονομασία Toxics Release Inventory (TRI) στο οποίο καταγράφονται οι τοξικές χημικές ενώσεις που απελευθερώνονται στο περιβάλλον [5], αν και οι εκπεμπόμενες χημικές ουσίες είναι πολύ περισσότερες από όσες αναφέρονται. Μεγάλη επιβάρυνση του περιβάλλοντος με επικίνδυνα απόβλητα οφείλεται, μεταξύ άλλων, στη χημική βιομηχανία [3, 5].

Παρόλο που οι επιπτώσεις της χημικής ρύπανσης είναι ιδιαίτερες εμφανείς στις μέρες μας, το ζήτημα της επίδρασης των χημικών ουσιών στο περιβάλλον σχετικά πρόσφατα αναγνωρίστηκε ως ουσιαστικό πρόβλημα και άρχισε να απασχολεί έντονα την κοινή γνώμη. Πράγματι, στα τέλη της δεκαετίας του 1950 με αρχές της δεκαετίας του 1960 άρχισε να εκδηλώνεται μια ανησυχία για το ενδεχόμενο της επιβλαβούς επίδρασης των χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον εξαιτίας δύο «σκανδάλων». Πρώτον, της αναγνώρισης της βλαπτικής επίδρασης του εντομοκτόνου π,π'-διχλωρο-διφαινυλοτριχλωροαιθανίου (DDT) που χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για την καταπολέμηση της ελονοσίας, ωστόσο στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι προκαλούσε σοβαρές βλάβες στα αβγά διαφόρων πτηνών προκαλώντας απρόβλεπτες και ανεπανόρθωτες βλάβες στο σύνολο της τροφικής αλυσίδας [7]. Δεύτερον, της χρήσης της ουσίας «θαλιδομίδης» από εγκύους για την αντιμετώπιση της «πρωινής αδιαθεσίας», η οποία κυκλοφόρησε για πρώτη φορά το 1957 στη Δυτική Γερμανία και είχε ως αποτέλεσμα να γεννηθούν βρέφη με σημαντικές ανωμαλίες, συχνά με πλήρη απουσία ή έντονη δυσμορφία των άκρων. Υπολογίζεται ότι 10.000 παιδιά γεννήθηκαν με τέτοια προβλήματα σε όλο τον κόσμο εκ των οποίων τα μισά στη Γερμανία. Η τραγωδία αυτή οδήγησε στη θέσπιση αυστηρών κανονισμών όσον αφορά τον έλεγχο των νέων φαρμάκων για κινδύνους τερατογενέσεων [8, 9].

Τα «παιδιά της θαλιδομίδης» όπως και οι πολυάριθμες βραχυπρόθεσμες ή μακροπρόθεσμες επιπτώσεις των διαφόρων χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον έγιναν αιτία να δημιουργηθεί ένα ισχυρό αίσθημα φόβου στο ευρύ κοινό για τις συνθετικές χημικές ουσίες και ιδιαίτερα για τις απρόβλεπτες επιπτώσεις τους στους ανθρώπους. Η εμπιστοσύνη στη φαρμακοβιομηχανία και γενικότερα στη χημική βιομηχανία είχε κλονιστεί σοβαρά. Σε κάθε περίπτωση οι ουσίες είχαν σχεδιαστεί και εγκριθεί από επιστήμονες οι οποίοι ως «ειδικοί» έχαιραν της εκτίμησης και της εμπιστοσύνης των ανθρώπων. Ωστόσο η κοινή γνώμη άρχισε να συνειδητοποιεί τις απρόβλεπτες πιθανές επιπτώσεις των χημικών ουσιών πιέζοντας τις κυβερνήσεις για τη λήψη μέτρων, νόμων και ρυθμιστικών κανονισμών.

Στις δεκαετίες που ακολούθησαν κυριάρχησε η εξής ακολουθία συμβάντων: Προέκυπτε ένα περιβαλλοντικό ή γενικότερο πρόβλημα από τη χρήση ή διάθεση ορισμένων χημικών ουσιών, ακολουθούσε γενικευμένη δημόσια κατακραυγή και τελικά θεσπίζονταν οι κατάλληλοι νόμοι και περιοριστικές διατάξεις για τον έλεγχο των χημικών ουσιών που απελευθερώνονταν στο περιβάλλον [3]. Τα τελευταία χρόνια γίνονται έντονες προσπάθειες να αντιστραφεί αυτή η αλληλουχία συμβάντων δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στην **πρόληψη** των δυσμενών αρνητικών επιπτώσεων των χρησιμοποιούμενων χημικών ουσιών και των προϊόντων αυτών στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Στο πλαίσιο των προσπαθειών αυτών αναπτύχθηκε -μεταξύ άλλων- η Πράσινη Χημεία και καθιερώθηκε ως ξεχωριστός κλάδος της χημείας.

Η Χημεία ως επιστήμη δεν είναι ούτε «καλή» ούτε «κακή» από ηθική άποψη. Δεν πρόκειται για τίποτα παραπάνω από φαινόμενα της φύσης που υπακούν στους φυσικούς νόμους. Οι χημικοί επιστήμονες, όμως, φέρουν ευθύνη για τη φύση των αποφάσεων που λαμβάνουν κατά την εφαρμογή της επιστήμης τους οι οποίες είναι δυνατόν είτε να προσφέρουν τεράστια οφέλη στην κοινωνία είτε να προκαλέσουν βλάβες στον άνθρωπο και σε άλλους ζώντες οργανισμούς. Ωστόσο διάφοροι αήθεις, αδαείς ή ανεύθυνοι άνθρωποι, με τη συμβολή των Μέσων Μαζικής Ενημέρωσης, διαμόρφωσαν με τις ενέργειές τους αρνητικό κλίμα στην κοινή γνώμη για τη χημεία και τους λειτουργούς της [3], παραγνωρίζοντας τα οφέλη της και τη ζωτική της συμβολή στο βιοτικό επίπεδο του σύγχρονου ανθρώπου. Αναλογίστηκαν άραγε πώς θα ήταν η ζωή χωρίς τη χημεία και τα «χημικά» [10];

## **1.2. Η Πράσινη Χημεία. Αναγκαιότητα ύπαρξης.**

Η εντεινόμενη επιδείνωση της κατάστασης του περιβάλλοντος σε παγκόσμια κλίμακα, οι αυξανόμενες ανησυχίες για τις επιπτώσεις των χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και οι απαιτήσεις της χημικής βιομηχανίας για αυξημένη ανταγωνιστικότητα υπό καθεστώς αυστηρών νομοθετικών ρυθμίσεων έχουν οδηγήσει στην ανάγκη μεταβολής των παραγωγικών προτύπων και στην εφαρμογή των αρχών της Πράσινης ή βιώσιμης ή αειφόρου χημείας. Η σχετική δραστηριότητα που αναπτύσσεται στα πανεπιστήμια και τα ερευνητικά κέντρα καθώς και στον κλάδο της χημικής βιομηχανίας παγκοσμίως είναι εντυπωσιακή [3].

Η χημική βιομηχανία είναι ένας αναπτυσσόμενος και καινοτόμος βιομηχανικός κλάδος ενώ τα προϊόντα της συμβάλλουν σημαντικά στη βελτίωση του βιοτικού

επιπέδου του ανθρώπου, καθώς και στην οικονομική ανάπτυξη. Γενικά, η ανάπτυξη έχει τρεις στόχους: τον οικονομικό, τον κοινωνικό και τον περιβαλλοντικό. Οι τρεις αυτοί πυλώνες-βάσεις στηρίζουν τη βιώσιμη ανάπτυξη, την οποία η χημική βιομηχανία ενστερνίζεται και την αντιμετωπίζει ως πρόκληση που αφορά όλους τους κοινωνικούς εταίρους [1].

Έχει μάλιστα αναπτυχθεί ένας νέος όρος, η «πράσινη επιχειρηματικότητα», η οποία ορίζεται με ποικίλους τρόπους στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τον ορισμό των Hockerts και Wüstenhagen η πράσινη επιχειρηματικότητα εστιάζει στον εντοπισμό, τη δημιουργία και την εκμετάλλευση ευκαιριών για την παροχή φιλικών προς το περιβάλλον αγαθών, υπηρεσιών και διεργασιών. Ο ορισμός αυτός δίνει έμφαση στα διπλά οφέλη των οικονομικών και περιβαλλοντικών κερδών που προκύπτουν από την πράσινη επιχειρηματικότητα [11].

Η έννοια της "πράσινης" ή "βιώσιμης" χημείας προτάθηκε από τον καθηγητή Paul Anastas το 1991. Σύμφωνα με αυτόν η **πράσινη χημεία** ορίζεται ως «η χρήση αρχών και μεθοδολογιών της χημείας για τη μείωση της ρύπανσης στην πηγή της, δηλαδή για τον πιο επιθυμητό τρόπο αποτροπής της. Η εφαρμογή των αρχών αυτών μειώνει ή εξαλείφει τη χρήση ή παραγωγή επικίνδυνων ουσιών, τόσο κατά το σχεδιασμό όσο και κατά την παρασκευή, χρήση και τελική διάθεση των χημικών προϊόντων».

Η πράσινη χημεία περιλαμβάνει τον εκ νέου σχεδιασμό ή ανασχεδιασμό των χημικών συνθέσεων και των χημικών προϊόντων κατά τρόπο που να προλαμβάνει τη ρύπανση και να αντιμετωπίζει τα περιβαλλοντικά προβλήματα. Περιλαμβάνει όλες τις πρακτικές αποτροπής της ρύπανσης κατά την παρασκευή χημικών προϊόντων, προάγοντας ταυτόχρονα την πρόληψη και τη βιομηχανική οικολογία, με στόχο την ελαχιστοποίηση των όποιων αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων [3]. Σύμφωνα με τον Daryle Bush, πρώην πρόεδρο της American Chemical Society (ACS): «Η Πράσινη Χημεία αντιπροσωπεύει τους στυλοβάτες που κρατούν ψηλά το βιώσιμο μέλλον μας».

Ο ορισμός που προτάθηκε από την International Union of Pure & Applied Chemistry (IUPAC) για την Πράσινη Χημεία είναι: «η επινόηση, ο σχεδιασμός και η χρήση χημικών προϊόντων και διεργασιών για την ελάττωση ή τον περιορισμό της χρήσης και της δημιουργίας επικίνδυνων ουσιών». Ο ορισμός αυτός σηματοδοτεί μια σημαντική μετατόπιση στον τρόπο με τον οποίο λαμβάνονταν υπόψη τα περιβαλλοντικά προβλήματα κατά το σχεδιασμό τόσο των μορίων όσο και των διεργασιών της χημικής βιομηχανίας. Ενώ η κλασική θεώρηση της επιστήμης έδινε έμφαση στα προϊόντα μιας χημικής αντίδρασης, η Πράσινη Χημεία αντιμετωπίζει ως ίσης βαρύτητας όλες τις

χημικές ουσίες που λαμβάνουν μέρος σε μια χημική διεργασία, δηλαδή τα αντιδρώντα, τους διαλύτες, τους καταλύτες, τα προϊόντα, καθώς και τα παραπροϊόντα. Τέλος, από τον ορισμό της πράσινης χημείας προκύπτει ότι αυτή δίνει μεγαλύτερη βαρύτητα στους εγγενείς κινδύνους των χημικών ουσιών παρά στις συνθήκες χρήσης τους [1].

Ο χημικός που θα αναπτύξει μια σύνθεση συμβατή με τα κριτήρια της πράσινης χημείας μπορεί να πετύχει την παραγωγή ανταγωνιστικότερων προϊόντων από άποψη κόστους, εάν συνυπολογιστούν τόσο τα άμεσα όσο και τα έμμεσα κόστη. Στις μέρες μας το συνολικό κόστος μιας συνθετικής διαδικασίας για την παραγωγή κάποιου χημικού προϊόντος περιλαμβάνει το κόστος των πρώτων υλών και του εξοπλισμού αλλά και το κόστος της εναρμόνισης με το ισχύον πλαίσιο κανονισμών (κόστος διάθεσης και επεξεργασίας αποβλήτων καθώς και ενδεχομένων τροποποιήσεων στη μονάδα παραγωγής) [3].

Με το σχεδιασμό των προϊόντων τους με βάση τις μεθόδους της πράσινης χημείας οι επιχειρήσεις αποκτούν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα. Τα οικονομικά οφέλη που αποδίδονται στην πράσινη χημεία είναι πολλαπλά και περιλαμβάνουν την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων, τη βελτιστοποιημένη χρήση της ενέργειας, τη βελτιωμένη αποτελεσματικότητα των πρώτων υλών και τη σημαντική μείωση των εργατικών ατυχημάτων. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η «πράσινη διαφήμιση» που συμβάλλει στην ευαισθητοποίηση του κοινού για περιβαλλοντικά ζητήματα και την προώθηση «πράσινων προϊόντων» [11, 12].

### **1.3. Βασικές αρχές της Πράσινης Χημείας.**

Ακολουθώς παρατίθενται οι δώδεκα αρχές της Πράσινης Χημείας [3].

1. Είναι καλύτερα να προλαμβάνεται η δημιουργία αποβλήτων παρά να επιδιώκεται η εκ των υστέρων επεξεργασία τους.
2. Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η ενσωμάτωση στο τελικό προϊόν όλων των χρησιμοποιούμενων στη διεργασία υλικών.
3. Όπου είναι πρακτικά εφικτό, οι συνθετικές μεθοδολογίες πρέπει να χρησιμοποιούν ή να παράγουν χημικές ουσίες με μικρή ή μηδενική τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
4. Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται κατά τρόπο που να διατηρεί τη λειτουργικότητα αλλά να μειώνει την τοξικότητά τους.

5. Οι βοηθητικές χημικές ουσίες πρέπει να καθίστανται μη αναγκαίες ή αβλαβείς.
6. Οι περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις των ενεργειακών αναγκών πρέπει να αναγνωρίζονται και να ελαχιστοποιούνται.
7. Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.
8. Η άσκοπη παραγωγοποίηση πρέπει κατά το δυνατόν να αποφεύγεται.
9. Τα καταλυτικά αντιδραστήρια είναι ανώτερα από τα στοιχειομετρικά.
10. Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε στο τέλος της χρήσης τους να αποικοδομούνται προς αβλαβή προϊόντα.
11. Οι αναλυτικές μεθοδολογίες χρειάζονται περαιτέρω ανάπτυξη στην κατεύθυνση της παρακολούθησης μιας διεργασίας σε πραγματικό χρόνο και του έγκαιρου ελέγχου πριν από τον σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.
12. Οι ουσίες που συμμετέχουν σε κάποια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται το ενδεχόμενο χημικών ατυχημάτων.

Οι αρχές της πράσινης χημείας συνοψίζονται στην Εικόνα 1 [13].

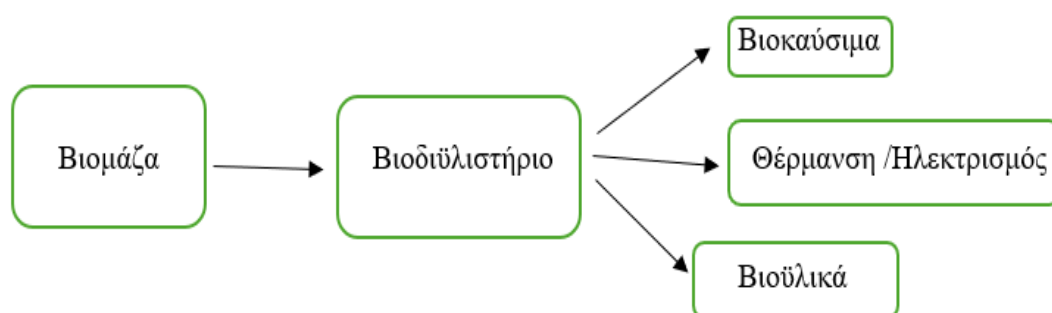
## **ΟΙ 12 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

1. **Πρόληψη**
2. **Οικονομία Ατόμων (Προϊόντων)**
3. **Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις**
4. **Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων**
5. **Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα**
6. **Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα**
7. **Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών**
8. **Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων**
9. **Κατάλυση**
10. **Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων**
11. **Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης**
12. **Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων**

Εικόνα 1. Οι 12 αρχές της Πράσινης Χημείας.

Στην 7<sup>η</sup> αρχή αναφέρεται ότι πρέπει να χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Ως ανανεώσιμες θεωρούνται οι πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χημικές διεργασίες, είτε σχηματίζοντας άλλα προϊόντα είτε για την παραγωγή ενέργειας, οι οποίες μπορούν να αναπληρωθούν σε σύντομη χρονική διάρκεια, μηνών ή χρόνων [14]. Ο κρίσιμος παράγοντας για να χαρακτηριστεί μια πρώτη ύλη ως ανανεώσιμη ή εξαντλούμενη είναι, λοιπόν, ο *χρόνος*. Συνήθως οι εξαντλούμενοι φυσικοί πόροι ταυτίζονται με τα ορυκτά καύσιμα. Παρότι η βλάστηση μπορεί κάτω από ειδικές συνθήκες να μετατραπεί σε πετρέλαιο απαιτούνται εκατομμύρια χρόνια για το μετασχηματισμό της συνεπώς τα ορυκτά καύσιμα θεωρούνται μη ανανεώσιμοι πόροι.

Γενικά ο όρος «ανανεώσιμες πρώτες ύλες» αναφέρεται συνήθως σε υλικά βιολογικής και φυτικής προέλευσης, συχνά αποκαλούμενα ως «βιομάζα». Η βιομάζα είναι ένα οργανικό προϊόν που προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς, όπως τα φυτά και τα ζώα. Τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα υλικά βιομάζας είναι τα φυτά, το ξύλο καθώς και τα απόβλητα αυτών. Συχνά στην απόβλητη βιομάζα συγκαταλέγονται υλικά όπως στερεά αστικά απόβλητα, ίλυσ από την κατεργασία λυμάτων, κοπριές ζώων και κατάλοιπα γεωργικών εκμεταλλεύσεων [3]. Ο όρος «ανανεώσιμες πρώτες ύλες» μπορεί να αναφέρεται επίσης σε χημικές ουσίες που αναγεννιούνται εύκολα στη χρονική κλίμακα της ανθρώπινης ζωής, όπως για παράδειγμα το διοξείδιο του άνθρακα ή το μεθάνιο που μπορούν να παρασκευασθούν τόσο από φυσικές όσο και από συνθετικές πηγές. Στην Εικόνα 2 βλέπουμε σχηματικά την αξιοποίηση της βιομάζας για τη σύνθεση διαφόρων αγαθών [15].



Εικόνα 2. Βιομάζα και αξιοποίηση της στην παραγωγή διαφόρων προϊόντων.

Η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών εμπίπτει στην αναγκαιότητα της **αειφορίας** η οποία ορίζεται ως η δυνατότητα να διατηρηθεί η ποιότητα ζωής του σύγχρονου ανθρώπου χωρίς να αφαιρείται από τους απογόνους του το δικαίωμα να κάνουν το ίδιο. Αν λοιπόν οι σημερινές κοινωνίες καταναλώσουν τους πετρελαϊκούς φυσικούς πόρους σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην αποτελούν για τις μελλοντικές γενιές μια πρακτικά χρησιμοποιήσιμη επιλογή αυτό παραβιάζει τους σκοπούς της αειφορίας [3] και είναι επιπλέον μια ηθικά επιλήψιμη πρακτική.

Τέλος, στη 10<sup>η</sup> αρχή αναφέρεται ο σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων. Ως «αποικοδομήσιμο» ορίζεται ένα υλικό που μπορεί να αποσυντεθεί χημικά ή βιολογικά σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα [16]. Μια αποικοδομήσιμη ουσία μπορεί να μετατραπεί σε μια άλλη με πιο απλή χημική δομή ή να αποσυντεθεί στα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται με την πάροδο του χρόνου. Στη διαδικασία της αποικοδόμησης μπορεί να εμπλέκονται αβιοτικοί παράγοντες (νερό, υπεριώδης ακτινοβολία, άνεμοι) ή έμβιοι οργανισμοί (βακτήρια). Στην τελευταία περίπτωση η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως βιοαποικοδόμηση [17].

#### **1.4. Παραδείγματα χημικών διεργασιών με βάση τις αρχές της Πράσινης Χημείας. Σύγχρονες εφαρμογές.**

- 1) Πολυμερή από πολυσακχαρίτες. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των διαφόρων πολυμερών προέρχονται κατά κύριο λόγο από το πετρέλαιο. Οι πολυσακχαρίτες είναι βιολογικές πρώτες ύλες και είναι ανανεώσιμες. Επίσης δεν υπάρχουν τοξικολογικά δεδομένα που να υποδεικνύουν ότι οι πολυσακχαρίτες εγκυμονούν κινδύνους οξείας ή χρόνιας τοξικότητας στον ανθρώπινο οργανισμό ή στο περιβάλλον [3]. Τέλος, η πιθανότητα πρόκλησης ατυχήματος από τη χρήση τους είναι αμελητέα. Η ομάδα των Gross et al. εφαρμόζει βιοσυνθετικές μεθόδους για την παρασκευή πολυμερών από πολυσακχαρίτες [18].

2) Μετατροπή βιομάζας σε χημικά προϊόντα. Ερευνητές του Πανεπιστημίου A&M του Τέξας έχουν αναπτύξει μια σειρά τεχνολογικών εφαρμογών που μετατρέπουν την απόβλητη βιομάζα σε ζωοτροφές, σε χημικές ουσίες για βιομηχανική χρήση και σε καύσιμες ύλες. Για να αποικοδομείται ευκολότερα η απόβλητη βιομάζα υφίσταται επεξεργασία με υδράσβεστο. Γεωργικά προϊόντα, όπως το άχυρο και το αποχυμωμένο ζαχαροκάλαμο, που έχουν υποστεί επεξεργασία με υδράσβεστο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφές μηρυκαστικών. Εναλλακτικά, η επεξεργασμένη με υδράσβεστο βιομάζα είναι δυνατόν να τροφοδοτεί έναν ειδικό αντιδραστήρα που να τη μετατρέπει σε διάφορα χημικά προϊόντα [3].

3) Παρασκευή φιαλών με βάση τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα), PEF, από την εταιρεία Avantium. Το PEF είναι ένα καινοτόμο πολυμερές με χημική δομή που παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με εκείνη που πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα), PET, ο οποίος χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως περιέκτης νερού και αναψυκτικών. Παράγεται με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης των μονομερών 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) και αιθυλενογλυκόλης (EG). Μέχρι πρόσφατα το πολυμερές αυτό δεν μπορούσε να συντεθεί βιομηχανικά διότι δεν υπήρχε οικονομικά βιώσιμος τρόπος για να παραχθεί το μονομερές FDCA. Η εταιρεία Avantium επενδύει στην έρευνα για την παραγωγή του μονομερούς με στόχο το PEF να γίνει το ευρείας κυκλοφορίας πολυμερές του μέλλοντος [19].

## Κεφάλαιο 2. Πολυμερή

### 2.1 Ορισμός Πολυμερών. Κατηγορίες.

Τα πολυμερή αποτελούν τη βάση της δομής όλων των ζωντανών οργανισμών. Οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες και τα νουκλεϊκά οξέα, που απαντούν σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, είναι πολυμερή. Ωστόσο η κατανόηση της δομής τους έγινε δυνατή μόλις το 1926 όταν ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger απέδειξε ότι είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες (μακρομόρια) κι όχι από κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως οι επιστήμονες πίστευαν παλαιότερα. Για την εργασία του ο Staudinger τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1953 [20, 21].

Ο όρος **πολυμερές** σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό σε έναν ικανοποιητικό αριθμό ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δε μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων δομικών μονάδων. Το μοριακό βάρος που απαιτείται ώστε μία ουσία να χαρακτηριστεί ως πολυμερές είναι αντικείμενο συνεχών συζητήσεων αλλά συνήθως απαιτείται κατ' ελάχιστο ένα μοριακό βάρος της τάξης των 25.000 g/mol για τα περισσότερα πολυμερή ώστε να παρουσιάσουν καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

Μετά τη διευκρίνιση της δομής των πολυμερών, η αγορά κατακλύστηκε από μια πληθώρα συνθετικών πολυμερών όπως πλαστικά, ίνες, ελαστομερή, επιχρίσματα και κόλλες, τα περισσότερα εκ των οποίων έχουν ιδιότητες που δεν παρουσιάζει κανένα φυσικό υλικό. Ο κατάλογος των πολυμερικών υλικών που παρασκευάζονται σήμερα είναι ατελείωτος. Σε αρκετούς τομείς τα νέα υλικά έχουν σχεδόν αντικαταστήσει πλήρως τα παραδοσιακά εξαιτίας βασικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως είναι οι μηχανικές αντοχές, η ελαστικότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος, η αντοχή στη διάβρωση, η χαμηλή θερμική και ηχητική αγωγιμότητα και το χαμηλό κόστος [20].

Δεν είναι υπερβολικός ο χαρακτηρισμός που έδωσε για τον 20<sup>ο</sup> αιώνα ο Ιταλός καθηγητής Giulio Natta, που τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1963 από κοινού με τον Ελβετό συνάδελφό του Carl Ziegler: «αν επρόκειτο να χαρακτηριστεί ο αιώνας μας από τα υλικά που χρησιμοποιούμε περισσότερο, όπως στο παρελθόν η εποχή του Λίθου και η εποχή του Χαλκού, θα έπρεπε να ονομαστεί αιώνας των Πολυμερών».

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των πολυμερών ονομάζονται **μονομερή** και η διαδικασία με την οποία μετασχηματίζονται σε πολυμερή ονομάζεται **αντίδραση πολυμερισμού**. Η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου ονομάζεται **επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα**. Ο συνολικός αριθμός  $n$  των επαναλαμβανόμενων μονάδων καλείται **βαθμός πολυμερισμού** του μακρομορίου. Αυτός καθορίζει το μοριακό του βάρος, το οποίο δίνεται απ' τον τύπο:

$$M = nM_0 \quad (1)$$

όπου  $M_0$ : το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας [20].

Τα πολυμερή, σε αντίθεση με τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μεγέθους κι επομένως παρουσιάζουν ένα **μέσο βαθμό πολυμερισμού** και ένα **μέσο μοριακό βάρος**. Αυτό παρατηρείται κυρίως στα συνθετικά πολυμερή και οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομορίων καθορίζεται από τυχαία συμβάντα, όπως η διαθεσιμότητα δραστικών ομάδων ή ο χρόνος ζωής των ελευθέρων ριζών [20].

Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται καλύτερα από μια **κατανομή μοριακών βαρών**, η οποία περιγράφεται από διάφορα μέσα στατιστικά μοριακά βάρη [22]. Συγκεκριμένα:

Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό: 
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος: 
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3)$$

z- Μέσο μοριακό βάρος: 
$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (4)$$

Ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος: 
$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i^a} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (5)$$

(με  $0 < \alpha < 1$ ) όπου  $N_i$ : ο αριθμός των μορίων που έχουν βαθμό πολυμερισμού  $i$  και μοριακό βάρος  $M_i$  (g/mol). Επίσης έχουν βάρος  $W_i = N_i M_i$  (g) και επίσης  $Z_i = N_i M_i^2$ . Η τελευταία έκφραση του μέσου μοριακού βάρους χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας. Το πηλίκο του  $M_w$  προς  $M_n$  ονομάζεται συντελεστής πολυδιασποράς ή πολυδιασπορά (I) του πολυμερικού δείγματος και για αυτό ισχύει πάντοτε η σχέση  $I \geq 1$ .

Ένας εύχρηστος τρόπος κατάταξης των πολυμερών είναι αυτός που διακρίνουμε στην Εικόνα 3 [21]:



Εικόνα 3. Κατάταξη των πολυμερών ανάλογα με την προέλευση και τις ιδιότητές τους.

Όπως παρατηρούμε στην εικόνα, τα πολυμερή διακρίνονται σε *φυσικά*, τα οποία απαντούν σε όλους τους έμβιους οργανισμούς και έχουν κατά κανόνα πιο πολύπλοκες δομές, και σε *συνθετικά*. Τα ελαστομερή κατατάσσονται ως κοινή υποομάδα καθώς υπάρχουν τόσο φυσικά όσο και συνθετικά. Υπάρχουν πολλοί ακόμη τρόποι ταξινόμησης των πολυμερών ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, το είδος των μονομερών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους, τον μηχανισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού, τον τρόπο διεύθυνσης των δομικών μονάδων στις πολυμερικές αλυσίδες, με βάση κάποια χαρακτηριστική τους ιδιότητα κ.ά.

Ανάλογα με τον αριθμό των μονομερών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πολυμερών αυτά διακρίνονται σε *ομοπολυμερή*, όταν χρησιμοποιείται ένα είδος μονομερούς ή δύο είδη συμμετρικών μονομερών του τύπου A-A και B-B, και σε *συμπολυμερή*, όταν χρησιμοποιούνται δύο μη συμμετρικά μονομερή ή περισσότερα είδη μονομερών για τη σύνθεσή τους [20]. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους ως προς τη θέρμανση τα συνθετικά πολυμερή διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά** και **θερμοσκληραινόμενα**. Τα θερμοπλαστικά καθίστανται μαλακά και ευκατέργαστα όταν θερμανθούν πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ ). Αν ψυχθούν γίνονται ξανά σκληρά και δύσκαμπτα κι αυτός ο κύκλος μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές ώστε τα υλικά αυτά να πάρουν το επιθυμητό σχήμα. Αντίθετα, τα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή καθίστανται μονίμως σκληρά όταν θερμανθούν πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία και δε μαλακώνουν ούτε κατά την ψύξη ούτε κατά την εκ νέου θέρμανσή τους, καθώς δημιουργούνται σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων τους. Τα δικτυωμένα πολυμερή, τα οποία συχνά αποκαλούνται ρητίνες, παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων και αντοχή στην τριβή. Τα θερμοπλαστικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση και στις διάφορες παραμορφώσεις [20].

Ανάλογα με τη δυνατότητά τους να κρυσταλλώνονται ή όχι τα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως **κρυσταλλικά** ή **άμορφα**, αντίστοιχα. Εκείνα που στη δομή τους συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές χαρακτηρίζονται ως **ημικρυσταλλικά** και αποτελούν την πλειοψηφία των συνθετικών πολυμερών. Οι κρύσταλλοι δημιουργούνται με την αναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζεται μια περιοδική διάταξη των ατόμων που τις απαρτίζουν στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Ο **βαθμός κρυσταλλικότητας** ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας του κρυσταλλικού πολυμερούς προς τη συνολική μάζα του δείγματος και στα πολυμερή συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 10% και 80% [22].

Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από μια περιοχή τήξης με μέσο όρο μια **θερμοκρασία τήξης,  $T_m$** . Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν θερμοκρασία τήξης αλλά μια μετάβαση θεμελιώδους σημασίας για τη θερμομηχανική τους συμπεριφορά, η οποία καλείται υαλώδης μετάπτωση. Ο μέσος όρος των θερμοκρασιών στις οποίες συντελείται η μετάπτωση αυτή ονομάζεται **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$** , και παρατηρείται αποκλειστικά στα πολυμερικά υλικά και όχι στα μικρά μόρια. Κάτω από την θερμοκρασία  $T_g$  τα άμορφα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά, ψαθυρά (εύθραυστα) υλικά με διαστατική σταθερότητα [21], δηλαδή οι μακρομοριακές αλυσίδες τους δε μπορούν να μετακινηθούν. Οι μόνες κινήσεις που επιτρέπονται είναι οι δονήσεις τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Στην  $T_g$  η θερμική ενέργεια που έχει δοθεί στο υλικό επιτρέπει τη μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων με αποτέλεσμα αυτό να περιέρχεται στην ελαστομερή κατάσταση και περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπει την κίνηση ολόκληρων

μακρομοριακών αλυσίδων οπότε τα πολυμερή υλικά συμπεριφέρονται πλέον ως ιξώδη υγρά. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν και τις δύο θερμοκρασίες,  $T_g$  και  $T_m$ , ενώ τα κρυσταλλικά μόνο την  $T_m$  [20, 21].

## **2.2. Συνθετικά πολυμερή. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.**

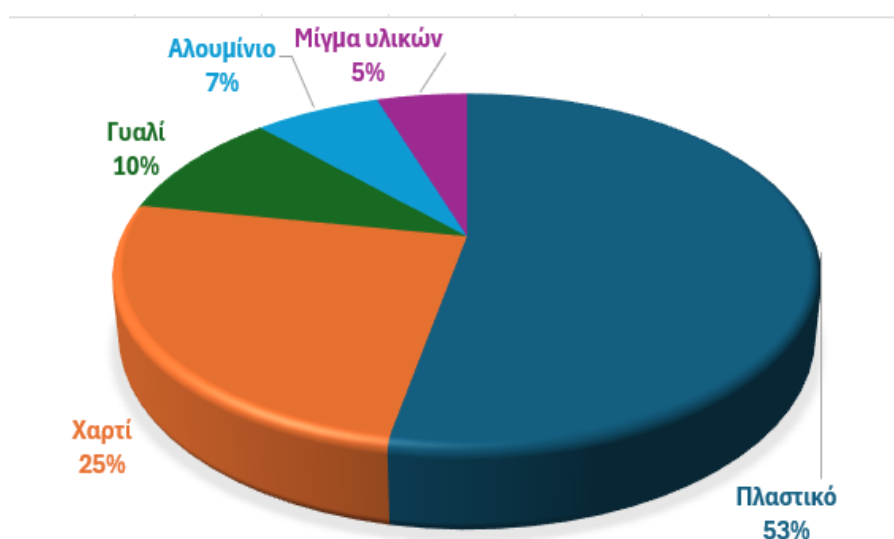
Κατά τη διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα τα συνθετικά πολυμερή έγιναν τα πολυπληθέστερα νέα υλικά χάρη στην ιδιότητά τους «να κόβονται και να ράβονται» κατά βούληση, δημιουργώντας ποικίλα προϊόντα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η ανάπτυξη τους έλαβε χώρα εις βάρος πιο παραδοσιακών υλικών, όπως το ατσάλι, το αλουμίνιο, το χαρτί και το γυαλί. Οι πρόοδοι που έχουν συντελεστεί στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών έχουν επιτρέψει σήμερα στα πολυμερή να υπερκεράσουν κατά πολύ τα μεταλλικά υλικά στη μαζική παραγωγή και χρήση [20].

Ένα από τα μεγαλύτερα **πλεονεκτήματα** των πολυμερικών υλικών είναι η χημική τους αδράνεια που τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται ανθεκτικότητα και διάρκεια. Ως παράδειγμα αναφέρεται η κατασκευή και χρήση πλαστικών σωλήνων σε δίκτυα ύδρευσης και αποχέτευσης καθώς αυτοί δε σκουριάζουν ούτε προσβάλλονται από ζωύφια. Δύο ακόμη πλεονεκτήματα των πλαστικών είναι το χαμηλό τους βάρος, η αντοχή τους στη διάβρωση καθώς και στους μεταφερόμενους με το νερό μικροοργανισμούς.

Το πλεονέκτημα της χημικής αδράνειας των συνθετικών πολυμερών μπορεί να θεωρηθεί ωστόσο μεγάλο **μειονέκτημα** σε άλλες εφαρμογές καθώς τα υλικά αυτά κατά κανόνα δεν αποικοδομούνται. Αν σκάψουμε χωματερές είναι πολύ πιθανόν να ανασύρουμε ανέπαφα πλαστικά αντικείμενα που ενταφιάστηκαν πριν από δεκάδες χρόνια. Το πρόβλημα γίνεται εντονότερο καθώς η εξεύρεση χώρων για τη δημιουργία νέων χωματερών γίνεται όλο και πιο δύσκολη αλλά και εξαιτίας του όγκου των πλαστικών που δεν απορρίπτονται στους ενδεδειγμένους κάδους. Μπορεί ακόμη να μεταφέρονται με τον άνεμο και τη βροχή και να ρυπαίνουν επί σειρά ετών ακρογιαλιές, δάση, δρόμους, χωράφια και κάθε κατοικημένη ή μη περιοχή προκαλώντας εκτός των άλλων αισθητική ρύπανση [21]. Η μεγαλύτερη ωστόσο ανησυχία του περιβαλλοντικού κινήματος παγκοσμίως υπήρξε η εντεινόμενη ζήτηση συσκευασιών «μιας χρήσης», κατά κύριο λόγο πλαστικών, με αποτέλεσμα πολλές κυβερνήσεις να λάβουν δραστηκά μέτρα όπως την πώληση της πλαστικής σακούλας στα σουπερμάρκετ, αντί της δωρεάν διάθεσής της [23].

### 2.3. Ο ρόλος των πολυμερών στη συσκευασία. Σύγκριση με παραδοσιακά υλικά.

Τα πλαστικά έχουν κερδίσει μια μοναδική θέση στην τεχνολογία συσκευασίας για πολλούς λόγους. Καταρχάς αντικατέστησαν το χαρτί και άλλα κυτταρινούχα προϊόντα εξαιτίας των καλύτερων φυσικών ιδιοτήτων τους, της ιδιαίτερης αντοχής τους και της αντίστασής τους έναντι των μεταφερόμενων με το νερό μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι οι κύριοι υπεύθυνοι για τη φθορά των ευαλλοίωτων αγαθών. Αυτό οδήγησε σε μια επανάσταση στη διανομή των τροφίμων. Ένας δεύτερος παράγοντας είναι το χαμηλότερο κόστος και η ενεργειακή «αποτελεσματικότητα» των πλαστικών στη συσκευασία. Απαιτείται για παράδειγμα το μισό βάρος πολυαιθυλενίου σε σχέση με το χαρτί για να προστατέψει ακόμη πιο αποτελεσματικά τον ίδιο όγκο αγαθών. Αν το σύνολο των χρησιμοποιούμενων πλαστικών για εφαρμογές συσκευασίας έπρεπε να αντικατασταθεί από χαρτί οι συνέπειες στο περιβάλλον θα ήταν καταστροφικές, όσον αφορά την αποψίλωση όλο και μεγαλύτερων δασικών εκτάσεων, την αυξημένη χρήση ενέργειας και τις βλαβερές επιπτώσεις της παραγωγής χαρτιού στο περιβάλλον. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η αναλογία των διαφόρων υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα σε διάφορες εφαρμογές [24, 25].

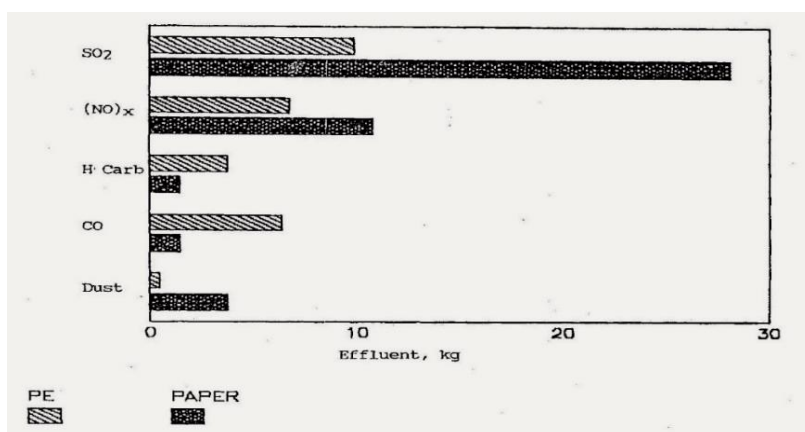


Εικόνα 4. Αναλογία υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα σε διάφορες εφαρμογές.

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα υλικό συσκευασίας είναι:

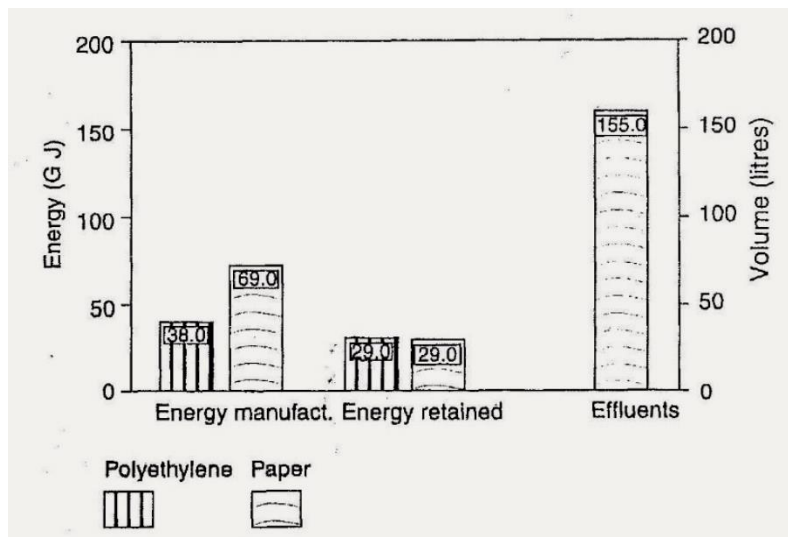
1. Να είναι ανθεκτικό στο υλικό που είναι προορισμένο να περιέχει και να μη συνεισφέρει στη γεύση, στην οσμή ή στην τοξικότητά του, ιδιαίτερα αν πρόκειται για βρώσιμο προϊόν.
2. Να είναι ελαφρύ από άποψη βάρους και να μορφοποιείται εύκολα σε μια ελκυστική για τον καταναλωτή συσκευασία.
3. Να είναι οικονομικό και να απαιτείται η ελάχιστη δυνατή δαπάνη φυσικών πρώτων υλών για την κατασκευή του.
4. Να είναι ανθεκτικό στους μικροοργανισμούς, οι οποίοι σε διαφορετική περίπτωση είναι δυνατόν να προσβάλλουν το προϊόν που περικλείει.
5. Να είναι σταθερό και να διατηρεί τις επιθυμητές φυσικές του ιδιότητες τουλάχιστον για τη διάρκεια ζωής του περιεχόμενου προϊόντος.
6. Να είναι αναλώσιμο ή ανακυκλώσιμο με τη συμβατική τεχνολογία αποκομιδής απορριμμάτων.
7. Να αποικοδομείται με κάποιο φυσικό μηχανισμό στην περίπτωση που γίνει ρύπος.

Τα συμβατικά πλαστικά εκπληρώνουν όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά εκτός από το τελευταίο και σε αυτή την κατεύθυνση γίνεται έρευνα στα πλαίσια της Πράσινης Χημείας. Αν τα πλαστικά σχεδιαστούν έτσι ώστε να αποικοδομούνται με έναν ελεγχόμενο τρόπο ή έστω να ανακυκλώνονται με οικονομικά βιώσιμο τρόπο θα πάνε να αποτελούν πρόβλημα κατά την απόρριψή τους. Η παραγωγή επιβλαβών προϊόντων είναι πολύ πιο σοβαρή στη βιομηχανία του χαρτιού απ' ό τι στη βιομηχανία του πολυαιθυλενίου (PE), όπως παρατηρείται στην Εικόνα 5 [24, 27].



Εικόνα 5. Εκπομπές υγρών αποβλήτων κατά την κατασκευή 50.000 τσαντών από PE κι από χαρτί.

Επιπλέον, διπλάσια ποσότητα ενέργειας απαιτείται για την παραγωγή χάρτινων τσαντών απ' ότι για την παραγωγή ίσου αριθμού τσαντών από πολυαιθυλένιο, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6 [24, 27].



Εικόνα 6. Η ενέργεια που απαιτείται και οι όγκοι των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά την κατασκευή 50.000 τσαντών (χρήση χαρτιού= 1,8 τόνοι, χρήση πολυαιθυλενίου, PE= 0,9 τόνοι).

Το ενεργειακό κόστος για την παραγωγή υλικών που χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές συσκευασίας δίνεται στον Πίνακα 1 [24, 27].

Πίνακας 1. Ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή υλικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές συσκευασίας.

| Υλικό<br>{λίβρες (1 λίβρα= 0,453 kg)} | Ενεργειακές απαιτήσεις<br>( KWh, θερμική ενέργεια) |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Αλουμίνιο                             | 33,6                                               |
| Ατσάλι                                | 6,3                                                |
| Γυαλί                                 | 3,6                                                |
| Χαρτί                                 | 3,2                                                |
| Πλαστικό                              | 1,4                                                |

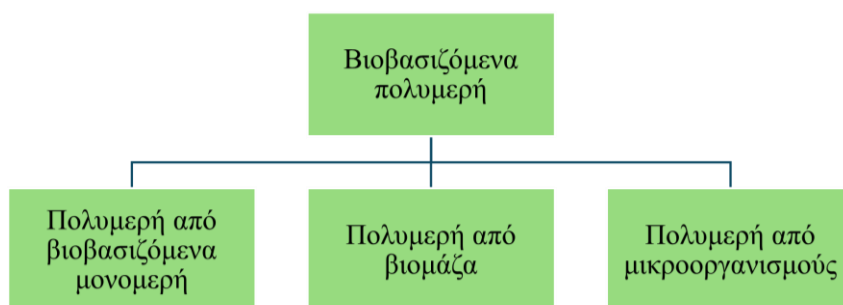
Αντίστοιχα, οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη σύνθεση ορισμένων περιεκτών για ποτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Το ενεργειακό κόστος των πλαστικών ανά g είναι σημαντικά χαμηλότερο από το αντίστοιχο όλων των ανταγωνιστών του. Η αποταμίευση ενέργειας είναι ακόμη μεγαλύτερη αν ληφθεί υπόψη και ο παράγοντας του βάρους.

**Πίνακας 2. Ενεργειακές απαιτήσεις για περιέκτες ποτών.**

| Περιέκτης                            | Βάρος (g) | Χρησιμοποιούμενη ενέργεια ανά περιέκτη (KWh) |
|--------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|
| Αλουμινένιο βαζάκι                   | 39,97     | 3,00                                         |
| Επιστρεφόμενο μπουκάλι αναψυκτικού   | 300,50    | 2,40                                         |
| Επιστρεφόμενο γυάλινο μπουκάλι μύρας | 250,32    | 2,00                                         |
| Ατσάλινο βαζάκι                      | 49,89     | 0,70                                         |
| Χάρτινος περιέκτης γάλακτος (0,473L) | 26,08     | 0,18                                         |
| Πλαστικός περιέκτης ροφημάτων        | 34,87     | 0,11                                         |

#### **2.4. Βιοβασιζόμενα πολυμερή.**

Ένα μειονέκτημα των συμβατικών πολυμερών είναι ότι τα μονομερή που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους προέρχονται κατά κύριο λόγο από το πετρέλαιο. Σήμερα περίπου το 8% του παραγόμενου πετρελαίου καταναλώνεται για την παρασκευή πολυμερών και προβλέπεται ότι ο αριθμός αυτός θα αυξηθεί στο 20% μέχρι το 2050 [28]. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού αναπτύχθηκαν τα βιοβασιζόμενα πολυμερή. Τα πολυμερή αυτά παρασκευάζονται μέσω τριών οδών. Πρώτον, μέσω της τροποποίησης των φυσικών πολυμερών, δεύτερον μέσω της παραγωγής των μονομερών από τα προϊόντα της βιομάζας και του επακόλουθου πολυμερισμού τους και τρίτον μέσω της σύνθεσής τους από μικροοργανισμούς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7 [30].



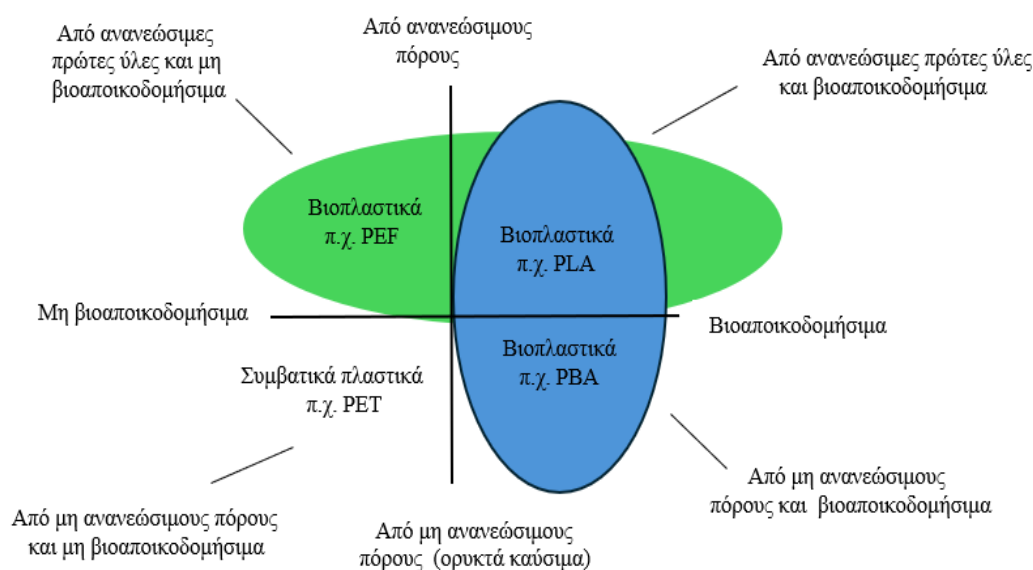
**Εικόνα 7. Προέλευση των βιοβασιζόμενων πολυμερών.**

Η χημική σύσταση της βιομάζας ποικίλει ανάλογα με την προέλευσή της. Για παράδειγμα, τα περισσότερα φυτά περιέχουν περίπου 25% λιγνίνη και 75% σύνθετους υδατάνθρακες ή απλά σάκχαρα. Σε κάθε περίπτωση η πυκνότητά της βιομάζας είναι σχετικά χαμηλή. Για τη βελτίωση του ενεργειακού περιεχόμενου ανά μονάδα όγκου της βιομάζας χρησιμοποιείται η μέθοδος της μηχανικής αύξησης της πυκνότητάς της, κατά την οποία αυτή συμπιέζεται σε μικρά συσσωματώματα (pellets) ή σε μεγαλύτερα (μπρικέτες βιομάζας) με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων [29].

Παρότι πολλές εφαρμογές της Πράσινης Χημείας αναπτύχθηκαν με στόχο την πρόληψη της ρύπανσης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση ήδη υπαρχόντων περιβαλλοντικών προβλημάτων [3]. Ένα τέτοιο χρόνιο πρόβλημα είναι η συσσώρευση της βιομάζας ως στερεού αποβλήτου. Τα διάφορα είδη απόβλητης βιομάζας συμβάλλουν στην ταχεία πλήρωση των χώρων υγειονομικής ταφής. Έτσι, η ανάπτυξη και χρήση τεχνολογιών που καταναλώνουν βιομάζα για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως είναι τα διάφορα χημικά προϊόντα, αποτελεί μέσο αντιμετώπισης της ρύπανσης.

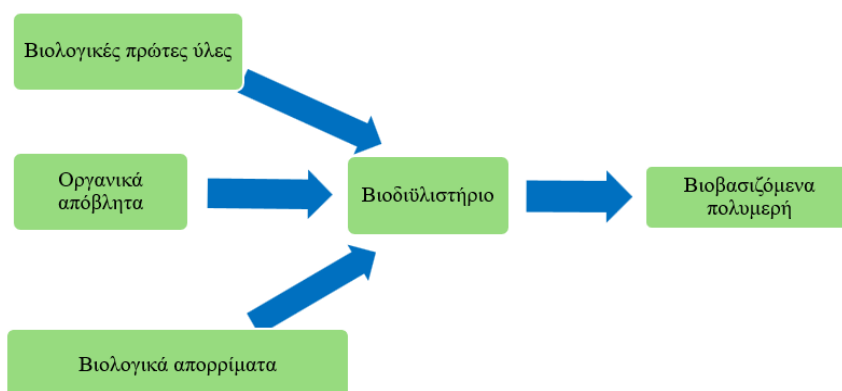
Στην Εικόνα 8 δίνεται η ταξινόμηση των πλαστικών ανάλογα με την προέλευσή τους και τη δυνατότητά τους ή μη να υποστούν βιοαποικοδόμηση [22, 31]. Όπως παρατηρούμε, υπάρχουν βιοπλαστικά που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές και είτε είναι είτε δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα. Επίσης υπάρχουν βιοπλαστικά που παράγονται από ορυκτά καύσιμα και εντούτοις είναι βιοαποικοδομήσιμα και βέβαια τα συνθετικά πλαστικά που παράγονται επίσης από ορυκτά καύσιμα και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα. Η παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών άγγιξε τα 2,4 εκατομμύρια τόνους το 2021. Από αυτά, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά αντιπροσωπεύουν το 64% (1,5 εκατομμύρια τόνοι) της παγκόσμιας παραγωγής. Το μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογής τους αποτελεί η συσκευασία, που αντιστοιχεί στο 48% (1,2 εκατομμύρια τόνοι) της

συνολικής αγοράς, ενώ αναμένεται αύξηση της παραγωγής βιοπλαστικών μέχρι το 2026 σε 7,5 εκατομμύρια τόνους [32].



**Εικόνα 8. Ταξινόμηση των πολυμερών σε 4 κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους και τη δυνατότητά τους ή μη να υποστούν βιοαποικοδόμηση.**

Στην Εικόνα 9 δίνεται σχηματικά η μετατροπή διαφόρων βιολογικών υλικών σε χημικά προϊόντα μέσω του βιοδιυλιστηρίου. Το βιοδιυλιστήριο είναι μια βιομηχανική μονάδα, η λειτουργία της οποίας βασίζεται στην μετατροπή της βιομάζας σε ένα ευρύ φάσμα ωφέλιμων προϊόντων, όπως ενέργεια, χημικά προϊόντα ή καύσιμα. Το βιοδιυλιστήριο προσομοιάζει στο διυλιστήριο πετρελαίου, με τη διαφορά ότι το πρώτο χρησιμοποιεί μεγαλύτερη ποικιλία πρώτων υλών (που είναι πιο ογκώδη από τους ορυκτούς πόρους) και μεγαλύτερο εύρος τεχνολογιών επεξεργασίας [28].



**Εικόνα 9. Μετατροπή βιολογικών πρώτων υλών σε βιοβασισμένα πλαστικά μέσω του βιοδιυλιστηρίου.**

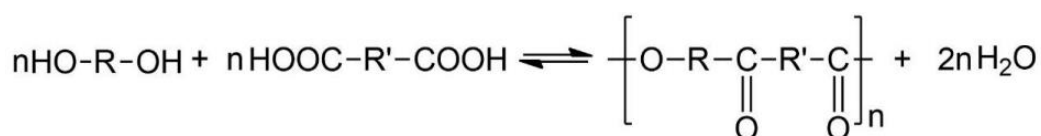
## Κεφάλαιο 3. Πολυεστέρες

### 3.1. Ορισμός. Μέθοδοι παρασκευής. Κατηγορίες πολυεστέρων.

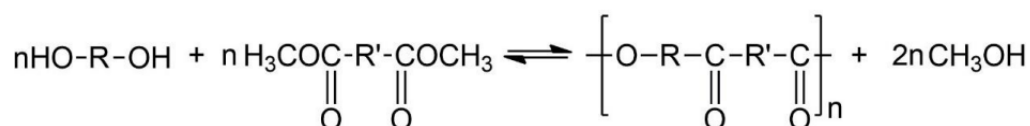
Οι πολυεστέρες είναι πολυμερή που χαρακτηρίζονται από την παρουσία της εστερικής ομάδας (-COO-) στη μοριακή τους δομή. Απαντούν σε φυσικά προϊόντα αλλά μπορούν επίσης να συντεθούν με χημικό τρόπο. Οι φυσικοί πολυεστέρες, όπως και λίγοι συνθετικοί, είναι βιοαποικοδομήσιμοι αλλά οι περισσότεροι συνθετικοί δεν είναι. Οι αλειφατικοί πολυεστέρες υπήρξαν αντικείμενο της έρευνας του Carothers τη δεκαετία του 1930. Το 1941 οι J.R. Whinfield και J.T. Dickson της Calico Printers Association προχώρησαν στην εφεύρεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), ενός αλειφαρωματικού πολυεστέρα που κυκλοφόρησε στο εμπόριο με τη μορφή ινών και φιλμ. Σήμερα οι πολυεστέρες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες τάξεις συνθετικών πολυμερών και χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές με τη μορφή υφάνσιμων ινών, φιαλών, υλικών συσκευασίας, εξαρτημάτων και επιχρισμάτων [34].

Για την *παρασκευή* των πολυεστέρων χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες μέθοδοι:

1. Πολυεστεροποίηση διόλης με δικαρβοξυλικό οξύ.

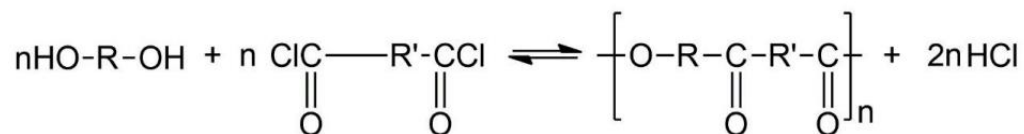


2. Μετεστεροποίηση ενός διεστέρα, συνήθως του διμεθυλεστέρα δικαρβοξυλικού οξέος, με μια διόλη.



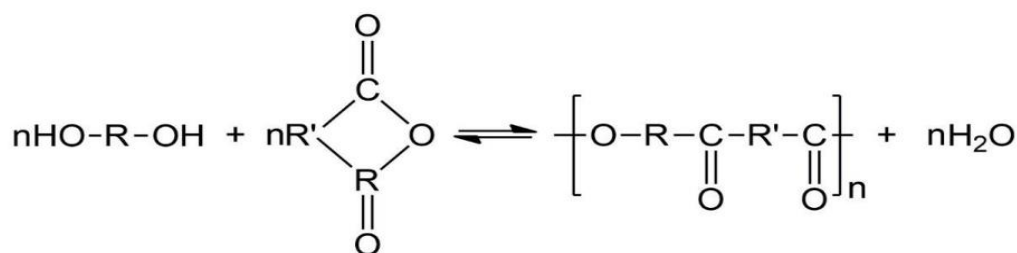
Οι δυο αυτές μέθοδοι πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό εφαρμόζεται πολυμερισμός σε κατάσταση τήγματος.

3. Αντίδραση διχλωριδίων δικαρβοξυλικών οξέων με διόλη.



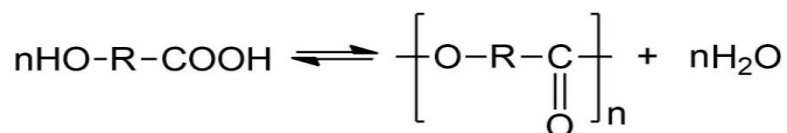
Τα χλωρίδια των δικαρβοξυλικών οξέων μπορούν να αντιδράσουν ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αντίδραση αυτού του τύπου παράγονται πολυανθρακικοί εστέρες και αρωματικοί πολυεστέρες. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί η πολυεστεροποίηση μιας διόλης με μια δραστική μορφή δικαρβοξυλικών οξέων όπως είναι οι ανυδρίτες οξέων. Με τον τρόπο αυτό παράγονται οι αλκυδικές ρητίνες με φθαλικό ανυδρίτη. Η μέθοδος εφαρμόζεται στην παραγωγή αλκυδικών ρητινών.

4. Αντίδραση μια διόλης με μια δραστική μορφή δικαρβονικών οξέων όπως οι ανυδρίτες οξέων.



Έτσι παράγονται οι αλκυδικές ρητίνες από φθαλικό ανυδρίτη.

5. Αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος.



Η αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος δε χρησιμοποιείται ιδιαίτερα. Τα πολυμερή αυτής της τάξης παράγονται με αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου που τελικά οδηγεί σε συμπύκνωση του προκύπτοντος υδροξυοξέος [34].

Οι πολυεστέρες διακρίνονται σε τρεις κύριες **κατηγορίες** με βάση τη δομή τους:

- i. θερμοπλαστικούς πολυεστέρες, που είναι γραμμικά πολυμερή,
- ii. δικτυωμένους πολυεστέρες, οι οποίοι κυκλοφορούν στο εμπόριο με το όνομα πολυεστερικές αλκυδικές ρητίνες και
- iii. πολυ(ανθρακικούς εστέρες), που είναι εστέρες του ανθρακικού οξέος και μπορεί να είναι είτε θερμοπλαστικοί είτε δικτυωμένοι.

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες ανάλογα με το **είδος των μονομερών** με βάση τα οποία παρασκευάζονται διακρίνονται σε:

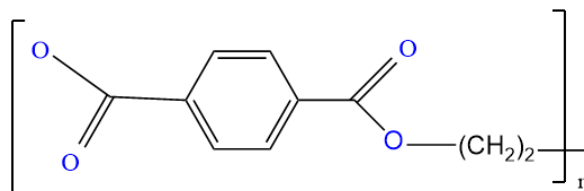
i) αλειφατικούς πολυεστέρες, οι οποίοι παράγονται με αντίδραση εστεροποίησης ενός αλειφατικού δικαρβοξυλικού οξέος με μια αλειφατική διόλη. Ως παραδείγματα αναφέρονται το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA) και ο πολυ(σουκινικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBS). Βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της ιατρικής και στην παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων.

ii) αλειφαρωματικούς πολυεστέρες, που παράγονται με αντίδραση εστεροποίησης ενός αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης ή ενός αλειφατικού δικαρβοξυλικού οξέος και μιας αρωματικής διόλης. Παραδείγματα αλειφαρωματικών πολυεστέρων είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) και ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), οι οποίοι παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Βρίσκουν εφαρμογή στη συσκευασία, στην παραγωγή ινών κ.α.

iii) πλήρως αρωματικούς πολυεστέρες, οι οποίοι παράγονται με αντίδραση εστεροποίησης αρωματικών δικαρβοξυλικών οξέων με αρωματικές διόλες. Παραδείγματα είναι ο πολυ(4-υδροξυβενζοϊκός εστέρας) και ο πολυ(δισφαινυλο-Α-τερεφθαλικός εστέρας). Επειδή οι πολυεστέρες αυτοί χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική αντοχή και μεγάλη χημική ανθεκτικότητα βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή πυρίμαχων σκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία κ.α. [34, 35].

### 3.2. PET. Δομή. Προέλευση. Χρήσεις.

Ο πολυ (τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) είναι ο πιο σημαντικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας όσον αφορά την εμπορική του αξία καθώς χρησιμοποιείται σε πολυάριθμες εφαρμογές και κυρίως στους περιέκτες αναψυκτικών. Η συνολική κατανάλωση του PET ήταν 100 εκατομμύρια τόνοι το 2016 και αυξάνεται με ρυθμό 4% το έτος, με ετήσιο τζίρο πάνω από 200 δισεκατομμύρια δολάρια [37]. Έχει θερμοκρασία τήξης,  $T_m$ , 245 - 255 °C και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , μεταξύ 73 - 80 °C. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ποικίλες εφαρμογές καθώς χαρακτηρίζεται από διαφάνεια, χαμηλό ειδικό βάρος, καλή διαστατική σταθερότητα, χημική και θερμική σταθερότητα [36], αντοχή στις καταπονήσεις, στην υγρασία και σε πολλούς διαλύτες. Πρωταγωνιστεί στην αγορά πλαστικών αλλά λόγω της πολύ αργής αποικοδόμησής του δημιουργεί σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα, κυρίως όταν χρησιμοποιείται σε πλαστικά μιας χρήσης [28]. Στην Εικόνα 10 δίνεται η χημική δομή του PET [36].



Εικόνα 10. Η χημική δομή του PET.

Στην Εικόνα 11 δίνεται σχηματικά η παγκόσμια παραγωγή του PET από το 2015 με προοπτική έως το 2029 [37], ενώ στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του PET [38] που το καθιστούν ελκυστικό για τις διάφορες χρήσεις του.



Εικόνα 11. Παγκόσμια παραγωγή του PET από το 2015 με προοπτική ως το 2029.

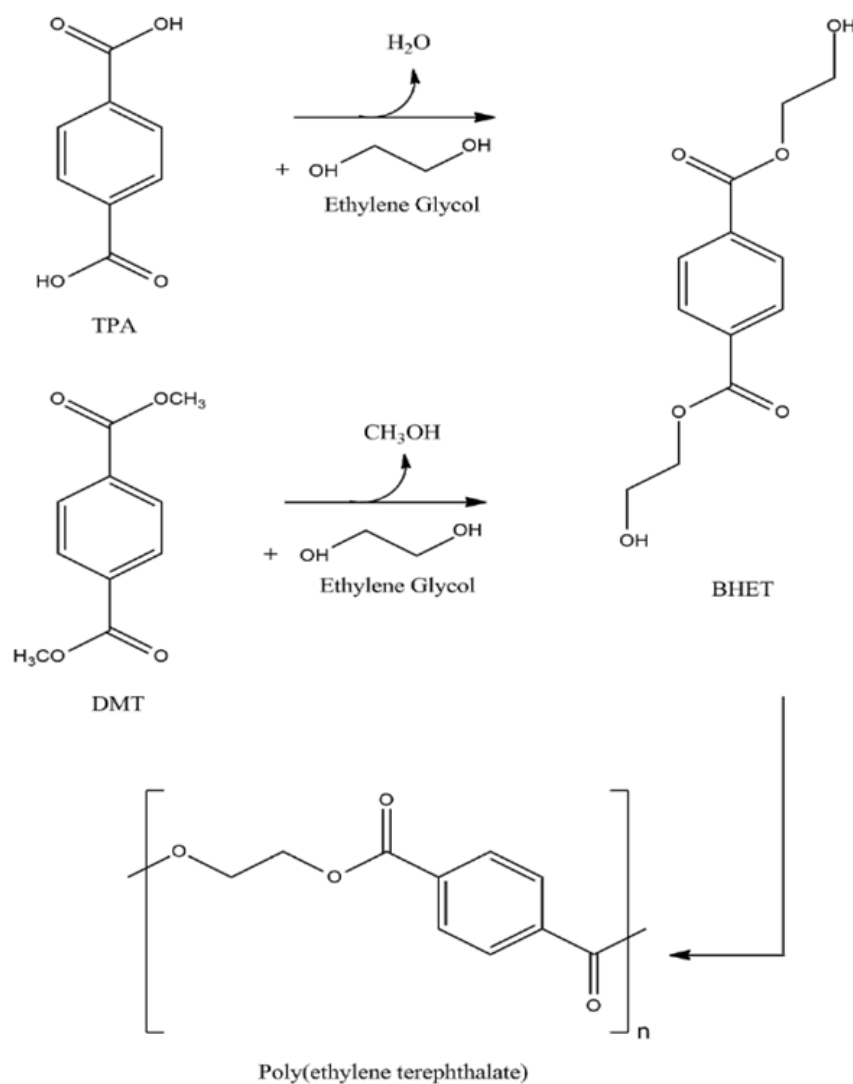
**Πίνακας 3. Φυσικές ιδιότητες του PET.**

| <b>Ιδιότητες του PET</b>                |                                                                        |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>T<sub>g</sub></b>                    | <b>73-80 °C</b>                                                        |
| <b>T<sub>m</sub></b>                    | <b>245-255 °C</b>                                                      |
| <b>Πυκνότητα</b>                        | <b>1,29-1,40 g/cm<sup>3</sup></b>                                      |
| <b>Αντοχή σε εφελκυσμό</b>              | <b>48,2-72,3 MPa</b>                                                   |
| <b>Μέγιστη Επιμήκυνση</b>               | <b>30-3000 %</b>                                                       |
| <b>Ρυθμός διαπερατότητας από νερό</b>   | <b>390-510 (g.μm/m<sup>2</sup>.day)</b>                                |
| <b>Διαπερατότητα από O<sub>2</sub></b>  | <b>1,2-2,4. 10<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>.μm/m<sup>2</sup>.d.atm)</b> |
| <b>Διαπερατότητα από CO<sub>2</sub></b> | <b>5,9-9,8. 10<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>.μm/m<sup>2</sup>.d.atm)</b> |

Χάρη στην εξαιρετική ιδιότητα φραγής του PET στο O<sub>2</sub> και στο CO<sub>2</sub> αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή φιαλών για τη συσκευασία υγρών τροφίμων, όπως αναψυκτικών, νερού, ελαίων, γάλακτος και αλκοολούχων ποτών. Επίσης βρίσκει εφαρμογή στην κλωστοϋφαντουργία, σε εξαρτήματα ηλεκτρικών συσκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία κ.α. [36]. Με ταχεία ψύξη του PET παράγεται ένα αρκετά άμορφο υλικό από το οποίο κατασκευάζεται διαφανές φιλμ. Έτσι ο πολυεστέρας χρησιμοποιείται σε μαγνητικές ταινίες εγγραφής, βιντεοταινίες, φωτογραφικά φιλμ και πλάκες ακτινογραφίας, καθώς και στη μόνωση πυκνωτών. Οι ίνες παράγονται όταν το προϊόν ωθείται μέσω μιας μικρής οπής, με παράλληλη εφαρμογή τάσης, οπότε οι πολυμερικές αλυσίδες ευθυγραμμίζονται αποκτώντας αντοχή κατά την κατεύθυνση του τραβήγματος. Επίσης το PET χρησιμοποιείται στην παραγωγή μέσω έγχυσης μηχανολογικών εξαρτημάτων με αντοχή σε μεγάλες μηχανικές καταπονήσεις, όπως βίδες, παξιμάδια, ροδέλες, γρανάζια [28].

Η βιομηχανική σύνθεση του PET μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους, όσον αφορά τα χρησιμοποιούμενα μονομερή. Ο πρώτος τρόπος περιλαμβάνει την αντίδραση του τereφθαλικού οξέος (TPA) με την αιθυλενογλυκόλη (EG), με ταυτόχρονη παραγωγή νερού, ενώ για το δεύτερο τρόπο ως μονομερή χρησιμοποιούνται ο τereφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) και η αιθυλενογλυκόλη, με παραπροϊόν τη μεθανόλη. Κατά προτίμηση χρησιμοποιείται ο DMT καθώς έχει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και μεγαλύτερη διαλυτότητα στην EG σε σχέση με το TPA. Επίσης, ο καθαρισμός του DMT γίνεται με ανακρυστάλλωση ή με απόσταξη, ενώ το οξύ δεν καθαρίζεται εύκολα [34].

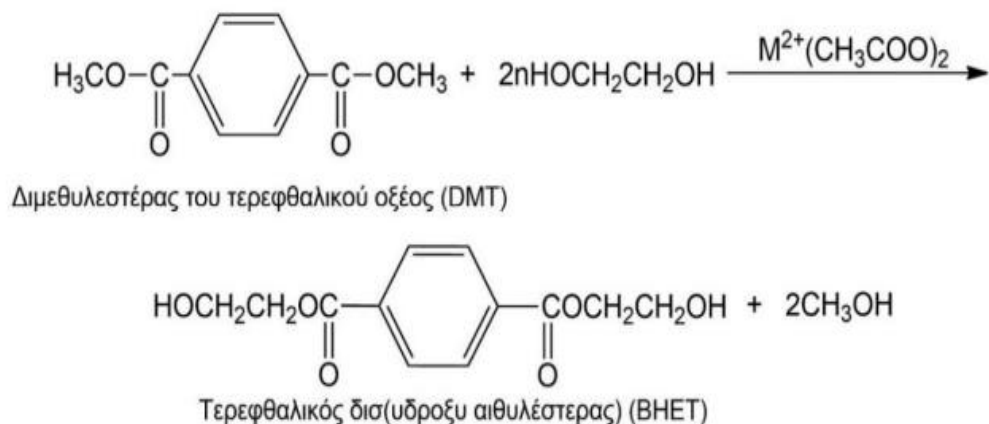
Η σύνθεση του PET με τους δύο τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω δίνεται σχηματικά στην Εικόνα 12 [28].



**Εικόνα 12. Μέθοδοι παρασκευής του PET μέσω του τереφθαλικού οξέος ή του διμεθυλεστέρα του και της αιθυλενογλυκόλης.**

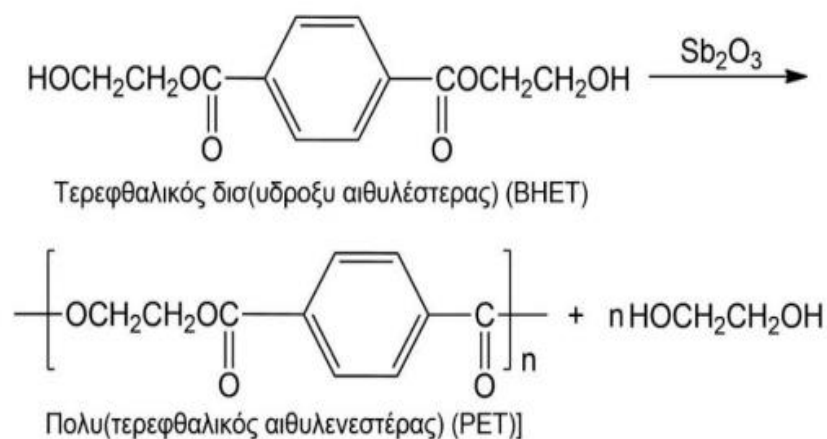
Η παραδοσιακή εμπορική σύνθεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) περιλαμβάνει δυο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση του διμεθυλεστέρα με περίσσεια αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 °C - 200 °C ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιείται οξικός ψευδάργυρος, οξικό μαγγάνιο ή άλλα οξικά άλατα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απομακρύνεται συνεχώς μεθανόλη και παράγεται τереφθαλικός διυδροξύ αιθυλενεστέρας (BHET). Ταυτόχρονα παράγονται και oligομερή.

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τη θερμοκρασία τήξεως του πολυμερούς, περίπου στους 290 °C. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται το τριοξείδιο του αντιμονίου, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στο στάδιο αυτό παράγεται αιθυλενογλυκόλη, η οποία απομακρύνεται συνεχώς με την εφαρμογή κενού, με σκοπό τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα προϊόντα και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:

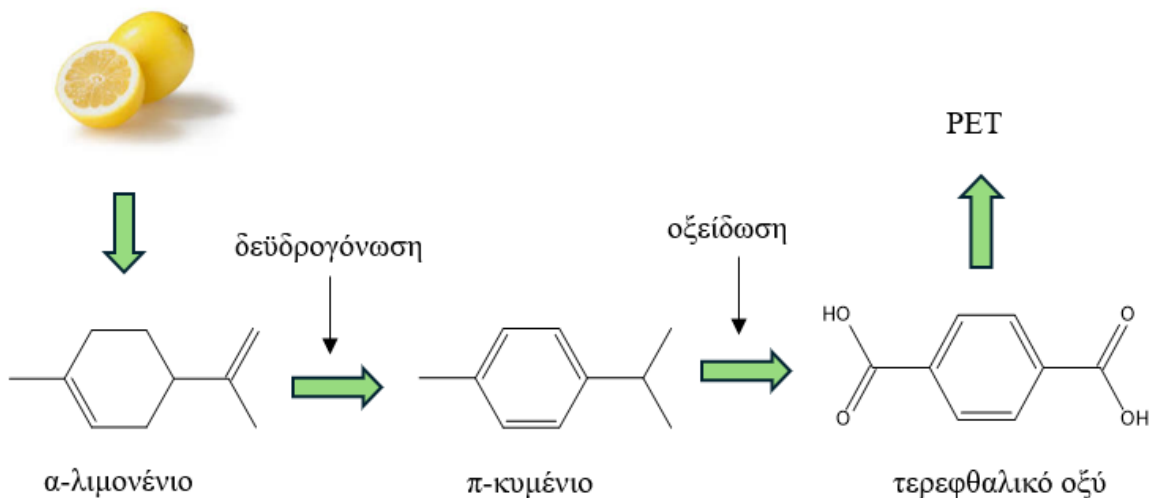


Οι νεότερες μονάδες χρησιμοποιούν υψηλής καθαρότητας TPA και όχι DMT παράγοντας πολυεστέρες καλύτερης ποιότητας με μικρότερη περιεκτικότητα σε ακραίες καρβοξυλικές ομάδες [28, 34].

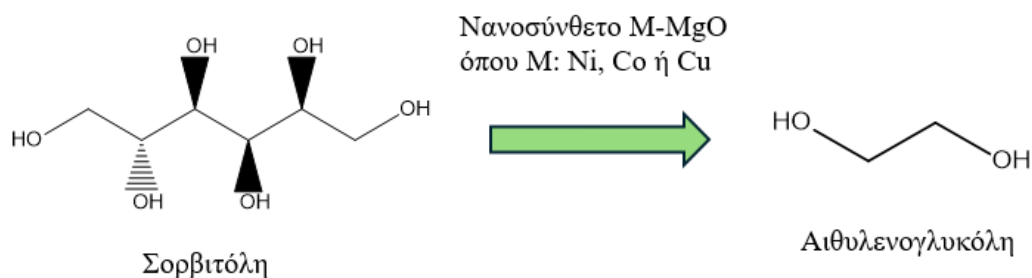
### 3.2.1. Βιοβασιζόμενο PET.

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) είναι ένας από τους πλέον διαδεδομένους συνθετικούς πολυεστέρες στις μέρες μας. Παρά τις εξαιρετικές ιδιότητές του έχει δύο σημαντικά μειονεκτήματα. Πρώτον, όπως και τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή, παράγεται με βάση μονομερή που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα. Δεύτερον, δεν αποικοδομείται εύκολα (αν και είναι ανακυκλώσιμος), εντείνοντας το πρόβλημα της πλαστικής ρύπανσης [39]. Μια λύση στο πρώτο από τα δύο προβλήματα προσπάθησαν να δώσουν οι εντεινόμενες έρευνες για τη σύνθεση του πολυμερούς από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες προέρχονται από τη βιομάζα και συγκεκριμένα από βιολογικά γεωργικά υποπροϊόντα ή γεωργικά υπολείμματα.

Από τα μονομερή που απαιτούνται για τη σύνθεση του PET, το τερεφθαλικό οξύ μπορεί να παρασκευαστεί με μια συνθετική οδό βασισμένη στο λιμονένιο [40], από την οξείδωση του οποίου παραλαμβάνεται το οξύ, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13. Επίσης, η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να παρασκευαστεί από πολυόλες όπως η σορβιτόλη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 14 [22].



Εικόνα 13. Σύνθεση του τερεφθαλικού οξέος με πρώτη ύλη το λιμονένιο.



Εικόνα 14. Σύνθεση της αιθυλενογλυκόλης με πρώτη ύλη τη σορβιτόλη.

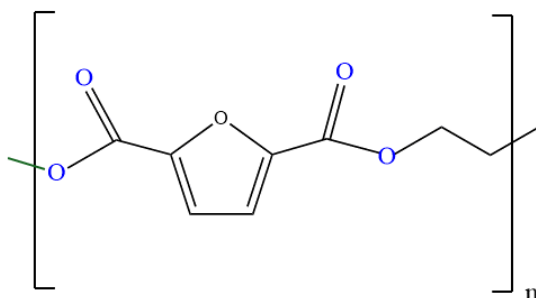
Το bio-PET μειώνει την εξάρτηση από τους ορυκτούς πόρους για την παραγωγή του και παραμένει ένα πλήρως ανακυκλώσιμο πολυμερές καθώς έχει ακριβώς την ίδια χημική σύσταση και δομή με το αντίστοιχο πολυμερές που συντίθεται από μη ανανεώσιμους πόρους. Συνεπώς έχει τις ίδιες φυσικές ιδιότητες όσον αφορά την ελαστικότητα, την αντοχή σε καταπονήσεις, τη δυνατότητα μορφοποίησης, το χαμηλό ειδικό βάρος και την ανακυκλωσιμότητά του [22].

Μεγάλες εταιρείες όπως η Coca-Cola επένδυσαν στην έρευνα για την παραγωγή φιαλών από bio-PET μειώνοντας το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα και κάνοντας τα προϊόντα τους πιο ελκυστικά στο καταναλωτικό κοινό. Οι πρώτες «φυτικές φιάλες» της Coca-Cola προέρχονταν σε ποσοστό έως 30% από ανανεώσιμους πόρους (σάκχαρα) και ήταν 100% ανακυκλώσιμες [26]. Μάλιστα, τον Οκτώβριο του 2021 η ίδια εταιρεία, στο πλαίσιο της πρωτοβουλίας της για μια νέα γενιά συσκευασιών από ανανεώσιμους πόρους, παρουσίασε τη νέα της πλήρως βιοβασισόμενη και πλήρως ανακυκλώσιμη φυτική φιάλη [41].

### **3.3. PEF. Το «πράσινο» εναλλακτικό του PET. Δομή. Προέλευση. Σύγκριση με το PET ως προς τις ιδιότητες.**

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF) είναι ένας σύγχρονος και πολλά υποσχόμενος βιοβασισμένος γραμμικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας, που παράγεται από εξόζες [42]. Είναι το φουρανοϊκό ομόλογο του PET.

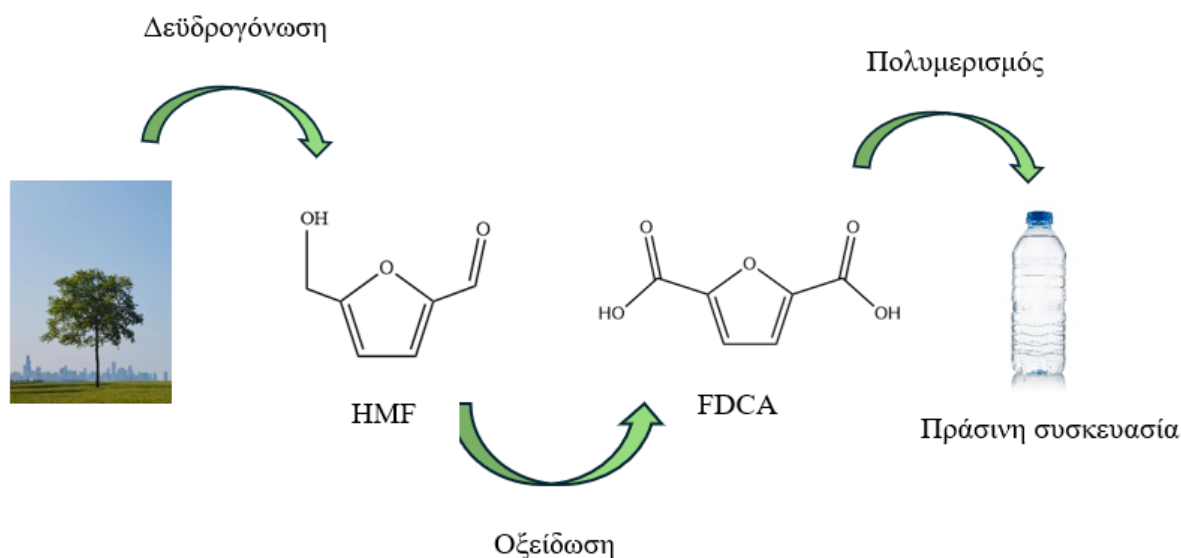
Στην Εικόνα 15 δίνεται η χημική δομή του PEF [43].



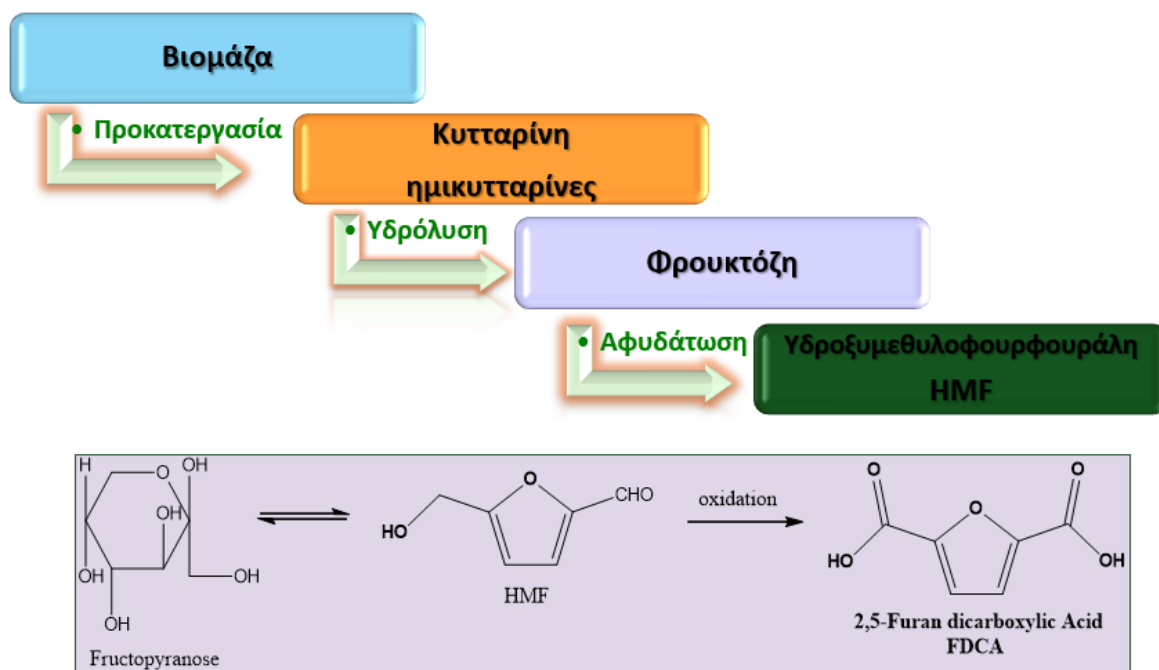
**Εικόνα 15. Χημική δομή του PEF.**

Ο πολυεστέρας παράγεται με αντίδραση του φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) ή του διμεθυλεστέρα του (DMDF) και της αιθυλενογλυκόλης (EG) μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος [22]. Τα συστατικά αυτά προέρχονται από τη βιομάζα,

όπως φαίνεται στην Εικόνα 16 [44]. Στην Εικόνα 17 δίνεται σχηματικά η πορεία σύνθεσης του FDCA από τη βιομάζα.



Εικόνα 16. Σύνθεση του PEF με πρώτη ύλη το FDCA από τη βιομάζα.

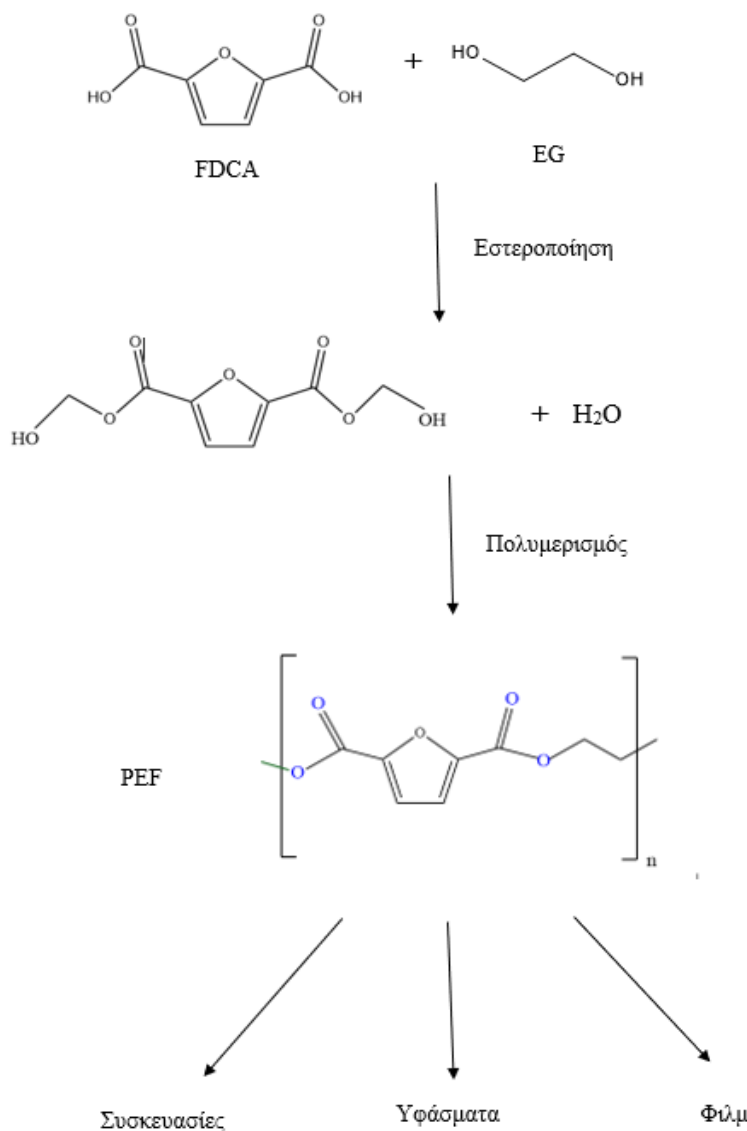


Εικόνα 17. Σχηματική πορεία για τη σύνθεση του FDCA από τη βιομάζα.

Η αντίδραση σύνθεσης του PEF καθώς και οι πιθανές χρήσεις του πολυμερούς δίνονται στην Εικόνα 18. Η πρόοδος στις συνθετικές μεθόδους για την παραγωγή του PEF είναι σχετικά πρόσφατες χάρη στην ανάπτυξη βελτιωμένης τεχνολογίας για την

παραγωγή υψηλής καθαρότητας 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) σε μεγάλη κλίμακα. Το οξύ αυτό είναι η κύρια δομική μονάδα για τη σύνθεση του πολυμερούς. Δεδομένου του πολύ μεγάλου δυναμικού του FDCA ερευνήθηκε και επιδιώχθηκε η βιομηχανική παραγωγή του για πάνω από 100 χρόνια, χωρίς όμως επιτυχία. Έτσι το FDCA χαρακτηρίστηκε ως ο «*σιωπηλός γίγαντας*» εξαιτίας των τεράστιων αλλά αναξιοποίητων δυνατοτήτων του.

Η εταιρεία Avantium με τη χρήση της πατενταρισμένης τεχνολογίας YXY® στοχεύει στο να «ξεκλειδώσει» το πλήρες δυναμικό του FDCA [45], με στόχο να παράγει μέσω αυτού ένα μεγάλο εύρος πολυμερών με εφαρμογές στη συσκευασία (με ετήσιο τζίρο  $150 \cdot 10^9$  δολάρια), στα υφάσματα (με ετήσιο τζίρο  $40 \cdot 10^9$  δολάρια) και στην παραγωγή φιλμ (με ετήσιο τζίρο  $8 \cdot 10^9$  δολάρια) [46].



Εικόνα 18. Χημική μετατροπή του FDCA μέσω εστεροποίησης και πιθανές χρήσεις αυτού.

Ο PEF είναι ένας 100% ανακυκλώσιμος βιοβασισμένος πολυεστέρας, με προοπτικές να αντικαταστήσει το PET. Μπορεί να βρει εφαρμογές στην παραγωγή φιλμ, υφάνσιμων ινών και φιαλών για υγρά τρόφιμα χάρη σε ορισμένες σημαντικές ιδιότητες που διαθέτει, οι οποίες είναι μάλιστα ανώτερες από τις αντίστοιχες του PET:

- **2 φορές** μεγαλύτερη ιδιότητα φραγής στο νερό.
- **10-11 φορές** μεγαλύτερη ιδιότητα φραγής στο οξυγόνο.
- **6-19 φορές** μεγαλύτερη ιδιότητα φραγής στο διοξείδιο του άνθρακα.
- $T_g = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_g(\text{PET}) = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- $T_m = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_m(\text{PET}) = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Τα χαρακτηριστικά του PEF μπορούν να αποδοθούν στη μεγαλύτερη ακαμψία του φουρανικού δακτυλίου και συνεπώς στη μειωμένη κινητικότητα των μονάδων του FCDA [46]. Η υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PEF σε σχέση με την αντίστοιχη του PET επιτρέπει την κατασκευή περιεκτών κατάλληλων για θερμά προϊόντα. Η χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης του μειώνει το κόστος επεξεργασίας [22].

Υπολογίζεται ότι η χρήση του PEF έναντι του PET μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της χρήσης μη ανανεώσιμης ενέργειας κατά 40- 50% και σε μειωμένες εκπομπές αερίου του θερμοκηπίου κατά 50%. Υπάρχουν ωστόσο κάποια εμπόδια ακόμη ως προς τη βιομηχανοποίηση του PEF που περιλαμβάνουν τον αποχρωματισμό, τη χαμηλή θερμική σταθερότητα και την πολύ αργή κρυστάλλωσή του (περίπου 10 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη του PET) [46].

## **Κεφάλαιο 4. Πολυμερικά μίγματα**

### **4.1 Ορισμός, Σκοπός παρασκευής, Κατηγορίες.**

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας), όπως προαναφέρθηκε, είναι ένας ανανεώσιμος και πολλά υποσχόμενος πολυεστέρας. Εντούτοις, η βιομηχανοποίησή του με την προοπτική της πλήρους αντικατάστασης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) στην αγορά των πολυμερών είναι ακόμη υπό αμφισβήτηση. Η παρασκευή υψηλής λειτουργικότητας πολυμερικών μιγμάτων είναι μια καθιερωμένη στρατηγική για τη βελτίωση των ιδιοτήτων μεμονωμένων πολυμερών και τη δημιουργία «κατά παραγγελία» υλικών για τις απαιτήσεις συγκεκριμένων εφαρμογών. Τα πολυμερικά μίγματα συχνά έχουν ανώτερες ιδιότητες από εκείνες των μεμονωμένων συστατικών τους [46].

Η τεράστια ανάπτυξη της τεχνολογίας των πολυμερών οδήγησε στην εφαρμογή τους σε πολυάριθμα πεδία και στη συνεχή ζήτηση νέων υλικών με προκαθορισμένες ιδιότητες. Αρκετές φορές μάλιστα απαιτείται ένα υλικό να διαθέτει ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες ενός συγκεκριμένου πολυμερούς και κάποιες ιδιότητες ενός άλλου. Η σύνθεση νέων πολυμερών που να ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις κρίνεται συχνά οικονομικά ασύμφορη καθώς το κόστος έρευνας και παραγωγής αλλά και ενδεχόμενης τροποποίησης των μονάδων παραγωγής και επεξεργασίας μπορεί να είναι πολύ υψηλό [22]. Ως μια συμβιβαστική λύση οι επιστήμονες ξεκίνησαν να τροποποιούν τη δομή των εμπορικά διαθέσιμων πολυμερών με διάφορους τρόπους ώστε να τα καταστήσουν κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Μία από τις τροποποιήσεις αυτές είναι η ανάμιξη των πολυμερών [48].

Τα πολυμερικά μίγματα είναι ομογενή ή ετερογενή μίγματα τουλάχιστον δύο πολυμερών. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να αλληλεπιδράσουν με φυσικό ή χημικό τρόπο ανάλογα με τη δομή τους και οι φυσικές τους ιδιότητες συχνά διαφέρουν και μπορεί να είναι ανώτερες από τις αντίστοιχες των επιμέρους συστατικών τους. Πολλές φορές οι βελτιωμένες ιδιότητες των μιγμάτων τα κάνουν να έχουν εντυπωσιακές και απρόβλεπτες εφαρμογές σε πολυάριθμα πεδία [48]. Στη σημερινή εποχή η έρευνα πάνω στα πολυμερικά μίγματα αυξάνεται εκθετικά χάρη στις εξαιρετικές τους εφαρμογές σε κάθε τομέα. Η ζήτηση για πολυμερικά μίγματα αυξάνεται με ρυθμό 4,4%. Η Ασία

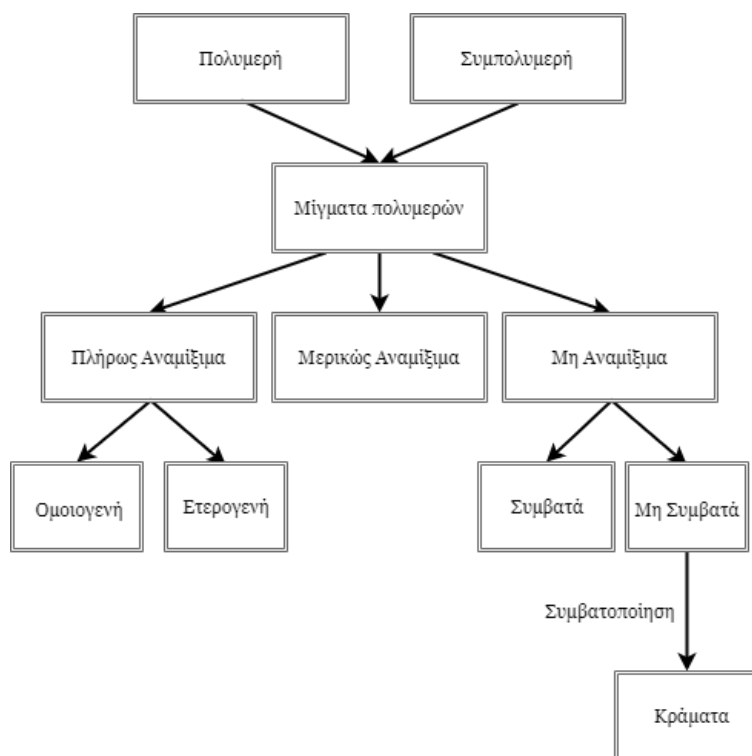
κατέχει τα ηνία στην αγορά των πολυμερών, αντιπροσωπεύοντας σχεδόν το 55% της παγκόσμιας αγοράς, και ακολουθεί η Ευρώπη και η Αμερική [48, 49].

Ο κύριος **στόχος** της ανάμιξης των πολυμερών είναι η παραγωγή οικονομικών, άμεσα διαθέσιμων και εμπορικά βιώσιμων προϊόντων με μοναδικές ιδιότητες. Η ανάμιξη διαφορετικών πολυμερών είναι ένα από τα πιο σημαντικά βιομηχανικά εργαλεία για την παρασκευή πιο αποτελεσματικών και ελκυστικών προϊόντων για ποικίλες εφαρμογές. Ορισμένα χαρακτηριστικά της ανάμιξης πολυμερών είναι [48]:

- Παρέχει υλικά με επιθυμητές ιδιότητες με το μικρότερο δυνατό κόστος.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες των επιμέρους πολυμερών που είναι απαραίτητες για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.
- Μπορούν να σχεδιαστούν μίγματα με μοναδικές ιδιότητες, π.χ. με αυξημένη αντοχή στην κρούση ή με αντίσταση σε συγκεκριμένους διαλύτες, ανάλογα με τις απαιτήσεις της τελικής εφαρμογής.
- Τα πολυμερικά μίγματα μπορούν να σχεδιαστούν κατάλληλα ώστε να ανακυκλώνονται ή/και να βιοαποικοδομούνται.
- Η αναμιξιμότητα των πολυμερών μπορεί να καταστήσει δυνατή την περισυλλογή και ανακύκλωση των πολυμερικών αποβλήτων, σε περιπτώσεις που αυτό είναι αδύνατο για τα επιμέρους συστατικά τους.
- Η ανάμιξη των πολυμερών μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την ικανότητα χειρισμού ενός υλικού καθώς και την πυκνότητά του.
- Είναι μια κατάλληλη μέθοδος για γρήγορες μεταβολές της σύστασης για χρήση σε επιθυμητές εφαρμογές.
- Όσον αφορά τα περιβαλλοντικά ζητήματα, η ανάμιξη πολυμερών αυξάνει το χρόνο ζωής των αρχικών πολυμερών.

Ο πλέον καθοριστικός παράγοντας για την ταξινόμηση των πολυμερικών μιγμάτων είναι η **αναμιξιμότητα** τους. Ο όρος «αναμιξιμότητα» περιγράφει την ομοιογένεια των πολυμερικών μιγμάτων σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες όπως είναι η χημική δομή και η κατανομή των μοριακών βαρών των συστατικών του μίγματος, η μορφολογία τους, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, η κρυσταλλικότητα των αρχικών πολυμερών και η επιφανειακή τους

τάση [46, 48]. Ανάλογα με την αναμιξιμότητά τους και τις μηχανικές τους ιδιότητες τα πολυμερικά μίγματα διακρίνονται στις κατηγορίες που φαίνονται στην Εικόνα 19 [22].



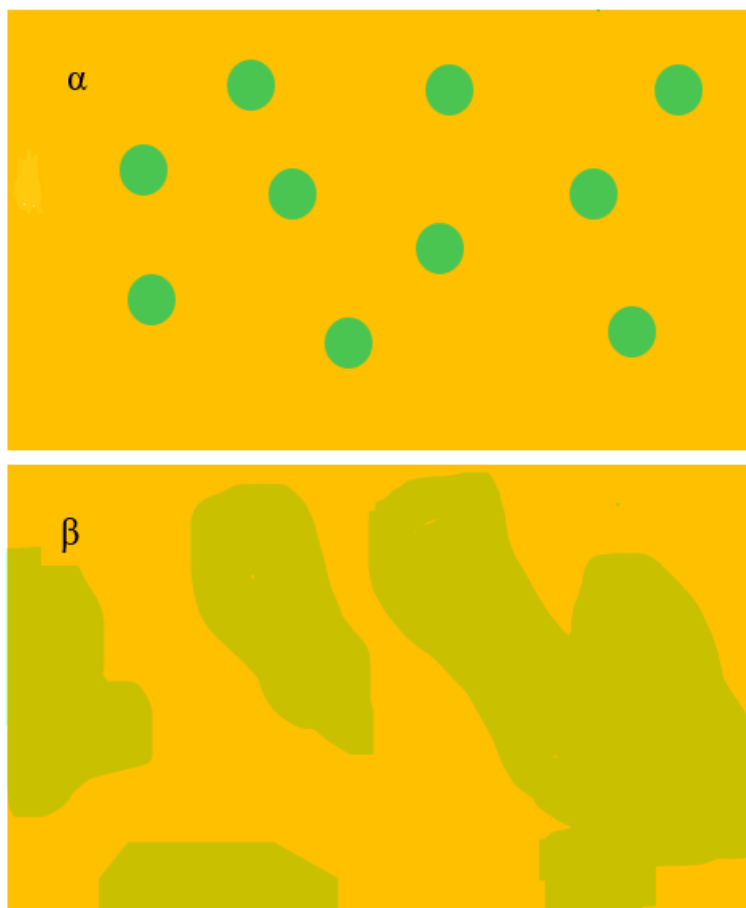
Εικόνα 19. Ταξινόμηση των πολυμερικών μιγμάτων ανάλογα με την αναμιξιμότητά τους και τις μηχανικές τους ιδιότητες.

1. **Πλήρως Αναμίξιμα** χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία σχηματίζεται μία μόνο φάση μετά την ανάμιξη των πολυμερών και διακρίνονται σε ομογενή και ετερογενή. Ομογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη όμοιων πολυμερών αλλά με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως το μέσο μοριακό βάρος. Ετερογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη δύο τουλάχιστον διαφορετικών πολυμερών. Η ομοιογένεια των συστατικών μπορεί να παρατηρηθεί τουλάχιστον σε κλίμακα νανομέτρων, αν όχι σε μοριακή κλίμακα [50]. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παίζει σημαντικό ρόλο σε ένα αναμίξιμο μίγμα καθώς σε αυτό εμφανίζεται μία μόνο τιμή  $T_g$  η οποία διαφέρει από τις αντίστοιχες  $T_g$  των αρχικών πολυμερών του μίγματος. Παράδειγμα πλήρως αναμίξιμου πολυμερικού μίγματος είναι το μίγμα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)/ πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) [22].

2. **Μερικώς αναμίξιμα** χαρακτηρίζονται τα μίγματα που εμφανίζουν περιορισμένη αναμιξιμότητα στη διεπιφάνεια των συστατικών τους. Στα μερικώς αναμίξιμα μίγματα παρατηρούνται δύο διακριτές φάσεις και ένα στρώμα μεταξύ τους με χαρακτηριστικά που διαφέρουν από εκείνα της κύριας μάζας του μίγματος. Η κάθε φάση περιέχει μικρό ποσοστό του άλλου πολυμερούς. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την έκταση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα δύο πολυμερή. Τα μερικώς αναμίξιμα μίγματα εμφανίζουν ομοιογενείς δομές σε ένα περιορισμένο εύρος συστάσεων, έξω από το οποίο συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων. Τα μερικώς αναμίξιμα μίγματα είναι συνήθως συμβατά και οι επιμέρους φάσεις είναι ομογενείς. Κάθε φάση παρουσιάζει την δική της θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η οποία προσεγγίζει (σε ελαφρώς χαμηλότερη ή υψηλότερη τιμή) τις αντίστοιχες των καθαρών πολυμερών. Γενικά η αναμιξιμότητα είναι σχετικά σπάνια στα πολυμερικά μίγματα εξαιτίας της εντροπίας ανάμιξης υψηλού μοριακού βάρους αλυσίδων [46]. Τυπικό παράδειγμα μερικώς αναμίξιμου πολυμερικού μίγματος είναι το μίγμα πολυανθρακικού εστέρα/ πολυ(ακρυλονιτριλο-βουταδιενο στυρενίου).
3. **Μη αναμίξιμα** χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία επέρχεται πλήρης διαχωρισμός των πολυμερών και το καθένα δημιουργεί την δική του φάση. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία στο μίγμα σχηματίζει τη μήτρα, ενώ εκείνο που έχει μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά. Κάθε φάση διατηρεί αμετάβλητη την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των επιμέρους συστατικών της. Τα μη αναμίξιμα πολυμερή διακρίνονται σε συμβατά και μη συμβατά με βάση την μορφολογία τους και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στα πρώτα διακρίνονται δύο φάσεις ωστόσο έχουν καλή διεπιφανειακή πρόσφυση και καλές μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Παράδειγμα μη αναμίξιμου μίγματος είναι το μίγμα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)/ πολυ(βινυλικής αλκοόλης). Τα περισσότερα από τα μη αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως **μη συμβατά** μεταξύ τους καθώς είναι ιδιαίτερα εύθραστα και κατ' επέκταση δεν έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες.

Σημαντική επίδραση στην μορφολογία ενός μίγματος έχει η σύστασή του. Το πολυμερές που βρίσκεται σε περίσσεια (B) δημιουργεί την μήτρα κι εκείνο που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία (A) διασπείρεται στην μήτρα με την μορφή σφαιριδίων. Εάν αυξηθεί η ποσότητα του πολυμερούς A ή μετά από ανάδευση, οι

σφαίρες αυξάνονται σταδιακά σε μέγεθος ώσπου να ενωθούν σε μία συνεχή φάση, οπότε δημιουργούνται μεγάλες και ακανόνιστες φάσεις των δύο πολυμερών. Όταν κυριαρχήσει το πολυμερές Α σε ποσότητα, τότε αυτό θα σχηματίσει την μήτρα και το πολυμερές Β θα βρεθεί σε διασπορά με την μορφή σφαιριδίων [22, 48]. Στην Εικόνα 20 φαίνεται ένα παράδειγμα μη αναμίξιμου πολυμερικού μίγματος, πριν και μετά την ανάδευση.



**Εικόνα 20. Μη αναμίξιμο πολυμερικό μίγμα πριν και μετά την ανάδευση.**

#### **4.2. Συμβατοποίηση μιγμάτων. Σκοπός.**

Σε πολλές περιπτώσεις, ιδιαίτερα στα μη αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα, η συμβατοποίηση είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη βελτίωση της διασποράς των υλικών μέσα στη μήτρα του μίγματος με αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τάσης και τη σταθεροποίηση της μορφολογίας του μίγματος. Η συμβατοποίηση ενισχύει την πρόσφυση μεταξύ των διαφορετικών φάσεων και βελτιώνει το σύνολο των

μηχανικών ιδιοτήτων του μίγματος [48]. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους, ένας εκ των οποίων είναι η προσθήκη στο μίγμα **συμβατοποιητή**.

Ο συμβατοποιητής μπορεί να είναι ένα τρίτο ομοπολυμερές, ένα συσταδικό ή εμβολιασμένο πολυμερές [20] ή ακόμη κι ένα μικρό ενεργό μόριο που είναι διαλυτό και στις δύο φάσεις. Η ένωση αυτή παίζει παρόμοιο ρόλο με εκείνον του γαλακτωματοποιητή στα υδατικά διαλύματα και βοηθά να συνδεθούν οι δύο φάσεις πιο ισχυρά μεταξύ τους, αυξάνοντας την διεπιφανειακή πρόσφυση και μειώνοντας το μέγεθος της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα.

Ως συμβατοποιητές χρησιμοποιούνται συχνά συσταδικά συμπολυμερή, η κάθε συστάδα των οποίων έχει παρόμοια χημική σύσταση με κάθε ένα από τα πολυμερή που συνιστούν το μη αναμίξιμο μίγμα, ή και εμβολιασμένα συμπολυμερή [22, 50]. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ως συμβατοποιητές τρία διαφορετικά συσταδικά συμπολυμερή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα- co-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PETF).

#### **4.3. Δραστική ανάμιξη μιγμάτων πολυμερών.**

Όπως προαναφέρθηκε, η αποτελεσματικότητα της προσθήκης συμβατοποιητή στα πολυμερικά μίγματα ελέγχεται από τη διάχυσή του στη μήτρα και την προώθησή του στη διεπιφάνεια. Η διαδικασία όμως αυτή είναι αρκετά αργή κι επιπλέον είναι πιθανή η δημιουργία συσσωματωμάτων που δυσχεραίνουν περαιτέρω τη δράση του. Για να βελτιωθεί η ομοιογένεια και η αναμιξιμότητα των πολυμερικών μιγμάτων μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος της **δραστικής ανάμιξης**.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον επί τόπου σχηματισμό συμπολυμερών ή πολυμερών που αλληλεπιδρούν. Στη δραστική ανάμιξη δε χρησιμοποιείται τρίτο συστατικό ως συμβατοποιητής αλλά τα ίδια τα συστατικά του μίγματος επιλέγονται ή τροποποιούνται έτσι ώστε να αντιδρούν μεταξύ τους κατά την ανάμιξή τους σε τήγμα. Στην ουσία ο συμβατοποιητής σχηματίζεται επί τόπου στη διεπιφάνεια και εκεί εντοπίζεται η δράση του. Η μέθοδος της δραστικής ανάμιξης χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε περιπτώσεις μιγμάτων μηχανολογικών πολυμερών με πολυμερή ευρείας κατανάλωσης. Κατά την εφαρμογή της είναι δυνατόν να σχηματιστούν συσταδικά ή τυχαία συμπολυμερή μέσω σχηματισμού ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών [51].

Η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμιξη του τηγμένου μίγματος σε εξωθητή σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από τις θερμοκρασίες τήξης των συστατικών του, για παρατεταμένο χρονικό διάστημα ώστε να λάβουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν σχάσεις εστερικών δεσμών με επακόλουθη μείωση του μοριακού βάρους, αλλά και τυχαίες συνενώσεις των μακρομοριακών αλυσίδων που είτε προϋπάρχουν είτε προκύπτουν από τις διασπάσεις. Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνουν τα δύο αυτά φαινόμενα εξαρτάται από την θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης οδηγούν προοδευτικά σε συσταδικά συμπολυμερή. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες και για μεγαλύτερους χρόνους ανάμιξης του τήγματος μπορούν να ληφθούν τυχαία συμπολυμερή, με μεγαλύτερη όμως μείωση του μοριακού βάρους. Με αυτό τον τρόπο συμβαίνει ομοιογενοποίηση του μίγματος. Ο σχηματισμός συμπολυμερών αυξάνει την ομοιογένεια των μη αναμίξιμων μιγμάτων και τελικά οδηγεί σε συμβατοποίηση. Τα συμβατά μίγματα έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες που επιτρέπουν την χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές όπου τα καθαρά πολυμερή δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν [22].

#### **4.4. Υαλώδης μετάβαση στα πολυμερικά μίγματα. Ερμηνεία.**

Τα αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν μία ενιαία περιοχή υαλώδους μετάβασης το εύρος της οποίας είναι ενδεικτικό της έκτασης των φαινομένων μικροχαλάρωσης που λαμβάνουν χώρα σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή. Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος αυτό τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση των πολυμερών να διαχωρίζονται και να σχηματίζουν μη αναμίξιμα μίγματα. Στα μερικώς αναμίξιμα μίγματα η κάθε φάση παρουσιάζει τη δική της θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η οποία προσεγγίζει την  $T_g$  του κάθε επιμέρους πολυμερούς με θετική ή αρνητική απόκλιση, ενώ στα μη αναμίξιμα μίγματα η κάθε φάση διατηρεί αμετάβλητη την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των συστατικών της [22]. Για τη μελέτη της αναμιξιμότητας των πολυμερών στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε απότομη ψύξη των μιγμάτων τους για να αποφευχθούν φαινόμενα κρυστάλλωσης και διαχωρισμού των πολυμερών.

## *ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*

## **Κεφάλαιο 5. Σύνθεση των πολυμερών και των μιγμάτων αυτών**

### **5.1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.**

Ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) αγοράστηκε από την εταιρία Du Pont De Nemours Co. και το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), καθαρότητας 97%, από την εταιρία Sigma Aldrich Co. Η αιθυλενογλυκόλη (EG) και ο καταλύτης τετραβουτοξυ-τιτάνιο,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (TBT), αναλυτικής καθαρότητας, αγοράστηκαν επίσης από τη Sigma Aldrich Co. Τα υπόλοιπα υλικά και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επίσης αναλυτικής καθαρότητας. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ).

#### **5.2.1. Σύνθεση του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (DMFD).**

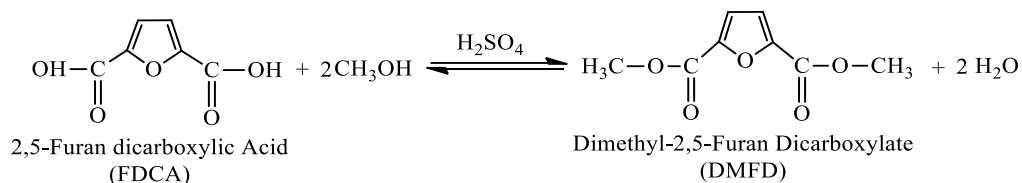
Για τη σύνθεση του διμεθυλεστέρα DMFD ζυγίστηκαν 15,6g 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος και ογκομετρήθηκαν 200 mL ανυδρίτη μεθανόλης και 2 mL συμπυκνωμένου θεικού οξέος και κατόπιν τα υλικά μεταφέρθηκαν σε μία σφαιρική φιάλη των 500 mL. Η φιάλη με το μίγμα συνδέθηκε με μια συσκευή απόσταξης για χρονικό διάστημα 5 h. Η περίσσεια της μεθανόλης αποστάχθηκε και το διάλυμα φιλτραρίστηκε μέσω μιας μεμβράνης Teflon. Ο διμεθυλεστέρας καταβυθίστηκε με τη μορφή λευκής σκόνης και μετά από ψύξη αναμίχθηκε με 100 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα εξουδετερώθηκε μερικώς με την προσθήκη διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5 % w/v υπό ανάδευση και με συνεχή μέτρηση του pH. Το λευκού χρώματος στερεό προϊόν φιλτραρίστηκε, πλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ξηράνθηκε. Ο μεθυλεστέρας που απομονώθηκε ανακρυσταλλώθηκε με ένα μίγμα 50/50 v/v μεθανόλης/ νερού και έπειτα από ψύξη καταβυθίστηκε με τη μορφή λευκών βελόνων. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε στο 83 %.

### 5.2.2. Σύνθεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα (PET) και του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF).

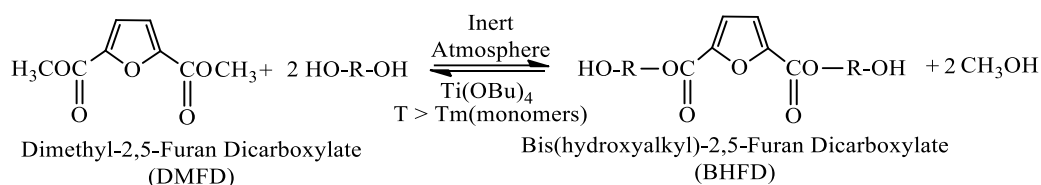
Οι πολυεστέρες παρασκευάσθηκαν με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων (εστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση) σε ένα γυάλινο αντιδραστήρα. Για την προετοιμασία του PET εισήχθησαν στη φιάλη της αντίδρασης οι κατάλληλες ποσότητες των DMT και EG σε μοριακή αναλογία 1/2,2. Για τη σύνθεση του PEF χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη μοριακή αναλογία των δύο συστατικών και συγκεκριμένα DMF/EG=1/3. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το TBT σε ποσότητα 400 rpm και η συσκευή με τα αντιδρώντα εκκενώθηκε αρκετές φορές και πληρώθηκε με αργό για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε στους 190 °C σε ατμόσφαιρα αργού, υπό σταθερή ανάδευση (350 rpm). Για τη σύνθεση του PEF τα αντιδρώντα αρχικά θερμάνθηκαν στους 160 °C σε ατμόσφαιρα αργού για 2h, έπειτα στους 170 °C για άλλες 2 h και τελικά στους 180-190 °C για 1h. Το πρώτο βήμα (μετεστεροποίηση) θεωρήθηκε ότι ολοκληρώθηκε με τη συλλογή της συνολικής θεωρητικής ποσότητας της μεθανόλης, η οποία απομακρύνθηκε από το αντιδρών μίγμα μέσω απόσταξης και συλλέχθηκε σε έναν βαθμονομημένο κύλινδρο.

Στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης εφαρμόστηκε σταδιακά κενό (5.0 Pa) για διάστημα περίπου 30 min ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια της διόλης, να αποφευχθεί ο υπερβολικός αφρισμός και να ελαχιστοποιηθεί η εξάχνωση των ολιγομερών, το οποίο αποτελεί ένα εν δυνάμει πρόβλημα κατά την εφαρμογή της πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά στη διάρκεια 1h στους 280 °C για τη σύνθεση του PET ενώ η ταχύτητα ανάδευσης στο ίδιο διάστημα αυξήθηκε στις 720 rpm. Η πολυσυμπύκνωση συνεχίστηκε για περίπου 120 min στους 280 °C. Για τη σύνθεση του PEF η θερμοκρασία αυξήθηκε αργά από τους 190 °C στους 220 °C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε στις 720 rpm. Η αντίδραση συνεχίστηκε στους 220 °C για 2h, κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 235 °C για άλλες 2h και τελικά στους 250 °C για ακόμη 2h. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης οι πολυεστέρες απομακρύνθηκαν, πλύθηκαν με μεθανόλη και αλέστηκαν σε μύλο αλέσεως Thomas. Τα στάδια της αντίδρασης για τη σύνθεση του PEF δίνονται σχηματικά στην Εικόνα 21, ενώ στην Εικόνα 22 παρουσιάζεται η συσκευή της αντίδρασης πολυμερισμού και διακρίνονται τα επιμέρους στοιχεία της.

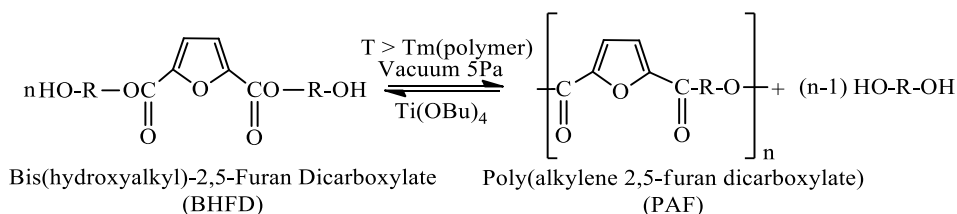
### Stage I: Esterification with methanol



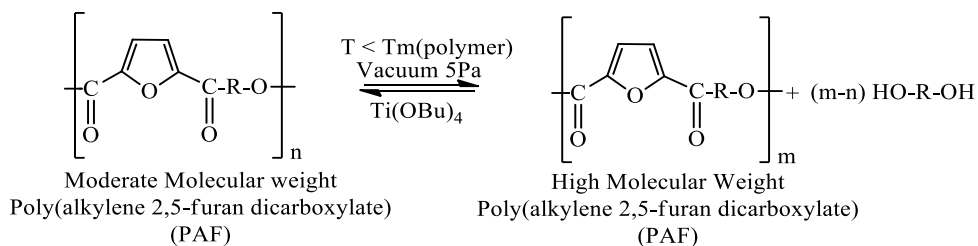
### Stage II: Transesterification



### Stage III: Polycondensation



### Stage IV: Solid State Polycondensation



Εικόνα 21. Στάδια της αντίδρασης παρασκευής του PEF.



Εικόνα 22. Συσκευή πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των PET, PEF.

### **5.3. Σύνθεση τριών συμπολυμερών του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα-co- 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PETF).**

Ο διυδροξυ-φουρανικός αιθυλενεστέρας (BHEF) παρασκευάστηκε με αντίδραση μετεστεροποίησης του DMFD και της EG σε μοριακή αναλογία 1/2,2 αντίστοιχα, με τον τρόπο που περιγράφεται ακολούθως. Αρχικά, τα αντιδρώντα προστέθηκαν στη συσκευή της πολυεστεροποίησης μαζί με 400 rpm του καταλύτη TBT. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε στους 150 °C υπό ροή αργού για 2 h, έπειτα η θερμοκρασία ανέβηκε στους 160 °C για άλλες 2 h και τελικά στους 170 °C για 1 h. Η παραγόμενη μεθανόλη απομακρύνθηκε από το αντιδρών μίγμα μέσω απόσταξης και κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 200 °C και εφαρμόστηκε κενό για 20 min ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια της αιθυλενογλυκόλης, παράγοντας τον BHEF. Ο διυδροξυ-τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (BHET) παρασκευάστηκε από τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα (DMT) και αιθυλενογλυκόλη (EG) χρησιμοποιώντας μια παρόμοια διαδικασία με αυτή για τη σύνθεση BHEF.

Τα συμπολυμερή PETF παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες BHET/BHEF. Συγκεκριμένα, για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν τρία συμπολυμερή με αναλογίες 50/50, 85/15 και 40/60 αντίστοιχα. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 220 °C για 2 h με ρυθμό ανάδευσης 720 rpm και με εφαρμογή κενού, έπειτα στους 230 °C για 2 h και τελικά στους 240 °C για ακόμη 1 h. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης οι πολυεστέρες απομακρύνθηκαν, πλύθηκαν με μεθανόλη και αλέστηκαν σε μύλο αλέσεως Thomas. Ακολούθως εφαρμόστηκε η μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης στερεάς φάσης για την αύξηση του μοριακού βάρους των συμπολυμερών σε θερμοκρασίες 20 °C χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες τήξης του καθενός (~110 °C για τα PETF 50/50 και 40/60, 210 °C για το PETF 85/15) για χρονικό διάστημα 4 h με εφαρμογή κενού [52].

### **5.4. Παρασκευή πολυμερικών μιγμάτων με διάφορες αναλογίες PET/PEF.**

Για την παρασκευή των δυαδικών πολυμερικών μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διάλυσης σε κοινό μίγμα διαλυτών καθώς παράχθηκαν πολύ μικρές ποσότητες των πολυμερών και δεν ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθεί εξωθητής (extruder) όπως στη βιομηχανία. Με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκαν επίσης οι

αντιδράσεις μετεστεροποίησης που θα μπορούσαν να λάβουν χώρα αν η ανάμιξη γινόταν σε κατάσταση τήγματος με τη χρήση εξωθητή και οι οποίες οδηγούν σε αυξημένη αναμιξιμότητα/συμβατότητα.

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν 10 μίγματα με διαφορετικές αναλογίες των δύο πολυμερών και δύο δείγματα των καθαρών πολυμερών PET και PEF, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4. Για κάθε μίγμα ζυγίστηκαν συνολικά 2g πολυεστέρων. Ως κοινός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα τριφθοροξικού οξέος (TPA)/χλωροφορμίου με αναλογία όγκων 1/4 v/v και συγκεκριμένα 5 mL CF<sub>3</sub>COOH και 20 mL CHCl<sub>3</sub>. Τα μίγματα καταβυθίστηκαν με τη μορφή λευκής σκόνης με τη χρήση περίσσειας ψυχρής μεθανόλης και διαχωρίστηκαν από το διάλυμα με διήθηση και παραλαβή του ιζήματος. Τα στερεά ιζήματα αφέθηκαν για ξήρανση για λίγες μέρες σε απαγωγό και τελικά σε πυριαντήριο υπό κενό στους 80 °C για 6 h. Ακολούθως υπέστησαν ανόπτηση, δηλαδή παρέμειναν σε θερμοκρασία μεταξύ των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και τήξης τους, συγκεκριμένα στους 160 °C για 2 ώρες για την ενίσχυση της κρυσταλλικότητάς τους [22].

**Πίνακας 4. Πολυμερικά μίγματα που παρασκευάστηκαν.**

| Αριθμός μίγματος | PET | PEF |
|------------------|-----|-----|
| 1                | 100 | 0   |
| 2                | 95  | 5   |
| 3                | 90  | 10  |
| 4                | 80  | 20  |
| 5                | 85  | 15  |
| 6                | 70  | 30  |
| 7                | 50  | 50  |
| 8                | 30  | 70  |
| 9                | 20  | 80  |
| 10               | 10  | 90  |
| 11               | 5   | 95  |
| 12               | 0   | 100 |

## Κεφάλαιο 6. Μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων

### 6.1. Εκτίμηση του εσωτερικού ιξώδους των καθαρών πολυμερών και των πολυμερικών μιγμάτων με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας.

Τα διαλύματα των πολυμερών, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, παρουσιάζουν υψηλή εσωτερική τριβή. Η χαρακτηριστική αυτή τους ιδιότητα έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς επιτρέπει τον έμμεσο προσδιορισμό του μέσου μοριακού τους βάρους, με τη μέθοδο της *ιξωδομετρίας*. Η ιξωδομετρία χρησιμοποιείται ως η οικονομικότερη και ταχύτερη μέθοδος προσδιορισμού του μέσου μοριακού βάρους των πολυμερών. Προϋπόθεση για την εφαρμογή της είναι η χρήση κατάλληλου διαλύτη ο οποίος οφείλει να διαλύει πλήρως τα πολυμερή χωρίς να αλληλεπιδρά χημικά μαζί τους και να προκύπτουν σταθερά διαλύματα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 25 °C μέχρι 150 °C [22].

Μέτρο της εσωτερικής τριβής των διαλυμάτων των πολυμερών αποτελεί ο συντελεστής ιξώδους,  $\eta$ . Οι διάφορες εκφράσεις του συντελεστή ιξώδους αναφέρονται στον Πίνακα 5 [27, 53]. Η σχέση η οποία συνδέει τον αριθμό οριακού ή εσωτερικού ιξώδους ενός διαλύματος πολυμερούς με το μέσο μοριακό του βάρος είναι η εξίσωση των Mark-Houwink-Sakurada και διατυπώνεται ως εξής:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a \quad (6)$$

όπου  $K$  και  $a$ : σταθερές για ορισμένο σύστημα πολυμερούς- διαλύτη- θερμοκρασίας και αναφέρονται σε ειδικούς πίνακες [53].

Πίνακας 5. Εκφράσεις σχετικού ιξώδους.

| Προτεινόμενη ονομασία<br>(IUPAC)               | Κοινή ονομασία                         | Διαστάσεις                                    | Σύμβολο- Σχέση                  |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| Συντελεστής ιξώδους<br>(Viscosity coefficient) | Ιξώδες<br>(Viscosity)                  | dyn.s/cm <sup>2</sup><br>ή N.s/m <sup>2</sup> | $\eta$                          |
| Σχέση ιξώδους<br>(Viscosity ratio)             | Σχετικό ιξώδες<br>(Relative viscosity) | αδιάστατο                                     | $n_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o}$ |

|                                                                   |                                                              |                              |                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ειδικό ιξώδες<br>(Specific viscosity)                             | Ειδικό ιξώδες<br>(Specific viscosity)                        | αδιάστατο                    | $n_{sp} = n_{rel} - 1$                                                                                                              |
| Αριθμός ιξώδους<br>(Viscosity number)                             | Ανηγμένο ιξώδες<br>(Reduced viscosity)                       | dL/g ή<br>m <sup>3</sup> /kg | $n_{red} = \frac{(n_{rel} - 1)}{c}$                                                                                                 |
| Αριθμός λογαριθμικού<br>ιξώδους (Logarithmic<br>viscosity number) | Ιδιοϊξώδες ή<br>Λογαριθμικό ιξώδες<br>(Inherent viscosity)   | dL/g ή<br>m <sup>3</sup> /kg | $n_{inh} = \frac{\ln n_{rel}}{c}$                                                                                                   |
| Αριθμός οριακού ιξώδους<br>(Limiting viscosity<br>number)         | Αληθές ιξώδες ή<br>εσωτερικό ιξώδες<br>(Intrinsic viscosity) | dL/g ή<br>m <sup>3</sup> /kg | $[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{sp}}{c} \quad (c > 0)$<br>$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln n_{rel}}{c} \quad (c < 0)$ |

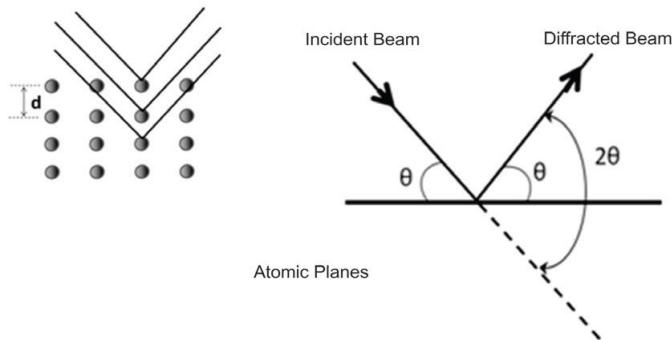
Για την πραγματοποίηση της ιξωδομετρίας των πολυμερών PET και PEF και των μιγμάτων τους χρησιμοποιήθηκε ειδικό ιξωδόμετρο Ubbelohde Schott Geräte, GmbH, σε μίγμα φαινόλης/1,1,2,2-τετραχλωροαιθανίου (60/40 w/w) και θερμοκρασία 30°C.

## **6.2. Μελέτη της κρυσταλλικότητας των πολυμερικών μιγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-X ευρείας γωνίας, WAXD.**

Η *περιθλασιμετρία ακτίνων-X* ευρείας γωνίας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη μοριακή δομή των στερεών σωμάτων και χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας των πολυμερών. Οι ακτίνες-X είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεταξύ 0,01 και 1 nm που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στους κρυστάλλους των πολυμερών. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X [22, 54].

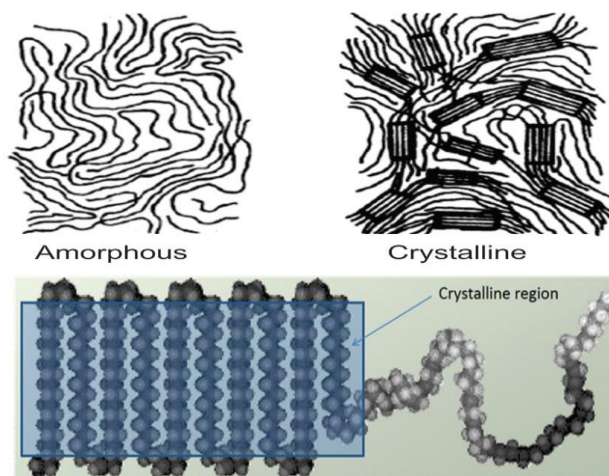
Οι ακτίνες-X αλληλεπιδρούν κυρίως με τα ηλεκτρόνια στα άτομα. Όταν τα φωτόνια των ακτίνων-X συγκρούονται με τα άτομα κάποια φωτόνια από την προσπίπτουσα δέσμη εκτρέπονται μακριά από την κατεύθυνση στην οποία αρχικά ταξιδεύουν. Οι σκεδαζόμενες προς συγκεκριμένες διευθύνσεις ακτίνες μεταφέρουν πληροφορίες για την διεύθυνση των ατόμων στα υλικά σώματα. Συγκεκριμένα, όταν οι προσπίπτουσες ακτίνες-X καθορισμένου μήκους κύματος βομβαρδίζονται πάνω σε

κρυστάλλους σκεδάζονται ως προς τη διεύθυνση της πρόσπτωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 23. Οι γωνίες πρόσπτωσης και σκέδασης ως προς το οριζόντιο επίπεδο είναι ίσες. Ανάλογα με την απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα των ατόμων και το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν σε συγκεκριμένες γωνίες, οι σκεδαζόμενες ακτίνες ενισχύουν η μία την άλλη και παράγουν μια έντονη δέσμη. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται **περίθλαση**. Καταγράφοντας τις γωνίες σκέδασης των ακτίνων ως προς την έντασή τους λαμβάνονται διαγράμματα που καλούνται κρυσταλλογραφήματα [48, 55].



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης των ακτίνων-Χ.

Τα περισσότερα πολυμερή διαθέτουν τόσο άμορφες όσο και κρυσταλλικές περιοχές, με τις πρώτες να συνδέουν τους κρυσταλλίτες μεταξύ τους, και καλούνται ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η δομή των ημικρυσταλλικών πολυμερών φαίνεται στην Εικόνα 24. Στα κρυσταλλογραφήματα τα κρυσταλλικά μέρη δίνουν οξείες και στενές κορυφές περίθλασης. Οι μικρότεροι κρύσταλλοι παράγουν πιο ευρείες κορυφές ενώ το άμορφο περιεχόμενο δίνει μια πολύ ευρεία κορυφή (στεφάνι) [54].



Εικόνα 24. Δομή ημικρυσταλλικών πολυμερών.

Το κρυσταλλογράφημα παρέχουν εξαιρετική πληροφόρηση για το κρυσταλλικό πλέγμα και τη μοναδιαία κυψελίδα. Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι μια κανονική τρισδιάστατη κατανομή (κυβική, τετραγωνική, εξαγωνική κ.λπ.) των ατόμων στο χώρο. Τα άτομα διευθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν μία σειρά από παράλληλα επίπεδα που απέχουν το ένα από το άλλο κατά μία απόσταση  $d$ , η οποία εξαρτάται από τη φύση του υλικού [48,54]. Οι αποστάσεις ανάμεσα στα επίπεδα των ατόμων είναι ενδεικτικές του κρυσταλλικού τύπου και δίνονται από το νόμο του Bragg's [54]:

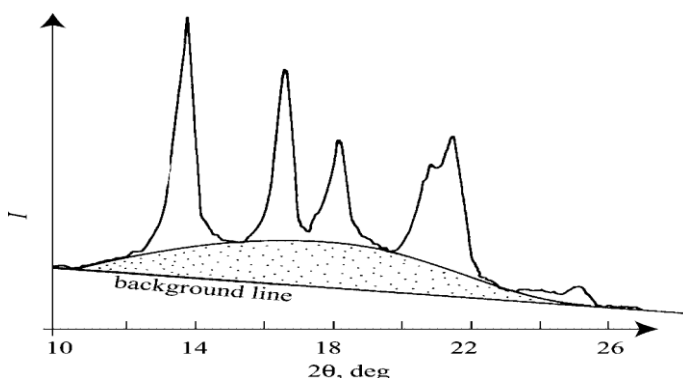
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X,  $\theta$  είναι η γωνία της σκέδασης και  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός.

Για τη λήψη του κρυσταλλογραφήματος το υλικό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του οργάνου με φορά τέτοια ώστε να προσανατολίζεται κατάλληλα ως προς την πηγή των ακτίνων-X. Όταν η δέσμη των ακτίνων προσπίπτει στον κρύσταλλο ένα μέρος της τον διαπερνά ενώ το υπόλοιπο σκεδάζεται ή περιθλάται σε διάφορες κατευθύνσεις. Η δέσμη που σκεδάζεται ή περιθλάται μπορεί να ανιχνευτεί σε φιλμ ακτίνων-X σε γωνία  $2\theta$  (όπου  $2\theta > 1^\circ$ ) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων. Η ένταση των κορυφών του κρυσταλλογραφήματος είναι ανάλογη με την ένταση των ακτίνων-X. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προσδιορίζεται με βάση τη σχέση:

$$X_c = \frac{A_{\text{κρυσταλλικό}}}{(A_{\text{κρυσταλλικό}} + A_{\text{άμορφο})} \quad (8)$$

Όπου  $A_{\text{κρυσταλλικό}}$  είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές και  $A_{\text{άμορφο}}$  είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από το άμορφο στεφάνι, όπως φαίνεται στην Εικόνα 25 [54, 55].



Εικόνα 25. Κρυσταλλογράφημα ημικρυσταλλικού πολυμερούς.

Οι μετρήσεις περίθλασης των ακτίνων-Χ εκτελέστηκαν σε σκόνη των δειγμάτων (που προέκυψε μετά από διάλυση, καταβύθιση, κρυστάλλωση και άλεση αυτών) με τη χρήση ενός συστήματος MiniFlex II XRD από τη Rigaku Co, με ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$  μήκους κύματος 0.154 nm με εύρος γωνίας  $2\theta$  από 5 έως 60 βαθμούς και ταχύτητα σάρωσης  $1 \text{ min}^{-1}$ .

### **6.3. Μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και με θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC).**

Η *θερμική ανάλυση (TA)* ορίζεται από τη Διεθνή Συνομοσπονδία της Θερμικής Ανάλυσης και Θερμιδομετρίας (ICTAC) ως «μια ομάδα τεχνικών στις οποίες μια ιδιότητα ενός δείγματος καταγράφεται ως προς το χρόνο ή τη θερμοκρασία ενώ η θερμοκρασία του μεταβάλλεται προγραμματισμένα υπό μία ορισμένη ατμόσφαιρα» [56]. Πρακτικά, η θερμική ανάλυση αποτελεί μια οικογένεια τεχνικών μέτρησης που έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: μετρούν την ανταπόκριση ενός υλικού όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται ή ακόμη παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμα). Οι κυριότερες θερμοαναλυτικές τεχνικές δίνονται στον Πίνακα 6 [27].

**Πίνακας 6. Κυριότερες θερμοαναλυτικές τεχνικές.**

| Τεχνική                               | Παρακολουθούμενη παράμετρος | Συσκευή          | Αισθητήριο             |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|
| Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) |                             | Θερμιδόμετρο DSC | Αντίσταση Pt           |
| Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)       |                             | Συσκευή DTA      | Θερμοζεύγος Thermistor |
| Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)           | Μάζα                        | Θερμοζυγός       | Ηλεκτρονικός ζυγός     |

|                                              |                               |                                           |                       |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|
| Παραγωγική<br>Θερμοσταθμική<br>Ανάλυση       |                               | Θερμοζυγός                                | Ηλεκτρονικός<br>ζυγός |
| Θερμομηχανική<br>Ανάλυση (TMA)               | Παραμόρφωση<br>όγκου ή μήκους | Διαστολόμετρο                             | LVDT                  |
| Διαφορική<br>Θερμομηχανική<br>Ανάλυση (DTMA) | Μέτρο<br>ελαστικότητας        | Συσκευή (DMTA)                            | Transducer            |
| Θερμομικροσκοπία                             | Εικόνα                        | Μικροσκόπιο με<br>θερμαινόμενη<br>τράπεζα | CCD κάμερα            |

Ο σκοπός των τεχνικών της θερμικής ανάλυσης είναι η συσχέτιση συγκεκριμένων φυσικών ιδιοτήτων των υλικών με τη θερμοκρασία [57]. Κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας ενός δείγματος μπορούν να λάβουν χώρα φυσικοχημικές μεταβολές όπως εξώθερμες ή ενδόθερμες αντιδράσεις ή μεταβάσεις φάσεως στο δείγμα. Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη και το χαρακτηρισμό των πολυμερών [56, 57]. Από τις τεχνικές που αναφέρονται στον Πίνακα 6 θα αναλυθούν η πρώτη και η τρίτη (DSC, TGA αντίστοιχα) καθώς χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων στην παρούσα εργασία.

Η **θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)** είναι μια τεχνική στην οποία η μάζα ενός υλικού καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε ένα ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό καθορισμένη ατμόσφαιρα. Το εύρος της θερμοκρασίας στα εμπορικά διαθέσιμα όργανα της TGA είναι 1000 °C ή μεγαλύτερο, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για τη μελέτη των πολυμερών. Χρησιμοποιείται μια ροή αερίου αζώτου, αργού ή ηλίου που δημιουργεί μια αδρανή ατμόσφαιρα. Η οξειδωτική ατμόσφαιρα (με χρήση οξυγόνου ή αέρα) συνήθως αποφεύγεται εκτός αν πρέπει να μελετηθεί η συμπεριφορά των πολυμερών σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η TGA είναι μια μέθοδος εκτίμησης της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Τα πολυμερή γενικά εμφανίζουν απώλεια μάζας όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, παρόλο που μπορεί ενίοτε να παρατηρηθεί μια αύξηση μάζας πριν την

έναρξη της αποικοδόμησης υπό χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης σε μια οξειδωτική ατμόσφαιρα. Αυτή η απώλεια μάζας μπορεί να οφείλεται σε πτητικά συστατικά όπως η προσροφημένη υγρασία, οι εναπομείναντες διαλύτες ή τα χαμηλού μοριακού βάρους πρόσθετα ή ολιγομερή- τα οποία γενικά εξατμίζονται με θέρμανση μέχρι τους 300 °C- καθώς και σε παραπροϊόντα των αντιδράσεων πολυμερισμού. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 200 °C και μέχρι τους 800 °C είναι δυνατόν να προκύψουν πτητικά προϊόντα αποικοδόμησης εξαιτίας της σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων. Κάθε είδους απώλεια μάζας μπορεί να χαρακτηριστεί με τη βοήθεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης έτσι ώστε να ληφθούν πληροφορίες για τη σύνθεση, την κατεργασία και τη θερμική σταθερότητα των πολυμερών [57].

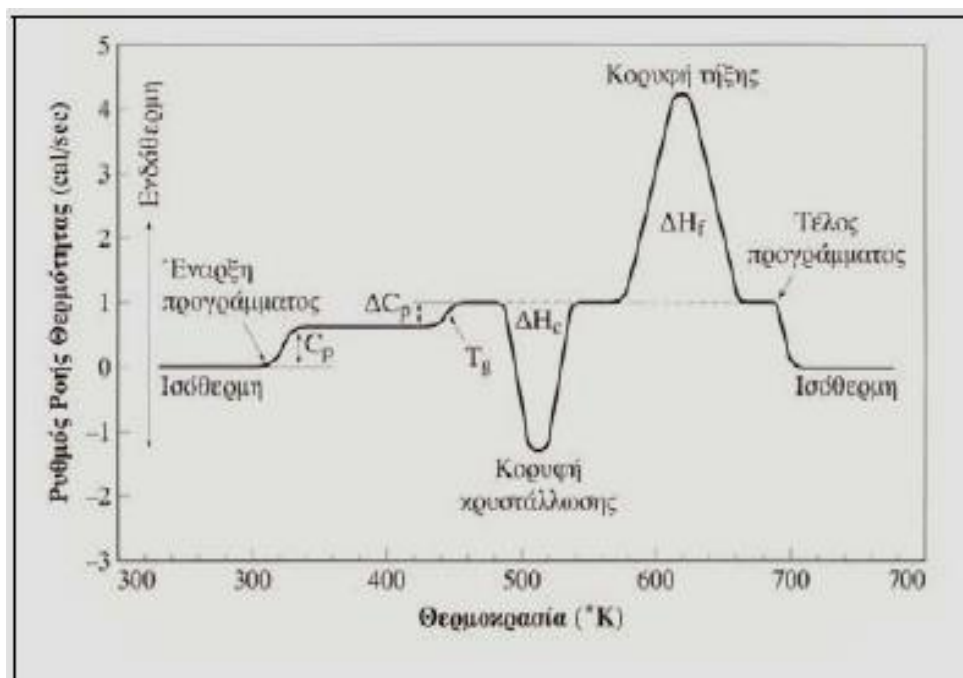
Η *διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)* είναι μια τεχνική μέτρησης των μεταβολών ενέργειας (ροή θερμότητας) που λαμβάνουν χώρα σε ένα δείγμα καθώς αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερή ταχύτητα ή παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία σε σχέση με ένα υλικό αναφοράς που υφίσταται το ίδιο πρόγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς παραμένουν στην ίδια θερμοκρασία [59]. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος και του υλικού αναφοράς ίδια ενώ αμφότερα θερμαίνονται ή ψύχονται προγραμματισμένα κάτω από μια συγκεκριμένη ατμόσφαιρα (αδρανής: άζωτο, οξειδωτική: αέρας ή οξυγόνο). Το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή σε σφραγισμένο καψίδιο συνήθως αλουμινίου ενώ ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται ένα κενό καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμμά του.

Το όργανο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης είναι ένα πολύ ευαίσθητο θερμιδόμετρο που μετράει τις αλλαγές στην ειδική θερμότητα του δείγματος λαμβάνοντας υπόψη το υλικό αναφοράς και το ρυθμό θέρμανσης. Η προσφορά θερμότητας προς το δείγμα (ενδόθερμη μεταβολή) ή η απόδοση θερμότητας από το δείγμα (εξώθερμη μεταβολή) είναι ανάλογη της ταχύτητας θέρμανσης (°C/min), του βάρους του δείγματος και της ειδικής θερμότητάς του. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές μεταβολές που συνοδεύονται από απορρόφηση θερμότητας (ενδόθερμες), καθώς κι εκείνες που συνοδεύονται από αποβολή θερμότητας (εξώθερμες) [27].

Πίνακας 7. Ενθαλπικές μεταβολές φυσικών και χημικών φαινομένων.

| Φυσικά Φαινόμενα                | Ενδόθερμο                          | Εξώθερμο |
|---------------------------------|------------------------------------|----------|
| Κρυσταλλική μετάβαση            | √                                  | √        |
| Τήξη                            | √                                  |          |
| Κρυστάλλωση                     |                                    | √        |
| Εξάτμιση                        | √                                  |          |
| Εξάχνωση                        | √                                  |          |
| Προσρόφηση                      |                                    | √        |
| Εκρόφηση                        | √                                  |          |
| Απορρόφηση                      | √                                  |          |
| Θερμοκρασία Curie               | √                                  |          |
| Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  | √ (Μετατόπιση της βασικής γραμμής) |          |
| Υγροκρυσταλλική μετάβαση        | √                                  |          |
| Μετάβαση θερμοχωρητικότητας     | √ (Μετατόπιση της βασικής γραμμής) |          |
| Χημικά Φαινόμενα                | Ενδόθερμο                          | Εξώθερμο |
| Χημειορρόφηση                   |                                    | √        |
| Αποδιαλύτωση                    | √                                  |          |
| Αφυδάτωση                       | √                                  |          |
| Αποσύνθεση                      | √                                  | √        |
| Οξειδωτική αποικοδόμηση         |                                    | √        |
| Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις    | √                                  | √        |
| Αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση | √                                  | √        |
| Καύση                           |                                    | √        |
| Πολυμερισμός                    |                                    | √        |
| Προσυμπύκνωση                   |                                    | √        |
| Καταλυτικές αντιδράσεις         |                                    | √        |

Η γραφική παράσταση του ρυθμού ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, που λαμβάνεται με τη βοήθεια της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ονομάζεται θερμόγραμμα και δίνεται σχηματικά στην Εικόνα 26 [27, 53].



Εικόνα 26. Τυπικό θερμόγραμμα DSC.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι οργάνων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, το θερμιδόμετρο ροής θερμότητας (Heat flux DSC) και το θερμιδόμετρο αντιστάθμισης ενέργειας (Power compensation DSC). Στο θερμιδόμετρο ροής θερμότητας το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται στον ίδιο φούρνο. Αυτός ο τύπος οργάνων προσφέρεται από τις εταιρείες TA Instruments, Mettler-Toledo, Setaram, Netszch κλπ. Αντίθετα, στο θερμιδόμετρο αντιστάθμισης ενέργειας το δείγμα και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε διαφορετικούς φούρνους και θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης με τρόπο ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίσες, ενώ συγχρόνως αυξάνονται ή μειώνονται γραμμικά. Παράδειγμα τέτοιου οργάνου είναι το θερμιδόμετρο της εταιρείας Perkin-Elmer που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και παρουσιάζεται στην Εικόνα 27 [59].

Μετρώντας τη θερμότητα τήξης με ολοκλήρωση της περιοχής τήξης του θερμογράμματος του πολυμερούς, και διαιρώντας με τη βιβλιογραφική τιμή της ενθαλπίας τήξης για το πλήρως κρυσταλλικό υλικό μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας του εξεταζόμενου δείγματος, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{βαθμός κρυσταλλικότητας \%} = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{lit}} \quad (9)$$



Εικόνα 27. Θερμιδόμετρο DSC που χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική μελέτη των πολυμερικών μιγμάτων.

Μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου DSC είναι η *θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC)*. Σε αυτή την τεχνική ένα συμβατικό πρόγραμμα θέρμανσης ρυθμίζεται κυκλικά [60]. Το πλεονέκτημα της MDSC είναι ότι ο συνολικός ρυθμός ροής θερμότητας αναλύεται και διαχωρίζεται σε δύο άλλα σήματα. Το ένα σήμα από αυτά είναι αντιστρεπτό, σε φάση με το διαμορφωμένο ρυθμό θέρμανσης ενώ το άλλο σήμα είναι μη αντιστρεπτό εκτός φάσης του διαμορφωμένου ρυθμού θέρμανσης, αλλά εξαρτάται από το ρυθμό της ροής θερμότητας. Αντιστρεπτά φαινόμενα είναι η υαλώδης μετάβαση και η τήξη. Μη αντιστρεπτά φαινόμενα είναι η ενθαλπική χαλάρωση [22], η κρυστάλλωση, η δικτύωση θερμοσκληραϊνόμενων πολυμερών, ο βουλκανισμός των ελαστικών και η διάσπαση. Το όργανο MDSC μπορεί να διαχωρίσει τα αντιστρεπτά και μη φαινόμενα που συμβαίνουν *ταυτόχρονα*, στην ίδια περιοχή και δε μπορούν να διακριθούν με ένα κοινό DSC, καθώς συχνά δίνουν αλληλοεπικαλυπτόμενα σήματα. Με την τεχνική MDSC μπορεί επίσης να μετρηθεί απευθείας η ειδική θερμότητα [59].

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Perkin–Elmer, Pyris Diamond το οποίο βαθμονομήθηκε με πρότυπα ινδίου και ψευδαργύρου. Το σύστημα επίσης εξοπλίστηκε με ένα σύστημα ψύξης Intracooler IIP. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των πολυμερικών μιγμάτων μάζας  $5 \pm 0.1$  mg που σφραγίστηκαν σε καψίδια αλουμινίου. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν με ρυθμό  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  σε θερμοκρασίες έως  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  πάνω από την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης τους και κρατήθηκαν εκεί για 2 min έτσι ώστε να διαγραφεί οποιοδήποτε θερμικό ιστορικό τους και να καταστούν άμορφα. Έπειτα ψύχθηκαν απότομα με το μεγαλύτερο δυνατό ρυθμό ψύξης του οργάνου ( $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

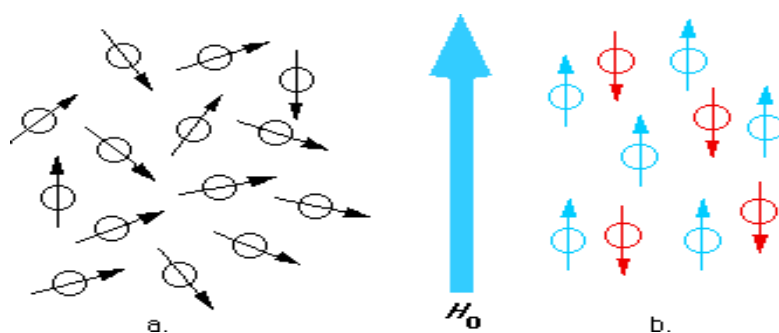
Για την εκτίμηση της υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών μιγμάτων χαράχθηκαν προσεκτικά οι εφαπτόμενες ευθείες στην καμπύλη της ροής θερμότητας σε θερμοκρασίες πάνω και κάτω από την περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης. Η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , υπολογίστηκε από το σημείο τομής της διχοτόμου της γωνίας μεταξύ των εφαπτομένων με την καμπύλη της ροής θερμότητας. Η τομή των εφαπτομένων ευθειών με εκείνη του τμήματος που αντιστοιχεί στην μετάβαση χρησιμοποιήθηκε ως  $T_{g\text{onset}}$  και  $T_{g\text{end}}$  και η τιμή που καταγράφηκε ως  $T_g$  ήταν ο μέσος όρος αυτών των δύο τιμών [22].

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερικών μιγμάτων σε ποικίλες θερμοκρασίες κάτω από τις θερμοκρασίες τήξης τους. Για τη μη-ισόθερμη κρυστάλλωση των μιγμάτων τα δείγματα θερμάνθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τα σημεία τήξης ισορροπίας τους και έπειτα ψύχθηκαν με διάφορους ρυθμούς ψύξης, με εύρος από  $1,25$  μέχρι  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Για την προσομοίωση της δραστικής ανάμιξης των πολυμερών τα μίγματα θερμάνθηκαν με ρυθμό  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι μιας θερμοκρασίας υψηλότερης από τα σημεία τήξεως και των δύο συστατικών τους και παρέμειναν εκεί για λίγο χρόνο πριν ψυχθούν απότομα στους  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , μέσα στο όργανο του DSC. Τα δείγματα μετά την απότομη ψύξη τους θερμάνθηκαν ξανά με ρυθμό  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ξεκινώντας από μία θερμοκρασία τουλάχιστον  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  μικρότερη από το χαμηλότερο  $T_g$  των πολυμερών. Για τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ένα θερμιδόμετρο MDSC TA Q2000. Το όργανο βαθμονομήθηκε με πρότυπο ινδίου για τη ροή θερμότητας και τη θερμοκρασία ενώ η θερμοχωρητικότητα εκτιμήθηκε με πρότυπο από ζαφείρι. Η μάζα του δείγματος διατηρήθηκε στα  $5 \pm 0.1$  mg. Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με ένα ρυθμό θέρμανσης των  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , με εύρος θερμοκρασίας  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε μια χρονική περίοδο 60 s.

#### 6.4. Μελέτη της δομής των πολυμερικών μιγμάτων με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^{13}\text{C}$ NMR.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποτελεί μία από τις χρησιμότερες φασματοσκοπικές τεχνικές που βρίσκουν εφαρμογή στη μελέτη των πολυμερών. Η αρχή της μεθόδου περιγράφεται ακολούθως. Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα και καθώς είναι θετικά φορτισμένοι λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και μπορούν να αλληλεπιδράσουν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που συμβολίζεται ως  $H_0$ . Την συμπεριφορά αυτή την εκδηλώνουν μόνο οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (π.χ.  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) ή περιττό αριθμό νετρονίων (π.χ.  $^{13}\text{C}$ ) και όχι όσοι διαθέτουν άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (π.χ.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}$ ).

Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα πυρηνικά σπιν προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο. Όταν όμως οι πυρήνες βρεθούν ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς και το μαγνητικό τους πεδίο διατάσσεται παράλληλα ή αντιπαράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο. Ο παράλληλος προσανατολισμός του σπιν επισημαίνεται με μπλε χρώμα στην Εικόνα 28 και ως χαμηλότερης ενέργειας ευνοείται σε σχέση με τον αντιπαράλληλο προσανατολισμό, που συμβολίζεται με κόκκινο χρώμα (27, 61).



Εικόνα 28. Προσανατολισμός πυρηνικών σπιν **a.** απουσία μαγνητικού πεδίου και **b.** παρουσία μαγνητικού πεδίου.

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας (συνήθως συχνότητας ραδιοκυμάτων) απορροφούν ενέργεια και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή σπιν). Στην περίπτωση αυτή αναφέρεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία και προκύπτει ο όρος **πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός**. Η ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το

συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος και το περιβάλλον του πυρήνα [61].

Όλοι οι πυρήνες περιβάλλονται από ηλεκτρόνια που δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, με κατεύθυνση αντίθετη ως προς αυτό, οπότε το πραγματικό εφαρμοζόμενο πεδίο στον πυρήνα είναι μικρότερο. Οι πυρήνες δηλαδή *προστατεύονται* από την επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου από τα ηλεκτρόνια που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε πυρήνας ενός μορίου έχει διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο είναι διαφορετικό για τον κάθε πυρήνα. Οι μικροδιαφορές στις τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου γίνονται αισθητές από το φασματόμετρο NMR και καταγράφεται διαφορετικό σήμα για κάθε χημικά διακριτό τμήμα του μορίου στο φάσμα που λαμβάνεται.

Η μελέτη ενός δείγματος με ένα φασματόμετρο NMR πραγματοποιείται ως εξής. Ένα οργανικό δείγμα διαλύεται στον κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτό γυάλινο σωλήνα που συγκρατείται ανάμεσα στους πόλους ενός μαγνήτη. Το ισχυρό μαγνητικό πεδίο αναγκάζει τους μαγνητικούς πυρήνες των  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  να ευθυγραμμισθούν παράλληλα ή αντιπαράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο και το δείγμα ακτινοβολείται με ακτινοβολία ραδιοσυχνοτήτων.

Η συχνότητα της ακτινοβολίας παραμένει σταθερή ενώ η ισχύς του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου μεταβάλλεται με αποτέλεσμα κάθε πυρήνας να συντονίζεται σε ελαφρώς διαφορετική ισχύ πεδίου. Το σήμα απορρόφησης ανιχνεύεται, ενισχύεται και καταγράφεται ως κορυφή στο γράφημα (φάσμα) που προκύπτει. Το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου ενώ το δεξί η πλευρά υψηλού πεδίου. Η ακριβής θέση της απορρόφησης ενός πυρήνα στο φάσμα ονομάζεται χημική μετατόπιση και προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας κάποιο σημείο αναφοράς, το οποίο καθορίζεται συνήθως από την κορυφή της απορρόφησης του χρησιμοποιούμενου στη διαδικασία διαλύτη [27, 61].

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκε διάλυμα του δυαδικού μίγματος PET/PEF 50/50 περιεκτικότητας 5% w/v σε διαλύτη δευτεριωμένο τριφθοροξικό οξύ (d-TFA). Τα φάσματα καταγράφηκαν με τη χρήση ενός φασματομέτρου Bruker συχνότητας 500 MHz. Ο αριθμός των σαρώσεων ήταν 256 και το πλάτος σάρωσης 6 kHz.

### **6.5. Μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων με οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM).**

Για τη μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα **πολωτικό μικροσκόπιο**. Το πολωτικό ή πετρογραφικό μικροσκόπιο διαφέρει από το κοινό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιείται κυρίως στις βιολογικές και ιατρικές επιστήμες, στο ότι διαθέτει στρεφόμενη τράπεζα και δύο πολωτικά φίλτρα, τον πολωτή και τον αναλυτή. Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολωτικών μικροσκοπίων που παρότι διαφέρουν μεταξύ τους σε κάποιες λεπτομέρειες έχουν ουσιαστικά την ίδια σχεδίαση και κατασκευή [62]. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται το πολωτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας [59].



**Εικόνα 29. Πολωτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων.**

Το πολωτικό μικροσκόπιο αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη [62, 63]:

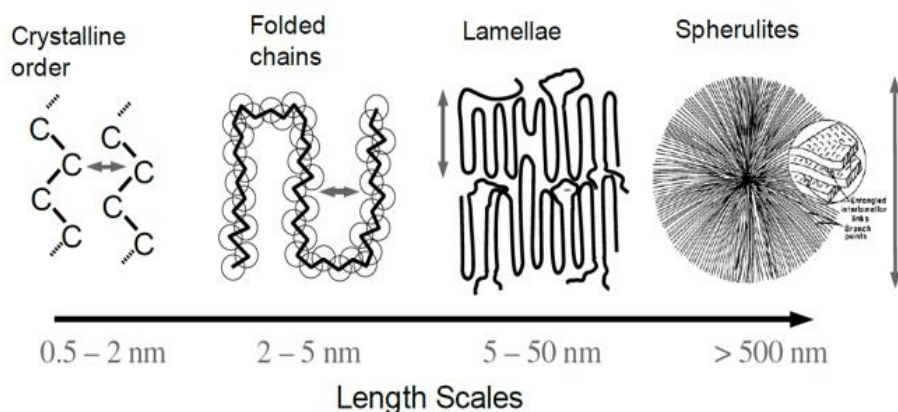
- Φωτιστική πηγή: Η φωτιστική πηγή βρίσκεται στη βάση του μικροσκοπίου και αποτελείται από μία λάμπα αλογόνου λευκού φωτός και ένα σύστημα φακών και κατόπτρων που κατευθύνουν το φως προς τα επάνω, ενώ η ένταση του φωτός μπορεί να ρυθμιστεί με ένα ροοστάτη.

- Πολωτής: Ο πολωτής είναι τοποθετημένος ακριβώς πάνω από τη φωτιστική πηγή. Αποτελείται από ένα πολωτικό φίλτρο που έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει το φυσικό φως σε ευθύγραμμο πολωμένο.
- Τράπεζα μικροσκοπίου: Η στρεφόμενη τράπεζα του πολωτικού μικροσκοπίου είναι κυκλική και τοποθετημένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να περιστρέφεται γύρω από τον κατακόρυφο άξονα.
- Αντικειμενικοί φακοί: Οι αντικειμενικοί φακοί είναι μεγεθυντικοί φακοί προσαρμοσμένοι σε ένα περιστρεφόμενο σύστημα. Τα περισσότερα πανεπιστημιακά πολωτικά μικροσκόπια είναι εφοδιασμένα με τρεις αντικειμενικούς φακούς, με διαθέσιμες μεγεθύνσεις 4x, 10x και 40x.
- Αναλυτής: Ο αναλυτής βρίσκεται πάνω από τους αντικειμενικούς φακούς και μπορεί να παρεμβάλλεται στην πορεία του φωτός.
- Προσοφθάλμιος φακός: Ο προσοφθάλμιος φακός βρίσκεται στο πάνω μέρος του μικροσκοπίου και μπορεί να μεγεθύνει το είδωλο που δημιουργείται από τους αντικειμενικούς φακούς. Η συνηθισμένη του μεγέθυνση είναι 10x. Η ολική μεγέθυνση του μικροσκοπίου δίνεται από το γινόμενο της μεγέθυνσης του αντικειμενικού φακού επί τη μεγέθυνση του προσοφθάλμιου.
- Μηχανισμός εστίασης: Η εστίαση πραγματοποιείται προσαρμόζοντας την τράπεζα με τη βοήθεια ενός ή δύο κοχλιών που βρίσκονται στον κορμό του μικροσκοπίου.

Η αρχή λειτουργίας του πολωτικού μικροσκοπίου είναι η εξής. Το δείγμα παρεμβάλλεται ανάμεσα στα πολωτικά φίλτρα του οργάνου και ανάλογα με την κρυσταλλικότητά του διακρίνονται διάφορες φωτεινές και σκοτεινές περιοχές στην τελική εικόνα. Η τεχνική χρησιμοποιείται συνήθως σε δείγματα που παρουσιάζουν διπλοδιαθλαστικότητα.

Η διπλοδιαθλαστικότητα είναι μια οπτική ιδιότητα των υλικών που έχουν δείκτη διάθλασης ο οποίος εξαρτάται από την κατεύθυνση πόλωσης και διάδοσης του φωτός. Η ιδιότητα αυτή είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο της διπλής διάθλασης κατά το οποίο όταν μια ακτίνα φωτός προσπίπτει σε ένα διπλοδιαθλαστικό υλικό χωρίζεται με πόλωση σε δύο ακτίνες ακολουθώντας ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές [22, 64].

Κατά την κρυστάλλωση ενός πολυμερούς από το τήγμα του οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα εμπυρήνωσής τους σε δομές που αναφέρονται ως **σφαιρόλιθοι**. Αυτοί αυξάνουν σε μέγεθος μέχρι να συναντήσουν το μέτωπο των γειτονικών σφαιρολίθων και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του υλικού. Στην Εικόνα 30 φαίνεται ο τρόπος που δημιουργούνται οι σφαιρόλιθοι σε ένα πολυμερές που κρυσταλλώνεται από το τήγμα του [21, 59].



Εικόνα 30. Πρότυπο αναδιπλούμενης αλυσίδας, φυλλίδια, σφαιρόλιθοι και τάξεις μεγέθους αυτών.

Όταν οι σφαιρόλιθοι των κρυσταλλικών πολυμερών παρατηρούνται μεταξύ των διασταυρωμένων πολωτών ενός πολωτικού μικροσκοπίου η ευθυγράμμιση των ατόμων στα φυλλίδια των κρυστάλλων οδηγεί στην εμφάνιση διπλοδιαθλαστικότητας, με αποτέλεσμα να παράγεται μια ποικιλία χρωματικών μοτίβων όπως του σταυρού της Μάλτας [22].

Για την εφαρμογή της μεθόδου της οπτικής μικροσκοπίας πολωμένου φωτός τα μίγματα θερμάνθηκαν μέχρι να τηχθούν και κατόπιν ψύχθηκαν σε κατάλληλη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο πολωμένου φωτός της εταιρείας Nikon, Optiphot-2, που ήταν εξοπλισμένο με ένα στάδιο θέρμανσης Linkam THMS 600, μια μονάδα ελέγχου Linkam TP 91 και μια κάμερα JenopticProgRes C10Plus με ένα λογισμικό Capture Pro 2.1

## *ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ*

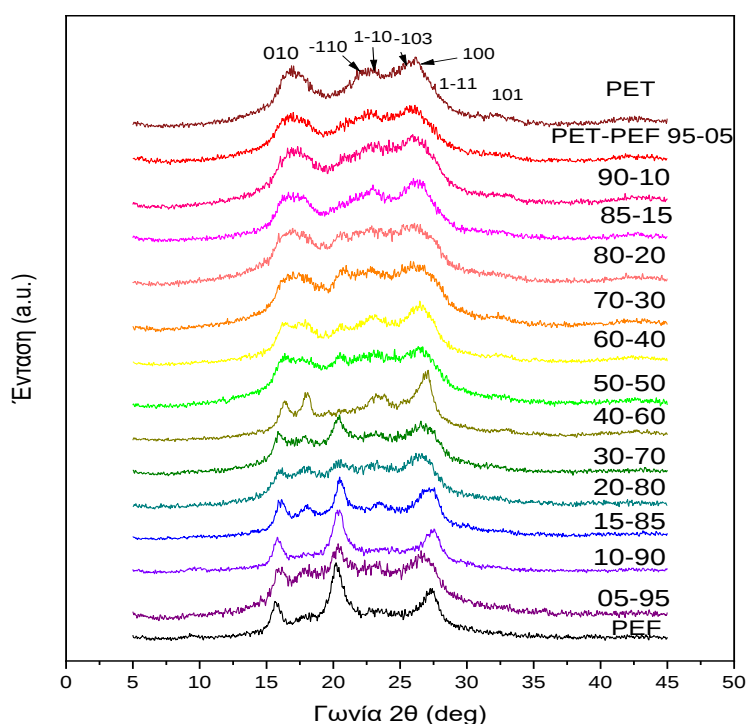
### 7.1 Εσωτερικό ιξώδες πολυμερών.

Τα εσωτερικά ιξώδη των πολυμερών PET και PEF υπολογίστηκαν ίσα με:

$$[\eta]_{\text{PET}} = 0.78 \text{ dL/g και } [\eta]_{\text{PEF}} = 0,65 \text{ dL/g}$$

### 7.2. Διαγράμματα WAXD των πολυμερικών μιγμάτων.

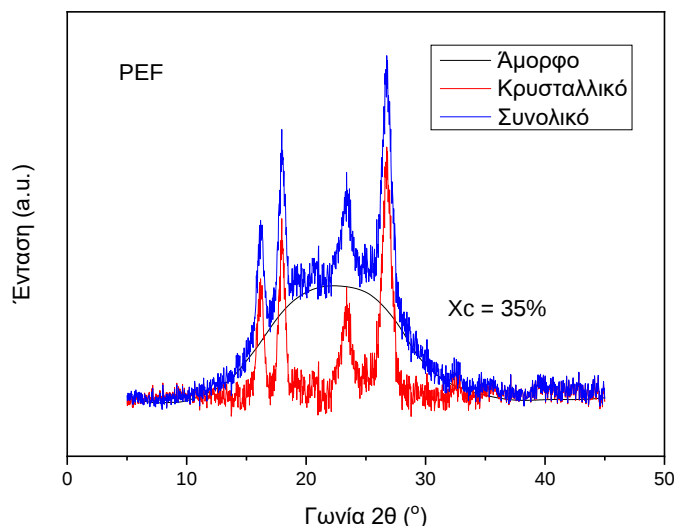
Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων-X ευρείας γωνίας λήφθηκαν τα διαγράμματα του Σχήματος 1 για το σύνολο των πολυμερικών μιγμάτων:



Σχήμα 1. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα και τα ομοπολυμερή PET και PEF.

Στα διαγράμματα όλων των μιγμάτων μπορούν να ανιχνευτούν κρυσταλλικές κορυφές και για τους δύο πολυεστέρες, οι οποίες όμως είναι λιγότερο έντονες για τις ενδιάμεσες συστάσεις. Στα δείγματα όλων των μιγμάτων παρατηρούνται λοιπόν κορυφές που αντιστοιχούν στους κρυστάλλους του PET και του PEF. Άρα σχηματίζονται μίγματα κρυστάλλων και όχι ένας νέος τύπος κρυστάλλου του μίγματος καθώς η κρυστάλλωση διαχωρίζει τα συστατικά του μίγματος [66, 67, 68].

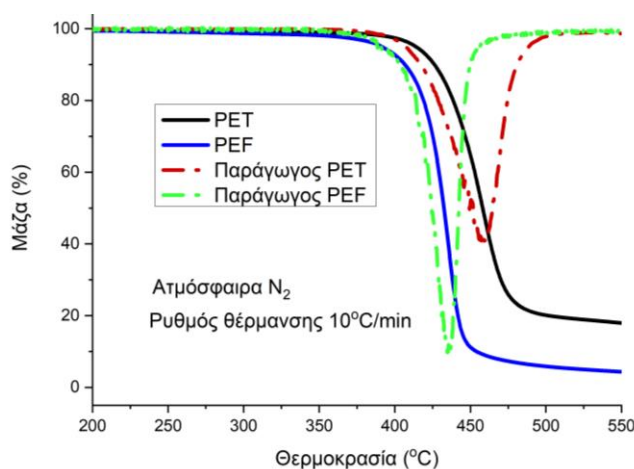
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα WAXD για το πολυμερές PEF, στο οποίο το συνολικό σήμα αναλύεται σε δύο επιμέρους: στα σήματα που αντιπροσωπεύουν το κρυσταλλικό και το άμορφο τμήμα του πολυμερούς. Με βάση τα εμβαδά των επιφανειών των δύο τμημάτων υπολογίζεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς που ανέρχεται στο 35%.



Σχήμα 2. Διάγραμμα WAXD για το PEF, όπου το συνολικό σήμα αναλύεται στα σήματα που αντιστοιχούν στην άμορφη και την κρυσταλλική περιοχή.

### 7.3. Θερμογράμματα TGA, DSC και MTDSC των πολυμερικών μιγμάτων.

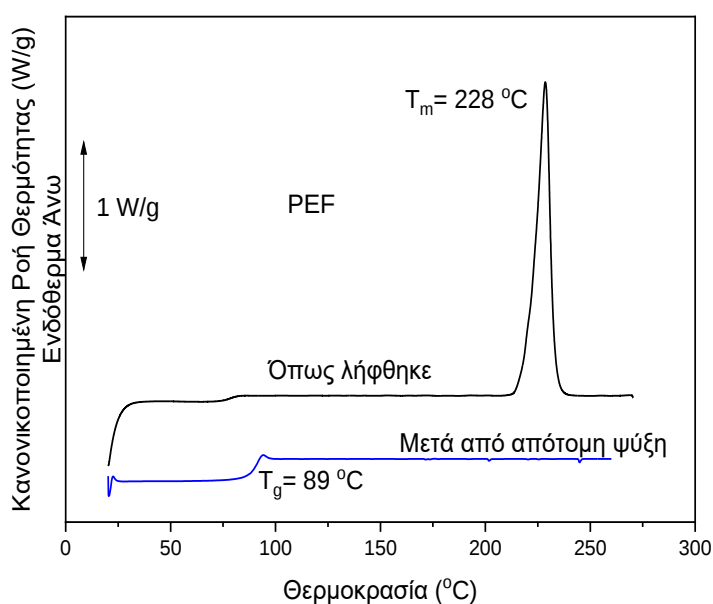
Αρχικά, καταγράφηκαν τα θερμογράμματα TGA των καθαρών πολυεστέρων PET και PEF ώστε να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των δύο πολυμερών. Τα θερμογράμματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Θερμογράμματα TGA για τα ομοπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.

Όπως παρατηρούμε στο σχήμα, τα δείγματα δε φαίνεται να παρουσιάζουν κάποια απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 325 °C. Η παράγωγος DTG μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός διάσπασης του κάθε πολυμερούς γίνεται μέγιστος. Από τα θερμογράμματα διαπιστώνουμε ότι η θερμοκρασία αυτή είναι 459 °C για το PET και 435 °C για το PEF.

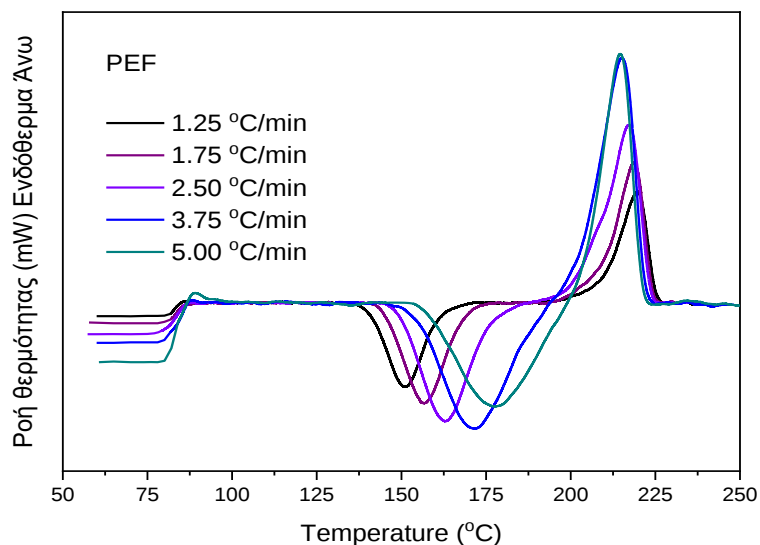
Στη συνέχεια καταγράφηκαν τα θερμογράμματα DSC των πολυμερικών μιγμάτων. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται δύο θερμογράμματα εκ των οποίων το ένα αντιστοιχεί σε δείγμα του πολυμερούς που καταγράφηκε στο όργανο DSC ακριβώς όπως παρασκευάστηκε ενώ το δεύτερο καταγράφηκε μετά από απότομη ψύξη του δείγματος (βύθιση του καψιδίου με το δείγμα σε ποτήρι με πάγο, προσεκτικό στέγνωμα αυτού και επανατοποθέτησή του στο όργανο μέτρησης).



**Σχήμα 4.** Θερμογράμματα δειγμάτων PEF κατά τη θέρμανσή τους με ρυθμό 20 °C/min όπως λήφθηκαν και μετά από απότομη ψύξη τους.

Στο πρώτο θερμογράμμα παρατηρούμε μια ανεπαίσθητη μετατόπιση της βασικής γραμμής που οφείλεται στην υαλώδη μετάπτωση με  $T_g \approx 78$  °C και μια έντονη κορυφή τήξης στους 228 °C. Στο δεύτερο θερμογράμμα παρατηρούμε μια μεγαλύτερη μετατόπιση της βασικής γραμμής με  $T_g = 89$  °C και καμία κορυφή τήξης, καθώς το δείγμα μετά την ψύξη του κατέστη άμορφο. Το PEF κρυσταλλώνεται αργά από το τήγμα του και κατά τη θέρμανσή του από το γυαλί.

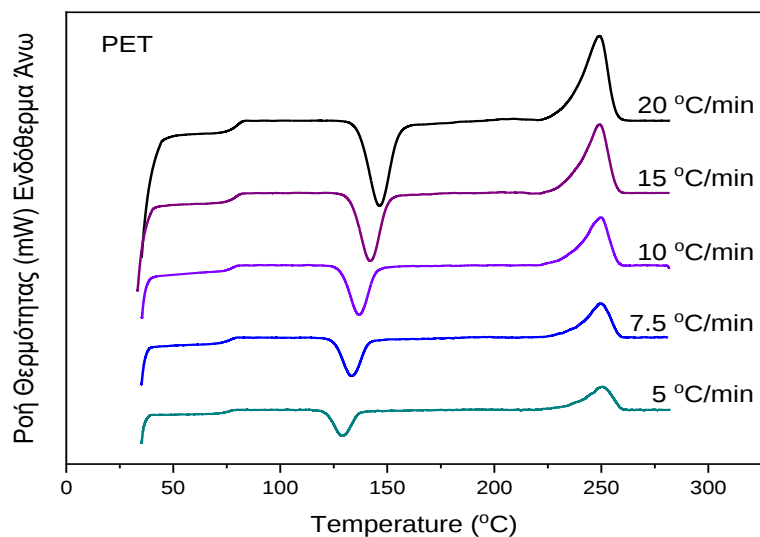
Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα του PEF που καταγράφηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.



Σχήμα 5. Θερμογράμματα PEF με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

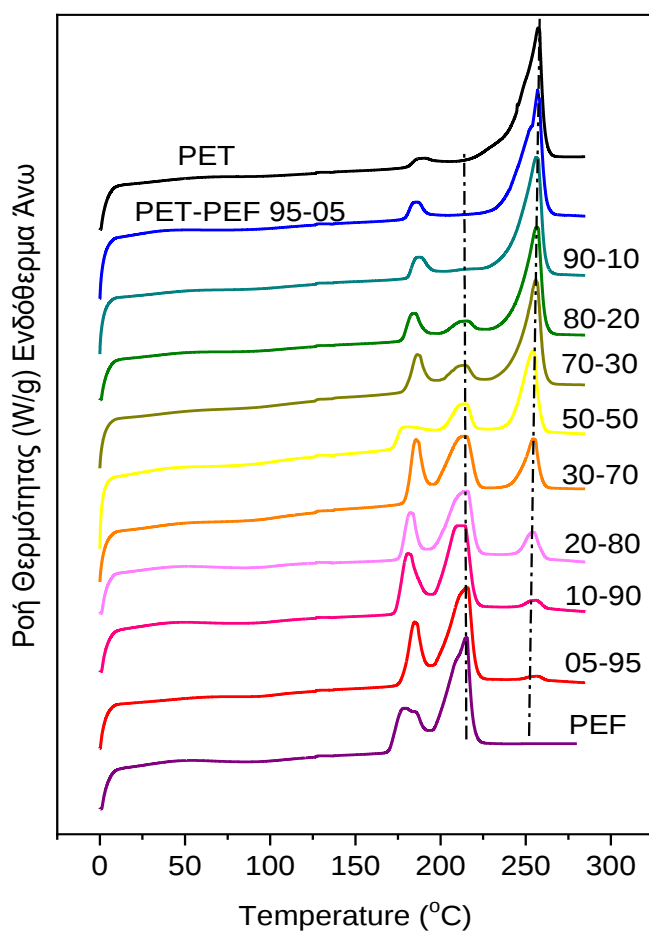
Παρατηρούμε ότι όταν το δείγμα θερμαίνεται με μικρότερους ρυθμούς προκύπτει μια λιγότερο έντονη (εξώθερμη) κορυφή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης και εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επίσης μια λιγότερο έντονη κορυφή τήξης (ενδόθερμη) που εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν τα πολυμερή θερμαίνονται με αργούς ρυθμούς κρυσταλλώνονται ταχύτερα. Έτσι προκύπτουν ατελείς κρύσταλλοι που η δομή τους τελειοποιείται διαρκώς οπότε τελικά λιώνουν σε υψηλότερη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης τόσο αυξάνονται οι τιμές των  $T_{cc}$  και ελαττώνονται οι τιμές των  $T_m$ , ενώ αυξάνονται οι εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών. Με μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης παρατηρούμε ότι δεν προλαβαίνει να γίνει κρυστάλλωση του PEF σε μεγάλο βαθμό. Ήδη από τους 5 °C/min έχει περιοριστεί αρκετά η κρυστάλλωση του πολυμερούς.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν από τα θερμογράμματα του PET, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Παρατηρείται αμελητέα μετάβαση υάλου καθώς το PET κρυσταλλώνεται γρήγορα και δεν καταφέρνει να καταστεί άμορφο κατά την ψύξη του. Η κρυστάλλωσή του είναι μικρή και συμπληρωματική και η κορυφή τήξης του έχει μικρή ένταση. Όσο αυξάνονται οι ρυθμοί θέρμανσης τόσο πιο έντονη γίνεται η κρυστάλλωση και η ψύξη του υλικού, όπως παρατηρούμε από τις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών.



Σχήμα 6. Θερμογράμματα PET που προέκυψαν με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα που καταγράφηκαν μετά από θέρμανση των μιγμάτων και των καθαρών πολυμερών με ρυθμό 20 °C/min.

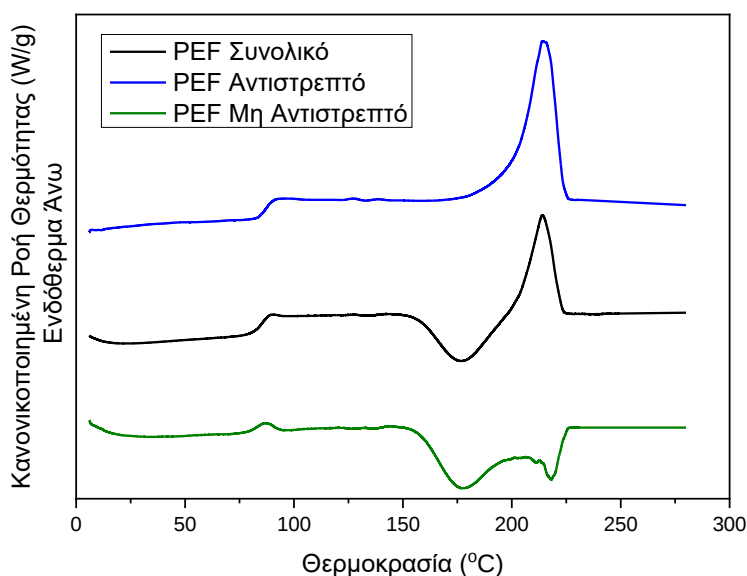


Σχήμα 7. Θερμογράμματα DSC για τα ημικρυσταλλικά μίγματα που καταγράφηκαν μετά από θέρμανση με ρυθμό 20°C/min.

Παρατηρούμε ότι κατά τη θέρμανση τα συστατικά όλων σχεδόν των μιγμάτων κρυσταλλώνονται και διαχωρίζονται και έτσι σε όλα τα θερμογράμματα, εκτός των PET/PEF 95/5 και 90/10, διακρίνονται κορυφές για τις θερμοκρασίες τήξης και των δύο πολυμερών. Επίσης, σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μια κορυφή προ-τήξης πριν από την κύρια τήξη που οφείλεται στην τήξη των ατελών κρυστάλλων, κυρίως του PEF. Τέλος, μια μικρής έντασης κορυφή πάνω από τους 180 °C που διακρίνεται σε όλα τα θερμογράμματα αποδίδεται στην ανόπτηση των μιγμάτων.

Στο σχήμα παρατηρείται μια μικρή μείωση στη θερμοκρασία τήξης του PET με την αύξηση του ποσοστού του PEF και το αντίστροφο. Η γραμμή που συνδέει τις  $T_m$  των μιγμάτων δεν είναι κατακόρυφη, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας. Τέλος, για τις ενδιάμεσες συστάσεις παρατηρείται μια μείωση της ενθαλπίας που υποδεικνύει μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας.

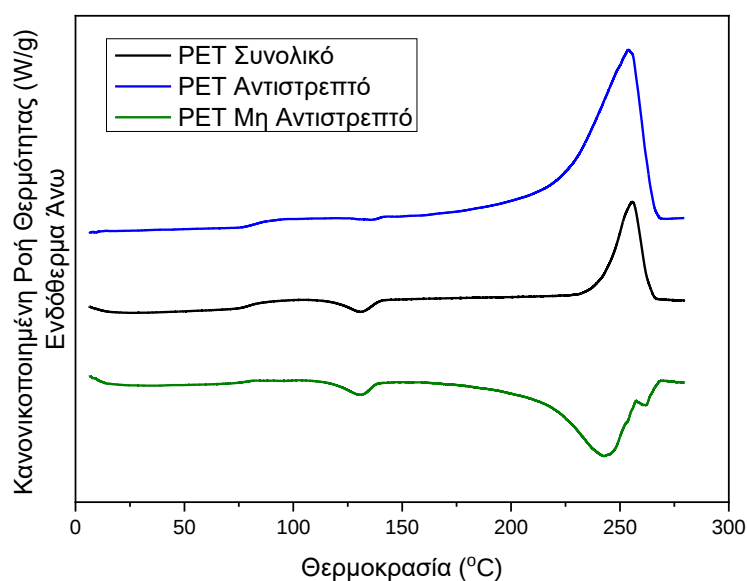
Ακολούθως καταγράφηκαν τα θερμογράμματα MDSC των πολυμερών PET, PEF και των μιγμάτων τους, μετά από ψύξη τους μέσα στο όργανο. Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα MDSC του ομοπολυμερούς PEF. Στα θερμογράμματα αυτού του τύπου παρατηρούνται τρία σήματα, ένα για τα αντιστρεπτά φαινόμενα, ένα για τα μη αντιστρεπτά, και ένα για το σύνολο των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε έναν κύκλο θέρμανσης και αποτελεί το αλγεβρικό άθροισμα των άλλων δύο.



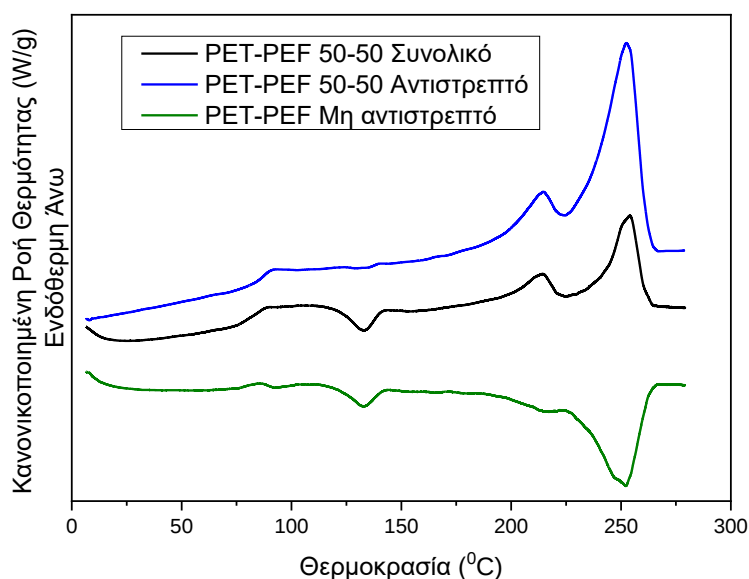
**Σχήμα 8.** Θερμογράμματα MDSC του ομοπολυμερούς PEF μετά από ψύξη του μέσα στο όργανο. Διακρίνονται τρία σήματα, ένα για τα αντιστρεπτά φαινόμενα, ένα για τα μη αντιστρεπτά και ένα για το αλγεβρικό άθροισμα αυτών.

Και στα τρία σήματα του PEF διακρίνεται μια περιοχή υαλώδους μετάβασης. Στο συνολικό σήμα η κορυφή τήξης εμφανίζεται με μικρότερη ένταση καθώς το σήμα της επικαλύπτεται με άλλα, μη αντιστρεπτών φαινομένων. Με τη χρήση ενός συμβατικού DSC καταγράφεται το συνολικό σήμα, ενώ με την τεχνική MDSC είναι δυνατή η διάκριση των φαινομένων που συμβαίνουν ταυτόχρονα και στην ίδια περιοχή.

Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται στα θερμογράμματα του PET, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9, και στα θερμογράμματα του πολυμερικού μίγματος PET/PEF 50/50 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.



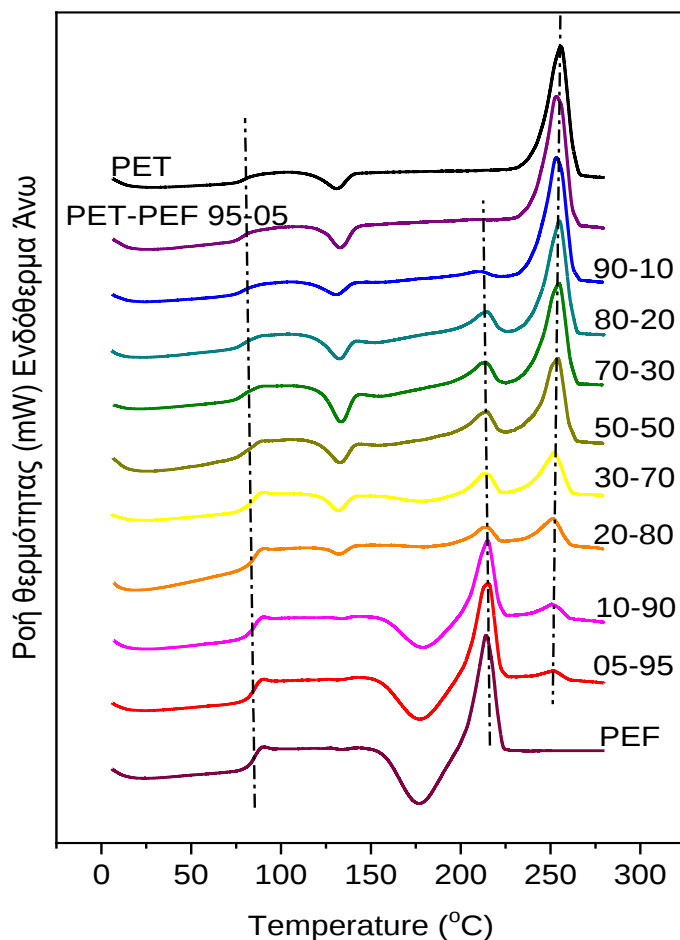
Σχήμα 9. Θερμογράμματα MDSC του ομοπολυμερούς PET μετά από ψύξη του μέσα στο όργανο.



Σχήμα 10. Θερμογράμματα MTDSC του πολυμερικού μίγματος PET/PEF 50/50 μετά από ψύξη του μέσα στο όργανο.

Στα θερμογράμματα του PEF και του μίγματος PET/PEF 50/50 παρατηρείται ένα έντονο σήμα στη μετάβαση υάλου που οφείλεται στον άμορφο χαρακτήρα του PEF. Αντίθετα, στα θερμογράμματα του PET και του μίγματος PET/PEF 50/50 παρατηρείται μεγάλη κρυσταλλικότητα. Στο μη αντιστρεπτό σήμα όλων των υλικών διακρίνεται η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης και σε υψηλότερη θερμοκρασία μία έντονη κορυφή ανακρυστάλλωσης, ενώ στα άλλα δύο σήματα (αντιστρεπτό και συνολικό) διακρίνεται η κορυφή της τήξης. Άρα η ανακρυστάλλωση είναι σημαντική τόσο για τα καθαρά πολυμερή όσο και για το μίγμα τους.

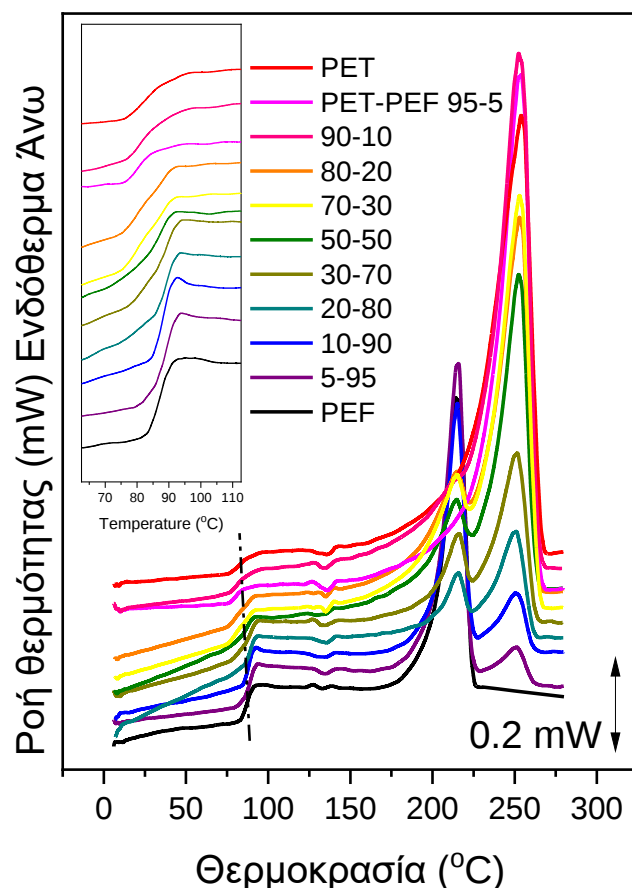
Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται τα συνολικά σήματα MDSC που καταγράφηκαν για τα δείγματα όλων των πολυμερικών μιγμάτων μετά από γρήγορη ψύξη τους με αρχικό ρυθμό 80 °C/min στο κελί του οργάνου και επακόλουθη θέρμανσή τους με ρυθμό 5 °C/min. Η ψύξη των μιγμάτων έγινε με στόχο να καταστούν άμορφα τα συστατικά τους και να διερευνηθεί η αναμιξιμότητά τους.



Σχήμα 11. Ολικά MDSC σήματα για τα πολυμερικά μίγματα μετά από γρήγορη ψύξη τους.

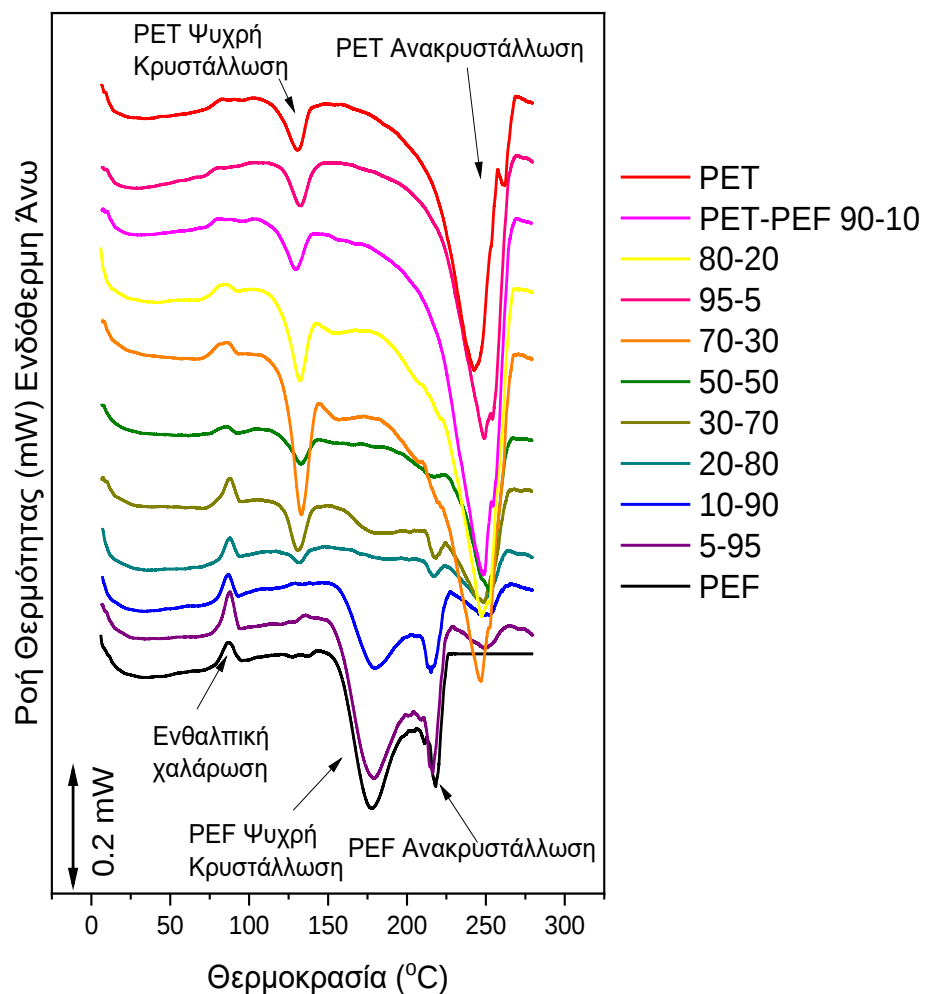
Παρατηρείται ότι μόνο τα μίγματα με υψηλό ποσοστό PEF (> 80 %) κατάφεραν να ψυχθούν αποτελεσματικά και να γίνουν άμορφα. Αντίθετα το PET, καθώς κρυσταλλώνεται γρήγορα, δεν κατάφερε να καταστεί άμορφο κατά τη γρήγορη ψύξη του. Και τα δύο συστατικά εμφανίζουν μια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης που έχει όμως μικρή ένταση για τα μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PET, εφόσον το υλικό αυτό ήταν ήδη κρυσταλλικό. Επίσης παρατηρούνται κορυφές τήξης για τα δύο πολυμερή σε όλα τα μίγματά τους εκτός του 95/5 που εμφανίζεται ως οριακά αναμίξιμο.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα αντιστρεπτά σήματα MDSC που καταγράφηκαν με θέρμανση των μιγμάτων μετά την ψύξη τους, με ρυθμό 5 °C/min. Παρατηρείται μια σχεδόν γραμμική μεταβολή της τιμής του  $T_g$  προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ποσοστού του PEF. Στο εσωτερικό πλαίσιο του σχήματος διακρίνονται οι υαλώδεις μεταπτώσεις των μιγμάτων σε μεγέθυνση.



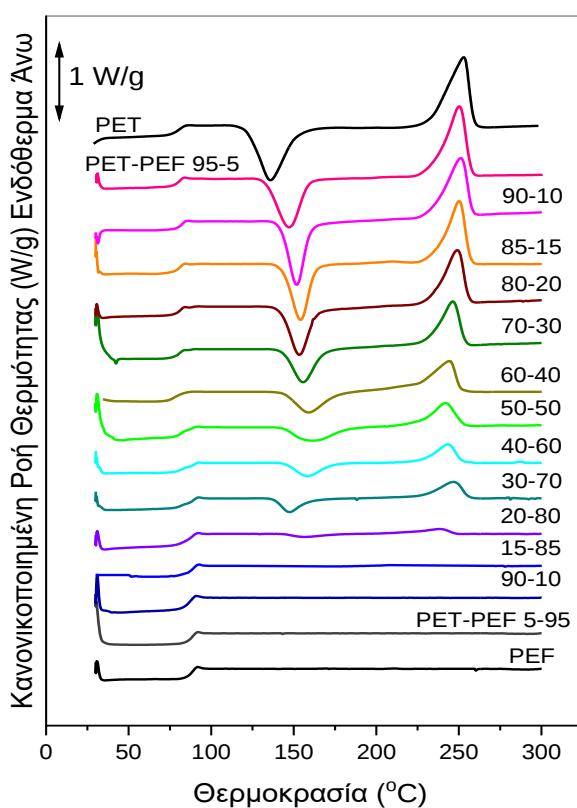
Σχήμα 12. Αντιστρεπτά σήματα MDSC κατά τη θέρμανση με ρυθμό 5°C/min μετά από γρήγορη ψύξη από το τήγμα των μιγμάτων.

Στα μη αντιστρεπτά σήματα, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 13, εκτός από την εξώθερμη κορυφή της ανακρυστάλλωσης (η οποία είναι πολύ πιο έντονη για το PET) παρατηρείται επίσης μια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης για το PET και μια αντίστοιχη κορυφή για το PEF σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [69] για τα πολυμερικά μίγματα που έχουν κοντινές τιμές  $T_g$  αναμένεται μία μόνο κορυφή  $T_{cc}$  ως ένδειξη αναμιξιμότητας. Συνεπώς τα μίγματα δε φαίνεται να είναι αναμίξιμα. Στο σχήμα υποδεικνύονται επίσης οι ενδόθερμες κορυφές της ενθαλπικής χαλάρωσης, που συμβαίνει όταν τα υλικά παραμένουν για αρκετή ώρα σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής τους οπότε υποβαθμίζεται η ενέργειά τους. Με την απορρόφηση ενέργειας τα υλικά επανέρχονται στην κατάσταση ισορροπίας τους.



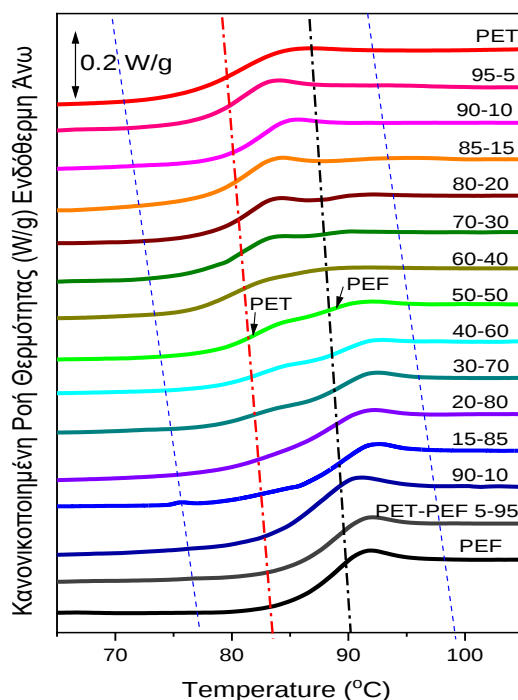
Σχήμα 13. Μη αντιστρεπτά σήματα MDSC κατά τη θέρμανση με ρυθμό 5°C/min μετά από γρήγορη ψύξη από το τήγμα των μιγμάτων.

Για τη μελέτη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης υψηλής ευκρίνειας. Αρχικά τα δείγματα ψύχθηκαν απότομα από το τήγμα τους σε υγρό άζωτο και η διαδικασία αυτή οδήγησε σε σχεδόν πλήρως άμορφα υλικά. Στα θερμογράμματα που καταγράφηκαν και παρουσιάζονται στο Σχήμα 14 παρατηρείται κρυστάλλωση για τα μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PET και για το καθαρό PET. Αντίθετα τα μίγματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε PEF πρακτικά δε μπορούν να κρυσταλλωθούν ούτε κατά τη θέρμανση των δειγμάτων τους με ρυθμό 20 °C/min καθώς το πολυμερές αυτό κρυσταλλώνεται πολύ πιο αργά από το PET.



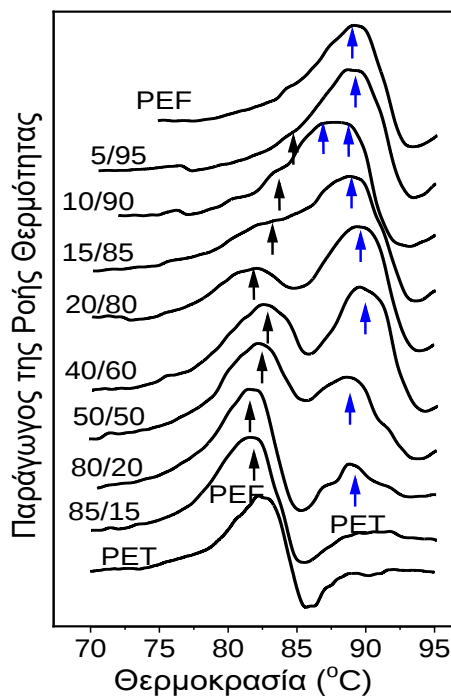
**Σχήμα 14.** Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με ρυθμό 20 °C/min για τα μίγματα και τα καθαρά πολυμερή μετά από απότομη ψύξη των μιγμάτων από το τήγμα τους.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 15, που δείχνει σε μεγέθυνση την περιοχή της υαλώδους μετάβασης, διακρίνονται δύο ξεχωριστές θερμοκρασίες  $T_g$ , ιδιαίτερα για τις ενδιάμεσες συστάσεις. Αυτές υποδεικνύονται με δύο βέλη, ένα πάνω στην κόκκινη διακεκομμένη γραμμή που αντιστοιχεί στην  $T_g$  του PET και ένα πάνω στη μαύρη διακεκομμένη γραμμή που δείχνει την  $T_g$  του PEF. Τόσο τα αναμίξιμα όσο και τα μη αναμίξιμα μίγματα εμφανίζουν δύο θερμοκρασίες  $T_g$ .



Σχήμα 15. Λεπτομερής απεικόνιση του θερμοκρασιακού εύρους της υαλώδους μετάβασης. Η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην  $T_g$  του PET ενώ η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην  $T_g$  του PEF.

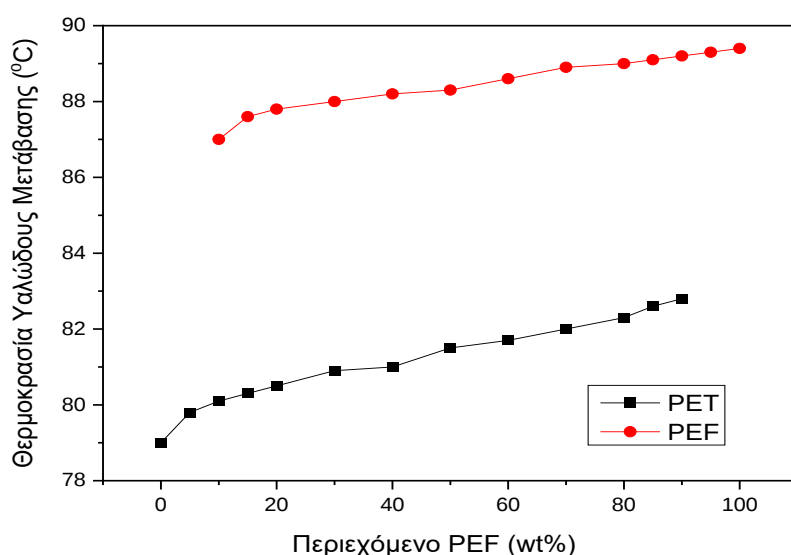
Η γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία, που εμφανίζει τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ως κορυφές, παρουσιάζεται στο Σχήμα 16.



Σχήμα 16. Γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για αρκετές συστάσεις PET/PEF. Τα μαύρα και τα μπλε βέλη υποδεικνύουν της θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τα τμήματα των PEF και PET αντίστοιχα.

Στο σχήμα παρατηρούνται δυο κορυφές  $T_g$  για όλα σχεδόν τα μίγματα (εκτός των PET/PEF 5/95 και 10/90). Στις ενδιάμεσες συστάσεις το εύρος των  $T_g$  είναι μεγαλύτερο. Η σύγκλιση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης μπορεί να είναι μια ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας στην άμορφη φάση, ιδιαίτερα για τα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PEF. Από τα δεδομένα των Σχημάτων 14, 15 και 16 προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα μίγματα PET/PEF είναι μερικώς αναμίξιμα σε ένα μικρό εύρος συστάσεων με μεγάλη περιεκτικότητα σε PEF (π.χ. PET/PEF 5/95 και 15/85).

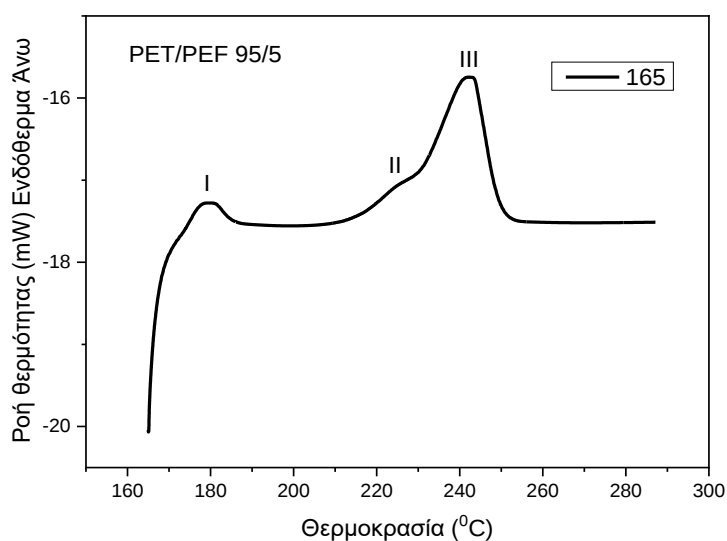
Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών μιγμάτων ως συνάρτηση της περιεκτικότητάς τους σε PEF. Παρατηρείται ότι και για τα δύο πολυμερή η τιμή των  $T_g$  μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά και μονότονα, υπάρχει επομένως μια σύγκλιση που αποτελεί ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας.



Σχήμα 17. Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών μιγμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε PEF.

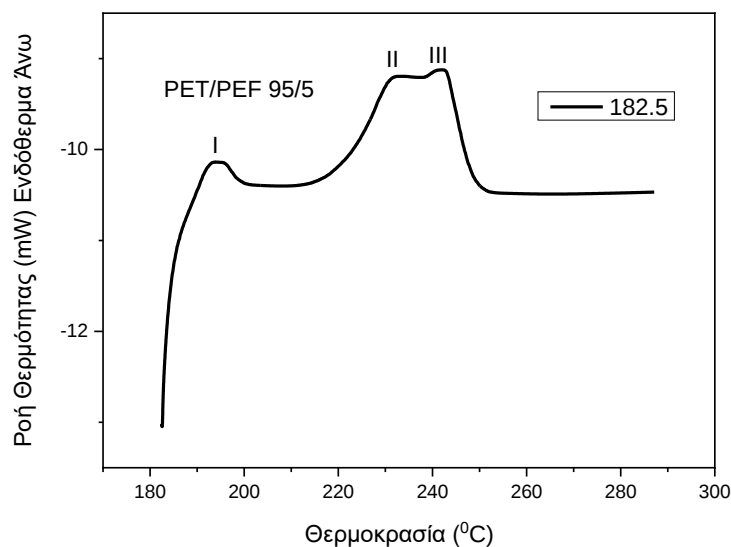
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται ενδεικτικά τα θερμογράμματα δειγμάτων του μίγματος PET/PEF 95/5 που *κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα* σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αρχικά έγινε τήξη των υλικών στους 300 °C και στη συνέχεια γρήγορη ψύξη τους στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης με ρυθμό 100 °C/min. Τα δείγματα παρέμειναν στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για 15 min, πριν θερμανθούν με ρυθμό 20 °C/min. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης τόσο πιο αργά γίνεται η κρυστάλλωση των μιγμάτων, η οποία παράγει όμως πιο σταθερές θερμοδυναμικά δομές κρυστάλλων με μικρό περιθώριο τελειοποίησης.

Στο Σχήμα 18 παρατηρούνται τρεις κορυφές τήξης που αντιστοιχούν στην τήξη των δευτερογενών (ατελών), των πρωτογενών (κυρίως) και των τελειοποιημένων κρυστάλλων. Οι δυο πρώτες κορυφές οφείλονται σε κρυστάλλους που δημιουργήθηκαν **κατά το στάδιο της ισόθερμης κρυστάλλωσης** του μίγματος στους 165 °C. Η τρίτη κορυφή αντιστοιχεί σε κρυστάλλους που τελειοποιήθηκαν **κατά το στάδιο της θέρμανσης**. Η κορυφή I έχει μέτρια ένταση, η II είναι ελάχιστα διακριτή ενώ η III έχει τη μεγαλύτερη ένταση. Η γρήγορη κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγει ατελείς κρυστάλλους που ωριμάζουν σταδιακά.

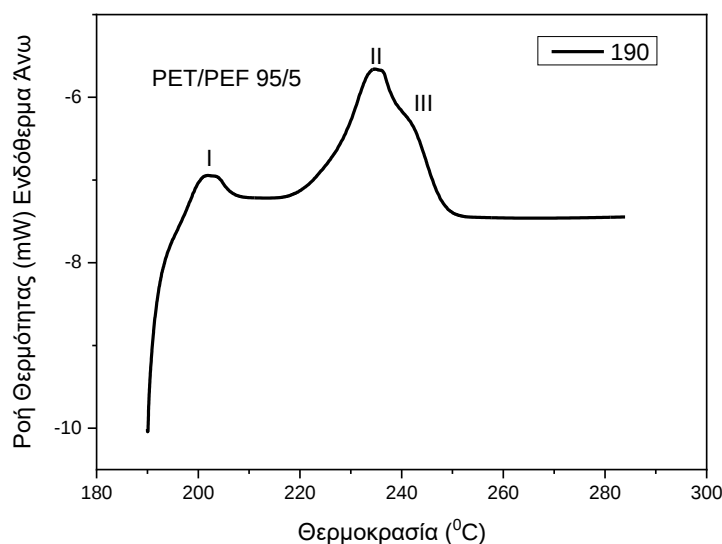


**Σχήμα 18.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 165 °C και κατόπιν θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

Στα Σχήματα 19 και 20 διακρίνονται επίσης τρεις κορυφές τήξης αλλά παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις καθώς στην αυξημένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπως προαναφέρθηκε, δημιουργούνται πιο σταθεροί κρύσταλλοι με μικρότερο περιθώριο τελειοποίησης. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 19 η κορυφή I παραμένει σχεδόν ίδια, ενώ η κορυφή II ενισχύεται και προσεγγίζει την κορυφή III όταν η κρυστάλλωση γίνεται στους 182, 5 °C. Στο Σχήμα 20 η κορυφή II φαίνεται να παίρνει τη θέση της III, ενώ η τελευταία μετατοπίζεται σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας και η έντασή της ελαττώνεται σημαντικά, όταν η κρυστάλλωση γίνεται στους 190 °C.

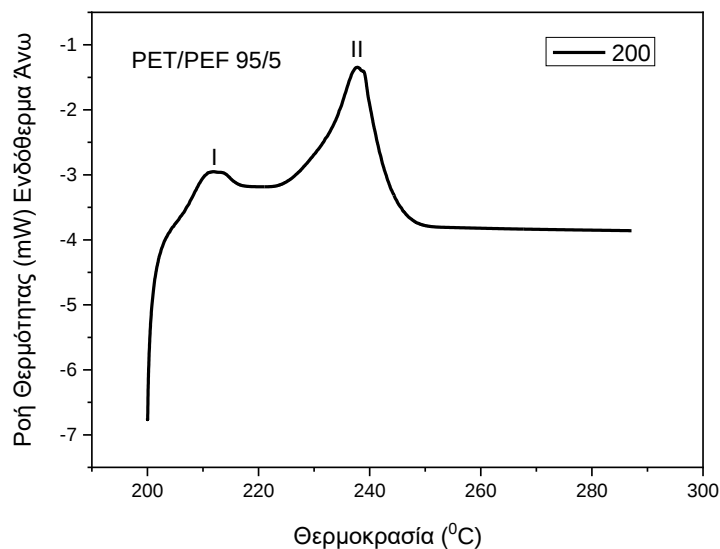


**Σχήμα 19.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 182,5 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

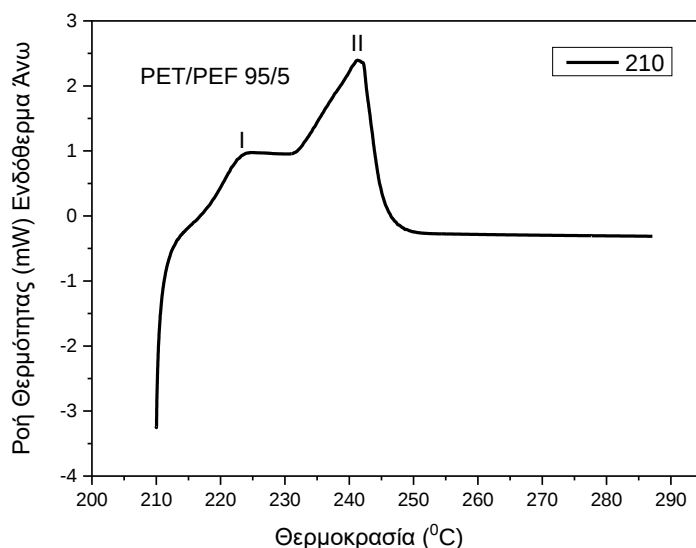


**Σχήμα 20.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 190 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης η κορυφή III μειώνεται και τείνει να εξαφανιστεί, ενώ οι άλλες δύο αυξάνονται σε θερμοκρασία και ένταση. Πράγματι, στο Σχήμα 21 παρατηρείται ότι η κορυφή τήξης III έχει εξαφανιστεί και αντικατασταθεί πλήρως από τη II. Αυτό σημαίνει ότι συμβαίνει τελειοποίηση των πρωτογενών κρυστάλλων κατά τη θέρμανση, όταν η κρυστάλλωση γίνεται στους 200 °C. Παρόμοια φαινόμενα παρατηρούνται για την κρυστάλλωση του μίγματος στους 210 °C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22. Διακρίνεται μια ελάττωση της έντασης της κορυφής I και μια ελαφρά μετατόπιση των κορυφών I και II προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

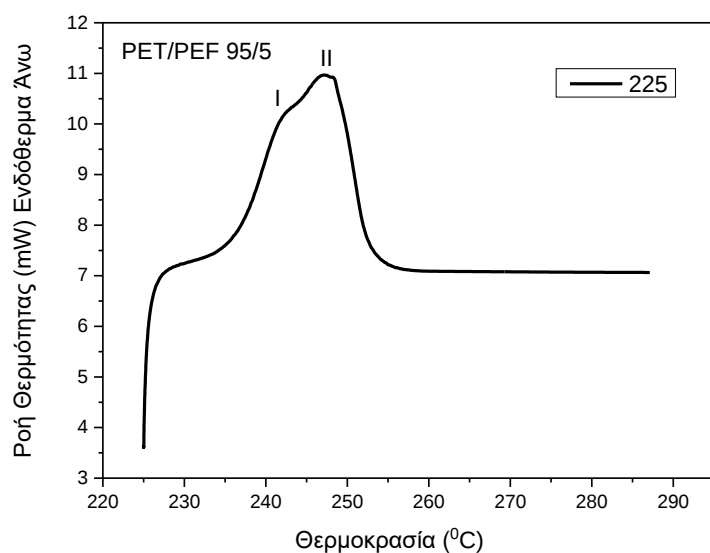


**Σχήμα 21.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 200 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

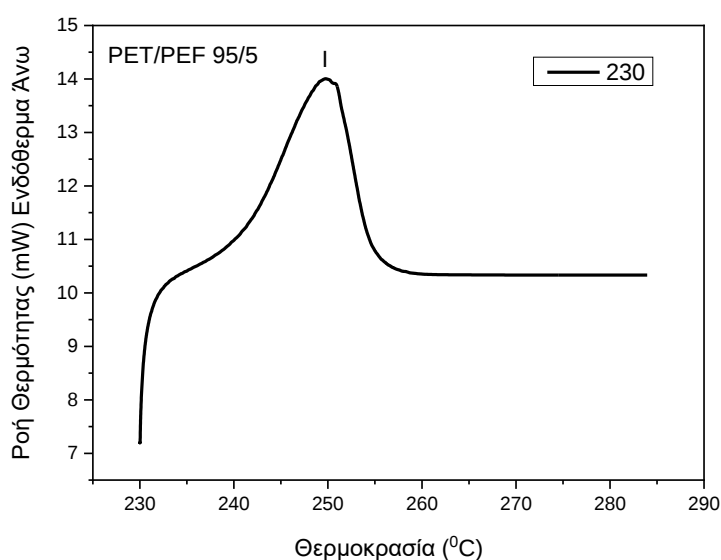


**Σχήμα 22.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 210 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

Στο Σχήμα 23 παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής I προς την II γεγονός που υποδηλώνει την τελειοποίηση των δευτερογενών κρυστάλλων, όταν η κρυστάλλωση γίνεται στους 225 °C. Τέλος, στο Σχήμα 24 η κορυφή II εξαφανίζεται τελείως αποδεικνύοντας την ύπαρξη μόνο τελειοποιημένων κρυστάλλων, όταν η κρυστάλλωση γίνεται στους 230 °C ( $T_{m(PET)} = 250$  °C).

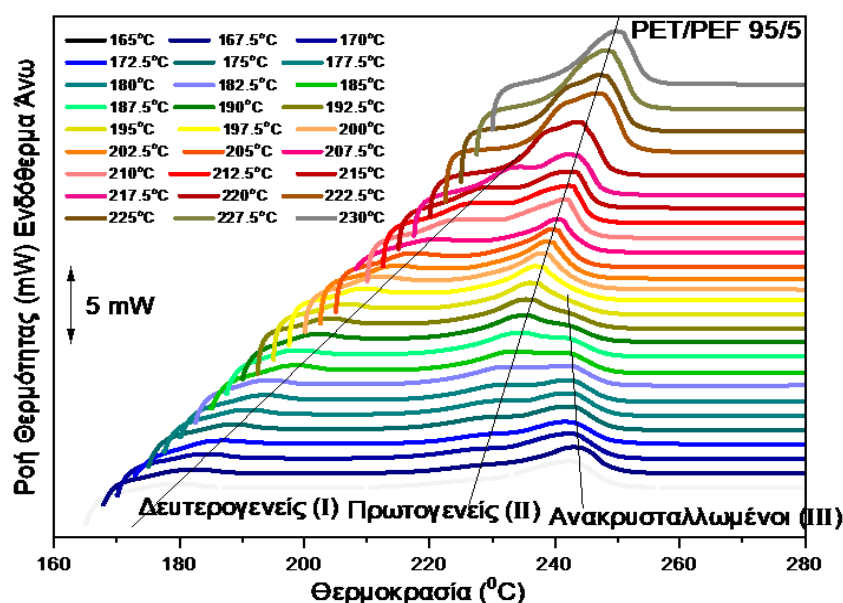


**Σχήμα 23.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 225 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.



**Σχήμα 24.** Θερμόγραμμα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκε στους 230 °C και θερμάνθηκε με ρυθμό 20 °C/min.

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα που καταγράφηκαν με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min για δείγματα του μίγματος PET/PEF 95/5 έπειτα από κρυστάλλωση τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρούνται πολλαπλές κορυφές τήξης κατά τη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση. Ο αριθμός των κορυφών εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

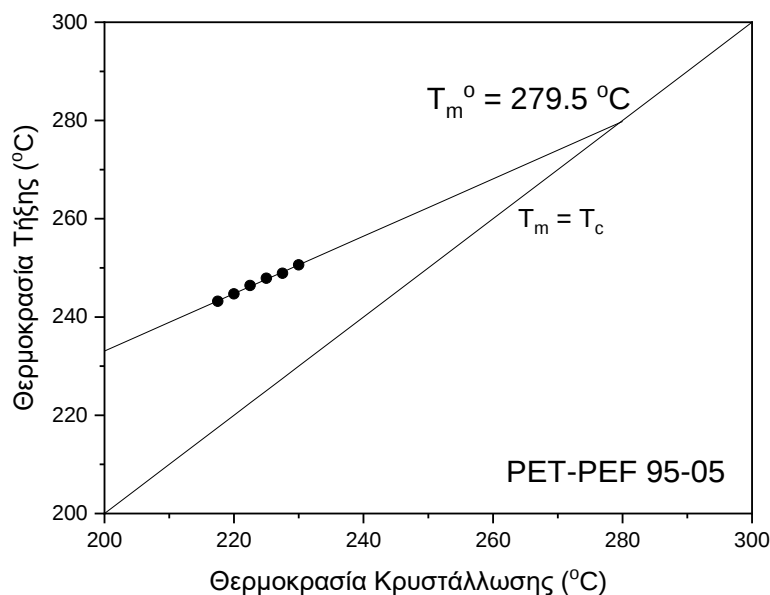


Σχήμα 25. Θερμογράμματα DSC για δείγματα του πολυμερικού μίγματος PET/PEF με σύσταση 95/5 που λήφθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min έπειτα από κρυστάλλωσή τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ των 165 °C και 190 °C διακρίνονται τρεις κορυφές ψύξης, όπως υποδεικνύεται από τις μαύρες διακεκομμένες γραμμές στο σχήμα. Σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης μεταξύ 190 °C και 200 °C η τελική κορυφή τήξης φαίνεται να εξαφανίζεται ενώ διακρίνεται μια πλευρική κορυφή μικρής έντασης στη θέση της. Διπλή τήξη παρατηρείται μετά από κρυστάλλωση σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται στο εύρος 200 °C < T<sub>c</sub> < 227,5 °C. Τέλος, σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης 230 °C ή υψηλότερες οι δύο κορυφές συμπίπτουν και παρατηρείται μια μόνο κορυφή τήξης.

Σε όλα τα δείγματα η χαμηλότερη κορυφή (I) οφείλεται στην τήξη των δευτερογενών, ατελών κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν κατά την ανόπτηση των δειγμάτων [70]. Η μεσαία κορυφή (II) μπορεί να αποδοθεί στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων. Ωστόσο η κορυφή αυτή δε διακρίνεται πάντα, ιδιαίτερα κατά τη θέρμανση δειγμάτων που κρυσταλλώθηκαν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες εξαιτίας του χαμηλού βαθμού τελειοποίησης και της μειωμένης θερμικής σταθερότητας των κρυστάλλων. Τέλος, η κορυφή (III) αντιστοιχεί στην τήξη των κρυστάλλων που τελειοποιήθηκαν και σταθεροποιήθηκαν κατά τη θέρμανση. Όταν η ισόθερμη κρυστάλλωση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία η ανακρυστάλλωση είναι περιορισμένη λόγω της μικρής δυνατότητας τελειοποίησης των κρυστάλλων.

Στο Σχήμα 26 δίνεται η γραφική παράσταση Hoffman-Weeks για τον καθορισμό της θερμοκρασίας τήξεως ισορροπίας του μίγματος PET/PEF 95/05. Για την κατασκευή της καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες τήξης 6 δειγμάτων του μίγματος, τα οποία κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες μεταξύ 200 °C και 300 °C, ως συνάρτηση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσής τους. Ως θερμοκρασίες τήξης των μιγμάτων λήφθηκαν οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων τους (κορυφή II).



Σχήμα 26. Γραφική παράσταση Hoffman-Weeks για τον καθορισμό της θερμοκρασίας τήξεως ισορροπίας του μίγματος PET/PEF 95/05.

Η πιο δημοφιλής μέθοδος για την εκτίμηση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας των πολυμερών είναι η μέθοδος των Hoffmann-Weeks [71]. Σύμφωνα με αυτή, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση των θερμοκρασιών τήξης των δειγμάτων που κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες ως συνάρτηση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης. Έπειτα σχεδιάζεται η προεκβολή και το **σημείο τομής** των δύο ευθειών δίνει τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας,  $T_m^0$ . Η αντίστοιχη εξίσωση είναι:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \frac{T_c}{r} \quad (10)$$

όπου  $T_m$  είναι η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίστηκε σε μια θερμοκρασία  $T_c$ ,  $r$  είναι ο συντελεστής πάχυνσης που ισοδυναμεί με το λόγο  $l_c/l_g^*$ , όπου  $l_c$  είναι το πάχος του αναπτυγμένου κρυστάλλου και  $l_g^*$  είναι το

πάχος του αρχικού κρυστάλλου που δημιουργήθηκε κατά την αναδίπλωση της πολυμερικής αλυσίδας και το σχηματισμό φυλλιδίων [21, 22, 59].

Η ταπείνωση της θερμοκρασίας τήξεως ενός πολυμερικού μίγματος είναι ενδεικτική της αναμιξιμότητας του συστήματος. Στην περίπτωση ενός δυαδικού πολυμερικού μίγματος που περιέχει ένα κρυσταλλικό κι ένα άμορφο συστατικό η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση Flory-Huggins [72, 73].

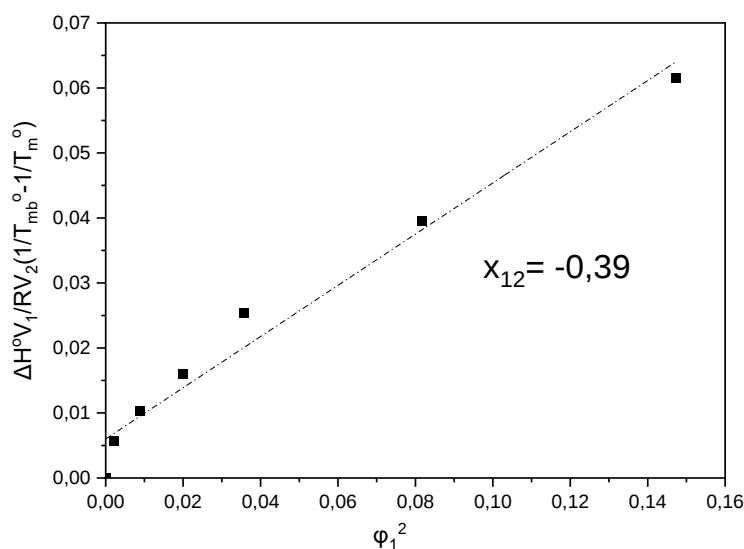
$$\frac{1}{T_{m(blend)}^0} - \frac{1}{T_{m(pure)}^0} = \frac{-R}{\Delta H^0} \frac{V_2}{V_1} \left[ \frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left( \frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (11)$$

όπου οι δείκτες 1 κι 2 αναφέρονται στο άμορφο και στο κρυσταλλικό πολυμερές αντίστοιχα. Οι  $T_{m(pure)}^0$  και  $T_{m(blend)}^0$  αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες τήξης ισορροπίας του καθαρού κρυσταλλικού πολυμερούς και του μίγματος αντίστοιχα. Επίσης, το  $V$  είναι ο μοριακός όγκος των επαναλαμβανόμενων μονάδων του πολυμερούς, το  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων, το  $\Delta H^0$  η ενθαλπία μίξης του πλήρως κρυσταλλικού πολυμερούς, το  $m$  ο βαθμός του πολυμερισμού, το  $\phi$  το κλάσμα όγκου του κάθε συστατικού στο μίγμα και το  $\chi_{12}$  η παράμετρος αλληλεπίδρασης των δύο συστατικών.

Στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PEF και τα δύο πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά. Ωστόσο το PEF έχει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης σε σχέση με το PET ( $T_{m(PEF)} = 215$  °C ενώ  $T_{m(PET)} = 257.5$  °C), όπως παρατηρείται στα θερμογράμματα των Σχημάτων 8, 9. Έτσι το PEF παραμένει σε κατάσταση τήγματος σε θερμοκρασίες στις οποίες το PET μπορεί εύκολα να κρυσταλλωθεί (215-230 °C). Με βάση την παρατήρηση αυτή έγινε η υπόθεση ότι το PEF ήταν το άμορφο συστατικό στα μίγματά του με το PET. Ο μοριακός όγκος του PET είναι  $143.82 \text{ cm}^3/\text{mol}$  και ο μοριακός όγκος του PEF είναι  $127.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ενώ η ενθαλπία μίξης του PEF είναι  $\Delta H_m^0 = 26.9 \text{ kJ/mol}$  [46, 52]. Για τα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή οι βαθμοί πολυμερισμού  $m_1$  και  $m_2$  των συστατικών του μίγματος είναι μεγάλοι και οι σχετικοί όροι μπορούν να παραλειφθούν, οπότε η εξίσωση 11 παίρνει τη μορφή:

$$-\frac{\Delta H^0 V_1}{R V_2} \left( \frac{1}{T_{m(blend)}^0} - \frac{1}{T_{m(pure)}^0} \right) = \chi_{12} \phi_1^2 \quad (12)$$

Αν η *παράμετρος αλληλεπίδρασης*  $x_{12}$  θεωρηθεί ανεξάρτητη από τη σύσταση του μίγματος η γραφική παράσταση του αριστερού τμήματος της εξίσωσης 12 ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου  $\phi_1^2$  θα πρέπει να είναι μια ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Σε μια προσπάθεια να υπολογιστεί η παράμετρος αλληλεπίδρασης των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν τα σημεία τήξεως ισορροπίας για τα καθαρά PET και PEF σε έξι μίγματα διαφορετικής σύστασης και κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση που φαίνεται στο Σχήμα 27. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $x_{12}$  υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας και είχε αρνητική τιμή ( $x_{12} = -0.39$ ). Μια τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης μηδενική ή ελαφρώς αρνητική είναι ενδεικτική ενός μερικώς αναμίξιμου συστήματος, άρα και μια ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας του δυαδικού μίγματος *στην κατάσταση τήγματος* [46, 74].

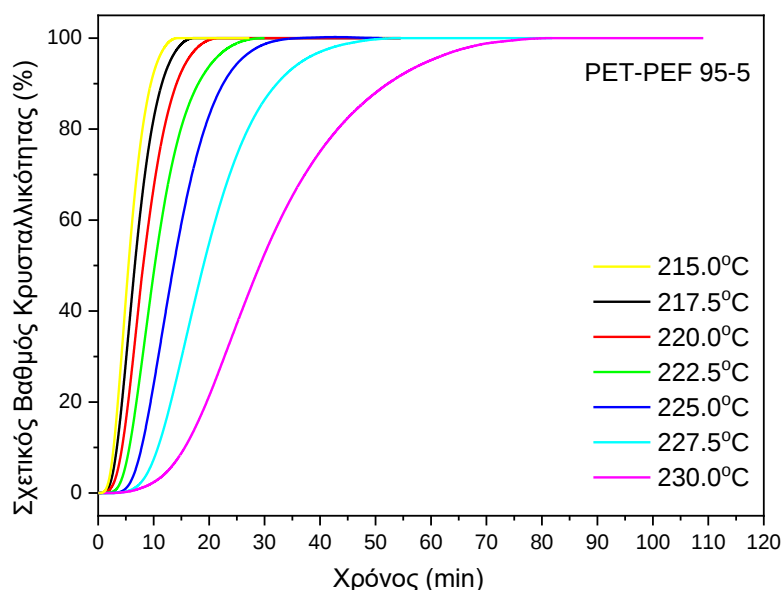


Σχήμα 27. Γραφική παράσταση του όρου  $\Delta H^\circ V_1 / R V_2 (1/T_{mb}^\circ - 1/T_m^\circ)$  ως προς το κλάσμα όγκου  $\phi_1^2$  χρησιμοποιώντας τις θερμοκρασίες τήξεως ισορροπίας. Με βάση την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο παράγοντας αλληλεπίδρασης των δύο πολυμερών στο μίγμα.

Η κρυστάλλωση των πολυμερικών μιγμάτων, ως εξώθερμο φαινόμενο, συνοδεύεται από αξιοσημείωτη απελευθέρωση θερμότητας. Ως εκ τούτου η DSC είναι η πιο ακριβής τεχνική για την εκτίμηση της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Η ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερικών μιγμάτων PET/PEF μελετήθηκε σε αρκετές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και οι εξώθερμες καμπύλες καταγράφηκαν ως συνάρτηση του χρόνου. Ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να υπολογιστεί με την υπόθεση ότι η αύξηση της κρυσταλλικότητας είναι γραμμικά ανάλογη με την αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας κατά την κρυστάλλωση [75].

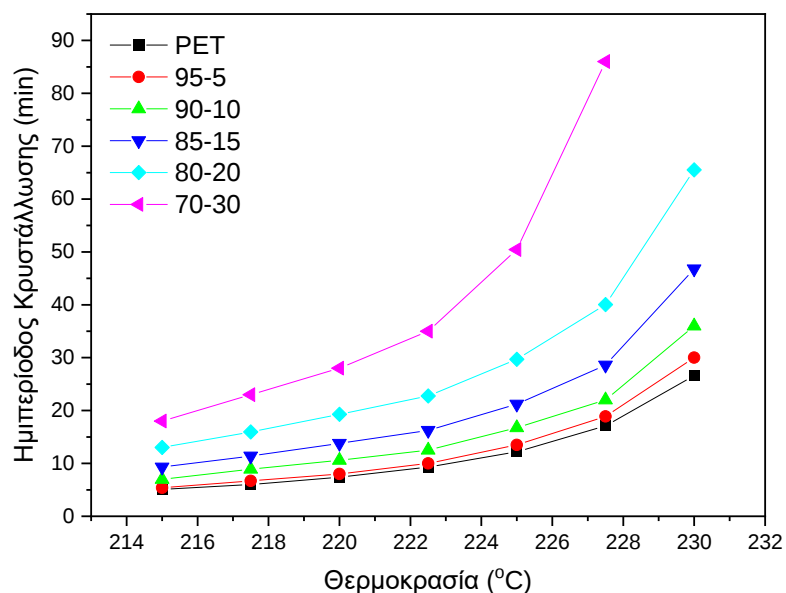
$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt) dt} \quad (13)$$

όπου το  $dH_c$  συμβολίζει την μετρούμενη ενθαλπία της κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος  $dt$ . Τα όρια  $t$  και  $\infty$  στο ολοκλήρωμα χρησιμοποιούνται για να συμβολίσουν μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και το τέλος της διαδικασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Η αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κρυστάλλωσης για τα μίγματα PET/PEF 95/5 παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 28. Οι σιγμοειδείς καμπύλες αναφέρονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.



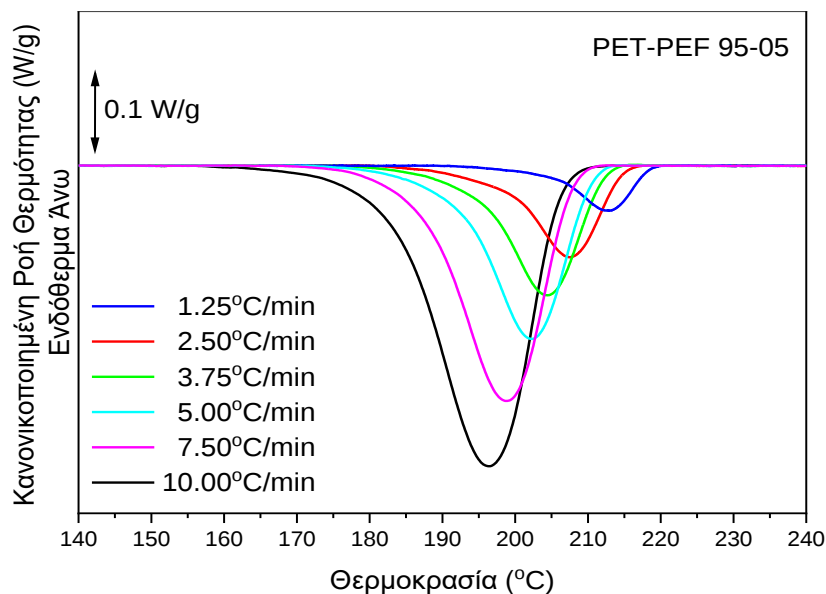
**Σχήμα 28.** Αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο για δείγματα μίγματος PET/PEF 95/5 που κρυσταλλώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ο χρόνος στον οποίο ο βαθμός κρυσταλλικότητας του κάθε δείγματος γίνεται ίσος με 50 % μπορεί να προσδιοριστεί από τις καμπύλες του παραπάνω σχήματος και ονομάζεται ημιπερίοδος κρυστάλλωσης. Η ταχύτητα της κρυστάλλωσης υπολογίζεται από το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης. Στο Σχήμα 29 δίνεται η γραφική παράσταση της μεταβολής των τιμών της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ( $t_{1/2}$ ) για διάφορα πολυμερικά μίγματα που κρυσταλλώθηκαν σε διαφορετική θερμοκρασία ως συνάρτηση της θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις για τα μίγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε PET, καθώς και για το καθαρό PET. Παρατηρείται ότι οι  $t_{1/2}$  αυξάνονται εκθετικά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κυρίως για τα μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PEF. Για το λόγο αυτό κρίθηκε ασύμφορη η μελέτη των δειγμάτων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο συστατικό αυτό (ως εξαιρετικά χρονοβόρα).



Σχήμα 29. Εξάρτηση της ημιπεριόδου της ισόθερμης κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία για μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PET και για το καθαρό PET.

Η *μη ισόθερμη κρυστάλλωση* του PET διερευνήθηκε με αρκετούς ρυθμούς ψύξης σε ένα εύρος από 1,25 έως 10 °C/min. Γενικά η κρυστάλλωση των πολυμερών κατά την ψύξη τους είναι πιο αργή σε σχέση με την κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανσή τους. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα του μίγματος PET/PEF 95/5 που καταγράφηκαν για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Παρατηρείται ότι όσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός ψύξης τόσο πιο έντονη είναι η κορυφή της κρυστάλλωσης και εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

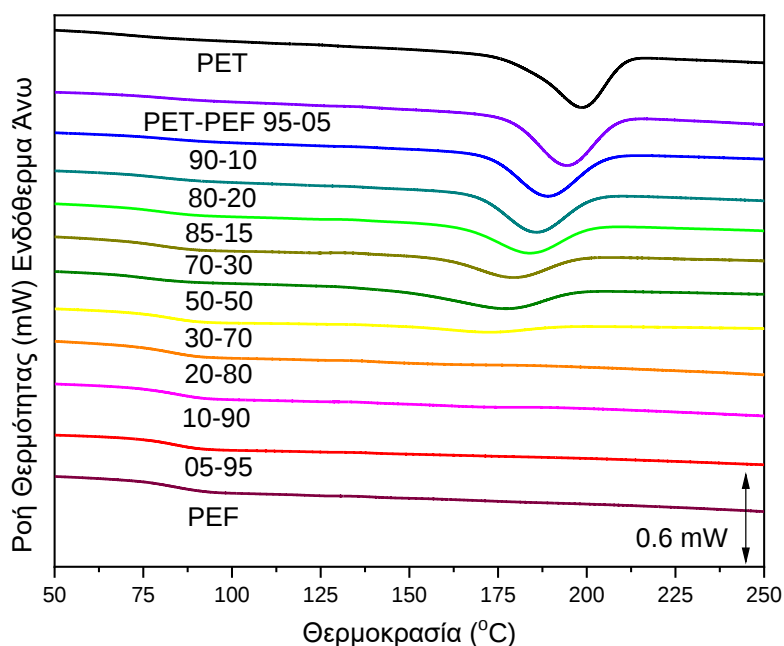


Σχήμα 30. Σήματα DSC για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση δείγματος PET/PEF 95/05 σε διάφορους ρυθμούς ψύξης.

Η σχετική κρυσταλλικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη σχέση [76, 77]:

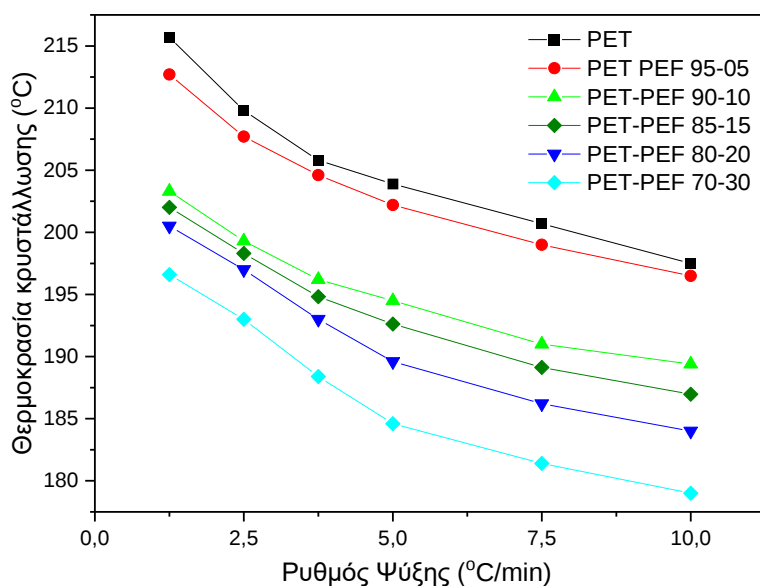
$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} \quad (14)$$

όπου το  $T_0$  συμβολίζει την αρχική θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τα  $T_c$  και  $T_\infty$  τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε χρόνο  $t$  και μετά το τέλος της διαδικασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Οι καμπύλες DSC που καταγράφηκαν για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση όλων των μιγμάτων με ρυθμό ψύξης  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 31. Το καθαρό PET καθώς και τα δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε PEF ( $< 30 \text{ wt } \%$ ) παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές εξώθερμες κορυφές της κρυστάλλωσης, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε PEF δεν παρατηρείται καθαρή κρυστάλλωση, καθώς τα μίγματα εκείνα δεν προλαβαίνουν να κρυσταλλωθούν με το συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Σχήμα 31.** Καμπύλες DSC για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση όλων των μιγμάτων με ρυθμό ψύξης  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

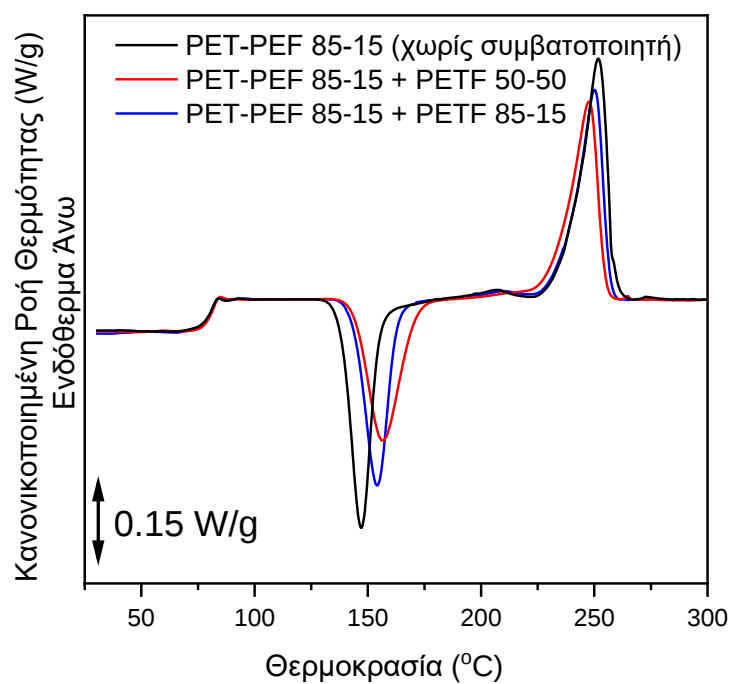
Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης των μιγμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε PEF ως συνάρτηση των ρυθμών ψύξης. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του PEF τόσο πιο δύσκολα κρυσταλλώνονται τα μίγματα και μάλιστα εκείνα που έχουν  $\geq 50 \text{ wt } \%$  PEF δεν κρυσταλλώνονται καθόλου, όπως και το καθαρό PEF, ανεξάρτητα από το ρυθμό ψύξης.



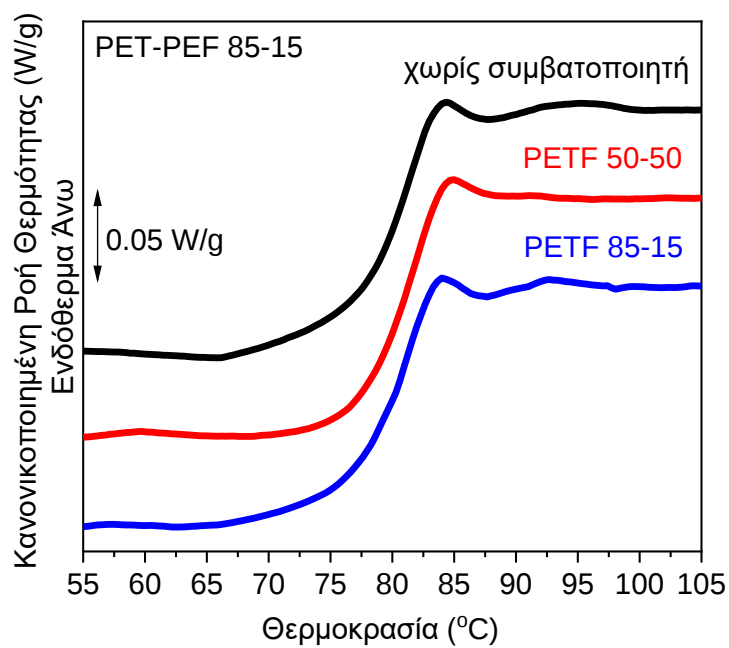
Σχήμα 32. Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης για τα μίγματα που κρυσταλλώθηκαν (μέγιστη περιεκτικότητα σε PEF 30 wt %).

Με βάση τη μέχρι στιγμής έρευνα προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα πολυμερή PET και PEF είναι εγγενώς μη αναμιξιμα για τις περισσότερες συστάσεις. Σε μια προσπάθεια να βελτιωθεί η συμβατότητα των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία τυχαία συμπολυμερή PETF ως *συμβατοποιητές* και συγκεκριμένα τα συμπολυμερή PETF 50/50, 85/15 και 40/60. Αρχικά ελέγχθηκε το μίγμα PET/PEF 85/15 ως προς τη βελτίωση της συμβατότητάς του, καθώς αποδείχτηκε ότι ήταν μη αναμιξιμο, με τη χρήση των συμπολυμερών PETF 50/50 και 85/15. Τα συμπολυμερή προστέθηκαν στο μίγμα σε αναλογία 10 wt % επί της μάζας του.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 33 η προσθήκη των δύο συμβατοποιητών και κυρίως του PETF 50/50 οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας τήξης και σε ελαττωμένη κρυστάλλωση του μίγματος. Παράλληλα, η προσθήκη και των δύο συμβατοποιητών προκάλεσε μια μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του PEF (που είναι το συστατικό με την υψηλότερη  $T_g$ ) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το οποίο είναι ένδειξη ενισχυμένης αναμιξιμότητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 34 (εστίαση στη μετάβαση υάλου). Εφόσον η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PET, όμως, παρέμεινε σχεδόν ανέπαφη σημαίνει ότι δεν είχε επιτευχθεί πλήρης αναμιξιμότητα. Ωστόσο, τόσο η ελάττωση της  $T_m$  του μίγματος όσο και της  $T_g$  του PEF αποδεικνύουν ότι η παρουσία των συμβατοποιητών και κυρίως του PETF 50/50 οδήγησε σε αύξηση της αναμιξιμότητας και της ομοιογένειας του μίγματος.

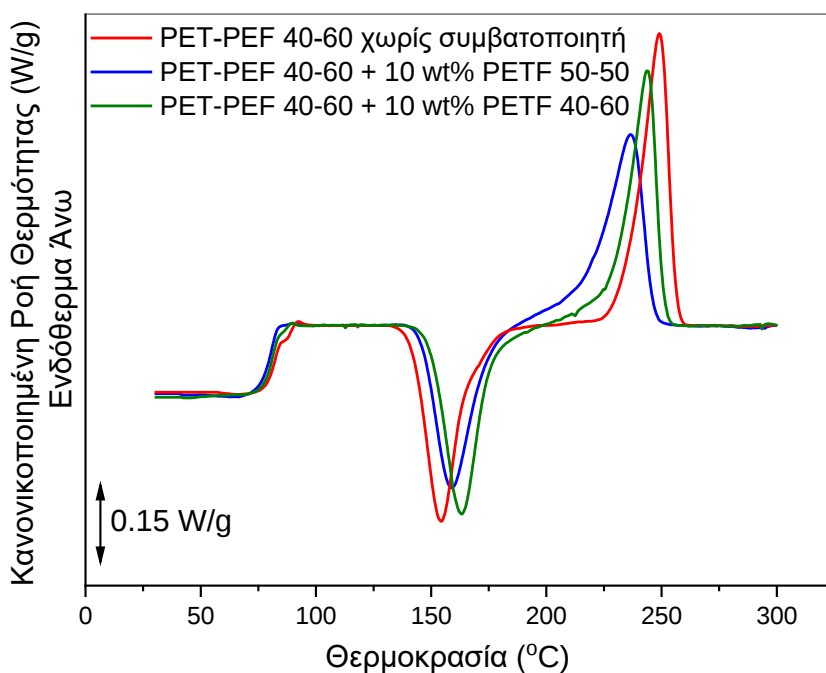


Σχήμα 33. Θερμογράμματα DSC για το μίγμα PET/PEF 85/15 σε πλήρη θερμοκρασιακή κλίμακα.



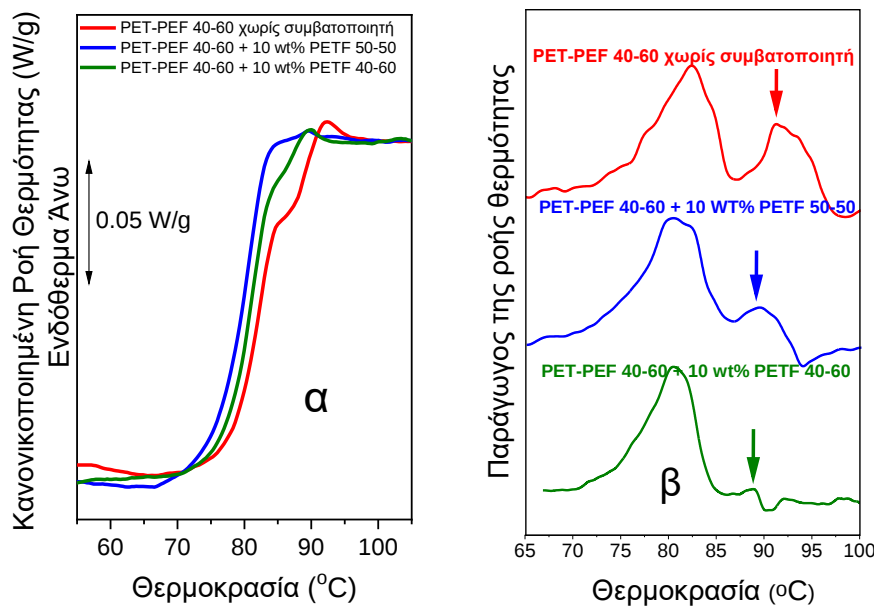
Σχήμα 34. Θερμογράμματα DSC για το μίγμα PET/PEF 85/15 με εστίαση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης για τη διερεύνηση της αναμιξιμότητας του μίγματος.

Στο Σχήμα 35 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα του μίγματος PET/PEF 40/60 που καταγράφηκαν με ή χωρίς τη χρήση των συμβατοποιητών PETF 50/50 και 40/60. Παρατηρείται ότι, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, η προσθήκη συμβατοποιητή προκαλεί ελάττωση των θερμοκρασιών τήξης και κρυστάλλωσης του μίγματος. Τα αποτελέσματα είναι καλύτερα με τη χρήση του συμβατοποιητή PETF 50/50 που οδηγεί σε ενισχυμένη αναμιξιμότητα.



Σχήμα 35. Θερμογράμματα DSC για το μίγμα PET-PEF 40-60 με ή χωρίς τη χρήση συμβατοποιητών PETF (50/50 και 40/60).

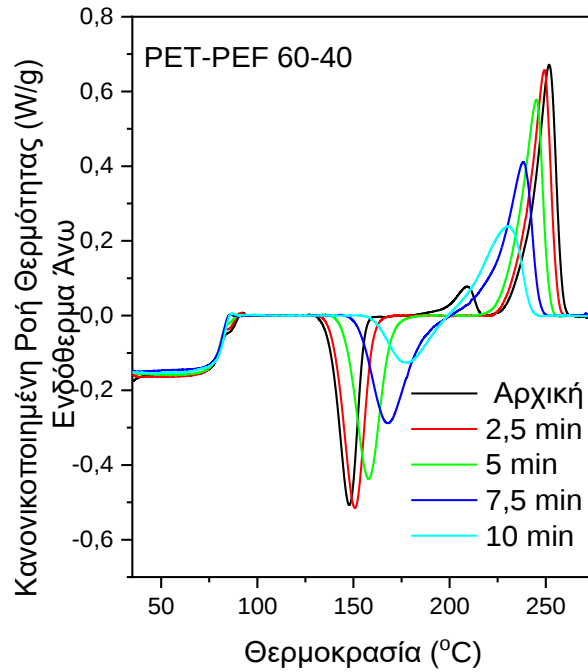
Στο Σχήμα 36 (α) παρατηρούνται τα θερμογράμματα DSC του προηγούμενου σχήματος που έχουν μεγεθυνθεί στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης για τη διάκριση των διαφορών τους και στο (β) παρατηρείται το διάγραμμα της πρώτης παραγώγου της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για τα τρία δείγματα, στο οποίο οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης φαίνονται ως κορυφές και είναι ευκολότερη η διάκριση των μεταβολών τους. Χωρίς τη χρήση συμβατοποιητή βλέπουμε δύο τιμές  $T_g$ . Με τη χρήση των συμβατοποιητών παρατηρούμε την ελάττωση της υψηλότερης  $T_g$  (του PEF), η οποία είναι ακόμη μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται το PETF 40/60, αν και η  $T_g$  του PET μεταβάλλεται ελάχιστα. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι και σε αυτή την περίπτωση η χρήση των συμβατοποιητών οδηγεί σε βελτιωμένη αναμιξιμότητα του πολυμερικού μίγματος.



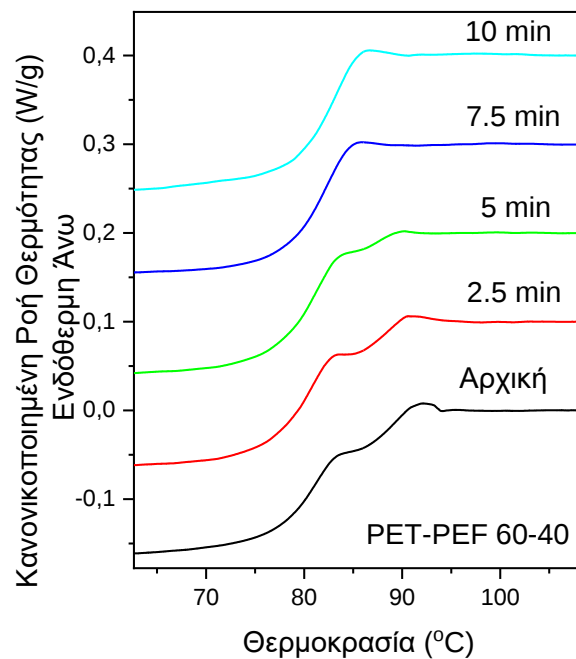
Σχήμα 36. (α) Θερμογράμματα DSC που έχουν μεγεθυνθεί στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, (β) παράγωγος της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για τα τρία δείγματα.

Η χρήση τυχαίων συμπολυμερών ως συμβατοποιητών είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την αύξηση της αναμιξιμότητας στα πολυμερικά μίγματα. Ωστόσο ο σχεδιασμός και η «κατά παραγγελία» παρασκευή τους είναι μια χρονοβόρα διαδικασία με αυστηρά καθορισμένα στάδια. Μια εναλλακτική μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η **δραστική ανάμιξη**. Όταν δύο πολυεστέρες αναμιγνύονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τις θερμοκρασίες τήξης τους για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία συσταδικών συμπολυμερών. Αν ο χρόνος ανάμιξης αυξηθεί κι άλλο δημιουργούνται τυχαία συμπολυμερή με κίνδυνο όμως να «καούν» τα υλικά και να μειωθεί το εσωτερικό ιξώδες, δηλαδή το μοριακό βάρος τους. Πραγματοποιείται **βελτιστοποίηση** ώστε στον ελάχιστο δυνατό χρόνο να επιτευχθεί συμβατοποίηση [46].

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε δραστική ανάμιξη για δείγματα του μίγματος PET/PEF 60/40 στους 280 °C, μέσα στο όργανο του DSC. Έγινε θέρμανση των δειγμάτων μετά από απότομη ψύξη τους από το τήγμα και παρατηρήθηκε η μετάβαση υάλου αυξάνοντας σταδιακά τους χρόνους ανάμιξης. Τα θερμογράμματα που καταγράφηκαν για διαφορετικούς χρόνους ανάμιξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 37, ενώ στο Σχήμα 38 γίνεται μεγέθυνση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης.



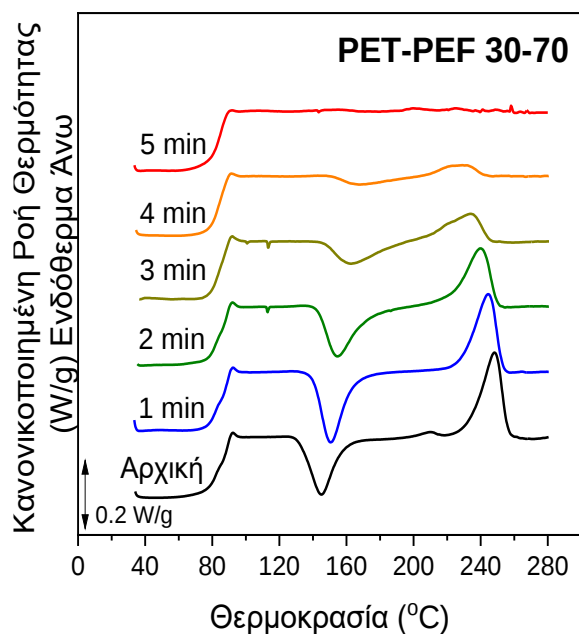
Σχήμα 37. Επίδραση του χρόνου της δραστικής ανάμιξης στις καμπύλες DSC ενός συμπολυμερούς PET/PEF 60-40.



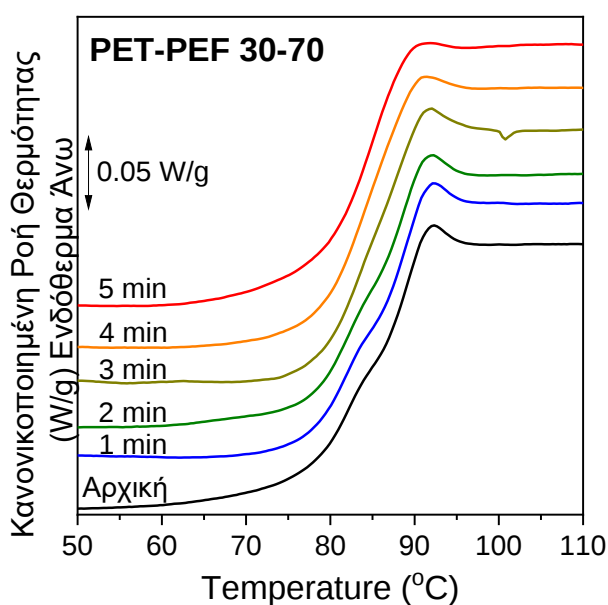
Σχήμα 38. Μεγέθυνση στην περιοχή υαλώδους μετάβασης του μίγματος για διαφορετικούς χρόνους ανάμιξης.

Παρατηρείται ότι σχηματίζεται ένα συσταδικό συμπολυμερές σε αυξημένους χρόνους ανάδευσης, μετά από αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Παράλληλα συμβαίνει μια ελάττωση της  $T_{cc}$  και της  $T_m$ . Μετά από 7,5 min δραστικής ανάμιξης η διπλή  $T_g$  μετατρέπεται σε απλή αποδεικνύοντας το σχηματισμό ενός τυχαίου συμπολυμερούς που συμβατοποιεί το μίγμα.

Στο Σχήμα 39 παρατηρείται η επίδραση του χρόνου της δραστηκής ανάμιξης στους 280 °C στα θερμογράμματα DSC των πολυμερικών μιγμάτων PET/PEF 30/70, ενώ στο Σχήμα 40 γίνεται μεγέθυνση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης για τα θερμογράμματα του προηγούμενου σχήματος. Ήδη από τα 2 min φαίνεται να περιορίζεται η κρυστάλλωση και έχει μειωθεί σημαντικά το  $T_m$  γιατί έχει σχηματιστεί το συμπολυμερές. Στα 4 min διακρίνεται μόνο ένα  $T_g$  και ελάχιστη κρυστάλλωση.

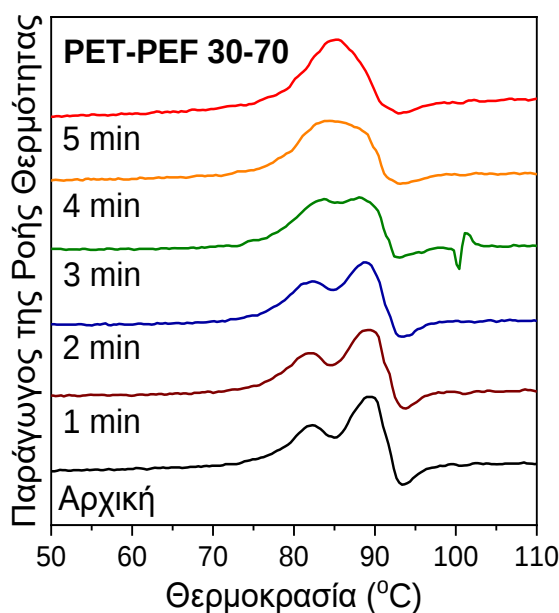


Σχήμα 39. Επίδραση του χρόνου της δραστηκής ανάμιξης στους 280 °C στα θερμογράμματα DSC των δυαδικών μιγμάτων PET/PEF 30/70.

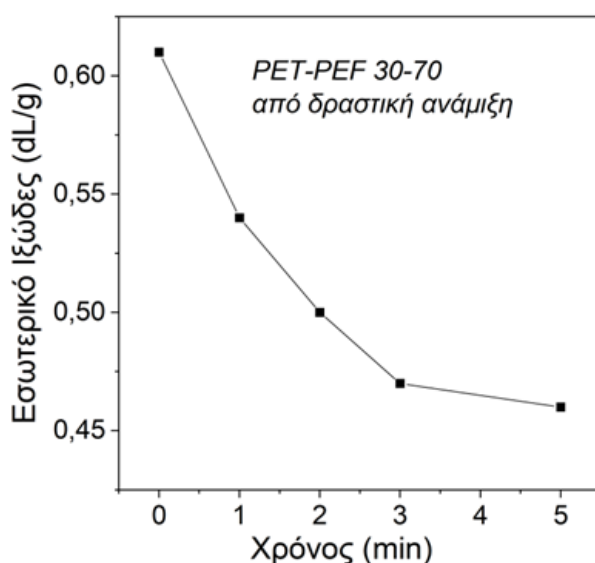


Σχήμα 40. Μεγέθυνση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης για τα θερμογράμματα του προηγούμενου σχήματος.

Στο Σχήμα 41 παρατηρούνται τα διαγράμματα της πρώτης παραγώγου της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα PET/PEF 30/70 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της δραστικής ανάμιξης, για διαφορετικούς χρόνους ανάμιξης. Διακρίνεται ξεκάθαρα ένα μόνο  $T_g$  για χρόνους ανάμιξης  $\geq 4$  min. Στο Σχήμα 42 καταγράφεται η μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους των δειγμάτων του μίγματος PET/PEF 30/70 ως συνάρτηση του χρόνου της δραστικής ανάμιξης. Παρατηρείται μια σχεδόν γραμμική ελάττωση του εσωτερικού ιξώδους μέχρι τα 3 min και μια μικρότερη μείωσή του στα επόμενα 2 min.

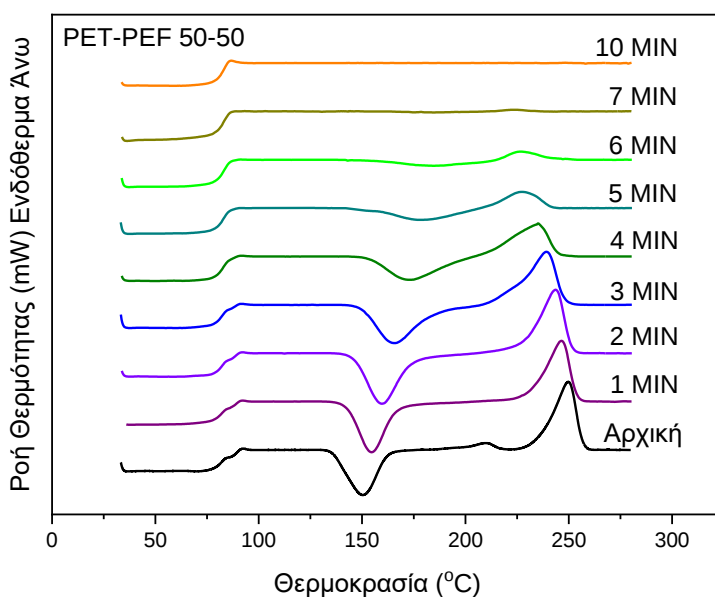


Σχήμα 41. Παράγωγος της ροής θερμότητας των δειγμάτων PET/PEF 30/70 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της δραστικής ανάμιξης σε διαφορετικούς χρόνους.



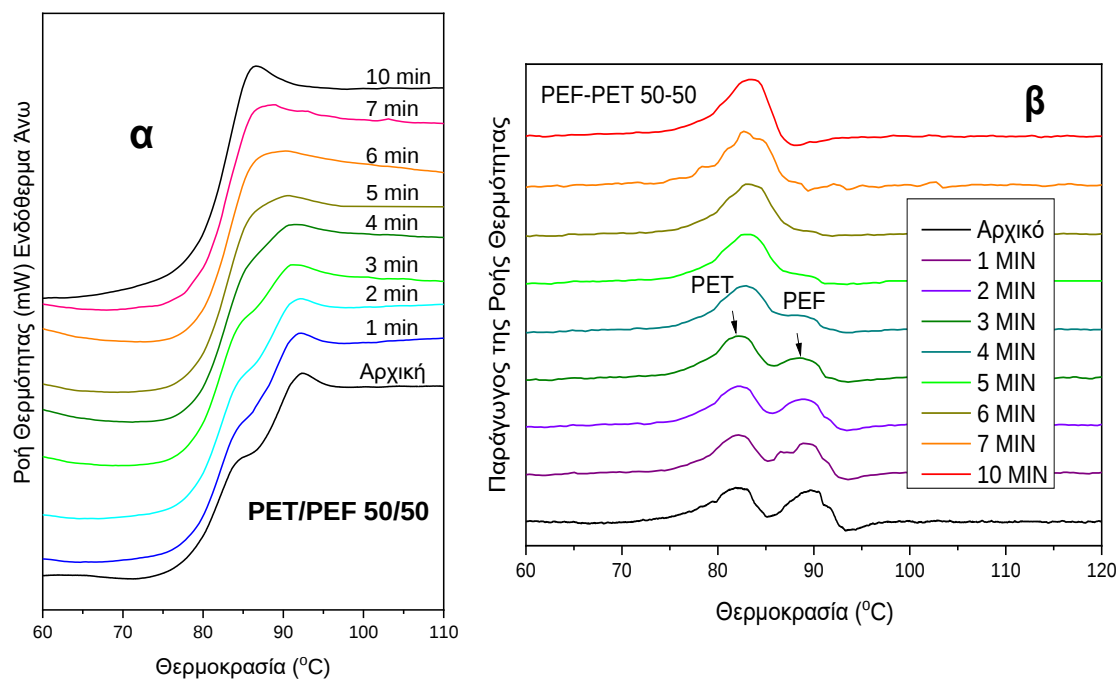
Σχήμα 42. Μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους με το χρόνο της δραστικής ανάμιξης.

Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα DSC που δείχνουν την επίδραση του χρόνου της δραστικής ανάμιξης σε δείγματα μιγμάτων PET/PEF 50/50 στους 250 °C. Μετά από 5 min δραστικής ανάμιξης παρατηρείται μία μόνο κορυφή υαλώδους μετάβασης όπως και σημαντικός περιορισμός της κρυστάλλωσης καθώς και μείωση της θερμοκρασίας τήξης. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει παρατηρώντας το Σχήμα 44 όπου παρουσιάζεται (α) η περιοχή της υαλώδους μετάβασης σε μεγέθυνση και (β) η παράγωγος της ροής θερμότητας ως συνάρτηση θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ καλό καθώς το μίγμα αποδεικνύεται ότι έχει μετατραπεί σε συσταδικό ή ακόμη και τυχαίο συμπολυμερές, το οποίο είναι το ζητούμενο της δραστικής ανάμιξης.

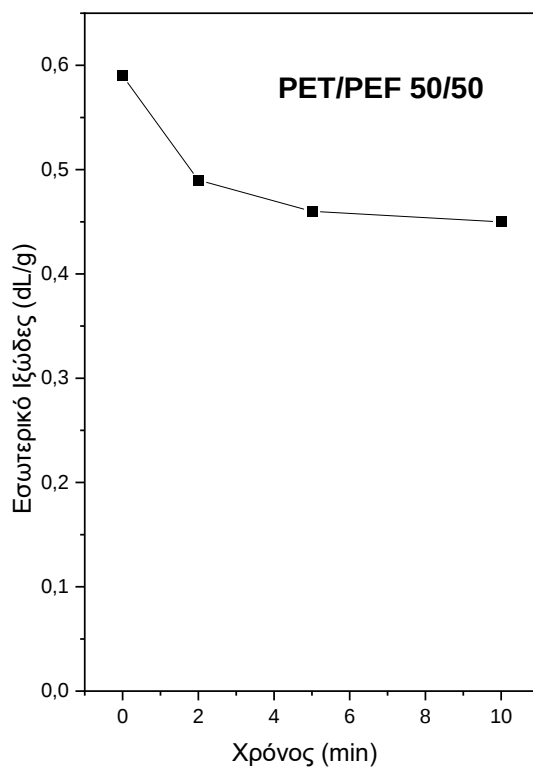


**Σχήμα 43. Θερμογράμματα DSC που δείχνουν την επίδραση του χρόνου κατά τη διάρκεια της δραστικής ανάμιξης στους 250 °C για μίγματα PET/PEF 50/50.**

Για την εκτίμηση της επίδρασης της δραστικής ανάμιξης στο μοριακό βάρος του μίγματος PET/PEF 50/50, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του εσωτερικού ιξώδους δειγμάτων του για διαφορετικούς χρόνους δραστικής ανάμιξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 45. Παρατηρείται μια ελάττωση του εσωτερικού ιξώδους, άρα και του μοριακού βάρους, ιδιαίτερα κατά τα πρώτα 2 min της ανάμιξης, το οποίο όμως αποτελεί ένα συνήθες φαινόμενο κατά την κατεργασία των συμβατικών πολυμερών στην κατάσταση τήγματος. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα δείγματα δεν περιείχαν πρόσθετα για την προστασία τους έναντι στη θερμική ή την υδρολυτική αποικοδόμηση που μπορεί να λάβει χώρα σε αυξημένες θερμοκρασίες [65].



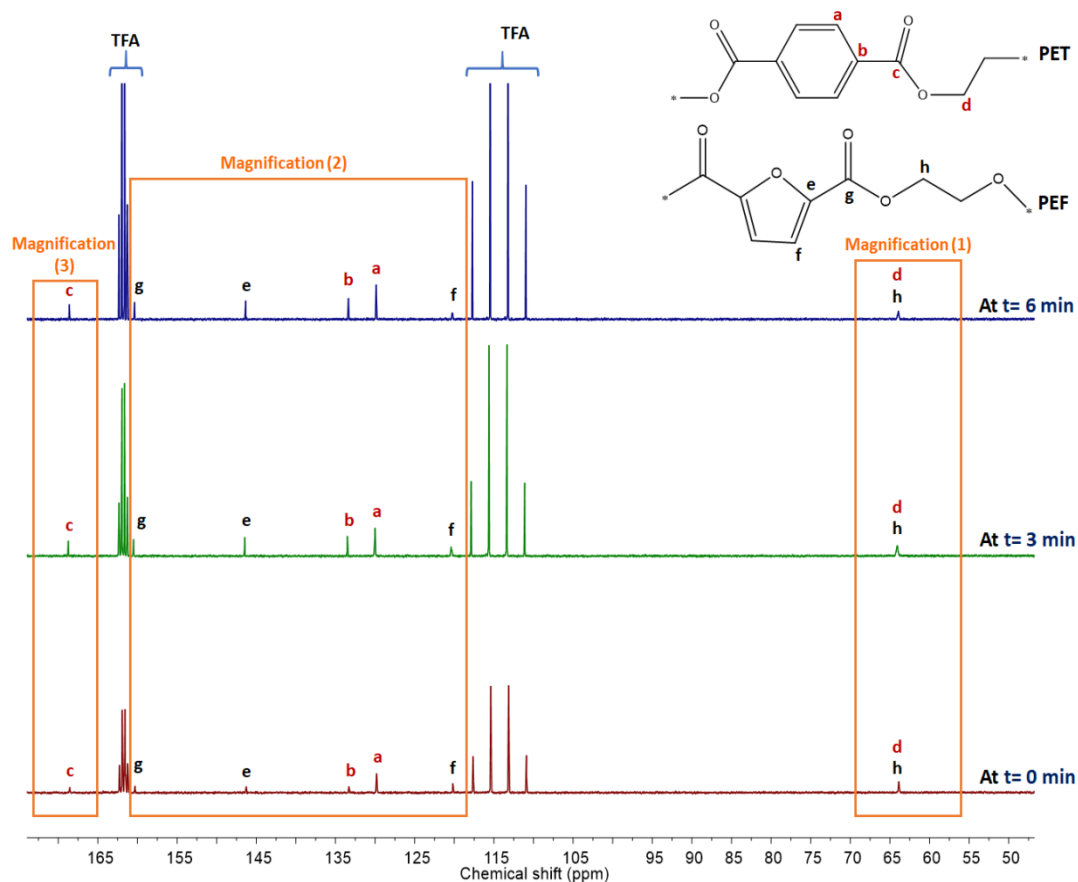
Σχήμα 44. (α) Μεγέθυνση της περιοχής της υαλώδους μετάβασης για τα θερμογράμματα DSC των δειγμάτων PET/PEF 50/50 κατά τη δραστηκή τους ανάμιξη στους 250°C, για διάφορους χρόνους ανάμιξης και (β) παράγωγος της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία για τα δείγματα PET/PEF 50/50 στην ίδια περιοχή.



Σχήμα 45. Μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους με το χρόνο της δραστηκής ανάμιξης δειγμάτων PET/PEF 50/50 κατά τη δραστηκή τους ανάμιξη στους 250°C για διαφορετικούς χρόνους.

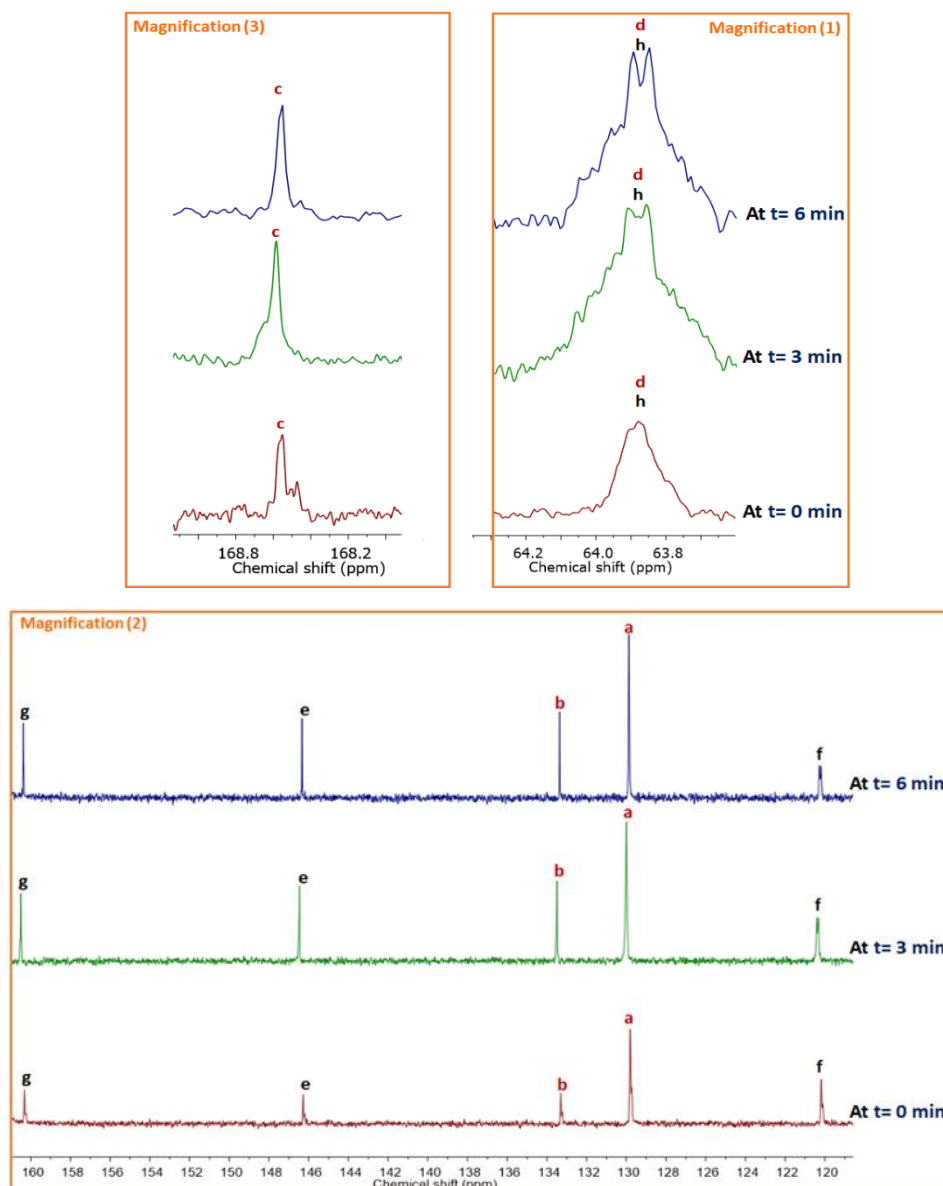
#### 7.4. Φάσματα $^{13}\text{C}$ NMR του πολυμερικού μίγματος PET/PEF 50/50.

Με τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού  $^{13}\text{C}$  NMR μελετήθηκαν τα δυαδικά μίγματα PET/PEF 50/50 που υποβλήθηκαν σε δραστική ανάμιξη για χρονικό διάστημα μικρότερο των 6 min. Για τις ανάγκες της μέτρησης συγκεντρώθηκε μεγάλη ποσότητα δειγμάτων του μίγματος. Το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR που λήφθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 46. Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα 120,2 και 146,3 ppm αποδίδονται στους αρωματικούς άνθρακες (f) και (e) αντίστοιχα του φουρανικού δακτυλίου. Οι αρωματικοί άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου απορροφούν στα 129,8 (a) και 133,3 ppm (b). Τα σήματα στα 160,3 και 168,5 ppm αποδίδονται στους καρβονυλικούς άνθρακες της φουρανικής και τερεφθαλικής μονάδας, αντίστοιχα. Η χημική μετατόπιση της κορυφής στα 63,9 ppm αντιστοιχεί στους άνθρακες (h) και (d) των αιθυλενο ομάδων των PEF και PET. Στο σχήμα διακρίνεται επίσης η απορρόφηση των ατόμων άνθρακα του δευτεριωμένου τριφθοροξικού οξέος (d-TFA), που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης.



Σχήμα 46. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR για δείγματα του μίγματος PEF/PET 50/50 ύστερα από δραστική ανάμιξη.

Στη μεγέθυνση του φάσματος  $^{13}\text{C}$  NMR που παρουσιάζεται στο Σχήμα 47, το σήμα που αποδίδεται στους άνθρακες των μεθυλενο ομάδων (που επισημαίνονται ως h και d στο σχήμα) εμφανιζόταν στα 63,9 ppm ως μια απλή κορυφή σε χρόνο  $t = 0 \text{ min}$ , ωστόσο έπειτα από 3 και 6 min δραστηκής ανάμιξης του μίγματος PET/PEF 50/50 έγινε σχάση των κορυφών και εμφανίστηκαν πολλαπλές κορυφές απορρόφησης, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό *τυχαίων συμπολυμερών* καθώς αυτά δίνουν *έντονη σχάση κορυφών*. Στην περίπτωση του δείγματος που αποκτήθηκε μετά από 6 min δραστηκής ανάμιξης, παρά την εγγύτητα των κορυφών, αυτές εμφανίζονται ως ξεχωριστές.

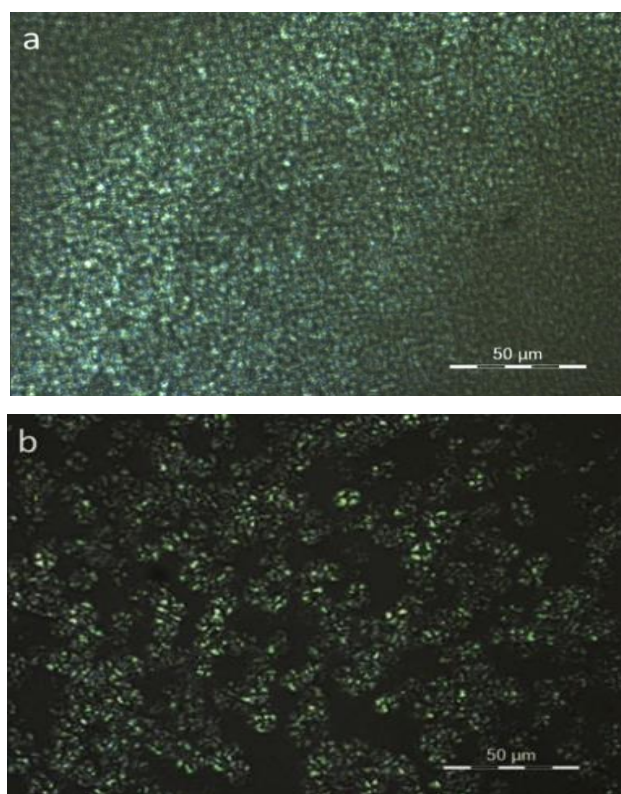


Σχήμα 47. Μεγεθυμένες περιοχές του φάσματος  $^{13}\text{C}$  NMR που αποκαλύπτουν τις διαφοροποιήσεις των χημικών μετατοπίσεων ανάλογα με το χρόνο της δραστηκής ανάμιξης.

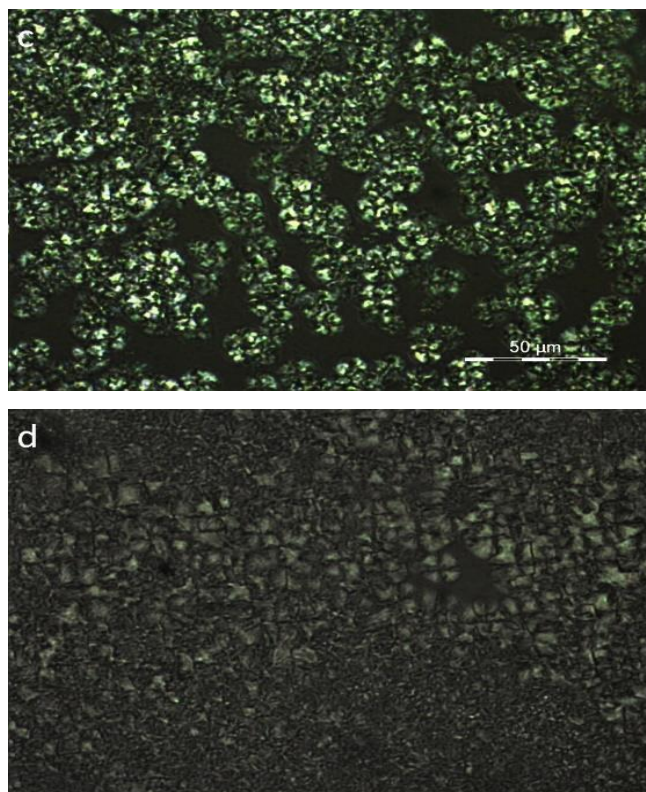
### **7.5. Μελέτη της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου.**

Η μορφολογία των πολυμερικών μιγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου υπό συνθήκες ισόθερμης κρυστάλλωσης στους 210 °C, μετά από παρατεταμένο χρόνο. Οι πολυεστέρες PET και PEF εμφανίζουν αρκετά διαφορετικές μορφολογίες κάτω από συνθήκες ισόθερμης κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα ο PET, όπως φαίνεται στο Σχήμα 48 (a), κρυσταλλώνεται γρήγορα, περίπου 10 φορές ταχύτερα από το PEF.

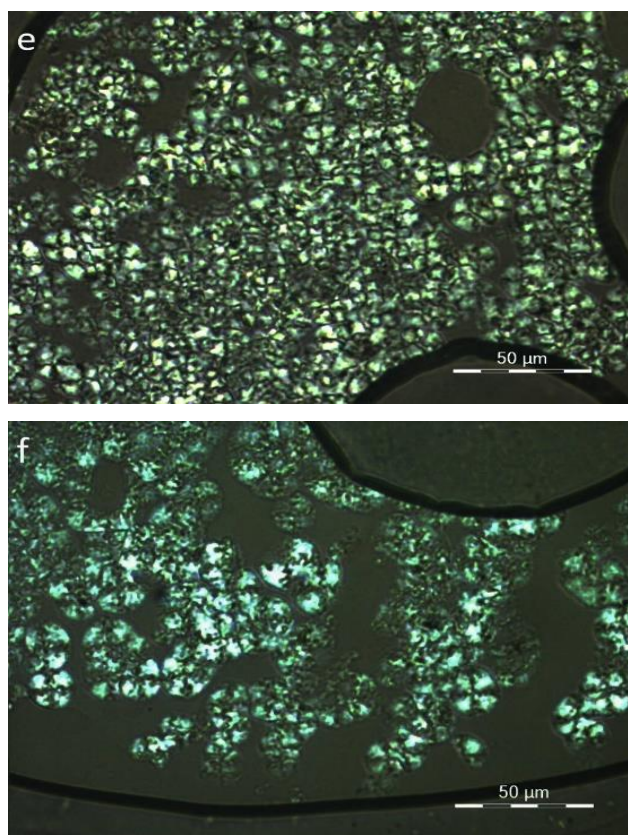
Στις φωτογραφίες που παρουσιάζονται στα Σχήματα 48, 49, 50 και 51 διακρίνονται κυρίως οι σφαιρόλιθοι του PET. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα του PEF να κρυσταλλώνεται πολύ αργά στους 210 °C άρα στη χρονική κλίμακα των μετρήσεων δεν προλαβαίνουν να σχηματιστούν σφαιρόλιθοι του υλικού. Καθώς η πυκνότητα κρυστάλλωσης του PET στα μίγματα είναι μειωμένη σχηματίζονται εύκολα διακριτοί σφαιρόλιθοι μεγάλης διαμέτρου. Επιπλέον παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού ανάπτυξης των σφαιρολίων του PET με την αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε PEF. Οι μαύρες περιοχές στις εικόνες αντιστοιχούν στην άμορφη φάση του PEF.



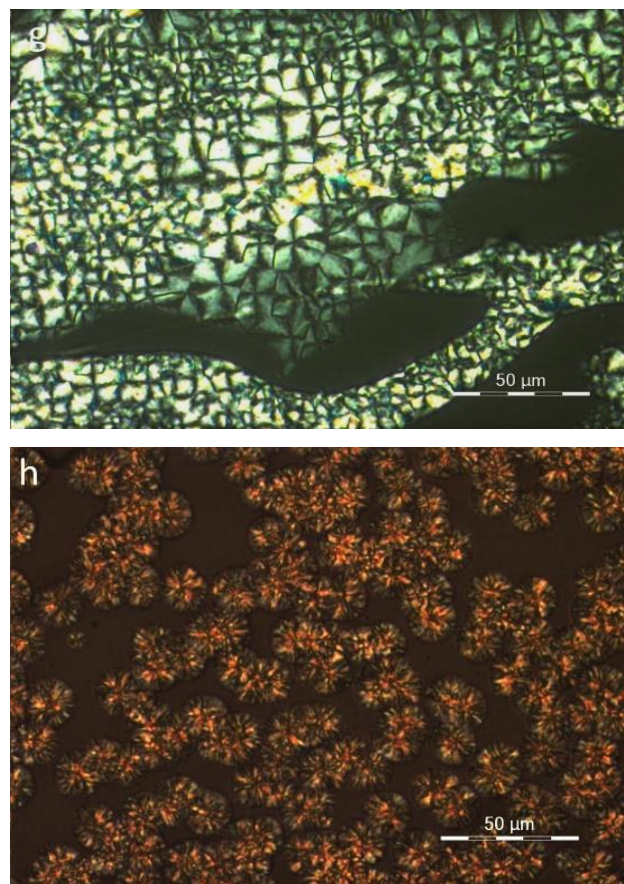
**Σχήμα 48. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που καταγράφηκαν στους 210 °C για το καθαρό PET (a) και για το μίγμα PET/PEF 90/10 (b).**



Σχήμα 49. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που καταγράφηκαν στους 210 °C για τα μίγματα: (c) PET/PEF 80/20 και (d) PET/PEF 60/40.



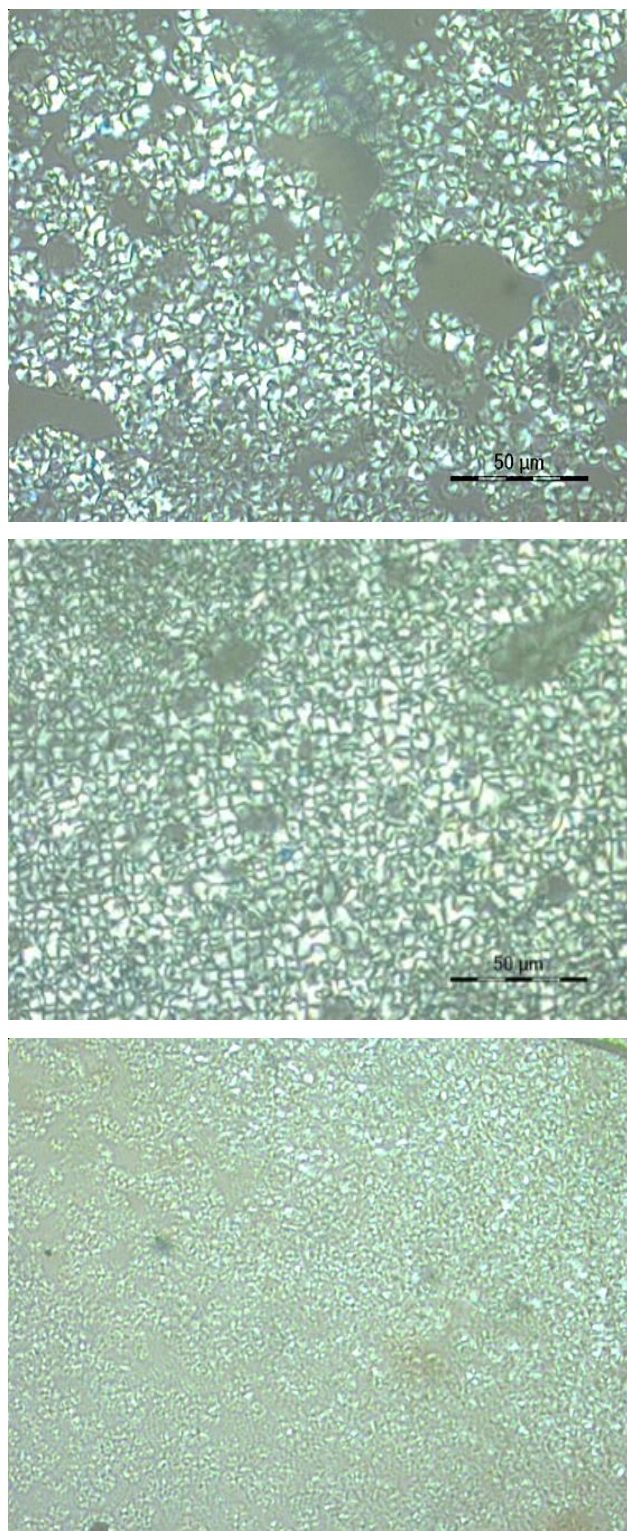
Σχήμα 50. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που καταγράφηκαν στους 210 °C για τα μίγματα: (e) PET/PEF 50/50 και (f) PET/PEF 40/60.



**Σχήμα 51. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που καταγράφηκαν στους 210 °C για το μίγμα (g) PET/PEF 30/70 και για το καθαρό PEF (h).**

Στο Σχήμα 52 παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν με το πολωτικό μικροσκόπιο για το μίγμα PET/PEF 40/60 με ή χωρίς την προσθήκη συμβατοποιητή. Ως συμβατοποιητές χρησιμοποιήθηκαν τα συμπολυμερή PETF 40/60 και PETF 50/50, τα οποία δημιουργήθηκαν μετά από κρυστάλλωση στους 165 °C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το δυαδικό μίγμα PET/PEF είναι αναμίξιμο ή έστω συμβατό σε ποσοστό 2-5% χωρίς τη χρήση κάποιας μεθόδου συμβατοποίησης [46].

Με τη χρήση του συμβατοποιητή παρατηρήθηκε ελάττωση στη διάμετρο των σφαιρολίων του PET και μια πιο ομοιογενής υφή του μίγματος. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC, τα οποία υποδεικνύουν την ενισχυμένη αναμιξιμότητα των μιγμάτων PET/PEF 50/50 με τη χρήση συμβατοποιητή, ιδιαίτερα του συμπολυμερούς PETF 50/50.



**Σχήμα 52.** Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που καταγράφηκαν στους 165 °C για τα μίγματα: PET/PEF 40/60 (πάνω), PET/PEF 40/60 με χρήση συμβατοποιητή PETF 40/60 (μέση) και PET/PEF 40/60 με χρήση συμβατοποιητή PETF 50-50 (κάτω).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Από τη μελέτη των πολυμερικών μίγμάτων προέκυψε ότι δημιουργήθηκαν μερικώς αναμίξιμα μίγματα, η ομοιογένεια των οποίων αυξήθηκε με την προσθήκη συμβατοποιητή ή την εφαρμογή δραστικής ανάμιξης.
- Τα πολυμερή PET και PEF μπορούν να συνδυαστούν για την παραγωγή νέων βιώσιμων υλικών συσκευασίας καθώς είναι δυνατή η συμβατοποίησή τους ακόμη και για ενδιάμεσες συστάσεις.
- Τα μίγματα PET/PEF έχουν πολύ μεγάλη πρακτική αξία για τη βιομηχανία επειδή δημιουργούνται υλικά με καλύτερες ιδιότητες από το καθαρό PET. Τα υλικά αυτά είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους στο βιοβασιζόμενο PEF αλλά και της δυνατότητας να παρασκευαστούν χωρίς προσθήκη διαλύτη στη βιομηχανία, με τη χρήση εξωθητή.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Ζουμπούλης, Α. Ι., Πελέκα, Ε. Ν., & Τριανταφυλλίδης, Κ. Σ. (2015). **Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη**. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, 18-21.
2. **What is Chemistry**. (2018). Ανακτήθηκε από [https://web.archive.org/web/20181003061822/http://chemweb.ucc.ie/what\\_is\\_chemistry.htm](https://web.archive.org/web/20181003061822/http://chemweb.ucc.ie/what_is_chemistry.htm)
3. Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2007). **Πράσινη Χημεία: Θεωρία και Πράξη**. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1-5, 9-18, 30-32, 39-40, 62-63, 126, 158-159.
4. **Eurostat: Στα 80,8 χρόνια το προσδόκιμο ζωής στην Ελλάδα - Ποιοι ζούνε περισσότερο**. (2024). Ανακτήθηκε από [https://www.imerisia.gr/koinonia/90065\\_eurostat-sta-808-hronia-prosdokimo-zois-stin-ellada-poiOI-zoyne-perissotero](https://www.imerisia.gr/koinonia/90065_eurostat-sta-808-hronia-prosdokimo-zois-stin-ellada-poiOI-zoyne-perissotero)
5. **TRI - Listed Chemicals**. (2024). Ανακτήθηκε από <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-listed-chemicals>
6. **Explore Industrial Pollution Using Charts**. (2020). Ανακτήθηκε από <https://www.esri.com/arcgis-blog/products/product/sustainable-development/explore-industrial-pollution-using-charts/>
7. **Η χημική ένωση του μήνα [Δεκέμβριος 2006]**. Ανακτήθηκε από [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_ddt.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_ddt.htm)
8. **Θαλιδομίδη: Τα παραμορφωμένα παιδιά ενός "αθώου" χαπιού**. (2022). Ανακτήθηκε από <https://www.in.gr/2022/09/10/stories/thalidomidi-ta-paramorfomena-paidia-enos-athoou-xapiou/>
9. **Τα παραμορφωμένα παιδιά της Θαλιδομίδης: Το φαρμακευτικό σκάνδαλο της γερμανικής εταιρείας που κατασκεύασε αντιεμετικό για τις έγκυες και ζήτησε συγνώμη μετά από 50 χρόνια**. Ανακτήθηκε από <https://www.mixanitouxronou.gr/to-megalo-farmakeftiko-skandalo-tis-germanikis-eterias-grunenthal-chiliades-pedia-gennithikan-me-paramorfosis-eno-i-eteria-kratouse-to-farmako-stin-agora-me-kathe-dinato-tropo-i-diki-parodia/>
10. Federchimica. (n.d.). **Vivere senza chimica?** [Video]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=28MxRV8WYWg>
11. Κωνσταντίνου, Ζ. (2023). **Πράσινη Επιχειρηματικότητα ως Εργαλείο Ανάπτυξης Ανταγωνιστικού Πλεονεκτήματος των Επιχειρήσεων**

- (Διπλωματική Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Διοίκηση Επιχειρήσεων), 2,9, 52-56. Θεσσαλονίκη.
12. Medasset. (2022). **Νέα καμπάνια με κοινωνικό μήνυμα**. Ανακτήθηκε από <https://www.advertising.gr/advertising-2/kampanies/medasset-nea-kampania-me-koinoniko-minyma-116763/>
  13. **Βασικές αρχές νομοθεσίας και πράσινη χημεία**. (2014). Ανακτήθηκε από <https://slideplayer.gr/slide/1983824/>
  14. **What does renewably feedstock mean?** Ανακτήθηκε από <https://homework.study.com/explanation/what-does-renewable-feedstock-mean.html>
  15. **Biomass energy**. (2021). Ανακτήθηκε από [https://www.researchgate.net/publication/355204245\\_Biomass\\_Energy](https://www.researchgate.net/publication/355204245_Biomass_Energy)
  16. **Definition of 'degradable'**. Ανακτήθηκε από <https://www.collinsdictionary.com/dictionary/english/degradable>
  17. **Degradable, adjective**. Ανακτήθηκε από <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english/degradable>
  18. Gross, R. A., Kim, J. H., Gorkovenko, A., Kaplan, D. L., Allen, A. L., & Ball, D. (1994). Στο **Preprints of Papers Presented at the 208th ACS National Meeting Division of Environmental Chemistry**, American Chemical Society, Washington, DC, 34(2), 228-229.
  19. **PEF: The polymer for the future**. (2019). Ανακτήθηκε από <https://avantium.com/pef-the-polymer-for-the-future/>
  20. Καραγιαννίδης, Γ. Π., & Σιδερίδου, Ε. Δ. (2001). **Χημεία Πολυμερών**. Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο, Θεσσαλονίκη 2001, 1-2, 10, 13, 15-16, 19-22, 25-26.
  21. Παναγιώτου, Κ. (1996). **Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών**. Θεσσαλονίκη 1996, 1-3, 8-9, 252-255.
  22. Πουλοπούλου, Ν. (2020). **Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Μιγμάτων του Πολυ (2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικού 1,4-Βουτυλενεστέρα)** (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2020), 22, 56-57, 83-93, 95-105.
  23. **Ψηφίστηκε ο νόμος 4736/2020 για τα Πλαστικά Προϊόντα Μίας Χρήσης**. (2020). Ανακτήθηκε από <https://www.eoan.gr/ψηφίστηκε-ο-νόμος-4736-2020-για-τα-πλαστικά-πρ/>
  24. Guillet, J. (n.d.). **Plastics and the environment**. Στο G. Scott & D. Gilead (Επιμ.), **Degradable Polymers: Principles and applications** (216, 224-229, 237-238). Chapman & Hall.

25. **Report: Mono-materials forecast to grow.** (2023). Ανακτήθηκε από <https://www.packagingnews.com.au/news/research-and-analysis/report-mono-materials-forecast-to-grow>
26. Κωνσταντοπούλου, Μ. (2022). **Σύνθεση & Χαρακτηρισμός Συμπολυμερών 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικού Οξέος, Τερεφθαλικού Οξέος & 1,2 Αιθυλενογλυκόλης** (Μεταπτυχιακή Εργασία, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης).
27. Τσέτσου, Ε. (2014). **Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη των Ιδιοτήτων Τριών Βιοαποικοδομήσιμων Πολυεστέρων του Ηλεκτρικού Οξέος με Αλειφατικές Διόλες** (Πτυχιακή Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης), 36-40, 104-105, 118-123, 126-129, 134-135.
28. Ρίνης, Κ. (2024). **Πειραματική προσομοίωση και υπολογιστική μελέτη της διεργασίας κρυστάλλωσης του βιοβασιζόμενου πολυμερούς πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οκτυλενεστέρα)** (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).
29. **Αύξηση της πυκνότητας της βιομάζας.** Ανακτήθηκε από [https://www.alten.gr/auxisi\\_pyknohtas\\_biomazas.html](https://www.alten.gr/auxisi_pyknohtas_biomazas.html)
30. **Liquid and Solid Functional Bio-Based Coatings.** (2021). Ανακτήθηκε από [https://www.researchgate.net/publication/355548669\\_Liquid\\_and\\_Solid\\_Functional\\_Bio-Based\\_Coatings](https://www.researchgate.net/publication/355548669_Liquid_and_Solid_Functional_Bio-Based_Coatings)
31. **What are bioplastics?** Ανακτήθηκε από <https://www.greenserendipity.nl/projects/bioplastics/what-are-bioplastics/>
32. Μπουζάνη, Ε. (2023). **Παραγωγή Βιοπολυμερών από Απόβλητα** (Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών), 4. Αθήνα.
33. **Bio-based Thermoplastics for Additive Manufacturing by Material Extrusion Method.** (2021). Ανακτήθηκε από <https://centriabulletin.fi/bio-based-thermoplastics/>
34. Αχιλιάς, Δ., & Παπαγεωργίου, Γ. (2023). **Πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού.** Στο Δ. Αχιλιάς & Γ. Παπαγεωργίου (Επιμ.), **Χημεία Πολυμερών**, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. Ανακτήθηκε από <https://hdl.handle.net/11419/11596>
35. **Britannica, T. Editors of Encyclopaedia.** (2019, September 25). **Polyarylate.** Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/polyarylate>

36. **What is Polyethylene terephthalate (PET)?** Ανακτήθηκε από <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/polyethylene-terephthalate-what-is-it-properties-key-features-and-common-uses>
37. **Growing Demand And Challenges Of Global Polyethylene Terephthalate (PET) Market.** (2023). Ανακτήθηκε από <https://www.ofbusiness.com/blogs/growing-demand-and-challenges-of-global-polyethylene-terephthalate-pet-market/53301>
38. Mencelo, Y. (2009). **Investigation of Barrier Properties of as Cast and Biaxially Stretched PET/EVOH and PETI/EVOH Blend Films.**
39. CretaRecycling.gr. (2023, October 11). **Πλαστική ρύπανση: Πώς φτάσαμε ως εδώ;** Ανακτήθηκε από <https://cretarecycling.gr/2023/10/11/πλαστικη-ρυπανση-πως-φτασαμε-ως-εδω/>
40. **Green Chemistry.** (2014). <https://doi.org/10.1039/C3GC42394H>
41. **Coca-Cola's 100% Plant-Based Bottle.** (2023). Ανακτήθηκε από <https://www.packaging-gateway.com/projects/coca-cola-plant-based-bottle/>
42. Banella, M. B., Bonucci, J., Vannini, M., Marchese, P., Lorenzetti, C., & Celli, A. (2019). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **58**(21), 8955-8962. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00661
43. **Poly(ethylene furanoate), PEF.** (n.d.). Ανακτήθηκε από <https://ava-biochem.com/service/polyethylene-furanoate/>
44. Pandey, S., Dumont, M. J., Orsat, V., & Rodrigue, D. (2021). **Biobased 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and its emerging copolyesters' properties for packaging applications.** *European Polymer Journal*, **V.160**, 2021, 110778, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110778>
45. Guigo, N., Forestier, E., & Sbirrazzuoli, N. (2019). **Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters.** Στο M. Di Lorenzo & R. Androsch (Επιμ.), **Thermal Properties of Bio-based Polymers** (Advances in Polymer Science, vol. 283). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/12\\_2019\\_51](https://doi.org/10.1007/12_2019_51)
46. Papageorgiou, D. G., Tsetsou, I., Ioannidis, R. O., Nikolaidis, G. N., Exarhopoulos, S., Kasmi, N., Bikiaris, D. N., Achilias, D. S., & Papageorgiou, G. Z. (2021). **A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Aliphatic Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Blends.** *Polymers*, **13** (1070). <https://doi.org/10.3390/polym13071070>
47. **FDCA and plantMEG™ together make a 100% plant-based plastic PEF.** (n.d.). Ανακτήθηκε από <https://avantium.com/lead-products/#fdca>

48. Khan, I., Chohan, M., & Mazumder, M. (2018). **Polymer Blends**. 10.1007/978-3-319-92067-2
49. Kyu, T., Xu, H., Guo, T., & Wang, G. (2010). **Encyclopedia of Polymer Blends**. Wiley-VCH, Weinheim.
50. Καραγιαννίδης, Γ. Π., Σιδερίδου, Ε. Δ., Αχιλιάς, Δ. Σ., & Μπικιάρης, Δ. Ν. (2009). **Τεχνολογία Πολυμερών**. Εκδόσεις Ζήτη.
51. Κουλούρη, Ε. (1998). **Δραστική Ανάμιξη Μιγμάτων Πολυμερών με Δράση Συμπολυμερών που Φέρουν Δραστικές Ομάδες** (Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών), 58-59.
52. Konstantopoulou, M., Terzopoulou, Z., Nerantzaki, M., Tsagkalias, J., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., Exarhopoulos, S., & Papageorgiou, G. Z. (2017). **Poly(ethylene furanoate-co-ethylene terephthalate) Biobased Copolymers: Synthesis, Thermal Properties and Cocrystallization Behavior**. European Polymer Journal, V. 89, 349-366. ISSN 0014-3057  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.037>
53. Καραγιαννίδης, Γ. Π., & Σιδερίδου, Ε. Δ. (1999). **Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών**. Εργαστηριακός Οδηγός, 117-120, 135-139. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
54. Παπαγεωργίου, Γ. (2015). **Wide Angle X-Ray Diffractometry (Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X σε ευρεία γωνία)** (Εργαστηριακό μάθημα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), 2-4, 7, 9, 13, 17-18.
55. Papageorgiou, G., Karagiannidis, G., Bikiaris, D., Stergiou, A., & Makridis, S. S. (2004). **Wide-Angle X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Study of the Crystallization of Poly(ethylene naphthalate), Poly(butylene naphthalate), and Their Copolymers**. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 42(5), 843-860. DOI:10.1002/polb.10765
56. Mark, H. F. (2005). **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Wiley, 1, 2, 9, 11-12, 17, 21-22. Ανακτήθηκε από <https://www.wiley.com/en-us/Encyclopedia+of+Polymer+Science+and+Technology%2C+15+Volume+Set%2C+4th+Edition-p-9781118633892>
57. Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Επιμ.). (2008). **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. Wiley, 1-2, 7, 16, 27, 31-32, 241-242.
58. Mehanny, S., Ibrahim, H., L., D., & Farag, M. (2020). **Effect of Environmental Conditions on Date Palm Fiber Composites**. DOI: [10.1007/978-981-15-9339-0\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-15-9339-0_11)

59. Παπαγεωργίου, Γ. (2015). **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης** (Εργαστηριακό μάθημα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), 2-3, 5, 13-15, 17-18, 20, 32, 37, 40-41, 43, 49-54, 58-59, 65-66, 75, 77, 102, 105-106, 117, 128-135.
60. Jones, K. J., Kinshott, I., Reading, M., Lacey, A. A., Nikolopoulos, C., & Pollock, H. M. (1997). **The Origin and Interpretation of the Signals of MTDSC**. *Thermochimica Acta*, V. 304-305, 187-199.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00096-8)
61. McMurphy, J. (1999). **Οργανική Χημεία** (Τόμος Ι). Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 559-565, 567-569, 587-592, 594-595.
62. Κοντός, Γ. (2017). **Παρασκευή και Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών Πολυ(2,5-Φουρανικού Αιθυλενεστέρα) με Τροποποιημένους Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων και Οξείδιο του Γραφενίου** (Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης), 48-49.
63. National and Kapodistrian University of Athens. (n.d.). **Πολωτικό Μικροσκόπιο (Polarizing Microscope)**. Ανακτήθηκε από [http://www.geo.auth.gr/212/0\\_properties/microscope.htm](http://www.geo.auth.gr/212/0_properties/microscope.htm)
64. Γαζέας, Κ., & Παπαθανάσογλου, Δ. (χ.η.). **Έλεγχος ποιότητας οπτικών υλικών: Διπλοθλαστικότητα**. Εργαστηριακή άσκηση στο πλαίσιο του μαθήματος Οπτική και Εφαρμογές, 14. Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
65. Pouloupoulou, N., Kasmi, N., Bikiaris, D. N., Papageorgiou, D. G., Floudas, G., & Papageorgiou, G. Z. (2018). **Macromolecular Materials and Engineering**, Eng. 218, 303, 1800153. <https://doi.org/10.1002/mame.201800153>
66. Daubeny, R. d. P., & Bunn, C. (1954). **The crystal structure of polyethylene terephthalate**. Στο *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* ( 531-542). The Royal Society.
67. Tsanaktsis, V., Papageorgiou, D. G., Exarhopoulos, S., Bikiaris, D. N., & Papageorgiou, G. Z. (2015). **Crystallization and Polymorphism of Poly (ethylene furanoate)**. *Crystal Growth & Design*, 15(11), 5505-5512.
68. Lotti, N., Munari, A., Gigli, M., Gazzano, M., Tsanaktsis, V., Bikiaris, D. N., & Papageorgiou, G. Z. (2016). **Thermal and structural response of in situ prepared biobased poly (ethylene 2,5-furandicarboxylate) nanocomposites**. *Polymer*, 103, 288-298.
69. Woo, E. M., & Kuo, Y. H. (2003). **Complete miscibility of ternary aryl polyesters demonstrating a new criterion and horizon for miscibility**

- characterization.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 41(20), 2394-2404.
70. Zhou, C., & Clough, S. (1988). **Multiple melting endotherms of poly (ethylene terephthalate).** Polymer Engineering & Science, **28**(2), 65-68.
  71. Hoffman, J. D., & Weeks, J. J. (1962). **Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene.** Journal of Research of the National Bureau of Standards A, **66**(1), 13-28.
  72. Flory, P. J. (1949). **Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents.** The Journal of Chemical Physics, **17**(3), 223-240.
  73. Flory, P. J. (1955). **Theory of crystallization in copolymers.** Transactions of the Faraday Society, **51** (0), 848-857.
  74. Penning, J., & St. John Manley, R. (1996). **Miscible blends of two crystalline polymers. 1. Phase behavior and miscibility in blends of poly (vinylidene fluoride) and poly (1,4-butylene adipate).** Macromolecules, **29**(1), 77-83.
  75. Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., & Karayannidis, G. P. (2005). **Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO<sub>2</sub> nanocomposites.** Thermochimica Acta, **427**(1), 117-128.
  76. Jeziorny, A. (1978). **Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC.** Polymer, **19**(10), 1142-1144.
  77. Di Lorenzo, M., & Silvestre, C. (1999). **Non-isothermal crystallization of polymers.** Progress in Polymer Science, **24**(6), 917-950.