ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη των θερμικών μεταβάσεων των βιοβασιζόμενων Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΧΡΗΣΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εν λόγω διπλωματική εργασία ανατέθηκε από τον Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κύριο Παπαγεωργίου Ζαχαρία Γεώργιο, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για τις κατευθυντήριες οδηγίες που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την υπομονή που έκανε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της εργασίας, όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του, για την επίλυση διάφορων θεμάτων. Θα ήθελα επίσης να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου, τον αδερφό μου και τη γιαγιά μου, οι οποίοι στήριξαν τις σπουδές μου με διάφορους τρόπους, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μου και τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν και με στήριξαν ψυχολογικά όλη αυτή την περίοδο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ПЕРІЛНΨН	6
ABSTRACT	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
1° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΟΛΥΜΕΡΗ	8
1.1 Εισαγωγή στα Πολυμερή	8
1.2 Πολυμερισμός – Αντιδράσεις Πολυμερισμού	. 10
1.2.1 Σταδιακός Πολυμερισμός	. 10
1.2.2 Αλυσιδωτός Πολυμερισμός	. 10
1.3 Διάκριση Πολυμερών	. 11
1.3.1 Προέλευση και είδος ατόμων στη κύρια μακρομοριακή αλυσίδα	. 11
1.3.2 Αρχικτεκτονική της αλυσίδας των πολυμερών	. 11
1.3.3 Σύσταση μονομερώνΕrror! Bookmark not defin	ied.
1.3.4 Αλληλεπίδραση με το νερό	. 13
1.3.5 Εφαρμογές Error! Bookmark not defin	ied.
1.3.6 Θερμικές Ιδιότητες	. 17
1.4 Ιδιότητες Πολυμερών	. 20
1.4.1 Μοριακά βάρη πολυμερών	. 20
1.4.2 Δομή πολυμερών	. 22
1.4.3 Μορφολογία πολυμερών	. 22
1.4.4 Τήξη και Υαλώδης μετάβαση	. 23
2° КЕФАЛАЮ: ПРАΣІ NH XHMEIA – ВІΩΣІМН АNAПТУΞΗ	26
2.1 Εισαγωγή στην Πράσινη Χημεία	. 26
2.2 Οι Δώδεκα(12) Αρχές της Πράσινης Χημείας	. 27
2.3 Προτερήματα της Πράσινης Χημείας	. 28
2.4 Βιώσιμη Ανάπτυξη	. 30
2.5 Κύκλος ζωής προϊόντων	. 32
3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΔΙΫΛΙΣΤΗΡΙΑ	34
3.1 Έννοια του Βιοδιϋλιστηρίου	. 34
3.2 Κατηγοριοποίηση Βιοδιϋλιστηρίων	. 34
3.3 Προϊόντα προερχόμενα από βιοδιύλιση	. 36
3.4 Χρήση πρώτων υλών στα Βιοδιϋλιστήρια	. 37
3.5 Διεργασίες μετατροπής της βιομάζας	. 38

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ-ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	. 40
4.1 Εισαγωγή στα βιοπολυμερή-βιοπλαστικά	. 40
4.2 Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή	. 41
4.3 Βιοβασιζόμενα Πολυμερή	. 45
4.4 Μονομερή από ανανεώσιμους φυσικούς πόρους	. 46
5° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	. 48
5.1 Εισαγωγή στους πολυεστέρες	. 48
5.2 Ταξινόμηση πολυεστέρων	. 49
5.2.1 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες	. 50
5.2.2 Δικτυωμένοι ή Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	. 52
5.2.3 Πολύ(ανθρακικοί) εστέρες	. 52
5.3 Τερεφθαλικοί πολυεστέρες	. 53
5.4 Φουρανοϊκοί πολυεστέρες	. 55
5.4.1 Αλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες	. 57
5.4.2 Κυκλοαλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες	. 58
5.4.3 Αρωματικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες	. 59
5.5 Σύνθεση του 2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικού Οξέος(FDCA)	. 59
5.6 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Αιθυλενεστέρας) (PEF)	61
5.7 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Προπυλενεστέρας) (PPF)	62
5.8 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Βουτυλενεστέρας) (PBF)	. 63
6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ	. 64
6.1 Κρυστάλλωση	. 64
6.1.1 Ισόθερμη Κρυστάλλωση	65
6.1.2 Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση από το τήγμα	66
6.1.3 Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση	. 66
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	. 68
1° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	OY . 68
1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	. 68
1.2 Περίθλαση Ακτινών Χ Ευρείας Γωνίας (WAXD)	. 71
2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	. 73
2.1 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Αιθυλενεστέρας) (PEF)	. 73
2.2 Πολύ(Τερεφθαλικός Αιθυλενεστέρας) (PET)	. 86
2.3 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Προπυλενεστέρας) (PPF)	. 98
2.4 Πολύ(Τερεφθαλικός Προπυλενεστέρας) (PPT)	108

2.5 Πολύ(2,5-Φουρανοδικαρβοξυλικός Βουτυλενεστέρας) (PBF)	121
2.6 Πολύ(Τερεφθαλικός Βουτυλενεστέρας) (PBT)	137
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	149
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	150

ПЕРІЛНΨН

Oι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) (PATs) είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες, που παρουσιάζουν υψηλές θερμικές και μηχανικές αντοχές και καλές ιδιότητες φραγής έναντι αερίων. Είναι οι πολυεστέρες που κυριαρχούν στην αντίστοιχη αγορά με εφαρμογές σε υλικά για παραγωγή φιαλών νερού και αναψυκτικών, φιλμ, ινών, δοχείων κλπ. Οι πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) (PAFs) αποτελούν μια οικογένεια νέων πολλά υποσχόμενων θερμοπλαστικών πολυεστέρων του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA), που προέρχονται από βιομάζα. Λόγω της ομοιότητας του FDCA με το τερεφθαλικό οξύ (TA), οι PAFs θεωρούνται οι βιοβασιζόμενοι ανταγωνιστές των δημοφιλών πετρογημικών πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) (PATs) και αναμένεται να διαδραματίσουν βασικό ρόλο στη βιοοικονομία. Οι PAFs πλεονεκτούν έναντι των PATs κυρίως ως προς τις ιδιότητες φραγής αερίων, που τους κάνουν ιδιαίτερα ελκυστικούς ως υλικά για εμφιάλωση ποτών, όπως η μπίρα και ανθρακούχα αναψυκτικά.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοζυλικών αλκυλενεστέρων) (PAFs) σε σύγκριση με τους αντίστοιχους Πολυ(τερεφθαλικούς αλκυλενεστέρες) (PATs). Μέσω της εφαρμογής τεχνικών θερμικής ανάλυσης, όπως η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), εξετάζονται η κρυσταλλικότητα, η θερμική σταθερότητα και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τήξης των πολυμερών αυτών. Σκοπός είναι η κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς ώστε και σε συνδυασμό με τις ανώτερες ιδιότητες φραγής έναντι αερίων, να μπορεί να γίνει μία πρώτη εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης των φουρανικών πολυεστέρων ως αντικαταστάτες των τερεφθαλικών.

Στα πλαίσια της μελέτης των PAFs και PATs, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτινών-Χ ευρείας γωνίας (WAXD), για το χαρακτηρισμό της στερεάς κατάστασης των πολυμερών.

Ακόμη, μέσω της τεχνικής της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), αξιολογήθηκαν οι θερμικές μεταβάσεις κάθε πολυμερούς και των δύο οικογενειών (PATs και PAFs). Η βασικότερη διαπίστωση είναι ότι η κρυστάλλωση των τερεφθαλικών πολυεστέρων είναι πιο γρήγορη από την αντίστοιχη των φουρανικών, με το PBT να παρουσιάζει την μεγαλύτερη ταχύτητα κρυστάλλωσης. Επίσης, οι πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης (Tms) και υψηλότερες θερμοκρασίες μετάβασης υάλου (Tgs) συγκριτικά προς τους ομόλογούς τους τερεφθαλικούς πολυεστέρες.

ABSTRACT

Poly(alkylene terephthalates) are thermoplastic, aliphatic-aromatic, non-biodegradable but recyclable polyesters, which exhibit high thermal and mechanical characteristics and good gas barrier properties. These polyesters dominate the respective market, with applications in materials for the bottling of water and soft drink, films, fibers, containers, etc. PAFs [poly(2,5-furandicarboxylic alkylene esters)] are a family of new promising thermoplastic polyesters derived from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), which is sourced from biomass. Due to the similarity of FDCA to terephthalic acid (TA), PAFs are considered the bio-based competitors to the popular petrochemical poly(terephthalates) (PATs) and are expected to play a key role in the bioeconomy. PAFs offer advantages over PATs mainly in terms of gas barrier properties, making them particularly attractive as materials for bottling beverages such as beer and carbonated soft drinks.

The subject of this thesis is the study of the thermal behavior of poly(alkylene 2,5furandicarboxylate)s (PAFs) in comparison to their corresponding poly(alkylene terephthalate)s (PATs). Through the application of thermal analysis techniques, such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), changes in crystallinity, thermal stability, and the glass transition and melting temperatures of these polymers are examined. The aim is to understand the thermal behavior so that, combined with their superior gas barrier properties, an initial assessment of the potential use of furan-based polyesters as replacements for terephthalates can be made.

Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD) technique was used, to characterize the solid state structure of the polymers. Additionally, through the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique, the thermal transitions of each polymer from both families (PATs and PAFs) were evaluated. The main finding is that the crystallization of terephthalates is faster than that of furan-based polyesters, with PBT showing the highest crystallization rate. Furthermore, PAFs show lower melting temperatures (T_ms) and higher glass transition temperatures (T_gs) compared to their terephthalate homologues.

<u>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1º: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα Πολυμερή

Ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων δομικών μονάδων. Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των πολυμερών λέγονται μονομερή. Η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου καλείται επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. Η τελευταία δεν είναι οπωσδήποτε ίδια με το μονομερές. Έτσι, σε πολυμερή προσθήκης συνήθως η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα ταυτίζεται με το μονομερές, ενώ σε πολυμερή συμπύκνωσης, είναι διαφορετική. Ως εκ τούτου, γίνεται διάκριση των πολυμερών σε προσθήκης (αυτά δηλαδή που προέργονται από αντιδράσεις προσθήκης σε διπλό δεσμό και όλα τα μονομερή από τα οποία προέργονται έχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους) και συμπύκνωσης (εκείνα που προέρχονται συνήθως από την αντίδραση δύο μονομερών και παράγεται ταυτόχρονα και ένα μικρό μόριο, π.χ. νερό). Για να χρησιμοποιηθεί μια ένωση ως μονομερές, θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες μπορεί να αντιδράσει. Ο αριθμός των δραστικών θέσεων ενός μονομερούς χαρακτηρίζει τη δραστικότητά του. Μονομερή, όπως το αιθυλένιο (CH2=CH2) ή η αιθυλενογλυκόλη (HOCH2CH2OH), είναι δι-δραστικά, ενώ η γλυκερίνη CH2(OH)-CH(OH)-CH2(OH) τρι-δραστική. Ο συνολικός αριθμός επαναλαμβανόμενων μονάδων στο μακρομόριο ορίζει και τον βαθμό πολυμερισμού. Ανάλογα και με το είδος των μονομερών, τα πολυμερή ταξινομούνται και ως εξής:

- Ομοπολυμερή: Όταν το πολυμερές απαρτίζεται από ένα είδος μονομερών.
- Συμπολυμερή: Όταν το πολυμερές απαρτίζεται από δύο είδη μονομερών.
- Τριπολυμερή: Όταν το πολυμερές απαρτίζεται από τρία είδη πολυμερών.[1]

Υπάρχουν δύο μεγάλες γενικές κατηγορίες πολυμερών. Τα φυσικά πολυμερή, που βρίσκονται στη φύση και παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς (π.χ κυτταρίνη, φυσικό ελαστικό, ξύλο, πρωτεΐνες, DNA κ.α) αλλά και τα συνθετικά πολυμερή, που κατασκευάζονται από τον άνθρωπο μέσω διάφορων χημικών αντιδράσεων, όπως αυτές της προσθήκης ή της συμπύκνωσης, δημιουργώντας πολυμερή με διαμορφώσεις μακαρονάδας ή πολυμερή με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών. Παραδείγματα συνθετικών πολυμερών αποτελούν το πολυαιθυλένιο (PE), το κοινό σε όλους μας πλαστικό, το πολυπροπυλένιο (PP) που χρησιμοποιείται στη συσκευασία προϊόντων, στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, στα χαρτικά κ.λ.π, το πολυστυρένιο (PS), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Επιπλέον, τα πολυμερή ταξινομούνται και βάσει άλλων παραμέτρων, όπως είναι η χημική σύσταση και η δομή των πολυμερών, οι εφαρμογές τους αλλά και οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από το μήκος αλλά και την τοπολογία της αλυσίδας τους, από τους σταυροδεσμούς και τις πλευρικές ομάδες. Περιλαμβάνουν τις θερμικές ιδιότητες με βάση των οποίων διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως άμορφα και συνεπώς δεν τήκονται, ενώ παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Από την άλλη, τα θερμοπλαστικά πολυμερή δεν είναι τελείως άμορφα, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται από τον βαθμό κρυσταλλικότητας, τη θερμοκρασία τήξης αλλά και τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, μιας και βρίσκονται παντού γύρω μας. Βρίσκουν εφαρμογή σε κατασκευαστικά υλικά, όπως πλαστικά για συσκευασίες, σωλήνες, δομικά υλικά ή συνθετικές ίνες για ρούχα και υφάσματα. Επίσης, χρησιμοποιούνται ευρέως στο κλάδο της ιατρικής, όπως τα βιοσυμβατά πολυμερή για προσθετικά μέλη, συσκευές και συσκευασίες φαρμάκων. Τεράστια χρήση των πολυμερών εμφανίζεται και στα καθημερινά είδη, αφού σακούλες, μπουκάλια, παιχνίδια πλαστικά και οικιακά σκεύη είναι κατασκευασμένα από αυτά. Επιπρόσθετα, αξίζει να αναφερθεί η εφαρμογή τους και στην αυτοκινητοβιομηχανία, αφού μέρη αυτοκινήτων όπως τα ελαστικά, τα ταμπλό, οι προφυλακτήρες και άλλες εσωτερικές επιφάνειες αποτελούν αυτά τα υλικά. [1]

1.2 Πολυμερισμός - Αντιδράσεις πολυμερισμού

Ο πολυμερισμός είναι η διαδικασία δημιουργίας πολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος, μέσω της σύνδεσης μονομερών μεταξύ τους. Τα πολυμερικά υλικά μπορούν να παραχθούν είτε μέσω σταδιακού πολυμερισμού είτε μέσω αλυσιδωτού πολυμερισμού.

1.2.1 Σταδιακός Πολυμερισμός

Ο πολυμερισμός είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα μονομερές αντιδρά με ένα άλλο ή με ένα μόριο αναπτυσσόμενο ως προς το μέγεθός του. Ως σταδιακός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται εκείνος στον οποίο το μοριακό βάρος των μακρομορίων αυξάνεται αργά και σταδιακά με το χρόνο. Το μονομερές εξαντλείται σχεδόν μόλις αρχίσει ο πολυμερισμός με σύγχρονο σχηματισμό διμερών, τριμερών, τετραμερών κ.ά. προϊόντων που συνεχίζουν να αντιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα η αύξηση του μεγέθους όλων των μακρομορίων να είναι σχεδόν ταυτόχρονη. Στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού περιλαμβάνονται η πολυσυμπύκνωση και η πολυπροσθήκη. Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) εκτός από τα πολυμερή σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως H₂O, NH₃, HCl. Οι ενώσεις που αποσπώνται προέρχονται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης. Στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition) δεν έχουμε σχηματισμό ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος. Πολλές φορές κατά την σύνδεση των βασικών δομικών μονάδων γίνεται παράλληλα μετάθεση ατόμου υδρογόνου. [2]

Πολυμερή που σχηματίζονται με σταδιακό πολυμερισμό είναι τα πολυαμίδια, οι πολυουρεθάνες, πολυαιθέρες, πολυεστέρες κ.α, με τους τελευταίους να σχηματίζονται κατά βάση με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης.

1.2.2 Αλυσιδωτός Πολυμερισμός

Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό, το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων (αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, ανιόντων, κατιόντων). Τα μονομερή φέρουν δραστικούς διπλούς δεσμούς, ή και δακτυλίους που με την επίδραση ή όχι διεγερτών/καταλυτών, αντιδρούν προς σχηματισμό πολυμερών μέσα από ταχείες διαδοχικές προσθήκες ενός μονομερούς κάθε φορά. Το μονομερές που συμμετέχει σε αλυσιδωτό πολυμερισμό αντιδρά γενικά μόνο με την άκρη μιας αναπτυσσόμενης μακρομοριακής αλυσίδας. Οι αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού, ανάλογα με το ενεργό κέντρο που προωθεί την αντίδραση, χωρίζονται σε 4 κατηγορίες:

- 1. Αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, με ενεργό κέντρο ρίζα,
- Ομογενής κατάλυση-ανιονικός πολυμερισμός, με ενεργό κέντρο το ανιόν,
- Ομογενής κατάλυση-κατιοντικός πολυμερισμός, με ενεργό κέντρο το κατιόν,
- 4. Ετερογενής κατάλυση, στην οποία ενεργό κέντρο μπορεί να είναι ένα σύμπλοκο άλατος- μετάλλου, ή ένα σύστημα Ziegler-Natta.

Παραδείγματα αλυσιδωτού πολυμερισμού αποτελούν οι πολυμερισμοί του αιθυλενίου, στυρενίου, ισοβουτυλενίου, προπυλενίου κ.λ.π. [1], [85]

1.3 Διάκριση Πολυμερών

Η κατηγοριοποίηση των πολυμερών γίνεται βάσει πολλών παραγόντων. Ο σημαντικότερος, αν μη τι άλλο, είναι το μοριακό βάρος, αφού τα πολυμερή με μοριακό βάρος άνω του 20.000 θεωρούνται μεγάλα, ενώ εκείνα με μοριακό βάρος κατώτερο του 20.000 θεωρούνται μικρά. Ωστόσο, η διάκριση των πολυμερών έγκειται και σε πολλούς άλλους παράγοντες, με τους σημαντικότερους τους εξής: Την προέλευση και χημική σύσταση, το είδος των ατόμων στη κύρια μακρομοριακή αλυσίδα, τη δομή της αλυσίδας, τη σύσταση του μονομερούς, τη θερμική συμπεριφορά και την αλληλεπίδραση με το νερό.

1.3.1 Προέλευση και είδος ατόμων στην κύρια μακρομοριακή αλυσίδα

Τα πολυμερή μπορεί να διακριθούν, ανάλογα με το τρόπο παραγωγής και προέλευσής τους, σε φυσικά πολυμερή, συνθετικά, ημισυνθετικά και ανόργανα.

- Φυσικά πολυμερή είναι εκείνα τα οποία βρίσκονται στη φύση από μόνα τους, όπως οι πρωτεΐνες, πολυπετίδια, πολυνουκλεοτίδια, πολυσακχαρίτες, φυσικό ελαστικό κ.α
- Συνθετικά πολυμερή είναι εκείνα που συντίθενται από τον άνθρωπο και έχουν ποικίλλες εφαρμογές. Μερικά παραδείγματα είναι το πολυαιθυλένιο(PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το νάιλον, το πολυστυρένιο (PS), ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) κ.α.
- Ημισυνθετικά πολυμερή είναι εκείνα που επιδέχονται μία μικρή παρέμβαση από τον άνθρωπο. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν η οξική κυτταρίνη, η νιτρική κυτταρίνη, η μεθυλοκυτταρίνη και το καουτσούκ.
- Ανόργανα πολυμερή είναι εκείνα στα οποία ο κορμός των μακρομορίων δεν έχει άτομα άνθρακα με υποκαταστάτες, αλλά αποτελείται από ένα ή περισσότερα από τα υπόλοιπα δισθενή ή πολυσθενή στοιχεία. Ανόργανα πολυμερή αποτελούν τα πυριτικά άλατα, το πολυδιμεθυλογερμάνιο, τα πολυφωσφαζένια, κ.ά.

Ανάλογα με το είδος των ατόμων στη κύρια μακρομοριακή αλυσίδα, τα πολυμερή διακρίνονται σε ομοαλυσωτά και ετεροαλυσωτά. Στην πρώτη περίπτωση, τα πολυμερή διαθέτουν πολυμερική αλυσίδα με μόνο ένα είδος ατόμων, ενώ τα ετεροαλυσωτά διαθέτουν αλυσίδα με περισσότερα από ένα είδος ατόμων. [1], [2]

1.3.2 Αρχιτεκτονική της αλυσίδας των πολυμερών

Τα πολυμερή, ανάλογα με την δομή της αλυσίδας, μπορούν να είναι:

Γραμμικά, στα οποία οι ομάδες μονομερών συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες. Εξαιτίας των ελκτικών διαμοριακών σχέσεων που σχηματίζουν μεταξύ τους οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα, μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλά σημεία τήξεως, καθιστώντας τες δύσκολα κατεργάσιμες με διαδικασίες τήξης. Επιπλέον, είναι θερμοπλαστικά, δηλαδή μπορούν να μαλακώνουν και να επαναδιαμορφώνονται με την εφαρμογή θερμότητας, αλλά συνήθως είναι σκληρά και άκαμπτα σε κανονικές συνθήκες. Τέτοια παραδείγματα γραμμικών πολυμερών αποτελούν το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο, το nylon κ.α.

- Διακλαδισμένα, στα οποία οι κύριες αλυσίδες συνδέονται με πλευρικές αλυσίδες. Έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή. Όταν έχουν λίγες διακλαδώσεις, είναι διαλυτά σε αρκετούς διαλύτες, καθώς οι διακλαδώσεις επιτρέπουν στο διαλύτη να διεισδύσει εύκολα ανάμεσα στις αλυσίδες. Αντίθετα, όταν οι διακλαδώσεις είναι πολλές, τα πολυμερή διογκώνονται σε διαλύτες λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής που δημιουργούν. Είναι πολυμερή μικρής πυκνότητας, δηλαδή έχουν μεγάλο όγκο σε σχέση με το βάρος τους, και έχουν χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, δηλαδή δεν είναι τόσο ανθεκτικά στην τάση που τα τραβάει. Επίσης, έχουν σχετικά χαμηλό σημείο τήξεως συγκριτικά με τα γραμμικά πολυμερή. Τα διακλαδισμένα μακρομόρια καθιστούν τα πλαστικά ελαφρά, καθώς η δομή τους επιτρέπει την ελαφρότητα και την ευκαμψία. Επίσης, τα καθιστούν μαλακά και εύκολα στην κατεργασία τήξης, καθώς η δομή τους επιτρέπει την εύκαμπτη αλλαγή σχήματος με την εφαρμογή θερμότητας.
- Διασταυρωμένα, στα οποία σχηματίζονται σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων τους. Αυτοί οι σταυροδεσμοί καθιστούν τα πολυμερή αδιάλυτα σε διαλύτες, αλλά ταυτόχρονα διογκώνονται σε αυτούς. Οι σταυροδεσμοί ενισχύουν τις φυσικές ιδιότητες των πολυμερών, κυρίως την αντοχή τους. Όταν ο βαθμός διασταύρωσης είναι υψηλός, δηλαδή υπάρχουν πολλοί σταυροδεσμοί, τα πολυμερή γίνονται σκληρά και στερεά. Αντίθετα, όταν ο βαθμός διασταύρωσης είναι χαμηλός, τα πολυμερή είναι ελαστομερή, που σημαίνει ότι μπορούν να επαναφέρουν το αρχικό τους σχήμα μετά από επιβάρυνση.
- Δικτυωμένα, στα οποία οι αλυσίδες έχουν σχηματίσει πολλούς σταυροδεσμούς μεταξύ τους. Αυτή η διασύνδεση είναι σε τέτοιο βαθμό που οδηγεί στη δημιουργία ενός πολυμερικού δικτύου. Τα μακρομόρια που συμμετέχουν στα δικτυωμένα πολυμερή μπορεί να είναι είτε γραμμικά είτε διακλαδωμένα, και συνδέονται μέσω διάφορων χημικών δεσμών. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία πολυμερικών δικτύων είναι τρισδραστικά, δηλαδή περιέχουν τρεις δυνητικές θέσεις προς αντίδραση. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία μιας τρισδιάστατης και πυκνής δομής στο πολυμερικό δίκτυο. [85]

1.3.3 Σύσταση μονομερών

- 1. Τυχαία (random) είναι τα συμπολυμερή των οποίων τα μονομερή κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας.
- 2. Εναλλασσόμενα (alternating) ονομάζονται εκείνα που οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται διαρκώς.
- 3. Συσταδικά ή αδρομερή (block) είναι τα συμπολυμερή όπου κάθε είδος μονομερούς σχηματίζει συστάδες, δηλαδή μακρές ακολουθίες της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας.
- 4. Εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα (graft) είναι τα συμπολυμερή τα οποία αποτελούνται από μία κύρια μονομοριακή αλυσίδα με ένα τύπο μονομερούς, πάνω στην οποία παρουσιάζονται διακλαδώσεις από ακολουθίες του άλλου τύπου μονομερούς. [1]

1.3.4 Αλληλεπίδραση με νερό

Η αλληλεπίδραση των πολυμερών με το νερό αποτελεί ακόμη έναν παράγοντα σύμφωνα με τον οποίο μπορούν να ταξινομηθούν και να διακριθούν τα πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, τα τελευταία διακρίνονται σε:

α) Μη βιοαποικοδομήσιμα υδρόφοβα πολυμερή: Τα συγκεκριμένα παρουσιάζουν αδράνεια όταν έρχονται σε επαφή με το νερό, άρα και παραμένουν άθικτα. Παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι η πολυαιθυλενογλυκόλη, ο πολυ(οξικός βινυλεστέρας), και το πολυβινυλοχλωρίδιο.

β) Υδροπηκτές: Πρόκειται για υδρόφιλα πλέγματα πολυμερών που συγκρατούν μεγάλες ποσότητες νερού. Δεν διαλύονται στο νερό, ενώ παρουσιάζουν θερμοδυναμική συμβατότητα με το νερό που τους επιτρέπει να διογκώνονται σε ένα υδατικό μέσο και μπορούν να συγκρατούν νερό από 10-20% μέχρι πάνω από χιλιάδες φόρες του ξηρού βάρος του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η διασταυρωμένη πολυβινυλοπυρρολιδόνη.

γ) Διαλυτά πολυμερή: Είναι πολυμερή με μέτριο μοριακό βάρος, και δεν σχηματίζουν σταυροδεσμούς. Η δομή αυτή τα καθιστά ικανά διάλυσης στο νερό. Παραδείγματα διαλυτών μακρομορίων είναι η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC), και η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG).

δ) *Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή*: Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή αποικοδομούνται σε βιολογικά συστήματα και μπορεί ένα στάδιο διάσπασης των υλικών αυτών να είναι η υδρόλυση, οπότε και αφομοιώνονται. Παραδείγματα αποτελούν το πολυγαλακτικό οξύ και το πολυγλυκολικό οξύ.[85]

1.3.5 Εφαρμογές

Τα πολυμερή βρίσκουν ποικίλλες εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Σύμφωνα με αυτές, διακρίνονται σε:

 Πλαστικά, δηλαδή μακρομοριακά υλικά που μπορούν να μορφοποιηθούν κατάλληλα μέσω της θέρμανσης ή της ψύξης. Έτσι, διακρίνονται σε θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα. Μερικά παραδείγματα πλαστικών πολυμερών αποτελούν οι πολυολεφίνες, (όπως το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο κ.α.), οι πολυουρεθάνες, διάφορες ρητίνες, πολυεστέρες, πολυαμίδια, το πολυστυρόλιο, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο, και άλλα αλογονούχα βινυλοππολυμερή.



Εικόνα 1: Παραδείγματα πλαστικών

2. Ελαστομερή, δηλαδή μακρομοριακά υλικά που δίνουν αρκετά μεγάλη αντιστρεπτή παραμόρφωση, δηλαδή επιμήκυνση, όταν υποβάλλονται σε εφελκυστικές δυνάμεις (δυνάμεις αντίθετης φοράς). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ελαστομερών αποτελούν τα φυσικά ελαστικά, τα συνθετικά ελαστικά (π.χ πολυϊσοπρένιο), τα ελαστικά στυρενίου / βουταδιενίου, το πολυβουταδιένιο, το πολυισοβουτυλένιο, οι πολυουρεθάνες, οι σιλικόνες κ.α.



Εικόνα 2: Παραδείγματα ελαστομερών

3. Τνες, δηλαδή αυτά τα εύκαμπτα πολυμερικά υλικά με μήκος εκατοντάδες φορές μεγαλύτερο του πάχους τους, ή και παραπάνω. Διακρίνονται σε υφάνσιμες και βιομηχανικές, ανάλογα με τις βιομηχανίες στις οποίες βρίσκουν εφαρμογή. Οι πρώτες απαντώνται σε βιομηχανίες υφαντουργίας, ενώ οι δεύτερες σε βιομηχανίες ελαστικών, πλαστικών και πολλών άλλων που δεν απαιτούν ύφανση των πολυμερών αυτών. Ακόμη, διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές ανάλογα με την προέλευσή τους. Σημαντικές φυσικές ίνες είναι το βαμβάκι, το μετάξι και το μαλλί, ενώ στις τεχνητές ανήκουν μακρομόρια όπως πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυπροπυλένιο, πολυακρυλονιτρίλιο.



Εικόνα 3: Παράδειγμα ινών

4. Επιχρίσματα, δηλαδή λεπτά υμένια υλικού που προσφύονται σθεναρά πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος. Τα επιχρίσματα προστατεύουν (από υγρασία, λάδια κ.ο.κ.) ή διακοσμούν διάφορα υλικά, όπως μέταλλα, ξύλα, υφάσματα, δέρματα, κ.ά. Για να λειτουργήσουν μάλιστα ως προστατευτικά πρέπει να έχουν την κατάλληλη δύναμη συγκράτησης επάνω στο υπόστρωμα, που καλείται πρόσφυση, αλλά και κατάλληλη συνοχή. Ως συνοχή χαρακτήριζεται η δύναμη που συγκρατεί σθεναρά τα μόρια του επιχρίσματος μεταξύ τους, έτσι ώστε να ενισχύεται η προστασία του υποστρώματος από διαβρωτικούς ή αποσυνθετικούς παράγοντες. Ενδιαφέροντα επιχρίσματα είναι τα παρακάτω:

1. Φυσικό/Συνθετικό Ελαστικό:

Τα επιχρίσματα αυτά προσφέρουν ελαστικότητα και ευκαμψία. Χρησιμοποιούνται συχνά σε εφαρμογές που απαιτούν καλή αντίσταση σε μηχανικές καταπονήσεις και κακουχίες, όπως στην κατασκευή επισκευαστικών υλικών ή ελαστικών στρώσεων σε επιφάνειες που διατρέχουν συχνές κινηματικές αλλαγές.

2. Ακρυλικά:

Τα ακρυλικά επιχρίσματα είναι γνωστά για την καλή τους πρόσφυση και αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην προστασία και ανανέωση επιφανειών όπως μέταλλα, ξύλο και πλαστικά.

3. Σιλικόνες:

Τα επιχρίσματα σιλικόνης προσφέρουν εξαιρετική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και στις ακραίες καιρικές συνθήκες. Είναι ιδανικά για εφαρμογές σε επιφάνειες που εκτίθενται σε διαρροές νερού ή υγρών χημικών.

4. Πολυουρεθάνες:

Οι πολυουρεθάνες προσφέρουν εξαιρετική αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις και χρησιμοποιούνται συχνά για την επένδυση επιφανειών που εκτίθενται σε ισχυρή τριβή ή έκθεση σε εξωτερικούς παράγοντες.

5. Νιτροκυτταρίνη:

Η νιτροκυτταρίνη είναι γνωστή για την υψηλή της αντοχή σε χημικά και φαινεόνες παράγοντες. Χρησιμοποιείται κυρίως σε ειδικές εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αντίσταση στη διάβρωση.

6. Πολυβινυλοχλωρίδιο:

Το πολυβινυλοχλωρίδιο είναι γνωστό για την αντοχή του σε χημικούς παράγοντες και χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές που απαιτούν ανθεκτικότητα στην υγρασία και στη διάβρωση.

7. Εποξειδικές/Φαινολικές Ρητίνες:

Αυτές οι ρητίνες είναι γνωστές για την υψηλή τους μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα στις χημικές ουσίες. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν ισχυρή πρόσφυση και σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες.



Εικόνα 4: Παράδειγμα επιχρίσματος

5. Κόλλες, δηλαδή μακρομοριακά υλικά που συμμετέχουν στην κόλληση επιφανειών. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολυμερών ή και μονομερών τα οποία κατά την κόλληση πολυμερίζονται. Ουσιαστικά με τον όρο κόλληση αναφερόμαστε σε μία διεργασία κατά την οποία αναπτύσσονται ελκτικές σχέσεις (ομοιοπολικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου, κλπ) ανάμεσα στο πολυμερές της κόλλας και στο υπόστρωμα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κολλών αποτελούν οι εποξειδικές ρητίνες, ο πολύ οξικός βινυλεστέρας, οι πολυουρεθάνες, οι ρητίνες, τα κυανοακρυλικά και τα μεθακρυλικά. [1], [85]



Εικόνα 5: Παράδειγμα κολλών

1.3.6 Θερμικές ιδιότητες

Τα άμορφα πολυμερή και τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι δύο διαφορετικές κατηγορίες πολυμερών με διαφορετικές δομές και ιδιότητες, ιδίως όσον αφορά την κίνηση των μοριακών αλυσίδων και τη συμπεριφορά τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

1. Άμορφα Πολυμερή:

- Τα άμορφα πολυμερή δεν έχουν κανονική κρυσταλλική δομή. Οι μοριακές αλυσίδες τους είναι περιπλεγμένες και αταξινόμητες. Αυτό το άτακτο παράγει μια μορφή πολυμερούς που μοιάζει με κουβάρι.
- Κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, οι αλυσίδες σε άμορφα πολυμερή είναι πλήρως κινητές και ελεύθερες να μετακινούνται. Αυτό επιτρέπει στο υλικό να είναι εύκαμπτο και πλαστικό.
- Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, η κίνηση των αλυσίδων αυξάνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής και της σκληρότητας του υλικού. Αυτό οφείλεται στη δυναμική κίνηση των μοριακών αλυσίδων που οδηγεί σε μετακινήσεις και αλλαγές στη δομή του υλικού.

2. Κρυσταλλικά Πολυμερή:

- Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν οργανωμένες μορφές που θυμίζουν κρύσταλλα. Οι μοριακές αλυσίδες είναι τακτοποιημένες σε κρυσταλλικές δομές.
- Οι κρυσταλλικές δομές περιορίζουν την κίνηση των αλυσίδων. Οι μικροκρυσταλλίτες μεταξύ των αλυσίδων μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου που ενισχύουν τη συνοχή του υλικού και αυξάνουν την αντοχή στη θερμοκρασία.

 Ως αποτέλεσμα, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι συνήθως πιο σκληρά και ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα άμορφα πολυμερή.

Συνοψίζοντας, η διαφορά στην κίνηση των μοριακών αλυσίδων μεταξύ των άμορφων και των κρυσταλλικών πολυμερών οδηγεί σε διαφορετικές ιδιότητες και συμπεριφορές των υλικών σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συνθήκες.

Ανάλογα με την θερμική συμπεριφορά υπάρχουν τρεις κατηγορίες:

- τα θερμοπλαστικά,
- τα θερμοσκληρυνόμενα,
- τα ελαστομερή.
- <u>Θερμοπλαστικά</u> ονομάζονται τα πολυμερή των οποίων τα μακρομόρια, όταν θερμανθούν πέρα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (για άμορφα πολυμερή) ή τη θερμοκρασία τήξης (για κρυσταλλικά πολυμερή), μαλακώνουν και λιώνουν. Σε αυτή την κατάσταση τήγματος, μπορούν να λάβουν το επιθυμητό σχήμα με την εφαρμογή πίεσης. Όταν ψυχθούν, σκληραίνουν και σταθεροποιούνται στη νέα τους μορφή. Τα θερμοπλαστικά μπορούν να έχουν γραμμική ή διακλαδισμένη δομή. Οι μακρομοριακές αλυσίδες τους είναι αναδιπλωμένες και περιπλεγμένες μεταξύ τους, συνδεδεμένες με ασθενείς δυνάμεις όπως οι δυνάμεις Van der Waals, οι αλληλεπιδράσεις διπόλουδιπόλου και οι δεσμοί υδρογόνου. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται, επιτρέποντας στις αλυσίδες να κινούνται και να απομακρύνονται μεταξύ τους υπό την επίδραση μηχανικής τάσης.

Διαδικασία Μορφοποίησης:

- 1. **Θέρμανση:** Τα θερμοπλαστικά θερμαίνονται μέχρι να φτάσουν στην κατάσταση τήγματος.
- 2. Εφαρμογή Πίεσης: Εφαρμόζεται πίεση για να λάβουν το επιθυμητό σχήμα.
- 3. Ψύξη: Ψύχονται και σκληραίνουν, σταθεροποιώντας το σχήμα τους.

Πλαστική Μνήμη και Επαναμορφοποίηση: Τα θερμοπλαστικά διαθέτουν την ικανότητα πλαστικής μνήμης, δηλαδή τείνουν να επανακτήσουν το σχήμα και το μέγεθος που είχαν κατά την προηγούμενη κατάσταση τήγματος όταν επαναθερμανθούν. Αυτό επιτρέπει την επαναμορφοποίηση τους πολλές φορές, κάτι που διευκολύνει τη διόρθωση ή ανακατασκευή αντικειμένων μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ωστόσο, αν το θερμοπλαστικό υπερθερμανθεί, τα μακρομόρια μπορεί να αλλοιωθούν, καταστρέφοντας την ικανότητα επαναμορφοποίησης. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι υλικά που μπορούν να επεξεργαστούν και να μορφοποιηθούν επανειλημμένα με τη χρήση θερμότητας και πίεσης, προσφέροντας ευελιξία και προσαρμοστικότητα στη χρήση τους. Τα θερμοπλαστικά είναι μαλακά και ελατά. Παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών είναι οι πολυολεφίνες, τα αλογονούχα βινιλοπολυμερή, τα πολυμερή στυρενίου, οι πολυεστέρες κ.α. Εμπορικά διαθέσιμα θερμοπλαστικά είναι το πολυβινοχλωρίδιο PVC, το πολυστυρένιο PS, ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας PET κ.α.

- Θερμοσκληρυνόμενα ονομάζονται τα πολυμερή που μπορούν _ να μορφοποιηθούν με τη βοήθεια θερμότητας, πίεσης και κάποιου καταλύτη. Όμως, σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά, δεν μπορούν να μαλακώσουν ξανά με θέρμανση, ούτε να επαναδιαλυθούν στους προηγούμενους διαλύτες τους μετά την αρχική μορφοποίηση και ψύξη. Αυτό οφείλεται στη μόνιμη σκληρότητά τους αφού έχουν υποστεί ψύξη. Αρχικά, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μπορεί να εμφανίζονται σε υγρή μορφή, ως σκόνες ή ως εύπλαστα στερεά. Κατά την αρχική θέρμανση, σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί αλυσίδων, γειτονικών συνδέοντας μεταξύ των το 10-15% των επαναλαμβανόμενων μονάδων της κύριας αλυσίδας και δένουν τις αλυσίδες μεταξύ τους ώστε να αντιστέκονται σε μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διεργασία της σκλήρυνσης περιλαμβάνει την δημιουργία, μεταξύ των αρχικών μορίων, σταυροδεσμών και ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Έτσι παράγεται ένα υλικό μεγάλου μοριακού βάρους, αδιάλυτο και άτηκτο. Μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται οι σταυροδεσμοί και το πολυμερές. Τα θερμοσταθερά αυτά πολυμερή δε μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, δεν τήκονται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τα θερμοπλαστικά και είναι χημικά αδρανή, είναι πιο σκληρά, πιο ανθεκτικά, πιο εύθραυστα από τα θερμοπλαστικά και έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων. Για αυτό και είναι καταλληλότερα για εφαρμογές που απαιτούν έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως είναι λογικό, ένα προϊόν αυτής της κατηγορίας πλαστικών που είναι μη επιθυμητά μορφοποιημένο ύστερα από την πρώτη επεξεργασία του δεν έχει την δυνατότητα επαναμορφοποίησης, συνεπώς απορρίπτεται. Μερικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι οι δικτυωμένοι πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες φορμαλδεΰδης και φαινολικές ρητίνες, αλλυλικές ρητίνες κ.α.
- Ελαστομερή ονομάζονται τα πολυμερή (θερμοπλαστικά ή ελαφρώς διασταυρωμένα) που μπορούν να υποστούν ελαστική παραμόρφωση (επιμήκυνση) η οποία κυμαίνεται από 100-500%, αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι > 200%. Ελάχιστες φορές μπορεί να φτάσει και έως 1000%. Για να είναι ένα πολυμερές ελαστομερές, πρέπει:
 - ο Η θερμοκρασία του να είναι μεταξύ της θερμοκρασίας T_g και $T_f.$
 - Ορισμένα τμήματα της αλυσίδας του να κινούνται αυτόνομα, χωρίς να επηρεάζονται από άλλα τμήματα της ίδιας αλυσίδας.
 - Να μην υπάρχουν ογκώδεις υποκαταστάτες στην αλυσίδα, και να μην δημιουργούνται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις, που θα οδηγούσαν σε δυσκολία ελεύθερης κίνησης της προαναφερθείσας αλυσίδας.
 - Ούτε η κρυστάλλωση, αλλά ούτε και η έκταση να αποτελούν διεργασίες που υφίσταται εύκολα το μακρομόριο.
 - Να έχει μεγάλο μοριακό βάρος.

 Να δημιουργεί σταυροδεσμούς σε διαμοριακό επίπεδο με τα υπόλοιπα μακρομόρια.

Τα ελαστομερή έχουν μία μεσαία δομή μεταξύ των θερμοσκληρυνόμενων και των θερμοπλαστικών πολυμερών. Συνήθως απαιτούν βουλκανισμό για να γίνουν θερμοσκληρυνόμενα, αλλά μπορεί επίσης να είναι θερμοπλαστικά. Κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης, οι μεγάλες αλυσίδες πολυμερούς διασταυρώνονται, διαδικασία που ονομάζεται βουλκανισμός. Η εμφανιζόμενη ελαστικότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται επίσης από τη θερμοκρασία. Τα ελαστομερή που έχουν ψυχρή έως υαλώδη ή κρυσταλλική φάση θα έχουν λιγότερο κινητές αλυσίδες και συνεπώς μικρότερη ελαστικότητα, από αυτά που επεξεργάζονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη υαλώδη θερμοκρασία μετάπτωσης του πολυμερούς.

Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή που υπάρχουν πάνω από την θερμοκρασία υαλώδης μετάπτωσης, έτσι ώστε να είναι δυνατή σημαντική τμηματική κίνηση. Αυτό εφόσον η Tg είναι χαμηλή, ακομά και κάτω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος/ Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, τα ελαστικά είναι έτσι σχετικά μαλακά και μορφοποιήσιμα.

Οι κύριες χρήσεις τους είναι για μονώσεις, κόλλες και καλουπωμένα εύκαμπτα τμήματα. Οι περιοχές εφαρμογής για διαφορετικούς τύπους ελαστικού είναι πολυάριθμες και καλύπτουν πολύ διαφορετικά υλικά όπως ελαστικά, σόλες παπουτσιών καθώς και στοιγεία απόσβεσης και μόνωσης. Τα σπουδαιότερα ελαστομερή που διατίθενται σήμερα στο εμπόριο είναι: φυσικό ελαστικό, συνθετικό ελαστικό, ελαστικά στυρενίου/βουταδιενίου, ελαστικά βουταδιενίου, βουτυλικό ελαστικό ń ελαστικό ισοβουτενίου/ισοπρενίου, ελαστικά αιθυλενίου/προπυλενίου, ελαστικά γλωροπρενίου, φθοροελαστομερή, ελαστικά ακρυλονιτριλίου/ βουταδιενίου, πολυσουλφιδικά ελαστικά, πολυφωσφαζένια, ακρυλικά ελαστομερή, θερμοπλαστικά ελαστομερή, βιοελαστομερή. [85]

1.4 Ιδιότητες Πολυμερών

1.4.1 Μοριακά βάρη πολυμερών

Τα πολυμερή εμφανίζουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Το πιο σημαντικό και διαδεδομένο χαρακτηριστικό αυτών είναι ο βαθμός πολυμερισμού, ο οποίος ορίζεται ως ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων η σε μία μακρομοριακή αλυσίδα. Έστω ότι γίνεται συζήτηση για την εύρεση του μοριακού βάρους του πολυπροπυλενίου, το οποίο απαντάται σε διάφορα αντικείμενα όπως τα σχοινιά. Η απάντηση δεν μπορεί να δοθεί αμέσως, αφού θα πρέπει να είναι γνωστός ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς. Αν, παραδείγματος χάριν, ο βαθμός πολυμερισμού είναι 700, τότε το μοριακό βάρος του πολυπροπυλενίου θα είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού και του μοριακού βάρους της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, δηλαδή του προπυλενίου. Το προπυλένιο θα είναι 42,1 x 700 = 29.470 g/mol. Συμπερασματικά, 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. [85]

Οπότε, εάν χρησιμοποιήσουμε πάλι το παράδειγμα του πολυπροπυλενίου παραπάνω, με n=700, το n πλέον θα συμβολίζει ότι κατά μέσο όρο αυτό το πολυμερές έχει n δομικές μονάδες και όχι ότι όλα τα μακρομόρια έχουν ακριβώς n μονάδες.

Επομένως, τα μακρομόρια σε ένα δείγμα συνθετικού πολυμερούς έχουν διάφορα μεγέθη και, επομένως, διάφορους βαθμούς πολυμερισμού ή διάφορα μοριακά βάρη. Είναι απίθανο να βρούμε σε ένα βιομηχανικό πολυμερές, έστω και δύο μακρομόρια με ακριβώς τον ίδιο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων. Έτσι, μιλάμε για μέσο βαθμό πολυμερισμού ή μέσο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων ή μέσο μοριακό βάρος, \overline{M}_N , και για κατανομή μοριακών βαρών.

Εφόσον, λοιπόν, τα συνθετικά πολυμερή έχουν κατανομή μοριακών βαρών (KMB), δηλαδή εμφανίζουν πολυδιασπορά, σημασία έχει να μπορούμε να προσδιορίσουμε ποια είναι η μέση τιμή αυτής της κατανομής, η διασπορά της και πιθανώς η κυρτότητά της. Για το σκοπό αυτό ορίζονται διάφορα μέσα μοριακά βάρη, τα οποία φαίνονται και στην Εικόνα 1.4.2, ως οι χαρακτηριστικές τιμές του. Συγκεκριμένα:

Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό:	$\overline{M}_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$
Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος:	$\overline{M}_{w} = \frac{\sum_{i}^{i} N_{i} M_{i}^{2}}{\sum_{i} N_{i} M_{i}}$
Ζ- Μέσο μοριακό βάρος:	$\overline{M}_{z} = \frac{\sum_{i} N_{i} M_{i}^{3}}{\sum_{i} N_{i} M_{i}^{2}}$
Ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος: (με 0<α<1)	$\overline{M}_{\eta} = \left[\frac{\displaystyle\sum_{i} N_{i} M_{i}^{\alpha+1}}{\displaystyle\sum_{i} N_{i} M_{i}^{2}}\right]^{\frac{1}{\alpha}}$

Και στις 4 παραπάνω σχέσεις, με Νί συμβολίζονται ο αριθμός των μορίων ή moles με μοριακό βάρος Mi (g/mol) και μάζα Wi = NiMi (g) και το Zi = NiMi². Οι 3 πρώτοι τύποι μοριακών βαρών προκύπτουν από καθαρά στατιστική αναπαράσταση της KMB. Το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος χρησιμοποιείται γιατί ένας πολύ εύκολος

πειραματικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους πολυμερών βασίζεται στην ιξωδομετρία, μέσω της οποίας προσδιορίζεται το ιξώδες [η].

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

Mn < Mv < Mw < Mz.

Η διασπορά ή δείκτης πολυδιασποράς (PI ή D) ενός δείγματος είναι το πηλίκο του Mw δια το Mn και είναι μία ένδειξη του πόσο στενή είναι η κατανομή των μοριακών βαρών. Παίρνει τιμές από 1-10, και εκφράζεται από την σχέση:

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$

1.4.2 Δομή πολυμερών

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, ένα πολυμερές μπορεί να είναι είτε γραμμικό, είτε να εμφανίζει διακλαδώσεις, είτε να σχηματίζει σταυροδεσμούς. Όσον αφορά στη διάταξη στον χώρο, το πολυμερές μπορεί να εμφανίσει διάφορες δομές ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που σχηματίζονται εντός του υλικού, τα επιμέρους μονομερή και τη διάταξή τους στο χώρο, τη κρυσταλλικότητά του κ.α. [85]

1.4.3 Μορφολογία πολυμερών

Η μορφολογία ενός πολυμερικού υλικού σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό κρυσταλλικότητας του.

Με τον όρο κρυσταλλικότητα των πολυμερών εννοούμε την στοίβαξη των μοριακών αλυσίδων έτσι ώστε να σχηματίζεται μια περιοδική διάταξη ατόμων στις τρεις διευθύνσεις του χώρου.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση.

Ανάλογα με τον βαθμό κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς, τα πολυμερή μπορούν να είναι:

 Κρυσταλλικά, όταν έχουν μεγάλο βαθμό τάξης στην διευθέτηση των μορίων, σχηματίζοντας κρυσταλλική δομή. Ως κρυσταλλικό δηλαδή θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνει και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, επομένως τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν μεγάλες αντοχές. Ακόμα, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή. Αυτό γιατί η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές.

- Άμορφα, όταν αυτή η τάξη απουσιάζει, και δεν διαμορφώνονται κρύσταλλοι.
 Άμορφα είναι τόσο τα πολυμερή τα οποία δε μπορούν να κρυσταλλωθούν ποτέ, αλλά μπορεί να είναι και μακρομόρια τα οποία μπορούν να κρυσταλλωθούν, αλλά δεν υπήρχε αρκετός χρόνος στην κατάλληλη θερμοκρασία. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.
- Ημικρυσταλλικά, όταν τα μακρομόρια διαθέτουν άμορφες περιοχές, καθώς
 και κρυσταλλικά τμήματα. Οι ιδιότητες των ημικρυσταλλικών μακρομορίων
 είναι ανάλογες του βαθμού κρυσταλλικότητας. [1], [85]

1.4.4 Τήξη και υαλώδης μετάβαση

Ως θερμοκρασία τήξεως (σημείο τήξεως, T_m) ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης τήξη των κρυσταλλιτών ενός πολυμερούς, δηλαδή το στερεό αυτό τακτικής δομής μετατρέπεται σε ιξώδες υγρό. Η τήξη των κρυστάλλων θεωρείται μια πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μμετάπτωση και πραγματοποιείται σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών εφόσον όλοι οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς δεν έχουν το ίδιο μέγεθος.

Όπως είναι φυσικό, μόνο τα κρυσταλλικά και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν σημείο τήξης, καθώς τα άμορφα δεν εμφανίζουν καθόλου κρυσταλλικότητα. Η θερμοκρασία τήξης ενός υλικού είναι ανάλογη με τον βαθμό κρυσταλλικότητάς του.

Τα πολυμερή, κάτω από το σημείο τήξεώς τους, παρουσιάζουν δύο φυσικές καταστάσεις: στην πλέον χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης), τα πολυμερή είναι συνήθως ψαθυρά (εύθραυστα) και έχουν μηχανική συμπεριφορά που μοιάζει με αυτή του γυαλιού. Αυτό οφείλεται στο ότι η περιστροφή των δεσμών «παγώνει» γεγονός που σημαίνει ότι οι αλυσίδες δεν μπορούν να γλιστρούν μεταξύ τους άρα το υλικό γίνεται πιο ψαθυρό. Πάνω από την Τ_g, τα πολυμερή είναι συνήθως πιο ελαστικά. Μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία, ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική κατάσταση).

Η θερμοκρασία κατά την οποία ένα πολυμερές περνά από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg) και το φαινόμενο καλείται υαλώδης μετάβαση. Υαλώδη μετάπτωση παρουσιάζουν μόνο τα άμορφα και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή. Να σημειωθεί ότι σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, που εμφανίζει και σημείο τήξης, και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,

η θερμοκρασιακή περιοχή ανάμεσα αυτών των δύο είναι πολύ σημαντική, καθώς εντός αυτής τα ημικρυσταλλικά υλικά θεωρούνται ανθεκτικά. [85]



Εικόνα 6: Μεταβολή όγκου σε κρυσταλλικό πολυμερές συναρτήσει θερμοκρασίας.



Εικόνα 7: Μεταβολή όγκου σε άμορφο πολυμερές συναρτήσει θερμοκρασίας.



Εικόνα 8: Μεταβολή όγκου σε ημικρυσταλλικό πολυμερές συναρτήσει θερμοκρασίας.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ</u>

2.1 Εισαγωγή στην Πράσινη Χημεία

Η Πράσινη Χημεία αποτελεί μια φιλοσοφία στη χημική έρευνα και μηχανική που εστιάζει στη σχεδίαση προϊόντων και διεργασιών με στόχο την ελαχιστοποίηση της χρήσης και της δημιουργίας επικίνδυνων ουσιών. Σε αντίθεση με τη Χημεία του Περιβάλλοντος, η Πράσινη Χημεία (γνωστή και ως Βιώσιμη Χημεία) επικεντρώνεται στη μείωση της αρνητικής επίδρασης της χημείας στο περιβάλλον, προλαμβάνοντας τη μόλυνση από την πηγή και χρησιμοποιώντας λιγότερους φυσικούς πόρους. Ως φιλοσοφία, η Πράσινη Χημεία εφαρμόζεται σε ποικίλους τομείς της χημείας, συμπεριλαμβανομένης της οργανικής χημείας, της ανόργανης χημείας, της βιοχημείας, της αναλυτικής χημείας, της φυσικοχημείας και της χημικής μηχανικής. Αν και η Πράσινη Χημεία συχνά συνδέεται με βιομηχανικές εφαρμογές, μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιονδήποτε τομέα της χημείας. [2]

Η Πράσινη Χημεία παίζει έναν θεμελιώδη ρόλο στην κρίσιμη πορεία της παγκόσμιας κοινότητας προς τη βιωσιμότητα και την επίτευξη ενός ιδανικού αειφορικού πολιτισμού. Όλες οι ανθρώπινες δραστηριότητες που αφορούν οικολογικά ζητήματα απαιτούν μια προσέγγιση που βασίζεται στη βιωσιμότητα. Αυτός ο τομέας της χημείας έχει τη δυνατότητα να προσφέρει λύσεις σε σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη βιωσιμότητα του πλανήτη μας [3]. Η σημαντικότερη πτυχή της Πράσινης Χημείας είναι η έννοια του σχεδιασμού. Ο ορισμός που προτείνει η ΙUPAC για την πράσινη χημεία είναι: «Η επινόηση, ο σχεδιασμός και η εφαρμογή χημικών προϊόντων και διεργασιών για την ελάττωση ή τον περιορισμό της χρήσης και της δημιουργίας επικίνδυνων ουσιών». Ο ορισμός αυτός σηματοδοτεί μια σημαντική μεταβολή στον τρόπο με τον οποίο λαμβάνονταν υπόψη ή παραβλέπονταν τα περιβαλλοντικά προβλήματα κατά τον σχεδιασμό των μορίων και των διεργασιών της χημικής βιομηγανίας. Στην Ιαπωνία, η πράσινη ή βιώσιμη χημεία ορίζεται ως η χημεία που διασφαλίζει την υγεία και την ασφάλεια των ανθρώπων, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί τους ενεργειακούς και φυσικούς πόρους μέσω των τεχνολογικών καινοτομιών που εισάγει, λαμβάνοντας υπόψη τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος, τον σχεδιασμό, την επιλογή των πρώτων υλών, καθώς και τα μέσα παραγωγής και χρήσης. [5] Η προσέγγιση της Πράσινης Χημείας επιδιώκει την επίτευξη βιωσιμότητας σε μοριακό επίπεδο. Λόγω αυτού του στόγου, η Πράσινη Χημεία βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηγανίας. Η έννοια αυτή έχει σημαντικό αντίκτυπο, καθώς υπερβαίνει το επίπεδο του ερευνητικού εργαστηρίου και ενσωματώνεται στον βιομηχανικό τομέα, την εκπαίδευση και την προστασία του περιβάλλοντος, μεταξύ άλλων. Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, παρατηρήθηκε ανάπτυξη των διδακτικών πρωτοβουλιών στον τομέα αυτό, αυξημένη κρατική χρηματοδότηση και δημιουργία Ερευνητικών Κέντρων Πράσινης Χημείας. Πολλά πανεπιστήμια προσφέρουν πλέον μαθήματα στην Πράσινη Χημεία και σχετικές μηχανικές, ενώ διαθέτουν και προγράμματα σπουδών στον συγκεκριμένο τομέα. [4]

2.2 Οι δώδεκα (12) αρχές της Πράσινης Χημείας

Η Πράσινη Χημεία χρησιμοποιεί ένα σύνολο αρχών που, όταν εφαρμοστούν, μειώνουν ή και εξαλείφουν τη χρήση ή/και τη δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής χημικών προϊόντων. Συνοψίζεται σε 12 αρχές, οι οποίες αποτελούν θεμελιώδες πλαίσιο για τον σχεδιασμό νέων χημικών προϊόντων και διεργασιών. Αυτές οι αρχές, που εισήχθησαν το 1998 από τον Paul Anastas και τον John Warner, απουσίαζαν από τις παραδοσιακές προσεγγίσεις της κλασικής επιστήμης και περιέχουν όλη τη φιλοσοφία αυτού του νέου επιστημονικού πεδίου. Οι αρχές εφαρμόζονται σε όλες τις φάσεις του κύκλου ζωής μιας διεργασίας, από τις πρώτες ύλες μέχρι την αποδοτικότητα και ασφάλεια του μετασχηματισμού, την τοξικότητα, και τη βιοαποικοδομησιμότητα των χρησιμοποιούμενων προϊόντων και αντιδραστηρίων. [4], [3] Αυτές είναι οι εξής:

1) ΠΡΟΛΗΨΗ: Είναι καλύτερα να προλαμβάνουμε τα επικίνδυνα και τοξικά απόβλητα των διαφόρων χημικών διεργασιών από το να τα διαχειριζόμαστε ή να τα καθαρίζουμε εκ των υστέρων.

2) ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΕΡΗ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΩΝ: Οι διάφορες συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιαστούν έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση όλων των χημικών μορίων των αντιδρώντων προς το τελικό προϊόν μιας χημικής διεργασίας.

3) ΛΙΓΟΤΕΡΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ: Οι διάφορες συνθετικές χημικές μέθοδοι, πρέπει να είναι σχεδιασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν ουσίες με μικρή ή καθόλου τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον γενικότερα.

4) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΣΦΑΛΕΣΤΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ: Οι διάφορες χημικές ουσίες πρέπει να σχεδιάζονται σύμφωνα με τις επιθυμητές τους ιδιότητες για καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα, μειώνοντας ταυτόχρονα την τοξικότητά τους και την επικινδυνότητά τους για το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα.

5) ΑΣΦΑΛΕΣΤΕΡΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ: Οι διάφοροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε χημικές παρασκευές και καθαρισμούς, πρέπει να είναι αβλαβείς ή να αντικατασταθούν με λιγότερο τοξικές ή και να καταργηθούν όπου αυτό είναι εφικτό.

6) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ: Οι απαιτήσεις σε ενέργεια των χημικών διεργασιών πρέπει να ληφθούν υπόψη για τις περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις τους και επίσης πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Επίσης οι διάφορες μέθοδοι πρέπει να εκτελούνται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

7) ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ: Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και οι ενεργειακές πηγές θα πρέπει να είναι ανανεώσιμες.

8) ΜΕΙΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ: Θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή και να αποφευχθεί η άσκοπη δημιουργία παραγώγων κατά τη συνθετική πορεία, επειδή τέτοια στάδια απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και ίσως να οδηγούν στην παραγωγή αποβλήτων.

9) ΚΑΤΑΛΥΣΗ: Τα καταλυτικά αντιδραστήρια, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εξειδίκευση, είναι προτιμότερα από στοιχειομετρικά αντιδραστήρια. Ο σχεδιασμός

τους πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερη απόδοση και μείωση των πρώτων υλών.

10) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ: Τα χημικά προϊόντα θα Πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε μετά το πέρας της χρήσης τους να αποικοδομούνται σε αβλαβή παράγωγα που δεν παραμένουν και δε ρυπαίνουν το περιβάλλον.

11) ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΛΗΨΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ: Οι αναλυτικές μεθοδολογίες πρέπει να βελτιωθούν ώστε να επιτρέψουν παρακολούθηση και έλεγχο σε πραγματικό χρόνο, κατά τη διάρκεια της χημικής πορείας και των βιομηχανικών διεργασιών, και πριν από το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.

12) ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΦΥΓΗ ΑΤΥΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΑΤΙΚΩΝ ΑΣΘΕΝΕΙΩΝ: Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μια χημική συνθετική πορεία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο χημικών ατυχημάτων στους εργαζόμενους. Το ίδιο ισχύει και για την εξασφάλιση κατάλληλων, ασφαλών συνθηκών εργασίας για την αποφυγή ατυχημάτων, όπως επικίνδυνες εκλύσεις, εκρήξεις, πυρκαγιές. [6]

2.3 Προτερήματα της Πράσινης Χημείας

Η Πράσινη Χημεία προσφέρει σημαντικά οφέλη τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία και την οικονομία. Ακολουθούν ορισμένα από τα κυριότερα οφέλη:

Οφέλη για το Περιβάλλον

1. Μείωση της ρύπανσης:

 Μείωση ή εξάλειψη της παραγωγής τοξικών και επικίνδυνων ουσιών, μειώνοντας έτσι τη ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους.

2. Μείωση αποβλήτων:

 Ελαχιστοποίηση της παραγωγής αποβλήτων μέσω αποδοτικών διεργασιών παραγωγής, που μειώνουν την ανάγκη για διαχείριση και διάθεση αποβλήτων.

3. Αποδοτική χρήση πόρων:

 Βελτίωση της χρήσης φυσικών πόρων μέσω βιώσιμων μεθόδων και ανανεώσιμων πρώτων υλών, μειώνοντας την εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων.

Οφέλη για την Ανθρώπινη Υγεία

1. Μείωση έκθεσης σε τοξικές ουσίες:

 Ελαχιστοποίηση της χρήσης και της παραγωγής επικίνδυνων χημικών, μειώνοντας έτσι την έκθεση των εργαζομένων και του κοινού σε επικίνδυνες ουσίες.

2. Ασφαλέστερα προϊόντα:

 Παραγωγή προϊόντων που είναι λιγότερο τοξικά και πιο φιλικά προς τον χρήστη, αυξάνοντας την ασφάλεια κατά τη χρήση τους.

Οικονομικά Οφέλη

1. Μείωση κόστους:

 Εξοικονόμηση κόστους από τη μείωση της ανάγκης για δαπανηρή διαχείριση αποβλήτων και καθαρισμό του περιβάλλοντος από ρυπαντικές ουσίες.

2. Αυξημένη αποδοτικότητα:

 Υιοθέτηση πιο αποδοτικών διεργασιών που μειώνουν την κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών, αυξάνοντας την οικονομική αποδοτικότητα των βιομηχανιών.

3. Καινοτομία και ανταγωνιστικότητα:

 Ενθάρρυνση της ανάπτυξης καινοτόμων προϊόντων και διεργασιών, αυξάνοντας την ανταγωνιστικότητα των επιχειρήσεων που υιοθετούν τις αρχές της Πράσινης Χημείας. [7]

Κοινωνικά Οφέλη

1. Εκπαίδευση και ευαισθητοποίηση:

 Προώθηση της εκπαίδευσης και ευαισθητοποίησης για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χημείας και την ανάγκη για βιώσιμες πρακτικές.

2. Βελτίωση ποιότητας ζωής:

 Συμβολή στη βελτίωση της ποιότητας ζωής μέσω της μείωσης των περιβαλλοντικών και υγειονομικών κινδύνων που σχετίζονται με την παραδοσιακή χημεία.

Η Πράσινη Χημεία, επομένως, προσφέρει πολυδιάστατα οφέλη, καθιστώντας την μια απαραίτητη προσέγγιση για την επίτευξη της βιωσιμότητας σε παγκόσμιο επίπεδο. [8]

2.4 Βιώσιμη Ανάπτυξη

Η Πράσινη Χημεία διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην κρίσιμη πορεία της ανθρωπότητας προς τη βιωσιμότητα (sustainability) και την επίτευξη ενός αειφορικού πολιτισμού.[8] Τα τελευταία χρόνια, οι επιστημονικές έρευνες έχουν προσφέρει πληθώρα δεδομένων που αποδεικνύουν την αυξανόμενη περιβαλλοντική υποβάθμιση. Αυτές οι διαπιστώσεις οδηγούν σταδιακά στη συνειδητοποίηση ότι η οικονομική ανάπτυξη έχει ορισμένα όρια, καθοριζόμενα από τους πεπερασμένους πόρους του πλανήτη μας. Η ευρέως διαδεδομένη αντίληψη ότι όλα είναι εφικτά με την επαρκή ενέργεια και τεχνολογία άρχισε να αμφισβητείται, καθώς αναγνωρίστηκε η περιορισμένη αντοχή των φυσικών και οικολογικών συστημάτων, καθώς και οι απρόβλεπτοι κίνδυνοι από τις παρενέργειες της τεχνολογίας. Η έννοια της βιωσιμότητας ή αειφορίας απαιτεί τη διαχείριση των φυσικών πόρων, την προστασία του περιβάλλοντος, τη μείωση των αποβλήτων και την αποφυγή επικίνδυνων υλικών, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι οι μελλοντικές γενιές θα έχουν τη δυνατότητα να συνεχίσουν να απολαμβάνουν μια αποδεκτή ποιότητα ζωής. [9]

Η πράσινη χημεία και η βιώσιμη χημεία αναπτύχθηκαν ως δύο διακριτές προσεγγίσεις με σημαντικές διαφορές, παρά τη συχνή σύγχυση των όρων. Η πράσινη χημεία επικεντρώνεται στη σχεδίαση, τη σύνθεση και τη χρήση χημικών ουσιών και διεργασιών με στόχο τη μείωση ή εξάλειψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και του περιβαλλοντικού κινδύνου. Αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και τη βελτίωση της ασφάλειας των χημικών ουσιών για την υγεία και το περιβάλλον.

Αντίθετα, η βιώσιμη χημεία εστιάζει στη συντήρηση και την εξέλιξη μιας οικολογικής ανάπτυξης συνολικά. Προτείνει μια ολοκληρωμένη προσέγγιση που περιλαμβάνει τη διαχείριση των φυσικών πόρων, την ανακύκλωση και την ανάκτηση προϊόντων, την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τη μείωση της υπερκατανάλωσης πόρων. [10]

Οι βασικοί στόχοι της κυκλικής βιοβασισμένης οικονομίας, η οποία ενσωματώνει αρχές της βιώσιμης χημείας, περιλαμβάνουν:

- **Μείωση της υπερκατανάλωσης πόρων**: Χρησιμοποίηση πρώτων υλών με στόχο τη μείωση της εξάντλησής τους.
- **Αξιοποίηση ανανεώσιμων πόρων**: Χρήση πόρων όπως ανανεώσιμες πρώτες ύλες και πηγές ενέργειας που ανανεώνονται φυσικά.
- **Αξιοποίηση φυτικών και ζωικών παραπροϊόντων**: Χρήση αποβλήτων και υποπροϊόντων για την παραγωγή νέων προϊόντων.
- **Αξιοποίηση βιοαποικοδομήσιμων υλικών**: Ανάπτυξη υλικών που μπορούν να ανακυκλωθούν ή να διασπαστούν βιολογικά στο περιβάλλον.
- Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση προϊόντων: Επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση υλικών για τη μείωση των αποβλήτων και την εξοικονόμηση πόρων.
- Παραγωγή ενέργειας από οργανικά απόβλητα: Χρήση αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας, προωθώντας την αειφορία και την ανανεώσιμη ενέργεια.
 [11]

Αυτές οι προσεγγίσεις συμβάλλουν στην προαγωγή μιας βιώσιμης οικονομίας που σέβεται τους περιβαλλοντικούς πόρους και προστατεύει το περιβάλλον για τις επόμενες γενιές. [12]

Η χημεία συμβάλλει σημαντικά στην επίτευξη πολλών από τους Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης (SDGs) που έχουν θεσπιστεί από τον ΟΗΕ για το 2030. Ας δούμε πώς η χημεία σχετίζεται με τους επτά από αυτούς τους στόχους:

- Μηδενική πείνα (Zero Hunger): Η γεωργική χημεία συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής τροφίμων και στη βελτίωση της αποδοτικότητας της γεωργίας μέσω καλύτερων λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και αυτόματων συστημάτων άρδευσης.
- 2. Καλή υγεία και ευεξία (Good Health and Well-Being): Η χημεία παίζει κρίσιμο ρόλο στη φαρμακευτική βιομηχανία και την ανάπτυξη νέων φαρμάκων, θεραπειών και εμβολίων για την καταπολέμηση ασθενειών.
- 3. Καθαρό νερό και αποχετεύσεις (Clean Water and Sanitation): Η χημεία εφαρμόζεται στην επεξεργασία νερού για την απομάκρυνση ρύπων και την ασφάλεια του πόσιμου νερού.
- 4. Προσιτή και καθαρή ενέργεια (Affordable and Clean Energy): Η χημεία συμβάλλει στην ανάπτυξη καθαρών ενεργειακών τεχνολογιών όπως οι ηλιακοί και οι αιολικοί σταθμοί, καθώς και στη βελτίωση της αποδοτικότητας των ενεργειακών διαδικασιών.
- 5. Βιομηχανία, καινοτομία και υποδομές (Industry, Innovation, and Infrastructure): Η χημική βιομηχανία είναι κεντρική στην καινοτομία και την ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνολογιών για τη βελτίωση της υποδομής και της βιομηχανικής δραστηριότητας.
- 6. Υπεύθυνη κατανάλωση και παραγωγή (Responsible Consumption and Production): Η πράσινη χημεία προάγει την αειφόρο παραγωγή χημικών και υλικών, μειώνοντας τις επιπτώσεις στο περιβάλλον και προωθώντας την ανακύκλωση και τη χρήση βιώσιμων πρώτων υλών.
- 7. Δράση ενάντια στην κλιματική αλλαγή (Climate Action): Η χημεία είναι κρίσιμη στην ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνολογιών που μειώνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και προωθούν την αειφορία. [9]

2.5 Κύκλος ζωής προϊόντων

Ο κύκλος ζωής των προϊόντων, ιδιαίτερα των πολυμερών, αναφέρεται στην πορεία του προϊόντος από την αρχική σχεδίαση και παραγωγή μέχρι την απόρριψη και την ανακύκλωση του. Αυτός ο κύκλος ζωής περιλαμβάνει τις εξής φάσεις:

- 1. Σχεδιασμός και Ανάπτυξη: Στην αρχική φάση, πραγματοποιείται ο σχεδιασμός του πολυμερούς προϊόντος και η επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.
- 2. Παραγωγή: Στη συνέχεια ακολουθεί η φάση της παραγωγής του προϊόντος από τα επιλεγμένα υλικά, με τις κατάλληλες διαδικασίες και τεχνολογίες.
- 3. **Χρήση και Συντήρηση**: Κατά τη διάρκεια της χρήσης, τα πολυμερή προϊόντα εκτίθενται σε φυσικές και χημικές επιδράσεις, όπως φως, θερμότητα και οξυγόνο, που μπορεί να τα επηρεάσουν.
- 4. Συντήρηση και Επισκευή: Κατά τη διάρκεια της ζωής τους, τα πολυμερή προϊόντα ενδέχεται να χρειαστεί συντήρηση ή επισκευή για να παραμείνουν λειτουργικά.
- 5. Απόρριψη και Ανακύκλωση: Όταν τα πολυμερή προϊόντα φθαρούν ή δεν χρειάζονται πλέον, απορρίπτονται. Η ανακύκλωση πολυμερών είναι σημαντική φάση του κύκλου ζωής τους, καθώς επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση των υλικών τους για την παραγωγή νέων προϊόντων. [13], [14]

Η εισαγωγή του όρου της «Αξιολόγησης του Κύκλου Ζωής» (Life-Cycle Assessment) τοποθετείται στη δεκαετία του 1960, όπου σχετικές μελέτες ασχολήθηκαν με θέματα σχετικά με την ενεργειακή αποδοτικότητα, την κατανάλωση των πρώτων υλών και, σε μικρότερο βαθμό, με την παραγωγή και τη διάθεση των αποβλήτων. Ο κύριος στόχος της Αξιολόγησης Κύκλου Ζωής, είναι η ελάττωση της χρήσης πρώτων υλών, καθώς και των εκπομπών ρύπων προς το περιβάλλον με την ταυτόχρονη βελτίωση της «κοινωνικής επίδοσης» του προϊόντος σε όλα τα στάδια της ζωής του. Με αυτό τον τρόπο, οι επιχειρήσεις θα παράγουν πιο «καθαρά» προϊόντα, χρησιμοποιώντας «καθαρότερες» τεχνολογίες, με αποτέλεσμα να υιοθετούν και να εκπληρώνουν σε σημαντικό βαθμό τις αρχές της αειφόρου ανάπτυξης. [3] Η διαδικασία αξιολόγησης κύκλου ζωής συνήθως περιλαμβάνει τις εξής βασικές φάσεις:

- 1. **Οριοθέτηση (Definition)**: Στη φάση αυτή, καθορίζονται οι στόχοι και τα όρια της αξιολόγησης. Προσδιορίζονται τα προϊόντα ή τις υπηρεσίες που θα αξιολογηθούν, καθώς και οι επιπτώσεις που θα εξεταστούν.
- 2. Ανάλυση κύκλου ζωής (Life Cycle Inventory LCI): Στη φάση αυτή, συλλέγονται και ταξινομούνται τα δεδομένα που αφορούν στην παραγωγή, στη χρήση και στην απόρριψη του προϊόντος. Αυτό περιλαμβάνει τις εισροές υλικών και ενέργειας, τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα και τα νερά, καθώς και την παραγωγή αποβλήτων κατά τη διάρκεια κάθε σταδίου του κύκλου ζωής.
- 3. **Αξιολόγηση επιπτώσεων (Life Cycle Impact Assessment LCIA**): Σε αυτή τη φάση, τα δεδομένα του LCI αναλύονται και αξιολογούνται για τις

περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις τους. Αυτό συμπεριλαμβάνει την αξιολόγηση της κατανάλωσης φυσικών πόρων, των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, την ευαισθησία σε οικοτοξικές ουσίες κλπ.

4. Ερμηνεία (Interpretation): Στην τελική φάση, τα αποτελέσματα αναλύονται και ερμηνεύονται για την κατανόηση των ευκαιριών βελτίωσης και των προτεινόμενων μέτρων για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η LCA χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς, όπως στη βιομηχανία, την αρχιτεκτονική, τη γεωργία και άλλους, για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη βελτίωση της βιωσιμότητας των προϊόντων και των διαδικασιών. [15]

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°: ΒΙΟΔΙΫΛΙΣΤΗΡΙΑ</u>

3.1 Έννοια του βιοδιϋλιστηρίου

Τα τελευταία χρόνια γίνεται συζήτηση σε Ευρώπη και Αμερική γύρω από διάφορες διαδικασίες ανάπτυξης και σχεδιασμού των Βιοδιϋλιστηρίων (Biorefineries). Τα βιοδιϋλιστήρια είναι εξειδικευμένες εγκαταστάσεις που μετατρέπουν σάκχαρα, έλαια και πρωτεΐνες από ανανεώσιμες πηγές και βιομάζα σε βιοκαύσιμα, χημικές ουσίες και υλικά όπως πλαστικά και πολυμερή. [16] Στα βιοδιϋλιστήρια, διάφορες πρώτες ύλες βιομάζας μετατρέπονται σε ένα ευρύ φάσμα πολύτιμων χημικών προϊόντων. Εναλλακτικά, τα βιοδιϋλιστήρια και η βιο-διϋλιση περιγράφονται ως η εφαρμογή της γνώσης της χημείας των ορυκτών καυσίμων στη χημεία της μετατροπής της βιομάζας. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας ορίζει τα βιοδιυλιστήρια ως βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας σε ένα ευρύ φάσμα εμπορεύσιμων προϊόντων και ενέργειας.[17], [18]

3.2 Κατηγοριοποίηση βιοδιϋλιστηρίων

Τα βιοδιυλιστήρια κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας και την εφαρμοζόμενη τεχνολογία. Σήμερα, οι βασικές κατηγορίες βιοδιυλιστηρίων περιλαμβάνουν:

- 1. **Βιοδιυλιστήρια που επεξεργάζονται ολόκληρα φυτά:** Χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες δημητριακά και αραβόσιτο.
- 2. Πράσινα βιοδιυλιστήρια: Χρησιμοποιούν φυσικά υγρή βιομάζα όπως γρασίδι, τριφύλλι και άγουρα δημητριακά.
- 3. **Βιοδιυλιστήρια λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας:** Προ-επεξεργάζονται και διαχωρίζουν τη βιομάζα σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη.
- 4. **Θερμοχημικά βιοδιυλιστήρια:** Χρησιμοποιούν θερμικές, χημικές και μηχανικές διεργασίες για την επεξεργασία της βιομάζας.
- 5. Θαλάσσια βιοδιυλιστήρια: Αξιοποιούν θαλάσσιες βιομάζες όπως φύκια.
- 6. Ξυλο-διυλιστήρια: Αξιοποιούν δασικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως το ξύλο, για την παραγωγή χημικών και άλλων προϊόντων. [8], [5]

Στα βιοδιυλιστήρια, η ταξινόμηση του κάθε συστήματος βασίζεται στα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Πλατφόρμες Ενδιάμεσα Προϊόντα: Αυτά είναι τα ενδιάμεσα προϊόντα που προκύπτουν από τη μετατροπή της πρώτης ύλης και αποτελούν το βασικό <<κλειδί>> της διαδικασίας. Από αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα παράγονται τα τελικά προϊόντα.
- 2. **Προϊόντα:** Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από τις πλατφόρμες και αποτελούν τον στόχο της διαδικασίας μετατροπής.
- 3. **Πρώτη Ύλη:** Η αρχική βιομάζα ή η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την εκκίνηση της διαδικασίας.

4. Διεργασία: Οι τεχνικές μετατροπής και επεξεργασίας που εφαρμόζονται για τη μετατροπή της πρώτης ύλης σε ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα.

Οι πλατφόρμες αποτελούν τα κεντρικά σημεία ενός βιοδιυλιστηρίου και περιλαμβάνουν τα εξής χημικά ενδιάμεσα:

- Βιοαέριο (μίγμα κυρίως CH₄ και CO₂)
- Αέριο σύνθεσης (μίγμα CO και H₂)
- Υδρογόνο (H₂)
- C₆ σάκχαρα (π.χ. γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη)
- C₅ σάκχαρα (π.χ. ξυλόζη, αραβινόζη)
- Λιγνίνη (δομικά στοιχεία φαινυλοπροπανίου)
- Υγρό πυρόλυσης (μίγμα πολλαπλών συστατικών με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων)

Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι κρίσιμα για την παραγωγή των τελικών προϊόντων στην επιθυμητή μορφή και είναι προσβάσιμα μέσω διαφορετικών μεθόδων μετατροπής για διάφορες πρώτες ύλες. [19]

Η λογική των βιοδιυλιστηρίων είναι παρόμοια με αυτή των διυλιστηρίων πετρελαίου. Όπως ένα βαρέλι πετρελαίο μπορεί να διασπαστεί σε συστατικά μέρη που αξίζουν περισσότερο από το αρχικό βαρέλι, έτσι και τα βιοδιυλιστήρια στοχεύουν στην ανάπτυξη περισσότερων προϊόντων και αξίας από τη βιομάζα. Τα βιοδιυλιστήρια βιομηχανικής κλίμακας αντιπροσωπεύουν τον ελπιδοφόρο δρόμο για τη δημιουργία τοπικής βιομηχανίας βασισμένης σε βιολογικούς πόρους. Σκοπός τους είναι η παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από μικρής αξίας πρώτες ύλες, όπως γεωργικά υπολείμματα. Αυτή η βελτιστοποίηση και η αποδοτικότητα είναι ζωτικής σημασίας για την οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Τα καύσιμα που παράγονται συμβάλλουν στην κάλυψη των εθνικών ενεργειακών αναγκών και η παραγωγή ενέργειας συμβάλλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. [16]

Επίσης, τα βιοδιϋλιστήρια ταξινομούνται και ανάλογα με την ευελιξία και τη γενιά των παραγόμενων προϊόντων και διακρίνονται σε πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς. Τα κυριότερα είδη βιοδιϋλιστηρίων περιλαμβάνουν:

1. Βιοδιϋλιστήρια πρώτης γενιάς:

Τα βιοδιϋλιστήρια πρώτης γενιάς αποτελούν τις αρχικές προσπάθειες για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χρησιμοποιούν διαθέσιμες πρώτες ύλες όπως φυτά πλούσια σε έλαια και σάκχαρα, βρώσιμη βιομάζα, γεωργικά υπολείμματα και οργανικά απόβλητα. Επικεντρώνονται κυρίως στην παραγωγή ενός βιοκαυσίμου με βιοχημικές μεθόδους, όπως η ζύμωση των σακχάρων για την παραγωγή βιοαιθανόλης, η αναερόβια χώνευση των αποβλήτων για την παραγωγή βιοαερίου και η μετεστεροποίηση των ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ.

2. Βιοδιϋλιστήρια δεύτερης γενιάς:

Τα βιοδιϋλιστήρια δεύτερης γενιάς παράγουν βιοκαύσιμα από υπολειμματικά φυτικά ελαία, ζωικά λίπη, απόβλητη βιομάζα και μη βρώσιμη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Ωστόσο τα βιοδιϋλιστήρια δεύτερης γενιάς υπερτερούν σε σχέση με αυτά της πρώτης, καθώς προσανατολίζονται στην παραγωγή μεγαλύτερου εύρους προϊόντων, και περιλαμβάνουν πρόσθετες διεργασίες για την εκμετάλλευση των υπολειμμάτων.

3. Βιοδιϋλιστήρια τρίτης γενιάς:

Τα βιοδιϋλιστήρια τρίτης γενιάς χρησιμοποιούν πρώτη ύλη που δεν ανταγωνίζεται τον τομέα των τροφίμων, όπως ακατέργαστα ορυκτά υλικά, αστικά και γεωργικά απόβλητα ή υδάτινη βιομάζα. Στην υδάτινη βιομάζα συγκαταλέγονται μικροοργανισμοί όπως είναι μικροφύκη και άλγη. Σε αντίθεση με τα βιοδιϋλιστήρια της πρώτης και της δεύτερης γενιάς, τα τρίτης γενιάς βιοδιϋλιστήρια, παρουσιάζουν σχετική ευελιξία στην παραγωγή προϊόντων καθώς συνδυάζουν πλήθος εφαρμόσιμων μεθόδων. Επίσης, υπολογίζεται ότι μπορούν να αποδώσουν 30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα καλλιεργούμενης έκτασης. Στα πλεονεκτήματα τους συγκαταλέγεται, επίσης, η κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα και η απελευθέρωση οξυγόνου από την αναπτυσσόμενη βιομάζα.[20]

3.3 Προϊόντα προερχόμενα από βιοδιύλιση

Τα βιοδιϋλιστήρια παράγουν μια ευρεία γκάμα προϊόντων, τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε καύσιμα, χημικά και υλικά. Τα προϊόντα ενός βιοδιϋλιστηρίου πρέπει να είναι σε θέση να αντικαταστήσουν τα προϊόντα που προέρχονται από τα διϋλιστήρια πετρελαίου, τόσο χημικά όσο και ενεργειακά. Σχετικά με τις χημικές ουσίες, αυτός ο στόχος μπορεί να επιτευχθεί είτε με την παραγωγή των ίδιων χημικών ενώσεων από βιομάζα αντί από ορυκτούς πόρους (όπως οι φαινόλες) είτε με την παραγωγή ενός μορίου με διαφορετική δομή αλλά ισοδύναμη λειτουργία. Όσον αφορά στα καύσιμα, ένα βιοδιϋλιστήριο πρέπει να αντικαταστήσει τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που παράγονται από την αναβάθμιση της βιομάζας. Εδώ είναι μερικά από τα κύρια προϊόντα που παράγονται σε βιοδιυλιστήρια:

- Καύσιμα:

- 1. **Βιοαιθανόλη**: Χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο για οχήματα, είτε καθαρή είτε αναμεμειγμένη με βενζίνη.
- 2. **Βιοντίζελ**: Κατασκευάζεται από φυτικά έλαια ή ζωϊκά λίπη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πετρελαιοκινητήρες.
- 3. **Βιοαέριο**: Ένα μίγμα κυρίως μεθανίου (CH₄) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας.
- 4. Συνθετικά καύσιμα: Προερχόμενα από αεριοποίηση και υγροποίηση βιομάζας, μπορούν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά καύσιμα.
- Χημικά:

- 1. **C₆ Σάκχαρα**: Όπως γλυκόζη, φρουκτόζη, που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοπλαστικών και άλλων χημικών.
- 2. **C**₅ **Σάκχαρα**: Όπως ξυλόζη και αραβινόζη, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές.
- 3. Γαλακτικό Οξύ: Βασικό υλικό για την παραγωγή βιοδιασπώμενων πλαστικών.
- 4. **Σουκκινικό Οξύ**: Χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά, τρόφιμα και βιοπλαστικά.

- Υλικά:

- 1. **Βιοπλαστικά**: Πλαστικά που παράγονται από βιομάζα, τα οποία είναι βιοδιασπώμενα.
- 2. **Λιγνίνη**: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καύσιμο ή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών.
- 3. **Πολυμερή**: Παραγόμενα από βιομάζα για χρήση σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.
- 4. **Κόλλες και Ρητίνες**: Προερχόμενες από φυσικές πρώτες ύλες, χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανίες. [18]

3.4 Χρήση πρώτων υλών στα βιοδιϋλιστήρια

Η έννοια των "πρώτων υλών" αναφέρεται στα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα βιοδιϋλιστήρια. Τα προϊόντα βιολογικής προέλευσης μπορούν να παραχθούν από διάφορες πρώτες ύλες χωρίς ωστόσο να είναι κάποια εξ'αυτών ξεκάθαρα ανταγωνιστική των αντίστοιγων πετρελαϊκής προέλευσης προϊόντων. Σήμερα, η ανανεώσιμη πρώτη ύλη των βιοδιϋλιστηρίων, η βιομάζα, παρέχεται από τους τομείς της γεωργίας, μέσω αποκλειστικών καλλιεργειών ή υπολειμμάτων καλλιεργειών, της δασοκομίας όπως το ξύλο, τις λεύκες, τα υπολείμματα υλοτομίας, της βιομηγανίας μέσω υπολειμμάτων διεργασιών και αποβλήτων, της οικιακής χρήσης μέσω των οικιακών αποβλήτων και της υδατοκαλλιέργειας όπου χρησιμοποιούνται φύκια ή άλγη. [20] Η βιομάζα συντίθεται μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας που μετατρέπει το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό της ατμόσφαιρας σε σάκχαρα. Τα φυτά γρησιμοποιούν τη ζάχαρη για να συνθέσουν τα πολύπλοκα υλικά που ονομάζονται γενικά βιομάζα. Ένα σημαντικό στάδιο στο σύστημα βιοδιϋλιστηρίων είναι η παρογή ανανεώσιμης, συνεπούς και τακτικής προμήθειας πρώτης ύλης. Ενδέχεται να απαιτείται αρχική επεξεργασία για να αυξηθεί η ενεργειακή του πυκνότητα για να μειωθεί το κόστος μεταφοράς, χειρισμού και αποθήκευσης. [19] Οι πρώτες ύλες της βιομάζας ποικίλουν ως προς τη σύνθεση, με διαφορετική περιεκτικότητα βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, άμυλο, τριγλυκερίδια και πρωτεΐνες) και των τριών χημικών στοιχείων, άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμπεριέγονται τα στοιγεία S, N και τέφρα. Ακόμα, σημαντικά χαρακτηριστικά για τη βιομάζα είναι η περιεκτικότητα σε νερό, η θερμαντική αξία και ο ειδικός όγκος.

Συνεπώς, η βιομάζα ως πρώτη ύλη βιοδιύλισης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την σύσταση της σε:

• Σακχαρούχους καρπούς (π.χ. ζαχαρότευτλα, ζαχαροκάλαμο, μελάσσα).

• Αμυλούχους καρπούς (π.χ. σιτάρι, καλαμπόκι, γλυκό σόργο).

Λιγνοκυτταρινούχους καρπούς (π.χ. ξύλο, λεύκα βραχείας περιστροφής, κεχρί και Μίσχανθος).

• Ελαιούχους καρπούς (π.χ., κράμβη, σόγια, φοινικέλαιο, Jatropha curcas).

• Γρασίδι (π.χ. πράσινα φυτικά υλικά, χόρτο, άγουρα δημητριακά και βλαστοί φυτών)

• Θαλάσσια βιομάζα (π.χ. μικρο και μακροάλγη, φύκια).

Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και υπολειμματικές μορφές βιομάζας όπως:

• Ελαιούχα υπολείμματα, όπως ζωικά λίπη από βιομηχανίες τροφίμων, χρησιμοποιημένα μαγειρικά λάδια από εστιατόρια και νοικοκυριά.

• Λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα, όπως τα υπολείμματα καλλιεργειών (το άχυρο των σιτηρών, τα βαμβακοστελέχη, τα κλαδοδέματα) και τα υπολείμματα πριονιδιών.

• Οργανικά υπολείμματα, όπως οργανικά αστικά απόβλητα, κοπριά, άγρια φρούτα και σοδειές. Επιπρόσθετα, η βιομάζα που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στα βιοδιυλιστήρια μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση την πηγή και την προέλευση. [20]

3.5 Διεργασίες μετατροπής της βιομάζας

Ο κύριος στόχος του βιοδιϋλιστηρίου είναι η μετατροπή της βιομάζας σε πολύτιμα προϊόντα. Η διαδικασία που ακολουθείται εμπεριέχει τον αποπολυμερισμό και την αποξυγόνωση των συστατικών της βιομάζας όπου, για την επίτευξή τους, πρέπει να εφαρμοστούν κάποιες τεχνολογικές διαδικασίες και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα της χρησιμοποιούμενης βιομάζας τροφοδοσίας σε νερό. Αυτές χωρίζονται σε τέσσερις (4) ομάδες: [18]

- Οι μηχανικές διεργασίες, οι οποίες είναι διαδικασίες που δεν μεταβάλλουν την κατάσταση ή τη σύνθεση της βιομάζας, αλλά επικεντρώνονται στη μείωση του μεγέθους ή στον διαχωρισμό των συστατικών της πρώτης ύλης. Συνήθως εφαρμόζονται πρώτα σε μια διαδικασία βιοδιϋλιστηρίου, επειδή η επακόλουθη χρήση της βιομάζας απαιτεί μείωση του μεγέθους του υλικού εντός συγκεκριμένων ορίων, ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης, τον χειρισμό και τις επόμενες διαδικασίες μετατροπής. Η μείωση του μεγέθους της βιομάζας είναι μια μηχανική επεξεργασία που περιλαμβάνει διαδικασίες κοπής ή θραύσης, όπου αλλάζει σημαντικά το μέγεθος, το σχήμα και η πυκνότητα των σωματιδίων της βιομάζας.
- Οι βιοχημικές διεργασίες (π.χ. αναερόβια χώνευση, αερόβια και αναερόβια ζύμωση, ενζυματική μετατροπή), οι οποίες πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες (χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση) χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς ή ένζυμα. Η ζύμωση χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς και/ή ένζυμα για τη μετατροπή ενός ζυμώσιμου υποστρώματος σε ανακτήσιμα

προϊόντα (συνήθως αλκοόλες ή οργανικά οξέα). Η αιθανόλη είναι σήμερα το πιο απαιτούμενο προϊόν ζύμωσης. Παρόλα αυτά, η παραγωγή πολλών άλλων χημικών ενώσεων (π.χ. υδρογόνο, μεθανόλη, ηλεκτρικό οξύ, μεταξύ άλλων) αποτελεί επίσης αντικείμενο πολλών ερευνητικών και αναπτυξιακών δραστηριοτήτων. Οι εξόζες, κυρίως γλυκόζη, είναι τα πιο συχνά υποστρώματα ζύμωσης, ενώ οι πεντόζες (σάκχαρα από ημικυτταρίνη), η γλυκερίνη και άλλοι υδρογονάνθρακες απαιτούσαν την ανάπτυξη προσαρμοσμένων οργανισμών ζύμωσης για να καταστεί δυνατή η μετατροπή τους σε αιθανόλη. Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει τη βακτηριακή διάσπαση βιοαποικοδομήσιμου οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου σε ένα εύρος θερμοκρασίας από περίπου 30 έως 65°C. Το κύριο τελικό προϊόν αυτών των διεργασιών είναι το βιοαέριο (ένα αέριο μίγμα από μεθάνιο, CO 2 και άλλες ακαθαρσίες), το οποίο μπορεί να αναβαθμιστεί έως και >97% περιεκτικότητα σε μεθάνιο και να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου.

Οι χημικές διεργασίες (π.χ., καταλυτικές διεργασίες, υδρόλυση, εστεροποίηση, υδρογόνωση, οξείδωση, πολτοποίηση, αντίδραση water-gas shift, ηλεκτρόλυση νερού, αναμόρφωση ατμού), όπου συμβαίνει χημική μεταβολή στο υπόστρωμα. Οι πιο κοινές χημικές διεργασίες στη μετατροπή της βιομάζας είναι η υδρόλυση και η μετεστεροποίηση. Η υδρόλυση χρησιμοποιεί οξέα, αλκάλια ή ένζυμα για τον αποπολυμερισμό πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών στα συστατικά τους σάκχαρα (π.χ. γλυκόζη από κυτταρίνη) ή παράγωγα χημικών ουσιών (π.χ. λεβουλινικό οξύ από γλυκόζη).

Η μετεστεροποίηση είναι η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ σήμερα και είναι μια χημική διαδικασία με την οποία τα φυτικά έλαια μπορούν να μετατραπούν σε μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων, που ονομάζονται επίσης βιοντίζελ. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη συμπαραγωγή γλυκερίνης, μιας χημικής ένωσης με ποικίλες εμπορικές χρήσεις. Άλλες σημαντικές χημικές αντιδράσεις στη βιοδιύλιση είναι η σύνθεση Fisher-Tropsch και η μεθανοποίηση, μεταξύ άλλων.

Οι θερμοχημικές διεργασίες, (π.χ. πυρόλυση, αεριοποίηση, υδροθερμική αναβάθμιση, καύση), όπου η πρώτη ύλη επεξεργάζεται σε ακραίες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία ή πίεση, με ή χωρίς καταλυτικό μέσο).

Η πρώτη θερμοχημική διεργασία είναι η αεριοποίηση, κατά την οποία η βιομάζα διατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 700°C) με χαμηλά επίπεδα οξυγόνου για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, γνωστού ως Syngas (μίγμα H2, CO, CO2 και CH4). Το Syngas μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως βιοκαύσιμο ή ως χημικό ενδιάμεσο για την παραγωγή καυσίμων (όπως τα καύσιμα Fischer-Tropsch και η αιθανόλη) ή χημικών ουσιών (όπως οι αλκοόλες, τα οργανικά οξέα, η αμμωνία και η μεθανόλη). Η δεύτερη θερμοχημική διεργασία για τη μετατροπή της βιομάζας είναι η πυρόλυση. Σε αυτή τη διεργασία, χρησιμοποιούνται μεσαίες θερμοκρασίες (300-600°C) απουσία οξυγόνου για τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο, στερεό άνθρακα και ελαφρά αέρια παρόμοια με το αέριο σύνθεσης (Syngas). Οι αποδόσεις των δύο θερμοχημικών διεργασιών ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες διεργασίας. Για τους σκοπούς ενός βιοδιϋλιστηρίου, η διεργασία που μεγιστοποιεί την παραγωγή υγρού βιοελαίου είναι η πιο επιθυμητή (πυρόλυση ταχείας θέρμανσης). Εκτός από την αεριοποίηση και την πυρόλυση, η άμεση καύση περιλαμβάνεται επίσης στις θερμοχημικές διεργασίες. Αυτή είναι η πιο

κοινή και παλαιότερη μορφή μετατροπής βιομάζας και περιλαμβάνει την καύση της σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, κυρίως για την παραγωγή θερμότητας. [18], [20]

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ-</u> <u>ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ</u>

4.1 Εισαγωγή στα βιοπολυμερή - βιοπλαστικά

Ο γενικός όρος βιοπλαστικά αναφέρεται:

- σε πολυμερή που παράγονται μέσω πολυμερισμού μονομερών προερχόμενων από ανανεώσιμους πόρους, όπως η βιομάζα,
- σε πολυμερή που εξάγονται απευθείας από τη βιομάζα,
- σε βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή,
- σε πολυμερή που παράγονται με βιολογικές διεργασίες.

Ο όρος βιοπλαστικά δεν είναι κατάλληλος για τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που προέρχονται από ορυκτούς πόρους. [21]

Πιο συγκεκριμένα, τα βιοπολυμερή μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούν:

α) Βιοπροερχόμενα και Βιοαποικοδομήσιμα: Αυτά τα πολυμερή προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους, όπως η βιομάζα, και είναι ικανά να αποικοδομηθούν σε απλούστερες ουσίες από τη δραστηριότητα μικροοργανισμών.

β) *Βιοπροερχόμενα και μη Βιοαποικοδομήσιμα*: Αυτά τα πολυμερή προέρχονται επίσης από ανανεώσιμους πόρους, αλλά δεν είναι εύκολα αποικοδομήσιμα από μικροοργανισμούς ή δεν μπορούν να κομποσταριστούν.

γ) Προερχόμενα από πετρέλαιο και Βιοαποικοδομήσιμα: Αυτά τα πολυμερή παράγονται από πετρελαιούχες πηγές αλλά είναι σχεδιασμένα ή τροποποιημένα ώστε να είναι βιοαποικοδομήσιμα.

Στην πραγματικότητα, ο όρος «βιο» πριν από το πλαστικό δημιούργησε την παραπλανητική ιδέα ότι όλα τα βιοπλαστικά ήταν απόλυτα βιοδιασπώμενα ή κομποστοποιήσιμα. Ωστόσο, ο όρος αναφέρεται στην προέλευση του άνθρακα και όχι απαραίτητα στη βιοαποδομησιμότητα ή στη δυνατότητα κομποστοποίησής τους.[22]

Είναι πολύ σημαντικό επίσης ότι τα βιοβασιζόμενα πολυμερή, παρά τη χρήση ανανεώσιμων πόρων, δεν είναι εξ ορισμού περισσότερο βιώσιμα από τα προερχόμενα από ορυκτούς πόρους. Αυτό γιατί, παρότι η χρήση ανανεώσιμων πόρων μειώνει δυνητικά τις εκπομπές άνθρακα, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής των πολυμερών, μπορούν τελικά να αντισταθμίσουν τα όποια πλεονεκτήματα. Η εκτίμηση του κύκλου ζωής (life cycle assessment-LCA) τόσο των πετροχημικών (από ορυκτούς πόρους) πλαστικών όσο και των βιοβασιζόμενων πλαστικών, μπορεί να δώσει σαφή εικόνα για τα πλεονεκτήματα και τους ενδεχόμενους συμβιβασμούς που γίνονται.

Υπάρχουν τέσσερα βασικά εμπόδια στην εφαρμογή των βιοπλαστικών:

 Τα βιοπλαστικά γενικά είχαν υψηλότερο κόστος σε σχέση με τα συμβατικά, κυρίως λόγω οικονομίας κλίμακας, αλλά και της σχετικά χαμηλής τιμής του πετρελαίου στο παρελθόν.

• Οι διεργασίες παραγωγής των βιοπλαστικών έχουν μικρότερη ενεργειακή απόδοση από εκείνες της παραγωγής των πετροχημικών πλαστικών ενώ και το περιβάλλον επιβαρύνεται όταν οι πρώτες ύλες αποτελούν προϊόν αγροτικής καλλιέργειας.

 Δεν έχει ακόμη οργανωθεί η ανακύκλωση των βιοβασιζόμενων πολυμερών στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Η χρήση εδώδιμης βιομάζας που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τρόφιμα είναι ένα ακόμη πρόβλημα. Αντίθετα, ως πρώτες ύλες θα πρέπει να χρησιμοποιούνται τα βιολογικά απορρίμματα.

• Υπάρχει έλλειψη πληροφόρησης ως προς τα βιοπλαστικά αλλά και έλλειψη κατάλληλης σήμανσης. Και σε αυτά προστίθενται πολλές φορές κάποια αντιφατικά αποτελέσματα της εκτίμησης του κύκλου ζωής και εκ προθέσεως παραπληροφόρησης που χαρακτηρίζεται ως «πράσινο ξέπλυμα» (greenwashing).

Σήμερα, τα βιοπλαστικά που παράγονται αποκλειστικά από βιομάζα ανέρχονται σε περίπου 2 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Αυτά τα βιοπλαστικά θεωρούνται κρίσιμα για τη μελλοντική κυκλική οικονομία. Ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ) έχει θέσει στόχους για την Αειφόρο Ανάπτυξη, δίνοντας προτεραιότητα στη μετάβαση από ορυκτές πηγές σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πρώτων υλών, στην εφαρμογή νέων μεθόδων ανακύκλωσης ή αποικοδόμησης υλικών και στη χρήση λιγότερο τοξικών αντιδραστηρίων και διαλυτών στις βιομηχανικές διεργασίες.

Τα βιοπλαστικά συμβάλλουν σημαντικά στην κυκλική οικονομία λόγω της χρήσης ανανεώσιμων πρώτων υλών για την παραγωγή τους και έχουν χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα. Συχνά, ανάλογα με τον χημικό τύπο και τη διεργασία παραγωγής τους, είναι βιοαποικοδομήσιμα, επιτρέποντας την αποικοδόμησή τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Επιπλέον, διαθέτουν γενικά καλές ιδιότητες που τα καθιστούν αποτελεσματικά για διάφορες εφαρμογές. [21]

4.2 Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή

Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι αυτά τα οποία στη μακρομοριακή αλυσίδα τους φέρουν δεσμούς που μπορούν να διασπαστούν, συνήθως με υδρόλυση. Τέτοια πολυμερή περιλαμβάνουν κυρίως τους εξής τύπους:

- 1. Πολυεστέρες, Πολυαμίδια και Θειοεστέρες,
- 2. Πολυ(ανθρακικοί εστέρες), Πολυουρεθάνες, Πολυουρίες,
- 3. Πολυιμίδια και Πολυ(ανυδρίτες οξέων).

Αυτά τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από δεσμούς που μπορούν να υδρολυθούν, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για βιοαποικοδόμηση στο τέλος του κύκλου ζωής τους, επιτρέποντας την ανακύκλωσή τους σε πιο απλές χημικές ουσίες. [21]



Εικόνα 9: Βιοαποικοδόμηση μέσω υδρόλυσης δεσμών στους πολυεστέρες, τα πολυαμίδια και τους θειοεστέρες.

Για να είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός ενός πολυμερούς ως βιοαποικοδομήσιμο, πρέπει να αποσυντίθενται σε ποσοστό 60-90% σε διάρκεια 60-180 ημερών, ύστερα από τοποθέτηση του σε κατάλληλο περιβάλλον.[23] Κατά τις διεργασίες της βιοαποδόμησης θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, στα οικοσυστήματα και στη βιοποικιλότητα. [5], [24]

Η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω απλής χημικής υδρόλυσης είτε μέσω ενζυμικής δράσης. Η υδρόλυση, και συνεπώς η βιοαποικοδόμηση, συμβαίνει είτε επιφανειακά (όπως στους πολυορθοεστέρες και πολυανυδρίτες, όπου η διάχυση των μορίων του νερού στη μάζα του πολυμερούς είναι πιο αργή από την υδρόλυση) είτε σε όλη τη μάζα του δείγματος (όπως σε πολυεστέρες όπως PLA, PGA και PCL, όπου η διάχυση των μορίων του νερού είναι ταχύτερη από την υδρόλυση). Κατά τη βιοαποικοδόμηση, παρατηρούνται τέσσερα στάδια:

- 1. Προσρόφηση νερού
- 2. Μείωση μηχανικών αντοχών (μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό)
- 3. Μείωση μοριακού βάρους
- 4. Απώλεια μάζας

Η δυνατότητα και η ταχύτητα βιοαποικοδόμησης των πολυμερών εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

Φύση του πολυμερούς: Η χημική σύνθεση και η δομή του πολυμερούς επηρεάζουν την ευαισθησία του στην υδρόλυση και, συνεπώς, την ταχύτητα της βιοαποικοδόμησης.

Υδρόφοβες/υδροφιλικές ιδιότητες: Οι πολυμερείς υδρόφοβες ή υδροφιλικές επιφάνειες επηρεάζουν την πρόσφυση και διάχυση του νερού στο πολυμερές, επηρεάζοντας έτσι τη βιοαποικοδόμηση.

Μοριακό βάρος του πολυμερούς: Πολυμερή με υψηλότερο μοριακό βάρος μπορεί να εμποδίζει τη διάχυση του νερού στο εσωτερικό της δομής του, μειώνοντας την ταχύτητα υδρόλυσης και βιοαποικοδόμησης.

Θερμοκρασία και περιβάλλον: Οι συνθήκες περιβάλλοντος, όπως η θερμοκρασία και η υγρασία, επηρεάζουν την ταχύτητα υδρόλυσης και, συνεπώς, τη βιοαποικοδόμηση των πολυμερών υλικών.

Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη βιοαποικοδόμηση είναι:

• Κατανομή των επαναλαμβανόμενων μονάδων στα συμπολυμερή (τα συμπολυμερή χαρακτηρίζονται από ταχύτερη βιοαποικοδόμηση).

• Βαθμός πολυδιασποράς.

 Παρουσία ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή, ολιγομερή, διαλύτες, πλαστικοποιητές, κ.λπ.).

- Ύπαρξη πολικών ομάδων.
- Ύπαρξη ατελειών αλυσίδας.
- Υπαρξη μη αναμενόμενων μονάδων.
- Διαμορφώσεις αλυσίδας.

• Μορφολογία (Κρυσταλλικότητα – οι άμορφες περιοχές βιοαποικοδομούνται ενώ οι κρυσταλλικές σαφώς δυσκολότερα, μικροδομή, προσανατολισμός και υπολειπόμενες μηχανικές τάσεις).

- Μέθοδοι και συνθήκες μορφοποίησης.
- Μέθοδοι αποστείρωσης.

 Ανόπτηση (οδηγεί συνήθως σε αύξηση κρυσταλλικότητας και πιο αργή βιοαποικοδόμηση).

• Ιστορικό προηγούμενης αποθήκευσης.

• Σημείο εμφύτευσης στο σώμα (για τα βιοαποικοδομήσιμα εμφυτεύματα).

• Απορροφημένες ενώσεις. [21]

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που είναι διαθέσιμα σήμερα μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τις διαδικασίες σύνθεσης και την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους. Κάποιες από αυτές τις κατηγορίες περιλαμβάνουν τα:

- Φυσικά πολυμερή (άμυλο, κυτταρίνη, χιτίνη κ.α.)
- Μίγματα συνθετικών πολυμερών με άμυλο ή κυτταρίνη
- Φυσικά παραγόμενοι πολυεστέρες
- Συνθετικοί αλειφατικοί πολυεστέρες
- Αλειφαρωματικοί πολυεστέρες
- Υδατοδιαλυτά πολυμερή

Η κύρια, όμως, ταξινόμηση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι σε φυσικά και σε συνθετικά πολυμερή.

<u>Φυσικά Πολυμερή</u>: Τα φυσικά πολυμερή αποτελούν μια κατηγορία πολυμερών που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως φυτά και ζώα. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται κυρίως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και νουκλεϊνικά οξέα, τα οποία υπάρχουν σε φυτά και ζώα ως δομικά στοιχεία των κυττάρων και ως πηγές τροφής. Επίσης, τα φυσικά πολυμερή περιλαμβάνουν εκείνα που παράγονται μέσω βιολογικών διαδικασιών, όπως η σύνθεση από βακτήρια ή η ζύμωση. Όπως συμβαίνει με τα συνθετικά πολυμερή, τα φυσικά πολυμερή παράγονται μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης ή προσθήκης. Οι περισσότερες φυσικές πολυμερικές ουσίες σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης, συχνά σε υδατικό περιβάλλον. [21]

Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή αποτελούν:

•Διάφοροι πολυσακχαρίτες, όπως το άμυλο (φυτικής προέλευσης), η χιτίνη (θαλάσσιας προέλευσης), η λιγνίνη, η κυτταρίνη, το άγαρ, η πηκτίνη, το γκουάρ, η καραγενάνη, το αλγινικό οξύ, η ξανθάνη κτλ.

•Πρωτεΐνες ζωΐκής προέλευσης, όπως το κολλαγόνο, το μετάξι και το μαλλί (ανήκουν στις φυσικές ίνες, μαζί με το βαμβάκι), η ζελατίνη, η καζεΐνη του γάλακτος, ακόμη και φυτικές πρωτεΐνες, όπως η γλουτένη σιταριού, πρωτεΐνες σόγιας, καλαμποκιού, μπιζελιών και πατάτας.

• Λιπίδια (φυτικά έλαια και ζωϊκά λίπη).

Διάφοροι προκαρυωτικοί οργανισμοί, όπως βακτήρια δημιουργούν μέσω
ζυμώσεων πολυεστέρες υδροξυκαρβονικών οξέων, δηλαδή PHAs, οι οποίοι
λειτουργούν ως αποθήκες άνθρακα και ενέργειας.

Συνθετικά Πολυμερή: Τα συνθετικά πολυμερή δεύτερα συντίθενται τόσο από ανανεώσιμες πηγές, όσο και από μη ανανεώσιμες (πετροχημικές) πρώτες ύλες. Η κατηγορία των συνθετικών βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών, περιλαμβάνει κυρίως αλειφατικούς πολυεστέρες. Οι πιο κοινοί αλειφατικοί πολυεστέρες με την ικανότητα να βιοαποικοδομούνται είναι: το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA), το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL), η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL) κ.α. Το κύριο μειονέκτημα των αλειφατικών πολυεστέρων, είναι το χαμηλό σημείο τήξης τους και φτωχές μηχανικές ιδιότητες τους σε σχέση με τους αρωματικούς πολυεστέρες. Οι αρωματικοί πολυεστέρες όμως, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. [25], [24]



Εικόνα 10: Κατάταξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

Τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων, κλωστοϋφαντουργία, αγροτική, οδοντιατρική, ιατρική και φαρμακευτική. Η προσέγγιση των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών υφίσταται ώστε να καλύψουν τα προβλήματα των βιοβασισμένων μη-αποικοδομήσιμων πολυμερών, στο τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων και γενικότερα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ιδανικά βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά ορίζονται ως εκείνα που μετατρέπονται σε CO₂ και H₂O παρουσία μικροοργανισμών, μυκήτων ή άλγης. [26]



Εικόνα 11: Αποδόμηση πιάτου σε διάστημα δύο μηνών

4.3 Βιοβασιζόμενα πολυμερή

Τα βιοβασιζόμενανα (bio-based) πολυμερή είναι πολυμερή βιολογικής προέλευσης, δηλαδή βιοπλαστικά, και προέρχονται κυρίως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως φυτά πλούσια σε υδατάνθρακες, – καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο ή ζαχαρότευτλα – δηλαδή από φυτά που προορίζονται για τροφή (πρώτη ύλη πρώτης γενεάς), ή άλλες βιολογικής προέλευσης πρώτες ύλες. [27] Τα πολυμερή αυτά είναι κυρίως βασισμένα σε βιολογικές και βιοχημικές διεργασίες. Χαρακτηρίζονται από τη φύση του ουδέτερου άνθρακα ή της αντιστάθμισης άνθρακα στην οποία η ατμοσφαιρική συγκέντρωση CO₂ δεν αυξάνεται ακόμη και μετά την αποτέφρωση τους. Τα πολυμερή από βιομάζα μπορεί να είναι είτε βιοαποικοδομήσιμα είτε μη βιοαποικοδομήσιμα. Διακρίνονται για τα βελτιωμένα χαρακτηριστικά κυκλικότητας, καθώς παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και έχουν χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα. Συχνά, ανάλογα με τον χημικό τους τύπο και τη διεργασία παραγωγής τους, είναι βιοαποικοδομήσιμα, γεγονός που επιτρέπει την αποικοδόμησή τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους και τα καθιστά εξαιρετικά ενδιαφέροντα λόγω των ιδιοτήτων τους.[27]

Η πρώτη γενιά των πολυμερών βιολογικής βάσης προερχόταν κυρίως από γεωργικές πρώτες ύλες όπως το καλαμπόκι, οι πατάτες και άλλοι υδατάνθρακες. Ωστόσο, λόγω της προόδου της βιοτεχνολογίας, η δεύτερη γενιά πολυμερών βιολογικής βάσης απομακρύνθηκε από τις πρώτες ύλες που βασίζονται σε τρόφιμα. Στην ουσία, τα βιολογικά πολυμερή παράγονται από βακτηριακές διαδικασίες ζύμωσης συνθέτοντας τα δομικά στοιχεία (μονομερή) από ανανεώσιμες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, όπως άμυλο και κυτταρίνη, λιπαρά οξέα και οργανικά απόβλητα. Φυσικά βιολογικά βασισμένα πολυμερή είναι η άλλη κατηγορία πολυμερών βιολογικής βάσης που απαντώνται στη φύση, όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και πολυσακχαρίτες όπως το κολλαγόνο και χιτοζάνη. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι παραγωγής πολυμερών βιολογικής βάσης από ανανεώσιμους πόρους:

- 1. Χρήση φυσικών πολυμερών βιολογικής προέλευσης με μερική τροποποίηση: Περιλαμβάνει τη χρήση φυσικών πολυμερών όπως άμυλο με μικρές τροποποιήσεις για να πληρούν τις απαιτήσεις για συγκεκριμένες εφαρμογές.
- 2. Παραγωγή μονομερών βιολογικής βάσης με ζύμωση/συμβατική χημεία: Περιλαμβάνει την παραγωγή μονομερών από βιολογικές διαδικασίες όπως η ζύμωση, ακολουθούμενη από πολυμερισμό για την παραγωγή πολυμερών όπως το PLA (πολυγαλακτικό οξύ), το PBS (πολύ ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) και το PE (πολυαιθυλένιο).
- Παραγωγή πολυμερών βιολογικής βάσης απευθείας από βακτήρια (PHAs): Η παραγωγή αυτή είναι άμεση από βακτήρια που έχουν την ικανότητα να παράγουν φυσικά πολυμερή όπως οι πολύ υδρόξυ αλκανοϊκοί εστέρες (PHAs).
 [29]

4.4 Μονομερή από ανανεώσιμους φυσικούς πόρους

Η σύγχρονη έρευνα στον τομέα των πολυμερών επικεντρώνεται στην αντικατάσταση των μονομερών που βασίζονται σε μη ανανεώσιμους πόρους με ισοδύναμα βιοβασιζόμενα μονομερή. Τα τελευταία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιώσιμων πολυμερών με αξιοσημείωτες ιδιότητες. Αναλυτικότερα, χημικές ουσίες μπορούν να παραχθούν από σάκχαρα μέσω βιολογικών ή χημικών μετατροπών. Τα δομικά αυτά στοιχεία μπορούν στη συνέχεια να μετατραπούν σε χημικές ουσίες υψηλής αξίας με βιολογική βάση. [30] Το μονομερές που έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), καθώς είναι το μοναδικό αρωματικό μονομερές από τη λίστα και συμβάλλει στη δημιουργία πολύ υποσχόμενων πολυμερών, όπως το πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF), το πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBF) κ.ά., που έχουν ως στόχο να αντικαταστήσουν τους αντίστοιχους πολυ(τερεφθαλικούς αλκυλενεστέρες) (PATs), που προέρχονται από πετροχημικές πηγές.[31], [32]



Εικόνα 12: Συντακτικός τύπος του 2,5 φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA)

Υπάρχουν και άλλα μονομερή άξια αναφοράς, όπως τα 1,4-διοξέα (ηλεκτρικό, φουμαρικό και μηλικό), το 3-υδροξυ προπιονικό οξύ, το ασπαρτικό οξύ, το γλυκαρικό οξύ, το γλουταμινικό οξύ, το ιτακονικό οξύ, το λεβουλινικό οξύ, η 3υδροξυβουτυρολακτόνη, η γλυκερόλη, η σορβιτόλη, η ξυλιτόλη/αραβινιτόλη κ.α.

Όσον αφορά στη σύνθεση των πολυεστέρων, υπάρχουν αλειφατικά και αρωματικά μονομερή που συντίθενται από μονοσακχαρίτες μέσω χημικής ή βιολογικής μετατροπής.

Στα αλειφατικά μονομερή περιλαμβάνονται αλειφατικές διόλες, αλειφατικά διοξέα και διάφορα άλλα μονομερή όπως φυτικά έλαια, τα οποία αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια και θεωρούνται καλή πηγή δομικών στοιχείων για την παρασκευή αλειφατικών πολυεστέρων. Επιπλέον, η σουμπερίνη ως ένας φυσικά απαντώμενος αρωματικός-αλειφατικός πολυεστέρας με σταυροειδείς δεσμούς και η κουτίνη ως ένας εξωκυτταρικός αλειφατικός πολυεστέρας, αποτελούν ενδιαφέρουσες πηγές μονομερών κατάλληλων για την παρασκευή υδρόφοβων και βιοαποικοδομήσιμων αλειφατικών πολυεστέρων. Πιο συγκεκριμένα, υδρολύοντας αυτά τα φυσικά πολυμερή είναι δυνατή η δημιουργία μιγμάτων μακράς αλυσίδας αλειφατικών (κυρίως C18 και C22) α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων ή ω-υδροξυοξέων, τα οποία είναι κατάλληλα μονομερή για σύνθεση πολυμερών. Στην ομάδα των αλειφατικών διόλων για αλειφατικών πολυεστέρων, την παραγωγή περιλαμβάνονται 1,4:3,6διανυδροεξιτόλες (DAHs) οι οποίες έχουν ως βάση τους υδρογονάνθρακες. Οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAHs) είναι κυκλικοί διυδροξυαιθέρες που λαμβάνονται με κυκλοποίηση μέσω όξινης αφυδάτωσης των εξιτολών, οι οποίες παρασκευάζονται με αναγωγή εξόζης. Μερικά DAH αποτελούν το ισοσορβίδιο, το ισομαννίδιο, το ισοειδίδιο, το 1,3-προπανοδιόλη (PDO) και η 1,4-βουτανοδιόλη (BDO). Όσον αφορά στα αλειφατικά διοξέα ως μονομερή, παραδείγματα αποτελούν το ηλεκτρικό οξύ (SA), το φουμαρικό οξύ (FA) και το ιτακονικό οξύ (ΙΑ), ουσίες οι οποίες λαμβάνονται από υδρογονάνθρακες.

 Στα αρωματικά μονομερή, από τα οποία προκύπτουν φουρανικοί πολυεστέρες, τόσο οι υδατάνθρακες, όσο και η λιγνίνη, ως το δεύτερο πιο άφθονο φυτικό συστατικό, που επίσης αναγνωρίζεται ως βασική πρώτη ύλη για βιώσιμες χημικές ουσίες, αποτελούν κύριες πηγές. Το σημαντικότερο παράδειγμα μονομερούς είναι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-FDCA), όπως και προαναφέρθηκε. Το μονομερές 2,5-FDCA έχει ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για την υποκατάσταση του τερεφθαλικού οξέος και του ισοφθαλικού οξέος στη σύνθεση πολυεστέρων. Αυτό το δικαρβοξυλικό οξύ προκύπτει από την καταλυτική οξείδωση της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (HMF), η οποία λαμβάνεται από την όξινη κατάλυση-αφυδάτωση των C6σακχάρων (κυρίως φρουκτόζης). [33]

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°: ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ</u>

5.1 Εισαγωγή στους πολυεστέρες

Οι πολυεστέρες είναι μια κατηγορία πολυμερών που χαρακτηρίζονται από την παρουσία εστερικών ομάδων στην κύρια αλυσίδα τους. Είναι πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού (step-growth polymerization), καθώς παράγονται κυρίως μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης (polycondensation). Η πλειοψηφία των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ανήκουν στη κατηγορία των πολυεστέρων. [34]

Πρακτικά, η σύνθεση του πολυεστέρα επιτυγχάνεται όταν ένα δικαρβοξυλικό οξύ και μια διόλη αντιδρούν. Το προϊόν εστέρα έχει μια ελεύθερη (που δεν αντέδρασε) καρβοξυλική ομάδα στο ένα άκρο και μια ομάδα ελεύθερης αλκοόλης στο άλλο μετά την πρώτη αντίδραση (εστεροποίηση). Έπειτα, ακολουθείται σταδιακός πολυμερισμός που οδηγεί στον σχηματισμό πολυεστέρα. Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), ο σημαντικότερος πολυεστέρας, παράγεται από την αντίδραση μονομερών του τερεφθαλικού οξέος και της αιθυλενογλυκόλης.[35]

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι παρασκευής ενός πολυεστέρα, πέρα από τη πολυεστεροποίηση ενός δικαρβοξυλικού οξέος και μίας διόλης. Πιο συγκεκριμένα:

1. Μετεστεροποίηση ενός διεστέρα (συνήθως διμεθυλεστέρα) δικαρβονικού οξέος με μια διόλη.

- Τα χλωρίδια των δικαρβονικών οξέων ως δραστικότερα δίνουν πολυεστέρες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή πολυανθρακικών εστέρων και αρωματικών πολυεστέρων.
- Πολυεστεροποίηση μιας διόλης με μια πιο δραστική μορφή δικαρβονικών οξέων, τους ανυδρίτες οξέων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή αλκυδικών ρητινών με φθαλικό ανυδρίτη.
- 4. Απλή αυτοσυμπύκνωση ενός υδροξυοξέος. Η μέθοδος αυτή δε χρησιμοποιείται συχνά. Πολυμερή όπως η πολυ(ε-καπρολακτόνη) και η πολυ(γβουτυρολακτόνη) παράγονται με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου που στη συνέχεια είναι συμπύκνωση του υδροξυοξέος.[34]

5.2 Ταξινόμηση πολυεστέρων

Ανάλογα με την προέλευσή τους, οι πολυεστέρες μπορεί να είναι συνθετικοί ή φυσικοί. Οι περισσότεροι πολυεστέρες ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών, ενώ οι φυσικοί πολυεστέρες αποτελούν εξαιρέσεις. Οι φυσικοί πολυεστέρες, καθώς και ορισμένοι συνθετικοί, είναι βιοδιασπώμενοι, αν και οι περισσότεροι συνθετικοί πολυεστέρες δεν διαθέτουν αυτή την ιδιότητα. Ανάλογα με τη χωρική τους δομή, οι πολυεστέρες διακρίνονται σε γραμμικούς (linear), διακλαδισμένους (branched) και διασταυρωμένους (crosslinked) όταν υπάρχουν σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων, ή δικτυωμένους (network) όταν οι σταυροδεσμοί είναι πολυάριθμοι, δημιουργώντας μια τρισδιάστατη πολυμερική δομή. Επιπλέον, όταν η κύρια αλυσίδα τους περιέχει μόνο απλούς δεσμούς, οι πολυεστέρες χαρακτηρίζονται ως κορεσμένοι. Όταν η αλυσίδα περιέχει διπλούς ή τριπλούς δεσμούς, οι πολυεστέρες ονομάζονται ακόρεστοι.[36],[37]

Ως προς τη δομή τους, οι πολυεστέρες διακρίνονται σε τρεις (3) κατηγορίες:

- Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- Δικτυωμένοι ή θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες
- Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)[38]

5.2.1 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι συνήθως γραμμικοί ή διακλαδισμένοι. Πολύ συχνά είναι και βιοαποικοδομήσιμοι και γενικά η βιοαποικοδομησιμότητά τους αυξάνεται με μείωση της κρυσταλλικότητάς τους. Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή που ανάλογα με τα μονομερή από τα οποία προέρχονται διακρίνονται σε:

- Αλειφατικούς πολυεστέρες που προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αλειφατικού δικαρβονικού οξέος και μιας αλειφατικής διόλης.
- Αλειφαρωματικούς πολυεστέρες που προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής ή αλειφατικής διόλης αντίστοιχα.
- Πλήρως αρωματικούς πολυεστέρες που προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής διόλης.[34]
 - Οι αλειφατικοί πολυεστέρες συντίθενται από αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα (ή εστέρες) και αλειφατικές διόλες. Λόγω των εστερικών δεσμών τους, είναι περιβαλλοντικά αποικοδομήσιμα. Από τις τρεις κατηγορίες θερμοπλαστικών πολυεστέρων, οι αλειφατικοί πολυεστέρες βρίσκουν περιορισμένη εφαρμογή, μόνο ως χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα, όπως πλαστικοποιητές ή προπολυμερείς διόλες για παραγωγή πολυουρεθανών.[39] Επίσης, χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας με την μορφή φιαλών και φιλμ, στην παρασκευή ινών, καθώς και ως φορείς ενθυλάκωσης φαρμάκων και σε απορροφήσιμα από τον οργανισμό ράμματα. Συντίθενται κυρίως με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου λακτονών ή αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέων.[40],[38] Παραδείγματα μπορεί να είναι όπως: πολυ(καπρολακτόνη) (PCL), πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), πολυ(υδροξυβουτυρικό) (PHB), πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA), πολυ(αδιπικό αιθυλένιο) (PEA). [41]



Εικόνα 13: Γενική δομή των αλειφατικών πολυεστέρων

Οι αλειφαρωματικοί ή μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες, προέρχονται από αρωματικά δικαρβοζυλικά οξέα (ή εστέρες) και αλειφατικές διόλες ή από αλειφατικά δικαρβοζυλικά οξέα και αρωματικές διόλες, αντίστοιχα. Η σύνθεση τους είναι δυνατή μόνο μέσω πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης.[23] Οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες κατά βάση δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Η βιοαποικοδομησιμότητα γενικά αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό αλειφατικών τμημάτων. Παρουσιάζουν σημαντική σκληρότητα και κρυσταλλικότητα, όμως τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την δομή τους, την διαμόρφωση, την

συμμετρία και την αναλογία κυκλικών και άκυκλων τμημάτων στην επαναλαμβανόμενή τους μονάδα. Όταν κυριαρχούν τα κυκλικά τμήματα, τα οποία μπορεί να είναι αρωματικά, αλεικυκλικά ή ετεροκυκλικά, οι πολυεστέρες (αν είναι κρυσταλλικοί) έχουν θερμοκρασίες τήξης υψηλότερες από εκείνες των άκυκλων πολυεστέρων. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασής τους είναι επίσης υψηλότερες, είτε οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί είτε άμορφοι. Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα των περιορισμών στην κινητικότητα της αλυσίδας λόγω της παρουσίας δακτυλίων. Εξαιτίας των μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων βρίσκουν κυρίως εφαρμογή ως υφάνσιμες ίνες, υλικά συσκευασίας και μηχανολογικά εξαρτήματα. [38] Από τους αλειφαρωματικούς πολυεστέρες που κυκλοφορούν στο εμπόριο, ο πιο γνωστός είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας). Επίσης, μερικοί ακόμα σημαντικοί και με ευρεία χρήση αλειφαρωματικοί πολυεστέρες είναι οι: πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) και πολυ(τερεφθαλικός προπυλεστέρας) (PPT). [23]



Εικόνα 14: Γενικές δομές αλειφαρωματικών πολυεστέρων

Οι αρωματικοί πολυεστέρες δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Είναι γενικά διαφανή υλικά, που το χρώμα τους κυμαίνεται από ανοιχτό ως βαθύ κίτρινο. Εξαιτίας της απουσίας άκαμπτων αρωματικών τμημάτων στην μακρομοριακή τους αλυσίδα παρουσιάζουν πολύ υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (150 - 300 °C) και θερμοκρασία τήξης (συχνά πάνω από 300 °C).[38] Λαμβάνονται από αλειφατική διόλη και συστατικά αλειφατικών διοξέων. Η σύνθεση τους είναι δυνατή μόνο μέσω πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης. Σχηματίζονται και διατίθενται στο εμπόριο σε μικρή κλίμακα επειδή η διαδικασία διόγκωσης είναι πολύ δύσκολη λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας. Οι αρωματικοί πολυεστέρες θεωρούνται πολυμερή υψηλής απόδοσης κυρίως λόγω της εξαιρετικής μηχανικής τους απόδοσης και της εξαιρετικής θερμικής σταθερότητας.[41]



Εικόνα 5.2.3: Γενική δομή αρωματικών πολυεστέρων

5.2.2 Δικτυωμένοι ή θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Οι δικτυωμένοι ή θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες παράγονται με τη χρήση πολυδραστικών μονομερών. Χρησιμοποιούνται αρκετά σε διάφορες εφαρμογές, όπως:

- 1. Ενισχυμένες πολυστρωματικές κατασκευές: Χρησιμοποιούνται σε σκάφη, είδη μπάνιου, ηλεκτρικό εξοπλισμό και δεξαμενές λόγω της υψηλής αντοχής και ακαμψίας τους.
- 2. **Αυτοκινητοβιομηχανία**: Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενισχυμένων φύλλων και εξαρτημάτων αυτοκινήτων.
- 3. Επιχρίσματα και επιστρώσεις: Χρησιμοποιούνται σε προστατευτικά επιχρίσματα λόγω της χημικής αντοχής τους.
- 4. Κατασκευές πολυεστερικών στόκων: Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σιδηρόστοκων και μαρμαρόστοκων.

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες είναι ιδιαίτερα σημαντικοί σε βιομηχανικές και κατασκευαστικές εφαρμογές διότι απαιτείται υψηλή αντοχή, σταθερότητα και αντοχή σε χημικές και θερμικές επιδράσεις. Διακρίνονται σε κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες και ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες:

- Οι κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες παρασκευάζονται από μονομερή που έχουν περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες (πολυδραστικά μονομερή), οπότε η δημιουργία σταυροδεσμών συμβαίνει κατά την διάρκεια της πολυεστεροποίησης.
- Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες παρασκευάζονται από διδραστικά μονομερή από τα οποία το ένα περιέχει διπλό δεσμό. Οι σταυροδεσμοί δημιουργούνται με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά τον σχηματισμό του πολυεστέρα. [42],[23]

5.2.3 Πολύ(ανθρακικοί) εστέρες

Είναι είναι μια κατηγορία πολυμερών που περιλαμβάνουν ανθρακικές ομάδες (-Ο-CO-Ο-) στην κύρια αλυσίδα τους. Αυτοί οι πολυεστέρες είναι γνωστοί για την υψηλή διαφάνεια, την αντοχή στη θερμοκρασία και τις καλές μηχανικές ιδιότητες. Ένα από τα πιο γνωστά πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι το πολυ(ανθρακικό) (PC), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές. Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) παρασκευάζονται συνήθως μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης. Μπορεί να είναι είτε θερμοπλαστικοί είτε δικτυωμένοι. Είναι από τα πιο ανθεκτικά πολυμερή χάρη στην ανθρακική τους ομάδα. Ακόμη, η ομάδα της δισφαινόλης που περιέχουν, συνεισφέρει στην υψηλή τιμή υαλώδους μετάπτωσης (T_g=150°C). Οι πολυεστέρες της συγκεκριμένης ομάδας, είναι δυνατό να μορφοποιηθούν με όλες τις συνήθεις θερμοπλαστικός και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Βρίσκουν εφαρμογή σε φακούς, φιλμ, δοχεία, σωλήνες, οικιακές συσκευές κ.α. [23]



Εικόνα 16: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PC.

5.3 Τερεφθαλικοί πολυεστέρες

Οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene terephthalates), PATs] είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες, που παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα και είναι λευκά κρυσταλλικά σώματα. [43] Αποτελούν μια άκαμπτη αρωματική ομάδα τερεφθαλικού και ένα εύκαμπτο τμήμα αλκυλίου. Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) και πολυ(τερεφθαλικός 0 προπυλεστέρας) (PPT), είναι ευρέως γνωστά και τα πολυμερή που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) (PATs). Είναι μια κατηγορία πολυμερών που παράγονται από την αντίδραση του τερεφθαλικού οξέος (Εικόνα 5.1) ή του διμεθυλεστέρα του (DMT) με διόλες, όπως η αιθυλενογλυκόλη (EG). Οι ιδιότητες των τερεφθαλικών πολυεστέρων εξαρτώνται από:

1. Χημική Δομή:

- Περιλαμβάνουν την χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων (-COO-) στην κύρια αλυσίδα τους.
- Η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου (βενζολικός δακτύλιος) στη μακρομοριακή αλυσίδα προσδίδει ακαμψία και θερμική σταθερότητα.

2. Θερμικές Ιδιότητες:

- Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης (Tg): Αυξημένη λόγω της ακαμψίας των αρωματικών δακτυλίων.
- Θερμοκρασία Τήξης (Tm): Αυξημένη, προσφέροντας αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι θερμικές ιδιότητες επηρεάζονται από το μοριακό βάρος και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς.

3. Μηχανικές Ιδιότητες:

Υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, κάμψη και κρούση.

- Καλή διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- Χαμηλή ερπυσμός (creep) και υψηλή αντοχή στη φθορά.

4. Χημική Αντοχή:

- Καλή αντοχή σε οργανικούς διαλύτες, οξέα και αλκάλια.
- Ευαίσθητοι σε υδρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες και υγρασία.

5. Διαπερατότητα:

 Χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια, γεγονός που τους καθιστά ιδανικούς για συσκευασίες τροφίμων και ποτών.

Οι μέθοδοι παρασκευής των τερεφθαλικών πολυεστέρων είναι:

1. Πολυμερισμός Συμπύκνωσης:

- Η πιο κοινή μέθοδος για την παραγωγή PET.
- Αντίδραση της αιθυλενογλυκόλης (EG) με τερεφθαλικό οξύ (TPA) ή διμεθυλεστέρα του (DMT) υπό υψηλή θερμοκρασία και παρουσία καταλύτη.

2. Στερεά Κατάσταση Πολυμερισμού (SSP):

- ο Χρησιμοποιείται για την αύξηση του μοριακού βάρους του PET.
- Θέρμανση του προπολυμερούς (prepolymer) σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης του υπό κενό ή σε ρεύμα αδρανούς αερίου.

Οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως:

1. Υφάσματα και Ιμάντες:

- Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή συνθετικών υφασμάτων όπως το πολυεστέρας.
- Υλικά υψηλής αντοχής για ιμάντες και ζώνες.

2. Συσκευασίες:

 Κύριο υλικό για την παραγωγή πλαστικών φιαλών και δοχείων για τρόφιμα και ποτά λόγω της χαμηλής διαπερατότητας σε αέρια και υγρασία.

3. Φιλμ και Φύλλα:

 Χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φιλμ και φύλλων για ηλεκτρονικές συσκευές και οθόνες.

4. Βιοϊατρικές Εφαρμογές:

 Χρησιμοποιούνται σε ιατρικά εργαλεία και συσκευές, λόγω της αντοχής τους σε αποστείρωση και βιοσυμβατότητα. Τα πλεονεκτήματα των τερεφθαλικών πολυεστέρων είναι:

- Υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα.
- Καλή θερμική σταθερότητα.
- Χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια.
- Ανακυκλώσιμοι και φιλικοί προς το περιβάλλον.

Τα μειονεκτήματα των τερεφθαλικών πολυεστέρων είναι:

- Ευαισθησία σε υδρόλυση.
- Κάποιοι τύποι μπορεί να είναι δύσκολοι στην ανακύκλωση χωρίς απώλεια ιδιοτήτων.
- Χαμηλή βιοδιασπασιμότητα για κάποιους τύπους τερεφθαλικών πολυεστέρων.

Οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες, ειδικά το PET, έχουν καθιερωθεί ως σημαντικά υλικά σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Η παραγωγή και χρήση τους συνεχίζει να εξελίσσεται, με έμφαση στη βελτίωση της ανακυκλωσιμότητας και της περιβαλλοντικής φιλικότητας, καθιστώντας τους ένα κρίσιμο στοιχείο για τη σύγχρονη βιομηχανία υλικών. [44]

Με την αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης μειώνονται. Οι τερεφθαλικοί και οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες παρουσιάζουν το φαινόμενο του περιττού-άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων (odd-even effect), όπου οι θερμοκρασίες τήξης των πολυεστέρων με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με εκείνες των πολυεστέρων με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων. [43]



Εικόνα 17: Γενική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας των τερεφθαλικών πολυεστέρων.

5.4 Φουρανοϊκοί πολυεστέρες

Οι φουρανοϊκοί ή πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s ή poly(alkylene furanoates), PAFs] είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, γενικά μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους. [45] Τα πολυμερή μπορούν να τροποποιηθούν με συμπολυμερισμό, ανάμιξη ή ενσωμάτωση πληρωτικών υλικών. Ο συμπολυμερισμός ή η ανάμιξη με ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη

βιοαποικοδομησιμότητα των φουρανοϊκών πολυεστέρων. Οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, μέτριες θερμοκρασίες τήξης και αργή κρυστάλλωση. Επιπλέον, παρουσιάζουν πολλαπλές τήξεις, κυρίως λόγω της ανακρυστάλλωσης και της τελικής τήξης. [36]

Οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες προέρχονται από το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) και μπορούν να παρασκευαστούν μέσω διάφορων μεθόδων, όπως ο πολυμερισμός τήγματος, η εστεροποίηση διαλύματος και ο πολυμερισμός με άνοιγμα δακτυλίου. Παρακάτω παρατίθενται οι βασικές αρχές και διαδικασίες για κάθε μέθοδο:

1. Πολυμερισμός Τήγματος:

- Διαδικασία: Στη μέθοδο αυτή, το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) ή τα παράγωγά του, όπως το διμεθυλ-2,5φουρανοδικαρβοξυλικό (DMFD), θερμαίνονται με διόλες (π.χ., αιθυλενογλυκόλη) σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ο Στάδια:
 - Εστεροποίηση/Μεταεστεροποίηση: Το FDCA ή DMFD αντιδρά με τις διόλες για να σχηματίσουν μονομερείς εστέρες.
 - Πολυμερισμός: Η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω για να επιτευχθεί η συμπύκνωση των μονομερών εστέρων σε πολυεστέρες, απομακρύνοντας τα υποπροϊόντα όπως το νερό ή το μεθανόλη.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναιο η υψηλή απόδοση και δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων πολυμερούς. Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες αντιδράσεις και αποικοδόμηση του πολυμερούς.

Εικόνα 18: Σύνθεση φουρανοϊκού πολυεστέρα μέσω μεταεστεροποίησης.

2. Εστεροποίηση Διαλύματος:

- Διαδικασία: Το FDCA ή τα παράγωγά του διαλύονται σε οργανικό διαλύτη μαζί με τις διόλες.
- ο Στάδια:
 - Εστεροποίηση: Τα αντιδρώντα εστεροποιούνται παρουσία καταλύτη.
 - Πολυμερισμός: Η εστεροποίηση συνεχίζεται με την απομάκρυνση του διαλύτη, οδηγώντας σε πολυμερισμό και σχηματισμό πολυεστέρα.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να γίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μειώνοντας την πιθανότητα αποικοδόμησης. Όμως, η χρήση οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι τοξικοί και απαιτούν επιπλέον διαδικασίες για την απομάκρυνσή τους.

3. Πολυμερισμός με Άνοιγμα Δακτυλίου:

- Διαδικασία: Κυκλικές μονομερείς ενώσεις (κυρίως λακτόνες) ανοίγουν τον δακτύλιο και πολυμερίζονται για να σχηματίσουν γραμμικά πολυμερή.
- ο Στάδια:
 - Άνοιγμα Δακτυλίου: Οι κυκλικές μονομερείς υποβάλλονται σε καταλυτική αντίδραση για να ανοίξουν οι δακτύλιοι.
 - Πολυμερισμός: Τα μονομερή που προκύπτουν πολυμερίζονται για να σχηματίσουν τον πολυεστέρα.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι παρέχει ακριβέστερο έλεγχο της μοριακής δομής και των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Ωστόσο, δεν υπάρχει πληθώρα κυκλικών μονομερών και το κόστος παραγωγής σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους είναι πιο υψηλό.

Οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες χωρίζονται σε αλειφατικούς, κυκλοαλειφατικούς και αρωματικούς. [46]

5.4.1 Αλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες

Οι αλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες είναι μια ειδική κατηγορία φουρανοϊκών πολυεστέρων που συνδυάζουν αλειφατικές και φουρανοϊκές μονάδες στη μακρομοριακή αλυσίδα τους. Αυτά τα πολυμερή είναι ιδιαίτερα ενδιαφέροντα λόγω των μοναδικών συνδυασμένων ιδιοτήτων τους, που περιλαμβάνουν τη θερμική σταθερότητα και τη βιοαποικοδομησιμότητα, καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές, όπως στη συσκευασία, στις βιοϊατρικές εφαρμογές και στα βιομηχανικά υλικά. Γενικά, σημειώνεται μεγάλη γκάμα τέτοιου είδους πολυεστέρων αφού υπάρχει ποικιλία διαθέσιμων αλειφατικών μονομερών για την παραγωγή των συγκεκριμένων πολυεστέρων. Ορισμένα από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν είτε αυτά με γραμμική ανθρακική αλυσίδα (που μπορεί να εκτείνεται από C2 έως C18), είτε εκείνα με πιο άκαμπτη κυκλική δομή (συνήθως 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες). Έχει αποδειχθεί ότι οι πολυεστέρες που βασίζονται σε αυτά τα μονομερή, μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών, χαρακτηρίζονται από βελτιωμένες θερμομηχανικές ιδιότητες ή βιοαποικοδομησιμότητα. [36]

Οι ιδιότητες των αλειφατικών φουρανοϊκών πολυεστέρων εξαρτώνται από:

1. Χημική Δομή:

- Η παρουσία των αλειφατικών ομάδων προσδίδει ευκαμψία και αντοχή, ενώ οι φουρανοϊκές ομάδες προσφέρουν θερμική σταθερότητα και αντοχή στην οξείδωση.
- 2. Θερμικές Ιδιότητες:
 - Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg): Οι αλειφατικές μονάδες μειώνουν την Tg σε σχέση με τους πλήρως αρωματικούς πολυεστέρες, καθιστώντας τους πιο εύκαμπτους.
 - Θερμοκρασία τήξης (Tm): Η Tm εξαρτάται από το μήκος και τη δομή των αλειφατικών αλυσίδων και μπορεί να είναι χαμηλότερη από εκείνη των αντίστοιχων αρωματικών πολυεστέρων.
- 3. Μηχανικές Ιδιότητες:
 - Καλή ελαστικότητα και ευκαμψία λόγω των αλειφατικών μονάδων.

 Ικανοποιητική αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση, ανάλογα με την ακριβή δομή τους.

4. Κρυσταλλικότητα:

 Η κρυσταλλικότητα μπορεί να ρυθμιστεί μέσω της επιλογής των αλειφατικών μονάδων, επηρεάζοντας έτσι την κατεργασιμότητα και τις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς.

5. Βιοαποικοδομησιμότητα:

 Η παρουσία των αλειφατικών αλυσίδων συχνά βελτιώνει τη βιοαποικοδομησιμότητα, κάνοντάς τους φιλικούς προς το περιβάλλον.

Στην κατηγορία των αλειφατικών-φουρανικών πολυεστέρων ανήκει ο πολυ(2,5φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF), ο οποίος χαρακτηρίζεται ως το «φουρανικό αντίστοιχο του προερχόμενου από ορυκτούς πόρους πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET)» και προέρχεται από το μονομερές 2,5-FDCA. Εκτός από το PEF υπάρχουν και πολλοί ακόμη αλειφατικοί-φουρανικοί ομοπολυεστέρες του 2,5-FDCA με βάση άλλες αλειφατικές διόλες, με αυξανόμενα μήκη γραμμικής αλυσίδας (από C₃ έως C₁₈). Στη κατηγορία των αλειφατικών φουρανοϊκών πολυεστέρων ανήκουν και πολυμερή όπως το πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό 1,3-προπυλένιο) (PPF), το πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό 1,4-βουτυλένιο) (PBF), το πολυ(2,5φουρανοδικαρβοξυλικό 1,6-εξυλένιο), το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) κ.α. [36]

5.4.2 Κυκλοαλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες

Οι κυκλοαλειφατικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες συνδυάζουν κυκλοαλειφατικές και φουρανοϊκές μονάδες στη μακρομοριακή αλυσίδα τους, προσφέροντας μοναδικές ιδιότητες που τους καθιστούν κατάλληλους για διάφορες εφαρμογές.

Οι ιδιότητες των κυκλοαλειφατικών φουρανοϊκών πολυεστέρων εξαρτώνται από:

1. Χημική Δομή:

- Οι κυκλοαλειφατικές μονάδες παρέχουν στερεοχημική σταθερότητα και υψηλή διαφάνεια.
- Οι φουρανοϊκές μονάδες προσδίδουν θερμική σταθερότητα και αντοχή στην οξείδωση.

2. Θερμικές Ιδιότητες:

- Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg): Συνήθως υψηλότερη σε σχέση με τους αλειφατικούς φουρανοϊκούς πολυεστέρες, λόγω της άκαμπτης κυκλοαλειφατικής δομής.
- Θερμοκρασία τήξης (Tm): Εξαρτάται από την ακριβή δομή των κυκλοαλειφατικών και φουρανοϊκών μονάδων, προσφέροντας ένα ευρύ φάσμα τιμών.

3. Μηχανικές Ιδιότητες:

Αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό και κάμψη.

- Καλή διαφάνεια και αντοχή σε γρατζουνιές, καθιστώντας τους κατάλληλους για οπτικές εφαρμογές.
- 4. Κρυσταλλικότητα:
 - Οι κυκλοαλειφατικές μονάδες επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα, μερικές φορές περιορίζοντάς την.

5. Βιοαποικοδομησιμότητα:

 Αν και η βιοαποικοδομησιμότητα μπορεί να είναι μειωμένη λόγω της άκαμπτης κυκλοαλειφατικής δομής, παραμένουν περιβαλλοντικά φιλικοί λόγω της φουρανοϊκής βάσης.

Οι κυκλοαλειφατικοί πολυεστέρες βασίζονται σε κυκλικές διόλες όπως 1,4:3,6διανυδροεξιτόλες (DAHs). Οι DAHs αποτελούν βιο-βασιζόμενα μονομερή τα οποία προέρχονται από πολυσακχαρίτες με βάση τα δημητριακά και έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας σε σύγκριση με τους μη κυκλικούς αλειφατικούς πολυεστέρες που έχουν βρει ευρεία χρήση μέχρι τώρα, γεγονός που αναπόφευκτα επηρεάζει τη θερμική και μηχανική τους συμπεριφορά. Εκτός όμως από ακαμψία, τα DAHs προσδίδουν στους παραγόμενους πολυεστέρες χειρομορφία, μη τοξικότητα και ανανεώσιμη φύση. Υπάρχουν, επίσης, διαθέσιμοι φουρανοϊκοί πολυεστέρες οι οποίοι έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας διόλες εκτός των γραμμικών αλειφατικών. Οι κυκλοαλειφατικοί πολυεστέρες βασίζονται σε κυκλικές διόλες όπως 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAHs). Οι DAHs αποτελούν βιο-βασιζόμενα μονομερή τα οποία προέρχονται από πολυσακχαρίτες με βάση τα δημητριακά και έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. [36]

5.4.3 Αρωματικοί φουρανοϊκοί πολυεστέρες

Οι πλήρως αρωματικοί πολυεστέρες, που περιλαμβάνουν φουρανικούς και βενζολικούς δακτυλίους στην κύρια αλυσίδα τους ή βασίζονται πλήρως σε ομάδες φουρανίου, έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Ωστόσο, εκτενέστερη ερευνητική δραστηριότητα πάνω σε αυτή την κατηγορία πολυεστέρων παρατηρήθηκε μόλις τα τελευταία χρόνια. Αυτοί οι πολυεστέρες έχουν υψηλή ερευνητική σημασία λόγω των βελτιωμένων θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους και του υγρού κρυσταλλικού χαρακτήρα τους. Πολλά βιοπροερχόμενα μονομερή που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αρωματικών φουρανικών συμπολυστέρων βασίζονται στη λιγνίνη (βανιλλικό, συριγικό, σαλικυλικό οξύ κ.α.). Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης, μονομερή με βάση διάφορα σάκχαρα, όπως το 2,5-δις(υδροξυμεθυλ)φουράνιο, στην ανάπτυξη ομοπολυεστέρων βασιζόμενων στο 2,5-FDCA. [36]

5.5 Σύνθεση 2,5 φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA)

Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) είναι ένα συμμετρικό διοξύ που προκύπτει από την οξείδωση τόσο της υδροξυομάδας όσο και της αλδεϋδομάδας της HMF σε καρβοξυλικές ομάδες. Σε αντίθεση με την HMF, το FDCA είναι μια εξαιρετικά σταθερή ένωση και παραμένει σε μορφή κρυσταλλικού στερεού σε θερμοκρασία δωματίου, με σημείο τήξης πάνω από 300°C. Αυτό το συμμετρικό αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ έχει χαρακτηριστεί ως πιθανός αντικαταστάτης του τερεφθαλικού οξέος (το μονομέρες του PET), το οποίο μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές. Επιπλέον, το FDCA έχει εισαχθεί στο Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ το 2004 στο Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών (NREL) ως ένα από τα δώδεκα δομικά στοιχεία που μπορούν να μετατραπούν στη συνέχεια σε μια ποικιλία χημικών βιοβασισμένων ουσιών ή υλικών υψηλής αξίας.

Πολλά από τα κοινά στοιχειομετρικά οξειδωτικά μέσα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή της HMF σε FDCA. Υπάρχει μεγάλος αριθμός αναφορών για τις μεθόδους καταλυτικής οξείδωσης για τη μετατροπή της HMF σε FDCA, καθώς και αναφορές των Van Bekkum και Vinke για τη χρήση οξυγόνου και ευγενούς μετάλλου ως καταλύτη. [47],[48],[49] Ο Lew επινόησε μια πατέντα για μια πολύ αποτελεσματική μέθοδο οξείδωσης χρησιμοποιώντας λευκόχρυσο προσροφημένο σε ενεργό άνθρακα ως καταλύτη και ανέφερε την απομόνωση του FDCA σε απόδοση 95%. Ωστόσο, όταν το μίγμα Pt / C / CuO-Ag₂O χρησιμοποιήθηκε σαν καταλύτης, παραλήφθηκε FDCA με απόδοση 99%. Ο Lew πρότεινε ότι η HMF πρώτα οξειδώθηκε σε 5-υδροξυμεθυλοφουροϊκό οξύ με ζεύγος CuO-Ag₂O και το τελευταίο οξειδώνεται στη συνέχεια σε FDCA με καταλύτη λευκόχρυσο σε ενεργό άνθρακα.



Εικόνα 19: Οξείδωση της HMF σε 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα με καταλύτη PtO₂.

Μια άλλη μέθοδος καταλυτικής οξείδωσης περιλάμβανε καταλύτη λευκοχρύσου / μολύβδου που αποτίθενται σε άνθρακα σε ισχυρά αλκαλικό υδατικό μέσο και παρουσία οξυγόνου, η αντίδραση ήταν ποσοτική σε λιγότερο από 2 ώρες και η καθαρότητα του διοξέως ήταν > 99%. Επιπροσθέτως, η ενθυλάκωση του καταλύτη σε σφαιρίδια πυριτίας είναι επίσης γνωστή. [50],[51]

Η χρήση καταλυτών μετάλλου / βρωμίου [Co / Mn / Br, Co / Mn / Zr / Br, Co / Mn / Br / (Co + Mn)] για την οξείδωση της HMF σε BFF και στη συνέχεια σε FDCA περιγράφηκε από τον Partenheimer και η χρήση των νανοσωματιδίων χρυσού υποστηριζόμενων από Au-CeO₂ και τιτανίου (Au-TiO₂) αναφέρθηκε από τον Casanova και του συνεργάτες του. [52] Σε άλλη εργασία η χρήση καταλύτη νανοσωματιδίων χρυσού / τιτανίου σε νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μελετήθηκε από τον Gorbanov.[53] To 2010, τα αποτελέσματα μιας μελέτης σχετικά με την εφαρμογή ενός αντιδραστήρα ροής για την οξείδωση της HMF σε FDCA εμφανίστηκαν θετικά για τη δυνατότητα εφαρμογής της διαδικασίας σε μια βιομηχανική κλίμακα. Εκτός από την κοινή οξείδωση της HMF, η άμεση χρήση σακχάρων όπως η γλυκόζη με παραγωγή HMF και κατόπιν οξείδωση προτείνεται για την παραγωγή FDCA σε μεγάλη κλίμακα.[54],[55]

5.6 Πολυ (2,5- Φουρανοδικαρβοξυλικός Αιθυλενεστέρας) (PEF)

Το PEF είναι ένας γραμμικός, ημιαρωματικός, αλειφατικός και ημικρυσταλλικός πολυεστέρας, του οποίου η γημική δομή παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή του PET. Είναι 100% ανακυκλώσιμος και παράγεται από FDCA, ή τον διμεθυλεστέρα αυτού, και αιθυλενογλυκόλη μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος.[36] Το PEF θεωρείται ένας εξαιρετικά σημαντικός πολυεστέρας, καθώς έγει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει πολλά πολυμερή που βασίζονται σε πετροχημικά, βρίσκοντας πολλές εφαρμογές σε πολλά προϊόντα. Πιστεύεται ότι σε βάθος χρόνου, το PEF θα αντικαταστήσει το PET στις περισσότερες εφαρμογές του, διότι αποτελεί ένα βιοπροεργόμενο πολυμερές με την ικανότητα να ανακυκλώνεται και αφήνει γαμηλό αποτύπωμα άνθρακα στο περιβάλλον. [36],[56] Ένας λόγος που όλα αυτά τα χρόνια δεν χρησιμοποιούνταν ως υλικό συσκευασίας ήταν η αναποτελεσματική σύνθεση του σε μεγάλες αποδόσεις αλλά και η γαμηλή καθαρότητα του. Τα μπουκάλια από PEF προσφέρουν ιδιότητες εξίσου αξιόλογες με εκείνες των μπουκαλιών PET, με την διαφορά ότι εκείνα του PEF παρουσιάζουν καλύτερη στεγανότητα και βελτίωση στις ιδιότητες φραγμού έναντι των αερίων. Η ικανότητά του να περιορίζει τη διαπερατότητα του μοριακού οξυγόνου συμβάλλει στην καλύτερη διατήρηση των ανθρακούχων ποτών και παρατείνει τη διάρκεια που το προϊόν παραμένει κατάλληλο προς κατανάλωση.[57]



Εικόνα 20: Χημική δομή του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF)

Η κύρια διαδικασία για την παραγωγή του PEF περιλαμβάνει την πολυσυμπύκνωση (polycondensation) δύο μονομερών, όπως συμβαίνει και στην παραγωγή του PET. Αρχικά, το FDCA αντιδρά με αιθυλενογλυκόλη για να σχηματίσει διαιθυλενογλυκολικούς εστέρες (διεστέρας). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως **αντίδραση εστεροποίησης** και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 150°C) και υπό ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης. Στο επόμενο βήμα, οι εστέρες υφίστανται πολυμερισμό με την απομάκρυνση μορίων νερού (ή αιθυλενογλυκόλης), σχηματίζοντας μεγάλες αλυσίδες πολυμερούς. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (συνήθως πάνω από 200°C) και με τη χρήση καταλυτών (όπως τριοξείδιο του αντιμονίου ή τριοξείδιο του τιτανίου). Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η παραγωγή του PEF.

Πρόκειται, λοιπόν, για ένα πολλά υποσχόμενο πολυμερικό προϊόν που βρίσκει εφαρμογές σε σε ίνες, μεμβράνες, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και υλικά με ιδιότητες θερμοδιαμόρφωσης, λόγω των πολλών χρήσιμων ιδιοτήτων του, όπως η ημικρυσταλλικότητα, η διαφάνεια, η υψηλή ακαμψία, οι ιδιότητες φραγμού κ.α. Ο κύριος λόγος, όμως, που δεν έχει διεισδύσει άμεσα στην αγορά έγκειται στο υψηλό κόστος του. Παρόλα αυτά, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγμού του

συγκεκριμένου πολυεστέρα, η παραγωγή και η εμπορευματοποίησή του μπορούν να ενισχυθούν και να επωφεληθούν από συγκεκριμένες εξειδικευμένες αγορές. [58],[59]

Τέλος, αξίζει να αναφερθούν οι ιδιότητες φραγμού του πολυμερούς, οι οποίες είναι και οι κυριότερες που το καθιστούν <<καταλληλότερο>> έναντι του ΡΕΤ. Η διαπερατότητα αερίων σε πολυμερή υλικά εξαρτάται από τη συνδυασμένη επίδραση της προσρόφησης και της διάχυσης. Συγκριτικά με το πολυεστέρα ΡΕΤ, το πολυμερές ΡΕΓ παρουσιάζει σημαντικά μειωμένη διαπερατότητα:

- CO2: 19 φορές μικρότερη
- **O**₂: 11 φορές μικρότερη
- **H**₂**O**: 2,1 φορές μικρότερη

Αυτή η μειωμένη διαπερατότητα αποδίδεται στις περιορισμένες κινήσεις της αλυσίδας του PEF. Παρά την αύξηση του ελεύθερου όγκου και της διαλυτότητας του PEF κατά περίπου 1,6 φορές, λόγω της ενίσχυσης της αλληλεπίδρασης μεταξύ CO₂ και του πολικού φουρανικού δακτυλίου, οι περιορισμένες περιστροφές του φουρανικού δακτυλίου και του καρβονυλίου μειώνουν τη διάχυση μικρών μορίων. [59]

5.7 Πολυ (2,5- Φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-Προπυλενεστέρας) (PPF)

Το PPF έχει μελετηθεί για χρήση ως υλικό υποστηρικτικού σκελετού (scaffold) που αποδομείται για εφαρμογές μηχανικής ιστού οστών και απελευθέρωσης φαρμάκων από τα τέλη της δεκαετίας του 1980. [60],[61],[62] Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-προπυλενεστέρας (PPF) είναι ένας γραμμικός, αλειφαρωματικός, ημικρυσταλλικός πολυεστέρας που συντίθεται από FDCA και 1,3-προπανοδιόλη, (1,3-PDO) και είναι το φουρανοϊκό ομόλογο του PPT. Η 1,3-PDO μπορεί να προκύψει από ζύμωση σακχάρων όπως η γλυκόζη και η σακχαρόζη, από πολυόλες όπως η γλυκερόλη και η σορβιτόλη, και από γαλακτικό οξύ. [63]



Εικόνα 21: Χημική δομή του PPF

Το FDCA και η 1,3-προπανοδιόλη μπορούν να αντιδράσουν για να σχηματίσουν πολυεστέρες μέσω αντίδρασης εστεροποίησης. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση των καρβοξυλικών ομάδων του FDCA με τις υδροξυλικές ομάδες της 1,3προπανοδιόλης, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυεστέρων, όπως το PPF που έχει βιοδιασπώμενες και ανανεώσιμες ιδιότητες. Το PPF παρουσιάζει μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και ιδιότητες φραγμού αερίων ανώτερες από εκείνες του PPT, όπως αντίστοιχα και το PEF σε σχέση με το PET. Δείγμα PPF υψηλού μοριακού βάρους που έχει υποστεί παλαίωση σε ορισμένη θερμοκρασία, έδειξε ότι είναι εξαιρετικός φραγμός του οξυγόνου και του νερού. [52] Ο περιττός αριθμός μεθυλενομάδων της διόλης είναι υπεύθυνος για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης, τον χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και τους υψηλότερους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης των πολυμερών που παρασκευάζονται από 1,3-προπανοδιόλη, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα από αιθυλενογλυκόλη ή 1,4-βουτανοδιόλη. [65]

Το PPF προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα στον σχεδιασμό υδροπηκτών (hydrogel) και στερεών πολυμερών που βιοδιασπώνται. Ως κατηγορία βιοδιασπώμενων πολυμερών, τα υλικά που βασίζονται στο PPF έχουν καλή βιοσυμβατότητα και προσφέρουν σημαντικές ευκαιρίες προσαρμογής της δομής του πολυμερούς για την επίτευξη ενός ευρέος φάσματος μηχανικών ιδιοτήτων. Έτσι, τα υλικά που βασίζονται στο PPF αντιπροσωπεύουν μια ελπιδοφόρα κατηγορία βιοδιασπώμενων υλικών για εφαρμογές μηχανικής ιστών και απελευθέρωσης φαρμάκων. Πράγματι, η βιοσυμβατότητα και η βιοδιάσπαση υπήρξαν ιστορικά οι δύο πιο σημαντικές ιδιότητες για τα υλικά μηχανικής ιστών. Η εξαιρετική βιοσυμβατότητα αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των βιοϋλικών που βασίζονται στο PPF. [65]

5.8. Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBF)

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) είναι ένας γραμμικός, αλειφαρωματικός, ημικρυσταλλικός πολυεστέρας και αποτελεί το φουρανοϊκό αντίστοιχο του PBT. Παράγεται από FDCA και 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO). Η 1,4-BDO μπορεί να παραχθεί είτε μέσω υδρογόνωσης του φουρανίου είτε από ηλεκτρικό οξύ, το οποίο προέρχεται από τη ζύμωση γλυκόζης. Κατά συνέπεια, και τα δύο αυτά μονομερή προέρχονται από σάκχαρα που προκύπτουν από βιομάζα. Το PBF, ως αλειφαρωματικός πολυεστέρας, εμφανίζει ανώτερες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και καλύτερη φραγή αερίων σε σύγκριση με τους βιοδιασπώμενους αλειφατικούς πολυεστέρες. Παρόλο που δεν είναι βιοδιασπώμενο, είναι ανακυκλώσιμο. [36],[66],[67]



Εικόνα 22: Χημική δομή του PBF.

Παρουσιάζει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες και κρυσταλλική δομή με το PBT, και αντίστοιχη ικανότητα σχηματισμού ινών.[36] Το PBF παρουσιάζει αργή κρυστάλλωση και κρυσταλλώνει πιο αργά από το PBT, αλλά πιο γρήγορα από το PEF. Το PBF, σε αντίθεση με το PBT, μπορεί εύκολα να ληφθεί στην υαλώδη άμορφη φάση με απότομη ψύξη (quenching) σε υγρό άζωτο, αλλά παρουσιάζει μια γρήγορη ψυχρή κρυστάλλωση μετά από θέρμανση στην υαλώδη κατάσταση. Το PBF παρουσιάζει μικρότερη κρυσταλλικότητα από το PBT κι επίσης παρουσιάζει έντονη διαδικασία ανακρυστάλλωσης και συμπεριφορά πολλαπλών τήξεων.

To PBF, όπως και το PEF, εμφανίζει πολύ μικρή διαπερατότητα σε αέρια, ακόμα και στο διοξείδιο του άνθρακα, λόγω της ακαμψίας του. Τέλος, το PBF είναι πιο υδρόφιλο

και επομένως περισσότερο επιρρεπές σε προσβολή από μικροοργανισμούς σε σχέση με το PBT. [68]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°: ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

6.1 Κρυστάλλωση

Τα συνθετικά γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από μακρομοριακές αλυσίδες που σχηματίζουν ακανόνιστα και περίπλοκα σχήματα στο αδρανές τήγμα. Ένα πολυμερές όταν θερμαίνεται από την υαλώδη κατάσταση και ψύχεται κάτω από τη θερμοδυναμική τήξεως (T_m^{o}) , κρυσταλλικά θερμοκρασία τα μακρομόρια μπορούν να ευθυγραμμιστούν εν μέρει για να αναπτύξουν διατεταγμένες, καθορισμένες, προσανατολισμένες δομές, ουσιαστικά γίνεται αναδίπλωση της αλυσίδας. Παρόλο που η ευθυγράμμιση των πολυμερικών αλυσίδων σε παράλληλη διάταξη θεωρείται ενεργειακά πλεονεκτική, αυτή η ευθυγράμμιση καθίσταται δύσκολη λόγω του μεγάλου μήκους των αλυσίδων. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία εμπλοκών στην τηγματική τους κατάσταση, γεγονός που περιορίζει τη δυνατότητά τους να κρυσταλλώνονται. [69] Η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα μεταξύ τριών σταδίων:

- Την πρωτογενή πυρήνωση,
- Την ανάπτυξη κρυστάλλων μέσω δευτερογενούς πυρήνωσης και
- Την δευτερογενή κρυστάλλωση.

Η πρωτογενής πυρήνωση είναι η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται ο πυρήνας ενός κρυστάλλου. Οι πυρήνες μπορούν να σχηματιστούν είτε ομοιογενώς, μέσω στατιστικών διακυμάνσεων των μοριακών τμημάτων στη φάση του τήγματος ή της άμορφης υαλώδους φάσης, είτε ετερογενώς, πάνω σε επιφάνειες, κοιλότητες ή ρωγμές από αδιάλυτες προσμίξεις ή πρόσθετα υλικά. Μόλις ο πυρήνας φτάσει ένα κρίσιμο μέγεθος, αναπτύσσεται και μπορεί να σχηματίσει τρισδιάστατες υπερδομές. Η πιο συνηθισμένη μορφή κρυστάλλων είναι ο σφαιρόλιθος, αλλά μπορούν επίσης να σχηματιστούν και άλλες μορφολογίες, όπως οι δενδρίτες. Η διαδικασία κρυστάλλωσης δεν τελειώνει απαραίτητα με τον αρχικό σχηματισμό των κρυστάλλων, καθώς μπορεί να ακολουθήσει η δευτερογενής κρυστάλλωση, η οποία οδηγεί σε περαιτέρω ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής.[70]

Η παρουσία κρυσταλλικής φάσης και το ποσοστό αυτής σε ένα πολυμερές επηρεάζουν σημαντικά χαρακτηριστικά όπως η πυκνότητα, η οπτική διαφάνεια, και συνεπώς τις μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες. Οι κύριοι παράγοντες που συνδέονται με την κρυσταλλικότητα είναι η κανονικότητα στη χημική δομή, η ευελιξία των αλυσίδων, καθώς οι εύκαμπτες αλυσίδες κρυσταλλώνονται ευκολότερα από τις δύσκαμπτες, οδηγώντας σε υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας, το μοριακό βάρος, οι σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων και το μήκος της αλυσίδας. Για να λειτουργήσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί κατά τον σχηματισμό κρυστάλλου πολυμερούς, απαιτείται ευθυγράμμιση και προσέγγιση των αλυσίδων. Οι διαμοριακοί δεσμοί παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο, καθώς οι δευτερεύουσες ελκτικές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία αυτών των δεσμών. Τα πολυμερή που περιέχουν ειδικές ομάδες, όπως οι πολικές, ενισχύουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και κρυσταλλώνονται πιο εύκολα. Η τακτικότητα της δομής συμβάλλει επίσης στον βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται, ενώ τα ατακτικά δεν κρυσταλλώνονται. Επίσης, η παρουσία πυρήνων, όπως νανοσωματίδια, ευνοεί την κρυστάλλωση, ενώ η θερμοκρασία και η πίεση παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο. Η κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ της Tg και της Tm, και η υψηλή πίεση βοηθά στη διαδικασία. Οι τρόποι πρόκλησης κρυστάλλωσης περιλαμβάνουν αργή ψύξη του τήγματος, αργή θέρμανση μετά από απότομη ψύξη, ανόπτηση σε θερμοκρασία μεταξύ Tg και Tm, εξάτμιση διαλύτη από διάλυμα και διάτμηση των μακρομοριακών αλυσίδων. Η κρυστάλλωση συμβαίνει μεταξύ της Tg και της Tm, διότι πάνω από τη θερμοκρασία τήξης η τακτική και περιοδική δομή δεν μπορεί να επιτευχθεί λόγω των θερμικών κινήσεων, ενώ στην υαλώδη κατάσταση οι μοριακές κινήσεις είναι περιορισμένες.[70]

6.1.1 Ισόθερμη Κρυστάλλωση

Η συγκεκριμένη κρυστάλλωση επιτυγχάνεται κατά την θέρμανση με σταθερή θερμοκρασία. Η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης είναι η υπέρψυξη, όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta T = T^{o}_{m} - T_{c}$$

όπου T_m^o είναι η θερμοδυναμική θερμοκρασία τήξης και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ουσιαστικά ο κρύσταλλος που αναπτύσσεται σε δεδομένη θερμοκρασία είναι ο κρύσταλλος με τον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης, όχι απαραίτητα εκείνος με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Είναι κινητικά σταθερές δομές, αλλά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και γι' αυτό μπορούν να αναδιοργανωθούν με την πάροδο του χρόνου.[71]

Στην ισόθερμη κρυστάλλωση, το δείγμα θερμαίνεται σε μια θερμοκρασία πάνω από το σημείο τήξης (Tm) μέσα στο DSC (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης), ώστε να διαγραφεί η προηγούμενη θερμική ιστορία του δείγματος. Στη συνέχεια, ψύχεται γρήγορα μέχρι μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tc), ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της ψύξης, και διατηρείται σε αυτήν τη θερμοκρασία για να κρυσταλλωθεί. Αν το πολυμερές κρυσταλλώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, η υπέρψυξη είναι μικρή, με αποτέλεσμα ο ρυθμός κρυστάλλωσης να μειώνεται, καθώς η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης είναι ασθενέστερη. Επίσης, η εξώθερμη κορυφή της κρυστάλλωσης γίνεται πιο πλατιά και αυξάνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας. Αντίθετα, όταν η κρυστάλλωση συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται.

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται μόνο μέχρι μια θερμοκρασία όπου η διάχυση επικρατεί της πυρήνωσης. Κοντά στο σημείο Tg, κυριαρχεί η πυρήνωση, ενώ καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται προς το Tm, η διάχυση γίνεται το κυρίαρχο φαινόμενο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι αυξημένες δονητικές κινήσεις των αλυσίδων εμποδίζουν τον αναδιπλασιασμό τους, μειώνοντας έτσι την ταχύτητα της κρυστάλλωσης. [72]

Ένα σημαντικό μέγεθος που καθορίζεται σε ισόθερμες και μη συνθήκες είναι ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, X(t), ο οποίος εξαρτάται από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης.

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

Όσο πιο χαμηλή είναι η Τ_c, τόσο πιο χαμηλή είναι η κρυσταλλικότητα που προκύπτει. [73]

6.1.2. Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα πραγματοποιείται στο DSC, όταν ένα πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του, ώστε να αφαιρεθεί κάθε προηγούμενη θερμική ιστορία του δείγματος. Στη συνέχεια ψύχεται, επιτρέποντας στο δείγμα να κρυσταλλωθεί μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης (Tm) και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (Tg). Ένα από τα πλεονεκτήματα των μη ισόθερμων συνθηκών είναι η δυνατότητα ρύθμισης του ρυθμού ψύξης ή θέρμανσης. Οι αργοί ρυθμοί ψύξης επιτρέπουν στις μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς να αναδιπλωθούν και να κρυσταλλωθούν σε μια πιο περιοδική δομή, ενώ οι γρήγοροι ρυθμοί μπορεί να μην επιτρέψουν την εμφάνιση εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης. Εάν παρατηρηθεί κρυστάλλωση (Tc) και σε γρήγορους ρυθμούς, η διαφορά είναι ότι στους αργούς ρυθμούς η κρυστάλλωση εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που παρέχεται για τη διαδικασία. Όταν ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, η ενέργεια που απελευθερώνεται, δηλαδή η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔHc), αυξάνεται, ενώ στους γρήγορους ρυθμούς οι αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να οργανωθούν και η ενθαλπία μειώνεται.

Ένα άλλο σημαντικό μέγεθος που προσδιορίζεται είναι ο χρόνος κρυστάλλωσης (t), ο οποίος εξαρτάται από τη θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης (T_o) και τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c). Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το δείγμα το 50% του βαθμού κρυσταλλικότητας σε μια δεδομένη θερμοκρασία δηλώνεται ως $t_{1/2}$.

Η υπέρψυξη, όπως και στην ισόθερμη κρυστάλλωση, είναι η κινητήρια δύναμη της διαδικασίας. Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά η αυξημένη υπέρψυξη ευνοεί την κρυστάλλωση. Τέλος, η μη ισόθερμη κρυστάλλωση ελέγχεται από την πυρήνωση, οδηγώντας σε μεγάλους κρυστάλλους και ένα εύθραυστο υλικό, με εφαρμογές όπως η χύτευση με έγχυση και εμφύσηση. [74],[73],[75]

6.1.3. Μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση, ή αλλιώς ψυχρή κρυστάλλωση, συμβαίνει όταν ένα δείγμα πολυμερούς θερμαίνεται πάνω από το σημείο τήξης του (Tm) για να διαγραφεί κάθε θερμική ιστορία του δείγματος, και στη συνέχεια ψύχεται απότομα (quenching) κάτω από το σημείο υαλώδους μετάβασης (Tg). Αυτό αποτρέπει την οργάνωση των μακρομοριακών αλυσίδων σε κρυσταλλική δομή, αφήνοντας το δείγμα σε άμορφη κατάσταση. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται με δυνατότητα εφαρμογής διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης. Κατά τη θέρμανση, παρατηρείται μια ενδόθερμη μεταβολή που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία Tg, υποδηλώνοντας την παρουσία άμορφων περιοχών. Πάνω από την Tg αλλά κάτω από

την Tm, εάν το δείγμα μπορεί να κρυσταλλωθεί, εμφανίζεται μια εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης (Tc), ακολουθούμενη από την ενδόθερμη κορυφή τήξης. Τα εμβαδά αυτών των κορυφών αντιπροσωπεύουν την ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔHc) και την ενθαλπία τήξης (ΔHm). Αν το δείγμα είναι καθαρά άμορφο, εμφανίζεται μόνο το Tg. [74],[76]

Η ψυχρή κρυστάλλωση ονομάζεται έτσι επειδή η κρυστάλλωση των άμορφων περιοχών ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αντί από την τήξη. Όπως στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, η κρυστάλλωση συμβαίνει πάνω από την Tg και κάτω από την Tm, όταν οι αλυσίδες αποκτούν την κατάλληλη κινητικότητα. Η ψυχρή κρυστάλλωση συμβαίνει σε πολυμερή που μπορούν να κρυσταλλωθούν, αλλά δεν είχαν χρόνο να το κάνουν λόγω της απότομης ψύξης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί ένα δείγμα με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας κατά την απότομη ψύξη. Αν η ψύξη είναι πιο αργή, το δείγμα μπορεί να κρυσταλλωθεί πριν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το Tg. Όσο πιο γρήγορα ψύχεται ένα δείγμα, τόσο πιο άτακτες είναι οι αλυσίδες του, με αποτέλεσμα η Tc να εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη θέρμανση, ενώ και η θερμοκρασία τήξης μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές λόγω των πιο τέλειων κρυστάλλων που σχηματίζονται.

Σε αντίθεση με τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα, η ψυχρή κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση και όχι από την πυρήνωση, γι' αυτό και η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η επιλογή των ρυθμών θέρμανσης μετά από την απότομη ψύξη είναι κρίσιμη, καθώς σε αργούς ρυθμούς θέρμανσης οι κορυφές Τς και Tm εμφανίζονται ευκολότερα, ενώ σε γρήγορους ρυθμούς το δείγμα μπορεί να φαίνεται άμορφο. Όπως είναι αναμενόμενο, στους πιο αργούς ρυθμούς θέρμανσης, η Tc θα εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Τέλος, η αυξημένη υπέρψυξη που παρατηρείται στους αργούς ρυθμούς θέρμανσης ευνοεί την κρυστάλλωση.[77],[76]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°: ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</u> <u>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</u>

1.1.Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι μια μέθοδος που μετρά τη διαφορά στον ρυθμό ροής θερμότητας ανάμεσα σε ένα υπό εξέταση δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς, καθώς αλλάζει η θερμοκρασία. Τα πολυμερικά δείγματα στα οποία αναφερόμαστε τοποθετούνται σε καψίδιο κατασκευασμένο από μέταλλα υψηλής καθαρότητας, όπως Al, Pt, Au, Ag, Cu ή ανοξείδωτο χάλυβα. Ως αναφορά χρησιμοποιείται ένα άδειο καψίδιο. Τα καψίδια DSC είναι απαραίτητο να καθαρίζονται συνεχώς από αέριο υψηλής καθαρότητας, συνήθως ξηρό. Το αέριο αυτό είναι συνήθως ένα αδρανές αέριο. Οξυγόνο, αέρας ή άλλα δραστικά αέρα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν εάν ο σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του δείγματος σε μια τέτοια ατμόσφαιρα. Το δείγμα ακολουθεί ένα πρόγραμμα ελεγχόμενης θέρμανσης ή ψύξης, και οι μετρήσεις θερμοκρασίας καταγράφονται συνεχώς. Μέσω μιας διαφορικής τεχνικής, αξιολογείται η θερμική ροή στο δείγμα και το δείγμα αναφοράς. [78],[79]

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC):

- > DSC Ροής Θερμότητας (Heat flux DSC) και
- DSC Αντιστάθμισης Ισχύος (Power Compensation DSC).

Ο πρώτος τύπος πρόκειται για ένα θερμιδόμετρο ανταλλαγής θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα, τόσο το δείγμα όσο και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε δύο ξεχωριστές υποδοχές πάνω σε μια κοινή θερμαντική πλάκα. Αυτή η πλάκα θερμαίνεται ή ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό, και η θερμοκρασία των δειγμάτων αυξάνεται ή μειώνεται ταυτόχρονα. Καθώς η θερμοκρασία αλλάζει, οι θερμικές αντιδράσεις στο δείγμα (όπως τήξη, κρυστάλλωση, κ.λ.π.) μπορεί να προκαλέσουν απορρόφηση ή απελευθέρωση θερμότητας. Ο αισθητήρας θερμότητας ανιχνεύει τη διαφορά θερμικής ροής που προκαλείται από αυτές τις αντιδράσεις μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς. Το DSC ροής θερμότητας μπορεί γενικά να εφαρμοστεί στο εύρος θερμοκρασίας από -190 έως 1600 °C ανάλογα με το όργανο. Οι μετρήσεις DSC μπορούν να πραγματοποιηθούν σε μια συγκεκριμένη ατμόσφαιρα, π.χ. σε άζωτο ή αργό για να αποφευχθεί η οξείδωση του δείγματος. [80]

Όσον αφορά στον δεύτερο τύπο (DSC Αντιστάθμισης Ισχύος), πρόκειται για ένα θερμιδόμετρο που αντισταθμίζει τη θερμότητα. Στη τεχνική αυτή, η θερμοκρασία του δείγματος και του δείγματος αναφοράς ελέγχεται ξεχωριστά, με τη χρήση δύο ανεξάρτητων θερμαντικών στοιχείων. Το βασικό στοιχείο της λειτουργίας του Power Compensation DSC είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας του δείγματος και του δείγματος αναφοράς την ισχύ που παρέχεται στα δύο. Πιο

συγκεκριμένα, το δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε δύο ξεχωριστούς, ανεξάρτητους φούρνους. Ο κάθε φούρνος θερμαίνεται ή ψύχεται με ανεξάρτητο θερμαντικό στοιχείο, και οι θερμοκρασίες τους παρακολουθούνται συνεχώς. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, οι δύο φούρνοι προσπαθούν να διατηρήσουν την ίδια θερμοκρασία για το δείγμα και το δείγμα αναφοράς. Όταν το δείγμα υποβάλλεται σε κάποια θερμική μεταβολή (όπως τήξη ή κρυστάλλωση), θα υπάρξει διαφορά στην ισχύ που χρειάζεται να εφαρμοστεί για να διατηρηθούν οι θερμοκρασίες ίδιες. Η τεχνική ονομάζεται "αντιστάθμιση ισχύος" διότι ο εξοπλισμός διατηρεί τις θερμοκρασίες ίδιες προσαρμόζοντας την ισχύ που εφαρμόζεται σε κάθε φούρνο. Έτσι, η διαφορά ισχύος που απαιτείται για να διατηρηθούν οι ίδιες θερμοκρασίες αποτελεί την ένδειξη της θερμικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα στο δείγμα.



Εικόνα 23. Αναπαράσταση DSC heat flux(Αριστερά) – Power Compensation DSC (Δεξιά) [80]

Τέλος, αξίζει να αναφερθούν οι μετρήσεις της τεχνικής της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, το DSC καταγράφει:

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης (Tg): Η μετάβαση υάλου είναι μια αναστρέψιμη αλλαγή σε άμορφα υλικά (ή στις άμορφες περιοχές ημικρυσταλλικών υλικών), κατά την οποία το υλικό μεταβαίνει από μια σκληρή και εύθραυστη κατάσταση σε μια πιο ιξώδη υγρή μορφή. Όταν το υλικό θερμαίνεται πέρα από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, παρατηρείται αύξηση της ροής θερμότητας και της θερμοχωρητικότητας, που υποδεικνύει ότι το υλικό έχει περάσει από τη μετάβαση υάλου. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται Θερμοκρασία Μετάβασης Υάλου (Tg). Η Tg αυξάνεται με: α) αύξηση της ακαμψίας (π.χ. διπλοί δεσμοί, αρωματικοί δακτύλιοι), β) αύξηση του μοριακού βάρους, γ) ενίσγυση των διαμοριακών δυνάμεων, και δ) αύξηση των στερικών παρεμποδίσεων. Αντίθετα, μειώνεται με: α) αύξηση της ευκαμψίας των πλευρικών αλυσίδων, β) αύξηση της συμμετρίας, γ) μείωση της πολικότητας, και δ) προσθήκη πλαστικοποιητή. Τα πολυμερή παρουσιάζουν υψηλότερη θερμογωρητικότητα πάνω από την Τg σε σγέση με αυτή κάτω από τη θερμοκρασία αυτή. Αυτή η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), διευκολύνοντας έτσι τον υπολογισμό της Τg ενός πολυμερούς.

- <u>Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης (T_c):</u> Κρυστάλλωση, ονομάζεται η διαδικασία μετατροπής είτε μιας στερεάς άμορφης δομής (ψυχρή κρυστάλλωση ή θέρμανση), είτε μιας υγρής άμορφης δομής (ψύξη) σε μια πιο οργανωμένη στερεά κρυσταλλική δομή. Οι διαφορές στη θερμοκρασία ή το χρόνο κρυστάλλωσης (σε συγκεκριμένη θερμοκρασία) μεταξύ των δειγμάτων μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες τελικής χρήσης καθώς και τις συνθήκες επεξεργασίας. Η ισόθερμη κρυστάλλωση είναι ο πιο ευαίσθητος τρόπος ανίχνευσης διαφορών στους ρυθμούς κρυστάλλωσης. Η κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία δύο σταδίων, σχηματισμού πυρήνων, και ακολούθως, ανάπτυξης κρυστάλλων). Υπολογίζοντας το εμβαδόν της κορυφής κρυστάλλωσης σε ένα θερμόγραμμα DSC, προκύπτει η λανθάνουσα ενέργεια κρυστάλλωσης για το πολυμερές. Τέλος, λόγω ότι το πολυμερές εκπέμπει θερμότητα κατά την κρυστάλλωση του, η κρυστάλλωση χαρακτηρίζεται ως εξώθερμη μετάβαση.
- Θερμοκρασία Τήξης (T_m): Όταν το πολυμερές θερμαίνεται πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), οι κρύσταλλοι που έχουν σχηματιστεί κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης αρχίζουν να λιώνουν. Συγκεκριμένα, στη Θερμοκρασία Τήξης (T_m), οι κρύσταλλοι του πολυμερούς καταρρέουν και υγροποιούνται. Για αυτή τη μετάβαση, το δείγμα πρέπει να απορροφήσει θερμότητα. Κατά συνέπεια, η συσκευή πρέπει να αυξήσει τη ροή θερμότητας προς το δείγμα, ώστε να διατηρήσει τον σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Αυτή η επιπλέον θερμότητα κατά τη διάρκεια της τήξης αποτυπώνεται ως μια έντονη κορυφή στο διάγραμμα DSC. Η λανθάνουσα θερμότητα της τήξης μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Δεδομένου ότι απαιτείται ενέργεια για την τήξη του πολυμερούς, αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη. [78],[81],[82]



Εικόνα 24. Οι θερμικές μεταβολές όπως φαίνονται σε ένα θερμόγραμμα DSC.

1.2 Περίθλαση Ακτινών Χ Ευρείας Γωνίας (WAXD)

Η Περίθλαση Ακτινών Χ Ευρείας Γωνίας (WAXD, Wide-Angle X-ray Diffraction) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής υλικών, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και άλλων στερεών. Η βασική αρχή της WAXD βασίζεται στην περίθλαση των ακτινών Χ όταν αυτές προσπίπτουν σε κρυσταλλικά υλικά. Στην αργή, ακτίνες X με συγκεκριμένη ενέργεια εκπέμπονται προς το δείγμα. Αυτές οι ακτίνες έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος, συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή των μορίων στην κρυσταλλική δομή του υλικού. Όταν αυτές προσπίπτουν στο δείγμα, οι κρύσταλλοι του υλικού διαθλούν τις ακτίνες προς κατευθύνσεις. Οι διαθλάσεις αυτές είναι αποτέλεσμα της διαφορετικές αλληλεπίδρασης των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην WAXD, η περίθλαση μελετάται σε μεγάλες γωνίες, δηλαδή σε γωνίες διάθλασης μεγαλύτερες από 5 μοίρες. Οι ευρείες γωνίες διάθλασης χρησιμοποιούνται για να μετρηθούν οι μικρές αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, συνήθως της τάξης των λίγων Angströms (Å).

Οι γωνίες και η ένταση των διαθλασμένων ακτινών X καταγράφονται από έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα αυτά δημιουργούν ένα περιθλαστικό πρότυπο, το οποίο δείχνει την κατανομή της έντασης των διαθλασμένων ακτίνων X σε σχέση με τη γωνία διάθλασης. Αυτές οι κορυφές στο πρότυπο αντιστοιχούν στις αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων ατόμων ή μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Από το περιθλαστικό πρότυπο, μπορεί κανείς να εξάγει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα και την τάξη της κρυσταλλικής δομής, όπως την ύπαρξη και το μέγεθος των κρυστάλλων, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και την ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων. [83]

Για μια ακτίνα-X μήκους κύματος l, η οποία διαθλάται υπό γωνία θ από επίπεδα πλέγματος που χωρίζονται από μια απόσταση d, προκύπτει από το νόμο του Bragg ότι:

 $n\lambda = 2d\sin\theta$, όπου:

 $\lambda-$ το μήκος κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ακτίνες-X

d - η κάθετη απόσταση μεταξύ των επιπέδων του πλέγματος

 θ - η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης των ακτινών-Χ στη δεδομένη ομάδα παράλληλων επιπέδων

n=1,2,3,..... - η τάξη της ανάκλασης

Σχετικά με τον όρο 2θ, ένα πείραμα περίθλασης που περιλαμβάνει 2θ>1°, χαρακτηρίζεται γενικά ως περίθλαση ακτινών-Χ ευρείας γωνίας (WAXD).



Εικόνα 24. Περίθλαση ακτίνων Χ από επίπεδα πλέγματος τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση d

Τέλος, το σημαντικότερο ίσως έργο της WAXD είναι η εύρεση του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας στα ημικρυσταλλικά πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, ο βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) προκύπτει από τα δεδομένα/διαγράμματα WAXD, χρησιμοποιώντας τον λόγο της κρυσταλλικής περιοχής περίθλασης προς τη συνολική περιοχή περίθλασης και δίνεται από την σχέση:

 $X_{c} = \frac{A_{cryst}}{A_{total}} = \frac{A_{total} - A_{amorphous}}{A_{amorphous}} \qquad \acute{\eta} \qquad X_{c} = \frac{A_{cryst}}{A_{cryst} + A_{amorphous}}$

όπου: Acryst - Κρυσταλλική περιοχή περίθλασης

Aamorphous - Άμορφη περιοχή περίθλασης

Atotal - Συνολική περιοχή περίθλασης

Ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλικότητας γίνεται χρησιμοποιώντας το πρότυπο δύο φάσεων, δηλαδή θεωρείται ότι το υπό ανάλυση δείγμα αποτελείται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, ενώ δεν υπάρχουν καθόλου περιοχές με ημικρυσταλλική οργάνωση. [84]
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

2.1 Πολυ(2.5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)

Στην Εικόνα 1 φαίνεται το διάγραμμα ακτινών-Χ για το PEF. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 16.2, 18.0, 23.3, 26.9. Επίσης φαίνεται και ο τρόπος υπολογισμού του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας ο οποίος προσδιορίστηκε 39.4%.



Εικόνα 1. α) Διαγράμματα ακτινών-Χ για το PEF. β) Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερικού δείγματος από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.



Εικόνα 2. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min και ψύξη με 5°C/min δειγμάτων PEF.

Κατά τη θέρμανση του αρχικού δείγματος PEF όπως παρασκευάστηκε παρατηρήθηκε κορυφή τήξης στους 228°C. Κατά τη θέρμανση του δείγματος που παραλήφθηκε άμορφο μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα παρατηρήθηκε η μετάβαση υάλου σε θερμοκρασία Tg=89°C. Δεν εμφανίστηκε κορυφή κρυστάλλωσης καθώς η θέρμανση ήταν γρήγορη. Κατά την ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 5°C/min παρατηρήθηκε μία μικρή κορυφή κρυστάλλωσης σε θερμοκρασία Tc=153°C.

Έγινε μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης και της ακόλουθης θέρμανσης κάθε φορά, οπότε καταγράφηκε η συμπεριφορά τήξης των ισόθερμα κρυσταλλωμένων δειγμάτων PEF. Το PEF επέδειξε συμπεριφορά πολλαπλών τήξεων. Ο αριθμός των κορυφών εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Οι πολλαπλές κορυφές τήξης αποδόθηκαν σε αλληλουχία μερικής τήξης-ανακρυστάλλωσης-τελικής τήξης.



Εικόνα 3. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min δειγμάτων PEF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση.

Στην Εικόνα 4 φαίνεται η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην τήξη των δειγμάτων PEF που κρυσταλλώθηκαν ισοθερμα στους 150 °C. Κατά τη θέρμανση με αργό ρυθμό ενισχύθηκε η κορυφής τήξης ανώτερης θερμοκρασίας, καθώς δίνεται χρόνος τελειοποίησης της δομής.



Εικόνα 4. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς δειγμάτων PEF που κρυσταλλώθηκαν ισόθερμα στους 150°C.



Εικόνα 5. Θερμογράμματα MDSC κατά τη θέρμανση με 5°C/min δείγματος PEF μετά από κρυστάλλωση στους 170 °C.

Στην Εικόνα 5 φαίνονται οι καμπύλες για το συνολικό, το αντιστρεπτό και το μη αντιστρεπτό σήμα MDSC. Στο σήμα των μη αντιστρεπτών φαινομένων διακρίνεται έντονη κορυφή ανακρυστάλλωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση για μερική τήξηανακρυστάλλωση-τελική τήξη.

Μελετήθηκε η ισόθερμη κρυστάλλωση του PEF σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι ισόθερμες κορυφές κρυστάλλωσης φαίνονται στην Εικόνα 6. Παρατηρείται ότι ο μικρότερος χρόνος που απαιτείται για κρυστάλλωση του PEF αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 170°C.



Εικόνα 6. Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης όπως καταγράφηκαν για το PEF.

Με ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης και λήψη των μερικών εμβαδών για διαφορετικούς χρόνους, προέκυψαν οι καμπύλες της Εικόνας 7. Από τις καμπύλες αυτές εκτιμήθηκαν οι ημιπερίοδοι ισόθερμης κρυστάλλωσης και κατασκευάστηκε το διάγραμμα της Εικόνας 8.

Το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης είναι ένα μέτρο για να εκτιμηθεί η ταχύτητα κρυστάλλωσης. Η Εικόνα 9 δείχνει το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης για το PEF. Η μέγιστη ταχύτητα ισόθερμης κρυστάλλωσης εμφανίζεται περί τους 165-170°C.



Εικόνα 7. Καμπύλες του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας για διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για το PEF.



Εικόνα 8. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PEF.



Εικόνα 9. Ταχύτητα κρυστάλλωσης (ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης) με τη Θερμοκρασία για το PEF.

Στην Εικόνα 10 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC με τις κορυφές κρυστάλλωσης κατά την ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης. Διαίρεση της ροής θερμότητας με το ρυθμό ψύξης και τη μάζα του δείγματος δίνει την ειδική θερμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Εδώ σε αντίθεση με την Εικόνα 10, η ένταση της κορυφής γίνεται μεγαλύτερη όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης.



Εικόνα 10. Θερμογράμματα DSC (κανονικοποιημένη ροή θερμότητας) κατά την ψύξη του PEF με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα.



Εικόνα 11. Ειδική θερμότητα κατά την ψύξη του PEF με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα.

Ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης με λήψη των μερικών εμβαδών δίνει την καμπύλη της σχετικής κρυσταλλικότητας με τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης οι καμπύλες

μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Διαίρεση της θερμοκρασιακής περιοχής κρυστάλλωσης (To-T) με το ρυθμό ψύξης α δίνει τη σχετική κρυσταλλικότητα ως προς το χρόνο κρυστάλλωσης, t=(To-T)/α. Ο χρόνος κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Αυτό συμβαίνει καθώς η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες άρα αυξάνεται ο βαθμός υπέρψυξης που είναι η ωθούσα δύναμη, δηλαδή η αιτία που προκαλεί την κρυστάλλωση. Επομένως είναι αναμενόμενο αφού αυξάνεται η ωθούσα δύναμη να αυξάνεται και η ταχύτητα του φαινομένου.

Οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης προσδιορίζονται από τα διαγράμματα σχετικής κρυσταλλικότητας με το χρόνο. Το διάγραμμα της μεταβολής της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης κατά την ψύξη με το ρυθμό ψύξης φαίνεται στην Εικόνα 14. Οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης μειώνονται καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης. Αυτό συμβαίνει αφού με αύξηση του ρυθμού ψύξης μειώνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και άρα αυξάνεται ο βαθμός υπέρψυξης.



Εικόνα 12. Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς τη θερμοκρασία κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς για το PEF.



Εικόνα 13. Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς για το PEF.



Εικόνα 14. Διάγραμμα ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως προς το ρυθμό ψύξης για το PEF.

Μελετήθηκε και η κρυστάλλωση του PEF κατά τη θέρμανση από το γυαλί. Είχε προηγηθεί απότομη ψύξη από το τήγμα για να ληφθεί άμορφο το πολυμερές. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης η θερμοκρασίας της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης αυξάνεται όπως φαίνεται στην Εικόνα 15.

Στην Εικόνα 16 φαίνεται η ειδική θερμότητα κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί για το PEF. Ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης με λήψη μερικών εμβαδών για κάθε χρονική στιγμή δίνει το βαθμό σχετικής κρυσταλλικότητας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17. Διαίρεση της θερμοκρασιακής περιοχής κρυστάλλωσης (T-To) με το ρυθμό θέρμανσης α δίνει το χρόνο κρυστάλλωσης, t=(T-T_o)/α.

Από τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο προσδιορίζονται οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης.



Εικόνα 15. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση του PEF με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί. Είχε προηγηθεί απότομη ψύξη από το τήγμα για να ληφθεί άμορφο το πολυμερές.



Εικόνα 16. Ειδική θερμότητα κατά τη θέρμανση του PEF με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί.



Εικόνα 17. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί.



Εικόνα 18. Διάγραμμα ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως προς το ρυθμό θέρμανσης κατά την κρυστάλλωση από το γυαλί για το PEF.



Εικόνα 19. Διάγραμμα ημιπεριόδου κρυστάλλωσης κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση, την ψύξη από το τήγμα και κατά τη θέρμανση από γυαλί.

2.2 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

Για σύγκριση με το PEF μελετήθηκε η κρυστάλλωση του PET υπό ισόθερμες και δυναμικές συνθήκες. Στην Εικόνα 20 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτινών -Χ για το PET.



Εικόνα 20. α) Διαγράμματα ακτινών-Χ για το ΡΕΤ. β) Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερικού δείγματος από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.



Εικόνα 21. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min και ψύξη με 5°C/min δειγμάτων ΡΕΤ.

Από τα θερμογράμματα DSC της Εικόνας 21, γίνεται φανερό ότι η θερμοκρασία τήξης του PET είναι Tm = 247°C δηλαδή υψηλότερη εκείνης του PEF. Η θερμοκρασία μετάβασης υάλου είναι Tg = 807°C δηλαδή χαμηλότερη εκείνης του PEF. Τέλος, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PET είναι αρκετά υψηλότερη εκείνης του PEF.

Τα θερμογράμματα κατά τη θέρμανση των δειγμάτων που είχαν προηγουμένως κρυσταλλωθεί ισόθερμα δείχνουν και για το PET συμπεριφορά πολλαπλής τήξης. Συγκεκριμένα φαίνονται τρεις ή ακόμη και τέσσερεις κορυφές τήξης, παρότι η πρώτη είναι ιδιαίτερα ασθενής. Και εδώ έχει εν γένει υιοθετηθεί το πρότυπο της μερικής τήξης-ανακρυστάλλωσης-τελικής τήξης. Με αύξηση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης, γίνεται εντονότερη η δεύτερη κορυφή τήξης και επίσης γενικά αυξάνονται οι θερμοκρασίες τήξης.

Επίσης, μελετήθηκε η κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες για το PET. Με άυξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε ο απαιτούμενος χρόνος για ολοκλήρωση της κορυφής κρυστάλλωσης και μειώθηκε η ένταση της κορυφής.

Με ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης και λήψη των μερικών εμβαδών για διαφορετικούς χρόνους, προέκυψαν οι καμπύλες της Εικόνας 23. Στη συνέχεια από τις καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας βρέθηκαν οι ημιπερίοδοι ισόθερμης κρυστάλλωσης της Εικόνας 24. Παρατηρείται αύξηση με τη θερμοκρασία.

Το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης είναι ένα μέτρο για να εκτιμηθεί η ταχύτητα κρυστάλλωσης. Η Εικόνα 25 δείχνει το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης για το ΡΕΤ. Η ταχύτητα ισόθερμης κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.



Εικόνα 21. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min δειγμάτων PET μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση.



Εικόνα 22. Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα όπως καταγράφηκαν για το PET.



Εικόνα 23. Καμπύλες του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας για διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για το PET.



Εικόνα 24. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το ΡΕΤ.



Εικόνα 25. Μεταβολή του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PET.

Για την κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα, διαπιστώθηκε ότι αύξηση του ρυθμού ψύξης συνεπάγεται εκθετική μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Ομοίως και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ενώ το αντίστροφό της που αποτελεί μέτρο της ταχύτητας της κρυστάλλωσης αυξάνεται. Αυτό είναι συνέπεια τη χαμηλότερης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και συνεπώς της αύξησης στο βαθμό υπέρψυξης που είναι η ωθούσα δύναμη για κρυστάλλωση.



Εικόνα 26. Θερμογράμματα DSC (κανονικοποιημένη ροή θερμότητας) κατά την ψύξη του ΡΕΤ με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα.



Εικόνα 27. Μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης με το ρυθμό ψύξης για το ΡΕΤ.



Εικόνα 28. Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς τη θερμοκρασία κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς για το PET.



Εικόνα 29. Καμπύλες σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς για το PET.



Εικόνα 30. Διάγραμμα ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως προς το ρυθμό ψύξης για το ΡΕΤ.



Εικόνα 30. Διάγραμμα της ταχύτητας κρυστάλλωσης εκφρασμένης ως ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως προς το ρυθμό ψύξης για το PET.



Εικόνα 31. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση του PET με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί. Είχε προηγηθεί απότομη ψύξη από το τήγμα για να ληφθεί άμορφο το πολυμερές.

Ακολούθησε μελέτη της κρυστάλλωσης του PET κατά τη θέρμανση από το γυαλί. Στην περίπτωση αυτή είχε προηγηθεί απότομη ψύξη από το τήγμα για να ληφθεί άμορφο το πολυμερές πριν κάθε δοκιμή θέρμανσης. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης η θερμοκρασίας της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης αυξάνεται όπως φαίνεται στην Εικόνα 31. Γενικά το PET κρυσταλλώνεται αρκετά γρήγορα και σε κάθε περίπτωση πολύ γρηγορότερα από το PEF.

Στην Εικόνα 32 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ειδικής θερμότητας κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί για το PET. Έγινε ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης με λήψη μερικών εμβαδών για κάθε χρονική στιγμή οπότε προέκυψαν τα διαγράμματα για το βαθμό σχετικής κρυσταλλικότητας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 33. Διαίρεση της θερμοκρασιακής περιοχής κρυστάλλωσης (T-To) με το ρυθμό θέρμανσης α δίνει το χρόνο κρυστάλλωσης, t=(T-T_o)/α.

Από τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο προσδιορίστηκαν οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης και του αντιστρόφου της ως προς το ρυθμό θέρμανσης από το γυαλί. Παρατηρείται αύξηση του αντιστρόφου της ημιπεριόδου θέρμανσης με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης είναι μέτρο της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Είναι λογικό να αυξάνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης καθώς με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνεται η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης και κατά συνέπεια και η θερμοκρασιακή διαφορά από τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου, δηλαδή η κινητικότητα των αλυσίδων και η διάχυση αυτών, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση στην ταχύτητα κρυστάλλωσης.



Εικόνα 32. Ειδική θερμότητα κατά τη θέρμανση του ΡΕΤ με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί.



Εικόνα 33. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως προς τη θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του ΡΕΤ από το γυαλί.



Εικόνα 34. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του ΡΕΤ από το γυαλί.



Εικόνα 35. Διάγραμμα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του ΡΕΤ κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό θέρμανσης.



Εικόνα 36. Διάγραμμα του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του ΡΕΤ κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό θέρμανσης.



Εικόνα 37. Διάγραμμα του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση ή κατά την ψύξη ως προς τη θερμοκρασία.

Από την Εικόνα 37 είναι φανερό ότι μπορεί να αποτιμηθεί το προφίλ της ταχύτητας κρυστάλλωσης χρησιμοποιώντας δεδομένα από μη ισόθερμα πειράματα είτε θέρμανσης από το γυαλί, είτε ψύξης από το τήγμα. Τα δεδομένα καλύπτουν περιοχή θερμοκρασιών με μεγάλο εύρος. Η προσαρμογή των δεδομένων με καμπύλη Gauss δίνει τη δυνατότητα εκτίμησης της θερμοκρασίας μέγιστης ταχύτητας η οποία εκτιμάται σε Tcmax = 161°C.

2.3 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF)

Μεταξύ των πλέον σημαντικών πολυεστέρων του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος είναι ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός προπυλενεστέρας) (PPF). Στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτινών-Χ για το δείγμα PPF της εργασίας αυτής. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 16.80, 19.33, 25.13, 29.07. Επίσης φαίνεται και ο τρόπος υπολογισμού του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας ο οποίος προσδιορίστηκε 40.9%.





Εικόνα 38. α) Διαγράμματα ακτινών-Χ για το PPF. β) Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερικού δείγματος από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.



Εικόνα 39. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min και ψύξη με 10°C/min δειγμάτων PPF.

Κατά τη διαδικασία πρώτης θέρμανσης του αρχικού δείγματος PPF με ρυθμό θέρμανσης 20°C παρατηρήθηκε κορυφή τήξης στους 180.2°C. Το δείγμα υποβλήθηκε σε ψύξη από το τήγμα με ρυθμό 10°C/min. Με βάση το διάγραμμα, δεν παρουσιάστηκε κάποια σαφής κορυφή κρυστάλλωσης. Το δείγμα, που παραλήφθηκε άμορφο μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα,

υποβλήθηκε σε δεύτερη θέρμανση με ρυθμό 20°C, όπου παρατηρήθηκε η μετάβαση υάλου σε θερμοκρασία Tg=52°C. Δεν εμφανίστηκε κορυφή κρυστάλλωσης καθώς η θέρμανση ήταν γρήγορη.

Έγινε μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης και της ακόλουθης θέρμανσης κάθε φορά, οπότε καταγράφηκε η συμπεριφορά τήξης των ισόθερμα κρυσταλλωμένων δειγμάτων PPF. Το PPF επέδειξε συμπεριφορά πολλαπλών τήξεων. Ο αριθμός των κορυφών εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Οι πολλαπλές κορυφές τήξης αποδόθηκαν σε αλληλουχία μερικής τήξης-ανακρυστάλλωσης-τελικής τήξης. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 125-140°C), εμφανίζονται μικρές κορυφές που υποδηλώνουν τήξη μικρότερων ή λιγότερο σταθερών κρυστάλλων. Ακολουθεί ένα "διάστημα" (χωρίς έντονες ενδοθερμικές ή εξώθερμες μεταβολές), που πιθανότατα αντιστοιχεί στη μερική ανακρυστάλλωση του υλικού. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 155-160°C), εμφανίζονται μεγαλύτερες ενδοθερμικές κορυφές, οι οποίες δείχνουν τη τήξη των πιο σταθερών κρυστάλλων που σχηματίστηκαν νωρίτερα.



Εικόνα 40. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20°C/min δειγμάτων PPF μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση.



Εικόνα 41. Θερμογράμματα MDSC δείγματος PPF μετά από κρυστάλλωση στους 135 °C.

Στην Εικόνα 41 φαίνονται οι καμπύλες για το συνολικό, το αντιστρεπτό και το μη αντιστρεπτό σήμα MDSC. Στο σήμα των μη αντιστρεπτών φαινομένων διακρίνεται έντονη κορυφή ανακρυστάλλωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση για μερική τήξηανακρυστάλλωση-τελική τήξη.



Εικόνα 42. Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης όπως καταγράφηκαν για το PPF.

Με ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης και λήψη των μερικών εμβαδών για διαφορετικούς χρόνους, προέκυψαν οι καμπύλες της Εικόνας 43. Από τις καμπύλες αυτές εκτιμήθηκαν οι ημιπερίοδοι ισόθερμης κρυστάλλωσης και κατασκευάστηκε το διάγραμμα της Εικόνας 44.

Το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης επιδεικνύει, όπως έχει προαναφερθεί, τη ταχύτητα κρυστάλλωσης. Η Εικόνα 45 δείχνει το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης για το PPF. Η μέγιστη ταχύτητα ισόθερμης κρυστάλλωσης εμφανίζεται περίπου στους 120°C.



Εικόνα 43. Καμπύλες του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας για διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για το PPF.



Εικόνα 44. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PPF.



Εικόνα 45. Ταχύτητα κρυστάλλωσης (ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης) με τη θερμοκρασία για το PPF.



Εικόνα 46. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση του PPF με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί. Είχε προηγηθεί απότομη ψύξη από το τήγμα για να ληφθεί άμορφο το πολυμερές.

Στην Εικόνα 47 φαίνεται η ειδική θερμότητα κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί για το PPF. Ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης με λήψη μερικών εμβαδών για κάθε χρονική στιγμή δίνει το βαθμό σχετικής κρυσταλλικότητας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 48. Διαίρεση της θερμοκρασιακής περιοχής κρυστάλλωσης (T-To) με το ρυθμό θέρμανσης α δίνει το χρόνο κρυστάλλωσης, t=(T-T_o)/α.

Από τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο προσδιορίζονται οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης.



Εικόνα 47. Ειδική θερμότητα κατά τη θέρμανση του PPF με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί.



Εικόνα 48. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως προς τη θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του PPF από το γυαλί.



Εικόνα 49. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο κατά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του PPF από το γυαλί.

Το PPF κρυσταλλώνεται κατά τη θέρμανση από το γυαλί με πολύ αργούς ρυθμούς. Έτσι, παρατηρείται ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης η κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και περιορίζεται σε χαμηλότερες τιμές ενθαλπίας. Η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης ωστόσο μειώνεται, δηλαδή η ταχύτητα κρυστάλλωσης αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.



Εικόνα 50. Διάγραμμα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του PPF κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό θέρμανσης.



Εικόνα 51. Διάγραμμα του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του PPF κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό θέρμανσης.

2.4 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT)



Εικόνα 52. Διάγραμμα ακτινών-Χ για το ΡΡΤ

Στην Εικόνα 52 φαίνεται το διάγραμμα ακτινών-Χ για το PPT. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 15.8, 23.3, 23.9.



Εικόνα 53. Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερικού δείγματος από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.
Το PPT παρότι εμφάνισε σχετικά χαμηλή κρυσταλλικότητα στο δείγμα που μελετήθηκε με XRD, επέδειξε τη μεγαλύτερη ταχύτητα κρυστάλλωσης μεταξύ των πολυεστέρων που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία. Ο απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητάς του έγκειται στο ποσοστό του 33.5%.



Εικόνα 54. Θερμογράμματα MDSC δείγματος PPT μετά από κρυστάλλωση.

Και εδώ, στην Εικόνα 54, παρατηρούνται οι καμπύλες για το συνολικό, το αντιστρεπτό και το μη αντιστρεπτό σήμα MDSC. Στο σήμα των μη αντιστρεπτών φαινομένων διακρίνεται μία κορυφή ανακρυστάλλωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση για μερική τήξηανακρυστάλλωση-τελική τήξη.



Εικόνα 55. Θερμογράμματα DSC κατά τη ψύξη με 20°C/min δειγμάτων PPT.

Το PPT εμφάνισε θερμοκρασία μετάβασης υάλου T_g = 47°C για το δείγμα μετά από απότομη ψύξη, θερμοκρασία τήξης για το αρχικό ημικρυσταλλικό δείγμα T_m = 228°C και θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c = 151.2°C κατά την ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.



Εικόνα 56. Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης του δείγματος PPT



Εικόνα 57. Καμπύλες του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας για διάφορες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης για το PPT.

Με ολοκλήρωση των κορυφών κρυστάλλωσης και λήψη των μερικών εμβαδών για διαφορετικούς χρόνους, προέκυψαν οι καμπύλες της Εικόνας 57. Από τις καμπύλες αυτές εκτιμήθηκαν οι ημιπερίοδοι ισόθερμης κρυστάλλωσης και κατασκευάστηκε το διάγραμμα της Εικόνας 58. Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα είναι αρκετά γρήγορη και σε κάθε περίπτωση πιο γρήγορη σε σχέση με τα άλλη πολυμερή αυτής της εργασίας πλην του PBT.



Εικόνα 58. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PPT.



Εικόνα 59. Ταχύτητα κρυστάλλωσης (ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης) με τη θερμοκρασία για το PPT.



Εικόνα 60. Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης.



Εικόνα 61. Θερμογράμματα DSC κατά τη ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς δειγμάτων PPT.

Ο ρυθμός ψύξης επηρεάζει τη θερμοκρασία που θα κρυσταλλωθεί το πολυμερικό δείγμα. Σε πιο αργούς ρυθμούς ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και είναι πιο καθορισμένη, ενώ η ταχύτερη ψύξη καθυστερεί τη κρυστάλλωση και διευρύνει το προφίλ απελευθέρωσης ενέργειας.



Εικόνα 62. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της κρυστάλλωσης του δείγματος PPT κατά τη διάρκεια της ψύξης με διαφορετικούς ρυθμούς.

Όπως και στην Εικόνα 60, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως οι υψηλότερες ταχύτητες ψύξης οδηγούν σε κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με πιο απότομες μεταβάσεις. Οι πιο αργές ταχύτητες ψύξης επιτρέπουν στο υλικό να κρυσταλλωθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιο ομαλά, δείχνοντας μια πιο πλήρη κρυστάλλωση.



Εικόνα 63. Θερμοδιαγράμματα DSC σχετικού βαθμού κρυστάλλωσης του δείγματος PPT σε σχέση με το χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 64. Διάγραμμα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του ΡΡΤ κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό ψύξης.



Εικόνα 65. Διάγραμμα του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη, ως προς το ρυθμό ψύξης.



Εικόνα 66. Θερμοδιαγράμματα DSC ψυχρής κρυστάλλωσης του δείγματος PPT κατά τη διάρκεια θέρμανσής του μετά τη ψύξη σε διαφορετικούς ρυθμούς.

Οι χαμηλότερες ταχύτητες θέρμανσης (π.χ. 2.5°C/min) επιτρέπουν στο υλικό να κρυσταλλωθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι υψηλότερες ταχύτητες (π.χ. 20°C/min) απαιτούν μεγαλύτερη θερμοκρασία για να ολοκληρωθεί η ψυχρή κρυστάλλωση ή η τήξη.



Εικόνα 67. Ειδική θερμότητα κατά την θέρμανση του PPT με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα.



Εικόνα 68. Σχετική κρυσταλλικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψυχρής κρυστάλλωσης.



Εικόνα 69. Σχετική κρυσταλλικότητα ως συνάρτηση του χρόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψυχρής κρυστάλλωσης.

Όσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο πιο γρήγορα ξεκινά η ψυχρή κρυστάλλωση, και το υλικό φτάνει το μέγιστο ποσοστό κρυστάλλωσης σε μικρότερο εύρος θερμοκρασιών. Στους χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ στους υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, η ανάπτυξη της κρυστάλλωσης είναι πολύ πιο απότομη και απόλυτη σε σχέση με τους χαμηλότερους ρυθμούς, όπου η κρυστάλλωση εξελίσσεται πιο σταδιακά.

Η μελέτη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας κρυστάλλωσης και την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο ο ρυθμός θέρμανσης επηρεάζει την κρυσταλλικότητα ενός υλικού, στη συγκεκριμένη περίπτωση το PPT.



Εικόνα 70. Σχετική κρυσταλλικότητα στο 50% κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης του PPT, ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης.

Όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία στην οποία το υλικό φτάνει στο 50% της κρυσταλλικότητάς του. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα μόρια του πολυμερούς απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να κρυσταλλοποιηθούν όταν η θέρμανση γίνεται πιο γρήγορα. Η σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας στο 50% κρυσταλλικότητας υποδηλώνει μια σταθερή επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στη διαδικασία κρυστάλλωσης του υλικού.



Εικόνα 71. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τον ρυθμό θέρμανσης για το PPT.



Εικόνα 72. Ταχύτητα κρυστάλλωσης (ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης) με τον ρυθμό θέρμανσης για το PPT.

Όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το υλικό στο 50% της κρυστάλλωσής του. Δηλαδή, με αυξημένο ρυθμό θέρμανσης, η κρυστάλλωση γίνεται γρηγορότερα. Υπάρχει μια σχεδόν γραμμική αύξηση της αντίστροφης τιμής του χρόνου μισής κρυστάλλωσης με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Αυτό σημαίνει ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης, η διαδικασία της κρυστάλλωσης γίνεται πιο γρήγορη.

2.5 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBF)



Εικόνα 73. Διάγραμμα ακτινών-Χ για το PBF.

Στην Εικόνα 73 διακρίνεται το διάγραμμα ακτινών-Χ για το PBF. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 10.7, 18.1, 22.6, 25.3.



Εικόνα 74. Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερικού δείγματος από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.

Όπως είναι φανερό και από το διάγραμμα ακτινών χ για το δείγμα πολυμερούς PBF, το τελευταίο κρυσταλλώνεται σημαντικά από διάλυμα και μάλιστα, για το συγκεκριμένο δείγμα, η κρυσταλλικότητά του κυμάνθηκε στο 50%.



Εικόνα 75. Θερμογράμματα DSC για το PBF, κατά τη θέρμανση του δείγματος όπως συντέθηκε, του άμορφου δείγματος (quenched) και κατά τη ψύξη με 20°C/min από το τήγμα 10°C/min.

Και εδώ, στην Εικόνα 75, φαίνονται τα θερμογράμματα θέρμανσης για το PBF όπως παραλήφθηκε, μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα (quenching) και κατά την ψύξη με 10°C/min.

Το PBF εμφάνισε θερμοκρασία μετάβασης υάλου $T_g = 38^{\circ}$ C για το δείγμα μετά από απότομη ψύξη, θερμοκρασία τήξης για το αρχικό ημικρυσταλλικό δείγμα $T_m = 170^{\circ}$ C και θερμοκρασία κρυστάλλωσης $T_c = 151.6^{\circ}$ C κατά την ψύξη από το τήγμα με 10°C/min.

Στην Εικόνα 76 παρουσιάζονται οι εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης για το PBF. Με αύξηση της θερμοκρασίας το φαινόμενο απαιτεί περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί. Οι τιμές της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης αυξάνονται εκθετικά με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.



Εικόνα 76. Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης όπως καταγράφηκαν για το PBF.



Εικόνα 77. Σχετική κρυσταλλικότητα συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση για το PBF.



Εικόνα 78. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PBF.



Εικόνα 79. Μεταβολή του αντιστρόφου της ημιπεριόδου ισόθερμης κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PBF.

Από τις Εικόνες 76,77,78,79 που αφορούν στην ισόθερμη κρυστάλλωση του δείγματος του PBF, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, για το συγκεκριμένο δείγμα, η ισόθερμη κρυστάλλωσή του είναι σχετικά αργή. Παρόλα αυτά, είναι πιο γρήγορη από τους υπόλοιπους φουρανοϊκούς πολυεστέρες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δηλαδή το PEF και το PPF.

Στην Εικόνα 80 παρουσιάζονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα για το PBF. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται. Από την επεξεργασία των δεδομένων όπως φαίνεται τελικά και στην Εικόνα 85 η ταχύτητα κρυστάλλωσηςαυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης και επομένως η ταχύτητα κρυστάλλωσης αυξάνεται με τη είωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.



Εικόνα 80. Ροή θερμότητας συναρτήσει θερμοκρασίας για διάφορους ρυθμούς ψύξης κατά τη ψύξη από το τήγμα για το PBF.



Εικόνα 81. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της κρυστάλλωσης του δείγματος PBF κατά τη διάρκεια της ψύξης με διαφορετικούς ρυθμούς.



Εικόνα 82. Θερμοδιαγράμματα DSC σχετικού βαθμού κρυστάλλωσης του δείγματος PBF σε σχέση με το χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 83. Θερμοκρασία για σχετική κρυσταλλικότητα 50% κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του PBF, ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης.



Εικόνα 84. Μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τον ρυθμό ψύξης για το PBF.



Εικόνα 85. Ταχύτητα κρυστάλλωσης (ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης) με τη Θερμοκρασία για το PBF.

Από τις Εικόνες 80,81,82,83,84,85 διεξάγεται το συμπέρασμα ότι η κρυστάλλωση του PBF κατά την ψύξη από το τήγμα είναι σχετικά αργή συγκριτικά προς τους τερεφθαλικούς πολυεστέρες, αλλά αρκετά πιο γρήγορη σε σχέση με τα PEF, PPF.

Στην Εικόνα 86 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί (μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα) για το PBF. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης αυξάνεται η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης. Η επεξεργασία των δεδομένων, όπως φαίνεται και στις επόμενες εικόνες δείχνει ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης και κατά συνέπεια με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση από το γυαλί, ως αποτέλεσμα της αύξησης της απόστασης από τη θερμοκρασία υάλου, δηάδή την αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων.



Εικόνα 86. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί για το PBF.



Εικόνα 87. Ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης του PBF για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.



Εικόνα 88. Ειδική θερμότητα κατά την ψυχρή κρυστάλλωση του PBF κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 89. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψυχρή κρυστάλλωση του PBF κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς.



Εικόνα 90. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου για την ψυχρή κρυστάλλωση του PBF κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς.



Εικόνα 91. Διάγραμμα θερμοκρασίας για 50% σχετική κρυσταλλικότητα κατά τη θέρμανση του PBF με διαφορετικούς ρυθμούς από το γυαλί.



Εικόνα 92. Διάγραμμα ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης του PBF για την ψυχρή κρυστάλλωση.



Εικόνα 93. Διάγραμμα αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για την ψυχρή κρυστάλλωση για το PBF.



Εικόνα 94. Διάγραμμα αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ψυχρή κρυστάλλωση του PBF.



Εικόνα 95. Αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει θερμοκρασίας κατά θέρμανση από το γυαλί και κατά την ψύξη από το τήγμα και προσαρμογή των δεδομένων με καμπύλη Gauss.

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα της Εικόνας 95, παρατηρείται η μέγιστη ταχύτητα κρυστάλλωσης που έγκειται περίπου στους 104,5°C.



Εικόνα 96. Αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ισόθερμης κρυστάλλωσης και κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας και προσαρμογή των δεδομένων με καμπύλη Gauss.

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα της Εικόνας 96, παρατηρείται η μέγιστη ταχύτητα κρυστάλλωσης περίπου στους 128,5°C.

Από τα παραπάνω διαγράμματα των Εικόνων 87,88,92,93,94 προκύπτει το συμπέρασμα πως το PBF μπορεί εύκολα να ληφθεί άμορφο. Κατά την επόμενη θέρμανση κρυσταλλώνεται σημαντικά όταν θερμανθεί με αργούς ρυθμούς. Η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί για το PBF είναι πιο γρήγορη σε σχέση με αυτή από το τήγμα καθώς υπάρχουν ήδη πυρήνες που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη.

2.6 Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT)



Εικόνα 97. Διάγραμμα ακτινών-Χ για το PBT.



Εικόνα 98. Εύρεση απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος PBT από τα διαγράμματα ακτινών-Χ.

Από το διάγραμμα της Εικόνας 98 φαίνεται ότι ο προσδιορισμός του απόλυτου βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος PBT από τα διαγράμματα ακτινών-Χ έδωσε ως αποτέλεσμα 63,7%.



Εικόνα 99. Θερμογράμματα DSC για το PBT κατά τη θέρμανση του δείγματος όπως συντέθηκε, του άμορφου δείγματος (quenched) και κατά τη ψύξη με 20°C/min από το τήγμα.

Το PBT κρυσταλλώνεται γρήγορα και δεν μπορεί να ληφθεί στην άμορφη κατάσταση. Εμφάνισε θερμοκρασία μετάβασης υάλου $T_g = 46^{\circ}$ C για το δείγμα μετά από απότομη ψύξη που ωστόσο ήταν αρκετά κρυσταλλικό, θερμοκρασία τήξης για το αρχικό ημικρυσταλλικό δείγμα $T_m = 226^{\circ}$ C και θερμοκρασία κρυστάλλωσης $T_c = 189.5^{\circ}$ C κατά την ψύξη από το τήγμα με 20°C/min.

Στην Εικόνα 100 παρουσιάζονται οι εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα για το PBT. Αύξηση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης οδηγεί σε επιβράδυνση του φαινομένου, καθώς απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ολοκλήρωσης της κορυφής. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την επεξεργασία των δεδομένων, όπως τελικά φαίνεται καθαρά και από τη μειωμένη ταχύτητα κρυστάλλωσης με αύξηση της θερμοκρασίας στην Εικόνα 103 (εκθετική μείωση).



Εικόνα 100. Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης όπως καταγράφηκαν για το PBT.



Εικόνα 101. Διαγράμματα σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών για το PBT.



Εικόνα 102. Ημιπερίοδος ισόθερμης κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PBT.



Εικόνα 103. Αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (ταχύτητα κρυστάλλωσης) συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PBT.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα μαρτυρούν πως η ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT είναι πολύ γρήγορη, όπως αποδείχθηκε από τις τιμές του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ως προς τη θερμοκρασία.

Στην Εικόνα 104 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα DSC κατά την ψύξη του PBT με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης παρατηρείται όπως αναμενόταν, μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, καθώς δεν προλαβαίνουν να σχηματιστούν πυρήνες κρυστάλλωσης και να ξεκινήσει η ανάπτυξη των κρυστάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 104. Θερμογράμματα DSC κατά την ψύξη του PBT από το τήγμα.



Εικόνα 105. Διαγράμματα σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη του PBT από το τήγμα.



Εικόνα 106. Διαγράμματα σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ψύξη του PBT από το τήγμα.



Εικόνα 107. Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το PBT.



Εικόνα 108. Αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το PBT.



Εικόνα 109. Αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη από το τήγμα για το PBT.

Γενικά, σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι κατά την κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα, η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης αλλά και η ταχύτητα της κρυστάλλωσης αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης.


Εικόνα 110. Αντίστροφο της ημιπεριόδου ισόθερμης και μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 110, το βασικό στοιχείο που παρατηρείται είναι ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης (ταχύτητα κρυστάλλωσης) μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις. Η σύγκριση των τιμών ταχύτητας ισόθερμης και μη ισόθερμης κρυστάλλωσης δείχνει πως υπάρχει μια σχετική συμφωνία.

Στην Εικόνα 111 φαίνονται τα διαγράμματα της ενθαλπίας τήξης ως συνάρτηση του αριθμού μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα για του φουρανικούς και τους τερεφθαλικούς πολυεστέρες που μελετήθηκαν στην εργασία. Κατ' αρχάς οι τιμές είναι συγκρίσιμες, με εκείνες για τους τερεφθαλικούς να εμφανίζονται ελαφρά μεγαλύτερες.

Οι τιμές της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου είναι μεγαλύτερες για τους φουρανικούς πολυεστέρες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 112. Αυτό το γεγονός αποδίδεται στη δυσκαμψία των αλυσίδων των φουρανικών πολυεστέρων λόγω της έλλειψης συμμετρίας, λόγω της παρουσίας του φουρανικού δακτυλίου.

Οι θερμοκρασίες τήξης είναι μεγαλύτερες για τους τερεφθαλικούς πολυεστέρες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 113. Ωστόσο, και για τις δύο οικογένεις πολυμερών υπάρχει μία σημαντική μείωση της θερμοκρασίας τήξης με αύξηση των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα από 2 σε 3. Αυτό είναι γενικά αναμενόμενο και αντιστοιχεί στο λεγόμενο odd even effect. Οι τιμές για 4 μεθυλενομάδες είναι πρακτικά ίσες με εκείνες για 3.



Number of Methylene Groups in Repeating Unit

Εικόνα 111. Μεταβολή ενθαλπίας τερεφθαλικών και φουρανοϊκών πολυεστέρων με τον αριθμό των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.

Στην Εικόνα 115 φαίνονται τα διαγράμματα της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με το βαθμό υπέρψυξης. Είναι φανερό ότι για να κρυσταλλωθούν οι φουρανικοί πολυεστέρες απαιτούν μεγαλύτερους βαθμούς υπέρψυξης και οι τιμές ημιπεριόδου κυστάλλωσης είναι μεγαλύτερες. Δηλαδή, η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι σημαντικά μικρότερη για του φουρανικούς πολυεστέρες συγκριτικά προς τους τερεφθαλικούς. Φαίνεται επίσης ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης των πολυμερών αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.



Εικόνα 112. Μεταβολή θερμοκρασίας μετάβασης υάλου τερεφθαλικών και φουρανοϊκών πολυεστέρων με τον αριθμό των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.



Εικόνα 113. Μεταβολή θερμοκρασίας τήξης τερεφθαλικών και φουρανοϊκών πολυεστέρων με τον αριθμό των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.



Εικόνα 114. Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης των πολυμερών συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 115. Ημιπερίοδος κρυστάλλωσης των πολυμερών συναρτήσει της του βαθμού υπέρψυξης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Σύμφωνα με τα διαγράμματα ακτινών Χ για τα πολυμερή, τα πολυμερή κρυσταλλώνονται σημαντικά από διάλυμα.
- Όσον αφορά στις ταχύτητες ισόθερμης κρυστάλλωσης, οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες φαίνονται να κρυσταλλώνονται γρηγορότερα από τους φουρανικούς. Η μειωμένη ταχύτητα οφείλεται στην μη συμμετρική και δύσκαμπτη δομή του φουρανικού τμήματος.
- Στη συγκεκριμένη εργασία, από τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν, τα PEF, PPF κρυσταλλώνονται γενικά πολύ αργά. Η ταχύτητα ισόθερμης κρυστάλλωσης (αντίστροφο ημιπερίοδου κρυστάλλωσης) εμφανίζει παρόμοιες τιμές με τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση όταν γίνεται από το τήγμα. Η ταχύτητα κρυστάλλωσης από το γυαλί είναι μεγαλύτερη αφού υπάρχουν ήδη πυρήνες από την προηγούμενη ψύξη.
- Το PET κρυσταλλώνεται σχετικά γρήγορα και πολύ πιο γρήγορα συγκριτικά με το PEF. Το PET κρυσταλλώνεται σχετικά γρήγορα κατά την ψύξη από το τήγμα, όπως και γρήγορη είναι και η κρυστάλλωσή του κατά τη θέρμανση από το γυαλί, σε αντίθεση με τα PEF, PPF.
- Όσον αφορά στο PPT, η ισόθερμη κρυστάλλωσή του είναι πολύ γρήγορη, λίγο πιο αργή από αυτή του PBT. Κατά την κρυστάλλωση κατά την ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς από το τήγμα, η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης αλλά αυξάνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης. Επίσης, το PPT μπορεί να ληφθεί σχετικά άμορφο με απότομη ψύξη από το τήγμα και κρυσταλλώνεται γρήγορα κατά τη θέρμανση από το γυαλί.
- Το PBF έχει γενικά χαμηλή ταχύτητα ισοθερμης κρυστάλλωσης, γρηγορότερη όμως του PEF και του PPF, λόγω της ύπαρξης της πιο εύκαμπτης δομής της βουτυλενομάδας στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του. Αυτό ισχύει και για τη ψυχρή κρυστάλλωση αλλά και για τη κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί.
- Το PBT παρουσιάζει τις μεγαλύτερες ταχύτητες κρυστάλλωσης από όλα τα πολυμερή που παρουσιάστηκαν στην εργασία.
- Στα θερμογράμματα DSC, τα φουρανοϊκά πολυμερή παρουσιάζουν γενικά-θερμοκρασίες κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα τερεφθαλικά. Αυτό υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωσή τους συμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και ότι η δομή του φουρανίου απαιτεί περισσότερο χρόνο για να οργανωθεί. Επίσης, η θερμοκρασία τήξης (Tm) είναι γενικά πιο χαμηλή στους φουρανικούς πολυεστέρες σε σχέση με τους ομόλογούς τους τερεφθαλικούς. Το PET και το PBT έχουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης σε σύγκριση με τα φουρανοϊκά, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]: Καραγιαννίδης Γ.Π., Σιδερίδου Ε.Δ., Αχιλιάς Δ.Σ., Μπικιάρης Δ.Ν. (2009), Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

[2]: "Πράσινη χημεία," *WIKIPEDIA*. p. 1, [Online]. Available: <u>https://el.wikipedia.org/wiki/Πράσινη χημεία</u>.

 [3]: Ζουμπούλης Α, Πελέκα Ε, Τριανταφυλλίδης Κ. Πράσινη Χημεία Και Τεχνολογία Στη Βιώσιμη Ανάπτυξη. Kallipos, Open Academic Editions; 2015. Accessed April 18, 2023. <u>https://hdl.handle.net/11419/2320</u>.

[4]: Anastas P, Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev.* 2010;39(1):301-312. doi:10.1039/B918763B.

[5]: Μ. ΚΑΠΑΣΣΑ, ''Ανάπτυξη και Εφαρμογή Εκπαιδευτικού υλικού Πράσινης Χημείας στο πλαίσιο της Αειφορίας με έμφασγ στη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών.'' Αθήνα, 2013.

[6]: Α. Βαλαβανίδης and Θ. Βλαχογιάννη, ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ Νέα Φιλοσοφία και Πρακτική για την Επιστήμη της Χημείας και την Αειφόρο Ανάπτυζη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15784 Αθήνα.

[7]: Benefits of green chemistry, United States Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/greenchemistry/benefits-green-chemistry.

[8]: Α. Ζουμπούλης, Ε. Πελέκα, and Κ. Τριανταφυλλίδης, Πράσινη Χημεία Και Τεχνολογία Στη Βιώσιμη Ανάπτυξη. 2015.

[9]: N. Cheng H, A. Gross R. Sustainability and Green Polymer Chemistry—An Overview. American Chemical Society; 2020. doi:10.1021/bk-2020-1372.ch001.

[10]: B Cavani F, Centi G, Perathoner S, Trifiró F. Sustainable Industrial Processes.; 2009.

[11]: Georgeson L, Maslin M, Poessinouw M. The global green economy: a review of concepts, definitions, measurement methodologies and their interactions. Geo Geogr Environ. 2017;4(1):e00036. doi:10.1002/geo2.36.

[12]: Anastas PT, Zimmerman JB. Design Through the 12 Principles of GreenEngineering.EnvironSciTechnol.2003;37(5):94A-101A.doi:https://doi.org/10.1021/es032373g.

[13]: Yaroslavov AA, Arzhakov MS, Khokhlov AR. The Life Cycle of Polymer Materials: Problems and Prospects. *Her Russ Acad Sci.* 2022;92(1):18-24. doi:10.1134/S1019331622010087

[14]: Hottle TA, Bilec MM, Landis AE. Sustainability assessments of bio-basedpolymers.PolymDegradStab.2013;98(9):1898-1907.doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016.

[15]: Sandin G, Peters GM, Svanström M. LCA Methodology. In: Sandin G, M. Peters G, Svanström M, eds. *Life Cycle Assessment of Forest Products: Challenges and*

Solutions. Springer International Publishing; 2016:15-23. doi:10.1007/978-3-319-44027-9_3.

[16]: B. Erickson, J. E. Nelson, and P. Winters, "Perspective on opportunities in industrial biotechnology in renewable chemicals," *Biotechnol. J.*, vol. 7, no. 2, pp. 176–185, 2012, doi: 10.1002/biot.201100069.

[17]: Maity SK. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;43:1427-1445. doi:10.1016/J.RSER.2014.11.092.

[18]: Cherubini F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers Manag.* 2010;51(7):1412-1421. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2010.01.015.

[19]: Cherubini F, Jungmeier G, Wellisch M, et al. Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2009;3(5):534-546. doi:10.1002/bbb.172.

[20]: Παπαγεωργίου Γ. Διαφάνειες μαθήματος, Οργανική Χημική Τεχνολογία, "Χημικά από Βιομάζα-Βιοδιϋλιστήριο.".

[21]: Παπαγεωργίου Γ. Φυσικά, βιο-αποικοδομήσιμα και βιο-προερχόμενα πολυμερή - Σημειώσεις.

[22]: Vinci G, Ruggieri R, Billi A, Pagnozzi C, Di Loreto MV, Ruggeri M. Sustainable Management of Organic Waste and Recycling for Bioplastics: A LCA Approach for the Italian Case Study. *Sustainability*. 2021;13(11). doi:10.3390/su13116385.

[23]: Καραγιαννίδης Γ, Σιδερίδου Ε, Αχιλιάς Δ, Μπικιάρης Δ. *Τεχνολογία Πολυμερών*. Εκδόσεις Ζήτη; 2009.

[24]: "Τεχνολογία πολυμερών, Εκδόσεις Ζήτη : Γιώργος Π. Καραγιαννίδης – Ειρήνη Δ. Σιδερίδου – Δημήτρης Σ. Αχιλιάς – Δημήτρης Ν. Μπικιάρης," 2010.

[25]: Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin, and H. Xiao, "Biodegradable polymers and greenbased antimicrobial packaging materials: A mini-review," *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 27–35, 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2019.11.002.

[26]: Iwata T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. Angew Chemie Int Ed. 2015;54(11):3210-3215. doi:10.1002/anie.201410770.

[27]: Applied Biopolymer Technology and Bioplastics: Sustainable Development by Green Engineering Materials, Tatiana G.Volova, A.K Hagh: Neha Kanwar Rawat (Editor s), 1st Edition, CRC Press, USA, 2021.

[28]: Masutani K, Kimura Y. Biobased Polymers. In: Kobayashi S, Müllen K, eds. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg; 2021:1-7. doi:10.1007/978-3-642-36199-9_390-1.

[29]: S. A. Ashter, Types of Biodegradable Polymers. 2016.

[30]: Gandini A, Lacerda TM. Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives †. Molecules. 2022;27(1):1-26. doi:10.3390/molecules27010159.

[31]: Werpy TA, Holladay J, White JF. Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Natl Renew Energy Lab Golden, CO, USA. 2004. doi:10.2172/926125.

[32]: Chernyshev VM, Kravchenko OA, Ananikov P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. Russ Chem Rev. 2017;86(5):357-387. doi:10.1070/RCR4700.

[33]: Vilela C, Sousa AF, Fonseca AC, et al. The quest for sustainable polyesters – insights into the future. *Polym Chem.* 2014;5(9):3119-3141. doi:10.1039/C3PY01213A.

[34]: Καραγιαννίδης, Γ.Π.; Σιδερίδου, Ε. Δ. . Χημεία Πολυμερών; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ, 2010.

[35]: J. Scheirs and T.E Long, Modern Polymers: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, 2003.

- [36]: Sousa, A. F.; Vilela, C.; Fonseca, A. C.; Matos, M.; Freire, C. S. R.; Gruter, G. J. M.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. Biobased Polyesters and Other Polymers from 2,5-Furandicarboxylic Acid: A Tribute to Furan Excellency. *Polym. Chem.* 2015, 6 (33), 5961–5983. <u>https://doi.org/10.1039/c5py00686d</u>.
- [37]: Polyester https://en.wikipedia.org/wiki/Polyester.
- [38]: Τσανακτσής, Β. Γ. Σύνθεση Και Μελέτη Ιδιοτήτων Νέων Φουρανοϊκών Πολυεστέρων, Α.Π.Θ., 2018.
- [39]: Sabu T, Visakh M. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters. In: John Wiley & Sons; 2011.
- [40]: Niaounakis, M. Introduction; 2015. <u>https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26698-7.00001-5</u>.
- [41]: Mishra N, Gandhi R, Vasava D. The Thermo-Mechanical and Fluorescent Properties of Polyesters: A Review. *Polymer Science, Series B*. 2021;63(6):621-639. doi:10.1134/S1560090421060191.
- [42]: Sousa, A. F.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Coelho, J. F. J. New Unsaturated Copolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and Their Crosslinked Derivatives. *Polym. Chem.*
- [43]: Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D. N. Production of Bio-Based 2,5-Furan Dicarboxylate Polyesters: Recent Progress and Critical Aspects in Their Synthesis and Thermal Properties. *Eur. Polym. J.* 2016, 83, 202–229. <u>https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004</u>.
- [44]: De Vos L, Van de Voorde B, Van Daele L, Dubruel P, Van Vlierberghe S.
 Poly(alkylene terephthalate)s: From current developments in synthetic strategies towards applications. *Eur Polym J.* 2021;161:110840. doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2021.110840.

- [45]: Poulopoulou, N.; Kantoutsis, G.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Kapnisti, M.; Papageorgiou, G. Z. Biobased Engineering Thermoplastics: Poly(Butylene 2,5-Furandicarboxylate) Blends. *Polymers (Basel).* 2019, *11* (6). <u>https://doi.org/10.3390/polym11060937</u>.
- [46]: Fei X, Wang J, Zhang X, Jia Z, Jiang Y, Liu X. Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarbonxylic Acid (FDCA). *Polymers* (*Basel*). 2022;14(3). doi:10.3390/polym14030625.
- [47]: H. van Bekkum, Ed. F.W. Lichtenthaler, VCH: Weinham, 1991.

[48]: P. Vinke, Ph.D. Thesis, Technical University in Delft; Delft, 1991

[49]: P. Vinke, H.E. van Dam, and H. van Bekkum, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 55, 147,1990.

[50]: P. Verdeguer, N. Merat, and A. Gaset, Journal of Molecular Catalysis, Vol. 85(3),p. 327, 1993.

[51]: M. Kröger, U. Prüße, and K.D. Vorlop, Topics in Catalysis, Vol. 13(3), p. 237,2000.

[52]: O. Casanova, S. Iborra, and A. Corma, ChemSusChem, Vol. 2(12), p. 1138,2009.

[53]: Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodlay, C.H. Christensen, and A. Riisager, ChemSusChem, Vol. 2(7), p. 672,2009.

[54]: M.A. Lilga, R.T. Hallen, and M. Gray, Topics in Catalysis, Vol. 53, p. 1264,2010.

[55]: A. Boisen, C.H. Christensen, W. Fu, Y.Y. Gorbanev, T.S. Hansen, J.S. Jensen, S.K. Klitgaard, S. Pederson, T. Staahlberg, J.M. Woodlay, and A. Riisager, Chemical Engineering Research and Design, Vol 87(9), p. 1318,2009.

[56]: Fei X, Wang J, Zhu J, Wang X, Liu X. Biobased Poly(ethylene 2,5-furancoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry. ACS Sustainable Chemistry & amp; Engineering. 2020;8(23):8471-8485. doi:10.1021/acssuschemeng.0c01862.

[57]: Fei X, Wang J, Zhu J, et al. Biobased Poly(ethylene 2,5-furanoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable One in the Polymer Industry. ACS Sustain Chem Eng. 2020;8(23):8471-8485. doi:10.1021/acssuschemeng.0c01862.

[58]: Loos K, Zhang R, Pereira I, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Front Chem.* 2020;8. doi:10.3389/fchem.2020.00585.

[59]: Di Lorenzo ML, Androsch R, eds. *Thermal Properties of Bio-Based Polymers*.Vol 283. Springer International Publishing; 2019. doi:10.1007/978-3-030-39962-7.

[60]: A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, et al., The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, Science, 2006, 311, 484–489.

[61]: BioPreferred - Directives for the mandatory purchasing of biobased products http://www.biopreferred.gov/BioPreferred/faces/pages/AboutBioPreferred.xhtml

(accessed May 1, 2015).

[62]:IndustrialSustainability-EuropeanCommissionhttp://ec.europa.eu/growth/industry/sustainability/index_en.htm (accessed May 1, 2015).

[63]: Haveren, J. van; Scott, E. L.; Sanders, J. Bulk Chemicals from Biomass. Biofuels,

Bioprod. Biorefining 2008, 2 (1), 41–57. <u>https://doi.org/10.1002/bbb.43</u>.

- [64]: Poulopoulou, N.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, D. G.; Floudas, G.; Papageorgiou, G. Z. Sustainable Polymers from Renewable Resources: Polymer Blends of Furan-Based Polyesters. *Macromol. Mater. Eng.* 2018, 303 (8). <u>https://doi.org/10.1002/mame.201800153</u>.
- [65]: Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N. Synthesis of the Bio-Based Polyester Poly(Propylene 2,5-Furan Dicarboxylate). Comparison of Thermal Behavior and Solid State Structure with Its Terephthalate and Naphthalate Homologues. *Polymer (Guildf)*. 2015, 62, 28–38. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.080</u>.
- [66]: Sun, D.; Sato, S.; Ueda, W.; Primo, A.; Garcia, H.; Corma, A. Production of C4 and C5 Alcohols from Biomass-Derived Materials. *Green Chem.* 2016, 18 (9), 2579–2597. <u>https://doi.org/10.1039/c6gc00377j</u>.
- [67]: 1,4-BUTANEDIOL (BDO) FROM BIO-SUCCINIC ACID https://www.chemengonline.com/14-butanediol-bdo-from-bio-succinic-acid/.
- [68]: Soccio, M.; Costa, M.; Lotti, N.; Gazzano, M.; Siracusa, V.; Salatelli, E.; Manaresi, P.; Munari, A. Novel Fully Biobased Poly(Butylene 2,5-Furanoate/Diglycolate) Copolymers Containing Ether Linkages: Structure-Property Relationships. *Eur. Polym. J.* 2016, *81*, 397–412. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.022.
- [69]: Pielichowsk K, Pielichowska K. Thermal Analysis of Polymeric Materials: Methods and Developments.; 2022. doi:10.1002/9783527828692.ch6.
- [70]: Xu J, Reiter G. Concepts of Nucleation in Polymer Crystallization. Crystals. 2021;11(304):1-19. doi:10.3390/cryst11030304.
- [71]: Sanchez IC, Eby RK. Crystallization of Random Copolymers. J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem. 1973;77 A(3):353-358. doi:10.6028/jres.077A.023.
- [72]: Guo Q. Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing.; 2016.

[73]: Achilias DS, Papageorgiou GZ, Karayannidis GP. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(propylene terephthalate). J Polym Sci Part B Polym Phys. 2004;42(20):3775-3796. doi:10.1002/polb.20239.

[74]: Thomas S, Visakh PM, eds. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, 3.; 2011. doi:10.1002/9781118104729.

[75]: Apiwanthanakorn N, Pitt S, Nithitanakul M. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). Polym Test. 2004;23(7):817-826. doi:10.1016/j.polymertesting.2004.03.001.

- [76]: Supaphol P, Apiwanthanakorn N. Nonisothermal Cold-Crystallization Kinetics of Poly(Trimethylene Terephthalate). J Polym Sci Part B Polym Phys. 2004;42(22):4151-4163. doi:10.1002/polb.20276.
- [77]: Wunderlich B. Theory of cold crystallization of high polymers. J Chem Phys. 1958;29(6):1395-1404. doi:10.1063/1.1744729.

[78]: Bernhard Wunderlich. Thermal_Analysis_of_Polymeric_Materials. Published online 2005.

[79]: Papageorgiou George. Thermal analysis techniques in characterization of materials. Published online 2021.

[80]: Zheng Q, Zhang Y, Montazerian M, et al. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chem Rev.* 2019;119(13):7848-7939. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00510.

[81]: Differential Scanning Calorimetry . Polymer Science Learning Center . Accessed April 17, 2023. https://pslc.ws/macrog/dsc.htm.

[82]: Paul Gabbott. Principles and Applications of Thermal Analysis. Published online 2008.

[83]: Lamba D. Wide-Angle X-Ray Diffraction Pattern.

[84]: Sharma J. Characterization of Polymer Blends by X-Ray Scattering: SAXS and WAXS. In: *Characterization of Polymer Blends*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014:209-236. doi:10.1002/9783527645602.ch06.

[85]: Polymer Chemistry Papageorgiou Z. George.