



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ**  
**ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ (2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ**  
**ΠΡΟΠΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)**

**ΤΟΣΚΑ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ**  
**ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ**  
**ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ  
ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ (2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ  
ΠΡΟΠΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)**

**ΤΟΣΚΑ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ**  
**ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ**  
**ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΤΟΣΚΑ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ**

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ  
ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ (2,5-ΦΟΥΡΑΝΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ  
ΠΡΟΠΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

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

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ:

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Καθηγητής **Γεώργιος Παπαγεωργίου**, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
2. Καθηγητής **Δημήτριος Αχιλιάς**, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ
3. Καθηγητής **Δημήτριος Μπικιάρης**, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας  
Λάζαρος Χατζηαράπογλου, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος  
Ξανθή Τουτουτζόγλου

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε συνεργασία με το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης το χρονικό διάστημα από τον Οκτώβριο του 2021 έως τον Οκτώβριο του 2023.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και επιβλέποντα αυτής της εργασίας Δρ. Γεώργιο Παπαγεωργίου για την ευκαιρία που μου έδωσε να είμαι μέλος της ερευνητικής του ομάδας και να συνεργαστούμε μαζί όλα αυτά τα χρόνια. Η καθοδήγησή, η συμβολή του αλλά και οι γνώσεις που προσκόμισα χάρις σε αυτόν στο πεδίο της Επιστήμης και Χημείας των πολυμερών είναι ιδιαίτερα σημαντικές τόσο για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας όσο και για την μετέπειτα επαγγελματική και προσωπική μου πορεία.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Καθηγητές, Δρ. Δημήτριο Αχιλία και Δρ. Δημήτριο Μπικιάρη, για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην συμβουλευτική επιτροπή της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης θερμά την Διδάκτορα Νίκη Πουλοπούλου για την συνεχή της ενασχόληση και επίβλεψη της εργασίας μου, που στάθηκε δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια τόσο σε επαγγελματικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο. Η συνεισφορά της ήταν και θα είναι εξαιρετικά σημαντική. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης, στην Διδάκτορα Ελευθερία Ξανθοπούλου τόσο για την βοήθεια της στις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) όσο και για την σύνθεση των φουρανικών πολυεστέρων της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μου καθώς βέβαια και για το ευχάριστο κλίμα.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ είναι για τον σύζυγό μου Ιωάννη Σωτηρίου για την αδιάλειπτη πίστη του σε μένα και την αδιάκοπη υποστήριξη.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περιεχόμενα.....	4
Περίληψη.....	7
Abstract.....	10
Αντικείμενο και σκοπός της εργασίας.....	12
1 Εισαγωγή.....	14
1.1 Ιστορική εξέλιξη των πολυμερών ανά τα χρόνια.....	14
1.2 Βασικές έννοιες πολυμερών.....	18
1.2.1 Ορισμός και ταξινόμηση πολυμερών.....	18
1.2.2 Μέσα μοριακά βάρη και κατανομή μοριακών βαρών.....	24
1.3 Στερεή κατάσταση πολυμερών – Άμορφα και Κρυσταλλικά πολυμερή.....	26
1.3.1 Βαθμός κρυσταλλικότητας.....	27
1.3.2 Εξάρτηση των πολυμερών από την θερμοκρασία.....	29
1.3.3 Άμορφη ή υαλώδης κατάσταση και θερμοκρασία μετάβασης υάλου (glass transition temperature), Tg.....	30
1.3.4 Θερμοκρασία Τήξης (melting point).....	31
2 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ.....	34
2.1 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες.....	35
2.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες.....	36
2.2.1 Αλειφατικοί Πολυεστέρες.....	36
2.2.2 Αλειφαρωματικοί ή μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες.....	38
2.2.3 Αρωματικοί Πολυεστέρες.....	43
2.2.4 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) (PC).....	44
3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ.....	46
3.1 Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα.....	48
3.2 Βιοδιυλιστήριο.....	50
3.3 Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη - HMF.....	51
3.4 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικό Οξύ (FDCA).....	51
4 ΦΟΥΡΑΝΙΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ.....	53
4.1 Δομή και Ιδιότητες.....	53
4.2 Πολυ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF).....	54

4.2.1	Σύγκριση Ιδιοτήτων PET και PEF.....	55
4.3	Πολυ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3 προπυλενεστέρας) PPF .....	56
5	Πολυμερικά μίγματα .....	58
5.1	Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων .....	58
5.1.1	Πλήρως αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (miscible polymer blends) .....	59
5.1.2	Μερικώς αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (partially miscible blends) .....	60
5.1.3	Μη αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (immiscible polymer blends) .....	60
5.2	Θερμοδυναμική της ανάμιξης .....	61
5.3	Παράμετρος διαλυτότητας δ.....	63
6	ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	63
6.1	Γενικά για την κρυστάλλωση.....	63
6.2	Γενικά για την κινητική της κρυστάλλωσης .....	67
6.3	Τρόποι κρυστάλλωσης των πολυμερών .....	69
6.4	Ισόθερμη Κρυστάλλωση Πολυμερών .....	72
6.5	Μέθοδος Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας.....	73
6.6	Κινητική Ισόθερμης Κρυστάλλωσης.....	74
6.7	Εξίσωση Avrami.....	74
6.8	Θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen - Hoffman .....	77
6.9	Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση και κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών.....	79
6.10	Μοντέλο Avrami για την κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.....	81
6.11	Μοντέλο Ozawa για την κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης .....	82
6.12	Συνδυασμένη μέθοδος Avrami – Ozawa (μοντέλο Mo).....	83
6.13	Υπολογισμός ενεργειακού φράγματος μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.....	84
6.14	Μέθοδος Kissinger .....	84
6.15	Μέθοδοι ισομετατροπής – Μέθοδος Friedman και Flynn-Wall-Ozawa.....	84
7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....	86
7.1	Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων .....	86
7.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	86
7.3	Θερμοκρασιακά προγράμματα DSC .....	89
7.4	Περίθλαση ακτινών-Χ ευρείας γωνίας (WAXD).....	90
8	Αποτελέσματα και συζήτηση .....	92

8.1	Μελέτη της κρυστάλλωσης του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT).....	92
8.1.1	Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.....	92
8.1.2	Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.....	94
8.1.3	Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.....	97
8.1.4	Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα .....	105
8.2	Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα .....	110
8.2.1	Εφαρμογή της μεθόδου Kissinger για τον υπολογισμό του συνολικού ενεργειακού φράγματος της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα .....	110
8.2.2	Εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.....	111
8.3	Διαδικά μίγματα του PPF.....	117
8.3.1	Σύνθεση του PPF .....	117
8.3.2	Μίγματα του PPF με τερεφθαλικούς πολυεστέρες .....	119
8.4	Μίγματα PPF/PET.....	119
8.4.1	Μελέτη των μιγμάτων PPF/PET με WAXD.....	121
8.4.2	Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση.....	122
8.5	Μίγματα PPF/PPT.....	127
8.5.1	Μελέτη των μιγμάτων PPF/PPT με WAXD.....	128
8.5.2	Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση.....	130
8.6	Μίγματα του PPF με άλλους πολυεστέρες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον .....	135
8.6.1	Μίγματα PPF/PLA .....	135
8.6.2	Μελέτη των μιγμάτων PPF/PLA με WAXD.....	137
8.6.3	Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση.....	139
9	Συμπεράσματα .....	144
	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	146
	Βιβλιογραφία .....	147
	Λίστα Σχημάτων .....	156
	Λίστα Εικόνων .....	157
	Λίστα Πινάκων .....	158

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η προσοχή έχει στραφεί στη βιώσιμη ανάπτυξη νέων «πράσινων» υλικών που θα είναι σε θέση να αντικαταστήσουν τα υπάρχοντα πετροχημικά. Τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους ή βιοβασισζόμενα πολυμερή είναι υλικά με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα και φαίνεται πως μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά στην αντιμετώπιση του προβλήματος της εξάντλησης των ορυκτών πόρων. Ένα από τα πιο σημαντικά μονομερή που προέρχονται από βιομάζα είναι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), ένα αρωματικό μονομερές από ανανεώσιμους πόρους. Οι πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) (PAFs) είναι αλειφαρωματικοί θερμοπλαστικοί πολυεστέρες, που προέρχονται από FDCA. Θεωρούνται οι βιοβασισζόμενοι ανταγωνιστές των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) (PATs) και αναμένεται να διαδραματίσουν βασικό ρόλο στη βιοοικονομία. Το κύριο πολυμερές της παρούσας εργασίας, ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF) ανήκει στους PAFs. Το PPF κρυσταλλώνεται πολύ πιο αργά σε σύγκριση με τους άλλους δύο γνωστότερους PAFs, τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) (PEF) και τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό βουτυλενεστέρα) (PBF).

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, έγινε μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης ενός PAT, του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT), από το τήγμα σε ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης με διαφορετική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Το PPT αποτελεί το τερεφθαλικό ομόλογο του κύριου πολυμερούς της εργασίας, του PPF και παρουσιάζει γρήγορη κρυστάλλωση, σε αντίθεση με το PPF που είναι εξαιρετικά αργό. Τα μίγματα PPF/PPT δυνητικά έχουν σημαντικό βιομηχανικό ενδιαφέρον και καθώς το PPT είναι το συστατικό που αναμένεται να κρυσταλλώνεται στα μίγματα αυτά, η κατανόηση της συμπεριφοράς του έχει ιδιαίτερη βαρύτητα για τα μίγματα και τη δυνατότητα βιομηχανικών εφαρμογών τους. Η κρυστάλλωση του PPT διερευνήθηκε υπό δυναμικές συνθήκες, που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον στις βιομηχανικές διεργασίες μορφοποίησης των πολυμερών. Αντίστοιχα σημαντική είναι η κρυστάλλωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) για τα μίγματα PPF/PET, ωστόσο έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν. Για τη μελέτη της κινητικής της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT εφαρμόστηκαν αρκετά θεωρητικά μοντέλα, όπως η τροποποιημένη εξίσωση Avrami και η



εξίσωση Ozawa. Η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης,  $\Delta E_x$ , της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης προσδιορίστηκε με χρήση της εξίσωσης Kissinger και της διαφορικής μεθόδου ισομετατροπής Friedman. Η  $\Delta E_x$  παρουσίασε εξάρτηση από τον βαθμό μετατροπής  $X\%$ , άρα ο μηχανισμός κρυστάλλωσης είναι περίπλοκος. Η κρυστάλλωση φάνηκε να διευκολύνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, έγινε μελέτη της αναμιξιμότητας δυαδικών μιγμάτων του PPF με άλλους, κατά κύριο λόγο, τερεφθαλικούς πολυεστέρες που παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον. Η κρυστάλλωση στα μίγματα μελετήθηκε με DSC υπό δυναμικές συνθήκες, με θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση. Ενδείξεις αναμιξιμότητας στα μίγματα αποτελούν η παρουσία μίας μετάβασης υάλου ( $T_g$ ) εξαρτώμενης από τη σύσταση, η περιορισμένη τάση κρυστάλλωσης και η μείωση στη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) του ενός συστατικού με αύξηση του ποσοστού του δεύτερου συστατικού.

Τα μίγματα του PPF με το PET, τον πιο γνωστό τερεφθαλικό πολυεστέρα, έδωσαν ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα. Για κάθε σύσταση παρατηρήθηκε μία  $T_g$ , η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση, με εξαίρεση τις συστάσεις PPF/PET 50/50 και 40/60 όπου παρατηρήθηκαν δύο μεταβάσεις υάλου οι οποίες παρουσίασαν σύγκλιση.

Τα μίγματα του PPF με το PPT, έδωσαν επίσης ένα μερικώς αναμίξιμο σύστημα. Για τις περισσότερες συστάσεις παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$ , οι τιμές των οποίων εξαρτώνταν από τη σύσταση και παρουσίασαν σύγκλιση. Το PPF, το οποίο δεν κρυσταλλώνει καθόλου κατά τη θέρμανση με  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , κρυστάλλωσε στα μίγματά του με το PPT, καθώς οι κρύσταλλοι PPT φαίνεται να προάγουν την κρυστάλλωση του PPF.

Τέλος, τα μίγματα του PPF με το βιοδιασπώμενο πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) δεν παρουσίασαν αναμιξιμότητα, καθώς παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$  που δεν παρουσίασαν σύγκλιση.

Η μελέτη με περίθλαση ακτινών-X ευρείας γωνίας (WAXD) έδειξε κάθε φορά ότι στα μίγματα σχηματίζεται μίγμα κρυστάλλων των συστατικών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος, ενώ η κρυσταλλικότητα περιορίζεται στις ενδιάμεσες συστάσεις.

Λέξεις κλειδιά: βιοβασιζόμενα πολυμερή, πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, FDCA, πολυμερικά μίγματα, πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-προπυλενεστέρας), πολυεστέρες.

## Abstract

In recent years, new "green" materials that will be able to replace the existing petrochemicals are attracting increasing attention. Polymers from renewable resources or biobased polymers are materials with low carbon footprint, and it seems that they can contribute to addressing the problem of the depletion of fossil resources. One of the most important monomers derived from biomass is 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), an aromatic monomer from renewable resources. Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylates) (PAFs) are aliphatic thermoplastic polyesters, derived from FDCA and are expected to play a key role in the bioeconomy. They are considered the biobased competitors of poly(alkylene terephthalates) (PATs). The main polymer studied in this work, poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) (PPF) is a PAF. PPF crystallizes much more slowly compared to the other two better known PAFs, poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) and poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF).

In the first part of this thesis, the non-isothermal crystallization of a PAT, namely poly(propylene terephthalate) (PPT), was studied from the melt over a wide range of cooling rates via differential scanning calorimetry (DSC). PPT is the terephthalate counterpart of PPF, which is the main polymer of this work, and exhibits rapid crystallization, unlike PPF which is extremely slow. PPF/PPT blends are potentially of significant industrial interest and as PPT is the component expected to crystallize in these blends, understanding its behavior is of particular importance for the potential industrial applications of the blends. The crystallization of PPT was studied under dynamic conditions, which are of practical interest in industrial polymer shaping processes. Correspondingly, the crystallization of PET is also important for PPF/PET blends, however, it has already been extensively studied.

Several theoretical models, such as the modified Avrami equation and the Ozawa equation, were applied to study the kinetics of non-isothermal crystallization of PPT. The effective activation energy,  $\Delta E_x$ , of non-isothermal crystallization was determined using the Kissinger equation and the differential isoconversional method of Friedman.  $\Delta E_x$  showed a dependence on the degree of

conversion X%, so the crystallization mechanism is complex. Crystallization appeared to be facilitated at lower temperatures.

In the second part of this thesis, the miscibility of binary blends of PPF with other, mainly terephthalate, polyesters of commercial interest was investigated. Crystallization in the blends was studied via DSC under dynamic conditions, by heating from the glassy amorphous state. The presence of a composition-dependent glass transition temperature ( $T_g$ ), a limited tendency for crystallization and a decrease in the melting temperatures ( $T_m$ ) with increasing content of the other blend component are indications of miscibility in the blends. Blending PPF with PET, the best-known terephthalate polyester, yielded a partially miscible system. One composition-dependent  $T_g$  was observed each time, with the exception of the PPF/PET 50/50 and 40/60 blends where two  $T_g$ s that showed convergence were observed.

Blending PPF with PPT also yielded a partially miscible system. For most blends two composition-dependent  $T_g$ s were observed, which showed convergence. Although neat PPF does not crystallize at all when heated at 20°C/min, it crystallized in its blends with PPT, as PPT crystals seem to promote PPF crystallization.

Finally, blends of PPF with biodegradable poly(lactic acid) (PLA) did not show miscibility, as two non-convergent  $T_g$ s were observed.

By means of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) it was shown that in each case a mixture of crystals of the components and not crystals of the mixture were formed in the blends, while the degree of crystallinity was lower in intermediate compositions.

Keywords: biobased polymers, polymers from renewable resources, FDCA, polymer blends, poly(1,3-propylene 2,5-furandicarboxylate), polyesters.

## Αντικείμενο και σκοπός της εργασίας

Η παρούσα εργασία αφορά τη διερεύνηση των δυνατοτήτων ανάπτυξης νέων βιώσιμων υλικών συσκευασίας με βάση τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό προπυλενεστέρα) (PPF) και τις παραμέτρους των διεργασιών βιομηχανικής παραγωγής τους.

Οι PAFs αποτελούν μια οικογένεια νέων πολλά υποσχόμενων θερμοπλαστικών πολυεστέρων του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA), που προέρχεται από βιομάζα. Λόγω της ομοιότητας του FDCA με το τερεφθαλικό οξύ, οι PAFs θεωρούνται τα βιοβασιζόμενα ομόλογα των εξαιρετικά δημοφιλών πετροχημικών πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) (PATs). Οι PAFs, πέραν του πράσινου χαρακτήρα τους, πλεονεκτούν έναντι των PATs ως προς τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες και κυρίως ως προς τις ιδιότητες φραγής αερίων. Οι καλές ιδιότητές τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς ως υλικά για περιέκτες για την εμφιάλωση ποτών, όπως μπίρα και ανθρακούχα αναψυκτικά.

Η ανάπτυξη πολυμερικών μιγμάτων είναι μια μέθοδος παραγωγής υλικών με «κατά παραγγελία» (“tailor – made”) ιδιότητες, που είναι οικονομικά πιο συμφέρουσα από τη σύνθεση νέων πολυμερών. **Αντικείμενο** της παρούσας εργασίας αποτελεί αρχικά η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς ενός πετροχημικού πολυεστέρα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT) και στη συνέχεια η παρασκευή πρωτότυπων δυαδικών μιγμάτων του PPF με άλλους πολυεστέρες που παρουσιάζουν μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον, όπως οι τερεφθαλικοί και η μελέτη της ομοιογένειας και της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων αυτών. Το PPT αποτελεί το τερεφθαλικό ομόλογο του κύριου πολυμερούς της εργασίας, του PPF. Γενικά παρουσιάζει γρήγορη κρυστάλλωση, σε αντιδιαστολή με το PPF που είναι εξαιρετικά αργό. Τα μίγματα των δύο πολυεστέρων δυνητικά θα είχαν σημαντικό βιομηχανικό ενδιαφέρον. Επομένως, η κατανόηση της συμπεριφοράς του PPT, αφού αυτό είναι το συστατικό που αναμένεται να κρυσταλλώνεται και στα μίγματα, έχει ιδιαίτερη βαρύτητα για τα μίγματα και τη δυνατότητα βιομηχανικών εφαρμογών τους. Ομοίως σημαντική είναι και για τα αντίστοιχα μίγματα με πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) η κρυστάλλωση του τελευταίου, ωστόσο έχει μελετηθεί εκτενώς και στο οικείο εργαστήριο αλλά και από άλλες ομάδες στο παρελθόν. Γι' αυτό

τον λόγο διερευνήθηκε η κρυστάλλωση του PPT υπό δυναμικές συνθήκες, που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον στις βιομηχανικές διεργασίες μορφοποίησης των πολυμερών. **Σκοπός** της εργασίας είναι η κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς και της αναμιξιμότητας των ζευγών πολυμερών, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα να προκύψουν νέα εμπορικά πολυμερικά μίγματα με ρυθμιζόμενες ιδιότητες για εφαρμογές στη συσκευασία (φιάλες για αναψυκτικά/νερό) ή υφάνσιμες ίνες. Έτσι, μπορεί να γίνει μία πρώτη εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης των φουρανικών πολυεστέρων ως αντικαταστάτες των τερεφθαλικών ομολόγων τους.

Στο 1<sup>ο</sup> μέρος της εργασίας, μελετάται η κρυστάλλωση του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT), καθώς η κινητική της κρυστάλλωσης είναι μείζονος σημασίας για τις τελικές ιδιότητες του πολυμερικού υλικού, άρα και τις εφαρμογές του. Το 2<sup>ο</sup> μέρος της εργασίας αφορά τα δυαδικά μίγματα του PPF με άλλους πολυεστέρες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, κατά κύριο λόγο τερεφθαλικούς πολυεστέρες. Μελετώνται οι μεταβάσεις υάλου και η εν γένει θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων (κρυστάλλωση κατά την θέρμανση, τήξη) με σκοπό την εκτίμηση της ομοιογένειάς τους.

# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Ιστορική εξέλιξη των πολυμερών ανά τα χρόνια

Τα πολυμερή είναι υλικά τα οποία συναντώνται πλέον παντού στην καθημερινή μας ζωή και η αξία τους είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι χωρίς αυτά πολλές απλές καθημερινές μας συνήθειες θα ήταν αδύνατες. Η ιστορία των πολυμερών έχει ακολουθήσει ένα γενικό μοτίβο. Ξεκινά με την ανακάλυψη των πρώτων φυσικών πολυμερών και ορισμένων συνθετικών που ανακαλύφθηκαν τυχαία στο εργαστήριο <sup>1,2</sup>. Στη συνέχεια, ακολούθησε η χρήση τους που βασίζονταν στις προφανείς ιδιότητες των πολυμερών εκείνης της εποχής μιας και ήταν υλικά που απαιτούσαν μικρές τροποποιήσεις <sup>3</sup>. Γρήγορα όμως έγινε κατανοητό πως τα φυσικά πολυμερή εκείνης της εποχής παρουσίαζαν ελλείψεις. Έτσι ξεκίνησε η προσπάθεια της τροποποίησης τους, συνήθως μέσα από δοκιμές και σφάλματα και παράλληλα ερευνήθηκαν σε βάθος οι ιδιότητες των υλικών. Τέλος, ξεκίνησαν οι συστηματικές προσπάθειες τροποποίησης και σύνθεσης διαφόρων υλικών ώστε να φέρουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των φυσικών πολυμερών και αργότερα αναπτύχθηκαν συνθετικά πολυμερή τα οποία δεν ήταν ανάλογα των φυσικών αλλά έφεραν ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητες <sup>4,5</sup>.

Από την αρχή της ιστορίας, οι άνθρωποι έχουν επωφεληθεί από την ύπαρξη των φυσικών πολυμερών μιας και αποτελούσαν την πρώτη ύλη για την ικανοποίηση βασικών ανθρωπίνων αναγκών όπως είναι η ένδυση, η στέγαση, η τροφή κ.λπ <sup>6</sup>. Η πλειοψηφία αυτών των πολυμερών χρησιμοποιούνταν με πολύ μικρές τροποποιήσεις, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το κόψιμο και την μορφοποίηση του ξύλου. Με το πέρασμα των χρόνων, οι άνθρωποι ανακάλυψαν πως ορισμένα φυσικά πολυμερή θα μπορούσαν να φανούν πιο χρήσιμα κάνοντας πιο ουσιαστικές αλλαγές στο πολυμερικό υλικό <sup>7,14</sup>.

Ένα σημαντικό φυσικό πολυμερές είναι το φυσικό ελαστικό το οποίο ανακαλύφθηκε τον 16<sup>ο</sup> αιώνα από εξερευνητές. Οι γηγενείς της κεντρικής και νότιας Αμερικής ανακάλυψαν πως με την πήξη του γαλακτώδους χυμού ενός συγκεκριμένου δέντρου, παράγεται ένα εύκαμπτο και ελαστικό υλικό. Σημαντικό πρόσωπο στη μετέπειτα εξέλιξη του φυσικού ελαστικού αποτέλεσε ο Charles Goodyear <sup>8,9</sup>. Το 1839 ανακάλυψε ότι αν θερμανθεί το φυσικό ελαστικό με θείο, η

ελαστικότητά του διατηρείται σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών συγκριτικά με το ακατέργαστο ελαστικό, και ότι έχει μεγαλύτερη αντοχή στους διαλύτες. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται βουλκανισμός. Αν προστεθούν μεγαλύτερες ποσότητες θείου, το ελαστικό σκληραίνει σημαντικά. Αυτό το υλικό είναι γνωστό ως εβονίτης και πρόκειται για μια σκληρή ύλη που χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για αρκετά χρόνια και κατεργάζεται μόνο με την βοήθεια κοπτικών εργαλείων<sup>11, 13, 14</sup>.

Τον 19<sup>ο</sup> αιώνα για τις ανάγκες τόσο του Αμερικανικού εμφυλίου πολέμου όσο και του πρώτου παγκόσμιου πολέμου, ανακαλύφθηκε ένα εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό που λειτουργούσε ως υποκατάστατο για την σκόνη των όπλων και είναι γνωστό ως νιτροκυτταρίνη. Ορισμένα υλικά που προέρχονται από την κυτταρίνη όπως είναι ο ξυλοπολτός, οι φυτικές ίνες ή οι βαμβακερές ίνες, υποβάλλονταν σε επεξεργασία με νιτρικό οξύ ώστε να σχηματιστεί αυτό το υλικό. Όταν η νιτροκυτταρίνη είχε μικρότερη περιεκτικότητα σε άζωτο ήταν λιγότερο εκρηκτική και μπορούσε να επεξεργαστεί με καμφορά, με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται πιο εύκαμπτο. Αυτό το υλικό είναι γνωστό ως κελουλοΐτης (celluloid), ανακαλύφθηκε το 1868 από τον John Wesley Hyatt και θεωρείται το πρώτο εμπορικό πλαστικό. Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στις μπάλες του μπυλιάρδου, στις πρώιμες κινηματογραφικές ταινίες, στις χτένες και σε στεγανοποιήσεις. Επίσης, η επεξεργασία της κυτταρίνης με άλλα οξέα και διαλύτες, είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφορετικών υλικών τα οποία μπορούσαν να συμπιεστούν σε φιλμ ή να εξαχθούν μέσω μικρών οπών ώστε να σχηματίσουν συνεχείς ίνες. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως Rayon (τεχνητό μετάξι) και κελοφάνη ή σελοφάν (cellophane) και πρόκειται για την πρώτη τεχνητή ίνα και το πρώτο υλικό συσκευασίας που παρασκεύασε ο άνθρωπος<sup>10, 14</sup>.

Στη συνέχεια, διάφοροι χημικοί ξεκίνησαν να μελετούν και να συνθέτουν τις ιδιότητες των πολυμερών που παρασκευάζονταν από μικρά μόρια και δεν προέρχονταν από φυσικά πολυμερή. Το πρώτο πλαστικό (συνθετικό πολυμερές) ήρθε το 1907 από τον Leo Hendrick Baekeland ο οποίος ανέπτυξε πλαστικά φαινόλης- φορμαλδεΰδης (φαινολικά) τα οποία αποτέλεσαν την πηγή για την παραγωγή διαφορετικών υλικών όπως είναι οι λαβές μαγειρικών σκευών, οι τροχοί λείανσης και οι ηλεκτρικές πρίζες. Η παρασκευή έγινε με συμπύκνωση περίσσειας φορμαλδεΰδης με φαινόλη. Άλλα πολυμερή όπως είναι η οξική κυτταρίνη την οποία συναντάμε στις



οδοντόβουρτσες, στις χτένες και στις λαβές μαχαιροπήρουνων, η ουρία- φορμαλδεΐδη που την συναντάμε στα ηλεκτρικά εξαρτήματα, το πολυβινυλοχλωρίδιο το οποίο το συναντάμε στα δάπεδα, σε ταπετσαρίες και στην μόνωση των καλωδίων και το νάιλον που το συναντάμε στις τρίχες της οδοντόβουρτσάς μας και στα χειρουργικά ράμματα, ήρθαν τη δεκαετία του 1920<sup>14, 15</sup>. Ο Staudinger το 1920 ήταν ο πρώτος που πρότεινε το μοντέλο των μακρομοριακών αλυσίδων και υποστήριξε ότι οι αλυσίδες αυτές συγκροτούνταν μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ισοδύναμων με αυτούς που υπάρχουν σε ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Στον Πίνακα **1.1** καταγράφονται ορισμένες σημαντικές ημερομηνίες της χημείας των πολυμερών καθώς και οι επιστήμονες που συνέβαλαν σε αυτές τις ανακαλύψεις (Καραγιαννίδης & Σιδερίδου, 2001). Ο Staudinger τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1953 γι' αυτή του την ανακάλυψη. Στον Πίνακα **1.2** καταγράφονται και άλλοι αξιόλογοι επιστήμονες που καταξιώθηκαν με την επιστήμη των πολυμερών και βραβεύτηκαν επίσης με βραβείο Νόμπελ. Σημαντικοί επίσης επιστήμονες που θεμελίωσαν την επιστήμη των πολυμερών είναι οι H. Mark και W. H. Carothers<sup>16</sup>.

*Πίνακας 1: Σημαντικές χρονολογίες στην επιστήμη των πολυμερών<sup>14, 19</sup>*

<b>Χρονολογία</b>	<b>Πολυμερές</b>	<b>Επιστήμονας</b>
<b>1939</b>	Βουλκανισμένο καουτσούκ	Goodyear, Hancock
<b>1907</b>	Βακελίτης	Baekeland
<b>1919</b>	Οξική κυτταρίνη	Dreyfus
<b>1927</b>	Αλκυδικές ρητίνες	Kienle
<b>1930</b>	Πολυστυρένιο	Staudinger
<b>1931</b>	Ακρυλικά	Rohm
<b>1931</b>	Πολυβινυλοχλωρίδιο	Klatte, Semon

1939	Πολυαιθυλένιο	Fawcett, Gibson
1939	Νάilon 6,6	Carothers
1941	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	Plunett
1943	Πολυουρεθάνες	Bayer
1944	Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	Whinfield, Dickson
1947	Εποξειδικές ρητίνες	Castan, Greenle
1956	Γραμμικό πολυαιθυλένιο	Ziegler, Hogan
1957	Πολυπροπυλένιο	Natta
1959	Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)	Schnell, Fox
1966	Αραμίδια	Morgan

*Πίνακας 2: Σημαντικοί επιστήμονες που βραβεύτηκαν με βραβείο Νόμπελ για τη συνεισφορά τους στην πρόοδο της επιστήμης των πολυμερών <sup>19</sup>*

Επιστήμονας	Χρονιά	Πεδίο	Ερευνητικό αντικείμενο
Hermann Staudinger	1953	Χημείας	Υπόθεση του Μακρομορίου
Karl Ziegler and Giulio Natta	1963	Χημείας	Καταλύτες Ziegler-Natta και χρήση τους στην παραγωγή στερεοειδικών πολυμερών, όπως το ισοακτικό πολυπροπυλένιο

Paul J. Flory	1974	Χημείας	Οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων-Χημεία αντιδράσεων πολυμερισμού
Pierre G. de Gennes	1991	Φυσικής	Ερπυσμός σε πολυμερή και δομές πολυμερών σε διεπιφάνειες
A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid & H. Shirakawa	2000	Χημείας	Ανακάλυψη και ανάπτυξη αγώγιμων πολυμερών

## 1.2 Βασικές έννοιες πολυμερών

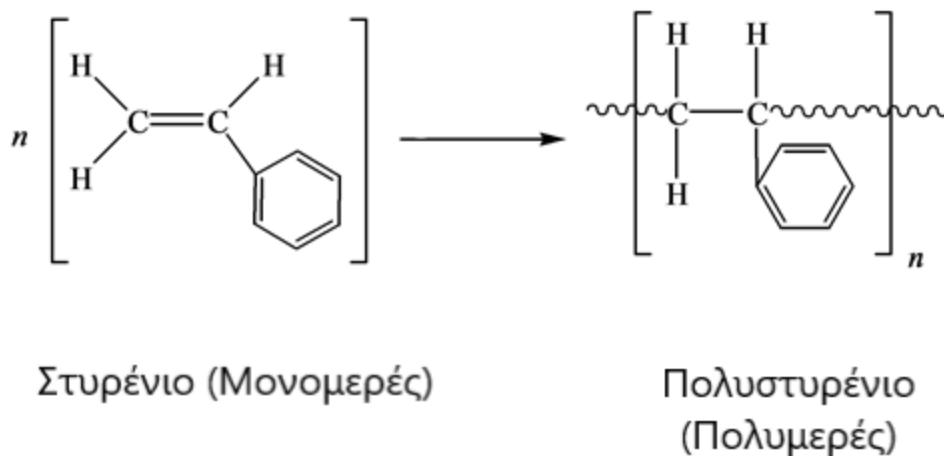
### 1.2.1 Ορισμός και ταξινόμηση πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια (μακρομόρια) που παρασκευάζονται με την επανάληψη μικρών χημικών μονάδων.

Ανάλογα με την προέλευσή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- Συνθετικά οργανικά πολυμερή (π.χ. PE, PP, PET, PVC κ.ά.), δηλαδή τα πλαστικά
- Βιοπολυμερή (π.χ. πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, φυσικό ελαστικό κ.ά.)
- Ημισυνθετικά πολυμερή (δηλαδή χημικώς τροποποιημένα φυσικά πολυμερή όπως π.χ. η νιτρική και οξική κυτταρίνη και η χιτοζάνη)
- Ανόργανα πολυμερή (π.χ. πολυσιλοξάνια, πολυφωσφαζένια κ.ά.)

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων. Παρακάτω απεικονίζεται η σύνθεση του πολυμερούς πολυστυρενίου.



*Εικόνα 1-1: Σχηματισμός του πολυμερούς πολυστυρενίου*

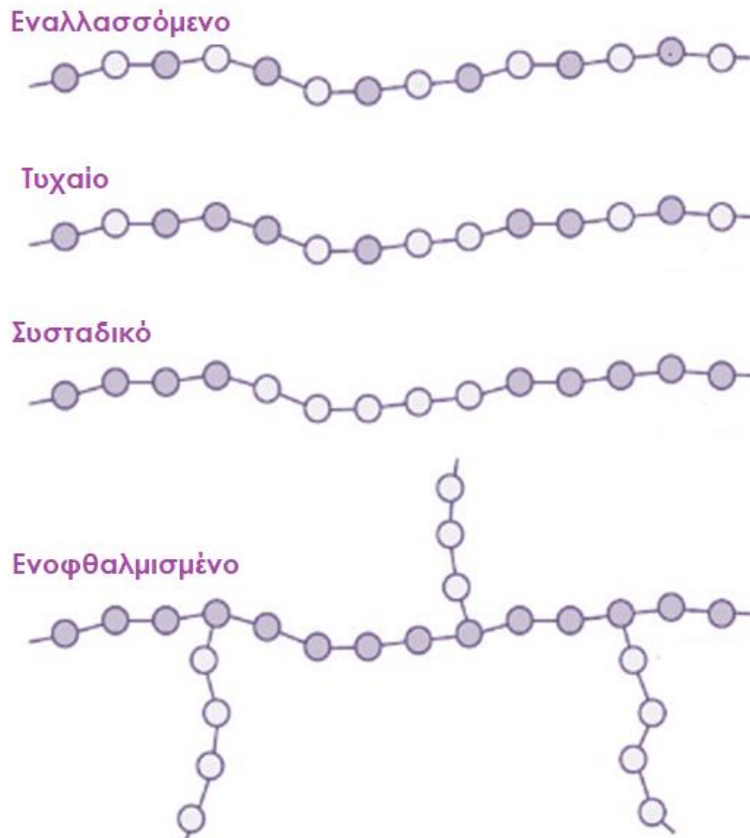
Το στυρένιο σε αυτή την περίπτωση είναι το **μονομερές**, το οποίο ορίζεται ως μια οποιαδήποτε χημική ένωση που μπορεί να μετατραπεί σε πολυμερές σε συνδυασμό με άλλα μόρια του ίδιου ή διαφορετικού τύπου. Μια ένωση για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ως μονομερές θα πρέπει να έχει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες μπορεί να αντιδράσει. Έτσι, ο αριθμός των δραστικών θέσεων χαρακτηρίζει τη δραστικότητα ενός μονομερούς. Για παράδειγμα μονομερή όπως το αιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) και η αιθυλενογλυκόλη ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) είναι διδραστικά ενώ η γλυκερίνη  $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$  τριδραστική<sup>14, 16</sup>.

Η **επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (ΕΔΜ)** είναι η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου. Η δομή της ΕΔΜ δεν είναι οπωσδήποτε ίδια με αυτή του μονομερούς, κάτι που πρώτος διαπίστωσε ο Carothers, και έτσι προκύπτει ότι σε πολυμερή προσθήκης η ΕΔΜ ταυτίζεται με το μονομερές ενώ σε πολυμερή συμπύκνωσης η ΕΔΜ είναι διαφορετική. Τυπικά παραδείγματα πολυμερών προσθήκης αποτελούν το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το φυσικό ελαστικό (πολυισοπρένιο), το πολυστυρένιο (PS), ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) κ.α., ενώ στην κατηγορία των πολυμερών συμπύκνωσης ανήκουν οι πολυεστέρες, τα

πολυαμίδια (PA), οι πολυουρεθάνες (PU) και οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF) <sup>2</sup>. Τα **πολυμερή προσθήκης** είναι αυτά που προέρχονται από αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό και όλα τα μονομερή από τα οποία προέρχονται έχουν ένα τουλάχιστον διπλό δεσμό στο μόριό τους, ενώ τα **πολυμερή συμπύκνωσης** είναι εκείνα που προέρχονται συνήθως από την αντίδραση δύο μονομερών και στο τέλος παράγεται ταυτόχρονα ένα μικρό μόριο, π.χ. νερό. <sup>5</sup>.

Τα πολυμερή ανάλογα με τον μηχανισμό σύνθεσής τους διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε **πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού** (το πολυμερές παράγεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, ανιοντικό, κατιοντικό ή συνδυοτακτικό μηχανισμό), και σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται και τα πολυμερή προσθήκης, και σε **πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού** όπου εντάσσονται τα πολυμερή συμπύκνωσης (κάποια από τα χαρακτηριστικά των μονομερών που πολυμερίζονται με αυτό τον μηχανισμό είναι ότι: όλα έχουν χαρακτηριστικές δραστικές ομάδες όπως υδροξυλομάδες -OH, καρβοξυλομάδες -COOH, αμινομάδες -NH<sub>2</sub>, -NCO κ.ά. και κατά την αντίδραση παράγεται και κάποιο μόριο μικρού μοριακού βάρους π.χ. H<sub>2</sub>O) <sup>16</sup>.

Διάκριση των πολυμερών έχουμε επίσης με βάση την σύσταση των μονομερών. Έτσι, χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε **ομοπολυμερή** (homopolymer) και σε **συμπολυμερή** (copolymer). Γενικά, ορισμένα πολυμερή δημιουργούνται με την ανάμιξη περισσότερων τύπων μονομερών από το ελάχιστο που απαιτείται για την πραγματοποίηση του κανονικού πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός προσθήκης απαιτεί μόνο έναν τύπο μονομερούς για να σχηματιστεί μια πολυμερική αλυσίδα ενώ ο πολυμερισμός πολυσυμπύκνωσης απαιτεί κανονικά δύο μονομερή, καθένα απ' αυτά με δύο ενεργά κέντρα. Τα πολυμερή λοιπόν που έχουν μόνο ένα είδος επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας ονομάζονται ομοπολυμερή ενώ εκείνα που είναι αποτέλεσμα ανάμιξης περισσότερων μονομερών και επομένως έχουν πάνω από ένα τύπο επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, ονομάζονται συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή διακρίνονται σε συσταδικά (block), εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα (graft), εναλλασσόμενα (alternating), τυχαία ή στατιστικά (random or statistical), γενικά και περιοδικά. Υπάρχουν τέσσερις τύποι συμπολυμερών που μπορούν να παρασκευαστούν και με πολυμερισμό προσθήκης και με πολυμερισμό πολυσυμπύκνωσης <sup>14, 20</sup>, όπως χαρακτηριστικά υποδεικνύεται στην **Εικόνα 1-2**:



*Εικόνα 1-2: Τύποι Συμπολυμερών*

Τα πολυμερή όμως διακρίνονται και με βάση τη δομή της αλυσίδας και χωρίζονται σε γραμμικά, διακλαδισμένα, διασταυρωμένα και δικτυωμένα πολυμερή.

**Γραμμικά πολυμερή** είναι εκείνα που τα μακρομόρια αποτελούνται από μια συνεχή αλυσίδα της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας. Τα γραμμικά μακρομόρια στοιβάζονται ομοιόμορφα και εμφανίζουν έντονες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις, υψηλή πυκνότητα, μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλά σημεία τήξης. Είναι πλαστικά, σκληρά, δύσκολα σε κατεργασία με τήξη (π.χ. HDPE) και διαλυτά σε διαλύτες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα ελαστομερή και τα υαλώδη θερμοπλαστικά με χαρακτηριστικά παραδείγματα το HDPE (πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας), τα nylon (πολυαμίδια), οι πολυεστέρες, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) κλπ.

**Διακλαδισμένα πολυμερή** είναι εκείνα που τα μακρομόρια τους έχουν πλευρικές αλυσίδες ενωμένες με την κύρια αλυσίδα. Σε αυτή την περίπτωση, επειδή οι αλυσίδες δεν

στοιβάζονται με κανονικότητα σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή, παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, χαμηλά σημεία τήξης και μικρή πυκνότητα. Οι διακλαδώσεις κάνουν τα πλαστικά μαλακά, ελαφρά και εύκολα σε κατεργασία με τήξη (π.χ. LDPE). Πολυμερή με λίγες διακλαδώσεις είναι διαλυτά σε διαλύτες και διογκώνονται σε αυτούς. Με πολλές διακλαδώσεις όμως κρυσταλλώνονται δυσκολότερα από τα γραμμικά. Έχουν επίσης διαφορετικό ιξώδες και διαφορετική σκέδαση φωτός από τα γραμμικά.

**Διασταυρωμένα πολυμερή** είναι τα γραμμικά πολυμερή που φέρουν διασυνδέσεις (σταυροδεσμούς) μεταξύ των αλυσίδων. Είναι αδιάλυτα σε διαλύτες αλλά διογκώνονται σε αυτούς. Πολυμερή με υψηλό βαθμό διασταύρωσης είναι σκληρά στερεά ενώ με χαμηλό βαθμό διασταύρωσης είναι ελαστομερή. Επίσης, τα άμορφα πολυμερή έχουν μικρές μηχανικές αντοχές και οι σταυροδεσμοί αυξάνουν τις αντοχές τους.

**Δικτυωμένα πολυμερή** είναι τα διασταυρωμένα πολυμερή που έχουν μεγάλο αριθμό διασυνδέσεων μεταξύ των αλυσίδων. Μπορούν να δημιουργηθούν με χημικούς δεσμούς ανάμεσα σε γραμμικά ή διακλαδισμένα μακρομόρια με σταυροδεσμούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί ο βουλκανισμός του φυσικού ελαστικού με θείο που έτσι δίνει στο πολυμερές μηχανική αντοχή <sup>14</sup>.

Η επόμενη ταξινόμηση των πολυμερών γίνεται με βάση την θερμική συμπεριφορά. Όλα τα πλαστικά που παράγονται είτε με πολυμερισμό προσθήκης είτε με πολυμερισμό συμπύκνωσης μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, σε **θερμοπλαστικά** και **θερμοσκληρυνόμενα** πολυμερή <sup>14, 19</sup>.

Τα θερμοπλαστικά σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεά υλικά τα οποία όταν θερμανθούν σε εκμαγείο ή σε κάποια άλλη συσκευή μορφοποίησης σχήματος, λιώνουν ή μαλακώνουν, και θερμαίνονται όταν ψύχονται για να δώσουν το τελικό αποτέλεσμα. Έχουν την ευελιξία να ξαναδιαμορφώνουν το σχήμα τους σε επόμενη θέρμανση και ψύξη. Τα περισσότερα γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες είναι θερμοπλαστικά. Εμπορικά διαθέσιμα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας αποτελούν το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), ο

πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), το πολυστυρένιο (PS) και τα πολυαμίδια (nylon).

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να βρίσκονται και σε στερεά και σε υγρή μορφή. Όταν θερμανθούν σε ένα εκμαγείο λιώνουν, και ύστερα από περαιτέρω θέρμανση σκληραίνουν, δίνοντας το επιθυμητό σχήμα και τις κατάλληλες ιδιότητες. Ωστόσο, αν ξαναθερμανθούν θα μαλακώσουν ίσως πολύ λίγο αλλά δεν θα λιώσουν, πράγμα που σημαίνει ότι δεν μπορούν να μορφοποιηθούν ξανά. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κυριότερα διασταυρωμένα πολυμερή και πολυμερικά δίκτυα όπως είναι τα βουλκανισμένα ελαστικά, οι εποξειδικές ρητίνες, οι φαινολικές και οι πολυεστερικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Γενικά, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, δεν τήκονται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τα θερμοπλαστικά και είναι χημικά αδρανή, είναι πιο σκληρά, πιο εύθραυστα και πιο ανθεκτικά από τα θερμοπλαστικά και έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων.

Ταξινόμηση τους έχουμε επίσης με βάση την εφαρμογή. Διακρίνονται δηλαδή σε **πλαστικά** (π.χ. πολυαιθυλένιο PE, πολυπροπυλένιο PP, πολυεστέρες, Nylon, πολυστυρόλιο PS, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) (Teflon, PTFE), **ίνες** (π.χ. πολυπροπυλένιο PP, πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)), **ελαστομερή** (π.χ. πολυουρεθάνες, σιλικόνες, πολυισοπρένιο, πολυισοβουτυλένιο, πολυβουταδιένιο), **επιχρίσματα** (π.χ. πολυουρεθάνες, σιλικόνες, ακρυλικά, φυσικό και συνθετικό ελαστικό, πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), φαινολικές ρητίνες, εποξειδικές ρητίνες) και **κόλλες** (π.χ. πολυουρεθάνες, ρητίνες, εποξειδικές ρητίνες, πολυ(οξικός βινυλεστέρας), κυανοακρυλικά, μεθακρυλικά)<sup>14, 15, 19</sup>.

Τέλος, τα πολυμερή ταξινομούνται και με βάση την αλληλεπίδραση με το νερό σε:

- **Μη βιοαποικοδομήσιμα υδρόφοβα πολυμερή:** Πρόκειται για αδρανείς ενώσεις σε σχέση με το νερό και παραμένουν άθικτα (π.χ. PVC, πολυ(οξικός βινυλεστέρας), πολυαιθυλενογλυκόλη)



- **Υδροπηκτές:** Είναι πολυμερή που διογκώνονται αλλά δεν διαλύονται όταν έρθουν σε επαφή με το νερό όπως π.χ. η διασταυρωμένη πολυ(βινυλο πυρολιδόνη)
- **Διαλυτά πολυμερή:** Είναι πολυμερή μέτριου μοριακού βάρους χωρίς σταυροδεσμούς τα οποία διαλύονται στο νερό π.χ. HPMC, PEG
- **Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή:** Υφίστανται κάποια αντίδραση διάσπασης όπως είναι η υδρόλυση οπότε αφομοιώνονται π.χ. πολυ(γαλακτικό οξύ), πολυγλυκολικό οξύ)<sup>14, 19</sup>.

## 1.2.2 Μέσα μοριακά βάρη και κατανομή μοριακών βαρών

### 1.2.2.1 Βαθμός πολυμερισμού (Degree of polymerization)

Σε μια μακρομοριακή αλυσίδα, με τον όρο **Βαθμό Πολυμερισμού (degree of polymerization)**, εννοείται ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων «n».

Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς (MW<sub>p</sub>), δίνεται από το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού του, DP, επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας, MW<sub>mer</sub><sup>16</sup>:

$$\mathbf{MW_p = DP \times MW_{mer} \quad (Εξίσωση 1)}$$

### 1.2.2.2 Μέσα Μοριακά Βάρη

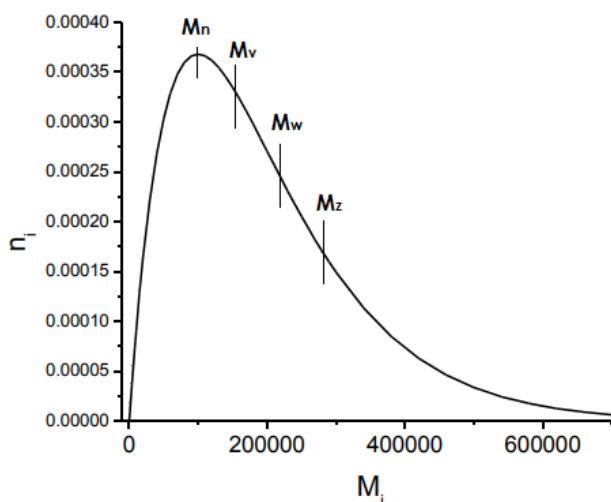
Σε όλα τα πολυμερικά συστήματα, τα μόρια των πολυμερών έχουν διαφορετικά μοριακά βάρη. Αυτή η ανομοιογένεια των μακρομοριακών αλυσίδων οφείλεται κυρίως στο ότι η κάθε αναπτυσσόμενη μακροαλυσίδα τερματίζει τυχαία και γι' αυτό εξαρτάται σημαντικά από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διεργασία του πολυμερισμού. Έτσι, στα πολυμερή αναφερόμαστε σε μέσα μοριακά βάρη M<sub>n</sub> (και όχι σε συγκεκριμένα μοριακά βάρη όπως στις απλές ανόργανες και οργανικές ενώσεις) και σε κατανομές μοριακών βαρών. Η αναφορά στις κατανομές μοριακών βαρών γίνεται διότι το μέσο μοριακό βάρος μπορεί να προκύψει από διαφορετικές κατανομές<sup>14, 15</sup>.

Ο προσδιορισμός της κατανομής μοριακών βαρών γίνεται με δύο τρόπους:

- με προσδιορισμό ενός ικανού αριθμού μέσων μοριακών βαρών
- με κλασμάτωση του πολυμερικού δείγματος

Συγκριτικά με τις δύο μεθόδους, η δεύτερη είναι περισσότερο αξιόπιστη και δίνει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της όλης κατάστασης <sup>21</sup>. Αν και παλιότερα αποτελούσε μια χρονοβόρα διαδικασία, τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη της τεχνικής της χρωματογραφίας διαποτισμού πηκτής ή χρωματογραφία διέλευσης δια μέσου πηκτής (Gel Permeation Chromatography – GPC) τα πράγματα έγιναν πιο απλά και πλέον, αφού ξεπεράστηκε η δυσκολία του χρόνου, αποτελεί μια ανάλυση ρουτίνας <sup>2</sup>.

Στην **Εικόνα 1-3** απεικονίζεται μια τυπική κατανομή μοριακών βαρών ενός πολυμερούς, δηλαδή το μοριακό κλάσμα  $n_i$  ( $n_i = N_i / \sum N_i$ ) συναρτήσει του μοριακού βάρους  $M_i$ .



**Εικόνα 1-3:** Τυπική κατανομή Μοριακών Βαρών με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές<sup>16</sup>

Υπάρχουν 4 εκφράσεις μέσου μοριακού βάρους:

- **Μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό (Number average molecular weight) ( $\underline{M}_n$ )**

$$\underline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου  $N_i$  ο αριθμός των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού  $i=1$  έως  $\infty$  και  $N$  ο συνολικός αριθμός των μακρομορίων του πολυμερικού δείγματος.

- **Μέσο μοριακό βάρος σε βάρος (Weight average molecular weight) ( $\underline{M}_w$ )**

$$\underline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Όπου  $W_i$  είναι το βάρος των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού  $i$  και  $M_i$  το μοριακό βάρος.

Η πολυδιασπορά ή δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index, PI or D) είναι ο λόγος  $\underline{M}_w$  προς  $\underline{M}_n$  και δηλώνει το πόσο στενή είναι η κατανομή των μοριακών βαρών. Παίρνει τιμές από 1- 10 και εκφράζεται από την σχέση:

$$I \text{ ή } D = \underline{M}_w / \underline{M}_n \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

- **z- Μέσο μοριακό βάρος (z- Average molecular weight) ( $\underline{M}_z$ )**

$$\underline{M}_z = \frac{\sum i n_i M_i^3}{\sum i n_i M_i^2} \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

- **Μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος (Viscosity average molecular weight) ( $\underline{M}_v$ )**

$$\underline{M}_v = \left[ \frac{\sum i n_i M_i^{a+1}}{\sum i n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

Οι πρώτοι τρεις τύποι μοριακών βαρών προκύπτουν από στατιστική αναπαράσταση της κατανομής μοριακών βαρών. Ο τύπος του μέσου ιξωδομετρικού μοριακού βάρους βασίζεται στην ιξωδομετρία, όπως υποδηλώνει και το όνομα, η οποία αποτελεί μια από τις πιο εύκολες μεθόδους πειραματικού προσδιορισμού του MB πολυμερών με χρήση της οποίας προσδιορίζεται το  $[\eta]$ <sup>16</sup>.

Σε μια τυπική κατανομή μοριακών βαρών τα μοριακά βάρη έχουν την παρακάτω σχέση:

$$\underline{M}_n < \underline{M}_v < \underline{M}_w < \underline{M}_z \quad ^{19}$$

### 1.3 Στερεή κατάσταση πολυμερών – Άμορφα και Κρυσταλλικά πολυμερή

Η στερεά κατάσταση των πολυμερών είναι πιο περίπλοκη από αυτή των περισσότερων ιοντικών, μεταλλικών και μικρών ομοιοπολικών μορίων. Όταν ένα πολυμερές ψύχεται από το τήγμα ή συμπυκνώνεται από ένα αραιό διάλυμα, τα μόρια έλκονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μια στερεή μάζα. Έτσι, η στερεά κατάσταση των πολυμερικών υλικών διακρίνεται σε δύο φάσεις: την άμορφη φάση και την κρυσταλλική<sup>14</sup>.

Πλήρως **άμορφα πολυμερή** χαρακτηρίζονται εκείνα τα πολυμερή των οποίων οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι με τυχαίο τρόπο διευθετημένες στον χώρο (τυχαία αναδίπλωση) και είναι περιπλεγμένες μεταξύ τους με πολύ μικρή δυνατότητα αλλαγής της μορφολογίας τους<sup>2</sup>. Οι δονήσεις τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων είναι οι μοναδικές κινήσεις

που παρατηρούνται. Αυτή η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως άμορφη κατάσταση (amorphous state) ή υαλώδης κατάσταση (glassy state) και η θερμοκρασία μετάβασης υάλου  $T_g$  (glass transition temperature) είναι η θερμοκρασία που καθορίζει αυτά τα υλικά <sup>17</sup>. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας αποτελούν το πολυβινυλοχλωρίδιο, το ατακτικό πολυστυρένιο, ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), ο πολυ(ανθρακικός εστέρας) κ.α <sup>7</sup>.

Κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται εκείνα που παρουσιάζουν καθορισμένη κρυσταλλική μορφολογία, δηλαδή στοιβάζονται με κανονικότητα στον χώρο <sup>29</sup>. Πολυμερή αυτής της κατηγορίας που κρυσταλλώνονται πολύ γρήγορα είναι οι πολυολεφίνες και η κατάσταση ονομάζεται κρυσταλλική κατάσταση (crystalline state) ενώ η θερμοκρασία που καθορίζει αυτά τα υλικά είναι η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  (melting temperature) <sup>22</sup>.

Πλήρως κρυσταλλικά πολυμερή ωστόσο δεν υπάρχουν. Η πιο συνηθισμένη κατάσταση στα πολυμερικά συστήματα είναι μια ενδιάμεση κατάσταση που ονομάζεται ημικρυσταλλική κατάσταση (semicrystalline state) και συνδυάζει, όπως υποδηλώνει το όνομα, την άμορφη και την κρυσταλλική <sup>3</sup>. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή φέρουν και θερμοκρασία μετάβασης υάλου,  $T_g$  και θερμοκρασία τήξης,  $T_m$  <sup>11</sup>. Μια ιδιότητα της κρυσταλλικής κατάστασης είναι ότι κάνει τα πολυμερικά υλικά ισχυρά αλλά εύθραυστα. Έτσι για παράδειγμα, το πολυαιθυλένιο που είναι ένα πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές δεν θα μπορούσε να συμπεριφερθεί ως πλαστικό λόγω της ευθραυστότητάς του σε αντίθεση με το ημικρυσταλλικό πολυαιθυλένιο με τις άμορφες περιοχές μέσα στην μάζα του το οποίο έχει την ικανότητα να κάμπτεται χωρίς να σπάει. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως η ύπαρξη της κρυσταλλικής φάσης μέσα στην άμορφη φάση είναι καθοριστικής σημασίας και επηρεάζει τις φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος <sup>10, 11</sup>.

### 1.3.1 Βαθμός κρυσταλλικότητας

Με τον όρο βαθμό κρυσταλλικότητας εννοούμε την ικανότητα των μοριακών αλυσίδων των πολυμερών να στοιβάζονται με περιοδικότητα στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (degree of crystallinity) ορίζεται ως το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης στην μάζα του πολυμερούς και στα πολυμερή συνήθως κυμαίνεται από 10% έως 80% <sup>15</sup>.

Οι δευτερογενείς δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τον ενδομοριακό δεσμό των πολυμερών και είναι αποτελεσματικές μόνο σε πολύ μικρές μοριακές αποστάσεις. Επομένως, για τον σχηματισμό μιας κρυσταλλικής στερεάς μάζας τα μόρια πρέπει να έρθουν όσο πιο κοντά μεταξύ τους γίνεται. Η τάση για κρυστάλλωση των πολυμερών εξαρτάται επομένως από το μέγεθος των εγγενών ενδομοριακών δυνάμεων αλλά και από την δομική κανονικότητα. Πιο συγκεκριμένα, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα κρυστάλλωσης των πολυμερών είναι οι εξής:

- Δομική Κανονικότητα

Όπως ήδη αναφέρθηκε, για να σχηματιστεί μια στερεά μάζα, τα μόρια των πολυμερών πρέπει να έρχονται όσο το δυνατόν πιο κοντά μεταξύ τους. Από αυτό προκύπτει ότι η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς μειώνεται όσο τυχόν δομικά χαρακτηριστικά των μορίων του πολυμερούς μπορούν να εμποδίσουν αυτή την διαδικασία. Γενικά, μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης κρυσταλλικότητας παρουσιάζουν τα γραμμικά και συμμετρικά πολυμερή όπως π.χ. το πολυαιθυλένιο και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο παρά τα διακλαδωμένα και γενικά τα ασύμμετρα πολυμερή που συνήθως παρουσιάζονται ως άμορφα. Η μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης κρυσταλλικότητας σε γραμμικά και συμμετρικά πολυμερή οφείλεται στο ότι μπορούν να πάρουν εύκολα την zig-zag διαμόρφωση.

- Ευκαμψία Αλυσίδας

Η ευκαμψία της αλυσίδας παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο στην ικανότητα κρυστάλλωσης των πολυμερών. Σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας οδηγούν οι εύκαμπτες αλυσίδες μιας και κρυσταλλώνονται πιο εύκολα, σε αντίθεση με τις άκαμπτες αλυσίδες που κρυσταλλώνονται δυσκολότερα.

- Διαμοριακές Δυνάμεις

Οι δευτερεύουσες διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων περιλαμβάνουν τους δεσμούς υδρογόνου και της δυνάμεις van der Waals (δυνάμεις διπόλου- διπόλου, διπόλου- επαγωγμένου διπόλου και δυνάμεις διασποράς ή London). Οι van der Waals δυνάμεις είναι σχετικά αδύναμες και προκύπτουν από τον συγχρονισμό των κινήσεων των ηλεκτρονίων στα ξεχωριστά άτομα καθώς πλησιάζουν το ένα το άλλο. Η ελκτική δύναμη που

προκύπτει ξεπερνιέται γρήγορα από τις απωθητικές δυνάμεις όταν τα άτομα πλησιάσουν πολύ το ένα το άλλο. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις για ορισμένους τύπους πολυμερών όπως είναι τα πολυαμίδια και η κυτταρίνη.

Το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυακρυλονιτρίλιο αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών με δυνάμεις διπόλου- διπόλου και το πολυαιθυλένιο με δυνάμεις διασποράς.

Οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις, ενισχύουν την σταθερότητα της zig-zag διαμόρφωσης και συνεισφέρουν στην εμφάνιση κρυσταλλικής δομής.

- Βαθμός Πολυμερισμού

Η κρυσταλλικότητα των πολυμερών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και επομένως του μοριακού βάρους.

- Θερμοκρασία

Η κρυστάλλωση των πολυμερών ευνοείται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας μετά την μορφοποίησή τους<sup>16, 18, 25</sup>.

### 1.3.2 Εξάρτηση των πολυμερών από την θερμοκρασία

Τα περισσότερα πολυμερή βρίσκονται σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και δεν παρατηρείται κάποια κίνηση μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων λόγω της μειωμένης ενέργειας που έχουν. Όταν όμως εφαρμοστεί θερμότητα και οι μακρομοριακές αλυσίδες αρχίσουν να θερμαίνονται, η ενέργειά τους αυξάνεται με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να κινούνται ελεύθερα μεταξύ τους. Τότε από την στερεή κατάσταση μεταβαίνουν στην ιξώδη ή αλλιώς στην κατάσταση τήγματος. Κατά την ψύξη, καθώς η ενέργεια εξάγεται από τις μακρομοριακές αλυσίδες, το κενό μεταξύ των αλυσίδων συρρικνώνεται και το υλικό σκληραίνει ώστε να διατηρήσει το σχήμα του. Γενικά, η θερμοκρασία μετάβασης υάλου ( $T_g$ ) εμφανίζεται μόνο στα άμορφα υλικά και η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) στα κρυσταλλικά. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή έχουν και θερμοκρασία μετάβασης υάλου και θερμοκρασία τήξης<sup>25</sup>.

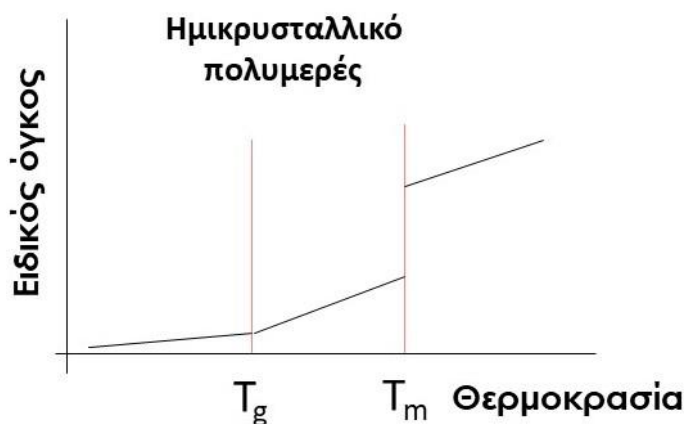
### 1.3.3 Άμορφη ή υαλώδης κατάσταση και θερμοκρασία μετάβασης υάλου (glass transition temperature), $T_g$

Εάν εφαρμοστεί απότομη ψύξη σε ένα τήγμα πολυμερούς αυτό που παρατηρείται είναι ότι τα μακρομόρια του υλικού διατηρούν στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος τις διαμορφώσεις που είχαν στην θερμοκρασία του τήγματος. Όταν όμως εφαρμοστεί εκ νέου θέρμανση στο άμορφο πολυμερές, αυτό που παρατηρείται είναι η κρυστάλλωση κατά την θέρμανση ή η ψυχρή κρυστάλλωση (**cold crystallization**) και ουσιαστικά επιτρέπει στα μακρομόρια να κρυσταλλωθούν.

Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου  $T_g$ , είναι μια περιοχή θερμοκρασιών όπου τα υλικά μεταβαίνουν ύστερα από θέρμανση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση και το φαινόμενο ονομάζεται υαλώδης κατάσταση. Περιγράφεται επίσης ως η θερμοκρασία στην οποία 30-50 αλυσίδες άνθρακα αρχίζουν να κινούνται και αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των άμορφων και ημικρυσταλλικών υλικών. Κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης υάλου, τα υλικά είναι πιο εύθραυστα (ψαθυρά) και έχουν μια συμπεριφορά που μοιάζει με αυτή του γυαλιού. Αυτό οφείλεται στο ότι κάτω από το  $T_g$ , η κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων είναι μικρή. Πάνω από την θερμοκρασία  $T_g$ , τα υλικά είναι συνήθως πιο ελαστικά<sup>14, 18</sup>.

Η θεωρία της υαλώδους μετάβασης εκφράζεται μέσω του ελεύθερου όγκου. Ο ελεύθερος όγκος είναι η διαφορά ανάμεσα στον ειδικό όγκο του πολυμερούς και του χώρου που πραγματικά καταλαμβάνεται από τα άτομά του. Για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή, το κλάσμα του ελεύθερου όγκου (η αναλογία του ελεύθερου όγκου προς τον ειδικό όγκο) στη θερμοκρασία μετάβασης υάλου έχει σταθερή τιμή ίση με 0,025 και αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από την  $T_g$ . Τα υλικά που βρίσκονται στην άμορφη/ υαλώδη κατάσταση, χαρακτηρίζονται από μικρό ελεύθερο όγκο που επιτρέπει μόνο τοπικές κινήσεις των τμημάτων της αλυσίδας και αυτό που παρατηρείται είναι μόνο δονήσεις τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, όπως ήδη αναφέρθηκε, το υλικό φτάνει στην ελαστομερική κατάσταση αφού οι μοριακές κινήσεις και ο ελεύθερος όγκος αρχίζουν να αυξάνονται. Κατά την υαλώδη μετάβαση, η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  παρατηρείται ως ένα «βήμα» στο θερμοδιάγραμμα DSC και αυτό συμβαίνει διότι γίνεται μετάβαση από την

τοπική δονητική κίνηση σε μεταφορική κίνηση μεγαλύτερης κλίμακας. Επειδή η υαλώδης κατάσταση είναι κατάσταση μη ισορροπίας (θερμοδυναμικά μετασταθής), η  $T_g$  εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης. Για παράδειγμα, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης του δείγματος οδηγεί σε υψηλότερη φαινόμενη  $T_g$  απ' ό,τι αν το δείγμα θερμαινόταν πιο αργά. Αντίθετα, όταν το δείγμα ψύχεται πολύ γρήγορα, η φαινόμενη  $T_g$  είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή από αργή ψύξη.



*Εικόνα 1-4: Μεταβολή ειδικού όγκου σε ημικρυσταλλικό και άμορφο πολυμερές συναρτήσει της θερμοκρασίας.*

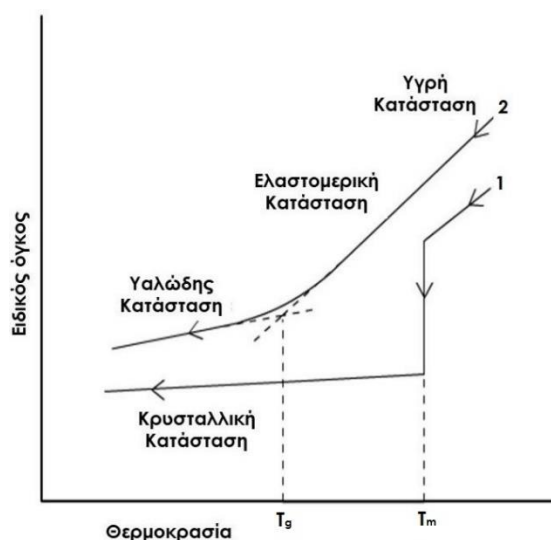
Η θερμοκρασία  $T_g$  εξαρτάται από την χημική δομή του πολυμερούς. Γενικά, όσο πιο άκαμπτη είναι μια πολυμερική αλυσίδα, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση που προβάλλει στην κινητικότητα μεγάλης κλίμακας και τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία  $T_g$  που απαιτείται γι' αυτή την κινητικότητα. Αντίθετα, πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες παρουσιάζουν χαμηλό  $T_g$ . Εύκαμπτες είναι οι αλυσίδες που δημιουργούνται από δεσμούς που μπορούν να περιστραφούν εύκολα. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την θερμοκρασία μετάβασης υάλου είναι οι πλευρικοί δύσκαμπτοι υποκαταστάτες οι οποίοι εμποδίζουν την περιστροφή της αλυσίδας και επομένως αυξάνουν την  $T_g$ . Από την άλλη πλευρά, οι ογκώδεις πλευρικές ομάδες και οι πλαστικοποιητές μειώνουν την  $T_g$ <sup>25,26</sup>.

#### 1.3.4 Θερμοκρασία Τήξης (melting point)

Η θερμοκρασία τήξης είναι μια κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία οι κρυσταλλικές περιοχές ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς μεταβαίνουν στην υγρή κατάσταση. Δηλαδή κατά την θέρμανση τα κρυσταλλικά πολυμερή μεταβαίνουν σχεδόν κατευθείαν από την στερεά στην



ιξώδη κατάσταση τήγματος. Η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές είναι υψηλότερη από την  $T_g$ . Κάτω από την  $T_m$  και πάνω από την  $T_g$  υπάρχει μια περιοχή θερμοκρασιών η οποία ονομάζεται ελαστομερική περιοχή και η οποία επιτρέπει στο πολυμερές να επιμηκύνεται κάτω από σχετικά χαμηλό φορτίο. Η θερμοκρασία τήξης αφορά το κρυσταλλικό τμήμα ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς και είναι ανάλογη του βαθμού κρυσταλλικότητάς του <sup>11, 14, 22</sup>.



**Εικόνα 1-5:** Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία για ένα άμορφο και ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές.

Η τήξη των κρυστάλλων είναι μιας πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μετάβαση που πραγματοποιείται σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών μιας και δεν έχουν όλοι οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς το ίδιο μέγεθος, αλλά είναι και μια ενδόθερμη διεργασία αφού ακολουθείται από απορρόφηση θερμότητας  $\Delta H_m$ . Η θερμοκρασία  $T_m$ , ορίζεται ως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής τήξης που καταγράφεται με χρήση DSC, δηλαδή είναι η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (equilibrium melting temperature)  $T_m^0$ . Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας αντιστοιχεί σε τέλειους κρυστάλλους απείρου πάχους και παίζει σημαντικό ρόλο στους θεωρητικούς υπολογισμούς της κρυστάλλωσης <sup>14</sup>.

Η μέθοδος των Hoffman – Weeks είναι η πιο απλή για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας. Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο μετράται η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  δειγμάτων του πολυμερούς, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες  $T_c$  κι έχουν

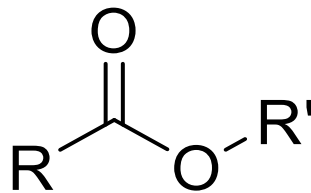
διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Κατασκευάζεται το διάγραμμα της  $T_m$  συναρτήσει της  $T_c$ , και αν τα πειραματικά δεδομένα ενωθούν με ευθεία και γίνει προεκβολή αυτής στο σημείο όπου  $T_m = T_c$ , η θερμοκρασία που προκύπτει είναι η  $T_m^0$ <sup>7, 17, 18</sup>. Η σχετική θεωρητική εξίσωση είναι:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{1}{2\beta} T_c \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

όπου  $\beta = L_c/L_c^*$  είναι ο λόγος του πάχους της λαμέλλας του ώριμου κρυστάλλου  $L_c$  στο χρόνο της τήξης προς το πάχος  $L_c^*$  του (αρχικού) πυρήνα. Έτσι, το  $\beta$  είναι μεγαλύτερο ή ίσο του ένα. Αν μετρηθεί η ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  για δείγματα πολυμερούς διαφορετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, που έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες  $T_c$  και κατασκευαστεί το διάγραμμα της ενθαλπίας τήξης συναρτήσει της  $T_c$ , από γραμμική παρεκβολή σε  $T_c = T_m^0$  υπολογίζεται η ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς,  $\Delta H_m^0$ , η οποία χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας<sup>3, 10</sup>.

## 2 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

Οι πολυεστέρες κατέχουν την ηγετική θέση μεταξύ όλων των πολυμερών. Βρίσκονται στην κορυφή του επιστημονικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος και όχι άδικα αν αναλογιστούμε τις εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητές τους καθώς και την πληθώρα εφαρμογών τους. Όπως όλα τα πολυμερή έτσι και οι πολυεστέρες βρίσκουν χρήση σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής. Τους συναντάμε στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον κατασκευαστικό τομέα, στην ιατρική, στα υφάσματα και τις λύσεις συσκευασίας με την μορφή ινών, φιαλών, υλικών συσκευασίας, επιχρισμάτων και πλαστικών εξαρτημάτων. Ο όρος «πολυεστέρας» χρησιμοποιείται για την περιγραφή των πολυμερικών υλικών στα οποία επαναλαμβάνεται η εστερική ομάδα (-O-CO-) στην κύρια αλυσίδα των μακρομορίων <sup>27</sup>.



*Εικόνα 2-1: Εστερική Ομάδα*

Είναι από τα σημαντικότερα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης. Ο πολυμερισμός των πολυεστέρων πέραν του πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και με πολυμερισμό προσθήκης και διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization). Όσον αφορά την ανακύκλωση, οι πολυεστέρες μπορούν να ανακυκλωθούν με φυσικές (μηχανικές) ή χημικές (αντιδράσεις υδρόλυσης, γλυκόλυσης και μεθανόλυσης) μεθόδους. Τα ανακυκλωμένα προϊόντα βρίσκουν χρήση σε ένα επίσης ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως είναι οι συσκευασίες, τα γεωυφάσματα (υφαντά και μη υφαντά), οι σωλήνες, διάφορα κατασκευαστικά μέρη, χαλιά κλπ <sup>19</sup>.

Η ιστορία των πολυεστέρων ξεκίνησε το 1930 από τον Carothers ο οποίος έδωσε βάση αρχικά μόνο στους αλειφατικούς πολυεστέρες. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1938, ο Carothers συνέχισε την εντατική έρευνα και συνέθεσε το νάιλον-6,6 και κατόπιν, το 1941 έγινε και η σύνθεση του πρώτου αλειφαρωματικού και ιδιαίτερα σημαντικού πολυεστέρα, του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), από τους J. R. Whinfield και J. T. Dickson <sup>20</sup>.

Με βάση την αρωματικότητα οι πολυεστέρες διακρίνονται σε αλειφατικούς, αλειφαρωματικούς (ή μερικώς αρωματικούς) και αρωματικούς πολυεστέρες ενώ με βάση την χημική τους δομή σε θερμοπλαστικούς, θερμοσκληρυνόμενους και πολυ(ανθρακικούς) εστέρες<sup>14, 18</sup>.

Στην παρούσα εργασία, ο κύριος πολυεστέρας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων είναι ο PPF (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) και ανήκει στην ομάδα των αλειφαρωματικών πολυεστέρων.

## 2.1 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες συναντώνται στο εμπόριο και με το όνομα πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες:

### 1) Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες:

Πρόκειται για πολυμερή τα οποία παρασκευάζονται από μονομερή με περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες, οπότε η δημιουργία των σταυροδεσμών πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της πολυεστεροποίησης.

Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κορεσμένων πολυεστερικών ρητινών είναι το τριμελλιτικό οξύ, ο φθαλικός ανυδρίτης, η γλυκερίνη, η πενταερυθριτόλη και η σορβιτόλη<sup>28, 29</sup>. Η ρητίνη που προκύπτει από το φθαλικό ανυδρίτη και τη γλυκερίνη είναι η γλυφθάλη. Επίσης, οι ρητίνες αυτής της κατηγορίας αποτελούν τον σημαντικότερο και σπουδαιότερο τύπο επιχρισμάτων όταν τροποποιούνται με φυσικά ή συνθετικά λάδια (όταν δηλαδή εισάγεται μεγάλη λιπαρή ομάδα στη δομή του πολυεστέρα)<sup>14, 19</sup>.

### 2) Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες ή αλκυδικές ρητίνες:

Πρόκειται για πολυμερή τα οποία παρασκευάζονται από διδραστικά μονομερή από τα οποία το ένα περιέχει διπλό δεσμό και η δημιουργία των σταυροδεσμών πραγματοποιείται με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά τον σχηματισμό του πολυεστέρα.

Οι πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες βρίσκουν εμπορική εφαρμογή ως βερνίκια, ελαιοχρώματα, λάκκες κτλ.

Για τις ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, το μονομερές που χρησιμοποιείται κυρίως είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης. Είναι όμως ένα μονομερές που χρησιμοποιείται πάντα σε συνδυασμό με ένα κορεσμένο οξύ διότι διαφορετικά δίνει διασταυρωμένα προϊόντα σε μεγάλο βαθμό που είναι εύθραυστα και άρα ανεπιθύμητα <sup>1</sup>.

## 2.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Πρόκειται για μια μεγάλη κατηγορία γραμμικών πολυμερών που ανάλογα από τα μονομερή από τα οποία προέρχονται μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- **Αλειφατικοί Πολυεστέρες:** είναι πολυεστέρες που προκύπτουν από την εστεροποίηση ενός αλειφατικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης
- **Αλειφαρωματικοί Πολυεστέρες:** είναι πολυεστέρες που προκύπτουν από την εστεροποίηση ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής ή αρωματικής διόλης
- **Πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες:** είναι πολυεστέρες που προκύπτουν από την εστεροποίηση ενός αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής διόλης) <sup>20</sup>.

### 2.2.1 Αλειφατικοί Πολυεστέρες

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι πολυεστέρες που προέρχονται από την αντίδραση ενός αλειφατικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης. Πρόκειται για πολυμερή που παρασκευάζονται σε μικρή κλίμακα λόγω των χαμηλών σημείων τήξης ή των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου και της κακής υδρολυτικής σταθερότητας. Γι' αυτό τον λόγο συναντώνται κυρίως ως χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα (π.χ. πλαστικοποιητές) ή ως προπολυμερή αντιδρώντα για την σύνθεση πολυουρεθανών <sup>20</sup>.

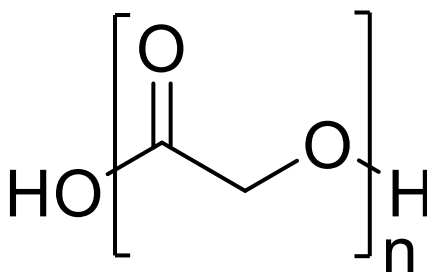
Ορισμένοι άλλοι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες είναι ιδιαίτερα γνωστοί λόγω της βιοαποικοδομήσιμης και βιοσυμβατής φύσης τους και της ικανότητάς τους να αναμειγνύονται με διάφορα άλλα εμπορικά πολυμερή. Βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στον τομέα των συστημάτων χορήγησης φαρμάκων (drug delivery systems) στη βιοϊατρική και στη μηχανική των ιστών. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το πολυγλυκολικό οξύ, το πολυ(γαλακτικό οξύ) και η

πολυκαπρολακτόνη. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων είναι το λακτίδιο, το γλυκολίδιο και η καπρολακτόνη. Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization) είναι ο πιο συνήθης για την παραγωγή πολυμερών αυτής της κατηγορίας <sup>30</sup>.

Η σύνθεση των αλειφατικών πολυεστέρων ξεκίνησε το 1930, όμως εκείνη την εποχή η εφαρμογή τους είχε περιοριστεί σημαντικά λόγω των χαμηλών σημείων τήξης, της χαμηλής υδρολυτικής σταθερότητας και των χαμηλών μοριακών βαρών. Αργότερα, η χαμηλή υδρολυτική σταθερότητα αποτέλεσε ένα σημαντικό σταθμό για την μετέπειτα πορεία τους, αφού ξεκίνησε η εφαρμογή τους στον βιοϊατρικό τομέα και συγκεκριμένα στα απορροφήσιμα ράμματα. Έκτοτε αναπτύχθηκαν νέες συνθετικές μέθοδοι, καθώς και καταλυτικά συστήματα, για τη λήψη πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους με στενές κατανομές μοριακού βάρους <sup>31</sup>.

### ***Πολυγλυκολικό Οξύ (PGA – Polyglycolic acid)***

Το πολυγλυκολικό οξύ είναι ένα από τα πρώτα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στον τομέα της ιατρικής μιας και αποτέλεσε το πρώτο συνθετικό βιοαποικοδομήσιμο ράμμα την δεκαετία του 1970 με την εμπορική ονομασία DEXON. Έχει υψηλή κρυσταλλικότητα, το σημείο τήξης του είναι υψηλότερο από 200°C ενώ η θερμοκρασία μετάβασης υάλου κυμαίνεται μεταξύ 35-40°C <sup>31</sup>.

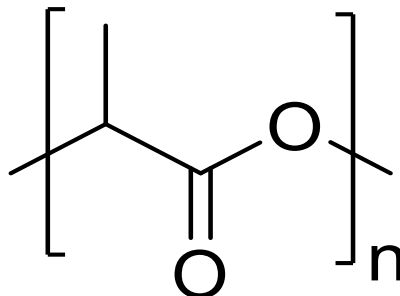


***Εικόνα 2-2: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PGA***

### ***Πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA – Polylactic acid/Poly lactide)***

Το PLA είναι ένα σπουδαίο βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές που βρίσκει επίσης μεγάλη εφαρμογή στον τομέα της ιατρικής και στα συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Σε θερμοκρασία

δωματίου είναι άκαμπτο και σκληρό. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι 55°C και η θερμοκρασία τήξης περίπου 180°C μιας και εξαρτάται από την ποσότητα των D- και L- λακτιδίων που χρησιμοποιούνται στην αρχική σύνθεση των μονομερών <sup>31</sup>.



**Εικόνα 2-3:** Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PLA

### ***Πολυκαπρολακτόνη (PCL – Polycaprolactone)***

Η πολυκαπρολακτόνη είναι ένας συνθετικός βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας. Από τις πολλές ιδιότητές της ξεχωρίζει σημαντικά η πολύ καλή αντίσταση που έχει σε νερό, λάδι, διάφορους διαλύτες και χλώριο. Πρόκειται για ένα υδροφοβικό, ημικρυσταλλικό πολυμερές με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης -60°C. Η θερμοκρασία τήξης του κυμαίνεται μεταξύ 59 και 64°C διότι εξαρτάται από την κρυσταλλική φύση της PCL που επιτρέπει την εύκολη μορφοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Γενικά η κρυσταλλικότητα της τείνει να μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Το μέσο μοριακό βάρος των δειγμάτων PCL κυμαίνεται μεταξύ 3000 και 90000 g/mol. Βρίσκει εφαρμογές στον τομέα της συσκευασίας, στα ιατρικά εμφυτεύματα και στα συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Το χαμηλό σημείο τήξης της, η καλή διαλυτότητα και η καλή συμβατότητα με μίγματα έχουν βοηθήσει σε περαιτέρω έρευνες για την εφαρμογή της σε βιοϊατρικό επίπεδο <sup>30</sup>.

#### **2.2.2 Αλειφαρωματικοί ή μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες**

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα πολυμερή που προκύπτουν από την εστεροποίηση ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής ή αρωματικής διόλης. Πρόκειται για υλικά μη βιοαποικοδομήσιμα κατά βάση. Για την αύξηση της

βιοαποικοδομησιμότητας είναι απαραίτητη και η αύξηση του ποσοστού των αλειφατικών τμημάτων.

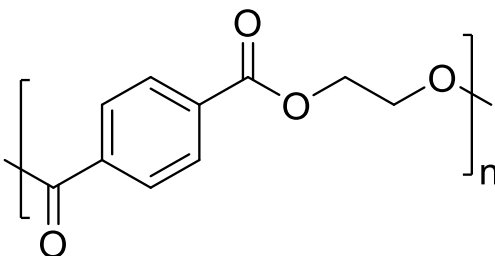
Τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την χημική τους δομή, τη διαμόρφωση, τη συμμετρία και την αναλογία κυκλικών και άκυκλων τμημάτων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα τους. Παρουσιάζουν ωστόσο σημαντική σκληρότητα και κρυσταλλικότητα. Όταν οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί, οι θερμοκρασίες τήξης των κυκλικών είναι υψηλότερες από αυτές των άκυκλων πολυεστέρων ενώ οι θερμοκρασίες μετάβασης υάλου είναι επίσης υψηλότερες ανεξάρτητα αν οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί ή άμορφοι. Αυτό οφείλεται στον περιορισμό στην κινητικότητα της αλυσίδας λόγω της παρουσίας δακτυλίων <sup>32</sup>.

Τα προϊόντα αυτής της κατηγορίας βρίσκουν μεγάλη εμπορική εφαρμογή στον τομέα της συσκευασίας, ως υφάνσιμες ίνες και ως μηχανολογικά εξαρτήματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι **τερεφθαλικοί πολυεστέρες** όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) (PPT), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBT), οι **ναφθαλινικοί πολυεστέρες** όπως είναι ο πολυ(2,6-ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας) (PEN) και ο πολυ(2,6-ναφθαλινικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBN), ο **πολυ(ανθρακικός εστέρας)** της δισφαινόλης Α (PC) και οι 2,5 φουρανοδικαρβοξυλικοί ή φουρανικοί πολυεστέρες όπως είναι ο πολυ(φουρανοϊκός αιθυλενεστέρας) (PEF), ο πολυ(φουρανικός 1,3-προπυλενεστέρας) (PPF), ο πολυ(φουρανοϊκός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBF) και ο πολυ(φουρανοϊκός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (PCHDFM) <sup>19</sup>.

#### ***Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) – PET, Poly(ethylene terephthalate)***

Το PET ή αλλιώς πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) είναι ο πιο γνωστός εμπορικά αλειφαρωματικός πολυεστέρας. Το συναντάμε με την μορφή ινών με διάφορα εμπορικά ονόματα όπως Dacron, Terylene, Tergal κ.α., μεμβρανών με τα εμπορικά ονόματα Mylar, Melinex κ.α. για φωτογραφικά films, πλάκες ακτινογραφίας κ.τ.λ., φιλμ συσκευασίας τροφίμων και σε διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα. Έχει χρώμα λευκό ή ελαφρά κρεμώδες. Το μοριακό βάρος του PET είναι 192 g/mol και έχει την παρακάτω επαναλαμβανόμενη μονάδα:





**Εικόνα 2-4:** Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PET.

Πρόκειται για ένα ημικρυσταλλικό υλικό που συντίθεται από άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Το άμορφο PET χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιαλών και υλικών συσκευασίας λόγω της μεγάλης διαφάνειάς του. Αντίθετα, το ημικρυσταλλικό PET λόγω του γαλακτώδους χρώματος που έχει (αδιαφανές) χρησιμοποιείται για την παραγωγή όλων των υπόλοιπων προϊόντων. Επίσης, τα προϊόντα από PET εξαρτώνται άμεσα από το μοριακό βάρος, δηλαδή για την παραγωγή φιαλών απαιτείται μεγαλύτερου μοριακού βάρους PET<sup>33</sup>.

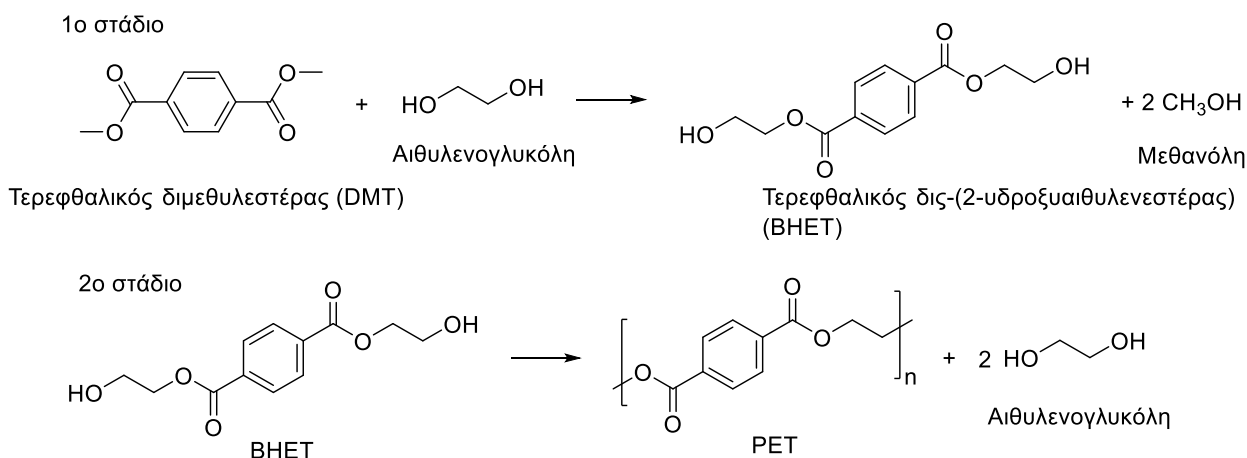
Παρουσιάζει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, όπως αντοχή στην τριβή, αντοχή σε κρούση και σταθερότητα διαστάσεων ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες από 70°C, έχει καλή χημική σταθερότητα και αντίσταση σε οξέα, βάσεις, ορισμένους διαλύτες, έλαια και λίπη, χαμηλή απορρόφηση νερού και χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια<sup>19,37</sup>.

Η θερμοκρασία τήξης είναι αρκετά υψηλή μεταξύ 256-265°C, ενώ η θερμοκρασία μετάβασης υάλου είναι στους 80°C. Εξαιτίας αυτών των θερμοκρασιών, το PET μπορεί να διατηρεί τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητές του και σε θερμοκρασίες πάνω από τους 175°C .

Η παραγωγή του PET γίνεται με αντίδραση του τereφθαλικού διμεθυλεστέρα (dimethyl terephthalate, DMT) ή του τereφθαλικού οξέος (TPA) με την αιθυλενογλυκόλη με μια συνεχή διεργασία μετεστεροποίησης ή εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης τήγματος<sup>18,33,37</sup>.

Στο πρώτο στάδιο της μετεστεροποίησης γίνεται η αντίδραση του DMT με την αιθυλενογλυκόλη με έναν βασικό καταλύτη στους 150 - 200°C, οπότε τα μονομερή είναι σε κατάσταση τήγματος και παράγεται ο τereφθαλικός δις(2-υδροξυαιθυλεστέρας) [bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET], κάποια oligομερή του PET και μεθανόλη. Για την ομαλή διεξαγωγή της αντίδρασης, η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH) απομακρύνεται με απόσταξη ενώ η περίσσεια

αιθυλενογλυκόλης αποστάζεται υπό κενό σε υψηλότερη θερμοκρασία <sup>35</sup>. Στο δεύτερο στάδιο της μετεστεροποίησης γίνεται συνεχής απόσταξη της αιθυλενογλυκόλης στους 270-280°C <sup>35, 36</sup>. Η διεργασία της πολυσυμπύκνωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία ανώτερη της θερμοκρασίας τήξης του πολυμερούς (πρακτικά θερμοκρασία αντίδρασης περίπου στους 290°C) με συνεχή απόσταξη της παραγόμενης αιθυλενογλυκόλης υπό κενό και παρουσία Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως καταλύτη. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις, πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τόσο αντιδράσεις μετεστεροποίησης όσο και εστεροποίησης <sup>19, 37</sup>.



**Εικόνα 2-5: Σύνθεση PET**

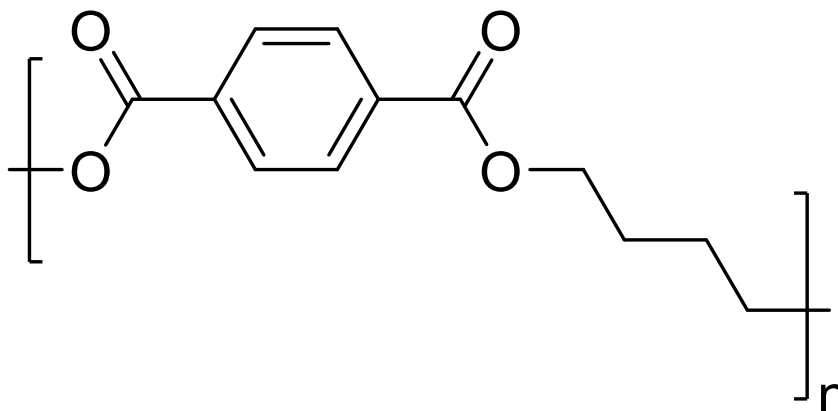
### **Πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) – PBT, Poly(1,4-butylene terephthalate)**

Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) είναι ένας θερμοπλαστικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας πολυσυμπύκνωσης που παράγεται από την αντίδραση της 1,4-βουτανοδιόλης και του τερεφθαλικού οξέος. Οι μακρομοριακές αλυσίδες του PBT είναι πιο εύκαμπτες συγκριτικά με αυτές του PET (εξαιτίας των περισσότερων μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του) και γι' αυτό τον λόγο εμφανίζει χαμηλότερες τιμές  $T_m$  (225-230°C) και  $T_g$  (44°C) <sup>19</sup>.

Το PBT σε βιομηχανικό επίπεδο έχει καλύτερη συμπεριφορά κατά τη μορφοποίηση με έγχυση (injection molding) σε αντίθεση με το PET. Επίσης, στις διαφορές του με το PET συγκαταλέγεται και η μεγαλύτερη ευκολία στην κρυστάλλωση (και σε μεγαλύτερο βαθμό) λόγω

των εύκαμπτων βουτυλενομάδων. Συνεπώς, η θερμοκρασία χρησιμοποίησης του εξαρτάται από την  $T_m$  και όχι από την  $T_g$  (όπως στα άμορφα υλικά). Έχει υψηλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα, υψηλούς ρυθμούς κρυστάλλωσης, χημική σταθερότητα και σταθερότητα διαστάσεων, υψηλή αντίσταση σε διάφορα υγρά και χημικές ουσίες, είναι λιγότερο πολικό σε σύγκριση με το PET (λόγω του μεγαλύτερου αριθμού μεθυλενομάδων) και καλύτερος ηλεκτρικός μονωτής. Αν ενισχυθεί με ίνες υάλου αυξάνει την ακαμψία, τη θερμοκρασία παραμόρφωσης του και την αντοχή του στην τριβή.

Το PBT λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων βρίσκει σημαντικές εφαρμογές σε ηλεκτρονικά είδη (περιβλήματα υπολογιστών), αυτοκίνητα (προφυλακτήρες αυτοκινήτων), οικιακά είδη, φωτισμό, ηλεκτρικά εργαλεία, αθλητικά είδη και υδραυλικά <sup>18,37</sup>.



*Εικόνα 2-6: Επαναλαμβανόμενη μονάδα PBT.*

### **Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) – PPT, Poly(propylene terephthalate)**

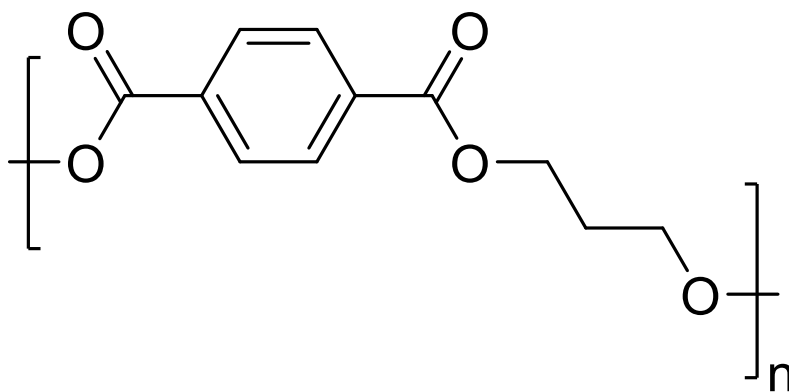
Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) PPT, είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας που έχει σημαντικές ιδιότητες που κατατάσσονται ενδιάμεσα εκείνων των PET και PBT. Βιομηχανικά παράγεται με την πολυσυμπύκνωση καθαρού τερεφθαλικού οξέος με την 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO).

Συντέθηκε για πρώτη φορά το 1941 από τους Whinfield and Dickson αλλά παράχθηκε σε εμπορική κλίμακα σχετικά πρόσφατα λόγω του ότι η προπανοδιόλη δεν μπορούσε να παραχθεί σε βιομηχανικά επίπεδα.

Στο εμπόριο συναντάται με τα ονόματα Corterra (Shell chemicals) και Sorona (DuPont)

18.

Όταν ενισχυθεί με ίνες υάλου επιτυγχάνεται μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με τα υλικά του PET και του PBT. Χρησιμοποιείται κυρίως ως ίνες στην παραγωγή χαλιών, δεν φέρει προβλήματα στην βαφή και στον καθαρισμό τους και δεν τσαλακώνει σε σχέση με τις ίνες νάιλον. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μακρομόρια του PPT εμφανίζουν καλύτερη ελαστικότητα από αυτά των PET και PBT. Εφαρμογή βρίσκει επίσης ως υφάνσιμη ίνα και ως νήμα για βούρτσες λόγω της ελαστικότητας και της σταθερότητας των διαστάσεων του σε υγρό περιβάλλον. Τέλος, αν συνδυαστεί με το PET, δίνει περισσότερο διαφανή, λιγότερο εύθραυστα και μαλακότερα φιλμ <sup>18</sup>.



*Εικόνα 2-7: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT*

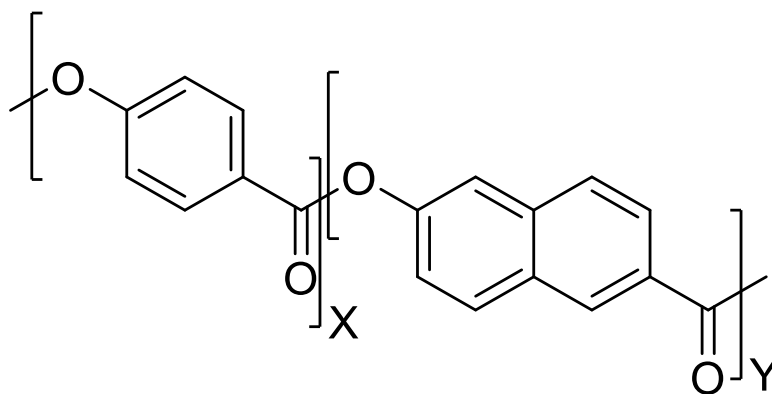
### 2.2.3 Αρωματικοί Πολυεστέρες

Οι αρωματικοί πολυεστέρες είναι υλικά που παρουσιάζουν υψηλή θερμοκρασία μετάβασης υάλου, μεταξύ 150-300°C και θερμοκρασία τήξης συχνά πάνω από τους 300°C εξαιτίας των άκαμπτων αρωματικών τμημάτων στην μακρομοριακή τους αλυσίδα. Είναι διαφανή υλικά με χρώμα που κυμαίνεται από ανοιχτό ως βαθύ κίτρινο και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα. Εμφανίζουν μια πληθώρα ιδιοτήτων με κυριότερες την μεγάλη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία, τα χημικά αντιδραστήρια και τη φλόγα, μικρή διαπερατότητα από αέρια, εξαιρετικές

ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σταθερές σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, μεγάλη θερμική αντοχή και μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε μετασχηματιστές και καλύμματα διακοπών και ασφαλειών, σε ηλεκτρικές επαφές και ως υποκατάστατα του γυαλιού σε φωτιστικά σώματα εξωτερικού χώρου.

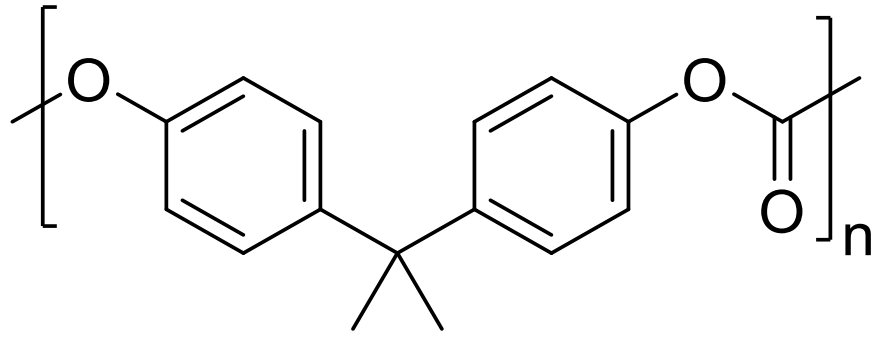
Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί το Vectran το οποίο έχει παρόμοια αντοχή σε εφελκυσμό με το Kevlar. Πρόκειται για μια μορφή ίνας που προέρχεται από υγροκρυσταλλικό πολυμερές. Παράγεται από την πολυσυμπύκνωση του 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος και του 6-υδροξυναφθαλένο-2-καρβοξυλικού οξέος<sup>18</sup>.



*Εικόνα 2-8: Χημική δομή του Vectran.*

#### 2.2.4 Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) (PC)

Πρόκειται για εστέρες του ανθρακικού οξέος και είναι θερμοπλαστικοί αλειφαρωματικοί πολυεστέρες. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιείται η δισφαινόλη – Α και το φωσγένιο. Χρησιμοποιούνται και αυτοί με την σειρά τους σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως είναι τα διαφανή σκέπαστρα, τα προστατευτικά γυαλιά εργασίας και τα ανθεκτικά στην θραύση παράθυρα<sup>19, 38</sup>.



*Εικόνα 2-9: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PC.*

### 3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΜΟΝΟΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην παρασκευή πολυμερών που προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και στην αντικατάσταση των συμβατικών πετροχημικών πολυμερών από νέα πιο πράσινα υλικά. Ο λόγος είναι οι συνεχείς ανησυχίες για την εξάντληση των ορυκτών πόρων και η προστασία του περιβάλλοντος γενικότερα.

Κάνοντας μια αναδρομή στην ιστορία, παρατηρούμε πως τα πρώτα πολυμερή που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο προέρχονταν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Ορισμένα από αυτά τα υλικά είναι η κυτταρίνη, η καζεΐνη και το φυσικό ελαστικό (καουτσούκ). Ωστόσο η ανάπτυξη της βιομηχανίας του αργού πετρελαίου έδωσε τεράστια ώθηση στα πετροχημικά υλικά, αφήνοντας στο περιθώριο τα υλικά που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές<sup>39</sup>.

Σύμφωνα με την IUPAC, ως **βιοβασισμένο (biobased)** πολυμερές ορίζεται εκείνο που προέρχεται είτε εξ' ολοκλήρου από ανανεώσιμους πόρους, είτε συντίθεται από μονομερή που προέρχονται από βιομάζα, και ως βιομάζα ορίζεται κάθε υλικό που παράγεται από την ανάπτυξη μικροοργανισμών, φυτών ή ζώων.

Τα πολυμερή αυτά μπορούν να είναι είτε φυσικά είτε συνθετικά. Φυσικά πολυμερή είναι εκείνα που συντίθενται από ζωντανούς οργανισμούς όπως είναι τα φυτά, τα ζώα, οι μικροοργανισμοί, τα φύκια κτλ. Μπορούν να χωριστούν επίσης σε δύο κατηγορίες: η πρώτη περιλαμβάνει υποκατάστατα των πετροχημικών πολυμερών (fossil-based polymers) τα οποία όμως συντίθενται από μονομερή που προέρχονται από βιομάζα π.χ. βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PE), βιο-πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστεράς) (bio-PET) κτλ ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει νέα υλικά που προέρχονται εξ' ολοκλήρου από βιομάζα και στοχεύουν στην αντικατάσταση των συμβατικών πετροχημικών<sup>40, 41</sup>.

Ένας πόρος για να θεωρείται ανανεώσιμος πρέπει να αναπληρώνεται με φυσικές διεργασίες και με ίδιους ή ταχύτερους ρυθμούς απ' ότι καταναλώνεται. Το πετρέλαιο και γενικά οι ορυκτοί πόροι προέρχονται από την χρόνια εναπόθεση νεκρών οργανισμών στο περιβάλλον και άρα όπως είναι φυσικό, δεν μπορούν να ταξινομηθούν στην παραπάνω κατηγορία.

Δεν είναι όμως όλα τα βιοβασιζόμενα πολυμερή και βιοαποικοδομήσιμα. Αυτό συμβαίνει διότι σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται από ορισμένους παράγοντες όπως είναι η παραγωγική διαδικασία, η πηγή του υλικού και ο κύκλος ζωής τους. Αιφώρα βιοβασιζόμενα πολυμερή είναι αυτά που καλλιεργούνται χωρίς τη χρήση γενετικά τροποποιημένων οργανισμών (GMO) ή επικίνδυνων φυτοφαρμάκων, είναι πιστοποιημένα ως βιώσιμα για το έδαφος και τα οικοσυστήματα, και κομποστοποιήσιμα. Τα βιοβασιζόμενα υλικά συμβάλλουν σημαντικά στην αιφώρα ανάπτυξη μιας και παρουσιάζουν μείωση στο κόστος των πρώτων υλών, δημιουργούν νέες θέσεις εργασίας στον πρωτογενή τομέα και βοηθούν στην ανάπτυξη της γεωργίας και παράλληλα δίνουν την δυνατότητα μείωσης των εκπομπών του θερμοκηπίου με την δέσμευση CO<sub>2</sub><sup>42, 43</sup>.

Τα βιοβασιζόμενα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις επιμέρους κατηγορίες με βάση την πηγή και την τεχνολογία σύνθεσης τους:

1. Πολυμερή προερχόμενα από φυτικούς πόρους (π.χ. κυτταρίνη ή άμυλο)
2. Πολυμερή που προέρχονται από ζωικές πηγές (π.χ. χιτίνη και χιτοζάνη)
3. Πολυμερή που προέρχονται από μικροβιακή δράση όπως π.χ. polyhydroxyalkanoates (PHAs)
4. Πολυμερή που συντίθενται χημικά και προέρχονται από φυτικούς πόρους π.χ. πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PE), βιο-πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (bio-PET)<sup>43</sup>

**Βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή** είναι εκείνα που αποικοδομούνται παρουσία ενζύμων (βακτήρια, μύκητες κτλ) προς νερό, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, βιομάζα και ανόργανα άλατα<sup>43</sup>. Με βάση την βιοαποικοδομησιμότητά τους λοιπόν, τα βιοπλαστικά κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

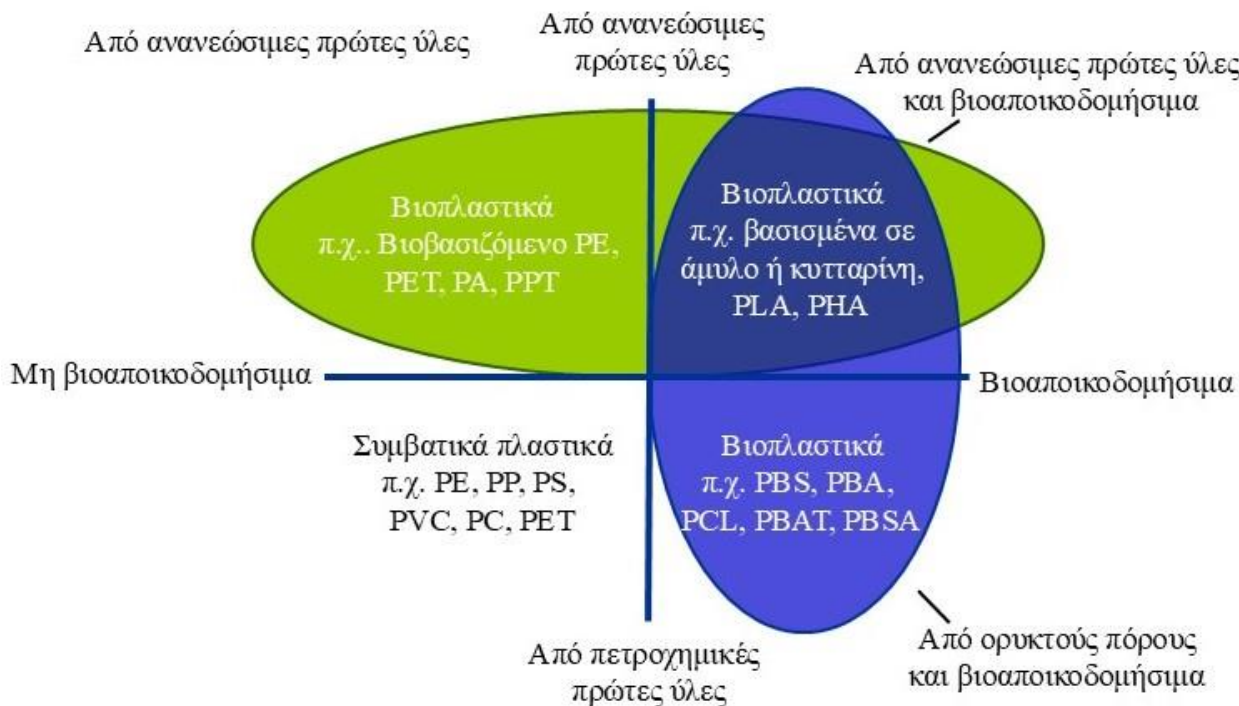
1. Βιοβασιζόμενα αλλά όχι βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά π.χ. βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PE), βιο-πολυαμίδιο (bio-PA), βιο-πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (bio-PET), βιο-πολυουρεθάνη (bio-PU) κτλ.



2. Πλαστικά που είναι βιοδιασπώμενα και βασίζονται σε ορυκτές πρώτες ύλες π.χ. πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πολυγλυκολικό οξύ (PGA), πολυκαπρολακτόνη (PCL) κτλ.

3. Πλαστικά που είναι και βιοβασιζόμενα και βιοαποικοδομήσιμα π.χ. πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες κτλ.

4. Συμβατικά πλαστικά που προέρχονται από ορυκτούς πόρους και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα π.χ. PET, PE, PP <sup>42, 43, 44, 45</sup>.

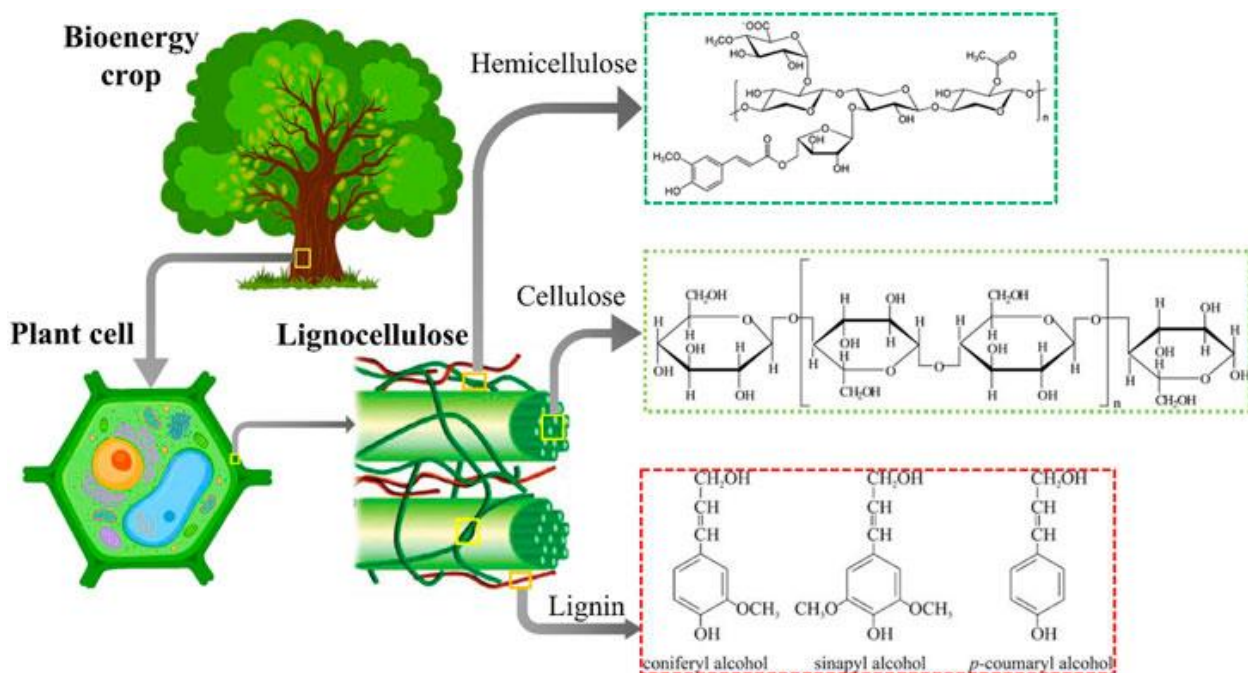


**Εικόνα 3-1:** Κατάταξη των πολυμερών με βάση την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.

### 3.1 Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα

Πρόκειται για μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες βιομάζας που συνίσταται από γεωργικά υπολείμματα, υπολείμματα ξύλου και γεωργικές καλλιέργειες <sup>46</sup>. Αποτελείται από υδατάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) και φαινολικά (λιγνίνη) τα οποία συνδέονται χημικά μεταξύ τους και συναντώνται σε ποσοστό 85-95% (35-50% κυτταρίνη, 20-35% ημικυτταρίνη και 5-30% λιγνίνη σε ξηρό βάρος). Το ποσοστό που απομένει περιλαμβάνει άλλα στοιχεία όπως είναι οι πρωτεΐνες,

λιπαρά οξέα, πυρίτιο και άλατα <sup>47, 48</sup>. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως αυτά τα τρία στοιχεία συνδέονται στενά μεταξύ τους. Η λιγνίνη μπορεί να οριστεί ως το συγκολλητικό υλικό που κρατάει την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη ενωμένα και συνδέεται με πολυσακχαρίτες δημιουργώντας σταθερές διασυνδέσεις λιγνίνης-υδατάνθρακα. Είναι επίσης ένα φαινολικό πολυμερές με σταυροδεσμούς μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων <sup>49, 50</sup>.



**Εικόνα 3-2:** Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας <sup>50</sup>.

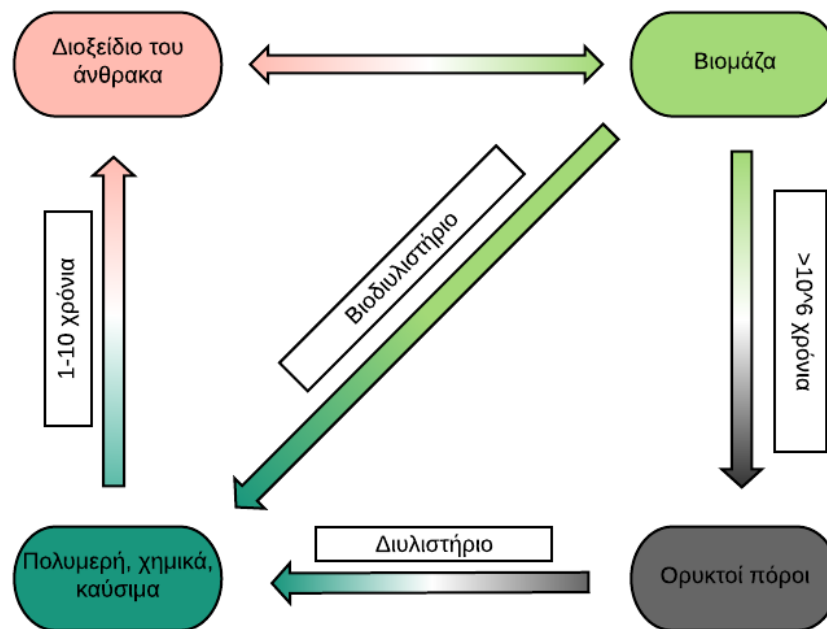
Ο αποπολυμερισμός της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας πραγματοποιείται με θερμοχημική προκατεργασία με οξέα (για τη διάσπαση της ημικυτταρίνης) ακολουθούμενη από ενζυμική υδρόλυση (για τη διάσπαση της κυτταρίνης) <sup>51</sup>. Η διαδικασία αυτή δίνει πεντόζες και εξόζες σε καλές αποδόσεις και το υπόλειμμα της αποτελείται κυρίως από λιγνίνη.

Η κυτταρίνη είναι το νούμερο ένα φυσικό πολυμερές που βρίσκεται σε αφθονία στην φύση και αμέσως μετά ακολουθεί η λιγνίνη <sup>52</sup>.

### 3.2 Βιοδυλιστήριο

Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, ως βιοδυλιστήριο (biorefinery) ορίζεται η βιώσιμη επεξεργασία βιομάζας σε ένα φάσμα εμπορεύσιμων προϊόντων και ενέργειας <sup>53</sup>. Μέσα σε ένα βιοδυλιστήριο πραγματοποιείται στην ουσία ο διαχωρισμός της βιομάζας σε ενδιάμεσες κατηγορίες όπως είναι σάκχαρα, πρωτεΐνες, τριγλυκερίδια, οι οποίες με κατάλληλες διεργασίες μετατρέπονται στα απαραίτητα προϊόντα, μονομερή ή βιοκαύσιμα. Επιπλέον, ένα επιτυχημένο βιοδυλιστήριο πρέπει να παράγει υψηλής αξίας χημικές πρόδρομες ουσίες ή προϊόντα για να είναι ανταγωνιστικό από πλευράς κόστους με το συμβατικό δυλιστήριο πετρελαίου <sup>54</sup>.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα βιοδυλιστηρίων σε λειτουργία όπως είναι οι μονάδες παραγωγής αμύλου οι οποίες εξάγουν άμυλο από καλαμπόκι, πατάτες ή σιτάρι και το μετατρέπουν σε διάφορα χημικά ή οι εγκαταστάσεις κατεργασίας χαρτοπολτού (mill pulp) οι οποίες εξάγουν κυτταρίνη από ξύλο για την παραγωγή χαρτιού ή ειδικών προϊόντων <sup>55</sup>.

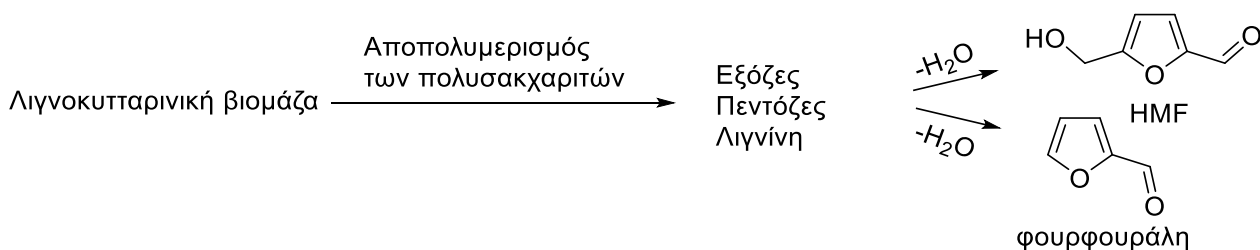


Εικόνα 3-3: Σχηματική απεικόνιση βιοδυλιστηρίου σε σχέση με το δυλιστήριο.

### 3.3 Υδροξυμεθυλοφουρφουράλη - HMF

Η φουρφουράλη ή φουραν-2-καρβοξυαλδεΐδη και η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) είναι δύο σημαντικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιώσιμων πολυμερών, βιοκαυσίμων και χημικών. Η HMF έχει έξι άνθρακες και δύο υποκατεστημένες ομάδες με τη δομή ενός αρωματικού δακτυλίου και παραλαμβάνεται μέσω της καταλυόμενης από οξύ αφυδάτωσης σακχάρων, κυρίως εξοζών, η οποία είναι εξαιρετικά μη εκλεκτική όταν λαμβάνει χώρα σε υδατικά μέσα. Αντίθετα, η φουρφουράλη παραλαμβάνεται από αφυδάτωση πεντοζών (ξυλόζη, αραβινόζη) <sup>56</sup>. Οι εξόζες της HMF παραλαμβάνονται συνήθως από το κλάσμα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Έχει αποδειχθεί πως η αποτελεσματική παραγωγή της βιοβασισζόμενης HMF πραγματοποιείται με την χρήση ακετόνης-νερού ως καταλύτη <sup>57,58</sup>.

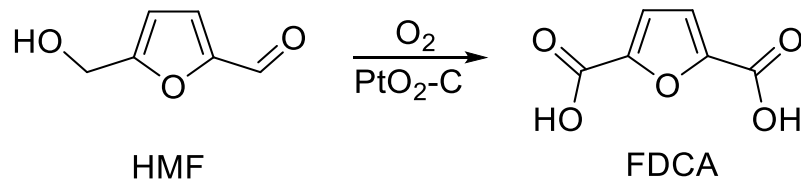
Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως η HMF είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA), το οποίο θα συζητηθεί παρακάτω. Το FDCA φαίνεται πως έχει μεγάλες πιθανότητες να αντικαταστήσει το πετροχημικό τереφθαλικό οξύ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) <sup>59</sup>.



**Εικόνα 3-4:** Φουρανοϊκά παράγωγα από λιγνοκυτταρινική βιομάζα.

### 3.4 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικό Οξύ (FDCA)

Μέσω της HMF μπορούν να παραχθούν σημαντικά χημικά που ονομάζονται φουρανικά, όπως είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης (MA) και το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA).



**Εικόνα 3-5:** Οξείδωση της HMF προς FDCA με την χρήση οξυγόνου ή αέρα με καταλύτη PtO<sub>2</sub> προσροφημένο σε ενεργό άνθρακα.

Το FDCA είναι ένα διοξύ και έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πιο σημαντικά χημικά από βιομάζα. Χαρακτηρίζεται από πολύ καλή σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης (342°C) και είναι αδιάλυτο στους περισσότερους κοινούς διαλύτες ενώ σε θερμοκρασία δωματίου είναι κρυσταλλικό. Προέρχεται από την καταλυτική οξείδωση τόσο της υδροξυλομάδας όσο και της αλδεϋδομάδας της HMF προς καρβοξυλικές ομάδες. Η σπουδαιότητά του είναι πολύ μεγάλη διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δομική μονάδα για την παρασκευή πολυμερών (όπως πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες) αντικαθιστώντας τα πετροχημικά ομόλογά τους και δημιουργώντας καινούργια βιοβασισμένα υλικά <sup>60</sup>. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το PEF, ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενοεστέρας), που προέρχεται από την αντίδραση εστεροποίησης του FDCA και της αιθυλενογλυκόλης. Πρόκειται για ένα πολλά υποσχόμενο βιοβασισμένο πολυμερές, με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του PET που τείνει να το αντικαταστήσει μελλοντικά <sup>61</sup>. Το PET παράγεται από την αντίδραση της αιθυλενογλυκόλης (EG) με το πετροχημικό τereφθαλικό οξύ (PTA).



**Εικόνα 3-6:** Σύγκριση των δομών των FDCA (αριστερά) και PTA (δεξιά)

Η άμεση χρήση σακχάρων με 6 άτομα άνθρακα, όπως η γλυκόζη, με παραγωγή HMF και κατόπιν οξείδωση προτείνεται για την παραγωγή FDCA σε μεγάλη κλίμακα <sup>59</sup>.

## 4 ΦΟΥΡΑΝΙΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

### 4.1 Δομή και Ιδιότητες

Οι φουρανικοί πολυεστέρες είναι μια σημαντική κατηγορία πολυμερών. Συναντώνται με την ονομασία πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s] ή poly(alkylene furanoates) ή ως PAFs. Προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και είναι θερμοπλαστικά, αλειφαρωματικά και γενικά μη βιοαποικοδομήσιμα (αλλά ανακυκλώσιμα) πολυμερή. Σημαντικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν είναι οι υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ), οι χαμηλές-μέτριες θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και η αργή κρυστάλλωση <sup>62</sup>.

Εξαιτίας της αποκαρβοξυλίωσης του FDCA, η θερμική σταθερότητα των φουρανικών πολυεστέρων είναι μικρότερη από εκείνη των τερεφθαλικών <sup>63</sup>. Γενικά, η θερμική σταθερότητα και οι θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα (δηλαδή με την αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας) ενώ η ευκαμψία των πολυεστέρων αυξάνεται και το χρώμα τους γίνεται πιο σκούρο καθώς χρειάζονται πιο έντονες συνθήκες αντίδρασης για την σύνθεσή τους.

Οι φουρανικοί πολυεστέρες έχουν μεγαλύτερη ακαμψία εξαιτίας του φουρανικού δακτυλίου (σε αντίθεση με τους τερεφθαλικούς) και γι'αυτό περιορίζονται οι κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας και προκαλείται αύξηση του  $T_g$  <sup>64</sup>. Αυτό προκαλεί επίσης πιο αργή κρυστάλλωση και πιο αργό ρυθμό κρυσταλλικότητας και παράλληλα δημιουργεί υλικά με χαμηλότερη διαπερατότητα σε αέρια απ' ό,τι τα τερεφθαλικά <sup>65</sup>.

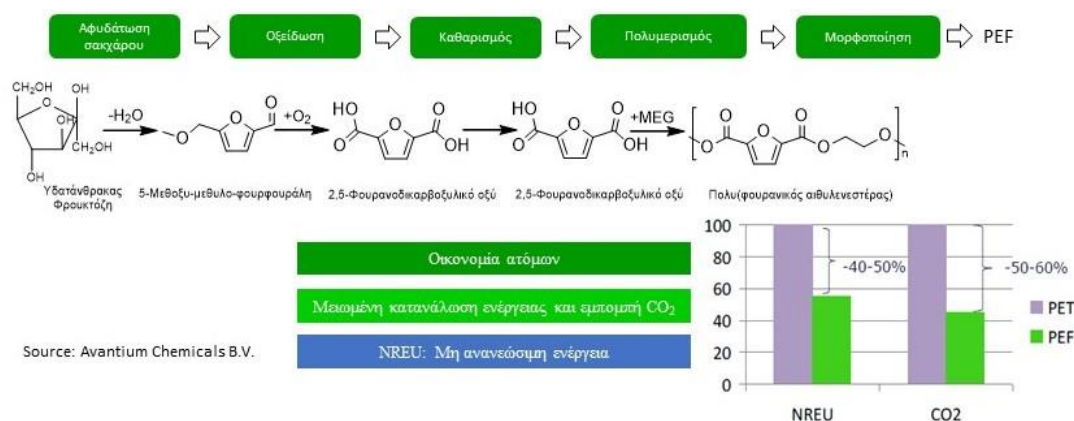
Και οι φουρανικοί και οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν το φαινόμενο του περιττού - άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων (odd-even effect) όπου οι θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) των πολυεστέρων με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων <sup>63</sup>. Οι πολυεστέρες με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων παρουσιάζουν επίσης χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας συγκριτικά με αυτούς με άρτιο αριθμό, γιατί εξαιτίας του περιττού αριθμού είναι πιο δύσκολο να οργανωθούν οι αλυσίδες τους

προς μια οργανωμένη περιοδική δομή, οδηγώντας σε ημικρυσταλλικά πολυμερή. Όσο αυξάνεται το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας, η κρυστάλλωση γίνεται πιο δύσκολη, επομένως έχουν μειωμένες θερμικές ιδιότητες και κατ' επέκταση αυξάνεται η διαπερατότητα στο οξυγόνο, άρα έχουν μειωμένες ιδιότητες φραγμού. Αντίθετα, οι πολυεστέρες με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας μιας και η κρυστάλλωση διευκολύνεται από τη συμμετρία της αλειφατικής αλυσίδας <sup>62</sup>.

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

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF) είναι ένας σημαντικός και πολλά υποσχόμενος πολυεστέρας που προέρχεται από την αντίδραση του FDCA (ή του διμεθυλεστέρα του) με την αιθυλενογλυκόλη, μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος <sup>62</sup>.

Πρόκειται για έναν γραμμικό αλειφαρωματικό ημικρυσταλλικό πολυεστέρα που αποτελεί το φουρανικό ομόλογο του PET και του PEN. Αυτό που το κάνει τόσο ξεχωριστό είναι ότι έχει σημαντικές προοπτικές να αντικαταστήσει μελλοντικά το πετροχημικό PET, είναι 100% ανακυκλώσιμο και προέρχεται από ανανεώσιμους πόρους <sup>63</sup>. Η παραγωγή του PEF έχει χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα και μειωμένη κατανάλωση μη ανανεώσιμης ενέργειας <sup>65</sup>.



**Εικόνα 4-1:** Σύνθεση του PEF.

Το PEF έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) 87-88 °C και θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) 210-215 °C <sup>66</sup>. Η  $T_g$  του PEF είναι υψηλότερη συγκριτικά με εκείνη του PET (80 °C) πράγμα που του επιτρέπει να βρει εφαρμογή στον τομέα της συσκευασίας για θερμό περιεχόμενο, όπως είναι

το φαγητό. Ωστόσο, επειδή η θερμοκρασία τήξης του είναι χαμηλότερη κατά 30°C συγκριτικά με του PET, μειώνεται το κόστος επεξεργασίας του <sup>62</sup>.

Στα θετικά της σύγκρισής του με το PET, το PEF παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγής αερίων, απαιτεί λιγότερα πρόσθετα για την παραγωγή του και είναι θερμικά σταθερό μέχρι περίπου τους 300 °C. Ωστόσο, λόγω της αστάθειας των φουρανικών τμημάτων έχει χαμηλότερη θερμική σταθερότητα απ' ό τι το PET <sup>63</sup>.

Το PEF κρυσταλλώνεται πιο αργά από το PEN, το οποίο με την σειρά του κρυσταλλώνεται πιο αργά από το PET, κάτω από ισόθερμες και μη ισόθερμες συνθήκες <sup>65</sup>. Δεδομένου ότι το PEF κρυσταλλώνεται πολύ αργά από το τήγμα, η ψυχρή κρυστάλλωση έχει ιδιαίτερη σημασία. Παρουσιάζει ανακρυστάλλωση και κρυσταλλική τελειοποίηση κατά τη θέρμανση. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας για το PEF είναι  $T_m^o = 265$  °C (290 °C για το PET) και έχει υπολογιστεί με χρήση γραμμικής παρεκβολής Hoffman – Weeks . Η θερμότητα τήξης του 100% κρυσταλλικού PEF είναι  $\Delta H_m^o = 137$  J/g (140 J/g για το PET) <sup>62</sup>.

#### 4.2.1 Σύγκριση Ιδιοτήτων PET και PEF

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το PEF έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγής αερίων σε σχέση με το PET. Συγκεκριμένα, το άμορφο PEF έχει 11 φορές μικρότερη διαπερατότητα στο οξυγόνο, 19 φορές μικρότερη διαπερατότητα στο CO<sub>2</sub>, 5 φορές μικρότερη διάχυση του νερού και 2,8 φορές μικρότερη διαπερατότητα στο νερό (στους 35°C) συγκριτικά με το άμορφο PET <sup>67</sup>. Επίσης, το PEF είναι πιο άκαμπτο από το PET, δηλαδή έχει υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (e-modulus).

**Πίνακας 3:** Σύγκριση ιδιοτήτων PEF και PET.

		PEF	PET
Πυκνότητα πολυμερούς	άμορφου	1,428 g/cm <sup>3</sup>	1,335 g/cm <sup>3</sup>



Πυκνότητα κρυσταλλικού πολυμερούς	1,565 g/cm <sup>3</sup>	1,453 g/cm <sup>3</sup>
Διαπερατότητα O <sub>2</sub>	0,0107 barrer	0,114 barrer
Διαπερατότητα CO <sub>2</sub>	0,026 barrer	0,46 barrer
T <sub>g</sub>	~88 °C	~79 °C
T <sub>m</sub>	210 – 230	250 – 270
Μέτρο Young	3,1 – 3,3 GPa	2,1 – 2,2 GPa
Αντοχή διαρροής	90 – 100 MPa	50 – 60 MPa
Χρόνος κρυστάλλωσης σε ηρεμία	20 – 30 min	2 – 3 min

Συγκριτικά με μια φιάλη PET, μια φιάλη από PEF παρουσιάζει:

- 6 φορές μείωση στην διαπερατότητα του O<sub>2</sub>,
- 2 φορές μείωση στην διαπερατότητα του H<sub>2</sub>O,
- 2-4 φορές μείωση στην διαπερατότητα του CO<sub>2</sub>,
- 1,6 μεγαλύτερο εφελκυσμό<sup>63, 68</sup>.

#### 4.3 Πολυ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3 προπυλενεστέρας) PPF

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-προπυλενεστέρας) ή αλλιώς PPF, είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας της οικογένειας των φουρανικών που έχει απασχολήσει την έρευνα. Είναι επίσης το φουρανικό ομόλογο του PPT.

Το 2011, οι Gandini et al., συνέθεσαν το PPF μέσω μιας σειράς αντιδράσεων μετεστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης με ένα σχετικά υψηλό μέσο μοριακό βάρος  $M_w = 2,76 \times 10^4$  g/mol. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τήξης παρατηρήθηκαν αντίστοιχα 50 και 174 °C .

Το 2012, οι Zhu et al., συνέθεσαν απευθείας μέσω αντιδράσεων εστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης της 1,3-προπανοδιόλης (1,3 PDO) και του FDCA το PPF, με ένα υψηλότερο μέσο μοριακό βάρος  $M_w = 8,98 \times 10^4$  g/mol. Η 1,3-προπανοδιόλη (1,3-PDO) μπορεί να προκύψει από ζύμωση σακχάρων όπως είναι η γλυκόζη και η σακχαρόζη, από πολυόλες όπως η γλυκερόλη, η σορβιτόλη και το γαλακτικό οξύ. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  παρατηρήθηκε 57,9 °C ενώ η θερμοκρασία τήξης δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί λόγω του αργού ρυθμού κρυστάλλωσης. Επίσης, προσδιορίστηκαν ορισμένες μηχανικές ιδιότητες του PPF όπως: μέτρο εφελκυσμού 1550 MPa, αντοχή σε εφελκυσμό 68,2 MPa, επιμήκυνση στη θραύση (elongation at break) 46% <sup>69</sup>.

Το 2015, οι Parageorgiou et al., συνέθεσαν το PPF μέσω αντιδράσεων μετεστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης της προπανοδιόλης (PDO) και του διμεθυλενεστέρα του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (DMFD) με ένα μέσο μοριακό βάρος,  $M_w = 1,39 \times 10^4$  g/mol. Οι θερμοκρασίες που καταγράφηκαν είναι  $T_g = 57,9^\circ\text{C}$  και  $T_m = 180^\circ\text{C}$ . Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας του PPF με χρήση παρεκβολής Hoffman – Weeks βρέθηκε ίση με  $T_m^0 = 199$  °C, ενώ η ενθαλπία τήξης καθαρού κρυσταλλικού PPF βρέθηκε ίση με  $\Delta H_m^0 = 141,75$  J/g ή 27,8 kJ/mol .

Στη συνέχεια, μια άλλη ομάδα ερευνητών, οι Righetti et al., μελέτησαν τον επαγόμενο από τη θερμοκρασία πολυμορφισμό του PPF, ο οποίος έδειξε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ανάλογα με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης .

Οι Celli et al., ανέφεραν πως το PPF θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία τροφίμων εξαιτίας της καλής διαπερατότητας του σε υδρατμούς και των χαμηλών ρυθμών μετάδοσης οξυγόνου. Ωστόσο, ο ρυθμός κρυστάλλωσης του PPF είναι εξαιρετικά αργός <sup>70</sup>.

Ο περιττός αριθμός μεθυλενομάδων της διόλης είναι υπεύθυνος για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης, τον χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και τους υψηλότερους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης των πολυμερών που παρασκευάζονται από 1,3-προπανοδιόλη, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα από αιθυλενογλυκόλη ή 1,4-βουτανοδιόλη <sup>71</sup>.

## 5 Πολυμερικά μίγματα

Τα πολυμερικά μίγματα (polymeric blends) έχουν ιδιαίτερη σημασία και σπουδαιότητα στον τομέα της βιομηχανίας και της έρευνας και ορίζονται ως τα υλικά που παράγονται από την ανάμιξη δύο ή περισσοτέρων πολυμερών.

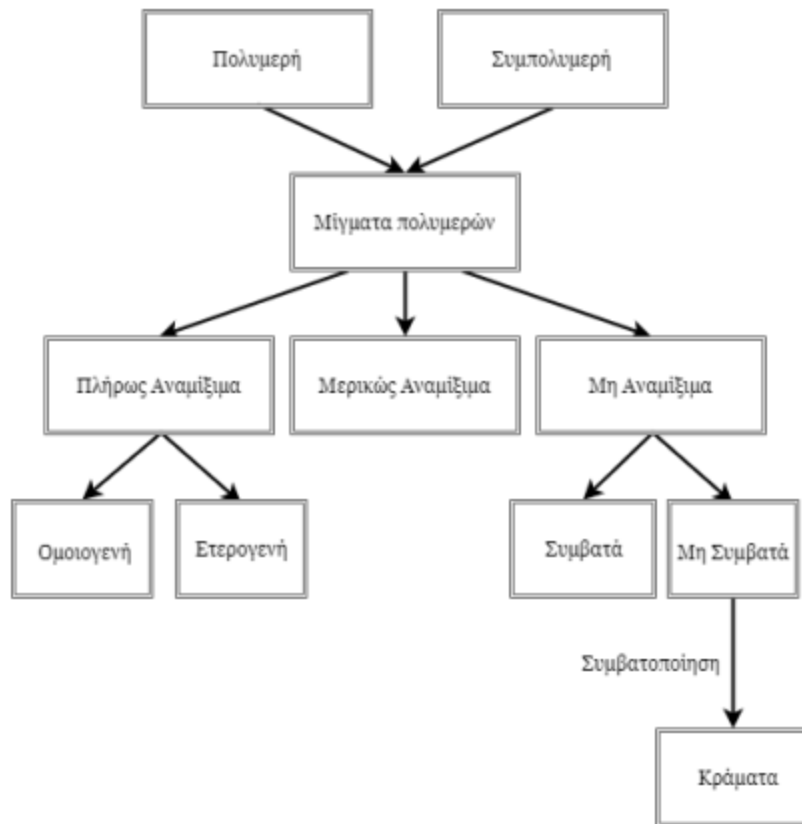
Σκοπός της παρασκευής πολυμερικών μιγμάτων είναι να δημιουργηθούν νέα υλικά με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, δηλαδή να αξιοποιηθούν στον μέγιστο βαθμό οι αρχικές ιδιότητες των υλικών. Πολλές φορές ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα και οι τελικές ιδιότητες των μιγμάτων είναι τελείως διαφορετικές από τις αρχικές και αυτό γιατί τα υλικά αυτά εξαρτώνται από το συνδυασμό των επιμέρους πολυμερών, την μεταξύ τους κατά βάρος αναλογία, την μορφολογία των φάσεών τους και την διεπιφανειακή προσκόλληση τους. Οπότε πολλές φορές μπορούν να δημιουργηθούν μίγματα με βελτιωμένες ιδιότητες συγκριτικά με εκείνες που είχε το κάθε αναμιγνύμενο πολυμερές, ενώ άλλες φορές η ανάμιξη συγκεκριμένων υλικών δεν οδηγεί σε κάποιο θετικό αποτέλεσμα <sup>72</sup>.

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα των πολυμερικών μιγμάτων είναι η ανάπτυξη καινούριων ιδιοτήτων ή η βελτίωση των ήδη υπάρχοντων, η μείωση του κόστους των υλικών με ελάχιστη ή καθόλου απώλεια ιδιοτήτων, η βελτίωση της επεξεργασίας του υλικού και η κάλυψη και η ικανοποίηση των αναδυόμενων βιομηχανικών αναγκών <sup>72</sup>.

### 5.1 Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων

Τα πολυμερικά μίγματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

1. Αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (miscible polymer blends)
2. Μερικώς αναμίξιμα μίγματα (partly miscible blends)
3. Μη αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (immiscible polymer blends)



*Εικόνα 5-1: Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων*

### 5.1.1 Πλήρως αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (miscible polymer blends)

Στην κατηγορία των πλήρως αναμίξιμων πολυμερικών μιγμάτων ανήκουν τα υλικά τα οποία μετά την ανάμιξη σχηματίζουν μία μόνο φάση και διακρίνονται σε ομοιογενή και ετερογενή <sup>72</sup>:

- **Ομοιογενή:** Ανάμιξη ίδιων πολυμερών με διαφορετικά χαρακτηριστικά π.χ. ανάμιξη πολυεστέρων με διαφορετικά μοριακά βάρη
- **Ετερογενή:** Ανάμιξη δύο διαφορετικών πολυμερών που παράγουν μία φάση

Οι παράγοντες που καθορίζουν αν δύο πολυμερή θα είναι αναμίξιμα ή όχι εξαρτώνται από τη χημική δομή, την κατανομή των μοριακών βαρών, τη μοριακή διαμόρφωση και την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων ομάδων που περιέχουν τα πολυμερή.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) παίζει σημαντικό ρόλο στην αναμιξιμότητα των πολυμερών. Τα αναμίξιμα συστήματα φέρουν το χαρακτηριστικό ότι εμφανίζουν μια μόνο θερμοκρασία  $T_g$  η οποία μελετάται μέσω των διαγραμμάτων φάσης των πολυμερών με την χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Γενικά, το εύρος της περιοχής  $T_g$  απεικονίζει την έκταση των φαινομένων μικροχαλάρωσης (microrelaxations) που σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερο είναι αυτό τόσο τα δύο πολυμερή έχουν την τάση να διαχωριστούν και να σχηματίσουν μη αναμίξιμα συστήματα <sup>73</sup>.

### 5.1.2 Μερικώς αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (partially miscible blends)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα μίγματα πολυμερών τα οποία εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα και αναμιξιμότητα μεταξύ τους, δηλαδή σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις μεν αλλά η κάθε φάση περιέχει ένα μικρό ποσοστό του άλλου πολυμερούς. Στην διεπιφάνεια των δύο συστατικών, μεταξύ των φάσεων δημιουργείται ένα στρώμα με διαφορετικά χαρακτηριστικά από εκείνα της κύριας μάζας του μίγματος <sup>74</sup>.

Λόγω των διαφορετικών φάσεων που σχηματίζονται στην κατηγορία αυτή έχουμε και την εμφάνιση διαφορετικών θερμοκρασιών  $T_g$  <sup>106</sup>. Συγκριτικά με το αρχικό καθαρό πολυμερές οι θερμοκρασίες  $T_g$  των μιγμάτων εμφανίζονται μετατοπισμένες σε υψηλότερη ή χαμηλότερη θερμοκρασία <sup>72</sup>.

Αυτό που επηρεάζει το ποσοστό του πολυμερούς που θα διαλυθεί στην κάθε φάση είναι η έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φάσεων. Γενικά, όσο η διεπιφανειακή τάση πλησιάζει το μηδέν, τόσο αυξάνεται η αναμιξιμότητα των πολυμερών ενώ μεγάλες διεπιφανειακές τάσεις οδηγούν σε διαχωρισμό φάσεων και επομένως σε μειωμένες μηχανικές ιδιότητες <sup>74, 75</sup>.

### 5.1.3 Μη αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα (immiscible polymer blends)

Στην τρίτη κατηγορία των μη αναμιξιμων πολυμερικών μιγμάτων ανήκουν τα πολυμερή τα οποία διατηρούν αναλλοίωτες τις φάσεις τους και άρα εμφανίζουν διαφορετικές θερμοκρασίες  $T_g$ . Τα μίγματα αυτά που εμφανίζουν διαχωρισμό φάσεων διακρίνονται σε συμβατά και σε μη συμβατά. Συμβατά, είναι εκείνα τα οποία εμφανίζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και καλή

διεπιφανειακή πρόσφυση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων ενώ τα μη συμβατά -που είναι και η πλειονότητα αυτής της κατηγορίας- δεν βρίσκουν κάποια εφαρμογή λόγω της μεγάλης ψαθυρότητας και των κακών μηχανικών ιδιοτήτων <sup>2, 76</sup>.

Στα μη αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα, το πολυμερές που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζει την μήτρα και εκείνο που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά <sup>77</sup>. Δύο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων σε διασπορά είναι η διεπιφανειακή τάση και η χημική συνάφεια των δύο υλικών. Τα διφασικά μίγματα διατηρούν είτε την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  είτε την θερμοκρασία τήξης  $T_m$  αμετάβλητη λόγω του διαχωρισμού φάσεων στην περίπτωση που αυτά είναι ημικρυσταλλικά. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τον διαχωρισμό των φάσεων το κάθε πολυμερές σχηματίζει το δικό του κρυσταλλικό πλέγμα, ανεξάρτητα από το άλλο πολυμερές <sup>72, 75</sup>.

## 5.2 Θερμοδυναμική της ανάμιξης

Η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης Gibbs είναι από τους κυριότερους και σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν αν δύο πολυμερή θα είναι αναμίξιμα ή όχι και η τιμή της θα πρέπει να είναι αρνητική για να αναφέρεται σε αναμίξιμα μίγματα. Δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Εξίσωση 8})$$

Όπου  $\Delta G_m$  η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης,  $\Delta H_m$  η ενθαλπία ανάμιξης,  $\Delta S_m$  η εντροπία ανάμιξης και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία.

Για μικρού μοριακού βάρους ενώσεις η εντροπία ανάμιξης είναι αρκετά υψηλή και διασφαλίζει την ανάμιξη. Στην περίπτωση όμως των μακρομορίων, η ενθαλπία είναι αυτή που καθορίζει την αναμιξιμότητα αφού η εντροπία είναι πολύ μικρή. Η ανάμιξη σε αυτή την περίπτωση στηρίζεται στις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των δύο συστατικών οι οποίες οδηγούν στην μείωση της ενθαλπίας ανάμιξης η οποία πρέπει να είναι αρνητική και άρα αυθόρμητη ανάμιξη είναι μόνο η εξώθερμη ( $\Delta H_m < 0$ ). Αν η ενθαλπία ανάμιξης είναι θετική ( $\Delta H_m > 0$ , ενδόθερμη) τότε ανάμιξη μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα

περισσότερα πολυμερή λοιπόν είναι μη αναμίξιμα δεδομένου ότι η ανάμιξη κατά βάση είναι ενδόθερμη διεργασία <sup>78</sup>.

Η εξίσωση Flory-Huggins δίνει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και εκφράζεται με τον τύπο:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{r_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{r_2} + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

Όπου  $\varphi_1, \varphi_2$  είναι τα κλάσματα όγκου των πολυμερών,  $r_1, r_2$ , ο βαθμός πολυμερισμού, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και  $\chi_{12}$  παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης του μίγματος και είναι καθαρός αριθμός <sup>79</sup>.

Για τα μίγματα πολυμερών μπορεί να εφαρμοστεί μετέπειτα και η θεωρία πλέγματος για την ενθαλπία της ανάμιξης στα πολυμερικά διαλύματα για να δώσει μια πρόχειρη εικόνα της αναμιξιμότητας των πολυμερών. Θεωρώντας δύο τυχαία πολυμερή στα οποία δεν παρατηρείται μεταβολή όγκου, ( $\Delta V_m = 0$ ) προκύπτει η εξίσωση Flory-Huggins για την εντροπία της ανάμιξης  $\Delta S_m$  <sup>19</sup>:

$$\Delta S_m = -R \left[ \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 \right] \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

Και για την ενθαλπία ανάμιξης:

$$\Delta H_m = RT \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

Όπως είναι γνωστό, τα άμορφα πολυμερή βρίσκονται σε αταξία και οι αλυσίδες τους είναι τυχαία περιπλεγμένες στον χώρο, με αποτέλεσμα η εντροπία να είναι υψηλή. Η υψηλή εντροπία σε συνδυασμό με τα υψηλά μοριακά βάρη των πολυμερών δίνουν  $r_1, r_2 \gg 1$ . Σε αυτή την περίπτωση για να επιτευχθεί ανάμιξη θα πρέπει η αταξία των μακρομορίων του μίγματος να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αταξία των καθαρών πολυμερών σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Επομένως, ο ενθαλπικός παράγοντας καθορίζει την ανάμιξη δύο πολυμερών χωρίς να μεταβάλλεται ιδιαίτερα η τιμή της εντροπίας <sup>19, 79</sup>.

### 5.3 Παράμετρος διαλυτότητας $\delta$

Η ενέργεια συνοχής είναι ένα ποσοτικό μέτρο των ιδιοτήτων συνοχής μιας ουσίας. Η ενέργεια συνοχής ανά μονάδα όγκου ονομάζεται πυκνότητα της ενέργειας συνοχής, η οποία σχετίζεται στενά με την εσωτερική πίεση, μια ποσότητα που εμφανίζεται στην καταστατική εξίσωση. Η τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας της ενέργειας συνοχής ονομάζεται παράμετρος διαλυτότητας  $\delta$  και χρησιμοποιείται ευρέως για την συσχέτιση των αλληλεπιδράσεων πολυμερών – διαλυτών. Διακρίνονται τρεις συνιστώσες της παραμέτρου διαλυτότητας, που αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις διασποράς, τις πολικές αλληλεπιδράσεις και τις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου.

Αυτό που καθορίζει τη διαλυτότητα ενός πολυμερούς σε έναν οποιονδήποτε διαλύτη είναι η χημική δομή του πολυμερούς. Αυτό που ισχύει γενικά είναι ότι η διαλυτότητα ευνοείται από την δομική ομοιότητα, που σημαίνει πως αν οι παράμετροι διαλυτότητας του πολυμερούς και του διαλύτη είναι ίσες η διαλυτότητα του συγκεκριμένου πολυμερούς θα ευνοηθεί.

Σημαντική επίδραση στις ιδιότητες διαλυτότητας έχει επίσης και η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκετε το πολυμερές, που σημαίνει πως τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι κατά κανόνα αδιάλυτα και διαλύονται μόνο σε θερμοκρασίες ελαφρώς χαμηλότερες από τα σημεία τήξης τους. Ισχύει γενικά πως η διαλυτότητα μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους της διαλυμένης ουσίας<sup>23</sup>.

## 6 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

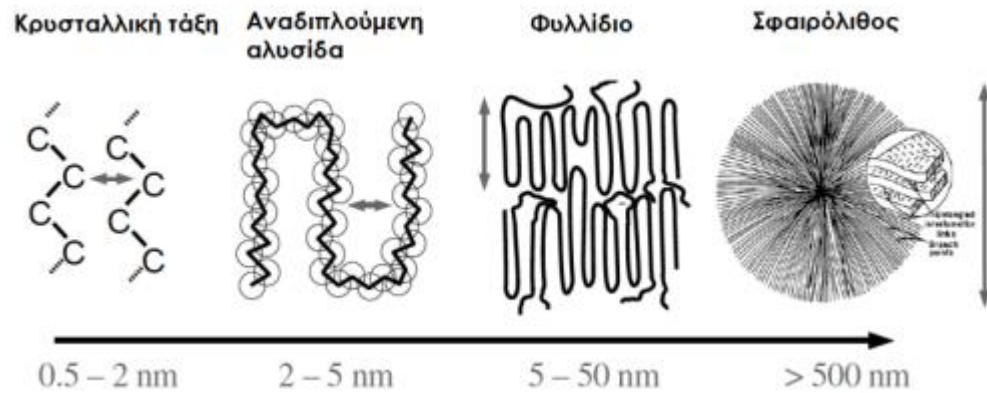
### 6.1 Γενικά για την κρυστάλλωση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα πολυμερή χωρίζονται σε άμορφα και ημικρυσταλλικά ενώ πλήρως κρυσταλλικά πολυμερή δεν υπάρχουν.

Άμορφα πολυμερή είναι εκείνα τα οποία είναι ατάκτως δομημένα στον χώρο. Τα ημικρυσταλλικά από την άλλη μεριά έχουν την μορφή αναδιπλούμενης αλυσίδας σε μικροσκοπική

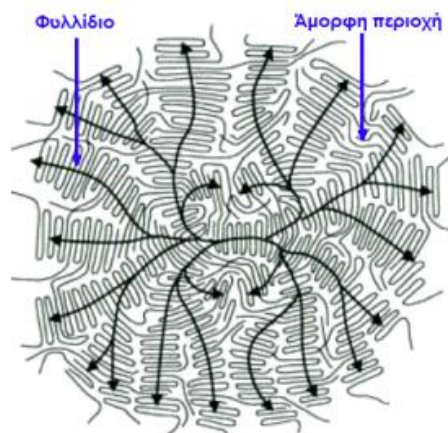


κλίμακα ενώ σε μεγαλύτερη την μορφή λαμέλλας και σφαιρολίθου. Οι λαμέλλες συναντώνται στην κλίμακα των 5-50 nm και οι σφαιρόλιθοι σε μεγαλύτερη κλίμακα των 500 nm.



**Εικόνα 6-1:** Κλίμακα Μεγέθους <sup>81</sup>

Κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα το πολυμερές αναπτύσσεται με την μορφολογία της σφαιρολιθικής ανάπτυξης. Το αρχικό στάδιο στην ανάπτυξη του κρυστάλλου είναι η ανάπτυξη φυλλιδίων ( ή κρυσταλλικές λαμέλλες) που πραγματοποιείται μακριά από το κέντρο πυρήνωσης στον τρισδιάστατο χώρο. Στο τέλος, η υπερδομή που δημιουργείται από στοιβαγμένα φυλλίδια με άμορφες περιοχές ανάμεσά τους είναι ο σφαιρόλιθος (spherulite). Το μέγεθος των σφαιρόλιθων κυμαίνεται από κάποια  $\mu\text{m}$  έως 1 cm <sup>81, 87</sup>.



**Εικόνα 6-2:** Σχηματική αναπαράσταση ενός σφαιρολίθου και των άμορφων περιοχών του.

Υπάρχουν διάφοροι πειραματικοί τρόποι προσδιορισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας των πολυμερών όπως είναι η περίθλαση ακτίνων X, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, η φασματοσκοπία NMR, η μέτρηση ενθαλπίας τήξης (DSC) και η μέτρηση ειδικού όγκου <sup>81</sup>.

Στην κρυστάλλωση πολυμερών πραγματοποιείται αλλαγή φάσης, από την ισότροπη κατάσταση τήγματος, δηλαδή την κατάσταση αταξίας και περιπλεγμένων αλυσίδων, στην ανισότροπη ημικρυσταλλική κατάσταση δηλαδή την κατάσταση πλήρους τάξης.

Ένας σημαντικός παράγοντας για να έχουμε κρυστάλλωση είναι η εφαρμογή υπέρψυξης  $\Delta T$ , η οποία ορίζεται από τον τύπο:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

Ως  $T_m$  ορίζεται η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και ως  $T_c$  η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η υπέρψυξη είναι πάντα ανάλογη του ρυθμού κρυστάλλωσης <sup>83</sup>.

Η διαδικασία της κρυστάλλωσης ξεκινά με τη διαδικασία της πυρήνωσης (nucleation) και συνεχίζει με την ανάπτυξη κρυστάλλων (crystal growth). Οι δύο αυτές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και εξαρτώνται από τον βαθμό υπέρψυξης. Ο μέσος συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης εξαρτάται και από τον ρυθμό πυρήνωσης και από την ανάπτυξη κρυστάλλων και μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC. Γενικά, η προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης παίζει σπουδαίο ρόλο στην κρυστάλλωση μιας και η διαδικασία κρυστάλλωσης ξεκινάει σε υψηλότερες θερμοκρασίες ακόμα και με τον ίδιο ρυθμό ψύξης <sup>80</sup>.

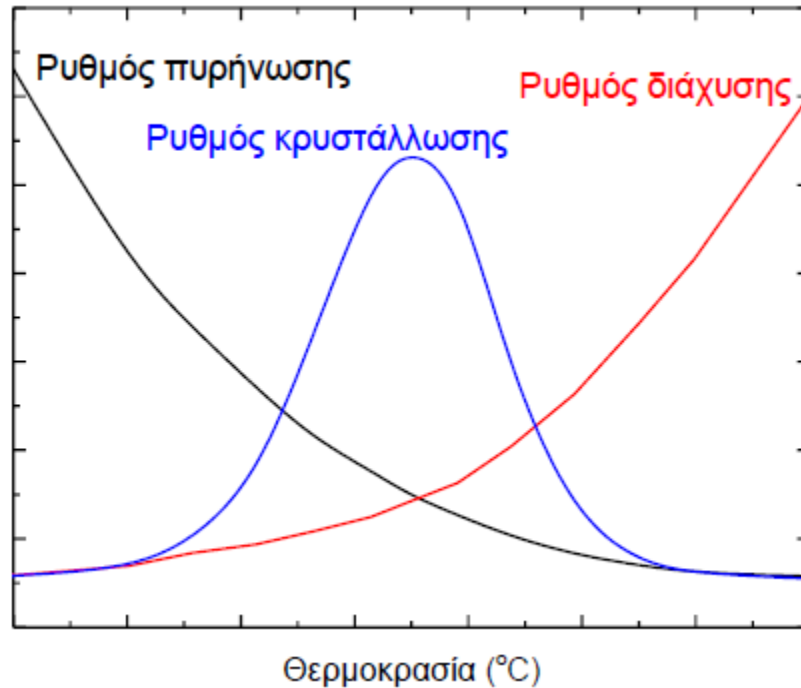
Η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_m$  και  $T_g$ , καθώς διαφορετικά πάνω από την  $T_m$  καταστρέφεται η μοριακή διάταξη του πολυμερούς ενώ κάτω από την  $T_g$  δεν υπάρχει κίνηση των μοριακών αλυσίδων. Κάτω από την  $T_g$  ωστόσο, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε βάθος κλίμακας χρόνου (από μήνες μέχρι χρόνια), δευτερογενής κρυστάλλωση <sup>84</sup>.

Θερμοδυναμικοί και κινητικοί παράγοντες παίζουν επίσης καίριο λόγο στην κρυστάλλωση ενός πολυμερούς με πιο σημαντικούς για την ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής τους τελευταίους. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή που είναι μετασταθή, είναι κινητικά σταθερές δομές που όμως δεν

βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία επειδή η κρυστάλλωσή τους δεν ολοκληρώνεται και γι' αυτό τον λόγο με την θερμοκρασία μπορούν να αναδιοργανωθούν οι αλυσίδες του πολυμερούς και να τροποποιήσουν τη δομή τους <sup>82, 84</sup>.

Ως ψυχρή κρυστάλλωση εννοείται η μετατροπή ενός άμορφου μέρους σε ημικρυσταλλικό και ως ανακρυστάλλωση κατά την θέρμανση η μετατροπή μιας κρυσταλλικής φάσης σε μια άλλη, χαμηλότερης ενέργειας και μεγαλύτερης κρυσταλλικής τελειότητας. Η μετασταθής δομή των ημικρυσταλλικών πολυμερών μπορεί να γίνει πιο σταθερή μέσω της ψυχρής κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσης κατά την θέρμανση οδηγώντας σε αύξηση της ενθαλπίας τήξης <sup>80</sup>.

Όταν αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης παρουσιάζεται πιο έντονη η υπέρψυξη, με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι θερμοδυναμικές συνθήκες κρυστάλλωσης αλλά να επηρεάζεται αρνητικά η μοριακή κινητικότητα. Γι' αυτό τον λόγο ο ρυθμός κρυστάλλωσης παρουσιάζει ένα μέγιστο σε θερμοκρασία μεταξύ των  $T_m$  και  $T_g$ , το οποίο είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος έχουμε μείωση του μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης και όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης, η κορυφή κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία <sup>80, 85</sup>.



**Εικόνα 6-3:** Ρυθμός κρυστάλλωσης, ρυθμός πυρήνωσης και ρυθμός διάχυσης <sup>81</sup>

Για τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται αργά, ιδιαίτερη σημασία έχει η διαδικασία αυτοπυρήνωσης η οποία οδηγεί σε βελτιωμένους ρυθμούς κρυστάλλωσης με αποτέλεσμα η κρυστάλλωση να λαμβάνει χώρα ακόμα και σε πολύ μικρές υπερψύξεις <sup>86</sup>.

Στα μίγματα των άμορφων και ημικρυσταλλικών πολυμερών παρατηρείται μείωση του ρυθμού κρυστάλλωσης του ημικρυσταλλικού πολυμερούς λόγω της παρουσίας του άμορφου, δηλαδή λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της άμορφης φάσης. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί και το αντίθετο, όταν δηλαδή η θερμοκρασία  $T_g$  μειώνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται και επομένως η ίδια η κρυστάλλωση γίνεται γρηγορότερη <sup>82</sup>.

## 6.2 Γενικά για την κινητική της κρυστάλλωσης

Ο όρος κινητική κρυστάλλωσης στα πολυμερή σχετίζεται με τις διεργασίες και τους ρυθμούς με τους οποίους τα πολυμερή μετατρέπονται από την άμορφη (άτακτη) κατάσταση στην κρυσταλλική (τακτοποιημένη) κατάσταση. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τα στάδια της πυρήνωσης και της ανάπτυξης κρυστάλλων.

Η πυρήνωση (nucleation) είναι το αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης όπου μικρές περιοχές στο πολυμερές αρχίζουν να διατάσσονται σε κρυσταλλική μορφή. Υπάρχουν δύο είδη πυρήνωσης: η ομογενής, όπου οι πυρήνες σχηματίζονται τυχαία σε όλο το υλικό και η ετερογενής, όπου οι πυρήνες σχηματίζονται γύρω από ακαθαρσίες, επιφάνειες ή ανωμαλίες. Μετά την αρχική πυρήνωση, οι κρύσταλλοι αρχίζουν να μεγαλώνουν και να εξαπλώνονται (ανάπτυξη κρυστάλλων). Η ταχύτητα ανάπτυξης εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η μοριακή κινητικότητα. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες σφαιρικές δομές που ονομάζονται σφαιρόλιθοι (spherulites).

Κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική της κρυστάλλωσης είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος και η μοριακή δομή. Η θερμοκρασία έχει καθοριστικό ρόλο στην κρυστάλλωση των πολυμερών μιας και για κάθε πολυμερές υπάρχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία στην οποία η πυρήνωση και η ανάπτυξη κρυστάλλων είναι ισορροπημένες. Ο χρόνος που διατίθεται για την κρυστάλλωση επηρεάζει το μέγεθος και την πληρότητα των κρυστάλλων ενώ η χημική δομή του πολυμερούς (π.χ. μοριακή μάζα και η κατανομή της) επηρεάζει την διεργασία της κινητικής της κρυστάλλωσης.

Η κινητική της κρυστάλλωσης είναι ένα κρίσιμο πεδίο μελέτης για την κατανόηση και τον έλεγχο της δομής και των ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών. Η κρυσταλλική δομή επηρεάζει τις μηχανικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες του πολυμερούς. Για παράδειγμα, τα κρυσταλλικά πολυμερή τείνουν να έχουν υψηλότερη και καλύτερη χημική αντοχή και σκληρότητα μιας και οι κρυσταλλικές περιοχές είναι πυκνότερες και ανθεκτικότερες σε μηχανικές καταπονήσεις. Αυτές οι περιοχές μπορούν να φέρουν υψηλότερα φορτία και να αντισταθούν σε παραμορφώσεις, αυξάνοντας την αντοχή και τη σκληρότητα του υλικού. Επίσης, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή έχουν συνήθως υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης και μετάβασης υάλου σε σύγκριση με τα άμορφα λόγω της σταθερότητας των κρυσταλλικών περιοχών<sup>82, 84</sup>.

Με την κατανόηση της κινητικής της κρυστάλλωσης, οι βιομηχανίες μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις διαδικασίες επεξεργασίας για να παράγουν πολυμερή με επιθυμητές ιδιότητες. Η δυνατότητα ελέγχου της κρυστάλλωσης επιτρέπει την προσαρμογή των πολυμερών

σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως στη συσκευασία, στα υλικά υψηλής αντοχής και στα βιοϊατρικά υλικά<sup>86, 87, 88</sup>.

Η διαδικασία της κρυστάλλωσης αλλά και η ταχύτητα της διαδικασίας είναι αυτές που καθορίζουν το εάν θα λάβει χώρα η κρυστάλλωση και σε ποια θερμοκρασία<sup>32</sup>. Η μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο σε ιδανικές και σταθερές εξωτερικές συνθήκες διότι είναι πιο εύκολη η θεωρητική της ανάλυση, ωστόσο, στις βιομηχανικές διεργασίες, η επεξεργασία της πρώτης ύλης και επομένως η κρυστάλλωση του πολυμερούς πραγματοποιούνται κάτω από μη ισόθερμες συνθήκες διότι οι εξωτερικές συνθήκες αλλάζουν συνεχώς. Γι' αυτό τον λόγο, είναι ιδιαίτερα σημαντική η μελέτη και κατανόηση της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών<sup>89</sup>.

### 6.3 Τρόποι κρυστάλλωσης των πολυμερών

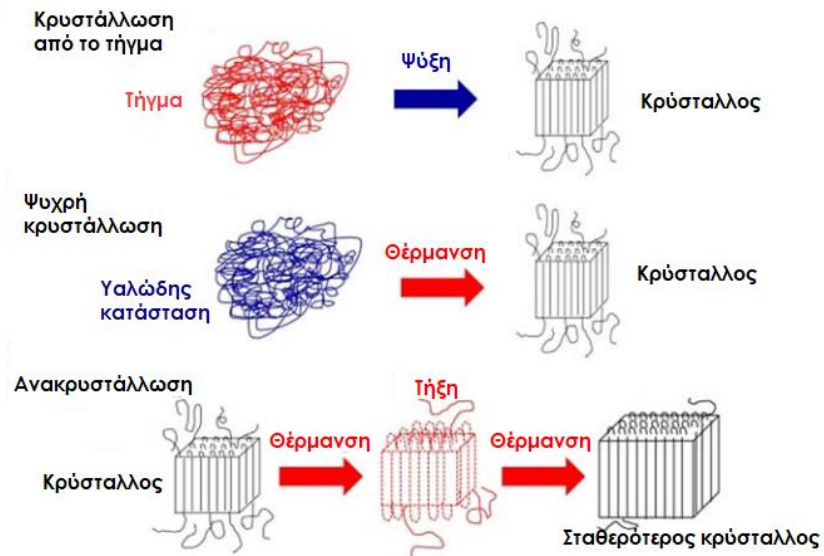
Γενικά, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή κρυσταλλώνονται μεταξύ της  $T_g$  και της  $T_m$  τους. Η κρυστάλλωση εξαρτάται από την αρχική κατάσταση που βρίσκονται τα πολυμερή πριν κρυσταλλωθούν και μπορεί να είναι είτε ισόθερμη, αν πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία ή μη ισόθερμη (δυναμική) αν πραγματοποιείται κάτω από σταθερό ρυθμό ψύξης (κρυστάλλωση τήγματος) ή θέρμανσης (ψυχρή κρυστάλλωση).

Η κρυστάλλωση από το τήγμα ή κρυστάλλωση τήγματος (**melt – crystallization**) είναι η πιο κοινή μέθοδος κρυστάλλωσης των πολυμερών και είναι μια διαδικασία που ελέγχεται από την πυρήνωση. Το πολυμερές θερμαίνεται πάνω από την θερμοκρασία τήξης του ( $T > T_m$ ) μέχρις ότου να λιώσει και έπειτα ψύχεται αργά. Κατά την ψύξη, τα μόρια του πολυμερούς αρχίζουν να οργανώνονται σε κρυσταλλικές περιοχές. Στη συνέχεια επέρχεται το στάδιο της πυρήνωσης όπου σχηματίζονται πυρήνες κρυστάλλων καθώς η θερμοκρασία πέφτει κάτω από την  $T_m$  και οι πυρήνες μεγαλώνουν καθώς το πολυμερές συνεχίζει να ψύχεται. Εφαρμόζεται στην βιομηχανία στη χύτευση με έγχυση (injection molding) και στη χύτευση με εμφύσηση (blow molding)<sup>90</sup>.

Η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση ή ψυχρή κρυστάλλωση (**cold-crystallization**) είναι η δεύτερη πιο γνωστή μέθοδος κρυστάλλωσης των πολυμερών. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη μετάβαση από την άμορφη (υαλώδη) κατάσταση στην κρυσταλλική κατάσταση μέσω θέρμανσης

δηλαδή  $T < T_g$ . Η ψυχρή κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση και δίνει υλικά εύπλαστα και με μικρότερους κρυστάλλους καθώς αναπτύσσονται πολλοί πυρήνες. Ονομάζεται ψυχρή διότι η μετάβαση από την άμορφη κατάσταση στην κρυσταλλική ξεκινά σε χαμηλές θερμοκρασίες με θέρμανση και όχι από το τήγμα όπως στην κρυστάλλωση τήγματος και αυτή είναι η σημαντική διαφορά των δύο διαδικασιών μιας και στην κρυστάλλωση από το τήγμα η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Βρίσκει κυρίως εφαρμογές στην πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης (SSP) και στην κρυστάλλωση pellet <sup>91</sup>. Για την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων σφαιρολιθικών δομών οι οποίες προσδίδουν ευθραυστότητα στα πλαστικά υλικά και άρα για τη δημιουργία μικρότερων σφαιρολίθων, χρησιμοποιείται η διαδικασία απότομης ψύξης (quenching). Αυτό επιτυγχάνεται με την παρουσία πολλών πυρήνων κρυστάλλωσης, δηλαδή με έντονη και απότομη ψύξη και επαναθέρμανση μέχρι τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης. Η ψυχρή κρυστάλλωση ημικρυσταλλικών θερμοπλαστικών συναντάται συχνά στη βιομηχανία σε υλικά που προέρχονται από τη διαδικασία της χύτευσης με έγχυση που χρειάζονται βελτίωση της ακαμψίας τους <sup>92</sup>.

Η ανακρυστάλλωση (**recrystallization/reorganization**) είναι η διαδικασία κατά την οποία ένας μετασταθής κρύσταλλος τήκεται και στη συνέχεια ακολουθεί νέα κρυστάλλωση για το σχηματισμό ενός τέλειου κρυστάλλου. Η ψυχρή κρυστάλλωση και η ανακρυστάλλωση που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση, μπορούν να μετατρέψουν τη μετασταθή δομή σε μια πιο σταθερή, και οδηγούν σε αύξηση της παρατηρούμενης ενθαλπίας τήξης. Οι διαφορές της ανακρυστάλλωσης με την ψυχρή κρυστάλλωση είναι ότι στην ψυχρή, γίνεται μετατροπή της άμορφης κατάστασης σε κρυσταλλική ενώ στην ανακρυστάλλωση γίνεται μετατροπή μιας κρυσταλλικής φάσης σε μια άλλη πιο σταθερή με μεγαλύτερη κρυσταλλική τελειότητα, χαμηλότερη ενέργεια που τήκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες <sup>14, 87, 88</sup>.



**Εικόνα 6-4:** Τύποι μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Η ανόπτηση (annealing) είναι μια θερμική διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών και άλλων υλικών, όπως τα μέταλλα και τα κεραμικά. Στα πολυμερή χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας, τη μείωση των εσωτερικών τάσεων και την αύξηση της μηχανικής αντοχής. Η διαδικασία της ανόπτησης περιλαμβάνει θέρμανση του υλικού σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και στη συνέχεια αργή ψύξη του.

Τα βασικά στάδια της ανόπτησης είναι η θέρμανση, η διατήρηση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για επαρκή χρόνο και η αργή ψύξη. Κατά την θέρμανση, το υλικό θερμαίνεται σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία, η οποία είναι συνήθως μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) και της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ). Η θερμοκρασία και η διάρκεια της θέρμανσης εξαρτώνται από το συγκεκριμένο πολυμερές και τις επιθυμητές ιδιότητες. Το υλικό διατηρείται στη συνέχεια στη θερμοκρασία ανόπτησης για αρκετό χρόνο ώστε να επιτραπεί η αναδιάταξη των μορίων. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, μπορεί να συμβεί κρυστάλλωση και χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων. Τέλος, το υλικό ψύχεται αργά, συχνά με ελεγχόμενο ρυθμό, για να αποφευχθεί η δημιουργία νέων εσωτερικών τάσεων και να σταθεροποιηθούν οι νέες δομές που σχηματίστηκαν κατά τη θέρμανση. Μετά την ανόπτηση, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή ανόπτησης (μεταξύ  $T_g$  και  $T_m$ )<sup>83, 86, 88</sup>.



Η διαδικασία της ανόπτησης έχει πολλά οφέλη. Αρχικά, αυξάνει τον βαθμό κρυσταλλικότητας των πολυμερών και βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες όπως είναι η αντοχή και η ακαμψία. Μειώνει τις εσωτερικές τάσεις και προλαμβάνει την εμφάνιση ρωγμών και άλλων μηχανικών ατελειών. Μειώνει επίσης την πιθανότητα μεταβολών στις διαστάσεις του υλικού λόγω θερμοκρασιακών αλλαγών ή μηχανικών φορτίων και τέλος, σε ορισμένα πολυμερή, μπορεί να βελτιώσει την διαφάνεια και τις οπτικές ιδιότητες.

Οι ποσότητες θερμότητας που παράγει η κρυστάλλωση μπορούν να παρακολουθηθούν με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Οι περισσότερες μελέτες της κινητικής κρυστάλλωσης πραγματοποιούνται κάτω από μη ισόθερμες συνθήκες<sup>90</sup>.

#### 6.4 Ισόθερμη Κρυστάλλωση Πολυμερών

Η ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα πολυμερές κρυσταλλώνεται ενώ διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία, η οποία βρίσκεται μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και της θερμοκρασίας τήξης  $T_m$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία, τα μόρια του πολυμερούς έχουν επαρκή κινητικότητα ώστε να αναδιαταχθούν και να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές.

Αρχικά το πολυμερές θερμαίνεται πάνω από την  $T_m$  για να λιώσει πλήρως και να εξαλειφθούν οι προηγούμενες κρυσταλλικές δομές και στη συνέχεια ψύχεται γρήγορα στην επιθυμητή ισόθερμη θερμοκρασία, η οποία είναι κάτω από την  $T_m$  αλλά πάνω από την  $T_g$ . Σε αυτή τη σταθερή θερμοκρασία, αρχίζει ο σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων (πυρήνωση). Οι πυρήνες μεγαλώνουν με την προσθήκη μορίων πολυμερούς από την άμορφη φάση, σχηματίζοντας κρυσταλλικές περιοχές. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων συνεχίζεται μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία, η οποία παρακολουθείται με χρήση τεχνικών όπως η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μετρά τη ροή θερμότητας που εισέρχεται και εξέρχεται από ένα δείγμα καθώς η θερμοκρασία αλλάζει. Όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται, η διαδικασία αυτή είναι εξώθερμη, δηλαδή εκλύεται θερμότητα. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης καταγράφει αυτή την απελευθέρωση θερμότητας, επιτρέποντας την παρακολούθηση της κρυστάλλωσης σε πραγματικό χρόνο.

Η ισόθερμη κρυστάλλωση μπορεί να επηρεαστεί από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), τον χρόνο κρυστάλλωσης, τη μοριακή δομή του πολυμερούς, την παρουσία πρόσθετων και ενισχυτικών και τη θερμική ιστορία του πολυμερούς. Υψηλές θερμοκρασίες φέρουν λιγότερα ελαττώματα και παράγουν μεγαλύτερους κρυστάλλους ενώ χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την πυρήνωση αλλά μπορεί να οδηγήσουν σε μικρότερους και πιο ατελείς κρυστάλλους <sup>83, 84</sup>.

## 6.5 Μέθοδος Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας

Η μέθοδος Hoffman – Weeks χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης ισορροπίας ( $T_m^0$ ) των πολυμερών η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης μεγάλων τέλειων κρυστάλλων του πολυμερούς. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη γραμμική σχέση μεταξύ της παρατηρούμενης θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) των πολυμερικών κρυστάλλων <sup>93, 94</sup>.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{1}{2\beta} T_c \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

Όπου  $T_m$  είναι η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης του κρυστάλλου που σχηματίζεται σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  και  $\beta$  είναι ο συντελεστής πάχυνσης, που ισούται με  $L_c/L_c^*$  και υποδεικνύει την αναλογία του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών,  $L_c$ , προς αυτό των αρχικών κρυσταλλιτών,  $L_c^*$ .

Οι τρεις υποθέσεις που βασίζεται η θεωρία Hoffman-Weeks είναι:

- Οι πλευρικές διαστάσεις πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερες από το πάχος των φυλλιδίων.
- Ο συντελεστής πάχυνσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία της ισόθερμης κρυστάλλωσης.
- Η διαδικασία πάχυνσης των φυλλιδιακών κρυστάλλων συμβαίνει σε συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης <sup>95</sup>.

## 6.6 Κινητική Ισόθερμης Κρυστάλλωσης

Η ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών αφορά την κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία - το δείγμα ψύχεται πολύ αργά από το τήγμα για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη, μέχρι μια ορισμένη θερμοκρασία  $T_c$ , και διατηρείται εκεί για ορισμένο χρονικό διάστημα. Κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση παρατηρείται έκλυση ποσού θερμότητας το οποίο καταγράφεται με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC. Η κλασματική ποσότητα του σχετικού όγκου της πολυμερικής μήτρας που κρυσταλλώθηκε περιγράφεται με τον όρο της σχετικής κρυσταλλικότητας,  $X(t)$ . Με αυτόν τον τρόπο, αν θεωρήσουμε ότι η εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι ανάλογη της εξέλιξης του ποσού θερμότητας που εκλύεται κατά την κρυστάλλωση (ενθαλπία κρυστάλλωσης), ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας  $X(t)$  δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση και μπορεί να ληφθεί από ισόθερμα πειράματα <sup>96,97</sup>:

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

Όπου  $dH_c$  η μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος  $dt$  και  $t$  ο χρόνος κρυστάλλωσης. Το ολοκλήρωμα του αριθμητή αντιπροσωπεύει τη μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης σε χρόνο  $t$ , ενώ το ολοκλήρωμα του παρονομαστή την ολική ενθαλπία κρυστάλλωσης (σε άπειρο χρόνο, δηλαδή στο τέλος της διαδικασίας κρυστάλλωσης) για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Η κινητική αυτής της διαδικασίας μπορεί να περιγραφεί με διάφορα μοντέλα και θεωρίες που λαμβάνουν υπόψη τα φαινόμενα της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων.

## 6.7 Εξίσωση Avrami

Η εξίσωση Avrami ή αλλιώς το μοντέλο Kolmogorov-Mehl-Avrami-Johnson χρησιμοποιείται ευρέως για την μοντελοποίηση της ισόθερμης και μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών. Περιγράφει σιγμοειδείς κινητικές καμπύλες <sup>98</sup> και υποθέτει σταθερό ρυθμό πυρήνωσης και

σταθερή γραμμική ανάπτυξη <sup>92</sup>. Η εξίσωση Avrami δίνει τη χρονική εξέλιξη του βαθμού κρυστάλλωσης  $X(t)$  σε σταθερή θερμοκρασία και έχει τη μορφή <sup>97</sup>:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \text{ (Εξίσωση 14)}$$

Όπου  $X(t)$  είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης σε χρόνο  $t$ ,  $k$  είναι η κινητική σταθερά, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το πολυμερές,  $t$  ο χρόνος και  $n$  είναι η τάξη της αντίδρασης Avrami, η οποία σχετίζεται με τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης και εξαρτάται από τον ρυθμό πυρήνωσης και την ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Ο εκθέτης Avrami,  $n$ , περιγράφει την κινητική της κρυστάλλωσης των πολυμερών και εξαρτάται από την πυρήνωση και την μορφολογία της ανάπτυξης του κρυστάλλου. Ο εκθέτης  $n$  εκφράζεται ως το άθροισμα δύο παραμέτρων, του βαθμού ανάπτυξης  $d$  και του βαθμού πυρήνωσης  $h$ , δηλαδή  $n = d + h$ . Το  $n$  καθορίζεται από τις διαστάσεις των κρυσταλλικών περιοχών και οι τιμές του πρέπει να είναι ιδανικά ακέραιες ( $n=1$  αντιστοιχεί σε ραβδοειδή ανάπτυξη,  $n=2$  αντιστοιχεί σε δισκοειδή ανάπτυξη,  $n=3$  αντιστοιχεί σε σφαιρολιθική ανάπτυξη) ενώ το  $h$  όπως προαναφέρθηκε αντιπροσωπεύει τον μηχανισμό πυρήνωσης ( $h=0$  για στιγμιαία αθερμική ετερογενή πυρήνωση με σταθερό αριθμό πυρήνων από την αρχή, ενώ  $h=1$  για συνεχή ή σποραδική θερμική πυρήνωση, με σταθερό ρυθμό και θερμοδυναμικό φράγμα πυρήνωσης). Κάτω από μη ισόθερμες συνθήκες, λόγω της ισχυρής εξάρτησης των ρυθμών πυρήνωσης και ανάπτυξης από τη θερμοκρασία, η κινητική περιπλέκεται σημαντικά <sup>99</sup>.

Η σταθερά  $k$  είναι η κινητική σταθερά της κρυστάλλωσης. Αυτή η σταθερά παίζει σημαντικό ρόλο στην περιγραφή του ρυθμού κρυστάλλωσης και εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η φύση του πολυμερούς, η πυρήνωση και η ανάπτυξη κρυστάλλου. Το  $k$  αντιπροσωπεύει τη συνολική σταθερά ταχύτητας και την εξάρτηση του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία, ενώ συχνά παραμετροποιείται με βάση την εξίσωση Arrhenius <sup>98</sup>. Επειδή οι μονάδες του  $k$  (αντίστροφο του χρόνου) <sup>100</sup> είναι συνάρτηση του  $n$ , η εξίσωση μπορεί να γραφτεί με  $K$  αντί για  $k$ , όπου  $k=K^n$ .

$$X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \text{ (Εξίσωση 15)}$$

Η εξίσωση Avrami, στην απλή της μορφή, περιγράφει την ανεμπόδιστη σφαιρική ανάπτυξη κρυστάλλων. Παρ' όλα αυτά, το δείγμα δεν επιτυγχάνει πλήρη κρυστάλλωση, όπως απαιτεί το μοντέλο. Για να συνεχιστεί η ανάλυση, γίνεται η υπόθεση ότι επιτυγχάνεται πλήρης κρυστάλλωση. Το μοντέλο Avrami αρχικά σχεδιάστηκε με βάση τον μετασχηματισμό φάσης των μετάλλων, που καθοδηγείται από την πυρήνωση. Αντίθετα με τα μέταλλα, τα πολυμερή κρυσταλλώνονται μέσω αναδίπλωσης αλυσίδας και σχηματίζουν φυλλιδιακούς κρυστάλλους, κάτι που δεν λαμβάνει υπόψη το μοντέλο Avrami. Επιπλέον, το μοντέλο Avrami υποθέτει ότι η κρυστάλλωση προχωρά μέσω ενός μηχανισμού ενός σταδίου και ότι δεν συμβαίνει δευτερογενής κρυστάλλωση <sup>101, 102</sup>.

Ο υπολογισμός των  $n$ ,  $k$  και  $K$  γίνεται με χρήση της διπλής λογαριθμικής μορφής της παραπάνω εξίσωσης <sup>104</sup>:

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = \log k + n \log t \quad (\text{Εξίσωση 16})$$

Η κλίση της γραφικής παράστασης του  $\log\{-\ln[1 - X(t)]\}$  ως προς  $\log t$  είναι ίση με τον εκθέτη  $n$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή με το  $\log k$ . Για τη γραμμική προσαρμογή της Εξίσωσης 16 χρησιμοποιούνται μόνο τα πρώτα γραμμικά μέρη της καμπύλης, γιατί η εξίσωση Avrami ισχύει συνήθως μέχρι να ολοκληρωθεί η πρωτογενής κρυστάλλωση <sup>105</sup>.

Αφού υπολογιστούν με αυτόν τον τρόπο οι τιμές των  $n$ ,  $k$  (κλίση και τεταγμένη της εξίσωσης) μπορεί να υπολογιστεί η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης  $t_{1/2}$  σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 17})$$

Ως  $t_{1/2}$  ορίζεται ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται το 50% της σχετικής κρυσταλλικότητας σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και μπορεί να προσδιοριστεί από την εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυστάλλωσης με την πάροδο του χρόνου κρυστάλλωσης. Αποτελεί ένα σχετικό μέτρο του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης. Συνήθως, οι ρυθμοί κρυστάλλωσης μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης <sup>105, 107, 108</sup>. Το αντίστροφο της ημιπεριόδου,  $1/t_{1/2}$ , δίνει τον ρυθμό κρυστάλλωσης (ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρολίθων), δηλαδή ισχύει ότι:

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \text{ (Εξίσωση 18)}$$

Συνεπώς, ο ρυθμός αυτός μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως και η κινητική σταθερά της εξίσωσης Avrami,  $k$ . Η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης <sup>108</sup>.

## 6.8 Θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen - Hoffman

Η θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen-Hoffman περιγράφει τον μηχανισμό με τον οποίο τα ημικρυσταλλικά πολυμερή αναπτύσσονται και κρυσταλλώνονται. Η θεωρία αυτή πήρε το όνομά της και αναπτύχθηκε από τους Lauritzen και Hoffman και εξηγεί την διαδικασία με την οποία οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται σχηματίζοντας πολυμερικά φυλλίδια μέσω της δευτερογενούς πυρήνωσης. Η θεωρία υποθέτει ότι ένας ήδη υπάρχων κρύσταλλος με μια καθορισμένη και ατομικά λεία κρυσταλλογραφική επιφάνεια παρέχει ένα μέτωπο ανάπτυξης κρυστάλλων. Τα μόρια της αλυσίδας εναποτίθενται στο επίπεδο ανάπτυξης και αρχίζουν να κρυσταλλώνονται στο πλέγμα, ένα στέλεχος κάθε φορά, για να σχηματίσουν ελάσματα (λαμέλλες). Ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλου που είναι κάθετος στο μέτωπο ανάπτυξης είναι γραμμικός σε σταθερή θερμοκρασία  $T_c$ . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης επηρεάζει τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων.

Για την εξήγηση και περιγραφή της διαδικασίας πυρήνωσης, αυτό το κινητικό μοντέλο φέρει τέσσερις παραμέτρους <sup>105, 108, 109</sup>:

1. Τον αριθμό επιφανειακής πυρήνωσης ( $i$ )
2. Τον ρυθμό ανάπτυξης ( $g$ ) παράλληλα προς το επίπεδο ανάπτυξης, που καλύπτει το μέτωπο ανάπτυξης μετά την επιφανειακή πυρήνωση και ονομάζεται ρυθμός πλευρικής κάλυψης,
3. Το πλάτος του μετώπου ανάπτυξης ( $L$ ) που καλύπτει η πυρήνωση και η ανάπτυξη, και
4. Τον ρυθμό ανάπτυξης,  $G$  σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο ανάπτυξης.

Η εξίσωση που αναπτύχθηκε από τους Lauritzen και Hoffman για να περιγράψει τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad (\text{Εξίσωση 19})$$

Όπου  $G$  ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων,  $G_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας που αντιπροσωπεύει τη σταθερά ρυθμού ανάπτυξης που περιλαμβάνει όλους τους όρους που δεν είναι ευαίσθητοι στη θερμοκρασία,  $U^*$  η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των μορίων,  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $T_\infty$  η θερμοκρασία αναφοράς,  $K_g$  η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια επιφάνειας και την αναδίπλωση των αλυσίδων και  $\Delta T$  η υπέρψυξη (διαφορά μεταξύ του σημείου τήξης και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης).

Η θεωρία της δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen-Hoffman περιγράφει τρία καθεστώτα (regimes) κρυστάλλωσης, τα οποία εξαρτώνται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και την ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτά τα καθεστώτα περιλαμβάνουν διαφορετικούς μηχανισμούς και ρυθμούς ανάπτυξης των κρυστάλλων <sup>107, 109</sup>:

- **Καθεστώς I (Regime I):** Παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Η επιφανειακή πυρήνωση είναι ο καθοριστικός παράγοντας για τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων ωστόσο, η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι περιορισμένη από την επιφανειακή ενέργεια και τις διεργασίες διάχυσης των μορίων του πολυμερούς. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων αυξάνεται ραγδαία.
- **Καθεστώς II (Regime II):** Παρατηρείται σε μεσαίες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Ο παράλληλος προς το επίπεδο ανάπτυξης ρυθμός ανάπτυξης,  $g$  γίνεται πιο σημαντικός από τον ρυθμό επιφανειακής πυρήνωσης ωστόσο, η επιφανειακή πυρήνωση εξακολουθεί να παίζει σημαντικό ρόλο, αλλά η ανάπτυξη των κρυστάλλων δεν είναι τόσο περιορισμένη από την επιφανειακή ενέργεια όσο στο καθεστώς I. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, αλλά με χαμηλότερο ρυθμό σε σύγκριση με το καθεστώς I.

- Καθεστώς III (Regime III): Παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Ο κάθετος προς το επίπεδο ανάπτυξης ρυθμός ανάπτυξης (G) είναι ο καθοριστικός παράγοντας για τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η επιφανειακή πυρήνωση παίζει δευτερεύοντα ρόλο, καθώς η ανάπτυξη των κρυστάλλων περιορίζεται κυρίως από τη διάχυση των μορίων του πολυμερούς. Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων αυξάνεται πολύ αργά με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης<sup>111, 129</sup>.

## 6.9 Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση και κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερών

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών αναφέρεται στη διαδικασία κρυστάλλωσης που συμβαίνει υπό συνθήκες όπου η θερμοκρασία του συστήματος μεταβάλλεται με το χρόνο, αντί να παραμένει σταθερή όπως στην ισόθερμη κρυστάλλωση. Αυτή η διαδικασία είναι κοινή στις πραγματικές βιομηχανικές συνθήκες επεξεργασίας, όπως η χύτευση με έγχυση και η εξώθηση. Η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης περιγράφεται συνήθως από τη μεταβολή του βαθμού κρυστάλλωσης με το χρόνο, λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή μεταβολή της θερμοκρασίας.

Για την περιγραφή της εξέλιξης του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση χρησιμοποιούνται η τροποποιημένη εξίσωση Avrami και η συνδυασμένη μέθοδος Avrami – Ozawa. Άλλες μέθοδοι πέραν των κινητικών μοντέλων Avrami και Ozawa που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση των δεδομένων της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης τήγματος είναι τα κινητικά μοντέλα Tobin και Ziabicki. Για την περιγραφή της δυναμικής διαδικασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης χρησιμοποιείται το αποτελεσματικό ενεργειακό φράγμα (effective energy barrier) που συνήθως μελετάται από κάποια μέθοδο ισομετατροπής (Friedman, Flynn – Wall – Ozawa)<sup>97, 105</sup>.

Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας σε αντίθεση με την ισόθερμη κρυστάλλωση όπου η ενέργεια είναι συνάρτηση του χρόνου. Από πειράματα δυναμικής κρυστάλλωσης μπορούν να ληφθούν δεδομένα για τις εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $dH_c/dT$ , για κάθε ρυθμό ψύξης. Η θερμότητα



κρυστάλλωσης που λαμβάνεται με την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την εξώθερμη κορυφή, μπορεί να μετατραπεί στον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας  $X(T)$  σύμφωνα με την εξίσωση<sup>104, 129</sup>:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \quad (\text{Εξίσωση 20})$$

Όπου  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία κρυστάλλωσης και  $T_c$ ,  $T_\infty$  οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε χρόνο  $t$  και σε άπειρο χρόνο - δηλαδή μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας κρυστάλλωσης αντίστοιχα. Η  $\Delta H_T$  αντιπροσωπεύει την ενθαλπία κρυστάλλωσης που εκλύεται μέχρι χρόνο  $t$ , ενώ η  $\Delta H_0$  είναι η συνολική θερμότητα που εκλύεται.

Τα διαγράμματα του  $X(T)$  συναρτήσει της θερμοκρασίας έχουν το τυπικό σιγμοειδές σχήμα, το οποίο δείχνει πώς η πυρήνωση και η διαδικασία ανάπτυξης κρυστάλλου επηρεάζονται έντονα από τον ρυθμό ψύξης. Οι καμπύλες κρυστάλλωσης από την ύαλο μετατοπίζονται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με εφαρμογή ταχύτερων ρυθμών θέρμανσης, ενώ οι καμπύλες κρυστάλλωσης τήγματος με ταχύτερους ρυθμούς ψύξης μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες<sup>98</sup>.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_c$ , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης,  $t$ , με τη γνωστή σχέση για διεργασίες μη ισόθερμης κρυστάλλωσης που ισχύει αυστηρά όταν το δείγμα έχει την ίδια θερμική ιστορία όπως σχεδιάστηκε από τον κλίβανο DSC<sup>104, 111</sup>:

$$t = \frac{T_0 - T_c}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 21})$$

Όπου  $\alpha$  ο σταθερός ρυθμός ψύξης.

Η κρυστάλλωση των πολυμερών απελευθερώνει ένα σημαντικό ποσό θερμότητας, γεγονός που καθιστά το DSC μια προτιμώμενη μέθοδο για τη μέτρηση της συνολικής κινητικής της κρυστάλλωσης. Η κινητική αρκετά συχνά παραμετροποιείται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Avrami<sup>101, 129</sup>.

## 6.10 Μοντέλο Avrami για την κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Σύμφωνα με τη θεωρία Avrami όπως αυτή τροποποιήθηκε από τον Jeziorny, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 22 <sup>104</sup>:

$$X(t) = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (\text{Εξίσωση 22})$$

Όπου  $Z_t$  η σταθερά ρυθμού ανάπτυξης (κρυστάλλωσης), που σχετίζεται τόσο με τις παραμέτρους ρυθμού ανάπτυξης όσο και πυρήνωσης και  $n$  ο εκθέτης Avrami που σχετίζεται με τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης. Οι τιμές του εκθέτη Avrami  $n$  μπορούν να μειωθούν σημαντικά λόγω του συνωστισμού και της πρόσκρουσης των σφαιρολίθων στα τελευταία στάδια κρυστάλλωσης <sup>129</sup>. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί και στη σύνθετη μορφή Avrami, όπου χρησιμοποιείται η σταθερά  $K_A$  αντί της  $Z_t$  (όπου  $Z_t = K_A n$ ):

$$X(t) = 1 - \exp[-(K_A t)^n] \quad (\text{Εξίσωση 23})$$

Με διπλή λογαρίθμηση της Εξίσωσης 23 παίρνουμε:

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = \log Z_t + n \log t \quad (\text{Εξίσωση 24})$$

Επειδή ο ρυθμός της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης, για να ενσωματώσει τη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, ο Jeziorny <sup>128</sup> πρότεινε τη διόρθωση της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης,  $Z_t$ , μέσω της διαίρεσης με τον ρυθμό ψύξης  $\alpha$ , για να ληφθεί η αντίστοιχη σταθερά ρυθμού για σταθερό ρυθμό ψύξης,  $Z_c$  <sup>104</sup>:

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\alpha} \quad (\text{Εξίσωση 25})$$

Σύμφωνα με τον Vyazovkin, η Εξίσωση 25 παραβιάζει τη βασική αρχή της εξίσωσης φυσικών μεγεθών, που ορίζει ότι οι ίσες ποσότητες πρέπει να έχουν τις ίδιες μονάδες. Το αριστερό μέλος της εξίσωσης είναι αδιάστατο (όπως κάθε λογάριθμος), ενώ το δεξί μέλος έχει μονάδες s/K. Επιπλέον, αυτός ο μετασχηματισμός δεν εξαλείφει την επίδραση της μεταβλητής θερμοκρασίας, δηλαδή το  $\log Z_c$  παραμένει εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία <sup>103</sup>.

Η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο <sup>113</sup>:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 26})$$

Η εξίσωση Avrami αν και χρησιμοποιείται πιο συχνά στην περιγραφή της ισόθερμης κρυστάλλωσης, μπορεί να εφαρμοστεί και για να περιγράψει τη συμπεριφορά ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα του μοντέλου Avrami είναι πως είναι κατάλληλο για την περιγραφή των πρώιμων μόνο σταδίων της κρυστάλλωσης. Οι επιπλοκές προκύπτουν από τις επιπτώσεις της πρόσκρουσης μεταξύ των περιοχών ανάπτυξης (growth site impingement) και της διαδικασίας δευτερογενούς κρυστάλλωσης, φαινόμενα τα οποία αγνοήθηκαν για λόγους απλότητας. Μια θεωρία για την κινητική μετασχηματισμού φάσης με πρόσκρουση της θέσης ανάπτυξης προτάθηκε από τον Tobin <sup>111, 129</sup>.

### 6.11 Μοντέλο Ozawa για την κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Η εξίσωση Ozawa επεκτείνει την εξίσωση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση, λαμβάνοντας υπόψη τον ρυθμό ψύξης και υποθέτει πως το δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό από την κατάσταση τήγματος.

$$X(T) = 1 - \exp\left[-\frac{K^*(T)}{\alpha^m}\right] \quad (\text{Εξίσωση 27})$$

όπου  $X(t)$  είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης σε χρόνο  $t$ ,  $K^*(T)$  είναι η συνάρτηση ψύξης ή κινητική σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης, που σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει πόσο γρήγορα προχωρά η κρυστάλλωση,  $\alpha$  είναι ο ρυθμός ψύξης, και  $m$  ο εκθέτης Ozawa που εξαρτάται από τον μηχανισμό κρυστάλλωσης. Για κρυστάλλωση τήγματος, η  $K^*(T)$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας και για κρυστάλλωση από ύαλο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας <sup>108, 109</sup>.

Και με διπλή λογαρίθμηση:

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - m \log \alpha \quad (\text{Εξίσωση 28})$$

Τα διαγράμματα Ozawa εμφανίζουν μη γραμμικότητα που εμποδίζει τον προσδιορισμό του εκθέτη  $m$ . Η απόκλιση αυτή από τη γραμμικότητα οφείλεται στην έντονη δευτερογενή κρυστάλλωση, όπως και στην περίπτωση της εξίσωσης Avrami, όπου οι εξισώσεις αυτές δεν

εφαρμόζονται <sup>77</sup>. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της μεθόδου Ozawa είναι η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη με εκείνα που λαμβάνονται με χρήση της εξίσωσης Avrami υπό ισόθερμες συνθήκες <sup>105, 113</sup>.

## 6.12 Συνδυασμένη μέθοδος Avrami – Ozawa (μοντέλο Mo)

Η συνδυασμένη μέθοδος Avrami-Ozawa, γνωστή και ως μοντέλο Mo, είναι μια προσαρμογή της ισόθερμης εξίσωσης Avrami και της μη ισόθερμης εξίσωσης Ozawa για την περιγραφή της κινητικής της κρυστάλλωσης σε πολυμερή υπό μη ισόθερμες συνθήκες. Το μοντέλο αυτό προσφέρει μια ευέλικτη και ακριβή μέθοδο για τη μελέτη της κρυστάλλωσης, συνδυάζοντας στοιχεία από την θερμοδυναμική και την κινητική των πολυμερών <sup>103, 112</sup>.

Το μοντέλο Mo συνδυάζει τις εξισώσεις των Avrami και Ozawa και χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης με τη μορφή:

$$\ln Z_t + n \ln t = \ln K^*(T) - m \ln a \quad (\text{Εξίσωση 29})$$

Όπου  $Z_t$  η τροποποιημένη σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης,  $n$  ο εκθέτης Avrami,  $m$  ο εκθέτης Ozawa,  $K^*(T)$  η συνάρτηση ψύξης,  $a$  ο ρυθμός ψύξης (ή θέρμανσης),  $t$  ο χρόνος κρυστάλλωσης και  $T$  η θερμοκρασία.

Αναδιατάσσοντας την παραπάνω εξίσωση για μια δεδομένη κρυσταλλικότητα και επιλύοντας ως προς  $\ln a$ , προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln a = \ln F(T) - b \ln t \quad (\text{Εξίσωση 30})$$

Όπου η  $F(T) = \left[ \frac{K^*(T)}{Z_t} \right]^{\frac{1}{m}}$ , η τιμή του ρυθμού ψύξης στη μονάδα του χρόνου κρυστάλλωσης όπου το σύστημα έχει έναν ορισμένο βαθμό κρυσταλλικότητας  $X$ , που αναφέρεται στον ρυθμό που απαιτείται για την επίτευξη ενός καθορισμένου  $X$  σε έναν δεδομένο χρόνο και  $b$  ο λόγος του εκθέτη Avrami προς τον εκθέτη Ozawa ( $b = n/m$ ) που θεωρητικά πρέπει να λαμβάνει την τιμή 1 <sup>77</sup>. Με βάση την παραπάνω εξίσωση και για έναν δεδομένο βαθμό κρυσταλλικότητας, η γραφική παράσταση του  $\ln a$  έναντι του  $\ln t$  θα δώσει μια ευθεία γραμμή με τομή με τον άξονα των  $y$  ίση με  $\ln F(T)$  και κλίση ίση με  $-b$ . Μια υψηλότερη τιμή  $F(T)$  υποδεικνύει έναν αργό ρυθμό

κρυστάλλωσης, δηλαδή ότι απαιτείται μεγαλύτερος ρυθμός ψύξης για να επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος βαθμός κρυσταλλικότητας  $X(T)$  στη μονάδα του χρόνου <sup>113</sup>.

### 6.13 Υπολογισμός ενεργειακού φράγματος μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση των πολυμερών είναι μια σύνθετη διαδικασία που δεν μπορεί πάντα να περιγραφεί πλήρως από τα μοντέλα Avrami και Ozawa, τα οποία συχνά υποθέτουν ισόθερμες συνθήκες και απλές κινητικές συμπεριφορές. Για την αντιμετώπιση αυτής της πολυπλοκότητας, χρησιμοποιούνται πιο προηγμένες προσεγγίσεις όπως η μέθοδος Kissinger και η κινητική ανάλυση με μεθόδους ισομετατροπής, όπως η μέθοδος Friedman.

### 6.14 Μέθοδος Kissinger

Η μέθοδος Kissinger προσδιορίζει την ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E$  για την μεταφορά τμημάτων του πολυμερούς στην αναπτυσσόμενη κρυσταλλική επιφάνεια. Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλή, υποδηλώνεται ότι η κρυστάλλωση είναι ταχύτερη λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας πυρήνων κρυστάλλωσης στο δείγμα <sup>112, 114</sup>. Η εξίσωση που περιγράφει τη μέθοδο Kissinger είναι:

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T_p^2} \right) = \text{Const} - \frac{\Delta E}{RT_p} \quad (\text{Εξίσωση 31})$$

Όπου  $\alpha$  ο ρυθμός ψύξης και  $T_p$  η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης.

### 6.15 Μέθοδοι ισομετατροπής – Μέθοδος Friedman και Flynn-Wall-Ozawa

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κινητική ανάλυση της κρυστάλλωσης των πολυμερών είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση των θερμικών και μορφολογικών ιδιοτήτων τους. Οι μέθοδοι ισομετατροπής, όπως η μέθοδος Friedman και η μέθοδος Flynn-Wall-Ozawa, προσφέρουν μια προσέγγιση για την ανάλυση της κινητικής της κρυστάλλωσης χωρίς να απαιτείται υπόθεση ενός συγκεκριμένου μηχανισμού. Αυτές οι μέθοδοι είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την ανάλυση δεδομένων με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) που αποκτώνται υπό μη ισόθερμες συνθήκες. Η κινητική ανάλυση με χρήση μεθόδων ισομετατροπής

περιλαμβάνει την αξιολόγηση της εξάρτησης της αποτελεσματικής ενέργειας ενεργοποίησης από τη μετατροπή ή τη θερμοκρασία και τη χρήση αυτής της εξάρτησης για την πραγματοποίηση κινητικών προβλέψεων και για τη διερεύνηση των μηχανισμών των προκαλούμενων διεργασιών στα πολυμερή, όπως η υαλώδης μετάβαση και η κρυστάλλωση από ύαλο και τήγμα <sup>115, 116, 118</sup>.

Η μέθοδος **Friedman** είναι από τις πιο γνωστές μεθόδους ισομετατροπής και περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$\ln \left( \frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = \text{Const} - \frac{\Delta E_X}{RT_{X,i}} \quad (\text{Εξίσωση 32})$$

Ισχύει ότι  $\text{Const} = \ln A + \ln[f(X)]$ , καθώς για έναν συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής  $X$  η  $f(X)$  είναι σταθερή, όπως και το  $\ln A$ , αφού το  $A$  είναι η σταθερά του Arrhenius.

Ως  $dX/dt$  ορίζεται ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου για μια δεδομένη μετατροπή  $X$  (σχετική κρυσταλλικότητα),  $\Delta E_X$  είναι το ενεργειακό φράγμα για μια δεδομένη μετατροπή  $X$ ,  $T_{X,i}$  είναι το σύνολο θερμοκρασιών που σχετίζονται με μια δεδομένη μετατροπή  $X$  σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης/θέρμανσης  $\alpha_i$  με τον δείκτη  $i$  να αναφέρεται στον εκάστοτε ρυθμό ψύξης/θέρμανσης που χρησιμοποιείται <sup>115</sup>.

Στη μέθοδο Friedman, η συνάρτηση  $X(t)$ , που λαμβάνεται από την ολοκλήρωση των πειραματικά μετρούμενων εξώθερμων κρυστάλλωσης για κάθε ρυθμό θέρμανσης/ψύξης, διαφορίζεται αρχικά ως προς τον χρόνο για να ληφθεί η στιγμιαία ταχύτητα κρυστάλλωσης,  $dX/dt$ . Οι τιμές  $dX/dt$  για ένα συγκεκριμένο  $X$  για διάφορους ρυθμούς ψύξης σχετίζονται με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_X$ . Επιλέγονται κατάλληλοι βαθμοί κρυσταλλικότητας (από 5 έως 95%) και λαμβάνονται οι τιμές του  $dX/dt$  για ένα συγκεκριμένο  $X$  και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε αυτό το  $X$ , δηλαδή οι  $T_X$ . Στη συνέχεια, κάνοντας τη γραφική παράσταση του  $\ln \left( \frac{dX}{dt} \right)_{X,i}$ , που έχει ληφθεί σε διάφορους ρυθμούς ψύξης/θέρμανσης, ως προς το  $1/T_X$ , πρέπει να ληφθεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $-\Delta E_X/R$  <sup>18</sup>.

## 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### 7.1 Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων

Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων του PPF με άλλους πολυεστέρες. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν με συνδιάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων των πολυμερών σε κοινό διαλύτη σε συγκέντρωση 4% w/v, δηλαδή κάθε φορά χρησιμοποιήθηκαν 1 g μίγματος πολυεστέρων (συνολική μάζα των δύο πολυεστέρων), 5 mL  $\text{CF}_3\text{COOH}$  και 20 mL  $\text{CHCl}_3$  για την παρασκευή κάθε μίγματος. Ο κοινός διαλύτης ήταν μίγμα τριφθοροξικού οξέος ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) και χλωροφορμίου ( $\text{CHCl}_3$ ) σε αναλογία 1/4 v/v. Μετά τη συνδιάλυση ακολούθησε καταβύθιση με προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας μη διαλύτη, ψυχρής μεθανόλης (MeOH) και τελικά διήθηση για παραλαβή του ιζήματος, το οποίο ήταν το στερεό μίγμα των πολυμερών. Τα στερεά αφέθηκαν για ξήρανση επί 10 ημέρες σε απαγωγό και τέλος έγινε ξήρανσή τους σε πυριαντήριο στους  $80^\circ\text{C}$  για 6 h πριν το χαρακτηρισμό τους. Ακόμα, δείγματα μάζας 1 g από κάθε καθαρό πολυεστέρα διαλύθηκαν στο ίδιο σύστημα διαλυτών κι έγινε καταβύθιση με μεθανόλη.

Η ανάμιξη σε διάλυμα επελέγη για την παρασκευή των μιγμάτων προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αντιδράσεις μετεστεροποίησης ή διάσπασης που λαμβάνουν χώρα σε αυξημένες θερμοκρασίες κατά την ανάμιξη τήγματος.

### 7.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η θερμική ανάλυση αποτελείται από ένα σύνολο διαφορετικών τεχνικών, σε κάθε μία από τις οποίες παρακολουθείται μία ιδιότητα του προς μελέτη δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο, ενώ η θερμοκρασία του μεταβάλλεται προγραμματισμένα (με μία ορισμένη ταχύτητα) κάτω από ορισμένη ατμόσφαιρα. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί τη δημοφιλέστερη μέθοδο θερμικής ανάλυσης.

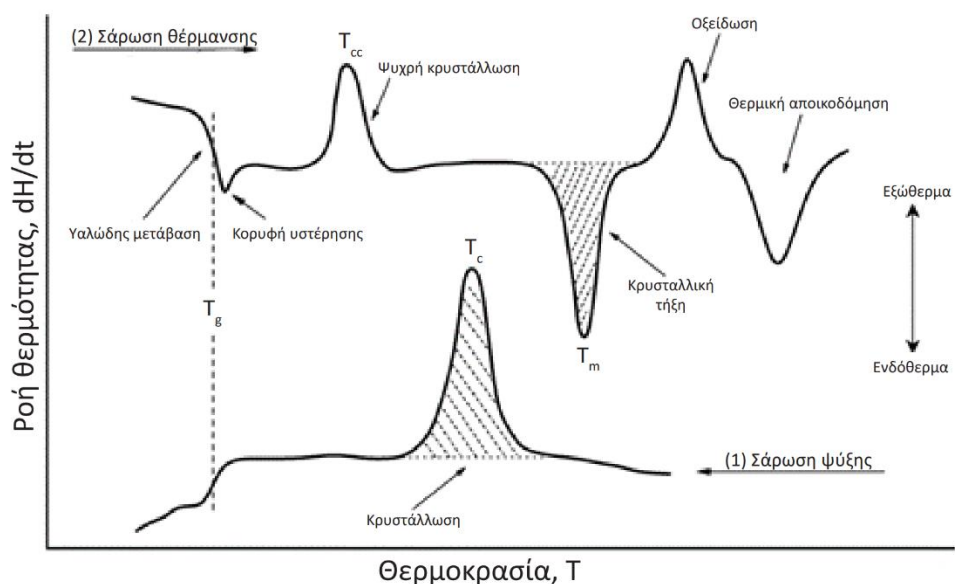
Η DSC στηρίζεται στην καταγραφή της διαφοράς ροής θερμότητας ( $dH/dt$  σε mW) που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του μετρούμενου δείγματος (σφραγισμένο καψίδιο αλουμινίου) ίση με τη θερμοκρασία του αδρανούς υλικού αναφοράς (άδειο καψίδιο αλουμινίου), συναρτήσει της θερμοκρασίας (ή του χρόνου). Τόσο το δείγμα όσο και το υλικό αναφοράς

υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα και θερμαίνονται ή ψύχονται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου. Το τελικό σήμα DSC, μετά από κανονικοποίηση με τη μάζα του δείγματος, είναι η ροή θερμότητας  $dH/dt$  (σε W/g), που αποτελεί γινόμενο της ειδικής θερμότητας υπό σταθερή πίεση,  $C_p = dH/dT$  (σε J/(g K)) και του ρυθμού σάρωσης  $dT/dt$  (σε K/s). Η  $C_p$  ορίζεται ως η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας μιας μονάδας μάζας του υλικού κατά 1K υπό σταθερή πίεση.

Παρατηρώντας τη διαφορά στη ροή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, το θερμιδόμετρο DSC μετρά την ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια ενδόθερμων ή εξώθερμων αντίστοιχα θερμικών μεταβολών που υφίσταται το δείγμα. Κατά σύμβαση, οι ενδόθερμες κορυφές απεικονίζονται προς τα πάνω. Η λανθάνουσα θερμότητα μιας μετάβασης φάσης πρώτης τάξης (π.χ. τήξη, κρυστάλλωση) προσδιορίζεται με ολοκλήρωση τη καμπύλης που αντιστοιχεί στη μετάβαση, προκύπτει δηλαδή από το εμβαδόν της καμπύλης με επιλογή κατάλληλης γραμμής βάσης (baseline). Η υαλώδης μετάβαση ανιχνεύεται σαν ένα βήμα (step) της γραμμής βάσης του θερμογράμματος. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση,  $\Delta C_p$ , η οποία αποτελεί μέτρο της ποσότητας του πολυμερούς που μετέχει στη μετάβαση, δηλαδή του άμορφου μέρους του πολυμερούς.

Κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς μπορεί με χρήση DSC να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση (ενδόθερμη διαδικασία, από την υαλώδη κατάσταση στην ιξωδοελαστική), η ψυχρή κρυστάλλωση (εξώθερμη) και η τήξη (ενδόθερμη). Κατά την ψύξη μπορεί να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση (ενδόθερμη διαδικασία, από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση) και η κρυστάλλωση (εξώθερμη διαδικασία).





**Εικόνα 7-1:** Τύποι διεργασιών που μπορούν να ανιχνευθούν με χρήση DSC.

Οι δύο τύποι DSC είναι το DSC ροής θερμότητας (heat flux DSC), όπου το δείγμα και το υλικό αναφοράς βρίσκονται μέσα στον ίδιο κλίβανο και το DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC), όπου βρίσκονται σε διαφορετικούς κλιβάνους. Στο DSC ροής θερμότητας, ο θάλαμος δοκιμής αποτελείται από έναν κλίβανο στον οποίο το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται μαζί, σύμφωνα με ένα ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η θερμοκρασία δύο σημείων μέτρησης, τα οποία βρίσκονται σε έναν θερμικά αγωγίμο μεταλλικό δίσκο, μετράται συνεχώς. Εφόσον το δείγμα και το υλικό αναφοράς ανταποκρίνονται στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα με τον ίδιο τρόπο, η ροή θερμότητας τόσο προς το δείγμα όσο και προς το υλικό αναφοράς παραμένει σταθερή. Έτσι, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο σημείων μέτρησης είναι επίσης σταθερή. Το πλεονέκτημα του DSC ροής θερμότητας είναι κυρίως η ευκολία χειρισμού του. Οι καμπύλες θέρμανσης έχουν σταθερή γραμμική βάση και επιτρέπουν τη μέτρηση των μεταβάσεων υάλου πολύ καθαρά.

Στο DSC αντιστάθμισης ισχύος, ο θάλαμος δοκιμής αποτελείται από δύο μικρούς, ξεχωριστούς κλιβάνους, που ελέγχονται ανεξάρτητα από ένα καθορισμένο πρόγραμμα πρωτογενούς θέρμανσης. Εάν μια εξώθερμη ή ενδόθερμη αντίδραση στο δείγμα οδηγεί σε

διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  μεταξύ των δύο κλιβάνων, ισχύς (ενέργεια) εφαρμόζεται ή αφαιρείται από τον κλίβανο του δείγματος για να αντισταθμιστεί η μεταβολή της ενέργειας στο δείγμα. Το σύστημα διατηρείται ιδανικά σε μία «θερμικά μηδενική» κατάσταση ανά πάσα στιγμή. Το DSC αντιστάθμισης ισχύος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση πολύ γρήγορων αντιδράσεων επειδή οι μικροί κλίβανοί του έχουν ως αποτέλεσμα υψηλή ακρίβεια και ταχύτητα. Καθώς η ηλεκτρική αντιστάθμιση συμβαίνει πολύ γρήγορα, οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς είναι πολύ μικρές <sup>63</sup>.

### 7.3 Θερμοκρασιακά προγράμματα DSC

Η θερμική συμπεριφορά των καθαρών πολυεστέρων και των μιγμάτων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας Shimadzu DSC 60 (heat flux DSC) και PerkinElmer Pyris Diamond DSC (power compensation DSC), αναβαθμισμένο σε DSC 8500, σε συνδυασμό με ένα σύστημα ψύξης Intracooler 2P. Στην περίπτωση των καθαρών πολυεστέρων, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα  $4 \pm 0,1$  mg σφραγισμένα σε καψίδια αλουμινίου, ενώ στην περίπτωση των μιγμάτων  $5 \pm 0,1$  mg σφραγισμένα σε καψίδια αλουμινίου.

Για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη του PPT από το τήγμα, τα δείγματα PPT:

1. Θερμάνθηκαν με ρυθμό  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι  $T = T_m + 30^{\circ}\text{C}$
2. Ψύχθηκαν από το τήγμα με  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι μια θερμοκρασία όπου η κρυστάλλωση είχε ολοκληρωθεί. Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιήθηκε ψύξη με μια σειρά ρυθμών για τη μελέτη της κινητικής της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα.
3. Θερμάνθηκαν με  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι  $T = T_m + 30^{\circ}\text{C}$  για να γίνει καταγραφή της τήξης μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση.

Για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων κατά τη θέρμανση από την ύαλο, τα δείγματα:

1. Θερμάνθηκαν με ρυθμό  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι  $T = T_m + 30^{\circ}\text{C}$  και έπειτα ψύχθηκαν πολύ απότομα στους  $-30^{\circ}\text{C}$ , ώστε να ληφθούν σε όσο το δυνατόν πιο άμορφη κατάσταση και

2. Θερμάνθηκαν με ρυθμό 20°C/min, για να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση, η ψυχρή κρυστάλλωση και η τήξη των δειγμάτων.

Στην περίπτωση των μιγμάτων ως  $T = T_m + 30^\circ\text{C}$  ελήφθη η θερμοκρασία που είναι 30°C πάνω από την υψηλότερη  $T_m$  των συστατικών του μίγματος. Για την εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, χαράχθηκαν προσεκτικά οι εφαπτόμενες στην καμπύλη ροής θερμότητας, σε θερμοκρασίες πάνω και κάτω από την υαλώδη μετάβαση. Η τιμή  $T_g$  ελήφθη σαν το σημείο τομής της μεσοπαράλληλης μεταξύ των εφαπτομένων με την καμπύλη ροής θερμότητας. Η τομή αυτών των εφαπτομένων με εκείνη του τμήματος που αντιστοιχεί στην μετάβαση χρησιμοποιήθηκε ως  $T_{g,onset}$  και  $T_{g,end}$ .

#### 7.4 Περίθλαση ακτινών-X ευρείας γωνίας (WAXD)

Η περίθλαση ακτινών-X ευρείας γωνίας (Wide-angle X-ray Diffraction, WAXD) δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των στερεών σωμάτων. Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 0,1 και 100 Å. Με την τεχνική της περίθλασης ακτινών-X προσδιορίζεται, μεταξύ άλλων, και η ύπαρξη ποσοστού κρυσταλλικής φάσης στα πολυμερή, δηλαδή ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η ακτινοβολία-X θεωρείται η καταλληλότερη για αυτό το σκοπό, καθώς το μήκος κύματός της (περιοχή των ångström) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X.

Το υλικό τοποθετείται στον δειγματοφόρο του οργάνου με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς την πηγή των ακτινών-X. Όταν λεπτή δέσμη ακτινών-X προσπίπτει στον κρύσταλλο, ένα μέρος της τον διαπερνά, ενώ η υπόλοιπη σκεδάζεται ή περιθλάται (ανακλάται) σε διάφορες κατευθύνσεις υπό συνθήκες από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Η δέσμη που σκεδάζεται ή περιθλάται μπορεί να ανιχνευτεί σε φιλμ ακτινών-X ή από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, σε γωνία  $2\theta$  ( $2\theta > 1^\circ$ ) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ακτινών-X. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος που προκύπτει είναι ανάλογη προς την ένταση των ακτινών. Οι τιμές κρυσταλλικότητας υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα WAXD

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

$$X_c = \left(1 + \frac{A_m}{A_c}\right)^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 33})$$

σύμφωνα με τους Hay et al.<sup>254</sup>. Η λυχνία Coolidge είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή ακτινών-X, οι οποίες παράγονται, όταν στην αντικάθοδο προσπέσουν ηλεκτρόνια που προέρχονται από το πυρακτωμένο νήμα της καθόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, υψηλής διαφοράς δυναμικού (20000-100000 Volt) μεταξύ της καθόδου και της αντικαθόδου.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X σε σκόνη των δειγμάτων εκτελέστηκαν με τη χρήση περιθλασιμέτρου Bruker D8 Advance.

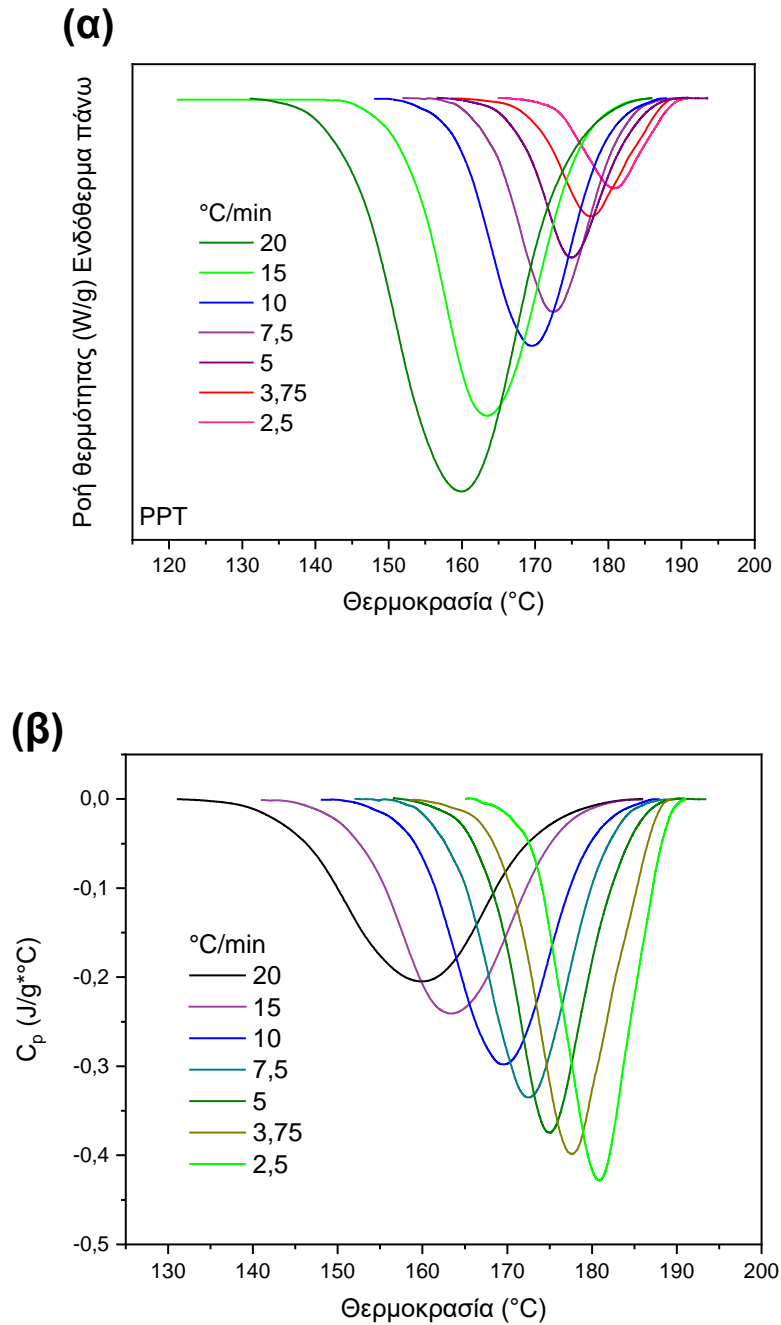
## 8 Αποτελέσματα και συζήτηση

### 8.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης του πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT)

#### 8.1.1 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT) είναι ένας πολυεστέρας που παράγεται από 1,3-προπανοδιόλη, βιοτεχνολογικά από ανανεώσιμους πόρους. Είναι ένας ευρύτατα χρησιμοποιούμενος τερεφθαλικός πολυεστέρας, που βρίσκει εφαρμογές κυρίως στη βιομηχανική παραγωγή υφάνσιμων ινών, καθώς οι ίνες PPT έχουν μεγάλη αντοχή και ελαστικότητα. Γενικά έχει γρήγορη κρυστάλλωση σε αντιδιαστολή με το κύριο πολυμερές της εργασίας το PPF, που είναι εξαιρετικά αργό. Τα μίγματα ωστόσο των δύο πολυεστέρων δυνητικά θα είχαν σημαντικό βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η κατανόηση της συμπεριφοράς του PPT σε πρώτη φάση επομένως, αφού αυτό είναι το συστατικό που αναμένεται να κρυσταλλώνεται και στα μίγματα, έχει ιδιαίτερη βαρύτητα για τα μίγματα και τη δυνατότητα βιομηχανικών εφαρμογών τους. Ομοίως σημαντική είναι και για τα αντίστοιχα μίγματα με PET η κρυστάλλωση του τελευταίου, ωστόσο έχει μελετηθεί εκτενώς και στο οικείο εργαστήριο αλλά και από άλλες ομάδες στο παρελθόν. Γι' αυτό τον λόγο διερευνήθηκε η κρυστάλλωση του PPT υπό δυναμικές συνθήκες, που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον στις βιομηχανικές διεργασίες μορφοποίησης των πολυμερών. Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα μελετήθηκε πραγματοποιώντας μια σειρά πειραμάτων με ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 2,5 έως 20°C/min, με χρήση DSC. Στο **Σχήμα 8-1(α)** φαίνονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης του PPT. Μετά από πολλαπλασιασμό της κανονικοποιημένης με τη μάζα ροής θερμότητας (W/g) με το αντίστροφο του ρυθμού ψύξης, προκύπτει η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση,  $C_p$  (J/g\*°C). Η μεταβολή της  $C_p$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα φαίνεται στο **Σχήμα 8-1(β)**. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης,  $T_p$ , από τον ρυθμό ψύξης φαίνεται στο **Σχήμα 8-2** και παρουσιάζει σχεδόν εκθετική μείωση με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης γίνεται ευρύτερη και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως αναμένεται για την

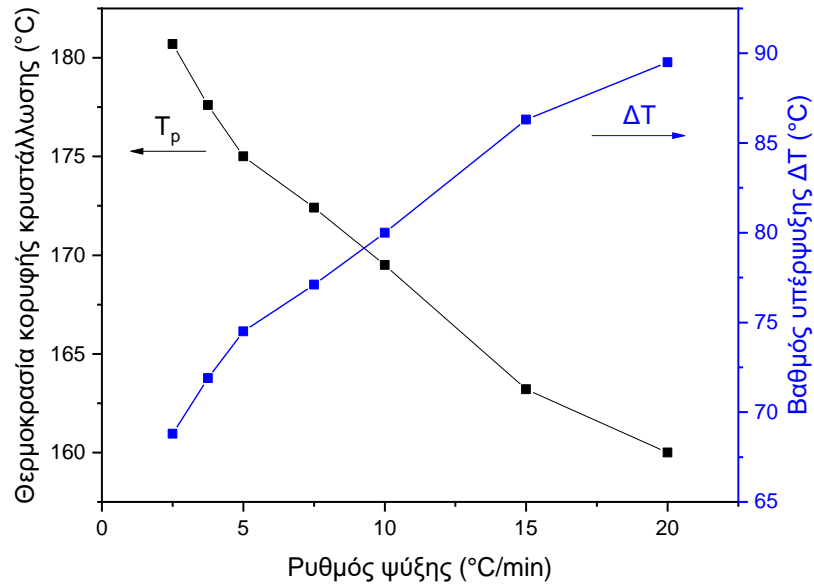
κρυστάλλωση σε περιοχή ελεγχόμενη από την πυρήνωση), οπότε η υπέρψυξη  $\Delta T$  αυξάνεται και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης.



**Σχήμα 8-1.** (α) Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς και (β) μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση,  $C_p$ ,

συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Η υπέρψυξη υπολογίστηκε ως  $\Delta T = T_m^0 - T_p$ . Σύμφωνα με τους Parageorgiou et al., για το PPT ισχύει ότι  $T_m^0 = 249,5^\circ\text{C}$  [119].



**Σχήμα 8-2.** Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης,  $T_p$  και βαθμός υπέρψυξης,  $\Delta T$ , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPT από το τήγμα.

### 8.1.2 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Για πειράματα δυναμικής κρυστάλλωσης, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας,  $X(T)$ , μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα των εξώθερμων κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση της εξίσωσης:

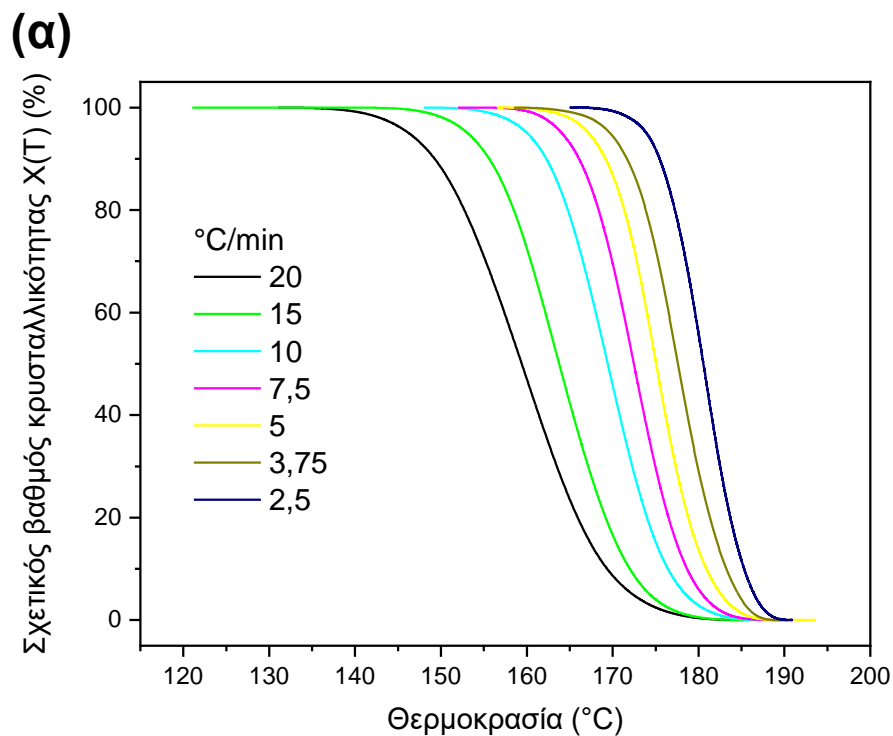
$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (\text{Εξίσωση 34})$$

Όπου  $T_0$  η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και  $T_c$  και  $T_\infty$  οι θερμοκρασίες σε χρόνο  $t$  και μετά το πέρας της διαδικασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_c$ , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης,  $t$ , με χρήση της εξίσωσης:

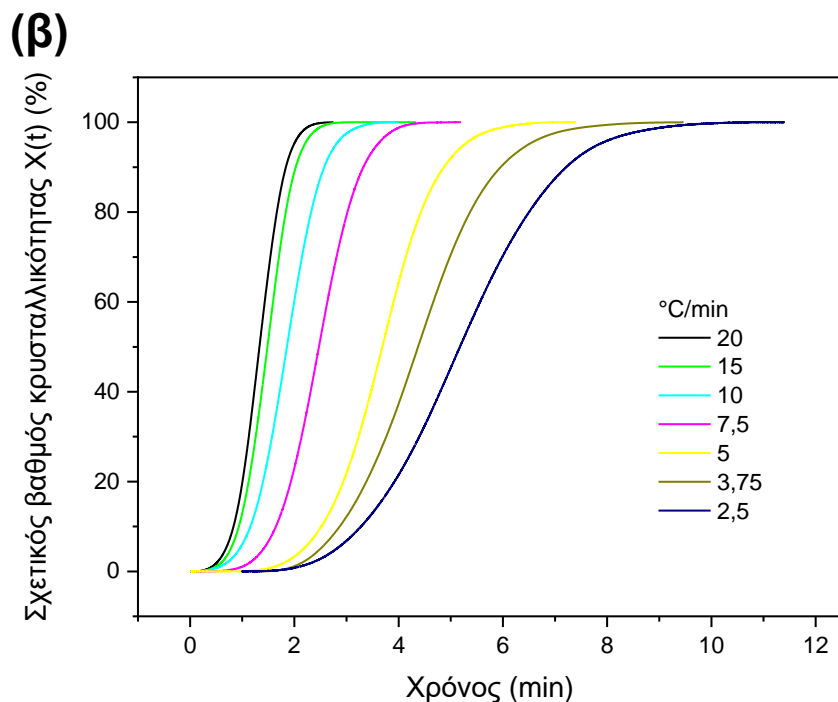
$$t = \frac{(T_0 - T_c)}{a} \quad (\text{Εξίσωση 35})$$

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

Έτσι, οι καμπύλες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $X(T) = f(T)$ , μπορούν να μετατραπούν στις αντίστοιχες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου,  $X(t) = f(t)$ . Στο **Σχήμα 8-3** φαίνεται η εξέλιξη της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου, αντίστοιχα και στον **Πίνακας 4 Σφάλμα!** Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε. οι χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα. Για τον υπολογισμό της υπέρψυξης, χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $T_m^0 = 249,5^\circ\text{C}$ <sup>119</sup>, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.







**Σχήμα 8-3.** (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $X(T)$  και (β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου,  $X(t)$ , για την ψύξη του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Ο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης,  $t_{1/2}$ , αντιστοιχεί στον χρόνο όπου το δείγμα έχει σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας  $X(t)$  ίσο με 50% και προσδιορίστηκε από τις καμπύλες στο **Σχήμα 8-3(β)**. Υπολογίστηκε ακόμη το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης,  $1/t_{1/2}$ , που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης και τα αποτελέσματα φαίνονται στον **Πίνακας 4**.

**Πίνακας 4:** Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔT = T <sub>m</sub> <sup>0</sup> -T <sub>p</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (min)
20	160	89,5	1,33
15	163,2	86,3	1,48
10	169,5	80	1,86
7,5	172,4	77,1	2,47
5	175	74,5	3,69
3,75	177,6	71,9	4,38
2,5	180,7	68,8	5,18

### 8.1.3 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Τα δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα αναλύθηκαν με βάση την εξίσωση Avrami. Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami  $n$ ,  $Z_t$  από τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζεται το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Avrami, δηλαδή της Εξίσωσης 36 :

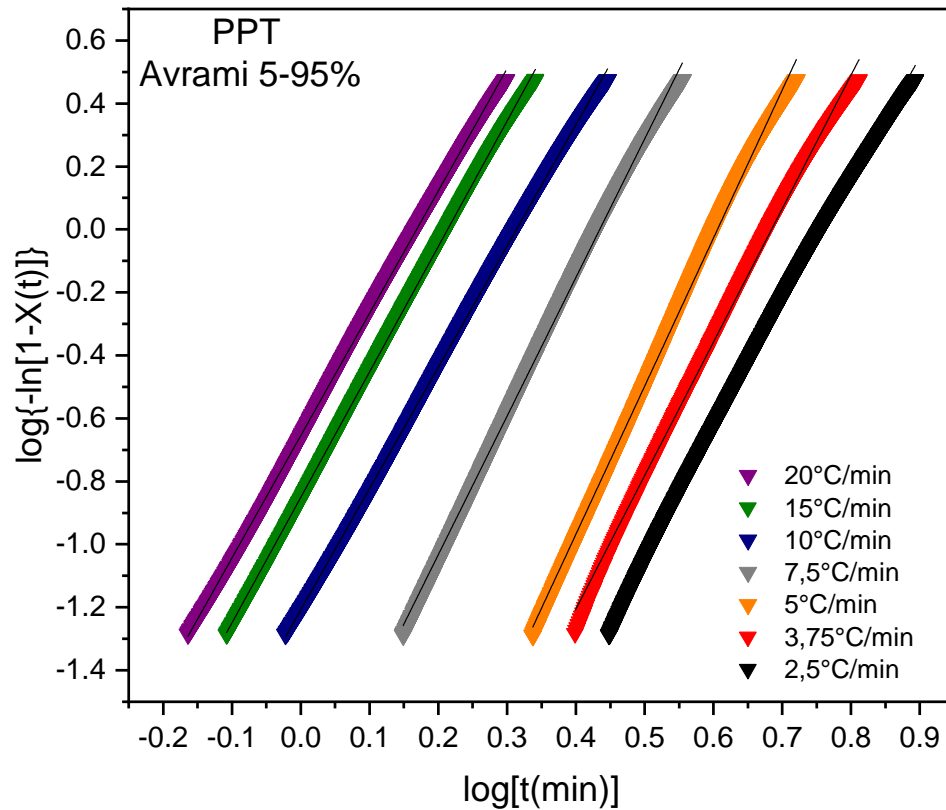
$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = \log Z_t + n \log t \quad (\text{Εξίσωση 36})$$

Κατασκευάζεται δηλαδή το διάγραμμα του  $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$  συναρτήσει του  $\log t$ . Μετά από γραμμική προσαρμογή της προκύπτουσας καμπύλης, προκύπτει ευθεία της μορφής  $y = ax + \beta$ , η κλίση της οποίας ισούται με τον εκθέτη Avrami,  $n$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή με το  $\log Z_t$ , απ' όπου υπολογίζεται η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης  $K_A$  ( $Z_t = K_A^n$ ) (Σχήμα 8-4). Για τη γραμμική προσαρμογή καμπύλης της παραπάνω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν αρχικά τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας  $X$  5-95%. Η γραμμική απόκριση στην εξίσωση Avrami, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για το αν είναι εφαρμόσιμη η εξίσωση στη διαδικασία αυτή. Φαίνεται πως σε κάθε περίπτωση τα διαγράμματα Avrami παρουσιάζουν καλή γραμμικότητα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη πρωτογενούς κρυστάλλωσης για όλους τους βαθμούς μετατροπής  $X$ <sup>120</sup>.

Οι παράμετροι Avrami δεν έχουν κάποια φυσική σημασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης  $Z_t$  (και  $K_A$ , αντίστοιχα) αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης, καθώς αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, που επιταχύνεται με τον βαθμό υπέρψυξης  $\Delta T$ . Ο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης,  $t_{1/2}$ , υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n} \text{ (Εξίσωση 37)}$$

Το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης,  $1/t_{1/2}$ , αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα βρίσκονται στον **Πίνακα 5**. Οι τιμές του εκθέτη Avrami κυμαίνονταν μεταξύ 3,89 και 4,70, με το μέγιστο για ρυθμό ψύξης  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Γενικά ο  $n$  παρουσίασε υψηλές τιμές, αλλά για γρηγορότερους ρυθμούς ψύξης ελαττώθηκε. Η εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης,  $K_A$ , καθώς και του  $1/t_{1/2}$  από τον ρυθμό ψύξης φαίνονται στο **Σχήμα 8-5(α)**, ενώ η εξάρτησή τους από τον βαθμό υπέρψυξης  $\Delta T$  στο **Σχήμα 8-5(β)**. Τόσο η  $K_A$  όσο και το  $1/t_{1/2}$  αυξάνονται με αύξηση του ρυθμού ψύξης (άρα και του βαθμού υπέρψυξης). Το εύρημα αυτό είναι εύλογο καθώς τα  $K_A$  και  $1/t_{1/2}$  αποτελούν μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, που αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης.

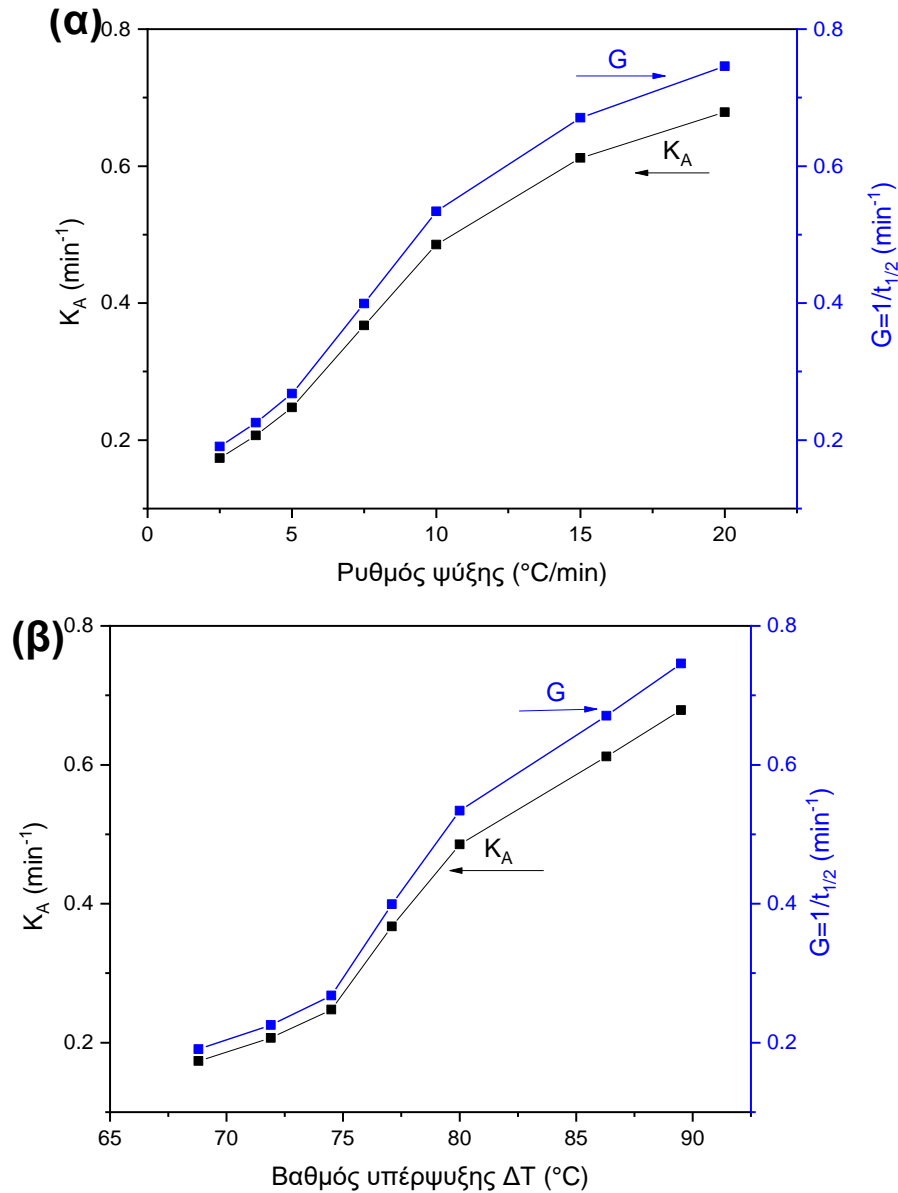


**Σχήμα 8-4.** Διαγράμματα Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 5-95%.

**Πίνακας 5:** Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 5-95%.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	n	Z <sub>t</sub> (min <sup>-n</sup> )	K <sub>A</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	G=1/t <sub>1/2</sub> (min <sup>-1</sup> )
20	3,89	0,221	0,679	1,341	0,746
15	3,99	0,141	0,612	1,491	0,671
10	3,85	0,062	0,486	1,873	0,534
7,5	4,40	0,012	0,367	2,504	0,399
5	4,70	0,001	0,248	3,736	0,268

3,75	4,24	0,001	0,207	4,434	0,226
2,5	3,93	0,001	0,174	5,248	0,191

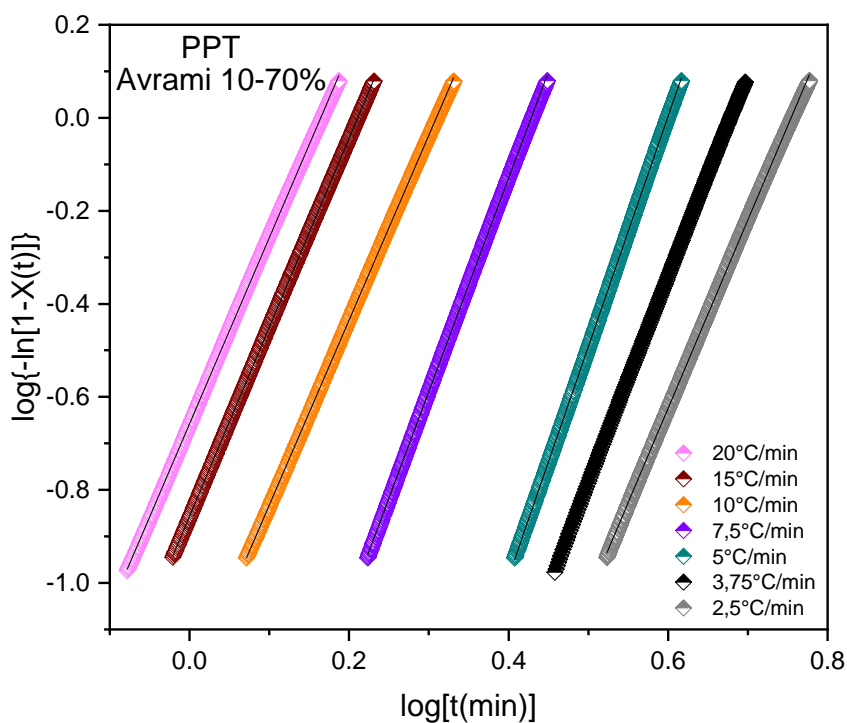


**Σχήμα 8-5.** Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης,  $K_A$  και του ρυθμού κρυστάλλωσης,  $G=1/t_{1/2}$ , συναρτήσει (α) του ρυθμού ψύξης και (β) του βαθμού υπέρψυξης,  $\Delta T$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για  $X$  5-95%.

Στη συνέχεια, για λόγους σύγκρισης έγινε γραμμική προσαρμογή καμπύλης της Εξίσωσης 36 με χρήση των δεδομένων για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας  $X$  10-70% και τα αντίστοιχα διαγράμματα Avrami φαίνονται στο **Σχήμα 8-6**. Φαίνεται πως σε κάθε περίπτωση τα διαγράμματα Avrami παρουσίασαν καλή γραμμικότητα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη πρωτογενούς κρυστάλλωσης για όλους τους βαθμούς μετατροπής  $X$  <sup>[120]</sup>. Οι τιμές των  $R^2$  ήταν ελάχιστα υψηλότερες όταν χρησιμοποιήθηκαν τιμές του  $X$  10-70%, άρα υπήρχε καλύτερη γραμμική προσαρμογή, όπως ήταν αναμενόμενο. Οι παράμετροι Avrami και οι χρόνοι ημίσειας κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν όπως αναφέρθηκε παραπάνω και τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον

#### **Πίνακας 6.**

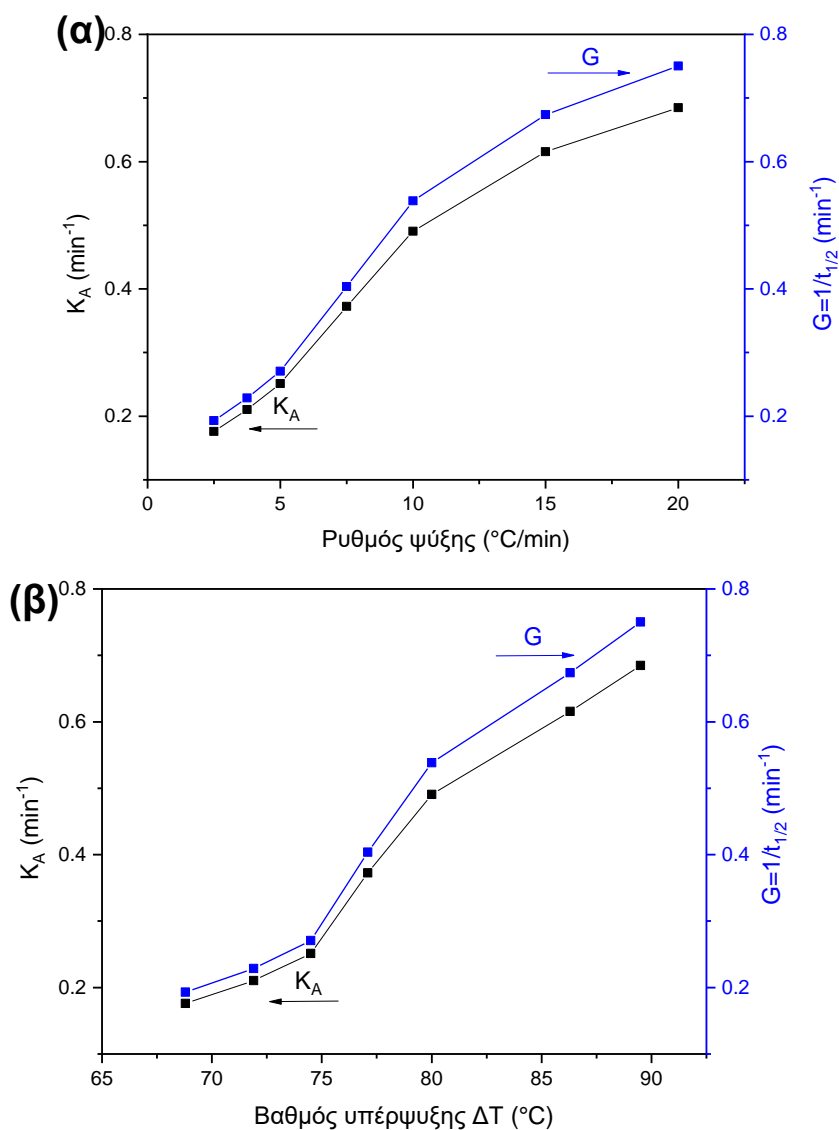
Οι τιμές του εκθέτη Avrami κυμαίνονταν μεταξύ 3,98 και 4,95, με το μέγιστο για ρυθμό ψύξης  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ο  $n$  παρουσίασε υψηλές τιμές, αλλά για γρηγορότερους ρυθμούς ψύξης ελαττώθηκε, όπως και προηγουμένως. Η εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης,  $K_A$ , καθώς και του  $1/t_{1/2}$  από τον ρυθμό ψύξης φαίνονται στο **Σχήμα 8-7(α)**, ενώ η εξάρτησή τους από τον βαθμό υπέρψυξης  $\Delta T$  στο **Σχήμα 8-7 (β)**.



**Σχήμα 8-6.** Διαγράμματα Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 10-70%.

**Πίνακας 6.** Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 10-70%.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	n	Z <sub>t</sub> (min <sup>-n</sup> )	K <sub>A</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	G=1/t <sub>1/2</sub> (min <sup>-1</sup> )
20	4,00	0,220	0,685	1,333	0,750
15	4,06	0,140	0,616	1,484	0,674
10	3,98	0,059	0,491	1,858	0,538
7,5	4,58	0,011	0,373	2,477	0,404
5	4,95	0,001	0,251	3,695	0,271
3,75	4,41	0,001	0,210	4,377	0,229
2,5	4,05	8,837E-4	0,176	5,184	0,193

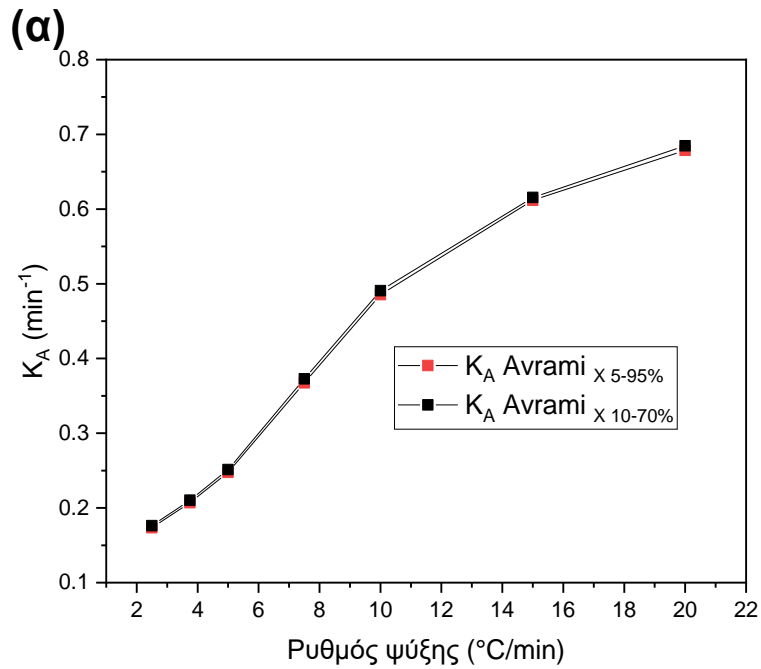


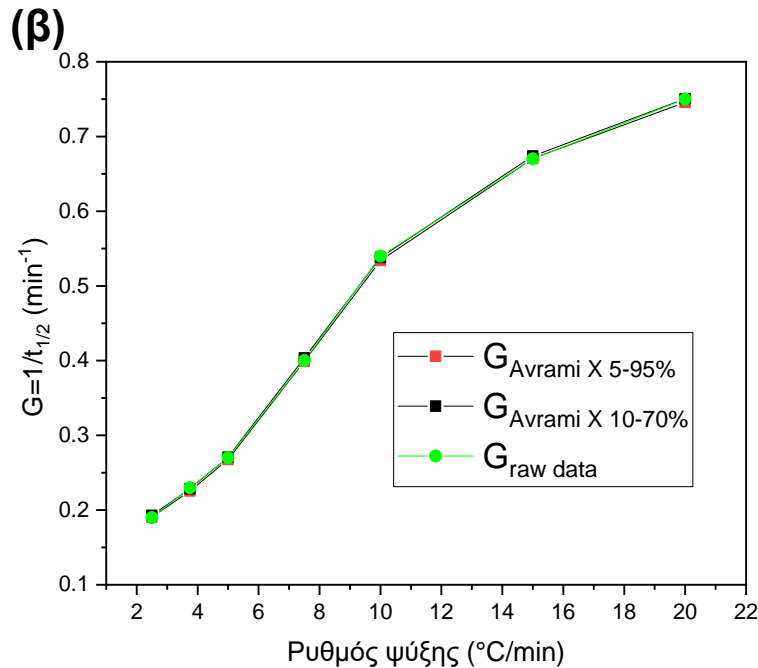
**Σχήμα 8-7.** Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης,  $K_A$  και του ρυθμού κρυστάλλωσης,  $G=1/t_{1/2}$ , συναρτήσει (α) του ρυθμού ψύξης και (β) του βαθμού υπέρψυξης,  $\Delta T$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για  $X$  10-70%.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 8-8(α)**, οι τιμές της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης  $K_A$  σχεδόν ταυτίζονται για τον ίδιο ρυθμό ψύξης, είτε χρησιμοποιήσουμε δεδομένα βαθμού κρυσταλλικότητας 5-95% είτε 10-70%. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης  $1/t_{1/2}$  (**Σχήμα 8-8(β)**). Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης



G που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami και για τα δύο εύρη σχετικών βαθμών κρυσταλλικότητας ταυτίζονται με τον ρυθμό κρυστάλλωσης που προκύπτει από τα αρχικά δεδομένα κρυστάλλωσης ( $G_{\text{raw data}}$ ), γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η εξίσωση Avrami περιγράφει ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα.





**Σχήμα 8-8.** Σύγκριση των παραμέτρων Avrami KA και των αντιστρόφων των χρόνων ημίσειας κρυστάλλωσης  $1/t_{1/2}$  που προέκυψαν με χρήση δεδομένων βαθμού κρυσταλλικότητας 5-95% και 10-70%.

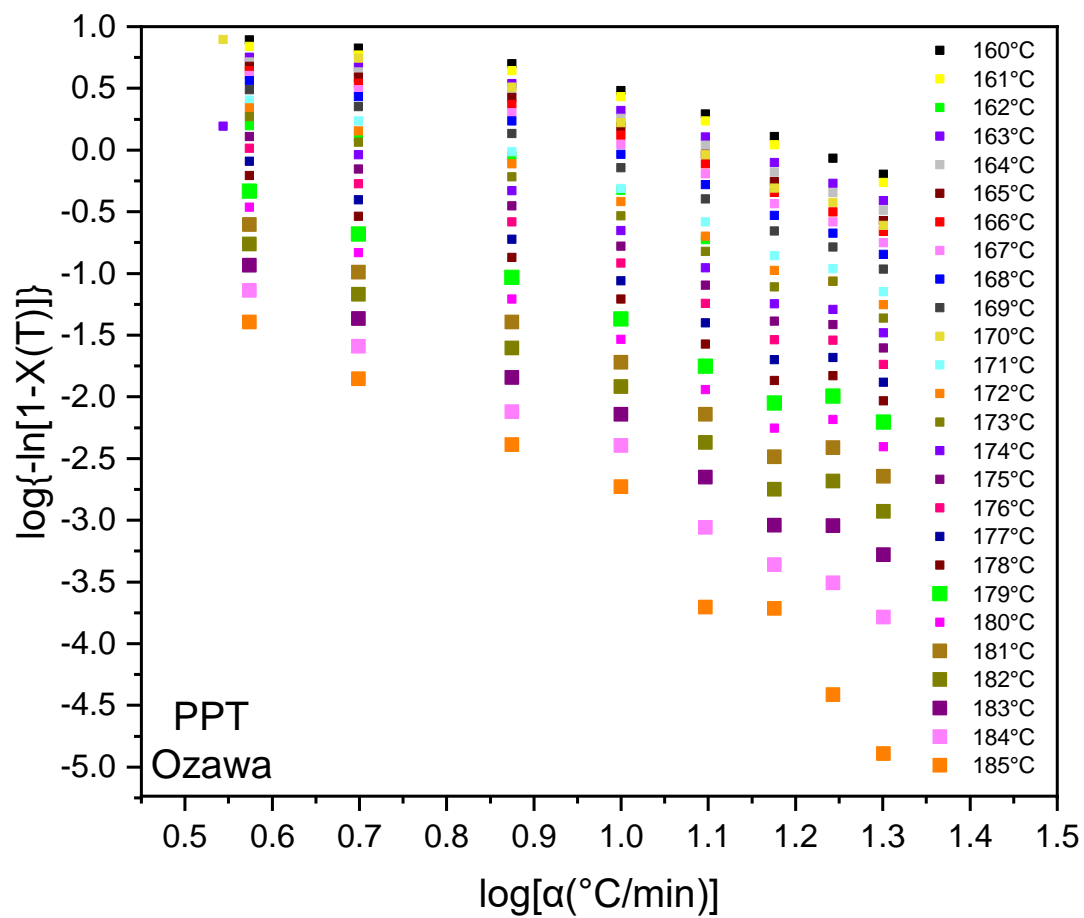
#### 8.1.4 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Τα δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα αναλύθηκαν επίσης με βάση την εξίσωση Ozawa. Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Ozawa  $m$ ,  $K^*(T)$  από τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζεται το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Ozawa, δηλαδή της Εξίσωσης 38 :

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - m \log \alpha \quad (\text{Εξίσωση 38})$$

Κατασκευάζεται δηλαδή το διάγραμμα του  $\log\{-\ln[1-X(T)]\}$  συναρτήσει του  $\log \alpha$ , όπου  $\alpha$  ο ρυθμός ψύξης. Μετά από γραμμική προσαρμογή της προκύπτουσας καμπύλης, προκύπτει ευθεία της μορφής  $y = ax + \beta$ , η κλίση της οποίας ισούται με το αντίθετο του εκθέτη Ozawa,  $-m$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή με το  $\log K^*(T)$ , απ' όπου υπολογίζεται η συνάρτηση ψύξης  $K^*(T)$ .

Κατασκευάζοντας τα διαγράμματα Ozawa (**Σχήμα 8-9**), από την κλίση υπολογίζεται ο εκθέτης Ozawa,  $m$ , και από την τεταγμένη επί την αρχή η  $K^*(T)$ , που είναι η συνάρτηση ψύξης και σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει πόσο γρήγορα προχωρά η κρυστάλλωση. Για κρυστάλλωση τήγματος, η  $K^*(T)$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Στον **Πίνακας 7** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa. Φαίνεται πως, με μείωση της θερμοκρασίας, ο εκθέτης Ozawa μειώνεται, ενώ η  $K^*(T)$  αυξάνεται (**Σχήμα 8-10**), γεγονός που σημαίνει πως η κρυστάλλωση διευκολύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες<sup>33, 112</sup>. Συχνά, τα διαγράμματα Ozawa επιδεικνύουν ισχυρή μη γραμμικότητα που εμποδίζει τον προσδιορισμό του εκθέτη  $m$ . Η απόκλιση αυτή από τη γραμμικότητα οφείλεται, όπως και στην περίπτωση της εξίσωσης Avrami, στην έντονη δευτερογενή κρυστάλλωση, όπου οι εξισώσεις αυτές δεν εφαρμόζονται<sup>103</sup>. Στην περίπτωση της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα, τα διαγράμματα Ozawa για τις επιλεγμένες θερμοκρασίες παρουσίασαν καλή γραμμικότητα, επομένως η κρυστάλλωση ήταν κατά κύριο λόγο πρωτογενής.

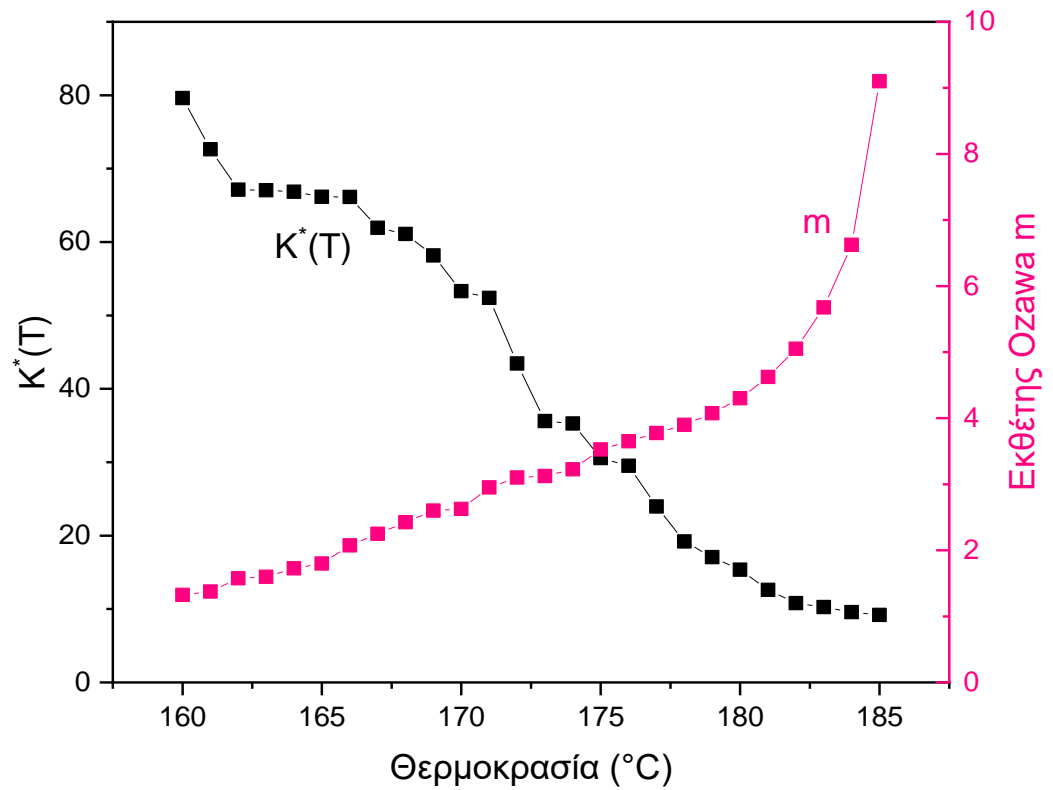


Σχήμα 8-9. Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

**Πίνακας 7.** Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

Θερμοκρασία (°C)	Εκθέτης Ozawa m	K*(T)
160	1,53	79,61
161	1,55	72,63
162	1,63	67,13
163	1,64	67,05
164	1,69	66,86
165	1,72	66,15
166	1,83	66,15
167	1,90	61,93
168	1,97	61,10
169	2,04	58,17
170	2,05	53,30
171	2,18	52,39
172	2,24	43,45
173	2,25	35,61
174	2,29	35,27
175	2,41	30,57
176	2,46	29,52
177	2,51	23,95
178	2,56	19,20
179	2,63	17,06
180	2,72	15,35
181	2,85	12,61
182	3,02	10,81

183	3,27	10,27
184	3,65	9,58
185	4,64	9,19



**Σχήμα 8-10.** Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης της εξίσωσης Ozawa,  $K^*(T)$  και του εκθέτη Ozawa,  $m$ , με τη θερμοκρασία.

## 8.2 Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

### 8.2.1 Εφαρμογή της μεθόδου Kissinger για τον υπολογισμό του συνολικού ενεργειακού φράγματος της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

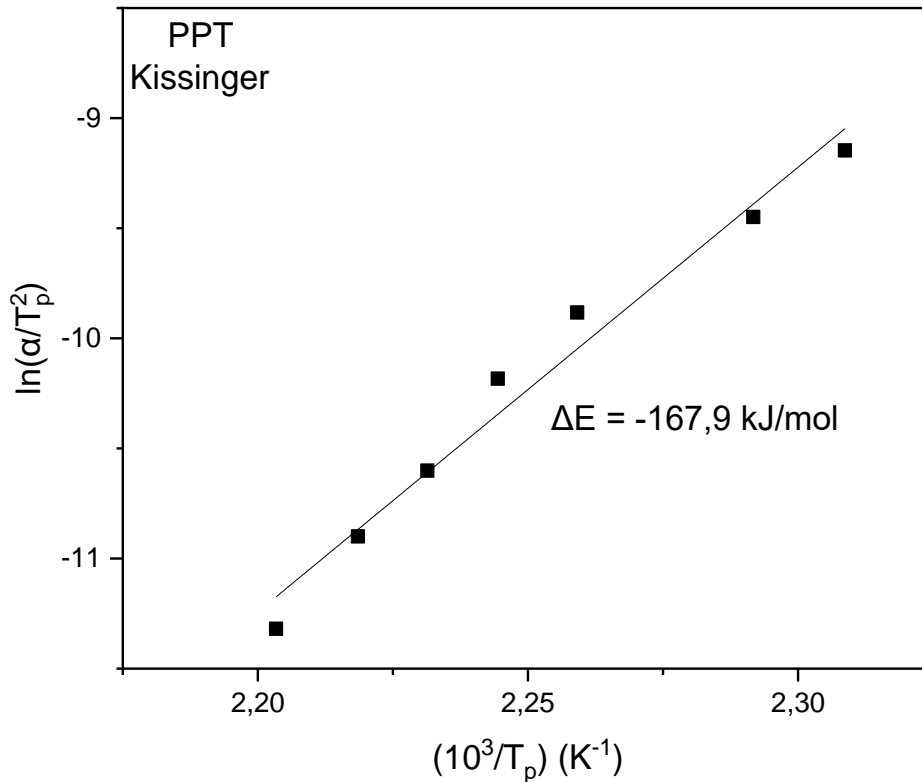
Η μέθοδος του Kissinger εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό του συνολικού αποτελεσματικού ενεργειακού φράγματος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T_p^2} \right) = \mathbf{Const} - \frac{\Delta E}{RT_p} \quad (\mathbf{Εξίσωση\ 39})$$

Η μέθοδος Kissinger αποδίδει μία μόνο τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε βαθμό μετατροπής  $X$  και πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή στην περίπτωση της ψύξης από το τήγμα, καθώς έχει διαμορφωθεί για διεργασίες θέρμανσης (δηλαδή θετικές τιμές του  $\alpha$ ). Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε στην ψύξη από το τήγμα για λόγους σύγκρισης.

Κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του  $\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right)$  συναρτήσει του  $10^3/T_p$  και μετά από γραμμική προσαρμογή της προκύπτουσας καμπύλης, προκύπτει ευθεία της μορφής  $y = ax + \beta$ , η κλίση της οποίας ισούται με  $-\Delta E/R$ , από την οποία υπολογίζεται το ενεργειακό φράγμα  $\Delta E$  (όπου  $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων).

Το συνολικό ενεργειακό φράγμα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα βρέθηκε ίσο με  $\Delta E = -167,9 \text{ kJ/mol}$  (Σχήμα 8-11).



**Σχήμα 8-11.** Διάγραμμα Kissinger για τον υπολογισμό του συνολικού ενεργειακού φράγματος της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.

### 8.2.2 Εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Η μέθοδος του Kissinger χρησιμοποιείται συχνά για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης υπό δυναμικές συνθήκες. Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με την εφαρμογή της σε διεργασίες ψύξης. Σε αυτή την περίπτωση, ενδείκνυται η χρήση μεθόδων πολλαπλών ρυθμών ψύξης, όπως των μεθόδων ισομετατροπής. Σύμφωνα με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του



Friedman, διαφορετικές αποτελεσματικές ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίζονται για κάθε σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας, σύμφωνα με την Εξίσωση:

$$\ln \left( \frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = \text{Const} - \frac{\Delta E_x}{RT_{X,i}} \quad (\text{Εξίσωση 40})$$

Όπου  $dX/dt$  ο στιγμιαίος βαθμός κρυστάλλωσης συναρτήσει του χρόνου για έναν ορισμένο βαθμό μετατροπής  $X$ ,  $\Delta E_x$  η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, ενώ με  $T_{X,i}$  υποδηλώνεται η θερμοκρασία για έναν ορισμένο βαθμό μετατροπής  $X$  και για έναν ορισμένο ρυθμό ψύξης  $a_i$ , όπου ο δείκτης  $i$  υποδεικνύει τον ρυθμό ψύξης που εφαρμόστηκε κάθε φορά.

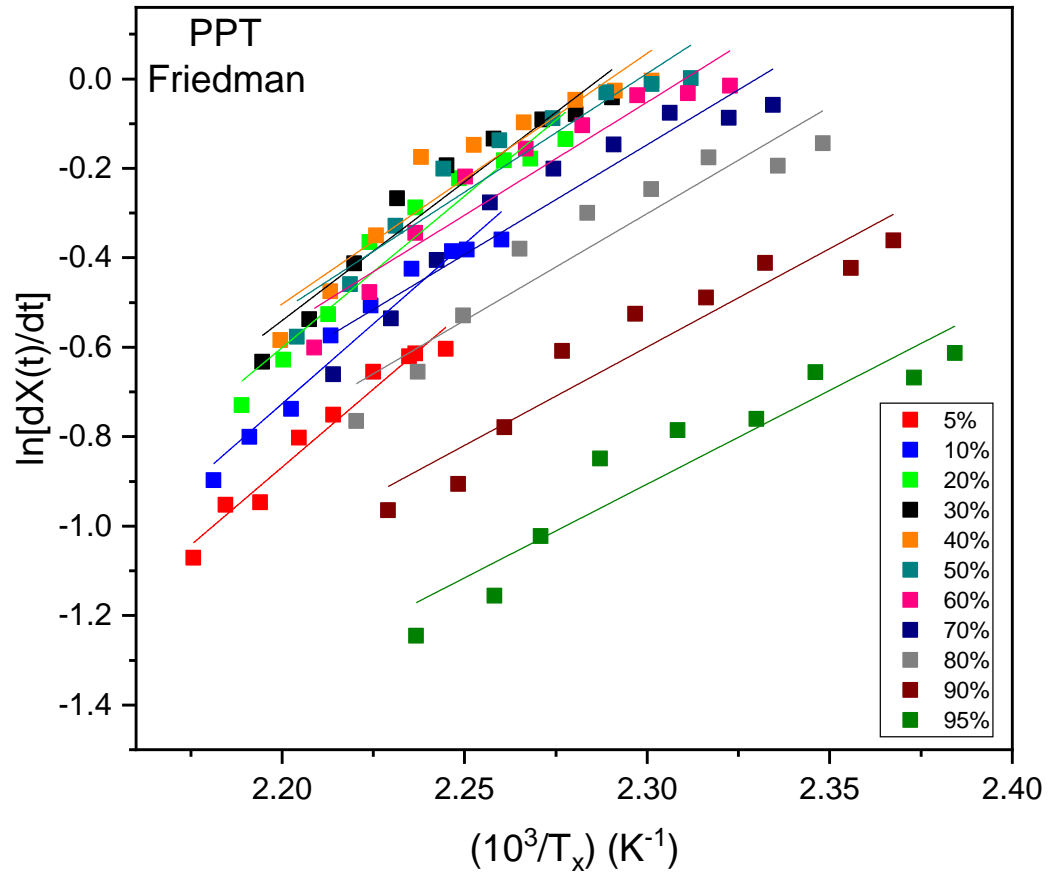
Η συνάρτηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας  $X(t)$ , που λαμβάνεται από την ολοκλήρωση των πειραματικά μετρούμενων εξώθερμων κρυστάλλωσης για κάθε ρυθμό ψύξης, διαφορίζεται αρχικά ως προς τον χρόνο  $t$  για να ληφθεί η στιγμιαία ταχύτητα κρυστάλλωσης,  $dX/dt$ . Οι τιμές  $dX/dt$  για έναν συγκεκριμένο σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας  $X\%$  για διάφορους ρυθμούς ψύξης σχετίζονται με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_x$ . Επιλέγονται κατάλληλοι βαθμοί κρυσταλλικότητας  $X$  (από 5 έως 95%) και λαμβάνονται οι τιμές του  $dX/dt$  για έναν συγκεκριμένο  $X$  και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε αυτό το  $X$ , δηλαδή οι  $T_x$ . Στη συνέχεια, κάνοντας τη γραφική παράσταση του  $\ln \left( \frac{dX}{dt} \right)_{X,i}$ , που έχει ληφθεί σε διάφορους ρυθμούς ψύξης, ως προς το  $1/T_x$ , πρέπει να ληφθεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $-\Delta E_x/R$ , όπου  $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων <sup>119</sup> (**Σχήμα 8-12**). Από την κλίση υπολογίζεται η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E_x$  που αντιστοιχεί σε κάθε βαθμό μετατροπής (δηλαδή σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας)  $X\%$ .

Στο **Σχήμα 8-13(α)** φαίνεται πως η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E_x$  μειώνεται κατ' απόλυτη τιμή συναρτήσει του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας  $X\%$ . Αυτό μπορεί να σχετίζεται με την ελαφρά μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης ή να είναι το αποτέλεσμα της αλλαγής της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Χρησιμοποιώντας δεδομένα από όλους τους ρυθμούς ψύξης, η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε να μειώνεται κατ' απόλυτη τιμή με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, αλλά να είναι κοντά στα  $-46 \text{ kJ/mol}$ .

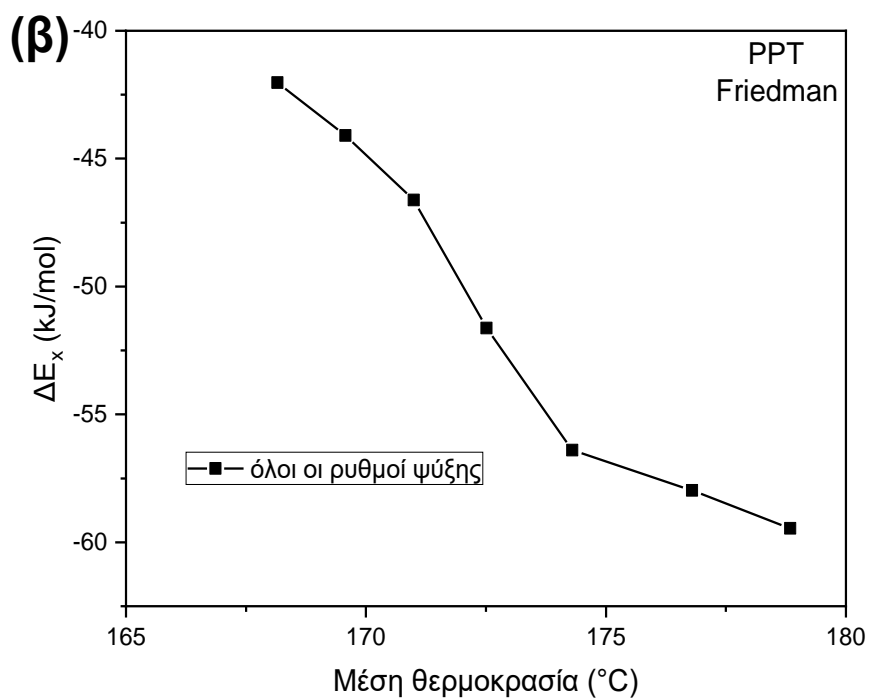
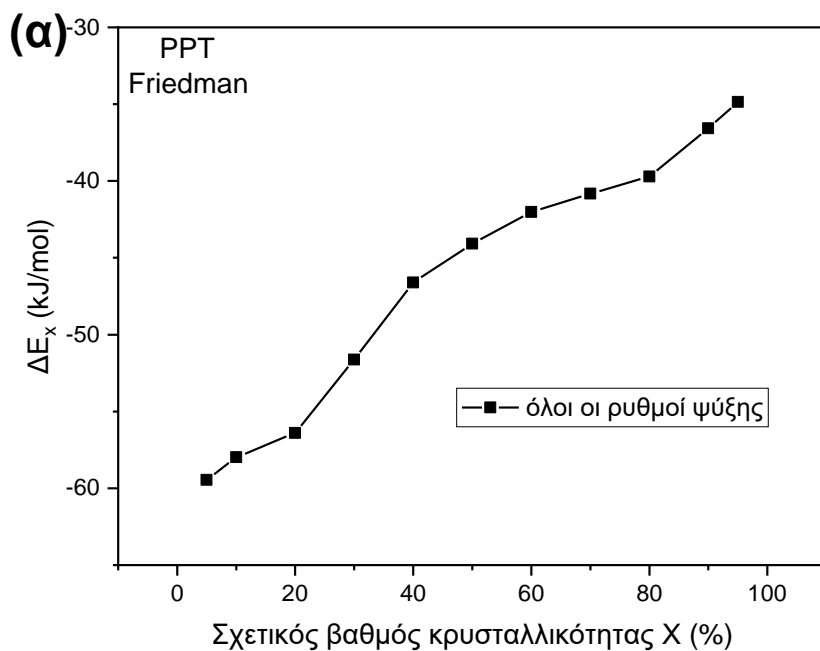
Τα διαγράμματα της  $\Delta E_x$  συναρτήσει της μέσης θερμοκρασίας (**Σχήμα 8-13(β)**), έδειξαν ότι η  $\Delta E_x$  είχε μεγάλες αρνητικές τιμές σε περίπτωση υψηλών θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, δηλαδή για αργούς ρυθμούς ψύξης. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η  $\Delta E_x$  μετατοπιζόταν πάντα σε χαμηλότερες απόλυτες τιμές, άρα η κρυστάλλωση έγινε ευκολότερη, καθώς έλαβε χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (άρα σε μεγάλες υπερψύξεις). Ωστόσο, ο τελικός απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας που επιτεύχθηκε κατά τη γρήγορη ψύξη είναι χαμηλότερος και η θερμοκρασία τήξης είναι επίσης χαμηλότερη, δηλαδή η θερμοδυναμική σταθερότητα μειώνεται (**Σχήμα 8-14**). Ο απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , προέκυψε κάθε φορά από τη διαίρεση της ενθαλπίας τήξης του PPT,  $\Delta H_m$ , με τη θεωρητική τιμή της ενθαλπίας τήξης ισορροπίας για το καθαρό κρυσταλλικό PPT,  $\Delta H_m^0 = 140,1 \text{ J/g}$ <sup>119</sup>. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης φαίνονται στον **Πίνακας 8**.

Η εξάρτηση της  $\Delta E_x$  από τον βαθμό μετατροπής  $X$  υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός κρυστάλλωσης είναι περίπλοκος. Στην περίπτωση της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα λαμβάνονται αρνητικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης  $\Delta E_x$ , οι οποίες αυξάνονται αλγεβρικά (μειώνονται κατ' απόλυτη τιμή) με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας  $X\%$ , δηλαδή με μείωση της μέσης θερμοκρασίας. Αντίθετα, στην περίπτωση της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση από την ύαλο λαμβάνονται θετικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης  $\Delta E_x$ , οι οποίες μειώνονται με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας  $X\%$ , δηλαδή με αύξηση της μέσης θερμοκρασίας<sup>121, 122, 123, 124</sup>.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι αρνητικές τιμές της φαινομενικής ενέργειας ενεργοποίησης από την επεξεργασία δεδομένων κρυστάλλωσης δεν αντιστοιχούν σε ενεργειακό φράγμα, αλλά στον συντελεστή θερμοκρασίας της σταθεράς ταχύτητας, ο οποίος είναι αρνητικός, αφού η κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα είναι μια anti-Arrhenius διαδικασία. Με μείωση της θερμοκρασίας, ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται, με αποτέλεσμα αρνητικές τιμές  $\Delta E_x$ . Ο ρυθμός πυρήνωσης σε αυτή την περιοχή έχει μεγάλη επίδραση στον ρυθμό ανάπτυξης. Έτσι, ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης ελέγχεται από την πυρήνωση<sup>39</sup>.



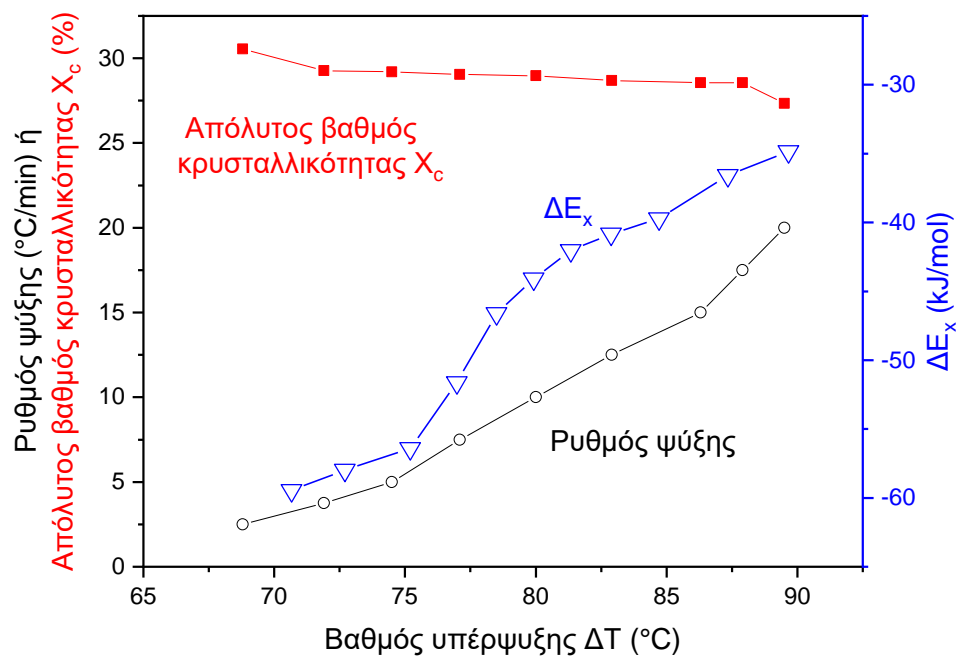
Σχήμα 8-12. Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης του PPT από το τήγμα.



**Σχήμα 8-13.** Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας ενεργοποίησης,  $\Delta E_x$ , από (α) τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας X% και (β) τη μέση θερμοκρασία  $T_{average}$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

**Πίνακας 8.** Αποτελέσματα της μεθόδου *Friedman* για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης.

Βαθμός μετατροπής X%	T <sub>average</sub> (°C)	ΔE <sub>x</sub> (kJ/mol)
5	178,84	-59,45
10	176,79	-57,98
20	174,30	-56,40
30	172,52	-51,63
40	171,00	-46,62
50	169,58	-44,09
60	168,15	-42,03
70	166,62	-40,83
80	164,79	-39,71
90	162,16	-36,57
95	159,84	-34,85



**Σχήμα 8-14.** Ρυθμός ψύξης, απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας, X<sub>c</sub> και αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης, ΔE<sub>x</sub>, έναντι του βαθμού υπέρψυξης, ΔT, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

## 8.3 Διαδικά μίγματα του PPF

### 8.3.1 Σύνθεση του PPF

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF) αποτελεί το φουρανικό ομόλογο του τερεφθαλικού PPT, η κρυστάλλωση του οποίου από το τήγμα μελετήθηκε εκτενώς προηγουμένως. Το PPF που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων της παρούσας εργασίας παραχωρήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή Δ. Μπικιάρη, που προχώρησε στη σύνθεσή του στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του ΑΠΘ. Ο υψηλού μοριακού βάρους πολυεστέρας συντέθηκε με εφαρμογή της μεθόδου πολυσυμπύκνωσης τήγματος τριών σταδίων που εφαρμόζεται για τη σύνθεση των PAFs (**Εικόνα 8-1**).

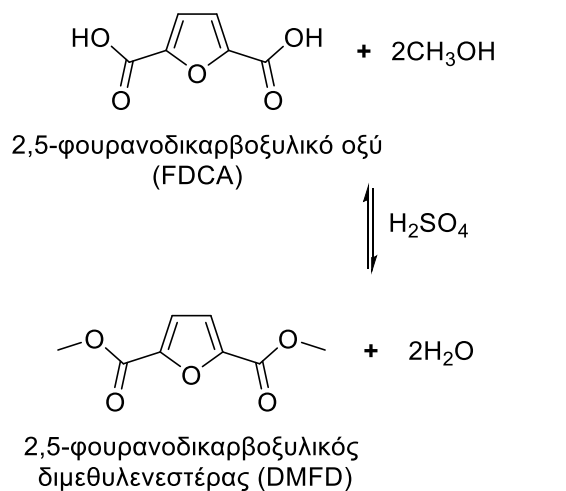
Στο στάδιο I (εστεροποίηση) το FDCA αντιδρά με μεθανόλη παρουσία θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ) οπότε σχηματίζεται ο διμεθυλενεστέρας του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος [dimethyl-2,5-furandicarboxylate, (DMFD)].

Στο στάδιο II, (μετεστεροποίηση) ο διμεθυλενεστέρας DMFD αντιδρά με την κατάλληλη διόλη (στην περίπτωση του PPF με την 1,3-προπυλενογλυκόλη) και σχηματίζεται ο αντίστοιχος κάθε φορά δις(2-υδροξυαλκυλενεστέρας) του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος [bis(2-hydroxyalkyl)-2,5-furan dicarboxylate) (BHFD)]. Χρησιμοποιείται ο διμεθυλενεστέρας του φουρανικού οξέος και όχι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), γιατί με τη μετεστεροποίηση του FDCA παίρνουμε μονομερές με υψηλότερη καθαρότητα (με λιγότερα κατάλοιπα σακχάρων της βιομάζας) και λιγότερο ευαίσθητο στη θερμική αποικοδόμηση (άρα μεγαλύτερη σταθερότητα). Έτσι, παίρνουμε πολυεστέρες με λιγότερο χρωματισμό και υψηλότερα μοριακά βάρη. Ο χρωματισμός των φουρανικών πολυεστέρων οφείλεται στην αποκαρβοξυλίωση του FDCA, η οποία ξεκινά σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $200^{\circ}C$ .

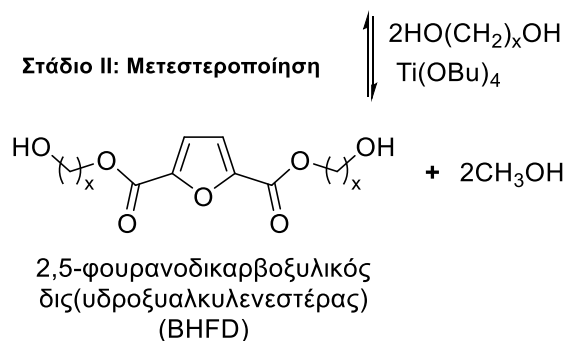
Στο στάδιο III (πολυσυμπύκνωση) από τον δις(υδροξυαλκυλενεστέρα) BHFD με απομάκρυνση μορίων διόλης υπό κενό σχηματίστηκε ο αντίστοιχος πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αλκυλενεστέρας) [poly(alkylene 2,5-furan dicarboxylate), (PAF)].

Η πολυσυμπύκνωση ακολουθήθηκε από πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης, όπου ο PAF που έχει παραχθεί θερμαίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_m$  του υπό κενό για ορισμένο χρονικό διάστημα, με σκοπό την αύξηση του μοριακού του βάρους<sup>125 126</sup>.

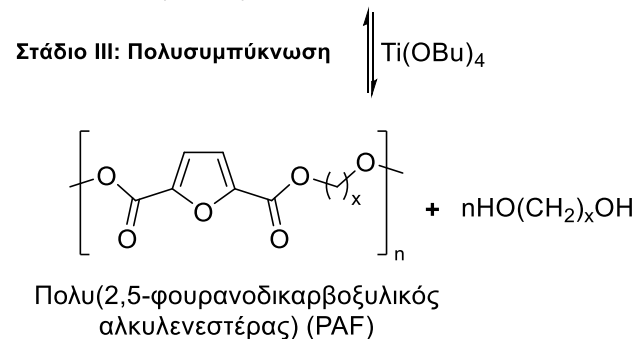
**Στάδιο I: Εστεροποίηση με μεθανόλη**



**Στάδιο II: Μετεστεροποίηση**



**Στάδιο III: Πολυσυμπύκνωση**



*Εικόνα 8-1: Πολυσυμπύκνωση τήγματος τριών σταδίων για τη σύνθεση των PAFs.*

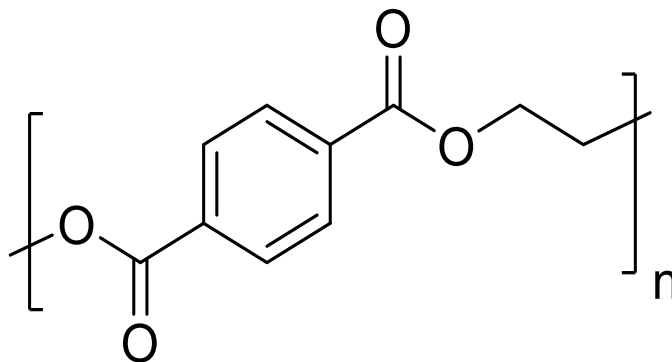
### 8.3.2 Μίγματα του PPF με τερεφθαλικούς πολυεστέρες

Οι φουρανικοί πολυεστέρες, παρά τον πράσινο χαρακτήρα τους και τις εντυπωσιακές ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν, κατά βάση κρυσταλλώνονται αργά. Η ανάμιξή τους με τερεφθαλικούς πολυεστέρες μπορεί να βελτιώσει τους ρυθμούς κρυστάλλωσής τους και να βοηθήσει στο να δοκιμαστούν οι φουρανικοί πολυεστέρες ως αντικαταστάτες των εδραιωμένων στην αγορά τερεφθαλικών.

## 8.4 Μίγματα PPF/PET

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενοεστέρας) (PET) είναι ένας γίγαντας στη βιομηχανία θερμοπλαστικών πολυεστέρων λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων του και χρησιμοποιείται κατά κόρον σε ίνες για ρούχα και δοχεία για υγρά και τρόφιμα. Η μελέτη των μιγμάτων του PET με το PPF παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς με αυτό τον τρόπο θα μπορούσαν να ενισχυθούν οι επιθυμητές ιδιότητες του PET με τις ανώτερες ιδιότητες φραγμού αερίων του PPF, ειδικά στην περίπτωση ευαίσθητων στην οξείδωση ποτών όπως ο χυμός και η μπύρα. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των δύο πολυεστέρων διαφέρουν τόσο στο τμήμα που προέρχεται από το διοξύ (FDCA στο PPF, τερεφθαλικό οξύ στο PET) όσο και στο τμήμα που προέρχεται από τη διόλη (τρεις μεθυλενομάδες στη μονάδα του PPF, δύο στη μονάδα του PET). Ωστόσο, οι παράμετροι διαλυτότητας είναι  $\delta = 21,8$  για το PPF (MPa)<sup>1/2</sup> και  $\delta = 22,5$  (MPa)<sup>1/2</sup> για το PET, άρα είναι πιθανό να υπάρξει αναμιξιμότητα.





*Εικόνα 8-2: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PET.*

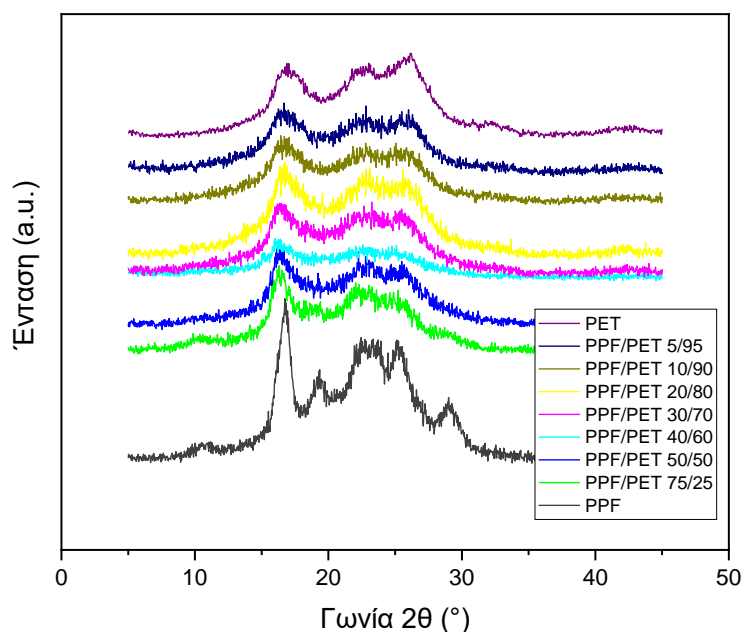
Το PET που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικό, άρα υψηλού μοριακού βάρους. Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων PPF/PET, οι συστάσεις των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 9.

*Πίνακας 9. Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PET που παρασκευάστηκαν.*

PPF/PET
95/5
90/10
75/25
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
5/95

#### 8.4.1 Μελέτη των μιγμάτων PPF/PET με WAXD

Στο **Σχήμα 8-15** φαίνονται τα διαγράμματα WAXD για τα καθαρά PPF, PET και τα μίγματά τους. Εμφανίζονται οι κορυφές για τους κρυστάλλους τόσο του PPF όσο και του PET, άρα τα δύο πολυμερή κρυσταλλώνονται χωριστά, δηλαδή σχηματίζονται μίγματα των κρυστάλλων των δύο πολυμερών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος. Τα μίγματα με ενδιάμεσες συστάσεις παρουσίασαν κορυφές μειωμένης έντασης, ως αποτέλεσμα του χαμηλότερου βαθμού κρυσταλλικότητας, άρα ήταν πιο δύσκολο για αυτά τα μίγματα να κρυσταλλωθούν, ακόμη και από το διάλυμα. Οι απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , για τα μίγματα PPF/PET μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα, υπολογίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές,  $A_c$ , και το άμορφο υπόβαθρο,  $A_{am}$ , σύμφωνα με τους Hay et al. (**Εξίσωση 26**)<sup>127</sup>. Οι λαμβανόμενες τιμές κρυσταλλικότητας κυμαίνονταν από 11 έως 35%, με τις χαμηλότερες τιμές να παρατηρούνται στις ενδιάμεσες συστάσεις (**Πίνακας 10**)



**Σχήμα 8-15.** Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PET.

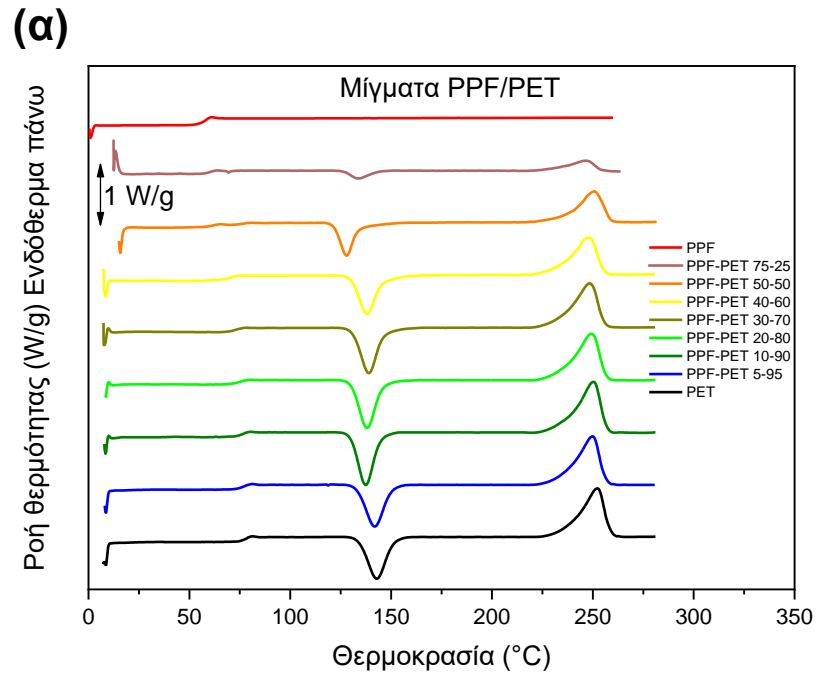
**Πίνακας 10.** Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PET και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα.

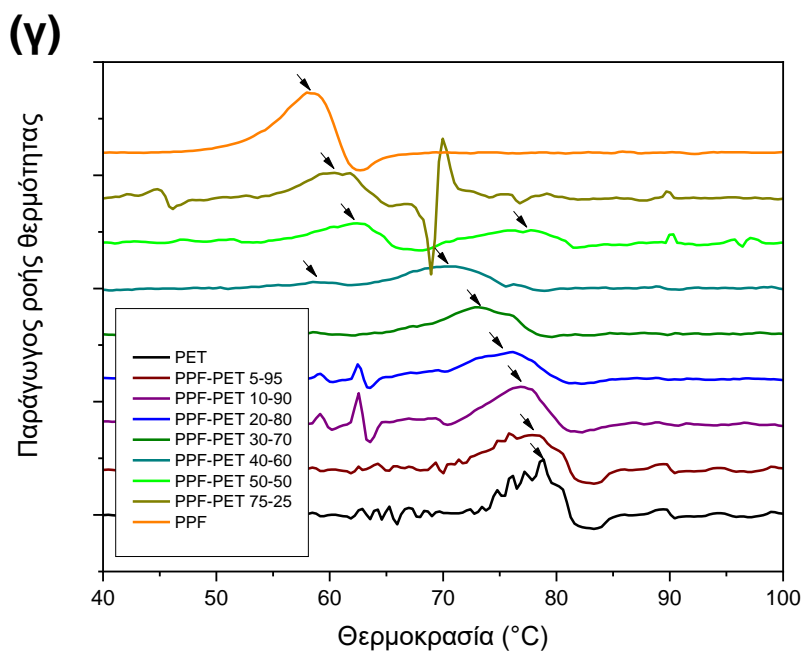
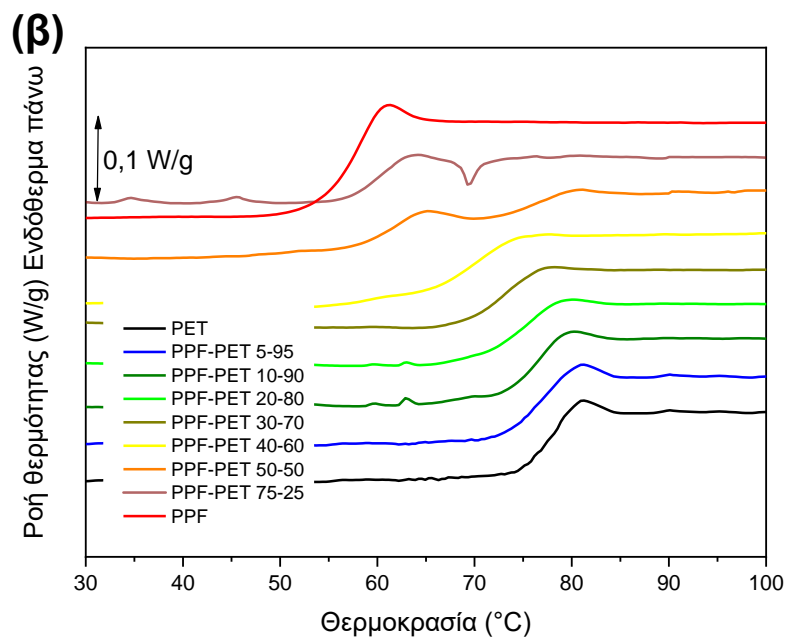
Δείγμα	$X_c$ (%)
PPF	19
PPF/PET 95/5	21
PPF/PET 90/10	17
PPF/PET 75/25	14
PPF/PET 50/50	13
PPF/PET 40/60	11
PPF/PET 30/70	27
PPF/PET 20/80	30
PPF/PET 10/90	28
PPF/PET 5/95	33
PET	35

#### 8.4.2 Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση

Τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα δείγματα των μιγμάτων PPF/PET (καθώς και καθαρού PPF, PET) μελετήθηκαν με χρήση DSC. Οι αντίστοιχες σαρώσεις θέρμανσης με 20°C/min φαίνονται στο **Σχήμα 8-16(α)**, ενώ οι καμπύλες παραγώγου ροής θερμότητας στο **Σχήμα 8-16(γ)**. Το καθαρό PPF δεν κρυσταλλώθηκε καθόλου κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με 20°C/min, αλλά ούτε και στα μίγματα με το PET, καθώς δεν παρουσιάστηκε η ενδόθερμη κορυφή τήξης του. Για κάθε σύσταση παρατηρήθηκε μία  $T_g$ , η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση, με εξαίρεση τις συστάσεις PPF/PET 50/50 και 75/25 όπου παρατηρήθηκαν δύο μεταβάσεις υάλου με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ακόμα, για κάθε σύσταση παρουσιάστηκε μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία συμπεραίνουμε ότι οφείλεται σε κρυστάλλωση του PET καθώς μόνο η ενδόθερμη κορυφή τήξης του PET εμφανίστηκε. Στο **Σχήμα 8-16(β)**, δηλαδή στη μεγέθυνση στην

περιοχή των  $T_g$  και ιδίως στο **Σχήμα 8-16** ( $\gamma$ ), δηλαδή στην παράγωγο της ροής θερμότητας, γίνεται καλύτερα αντιληπτή η παρουσία των δύο μεταβάσεων υάλου.

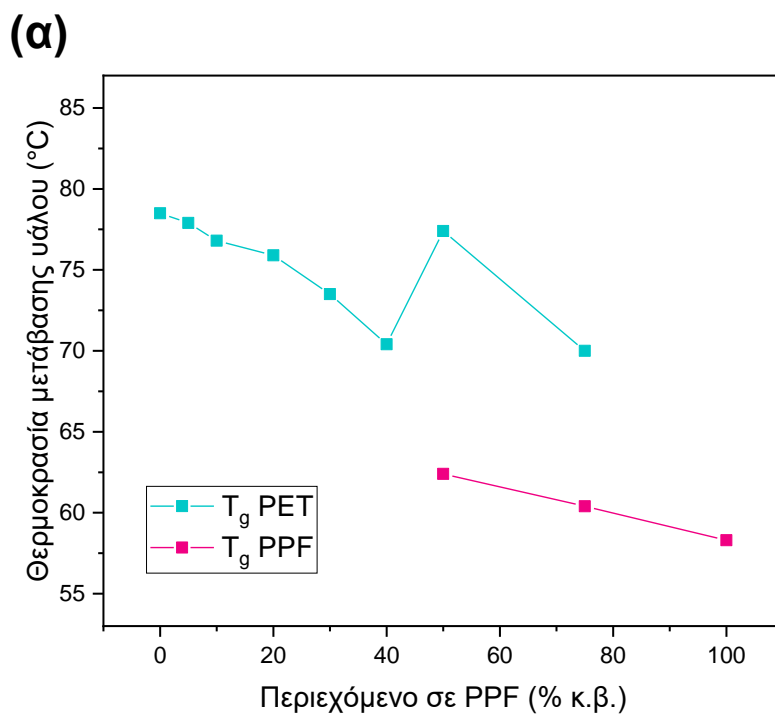




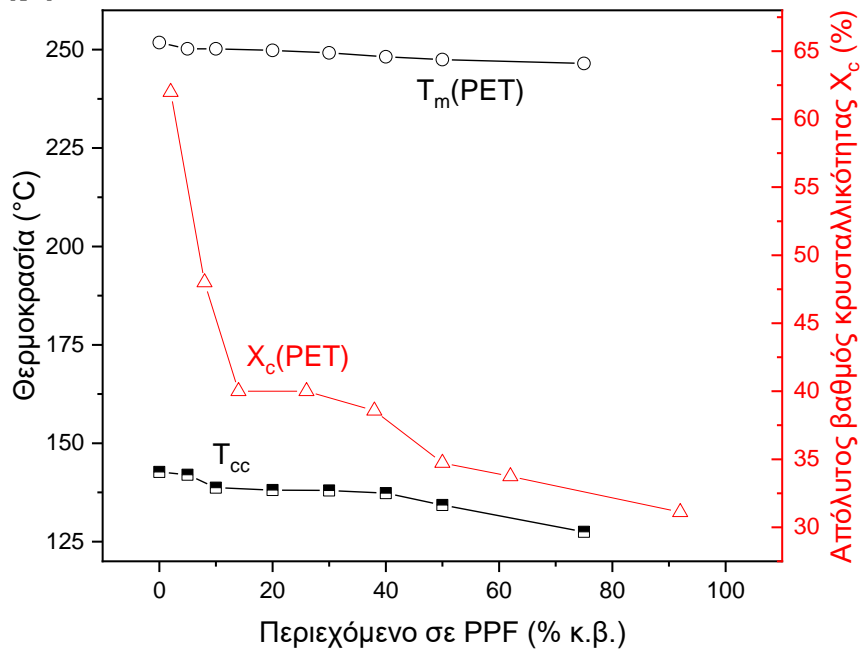
**Σχήμα 8-16.** (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PET κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (β) μεγέθυνση στην περιοχή των  $T_g$  και (γ) Παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή των  $T_g$ .

Το **Σχήμα 8-17(α)** δείχνει τη μεταβολή των  $T_g$  των δύο συστατικών με τη σύσταση του μίγματος. Φαίνεται πως, με αύξηση του περιεχομένου σε PPF, η  $T_g$  του PET μειώνεται, όπως και εκείνη του PPF. Το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής της υαλώδους μετάβασης αυξάνεται στις ενδιάμεσες συστάσεις, δηλαδή υπάρχει τάση για διαχωρισμό. Ωστόσο, οι  $T_g$  των δύο συστατικών γενικά παρουσιάζουν σύγκλιση, άρα μάλλον υπάρχει μερική αναμιξιμότητα.

Στο **Σχήμα 8-17(β)** φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης  $T_{cc}$ , της  $T_m$  του PET και του βαθμού κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , του PET που παρατηρήθηκαν στα μίγματα για θέρμανση από την ύαλο με ρυθμό  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προέκυψε από τη διαίρεση της  $\Delta H_m$  με τη θεωρητική τιμή  $\Delta H_m^0 = 137 \text{ J/g}$  για το PET, που ακολουθήθηκε από διαίρεση με το κλάσμα μάζας του PET στο αντίστοιχο μίγμα.



(β)



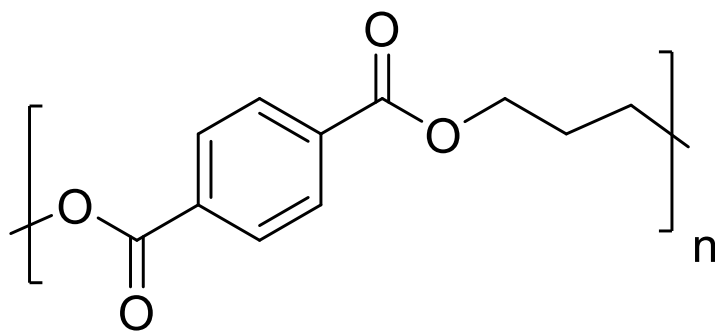
**Σχήμα 8-17.** (α) Μεταβολή των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PET και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ), θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) και βαθμός κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) του PET στα μίγματα για ρυθμό θέρμανσης  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Πρέπει να τονιστεί πως τα δείγματα είχαν έναν αρχικό βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς δεν ελήφθησαν εντελώς άμορφα. Ο αρχικός αυτός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξανόταν με αύξηση του ποσοστού PET και αφαιρέθηκε κάθε φορά για τον υπολογισμό του τελικού βαθμού κρυσταλλικότητας.

Η  $T_{cc}$  των μιγμάτων παρουσίασε μείωση με αύξηση του ποσοστού σε PPF, δηλαδή η κρυστάλλωση από την ύαλο διευκολύνθηκε. Η  $T_m$ , όπως και ο  $X_c$ , του PET παρουσίασαν μείωση με αύξηση του ποσοστού PPF, που αποτελεί ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Αυτό συνδέεται με μειωμένη θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων, ως αποτέλεσμα μικρότερου μεγέθους και βαθμού τελειότητας, κάτι που είναι σύμφωνο με τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας  $X_c$ .

## 8.5 Μίγματα PPF/PPT

Το PPT αποτελεί το τερεφθαλικό ομόλογο του PPF και είναι ένας ευρύτατα χρησιμοποιούμενος τερεφθαλικός πολυεστέρας, η κρυστάλλωση του οποίου κατά την ψύξη από το τήγμα μελετήθηκε εκτενώς σε προηγούμενο υποκεφάλαιο. Οπότε, με βάση τις ιδιότητες και τη βιομηχανική σπουδαιότητα αυτού του πολυεστέρα, κρίθηκε απαραίτητο να δοκιμαστούν τα μίγματά του με το PPF, με σκοπό τη διερεύνηση της μελλοντικής έστω μερικής αντικατάστασης του τερεφθαλικού PPT από το βιοβασιζόμενο PPF. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των δύο πολυεστέρων διαφέρουν μόνο στο τμήμα που προέρχεται από το διοξύ (FDCA στο PPF, τερεφθαλικό οξύ στο PPT), ενώ προκύπτουν από την ίδια διόλη (1,3-προπανοδιόλη, PDO). Επιπλέον, οι παράμετροι διαλυτότητας είναι  $\delta = 21,8$  για το PPF (MPa)<sup>1/2</sup> και  $\delta = 21,9$  (MPa)<sup>1/2</sup> για το PPT, άρα είναι πολύ πιθανό να προκύπτει αναμίξιμο σύστημα.



**Εικόνα 8-3:** Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT.

Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων του PPF με τον PPT, οι συστάσεις των οποίων φαίνονται στον **Πίνακας 11**. Το PPT που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικό (Corterra®), άρα υψηλού μοριακού βάρους.

**Πίνακας 11.** Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PPT που παρασκευάστηκαν.

PPF/PPT
95/5
90/10
75/25

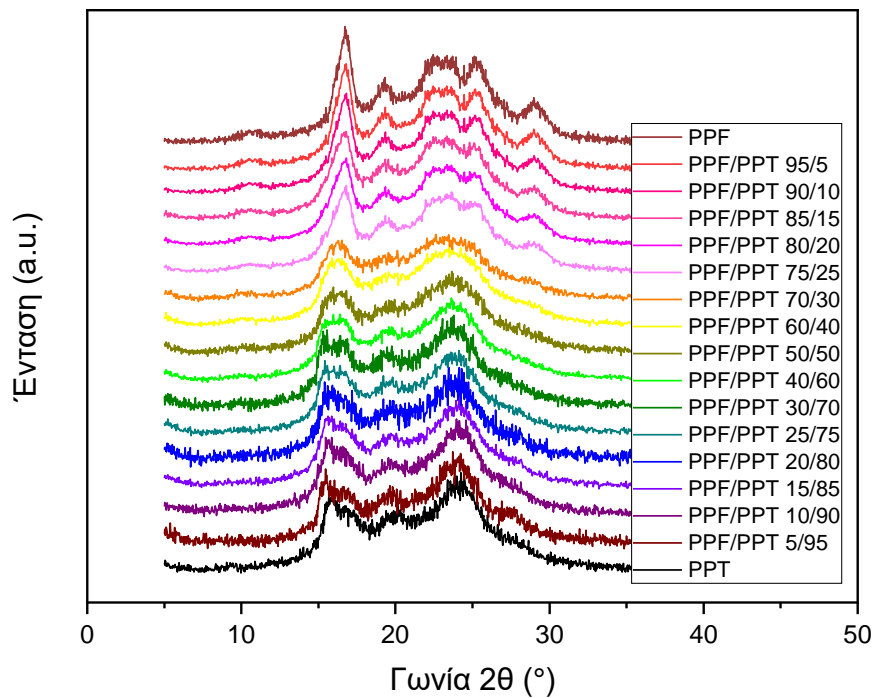


50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
5/95

### 8.5.1 Μελέτη των μιγμάτων PPF/PPT με WAXD

Τα διαγράμματα WAXD των μιγμάτων φαίνονται στο **Σχήμα 8-18**. Όπως είναι φανερό, τα μίγματα με ενδιάμεσες συστάσεις παρουσίασαν κορυφές μειωμένης έντασης, ως αποτέλεσμα του χαμηλότερου βαθμού κρυσταλλικότητας, άρα ήταν πιο δύσκολο για αυτά τα μίγματα να κρυσταλλωθούν, ακόμη και από το διάλυμα. Παρ' όλα αυτά, διακρίνονται οι κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν τόσο στο PPF όσο και στο PPT κάθε φορά. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι σχηματίστηκε ένα μίγμα κρυστάλλων των δύο συστατικών (και όχι κρύσταλλοι του μίγματος), αφού τα δύο συστατικά κρυσταλλώθηκαν χωριστά.

Οι απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , για τα μίγματα PPF/PPT μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα, υπολογίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές,  $A_c$ , και το άμορφο υπόβαθρο,  $A_{am}$ , σύμφωνα με τους Hay et al. (**Εξίσωση 26**)<sup>127</sup>. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 12**, όπου φαίνεται ότι οι λαμβανόμενες τιμές κρυσταλλικότητας κυμαίνονταν από 10 έως 40%, με τις χαμηλότερες τιμές να παρατηρούνται στις ενδιάμεσες συστάσεις.



**Σχήμα 8-18.** Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PPT.

**Πίνακας 12.** Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PPT και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα.

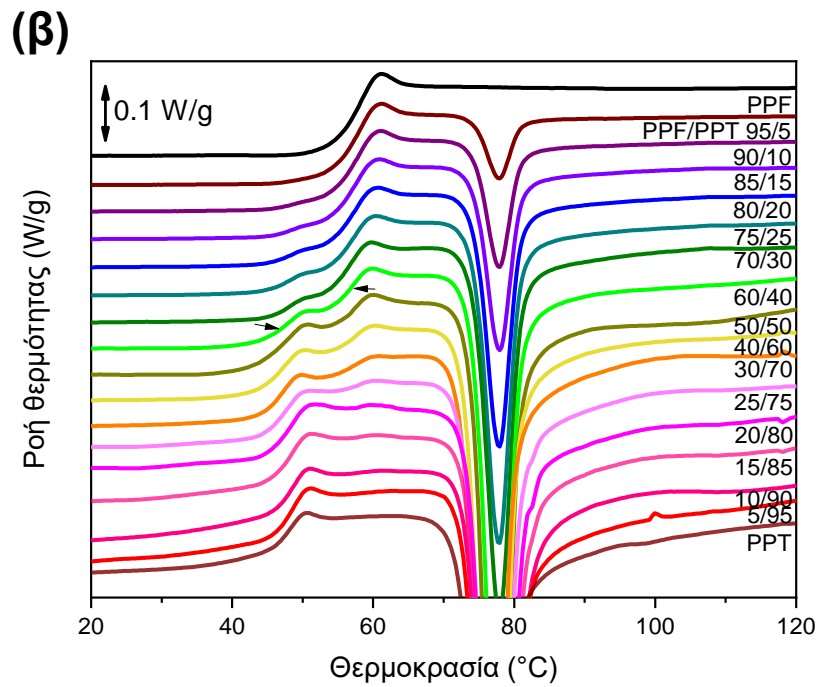
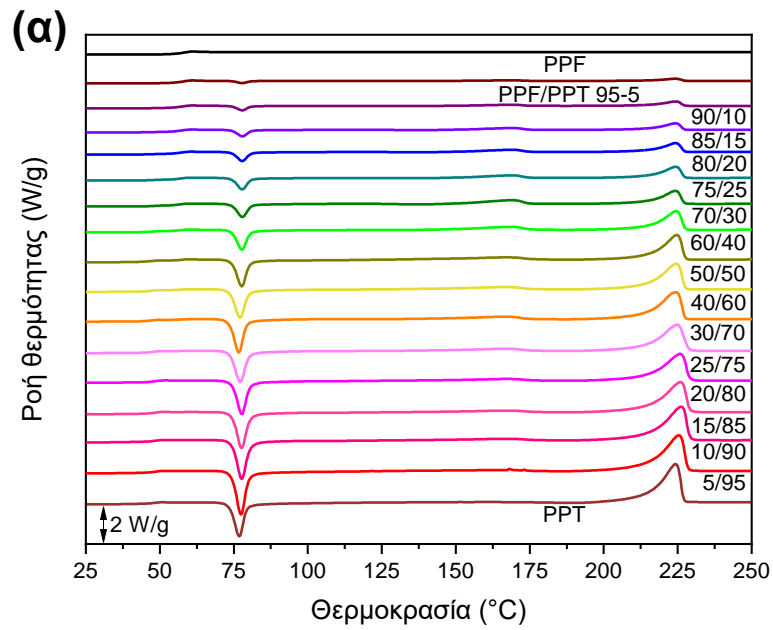
Δείγμα	$X_c$ (%)
<b>PPF</b>	19
<b>PPF/PPT 95/5</b>	18
<b>PPF/PPT 90/10</b>	18
<b>PPF/PPT 85/15</b>	12
<b>PPF/PPT 80/20</b>	22
<b>PPF/PPT 75/25</b>	31
<b>PPF/PPT 70/30</b>	29

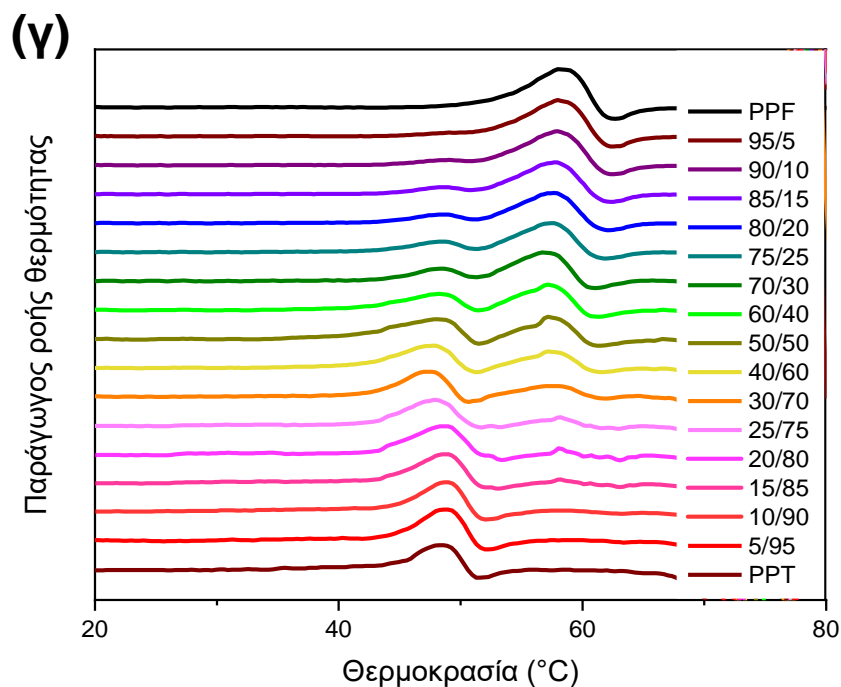
<b>PPF/PPT 60/40</b>	27
<b>PPF/PPT 50/50</b>	10
<b>PPF/PPT 40/60</b>	24
<b>PPF/PPT 30/70</b>	14
<b>PPF/PPT 25/75</b>	28
<b>PPF/PPT 20/80</b>	36
<b>PPF/PPT 15/85</b>	34
<b>PPF/PPT 10/90</b>	35
<b>PPF/PPT 5/95</b>	39
<b>PPT</b>	40

#### 8.5.2 Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση

Τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα δείγματα των μιγμάτων PPF/PPT (καθώς και καθαρού PPF, PPT) μελετήθηκαν με χρήση DSC. Οι αντίστοιχες σαρώσεις θέρμανσης με 20°C/min φαίνονται στο **Σχήμα 8-19(α)**, ενώ οι καμπύλες παραγωγού ροής θερμότητας στο **Σχήμα 8-19(γ)**. Για τις περισσότερες συστάσεις παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$ , οι τιμές των οποίων εξαρτώνταν από τη σύσταση και παρουσίασαν σύγκλιση. Το καθαρό PPF δεν κρυστάλλωσε καθόλου κατά τη θέρμανση με 20°C/min, ενώ κρυστάλλωσε στα μίγματά του με το PPT. Για κάθε σύσταση εμφανίστηκε μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία αντιστοιχεί σε κρυστάλλωση και των δύο συστατικών του μίγματος, καθώς καταγράφηκαν οι ενδόθερμες κορυφές τήξης και των δύο πολυεστέρων. Εξάιρεση αποτελεί η σύσταση PPF/PPT 5/95 όπου παρουσιάστηκε μόνο η κορυφή τήξης του PPT, δηλαδή μόνο το PPT κρυστάλλωσε κατά τη θέρμανση από την ύαλο.

Στο **Σχήμα 8-19(β)**, δηλαδή στη μεγέθυνση στην περιοχή των  $T_g$  και ιδίως στο **Σχήμα 8-19(γ)**, δηλαδή στην παράγωγο της ροής θερμότητας, γίνεται καλύτερα αντιληπτή η παρουσία των δύο μεταβάσεων υάλου, με τις  $T_g$  να παρουσιάζουν σύγκλιση.





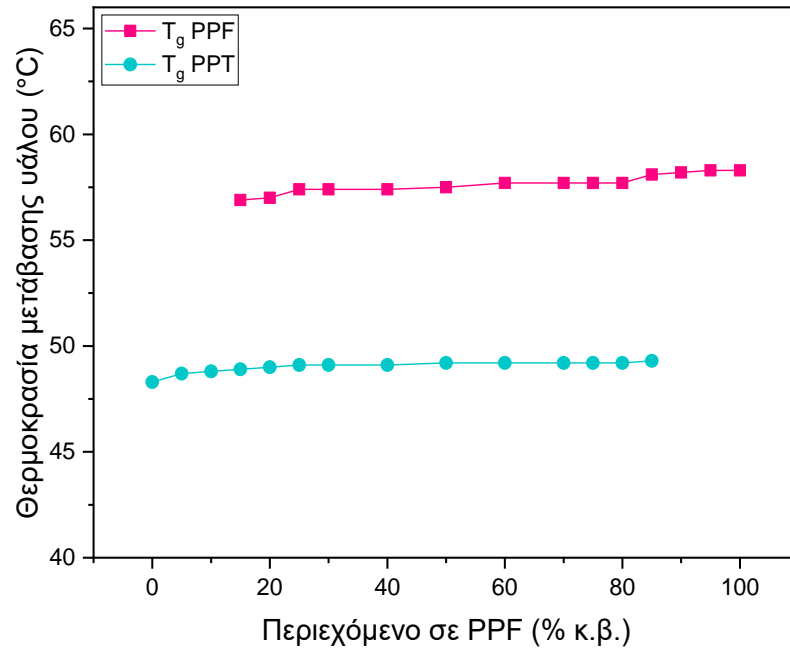
**Σχήμα 8-19.** (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PPT κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (β) μεγέθυνση στην περιοχή των  $T_g$  και (γ) παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή των  $T_g$ .

Το **Σχήμα 8-20(α)** δείχνει τη μεταβολή των  $T_g$  με τη σύσταση του μίγματος. Παρατηρείται μετατόπιση των  $T_g$  των δύο συστατικών προς ενδιάμεσες θερμοκρασίες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μερικής ανάμιξης και ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο πολυμερών, πιθανώς δηλαδή πρόκειται για ένα μερικώς αναμιξιμο σύστημα. Ωστόσο, το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής της υαλώδους μετάβασης αυξάνεται στις ενδιάμεσες συστάσεις, δηλαδή υπάρχει τάση για διαχωρισμό.

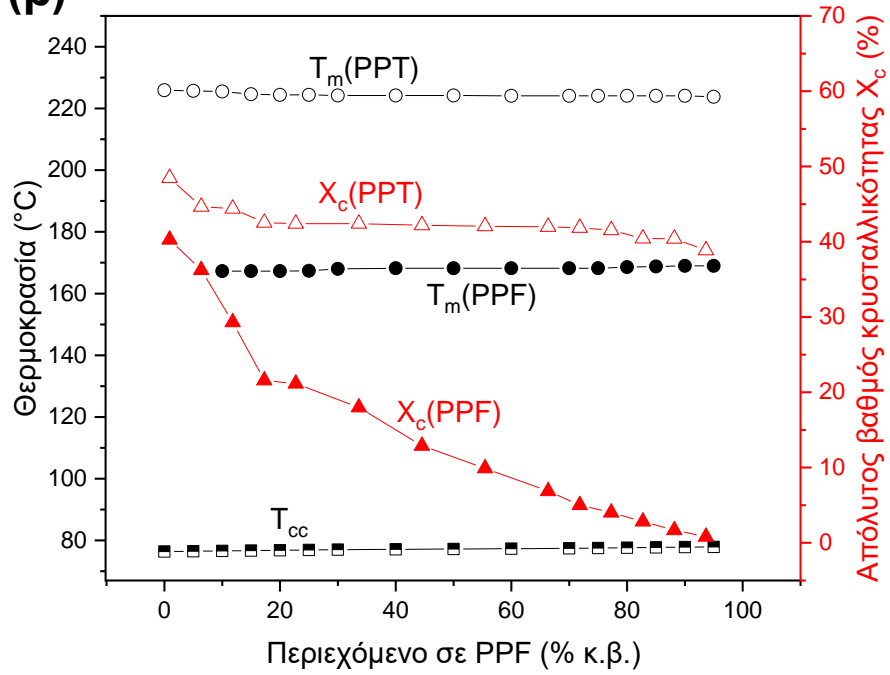
Στο **Σχήμα 8-20(β)** φαίνεται η μεταβολή των  $T_{cc}$ , των  $T_m$  και του βαθμού κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , των PPF, PPT που παρατηρήθηκαν στα μίγματα για θέρμανση από την ύαλο με ρυθμό  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προέκυψε κάθε φορά από τη διαίρεση της  $\Delta H_m$  με τη  $\Delta H_m^0$  του αντίστοιχου πολυμερούς ( $\Delta H_m^0 =$

141,8 J/g για το PPF,  $\Delta H_m^0 = 140,1$  J/g για το PPT<sup>119</sup>), που ακολουθήθηκε από κανονικοποίηση με το κλάσμα μάζας του πολυμερούς στο αντίστοιχο μίγμα.

(α)



(β)



**Σχήμα 8-20.** (α) Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PPT και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ), θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και βαθμοί κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) των PPF, PPT στα μίγματα PPF/PPT για ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.

Πρέπει να τονιστεί πως τα δείγματα είχαν έναν αρχικό βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς δεν λήφθηκαν εντελώς άμορφα. Ο αρχικός αυτός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξανόταν με αύξηση του ποσοστού σε PPT και αφαιρέθηκε κάθε φορά για τον υπολογισμό του τελικού βαθμού κρυσταλλικότητας.

Με αύξηση του περιεχομένου σε PPF, ο βαθμός κρυσταλλικότητας του PPF μειώνεται, ενώ η  $T_m$  του παρουσιάζει μικρή αύξηση. Η  $T_{cc}$  αυξάνεται με αύξηση του περιεχομένου σε PPF, άρα η κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση δυσχεραίνεται στα μίγματα. Με αύξηση του περιεχομένου σε PPF, ο βαθμός κρυσταλλικότητας του PPT μειώνεται, όπως και η  $T_m$  του, που παρουσιάζει μικρή μείωση. Οι θερμοκρασίες τήξης παρουσίασαν μια ελαφρά μείωση με την ανάμιξη, που αποτελεί ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Αυτό συνδέεται με μειωμένη θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων, ως αποτέλεσμα μικρότερου μεγέθους και βαθμού τελειότητας, κάτι που είναι σύμφωνο με την αύξηση της  $T_{cc}$  και τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας.

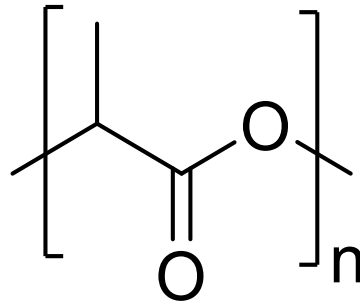
## 8.6 Μίγματα του PPF με άλλους πολυεστέρες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον

### 8.6.1 Μίγματα PPF/PLA

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) είναι ένας πολύ σημαντικός βιοαποικοδομήσιμος αλειφατικός πολυεστέρας με ενδιαφέροντα κύκλο ζωής, που παράγεται ακόμα και από το καλαμπόκι. Θεωρήθηκε λοιπόν ενδιαφέρον σενάριο η ανάμιξη του PLA με το PPF, για αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας και πιθανή χρήση σε βιοδιασπώμενες συσκευασίες τροφίμων, καθώς το PPF, παρά τα πολύ καλά χαρακτηριστικά του, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των δύο πολυεστέρων διαφέρουν ριζικά και οι παράμετροι



διαλυτότητας είναι  $\delta = 21,8$  για το PPF (MPa)<sup>1/2</sup> και  $\delta = 19,9$  (MPa)<sup>1/2</sup> για το PLA, άρα δεν είναι πιθανό να υπάρχει πλήρης αναμιξιμότητα.



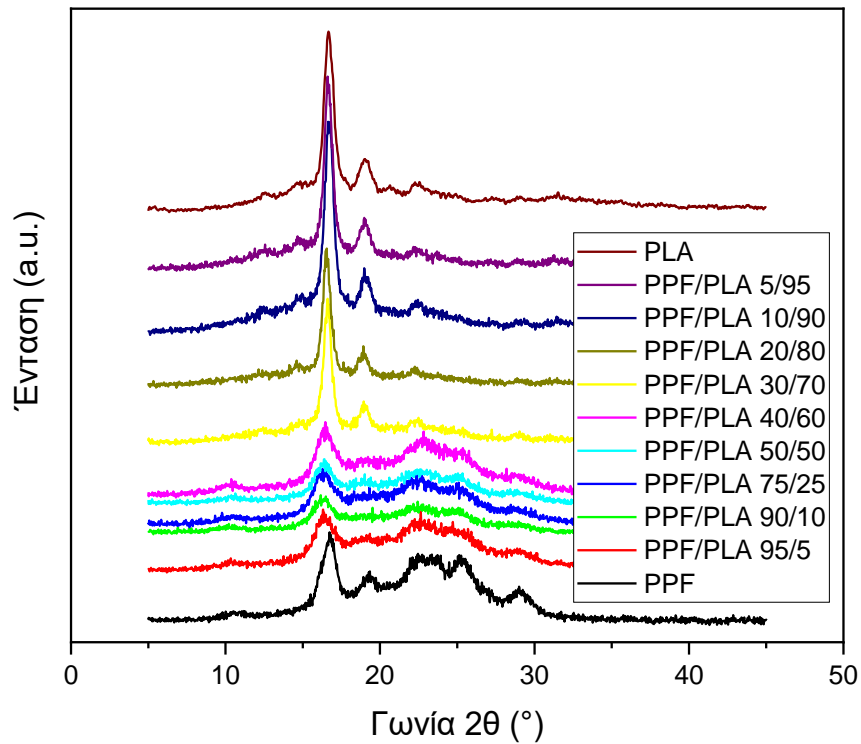
*Εικόνα 8-4: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PLA.*

**Πίνακας 13.** Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PLA που παρασκευάστηκαν.

PPF/PLA
95/5
90/10
75/25
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
5/95

#### 8.6.2 Μελέτη των μιγμάτων PPF/PLA με WAXD

Στο **Σχήμα 8-21** φαίνονται τα διαγράμματα WAXD για τα καθαρά PPF, PLA και τα μίγματά τους. Εμφανίζονται οι κορυφές για τους κρυστάλλους τόσο του PPF όσο και του PLA, άρα τα δύο πολυμερή κρυσταλλώνονται χωριστά, δηλαδή σχηματίζονται μίγματα των κρυστάλλων των δύο πολυμερών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος. Τα μίγματα με ενδιάμεσες συστάσεις παρουσίασαν κορυφές μειωμένης έντασης, ως αποτέλεσμα του χαμηλότερου βαθμού κρυσταλλικότητας, άρα ήταν πιο δύσκολο για αυτά τα μίγματα να κρυσταλλωθούν, ακόμη και από το διάλυμα.



**Σχήμα 8-21.** Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PLA.

**Πίνακας 14.** Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PLA και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα.

Δείγμα	$X_c$ (%)
PPF	19
PPF/PLA 95/5	17
PPF/PLA 90/10	15
PPF/PLA 75/25	15
PPF/PLA 50/50	14
PPF/PLA 40/60	32

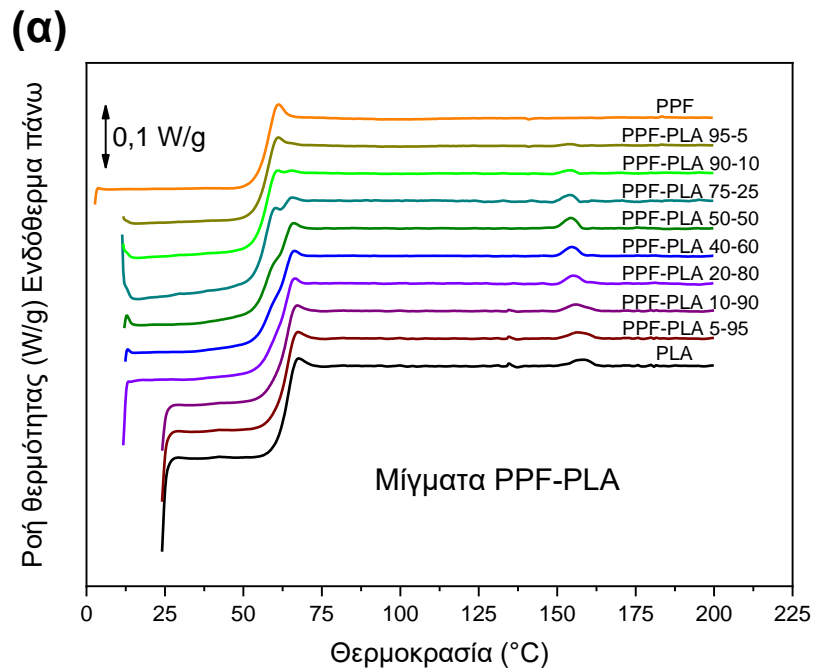
<b>PPF/ PLA 30/70</b>	36
<b>PPF/ PLA 20/80</b>	38
<b>PPF/ PLA 10/90</b>	43
<b>PPF/ PLA 5/95</b>	46
<b>PLA</b>	50

Οι απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , για τα μίγματα PPF/PLA μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα, υπολογίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές,  $A_c$ , και το άμορφο υπόβαθρο,  $A_{am}$ , σύμφωνα με τους Hay et al. (**Εξίσωση 26**)<sup>127</sup>. Οι λαμβανόμενες τιμές κρυσταλλικότητας κυμαίνονταν από 14 έως 50%, με τις χαμηλότερες τιμές να παρατηρούνται στις ενδιάμεσες συστάσεις (**Πίνακας 14**).

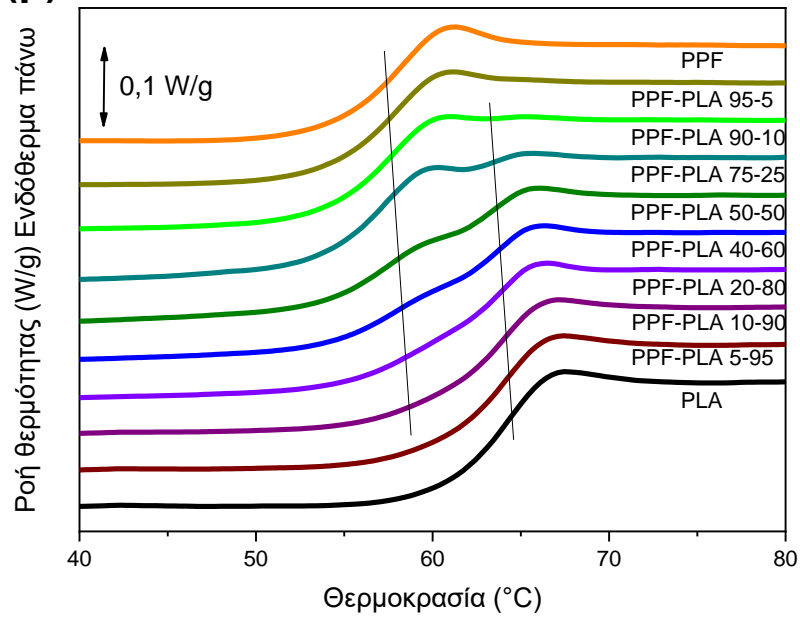
### 8.6.3 Μελέτες αναμιξιμότητας και κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση

Τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα δείγματα των μιγμάτων PPF/PLA (καθώς και καθαρού PPF, PLA) μελετήθηκαν με χρήση DSC. Οι αντίστοιχες σαρώσεις θέρμανσης με 20°C/min φαίνονται στο **Σχήμα 8-22(α)**, ενώ οι καμπύλες παραγωγού ροής θερμότητας στο **Σχήμα 8-22 (γ)**. Για τις περισσότερες συστάσεις παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$ , ενώ κανένα συστατικό δεν κρυστάλλωσε κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση. Το καθαρό PPF δεν παρουσιάζει κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση με 20°C/min. Το καθαρό PLA επίσης δεν παρουσιάζει κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση με 20°C/min, ωστόσο για κάθε σύσταση μιγμάτων καταγράφεται η ενδόθερμη κορυφή τήξης του, άρα συμπεραίνεται ότι κάθε φορά είχε κάποιο αρχικό βαθμό κρυσταλλικότητας λόγω ατελούς απότομης ψύξης (quenching), δηλαδή δεν είχε ληφθεί εντελώς άμορφο. Η κορυφή τήξης του PLA παρατηρήθηκε σε ολοένα χαμηλότερη θερμοκρασία με αύξηση του ποσοστού PPF, που αποτελεί ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος.

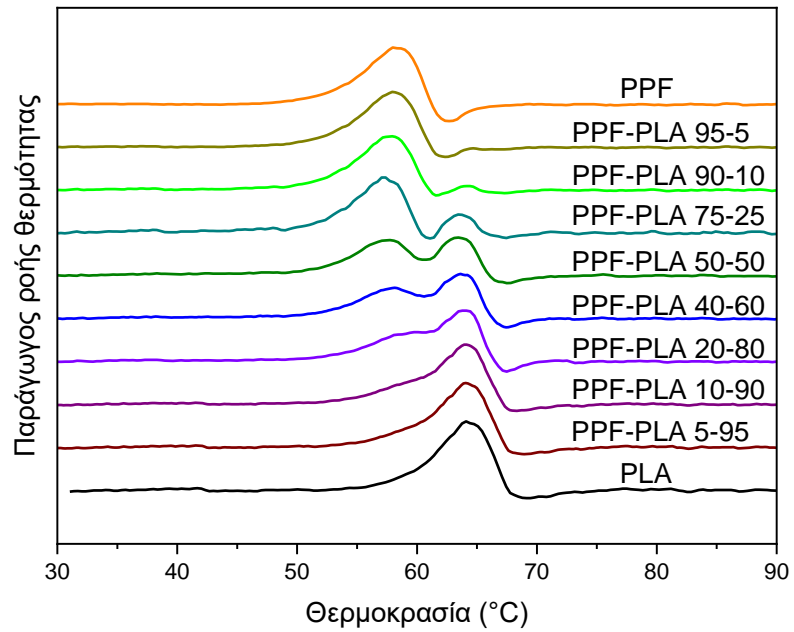
Στο Σχήμα 8-22(β), δηλαδή στη μεγέθυνση στην περιοχή της  $T_g$  και ιδίως στο Σχήμα 8-22(γ), δηλαδή στην παράγωγο της ροής θερμότητας γίνεται καλύτερα αντιληπτή η παρουσία δύο μεταβάσεων υάλου.



(β)



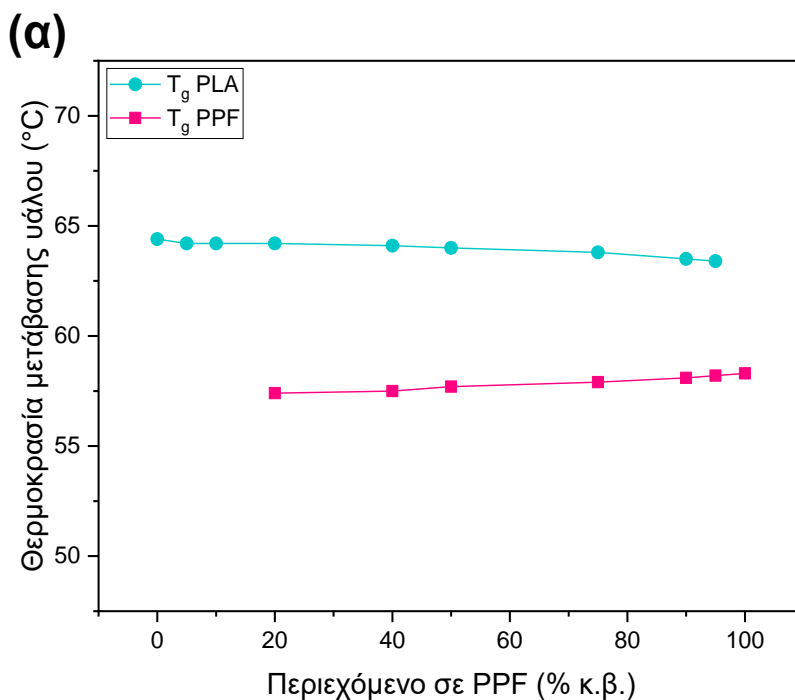
(γ)

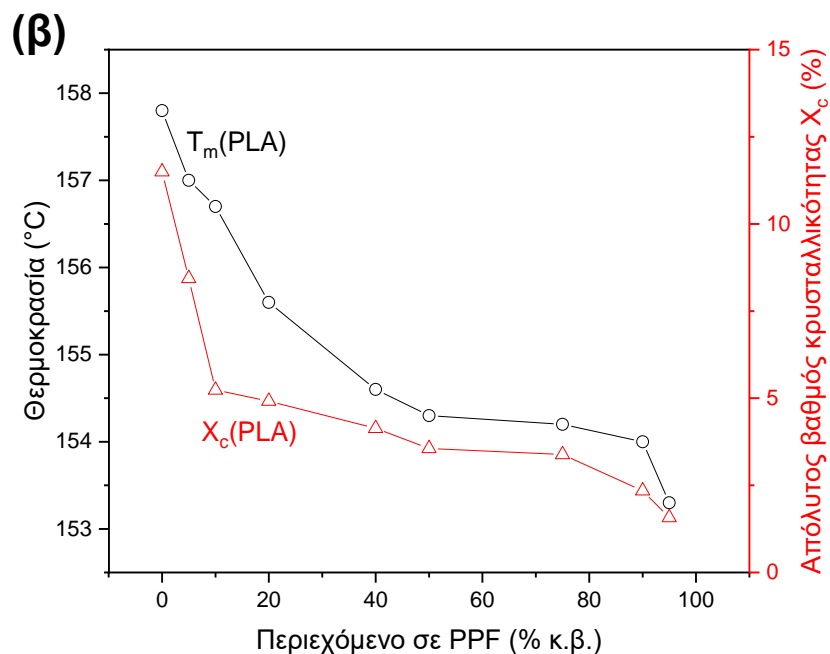


**Σχήμα 8-22.** (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PLA κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με 20°C/min, (β) μεγέθυνση στην περιοχή της  $T_g$  και (γ) Παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή της  $T_g$ .

Το **Σχήμα 8-23(α)** δείχνει τη μεταβολή των  $T_g$  με τη σύσταση του μίγματος. Φαίνεται πως με αύξηση του περιεχομένου σε PPF η  $T_g$  του PLA μειώνεται, ενώ εκείνη του PPF αυξάνεται. Δεν παρατηρείται τάση για σύγκλιση των  $T_g$  και το εύρος της υαλώδους μετάβασης αυξάνεται στις ενδιάμεσες συστάσεις, δηλαδή υπάρχει τάση για διαχωρισμό.

Στο **Σχήμα 8-23(β)** φαίνεται η μεταβολή της  $T_m$  και του βαθμού κρυσταλλικότητας,  $X_c$ , του PLA που παρατηρήθηκαν στα μίγματα για θέρμανση από την ύαλο με ρυθμό 20°C/min. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προέκυψε κάθε φορά από τη διαίρεση της  $\Delta H_m$  με τη  $\Delta H_m^0$  του PLA, δηλαδή  $\Delta H_m^0 = 93,6$  J/g, που ακολουθήθηκε από διαίρεση με το κλάσμα μάζας του πολυμερούς στο αντίστοιχο μίγμα.





**Σχήμα 8-23.** (α) Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PLA και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και βαθμοί κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) των PPF, PLA στα μίγματα για ρυθμό θέρμανσης  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Πρέπει να τονιστεί πως τα δείγματα είχαν έναν αρχικό βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς δεν ελήφθησαν εντελώς άμορφα. Ο αρχικός αυτός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξανόταν με αύξηση του ποσοστού PLA και αφαιρέθηκε κάθε φορά για τον υπολογισμό του τελικού βαθμού κρυσταλλικότητας.

Η  $T_m$ , όπως και ο  $X_c$ , του PLA παρουσίασαν μείωση με αύξηση του ποσοστού PPF, όπως ήταν αναμενόμενο. Η ελαφρά μείωση της θερμοκρασίας τήξης με την ανάμιξη, αποτελεί ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Αυτό συνδέεται με μειωμένη θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων, ως αποτέλεσμα μικρότερου μεγέθους και βαθμού τελειότητας, κάτι που είναι σύμφωνο με τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας  $X_c$ .



## 9 Συμπεράσματα

- ✓ Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης  $T_p$  μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες άρα η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό υπέρψυξης  $\Delta T = T_m^0 - T_p$  και η κρυστάλλωση είναι πιο γρήγορη, κάτι που φαίνεται από την αύξηση του αντιστρόφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης  $1/t_{1/2}$ , που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης
- ✓ Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης  $Z_t$  (και  $K_A$ , αντίστοιχα) που προκύπτει από την εξίσωση Avrami καθώς και η συνάρτηση ψύξης  $K^*(T)$  που προκύπτει από την εξίσωση Ozawa αποτελούν μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης και αυξάνονται με αύξηση του ρυθμού ψύξης άρα με μείωση της θερμοκρασίας, δηλαδή η κρυστάλλωση διευκολύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες
- ✓ Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης  $1/t_{1/2}$  που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami ταυτίζονται με τον ρυθμό κρυστάλλωσης που προκύπτει από τα αρχικά δεδομένα κρυστάλλωσης (raw data), άρα η εξίσωση Avrami περιγράφει ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα
- ✓ Το ενεργειακό φράγμα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα βρέθηκε ίσο με  $\Delta E = -225,4 \text{ kJ/mol}$  με χρήση της εξίσωσης Kissinger, ενώ με χρήση της μεθόδου ισομετατροπής Friedman η ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta E_x$  βρέθηκε να μειώνεται κατ' απόλυτη τιμή με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, αλλά να είναι κοντά στα  $-46 \text{ kJ/mol}$
- ✓ Κατά την ψύξη από το τήγμα η ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης μειώνεται κατ' απόλυτη τιμή με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας  $X\%$  (δηλαδή με μείωση της μέσης θερμοκρασίας). Επομένως η κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες (άρα σε μεγάλες υπερψύξεις) είναι ευκολότερη
- ✓ Η μελέτη της κρυστάλλωσης είναι μείζονος σημασίας διότι ελέγχει τις τελικές ιδιότητες του πολυμερικού υλικού

- ✓ Οι φουρανικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν γενικά αργή κρυστάλλωση. Το PPF κρυσταλλώνεται πολύ πιο αργά από τα PEF, PBF. Το καθαρό PPF δεν κρυστάλλωσε καθόλου κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με 20°C/min
- ✓ Μίγματα PPF/PET: Παρουσίασαν μερική αναμιξιμότητα. Για κάθε σύσταση παρατηρήθηκε μία  $T_g$ , η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση, με εξαίρεση τις συστάσεις PPF/PET 50/50 και 75/25 όπου παρατηρήθηκαν δύο μεταβάσεις υάλου με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος που παρουσίασαν σύγκλιση. Μόνο το PET κρυστάλλωσε κατά τη θέρμανση από την υαλο στα μίγματα. Τα μίγματα παρουσίασαν μερική αναμιξιμότητα, άρα μέρος του PET θα μπορούσε να αντικατασταθεί από PPF π.χ. στην εμφιάλωση ποτών. Ο συνδυασμός αυτός θα ενίσχυε τις επιθυμητές ιδιότητες του PET με τις ανώτερες ιδιότητες φραγμού αερίων του PPF, ειδικά στην περίπτωση ευαίσθητων στην οξειδωση ποτών όπως ο χυμός και η μύρα.
- ✓ Μίγματα PPF/PPT: παρουσίασαν μερική αναμιξιμότητα. Για τις περισσότερες συστάσεις παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$ , οι τιμές των οποίων εξαρτώνταν από τη σύσταση και παρουσίασαν σύγκλιση. Το PPF, το οποίο δεν κρυσταλλώνει καθόλου κατά τη θέρμανση με 20°C/min, κρυστάλλωσε στα μίγματά του με το PPT. Το PPT κρυσταλλώνεται πιο εύκολα και οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι PPT προάγουν την κρυστάλλωση του PPF, κάτι που είναι ιδιαίτερα επιθυμητό διότι η αύξηση της κρυσταλλικότητας βελτιώνει τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και μειώνει τη διαπερατότητα από αέρια. Επομένως, η ανάμιξη του PPF με PPT μπορεί να λύσει το πρόβλημα της πολύ αργής κρυστάλλωσης του PPF, που αποτελεί μειονέκτημα για τις εφαρμογές και την εμπορευματοποίησή του.
- ✓ Μίγματα PPF/PLA: δεν παρουσίασαν αναμιξιμότητα. Παρατηρήθηκαν δύο  $T_g$  που δεν παρουσίασαν σύγκλιση. Κανένα συστατικό δεν κρυστάλλωσε κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση
- ✓ Η μελέτη με περίθλαση ακτινών-X ευρείας γωνίας (WAXD) έδειξε κάθε φορά ότι στα μίγματα σχηματίζεται μίγμα κρυστάλλων των συστατικών και όχι κρύσταλλοι του μίγματος, ενώ η κρυσταλλικότητα στις ενδιάμεσες συστάσεις είναι περιορισμένη

## Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ✓ Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού αερίων στην περίπτωση των συστημάτων που παρουσιάζουν μεγαλύτερη αναμιξιμότητα, με σκοπό να διερευνηθούν οι πρακτικές εφαρμογές τους στη συσκευασία τροφίμων, ιδίως στην περίπτωση των μιγμάτων PPF/PET
- ✓ Μελέτη της παρασκευής μιγμάτων με χρήση εξωθητή (extruder) από τήγμα και των παραμέτρων όπως η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία, η θερμοκρασία του τήγματος και ο χρόνος παραμονής
- ✓ Παρατήρηση της μορφολογίας των φάσεων των μιγμάτων με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), με σκοπό να γίνει σαφές αν υπάρχει διαχωρισμός φάσεων
- ✓ Μελέτη της επίδρασης συμβατοποιητών, όπως συσταδικά ή τυχαία συμπολυμερή
- ✓ Μελέτη νέων μιγμάτων των πολυεστέρων του FDCA με βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες

## Βιβλιογραφία

1. Carraher, C. E., Jr. (2012). *Introduction to Polymer Chemistry*. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/b13684>
2. Sperling, L. (2005). *Introduction to Physical Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/0471757128>
3. Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to polymers*. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781439894156>
4. Stevens, M. P. (1999). *Polymer chemistry: An Introduction*. Oxford University Press, USA.
5. Carraher, C. E., Jr. (2003). *Seymour/Carraher's polymer chemistry: Sixth Edition*. CRC Press.
6. Ravve, A. (2013). *Principles of Polymer chemistry*. Springer Science & Business Media.
7. Mark, J., Daoud, M., Stanley, H., Stauffer, D., & Yang, Y. (2007). *Physical Properties of Polymers Handbook*. In Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
8. Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2013). *Polymer Synthesis: Theory and practice*. In Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28980-4>
9. Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. <https://doi.org/10.1002/047147875x>
10. Callister, W. D. (2007). *Materials Science and Engineering: An Introduction*.
11. Elias, H. (2003). *An introduction to plastics*. John Wiley & Sons.
12. Rothon, R. N. (1995). *Particulate-filled polymer composites*. Addison Wesley Longman.
13. Fried, J. R. (2014). *Polymer Science and Technology*. Pearson Education.
14. Strong, A. Brent, *Plastics: materials and processing*, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 1996. Print.
15. Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology*. In CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>
16. Αχιλιάς, Δ. Η Επιστήμη Των Πολυμερών Μέσα Από Λυμένες Ασκήσεις. 2015.
17. Ehrenstein, G. W. (2012). *Polymeric materials: Structure, Properties, Applications*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
18. Καραγιαννίδης, Γ.Π.; Σιδερίδου, Ε. Δ. . Χημεία Πολυμερών; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ, 2010.

19. Καραγιαννίδης, Γ. Π. , Σιδερίδου, Ε. Δ. , Αχιλιάς Δ. Σ. , Μπικιάρης Δ. Ν. , Τεχνολογία Πολυμερών , ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ 2009
20. Rudin, A., & Choi, P. (2013). *The elements of polymer science and engineering*.
21. Strobl, G. R. (2007). *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer Science & Business Media.
22. Kausch, H. H. (1987). *Polymer Fracture*. Springer.
23. Van Krevelen, D. W., Krevelen, D. W., & Nijenhuis, K. T. (2009). *Properties of polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier Science.
24. Shrivastava, A. (2018). *Introduction to Plastics Engineering*. William Andrew.
25. Beck, K. R., Korsmeyer, R., & Kunz, R. J. (1984). *An overview of the glass transition temperature of synthetic polymers*. *Journal of Chemical Education*, 61(8), 668. <https://doi.org/10.1021/ed061p668>
26. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., & Gupta, B. (2008). *Polyesters and polyamides*. Elsevier.
27. Du Šek, K. (1991). Polymer networks: Formation and structure. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 110(12), 507–515. <https://doi.org/10.1002/recl.19911101204>
28. Pascault, J., & Williams, R. J. J. (2009). *Epoxy polymers: New Materials and Innovations*. John Wiley & Sons.
29. Burg, K. J., & Burg, T. C. (2020). Breast tissue engineering: implantation and three-dimensional tissue test system applications. In *Elsevier eBooks* (pp. 557–575). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818422-6.00031-9>
30. Qin, Y. (2016). *A brief description of textile fibers*. In *Elsevier eBooks* (pp. 23–42). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100618-4.00003-0>
31. Jacobsen, S., Fritz, H. G., Degée, P., Dubois, P., & Jérôme, R. (1999). *Poly lactide (PLA)—a new way of production*. *Polymer Engineering and Science*, 39(7), 1311–1319. <https://doi.org/10.1002/pen.11518>
32. Niaounakis, M. (2015). (n.d.). *Introduction. Biopolymers: Processing and Products*, 1-77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00001-5>
33. Topkanlo, H. A., Ahmadi, Z. & Taromi, F. A. An in-depth study on crystallization kinetics of PET/PLA blends. *Iranian Polymer Journal* 27, 13–22 (2018).
34. Soroudi, A., & Jakubowicz, I. (2013). *Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review*. *European Polymer Journal*, 49(10), 2839–2858. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>

35. Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
36. Scheirs, J. (1998). *Polymer recycling: Science, Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
37. Karayannidis, G. P., & Achilias, D. S. (2007). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(2), 128–146. <https://doi.org/10.1002/mame.200600341>
38. Mittal, V. (2011). *Renewable polymers: Synthesis, Processing, and Technology*. Wiley-Scrivener.
39. Sharif, A., & Hoque, M. E. (2019). Renewable Resource-Based polymers. In *Springer eBooks* (pp. 1–28). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05825-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05825-8_1)
40. Pouloupoulou, N., Pipertzis, A., Kasmi, N., Bikiaris, D. N., Papageorgiou, D. G., Floudas, G., & Papageorgiou, G. Z. (2019). Green polymeric materials: On the dynamic homogeneity and miscibility of furan-based polyester blends. *Polymer*, 174, 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.058>
41. Dodiuk, H. (2013). *Handbook of Thermoset Plastics*. William Andrew.
42. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
43. Endres, H., & Siebert-Raths, A. (2011). Engineering Biopolymers. In *Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG eBooks*. <https://doi.org/10.3139/9783446430020>
44. Chen, G. G. (2010). Plastics from Bacteria. In *Microbiology monographs*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5>
45. Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412–1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
46. Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27(2), 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>
47. Sun, Y., & Cheng, J. (2002b). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7)
48. Himmel, M. E., Ding, S., Johnson, D. K., Adney, W. S., Nimlos, M. R., Brady, J. W., & Foust, T. D. (2007). Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science*, 315(5813), 804–807. <https://doi.org/10.1126/science.1137016>
49. Ralph, J., & Landucci, L. (2010). NMR of lignins. In *CRC Press eBooks* (pp. 137–243). <https://doi.org/10.1201/ebk1574444865-c5>

50. Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673-686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
51. Moxley, G., & Zhang, Y. H. P. (2007). More accurate determination of acid-labile carbohydrates in lignocellulose by modified quantitative saccharification. *Energy & Fuels*, 21(6), 3684-3688. <https://doi.org/10.1021/ef7003893>
52. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
53. Kamm, B., Gruber, P. R., & Kamm, M. (2006). Biorefineries - industrial processes and products: Status Quo and Future Directions, 2 Volume Set. Wiley-VCH.
54. Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., & Murali, N. (2006). Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels*, 20(4), 1727-1737. <https://doi.org/10.1021/ef060097w>
55. Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7164-7183. <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>
56. Van Putten, R.-J., van der Waal, J. C., de Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & de Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical Reviews*, 113(3), 1499-1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
57. Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 312(5782), 1933-1937. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>
58. Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12(4), 539-554. <https://doi.org/10.1039/b922014c>
59. Zhang, Z., & Huber, G. W. (2018). Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals. *Chemical Society Reviews*, 47(4), 1351–1390. <https://doi.org/10.1039/c7cs00213k>
60. De Jong, E., & Jungmeier, G. (2015). Biorefinery concepts in comparison to petrochemical refineries. In *Industrial Biorefineries & White Biotechnology* (pp. 3-33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X>
61. Burgess, S. K., Karvan, O., Johnson, J., Kriegel, R. M., & Koros, W. J. (2014). Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate). *Polymer*, 55(18), 4748–4756. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.041>

62. Papageorgiou, G. Z., Tsanaktsis, V., & Bikiaris, D. N. (2014). Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(17), 7946–7958. <https://doi.org/10.1039/c4cp00518j>
63. Burgess, S. K., Leisen, J. E., Kraftschik, B. E., Mubarak, C. R., Kriegel, R. M., & Koros, W. J. (2014). Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, 47(4), 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/ma5000199>
64. Gomes, M., Gandini, A., Silvestre, A. J. D., & Reis, B. (2011). Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols. *Journal of Polymer Science Part a Polymer Chemistry*, 49(17), 3759–3768. <https://doi.org/10.1002/pola.24812>
65. De Jong, E., Dam, M. A., Sipos, L., & Gruter, G. J. M. (2012). Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. In: *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*. American Chemical Society, pp. 1-13. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1105.ch001>
66. Gubbels, E., Dusselier, M., Dralants, D., & Sels, B. F. (2018). Biobased polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid. In: *Biobased Polymers*. De Gruyter, 2018. <https://doi.org/10.1515/9783110539918-002>
67. Vannini, M., Marchese, P., Celli, A., & Lorenzetti, C. (2015). Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity. *Green Chemistry*, 17(8), 4162–4166. <https://doi.org/10.1039/c5gc00991j>
68. Gandini, A., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F., & Trovatti, E. (2015). Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews*, 116(3), 1637–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00264>
69. Robles-Hernández, B., Soccio, M., Castrillo, I., Guidotti, G., Lotti, N., Alegría, Á., & Martínez-Tong, D. E. (2020). Poly(alkylene 2,5-furanoate)s thin films: Morphology, crystallinity and nanomechanical properties. *Polymer*, 204, 122825. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122825>
70. Konstantopoulou, M., Terzopoulou, Z., Nerantzaki, M., Tsagkalias, J., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., Exarhopoulos, S., Papageorgiou, D. G., & Papageorgiou, G. Z. (2017). Poly(ethylene furanoate- co -ethylene terephthalate) biobased copolymers: Synthesis, thermal properties and cocrystallization behavior. *European Polymer Journal*, 89, 349–366. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.037>
71. Utracki, L. A., & Wilkie, C. A. (2014). *Polymer Blends Handbook*. Springer.
72. Paul, D. R., & Bucknall, C. B. (2000). *Polymer Blends: Formulation*.



73. Utracki, L. A. (1999). Polymer blends: fundamentals. In *Polymer science and technology/Polymer science and technology series* (pp. 601–605). [https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6\\_81](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_81)
74. Huneault, M.A., Shi, Z.-H., & Utracki, L.A. (1995). *Development of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence*. *Polymer Engineering & Science*, 35, 115-127. <https://doi.org/10.1002/pen.760350114>
75. Ajji, A., & Utracki, L. A. (1996). *Interphase and compatibilization of polymer blends*. *Polymer Engineering and Science*, 36(12), 1574–1585. <https://doi.org/10.1002/pen.10554>
76. Huneault, M. A., & Li, H. (2007). *Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends*. *Polymer*, 48(1), 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>
77. Fenni, S. E.; Cavallo, D.; Müller, A. J. *Nucleation and Crystallization in BioBased Immiscible Polyester Blends*. 2019, 219–256. [https://doi.org/10.1007/12\\_2019\\_48](https://doi.org/10.1007/12_2019_48).
78. Thomas, S., Grohens, Y., & Jyotishkumar, P. (2014). *Characterization of polymer blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Wiley-Vch.
79. Ehrenstein, G. W., Riedel, G., & Trawiel, P. (2012). *Thermal analysis of plastics: Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
80. Αχιλιάς, Δ. Κεφάλαιο 7 – Μεταπτώσεις Πολυμερών; 2015.
81. Kasmi, N.; Pouloupoulou, N.; Terzopoulou, Z.; Papageorgiou, D. G.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z. *Sustainable Thermoplastics from Renewable Resources: Thermal Behavior of Poly(1,4-Cyclohexane Dimethylene 2,5- Furandicarboxylate)*. *Eur. Polym. J.* 2019, 112, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.026>.
82. Müller, A. J.; Michell, R. M.; Lorenzo, A. T. *Isothermal Crystallization Kinetics of Polymers*. *Polym. Morphol. Princ. Charact. Process.* 2016, 181–203. <https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch11>.
83. Furushima, Y.; Schick, C.; Toda, A. *Crystallization, Recrystallization, and Melting of Polymer Crystals on Heating and Cooling Examined with Fast Scanning Calorimetry*. *Polym. Cryst.* 2018, 1 (2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10005>.
84. Coburn, N.; Douglas, P.; Kaya, D.; Gupta, J.; McNally, T. *Isothermal and NonIsothermal Crystallization Kinetics of Composites of Poly(Propylene) and MWCNTs*. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2018, 1 (1), 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.06.001>.
85. Michell, R. M.; Mugica, A.; Zubitur, M.; Müller, A. J. *Self-Nucleation of Crystalline Phases Within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites*. In *Adv Polym Sci*; 2015; pp 215–256. [https://doi.org/10.1007/12\\_2015\\_327](https://doi.org/10.1007/12_2015_327).

86. McCrum, N. G., Buckley, C. P., & Bucknall, C. B. (1997). *Principles of Polymer engineering*.
87. Reiter, G., & Sommer, J. (2003). Polymer crystallization. In *Lecture notes in physics*. <https://doi.org/10.1007/3-540-45851-4>
88. Mandelkern, L. (2004). *Crystallization of polymers*. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511535413>
89. Papageorgiou, G., & Karayannidis, G. (2001). Crystallization and melting behaviour of poly(butylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Polymer*, 42(6), 2637–2645. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(00\)00640-6](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00640-6)
90. Παπαγεωργίου, Γ. Ζ. Μελέτη ιδιοτήτων ομοπολυεστέρων και συμπολυεστέρων του 2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη και 1,4-βουτανοδιόλη. (2002).
91. Guigo, N., Forestier, E., & Sbirrazzuoli, N. (2019). Thermal properties of biobased polymers: Furandicarboxylic acid (FDCA)-Based polyesters. In *Advances in polymer science* (pp. 189–217). [https://doi.org/10.1007/12\\_2019\\_51](https://doi.org/10.1007/12_2019_51)
92. Xanthopoulou, E., Terzopoulou, Z., Zamboulis, A., Papadopoulos, L., Tsongas, K., Tzetzis, D., Papageorgiou, G. Z., & Bikiaris, D. N. (2021). Poly(propylene vanillate): A Sustainable Lignin-Based Semicrystalline Engineering Polyester. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(3), 1383–1397. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08346>
93. Marand, H., Xu, J. & Srinivas, S. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman–Weeks Extrapolations. *Macromolecules* 31, 8219–8229 (1998).
94. Hoffman, J. D. Transition from extended-chain to once-folded behaviour in pure n-paraffins crystallized from the melt. *Polymer (Guildf)* 32, 2828–2841 (1991).
95. Papageorgiou, D. G., Papageorgiou, G. Z., Bikiaris, D. N. & Chrissafis, K. Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and  $\beta$ -nucleating agents. *Eur Polym J* 49, 1577–1590 (2013).
96. Vyazovkin, S., & Sbirrazzuoli, N. (2004). Isoconversional Approach to Evaluating the Hoffman–Lauritzen Parameters ( $U^*$  and  $K_g$ ) from the Overall Rates of Nonisothermal Crystallization. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(6), 733–738. <https://doi.org/10.1002/marc.200300295>
97. Achilias, D. S., Papageorgiou, G. Z., & Karayannidis, G. P. (2004). Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 42(20), 3775–3796. <https://doi.org/10.1002/polb.20239>
98. Vyazovkin, S. (2020). Activation energies and temperature dependencies of the rates of crystallization and melting of polymers. *Polymers*, 12(5), 1070. <https://doi.org/10.3390/polym12051070>

99. Toda, A. (2022). A reinterpretation of the Ozawa model for non-isothermal crystallization at fixed scan rates. *Thermochimica Acta*, 707, 179086. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179086>
100. Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2006). *Principles of Polymer Processing*. John Wiley & Sons.
101. Hsiao, B. S. *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers* By Jerold M. Schultz (University of Delaware). Oxford University Press: New York. 2001. x + 288 pp. \$195.00. ISBN 08412-3669-0. *J Am Chem Soc* 124, 7251–7252 (2002).
102. Cheng, S. Z. D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. in vol. 3 (Elsevier, Amsterdam, 2002).
103. Vyazovkin, S. (2018). Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *Polymer Crystallization*, 1(2). <https://doi.org/10.1002/pcr2.10003>
104. Achilias, D. S., Papageorgiou, G. Z. & Karayannidis, G. P. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene terephthalate. *J Polym Sci B Polym Phys* 42, 3775–3796 (2004).
105. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Albuerno, J., & Müller, A. J. (2007). DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing*, 26(2), 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.005>
106. Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1589–1611. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>
107. Janeschitz-Kriegl, H. (2018). *Crystallization modalities in polymer melt processing*. In Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77317-9>
108. Lauritzen, J. I., & Hoffman, J. D. (1960). Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a Physics and Chemistry*, 64A(1), 73. <https://doi.org/10.6028/jres.064a.007>
109. Cheng, S. Z., & Lotz, B. (2005). *Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman–Lauritzen theory and beyond*. *Polymer*, 46(20), 8662–8681. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.125>
110. Lee, W. D., Yoo, E. S. & Im, S. S. Crystallization behavior and morphology of poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Polymer (Guildf)* 44, 6617–6625 (2003).
111. Apiwanthanakorn, N., Supaphol, P., & Nithitanakul, M. (2004). Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer Testing*, 23(7), 817–826. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.03.001>

112. Di Lorenzo, M., & Silvestre, C. (1999). Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, 24(6), 917–950. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(99\)00019-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(99)00019-2)
113. Ong, M., & Chow, W. (2018). Kinetics of crystallization for polypropylene/polyethylene/halloysite nanotube nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(4), 451–463. <https://doi.org/10.1177/0892705718807953>
114. Li, Y., Zhu, X., & Yan, D. (2000). Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon 10 12. *Polymer Engineering and Science*, 40(9), 1989–1995. <https://doi.org/10.1002/pen.11330>
115. Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia*, 6(1), 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
116. Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Letters*, 4(5), 323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
117. Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
118. Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340–341, 53–68. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
119. Papageorgiou, G. Z., Papageorgiou, D. G., Tsanaktsis, V. & Bikiaris, D. N. Synthesis of the bio-based polyester poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate). Comparison of thermal behavior and solid state structure with its terephthalate and naphthalate homologues. *Polymer (Guildf)* 62, 28–38 (2015).
120. Papageorgiou, G. Z. et al. Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furandicarboxylate). *Eur Polym J* 67, 383–396 (2015).
121. Vyazovkin, S. & Sbirrazzuoli, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol Rapid Commun* 27, 1515–1532 (2006).
122. Vyazovkin, S. & Sbirrazzuoli, N. Isoconversional Analysis of the Nonisothermal Crystallization of a Polymer Melt. *Macromol. Rapid Commun.* 23, 766–770 (2002).
123. Codou, A., Guigo, N., van Berkel, J., de Jong, E. & Sbirrazzuoli, N. Non-isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Synthesized via the Direct Esterification Process. *Macromol Chem Phys* 215, 2065–2074 (2014).
124. Achilias, D. S., Papageorgiou, G. Z. & Karayannidis, G. P. Evaluation of the Isoconversional Approach to Estimating the Hoffman-Lauritzen Parameters from the Overall Rates of Non-Isothermal Crystallization of Polymers. *Macromol Chem Phys* 206, 1511–1519 (2005).

125. Papageorgiou, D. G. et al. Fast Crystallization and Melting Behavior of a Long-Spaced Aliphatic Furandicarboxylate Biobased Polyester, Poly(dodecylene 2,5-furanoate). *Ind Eng Chem Res* **55**, 5315–5326 (2016).
126. Terzopoulou, Z. et al. Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester. *J Anal Appl Pyrolysis* **126**, 357–370 (2017).
127. Lu, X. F. & Hay, J. N. Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer (Guildf)* **42**, 9423–9431 (2001).
128. Jeziorny, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer (Guildf)* **19**, 1142–1144 (1978).
129. Πουλοπούλου, Ν. (2024). Μελέτη της ομοιογένειας και της κρυστάλλωσης σε νέα δυαδικά μίγματα πολυεστέρων του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος. <https://doi.org/10.12681/eadd/56374>

## Λίστα Σχημάτων

<b>Σχήμα 8-1.</b> (α) Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς και (β) μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, $C_p$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς. ....	93
<b>Σχήμα 8-2.</b> Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, $T_p$ και βαθμός υπέρψυξης, $\Delta T$ , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPT από το τήγμα. ....	94
<b>Σχήμα 8-3.</b> (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$ και (β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$ , για την ψύξη του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς. ....	96
<b>Σχήμα 8-4.</b> Διαγράμματα Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για $X$ 5-95%. ....	99
<b>Σχήμα 8-5.</b> Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης, $K_A$ και του ρυθμού κρυστάλλωσης, $G=1/t^{1/2}$ , συναρτήσει (α) του ρυθμού ψύξης και (β) του βαθμού υπέρψυξης, $\Delta T$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για $X$ 5-95%. ....	100
<b>Σχήμα 8-6.</b> Διαγράμματα Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για $X$ 10-70%. ....	102
<b>Σχήμα 8-7.</b> Εξέλιξη της σταθεράς κρυστάλλωσης, $K_A$ και του ρυθμού κρυστάλλωσης, $G=1/t^{1/2}$ , συναρτήσει (α) του ρυθμού ψύξης και (β) του βαθμού υπέρψυξης, $\Delta T$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για $X$ 10-70%. ....	103
<b>Σχήμα 8-8.</b> Σύγκριση των παραμέτρων Avrami $K_A$ και των αντιστρόφων των χρόνων ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t^{1/2}$ που προέκυψαν με χρήση δεδομένων βαθμού κρυσταλλικότητας 5-95% και 10-70%. ....	105
<b>Σχήμα 8-9.</b> Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα. ....	107

<b>Σχήμα 8-10.</b> Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης της εξίσωσης Ozawa, $K^*(T)$ και του εκθέτη Ozawa, $m$ , με τη θερμοκρασία. ....	109
<b>Σχήμα 8-11.</b> Διάγραμμα Kissinger για τον υπολογισμό του συνολικού ενεργειακού φράγματος της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα. ....	111
<b>Σχήμα 8-12.</b> Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης του PPT από το τήγμα. ....	114
<b>Σχήμα 8-13.</b> Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας ενεργοποίησης, $\Delta E_x$ , από (α) τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X\%$ και (β) τη μέση θερμοκρασία $T_{average}$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα. ....	115
<b>Σχήμα 8-14.</b> Ρυθμός ψύξης, απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας, $X_c$ και αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης, $\Delta E_x$ , έναντι του βαθμού υπέρψυξης, $\Delta T$ , για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα. ....	116
<b>Σχήμα 8-15.</b> Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PET. ....	121
<b>Σχήμα 8-16.</b> (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PET κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , (β) μεγέθυνση στην περιοχή των $T_g$ και (γ) Παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή των $T_g$ . ....	124
<b>Σχήμα 8-17.</b> (α) Μεταβολή των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PET και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ), θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) και βαθμός κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) του PET στα μίγματα για ρυθμό θέρμανσης $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	126
<b>Σχήμα 8-18.</b> Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PPT. ....	129
<b>Σχήμα 8-19.</b> (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PPT κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , (β) μεγέθυνση στην περιοχή των $T_g$ και (γ) παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή των $T_g$ . ....	132
<b>Σχήμα 8-20.</b> (α) Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PPT και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ), θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και βαθμοί κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) των PPF, PPT στα μίγματα PPF/PPT για ρυθμό θέρμανσης $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	135
<b>Σχήμα 8-21.</b> Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PLA. ....	138
<b>Σχήμα 8-22.</b> (α) Θερμογράμματα DSC για τα μίγματα PPF/PLA κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , (β) μεγέθυνση στην περιοχή της $T_g$ και (γ) Παράγωγος της ροής θερμότητας στην περιοχή της $T_g$ . ....	142
<b>Σχήμα 8-23.</b> (α) Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος σε PPF για τα μίγματα PPF/PLA και (β) Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ), θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ) και βαθμοί κρυσταλλικότητας ( $X_c$ ) των PPF, PLA στα μίγματα για ρυθμό θέρμανσης $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	143

## Λίστα Εικόνων

<b>Εικόνα 1-1:</b> Σχηματισμός του πολυμερούς πολυστευρενίου .....	19
<b>Εικόνα 1-2:</b> Τύποι Συμπολυμερών .....	21
<b>Εικόνα 1-3:</b> Τυπική κατανομή Μοριακών Βαρών με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές <sup>16</sup> .....	25

<b>Εικόνα 1-4:</b> Μεταβολή ειδικού όγκου σε ημικρυσταλλικό και άμορφο πολυμερές συναρτήσει της θερμοκρασίας. ....	31
<b>Εικόνα 1-5:</b> Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία για ένα άμορφο και ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. ....	32
<b>Εικόνα 2-1:</b> Εστερική Ομάδα .....	34
<b>Εικόνα 2-2:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PGA .....	37
<b>Εικόνα 2-3:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PLA .....	38
<b>Εικόνα 2-4:</b> Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PET.....	40
<b>Εικόνα 2-5:</b> Σύνθεση PET.....	41
<b>Εικόνα 2-6:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα PBT.....	42
<b>Εικόνα 2-7:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT .....	43
<b>Εικόνα 2-8:</b> Χημική δομή του Vectran. ....	44
<b>Εικόνα 2-9:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PC.....	45
<b>Εικόνα 3-1:</b> Κατάταξη των πολυμερών με βάση την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους. ....	48
<b>Εικόνα 3-2:</b> Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας <sup>50</sup> .....	49
<b>Εικόνα 3-3:</b> Σχηματική απεικόνιση βιοδιυλιστηρίου σε σχέση με το διυλιστήριο. ....	50
<b>Εικόνα 3-4:</b> Φουρανοϊκά παράγωγα από λιγνοκυτταρική βιομάζα. ....	51
<b>Εικόνα 3-5:</b> Οξειδωση της HMF προς FDCA με την χρήση οξυγόνου ή αέρα με καταλύτη PtO <sub>2</sub> προσροφημένο σε ενεργό άνθρακα. ....	52
<b>Εικόνα 3-6:</b> Σύγκριση των δομών των FDCA (αριστερά) και PTA (δεξιά).....	52
<b>Εικόνα 4-1:</b> Σύνθεση του PEF.....	54
<b>Εικόνα 5-1:</b> Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων.....	59
<b>Εικόνα 6-1:</b> Κλίμακα Μεγέθους <sup>81</sup> .....	64
<b>Εικόνα 6-2:</b> Σχηματική αναπαράσταση ενός σφαιρολίθου και των άμορφων περιοχών του.....	64
<b>Εικόνα 6-3:</b> Ρυθμός κρυστάλλωσης, ρυθμός πυρήνωσης και ρυθμός διάχυσης <sup>81</sup> .....	67
<b>Εικόνα 6-4:</b> Τύποι μη ισόθερμης κρυστάλλωσης .....	71
<b>Εικόνα 7-1:</b> Τύποι διεργασιών που μπορούν να ανιχνευθούν με χρήση DSC. ....	88
<b>Εικόνα 8-1:</b> Πολυσυμπύκνωση τήγματος τριών σταδίων για τη σύνθεση των PAFs. ....	118
<b>Εικόνα 8-2:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PET. ....	120
<b>Εικόνα 8-3:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT. ....	127
<b>Εικόνα 8-4:</b> Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PLA. ....	136

## Λίστα Πινάκων

<b>Πίνακας 1:</b> Σημαντικές χρονολογίες στην επιστήμη των πολυμερών <sup>14, 19</sup> .....	16
<b>Πίνακας 2:</b> Σημαντικοί επιστήμονες που βραβεύτηκαν με βραβείο Νόμπελ για τη συνεισφορά τους στην πρόοδο της επιστήμης των πολυμερών <sup>19</sup> .....	17
<b>Πίνακας 3:</b> Σύγκριση ιδιοτήτων PEF και PET. ....	55
<b>Πίνακας 4:</b> Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα. ....	97
<b>Πίνακας 5:</b> Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 5-95%. ....	99

<b>Πίνακας 6.</b> Αποτελέσματα της ανάλυσης Ανγαμί για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για X 10-70%. .....	102
<b>Πίνακας 7.</b> Αποτελέσματα της ανάλυσης Οζαβα για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα. ....	108
<b>Πίνακας 8.</b> Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης. ....	116
<b>Πίνακας 9.</b> Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PET που παρασκευάστηκαν. ....	120
<b>Πίνακας 10.</b> Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας, Χ <sub>c</sub> , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PET και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα. ....	122
<b>Πίνακας 11.</b> Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PPT που παρασκευάστηκαν. ....	127
<b>Πίνακας 12.</b> Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας, Χ <sub>c</sub> , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PPT και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα. ....	129
<b>Πίνακας 13.</b> Συστάσεις % κ.β. των μιγμάτων PPF/PLA που παρασκευάστηκαν. ....	137
<b>Πίνακας 14.</b> Απόλυτοι βαθμοί κρυσταλλικότητας, Χ <sub>c</sub> , που υπολογίστηκαν μέσω WAXD για τα μίγματα PPF/PLA και τους καθαρούς πολυεστέρες μετά από κρυστάλλωση από το διάλυμα. ....	138