ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

TMHMATOΣ XHMEIAΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ(2,5 ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΔΕΚΑΜΕΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΡΑΦΑΤΗ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΠΘ

 $I\Omega ANNINA\,2024$

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, στον τομέα Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΚΑΡΑΦΑΤΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΑΠΘ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥ(2,5 ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΔΕΚΑΜΕΘΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 17/06/2024

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ Καθηγητής κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

Περίληψη

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικος δεκαμεθυλενεστέρας) (PDeF) ανήκει στην κατηγορία των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοχυλικών αλκυλενεστέρων) (PAFs). Αυτοί είναι νέοι αλειφαρωματικοί θερμοπλαστικοί πολυεστέρες αποτελούν βιοβασιζόμενους που ανταγωνιστές των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) (PATs) και αναμένεται να διαδραματίσουν βασικό ρόλο στην βιοικονομία και την αγορά των βιομηγανικών πολυμερών. Στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία έγινε λεπτομερής μελέτη της ισόθερμης και μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοζυλικού δεκαμεθυλενεστέρα) (PDeF) από το τήγμα και την ύαλο σε πολύ αργούς και μέτριους ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), καθώς η κατανόηση της τήξης και της κρυστάλλωσης είναι κρίσιμη για την βιομηχανική χρήση των PAFs. Το PDeF έχει θερμοκρασία τήξης T_m = 115 °C και θερμοκρασία μετάβασης υάλου T_g = -8 °C, ενώ κρυσταλλώνεται γρήγορα σε σύγκριση με τους γνωστότερους PAFs, όπως τον πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό αιθυλενεστέρα) (PEF). Αναλύθηκε η συμπεριφορά πολλαπλής τήξης και προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας του PDeF με τη μέθοδο Hoffman – Weeks ($T_m^0 = 135,4^\circ C$). Η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης αναλύθηκε με βάση την εξίσωση Avrami και την εξίσωση Tobin, ενώ για την κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης εφαρμόστηκαν τα θεωρητικά μοντέλα Avrami, Ozawa. Η ενέργεια ενεργοποίησης ΔΕχ της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης προσδιορίστηκε με χρήση της διαφορικής μεθόδου Friedman. Η ΔΕχ παρουσίασε εξάρτηση από τον βαθμό μετατροπής X%, άρα ο μηχανισμός κρυστάλλωσης είναι περίπλοκος. Τέλος, η δυναμική κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα και την ύαλο μελετήθηκε με θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (FSC), μέσω της οποίας προσομοιώνονται οι ρυθμοί ψύξης/θέρμανσης της βιομηχανίας. Το PDeF δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμούς πάνω από 20°C/s ή 1200°C/min. Κατά τη θέρμανση από την ύαλο δεν κρυσταλλώνεται για ρυθμούς πάνω από 100°C/s ή 6000°C/min. Η FSC χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης στην τήξη του πολυεστέρα μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, όπου έγινε φανερό πως η τήξη συμβαίνει αμέσως πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, επομένως η πρώτη κορυφή πολλαπλής τήξης είναι εκείνη που αντιστοιχεί στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων.

Λέξεις κλειδιά: βιοβασιζόμενα πολυμερή, πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, FDCA, πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός δεκαμεθυλενεστέρας), πολυεστέρες, Flash DSC 2+, βιομηχανική προσομοίωση κρυστάλλωσης, κινητική κρυστάλλωσης.

Abstract

Poly (decylene 2,5-furanedicarboxylate) (PDeF) belongs to the new class of poly(alkylene 2,5furandicarboxylate)s (PAFs) which are aliphatic-aromatic thermoplastic polyesters and are considere the biobased alternatives to poly(alkylene terephthalate) (PATs). PAFs are expected to play a key role in the bioeconomy and the polymer market. In this master thesis, a detailed study was made of the isothermal and non-isothermal crystallization of poly (decylene 2,5furanedicarboxylate) (PDeF) from melt and glass at slow and moderate cooling and heating rates with differential scanning calorimetry (DSC), as understanding melting and crystallization is critical for the industrial use of PAFs. PDeF crystallizes quickly compared to better known PAFs, such as poly(ethylene 2,5-furanedicarboxylate) (PEF). The multiple melting behavior was analyzed and the equilibrium melting temperature of PDeF was figured out by the Hoffman -Weeks method ($T_m^0 = 135.4^{\circ}C$). The kinetics of isothermal crystallization were analyzed based on the Avrami equation and the Tobin equation, while for the kinetics of non-isothermal crystallization the theoretical models of Avrami, Ozawa, and Mo were applied. The ΔEx activation energy of non-isothermal crystallization was determined using the differential Friedman method. ΔEx depended on the degree of conversion X%, so the crystallization mechanism is complex. Finally, the dynamic crystallization of PDeF from melt and glass was studied with fast-scan calorimetry (FSC), through which the cooling/heating rates of industry are simulated. The PDeF does not have time to crystallize when cooled by the melt at rates above 20°C/s, equivalently 1200°C/min. When heated by the glass it does not crystallize for rates above 100°C/s or 6000°C/min. FSC was also used to study the effect of the heating rate on melting of polyester after isothermal crystallization, where it became apparent that melting occurs immediately above the crystallization temperature, therefore the first peak of multiple melting is the one corresponding to the melting of primary crystals formed during the isothermal stage.

Key words: biobased polymers, polymers from renewable resources, FDCA, poly (decylene 2,5-furanedicarboxylate), polyesters, Flash DSC 2+, industrial crystallization simulation, crystallization kinetics.

Περιεχόμενα

Περίλ	ηψη	3
Abstract		
Λίστα	Πινάκων	7
Λίστα	εικόνων	8
Λίστα	Σχημάτων	9
Αντικείμενο και σκοπός διπλωματικής εργασίας12		
MEPO	ΟΣ ΠΡΩΤΟ	13
1. I	Ιράσινη Χημεία - Κυκλική Οικονομία	13
1	.1 Κρίση Πλαστικών	13
1	.2 Βιώσιμα Πολυμερή	13
1	.3 Μείωση της εστίασης στις πρώτες ύλες βιομάζας	14
1	.4 Λιγότερο πράσινο, πιο κυκλική χημεία	15
1	.5 Προτεραιότητα στη χημική ανακύκλωση	16
1	.6 Ανακύκλωση μέσω επαναπροσδιορισμού	18
1	.7 Βιολογική ή περιβαλλοντική υποβάθμιση	19
1	.8 Εκτέλεση αξιολόγησης κύκλου ζωής	20
2. E	βασικές έννοιες πολυμερών	23
2	2.1 Βαθμός πολυμερισμού και μέσα μοριακά βάρη	25
2	2.2 Στερεή κατάσταση πολυμερών	28
2	2.3 Ομοπολυμερή – Συμπολυμερή	31
3. I	Ιολυμερή από ανανεώσιμες πηγές	34
3	.1 Παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης	35
3	9.2 Επιλογές στο τέλος του κύκλου ζωής ανανεώσιμων πολυμερών	37
3	3.3 Πολυμερή με βάση την βιομάζα	39
3	5.5 Πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης	43
3	6.6 Αξιολόγηση του κύκλου ζωής και σενάρια θεραπείας των βιοπλαστικών	44

4. Πολυεστέρες	47
4.1 Φουρανικοί πολυεστέρες	54
4.2. Πολυεστέρες βιολογικής προέλευσης	62
4.2.1 Αλειφατικοί (αποικοδομήσιμοι) πολυεστέρες βιολογικής βάσης	62
4.2.2 Αρωματικοί (ανθεκτικοί) πολυεστέρες βιολογικής βάσης	63
5. Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός δεκαμεθυλενεστέρας) – PDeF	64
6. Κρυστάλλωση Πολυμερών	65
6.1 Βασικές έννοιες κρυστάλλωσης	65
7. Βιομηχανική Προσομοίωση Πολυμερών	71
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ	76
8. Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού	76
8.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	76
8.2 Διαφορική θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (FLASH - DSC)	81
8.2.1 Δυνατότητες Σάρωσης DSC – Flash DSC 2+	83
8.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων και επεξεργασία καμπύλης	84
8.2.3 Εκτίμηση της μάζας του δείγματος από την κορυφή τήξεως	85
8.2.4 Δείγματα	85
8.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹ H-NMR)	87
8.4 Περίθλαση ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (WAXD)	88
9. Αποτελέσματα και συζήτηση	91
9.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα	91
9.1.1 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF	
9.1.2 Κινητική ανάλυση AVRAMI για ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF	
9.1.3 Κινητική ανάλυση ΤΟΒΙΝ για ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF	
9.1.4 Μικροσκοπία πολωμένου φωτός για τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης	
9.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα	
9.2.1 Κινητικό μοντέλο AVRAMI για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF	126
9.2.2 Κινητικό μοντέλο ΟΖΑΨΑ για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF	132
9.2.3 Κινητικό μοντέλο FRIEDMAN για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF	139
9.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα με χρήση Flash DSC	146
9.3.1Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην θερμοκρασία ισόθερμής κρυστάλλωσης	150
9.3.2 Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη διπλή τήξη της ισόθερμή κρυστάλλωση	152
9.3.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διπλή τήξη της ισόθερμή κρυστάλλωσης	154

9.4 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF με χρήση Flash DSC	155
9.4.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση	156
9.4.2 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη ψύξη	160
10. Σύγκριση των δύο τεχνικών και πλεονεκτήματα Flash DSC :	163
Συμπεράσματα	164
3ιβλιογραφία	

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Θερμικές ή μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων με βάση το FDCA που
αναφέρονται στη βιβλιογραφία
Πίνακας 2. Μοριακές , Μορφολογικές και Τελικές ιδιότητες πολυμερων73
Πίνακας 3. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από
το τήγμα105
Πίνακας 4. Αποτελέσματα της ανάλυσης Tobin για τη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το
τήγμα110
Πίνακας 5. Τιμές ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔHc (J/g) που εκλύεται κατά τη διεργασία
κρυστάλλωσης σε κάθε ρυθμό ψύξης116
Πίνακας 6. Τιμές ημιπεριόδου κρυστάλλωσης t1/2 κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης σε κάθε
ρυθμό ψύξης
Πίνακας 7. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το
τήγμα του PDeF
Πίνακας 8. Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF
από το τήγμα
Πίνακας 9. Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF
από το τήγμα142

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1. Επισκόπηση των κατηγοριών θεραπείας στο τέλος του κύκλου ζωής ⁸ 17
Εικόνα 2. Στοιχεία της αξιολόγησης του κύκλου ζωής και βασικά αποτελέσματα 12
Εικόνα 3.Τυπική κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, με σημειωμένες χαρακτηριστικές
τιμές
Εικόνα 4. Μεταβολή ειδικού όγκου σε ημικρυσταλλικό πολυμερές συναρτήσει της
θερμοκρασίας
Εικόνα 5. Είδη συμπολυμερών: α)τυχαία, β)εναλλασόμενα, γ)συσταδικά, και δ)εμβολιασμένα.
Εικόνα 6. Διάκριση πολυμερών με βάση την διάταξη σε γραμμικά, διακλαδωμένα και
διασταυρωμένα
Εικόνα 7 Κύριες οδοί προς τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης ¹⁷ 35
Εικόνα 8. Η κυκλική οικονομία των πλαστικών 2241
Εικόνα 9. Οδοί σύνθεσης πολυμερών από πόρους ορυκτής και βιολογικής προέλευσης 2245
Εικόνα 10. Εστερική ομάδα (chemdraw)47
Εικόνα 11. Τρόποι σύνθεσης πολυεστέρα (chemdraw)51
Εικόνα 12. Οδοί σύνθεσης PET (chemdraw)51
Εικόνα 13. Δομή 2,5-φουρανδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA)54
Εικόνα 14. Δομική σύγκριση μεταξύ γνωστών πολυμερών βιολογικής βάσης και μηχανικών
πλαστικών με βάση το πετρέλαιο ³⁷ 56
Εικόνα 15. Στρατηγικές για τη σύνθεση 2,5-FDCA: α) οδός HMF· β) αντίδραση Henkel· γ)
διοξέα εξόζης κυκλοδιυδάτωση·δ) κυκλοδιυδάτωση ξυλόζης ³⁷ 57
Εικόνα 16. Παρελθόν, παρόν και πιθανό πράσινο μέλλον της χημείας των μπουκαλιών νερού και
αναψυκτικών ³⁹
Εικόνα 17. Δομή πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού δεκαμεθυλενεστέραα) PDeF64
Εικόνα 18. Η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε σχέση με το r την ακτίνα των
σχηματιζόμενων πυρήνων
Εικόνα 19. α) Καθεστώς Ι, β) Καθεστώς ΙΙ και γ) Καθεστώς ΙΙΙ69
Εικόνα 20. Κλίμακα μεγέθους των κρυσταλλικών δομών στα πολυμερή ⁵⁶ 70
Εικόνα 21. Πειραματική ρύθμιση για ένα πείραμα DSC 5977
Εικόνα 22. Αισθητήρας UFS 1 , κλίμακα μεγέθους του αισθητήρα με το επιθυμητό δείγμα86
Εικόνα 23. Σχηματικές αναπαραστάσεις ανάπτυξης ελεγχόμενης διεπαφής (πάνω) και
ελεγχόμενης διάχυσης ανάπτυξης (κάτω) ⁶⁶ 102

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1. Αρχικά σήματα του PDeF που ανιχνεύτηκαν μέσω DSC	79
Σχήμα 2. Φάσμα 1H-NMR του PDeF	87
Σχήμα 3. Διάγραμμα WAXD του PDeF καθώς και σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο PE	89
Σχήμα 4. Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF από το τήγμα γιο αναγραφόμενες θερμοκρασίες	ι τις 91
Σχήμα 5. Εξέλιξη του αντιστρόφου της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (1/Tc) σε σχέση με	τον
λογάριθμο του χρόνου κρυστάλλωσης για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τή	γμα. 93
Σχήμα 6 Θερμογραφήματα DSC για το PDeF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τή	ίγμα
στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες Οι πολλαπλές κορυφές τήξης υποδεικνύονται με Ι,ΙΙ,ΙΙΙ.	94
Σχήμα 7. Ενδόθερμες κορυφές τήξης του PDeF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τή	ήγμα
στους 81°C, που καταγράφηκαν κατά τη σάρωση θέρμανσης με τους αναγραφόμενους 1	κάθε
φορά ρυθμούς	95
Σχήμα 8. Διάγραμμα Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορρο (Tm ^o) του PDeF	πίας 97
Σχήμα 9. Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PDeF με τον χρόνο, X(t).	, για
ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες	98
Σχήμα 10. Εξέλιξη της ημιπεριόδους κρυστάλλωσης(t1/2) του PDeF με την θερμοκρασία(T) για
ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα	99
Σχήμα 11. Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (t1/2) και του αντιστρόφου της ημιπεριά	όδου
κρυστάλλωσης (1/t1/2) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = Tm0 - Tc$ για την ισόθε	ερμη
κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα	.100
Σχήμα 12. Διαγράμματα Avrami του log{-ln[1-X(t)]} συναρτήσει του log[t] για την ισόθε	ερμη
κρυστάλλωση του PDeF [X(t): 5-95 %]	.104
Σχήμα 13. Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami K(min ⁻¹) και του αντιστρόφου	της
ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση (G \approx $1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρ	ασία
ισόθερμης κρυστάλλωσης	.106
Σχήμα 14. Η μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης και του k ως συνάρτηση	της
θερμοκρασιας ισοθερμης κρυσταλλωσης του PDeF	.10/
2χ ημα 15. Διαγραμματά Tobin του $\log[[\Lambda(t)/[1-\Lambda(t)]]$ συναρτησεί του $\log[t]$ για την ισοθε	3ρμη 100
	.109
2χημα 10. Εξελιζη της σταθερας Avrami, κ, και της σταθερας 100in Ki, συναρτησει	της
	· 111
2χ ημα 1/. PLOM φωτογραφιές δειγματών PDeF που καταγραφηκάν στο (α) /3 °C, (p) 83 °C	-, (γ) 112
95^{-1} C, (δ) 100 ^{-C} , μετα απο ισοθερμη κρυσταλλωση	.112
2χημα 10. Εςωθερμες κορυφες DSC μη ισοθερμης κρυσταλλωσης του PDer που καταγραφη	$\frac{1}{2}$
κατα τη σιαρκεία σαρώσεων ψυζης από το τηγμα με σιαφορετικούς ρυθμούς ψυζης από $°C/min$ for 0.02 $°C/min$) 20 112
$C/IIIII = EW \subseteq 0.05 C/IIIII.$.113
2χ ημα 19. Μεταρολή της σερμοκρασια κορυφής κρυσταλλωσής πρεακ συναρτήσει του ρυ	μου 114
ψυζης για την μη ισοθερμη κρυσταλλωση του PDeF απο το τηγμα	.114

Σχήμα 20. Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, Cp, συναρτήσει της
θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.με διαφορετικούς
ρυθμούς
Σχήμα 21. Θερμογράμματα DSC μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς από 20 °C/min έως
0.03 °C/min από το τήγμα117
Σχήμα 22. Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔΗm και του βαθμού κρυσταλλικότητας, Xc, με αύξηση του ρυθμού ψύξης
Σχήμα 23. Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας,
για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς
Σνήμα 24. Μεταβολή της Θεομοκοασίας στο σημείο όπου η μη ισόθεομη κουστάλλωση ένει
ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ (X(T)=50% - $T_{1/2}$) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης από το τήγμα για το PDeF
Σχήμα 25. Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, για τη
μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.
Σχήμα 26. Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το
βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήμγα124
Σχήμα 27. Η μεταβολη του ρυθμού ψύξης και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης
(1/t _{1/2}) με αυξανόμενη θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα
Σχήμα 28. Διαγράμματα Avrami του log {-[ln(1-X(t)]} συναρτήσει του log t για τη μη ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς127
Σχήμα 29. Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami K(min ⁻¹) και του αντιστρόφου της
ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία μη
ισόθερμης κρυστάλλωσης
Σχήμα 30. Η μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης και του $Z_t(\min^{-n})$ ως συνάρτηση της
θερμοκρασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF από το τήγμα
Σχήμα 31. Μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας,
X(T) για την ψύξη του PDeF από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς134
Σχήμα 32. Διαγράμματα Ozawa του log[-ln(1-X(T))] συναρτήσει του log(α) για τη μη ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF σε $X(t) = [5-95\%]$
Σχήμα 33. Διαγράμματα Ozawa του log[-ln(1-X(T))] συναρτήσει του log(α) για τη μη ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF σε $X(t) = [10-90\%]$
Σχήμα 34. Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, KA, για την ισόθερμη
κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύξης Ozawa, K*(T), για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από
το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας
Σχήμα 35. Μεταβολή του εκθέτη Avrami, Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση και του εκθέτη
Avrami και Ozawa,, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της
θερμοκρασίας κρυστάλλωσης
Σχήμα 36. Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης, του ln(dX/dt) συναρτήσει του
$1/T_x$ για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα

Σχήμα 37. Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) από τον σχετικό βαθμό
κρυσταλλικότητας για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα143
Σχήμα 38. Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕχ) από τη μέση θερμοκρασία για την μη
ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα145
Σχήμα 39. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF στους 80 °C146
Σχήμα 40. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF στους 60 °C147
Σχήμα 41. Θερμογράμματα Flash FSCμε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 50 °C
Σχήμα 42. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη
κρυστάλλωση του PDeF στους 40 °C
Σχήμα 43. Flash DSC: Ενδόθερμη κορυφή τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση PDeF στους
60°C για χρόνο 3,6,10 λεπτά και ύστερα θέρμαση με ρυθμό 50°C/s
Σχήμα 44. Σύγκριση θερμογραμμάτων Flash DSC για τις διαφορετικές θερμοκρασίες152
Σχήμα 45. Θερμογράμματα Flash DSC κατά την θέρμανση με ρυθμό 100°C/s έως 750°C/s μετά
από ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε διαφορετικές θερμοκρασίες (20-90°C)154
Σχήμα 46. Θερμογράμματα Flash DSC κατά την θέρμανση από την ύαλο με διαφορετικούς
ρυθμούς θέρμανσης 750 °C/s - 10 °C/s μετά από quenching με 1000 °C/s156
Σχήμα 47 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα Flash DSC από την ύαλο με διαφορετικούς
ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF συναρτήσει της
θερμοκρασίας με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θ έρμανσης 750 °C/s - 50 °C/s157
Σχήμα 48 Θερμογράμματα Flash DSC από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη
της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF, (ρυθμός ψύξης με 1000°C/s για υαλοποίηση)158
Σχήμα 49. Θερμογράμματα Flash DSC από το τήγμα για τη μελέτη της μη ισόθερμης
κρυστάλλωσης του PDeF με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης από 1000 $^{\rm o}{\rm C/s}$ έως 0.1 $^{\rm o}{\rm C/s}$ που
προηγείται της θέρμανσης
Σχήμα 50. Μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή της κορυφής τήξης κατά την θέρμανση σε
σχέση με την αύξηση του ρυθμού ψύξης161
Σχήμα 51. Μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου κατά
την θέρμανση σε σχέση με την αύξηση του ρυθμού ψύξης162
Σχήμα 52. Σύγκριση DSC και FSC κατά την θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους
90 каі 75°С163

Αντικείμενο και σκοπός διπλωματικής εργασίας.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η πειραματική προσομοίωση και υπολογιστική μελέτη της κρυστάλλωσης του βιοβασιζόμενου πολύ (2,5 φουρανοδικαρβοξυλικού δεκαμεθυνελεστέρα) PDeF καθώς και της κινητικής αυτής. Το PDeF είναι ένας αλειφαρωματικός πολυεστέρας ο οποίος συντίθεται από 2,5-φουραδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) και 1,10-δεκανοδιόλη, μονομερή με δυνατότητα σύνθεσης τους από ανανεώσιμους πόρους.

Για την μελέτη του βιοβασιζόμενου πολυμερικού υλικού (PDeF) χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τεχνικές θερμικής ανάλυσης : DSC: differential scanning calorimeter (διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης) και FLASH DSC : flash differential scanning calorimeter (διαφορικό θερμιδόμετρο ταχείας σάρωσης), με στόχο την συλλογή δεδομένων με σκοπό την μελέτη ιδιοτήτων της κρυστάλλωσης αλλά και εφαρμογή πολυάριθμων κινητικών μοντέλων πάνω στα δεδομένα αυτά.

Ειδικότερα μελετήθηκαν, η συμπεριφορά τήξης του υλικού, έγιναν κινητικές προβλέψεις, εκτιμήθηκαν τα φαινόμενα της μετάβασης υάλου και η κρυστάλλωση υάλου και τήγματος, σε σχέση με παράγοντες όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης του υλικού, το είδος αλλά και οι συνθήκες της κρυστάλλωσης.

Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως έγινε προσπάθεια για την λήψη μεγάλου εύρους δεδομένων, μέσω των τεχνικών ανάλυσης που αναφέραμε παραπάνω, ώστε να υπάρχει η μεγαλύτερη δυνατή διακρίβωση σε ότι αφορά τα αποτελέσματα της μελέτης. Χρησιμοποιήθηκαν πολλές θερμοκρασίες και ρυθμοί κρυστάλλωσης προκειμένου να αξιολογηθούν λεπτομερώς τα θερμικά χαρακτηριστικά του PDeF. Οι ισόθερμες και μη ισόθερμες κινητικές κρυστάλλωσης διερευνήθηκαν επίσης μέσω των θεωριών - μοντέλων Avrami, Tobin, Ozawa, Friedman, αλλά και μελέτη αυτής χωρίς μοντέλα.

Τέλος σημαντική είναι η εναπόθεση των αποτελεσμάτων κυρίως μη ισόθερμης κρυστάλλωσης με πολύ γρήγορους ρυθμούς, η οποία προσομοιώνει την επεξεργασία του βιοβασιζόμενου PDeF σε συνθήκες βιομηχανίας. Έτσι υπάρχει δυνατότητα χρήσης των αποτελεσμάτων σε διαδικασίες μορφοποίησης, έγχυσης κλπ, ως παραμέτρους ικανούς να θέτουν ερωτήματα στο αν το υλικό

έχει τις κατάλληλες ιδιότητες ή έχει όφελος και συμφέρον να δώσει τις επιθυμητά χαρακτηριστικά.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

1. Πράσινη Χημεία - Κυκλική Οικονομία

1.1 Κρίση Πλαστικών

Η βιομηχανία πλαστικών έχει δημιουργήσει περίπου 6,3 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους πλαστικών αποβλήτων, εκ των οποίων το 79% είτε έχει ταφεί είτε έχει διαρρεύσει στο περιβάλλον και ένα ελάχιστο 9% έχει ανακυκλωθεί. Πέρα από τις οικολογικές συνέπειες, υπάρχει επίσης αυξανόμενη ανησυχία για τη δημόσια υγεία όσον αφορά τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά. Με απλά λόγια, τα υλικά στα οποία καταλήξαμε να βασιζόμαστε δεν σχεδιάστηκαν αρχικά έχοντας κατά νου τη μοίρα τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Η ανθεκτικότητα και η αντοχή τους πλεονεκτήματα που τα χαρακτήρισαν ελκυστικά πλέον έχουν καταλήξει μέρος των μειονεκτημάτων τους. Απαιτείται πλέον επειγόντως παγκόσμια δράση, συμπεριλαμβανομένων των αυξανόμενων ποσοστών συλλογής, επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης πλαστικών αποβλήτων, προκειμένου να ξεπεραστεί αυτή η περιβαλλοντική κρίση ¹. Ισως δεν υπάρχει μεγαλύτερη πρόκληση που αντιμετωπίζει η σύγχρονη επιστήμη από το να μάθουν οι άνθρωποι πώς να επιβιώσουν βιώσιμα σε αυτόν τον πλανήτη, αποκαθιστώντας παράλληλα τα ήδη υποβαθμισμένα οικοσυστήματα. Εμείς, η κοινότητα των συνθετικών πολυμερών, έχουμε τόσο την ευκαιρία όσο και τα μέσα να εξελίξουμε αυτή την εποχή των πλαστικών σε μια εποχή γεμάτη αισιοδοξία.

1.2 Βιώσιμα Πολυμερή

Η ισχυρή προσέγγιση της αειφορίας υποστηρίζει ότι οι μελλοντικές γενιές θα πρέπει να κληρονομήσουν ίσο απόθεμα περιβαλλοντικών περιουσιακών στοιχείων². Η ασθενής βιωσιμότητα προϋποθέτει ότι οι μελλοντικές γενιές θα πρέπει να κληρονομήσουν ένα απόθεμα

πλούτου, αποτελούμενο τόσο από ανθρωπογενή όσο και από περιβαλλοντικά περιουσιακά στοιγεία, με ισοδύναμη αξία με το απόθεμα που κληρονόμησαν οι προηγούμενες γενιές. Κατά την άποψη αυτή, η απώλεια περιβαλλοντικών περιουσιακών στοιχείων δικαιολογείται εάν παράγει επαρκή ανθρωπογενή περιουσιακά στοιχεία. Αυτό το απλοποιημένο πλαίσιο για την κατανόηση της ευρείας έννοιας της βιωσιμότητας μπορεί να μας βοηθήσει να αξιολογήσουμε τις προσεγγίσεις που υιοθετούνται από τον τομέα μας. Ποιοί πόροι αναπτύσσονται και ποιοι πόροι διατηρούνται είναι, τελικά, μια κοινωνική επιλογή. Οι φυσικοί επιστήμονες σπάνια ασχολούνται με τις κοινωνικές επιστήμες και τη δημόσια πολιτική, και οι χημικοί συνθετικών πολυμερών δεν διαφέρουν. Αυτή η απομάκρυνση από τη ζώνη άνεσής μας είναι αναπόφευκτη, εάν θέλουμε να οραματιστούμε και να οικοδομήσουμε με επιτυχία ένα πιο βιώσιμο μέλλον. Στον τομέα των πολυμερών, συνήθως γίνονται πρώιμες γρήσεις λέξεων με βιώσιμες περιγραφόμενες δράσεις (π.χ. βιώσιμη ανακύκλωση πολυμερών ή βιώσιμη επεξεργασία πολυμερών) με σκοπό οι μεταγενέστερες χρήσεις να περιλαμβάνουν την επισήμανση του ίδιου του πολυμερούς ως βιώσιμου. Η υποεπιτροπή της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας για την ορολογία των πολυμερών δεν έχει (ακόμη) ορίσει το βιώσιμο πολυμερές· η πλησιέστερη αντιστοιχία είναι το πράσινο πολυμερές, το οποίο αναφέρεται σε ένα πολυμερές που συμμορφώνεται με την έννοια της πράσινης χημείας ³.

1.3 Μείωση της εστίασης στις πρώτες ύλες βιομάζας.

Η χρήση πρώτων υλών που προέρχονται από βιομάζα για την παραγωγή προϊόντων δεν είναι μια νέα ιδέα: πάνω από το 40% των πρώτων υλών προέρχονταν από βιομάζα στις ΗΠΑ το 1900. Η μετάβαση στο πετρέλαιο συνάντησε κάποια αντίσταση τη δεκαετία του 1920, υπό την ηγεσία της γεωργικής βιομηχανίας ⁴. Παρά τις προσπάθειες αυτές, οι πρώτες ύλες με βάση το πετρέλαιο κυριάρχησαν στη χημική βιομηχανία μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1940. Το ενδιαφέρον για τις πρώτες ύλες που προέρχονται από βιομάζα ανανεώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 2000, συμπίπτοντας με το κίνημα της πράσινης χημείας, το οποίο υποδηλώνει ότι μια πρώτη ύλη πρέπει να είναι ανανεώσιμη και όχι να εξαντλείται, όποτε είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτό. Ωστόσο, ένας πόρος θα πρέπει να θεωρείται ανανεώσιμος μόνο όταν μπορεί να ανακτηθεί ή να αναπληρωθεί με τη σημερινή τεχνολογία, είτε με πρακτικό κόστος, είτε εντός εύλογου χρονικού

διαστήματος. Έχοντας υπόψη αυτόν τον ορισμό, αξίζει να σημειωθεί ότι οι απαιτήσεις της ανθρωπότητας από τη φύση υπερβαίνουν ήδη αυτά που μπορεί να αναγεννήσει η Γη το ίδιο έτος. Ταυτόχρονα, τα πλαστικά που προέρχονται από βιομάζα αντιπροσωπεύουν μόλις το ~1% της ετήσιας παραγωγής πλαστικού. Επομένως, δεν είναι ρεαλιστικό να στραφεί η βιομηχανία πλαστικών υλών σε μονομερή προερχόμενα από βιομάζα χωρίς σοβαρές οικολογικές και κοινωνικές συνέπειες. Επιπλέον, οι πρώτες ύλες που προέρχονται από βιομάζα είναι συχνά έντασης πόρων, απαιτώντας σημαντική ενέργεια για την εξαγωγή, την απομόνωση και τον καθαρισμό. Επιπλέον, τα πολυμερή που προέργονται από βιομάζα συχνά στερούνται των θερμομηχανικών ιδιοτήτων που είναι αναγκαίες για την εμπορία τους. Αν και δεν αποτελεί βιώσιμο υποκατάστατο πετρελαίου για την παραγωγή πλαστικών, υπάρχει λογική για τη μετατροπή των αποβλήτων βιομάζας σε βασικά χημικά. Για παράδειγμα, η λιγνίνη είναι ένα σημαντικό υποπροϊόν των βιομηγανικών διεργασιών πολτοποίησης (~70 Mt ετησίως). Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιείται μόνο $\sim 2\%$, ενώ το υπόλοιπο αποτεφρώνεται⁵. Οι χημικοί έχουν σημειώσει τεράστια πρόοδο στον αποπολυμερισμό της λιγνίνης σε διακριτές, εξαιρετικά λειτουργικές χημικές ουσίες (κυρίως φαινολικές). Ωστόσο, οι διαδικασίες πολυμερισμού που γρησιμοποιούν λιγνίνη εξακολουθούν να πάσχουν από τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα και, ταυτόγρονα, δεν μετριάζουν την υφιστάμενη κρίση πλαστικών αποβλήτων.

1.4 Λιγότερο πράσινο, πιο κυκλική χημεία.

Η έλευση της πράσινης χημείας έφερε τις συζητήσεις για τη βιωσιμότητα στο προσκήνιο της χημικής βιομηχανίας και της χημικής εκπαίδευσης. Ο πρωταρχικός στόχος της πράσινης χημείας είναι η ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των χημικών διεργασιών, μεγιστοποιώντας παράλληλα την ενεργειακή απόδοση. Στον τομέα των πολυμερών, η πιο ευρέως αποδεκτή αρχή της πράσινης χημείας είναι η #7, ⁶ που προωθεί τη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών. Μία άλλη αρχή πράσινης χημείας στο βιώσιμο πολυμερές έργο τους, συμπεριλαμβανομένων: #2 (μεγιστοποίηση της οικονομίας ατόμων), #3 (λιγότερο επικίνδυνη σύνθεση), #5 (ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά) και #10 (σχεδιασμός για αποικοδόμηση). Αν και ο αντίκτυπος της πράσινης χημείας ήταν σημαντικός, αρχικά σχεδιάστηκε για μια γραμμική διαδρομή παραγωγής, όπου οι πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων που στη συνέχεια γίνονται απόβλητα μετά τη χρήση. Πρόσφατα, η κυκλική χημεία θεωρήθηκε ως εναλλακτική λύση στην πράσινη χημεία. Ο στόχος είναι να εξεταστεί ολόκληρος ο κύκλος ζωής ενός προϊόντος και να διατηρηθούν τα προϊόντα στην υψηλότερη αξία και χρησιμότητά τους. Στο πλαίσιο αυτό, τα απόβλητα καθίστανται πολύτιμος πόρος. Ως εκ τούτου, η πρώτη αρχή της κυκλικής χημείας είναι η συλλογή και χρήση αποβλήτων. Ως αποτέλεσμα, τα υλικά θα κυκλοφορούν συνεχώς αντί να συσσωρεύονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στο περιβάλλον. Είναι εδώ όπου οι χημικοί συνθετικών πολυμερών μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο αξιοποιώντας τη σύγχρονη συνθετική χημεία, μπορούν να αναπτυχθούν μέθοδοι που χρησιμοποιούν πλαστικά απόβλητα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυμερών.

1.5 Προτεραιότητα στη χημική ανακύκλωση.

Οι σύγχρονες εκκλήσεις να κλείσει ο κύκλος των πλαστικών απορριμμάτων απηχούν παράξενα μια παλαιότερη εποχή. Παράλληλα με την ευρύτερη άνοδο του σύγχρονου περιβαλλοντικού κινήματος, η δεκαετία του 1960 / αρχές της δεκαετίας του 1970 είδε αυξανόμενες προειδοποιήσεις ότι ο αναπτυσσόμενος όγκος παραγωγής των πλαστικών θα υπερφόρτωνε τελικά την ικανότητα διαχείρισης αποβλήτων. Η επαναχρησιμοποίηση πλαστικών αποβλήτων για ανάκτηση ενέργειας μέσω αποτέφρωσης υιοθετείται συχνά ως στρατηγική για τη διατήρηση του χώρου υγειονομικής ταφής, παρέχοντας παράλληλα κάποιο περιβαλλοντικό όφελος αντισταθμίζοντας την παραγωγή ενέργειας από άλλα ορυκτά καύσιμα. Η προσέγγιση αυτή είναι ανησυχητική, δεδομένου ότι από τις διεξοδικές αναλύσεις προκύπτουν σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις όσον αφορά την παραγωγή αερίων θερμοκηπίου και άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες ⁷. Όταν τα πλαστικά απόβλητα ανακυκλώνονται, η μηχανική μέθοδος είναι πιο συνηθισμένη. Σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικότητας, η βιώσιμη έρευνα στον τομέα των πολυμερών θα πρέπει να επικεντρώνεται στη μετατροπή των αποβλήτων μετά την κατανάλωση σε λειτουργικό ισοδύναμο της παρθένας ρητίνης τους.

Ένα πλεονέκτημα είναι ότι η ενέργεια που απαιτείται για τη συλλογή, τη διαλογή και την επανεπεξεργασία των αποβλήτων μετά την κατανάλωση (PCW) είναι συχνά ένα κλάσμα αυτού που απαιτείται για την παραγωγή της παρθένας ρητίνης.



Εικόνα 1. Επισκόπηση των κατηγοριών θεραπείας στο τέλος του κύκλου ζωής 8.

a) χημική ανακύκλωση κλειστού βρόχου σε μονομερές ή πολυμερές με ισοδύναμη λειτουργία, b) παράδειγμα αποπολυμερισμού του PET σε BHET· c) γραφική αναπαράσταση της χημικής ανακύκλωσης κλειστού βρόχου που παρατηρείται σε βιβλιογραφία· d) χημική ανακύκλωση μέσω αναπροσαρμογής είτε σε τροποποιημένο πολυμερές, ολιγομερές ή μικρά μόρια· e) παράδειγμα τροποποίησης μετά τον πολυμερισμό του PS και κατακερματισμού του PE σε υγρά καύσιμα και κεριά f) γραφική αναπαράσταση της χημικής ή περιβαλλοντική υποβάθμιση· h) παράδειγμα υποβάθμισης PGA που αναφέρθηκε από τον Wan και τους συνεργάτες του.

Ο αποπολυμερισμός του PET σε προϊόντα μικρών μορίων έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα καταλυτών και πυρηνόφιλων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτά τα προϊόντα χημειόλυσης μπορούν να χρησιμεύσουν ως μονομερή για τη σύνθεση παρθένου PET. Ενώ η

εμπορική βιωσιμότητα του PET CRM(chemical recycling to monomer) εξακολουθεί να είναι αβέβαιη, οι βιομηχανικές προσπάθειες βρίσκονται σε εξέλιξη. Για τα νέα πολυμερή, τα υλικά σχεδιάζονται όλο και περισσότερο με γνώμονα το CRM. Οι δύο πιο κοινές μέθοδοι για CRM είναι η χημειόλυση, για πολυμερή συναρμολογημένα με συμπύκνωση, και θερμική αναστροφή, μερικές φορές με ενεργή αφαίρεση μονομερούς. Ένα αξιοσημείωτο, αλλά όχι αποκλειστικό, χαρακτηριστικό μεταξύ των υλικών με δυνατότητα CRM είναι η υδρολύσιμη λειτουργικότητα (π.χ. εστέρες, αμίδια κ.λπ.) στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Οι πολυεστέρες κατέχουν επίσης εξέχουσα θέση στις πρόσφατες εξερευνήσεις του CRM. Η δυνατότητα επανεπεξεργασίας ενός υλικού με μηδενική απώλεια λειτουργίας είναι μια άλλη μορφή χημικής ανακύκλωσης κλειστού βρόχου ⁹.

1.6 Ανακύκλωση μέσω επαναπροσδιορισμού.

Τα πολυμερή μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε υλικά προστιθέμενης αξίας, συμπεριλαμβανομένων διαφορετικών πολυμερών, ολιγομερών ή άλλων χημικών ουσιών. Πιο συγνά ονομάζεται upcycling ή αξιοποίηση, και ο στόγος είναι η δημιουργία γημικών οντοτήτων με αυξημένη οικονομική αξία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ιδιότητες, οι λειτουργίες ή οι αγορές είναι διαφορετικές από εκείνες του μητρικού πολυμερούς. Η συνθετική πρόκληση της τροποποίησης πολυμερών, που φημίζονται για το ότι είναι αδρανή, είναι απίστευτη, καθιστώντας αυτό το έργο σημαντικό για τους χημικούς. Η χημική ανακύκλωση πλαστικών εμπορευμάτων με ραγοκοκαλιά άνθρακα (PE, PP και PS) απαιτεί σύγχρονη χημεία. Η πυρόλυση πλαστικών αποβλήτων συγνά διευκολύνεται από μεθόδους προεπεξεργασίας που περιλαμβάνουν μηγανοχημική μείωση μοριακού βάρους, διάλυση σε αργό πετρέλαιο και απομάκρυνση παρεμβαλλόμενων υποπροϊόντων (π.γ. HCl που παράγεται από θερμόλυση PVC)¹⁰. Τα πλαστικά απόβλητα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε νέα πολυμερή υλικά με τροποποίηση μετά τον πολυμερισμό, ένας γενικός όρος για διαδικασίες που γενικά δεν διασπούν τους δεσμούς ραχοκοκαλιάς. Τυχαία συμπολυμερή ή συμπολυμερή μπλοκ μπορούν να παρασκευαστούν με λειτουργικότητα αλυσίδας ή αλυσίδας, αντίστοιχα. Για τα μη πολικά πολυμερή, η ενσωμάτωση ακόμη και ενός μικρού βαθμού πολικής λειτουργικότητας μπορεί να επηρεάσει δραματικά τη χημική συμβατότητα, διατηρώντας παράλληλα τη μηχανική αντοχή του μητρικού πολυμερούς εμπορεύματος. Οι προσπάθειες τροποποίησης μετά τον πολυμερισμό βρίσκονται ακόμη σε φάση έρευνας και απαιτούνται σαφή πολυμερή-στόχοι με συνοδευτικές εφαρμογές στην αγορά.

1.7 Βιολογική ή περιβαλλοντική υποβάθμιση.

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει περιπτώσεις όπου η χημική δράση διασπά το πολυμερές σε μικρές μονάδες που δεν παρέχουν περαιτέρω χρησιμότητα υλικού. Τα αποδεικτικά στοιχεία που υποστηρίζουν τους ισχυρισμούς περί βιοαποδόμησης κυμαίνονται από εκτεταμένες μελέτες με βάση το οικοσύστημα έως προσομοίωση της υποβάθμισης του περιβάλλοντος (π.χ. απώλεια βάρους με την πάροδο του χρόνου κατά τη διάρκεια πειραμάτων πάγκου). Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά εισήχθησαν ευρέως στην αμερικανική χειρουργική πρακτική ως υλικά ράμματος στη δεκαετία του 1970, πολύ πριν εξεταστεί η βιοαποικοδόμηση για τον μετριασμό της αντιαισθητικής και επιβλαβούς περιβαλλοντικής ρύπανσης¹¹. Ενώ η βιοαποικοδόμηση θα μπορούσε να απομακρύνει τα οπτικά μειονεκτήματα, παραμένουν λιγότερο προφανείς, αόρατες συνέπειες που προκύπτουν από τη βιοαποικοδόμηση. Για παράδειγμα, η σημαντική θερμοδυναμική ενέργεια, που δαπανάται για τη σύνθεση πολυμερών και την κατασκευή προϊόντων χάνεται σχεδόν εξ ολοκλήρου όταν το προϊόν αυτό δεν ανακυκλώνεται. Ανεξάρτητα από την προέλευση του μονομερούς (ορυκτών ή βιομάζας), οι αρχές της βιωσιμότητας και της κυκλικότητας συνηγορούν κατά της χρήσης βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών σε κλίμακα εμπορευμάτων. Η συνεχής ανάπτυξη και χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών για ειδικές εφαρμογές είναι αξιέπαινη, αλλά η κοινότητα θα πρέπει να είναι εξαιρετικά προσεκτική όσον αφορά τον ισχυρισμό ή την αποδοχή του ισχυρισμού ότι αποτελεί μέσο αντιμετώπισης της περιβαλλοντικής ζημίας από τα πλαστικά απόβλητα βασικών προϊόντων. Στις περιορισμένες περιπτώσεις όπου η βιοαποδόμηση είναι κατάλληλη για εφαρμογή, όπως μεμβράνες εδαφοκάλυψης ή υλικά που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσια περιβάλλοντα ή υλικά in vivo, πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για τη διάκριση μεταξύ της αποδόμησης που παράγει μικροπλαστικά και νανοπλαστικά και εκείνης που ανακυκλώνει το υλικό πίσω στο οικοσύστημα μέσω της βιοτικής δραστηριότητας.

1.8 Εκτέλεση αξιολόγησης κύκλου ζωής.

Η αξιολόγηση κύκλου ζωής (AKZ) είναι μια μεθοδολογία για την ανάλυση ολόκληρου του κύκλου ζωής ενός συστήματος ή ενός προϊόντος που αποκτά, παράγεται, χρησιμοποιεί και διατίθεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Εικόνα 2). Οι AKZ παρέχουν βέλτιστες εκτιμήσεις για (1) την χαρτογράφηση όλων των εκπομπών και χρήσεων πόρων, της γεωγραφικής τους θέσης και (2) την χρήση μαθηματικών μοντέλων αιτίου/αποτελέσματος για τον υπολογισμό των δυνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Αυτές οι μετρήσεις έχουν τις ρίζες τους στις φυσικές επιστήμες και την αξιολόγηση, οι οποίες αποδίδουν ευθύνες σε διαφορετικά περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία είναι συνεπή και διαφανή. Τα πρότυπα AKZ αναπτύχθηκαν από το ISO, με την Ευρωπαϊκή Ένωση να δημιουργεί πιο ενημερωμένα πρωτόκολλα που προορίζονταν να επιτρέψουν χρήσιμες συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών μελετών.



Εικόνα 2. Στοιχεία της αξιολόγησης του κύκλου ζωής και βασικά αποτελέσματα¹².

Η πληρότητα της AKZ αποτελεί τόσο πλεονέκτημα (λαμβάνονται υπόψη χιλιάδες παράγοντες) όσο και αδυναμία (η μοντελοποίηση περιλαμβάνει απλουστεύσεις και αβεβαιότητα). Η συνεκτίμηση των δυνητικών επιπτώσεων σε μεγάλα χρονικά πλαίσια και σε διάφορες γεωγραφικές τοποθεσίες αποτελεί πρόκληση, όπως και η συνεκτίμηση απρόβλεπτων γεγονότων (π.γ. πετρελαιοκηλίδες). Οι πολύ σημαντικές αποφάσεις όπως για παράδειγμα, ο ορισμός του πεδίου εφαρμογής του συστήματος ως κορεσμένου στην παραγωγή παρθένας ρητίνης (end of life) απλοποιεί την ανάλυση και δίνει απαντήσεις με λιγότερες διακυμάνσεις. Η επέκταση του πεδίου εφαρμογής μέχρι το τέλος της ζωής ενός προϊόντος (από τη γέννηση έως την εκταφή) θα πρέπει να παρέγει πιο σγετικές απαντήσεις για τον συνολικό αντίκτυπο, αλλά είναι δραματικά πιο δύσκολο να εκτελεστεί. Επί του παρόντος, η ΑΚΖ μπορεί να απαντήσει, συγκριτικά, εάν οι διαδικασίες ή τα προϊόντα είναι καλύτερα ή χειρότερα μεταξύ τους, όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αλλά δεν μπορεί να καθορίσει απολύτως τι είναι αρκετά καλό. Μια πρόσφατη ανασκόπηση της AKZ για πλαστικά που προέργονται από βιομάζα έναντι πλαστικών ορυκτής βάσης διαπίστωσε 20-400% διακύμανση στα συμπεράσματα σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις μεταξύ μελετών του ίδιου πολυμερούς με το ίδιο πεδίο κύκλου ζωής ¹³. Μια τέτοια AKZ από τη γέννηση μέχρι το θάνατο δεν είναι ασήμαντη και δίνει σταθερά μια σύνθετη εικόνα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των πολυμερών. Στην περίπτωση της εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου, από την ανάλυση «από τη γέννηση έως την εκταφή» προκύπτει ότι η βιομηχανία πολυμερών θα ωφελούνταν περισσότερο από τη μετάβαση στην παραγωγή ενέργειας χαμηλών ανθρακούχων εκπομπών παρά από τη χρήση πρώτων υλών προερχόμενων από βιομάζα. Ενώ η ΑΚΖ είναι δύσκολη, παραμένει το καλύτερο διαθέσιμο εργαλείο για την παροχή μιας πιο ρεαλιστικής εικόνας των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κάθε πολυμερούς. Περισσότεροι επιστήμονες πολυμερών θα πρέπει να συμπεριλάβουν τις ΑΚΖ στην ερευνητική τους ατζέντα ή να συνεργαστούν με τους κατάλληλους εμπειρογνώμονες. Οι φορείς χρηματοδότησης και οι εκδότες θα μπορούσαν να ενθαρρύνουν αυτή την εξέλιξη απαιτώντας ΑΚΖ για προτάσεις ή χειρόγραφα που εμπίπτουν στην ομπρέλα της βιωσιμότητας. Συνολικά, η ΑΚΖ μπορεί να βοηθήσει στην καθοδήγηση των σημείων όπου απαιτούνται βελτιώσεις για την παραγωγή πραγματικών επιπτώσεων στη νέα οικονομία των πλαστικών.

Συγκεντρωτικά τον περασμένο αιώνα τα συνθετικά πολυμερή μετατράπηκαν από ουτοπικά υλικά σε μια «αυξανόμενη απειλή για τη βιωσιμότητα του πλανήτη μας». Επί του παρόντος, τα πλαστικά απόβλητα βρίσκονται στον μη αξιοζήλευτο κατάλογο των περιβαλλοντικών καταστροφών που περιλαμβάνει τη βενζίνη με μόλυβδο, την όξινη βροχή, την καταστροφή του όζοντος, την κλιματική αλλαγή και τις υπερφθοροαλκυλικές ουσίες. Όπως και με τα ζητήματα

αυτά, αντιμετωπίζουμε τώρα εκκλήσεις από ενδιαφερόμενες ομάδες να αναλάβουν δράση για την κρίση των πλαστικών αποβλήτων, σε κλίμακες που κυμαίνονται από τοπικές έως παγκόσμιες. Η αντιμετώπιση αυτής της κρίσης θα απαιτήσει συντονισμένη προσπάθεια από τον επιστημονικό, πολιτικό, οικονομικό και κοινωνικό τομέα. Πολλοί χημικοί συνθετικών πολυμερών επενδύουν σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη βιώσιμων πολυμερών, ωστόσο, αυτή η διαδρομή από μόνη της δεν αποτελεί βιώσιμη λύση και αγνοεί την τεράστια αφθονία των υφιστάμενων πλαστικών αποβλήτων. Η αποτέφρωση και η μηγανική ανακύκλωση αποτελούν στρατηγικές μετριασμού, με περιορισμένο πεδίο εφαρμογής αλλά και τις δικές τους αρνητικές επιπτώσεις. Η χημική ανακύκλωση κλειστού βρόχου είναι ιδανική καθώς διατηρεί την ποιότητα των υλικών. Δεδομένου του όγκου των παλαιών πολυμερών βασικών προϊόντων, η γημική ανακύκλωση που επαναχρησιμοποιεί τα πλαστικά απόβλητα είναι επίσης εξίσου κρίσιμη. Αντίθετα, η σκόπιμη υποβάθμιση στο περιβάλλον θα πρέπει να προορίζεται για επιλεγμένες εφαρμογές. Μόλις περάσει το στάδιο της εδραίωσης, η ΑΚΖ θα πρέπει να αναμένεται παράλληλα με τις τυποποιημένες φάσεις εργασιακής ανάπτυξης. Οι τυποποιημένες αναλύσεις σε επίπεδο συστημάτων μπορούν να παρέχουν αποτελέσματα που επιτρέπουν αξιόπιστες συγκρίσεις. Είναι εκπληκτικό το γεγονός ότι η μαζική παραγωγή πλαστικών, η οποία ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950, θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε 12 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους πλαστικών απορριμμάτων στο περιβάλλον μέγρι το 2050.

2. Βασικές έννοιες πολυμερών

Ένα πολυμερές (polymer) ή μακρομόριο (macromolecule) είναι ένα μεγάλο μόριο 'κατασκευασμένο' από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνήθως ο όρος 'μακρομόριο' ή 'πολυμερές' δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια με δέκα ή με λιγότερες από δέκα δομικές ονομάζονται ολιγομερή (oligomers). Οι απλές χημικές ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή καλούνται μονομερή (monomers). Για να χρησιμοποιηθεί μια χημική ένωση ως μονομερές θα πρέπει να διαθέτει δύο η περισσότερες θέσεις από τις οποίες μπορεί να αντιδράσει. Ο αριθμός των δραστικών θέσεων ενός μονομερούς χαρακτηρίζει τη δραστικότητα του.

Η διεργασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μείγματος μονομερών σε πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός. Μια πρώτη προσέγγιση για τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός πρότεινε ο Carothers το 1929 κατατάσσοντας τα πολυμερή με βάση τη σχέση μονομερούς/μονομερούς μονάδας, σε πολυμερισμό προσθήκης και πολυμερισμό συμπύκνωσης. Στα πολυμερή συμπύκνωσης οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν, ενώ στα πολυμερή προσθήκης οι μονομερείς μονάδες των τρόπο ο Flory μελετώντας το μηχανισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού, διαπίστωσε ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, στο σταδιακό πολυμερισμό και τον αλυσιδωτό πολυμερισμό.

Ως σταδιακός χαρακτηρίζεται ο πολυμερισμός εκείνος στον οποίο το μοριακό βάρος των μακρομορίων αυξάνεται αργά και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Το μονομερές εξαντλείται σχεδόν μόλις αρχίσει ο πολυμερισμός με σύγχρονο σχηματισμό διμερών, τριμερών, τετραμερών κ.α. προϊόντων που συνεχίζουν να αντιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα η αύξηση του μεγέθους όλων των μακρομορίων να είναι σχεδόν ταυτόχρονη. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα σταδιακού πολυμερισμού είναι η πολύεστεροποίηση ενός υδροξυ-καρβονικού οξέος:

$$2HO-R-COOH \longrightarrow HO-R-COO-R-COOH + H_2O$$

23

Τα διμερή προϊόντα που προκύπτουν αντιδρούν στη συνέχεια με τις δραστικές ομάδες άλλου μονομερούς ή διμερούς:

$$HO-R-COO-R-COOH+HO-R-COOH \rightarrow HO-R-COO-R-C00-R-COOH$$

$$2HO-R-COO-R-COOH \longrightarrow HO-R-COO-R-COO-R-COO-R-COOH$$

ως αλυσιδωτός χαρακτηρίζεται ο πολυμερισμός ο οποίος για να ξεκινήσει χρειάζεται απαραίτητα την παρουσία ενός εκκινητή που μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα ένα κατιόν ένα ανιόν ή μια σύμπλοκη ένωση. Χαρακτηριστικό γνώρισμα του πολυμερισμού αυτού είναι η δημιουργία μακρομορίων μεγάλου μοριακού βάρους αμέσως μετά την έναρξη του πολυμερισμού ενώ ακόμα δεν έχει αντιδράσει το μεγαλύτερο μέρος του μονομερούς. Σε αντίθεση με το σταδιακό το μονομερές εξακολουθεί να υπάρχει μέχρι το τέλος του πολυμερισμού. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα οδού του σταδιακού πολυμερισμού αποτελεί ο πολυμερισμός του αιθυλενίου με ελεύθερες ρίζες.

Έναρξη: μια ελεύθερη ρίζα αρχικά προστίθεται σε ένα μόριο αιθυλενίου το οποίο μετατρέπει σε ρίζα:

$$R^{+} + C H_2 = C H_2 \longrightarrow RC H_2 C H_2^{-}$$

Πρόοδος: ο πολυμερισμός στη συνέχεια προχωρεί με προσθήκη του ενεργού μονομερούς σε ένα άλλο μονομερές με ταυτόχρονη εμφάνιση του ελεύθερου ηλεκτρονίου στο άκρο της αλυσίδας:

$$RCH_2CH_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2CH_2$$

Τερματισμός: αυτό συνεχίζεται με μεγάλη ταχύτητα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολύ γρήγορα μακρορρίζες μεγάλου μεγέθους. Η αύξηση μιας μακρορρίζας σταματάει όταν κάποια αντίδραση απενεργοποιήσει το ενεργό άκρο της:

Σύζευξη μακρορριζών:

$$-CH_2CH_2+CH_2CH_2 \longrightarrow -CH_2CH_2CH_2CH_2 \longrightarrow$$

Ανακατανομή μακρορριζών;

$$-CH_2CH_2+CH_2CH_2- \longrightarrow -CH_2CH_3+CH_2=CH-$$

2.1 Βαθμός πολυμερισμού και μέσα μοριακά βάρη

Ο συνολικός αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενός μακρομορίου αλυσιδωτού πολυμερισμού καλείται βαθμός πολυμερισμού του μακρομορίου (degree of polymerization). Αυτός καθορίζει και το μοριακό βάρος (M = n x Mo, όπου Mo το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας). Τα πολυμερή σε αντίθεση με τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μεγέθους και επομένως παρουσιάζουν ένα μέσο βαθμό πολυμερισμού και ένα μέσο μοριακό βάρος. Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται καλύτερα από μια κατανομή μοριακών βαρών η οποία περιγράφεται από διάφορα μέσα στατιστικά μοριακά βάρη.

Το μοριακό βάρος πολυμερούς, MW_p, δίνεται από το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού του, DP, επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας, MW_{mer}:

$$MW = DP \times MW_{mer}$$
(1)

Σε μία αντίδραση πολυμερισμού το μήκος των αλυσίδων που σχηματίζεται μπορεί να είναι διαφορετικό για καθεμία από αυτές και προκύπτει τυχαία, ανάλογα με διάφορους παράγοντες, όπως είναι η διαθεσιμότητα δραστικών ομάδων, ο χρόνος ζωής ελεύθερων ριζών κ.ά. Ακριβώς επειδή δεν έχουν όλες οι αλυσίδες ο ίδιο μήκος, στην περίπτωση των πολυμερών αναφερόμαστε σε μέσα μοριακά βάρη ή κατανομές μοριακών βαρών.

Επομένως, τα μακρομόρια σε ένα δείγμα συνθετικού πολυμερούς έχουν διάφορα μεγέθη και, επομένως, διάφορους βαθμούς πολυμερισμού ή διάφορα μοριακά βάρη. Έτσι, μιλάμε για μέσο βαθμό πολυμερισμού ή μέσο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων ή μέσο μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών.



Εικόνα 3.Τυπική κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές.

Όταν προσδιορίζεται π.χ. το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με μέθοδο, η οποία βασίζεται στον αριθμό των μακρομορίων π.χ. οσμομετρία, τότε το μοριακό βάρος που προκύπτει ονομάζεται μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (number-average molecular weight) n, και δίνεται από την εξίσωση:

$$\overline{M}_{n} = \frac{\sum_{i} N_{i} M_{i}}{\sum_{i} N_{i}}$$
(2)

όπου Ni είναι ο αριθμός των moles των μακρομορίων i με μοριακό βάρος Mi. Συνήθως το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό παρίσταται και με το σύμβολο Mn.

Από μετρήσεις σκέδασης φωτός, μεθόδου η οποία βασίζεται στο βάρος των μακρομορίων, λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (weight-average molecular weight), w ή M, w που δίνεται από την εξίσωση:

$$\overline{M}_{w} = \frac{\sum_{i} N_{i} M i^{2}}{\sum_{i} N_{i} M i}$$
(3)

όπου wi το βάρος των μακρομορίων i, με μοριακό βάρος Mi.

Ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος, προσδιορίζεται από μετρήσεις ιξώδους αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς και αποτελεί μια έκφραση μέσου μοριακού βάρους που συνδέεται με το οριακό ιξώδες διαλύματος πολυμερούς σύμφωνα με τη σχέση των Mark – Houwink – Sakurada (MHS) και δίνεται από την σχέση:

$$\overline{M}_{v} = \left[\frac{\sum_{i} N_{i} M i^{a+1}}{\sum_{i} N_{i} M i}\right]^{\frac{1}{a}}$$

$$(4)$$

 $(\mu\epsilon 0 < \alpha < 1)$

Τέλος από μετρήσεις υπερφυγοκέντρησης λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά z (z-average molecular weight) που ορίζεται ως εξής:

$$\overline{M}_{z} = \frac{\sum_{i} N_{i} M i^{3}}{\sum_{i} N_{i} M i^{2}}$$
(5)

(Το z προέρχεται από το γερμανικό zentrifuge = υπερφυγοκέντρη).

Ένα μέτρο της κατανομής μοριακών βαρών ενός πολυμερούς είναι ο συντελεστής πολυμοριακότητας ή κατανομής μοριακών βαρών (polydispersity factor), I, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$
(6)

Όσο το I→1, τόσο το πολυμερές έχει μικρότερη μοριακή διασπορά δηλαδή αποτελείται από μόρια με το αυτό περίπου μοριακό βάρος.

2.2 Στερεή κατάσταση πολυμερών

Μία από τη σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών σε στερεά κατάσταση είναι η δυνατότητα εμφάνισης κρυσταλλικών περιοχών. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από οργάνωση σε τρεις διαστάσεις. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση κρυσταλλικότητας είναι η ύπαρξη αλυσίδων με κανονική (regular) δομή η οποία να επιτρέπει το πακετάρισμα τους σε τρισδιάστατα κρυσταλλικά πλέγματα. Επίσης θα πρέπει οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων να είναι αρκετά ισχυρές, ώστε να ευνοείται η οργάνωση σε κρυσταλλικές περιοχές.

Πολλά από τα γνωστά πολυμερή εμφανίζονται ως πλήρως άμορφα και αυτό διότι η μακρομοριακές αλυσίδες είναι διευθετημένες στο χώρο και περιπλεγμένες μεταξύ τους με πολύ

μικρή δυνατότητα αλλαγής της μορφολογίας τους. Η μόνη κίνηση που παρατηρείται είναι η δόνηση τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση ή άμορφη κατάσταση. Μια άλλη στερεή κατάσταση των πολυμερών αποτελεί **η κρυσταλλική κατάσταση** χαρακτηριστικό της οποίας είναι οι σαφείς καθορισμένη κρυσταλλική μορφολογία του πολυμερούς το οποίο κρυσταλλώνεται αρκετά εύκολα. Ημικρυσταλλική περιγράφεται η ενδιάμεση κατάσταση που λαμβάνει ένα πολυμερές κατά την επεξεργασία (πχ. Θέρμανση, μορφοποίηση, ψύξη) καθώς περιέχει τόσο κρυσταλλικές όσο και άμορφες περιοχές.

Με τον όρο **κρυσταλλικότητα πολυμερών** εννοούμε την οργάνωση των μοριακών αλυσίδων έτσι ώστε να σχηματίζεται μια περιοδική διάταξη ατόμων σε τρεις διευθύνσεις στο χώρο. Κρυσταλλικότητα επηρεάζεται τόσο από τη χημική δομή όσο και από τις συνθήκες επεξεργασίας ή θερμικής ιστορίας ενός υλικού. Ένα πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές δεν θα μπορούσε να συμπεριληφθεί ως πλαστικό, ενώ ένα ημικρυσταλλικό το οποίο μέσα στη μάζα του περιέχει όμορφες περιοχές που απορροφούν τις τάσεις, είναι ανθεκτικό αφού έχει την ικανότητα να κάμπτετε χωρίς να σπάζει.

Όταν ένα τοίχωμα πολυμερούς ψυχθεί απότομα τότε τα μακρομόρια παγώνουν και διατηρούν στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος της διαμόρφωσης που είχαν στη θερμοκρασία του τήγματος στην πλήρη άμορφη κατάσταση, σε αυτή θεωρείται ότι τα μακρομόρια διατηρούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις. Εάν στο άμορφο μετά από απότομη ψύξη πολυμερές δοθεί θερμική ενέργεια αυτό που παρατηρείται συνήθως είναι η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση ή ψυχρή κρυστάλλωση στην οποία επανακτούν τα μακρομόρια τη δυνατότητα να κάνουν αυτό που δεν πρόλαβαν κατά την απότομη ψύξη τους δηλαδή να κρυσταλλωθούν. Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε ημι- κρυσταλλικά πολυμερή, όπου κατά τη θέρμανση οι δονήσεις των δεσμών μπορούν να προκαλέσουν τη μετακίνηση τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων μέσα στον κενό χώρο που παρεμβάλλεται μεταξύ των αλυσίδων που καλείται ελεύθερος όγκος. Αυτό το τμήμα της αλυσίδας που μπορεί να μετακινηθεί χαρακτηρίζεται ως κινητή μονάδα και η νέα κατάσταση του πολυμερούς δηλαδή αυτή η οποία επιτρέπει τη μετακίνηση τμημάτων χαρακτηρίζεται ως ελαστομερής κατάσταση. Στην κατάσταση αυτή τα πολυμερή κάτω από την επίδραση πολύ μικρών δυνάμεων παρουσιάζουν πολύ μεγάλες αντιστρεπτές παραμορφώσεις οι οποίες οφείλονται στο γεγονός ότι η αναδιπλωμένες αλυσίδες κάτω από την επίδραση μιας τάσης αλλάζουν διαμόρφωση η οποία ωστόσο είναι ασταθής με αποτέλεσμα μόλις παύσει να επενεργεί οι αλυσίδες να επανέρχονται γρήγορα στην αρχική τους κατάσταση. Η μετάβαση ενός άμορφου πολυμερούς από την υαλώδη στην ελαστομερή κατάσταση γίνεται κατά τη θέρμανσή του μέσα σε μια περιοχή θερμοκρασιών ο μέσος όρος των οποίων καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg) η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς και κυρίως από την ευκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων. Εύκαμπτες αλυσίδες χαρακτηρίζονται αυτές που δημιουργούνται από δεσμούς οι οποίοι μπορούν να περιστρέφουν εύκολα, οπότε πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες παρουσιάζουν χαμηλό Tg.



Εικόνα 4. Μεταβολή ειδικού όγκου σε ημικρυσταλλικό πολυμερές συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η εξάρτηση του Tg από το ρυθμό ψύξης (αυξάνεται με αυξημένους ρυθμούς ψύξης) έχει ως αποτέλεσμα έναν σχηματισμό γυαλιού που δεν βρίσκεται σε θερμική ισορροπία. Οι πολυμερείς αλυσίδες απαιτούν χρόνο για να χαλαρώσουν και να προσαρμόσουν τις αλλαγές στις θερμοδυναμικές ιδιότητες με τη θερμοκρασία. Οι αυξημένοι ρυθμοί ψύξης μειώνουν το χρόνο για κίνηση της αλυσίδας, με αποτέλεσμα υπερβολικό ελεύθερο όγκο και ενθαλπία εντός του συστήματος. Η εξάρτηση του Tg από τον ρυθμό ψύξης μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-Ea}{RT}}$$
(7)

όπου k είναι ίσο με το ρυθμό ψύξης (°C/s), Α είναι ο προεκθετικός παράγοντας, Εα είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (J/mol), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίου (8,31447 J/mol. K)¹⁴ και Τ είναι η θερμοκρασία (K).

Τα κρυσταλλικά πολυμερή κατά την θέρμανση μεταβαίνουν από την στερεή κατάσταση σχεδόν κατευθείαν στην ιξώδη κατάσταση τήγματος, χωρίς πρακτικά να μεσολαβεί η ελαστομερής κατάσταση. Ως θερμοκρασία τήξης (melting temperature, Tm) ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης τήξη των κρυσταλλιτών ενός πολυμερούς. Η τήξη των κρυστάλλων θεωρείται μια πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μετάβαση και πραγματοποιείται σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, εφόσον όλοι οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς δεν έχουν το ίδιο μέγεθος. Ακολουθείται από απορρόφηση θερμότητας ΔHm, δηλαδή είναι ενδόθερμη διεργασία. Η θερμοκρασία τήξης αφορά το κρυσταλλικό τμήμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς και είναι ανάλογη του βαθμού κρυσταλλικότητάς του, όπως και η ΔHm.

Το μέγιστο σημείο τήξης ενός πολυμερούς ουσιαστικά είναι η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (equilibrium melting temperature) Tm⁰. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας αντιστοιχεί σε τέλειους κρυστάλλους απείρου πάχους και είναι σημαντική για τους θεωρητικούς υπολογισμούς σχετικά με την κρυστάλλωση. Η πιο απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό της Tm⁰ είναι αυτή που προτάθηκε από τους Hoffman – Weeks, μέθοδο την οποία θα αναπτύξουμε αναλυτικά παρακάτω.

2.3 Ομοπολυμερή – Συμπολυμερή

Τα πολυμερή ανάλογα με τον αριθμό του είδους διαφορετικών μονομερών μονάδων που περιέχουν διακρίνονται σε ομοπολυμερή όταν έχουν ένα είδος μονομερούς μονάδας και συμπολυμερή όταν έχουν περισσότερα είδη.

Τα ομοπολυμερή προέρχονται από την επανάληψη ενός μονομερούς ενώ τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Α) τυχαία συμπολυμερή όπου η κατανομή των μονομερών μονάδων είναι τυχαία

 Β) εναλλασσόμενα πολυμερή όπου οι μονομερείς μονάδες εναλλάσσονται στη μακρομοριακή αλυσίδα

Γ) συσταδικά συμπολυμερή σε αυτά οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από διάφορα ομοπολυμερή τμήματα που το καθένα δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας

Δ) εμβολιασμένα συμπολυμερή όπου από ένα βασικό κορμό που δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερής μονάδας δημιουργούνται διακλάδωσης από την επανάληψη μιας άλλης μονομερούς μονάδας



Εικόνα 5. Είδη συμπολυμερών: α)τυχαία, β)εναλλασόμενα, γ)συσταδικά, και δ)εμβολιασμένα.

Επίσης τα πολυμερή διακρίνονται σε γραμμικά (linear), διακλαδωμένα (branched), και διασταυρωμένα (crosslinked), λόγω της διάταξης που παίρνουν στο χώρο.



Εικόνα 6. Διάκριση πολυμερών με βάση την διάταζη σε γραμμικά, διακλαδωμένα και διασταυρωμένα.

Τέλος γίνεται η κατάταξη των πολυμερών με βάση ορισμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως είναι η χημική σύσταση, το πεδίο εφαρμογών, η προέλευσή τους, μια χαρακτηριστική ιδιότητα ή ακόμα και ο τρόπος μορφοποίησης.

Έτσι έχουμε τα οργανικά και ανόργανα πολυμερή με βάση τη χημική σύσταση. Τα οργανικά πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται κυρίως από άτομα άνθρακα ενώ ανόργανα πολυμερή εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα έλλα αποτελείται από ένα η περισσότερα δισθενή ή πολυσθενή στοιχείων. Στην κατάταξη με βάση το πεδίο εφαρμογών γίνεται ο διαχωρισμός σε πλαστικά, ελαστομερή, ίνες ακόμα κόλλες και επιχρίσματα. Έπειτα η κατάταξη με βάση την προέλευση διαχωρίζει τα πολυμερή σε φυσικά όπως είναι η κυτταρίνη το άμυλο και οι πρωτεΐνες ακόμα σε τροποποιημένα φυσικά πολυμερή όπως είναι η οξική ή νιτρική κυτταρίνη και τέλος σε συνθετικά πολυμερή που είναι όλα τα πολυμερή τα οποία επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών. Αναφορικά ένας διαχωρισμός με βάση ορισμένες ιδιότητες των πολυμερών μπορεί να τα κατατάσσει σε υγροκρυσταλλικά, φωτονικά ,αγώγιμα και φωτοαγώγιμα, υδατοδιαλυτά και θερμοσταθερά πολυμερή.

Σημαντικό είναι να αναφέρουμε την κατάταξη των πολυμερών με βάση τον τρόπο μορφοποίησης καθώς τα διαχωρίζει σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή τα οποία καθώς θερμαίνονται πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία μαλακώνουν και με την εφαρμογή πίεσης αποκτούν ένα επιθυμητό σχήμα. Συνήθως είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση έτσι μπορεί να γίνει η επάνω μορφοποίηση και μάλιστα μπορεί να επαναληφθεί

αρκετές φορές. Κάποια παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), ο πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), το πολυστυρένιο (PS) και ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).

Αντίθετα τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μετά τη μορφοποίηση δεν διατηρούν την ίδια δομή, μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων δημιουργούνται σταυρόδεσμοί οπότε το νέο πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση ούτε να διαλυθεί σε διαλύτες. Τέτοια δικτυωμένα πολυμερή συχνά αποκαλούνται ρητίνες, παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων και αντοχή στη θερμότητα καθώς και την τριβή ενώ τα θερμοπλαστικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε κρούση και σε παραμόρφωση.

3. Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές

Σταθερά αυξανόμενη από το 1950, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών υλικών έφτασε τους 400 εκατομμύρια τόνους το 2022¹⁵. Μεγάλες ποσότητες πετρελαίου, περίπου το 7% της παγκόσμιας παραγωγής, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πλαστικών. Κατά συνέπεια, η συζήτηση για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας επηρεάζει επίσης τη βιομηχανία πλαστικών. Οι προκλήσεις είναι γνωστές και ουσιαστικά οι ίδιες που αποτελούν τη βάση της συζήτησης για την ενέργεια. Συγκεκριμένα, οι ορυκτοί πόροι, ιδίως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, είναι πεπερασμένης διαθεσιμότητας και έχουν ευμετάβλητες και σταθερά αυξανόμενες τιμές. Αν και η ενέργεια είναι το πρωταρχικό ζήτημα όσον αφορά τις επιπτώσεις της εξάντλησης των ορυκτών πόρων, το μέγεθος της πρόκλησης για τη βιομηχανία πλαστικών είναι μεγαλύτερο από ό, τι φαίνεται. Σε αντίθεση με το ζήτημα της ενέργειας, υπάρχει μόνο μία ανανεώσιμη εναλλακτική λύση για την παραγωγή πλαστικών και χημικών ουσιών, και αυτή είναι η χρήση βιομάζας. Εκτός από την έλλειψη δυνατότητας ανανέωσης των πρόδρομων ουσιών τους, δεν υπάρχει τίποτα κακό με τα πλαστικά που χρησιμοποιούμε σήμερα. Έτσι, η αλλαγή της βάσης πρώτων υλών σε πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης αντιπροσωπεύει μια ελκυστική λύση για την παραγωγή πλαστικών. Κατά συνέπεια, πολλές εταιρείες έχουν περιγράψει την παραγωγή πλαστικών

βιολογικής προέλευσης ως στόχο τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Το αποτέλεσμα των σχετικών ερευνητικών δραστηριοτήτων είναι ότι υπάρχει ένα πολύ ευρύ φάσμα «βιοπλαστικών» που καθιστούν δύσκολο τον καθορισμό γενικών χαρακτηριστικών.

Ένα βιοπλαστικό είναι ένα πλαστικό υλικό που είναι είτε βίο-βασισμένο (εν μέρει ή πλήρως), βιοδιασπώμενο ή διαθέτει και τις δύο ιδιότητες. Ορισμένα από τα προϊόντα είναι συμβατικά πλαστικά όπως το πολυαιθυλένιο ΡΕ και το πολυβινυλοχλωρίδιο PVC, άλλα είναι εν μέρει βιολογικής προέλευσης (π.χ. πολυόλες, πολυαμίδια) και μερικά από αυτά είναι εντελώς νέα πλαστικά όπως το πολύ(γαλακτικό οξύ). Τα εν μέρει βιολογικά πλαστικά συχνά απαιτούν πετροχημικά μονομερή που δεν μπορούν να αντικατασταθούν με υποκατάστατα βιολογικής βάσης, τουλάχιστον όχι σε λογική τιμή. Τα σημερινά πλαστικά βιολογικής προέλευσης είναι εξελιγμένα υλικά που θα μπορούσαν τεχνικά να υποκαταστήσουν περίπου το 90 % των πλαστικών που χρησιμοποιούμε σήμερα.

3.1 Παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης

Τα φυσικά πολυμερή είναι πολύ κοινά στη φύση και χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Με τον ετήσιο παραγόμενο όγκο, η κυτταρίνη, η χιτίνη και η λιγνίνη είναι πιο άφθονες. Επί του παρόντος, η λιγνίνη και η χιτίνη δεν έχουν αξιοσημείωτες εμπορικές εφαρμογές ως πλαστικά υλικά, αλλά η χρήση τους ως πληρωτικό για καουτσούκ και θερμοπλαστικά και ως προπολυμερή μελετάται εντατικά ¹⁶. Μεταξύ των φυσικών πολυμερών, μόνο η κυτταρίνη και το άμυλο χρησιμοποιούνται για τη βιομηχανική παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης.

Τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης μπορούν να ληφθούν μέσω τριών κύριων οδών (Εικόνα 7).



Εικόνα 7 Κύριες οδοί προς τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης¹⁷

Η πρώτη προσέγγιση είναι με τροποποίηση των φυσικών πολυμερών διατηρώντας παράλληλα ανέπαφη τη ραγοκοκαλιά του πολυμερούς (κυρίως). Αυτή είναι η πιο σημαντική προσέγγιση σήμερα, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών με βάση το άμυλο και την κυτταρίνη και για διάφορα άλλα πολυμερή και ίνες βιολογικής προέλευσης που χρησιμοποιούνται σε μη πλαστικές και μη εδώδιμες εφαρμογές. Ο δεύτερος τρόπος περιλαμβάνει μια προσέγγιση μετατροπής βιομάζας δύο σταδίων, ξεκινώντας με την παραγωγή πρόδρομων ουσιών βιολογικής προέλευσης (μονομερών) μέσω βιοχημικού και/ή χημικού μετασχηματισμού, ακολουθούμενη από πολυμερισμό των μονομερών στο τελικό στάδιο (και τα δύο στάδια είναι συνήθως πολύπλοκα και μπορούν να χωριστούν σε διάφορα επιμέρους στάδια). Εάν τα μονομερή που λαμβάνονται είναι βίο-βασισμένες εκδόσεις συμβατικών μονομερών, ονομάζονται drop-in (αντικαταστάσεις). Τα συμβατικά πλαστικά που παράγονται γρησιμοποιώντας μονομερή drop-in είναι προηγμένα, επειδή δεν μπορούν να διακριθούν, ούτε δομικά ούτε από την απόδοση, από τα αντίστοιχα πετροχημικά. Ως εκ τούτου, μπορούν εύκολα να εισέλθουν στα υπάρχοντα συστήματα επεξεργασίας και ανακύκλωσης. Ένα καλό παράδειγμα είναι το πολυαιθυλένειο PE βιολογικής προέλευσης που παρασκευάζεται από αιθυλένιο που προέρχεται από βιοαιθανόλη. Τα μονομερή βιολογικής προέλευσης που έχουν νέες δομές συνθέτουν πολυμερή τα οποία έχουν συχνά διαφορετικές ιδιότητες.
Σε σύγκριση με τα τυποποιημένα πλαστικά που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν, τα βιοβασιζόμενα συχνά παρουσιάζουν βελτιωμένη λειτουργικότητα και, συνεπώς, πρόσθετες εφαρμογές. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα πλαστικά που απορρίπτονται, τα νέα πλαστικά βιολογικής προέλευσης απαιτούν την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων συστημάτων ανακύκλωσης. Αυτή η δεύτερη προσέγγιση στα πλαστικά βιολογικής προέλευσης αποκτά συνεχώς σημασία λόγω των εξελίξεων στη χημική και βιοτεχνολογική παραγωγή μονομερών. Η τρίτη οδός περιλαμβάνει την παραγωγή ενός πολυμερούς υλικού, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικό χωρίς περαιτέρω τροποποίηση, απευθείας σε μικροοργανισμούς ή φυτά. Λόγω της προόδου στη γενετική μηχανική και τη βιοτεχνολογία που επιτρέπει τη μετακίνηση γονιδίων υπεύθυνων για την παραγωγή ενός πολυμερούς όπως το πολύ(υδροξυαλκανοϊκό) (PHA) από βακτήρια σε καλλιέργειες, αυτή η οδός γίνεται όλο και πιο εφικτή. Ωστόσο, όσο ευνοϊκή και αν φαίνεται η άμεση παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης μέσω φωτοσύνθεσης, τόσο περίπλοκα είναι τα σχετικά περιβαλλοντικά και ρυθμιστικά ζητήματα. Αν και αυτή η οδός έχει μελετηθεί εντατικά εδώ και πολλά χρόνια, δεν έχουν παραχθεί αξιόλογες ποσότητες πλαστικών βιολογικής προέλευσης.

Οι πολυεστέρες είναι μία από τις δομικά και λειτουργικά πιο ευέλικτες ομάδες πολυμερών υλικών και σχηματίζονται όταν πολυμερίζονται δικαρβοξυλικά οξέα και διλειτουργικές αλκοόλες ή υδροξυοξύ. Αυτά τα μονομερή είναι αρκετά άφθονα στη φύση και μπορούν να παραχθούν μέσω διαφόρων ζυμωτικών οδών, οι οποίες μελετήθηκαν εντατικά και αναθεωρήθηκαν τα τελευταία χρόνια. Ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα μονομερή και τις συνθήκες διεργασίας, μπορούν να παρασκευαστούν πολυεστέρες με μεγάλο φάσμα ιδιοτήτων, που κυμαίνονται από άκαμπτο έως μαλακό. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό πολλών πολυεστέρων είναι η ευκολία αποικοδόμησής τους λόγω της υδρόλυσης του συνδέσμου εστέρα, η οποία είναι ο λόγος για τη βιοδιασπασιμότητα τους. Η πρόοδος στη βιοτεχνολογία και τη χημική κατάλυση επέτρεψε την παραγωγή διαφόρων πλήρως βίο-βασισμένος πολυεστέρας είναι ο πολυεστέρας, ο σημαντικότερος πλήρως βίο-βασισμένος πολυεστέρας είναι ο πολυγαλακτικό οξύ PLA.

3.2 Επιλογές στο τέλος του κύκλου ζωής ανανεώσιμων πολυμερών.

Η βιωσιμότητα των πλαστικών απαιτεί διάφορα κριτήρια εκτός από την ανανεώσιμη προέλευσή τους ή την πράσινη σύνθεσή τους. Οι λύσεις στο τέλος του κύκλου ζωής κερδίζουν όλο και περισσότερο δυναμική λόγω σοβαρών ζητημάτων ρύπανσης που σχετίζονται με τη διαχείριση αποβλήτων και τη συσσώρευση στο περιβάλλον. Η κυκλικότητα πολυμερών βιολογικής βάσης είναι υποχρεωτική. Αν και η ανακύκλωση θεωρείται η πιο βιώσιμη επιλογή για την επίτευξη αυτού του στόχου, η βιομηχανική λιπασματοποίηση (ή βιοαποικοδόμηση) μπορεί να θεωρηθεί σημαντική επιλογή για πολυμερή όπως το πολυγαλακτικό οξύ PLA και το ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο PBS ¹⁸. Σε αυτό το πνεύμα, το 2021, οι ¹⁹ ανέφεραν μια σημαντική μελέτη σχετικά με τη συμβατότητα των μειγμάτων PET/PEF. Θερμιδομετρικές μελέτες και ευρυγώνια πρότυπα περίθλασης ακτίνων Χ αποκάλυψαν ότι μείγματα πλούσια σε PET και PEF (>85%) είναι αναμίξιμα, ενώ η αντιδραστική ανάμειξη στους 280 °C, μετά από 7,5 λεπτά, αποδίδει τα αντίστοιχα συμπολυμερή με χαμηλότερα χαρακτηριστικά μέτρησης.

Όσον αφορά τους αλειφατικούς πολυεστέρες μακράς αλυσίδας, έχουν υδρολυμένους εστερικούς δεσμούς, επομένως είναι επιρρεπείς σε (βιο) διάσπαση αντίθετα από το πολυαιθυλένιο PE²⁰. Αυτή η τελευταία ιδιότητα είναι υψίστης σημασίας για τη διαχείρισή τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Η παραγωγή αρωματικών πολυμερών με την επίκληση της σχετιζόμενης με τη λιγνίνη ποικιλομορφίας των δομών των μονομερών (βανιλίνη, βανιλικό και φερουλικό οξύ), μαζί με το πλήθος των προσεγγίσεων πολυμερισμού, αφήνει τη λεπτομερή συζήτηση αυτού του θέματος για μελλοντική μελέτη στο τομέα των πολυμερικών υλικών.

Ο δρόμος για την πλήρη υιοθέτηση των πλαστικών από ανανεώσιμες πηγές εξακολουθεί να είναι μακρύς και επίπονος, διότι κάθε επίτευγμα πρέπει να αντιμετωπίζει επιστημονικά, τεχνολογικά και οικονομικά εμπόδια πριν φτάσει στο καθεστώς της πρακτικής βιωσιμότητας. Παρά τις αρκετές επιτυχημένες περιπτώσεις, δηλαδή το PLA, ή το νάιλον 11, αντιμετωπίζουν εμπόδια για πολυμερή όπως PEF, bio-PET ή αλειφατικά πολυμερή μακράς αλυσίδας, παρά τις γενικές ευνοϊκές ιδιότητές τους και τις πολλά υποσχόμενες επιδόσεις βιωσιμότητας. Πρέπει να τονιστεί μια λέξη προσοχής σε αυτό το σημείο, αν και είναι ελπιδοφόρες, οι τοξικές επιδράσεις τους στους ζώντες οργανισμούς δεν έχουν ακόμη ερευνηθεί με ολοκληρωμένο τρόπο. Επομένως, οι επιδράσεις τους σε διάφορες ομάδες ζώων παραμένουν εντελώς άγνωστες. Η πλήρης διείσδυση

πολυμερών βιολογικής προέλευσης, μαζί με τεχνικές και οικονομικές πτυχές, θα πρέπει επίσης να λαμβάνει υπόψη την τοξικότητα. Ωστόσο, η νομοθεσία και τα τρέχοντα συστήματα χρηματοδότησης θα ενισχύσουν ένα πιο βιώσιμο πανόραμα πλαστικών. Ως εκ τούτου, θα μπορούσε κανείς να προβλέψει ότι οι αλλαγές βρίσκονται σε εξέλιξη.

3.3 Πολυμερή με βάση την βιομάζα

Το πρόθεμα «bio» στα βιοπλαστικά μπορεί να σημαίνει πολλά πράγματα: τα μονομερή προήλθαν από ανανεώσιμες πηγές (βιομάζα) και στη συνέγεια πολυμερίστηκαν μέσω γημικών μηχανισμών το πολυμερές εξήχθη από βιομάζα το πολυμερές ή το πλαστικό είναι βιοαποικοδομήσιμο (σημειώστε ότι η επεξεργασία ενός πολυμερούς στο πλαστικό προϊόν του μπορεί να επηρεάσει την αρχική βιοαποδομησιμότητα)· το υλικό παράγεται μέσω βιολογικών διεργασιών ή συνδυασμός αυτών. Αποθαρρύνεται η χρήση «βιοπλαστικών» για αποικοδομήσιμα πλαστικά από ορυκτά καύσιμα. Η χρήση πιο περιγραφικών ορολογιών μπορεί να είναι χρήσιμη: για παράδειγμα, το ανθεκτικό πολυαιθυλένιο βιολογικής προέλευσης (bioPE) παράγεται από παράγωγα βιομάζας αλλά δεν είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμο, το ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο (PBS) παράγεται συνήθως με βάση τα ορυκτά καύσιμα αλλά βιοαποικοδομήσιμο (δηλαδή, εύκολα υδρολύσιμο) και τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHA) είναι βιοαποικοδομήσιμα και βιο-βασιζόμενα, τουλάχιστον όταν οι συνθετικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε βιομάζα. Τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης δεν είναι, εξ ορισμού, πιο βιώσιμα από τα πλαστικά ορυκτής προέλευσης. Αν και η χρήση ανανεώσιμων πόρων μπορεί να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, άλλοι παράγοντες κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής μπορούν να αντισταθμίσουν αυτά τα οφέλη. Τα οφέλη και οι συμβιβασμοί βιωσιμότητας πρέπει να αποσαφηνιστούν από αξιολογήσεις κύκλου ζωής που εξετάζουν εξονυχιστικά όλα τα στάδια κατά μήκος των κύκλων ζωής των πλαστικών ορυκτών και βιολογικών προϊόντων, από τη συγκομιδή πρώτων υλών, μέσω διαφόρων σταδίων επεξεργασίας έως τα σενάρια τέλους κύκλου ζωής ²¹.

Προκλήσεις: τα «5Ε»

Έχουμε εντοπίσει πέντε κύριες προκλήσεις που εμποδίζουν την εφαρμογή των βιοπλαστικών.

(Economy)-Οικονομικά

Τα περισσότερα βιοπλαστικά είναι επί του παρόντος ακριβότερα στην παραγωγή από τα πλαστικά ορυκτής προέλευσης, κυρίως λόγω των οικονομιών κλίμακας και της ανταγωνιστικότητας των τιμών του αργού πετρελαίου.

(Efficiency)-Αποδοτικότητα

Οι διαδικασίες παραγωγής βιοπλαστικών μπορεί να είναι λιγότερο ενεργειακά αποδοτικές από τις πλαστικές διεργασίες με βάση τα ορυκτά καύσιμα και συνοδεύονται από άλλες περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις που σχετίζονται με τη γεωργική γεωργία.

(End of life)-Τέλος ζωής

Για τα περισσότερα βιοπλαστικά, τα ρεύματα ανακύκλωσης δεν έχουν ακόμη καθιερωθεί για να γίνουν πραγματικά «κυκλικά». Οι καταναλωτές παραμένουν αβέβαιοι για το πώς να χειριστούν τα βιοπλαστικά μετά τη χρήση. Τα λιπασματοποιήσιμα βιοπλαστικά συχνά απορρίπτονται από κομποστοποιητές.

(Ethics)-Ηθική

Η χρήση βιομάζας πρώτης γενιάς, η οποία είναι συχνά βρώσιμη, παραμένει αμφιλεγόμενη λόγω του δυνητικού ανταγωνισμού με την παραγωγή τροφίμων.Πρέπει να καθιερωθούν διαδικασίες για την αποτελεσματική χρήση των βιολογικών αποβλήτων δεύτερης γενιάς.

(Education)-Εκπαίδευση

Οι καταναλωτές και οι μεταποιητές πλαστικών βρίσκονται σε σύγχυση σχετικά με τη χρησιμότητα των βιοπλαστικών, λόγω της ασυνεπούς επισήμανσης, των αντιφατικών αξιολογήσεων του κύκλου ζωής και της προβολής ψευδοοικολογικής ταυτότητας. Βελτιωμένη διάδοση πληροφοριών και πρέπει να θεσπιστούν συνεπή παγκόσμια πρότυπα.



Εικόνα 8. Η κυκλική οικονομία των πλαστικών²².

Η βιομηχανία πλαστικών βασίζεται παραδοσιακά σε γραμμικούς κύκλους ζωής (γκρίζα διαδρομή): το αργό πετρέλαιο με πυρόλυση και διύλιση μετατρέπεται σε μονομερή και πολυμερή προϊόντα χρησιμοποιώντας ορυκτή ενέργεια, τα οποία, στο τέλος του κύκλου ζωής τους, είτε απορρίπτονται (~80%) με πιθανή περιβαλλοντική διαρροή, αποτεφρώνονται (~10%) είτε, στη μειοψηφία των περιπτώσεων (10% παγκοσμίως), ανακυκλώνονται μηχανικά σε προϊόντα χαμηλότερης ποιότητας, που καταλήγουν επίσης σε χώρους υγειονομικής ταφή. Σε μια «κυκλική οικονομία πλαστικών» (πράσινη διαδρομή), τα πλαστικά απόβλητα καθίστανται πρώτη ύλη για μια διαδικασία ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής τους και όλες οι διαδικασίες παραγωγής και ανακύκλωσης τροφοδοτούνται με ανανεώσιμη ενέργεια. Οι ανανεώσιμοι πόροι (λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και έλαια πυρόλυσης) είναι οι πρώτες ύλες για πολυμερή προϊόντα, τα οποία έχουν όλα ένα καθορισμένο σενάριο κυκλικού τέλους του κύκλου ζωής. Το CO₂ που

παράγεται μέσω της βιοπλαστικής αποτέφρωσης (μπλε διαδρομή), της αερόβιας λιπασματοποίησης ή της αποτέφρωσης CH4 από αναερόβια λιπασματοποίηση αποτελεί μηδενικό ισοζύγιο άνθρακα στον κύκλο του άνθρακα, καθώς δεσμεύεται μέσω φωτοσύνθεσης σε νέα βιομάζα. Οι προηγμένες οδοί ανακύκλωσης επιτρέπουν την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων: πολυμερή με λειτουργική ραχοκοκαλιά (όπως πολυεστέρες ή πολυαμίδια) μπορούν να αποπολυμεριστούν βιολογικά ή χημικά και τα επακόλουθα μονομερή πολυμερίζονται σε προσαρμοσμένα προϊόντα υψηλής ποιότητας ή παρθένας ποιότητας. Τα πολυμερή με μη λειτουργική ραχοκοκαλιά, όπως οι πολυολεφίνες (συμπεριλαμβανομένου του πολυαιθυλενίου (PE), του PE βιολογικής προέλευσης, του πολυπροπυλενίου (PP) και του πολυστυρολίου (PS)) είναι καταλληλότερα για πυρόλυση σε υδρογονάνθρακες πετρελαίου και αερίου με θερμόλυση και μπορούν στη συνέχεια να ακολουθήσουν παρόμοια πορεία ανακύκλωσης.

3.5 Πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης

Παρόμοια με την παραδοσιακή έννοια ενός διυλιστηρίου πετρελαίου, τα «βιοδιυλιστήρια» μετατρέπουν τις ανανεώσιμες πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης σε χρήσιμες χημικές ουσίες ²³. Η βιομάζα είναι ένας σχετικά γρήγορα ανανεώσιμος πόρος και συνήθως χωρίζεται σε πρώτες ύλες πρώτης και δεύτερης γενιάς. Η πρώτη γενιά αντιστοιγεί συνήθως σε εύκολα ζυμώσιμα σάκγαρα από βρώσιμες πηγές πολυσακγαριτών, όπως το καλαμπόκι και το ζαγαροκάλαμο, και βρώσιμα φυτικά έλαια. Ωστόσο, η ολική αντικατάσταση των ορυκτών πόρων για τα πλαστικά με βιομάζα είναι απίθανη, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για μειωμένη κατανάλωση και βελτιωμένη ανακύκλωση. Η έρευνα για τα μελλοντικά βιοδιυλιστήρια στοχεύει στην καθιέρωση διαδικασιών μετατροπής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, όπως το άχυρο σιταριού και το ζαχαροκάλαμο.. Μια άλλη πηγή πολυσακχαριτών είναι τα φύκια²⁴ τα οποία περιλαμβάνουν καφέ και κόκκινα φύκια. Οι πιο άφθονοι πολυσακχαρίτες στα καφέ φύκια είναι τα αλγινικά, τα οποία αποτελούν έως και το 40% του ξηρού βάρους τους. Τα φυτικά και φυτικά έλαια παρέχουν επίσης πρόσβαση σε διάφορα μονομερή. Το αργό πετρέλαιο είναι η πρώτη ύλη για τα περισσότερα παραδοσιακά ανθεκτικά πολυμερή, αλλά χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή πολλών βιοδιασπώμενων πολυμερών. Λόγω της περιβαλλοντικής ρύπανσης που συνδέεται με τη συγκομιδή και την αποτέφρωση ορυκτών προϊόντων, το αργό πετρέλαιο θεωρείται μη βιώσιμη πρώτη ύλη. Κάθε πρώτη ύλη έχει το δικό της σύνολο προκλήσεων. Είναι ζωτικής σημασίας να αυξηθεί η αποδοτικότητα μετατροπής των ανανεώσιμων πόρων σε χρήσιμες χημικές ουσίες στα βιοδιυλιστήρια. Σήμερα, σχεδόν κάθε μονομερές που απαιτείται για την παραγωγή πολυμερών πτώσης - δηλαδή, γημικά ισοδύναμων αντικαταστάσεων πολυμερών που προέργονται από ορυκτά, μπορεί να ληφθεί από βιομάζα. Επιπλέον, η βιομάζα μπορεί να υποστηρίξει τη σύνθεση νέων πολυμερών που δεν προέργονται εύκολα από ορυκτούς πόρους.

3.6 Αξιολόγηση του κύκλου ζωής και σενάρια θεραπείας των βιοπλαστικών.

Σε πολλές AKZ, τα βιοπλαστικά μειώνουν σημαντικά το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη μέσω της χρήσης ανανεώσιμων πόρων. Ωστόσο, αυτά τα οφέλη συχνά αντισταθμίζονται από παρενέργειες της κτηνοτροφίας, όπως το δυναμικό οξίνισης και ο ευτροφισμός λόγω της αυξημένης χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα της AKZ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις παραδοχές που γίνονται για τη χρήση ενέργειας και την αποδοτικότητα επεξεργασίας σε όλα τα στάδια παραγωγής και, ως εκ τούτου, ορισμένες AKZ έχουν συσχετίσει βιοπλαστικά, όπως το PLA, με υψηλότερη χρήση ενέργειας και νερού²⁵. Τα βιοπλαστικά συχνά βαθμολογούνται αρνητικά σε σενάρια υγειονομικής ταφής, ενώ η κατάσταση φαίνεται πιο ελπιδοφόρα όταν λαμβάνεται υπόψη η ανακύκλωση πλαστικών. Η κοινωνική και οικονομική βιωσιμότητα θα πρέπει επίσης να περιλαμβάνεται στις AKZ, ώστε να αξιολογείται κατά πόσον τα βιοπλαστικά συμβάλλουν όχι μόνο σε μια κυκλική οικονομία αλλά και σε μια πραγματικά βιώσιμη κυκλική οικονομία.

Η διαρροή πλαστικού στο περιβάλλον αποτελεί κεντρικό ζήτημα ακατάλληλης διαχείρισης της EOL(end of life). Η ανακύκλωση βιοπλαστικών θεωρείται ευρέως ως η πιο φιλική προς το περιβάλλον επιλογή EOL και καλύτερη από την απλή κομποστοποίηση. Ωστόσο, τα ρεύματα ανακύκλωσης βιοπλαστικών είναι λιγότερο εδραιωμένα από εκείνα για τα παραδοσιακά πλαστικά. Η διαλογή των μεικτών πλαστικών αποβλήτων γίνεται ακόμη πιο απαιτητική με τα νέα βιοπλαστικά, αυξάνοντας την ετερογένειά τους, γεγονός που εγείρει ανησυχίες για υψηλότερα ποσοστά απόρριψης. Φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως σαρωτές εγγύς υπερύθρων (IR), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλεκτική ταυτοποίηση βιοπλαστικών. Για παράδειγμα, το PLA μπορεί να αναγνωριστεί με ακρίβεια 98% ²⁶. Η ανακύκλωση πλαστικών και

βιοπλαστικών περιπλέκεται γενικά από την παρουσία προσθέτων σχεδόν σε κάθε τελικό πλαστικό προϊόν. Για παράδειγμα, το τυπικό δάπεδο PVC μπορεί να αποτελείται από έως και 80% πληρωτικά, πλαστικοποιητές και χρωστικές ουσίες. Αλλά και φυσικές μέθοδοι όπως ο διαξονικός προσανατολισμός μπορούν να αυξήσουν την αντοχή του πλαστικού φιλμ, τη διαύγεια και τις ιδιότητες φραγμού χωρίς την ανάγκη χημικών προσθέτων. Τέλος δίνονται κάποιες επιλογές του τέλους κύκλου ζωής για τα βιοπλαστικά, λαμβάνοντας υπόψη τα τρέχοντα και μελλοντικά σενάρια ανακύκλωσης (Εικ. 9).



Οι πετρογημικές πρώτες ύλες (κάτω) είναι οι παραδοσιακοί πόροι για τα περισσότερα εμπορικά μονομερή και πολυμερή για ανθεκτικές εφαρμογές μίας χρήσης [όπως το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και ο τερεφθαλικός πολυαιθυλένεστέρας (PET)], καθώς και για διάφορα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με βάση τα ορυκτά καύσιμα όπως το (PBAT) και η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA). Χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πρώτες ύλες, τα βιοδιυλιστήρια αναβαθμίζουν τη βιομάζα πρώτης και δεύτερης γενιάς (δηλαδή τα βρώσιμα φυτικά προϊόντα και τα μη βρώσιμα βιοαπόβλητα, αντίστοιχα) στα ίδια δομικά στοιχεία με αυτά που προέρχονται από το πετρέλαιο, καθώς και άλλα. Αυτά τα μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν σε διάφορα ανθεκτικά σε κρούση πολυμερή (όπως bioPE και bioPET), νέα ανθεκτικά πολυμερή (όπως ο φουρανοϊκός πολυαιθυλενεστέρας (PEF)) καθώς και βιοαποικοδομήσιμα [όπως πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και ηλεκτρικό βιο-πολυβουτυλένιο (bioPBS). Τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHAs) βιοσυντίθενται σε μικροοργανισμούς από διάφορες πρώτες ύλες. Η κατάλυση απελευθερώνει το δεσμευμένο CO₂, το οποίο, μαζί με τερπένια και εποξείδια που προέρχονται από φυτικά έλαια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολυανθρακικών (PC). Η διαγωρισμένη λιγνίνη συγνά αποτεφρώνεται για ανάκτηση ενέργειας, αλλά το φαινολικό της δίκτυο μπορεί επίσης να μετατραπεί σε χρήσιμες χημικές ουσίες. Οι πολυσακχαρίτες μπορούν να εξαχθούν από φυτική βιομάζα και να μετατραπούν χημικά σε πλαστικοποιημένο άμυλο και προϊόντα με βάση την κυτταρίνη. ΒΡΑ, δισφαινόλη Α; ΕG, αιθυλενογλυκόλη; FDCA, 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ. HMF, 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη· PS, πολυστυρόλιο. ΤΑ, τερεφθαλικό οξύ²²

4. Πολυεστέρες

Οι πολυεστέρες είναι μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες συνθετικών πολυμερών καθώς βρίσκουν μεγάλη εμπορική εφαρμογή αλλά και γίνονται αντικείμενο εντατικής έρευνας λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους μα και για την μελλοντική σύνθεση υλικών από βιομάζα.

Χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών αποτελεί η εστερική ομάδα:



Εικόνα 10. Εστερική ομάδα (chemdraw)

Οι γραμμικοί αλειφατικοί πολυεστέρες υψηλού μοριακού βάρους (Mn >10.000) είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή χαμηλής τήξης (40 – 80 °C) και παρουσιάζουν σχετικά φτωχές μηχανικές ιδιότητες. Η εγγενής αποικοδομησιμότητά τους, που οφείλεται στην υδρολυτική τους αστάθεια, τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές όπου ενδέχεται να υπάρξουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις, π.χ. συσκευασίες, αντικείμενα μιας χρήσης ή γεωργικές μεμβράνες εδαφοκάλυψης ή σε βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές ²⁷.

Αλειφατικοί γραμμικοί πολυεστέρες χαμηλού μοριακού βάρους (Mn < 10.000) με υδροξυτελικό τελείωμα χρησιμοποιούνται ως μακρομονομερή για την παραγωγή πολυουρεθανών.

Οι υπερδιακλαδισμένοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές ρεολογίας σε θερμοπλαστικά ή ως σταυροδεσμοί σε επικαλύψεις λόγω του ιδιαίτερα χαμηλού ιξώδους, της καλής διαλυτότητας και της υψηλής λειτουργικότητάς τους ²⁸.

Οι αλειφατικοί-αρωματικοί πολυεστέρες, συμπεριλαμβανομένων των πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET) και πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT), πολυ(τερεφθαλικό εξαμεθυλενεστέρα) (PHT), πολυ(τερεφθαλικό προπυλενεστέρα) (PTT, Sorona) κ.λπ. είναι ημικρυσταλλικά υλικά υψηλής τήξης (σημείο τήξης 160-280 °C) που βρίσκουν εφαρμογή σαν θερμοπλαστικά, ίνες και μεμβράνες μηχανικής αντοχής.

Οι εξ ολοκλήρου αρωματικοί γραμμικοί συμπολυεστέρες παρουσιάζουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στη θερμότητα και χρησιμοποιούνται σε μια σειρά εφαρμογών υψηλής απόδοσης.

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται από πολυλειτουργικές αλκοόλες και ακόρεστα διβασικά οξέα και στη συνέχεια διασυνδέονται μεταξύ τους και χρησιμοποιούνται ως μήτρες σε σύνθετα υλικά. Οι αλκυδικές ρητίνες κατασκευάζονται από πολυλειτουργικές αλκοόλες και λιπαρά οξέα και χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες επικάλυψης και σύνθεσης υλικών, καθώς μπορούν να διασυνδεθούν παρουσία οξυγόνου. Υπάρχουν επίσης πολυεστέρες που μοιάζουν με καουτσούκ, και ονομάζονται θερμοπλαστικά ελαστομερή πολυεστέρα (TPE εστέρα). Οι ακόρεστοι πολυεστέρες (UPR) είναι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, βρίσκουν χρήση σε υγρή κατάσταση ως υλικά χύτευσης, σε ενώσεις χύτευσης φύλλων, ως ρητίνες ελασματοποίησης υαλοβάμβακα και σε πληρωτικά μη μεταλλικού σώματος. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες αυμολοβάμβακα βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε σώματα σκαφών αναψυχής και ως μέρη σώματος αυτοκινήτων.

Ανάλογα με τη χημική δομή, ο πολυεστέρας μπορεί να είναι θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο. Υπάρχουν επίσης πολυεστερικές ρητίνες που αποκτούν τις επιθυμητές ιδιότητες με σκληρυντές. Ωστόσο, οι πιο συνηθισμένοι πολυεστέρες είναι θερμοπλαστικά. Η ομάδα -OH αντιδρά με μια ισοκυανική λειτουργική ένωση σε ένα σύστημα δύο συστατικών που παράγει επικαλύψεις οι οποίες μπορούν προαιρετικά να χρωματιστούν. Οι πολυεστέρες ως θερμοπλαστικά μπορεί να αλλάξουν σχήμα μετά την εφαρμογή θερμότητας. Ενώ είναι εύφλεκτοι σε υψηλές θερμοκρασίες, οι πολυεστέρες τείνουν να συρρικνώνονται μακριά από τις φλόγες και να σβήνουν μόνοι τους κατά την ανάφλεξη. Οι ίνες πολυεστέρα έχουν υψηλή αντοχή καθώς και χαμηλή απορρόφηση νερού και ελάχιστη συρρίκνωση σε σύγκριση με άλλες βιομηχανικές ίνες.

Η αύξηση των αρωματικών μερών των πολυεστέρων αυξάνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, τη θερμοκρασία τήξης, τη θερμική σταθερότητα, τη χημική σταθερότητα και την αντοχή σε διαλύτες. Οι πολυεστέρες μπορούν επίσης να είναι τηλεχηλικά ολιγομερή όπως η

50

πολυκαπρολακτόνη (PCL) και η αδιπική πολυαιθυλενοδιόλη (PEA). Στη συνέχεια χρησιμοποιούνται ως προπολυμερή.

Τα θερμικά σταθερά πολυμερή, τα οποία γενικά έχουν υψηλό ποσοστό αρωματικών δομών, ονομάζονται επίσης πλαστικά υψηλής απόδοσης. Αυτή η ταξινόμηση προσανατολισμένη στην εφαρμογή συγκρίνει τέτοια πολυμερή με μηχανικά πλαστικά και πλαστικά εμπορευμάτων. Η θερμοκρασία συνεχής λειτουργίας των πλαστικών υψηλής απόδοσης αναφέρεται γενικά ότι είναι υψηλότερη από 150 °C, ενώ τα μηχανικά πλαστικά (όπως το πολυαμίδιο ή το πολυανθρακικό) συχνά ορίζονται ως θερμοπλαστικά που διατηρούν τις ιδιότητές τους πάνω από 100 °C ²⁹. Τα πλαστικά εμπορεύματα (όπως το πολυαιθυλένιο ή το πολυπροπυλένιο) έχουν από αυτή την άποψη ακόμη μεγαλύτερους περιορισμούς, αλλά κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος.

Τα πολυ(εστερικά ιμίδια) περιέχουν μια ομάδα αρωματικού ιμιδίου στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, τα πολυμερή με βάση το ιμίδιο έχουν υψηλό ποσοστό αρωματικών δομών στην κύρια αλυσίδα και ανήκουν στην κατηγορία των θερμικά σταθερών πολυμερών. Τέτοια πολυμερή περιέχουν δομές που προσδίδουν υψηλές θερμοκρασίες τήξης, αντοχή στην οξειδωτική αποικοδόμηση και σταθερότητα στην ακτινοβολία και τα χημικά αντιδραστήρια. Μεταξύ των θερμικά σταθερών πολυμερών με εμπορική σημασία είναι τα πολυιμίδια, οι πολυσουλφόνες, οι πολυαιθεροκετόνες και οι πολυβενζιμιδαζόλες. Από αυτά, τα πολυϊμίδια εφαρμόζονται ευρύτερα. Οι δομές των πολυμερών έχουν επίσης ως αποτέλεσμα κακά χαρακτηριστικά επεξεργασίας, ιδίως υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή διαλυτότητα. Οι ονομαζόμενες ιδιότητες βασίζονται ιδιαίτερα στο υψηλό ποσοστό αρωματικών ανθράκων στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς, το οποίο παράγει μια ορισμένη ακαμψία. Οι προσεγγίσεις για τη βελτίωση της επεξεργασίας περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση εύκαμπτων αποστατών στη ραχοκοκαλιά, την προσκόλληση σταθερών εκκρεμών ομάδων ή την ενσωμάτωση μη συμμετρικών δομών. Οι εύκαμπτοι αποστάτες περιλαμβάνουν, για παράδειγμα, αιθέρα ή εξαφθοροϊσοπροπυλιδένιο, καρβονυλικές ή αλειφατικές ομάδες όπως το ισοπροπυλιδένιο· οι ομάδες αυτές επιτρέπουν την εναλλαγή δεσμών μεταξύ αρωματικών δακτυλίων. Λιγότερο συμμετρικές δομές, για παράδειγμα βασισμένες σε μετα- ή ορθο-συνδεδεμένα μονομερή εισάγουν δομική διαταραχή και έτσι μειώνουν την κρυσταλλικότητα ³⁰.

Η γενικά κακή δυνατότητα επεξεργασίας των αρωματικών πολυμερών (για παράδειγμα, υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή διαλυτότητα) περιορίζει επίσης τις διαθέσιμες επιλογές σύνθεσης και μπορεί να απαιτεί ισχυρούς συν διαλύτες δωρεάς ηλεκτρονίων όπως η εξαφθοροϊσοπροπανόλη HFIP ή το τριφθοροξικό οξύ TFA για ανάλυση (π.χ. φασματοσκοπία HNMR), οι οποίοι από μόνοι τους μπορούν να εισαγάγουν περαιτέρω πρακτικούς περιορισμούς.

Όταν οι πολυμερείς σύνθετες μεμβράνες που συνδέονται με μια επιφάνεια θερμαίνονται, επεκτείνονται, τελικά, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, θα αναπτυχθούν ρυτίδες. Οι ρυτίδες μπορούν να δώσουν στους ερευνητές έναν ποσοτικό τρόπο προσδιορισμού βασικών μηχανικών ιδιοτήτων. Η χημική δομή του πολυεστέρα συμβάλλει στην αντοχή του στις ρυτίδες με τους ακόλουθους τρόπους:

- Η μοριακή δομή των πολυμερών, συμπεριλαμβανομένου του πολυεστέρα, επηρεάζει τις ιδιότητές τους όπως η αντοχή, η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα.
- Ο βαθμός πολυμερισμού, κρυσταλλικότητας και κινητικότητας της αλυσίδας είναι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα των πολυμερών υλικών, συμπεριλαμβανομένου του πολυεστέρα³¹.
- Η σύνθεση των πολυεστέρων, ειδικά η σύνθεση της διόλης, επηρεάζει τη φυσική γήρανση και τις μηχανικές ιδιότητες, με ορισμένα τμήματα να αναστέλλουν τη φυσική γήρανση.

Η διερεύνηση των πολυεστερικών ραχοκοκαλιών αποκάλυψε ότι οι μοριακές ομάδες και το μήκος της υπομονάδας επηρεάζουν τη μοριακή δυναμική, υποδηλώνοντας μια πιθανή σχέση μεταξύ της μοριακής δομής και των ιδιοτήτων των υλικών ³²

Συμπερασματικά, η χημική δομή του πολυεστέρα, συμπεριλαμβανομένων παραγόντων όπως ο βαθμός πολυμερισμού, η σύνθεση και οι μοριακές ομάδες, παίζει σημαντικό ρόλο συμβάλλοντας στην αντοχή και την αντοχή του στις ρυτίδες και την φυσική γήρανση των υλικών.

Οι πολυεστέρες είναι μια κατηγορία πολυμερών που διαθέτουν τη λειτουργική ομάδα εστέρα στην κύρια αλυσίδα τους. Μπορούν να συντεθούν μέσω διαφόρων μεθόδων, που συνήθως περιλαμβάνουν την αντίδραση δικαρβοξυλικών οξέων με διόλες, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών εστέρα. Οι πολυεστέρες συντίθενται μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης, που συνήθως περιλαμβάνουν την αντίδραση διολών με δικαρβοξυλικά οξέα ή τα παράγωγά τους,

όπως χλωριούχα οξέα ή εστέρες. Η πιο κοινή μέθοδος περιλαμβάνει την αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ ενός δικαρβοξυλικού οξέος και μιας διόλης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών εστέρα και την απελευθέρωση μορίων νερού.



Εικόνα 11. Τρόποι σύνθεσης πολυεστέρα (chemdraw)

Για παράδειγμα, ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλένεστέρας) (PET), ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος πολυεστέρας, συντίθεται με την πολυσυμπύκνωση του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τον διμεθυλεστέρα της, τερεφθαλικό διμεθύλιο.



Εικόνα 12. Οδοί σύνθεσης PET (chemdraw)

Καταλύτες όπως ενώσεις τιτανίου ή ενώσεις αντιμονίου χρησιμοποιούνται συχνά για τη διευκόλυνση της κινητικής της αντίδρασης και τον έλεγχο του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Οι πολυεστέρες παρουσιάζουν μια σειρά ιδιοτήτων που υπαγορεύονται από τη μοριακή δομή τους, συμπεριλαμβανομένου του μοριακού βάρους, της κρυσταλλικότητας και της χημικής σύνθεσης. Γενικά, οι πολυεστέρες έχουν καλή μηχανική, χημική αντοχή και θερμική σταθερότητα, με ιδιότητες που ποικίλλουν ανάλογα με παράγοντες όπως το μήκος των πολυμερών αλυσίδων και η παρουσία προσθέτων.

Είναι θερμοπλαστικά πολυμερή, που σημαίνει ότι μπορούν να λιώσουν και να διαμορφωθούν κατά τη θέρμανση και να παρουσιάσουν καλή επεξεργασιμότητα.

Οι ιδιότητες του πολυεστέρα μπορούν να προσαρμοστούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές μέσω συμπολυμερισμού, ανάμειξης με άλλα πολυμερή ή ενσωμάτωσης προσθέτων για την ενίσχυση

ιδιοτήτων όπως η επιβράδυνση της φλόγας, η αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία ή η βιοδιασπασιμότητα.

Βρίσκουν εφαρμογή σε:

Υφάσματα : Οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται εκτενώς στην κλωστοϋφαντουργία για την κατασκευή ινών και υφασμάτων λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, της αντοχής τους και της αντοχής τους στο τέντωμα και τη συρρίκνωση.

Συσκευασία : Το PET, ειδικότερα, χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία συσκευασίας για την παραγωγή φιαλών, μεμβρανών και δοχείων λόγω της διαφάνειάς του, των ιδιοτήτων φραγμού αερίων και της χημικής αντοχής του.

Μηχανολογικά Πλαστικά : Οι πολυεστέρες υψηλής απόδοσης όπως ο πολύ(τερεφθαλικός βουτυλένεστέρας) (PBT) βρίσκουν εφαρμογές στα μηχανικά πλαστικά, προσφέροντας υψηλή μηχανική αντοχή, σταθερότητα διαστάσεων και αντοχή στη θερμότητα και τα χημικά, καθιστώντας τα κατάλληλα για εξαρτήματα αυτοκινήτων και ηλεκτρικά.

Επιστρώσεις και κόλλες: Οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται σε επιχρίσματα και συγκολλητικά σκευάσματα λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων πρόσφυσης, της χημικής αντοχής και της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες, εξυπηρετώντας διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των κατασκευών, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροδιαστημικής.

Βιοϊατρικές εφαρμογές : Οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως τα συστήματα χορήγησης φαρμάκων και η μηχανική ιστών λόγω της βιοσυμβατότητάς τους και της ικανότητάς τους να αποικοδομούνται σε μη τοξικά υποπροϊόντα in vivo.

Συνοπτικά, οι πολυεστέρες αντιπροσωπεύουν μια ευέλικτη κατηγορία πολυμερών με ευρείες εφαρμογές σε όλες τις βιομηχανίες, λόγω των ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων τους, της ευκολίας σύνθεσης και της συμβατότητας με διάφορες τεχνικές επεξεργασίας. Η σημασία τους στη σύγχρονη επιστήμη και μηχανική υλικών υπογραμμίζει τη χρησιμότητα και τη συνάφειά τους στην αντιμετώπιση ποικίλων τεχνολογικών προκλήσεων.

4.1 Φουρανικοί πολυεστέρες

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον και η ζήτηση για φιλικά προς το περιβάλλον «πράσινα» πολυμερή που μπορούν να παρασκευαστούν από ανανεώσιμες πηγές και που μπορούν να ανακτηθούν ή να ανακυκλωθούν αυξάνεται συνεχώς. Το 2,5-φουραδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα αρωματικά μονομερή που παρασκευάζονται από ανανεώσιμες πηγές και λόγω της συνεχούς προόδου στην έννοια του βιοδιυλιστηρίου υπάρχουν μεγάλες ελπίδες ότι η μεγάλης κλίμακας παραγωγή πολυεστέρων με βάση το FDCA. Το FDCA έχει χρησιμοποιηθεί ως μονομερές για την παραγωγή πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF) ή πολυ(2,5- φουρανοδικαρβοξυλικού βουτυλενεστέρα) (PBF), τα οποία σιγά-σιγά βρίσκουν το δρόμο τους προς εμπορικές εφαρμογές ως αντικατάσταση των ομολόγων τερεφθαλικού τους. Πρόσφατες εργασίες έγουν αναφέρει τα πλεονεκτήματα του PEF έναντι του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) όσον αφορά τις μηγανικές, θερμικές και ιδιότητές φραγμού του, ενώ πολλά πρόσφατα έργα είναι αφιερωμένα στην οικογένεια των φουρανοϊκών υλικών. Παρόλο που η δομή του FDCA μοιάζει με εκείνη του τερεφθαλικού οξέος, οι διαφορές στα μεγέθη των δακτυλίων, τη γραμμικότητα και την πολικότητα αποδίδουν διαφορετικά γαρακτηριστικά και φυσικογημικές ιδιότητες στο τελικό υλικό. Οι Burgess κ.ά. ³³ ανέφεραν εντυπωσιακή μείωση της διαπερατότητας του CO2 και του O2 για το PEF, σε σύγκριση με το ΡΕΤ, ενώ οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των δύο πολυμερών ήταν τουλάχιστον συγκρίσιμες.



2,5-Furandicarboxylic acid

Εικόνα 13. Δομή 2,5-φουρανδικαρβοζυλικού οζέος (FDCA)

Το βιολογικό 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του τερεφθαλικού οξέος με βάση το πετρέλαιο (TA). Το FDCA μπορεί να παρασκευαστεί από πολυσακχαρίτη, 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και κυτταρίνη ³⁴. Η παρουσία του ειδικού δακτυλίου φουρανίου και της μη γραμμικής δομής (129,4°) στο FDCA επιτρέπει την παρασκευή πολυμερών με υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και αντοχή σε εφελκυσμό. Γενικά, ο συμπολυμερισμός χρησιμοποιείται ευρέως για την ενίσχυση των χαρακτηριστικών των πολυμερών. Οι ιδιότητες των συμπολυμερών μαορούς. Δεδομένου ότι το τερεφθαλικό οξύ (TA) παρασκευάζεται κυρίως από περιορισμένο πετρέλαιο, η τιμή του TA αυξάνεται λόγω της έλλειψης πετρελαίου. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να γίνει η μετάβαση σε ανανεώσιμα μονομερή (FDCA). Ο PDeF είναι ένας πολυεστέρας ταχείας κρυστάλλωσης, με γυάλινη μετάπτωση κοντά στο 1 C και θερμοκρασία τήξης ισορροπίας ίση με 129,8 C σύμφωνα με αρχικές μελέτες ³⁵. Το PDeF έχει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες όπως η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο του Young με αυτό του πολυαθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE).

Πρόσφατες εργασίες ενεργειακής βελτιστοποίησης για μια μονάδα FDCA σε βιομηχανική κλίμακα έχουν ήδη δείξει ότι η κατανάλωση ενέργειας μπορεί να μειωθεί σημαντικά, με αποτέλεσμα την περαιτέρω βελτίωση της AKZ. Ξεκινώντας από την παραγωγή πρώτων υλών, η εφαρμογή λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων κατά την καλλιέργεια σιταριού και ζαχαροκάλαμου συμβάλλει σημαντικά στις κατηγορίες επιπτώσεων που σχετίζονται με την αερομεταφερόμενη και υδάτινη απελευθέρωση νιτρικών, φωσφορικών αλάτων, οξειδίων του αζώτου και μετάλλων πάνω από άλλα.

Ο αντίκτυπος που προέρχεται από τις φυτικές πρώτες ύλες θα μπορούσε να μειωθεί περαιτέρω με τη μετάβαση σε λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες, όπως αυτές που προέρχονται από βιομάζα δεύτερης γενιάς. Μέχρι τότε, οι ευκαιρίες βελτίωσης που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της AKZ θα διαστασιολογηθούν καλύτερα ή/και θα εφαρμοστούν στο σχεδιασμό της εμβληματικής μονάδας. Αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν πτυχές όπως η καλύτερη εσωτερική ενσωμάτωση της θερμότητας και της ηλεκτρικής ενέργειας, η ανακύκλωση δευτερογενών πρώτων υλών μέσω εσωτερικών διεργασιών και άλλες επιλογές εντατικοποίησης της διαδικασίας.

Εάν ο σημερινός ρυθμός ανάπτυξης διατηρηθεί, μέχρι το 2050, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών θα φτάσει τα 1124 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως. Προς το παρόν, σχεδόν όλα τα συνθετικά πλαστικά προέρχονται από πετρέλαιο, το οποίο καταναλώνει μεγάλο μέρος των πετροχημικών πόρων, και η μη αποικοδομησιμότητά τους έχει ως αποτέλεσμα τη λεγόμενη «λευκή ρύπανση», η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε ανησυχίες για την ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών. Επί του παρόντος, η ικανότητα παραγωγής πολυμερών με βιολογικούς πόρους έχει φτάσει τα 12 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως ³⁶. Ωστόσο, αν ρίζουμε μια ματιά στα δημοφιλή πολυμερή βιολογικής βάσης, όπως το πολυγαλακτικό οξύ, το ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο, το πολυυδροξυβουτυρικό και το πολυγλουταμινικό οξύ, θα διαπιστώσουμε ότι όλα αυτά είναι αλειφατικοί πολυεστέρες. Σε σύγκριση με τα γνωστά πλαστικά μηχανικής με βάση το πετρέλαιο, συμπεριλαμβανομένου του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT), των πολυανθρακικών με βάση τη δισφαινόλη Α (PC) κ.λπ., η ολοκληρωμένη απόδοση αυτών των βασικών πολυμερών βιολογικής βάσης είναι ασθενέστερη. Οι λόγοι για αυτό πρέπει να αποδοθούν στην έλλειψη αρωματικών δομών (Εικόνα 14).



Εικόνα 14. Δομική σύγκριση μεταξύ γνωστών πολυμερών βιολογικής βάσης και μηχανικών πλαστικών με βάση το πετρέλαιο³⁷.

Το 2004, το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ δημοσίευσε έναν κατάλογο "12 χημικών ουσιών βιολογικής βάσης πλατφόρμας" και το 2,5-φουρανδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA) ήταν η μόνη αρωματική ένωση μεταξύ αυτών ³⁸. Γενικά, η 2,5-FDCA μπορεί να παρασκευαστεί μέσω πέντε στρατηγικών, μεταξύ αυτών των στρατηγικών, η οδός μέσω HMF εξακολουθεί να είναι ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος για την εκβιομηχάνιση του 2,5- FDCA, αν και η HMF είναι ασταθές ως ενδιάμεσο προϊόν υπό όξινες συνθήκες και μια ποικιλία υποπροϊόντων είναι επί του παρόντος αναπόφευκτη. Μέχρι τώρα, αρκετές χημικές εταιρείες, συμπεριλαμβανομένων των ADM, DuPont και BASF, έχουν εμπλακεί στη βιομηχανική παραγωγή του 2,5-FDCA μαζί με πολυεστέρες με βάση το FDCA και ισχυρίστηκαν ότι το 2,5-FDCA είναι «κοιμισμένος γίγαντας» λόγω της δομικής ομοιότητάς του με το τερεφθαλικό εστέρα (TA), το οποίο έχει εφαρμοστεί ευρέως σε διάφορους πολυεστέρες όπως το PET και το πολυ(τερεφθαλικό βουτυλένιο) (PBT).



Εικόνα 15. Στρατηγικές για τη σύνθεση 2,5-FDCA: α) οδός HMF· β) αντίδραση Henkel· γ) διοζέα εξόζης κυκλοδιυδάτωση· δ) κυκλοδιυδάτωση ζυλόζης³⁷

Ένας μεγάλος αριθμός πολυεστέρων που συντίθενται από 2,5-FDCA και διαφορετικές αλειφατικές διόλες έχει λάβει εκτεταμένη προσοχή. Μεταξύ αυτών, το PEF είναι ο καλύτερος και πλησιέστερος πολυεστέρας στο PET, τόσο σε θερμικές όσο και σε μηχανικές ιδιότητες . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) του PEF είναι μεταξύ 82 και 87 °C, υψηλότερη από εκείνη των 71–75 °C για το PET, η οποία είναι επωφελής για υλικά συσκευασίας όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στη θερμότητα. Εν τω μεταξύ, η θερμοκρασία τήξης (Tm) είναι περίπου 40 °C χαμηλότερη από αυτή του PET, ενισχύοντας την ευκολία για διαδικασίες χύτευσης και εξώθησης. Εκτός αυτού, η υψηλότερη αντοχή και το μέτρο PEF επιτρέπουν τα λεπτότερα τοιγώματα στα τελικά προϊόντα φιαλών. Και το πιο αξιοσημείωτο γαρακτηριστικό είναι οι εκπληκτικά καλές ιδιότητες φραγμού αερίων του PEF, επιδεικνύοντας μείωση της διαπερατότητας διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και οξυγόνου (O₂) αρκετές φορές σε σύγκριση με εκείνες του PET. Αυτό είναι εκπληκτικό, ειδικά για τη συσκευασία ευαίσθητων στο CO_2 ή O_2 . Εκτός αυτού, τα αποτελέσματα των αερίων του θερμοκηπίου θα μπορούσαν να μειωθούν περαιτέρω εάν η λιγνοκυτταρίνη χρησιμοποιούνταν ως πρώτη ύλη. Επιπλέον, το FDCA δεν εγείρει ανησυχία για την ασφάλεια του καταναλωτή όταν χρησιμοποιείται ως αρχικό μονομερές για την παραγωγή PEF και η μετανάστευση της ουσίας δεν υπερβαίνει τα 5 mg/kg, γεγονός που πληροί την τρέχουσα απαίτηση. Η ανακύκλωση του πλαστικού είναι ένα σημαντικό αλλά προκλητικό ζήτημα που αντιμετωπίζει τα προβλήματα της μόλυνσης, των πολυεπίπεδων δομών κ.λπ. Στην πραγματικότητα, οι νέες πολυστρωματικές μεμβράνες υψηλού φραγμού που είναι δημοφιλείς αυτές τις μέρες είναι πλέον το κύριο εμπόδιο στην ανακύκλωση σε σύγκριση με τα απλά υλικά συσκευασίας όπως το χαρτί ή το γυαλί. Τα βιοπλαστικά, όπως το PEF, τα οποία έδειξαν οφέλη για το περιβάλλον και την οικονομία, είχαν επίσης μεγάλες δυνατότητες για την ανάπτυξη μιας κυκλικής οικονομίας, η οποία αναπτύσσεται από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, στην οποία η πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων και η ανακύκλωση υποστηρίζονται σθεναρά.

Το FDCA και το BHMF είναι σοβαροί υποψήφιοι για την αντικατάσταση του τερεφθαλικού οξέος (TA) για την παραγωγή πλαστικών φιαλών και στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων και ποτών (Εικ. 16).



Εικόνα 16. Παρελθόν, παρόν και πιθανό πράσινο μέλλον της χημείας των μπουκαλιών νερού και αναψυκτικών³⁹.

Πολυεστέρες από FDCA χρησιμοποιούνται ευρέως στην κλωστοϋφαντουργία αλλά και για την παραγωγή λεπτών υμενίων και πολλών εφαρμογών συσκευασίας, όπως οι πλαστικές φιάλες. Ωστόσο, ακόμη και το χημικά συνθετικό PEF έχει δύο σημαντικά μειονεκτήματα: τη χαμηλή κρυσταλλικότητά του και τη χαμηλή επιμήκυνσή του κατά τη θραύση Για παράδειγμα, το ΔHm του PEF είναι μικρότερο από 1 J/g ενώ αυτό του PET είναι 37-42 J/g, και είναι γνωστό ότι για το σχεδιασμό των πλαστικών, είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλή κρυσταλλικότητα έτσι ώστε το υλικό να είναι επαρκώς άκαμπτο. Επιπλέον, ο PEF έχει πολύ χαμηλό μέτρο ελαστικότητας (E) (2,81%), ενώ το πετροχημικό αντίστοιχό του PET έχει 250% στην άμορφη μορφή του και 90% στην κρυσταλλική του μορφή ⁴⁰. Αυτή η χαμηλή τιμή οφείλεται στην ακαμψία της αλυσίδας του λόγω των διαφόρων δακτυλίων φουρανίου που περιέχει. Για να διορθωθούν αυτά τα δύο μειονεκτήματα, οι διόλες που έχουν μακρύτερη αλυσίδα από την αιθυλενογλυκόλη (C2) έχουν διερευνηθεί στην πολυσυμπύκνωση με FDCA και τα παράγωγά της, προκειμένου να αυξηθούν ή να τροποποιηθούν οι επιδόσεις της ⁴¹. Θερμοκρασίες κρυστάλλωσης ελήφθησαν για όλους τους ενζυματικά παραγόμενους πολυεστέρες φουρανίου.

Όνομ α	Μονομερέ ς	Διόλη	T _g [°C]	T _c [°C]	T _m [°C]	M _n [Da]	Yiel d [%]	Αναφορά
PBF	DMFDCA	1,4- Butanediol	34	/	173,7	/		42
PPF		1,3- Propanediol	53	/	180	13,90 0		43

Πίνακας 1. Θερμικές ή μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων με βάση το FDCA που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

PHF	1,6- Hexanediol	7	/	145	13,10 0	86	44
POF	1,8- Octanediol	-5	112	140	34,55 6	nd	45,46
PDeF	1,10- Decanediol	1	/	129.8	36,71 0		47
PDoF	1,12- Dodecanedio 1	-5	/	111	39,37 0		48

Οι χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, όπως η πολυσυμπύκνωση σε κατάσταση τήξης, κατέστησαν δυνατή τη σύνθεση πολυεστέρων υψηλότερου μοριακού βάρους (Πίνακας 1) και ορισμένες από τις μελέτες έχουν προσδιορίσει τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Έχουν επίσης υψηλότερο ΔHm και επομένως είναι πιο κρυσταλλικά από το PEF. Παρόλο που η κρυσταλλικότητα και η επιμήκυνση κατά τη θραύση βελτιώθηκαν με την αντικατάσταση της αιθυλενογλυκόλης με διόλες μεγαλύτερης αλυσίδας, ορισμένες άλλες σημαντικές παράμετροι επηρεάστηκαν αρνητικά. Στην πραγματικότητα, όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα διόλης που χρησιμοποιείται, τόσο χαμηλότερο είναι το Tg, το Tm, το μέτρο Young (Ε) και η αντοχή εφελκυσμού τους. Οι πολυεστέρες που συντίθενται χημικά έχουν υψηλά μοριακά βάρη και εξαιρετικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, συγκρίσιμες -ή και καλύτερες- με το PET, ενώ έχουν καλύτερη κρυσταλλικότητα από το PEF.

Για να μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις των ανθρώπων στο περιβάλλον, η εφαρμογή αποτελεσματικών διαδικασιών ανακύκλωσης, ανάκτησης ή βιοαποδόμησης για τα πλαστικά απόβλητα έχει καταστεί μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις του 21ου αιώνα. Από αυτή την άποψη, μία από τις στρατηγικές που ερευνήθηκαν είναι η χρήση υδρολυτικών ενζύμων για τη διάσπαση των δεσμών εστέρα (ή αμιδίου) που λαμβάνουν τα μονομερή διοξέος και διολών (διαμίνης) που αποτελούν το υλικό. Αυτά τα μόρια μπορούν ιδανικά είτε να επαναχρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν νέα πολυμερή και επομένως νέα υλικά είτε να αποικοδομηθούν σε απλά στοιχεία όπως το CO₂, το νερό και το μεθάνιο. Η κρυσταλλικότητα, τα μοριακά βάρη και η ποσότητα των αρωματικών μονομερών είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδόμηση του αντίστοιχου πολυμερούς. Αυτή η ενζυματική υδρολυτική προσέγγιση κατέστησε δυνατή την απόκτηση των συστατικών μονομερών που μπορούν έτσι να επαναχρησιμοποιηθούν για σκοπούς επανασύνθεσης ή για το σχεδιασμό νέων υλικών.

Η βιοτεχνολογική σύνθεση παραγώγων φουρανίου είναι δυνατή σε εργαστηριακή κλίμακα με καλές αποδόσεις. Ωστόσο, πρέπει ακόμη να προσαρμοστεί και να βελτιωθεί για να επιτευχθεί σκοπιμότητα σε βιομηχανική κλίμακα με τη χρήση παρτίδων τροφοδοσίας, για παράδειγμα, για να είναι σε θέση να είναι ανταγωνιστική με τις ήδη υπάρχουσες χημικές μεθόδους. Όσον αφορά τον πολυμερισμό των φουρανικών μονομερών σε πολυμερή, οι περισσότερες από τις συνθέσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούν χημικούς καταλύτες. Η αποικοδομησιμότητα είναι στην πραγματικότητα μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να εξετάσουμε κατά το σχεδιασμό της νέας γενιάς πολυμερών του αύριο, καθώς υπάρχει έντονη ανάγκη να μειωθεί ο αντίκτυπός τους στο περιβάλλον. Επομένως, είναι απαραίτητο να συνεχίσει να διερευνάται η αποδόμηση αυτών των πολυμερών για να γνωρίζουμε πραγματικά εάν τα πολυμερή φουρανίου θα έχουν λιγότερες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τα αντίστοιχα τερεφθαλικά. Από προκαταρκτικές μελέτες φαίνεται ότι οι πολυεστέρες με βάση το FDCA είναι πιο ενζυματικά αποικοδομήσιμοι από τους πολυεστέρες με βάση το TA, αλλά απαιτούνται περαιτέρω μελέτες βιοδιασπασιμότητας για να έχουμε μια πλήρη εικόνα.

Η αυξανόμενη ανησυχία για τη μείωση των ορυκτών πόρων και τις επιπτώσεις της υπερθέρμανσης του πλανήτη οδηγεί στην ανάπτυξη της νέας βιοοικονομίας. Τα βιοπλαστικά, τα θερμοπλαστικά βιοπολυμερή που είναι είτε βιοδιασπώμενα είτε τουλάχιστον εν μέρει βιολογικής προέλευσης, είναι μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες αγορές. Οι μέσοι ρυθμοί ανάπτυξης τα τελευταία χρόνια είναι σταθερά διψήφιοι. Αν και οι παραγωγικές ικανότητες είναι μικρές, επί του παρόντος περίπου το 0,5 % της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών, οι πρόσφατες προβλέψεις της αγοράς αναμένουν απότομη αύξηση τα επόμενα τρία χρόνια. Λόγω των

πανομοιότυπων προφίλ ιδιοτήτων και των καθιερωμένων διαδικασιών ανακύκλωσης, η μεγαλύτερη αύξηση αναμένεται για τα συμβατικά πλαστικά βιολογικής προέλευσης, ιδίως για το bio-PET. Αυτή η εξέλιξη κατέστη δυνατή από πολυάριθμες καινοτομίες στους τομείς της χημικής κατάλυσης, της βιοτεχνολογίας και της μηχανικής πλαστικών. Αντικατοπτρίζει μια συνεχιζόμενη αλλαγή στη βιομηχανία βιοπλαστικών, η οποία επικεντρώνεται όλο και περισσότερο στην παραγωγή ανθεκτικών πλαστικά που χρησιμοποιούνται για εξειδικευμένες εφαρμογές.

4.2. Πολυεστέρες βιολογικής προέλευσης

4.2.1 Αλειφατικοί (αποικοδομήσιμοι) πολυεστέρες βιολογικής βάσης.

Οι αλειφατικοί (μη αρωματικοί) πολυεστέρες είναι αποικοδομήσιμοι επειδή οι εστερικές ομάδες στη ραχοκοκαλιά τους μπορούν εύκολα να διασπαστούν με υδρόλυση ή ενζυματική δραστηριότητα. Οι πιο συνηθισμένοι αλειφατικοί πολυεστέρες βιολογικής βάσης είναι το PLA, το ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο (PBS) και οι πολυυδροξυακετόνες PHA. Διάφορες πρώτες ύλες πλούσιες σε άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καλλιέργεια, συμπεριλαμβανομένων φθηνών υπολειμμάτων τροφίμων και υγροποιημένων πλαστικών αποβλήτων, υπογραμμίζοντας τη χρησιμότητα της βιολογικής διαδικασίας παραγωγής PHA για τη διευκόλυνση της κυκλικότητας. Οι ιδιότητες υλικού των PHA μπορούν να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας το μήκος της αλυσίδας επαναλαμβανόμενης μονάδας, τις λειτουργίες της πλευρικής αλυσίδας και τη σύνθεση του μονομερούς, με αποτέλεσμα (συν)πολυμερή όπως το άκαμπτο και εύθραυστο πολυ(3-υδροξυβουτυρικ εστέρα) (PHB) ή το μαλακότερο και πιο εύκαμπτο πολυ(3υδροξυβουτυρικό-συν- 3-υδροζυεξανοϊκό εστέρα) (PHBH). Οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητές τους και οι καλές αντικαταστάσεις Ο₂ και CO₂ για χύδην υλικά συσκευασίας όπως PE και PP⁴⁹. Παρόμοια με το PLA, οι επενδύσεις σε PHA για χάρτινων ποτήριών με επένδυση PE. Τα περισσότερα PHAs αποικοδομούνται ταχύτερα από το PLA, γεγονός που τα καθιστά ελκυστικά για εφαρμογές στις οποίες είναι επιθυμητή η βιοαποικοδόμηση.

4.2.2 Αρωματικοί (ανθεκτικοί) πολυεστέρες βιολογικής βάσης.

Ο πολύ(φουρανοϊκός αιθυλενεστέρας) (PEF) αναμένεται να εισέλθει στις αγορές τα επόμενα γρόνια και θεωρείται πολλά υποσχόμενο πλαστικό υψηλής απόδοσης παρόμοιο με το ΡΕΤ. Η ελαφρώς αλλοιωμένη ημιαρωματική δομή του δημιουργεί υψηλότερο φράγμα διάχυσης αερίων, υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η οποία μπορεί να είναι χρήσιμη για συσκευασίες μεγάλης διάρκειας ζωής. Ωστόσο, ο PEF είναι επίσης πιο ευαίσθητος στη θερμότητα και, ως εκ τούτου, απαιτεί πιο προσεκτική επεξεργασία. Το PEF βιοδιασπάται ταχύτερα από το PET υπό ορισμένες συνθήκες βιομηχανικής λιπασματοποίησης (εντός 9 μηνών), αλλά, κατά τα άλλα, θεωρείται εξίσου ανθεκτικό υλικό χωρίς αξιοσημείωτη βιοαποδόμηση στο περιβάλλον. Ο PEF μπορεί να παραχθεί παρόμοια με το PET μέσω πολυσυμπύκνωσης των μονομερών βιολογικής προέλευσης μονοαιθυλενογλυκόλης και 2,5φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος. Εναλλακτικά, ο PEF μπορεί να συντεθεί με πολυμερισμό κυκλικού PEF που ανοίγει με δακτύλιο, μπορεί να μειώσει τους χρόνους αντίδρασης και να βελτιώσει τον έλεγχο του μοριακού βάρους 50. Διάφορες μοριακές τροποποιήσεις και συμπολυμερισμοί διερευνώνται για να συντονίσουν τη μηχανική αντοχή, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και την αποικοδομησιμότητα του PEF. Ωστόσο, η οικονομικά αποδοτική παραγωγή του μονομερούς 2,5-φουραδικαρβοξυλικού οξέος εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Το bioPET είναι η βιο-προερχόμενη παραλλαγή drop-in του PET. Οι πανομοιότυπες ιδιότητές του το καθιστούν κατάλληλο για άμεση εφαρμογή στις αγορές ποτών (ένα τρίτο) και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (δύο τρίτα), καθώς και στις καθιερωμένες ροές ανακύκλωσης ΡΕΤ. Το τερεφθαλικό οξύ, το οποίο εστεροποιείται με αιθυλενογλυκόλη για την παραγωγή ΡΕΤ, μπορεί να παραχθεί συνθετικά ή μικροβιακά από βιομάζα μέσω ενδιάμεσων προϊόντων όπως το παραξυλόλιο και το 2,5-φουραδικαρβοξυλικό οξύ 51.

5. Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός δεκαμεθυλενεστέρας) – PDeF

Ο πολυεστέρας PDeF είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας που συντίθεται από FDCA και 1,10-δεκανοδιόλη. Ο συγκεκριμένος πολυεστέρας PDeF παρασκευάστηκε εφαρμόζοντας μια παραλλαγή της μεθόδου πολυσυμπύκνωσης τήγματος δύο σταδίων (Εστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση). Το DMFD (2,5-διμεθυλοφουράνιοδικαρβοζυλικό) και η διόλη σε μοριακή αναλογία διεστέρα/διόλης 1/4 , 1/2 φορτίστηκαν στο σωλήνα αντίδρασης της συσκευής με κατιόντων πολυεστέρα TBT (τιτανικό τετραβουτύλιο). Το μείγμα αντίδρασης θερμάνθηκε σε ατμόσφαιρα αργού. Αυτό το πρώτο βήμα (μετεστεροποίηση) θεωρείται ότι ολοκληρώνει τη συλλογή σχεδόν όλης της θεωρητικής ποσότητας CH₃OH, η οποία απομακρύνθηκε από το μείγμα αντίδρασης με απόσταζη και συλλέχθηκε σε έναν διαβαθμισμένο κύλινδρο. Σε αυτό το στάδιο έχουν σχηματιστεί τα αντίστοιχα μονομερή καρβοζυλικού διυδροζυδεκυλενο-2,5-φουρανίου. Στο δεύτερο στάδιο, αυτά τα μονομερή αντέδρασαν με DMFD κάτω από ατμόσφαιρα αργού. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η μεθανόλη απομακρύνθηκε επίσης ως υποπροϊόν. Ύστερα στο τρίτο βήμα της πολυσυμπύκνωσης, ένα κενό (5.0 Pa) εφαρμόστηκε αργά σε μια χρονική περίοδο περίπου 30 λεπτών.



Poly(decylene 2,5-furandicarboxylate)

Εικόνα 17. Δομή πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοζυλικού δεκαμεθυλενεστέραα) PDeF.

Μελετήθηκαν οι κινητικές ιδιότητες, η κρυσταλλική δομή και η θερμική συμπεριφορά του PDeF. Επιπλέον, στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν προηγμένες τεχνικές θερμικής

ανάλυσης, όπως διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και γρήγορης σάρωσης, προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές μεταβάσεις σε αυτό το μοντέλο πολυμερούς με βάση το φουράνιο.

6. Κρυστάλλωση Πολυμερών

6.1 Βασικές έννοιες κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας μια διαταραγμένη φάση γίνεται μια διατεταγμένη δομή. Η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε πολυμερές υγρό κάτω από τη θερμοκρασία τήξεως (Tm) όπου υπάρχει αλυσιδωτή κίνηση. Η κρυστάλλωση δεν μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασίες κάτω από Tg, καθώς οι αλυσίδες δεν είναι αρκετά ευκίνητες. Η διαδικασία κρυστάλλωσης μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια: πυρήνωση και ανάπτυξη.

Η πυρήνωση συμβαίνει όταν ένα πολυμερές περνά κάτω από το Tm του, όπου υπάρχει μια τάση ευθυγράμμισης των αλυσίδων που σχηματίζουν μικρές διατεταγμένες περιοχές, γνωστές ως πυρήνες. Ο σχηματισμός πυρήνων αποδείχθηκε μέσω πρώιμων πειραματισμών από τους Barnes (1906), Young (1911), Berkeley (1912) και Young and Van Sicklen (1913) ότι προκαλείται μέσω ανάδευσης, μηχανικού σοκ, τριβής και ακραίων πιέσεων μέσα σε διαλύματα και τήγματα.

Αυτοί οι πυρήνες μπορούν να εξαφανιστούν και να μεταρρυθμιστούν ανάλογα με το βαθμό της ελεύθερης ενέργειας που υπάρχει ⁵². Η πυρήνωση μπορεί να συμβεί μέσω δύο διαφορετικών διαδικασιών, όπως περιγράφεται από τον Wunderlich(1976): ομοιογενής και ετερογενής πυρήνωση απαιτεί υψηλό βαθμό ελεύθερης ενέργειας για να δημιουργήσουν αυθόρμητα οι αλυσίδες έναν πυρήνα. Ωστόσο, δεν είναι ο πρωταρχικός μηχανισμός πυρήνωσης λόγω της μικρής πιθανότητας τυχαίας αλυσιδωτής διάταξης. Η ετερογενής πυρήνωση προκαλείται τεχνητά από ξένα σώματα ή ακαθαρσίες όπως σωματίδια σκόνης και είναι ο πιο κοινός μηχανισμός πυρήνωσης που παρατηρείται στην κρυστάλλωση πολυμερών ⁵³. Ευνοείται περισσότερο θερμοδυναμικά, συμβαίνει σε χαμηλότερους βαθμούς υπερψύξης (ΔT=Tm0-Tc), όπου Tm0 είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και Tc είναι η

θερμοκρασία κρυστάλλωσης) καθώς το φράγμα ελεύθερης ενέργειας στην πυρήνωση μειώνεται όταν συμβαίνει πυρήνωση σε προϋπάρχουσα επιφάνεια. Μια σημαντική κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση είναι η διαφορά ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ του στερεού και του υγρού (ΔG). Το ΔG είναι μια παράμετρος εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, η οποία μπορεί να σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) και τη διαφορά εντροπίας (ΔS) μεταξύ του στερεού και του στερεού και του υγρού και του υγρού. Στο Tm, $\Delta G = 0$ όπου $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Κρυστάλλωση δεν μπορεί να συμβεί πάνω από Tm όπου ΔG >0: Ωστόσο, η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί κάτω από το Tm όπου ΔG

Υποθέτοντας ομοιογενή πυρήνωση σφαιρικών στερεών πυρήνων με ακτίνα r σε υγρή μητρική φάση, υπάρχουν δύο συστατικά στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs της πυρήνωσης: η ενέργεια χωρίς όγκο που λειτουργεί για το σχηματισμό σταθερών πυρήνων και η επιφανειακή ενέργεια που λειτουργεί εναντίον της. (Για την πυρήνωση σε μια στερεή μήτρα, υπάρχει ένα τρίτο ενεργειακό συστατικό. Εκδηλώνεται ως στέλεχος, που προκαλείται από τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ του γινομένου και της μητρικής φάσης, και λειτουργεί ενάντια στην πυρήνωση.) Ως εκ τούτου, η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι:

 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^{3}\Delta Gv + 4\pi r^{2}\gamma = \varepsilon v \varepsilon \rho \gamma \varepsilon i \alpha \chi \omega \rho i \varsigma \delta \gamma \kappa o + \varepsilon \pi i \varphi \alpha v \varepsilon i \alpha \kappa \eta \varepsilon v \varepsilon \rho \gamma \varepsilon i \alpha$ (7)



Εικόνα 18. Η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε σχέση με το r την ακτίνα των σχηματιζόμενων πυρήνων.

Η πράσινη καμπύλη είναι η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs (αν αυτή είναι σε σταθερή πίεση) ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση της ακτίνας. Εμφανίζεται το φράγμα ελεύθερης ενέργειας, , και η ακτίνα στην κορυφή του φράγματος, . Αυτή η συνολική ελεύθερη ενέργεια είναι ένα άθροισμα δύο όρων. Ο πρώτος είναι ένας μαζικός όρος, ο οποίος απεικονίζεται με μπλέ χρώμα. Αυτό κλιμακώνεται με τον όγκο και είναι πάντα αρνητικό. Ο δεύτερος όρος είναι ένας διεπιφανειακός όρος, ο οποίος απεικονίζεται με μαύρο χρώμα. Αυτή είναι η προέλευση του φραγμού. Είναι πάντα θετικό και κλιμακώνεται με την επιφάνεια ⁵⁴. Η συνολική περίσσεια ελεύθερης ενέργειας (ΔG) είναι το άθροισμα της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας (ΔGs), δηλαδή της πλεονάζουσας ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της επιφάνειας και του όγκου του πυρήνα, και της ενέργειας χωρίς όγκο ΔGν, δηλαδή της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας μεταξύ του απείρως μεγάλου πυρήνα και του πυρήνα του υγρού. Η ΔGs είναι μια θετική ποσότητα, ανάλογη με r² (όπου r είναι ακτίνα πυρήνων). Η ΔGν είναι αρνητική ποσότητα, ανάλογη με το r³. Η εξάρτηση της ΔG από την ακτίνα των πυρήνων αναγκάζει την ΔG να περάσει μέσα από ένα μέγιστο που αντιστοιχεί στους κρίσμιους πυρήνες

Η διαφοροποίηση της εξίσωσης σε σχέση με το r δίνει την κρίσιμη ακτίνα σταθερών πυρήνων, r*, ως

$$r * i - \frac{2\gamma}{\Delta Gv}$$
(8)

Για την ετερογενή πυρήνωση, ο όρος επιφανειακή ενέργεια περιέχει τη συλλογική επίδραση των ενεργειών στερεού-υγρού, στερεού-ακαθαρσίας και υγρού-ακαθαρσίας.

Η κλασική θεωρία πυρήνωσης αναπτύσσεται με βάση τις ακόλουθες υποθέσεις:

- Οι πυρήνες έχουν τις ίδιες ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα, δομή και σύνθεση) με τη μετασχηματισμένη φάση.
- Οι πυρήνες είναι σφαιρικοί και έχουν ένα αιχμηρό όριο με τη γονική φάση. Το πάχος του ορίου είναι αμελητέο σε σύγκριση με το μέγεθος των πυρήνων.
- Τριχοειδής προσέγγιση: η επιφανειακή τάση (ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας) των πυρήνων θεωρείται ότι είναι παρόμοια με εκείνη μιας επίπεδης επιφάνειας, δηλαδή ανεξάρτητη από την καμπυλότητα, την τραχύτητα και το μέγεθος του πυρήνα.
- Πυρήνωση ενός βήματος: ο σχηματισμός συστάδων και η εσωτερική οργάνωση στη νέα φάση συμβαίνουν ταυτόχρονα, χωρίς προσωρινό σχηματισμό οποιασδήποτε ενδιάμεσης ή μετασταθερής κατάστασης.

Υπάρχουν πολλοί μετασχηματισμοί όπου η παρατηρούμενη συμπεριφορά αποκλίνει από αυτές τις υποθέσεις. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι πυρήνες δεν έχουν την ίδια πυκνότητα ή δομή με τη μετασχηματισμένη φάση, η διεπαφή με κάθε σύμπλεγμα πυρήνωσης είναι μια διατεταγμένη περιοχή με πάχος συγκρίσιμο με την ακτίνα του συμπλέγματος, οι μικροί πυρήνες έχουν πολύ καμπύλες επιφάνειες που δεν υπακούουν στην τριχοειδή προσέγγιση, ή σχηματίζονται κρίσιμοι πυρήνες με συσσωμάτωση ενδιάμεσων διαταραγμένων συστάδων σωματιδίων ακολουθούμενη από μεταγενέστερη εμφάνιση περιοδικής κρυσταλλικής δομής ⁵⁵.

Μόλις η συνολική ελεύθερη ενέργεια είναι αρνητική, οι σταθεροί πλέον πυρήνες μπορούν να εισέλθουν στο δεύτερο στάδιο μετασχηματισμού, την ανάπτυξη. Πρόκειται για μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία, πράγμα που σημαίνει ότι ο ρυθμός της εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, για γρήγορη ανάπτυξη κρυστάλλων, η ιδανική μέθοδος είναι να ψύχθεί το

πολυμερές ακριβώς πάνω από το Tg για να επιτρέψετε την πυρήνωση και στη συνέχεια να αυξήσετε τη θερμοκρασία ακριβώς κάτω από το Tm για να επιτρέψετε την ανάπτυξη.

Σύμφωνα με τους Hoffman και Lauritzen (1961), η ανάπτυξη πυρήνωσης μπορεί να χωριστεί σε τρία διαφορετικά στάδια (Σχήμα 19) όπου a, b και c είναι διαστάσεις των πυρήνων.



Εικόνα 19. α) Καθεστώς Ι, β) Καθεστώς ΙΙ και γ) Καθεστώς ΙΙΙ

Η πρώτη, πρωτογενής πυρήνωση, περιγράφει τον αρχικό σχηματισμό πυρήνων. Η δευτερογενής πυρήνωση είναι η κατασκευή ενός νέου στρώματος υλικού στην όψη ανάπτυξης ενός προϋπάρχοντος κρυστάλλου. Η δευτερογενής πυρήνωση καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων και απαιτεί χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια σε σύγκριση με την πρωτογενή πυρήνωση, καθώς η πυρήνωση συμβαίνει σε μια προϋπάρχουσα επιφάνεια και η αναλογία επιφάνειας προς όγκο είναι χαμηλότερη. Το φράγμα ελεύθερης ενέργειας είναι χαμηλότερο, καθώς προστίθεται λιγότερη νέα επιφάνεια σε σύγκριση με έναν νέο πυρήνα. Η τριτοταγής πυρήνωση συμβαίνει κατά μήκος ενός υπάρχοντος κρυσταλλικού άκρου, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια σε σύγκριση με τη δευτερογενή λόγω μικρότερης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο.

Ανάπτυξη κρυστάλλων περιγράφεται στις θεωρίες κρυστάλλωσης ότι η διαδικασία ανάπτυξης συμβαίνει μέσω δευτερογενούς πυρήνωσης, όπου η ανάπτυξη συμβαίνει από την προϋπάρχουσα κρυσταλλική επιφάνεια. Ανάλογα με το γεωμετρικό σχήμα των κρυστάλλων, η ανάπτυξη μπορεί να αναπτυχθεί σε 1, 2 ή 3 διαστάσεις ως ράβδοι, δίσκοι και σφαίρες αντίστοιχα. Τα μόρια

προστίθενται σε μια μοριακή λεία κρυσταλλική επιφάνεια, απαιτώντας τη δημιουργία λιγότερης νέας επιφάνειας ανά μονάδα όγκου του κρυστάλλου σε σύγκριση με την πρωτογενή πυρήνωση. Ακολουθεί η προσθήκη περισσότερων τμημάτων μέσω μιας διαδικασίας αναδίπλωσης αλυσίδας

Οι βέλτιστοι ρυθμοί ανάπτυξης συμβαίνουν λόγω του συνδυασμού της θερμοδυναμικής κινητήριας δύναμης για κρυστάλλωση και του ιξώδες του τήγματος. Καθώς η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tc) μειώνεται, η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη αυξάνεται, σε αντίθεση με την αύξηση του ιξώδους τήγματος με αποτέλεσμα την πιο δύσκολη μεταφορά υλικού στο πρόσωπο ανάπτυξης. Ως αποτέλεσμα, σε θερμοκρασίες κοντά στο Tm, ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ο χρόνος ημίσειας ζωής της κρυστάλλωσης αυξάνεται. Αντίθετα, σε χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης κοντά στο Tg, ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ένας βέλτιστος ρυθμός ανάπτυξης βρίσκεται συνήθως στη μέση μεταξύ Tg και Tm.

Σφαιρουλίτες αποτελούν τα πολυμερή που συνήθως κρυσταλλώνονται σε μια σφαιρική υπερδομή, όπου τα τμήματα της αλυσίδας στα διακλαδιζόμενα ελάσματα ευθυγραμμίζονται κάθετα προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης. Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται ακτινωτά από τον πυρήνα έως ότου η πρόσκρουση με γειτονικούς σφαιρουλίτες σταματήσει την ανάπτυξη παράγοντας γραμμικά όρια. Ο σφαιρίτης εξαρτάται από το μέγεθος της θερμοκρασίας, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στο σημείο τήξης.


Εικόνα 20. Κλίμακα μεγέθους των κρυσταλλικών δομών στα πολυμερή 56

7. Βιομηχανική Προσομοίωση Πολυμερών

Η βιομηχανία των πολυμερών έχει παρουσιάσει εξαιρετική ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες καθώς οι εφαρμογές των πολυμερών έχουν πολλαπλασιαστεί. Τα πλαστικά προϊόντα αντικαθιστούν αλλά και υπερέχουν σε σχέση με τα φυσικά ευρισκόμενα υλικά λόγω του χαμηλότερου κόστους παραγωγής τους. Οι πρόοδοι που έχουν συντελεστεί στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, έχουν επιτρέψει σήμερα τα πολυμερή να περάσουν κατά πολύ τα μεταλλικά υλικά στη μαζική παραγωγή και χρήση. Τα συνθετικά θερμοπλαστικά, το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβυνιλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυστυρένιο (PS) κατέχουν το 85% των πωλήσεων στην παγκόσμια αγορά. Οι αυξημένες απαιτήσεις και ο πολύ υψηλός ρυθμός αύξησης της παραγωγής των πλαστικών έχει ως συνέπεια οι κατασκευαστές των πολυμερών να αντιμετωπίζουν πολλές πιέσεις για μείωση του κόστους

παραγωγής, πιο ασφαλείς συνθήκες λειτουργίας και πιο αυστηρές απαιτήσεις όσον αφορά τις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος. (π.χ., υψηλός βαθμός μετατροπής, προκαθορισμένη μορφολογία και μοριακή δομή).

Παρόλα αυτά, προβλήματα όπως η μη ικανοποιητική κατανόηση της δυναμικής των διεργασιών, η μεγάλη ευαισθησία , η μη γραμμική συμπεριφορά των αντιδραστήρων πολυμερισμού, η έλλειψη οργάνων μέτρησης σε πραγματικό χρόνο (on-line measurement) και η έλλειψη ορθής στρατηγικής ελέγχου και βελτιστοποίησης, δυσχεραίνουν την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού πολυμερών και μειώνουν την απόδοση της διεργασίας γεγονός που έχει ως αντίκτυπο τη μείωση του κέρδους. Η βαθύτερη κατανόηση της μη γραμμικής συμπεριφοράς και της δυναμικής των αντιδραστήρων πολυμερισμού είναι καθοριστικής σημασίας στη βιομηχανία των πολυμερών. Προς αυτή την κατεύθυνση βοηθά σημαντικά η εξέλιξη μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης και οι πειραματικές μετρήσεις. Η χρησιμότητα ενός μαθηματικού προσομοιωτή στη βιομηχανία των πολυμερών είναι πολύπλευρη.

Κατά την ανάπτυξη ενός μαθηματικού προσομοιωτή, οι εμπλεκόμενοι μηχανικοί διατυπώνουν τις γνώσεις τους, θεωρητικές και εμπειρικές, πάνω στις αντιδράσεις πολυμερισμού αλλά και συγκεκριμένα στη διεργασία. Επίσης, επιτυγχάνεται εκτός από τη σχεδίαση και τη προσομοίωση μιας διεργασίας και η ανάλυση της ευαισθησίας διάφορων σημαντικών παραμέτρων. Τα μαθηματικά μοντέλα εμφανίζουν ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των πειραμάτων καθώς υπερτερούν τόσο σε ταχύτητα όσο και σε κόστος, ενώ οι μηχανικοί μπορούν με αυτά να εξετάσουν γρήγορα και εύκολα διάφορα σενάρια και συνταγές, προβλέποντας επικίνδυνες καταστάσεις που θα μπορούσαν να εμφανιστούν στο εργαστήριο. Τέλος, ένας μαθηματικός προσομοιωτής λόγω της συσσωρευμένης και εξειδικευμένης γνώσης που περιέχει, θα μπορούσε μέσα από ένα κατάλληλο και φιλικό προς τον χρήστη περιβάλλον (user friendly interface), να χρησιμοποιηθεί και για εκπαιδευτικούς σκοπούς.

Η δυνατότητα μέτρησης και χαρακτηρισμού σε πραγματικό χρόνο των ποιοτικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς αποτελεί εξίσου μια πολύ σημαντική παράμετρο. Αυτά τα χαρακτηριστικά όπως για παράδειγμα η κατανομή του μοριακού βάρους και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν σε πραγματικό χρόνο λόγω της έλλειψης κατάλληλης οργανολογίας. Έτσι, η ύπαρξη κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων πρόβλεψης των ποιοτικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς, καθ' όλη τη διάρκεια του

74

πολυμερισμού, μπορεί να θεωρηθεί ζήτημα μείζονος σημασίας στην βιομηχανία των πολυμερών. Η μαθηματική προσομοίωση, η βελτιστοποίηση και ο έλεγχος, είναι ζητήματα που μπορεί να έχουν σημαντικό λειτουργικό και οικονομικό κέρδος στις βιομηχανικές διεργασίες πολυμερισμού.

Τα σημερινά δεδομένα απαιτούν τη μείωση του κόστους παραγωγής καθώς και πιο αυστηρές ποιοτικές απαιτήσεις. Η παραγωγή όμως πολυμερών με συγκεκριμένη ποιότητα αποτελεί ένα πολύ πιο πολύπλοκο ζήτημα σε σχέση με τις συμβατικές χημικές διεργασίες. Έτσι, ο κύριος στόχος της προσομοίωσης των αντιδράσεων πολυμερισμού είναι η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο ο κινητικός μηχανισμός, τα φαινόμενα μεταφοράς (π.χ., μεταφορά μάζας και θερμότητας), η ανάμειξη, ο τύπος του αντιδραστήρα και οι συνθήκες λειτουργίας επηρεάζουν την ποιότητα του πολυμερούς. Ο όρος 'ποιότητα' περιλαμβάνει τις μοριακές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ., κατανομή μοριακού βάρους, κατανομή σύστασης του συμπολυμερούς, κατανομή διακλαδώσεων μικρού και μεγάλου μήκους, κ.α.) καθώς και τις μορφολογικές ιδιότητες του προϊόντος (π.χ., κατανομή μεγέθους σωματιδίων, κατανομή μεγέθους πόρων κ.α.). Ένα από τα πιο δύσκολα ζητήματα στη βελτιστοποίηση και τον έλεγχο των αντιδραστήρων παραγωγής πολυμερών, είναι να καθοριστούν οι ποσοτικές σχέσεις μεταξύ των φυσικών, μηχανικών, ρεολογικών, χημικών ιδιοτήτων και των μοριακών και μορφολογικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Στον Πίνακα (2) παρουσιάζονται οι κυριότερες μετρήσεις ποιότητας των πολυμερών και οι ιδιότητες τελικής χρήσης ⁵⁷.

Αφού οι ιδιότητες των παραγόμενων πολυμερών συνδέονται άμεσα με τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερικών αλυσίδων, ο έλεγχος της μικροδομής των αλυσίδων αποτελεί ζήτημα εξέχουσας σημασίας για τη βιομηχανία των πολυμερών. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει μια λεπτομερή γνώση της κινητικής των αντιδράσεων πολυμερισμού και την ύπαρξη εξελιγμένων μαθηματικών μοντέλων τα οποία περιγράφουν την επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στις μοριακές και μορφολογικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Μοριακές και Μορφολογικές Ιδιότητες		Τελικές Ιδιότητες	
•	Μέσα Μοριακά Βάρη και Κατανομή	٠	Φυσικές και Θερμικές Ιδιότητες (π.χ.,
	Μοριακού Βάρους		πυκνότητα, καθαρότητα, σημείο τήξης,
•	Κατανομή Σύστασης Συμπολυμερούς		σταθερότητα στη θέρμανση, ικανότητα
			διόγκωσης κ.α.)
•	Κατανομή Μήκους Διαδοχής	•	Χημικές Ιδιότητες (π.χ., αντίσταση στη
			διάβρωση κ.α.)
•	Κατανομή Διακλαδώσεων Μεγάλου	•	Μηχανικές Ιδιότητες (π.χ., μηχανική
	Μήκους		αντοχή, σκληρότητα, κρούση, κάμψη,
•	Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων		θλίψη, εφελκυσμός κ.α.)
•	Πορώδες	•	Ρεολογικές Ιδιότητες (π.χ., εκτατικό ιξώδες,
			ελαστικότητα, ιδιότητες ροής τήγματος κ.α.)

Πίνακας 2. Μοριακές, Μορφολογικές και Τελικές ιδιότητες πολυμερων.

Τα μοντέλα θα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα προσομοίωσης αντιδράσεων πολυμερισμού με διαφορετικό αριθμό, είδος και ποσότητα εκκινητών και μονομερών και κάτω από ποικίλες συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, θα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να προβλέπουν διάφορα σημαντικά μεγέθη κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (π.χ., βαθμός μετατροπής, θερμοκρασία και πίεση του αντιδραστήρα) καθώς και τις σημαντικότερες μοριακές ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος.

Τέλος, θα πρέπει να περιγράφουν ποιοτικά και ποσοτικά την επίδραση των φαινομένων διάχυσης στις αντιδράσεις πολυμερισμού και στις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς. Τα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης είναι ικανά να προβλέπουν την κατάσταση που βρίσκεται ο αντιδραστήρας και το παραγόμενο προϊόν, καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Τα διάφορα φυσικά και χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού, μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κλίμακες προσομοίωσης, την μικροκλίμακα, την μεσοκλίμακα και την μακροκλίμακα.

Η προσομοίωση σε μικροκλίμακα περιλαμβάνει την προσομοίωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (π.χ., διάδοση, μεταφορά, τερματισμός), οι οποίες συνδέονται στενά με τον κινητικό μηχανισμό του πολυμερισμού. Η μαθηματική προσομοίωση της κινητικής των αντιδράσεων πολυμερισμού, αποτέλεσε και αποτελεί το κύριο θέμα ενός μεγάλου αριθμού δημοσιεύσεων.

Στη μεσοκλίμακα, τα φαινόμενα διάχυσης, η θερμοδυναμική ισορροπία και η μεταφορά μάζας και ενέργειας μεταξύ διαφορετικών φάσεων, παίζουν σημαντικό ρόλο και μπορούν να επηρεάσουν τις μοριακές και μορφολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Η μαθηματική προσομοίωση των φαινομένων της μεσοκλίμακας, εξαρτάται από τον σχεδιασμό και τη λειτουργία της συγκεκριμένης διεργασίας.

Τέλος στη μακροκλίμακα, αναπτύσσονται μοντέλα που περιγράφουν τα φαινόμενα μακροανάμειξης στον αντιδραστήρα, τα ολικά ισοζύγια μάζας και ενέργειας, τη μεταφορά μάζας και ενέργειας από τον αντιδραστήρα καθώς και την δυναμική και τον έλεγχο του αντιδραστήρα.

Είναι φανερό ότι ένα πλήρες μοντέλο ικανό να προβλέπει τη μοριακή και μορφολογική ανάπτυξη του πολυμερούς σε έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού σε συνάρτηση με τις συνθήκες λειτουργίας, θα περιγράφει όλα τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στις τρεις κλίμακες. Ο κύριος στόχος στις διεργασίες συνεχούς και ασυνεχούς λειτουργίας, είναι το τελικό προϊόν να ικανοποιεί πολύπλοκες μοριακές και μορφολογικές ιδιότητες και ταυτόχρονα να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή απόδοση στη λειτουργία του αντιδραστήρα.

Δύο είναι τα κύρια προβλήματα βελτιστοποίησης στις δυναμικές διεργασίες πολυμερισμού. Το πρώτο έχει να κάνει με την επιλογή των βέλτιστων και χρονικά ανεξάρτητων μεταβλητών ελέγχου, καθώς με την απουσία διαταραχών επιτυγχάνονται οι επιθυμητές μοριακές και μορφολογικές ιδιότητες. Το δεύτερο το οποίο ονομάζεται και πρόβλημα βέλτιστου ελέγχου (time optimal control problem) περιλαμβάνει τον υπολογισμό των βέλτιστων προφίλ των μεταβλητών ελέγχου (time-optimal control trajectories), με τα οποία ικανοποιούνται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς και οι περιορισμοί των διεργασιών (process constraints). Αυτές οι χρονικά βέλτιστες πολιτικές των μεταβλητών ελέγχου μπορούν να υπολογιστούν με την εφαρμογή των εργαλείων δυναμικής βελτιστοποίησης και στη συνέχεια να εφαρμοστούν ως σημεία αναφοράς (set-points) στο σύστημα ρύθμισης του αντιδραστήρα.

Γενικά οι διεργασίες πολυμερισμού που εκτυλίσσονται με τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών, μπορούν να χωριστούν σε ομογενείς και ετερογενείς. Στις ομογενείς διεργασίες, διακρίνεται μια μόνο φάση στο αντιδρών μίγμα (π.χ., ο πολυμερισμός μάζας του στυρενίου). Στις ετερογενείς διεργασίες, είτε το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές οπότε σχηματίζουν ξεχωριστή φάση (π.χ., ο πολυμερισμός μάζας του ακρυλονιτριλίου), είτε εμφανίζονται διάφορες φάσεις κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (π.χ., ο πολυμερισμός αιωρήματος του βινυλοχλωριδίου). Οι διεργασίες αυτές μπορούν να λάβουν χώρα σε ασυνεχείς (batch), ημιασυνεχείς (semi-batch) και συνεχείς (continuous) αντιδραστήρες.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

8. Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού

8.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η θερμιδομετρία είναι μια πρωταρχική τεχνική για τη μέτρηση των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών για τη δημιουργία σύνδεσης μεταξύ θερμοκρασίας και ειδικών φυσικών ιδιοτήτων των ουσιών και είναι η μόνη μέθοδος για τον άμεσο προσδιορισμό της ενθαλπίας που σχετίζεται με τη διαδικασία ενδιαφέροντος. Μεταξύ των διαφόρων τύπων θερμιδομέτρων, το θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης (DSC) είναι δημοφιλές. Το DSC είναι μια συσκευή θερμικής ανάλυσης που μετρά πώς αλλάζουν οι φυσικές ιδιότητες ενός δείγματος, μαζί με τη θερμοκρασία σε σχέση με το χρόνο. Με άλλα λόγια, η συσκευή είναι ένα όργανο θερμικής ανάλυσης που καθορίζει τη θερμοκρασία και τη ροή θερμότητας που σχετίζονται με τις μεταβάσεις υλικών ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια μιας αλλαγής θερμοκρασίας, η DSC μετρά μια ποσότητα θερμότητας, η οποία ακτινοβολείται ή απορροφάται από το δείγμα βάσει της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς. Με βάση τον μηγανισμό λειτουργίας, οι DSC μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο τύπους: DSC ροής θερμότητας και DSC με αντιστάθμισης ισχύος. Σε DSC ροής θερμότητας, το υλικό, τοποθετείται σε αλουμινένιο καψίδιο, και μαζί με ένα κενός καψίδιο αναφοράς τοποθετούνται σε θερμοηλεκτρικό δίσκο που περιβάλλεται από κλίβανο. Η κάμινος θερμαίνεται με γραμμικό ρυθμό θέρμανσης και η θερμότητα μεταφέρεται στο δοχείο δείγματος και αναφοράς μέσω του θερμοηλεκτρικού δίσκου. Ωστόσο, λόγω της θερμοχωρητικότητας (Cp) του δείγματος, θα υπήρχε διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δοχείου δείγματος και του δοχείου αναφοράς, η οποία μετράται με θερμοστοιχεία περιοχής και η επακόλουθη ροή θερμότητας προσδιορίζεται από το θερμικό ισοδύναμο του νόμου του Ohm:

$$q = \frac{\Delta T}{R}$$
(9)

όπου q είναι "ροή θερμότητας δείγματος", ΔΤ είναι "διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς" και R είναι "αντίσταση θερμοηλεκτρικού δίσκου". Σε DSC με αντιστάθμιση ισχύος, οι δίσκοι δείγματος και αναφοράς τοποθετούνται σε χωριστούς κλιβάνους που θερμαίνονται από ξεχωριστούς θερμαντήρες. Το δείγμα και η αναφορά διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία και η διαφορά θερμικής ισχύος που απαιτείται για τη διατήρησή τους στην ίδια θερμοκρασία μετράται και χαράσσεται ως συνάρτηση θερμοκρασίας ή χρόνου ⁵⁸.

Σε ένα βασικό πείραμα DSC, η ενέργεια εισάγεται ταυτόχρονα σε ένα καψίδιο δείγματος (το οποίο περιέχει το μόριο, ή ένα διάλυμα αυτού, που σας ενδιαφέρει) και σε ένα καψίδιο αναφοράς (είτε άδειο είτε περιέχει μόνο το διαλύτη). Οι θερμοκρασίες και των δύο καψιδίων αυξάνονται πανομοιότυπα με την πάροδο του χρόνου. Η διαφορά στην προσφερόμενη ενέργεια που απαιτείται για την αντιστοίχιση της θερμοκρασίας του δείγματος με εκείνη της τιμής αναφοράς θα ήταν η ποσότητα περίσσειας θερμότητας που απορροφάται ή απελευθερώνεται από το μόριο στο δείγμα (κατά τη διάρκεια μιας ενδόθερμης ή εξώθερμης διεργασίας, αντίστοιχα). Ως αποτέλεσμα της παρουσίας του μορίου ενδιαφέροντος, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να φέρει το δείγμα στην ίδια θερμοκρασία με την αναφορά. Ως εκ τούτου, η έννοια της περίσσειας θερμότητας με την αναφορά.



Εικόνα 21. Πειραματική ρύθμιση για ένα πείραμα DSC ⁵⁹.

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 λόγω 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 (baseline) του θερμογράμματος. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, ΔCp, η οποία αποτελεί μέτρο της ποσότητας του πολυμερούς που μετέχει στη μετάβαση, δηλαδή του άμορφου μέρους του πολυμερούς. Κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς μπορεί μέσω DSC να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση (ενδόθερμη) και η τήξη (ενδόθερμη). Κατά την ψύξη μπορεί να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση (εξώθερμη) και η τήξη (ενδόθερμη). Κατά την ψύξη μπορεί να κατάσταση) και η κρυστάλλωση (εξώθερμη διαδικασία). Η θερμική συμπεριφορά του πολυεστέρα PDeF μελετήθηκε χρησιμοποιώντας Shimadzu DSC 60 (heat flux DSC). Στην περίπτωση των καθαρών πολυεστέρων, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα 5,5 ± 0,1 mg σφραγισμένα σε καψίδια αλουμινίου. Η οργάνωση της μεθόδου έγινε αρχικά μελετώντας τα σημεία κρυστάλλωσης και τήξης του PDeF που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1. Αρχικά σήματα του PDeF που ανιχνεύτηκαν μέσω DSC

Για τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα, τα δείγματα:

1. Θερμάνθηκαν με ρυθμό 20°C/min μέχρι T = Tm + 30°C

2. Ψύχθηκαν με 20°C/min από το τήγμα μέχρι μια θερμοκρασία T = Tc + 20°C για να επιτευχθεί εξισορρόπηση του οργάνου

3. Ψύχθηκαν με 50°C/min μέχρι την επιθυμητή Τc, όπου και διατηρήθηκαν ώσπου να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση και τέλος

4. Θερμάνθηκαν με 20°C/min μέχρι T = Tm + 30°C για να γίνει καταγραφή της τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση. Στο στάδιο αυτό, σε κάποιες περιπτώσεις, εφαρμόστηκε μια σειρά ρυθμών θέρμανσης για να μελετηθεί η συμπεριφορά πολλαπλής τήξης μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση.

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

1. Θερμάνθηκαν με ρυθμό 20°C/min μέχρι T = Tm + 30°C

2. Ψύχθηκαν από το τήγμα με 20°C/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°C/min μέχρι T = Tm + 30°C για να γίνει καταγραφή της τήξης μετά από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση.

8.2 Διαφορική θερμιδομετρία ταχείας σάρωσης (FLASH - DSC)

Τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια με διαφορετικούς βαθμούς διακλάδωσης. Η περίπλοκη μοριακή δομή επηρεάζει τη μοριακή κινητικότητα. Ως αποτέλεσμα, σχετικά μικροί κρυσταλλίτες σχηματίζονται σε κρυσταλλοποιήσιμα πολυμερή. Το σημείο τήξης των κρυσταλλιτών εξαρτάται από το μέγεθός τους. Οι μικροί κρυσταλλίτες λιώνουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, τα υλικά περιέχουν άμορφες περιοχές που δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν. Αυτά τα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά και η δομή που σχηματίζεται είναι μετασταθής. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να συμβούν δομικές αλλαγές στη θέρμανση, την ψύξη ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της ισόθερμής αποθήκευσης. Εάν ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές μετρηθεί σε ένα συμβατικό όργανο DSC, οι καμπύλες DSC παρουσιάζουν γενικά μια μετάπτωση υάλου της οποίας το ύψος βήματος, Δερ, είναι ανάλογο με το περιεχόμενο των κινητών άμορφων περιοχών. Η διαδικασία τήξης των κρυσταλλιτών δημιουργεί την κορυφή τήξης. Σε ορισμένα υλικά, ένα εξώθερμο γεγονός γνωστό ως ψυχρή κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί μεταξύ της υαλώδους μετάβασης και της κορυφής τήξης. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία αναδιοργάνωσης στην οποία αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή η περιεκτικότητα σε κρυσταλλίτες στο υλικό. Οι διαδικασίες αναδιοργάνωσης συμβαίνουν συχνά στις μετασταθές δομές των πολυμερών κατά τη θέρμανση. Οι κρυσταλλίτες γίνονται πιο τέλειοι, αλλά ο βαθμός κρυσταλλικότητας δεν αλλάζει σημαντικά. Τέτοιες διαδικασίες αναδιοργάνωσης δύσκολα μπορούν να ανιγνευθούν από συμβατικές DSC επειδή οι ενδόθερμες διεργασίες (καταστροφή της υπάρχουσας δομής) και οι εξώθερμες διεργασίες αυτού του τύπου που συμβαίνουν σε πολυμερή θέρμανσης είναι γνωστές εδώ και πολύ καιρό. Στη δεκαετία του 1970, έγιναν προτάσεις για την καταστολή των διαδικασιών αναδιοργάνωσης μέσω της χρήσης επαρκώς υψηλών ρυθμών θέρμανσης ή για τη μελέτη των διαδικασιών μεταβάλλοντας το ρυθμό θέρμανσης ⁵⁴.

Ωστόσο, οι ρυθμοί θέρμανσης των συμβατικών οργάνων DSC δεν είναι αρκετά υψηλοί για να καταστείλουν τις διαδικασίες αναδιοργάνωσης, επειδή οι διεργασίες που συμβαίνουν στα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι σχετικά γρήγορες. Συνέπεια αυτού είναι ότι η κορυφή τήξεως στην καμπύλη DSC δεν αντιπροσωπεύει την αρχική κατάσταση του δείγματος. Στην πραγματικότητα, δείχνει τη διαδικασία τήξης των κρυσταλλιτών που σχηματίζονται μέσω της

αναδιοργάνωσης. Οι αρχικοί κρυσταλλίτες συχνά λιώνουν σε αισθητά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για να μετρηθεί η διαδικασία τήξης τους, ο ρυθμός θέρμανσης πρέπει να αυξηθεί κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Η εισαγωγή του Flash DSC 2+ έχει καταστήσει διαθέσιμο ένα εμπορικό DSC που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρυθμούς θέρμανσης αρκετών δεκάδων χιλιάδων βαθμών ανά δευτερόλεπτο.

Το Flash DSC 2+ μπορεί επίσης να εκτελέσει μετρήσεις σε σχετικά χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης. Αυτό σημαίνει ότι οι ρυθμοί σάρωσης των συμβατικών οργάνων DSC και του Flash DSC 2+ αλληλεπικαλύπτονται, γεγονός που καθιστά δυνατή την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Το Flash DSC 2+ είναι ένα DSC που χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα τσιπ (UFS 1) βασισμένο στην τεχνολογία MEMS. Ο αισθητήρας αποτελείται από δύο τμήματα, ένα για το δείγμα και το άλλο για την αναφορά. Κάθε τμήμα αποτελείται από μια λεπτή μεμβράνη στην οποία βρίσκεται η ενεργή ζώνη, ο πραγματικός κλίβανος DSC με τους αισθητήρες. Η ενεργή ζώνη του αισθητήρα UHF 1 έχει διάμετρο 0,5 m. Η τοποθέτηση του δείγματος στον αισθητήρα πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μια λεπτή τρίχα βούρτσας με φυσικά αναπτυγμένη άκρη.

Οι μετρήσεις του Flash DSC 2+ επιτρέπουν να αντιμετωπιστούν τα ακόλουθα ζητήματα:

• Διερεύνηση αναδιοργάνωσης και διαμόρφωσης δομής στη θέρμανση.

Προσδιορισμός της συμπεριφοράς του αρχικού δείγματος με καταστολή της αναδιοργάνωσης
 στη θέρμανση.

• Μέτρηση κινητικής κρυστάλλωσης σε ευρύ φάσμα ρυθμών ψύξης.

Μέτρηση ισόθερμής κρυστάλλωσης μετά από ψύξη από το τήγμα, δηλαδή με υψηλό βαθμό υπερψύξης.

- Επίδραση των προσθέτων στη συμπεριφορά κρυστάλλωσης με υψηλό βαθμό υπερψύξης.
- Προσομοίωση τεχνικών διεργασιών ψύξης με τον αντίστοιχο ρυθμό ψύξης.

Ωστόσο, προκύπτουν αρκετές ερωτήσεις και προβλήματα κατά τη χρήση του Flash DSC 2+.

Ποιο είναι το βέλτιστο μέγεθος δείγματος για το Flash DSC 2+;

• Πώς μπορείτε να προσδιορίσετε τη μάζα του δείγματος;

 Πώς μπορείτε να συγκρίνετε καμπύλες που μετρούνται με πολύ διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης;

 Μπορείτε να αξιολογήσετε την πρώτη λειτουργία θέρμανσης για να αναλύσετε το αρχικό δείγμα;

Ο συνδυασμός ενός συμβατικού DSC και ενός Flash DSC επιτρέπει τη χρήση ρυθμών σάρωσης που καλύπτουν ένα εύρος περίπου επτά δεκαετιών. Αυτό το εύρος είναι πολύ χρήσιμο για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς φάσης των μετασταθών υλικών. Όροι όπως υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης ή εξαιρετικά υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης χρησιμοποιούνται συχνά κατά την ταξινόμηση συγκεκριμένων τεχνικών προδιαγραφών των οργάνων DSC.

8.2.1 Δυνατότητες Σάρωσης DSC – Flash DSC 2⁺

Χαμηλοί ρυθμοί σάρωσης: Λιγότερο από 0,6 K/min (0,01 K/s). Η μάζα του δείγματος είναι μεγαλύτερη από 20 mg για το τυπικό DSC ενώ για το Flash DSC 2+ δεν είναι δυνατό να έχουμε ρυθμούς κάτω από 6 K/min.

Κανονικοί ρυθμοί σάρωσης: 0,6 K/min έως 60 K/min (0,01 K/s έως 1 K/s). Αυτοί είναι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν με ένα συμβατικό όργανο DSC. Η τυπική μάζα δείγματος κυμαίνεται μεταξύ 20 mg και 1 mg για τις συμβατικές DSC και μεταξύ 1 μg και 200 ng για τις Flash DSC 2+.

Μεσαίοι ρυθμοί σάρωσης: 60 K/min έως 1800 K/min (1 K/s έως 30 K/s). Με αυτούς τους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης, τα δείγματα μπορούν ακόμη να μετρηθούν σε καψίδια. Η τυπική μάζα δείγματος είναι μεταξύ 1 και 0,1 mg για το συμβατικό DSC και μεταξύ 500 ng και 100 ng για το Flash DSC 2+.

Υψηλοί ρυθμοί σάρωσης: 30 K/s έως 1000 K/s: Αυτοί είναι ρυθμοί σάρωσης που συμβαίνουν σε πολλές τεχνικές διαδικασίες. Τα δείγματα δεν μπορούν πλέον να περιέχονται σε καψίδια, διότι η πρόσθετη μεταφορά θερμότητας καθιστά αδύνατη την επίτευξη της μεταβολής της θερμοκρασίας που καθορίζεται για το δείγμα. Η βέλτιστη μάζα δείγματος στο Flash DSC 2+ είναι μεταξύ 300 ng και 30 ng.

Πολύ υψηλοί ρυθμοί σάρωσης: 1000 K/s έως 50 000 K/s. Μέχρι αυτούς τους ρυθμούς σάρωσης, τα δείγματα μπορούν να μετρηθούν γιατί η θερμική συμπεριφορά εξακολουθεί να καθορίζεται από τον όγκο του δείγματος. Η επίδραση της επιφάνειας μπορεί συχνά να παραμεληθεί. Το βέλτιστο μέγεθος δείγματος είναι περίπου 20 ng.

Εξαιρετικά υψηλοί ρυθμοί σάρωσης: Ταχύτερη από 50 000 K/s. Για να επιτευχθούν αυτοί οι ρυθμοί σάρωσης, τα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι συχνά τόσο μικρά που η θερμική τους συμπεριφορά καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνειά τους. Η μάζα του δείγματος είναι περίπου 10 ng ή μικρότερη. Συμπερασματικά, καταλήγουμε πως το DSC χρησιμοποιείται για χαμηλούς και κανονικούς ρυθμούς σάρωσης ενώ το Flash DSC 2+ με τον αισθητήρα UFS 1 είναι ένα όργανο DSC για μεσαίους έως πολύ υψηλούς ρυθμούς σάρωσης.

8.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων και επεξεργασία καμπύλης

Για τη μέτρηση ενός δείγματος πολυμερούς σε υψηλούς και πολύ υψηλούς ρυθμούς σάρωσης, η θερμική επαφή μεταξύ του δείγματος και του αισθητήρα πρέπει να είναι καλή και η μάζα του δείγματος αρκετά μικρή. Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται έχουν συνήθως πάχος 10 μm. Παρασκευάζονται με κοπή λεπτών μεμβρανών από μικρούς κόκκους χρησιμοποιώντας ένα απλό μικροτόμο με λεπίδες ξυραφιού. Αυτές οι μεμβράνες τοποθετούνται σε μια γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου, η οποία στη συνέχεια τοποθετείται πάνω από τον αισθητήρα. Τα δείγματα κόβονται απευθείας στο απαιτούμενο μέγεθος στη γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα χρησιμοποιώντας ένα κοφτερό μαγαίρι και στη συνέγεια μεταφέρονται και τοποθετούνται στον αισθητήρα μέσω μιας τρίχας. Αυτή η λειτουργία πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο που είναι τοποθετημένο στο Flash DSC 2+. Η τυπική μάζα δείγματος κυμαίνεται μεταξύ 5 ng και αρκετών μικρογραμμαρίων. Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μικρά δείγματα (συνήθως μικρότερα από 100 ng) σε ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης άνω των 1000 K/s. Αντίθετα, σε σχετικά χαμηλά ποσοστά (λιγότερο από 20 K/s) δείγματα τουλάχιστον αρκετών εκατοντάδων νανογραμμαρίων είναι πλεονεκτικά. Τα δείγματα συνήθως τήκονται πρώτα στον αισθητήρα πριν από την πραγματική μέτρηση, προκειμένου να επιτευχθεί καλή θερμική επαφή με τον αισθητήρα. Η καμπύλη από την πρώτη διαδρομή θέρμανσης δεν

μπορεί να χρησιμοποιηθεί επειδή η θερμική αντίσταση μεταξύ του δείγματος και του αισθητήρα αλλάζει σημαντικά.

8.2.3 Εκτίμηση της μάζας του δείγματος από την κορυφή τήξεως

Η μάζα ενός δείγματος για το Flash DSC δεν μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας εργαστηριακό ζυγό. Μια σχετικά απλή μέθοδος που είναι αρκετά ακριβής για την εκτίμηση της μάζας είναι η χρήση ενός θερμικού συμβάντος, για παράδειγμα η τήξη ή η υαλώδη μετάβαση. Ένα δείγμα DSC αρκετών χιλιοστογραμμαρίων ψύχεται από το τήγμα σε ένα συμβατικό όργανο DSC έτσι ώστε το δείγμα να κρυσταλλώνεται σε επαρκή έκταση. Στον επόμενο κύκλο θέρμανσης, για παράδειγμα στα 20 K/min, δεν πρέπει να υπάρχουν κορυφές λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης. Η ειδική ενθαλπία τήξεως, ΔΗ, σε μονάδες J/g προσδιορίζεται στη συνέχεια από την κορυφή τήξεως της καμπύλης DSC. Στο Flash DSC, ένα τυπικό δείγμα ψύχεται από το τήγμα με τον ίδιο ρυθμό ψύξης όπως στο συμβατικό όργανο DSC και στη συνέχεια θερμαίνεται με ρυθμό θέρμανσης τυπικό για το όργανο (π.χ. 100 K/s). Η ενθαλπία τήξεως, ΔΗ FDSC, σε joules προσδιορίζεται από την κορυφή τήξεως της καμβαντος που συμβατικό την δείγματος λαμβάνεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{\Delta HFDSC}{\Delta H} (X)$$
(10)

Εάν το δείγμα κρυσταλλώνεται επίσης σε υψηλότερες ταχύτητες ψύξης, η διαδικασία μπορεί να απλοποιηθεί με ψύξη του δείγματος στο Flash DSC σε υψηλότερες ταχύτητες (π.χ. 100 K/s). Ωστόσο, το υλικό πρέπει να κρυσταλλώνεται επαρκώς ώστε να μην υφίσταται περαιτέρω κρυστάλλωση κατά την επακόλουθη θέρμανση. Χρησιμοποιούνται ρυθμοί θέρμανσης κατάλληλοι για το Flash DSC (π.χ. 100 K/s). Η ειδική ενθαλπία τήξεως προσδιορίζεται στη

συνέχεια από την καμπύλη μετρήσεως. Το δείγμα Flash DSC με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις εκτιμήθηκε στα **95ng**.

8.2.4 Δείγματα

Τα τυπικά δείγματα (πολυμερούς) για το Flash DSC έχουν πάχος 10 έως 50 μm. Τα οργανικά υλικά έχουν συνήθως μάζα μεταξύ 10 ng και 10 μg. Γενικά, μικροί δίσκοι κόβονται πρώτα από το χύμα υλικό. Οι δίσκοι στη συνέχεια κόβονται σε μικρότερα κομμάτια κοντά στον αισθητήρα κάτω από το μικροσκόπιο χρησιμοποιώντας ένα νυστέρι. Τα δείγματα που λαμβάνονται τοποθετούνται συνήθως απευθείας στον αισθητήρα μέσω μιας τρίχας (Εικόνα 22). Σε αντίθεση με το συμβατικό DSC, ένα δείγμα Flash DSC είναι σχετικά μεγάλο σε σύγκριση με τον κλίβανο. Αυτό σημαίνει ότι πολλές ιδιότητες του συστήματος μέτρησης, όπως για παράδειγμα η σταθερά χρόνου, tlag, καθορίζονται κυρίως από το δείγμα και την επαφή του με τον αισθητήρα.



Εικόνα 22. Αισθητήρας UFS 1, κλίμακα μεγέθους του αισθητήρα με το επιθυμητό δείγμα.

Ισόθερμή συμπεριφορά:

Για τη μέτρηση ισοθερμικών διεργασιών, όπως η ισόθερμή κρυστάλλωση, το δείγμα πρέπει να ψύχεται από το τήγμα αρκετά γρήγορα ώστε να καταστέλλεται ο σχηματισμός δομής. Μόλις επιτευχθεί η ισόθερμή θερμοκρασία, η θερμοκρασία θα πρέπει να σταθεροποιηθεί γρήγορα

χωρίς υπέρβαση. Επομένως, μπορούν να μετρηθούν ισοθερμικές διεργασίες με χαρακτηριστικό χρόνο αιχμής αρκετών δεκάδων χιλιοστών του δευτερολέπτου.

Ωστόσο, οι μετρήσεις μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης. Αυτό επιτρέπει άμεσες συγκρίσεις με μετρήσεις που χρησιμοποιούν συμβατικό DSC – οι χαμηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης του Flash DSC επικαλύπτουν τους υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης ενός συμβατικού οργάνου DSC. Ο αισθητήρας UFS 1 περιέχει ένα πλήρες DSC που αποτελείται από δύο μικροσκοπικούς κλιβάνους με αισθητήρες θερμοκρασίας. Το UFS 1 είναι ένας αισθητήρας τσιπ DSC που βασίζεται στην τεχνολογία MEMS. Το Flash DSC χρησιμοποιείται για τη μέτρηση γρήγορων ισοθερμικών διεργασιών κρυστάλλωσης και αντίδρασης. Το ευρύ φάσμα ρυθμών θέρμανσης και ψύξης επιτρέπει να διερευνηθεί ο σχηματισμός δομής και η αναδιοργάνωση μετασταθών υλικών. Εάν η αναδιοργάνωση μπορεί να κατασταλεί μέσω ταχείας θέρμανσης, το αρχικό υλικό μπορεί να καλυθεί στην αρχική του κατάσταση. Τα ειδικά χαρακτηριστικά απόδοσης και οι ιδιότητες του Flash DSC επιτρέπουν την έρευνα σε άλλα πεδία εφαρμογής, για παράδειγμα τη μέτρηση πολύ μικρών ποσοτήτων δείγματος⁶⁰.

8.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹H-NMR)

Η χημική δομή του πολυμερούς αποδείχθηκε από +1HNMR (Σχήμα 2) αφού οι χαρακτηριστικές κορυφές καταγράφηκαν σε: 7,26 d (2H, s) για πρωτόνια «a», 4,38 d (4H, t) για πρωτόνια «b», 1,75 d (4H, q) για πρωτόνια «c» και 1,31 d (12H, s) για πρωτόνια «d».



Σχήμα 2. Φάσμα 1H-NMR του PDeF

8.4 Περίθλαση ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (WAXD)

Το φαινόμενο της περίθλασης, αφορά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με οποιοδήποτε περιοδικό σύστημα, υπό την προϋπόθεση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την περιοδικότητα. Όταν αναφερόμαστε σε κρυσταλλικά στερεά, το μήκος της περιοδικότητας βρίσκεται στην κλίμακα των angstrom επειδή ακριβώς οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων είναι σε αυτή την κλίμακα. Επομένως, σε αυτές τις περιπτώσεις, το φαινόμενο της περίθλασης λαμβάνει χώρα όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος στην περιοχή των angstrom. Τυπικά μήκη κύματος είναι 1.54 Ångström (Å). (προέρχεται από πηγή χαλκού ή 0.71 Å (πηγή μολυβδενίου), η ενέργεια των οποίων βρίσκεται στην περιοχή των ακτίνων-Χ και για τον λόγο αυτόν αναφερόμαστε σε περίθλαση ακτίνων-Χ. Σημειώνεται επίσης ότι η περίθλαση είναι μια ελαστική αλληλεπίδραση (elastic scattering), που σημαίνει ότι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενέργεια της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Για την περαιτέρω κατανόηση του φαινομένου πρέπει να αναφερθεί ότι μόνο η ύπαρξη περιοδικότητας έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιθλώμενων ακτίνων-Χ. Με άλλα λόγια, ο ανιχνευτής δεν θα καταγράψει τίποτα στην περίπτωση όπου ακτίνες-Χ αλληλεπιδράσουν με ένα άμορφο στερεό (απουσία περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο). Η ύπαρξη περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο, όπως ακριβώς συμβαίνει στα κρυσταλλικά στερεά (ο όρος κρυσταλλικότητα είναι συνυφασμένος με το όρο περιοδικότητα) έχει ως αποτέλεσμα οι προσπίπτουσες ακτίνες-Χ να σκεδάζονται σε ορισμένες μόνο γωνίες για δεδομένη διευθέτηση (γωνία) του στερεού ως προς την κατεύθυνση των ακτίνων-Χ (Σχήμα 3)



Σχήμα 3. Διάγραμμα WAXD του PDeF καθώς και σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο PE.

Αυτή είναι μια σαφής απόδειξη ότι η χρησιμοποιούμενη διαδικασία είναι κατάλληλη για την παρασκευή πολυεστέρων από FDCA και διόλες μακράς αλυσίδας, παρόλο που η 1,10δεκανοδιόλη έχει υψηλό σημείο βρασμού και έτσι είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί κατά το δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της χρησιμοποιούμενης διαδικασίας αφαιρείται ως υποπροϊόν μεθανόλη και όχι πολυεστέρας που παράγει 1,10-δεκανοδιόλη με υψηλό μοριακό βάρος. Το PDeF είναι ένας ημικρυσταλλικός πολυεστέρας και το WAXD μοτίβο του φαίνεται στο σχήμα 3α. Οι κύριες κορυφές αντανακλάσεις εμφανίστηκαν στις 11,2, 16,7, 21,5 και 23,8. Επιπλέον, τα πρότυπα WAXD του PDeF συγκρίνονται με αυτά του πολυαιθυλενίου (PE) στο σχήμα 3β. Όπως φαίνεται, το PDeF εμφανίζει κορυφές στα 21,5 και 23,8 που αντιστοιχούν στις αντανακλάσεις των (110) και (200) κρυσταλλικών επιπέδων των κρυστάλλων της PE. Αυτό είναι συνέπεια των μακρών αλληλουχιών μεθυλενίου που εμφανίζονται κατά μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων PDeF, προκαλώντας ομοιότητες στα κρυσταλλικά μοναδιαία κύτταρα με την PE. Στο PDeF, μια επιπλέον κορυφή καταγράφηκε στο 16,6 και μια άλλη χαμηλότερης έντασης στο 11.1 που πιθανών να δείχνει ότι ο πολυεστέρας κρυσταλλώνται στην τρίκλινή μορφή.



Από διάφορες μελέτες των μηχανικών ιδιοτήτων του PDeF, διαπιστώθηκε ότι αυτές είναι παρόμοιες με τις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE). Οι ομοιότητες στις ιδιότητες αυτών των δύο υλικών προέρχονται από τα ανάλογα δομικά χαρακτηριστικά τους. Ως εκ τούτου, μεταξύ των άλλων σημαντικών χαρακτηριστικών, το PDeF θα μπορούσε να είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον πολυμερές, παρασκευασμένο από πλήρως ανανεώσιμους πόρους, ικανό να αντικαταστήσει το LDPE σε διάφορες εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις.

9. Αποτελέσματα και συζήτηση

9.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF μελετήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες. Πριν από την κρυστάλλωση, πραγματοποιήθηκε τήξη πάνω από τη θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξης (Tm⁰) για να αφαιρεθεί η υπολειμματική τάξη εντός του συστήματος. Τα δείγματα CDSC θερμάνθηκαν σε Tm⁰ πριν από την ψύξη με ρυθμό 90°C/min στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tc) όπου το δείγμα διατηρήθηκε για καθορισμένο χρόνο. Η θερμοκρασία και ο χρόνος κρυστάλλωσης άλλαξαν για να υπολογιστεί η κινητική κρυστάλλωσης σε ένα εύρος θερμοκρασιών κρυστάλλωσης μεταξύ Tg και Tm. Μετά την ολοκλήρωση του ισόθερμου βήματος (εξώθερμη κορυφή), το δείγμα θερμάνθηκε με 20°C/min από Tc σε Tm0.



Σχήμα 4. Εζώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

Χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλοι παράμετροι ρύθμισης προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η μετάβαση στο ισόθερμο τμήμα. Τα δείγματα των περίπου 5 mg θερμάνθηκαν στους 150°C με ρυθμό 20 K/min. Μετά από ισοθερμία 2 λεπτών, το πολυμερές ψύχθηκε σε 23 διαφορετικές θερμοκρασίες μεταξύ 73 °C και 99°C. Στη συνέχεια, το δείγμα διατηρήθηκε στη θερμοκρασία στόχου μέχρι το τέλος της αντίδρασης εξώθερμης κρυστάλλωσης.

Η εξωθερμική κορυφή που ανιχνεύεται κατά το ισόθερμο τμήμα των μετρήσεων προκύπτει από την κρυστάλλωση του PDeF. Η αντίδραση συμβαίνει χρονικά νωρίτερα καθώς μειώνεται η θερμοκρασιών κρυστάλλωσης (Tc). Η κλίση της κορυφής εμφανίζεται υψηλότερη με τη μείωση θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης. Αυτό οφείλεται στον ταχύτερο ρυθμό αντίδρασης. Μια διαφορά μόνο 0,5°C η 1°C μεταξύ της θερμοκρασίας της ισόθερμης κρυστάλλωσης οδηγεί σε μεγάλη διαφορά στης παρατηρούμενες εξώθερμες καμπύλες κρυστάλλωσης, υποδεικνύοντας ισχυρή επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση. Μια υποχώρηση, ακόμη και μερικών

δεκάτων του βαθμού, θα ξεκινούσε την αντίδραση ακούσια. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η θερμοκρασία πρέπει να ελέγχεται καλά κατά τη μετάβαση από την ψύξη στο ισόθερμο τμήμα.

Πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη όπου, ο χρόνος που έχει παρέλθει σε σταθερή μετατροπή και σε δεδομένη θερμοκρασία Τ, και η ενέργεια ενεργοποίησης Ε, σχετίζονται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln[\Delta t] = \frac{E}{RT} + b, \, \acute{o}\pi o \upsilon R = 8,31 \frac{J}{K \cdot mol}$$



Ενέργεια ενεργοποίησης κατα την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

Σχήμα 5. Εξέλιζη του αντιστρόφου της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (1/Tc) σε σχέση με τον λογάριθμο του χρόνου κρυστάλλωσης για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

Η κλίση E/R της καμπύλης ln [Δt]=f(1/T) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ο χρόνος που μεσολάβησε μεταξύ της έναρξης της

ισόθερμης και της μέγιστης κορυφής προσδιορίστηκε για κάθε θερμοκρασία. Κάθε σημείο απεικονίστηκε στο γράφημα ln(time) ως συνάρτηση του 1/Τ. Η κλίση της γραμμής τάσης επιτρέπει τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Εδώ, ανήλθε σε - 177.5 kJ/mol.

Η συμπεριφορά τήξης ενός πολυμερούς μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή του δείγματος και την απόδοση του υλικού μετά την ισόθερμή ή μη κρυστάλλωσή του. Τα δείγματα PDeF αρχικά κρυσταλλώθηκαν ισοθερμικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στη συνέχεια θερμάνθηκαν με 20 °C /min στο πρότυπο DSC, προκειμένου να παρατηρηθεί η τήξη τους (Σχήμα 6). Το σχήμα δείχνει την περιοχή τήξης του PDeF κατά την θέρμανση μετά από ισόθερμή κρυστάλλωση από το τήγμα στην περιοχή 73-99°C.



Σχήμα 6. . Θερμογραφήματα DSC για το PDeF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες. . Οι πολλαπλές κορυφές τήζης υποδεικνύονται με Ι,ΙΙ,ΙΙΙ.

Μέθοδος: Θέρμανση με 20°C/min από 25°C έως 140°C πριν από την ψύξη με 90°C/min από

140°C σε Τς όπου διατηρείται για αρκετό χρόνο ώστε το υλικό να κρυσταλλωθεί. Στη συνέχεια τελική θέρμανση (εμφανίζονται τα ίχνη) με 20°C/min από Τς έως 140°C.

Για χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, οι επόμενες σαρώσεις θέρμανσης απεικόνιζαν πολλαπλή τήξη (3 κορυφές τήξης). Η χαμηλή θερμοκρασία αιχμής δεν παρατηρήθηκε καλά, αλλά το όλο έργο απέδειξε την ύπαρξή του. Αυτή ήταν πιθανότατα η γνωστή κορυφή ανόπτησης, που παρατηρήθηκε πάντα μερικούς βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για τους περισσότερους πολυεστέρες που υποφέρουν από ανόπτηση.. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι στις περισσότερες περιπτώσεις αυτή η κορυφή σχετίζεται με την τήξη δευτερογενών κρυστάλλων και λεπτότερων ελασμάτων. Καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν, κυριαρχούσε η μέση μέγιστη θερμοκρασία ΙΙ, ενώ η τελική αιχμή θερμοκρασίας ΙΙΙ εξαφανιζόταν. Η μέγιστη θερμοκρασία ΙΙ αυξήθηκε με την αύξηση του Τς, δείχνοντας υψηλότερη σταθερότητα των κρυστάλλων λόγω της υψηλότερης τελειότητάς τους.



Σχήμα 7. Ενδόθερμες κορυφές τήζης του PDeF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στους 81°C, που καταγράφηκαν κατά τη σάρωση θέρμανσης με τους αναγραφόμενους κάθε φορά ρυθμούς.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της υπόθεσης της πολλαπλής τήξης, μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη συμπεριφορά τήξης των ισόθερμα κρυσταλλωμένων δειγμάτων. Στο Σχήμα 7 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης δειγμάτων PDeF που κρυσταλλώθηκαν από το τήγμα σε θερμοκρασία 81°C, όπως καταγράφηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, από 2,5 έως 20°C/min. Φαίνεται πως, με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης, τα σχετικά ύψη των κορυφών (II) και (III) μεταβάλλονται πάντα υπέρ της κορυφής (II) και ακόμη ότι η μέγιστη θερμοκρασία της κορυφής (III) μειώνεται. Για αργούς ρυθμούς θέρμανσης, το δείγμα έχει αρκετό χρόνο ώστε να λιώσει μερικώς και να ανακρυσταλλωθεί. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε τελειοποιημένους κρυστάλλους, που κατά συνέπεια παρουσιάζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα και λιώνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τον γρήγορο ρυθμό θέρμανσης των 20°C/min, τα αποτελέσματα της τάσης για υπερθέρμανση είναι επίσης εμφανή. Όπως είναι προφανές, στην περίπτωση των βραδύτερων ρυθμών θέρμανσης υπάρχει αρκετός χρόνος για το δείγμα να λιώσει μερικώς και να ανακρυσταλλωθεί, σχηματίζοντας έτσι κρυστάλλους με υψηλή τελειότητα, επομένως το δείγμα παρουσιάζει πολλαπλή συμπεριφορά τήξης, η οποία είναι χαρακτηριστική για τους πολυεστέρες 61. Αυτό απέδειξε ότι η κορυφή ΙΙΙ συνδέεται με την τήξη των σταθερών κρυστάλλων που παράγονται από την ανακρυστάλλωση/αναδιοργάνωση. Από την άλλη, οι ταχύτεροι ρυθμοί δεν επιτρέπουν στο δείγμα να αναπτύξει αρκετά υψηλή κρυσταλλική τελειότητα, επομένως, η συμπεριφορά τήξης του δείγματος αντιπροσωπεύεται από μια διευρυμένη κορυφή λόγω υπερθέρμανσης. Εξάλλου, φαίνεται ότι η κορυφή ΙΙ είναι αυτή που σχετίζεται με την τήξη πρωτογενών κρυστάλλων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του σταδίου ισόθερμής κρυστάλλωσης.

Η θερμοκρασία τήξης Tm μπορεί να μεταβληθεί σύμφωνα με δύο μηχανισμούς: τη θερμοκρασία πρωτογενούς κρυστάλλωσης, στην οποία σχηματίζεται η δομή των κρυστάλλων, και την προοδευτική πύκνωση του ελάσματος μέσω δευτερογενούς κρυστάλλωσης. Το πάχος των κρυστάλλων αυξάνεται με το Tc και έτσι είναι αντιστρόφως ανάλογο με την υπερψύξη (supercooling). Μια θετική γραμμική σχέση παρατηρείται μεταξύ Tc και Tm, όπου η τομή με Tc = Tm περιγράφει τη θερμοκρασία τήξεως ισορροπίας (Tm⁰). Αυτή η σχέση προέκυψε από τους Hoffman και Weeks (1961) που εκφράστηκαν στην εξίσωση:

$$Tm = \frac{Tc}{\beta} + \left(1 - \frac{1}{\beta}\right)T_m^o$$
(12)

όπου η κλίση της γραμμής είναι ίση με 1/2 β, όπου β είναι ο συντελεστής πύκνωσης από L = L₀ β, ίσος με 1 εάν δεν πραγματοποιηθεί ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της τήξης.



Σχήμα 8. Διάγραμμα Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήζης ισορροπίας (Tm^o) του PDeF

Οι λεπτοί κρύσταλλοι που αναπτύσσονται σε χαμηλή θερμοκρασία είναι θερμοδυναμικά ασταθείς και, μετά την τήξη, θα ανακρυσταλλωθούν για να σχηματίσουν πιο θερμοδυναμικά σταθερούς κρυστάλλους σε υψηλότερες θερμοκρασίες πριν ξαναλιώσουν σε ένα αυξημένο Tm ⁶². Αυτοί οι κρύσταλλοι μπορούν να περιγραφούν ως μετασταθείς και αν ο χρόνος το επιτρέπει, οδηγούν σε διπλή τήξη ⁶³. Οι αυξημένοι ρυθμοί θέρμανσης μειώνουν την επίδραση της ανακρυστάλλωσης ως συνέπεια της μείωσης του χρόνου μεταξύ Tg και Tm. Έτσι για το PDeF βρέθηκε πως η θερμοκρασία τήξεως ισορροπίας είναι 135.42 °C.

9.1.1 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF

Η εξέλιξη της κρυσταλλικότητας είναι ανάλογη της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση. Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, *X(t)*, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχετική ολοκλήρωση των καμπυλών ισόθερμης κρυστάλλωσης σύμφωνα με την εξίσωση:

$$X(t) = \frac{\int_{0}^{t} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dt}{\int_{0}^{\infty} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dt}$$
(13)

Στο Σχήμα (9) φαίνεται η εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας *X(t)* με τον χρόνο σε διάφορες θερμοκρασίες για το PDeF, Η *X(t)* παρουσιάζει κάθε φορά τη γνωστή σιγμοειδή εξάρτηση από τον χρόνο.



Σχήμα 9. Εξέλιζη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PDeF με τον χρόνο, X(t), για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

Ο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης (t1/2) είναι ο χρόνος που απαιτείται για να επιτύχει το δείγμα το ήμισυ της κρυσταλλικότητας που ανέπτυξε ως το τέλος του πειράματος. Στο **Σχήμα 10** φαίνεται η εξέλιξη του χρόνου t_{1/2} = t σε βαθμό κρυσταλλικότητας X(t) = 50% σε σχέση με την θερμοκρασία για το PDeF όπου βλέπουμε μια εκθετική εξάρτιση των δύο μεγεθών καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης τόσο αυξάνεται και ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να επιτύχει ένα βαθμό κρυσταλλικότητας της τάξης του 50%.



Σχήμα 10. Εξέλιζη της ημιπεριόδους κρυστάλλωσης(t_{1/2}) του PDeF με την θερμοκρασία(T) για ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Στο Σχήμα 11 φαίνονται τα διαγράμματα των t1/2 και 1/t1/2 με τον βαθμό υπέρψυξης ΔΤ, για την ισόθερμη κρυστάλλωση, όπου βλέπουμε πως το t1/2 μειώθηκε εκθετικά με αύξηση της υπέρψυξης, ενώ το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης (1/t1/2), που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, αυξήθηκε εκθετικά. Έτσι, ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξήθηκε μάλλον εκθετικά με την αύξηση του βαθμού υπέρψυξης, δηλαδή ο ρυθμός κρυστάλλωσης ήταν πολύ ταχύτερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Είναι γνωστό ότι η υπέρψυξη είναι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης, οπότε το εύρημα είναι εύλογο.



Σχήμα 11. Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (t1/2) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (1/t1/2) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης ΔT = Tm0 – Tc για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

9.1.2 Κινητική ανάλυση AVRAMI για ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

Η χρονική εξάρτηση του μετασχηματισμού κρυστάλλων έχει περιγραφεί από την εξίσωση Avrami. Η εξίσωση Avrami αναπτύχθηκε αρχικά, και τώρα χρησιμοποιείται ευρέως, για να μοντελοποιήσει την πρόοδο των μετασχηματισμών φάσης σε συστήματα υλικών. Είναι μια απλή σιγμοειδής λειτουργία:

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$
(14)

όπου f(t) είναι το κλάσμα του υλικού που μετασχηματίζεται ως συνάρτηση του χρόνου και k και n είναι σταθερές που εξάγονται από το μοντέλο⁶⁴. Προέρχεται από την κλασική θεωρία

πυρήνωσης και αντιπροσωπεύει τη σύγκλιση των αναλύσεων που εκτελούνται ανεξάρτητα από τους Johnson &; Mehl, Avrami και Kolmogorov. Μερικές φορές αναφέρεται επίσημα στη βιβλιογραφία ως εξίσωση JMAK.

Η εξίσωση Avrami έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την πρόοδο του θερμοδυναμικού μετασχηματισμού φάσης υλικών τόσο στις φυσικές επιστήμες (για παράδειγμα κατακρήμνιση ,κράματα μετάλλων, κρυστάλλωση σε άμορφα πολυμερή και μεταλλικά γυαλιά), όσο και στις επιστήμες της ζωής (για παράδειγμα κρυστάλλωση λιπών, πρωτεΐνες, και οστικά ορυκτά).

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

$$\log\left\{-\left[\ln\left(1-X(t)\right)\right]\right] = \log(k) + n\log(t)$$
(15)

Οι σταθερές k και n στην εξίσωση Avrami είναι συγκεκριμένες για το σύστημα. Η μέθοδος Avrami ⁶⁵ χρησιμοποιεί διαφορετικούς συμβολισμούς για αυτές τις παραμέτρους. Ο συντελεστής Avrami k είναι συνάρτηση τόσο του ρυθμού πυρήνωσης όσο και του ρυθμού ανάπτυξης και σχετίζεται με τη γεωμετρία των αναπτυσσόμενων πυρήνων. Ο εκθέτης Avrami n εξαρτάται από τη διάσταση της ανάπτυξης, d, και από το αν η πυρήνωση είναι στιγμιαία ή σποραδική. Μπορούμε να γράψουμε n = nN + nG, όπου nN και nG ενσωματώνουν τα συστατικά πυρήνωσης και ανάπτυξης αντίστοιχα.

Εάν η πυρήνωση είναι στιγμιαία - όπως σε ετερογενή πυρήνωση με σταθερό αριθμό θέσεων πυρήνωσης - τότε nN = 0, ενώ για συνεχή ή σποραδική πυρήνωση nN = 1. Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ποσοστά πυρήνωσης που αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου. Κατά συνέπεια, η αξία του όρου μπορεί να έχει τιμή που δεν είναι ούτε 0 ούτε 1.

Οι μετασχηματισμοί φάσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τους μηχανισμούς που εμπλέκονται στην ανάπτυξη: (i) μετανάστευση διεπαφής, που σχετίζεται με άτομα ή μόρια που αναδιατάσσονται τοπικά από τη δομή της μητρικής φάσης σε εκείνη της φάσης του προϊόντος.

ii) διάχυση σε σύστημα πολλαπλών συστατικών, προκαλώντας αλλαγές στη χημική σύνθεση.
 Ένας μετασχηματισμός μπορεί να περιλαμβάνει έναν ή και τους δύο αυτούς μηχανισμούς. Στην τελευταία περίπτωση, ο βραδύτερος μηχανισμός ελέγχει το συνολικό ρυθμό του μετασχηματισμού.

Ανάπτυξη ελεγχόμενη από τη διεπαφή: Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε κοντινή απόσταση από τη διεπαφή. Υπάρχει αμελητέα μεταβολή στον όγκο και καμία αλλαγή στη σύνθεση καθώς κινείται η διεπαφή (εικόνα 23, επάνω). Αυτός ο τύπος ανάπτυξης είναι γραμμικός με το χρόνο. Παραδείγματα περιλαμβάνουν πολυμορφικές αλλαγές φάσης, στερεοποίηση και δομικές αλλαγές στερεάς κατάστασης σε υλικά ενός συστατικού και ανακρυστάλλωση.



Εικόνα 23. Σχηματικές αναπαραστάσεις ανάπτυξης ελεγχόμενης διεπαφής (πάνω) και ελεγχόμενης διάχυσης ανάπτυξης (κάτω)⁶⁶.

Η ελεγχόμενη από τη διεπαφή ανάπτυξη εξαρτάται μόνο από την προσκόλληση των ατόμων ή των μορίων από τη γονική φάση στη νέα φάση στη διεπαφή. Δεδομένου ότι η ανάπτυξη ενός κόκκου σε κάθε διάσταση είναι γραμμική στο χρόνο (r \propto t), η χρονική εξάρτηση του όγκου για έναν τρισδιάστατο κόκκο είναι v(t) \propto t³. Για σποραδική πυρήνωση (nN = 1), η τιμή του εκθέτη Avrami είναι n = 1 + 3 = 4 για σφαιρική ή τρισδιάστατη ανάπτυξη, n = 1 + 2 = 3 για πλακοειδή ή δισδιάστατη ανάπτυξη και n = 1 + 1 = 2 για βελονοειδή ή μονοδιάστατη ανάπτυξη. Για στιγμιαία

πυρήνωση, η χρονική εξάρτηση της πυρήνωσης είναι μηδέν (nN = 0). Επομένως, ο εκθέτης Avrami θα είναι n = 3, 2 και 1 για σφαιρική, πλακοειδή και βελονοειδή ανάπτυξη αντίστοιχα. Όταν οι κόκκοι προσκρούουν ο ένας στον άλλο, η ανάπτυξη σταματά προς αυτή την κατεύθυνση. Αυτός ο τερματισμός της ανάπτυξης αναφέρεται ως «σκληρή πρόσκρουση».

Ο σταθερός ρυθμός ανάπτυξης είναι μια έγκυρη υπόθεση για τη μετανάστευση διεπαφής σε μια μήτρα σταθερής σύνθεσης. Ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ανεξάρτητος από τη θέση της διεπαφής και, ως εκ τούτου, ανεξάρτητος από το χρόνο ⁶⁷.

Ανάπτυξη ελεγχόμενη από διάχυση: Όταν η μήτρα γύρω από το αναπτυσσόμενο ίζημα εξαντληθεί από διαλυμένα άτομα (εικόνα 23, κάτω), η συνεχής ανάπτυξη θα εξαρτηθεί από τη διάχυση των διαλελυμένων ατόμων μέσω της μήτρας σε όλο και μεγαλύτερες αποστάσεις από τη διεπαφή. Σε αυτόν τον μηχανισμό, σε αντίθεση με τις αρχικές υποθέσεις της Ανταmi, η ανάπτυξη σε κάθε διάσταση είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Παραδείγματα ελεγχόμενης διάχυσης ανάπτυξης περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ιζήματος στα κράματα Al-Cu που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών και την καταβύθιση διαμεταλλικών ενώσεων σε κράματα μαγνησίου.

Δεδομένου ότι κάθε αναπτυσσόμενη διάσταση ενός κόκκου ακολουθεί τη σχέση r \propto t1/2, η χρονική εξάρτηση του όγκου για έναν τρισδιάστατο κόκκο είναι τώρα v(t) \propto t3/2. Για σποραδική πυρήνωση (nN = 1), η τιμή του εκθέτη Avrami είναι n = 1 + 3/2 = 2,5 για τρισδιάστατη ανάπτυξη, n = 1 + 2/2 = 2 για δισδιάστατη ανάπτυξη και n = 1 + 1/2 = 1,5 για μονοδιάστατη ανάπτυξη. Για στιγμιαία πυρήνωση (nN = 0), ο εκθέτης Avrami είναι n = 1,5, 1 και 0,5 για σφαιρική, πλακοειδή και βελονοειδή ανάπτυξη αντίστοιχα.

Για την ελεγχόμενη από διάχυση ανάπτυξη, τα πεδία διάχυσης των αναπτυσσόμενων κόκκων αρχίζουν να επικαλύπτονται πριν οι κόκκοι αγγίζουν φυσικά και οι κόκκοι θα πρέπει να ανταγωνιστούν για τη διαθέσιμη διαλυμένη ουσία στη μήτρα. Αυτός ο ανταγωνισμός έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του ρυθμού ανάπτυξης μέχρι να σταματήσει η ανάπτυξη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «ήπια πρόσκρουση».

Δεδομένου ότι η πρωτογενής διεργασία κρυστάλλωσης αναλύεται συνήθως χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση Avrami, θα έπρεπε για να καταστεί δυνατή η ανάλυση, το δευτερεύον στάδιο της διαδικασίας να αποσυνδέθεί από το πρωτογενές στάδιο για να δώσει ένα πρωτογενές περιορισμένο σύνολο δεδομένων. Το πρωτεύον στάδιο μπορεί να αποσυνδεθεί χρησιμοποιώντας τη διασταύρωση των εφαπτομένων στην πρωτογενή και δευτερογενή περιοχή κρυστάλλωσης. Το Σχήμα 12 δείχνει την κρυστάλλωση για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας (5-95%) λαμβάνοντας όλο το εύρος της κρυστάλλωσης.



Σχήμα 12. Διαγράμματα Avrami του log{-ln[1-X(t)]} συναρτήσει του log[t] για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF [X(t): 5-95 %].

Παρατηρούμε μια αρκετά καλή γραμμική σχέση για την ισόθερμη κρυστάλλωση των δειγμάτων PDeF από το τήγμα. Όλες οι γραμμές είναι σχεδόν ευθείες για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και παράλληλες μεταξύ τους, μετατοπιζόμενες σε υψηλότερο χρόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την κλίση και την τομή των διαγραμμάτων Avrami, υπολογίστηκαν οι τιμές των n και k, αντίστοιχα, και ακολούθως του K και οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 2.
Θερμοκρ-	Εκθέτης	logK	R-Square	k(min ⁻ⁿ)	K(min ⁻¹)	Θεωρητικός	Πειραματικός
ασία	Avrami					χρόνος ημίσειας	χρόνος ημίσειας
Κρυστά-						κρυστάλλωσης.	κρυστάλλωσης.
λλωσης							
(Tc)°C	n					t _{TH} 1/2 (min)	$t_{EXP}1/2$ (min)
73	4.51	-0.24	0.988	0.57544	0.88468	1.04213	1.02
75	4.6	-0.52	0.991	0.302	0.77083	1.19795	1.375
76.5	4.36	-0.74	0.991	0.18197	0.67651	1.35899	1.235
77.5	4.89	-1.15	0.993	0.07079	0.58187	1.59449	1.565
79	4.47	-1.43	0.994	0.03715	0.47873	1.92443	1.895
79.5	4.24	-1.52	0.994	0.0302	0.43804	2.09387	2.26
80	4.92	-2.03	0.993	0.00933	0.38672	2.40021	2.025
81	4.7	-2.13	0.994	0.00741	0.35222	2.62618	2.18
82.5	4.07	-2.16	0.996	0.00692	0.29464	3.10173	3.058
83.5	3.61	-2.24	0.999	0.00575	0.23961	3.77056	3.43
84.5	3.85	-2.56	0.997	0.00275	0.2163	4.20331	3.892
85.5	3.4	-2.64	0.999	0.00229	0.16731	5.36605	5.361
87	3.36	-2.94	0.999	0.00115	0.13335	6.72398	6.03
88.5	3.31	-3.11	0.999	7.76 x 10 ⁻⁴	0.11493	7.78911	7.729
89.5	3.07	-3.15	0.999	7.07 x 10 ⁻⁴	0.09418	9.42346	9.443
90.5	3.17	-3.62	0.999	2.39 x 10 ⁻⁴	0.07212	12.35216	12.47
92	2.98	-3.69	0.999	2.04 x 10 ⁻⁴	0.05778	15.30526	15.189
93.5	3.01	-4.14	0.999	7.24 x 10 ⁻⁵	0.04213	21.01519	21.088
94.5	3.03	-4.5	0.999	3.16 x 10 ⁻⁵	0.03272	27.07794	27.265
95.5	2.84	-4.58	0.998	2.63 x 10 ⁻⁵	0.0244	36.02705	36.166
97	3.08	-5.27	0.997	5. 37 x 10 ⁻⁶	0.01945	45.6414	46.313

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

97.5	2.94	-5.45	0.998	3.54 x 10 ⁻⁶	0.014	63.03772	63.43
99	2.5	-5.16	0.999	6.91 x 10 ⁻⁶	0.00863	100.07606	99.508

Η συσχέτιση είναι της τάξης ($R^2 > 0.99$) υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του Avrami για την περιγραφή της κινητικής της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF.

Οι παράμετροι Avrami G και K είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (Σχήμα 13) ένδειξη ότι η διεργασία χρειάζεται περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 13. Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami $K(min^{-1})$ και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης.

Ο εκθέτης Avrami n που προέκυψε για την περίπτωση του PDeF ήταν στο εύρος 2.5-4.89. Γενικά, όταν οι τιμές του n είναι κοντά στο 2, αυτό αποτελεί ένδειξη δισδιάστατης ανάπτυξης των κρυστάλλων, ενώ όταν το n είναι κοντά στο 3 ή υψηλότερο, το γεγονός αυτό σχετίζεται με ετερογενή πυρήνωση που ακολουθείται από τρισδιάστατη ανάπτυξη. Έτσι, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πιθανή δισδιάστατη ανάπτυξη τύπου δίσκου σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά κυρίως φαίνεται ότι η τρισδιάστατη ανάπτυξη τύπου σφαίρας επικρατεί.

Epipléon, to $t_{1/2}\,\mu\pi$ ορεί να προκύψει σύμφωνα με την εξίσωση :

$$t_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n}$$
(16)

Όπως παρατίθεται στον Πίνακα 3, οι τιμές του t_{1/2} που προκύπτουν από την εξίσωση συμφωνούν με εκείνες που προκύπτουν πειραματικά από το Σχήμα 9, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάλυση Avrami λειτουργεί πολύ καλά στην περιγραφή της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PDeF.



Σχήμα 14. Η μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης και του k ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF.

Το σχήμα απεικονίζει τη μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης (t1/2) και της σταθεράς ρυθμού (k) ως συνάρτηση του Tc. Το Tc χρησιμοποιήθηκε ως συνάρτηση του γραφήματος t1/2 και k για να παρέχει μια σύγκριση των δεδομένων στην ίδια θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη (Wunderlich, 1976). Η γραφική παράσταση δείχνει μια εκθετική αύξηση του t1/2 σε αντίθεση με μια παρόμοιας φύσεως μείωση του k με την αύξηση του Tc όπως αναφέρεται σε άλλη βιβλιογραφία ημικρυσταλλικών πολυμερών ⁶⁸.

9.1.3 Κινητική ανάλυση ΤΟΒΙΝ για ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

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

$$X(t) = \frac{\left(K_t t\right)^{n_t}}{1 + \left(K_t t\right)^{n_t}}$$
(17)

όπου K_t είναι η σταθερά ρυθμού Tobin και n_t ο εκθέτης Tobin ⁶⁹. Ο εκθέτης Tobin δεν χρειάζεται να είναι ακέραιος και διέπεται κυρίως από διαφορετικούς τύπους μηχανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης. Σύμφωνα με τις αρχικές δημοσιεύσεις, η σταθερά ρυθμού Tobin γράφεται με τη μορφή της σύνθετης σταθεράς ρυθμού Tobin kt (δηλαδή k_t= K_t^{nt}), η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του εκθέτη Tobin nt, όπως και στην περίπτωση με την k στην εξίσωση Avrami. Συνεπώς προτιμάται η χρήση της σταθεράς K_t, που είναι ανεξάρτητη του εκθέτη n_t και οι μονάδες της είναι (χρόνος)⁻¹.

$$X(t) = \frac{k_t t^{n_t}}{1 + k_t t^{n_t}}$$
(18)

Η εξίσωση (17) μπορεί να γραφτεί με την λογαριθμική της μορφή:

$$\log\left[\frac{X(t)}{1-X(t)}\right] = \log k_t + n_t \log t$$
(19)

Οι παράμετροι κρυστάλλωσης Tobin nt και kt μπορούν να ληφθούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της γραφικής παράστασης του log[X(t)/(1 - X(t))] έναντι του log t.

Η γραφική παράσταση με την ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας (5-70%).



Σχήμα 15. Διαγράμματα Tobin του log{[X(t)/[1-X(t)]} συναρτήσει του log[t] για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF [X(t): 5-70 %].

Ομοίως με το κινητικό μοντέλο Avrami αναπτύσεται ξανά μια γραμμική σχέση για την ισόθερμη κρυστάλλωση των δειγμάτων PDeF από το τήγμα. Οι γραμμές εμφανίζουν να είναι λιγότερο ευθείες αλλά παράλληλες μεταξύ τους, μετατοπιζόμενες σε υψηλότερο χρόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπερβαίνει περίπου το 50% υπάρχει θετική απόκλιση από τη γραμμικότητα με συνέπεια η κινητική ανάλυση Tobin να μην μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF.

Από την κλίση και την τομή των διαγραμμάτων Tobin, υπολογίστηκαν οι τιμές των nt και Kt, αντίστοιχα, και ακολούθως του K και οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον πίνακα 4.

Θερμοκρασία	Εκθέτης Tobin	$K_t(min^{-1})$	R-Square
Κρυστάλλωσης			
(Tc)°C	nt		
73	6.53	0.99467	0.99
75	6.14	0.98438	0.99
76.5	6.14	0.85427	0.99
77.5	5.79	0.75248	0.99
79	5.8	0.53016	0.99
79.5	5.51	0.48806	0.99
80	6.41	0.42523	0.99
81	6.09	0.38868	0.99
82.5	5.21	0.32868	0.99
83.5	4.44	0.26819	0.99
84.5	4.88	0.24243	0.99
85.5	4.14	0.18723	0.99
87	4.14	0.15149	0.99
88.5	3.98	0.12927	0.99
89.5	3.63	0.10566	0.99
90.5	3.75	0.08097	0.99
92	3.45	0.0649	0.99
93.5	3.53	0.04737	0.99
94.5	3.51	0.03649	0.99
95.5	3.24	0.02747	0.988
97	3.49	0.02139	0.988

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της ανάλυσης Tobin για τη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

97.5	3.37	0.01566	0.99
99	2.93	0.01004	0.99

Σύμφωνα με τον πίνακα, ο εκθέτης Tobin nt, που υπολογίστηκε για X(t): 5-70 %, βρέθηκε να κυμαίνεται από 6.53 έως 2.93. Συγκριτικά με τον εκθέτη Avrami n, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ο εκθέτης Tobin έχει σταθερά μεγαλύτερη τιμή. Η σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης Tobin Kt μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, παρόμοια με τη σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης Avrami K.



Σχήμα 16. Εξέλιζη της σταθεράς Avrami, k, και της σταθεράς Tobin Kt, συναρτήσει της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF από το τήγμα.

9.1.4 Μικροσκοπία πολωμένου φωτός για τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης

Για την ολοκλήρωση της μελέτης της ισόθερμης κρυστάλλωσης χρησιμοποιήθηκε μικροσκοπία πολωμένου φωτός. Η οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLOM) χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση του σφαιρικού σχηματισμού υπό ισοθερμική κρυστάλλωση. Η συγκεκριμένη μελέτη έδειξε ότι ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μεγάλη πυκνότητα πυρήνωσης για το PDeF Σχημα 17. Στην πραγματικότητα, δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές στην εμφάνιση των σφαιρουλιτών σε διαφορετική θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Πολύ μεγάλη πυκνότητα πυρήνωσης και μικρά μεγέθη σφαιρουλίτη παρατηρήθηκαν επίσης για σχεδόν όλους τους φουρανοϊκούς πολυεστέρες που μελετήθηκαν μέχρι στιγμής, οι οποίοι στην πραγματικότητα είχαν ζυγό αριθμό μονάδων μεθυλενίου στις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους.



Σχήμα 17. PLOM φωτογραφίες δειγμάτων PDeF που καταγράφηκαν στο (α) 75 °C, (β) 85 °C, (γ) 95 °C, (δ) 100 °C, μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση.

9.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα μελετήθηκε πραγματοποιώντας μια σειρά πειραμάτων με ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 0,03 έως 20°C/min, μέσω DSC. Στο **Σχήμα 18** φαίνονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης, ενώ στο **Σχήμα 20** η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, *Cp*, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης, *Tpeak*, από τον ρυθμό ψύξης φαίνεται στο **Σχήμα 19** 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.



Σχήμα 18. Εζώθερμες κορυφές DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια σαρώσεων ψύζης από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς ψύζης από 20 °C/min έως 0,03 °C/min.

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



Σχήμα 19. Μεταβολή της θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης Tpeak συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

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



Σχήμα 20. Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, *Cp*, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.με διαφορετικούς ρυθμούς

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

Ρυθμός Ψύξης	ΔΗκρυστάλλωσης	Ρυθμός Ψύξης	ΔΗκρυστάλλωσης
(°C/min)	(J/g)	(°C/min)	(J/g)
0.03	47.81965	1.41	44.34487
0.04	47.02392	1.57	43.90581
0.05	46.50174	1.75	42.21792
0.06	44.23906	1.88	43.88079
0.07	44.02036	2	43.20328
0.09	43.73015	2.19	42.2929
0.12	45.43779	2.5	42.64914
0.16	43.10227	2.82	42.21374
0.18	42.99419	3.13	41.75855
0.24	43.84496	3.5	41.42211
0.28	41.48093	3.75	41.30336
0.32	41.38632	4.38	40.41278
0.36	43.95477	5	39.33844
0.42	43.36386	5.63	39.83254
0.47	44.68631	6.25	38.68651
0.55	43.02881	7.5	37.77613
0.63	42.89458	8.75	37.5586
0.71	42.70677	9.38	36.97047
0.79	42.37556	10	36.60713
0.88	44.17424	11.25	35.44326
0.94	42.30553	12.5	33.00686
1	42.75483	15	31.54712
1.1	44.26022	17.5	27.42733
1.25	43.24041	20	25.75799

Πίνακας 5. Τιμές ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔHc (J/g) που εκλύεται κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης σε κάθε ρυθμό ψύξης.

Εύλογα παρατηρείται η ελάττωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔΗc καθώς ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται, δηλαδή όσο μειώνεται το διαθέσιμο χρονικό περιθώριο του υλικού να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη. Από τα θερμογράμματα DSC μη ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα μπορεί να προκύψει ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας από την εκλυόμενη θερμότητα κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης.

Στο Σχήμα 21 φαίνονται οι ενδεικτικές ενδόθερμες κορυφές τήξης δειγμάτων PDeF κατά την επακόλουθη θέρμανση με 20°C/min, μετά από ψύξη από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς. Είναι προφανές ότι η κορυφή τήξης μετατοπίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες και είχε μικρότερο εύρος θερμοκρασίας για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν κατά την αργή ψύξη, καθώς σε αυτή την περίπτωση δημιουργήθηκε μια πιο σταθερή και ομοιογενής μορφολογία σε σύγκριση με μορφολογίες που δημιουργούνται κατά τη γρήγορη ψύξη από το τήγμα, όπου το δείγμα έχει λιγότερο διαθέσιμο χρόνο για να κρυσταλλωθεί.



Σχήμα 21. Θερμογράμματα DSC μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς από 20 °C/min έως 0.03 °C/min από το τήγμα.

Για τις επακόλουθες θερμάνσεις μετά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση παρατηρούνται τριπλές ενδόθερμες τήξης και χαρακτηρίζονται ως κορυφές Ι, ΙΙ και ΙΙΙ για τις ενδόθερμες τήξης χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας αντίστοιχα. Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης η κορυφή Ι μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και δεν είναι τόσο έντονη. Με περαιτέρω αύξηση, του ρυθμού ψύξης κάνει την εμφάνισή της η κορυφή ΙΙ, αρχικά ως ώμος στην κορυφή ΙΙΙ, ενώ στη συνέχεια διαχωρίζεται και γίνεται πιο εμφανής. Η θέση της κορυφής ΙΙ μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, ενώ η κορυφή ΙΙΙ φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις αλλαγές στο ρυθμό ψύξης. Η κορυφή Ι αφορά την τήξη των πρωτογενών κρυσταλλιτών, που είναι ασταθείς και λιώνουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και οι κορυφές ΙΙ,ΙΙΙ αφορούν την τήξη του ανακρυσταλλωμένου υλικού κατά την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Με αργό ρυθμό, η κρυστάλλωση προχωράει πιο αργά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πο τέλειοι και σταθεροί κρύσταλλοι, εν αντιθέσει με το γρήγορο ρυθμό ψύξης, όπου λαμβάνονται περισσότεροι ατελείς κρύσταλλοι. Από τα θερμογράμματα DSC προσδιορίστηκε η ενθαλπία τήξης των δειγμάτων, ΔΗm. Η αργή ψύξη συσχετίστηκε με μεγαλύτερη ενθαλπία τήξης, που καταδεικνύει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας.

Οι τιμές κρυσταλλικότητας υπολογίστηκαν από τα μοτίβα WAXD και τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, Ac, και το άμορφο υπόβαθρο, Aam, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$Xc = 1/(1 + \frac{Aam}{Ac})$$

Συνδυάζοντας δεδομένα WAXD και DSC, η ενθαλπία τήξης ισορροπίας για το καθαρό κρυσταλλικό PDeF που υπολόγισαν οι Tsanaktsis et al. 2015⁴⁷, ισούται με ΔHm 0= 182.2 J/g. Ο απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας Xc των δειγμάτων PDeF μετά από ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς υπολογίστηκε κάνοντας χρήση της τιμής ΔHm 0 = 182.2 J/g και της εξίσωσης:

$$Xc = \Delta Hm / \Delta H_m^0$$



Σχήμα 22. Μεταβολή της ενθαλπίας τήζης, ΔΗm και του βαθμού κρυσταλλικότητας, Χc, με αύζηση του ρυθμού ψύζης.

Ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, X(T), μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT}$$
(20)

όπου T_0 υποδηλώνεται η αρχική θερμοκρασία κρυστάλλωσης, Τς και $T\infty$ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης τη χρονική στιγμή t και μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, dHc είναι η ενθαλπία κρυστάλλωσης που εκλύεται κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου εύρους θερμοκρασιών dT.



Σχήμα 23. Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύζη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

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

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



Σχήμα 24. Μεταβολή της Θερμοκρασίας στο σημείο όπου η μη ισόθερμη κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ (X(T)=50% - T_{1/2}) συναρτήσει του ρυθμού ψύζης από το τήγμα για το PDeF.

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

$$t = \frac{T_0 - T}{a}$$
(21)

Όπου α είναι ο σταθερός ρυθμός ψύξης, Τ₀ είναι η θερμοκρασία κατά την έναρξη της κρυστάλλωσης και Τ είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε χρόνο t.

Έτσι, τα πειραματικά δεδομένα για τον βαθμό κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που προέκυψαν από τις σαρώσεις ψύξης DSC μπορούν να μετατραπούν σε δεδομένα ως συνάρτηση του χρόνου, όπως φαίνεται ακολούθως στο Σχήμα 25 για το PDeF.



Σχήμα 25. Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύζη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

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

Πίνακας 6. Τιμές ημιπεριόδου κρυστάλλωσης t_{1/2} κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης σε κάθε ρυθμό ψύζης.

Ρυθμός Ψύξης t _{1/2} Ρυθμός Ψύξης t _{1/2}

(°C/min)	(min)	(°C/min)	
			(min)
20	0.58049	1.25	4.71514
17.5	0.69398	1.1	5.01336
15	0.74556	1	5.31367
12.5	0.80974	0.94	6.33229
11.25	0.88206	0.88	6.81637
10	0.96907	0.79	6.98797
9.38	1.02951	0.71	7.7812
8.75	1.06734	0.63	9.61701
7.5	1.21641	0.55	11.38081
6.25	1.33343	0.47	12.75291
5.63	1.40299	0.42	13.52085
5	1.50471	0.36	15.80701
4.38	1.58645	0.32	18.32813
3.75	1.71744	0.28	20.62426
3.5	1.79003	0.24	22.66067
3.13	1.99629	0.18	26.81864
2.82	1.82102	0.16	28.50388
2.5	1.99414	0.12	33.973
2.19	2.23241	0.09	36.34483
2	2.98825	0.07	45.48374
1.88	3.45226	0.06	48.27766
1.75	3.64196	0.05	55.61078
1.57	3.92667	0.04	72.24682
1.41	4.28169	0.03	103.16442



Σχήμα 26. Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήμγα.

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

Επίσης, η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης t_{1/2}, όπως και για τις ισόθερμες συνθήκες, μπορεί να προσδιοριστεί από τη διορθωμένη σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης Zc ως εξής:

$$t_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\ln 2}{Zc}\right)^{1/n}$$
(22)



Σχήμα 27. Η μεταβολη του ρυθμού ψύζης και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (1/t_{1/2}) με αυζανόμενη θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

Στο Σχήμα 27 φαίνονται τα διαγράμματα των ρυθμών ψύζης και 1/t1/2 με την θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση όπου βλέπουμε πως με την αύξηση του ρυθμού ψύξης παρατηρείται εκθετική μείωση θερμοκρασίας, ενώ το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης (1/t1/2), που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, εμφανίζει εκθετική αύξηση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, δηλαδή ο ρυθμός κρυστάλλωσης ήταν πολύ ταχύτερος σε χαμηλότερους ρυθμούς ψύξης.

9.2.1 Κινητικό μοντέλο AVRAMI για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

Μια άλλη προσέγγιση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι η χρήση της ανάλυσης Avrami για δεδομένα που λαμβάνονται σε μη ισόθερμες μετρήσεις. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η εξίσωση μπορεί να τροποποιηθεί με τη χρήση του μετασχηματισμού (23) προκειμένου να περιγραφεί η κινητική της κρυστάλλωσης υπό μη ισόθερμες συνθήκες:

$$\begin{array}{c} \boldsymbol{X}(t) = 1 - exp\left(-\boldsymbol{Z}_t t^n\right) \\ (23) \end{array}$$

Όπου X(t) είναι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας τη χρονική στιγμή t, Zt είναι η σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης που περιλαμβάνει τόσο τις παραμέτρους πυρήνωσης όσο και τις παραμέτρους του ρυθμού ανάπτυξης και n είναι ο εκθέτης Avrami που σχετίζεται με το μηχανισμό κρυστάλλωσης. Και πάλι τα Zt και n μπορούν να υπολογιστούν με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε μια εξίσωση παρόμοια με την εξίσωση (15):

$$\log\left[-\left[\ln\left(1-X(t)\right)\right]\right] = \log(Zt) + n\log(t)$$
(24)

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

Η Ζτ είναι ανεπαρκής για την περιγραφή της κρυστάλλωσης, καθώς η ταχύτητα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο ρυθμό ψύξης. Λαμβάνοντας

υπόψη τις μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης, Ο Jeziorny⁷⁰ πρότεινε την τροποποιημένη παράμετρο ρυθμού κρυστάλλωσης Zc, που υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\log \left(\boldsymbol{Z}_{c} \right) = \frac{\log \left(\boldsymbol{Z}_{t} \right)}{|\boldsymbol{a}|}$$
(25)

Όπου α είναι ο γραμμικός ρυθμός ψύξης.

Στο σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ανάλυσης Avrami υπό μη ισόθερμες συνθήκες για τον πολυεστέρα PDeF.



Σχήμα 28. Διαγράμματα Avrami του log {-[ln(1-X(t)]} συναρτήσει του log t για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami υπό μη ισόθερμες συνθήκες για τον PDeF κατέδειξαν ότι οι καμπύλες είναι σχεδόν παράλληλες μεταξύ τους και κάθε καμπύλη παρουσιάζει ένα αρχικό γραμμικό τμήμα. Συνήθως, το γραμμικό τμήμα θεωρείται ότι οφείλεται στην πρωτογενή κρυστάλλωση και η απόκλιση στη δευτερογενή κρυστάλλωση. Οι κινητικές παράμετροι n και Zt και κατ'επέκταση Zc υπολογίστηκαν για το βαθμό κρυσταλλικότητας στο εύρος X(t): 5-95% και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα :

Ρυθμός	Θερμοκρασί	Εκθέτης	logK	R-	Zt (min-	Zc	Θεωρητικός	Πειραματικ
Ψύξης	α κορυφής	Avrami		Square	n)	(min-1)	χρόνος	ός χρόνος
	κρυστάλλωσ						ημίσειας	ημίσειας
	ης						κρυστάλλω	κρυστάλλω
							σης	σης
°C / min	°C	n					$t_{\rm TH} 1/2 \ ({\rm min})$	$t_{EXP}1/2$ (min)
20	65.65719	4.67	0.9439	0.99	8.7882	1.59265	0.58049	0.57634
17.5	66.45139	5.07	0.6452	0.99	4.41774	1.34047	0.69398	0.68832
15	67.55559	4.4	0.4019	0.99	2.5229	1.23407	0.74556	0.75309
12.5	69.01439	4.52	0.2551	0.99	1.79929	1.13878	0.80974	0.80727
11.25	69.76429	4.37	0.079	0.99	1.1995	1.0425	0.88206	0.87982
10	70.63449	4.41	-0.099	0.99	0.79616	0.94962	0.96907	0.96455
9.38	71.20779	4.46	-0.2155	0.99	0.60884	0.89471	1.02951	1.02597
8.75	71.80289	4.35	-0.2823	0.99	0.52204	0.8612	1.06734	1.06595
7.5	72.50889	4.63	-0.5531	0.99	0.27983	0.75952	1.21641	1.21293
6.25	73.87289	4.31	-0.6978	0.99	0.20054	0.68881	1.33343	1.33189
5.63	74.58929	4.1	-0.7621	0.99	0.17294	0.65181	1.40299	1.40414
5	75.36989	4.31	-0.924	0.99	0.11912	0.6104	1.50471	1.4982
4.38	76.21358	4.28	-1.017	0.99	0.09616	0.57861	1.58645	1.59073
3.75	77.05909	3.98	-1.094	0.99	0.08054	0.53104	1.71744	1.71509
3.5	77.57999	3.75	-1.1074	0.99	0.07809	0.50663	1.79003	1.79097
3.13	78.19259	3.69	-1.267	0.99	0.05408	0.45357	1.99629	1.99
2.82	78.85239	3.25	-1.0052	0.99	0.09881	0.49058	1.82102	1.84539

Πίνακας 7. Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα του PDeF.

2.5	79.48899	3.16	-1.1064	0.99	0.07827	0.44655	1.99414	2.0022
2.19	80.05059	3.16	-1.2613	0.99	0.05479	0.39889	2.23241	2.25731
2	80.39769	3.66	-1.8992	0.99	0.01261	0.30276	2.98825	3.0006
1.88	80.83809	3.73	-2.1663	0.99	0.00682	0.26256	3.45226	3.48096
1.75	81.36249	3.69	-2.2305	0.99	0.00588	0.24862	3.64196	3.67703
1.57	82.04079	3.51	-2.2442	0.99	0.0057	0.22942	3.92667	3.96319
1.41	82.57649	3.36	-2.2814	0.99	0.00523	0.20942	4.28169	4.34213
1.25	83.22539	3.47	-2.4962	0.99	0.00319	0.19082	4.71514	4.762
1.1	83.94519	3.29	-2.4626	0.99	0.00345	0.17844	5.01336	5.05291
1	84.35379	3.36	-2.5965	0.99	0.00253	0.16875	5.31367	5.37059
0.94	84.80469	3.86	-3.2532	0.99	5.58 x 10 ⁻⁴	0.14362	6.33229	6.37011
0.88	85.31589	3.75	-3.285	0.99	5.18 x 10 ⁻⁴	0.13305	6.81637	7.01307
0.79	85.15369	3.66	-3.2495	0.99	5.62 x 10 ⁻⁴	0.12947	6.98797	7.02228
0.71	85.89809	3.56	-3.3313	0.99	4.66 x 10 ⁻⁴	0.11594	7.7812	7.88888
0.63	86.58999	3.89	-3.9832	0.99	1.03 x 10 ⁻⁴	0.09463	9.61701	9.71191
0.55	87.23069	4.07	-4.4578	0.99	3.48 x 10 ⁻⁵	0.0803	11.38081	11.406
0.47	88.05149	3.98	-4.5595	0.99	2.75 x 10 ⁻⁵	0.07151	12.75291	12.71851
0.42	88.71999	3.81	-4.4683	0.99	3.40 x 10 ⁻⁵	0.06718	13.52085	13.52406
0.36	89.32209	3.89	-4.8227	0.99	1.50 x 10 ⁻⁵	0.05757	15.80701	15.76889
0.32	89.77349	4.53	-5.8811	0.99	1.31 x 10 ⁻⁶	0.05032	18.32813	18.22439
0.28	90.62139	4.48	-6.04759	0.99	8.96 x 10 ⁻⁷	0.04468	20.62426	20.62501
0.24	91.34399	4.31	-6.0004	0.99	9.99 x 10 ⁻⁷	0.04053	22.66067	22.66833
0.18	92.49189	3.95	-5.8015	0.99	1.57 x 10 ⁻⁶	0.03398	26.81864	26.9039
0.16	93.13649	3.9	-5.8333	0.99	1.46 x 10 ⁻⁶	0.03194	28.50388	28.69566
0.12	94.05079	3.55	-5.5947	0.99	2.54 x 10 ⁻⁶	0.02655	33.973	33.77833
0.09	95.09249	3.22	-5.1838	0.99	6.54 x 10 ⁻⁶	0.02455	36.34483	36.73891
0.07	95.99089	3.3	-5.6301	0.99	2.34 x 10 ⁻⁶	0.01967	45.48374	44.21004
0.06	96.71869	3.21	-5.564	0.99	2.72 x 10 ⁻⁶	0.01848	48.27766	48.02842
0.05	97.56569	2.99	-5.3772	0.99	4.19 x 10 ⁻⁶	0.01591	55.61078	54.64004
0.04	98.33339	3.28	-6.2561	0.99	5.54 x 10 ⁻⁷	0.01238	72.24682	71.89748
0.03	99.17319	3.52	-7.2468	0.99	5.66 x 10 ⁻⁸	0.00873	103.16442	100.46013

Η συσχέτιση είναι της τάξης ($R^2 > 0,99$) υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του Avrami για την περιγραφή της κινητικής της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF.

Οι παράμετροι Avrami k και K είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (Σχήμα 29) ένδειξη ότι η διεργασία χρειάζεται περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 29. Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami $K(min^{-1})$ και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία μη ισόθερμης κρυστάλλωσης.

Ο εκθέτης Avrami n που προέκυψε για την περίπτωση του PDeF ήταν στο εύρος 2.99-4.67. Γενικά, οι τιμές του n είναι κοντά στο 3 ή υψηλότερες, γεγονός που σχετίζεται με ετερογενή πυρήνωση η οποία ακολουθείται από τρισδιάστατη ανάπτυξη. Έτσι, τα αποτελέσματα για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση υποδεικνύουν και εδώ πιθανή τρισδιάστατη ανάπτυξη τύπου σφαίρας.



Σχήμα 30. Η μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης και του Z_t (min⁻ⁿ⁾ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF από το τήγμα.

Το Σχήμα 30 απεικονίζει τη μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης (t1/2) και της σταθεράς ρυθμού (Z_t) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης Tc. To Tc χρησιμοποιήθηκε ως συνάρτηση του γραφήματος t1/2 και Z_t για να παρέχει μια σύγκριση των δεδομένων στην ίδια θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη (Wunderlich, 1976). Η γραφική παράσταση δείχνει μια αύξηση του t1/2 σε αντίθεση με μια μείωση του log K με την αύξηση του Tc όπως αναφέρεται σε άλλη βιβλιογραφία ημικρυσταλλικών πολυμερών⁷¹.

9.2.2 Κινητικό μοντέλο OZAWA για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

Υπό μη ισοθερμές συνθήκες, η κινητική γίνεται σοβαρά περίπλοκη λόγω της ισχυρής εξάρτησης από τη θερμοκρασία της πυρήνωσης και των ρυθμών ανάπτυξης. Εξετάζοντας τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης από την άποψη της εξάρτησης από τους ρυθμούς σάρωσης β , η λεγόμενη γραφική παράσταση Ozawa επιτρέπει τον προσδιορισμό ενός εκθέτη ισοδύναμου με τον δείκτη Avrami n⁷². Στο διάγραμμα Ozawa, ο δείκτης αντιστοιχεί στην κλίση του διαγράμματος στο οποίο logβ είναι ο οριζόντιος άξονας και ο μέγιστος αριθμός σημείων δεδομένων περιορίζεται στον αριθμό των μετρούμενων ρυθμών ψύξης με ανιχνεύσιμη κρυσταλλικότητα. Λόγω του περιορισμένου αριθμού σημείων δεδομένων, η γραμμικότητα του γραφήματος γίνεται συχνά πρόβλημα. Ο γενικός τύπος της κρυσταλλικότητας f ελέγχεται από τις διαδικασίες πυρήνωσης και ανάπτυξης, δηλαδή της κινητικής που καθορίζεται από τους ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης, βασίζεται στο μοντέλο Ανταmi, το οποίο ισχύει για ισοτροπική κρυστάλλωση με τυχαία διασκορπισμένους πυρήνες και με ρυθμό ανάπτυξης εξαρτώμενο μόνο από τη θερμοκρασία.

Η έκφραση χρησιμοποιεί την κρυσταλλικότητα f_0 , η οποία καθορίζεται από σχεδόν επικαλυπτόμενες περιοχές υπό την έννοια ενός εκτεταμένου όγκου σύμφωνα με τις εξισώσεις:

 $f(t,T) = 1 - \exp(f_0)$ (26)

$$f_0 = \int_0^l I(T(it_a))gii$$

στην οποία I(T) δηλώνει τον ρυθμό πυρήνωσης ανά μονάδα όγκου, ο οποίος περιορίζεται από το θερμοδυναμικό φράγμα της θερμικής πυρήνωσης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία T. To g είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας που περιγράφει την ανάπτυξη των τομέων. Το G(T) αντιπροσωπεύει το ρυθμό ανάπτυξης των τομέων, ο οποίος εξαρτάται επίσης από το T. Αυτή η γενική έκφραση περιλαμβάνει επίσης την περίπτωση στιγμιαίας μη θερμικής πυρήνωσης με σταθερό αριθμό πυρήνων N_0 ανά μονάδα όγκου ρυθμίζοντας $I(T(t)) = N_0 \delta(t)$.

Έτσι η γραφική παράσταση Avrami : $\log = \log[-\ln(1 - f)]$ ως συνάρτηση του log t είναι κατάλληλη για ισόθερμη κρυστάλλωση υπό σταθερή θερμοκρασία Tiso με σταθερές ταχύτητες I(Tiso) και G(Tiso)· έτσι, η ολοκλήρωση στην εξίσωση οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση με σταθερά Z, f_0

$$f 0 = Zt n$$
(28)

που επιτρέπει τον προσδιορισμό του προαναφερθέντος δείκτη Avrami n.

Μια εναλλακτική γραφική παράσταση του log[- ln(1 - f)] ως συνάρτηση του log t για μη ισόθερμη κρυστάλλωση έχει συχνά υιοθετηθεί με βάση το μοντέλο Avrami με την παραδοχή ότι ισχύει επίσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση ως t = - $[T(t) - T(0)]/\beta$ στον όρο Ztⁿ.

Στην πραγματικότητα, η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης δεν μπορεί να αναδιαταχθεί με τη μορφή Zt^n λόγω της ισχυρής εξάρτησης από τη θερμοκρασία των I(T) και G(T) ⁷³. Η ακόλουθη επανερμηνεία της μεθόδου Ozawa παρέχει μια εναλλακτική γραφική παράσταση, όπου το log[$-\ln(1 - f)$] δεν παρουσιάζεται άμεσα ως συνάρτηση του log t αλλά μάλλον ως συνάρτηση μιας πειραματικά αποκτώμενης συνεχούς συνάρτησης του T(t).

Στο αρχικό διάγραμμα Ozawa, ο οριζόντιος άξονας είναι λογαριθμική β σε σταθερή θερμοκρασία και η κλίση του πρέπει να προσδιορίζεται από τα σημεία δεδομένων των μετρούμενων ρυθμών ψύξης. Ο αριθμός των σημείων δεδομένων είναι μικρότερος από αυτόν των εξεταζόμενων ρυθμών ψύξης, επειδή η κρυσταλλικότητα είναι ανιχνεύσιμη μόνο μέσα σε ένα ορισμένο εύρος ρυθμών ψύξης σε σταθερή θερμοκρασία. Αντιστρόφως, στην επανερμηνευμένη γραφική παράσταση του log[- ln(1 - f(T, β))] ως συνάρτηση του log[β(T)] με σταθερό ρυθμό σάρωσης β, το διάγραμμα ισοδύναμο με το αρχικό διάγραμμα Ozawa μπορεί να ληφθεί ως συνεχής καμπύλη του Τ, και η αξιοπιστία του λαμβανόμενου δείκτη αυξήθηκε. Για τον προσδιορισμό της καμπύλης προσαρμογής του Thalf(β), ο αριθμός των ρυθμών ψύξης πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος. Στη συνέχεια, με την πρώτη ματιά, όσον αφορά τον αριθμό των ρυθμών ψύξης, η κατάσταση που απαιτείται από την αρχική μέθοδο Ozawa και την παρούσα επανερμηνευμένη μέθοδο μπορεί να μοιάζει παρόμοια. Ωστόσο, υπάρχει ένα πλεονέκτημα στην παρούσα μέθοδο επειδή μπορούμε να επιλέξουμε μια πολυωνυμική συνάρτηση οποιασδήποτε τάξης ως συνάρτηση προσαρμογής για το Thalf(β), ενώ, στην αρχική γραφική παράσταση Ozawa, η συνάρτηση προσαρμογής πρέπει να είναι γραμμική εξ ορισμού. Χρησιμοποιώντας μια θερμιδομετρία αισθητήρα τσιπ fast scanning, μπορούμε εύκολα να αλλάξουμε τον ρυθμό ψύξης κατά περισσότερο από τρεις τάξεις μεγέθους.

Όταν η κορυφή της εξώθερμης ροής θερμότητας που σχετίζεται με την κρυστάλλωση είναι συμμετρική και στις δύο πλευρές, η σχεσιακή έκφραση βhalf(T) μεταξύ του ρυθμού ψύξης και της θερμοκρασίας στο f = 1/2 μπορεί να αντικατασταθεί από τη σχεσιακή έκφραση βpeak(T) μεταξύ του ρυθμού ψύξης και της μέγιστης θερμοκρασίας. Μια συμμετρική κορυφή εξώθερμης ροής θερμότητας επιβεβαιώνεται σε πολλά κρυσταλλικά πολυμερή. Στη συνέχεια, ο δείκτης Οzawa που λαμβάνεται ως κλίση του διαγράμματος σε σχέση με το log[βpeak(T)] έχει την ίδια τιμή με αυτόν σε σχέση με το log[βhalf(T)].

Για να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία Thalf στο f = 1/2, είναι απαραίτητο να γίνει η ολοκλήρωση της εξώθερμης κορυφής θερμότητας που σχετίζεται με την κρυστάλλωση, η οποία επηρεάζεται κάπως από την αυθαιρεσία της γραμμής βάσης.



Σχήμα 31. Μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, X(T) για την ψύζη του PDeF από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Αλλαγή στο σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας f του PDeF καθορίζεται από το ολοκλήρωμα της ροή θερμότητας κατά την κρυστάλλωση στους ακόλουθους ρυθμούς σάρωσης ψύξης (β_i) άπο 20-0.03 °C min⁻¹. Για ένα σταθερό ρυθμό σάρωσης β, το παράγωγο θερμοκρασίας του f(T, β) αντιστοιχεί στο παράγωγο χρόνου και προσεγγίζει την καμπύλη ροής θερμότητας που σχετίζεται με την κρυστάλλωση στο ρυθμό σάρωσης β. Οι υπολογισμένες καμπύλες θα είναι χρήσιμες στις αριθμητικές προσομοιώσεις της κινητικής κρυστάλλωσης για πρακτικούς σκοπούς.

Παράλληλα με την αρχική μέθοδο Ozawa, η επανερμηνευμένη μέθοδος βασίζεται στο μοντέλο Avrami, το οποίο παρέχει φυσικά σημαντικά αποτελέσματα υπό τις συνθήκες που αναφέρονται στα παραπάνω. Για την εφαρμογή στην κρυστάλλωση πολυμερών, πρέπει να σημειωθεί επιπλέον η διάκριση μεταξύ του πρωτογενούς και του δευτερεύοντος σταδίου. Το μοντέλο Avrami αφορά μόνο το πρωτογενές στάδιο κρυστάλλωσης πολυμερούς, το οποίο ολοκληρώνεται με την πλήρωση του χώρου δείγματος με σφαιρουλίτες. Το δευτερεύον στάδιο, το οποίο περιλαμβάνει την εισαγωγή κρυστάλλωσης και τη σταθεροποίηση κρυστάλλων με πάχυνση και τελειοποίηση, είναι πέρα από το πεδίο εαρμογής των μοντέλων Avrami και Ozawa και επομένως της παρούσας μεθόδου.



Σχήμα 32. Διαγράμματα Ozawa του log[-ln(1-X(T))] συναρτήσει του log(α) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε X(t) = [5-95%].

Η εγκυρότητα της μεθόδου Ozawa μπορεί να προσδιοριστεί από τη γραμμικότητα της γραφικής παράστασης του αριστερού μέλους της εξίσωσης ως προς το loga, για συγκεκριμένες θερμοκρασίες και οι κινητικές παράμετροι m και K*(T) μπορούν να προκύψουν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή, αντίστοιχα. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε X(t) = [10-90%], και για θερμοκρασίες συγκρίσιμες με την ισόθερμη κρυστάλλωση που αναφέραμε παραπάνω, και στον πίνακα συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα.



Σχήμα 33. Διαγράμματα Ozawa του log[-ln(1-X(T))] συναρτήσει του log(α) για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε X(t) = [10-90%].

Θερμοκρασία Τ(°C)	m – εκθέτης Ozawa	K*- (min ^{-m})	Adj. R ²
73	3.83	1162.06387	0.99
74	3.81	683.70696	0.99
75	3.71	310.99972	0.98
76	3.74	174.06041	0.98
77	4.3	215.46662	0.99
78	4.05	72.52037	0.99
79	4.17	42.78485	0.98

Πίνακας 8. Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

80	3.45	9.88485	0.99
81	3.61	5.85221	0.99
82	3.36	2.98092	0.99
83	3.56	1.69781	0.99
84	3.76	0.94326	0.99
85	3.27	0.43321	0.99
86	3.54	0.18947	0.99
87	3.74	0.07722	0.99
88	3.54	0.04586	0.99
89	3.78	0.01767	0.99
90	3.62	0.00956	0.99
91	3.66	0.0043	0.99
92	3.66	0.00199	0.99
93	3.23	0.00157	0.99
94	4.03	1.30 x 10 ⁻⁴	0.99
95	3.71	8.92 x 10 ⁻⁵	0.99
96	4.14	1.12 x 10 ⁻⁵	0.99
97	3.89	8.53 x 10 ⁻⁶	1
98	3.21	2.63 x 10 ⁻⁵	1
99	3.79	1.41 x 10 ⁻⁶	1



Σχήμα 34. Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, KA, για την ισόθερμη κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύζης Ozawa, K*(T), για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας

Οι παράμετροι Ozawa K^{*} για μη ισόθερμη και Avrami K για ισόθερμη κρυστάλλωση αντίστοιχα είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Σχήμα 34). Σημαντικό είναι το γεγονός πως η σταθερά Ozawa φαίνεται να εμφανίζει πολύ μεγάλη εξάρτηση με την θερμοκρασία σε σχέση με αυτή της σταθεράς Avrami κυρίως στο θερμοκρασιακό έυρος των 70-80 °C ενώ μετά τίνει να εντάσεται σε παρόμοιες τιμές με αυτές της σταθεράς Avrami.

Τέλος στο Σχήμα 35 εμφανίζονται η μεταβολή του εκθέτη κάθε κινητικού μοντέλου για ισόθερμες αλλά και μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης με σκοπό την σύγκριση τους σε σχέση με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PDeF.



Σχήμα 35. Μεταβολή του εκθέτη Avrami, Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση και του εκθέτη Avrami και Ozawa,, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η φανερή απόκλιση της μεθόδου Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση φαίνεται να αποδεικνύεται ξανά συγκρίνοντας όλες της σταθερές από τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την διπλωματική εργασία πάνω στο PDeF.

9.2.3 Κινητικό μοντέλο FRIEDMAN για μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

Ο προσδιορισμός της πραγματικής ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) είναι απαραίτητος για το χαρακτηρισμό της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης των πολυμερικών τηγμάτων. Από την άποψη αυτή, οι ανεξάρτητες από το μοντέλο αντίδρασης, μέθοδοι ισομετατροπής πλεονεκτούν σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Μια μέθοδος ισομετατροπής μπορεί να εφαρμοστεί σε μη ισόθερμες κρυσταλλώσεις για την αξιολόγηση της εξάρτησης της ΔΕ από το βαθμό μετατροπής (X) και τη θερμοκρασία (T), στοιχεία σημαντικά για την ανίχνευση και τη διαλεύκανση της πολύπλοκης κινητικής και του μηχανισμού ανάπτυξης κρυστάλλων σε πολυμερικά συστήματα.
Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, διαφορετικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης υπολογίζονται για κάθε βαθμό κρυσταλλικότητας.

Η μέθοδος ισομετατροπής χωρίς μοντέλο που προτάθηκε από τον Friedman μπορεί να εφαρμοστεί στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση πολυμερών και επιτρέπει την εξαγωγή των μεταβολών της ενέργειας ενεργοποίησης και των άλλων παραμέτρων Arrhenius για την κινητική και τον μηχανισμό πολλαπλών βημάτων ανάλογα με τη θερμοκρασία και την έκταση της μετατροπής ⁷⁴.

Στην παρούσα έρευνα, για την εκτίμηση της (αποτελεσματικής) ενέργειας ενεργοποίησης ΔΕ για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την κατάσταση τήγματος του PDeF εφαρμόστηκε η διαφορική μέθοδος ισομετατροπής του Friedman. Είναι γνωστό ότι η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, κατά την κρυστάλλωση από την υαλώδη ή την κατάσταση τήγματος. Η φυσική σημασία της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αμφιλεγόμενη επειδή ο ρυθμός κρυστάλλωσης δεν υπακούει σε έναν απλό νόμο Arrhenius. Η ενέργεια ενεργοποίησης, κατά τη στερεοποίηση από το τήγμα, λαμβάνει αρνητικές τιμές και αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, μια τυπική συμπεριφορά αντι-Arrhenius, δηλαδή, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα επιταχύνεται η κρυστάλλωση. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι ίση με μηδέν στο μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης και με συνεχή μείωση της θερμοκρασίας, η ενέργεια ενεργοποίησης αλλάζει πρόσημο από αρνητικό σε θετικό. Έτσι, με την εκτέλεση πειραμάτων κρυστάλλωσης σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές μπορούν να ληφθούν διαφορετικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης⁷⁵.

Επομένως, στην περίπτωση του PDeF, η ΔΕχ προσδιορίζεται ως η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σχετική συμβολή των διεργασιών μεταφοράς μάζας και πυρήνωσης στο ρυθμό της κρυστάλλωσης και, συνεπώς, νοείται ως συνολική αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης και όχι ως ενέργεια ενεργοποίησης, που αντιπροσωπεύει το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος στη διεργασία κρυστάλλωσης, αν και σε πολλές περιπτώσεις έχει ερμηνευθεί κατά αυτόν τον τρόπο

Η εξίσωση Friedman εκφράζεται ως :

$$\ln\left(\frac{d x}{d t}\right)_{X,i} = constant - \frac{\Delta E x}{R T_{X,i}}$$
(29)

όπου dx/dt είναι ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε δεδομένο βαθμό μετατροπής X, ΔE_x είναι η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης σε μια δεδομένη μετατροπή X, T_{x,i} είναι το σύνολο των θερμοκρασιών που σχετίζονται με ένα δεδομένο βαθμό κρυσταλλικότητας X σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης ni και ο δείκτης i αναφέρεται σε κάθε μεμονωμένο ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιείται ⁷⁶.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η συνάρτηση X(t) που λαμβάνεται από την ολοκλήρωση των πειραματικά μετρούμενων καμπυλών ρυθμών κρυστάλλωσης διαφορίζεται αρχικά ως προς το χρόνο για να ληφθεί ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης, dX/dt. Επιπλέον, με την επιλογή κατάλληλων βαθμών κρυσταλλικότητας (π.χ. από 5 έως 95%) οι τιμές του dX/dt σε ένα συγκεκριμένο X για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης συσχετίζονται με την αντίστοιχη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε αυτό το X, δηλαδή T_x. Σε ένα δεδομένο βαθμό κρυσταλλικότητας, η αντίστοιχη αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση (ΔEx/R) της γραμμικής προσαρμογής του διαγράμματος της αριστερής πλευράς της εξίσωσης ως προς $1/T_x$ για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης ⁷⁷.

Στο Σχήμα 36 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αποτελεσματική ενέργειας ενεργοποίησης για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (0,03-20 °C/min) από την έκταση της σχετικής κρυσταλλικότητας που κυμαίνεται από 5-95% για το PDeF. Επίσης στον Πίνακα 9 εμφανίζονται οι τιμές της αποτελεσματική ενέργειας ενεργοποίησης σε kJ/mol για κάθε ποσοστό βαθμού μετρατροπής.



Σχήμα 36. Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύζης, του ln(dX/dt) συναρτήσει του $1/T_X$ για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF

από το τήγμα.

Σχετικός βαθμός	Ενέργεια ενεργοποίησης
κρυσταλλικότητας (%)	κρυστάλλωσης (kJ/mol)
5	-179.97267
10	-179.03887
20	-176.95915
30	-174.96997
40	-172.8332
50	-170.81294
60	-168.85854
70	-166.54237
80	-163.56792
90	-157.03639
95	-151.00859

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



Σχήμα 37. Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕ_x) από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα..

Σύμφωνα με το διάγραμμα όλες οι εκτιμώμενες ενέργειες ενεργοποίησης έχουν αρνητικές τιμές. Παρατηρείται η γενική τάση της μετατόπισης της αποτελεσματική ενέργειας ενεργοποίησης σε λιγότερο αρνητικές τιμές με την έκταση της κρυστάλλωσης του τήγματος και τη μείωση της θερμοκρασίας, μια τυπική συμπεριφορά ποικίλων συστημάτων πολυμερών.⁵⁰ Για τους ρυθμούς 0,03-0,09 °C/min, με αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας παρατηρείται μετατόπιση αρχικά προς λιγότερο αρνητικές τιμές μέχρι περίπου 50% βαθμό μετατροπής, ενώ παρατηρείται μια μικρή αλλαγή προς ποιο αρνητικές μέχρι και σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 95 %. Επίσης, για τους ρυθμούς 0,47-1,25 °C/min προκύπτει μια έντονη αρνητική τιμή της ΔΕ σε χαμηλά επίπεδα βαθμού μετατροπής (5-30 %), ενώ με την πρόοδο της κρυστάλλωσης, η ΔΕ γίνεται λιγότερο αρνητική, όπως συμβαίνει και με τους υπόλοιπους εφαρμοζόμενους ρυθμούς ψύξης. Ιδιαίτερα σε πιο αργούς ρυθμούς ψύξης (0,03-0,09 °C/min), η ΔΕ παίρνει μεγάλες αρνητικές τιμές σε χαμηλά επίπεδα μετατροπής που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, που απέχουν περισσότερο από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης γίνονται μεγαλύτερες, αλλά παραμένουν αρνητικές. ^{52,95} Η μεταβολή της τιμής ΔΕ με το σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας αποδίδεται στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ενεργειακού φράγματος για την πυρήνωση, το οποίο μειώνεται με την αύξηση του βαθμού μετατροπής του τήγματος ή με την μείωση της θερμοκρασίας κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα ⁷⁸.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί επίσης να απεικονιστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, Σχήμα 38 λαμβάνοντας μια μέση θερμοκρασία που σχετίζεται με κάθε τιμή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ΔE_x με τη μέση θερμοκρασία (Tavg) για ένα συγκεκριμένο %X για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Σχήμα 38. Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕx) από τη μέση θερμοκρασία για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα.

Η τιμή της ΔΕ_x γίνεται λιγότερο αρνητική με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, για κάθε περιοχή ρυθμών ψύξης, όπως διαπιστώνεται σε διάφορα πολυμερή, γεγονός που δείχνει ξανά ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Μια απόκλιση από αυτήν την τάση παρατηρείται για τους ρυθμούς 0,03 - 0,09 °C/min, όπου στους χαμηλούς βαθμούς μετατροπής, με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας, η ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζει την τάση για έντονα αρνητικές τιμές. Οι παρατηρούμενες ιδιαίτερα αρνητικές τιμές της ΔΕ καθώς μειώνεται η μέση θερμοκρασία, για τους αργούς ρυθμούς ψύξης, υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ελάχιστος σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Παρατηρείται επίσης μια απόκλιση στις τιμές της ΔΕ χια το σύνολο των ρυθμών 0.12-0.42 °C/min καθώς εμφανίζουν μια λιγότερο αρνητική τάση σε σύγκριση με τα άλλα σύνολα ρυθμών. Η ασυνέχεια αυτή στους πιο αργούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να αποδοθεί είτε σε αλλαγή του μηχανισμού κρυστάλλωσης είτε σε απόκλιση λόγω σφάλματος πειραματικής φύσεως. Τέλος, γίνεται σαφές και από αυτό το διάγραμμα ότι με αύξηση των ρυθμών ψύξης, η

9.3 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF από το τήγμα με χρήση Flash DSC

Τα δείγματα FDSC θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του Tm0 με καθορισμένο ρυθμό (1000°C/s) και διατηρήθηκαν για 0,1 δευτερόλεπτα πριν από την ταχεία ψύξη στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tc) όπου το δείγμα κρατήθηκε για καθορισμένο χρόνο. Ύστερα, το δείγμα ψύχθηκε ταχέως με καθορισμένο ρυθμό σε θερμοκρασία κάτω από Tg. Πραγματοποιήθηκε ισόθερμη συγκράτηση 0,1 δευτερολέπτων πριν θερμανθεί με διαφορετικούς ρυθμούς έως τους 150°C. Η ψύξη κάτω από το Tg στο FDSC παράγει μια μακρύτερη γραμμή βάσης για περαιτέρω ανάλυση σε σύγκριση με τη θέρμανση από το Tc. Απαιτείται γραμμική τιμή βάσης για την ανάλυση του ΔHf, καθώς το πλεονέκτημα μιας πλήρους σάρωσης θερμοκρασίας κάτω από Tg έως Tm⁰ παρέχει μια πιο ακριβή γραμμή βάσης. Επομένως, πιο επαναλαμβανόμενη ανάλυση δεδομένων.

Μέθοδος: Θέρμανση με 1000°C/s από -40°C έως 150°C πριν από την ψύξης με 1000°C/s από 150°C σε Τς και διατηρείται από 180 μέχρι 900 δευτερόλεπτα. Ψύξη με 1000°C/s από Τς έως - 40 °C πριν από την τελική θέρμανση (εμφανίζονται τα ίχνη) στους 1000°C/s από -40 έως 150.



Σχήμα 39. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 80 °C.

Στο Σχήμα 39 παρατηρείται πως για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 80°C τόσο η θερμοκρασία τήξης όσο και η ενθαλπία αυτής αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Συγκεκριμένα η τήξη με ρυθμό 5°C/s εμφανίζει την πρώτη κορυφή της διπλής τήξης στους 87.5 °C ενώ την δεύτερη σε θερμοκρασία 104,5 °C. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ενισχύεται η πρώτη κορυφή σε ένταση σε βάρος της δεύτερης και ταυτόχρονα η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών μειώνεται. Τέλος καταλήγει σε μία διευρυμένη λόγω του φαινομένου "Overshooting" κορυφή μετά από θέρμανση με 4000°C/s με την μία πλέον τήξη να εμφανίζεται σε θερμοκρασία 115.5 °C.



Σχήμα 40. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 60 °C.

Ομοίως στο Σχήμα 40 παρατηρείται πως η ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 60°C εμφανίζει φαινόμενο τριπλής τήξης κυρίως σε χαμηλούς ρυθμούς ενώ ξανά τόσο η θερμοκρασία τήξης όσο και η ενθαλπία αυτής αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Σε αυτή την περίπτωση η τήξη με ρυθμό 5°C/s εμφανίζει την πρώτη κορυφή της τριπλής τήξης στους 70 °C την δεύτερη σε θερμοκρασία 96,6 °C και την τρίτη στους 104 °C. Με την αύξηση του ρυθμού

θέρμανσης ενισχύεται και εδώ η πρώτη κορυφή σε ένταση σε βάρος της δεύτερης και τρίτης και ταυτόχρονα η απόσταση μεταξύ των κορυφών μειώνεται. Τέλος καταλήγει ομοίως σε μία διευρυμένη κορυφή μετά από θέρμανση με 4000°C/s με την μία πλέον τήξη να εμφανίζεται σε θερμοκρασία 102.6 °C.



Σχήμα 41. Θερμογράμματα Flash FSCμε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 50 °C.

Για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 50°C η τήξη με ρυθμό 5°C/s εμφανίζει την πρώτη κορυφή στους 61.5 °C την δεύτερη σε θερμοκρασία 103.35 °C. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ενισχύεται ποιο έντονα η πρώτη κορυφή σε ένταση σε βάρος της δεύτερης και ταυτόχρονα η απόσταση μεταξύ των κορυφών μειώνεται εμφανώς. Τέλος καταλήγει και εδώ σε μία διευρυμένη κορυφή μετά από θέρμανση με 4000°C/s με την μία πλέον τήξη να εμφανίζεται σε θερμοκρασία 96.4 °C.



Θερμοκρασία (°C)

Σχήμα 42. Θερμογράμματα Flash FSC με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 40 °C.

Τέλος η ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF στους 40°C με ρυθμό 5°C/s εμφανίζει την πρώτη κορυφή στους 52 °C την δεύτερη σε θερμοκρασία 103 °C. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ενισχύεται ακόμα ποιο απότομα η πρώτη κορυφή σε ένταση σε βάρος της δεύτερης και ταυτόχρονα η απόσταση μεταξύ των κορυφών μειώνεται ομοίως με τις άλλες θερμοκρασίες. Έτσι καταλήγει ξανά σε μία διευρυμένη κορυφή μετά από θέρμανση με 4000°C/s με την μία πλέον τήξη να εμφανίζεται σε θερμοκρασία 86.1 °C.

Συμπερασματικά με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στα σχήματα μια ταχύτητα θέρμανσης 1000 °C/s είναι αρκετά γρήγορη ώστε να αποφεύγεται η μη ισόθερμή κρυστάλλωση ενός άμορφου δείγματος, αλλά όχι αρκετά γρήγορη σε θερμοκρασίες 40°C και 50°C ώστε να αποτρέπεται η περαιτέρω κρυστάλλωση προηγουμένως σχηματισμένων κρυστάλλων, η οποία καταδεικνύεται από ενδόθερμη συμπεριφορά διπλής τήξης. Και οι δύο κορυφές τήξης αυξάνονται με την θερμοκρασία ισόθερμής κρυστάλλωσης, παρουσιάζοντας στοιχεία για την ανάπτυξη κρυσταλλικών δομών. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης Tc, ο διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών της ενδόθερμης μειώνεται. Παράλληλα βλέπουμε πως αν συγκρίνουμε κάθε είδος κορυφής τήξης σε ίδιο ρυθμό θέρμανσης, η θερμοκρασίες μειώνονται καθώς μειώνεται και η θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης. 9.3.1Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην θερμοκρασία ισόθερμής κρυστάλλωσης.

Η ανάπτυξη ισόθερμα σχηματισμένων κρυστάλλων αντιπροσωπεύεται από την κατώτερη ενδόθερμη. Αυτό προσδιορίζεται από το συνδυασμό της αυξημένης χαμηλότερης μέγιστης θερμοκρασίας ενδόθερμης και της αμετάβλητης ανώτερης μέγιστης θερμοκρασίας ενδόθερμης σε σχέση με το χρόνο παραμονής.



Σχήμα 43. Flash DSC: Ενδόθερμη κορυφή τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση PDeF στους 60°C για χρόνο 3,6,10 λεπτά και ύστερα θέρμαση με ρυθμό 50°C/s.

Ένας χρόνος κρυστάλλωσης 3 λεπτών δείχνει την ανάπτυξη και την αύξηση της επιφάνειας ενός ενδόθερμου χαμηλής θερμοκρασίας. Οποιαδήποτε μεταβολή στη μέγιστη ενδόθερμη κορυφή δεν αντιπροσωπεύει την ανάπτυξη κρυστάλλων στην ισόθερμη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται στο Σχήμα 43. Ένας μέγιστος βαθμός ανακρυστάλλωσης μπορεί να παρατηρηθεί καθώς η ανώτερη ενδόθερμη περιοχή γίνεται κορεσμένη με το χρόνο παραμονής. Στο σχήμα μετά από χρόνο παραμονής 6 η 10 λεπτών,

περαιτέρω αυξήσεις στην κατώτερη ενδόθερμη περιοχή δεν επηρεάζουν την ανώτερη ενδόθερμη περιοχή. Περαιτέρω ανακρυστάλλωση δεν μπορεί να συμβεί από το προηγουμένως λιωμένο λεπτό φύλλο.

Η θέρμανση με ρυθμό 1.000°C/s στους 60°C αναστέλλει την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από άμορφο υλικό. Ωστόσο, αυτός ο ρυθμός δεν ήταν αρκετά γρήγορος για να αποτρέψει την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση μετά την τήξη ασταθών κρυστάλλων που αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία 40°C, λόγο εμφάνισης ως διπλό ενδόθερμο που περικλείει μια εξώθερμη κορυφή. Αυτή η ταχεία ανάπτυξη κρυστάλλων από τις εναπομείνασες θέσεις πυρήνωσης αναφέρθηκε πριν από πολλά χρόνια σε βιβλιογραφία ⁷⁹.

Στην διπλή τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, παρατηρείται πως η θερμοκρασία της χαμηλής ενδόθερμης κορυφής αλλάζει θέση καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Η γρήγορη θέρμανση μειώνει το χρόνο ανά μονάδα θερμοκρασίας για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση που θα συμβεί κατά τη θέρμανση. Παρατηρήθηκε μείωση του μεγέθους και της θέσης της ανώτερης ενδόθερμης καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Επομένως, μπορεί να εκφραστεί ότι, κατά τη θέρμανση, σε ρυθμούς έως 1.000°C/s η διαδικασία ανακρυστάλλωσης των ισόθερμων κρυστάλλων PDeF δεν καταπιέστηκε. Η παρουσία μίας μόνο ενδόθερμης κορυφής απαιτείται για την κινητική ανάλυση ισοθερμικά αναπτυγμένων κρυστάλλων. Η εξάλειψη της συμπεριφοράς διπλής τήξης επιτρέπει την περαιτέρω κινητική ανάλυση των χαμηλών ισοθερμικών θερμοκρασιών κρυστάλλωσης⁸⁰.

9.3.2 Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη διπλή τήξη της ισόθερμή κρυστάλλωση.



Σχήμα 44. Σύγκριση θερμογραμμάτων Flash DSC για τις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Το Σχήμα 44 δείχνει σε όλες τις περιπτώσεις μείωση του ανώτερου ενδόθερμου σημείου τήξης Τm καθώς αυξάνεται ο ρυθμό θέρμανσης, λόγω της μείωσης του χρόνου ανά μονάδα θερμοκρασίας για ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Μια ανώτερη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας ενδόθερμης έχει επίσης παρατηρηθεί σύμφωνα με βιβλιογραφίες⁸⁰, υποδηλώνοντας ότι η διπλή κορυφή είναι συνέπεια ενός μηχανισμού τήξης-ανακρυστάλλωσηςτήξης και όχι ενός διπλού κρυσταλλικού πληθυσμού. Η θέρμανση με ρυθμό 5°C/s παρουσιάζει σημαντική ανώτερη ενδόθερμη ΔHf ως αποτέλεσμα της ανακρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση σε όλες τις θερμοκρασίες. Μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση στους 60°C, οι αυξημένοι ρυθμοί θέρμανσης έως 1000°C/s δεν εμποδίζουν την ανακρυστάλλωση των ισοθερμικά αναπτυγμένων κρυστάλλων. Η ασταθής ανάπτυξη κρυστάλλων ενισχύεται σε χαμηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα αυξημένες θερμοδυναμικές κινητήριες δυνάμεις για ανακρυστάλλωση. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι μεγαλύτερη σε Tc 40°C, όπου μία μόνο κορυφή είναι ορατή κατά τη θέρμανση στους ≥2000°C/s. Στους 80°C και με ρυθμούς θέρμανσης >500°C/s υπάρχει ένα μόνο ενδόθερμο λόγω της μείωσης της μετασταθούς ανάπτυξης κρυστάλλων. Το υψηλότερο Tc αυξάνει τη σταθερότητα των κρυστάλλων, όπως δηλώθηκε από τους Lauritzen και Hoffman (1973), μειώνοντας το βαθμό ανακρυστάλλωσης και κατά συνέπεια απαιτώντας βραδύτερο ρυθμό θέρμανσης για να απομακρυνθεί η παρουσία διπλής τήξης καθώς αυξάνεται το Tc.

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε θερμοκρασίες κοντά στο Tg έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρών, θερμικά ασταθών κρυστάλλων. Οι ασταθείς κρύσταλλοι τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρέχοντας σταθερά σημεία πυρήνωσης για ανακρυστάλλωση και περαιτέρω τήξη. Η κρυστάλλωση πιο κοντά στο Tm επιτρέπει την ανάπτυξη μεγαλύτερων, πιο σταθερών κρυστάλλων, μειώνοντας τη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για την ανακρυστάλλωση. Οι θερμικά σταθεροί κρύσταλλοι έχουν ως αποτέλεσμα μια μόνο ενδόθερμη τήξη εάν ο ρυθμός θέρμανσης εμποδίζει την ανακρυστάλλωση. Η γρήγορη θέρμανση, μετά την ισόθερμή κρυστάλλωση, μειώνει τον διαθέσιμο χρόνο για ανακρυστάλλωση είναι εμφανής σε αργή θέρμανση. Το FDSC επιτρέπει την πλήρη υαλοποίηση του PDeF σε οποιοδήποτε Tc ακολουθούμενο από ρυθμούς θέρμανσης που δεν προκαλούν κρυστάλλωση από άμορφο υλικό. Οι ρυθμοί θέρμανσης έως 1000 ° C / s μειώνουν την ανώτερη μέγιστη θερμοκρασία τήξης. Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζουν την ιδέα ότι το φαινόμενο της διπλής τήξης προκαλείται από τήξη-ανακρυστάλλωση-τήξη και όχι από διπλό πληθυσμό κρυστάλλων.

9.3.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διπλή τήξη της ισόθερμή κρυστάλλωσης.



Σχήμα 45. Θερμογράμματα Flash DSC κατά την θέρμανση με ρυθμό 100°C/s έως 750°C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF σε διαφορετικές θερμοκρασίες (20-90°C).

Το Σχήμα 45 παρουσιάζει διπλή ενδόθερμη τήξης κατά τη θέρμανση με 100°C/s μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση για όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 90°C, συνεπώς ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε δεν απέτρεψε την ανακρυστάλλωση. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας μετατοπίζεται υψηλότερα με την αύξηση της Tc, ενώ για την κορυφή υψηλής θερμοκρασίας τα πράγματα είναι κάπως διαφορετικά. Με την αύξηση από τους 20 °C έως τους 50 °C, παρατηρείται προοδευτικά μια μικρή μείωση στην Tm (Για Tc=20°C, Tm=130 °C και για Tc=50 °C, Tm=127 °C), ενώ για Tc >50 °C, η Tm της 2^{ης} ενδόθερμης αρχίζει να αυξάνεται. Ρόλο σε αυτά τα αποτελέσματα, διαδραματίζει εκτός από την θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης, σαφώς, ο χρόνος της ισόθερμης κρυστάλλωσης, καθώς σχηματίζονται κρύσταλλοι διαφορετικής σταθερότητας. Στους 20 °C, ο χρόνος παραμονής ήταν 180 sec και με περαιτέρω αύξηση της Tc κατά 10 °C, ο χρόνος αυξανόταν, μέχρι τα 15 min στους 90 °C. Η υψηλότερη τελειότητα των κρυστάλλων PDeF που συνδέονται με την ενσωμάτωση των δύο κορυφών σε μία καθώς και την υψηλότερη θερμοκρασία της 1^{ης} ενδόθερμης τήξης είναι η συνέπεια της εσωτερικής διαδικασίας σταθεροποίησης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης.

9.4 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF με χρήση Flash DSC

Η κρυστάλλωση πραγματοποιείται μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων. Υπάρχει το φαινόμενο της πυρήνωσης και αυτό της ανάπτυξης των κρυστάλλων που προκύπτουν. Η πυρήνωση συμβαίνει φυσικά (αν και αργά) κατά τη διάρκεια της ψύξης από το τήγμα εάν ο εφαρμοζόμενος ρυθμός ψύξης είναι αρκετά αργός ώστε να επιτρέπει την εμπλοκή και την οργάνωση της αλυσίδας. Αυτή η διαδικασία πυρήνωσης ονομάζεται «ομοιογενής πυρήνωση». Πυρήνωση θα συμβεί επίσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, εάν το δείγμα είναι άμορφο, κάτω από τη θερμοκρασία Tg. Η υπέρβαση του φράγματος ενέργειας ενεργοποίησης (ΔΕα) επιτρέπει την ανάπτυξη πυρήνων, οι οποίοι με τη σειρά τους παρέχουν μια σταθερή πλατφόρμα για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Η ανάπτυξη περιλαμβάνει την οργάνωση της αλυσίδας και την αναδίπλωση για να σχηματίσουν φύλλα, τα οποία οργανώνονται σε σφαιρικές υπερκατασκευές (spherulitic superstructures). Οι ταχύτεροι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης είναι ικανοί να περιορίσουν την κρυστάλλωση και, εάν ο ρυθμός είναι αρκετά γρήγορος, να αποτρέψουν την κρυστάλλωση.

9.4.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση.

Καθώς το PDeF κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα και είναι σχεδόν αδύνατο να ληφθεί άμορφο, η θέρμανση του από την ύαλο μελετήθηκε μέσω FSC, όπου οι πολύ γρήγοροι ρυθμοί ψύξης μπορούν να αποτρέψουν την κρυστάλλωσή του, σε ένα μεγάλο εύρος ρυθμών θέρμανσης, από 1 έως 750°C/s. Τα αντίστοιχα θερμογράμματα φαίνονται στα Σχήματα (46),(47),(48) όπου γίνεται αντιληπτό ότι το PDeF δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί καθόλου για ρυθμούς θέρμανσης ταχύτερους από 100°C/s = 6000°C/min. Με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, η θερμοκρασία κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης, Tcc, μετακινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες ενώ η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης παρουσιάζουν μείωση.



Σχήμα 46. Θερμογράμματα Flash DSC κατά την θέρμανση από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 750 °C/s - 10 °C/s μετά από quenching με 1000 °C/s.

Κατά τη θέρμανση από άμορφο PDeF πραγματοποιείται ψυχρή κρυστάλλωση, εκτός εάν ο ρυθμός θέρμανσης είναι αρκετά γρήγορος. Είναι σαφές από το σχήμα ότι η κρυστάλλωση του άμορφου PDeF εμποδίζεται με την υιοθέτηση ενός ρυθμού θέρμανσης μεγαλύτερο από 100°C/s. Ένα επίπεδο ίχνος δείχνει την πρόληψη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση. Λόγω της δομής του PDeF απαιτήθηκε ρυθμός ψύξης τόσο γρήγορος ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη, καθώς το μεγαλύτερο μήκος της αλυσίδας αυξάνει την εμπλοκή, αποτρέποντας την αναδίπλωση της αλυσίδας για το σχηματισμό φύλλων.



Σχήμα 47. . Μεγέθυνση στα θερμογράμματα Flash DSC από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF συναρτήσει της θερμοκρασίας με τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης 750 °C/s - 50 °C/s.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι το εμβαδόν της κορυφής τήξεως μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Η θέρμανση του υαλώδους PDeF αργά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg), μετά από quenching με 1000°C/s, παρέχει χρόνο για αναδιάταξη του υλικού κατά τη θέρμανση. Μια παρατηρήσιμη, μεταβαλλόμενη με τον ρυθμό θέρμανσης, εξώθερμη στους 21.5°C παρέχει στοιχεία για την ύπαρξη ψυχρής κρυστάλλωσης στη θέρμανση. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης προκαλεί μια φθίνουσας φύσεως επίδραση στη θερμοκρασία τήξης (Tm), από 107 °C έως 96 °C. Αυτό συμβαίνει καθώς μειώνεται ο διαθέσιμος χρόνος για αναδιάταξη του υλικού και την δημιουργία ποιο σταθερών και ολοκληρωμένων κρυστάλλων, οπότε η τήξη ολοένα και ποιο ατελών κρυστάλλων συμβαίνει σε μικρότερη θερμοκρασία και με μικρότερο σήμα . Η περιοχή που περικλείεται από το εξώθερμο ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔHcc) στο σχήμα αυξάνεται σε μέγεθος με μειωμένους ρυθμούς θέρμανσης. Κατά συνέπεια, παρατηρείται επίσης αύξηση της περιοχής που περικλείεται από την ενδοθερμική τήξη (ΔHf). Σε αντίθεση με αυτό, σε ρυθμούς θέρμανσης μικρότερους από 50°C/s η μείωση της Τς συνοδεύεται από αύξηση της Tm.



Σχήμα 48. . Θερμογράμματα Flash DSC από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF, (ρυθμός ψύζης με 1000°C/s για υαλοποίηση).

Μέθοδος: Θέρμανση στους 1000°C/s από -40 έως 150°C πριν από την απόσβεση της ψύξης στους 1000°C και τελική θέρμανση (εμφανίζονται τα ίχνη) μεταξύ 1 και 750°C/s.

Όπως αναμενόταν, με σχετικά αργούς ρυθμούς θέρμανσης (1-50°C/s), οι διεργασίες κρυστάλλωσης και τήξης γίνονται εμφανείς. Μια προσεκτικότερη εξέταση των ιχνών θέρμανσης

που ελήφθησαν για μετρήσεις μικρότερες από 50 °C / s αποκάλυψε δύο παρατηρήσεις. Η μέγιστη θερμοκρασία για την ψυχρή κρυστάλλωση αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης και το αντίστοιχο Tm μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Οι αυξημένοι ρυθμοί θέρμανσης καθυστερούν την έναρξη της ψυχρής κρυστάλλωσης, ωστόσο, σύμφωνα με την εξίσωση Gibbs-Thomson ⁸¹:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_f}\right)$$
(30)

το Tm σχετίζεται με τη σταθερότητα των κρυστάλλων και ως εκ τούτου, η κρυστάλλωση σε υψηλότερη θερμοκρασία αυξάνει το πάχος των φύλλων και η τήξη αυτών συμβαίνει σε αυξημένες θερμοκρασίες. Επομένως, τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά, καθώς η κρυστάλλωση σε αυξημένη θερμοκρασία συνήθως οδηγεί σε αυξημένο σημείο τήξης. Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται να προκύψει από μια σειρά δυσδιάκριτων πολλαπλών διεργασιών τήξης και κρυστάλλωσης, που συμβαίνουν μεταξύ του κύριου εξώθερμου ψυχρής κρυστάλλωσης και του κύριου ενδόθερμου τήξης, για την αύξηση της σταθερότητας του κρυστάλλου καθώς οι πολυμερείς αλυσίδες αποκτούν θερμικές ενεργειακές άδειες με τη θερμοκρασία. Η ανάλυση των ταυτόχρονων ενδόθερμων και εξώθερμων αντιδράσεων δεν είναι δυνατή μέσω θερμιδομετρίας. Εκτός από τη μείωση της μέγιστης τιμής Τς με βραδύτερους ρυθμούς θέρμανσης, μειώνεται και η θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός πυρήνωσης είναι μεγαλύτερος σε θερμοκρασίες κοντά στο Tg και οι επακόλουθοι αργοί ρυθμοί θέρμανσης αυξάνουν τον διαθέσιμο χρόνο για να σχηματιστούν πυρήνες και ως εκ τούτου, η ανάπτυξη μπορεί να ξεκινήσει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η ενδόθερμη τήξη δεν είναι πλέον ανιχνεύσιμη σε θέρμανση άνω των 100°C/s. Ο ρυθμός θέρμανσης που απαιτείται για την αποφυγή κρυστάλλωσης του PDeF κατά τη θέρμανση δεν έχει αποδειχθεί προηγουμένως. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται εδώ δείχνουν συμφωνία με παρόμοια βιβλιογραφία, καθώς ένας αυξημένος ρυθμός χρησιμοποιείται συνήθως για να εξασφαλίσει την πρόληψη της κρυστάλλωσης.

9.4.2 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη ψύξη.

Στη συνέχεια έχοντας εξασφαλίσει ένα ρυθμό ικανό για πρόληψη της κρυστάλλωσης κατά την θέρμανση, έγινε μελέτη για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF κατά την ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς.



Σχήμα 49. Θερμογράμματα Flash DSC από το τήγμα για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PDeF με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης από 1000 °C/s έως 0.1 °C/s που προηγείται της θέρμανσης.

Μέθοδος: Θέρμανση με 1000°C/s από -40°C έως 150°C πριν από την ψύξη με ρυθμούς 0.1-1000°C/s από 150°C μέχρι -40°C. Στη συνέχεια τελική θέρμανση (φαίνονται τα ίχνη) με 1000°C/s από -40 έως 150°C. Το σχήμα δείχνει τα επακόλουθα ίχνη θέρμανσης στους 1000°C/s μετά από ψύξη μεταξύ 0.1 και 1000°C/s. Η εξώθερμη κρυστάλλωση δεν ήταν ανιχνεύσιμη κατά την ψύξη του πιθανόν λόγω συνδυασμού του γρήγορου ρυθμού ψύξης και μικρής μάζας του δείγματος (95ng). Κατά συνέπεια, η επακόλουθη τήξη – ενδόθερμη κορυφή στη θέρμανση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της εμφάνισης κρυσταλλικότητας. Οι αυξημένοι ρυθμοί ψύξης μειώνουν την ενδόθερμη περιοχή τήξης καθώς μειώνεται η κρυσταλλικότητα.



Σχήμα 50. Μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή της κορυφής τήζης κατά την θέρμανση σε σχέση με την αύζηση του ρυθμού ψύζης.

Η μείωση της ενδόθερμης τήξης κατά την επακόλουθη θέρμανση καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης αντιστοιχεί σε μείωση της εξώθερμης κρυστάλλωσης στην ψύξη. Η ενδόθερμη εμποδίστηκε στη θέρμανση αφού το υλικό υποβλήθηκε σε ρυθμό ψύξης μεγαλύτερο από 20°C/s. Μετά από ρυθμό ψύξης 20°C/s δεν είναι ορατή η ενδόθερμη τήξη καθώς δείχνουν μόνο μια θερμοκρασία μετάβασης υάλου (Tg). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαδικασία κρυστάλλωσης έχει εμποδιστεί εντελώς όπου δεν μπορεί να παρατηρηθεί τήξη. Το αυξημένο Tg που εμφανίζεται στα ίχνη FDSC οφείλεται στους γρήγορους ρυθμούς ψύξης που χρησιμοποιούνται (τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από το CDSC) που αναστέλλουν τη μοριακή κίνηση (δόνηση και περιστροφή) σε υψηλότερες θερμοκρασίες ⁸². Η μείωση αυτή συνάδει με την υπόθεση ότι αποτρέπεται η κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Το αυξημένο Tg είναι συνέπεια των αυξημένων ρυθμών θέρμανσης που χρησιμοποιούνται στο FDSC σε σύγκριση με το CDSC λόγω θερμικής υστέρησης με ρυθμό θέρμανσης 1000 ° C / s.



Σχήμα 51. Μεγέθυνση στη θερμοκρασιακή περιοχή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου κατά την θέρμανση σε σχέση με την αύζηση του ρυθμού ψύζης.

Οι ρυθμοί ψύξης των 0.1-1.5 °C /s δείχνουν ένα μικρό βήμα στο Tg στη θέρμανση. Ένα μεγάλο βήμα στο Tg είναι παρόν μετά από ρυθμούς ψύξης άνω των 2°C/s λόγω σημαντικής αύξησης του άμορφου κλάσματος. Ένα μικρό ενδόθερμο τήξης ανιχνεύεται κατά τη θέρμανση, σε συνδυασμό με ένα μεγάλο βήμα σε Tg, μετά από ψύξη στους 30-50°C /s. Το αυξημένο βήμα στην Tg είναι συνεπές με την πρόληψη της κρυστάλλωσης καθώς μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας, το άμορφο κλάσμα αυξάνεται, συνοδευόμενο από αυξημένη μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας (ΔCp).

Το βασικό εύρημα στα πειράματα ρυθμού σάρωσης FlashDSC δείχνει ότι ο ρυθμός που απαιτείται για την πρόληψη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση είναι 100°C/s και ο ρυθμός που απαιτείται για την πρόληψη της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, 20°C/s. Επομένως, για να αποφευχθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης, στη θέρμανση καθώς και στην ψύξη χρησιμοποιήθηκε ορθά ο ρυθμός 1000°C/s στις εργασίες που προηγήθηκαν για το PDeF.

10. Σύγκριση των δύο τεχνικών και πλεονεκτήματα Flash DSC :



Σχήμα 52. Σύγκριση DSC και FSC κατά την θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 90 και 75°C.

- Ελάττωση του εύρους της κορυφής τήξης καθώς και ελάττωση της θερμοκρασίας τήξης με αποτέλεσμα ποιο ορθό υπολογισμό ενθαλπίας και σημείου τήξης.
- Καλύτερη κατανόηση φαινομένων όπως η ανακρυστάλλωση καθώς διαχωρίζονται πλέον ξεκάθαρα στην τήξη λόγω γρήγορων ρυθμών σε έυρος θερμοκρασιών, βλέπουμε πως σε χαμηλότερη θερμοκρασία υπάρχει μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των σημάτων.

Δυνατότητα να ληφθούν τα υλικά σε άμορφη φάση για περεταίρω μελέτη των φαινομένων κρυστάλλωσης.

Συμπεράσματα

- Το PDeF κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση παρουσίασε συμπεριφορά πολλαπλής τήξης, που οφείλεται στον μηχανισμό μερικής τήξης – ανακρυστάλλωσης - τελικής τήξης που παρουσιάζουν αρκετοί πολυεστέρες.
- Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, T⁰_m, βρέθηκε ίση με 135,4°C και η ενέργεια ενεργοποίησης ανήλθε σε 177.5 kJ/mol για το PDeF.
- Τα κινητικά μοντέλα Avrami Ozawa τόσο για την ισόθερμη όσο και για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση βγάζουν έγκυρο αποτέλεσμα πώς το PDeF κρυσταλλώνει σε τρισδιάστατη σφαρική διάταξη. Η μέθοδος Tobin δεν κατάφερε να περιγράψει επιτυχώς την ισόθερμη κρυστάλλωση του PDeF.
- Με Flash DSC, η τήξη του PDeF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση φαίνεται να συμβαίνει αμέσως πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, επομένως η πρώτη κορυφή πολλαπλής τήξης είναι εκείνη που αντιστοιχεί στην τήξη των πρωτογενών κρυστάλλων και όχι η μεσαία σε περίπτωση τριπλής ή η δεύτερη σε περίπτωση διπλής τήξης, όπως είχε υποτεθεί προηγουμένως κατά τη μελέτη της πολλαπλής τήξης μέσω συμβατικού DSC.
- Η διαφορική μέθοδος ισομετατροπής Friedman έδωσε τιμές από -300 έως -100 kJ/mol για την αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης οι οποίες μεταβάλλονται σε λιγότερο αρνητικές όταν ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται ή η μέση θερμοκρασία ελλατώνεται.
- Ο ρυθμός κρυστάλλωσης των πολυμερών εκφράζεται μέσω του βαθμού υπέρψυξης, ΔΤ. Φαίνεται πως το PDeF, με δέκα μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, παρουσιάζει μεγαλύτερους ρυθμούς ισόθερμης κρυστάλλωσης για την ίδια ΔΤ καθώς η μεγαλύτερου μήκους αλειφατική αλυσίδα προσφέρει αυξημένη ευκαμψία και οδηγεί στην ταχύτερη κρυστάλλωσή του σε σχέση με άλλους πολυεστέρες.

Προσδιορίστηκε ο εστέρας PDeF μέσο μεθόδων φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (1H-NMR) και περίθλασης ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (WAXD) που δείχνει ότι πιθανών ο πολυεστέρας PDeF κρυσταλλώνεται στην τρίκλινή μορφή.

Βιβλιογραφία

- 1. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci Adv. 2017;3(7). doi:10.1126/sciadv.1700782
- 2. Brown BJ, Hanson ME, Liverman DM, Merideth RW. Global sustainability: Toward definition. *Environ Manage*. 1987;11(6):713-719. doi:10.1007/BF01867238
- Vert M, Doi Y, Hellwich KH, et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*. 2012;84(2):377-410. doi:10.1351/PAC-REC-10-12-04
- 4. Allen D, Halloran P, Harris P, et al. Acknowledgements THE 2020 VISION WORKGROUP Mark McDermid, Wisconsin Department of Natural Resources.
- 5. Gandini A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry*. 2011;13(5):1061. doi:10.1039/c0gc00789g
- 6. Anastas PT, Warner JC. *Green Chemistry*. Oxford University PressOxford; 2000. doi:10.1093/oso/9780198506980.001.0001
- 7. Fruergaard T, Christensen TH, Astrup T. Energy recovery from waste incineration: Assessing the importance of district heating networks. *Waste Management*. 2010;30(7):1264-1272. doi:10.1016/j.wasman.2010.03.026
- Fagnani DE, Tami JL, Copley G, Clemons MN, Getzler YDYL, McNeil AJ. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Redefining Sustainable Polymers. ACS Macro Lett. 2021;10(1):41-53. doi:10.1021/acsmacrolett.0c00789
- 9. The New Plastics Economy_ Rethinking the future of plastics.
- 10. Yu J, Sun L, Ma C, Qiao Y, Yao H. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*. 2016;48:300-314. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.041
- Kubota M, Takayama K, Namimoto D. Pleading for the use of biodegradable polymers in favor of marine environments and to avoid an asbestos-like problem for the future. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2005;67(4):469-476. doi:10.1007/s00253-004-1857-2
- 12. Bjørn A, Owsianiak M, Molin C, Laurent A. Main Characteristics of LCA. In: *Life Cycle Assessment*. Springer International Publishing; 2018:9-16. doi:10.1007/978-3-319-56475-3_2
- 13. Munir D, Irfan MF, Usman MR. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;90:490-515. doi:10.1016/j.rser.2018.03.034
- 14. Moldover MR, Trusler JPM, Edwards TJ, Mehl JB, Davis RS. Measurement of the universal gas-constant R using a spherical acoustic resonator. *J Res Natl Bur Stand (1934)*. 1988;93(2):85. doi:10.6028/jres.093.010

- 15. Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022.
- Miguel Salvador-Figueroa. Effect of chitosan coating on some characteristics of mango (Mangifera indica L.) "Ataulfo" subjected to hydrothermal process. *AFRICAN JOURNAL OF AGRICULTURAL RESEEARCH*. 2011;10(73). doi:10.5897/AJAR10.784
- 17. Storz H. Bio-based plastics: status, challenges and trends. *Vorlop · Landbauforsch · Appl Agric Forestry Res ·*. 4(63):321-332. doi:10.3220/LBF_2013_321-332
- 18. Changwichan K, Silalertruksa T, Gheewala S. Eco-Efficiency Assessment of Bioplastics Production Systems and End-of-Life Options. *Sustainability*. 2018;10(4):1-15. doi:10.3390/su10040952
- 19. Papageorgiou DG, Tsetsou I, Ioannidis RO, et al. A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Alipharomatic Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Blends. *Polymers (Basel)*. 2021;13(7):1070. doi:10.3390/polym13071070
- 20. Soares MJ, Dannecker PK, Vilela C, Bastos J, Meier MAR, Sousa AF. Poly(1,20-eicosanediyl 2,5furandicarboxylate), a biodegradable polyester from renewable resources. *Eur Polym J*. 2017;90:301-311. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.03.023
- 21. Walker S, Rothman R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J Clean Prod*. 2020;261:121-158. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121158
- 22. Rosenboom JG, Langer R, Traverso G. Bioplastics for a circular economy. *Nat Rev Mater*. 2022;7(2):117-137. doi:10.1038/s41578-021-00407-8
- Ioannidou SM, Pateraki C, Ladakis D, et al. Sustainable production of bio-based chemicals and polymers via integrated biomass refining and bioprocessing in a circular bioeconomy context. *Bioresour Technol*. 2020;307. doi:10.1016/j.biortech.2020.123093
- 24. Abdul Khalil HPS, Saurabh CK, Tye YY, et al. Seaweed based sustainable films and composites for food and pharmaceutical applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;77:353-362. doi:10.1016/j.rser.2017.04.025
- 25. Yates MR, Barlow CY. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resour Conserv Recycl*. 2013;78:54-66. doi:10.1016/j.resconrec.2013.06.010
- 26. UNITED NATIONS BC. http://www.basel.int/Implementation/Plasticwaste/Technicalguidelines/ Meetings/SIWGPlastic2023/tabid/9517/De
- 27. Kong X, Qi H, Curtis JM. Synthesis and characterization of high-molecular weight aliphatic polyesters from monomers derived from renewable resources. *J Appl Polym Sci*. 2014;131(15). doi:10.1002/app.40579
- 28. Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK. Hyperbranched Polymers for Coating Applications: A Review. *Polym Plast Technol Eng*. 2016;55(1):92-117. doi:10.1080/03602559.2015.1021482
- 29. Parker D, Bussink J, van de Grampel HT, et al. Polymers, High-Temperature. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012. doi:10.1002/14356007.a21_449.pub3

- 30. Rogers ME, Long TE, Turner SR. Introduction to Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. In: *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. Wiley; 2003:1-16. doi:10.1002/0471220523.ch1
- 31. Köpnick H, Schmidt M, Brügging W, Rüter J, Kaminsky W. Polyesters. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley; 2000. doi:10.1002/14356007.a21_227
- 32. Timothy E. Long, Martin E. Rogers. Synthetic Methods in Step-Growth Polymers.; 2003.
- Burgess SK, Leisen JE, Kraftschik BE, Mubarak CR, Kriegel RM, Koros WJ. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*. 2014;47(4):1383-1391. doi:10.1021/ma5000199
- 34. Sousa AF, Vilela C, Fonseca AC, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polym Chem.* 2015;6(33):5961-5983. doi:10.1039/C5PY00686D
- 35. Tsanaktsis V, Bikiaris DN, Guigo N, et al. Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid. *RSC Adv*. 2015;5(91):74592-74604. doi:10.1039/c5ra13324f
- 36. Carus L, Raschka M, Scholz A. Market Developments of and Opportunities for Biobased Products and Chemicals Final Report): Market Developments of and Opportunities for Bio-Based Products and Chemicals. Report Written for: Institute for Ecology and Innovation Nova-Institute 3 Markets and Trends of Bio-Based Products.; 2013. www.nova-Institut.eu
- 37. Fei X, Fei X, et al. Biobased Poly(ethylene 2,5-furancoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry. *ACS Sustain Chem Eng*. 2020;8(23):8471-8485. doi:10.1021/acssuschemeng.0c01862
- 38. Program B, Werpy T, Petersen G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy. http://www.osti.gov/bridge
- Lalanne L, Nyanhongo GS, Guebitz GM, Pellis A. Biotechnological production and high potential of furanbased renewable monomers and polymers. *Biotechnol Adv*. 2021;48. doi:10.1016/j.biotechadv.2021.107707
- Knoop RJI, Vogelzang W, van Haveren J, van Es DS. High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate);
 critical aspects in synthesis and mechanical property determination. J Polym Sci A Polym Chem.
 2013;51(19):4191-4199. doi:10.1002/pola.26833
- Wang J, Liu X, Jia Z, Sun L, Zhu J. Highly crystalline polyesters synthesized from furandicarboxylic acid (FDCA): Potential bio-based engineering plastic. *Eur Polym J*. 2018;109:379-390.
 doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.10.014
- 42. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Exarhopoulos S, Papageorgiou M, Bikiaris DN. Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate). *Polymer (Guildf)*. 2014;55(16):3846-3858. doi:10.1016/j.polymer.2014.06.025

- 43. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Tsanaktsis V, Bikiaris DN. 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)*. 2015;62:28-38. doi:10.1016/j.polymer.2015.01.080
- 44. Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Chrissafis K, Exarhopoulos S, Bikiaris DN. Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate). *Eur Polym J*. 2015;67:383-396. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.08.031
- 45. Tsanaktsis V, Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. A facile method to synthesize high-molecular-weight biobased polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain diols. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2015;53(22):2617-2632. doi:10.1002/pola.27730
- 46. Papageorgiou GZ, Guigo N, Tsanaktsis V, et al. On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated scanning calorimetry. *Eur Polym J.* 2015;68:115-127. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.011
- 47. Tsanaktsis V, Bikiaris DN, Guigo N, et al. Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid. *RSC Adv*. 2015;5(91):74592-74604. doi:10.1039/c5ra13324f
- Papageorgiou DG, Guigo N, Tsanaktsis V, et al. Fast Crystallization and Melting Behavior of a Long-Spaced Aliphatic Furandicarboxylate Biobased Polyester, Poly(dodecylene 2,5-furanoate). *Ind Eng Chem Res*. 2016;55(18):5315-5326. doi:10.1021/acs.iecr.6b00811
- 49. Plackett D, Siró I. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for food packaging. In: *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*. Elsevier; 2011:498-526. doi:10.1533/9780857092786.4.498
- 50. Burgess SK, Leisen JE, Kraftschik BE, Mubarak CR, Kriegel RM, Koros WJ. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*. 2014;47(4):1383-1391. doi:10.1021/ma5000199
- 51. Suntory Introduces 100% Plant-Based PET Bottle Prototypes. http://www.anellotech.com
- 52. Adam-Gibbs_JChemPhys65.
- 53. Long ER, Macdonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage*. 1995;19(1):81-97. doi:10.1007/BF02472006
- 54. Pérez S. *Macromolecular physics*. Vol. 3. *Crystal melting* by B. Wunderlich. *Acta Crystallographica Section A*. 1981;37(4):606-606. doi:10.1107/S0567739481001381
- 55. Shirzad K, Viney C. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. *J R Soc Interface*. 2023;20(203). doi:10.1098/rsif.2023.0242
- 56. Αχιλιάς Δ. Μεταπτώσεις Πολυμερών. Vol Κεφάλαιο 7.; 2015.

- 57. Kiparissides C. Challenges in Polymerization Reactor Modeling and Optimization: A Population Balance Perspective. *IFAC Proceedings Volumes*. 2004;37(9):137-154. doi:10.1016/S1474-6670(17)31805-0
- 58. Kemp RB. HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY VOLUME 4 FROM MACROMOLECULES TO MAN EDITED BY.
- 59. Gill P, M, T. T. & RB. Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *Journal of biomolecular techniques*. 2010;21(4):167-193.
- 60. Mettler Toledo. Optimum performance for metastable materials.,Thermal Analysis Application Practical aspects of the Flash DSC 1: Sample preparation for measurements of polymers.
- 61. G. Z. Papageorgiou, A. A. Vassiliou, V. D. Karavelidis, A. Koumbis, D. N. Bikiaris. Macromolecules. 2008;41:1675-1684.
- 62. Hoffman JD, Weeks J 1. *Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene*. Vol 66.
- 63. Bassett DC, Olley RH, Ai IAM, Thomson RJJ. On Crystallization Phenomena in PEEK*.; 1988.
- 64. Fanfoni M, Tomellini M. *The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Model: A Brief Review (*)*.; 1998. https://www.researchgate.net/publication/333507130
- 65. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J Chem Phys.* 1940;8(2):212-224. doi:10.1063/1.1750631
- 66. Shirzad K, Viney C. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. *J R Soc Interface*. 2023;20(203). doi:10.1098/rsif.2023.0242
- 67. Christian JW. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. *Materials Today*. 2003;6(3):53. doi:10.1016/S1369-7021(03)00335-3
- 68. Cebe P, Hong SD. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer (Guildf)*. 1986;27:1183-1192. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95075802
- 69. Tobin MC. Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. III. Mixed heterogeneous– homogeneous nucleation and nonintegral exponents of the time. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1977;15(12):2269-2270. doi:10.1002/pol.1977.180151217
- 70. Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer (Guildf)*. 1978;19(10):1142-1144. doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5
- 71. Cebe P, Hong SD. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer (Guildf)*. 1986;27:1183-1192. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95075802
- 72. T. Ozawa. Kinetics of Non-Isothermal.
- Zhang Z, Xiao C, Dong Z. Comparison of the Ozawa and modified Avrami models of polymer crystallization under nonisothermal conditions using a computer simulation method. *Thermochim Acta*. 2007;466(1):22-28. doi:https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.10.004

- 74. Kalkar AK, Deshpande VD, Vatsaraj BS. Isoconversional kinetic analysis of DSC data on nonisothermal crystallization: Estimation of Hoffman-Lauritzen parameters and thermal transitions in PET/MMT nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. 2014;55(26):6948-6959. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.068
- 75. D'Amico DA, Cyras VP, Manfredi LB. Non-isothermal crystallization kinetics from the melt of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and modified clays. *Thermochim Acta*. 2014;594:80-88. doi:10.1016/j.tca.2014.08.023
- 76. Papageorgiou GZ, Achilias DS, Bikiaris DN, Karayannidis GP. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO2 nanocomposites. *Thermochim Acta*. 2005;427(1-2):117-128. doi:10.1016/j.tca.2004.09.001
- 77. Dhanvijay PU, Shertukde V V., Kalkar AK. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(εcaprolactone). *J Appl Polym Sci*. 2012;124(2):1333-1343. doi:10.1002/app.34045
- 78. Supaphol P, Dangseeyun N, Srimoaon P, Nithitanakul M. Nonisothermal melt-crystallization kinetics for three linear aromatic polyesters. *Thermochim Acta*. 2003;406(1-2):207-220. doi:10.1016/S0040-6031(03)00258-2
- 79. Wood LA, Bekkedahi N. *CRYSTALLIZATION OF UNVULCANIZED 'RUBBER AT DIFFERENT TEMPERATURES 1*. Vol 36.; 1946.
- Tardif X, Pignon B, Boyard N, et al. Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. *Polym Test*. 2014;36:10-19. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.03.013
- 81. Visintin A. The Gibbs-Thomson Law. In: *Models of Phase Transitions*. Birkhäuser Boston; 1996:155-177. doi:10.1007/978-1-4612-4078-5_7
- 82. Logan SR. The origin and status of the Arrhenius equation. *J Chem Educ*. 1982;59(4):279. doi:10.1021/ed059p279